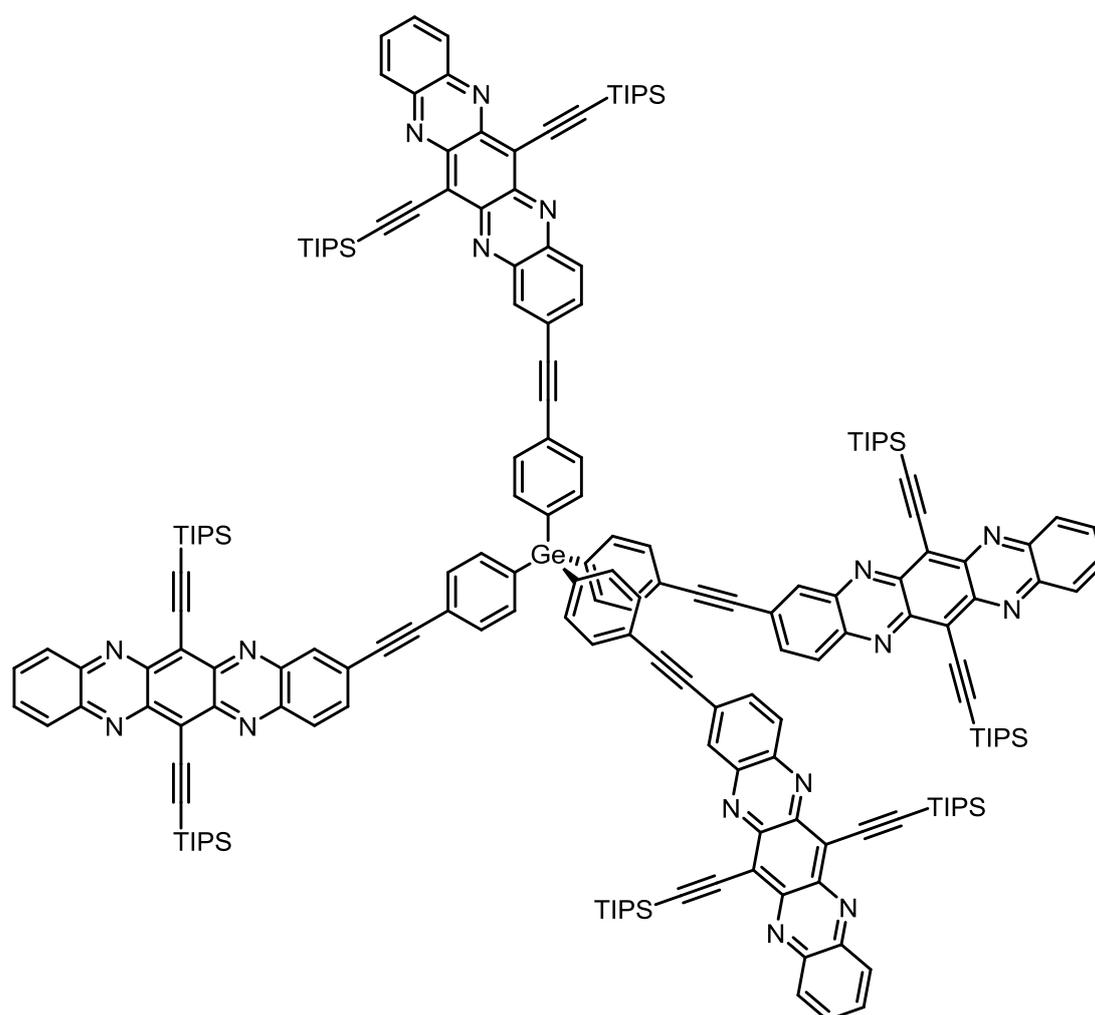


Tetraazapentacen-Konstrukte



Dissertation

Florian L. Geyer

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Florian Ludwig Geyer, M.Sc.
aus Ostercappeln

November 2016

Tag der mündlichen Prüfung: 04.11.2016

Tetraazapentacen-Konstrukte

Gutachter: Prof. Dr. Uwe H. F. Bunz

Prof. Dr. A. Stephen K. Hashmi

*„Man muss noch Chaos in sich haben, um einen tanzenden
Stern gebären zu können“*

Friedrich Nietzsche

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Publikationen in Fachzeitschriften:

"Synthesis and Structure of Tetraethynylsilane and its Silylated Derivatives"

F. L. Geyer, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3600-3605.

"Fourfold Diels-Alder Reaction of Tetraethynylsilane".

F. L. Geyer, A. Rode, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16448-16453.

"Interpenetrated Frameworks with Anisotropic Pore Structures from a Tetrahedral Pyridine Ligand"

F. L. Geyer, F. Rominger, M. Vogtland, U. H. F. Bunz, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 3539-3544.

"2-Bromotetraazapentacene and Its Functionalization by Pd(0)-Chemistry"

F. L. Geyer, V. Brosius, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 12166-12176.

"Pentacene based Onsager crosses"

F. L. Geyer, S. Schmid, V. Brosius, M. Bojanowski, G. Bollmann, K. Broedner, U. H. F. Bunz, *Chem. Comm.* **2016**, *52*, 5702-5705.

Poster und Vorträge:

„Neue Tetraedrische Bausteine und deren Materialchemische Anwendungen“

Florian L. Geyer, U. H. F. Bunz, Vortrag, TOCUS 2014, Stuttgart.

"Tetraazapentacene based Electron Acceptors for Organic Photovoltaic Devices"

Florian L. Geyer, U. H. F. Bunz, Poster, IUPAC 2015 World Chemistry Congress, Busan, Südkorea.

Weitere Publikationen in Fachzeitschriften, an denen während der Dissertation mitgearbeitet wurde:

"Growth of rylene diimide crystalline layers on aminoalkyl triethoxysilane-monolayers for organic field effect transistor applications".

F. L. Geyer, A. Pun, D. Hanifi, U. H. F. Bunz, Y. Liu, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 6661-6666.

"Porous Polymers Based on Aryleneethynylene Building Blocks"

U. H. F. Bunz, K. Seehafer, F. L. Geyer, M. Bender, I. Braun, E. Smarsly, J. Freudenberg, *Macromol. Rapid Comm.* **2014**, *35*, 1466-1496.

"The Radical Anion and Dianion of Tetraazapentacene"

L. Ji, M. Haehnel, I. Krummenacher, P. Biegger, F. L. Geyer, O. Tverskoy, M. Schaffroth, J. Han, A. Dreuw, T. B. Marder, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, early view.

S. Hahn, F. L. Geyer, S. Koser, O. Tverskoy, F. Rominger, U. H. F. Bunz:

"Bent N-Heteroarenes".

J. Org. Chem. **2016**, early view.

Kurzzusammenfassung

Diese Dissertation beschäftigt sich mit der Entwicklung eines neuartigen Konzepts zur Morphologiekontrolle niedermolekularer organischer Halbleiter. Durch Geometrisierung monomerer, im Feststoff hochkristalliner Acene in rigide, makromolekulare Konstrukte gelang es, spezifische Eigenschaften zu betonen oder abzuschwächen. Die Kontrolle über die Materialmorphologie wurde ohne Einführung zusätzlicher, elektronisch inaktiver Reste erreicht und bedient sich ausschließlich der molekularen Gestalt zur Festlegung der Festkörperinteraktion. Hierbei werden konjugative und absorptive Eigenschaften des Monomers verbessert.

Wegen des heutigen Mangels an morphologisch vielseitigen Elektronenakzeptoren in optoelektronischen Anwendungen wurde sich auf 6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)-5,7,12-14-tetraazapentacen (**TIPSTAP**) als elektrisch aktive Komponente fokussiert. Aus dem monomeren „nulldimensionalen“ **TIPSTAP** wurden starre, molekulare Konstrukte verschiedener Dimensionalität geschaffen. Diese sind elektronisch mit C_{60} vergleichbar, jedoch morphologisch divers, was zur Etablierung von Struktur-Wirkungs-Prinzipien genutzt werden kann. Es konnte gezeigt werden, dass sich das entwickelte Konzept direkt auf das isostrukturelle Pentacen-Derivat übertragen lässt und somit zu generalisieren ist.

In zweidimensionalen und besonders in eindimensionalen Konstrukten wurden Festkörperinteraktionen betont, während sie in dreidimensionalen, expandiert tetraedrischen Konstrukten in etwa denen des Monomers entsprachen. Filmbildungseigenschaften wurden in den dreidimensionalen Tetraedern besonders stark verbessert, sodass dem kristallinen **TIPSTAP** Material durch Einführung nur eines einzigen zusätzlichen, unkonjugierten Atoms pro vier Monomere jegliche Neigung zur Ausbildung makroskopischer Kristallite genommen werden konnte. Bei den zweidimensionalen Konstrukten kam es zu leichten und bei linearen Konstrukten zu ausgeprägten Aggregationseffekten. Trotz ihrer ausgezeichneten filmbildenden Eigenschaften weisen die **TIPSTAP**-Konstrukte hohe Ordnung im Festkörper auf, was ein hohes Anwendungspotential der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen für photovoltaische Anwendungen verspricht.

Abstract

This work establishes a new concept to control the morphology of small molecular organic semiconductors. By geometrization of monomeric, highly crystalline acenes into rigid, macromolecular constructs it was possible to emphasize or to damp specific material properties. Control over the materials morphology was achieved strictly without the introduction of additional, electronically inactive substituents and only relies on the molecular shape to dictate the materials solid state interactions. In the process, conjugative and absorptive properties of the monomer are enhanced in the constructs.

Due to the lack of morphologically diverse electron acceptors for optoelectronic applications this work focused on 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)-5,7,12-14-tetraazapentacene (**TIPSTAP**) as electroactive component. From the monomeric “zero dimensional” **TIPSTAP**, rigid, molecular constructs of different dimensionality were derived. They are electronically comparable to **C₆₀**, yet morphologically exceptionally diverse, establishing structure-function relationships. It was demonstrated that the concept can be applied to an isostructural pentacene derivative (**TIPSPen**) and that it thus can be generalized.

In two- and especially in one dimensional constructs the solid state interactions were significantly enhanced, while they remain comparable to the monomer for the three dimensional constructs. Film forming properties were greatly enhanced in these 3D-tetramers – by the introduction of only one additional, unconjugated atom per four monomeric acenes the material lost all tendencies to crystallize into macroscopic domains. Two dimensional constructs show weak and one dimensional constructs show strong aggregation effects. Despite their exceptional film forming properties all **TIPSTAP** constructs exhibit high order in bulk-samples. Great potential for photovoltaic applications can be expected for these new compounds.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kenntnisstand	5
2.1	Acene und Azaacene.....	5
2.2	Funktionsweise organischer Feldeffekttransistoren und Solarzellen	10
2.3	Buckminsterfulleren und PCBM	18
2.4	Alternative Konzepte zur Morphologiekontrolle: das Onsager-Kreuz	20
3	Zielsetzung	25
4	Ergebnisse und Diskussion.....	29
4.1	Synthese der Konnektoren.....	30
4.1.1	Tetraethinylsilane und ihre Funktionalisierung.....	33
4.1.2	Tetrakis(4-ethinylphenyl)silane und -germane.....	48
4.2	Synthese pentacenbasierter Onsager-Kreuze	59
4.2.1	Synthese und Aufreinigung pentacenbasierter Onsager-Kreuze	61
4.2.2	Elektronische und elektrische Charakteristika der Pentacen-Kreuze.....	66
4.3	Pd-katalytische Derivatisierungsschemie von TIPSTAP	72
4.3.1	Synthese von 2-Brom-TIPSTAP	73
4.3.2	Elektronische und morphologische Charakteristika der monomeren TIPSTAP-Derivate.....	80
4.4	TIPSTAP-Konstrukte.....	87
4.4.1	Synthese der TIPSTAP-Konstrukte	89
4.4.2	Morphologische, elektronische und elektrische Eigenschaften der TIPSTAP-Konstrukte.....	95
4.5	Evaluierung des Konzepts	113
4.6	Ein Vergleich der TIPSTAP-Konstrukte mit Fulleren und PCBM.....	117
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	121

5.1	TIPSTAP-Konstrukte	121
5.2	Postfunktionalisierung von TIPSTAP	124
5.3	Komplementarität von TIPSTAP und TIPSPen	127
5.4	Neue tetraedrische Bausteine.....	129
6	Experimenteller Teil / Experimental Section	131
6.1	General Remarks	131
6.2	Synthesen.....	133
6.2.1	Tetraethynylsilanes and their cycloadducts.....	133
6.2.2	Tetrakis(4-ethynylphenyl)silane, -germane and corresponding alkynes	140
6.2.3	Tetrakis(pyridinylethynyl)phenyl)silanes and preparation of MOFs.....	146
6.2.4	Pentacene-based Onsager crosses.....	151
6.2.5	Synthesis of 2-bromo-TIPSTAP and simple TIPSTAP-derivatives	159
6.2.6	Tetraazapentacene constructs	175
7	Literaturverzeichnis	189
8	Anhang	195
8.1	NMR-Spektren	195
8.1.1	Tetraethynylsilanes and their cycloadducts.....	195
8.1.2	Tetrakis(4-ethynylphenyl)silane, -germane and corresponding alkynes	204
8.1.3	Pyridine based tetrahedral ligands.....	210
8.1.4	Pentacene based Onsager crosses	213
8.1.5	Br-TIPSTAP and simple TIPSTAP derivatives.....	219
8.1.6	TIPSTAP constructs	231
8.2	IR-Spektren ausgewählter Verbindungen	240
8.3	Optische Spektroskopie	251
8.4	Elektrochemie	256
8.5	Kristallstrukturanalysen	262

8.6	Analytische Gelpermeationschromatographie	339
8.7	Quantenchemische Rechnungen	345
8.7.1	Quantenchemische Betrachtung von Tetraethynylsilanen	346
8.7.2	Quantenchemische Betrachtung von Pentacen-Derivaten	349
8.7.3	Quantenchemische Betrachtung TIPSTAP-Derivaten	349

Abkürzungsverzeichnis

a.u.	willkürliche Einheiten (<i>arbitrary units</i>)
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration (<i>concentration</i>)
ca.	circa
calcd.	berechnet (<i>calculated</i>)
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer, NMR-Experiment
DFT	Dichtefunktionaltheorie
eq./Äq.	Äquivalent(e) (<i>equivalents</i>)
EA	Ethylacetat
EI	Elektronenstoßionisation (<i>electron ionization</i>)
ESI	Elektrospray Ionisation (<i>electrospray ionization</i>)
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt (1 eV = 0.036749309 Hartree)
<i>et al.</i>	und Mitarbeiter (<i>et alii</i>)
FAB	Beschuss mit energiereichen Atomen (<i>fast atom bombardment</i>)
FT	Fouriertransformation
GP	allgemeine Vorschrift (<i>general procedure</i>)
Hartree	atomare Energieeinheit (1 Hartree = 27.211396132 eV)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
HRMS	hochaufgelöstes Massenspektrum (<i>high resolution mass spectrometry</i>)
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (<i>lowest unoccupied MO</i>)
m	Multipllett
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MO	Molekülorbital
Mp.	Schmelzpunkt (<i>melting point</i>)
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
neat	rein, ohne Zusatz von Lösungsmitteln

Abkürzungsverzeichnis

NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OFET	organischer Feldeffekttransistor (<i>organic field effect transistor</i>)
OPV	organische Photovoltaik
OLED	organische Leuchtdiode (<i>organic light emitting diode</i>)
PCBM	[6,6]-Phenyl-C61-Buttersäuremethylester
PCE	Photostromkonversionseffizienz (<i>photocurrent conversion efficiency</i>)
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
ppm	<i>parts per million</i>
R_f	Retentionsfaktor
RT/rt	Raumtemperatur (<i>room temperature</i>)
s	Singulett
SF	Singulett-Spaltung (<i>singlet fission</i>)
SOMO	einfach besetztes Molekülorbital (single occupied MO)
TD-DFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (<i>time dependent DFT</i>)
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
TIPSPen	6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene
TIPSTAP	6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)-5,7,12,14-tetraazapentacene
TMS	Trimethylsilyl
TLC	Dünnschichtchromatographie (<i>thin layer chromatography</i>)
UV	ultraviolett
UPS	UV-Photoelektronenspektroskopie
vgl.	vergleiche
VIS	sichtbar (<i>visible</i>)
vol.	Volumen
wt.	Gewicht
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
z. B.	zum Beispiel
λ	Wellenlänge
δ	chemischer Verschiebungswert in der NMR-Spektroskopie

Alle physikalischen Größen wurden, falls nicht anders angegeben, in SI-Einheiten notiert. Für alle verwendeten Größen und Einheiten gelten die üblichen Abkürzungen. Dihydroazaacene werden mit dem Zusatz **H₂**, dearomatisierte Pentacene mit **(OMe)₂** gekennzeichnet.

Diese Arbeit wurde mit Microsoft Office 2007 verfasst. Sämtliche chemische Formeln wurden mit CambridgeSoft ChemDraw Ultra 14.0 gezeichnet. Kristallstrukturdaten und geometrieoptimierte Strukturen wurden mit CCDC Mercury 3.1 Development analysiert und mit PyMOL Molecular Graphics System 1.5, ToposPro oder Gaussian 5 visualisiert. Graphen wurden mit OriginLab Corporation Origin Pro 9G erstellt. Abbildungen wurden mit Adobe Photoshop CS5 erstellt. Spektren wurden mit ACDLabs 2012 oder Origin Pro 9G ausgewertet.

1 Einleitung

Die organische Elektronik befasst sich mit der Verwendung organischer Materialien in elektrischen Bauteilen sowie deren Kombination in Schaltungen und schließlich ihrer Überführung in die Anwendung. Obwohl elektrische Leitfähigkeit im Volksmund eher anorganischen Materialien wie Metallen oder Elektrolyten zugeschrieben wird, sind leitfähige organische Polymere bereits seit den 1970ern bekannt.^[1] Diese Entdeckung wurde im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie an Shirakawa, Heeger und MacDiarmid ausgezeichnet. Von besonderem Interesse für zahlreichende Anwendungen sind organische Halbleiter. Diese lassen sich ihrerseits in niedermolekulare und polymere Verbindungen unterteilen oder nach ihrem bevorzugten Modus des Ladungstransports in Elektronen- (n-) und Loch- (p-) Leiter kategorisieren (siehe Kapitel 2.2). Als erstes bekanntes Beispiel eines molekularen, organischen Halbleiters gilt Anthracen, dessen Lochleitung bereits 1959 beschrieben wurde.^[2] Organische Halbleiter werden heute besonders bezüglich ihrer Eignung in Feldeffekttransistoren,^[3] Leuchtdioden^[4], Solarzellen^[5] und Photosensoren^[6] untersucht.

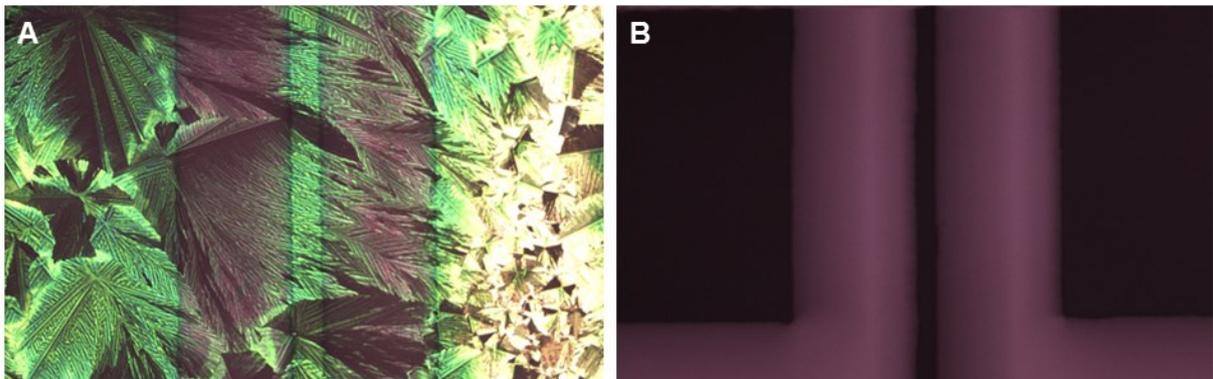


Abbildung 1.1: Ausschnitt beispielhafter Transistorstrukturen aus **TIPSTAP (A)** und einem in dieser Arbeit entwickelten teilmorphen, jedoch in seiner Akzeptorstärke unveränderten Derivat **(B)**. Mikroskopische Betrachtung durch gekreuzten Polarisatoren zur Sichtbarmachung kristalliner Domänen. Das Material in **B** sollte für optoelektronische Anwendungen deutlich besser geeignet sein und weist keine sichtbaren Kristallite auf.*

Entsprechend der Vielfalt möglicher Bauteile (Transistoren, (Photo)Dioden und Solarzellen, Oszillatoren, Inverter etc.), deren architektonischer Realisierung und den daraus resultierenden, molekularen Anforderungen an die Halbleiter befinden sich die verschiedenen Anwendungsfelder in unterschiedlichen Entwicklungsstadien. Während organische Leuchtdioden als integraler Bestandteil vieler Displays (z.B. der meisten Mobiltelefone) bereits auf dem

* Es handelt sich um das in Kapitel 4.5 besprochene planare Trimer **75**.

Massenmarkt vertreten sind, befinden sich auf organischen Transistoren (Abbildung 1.1 zeigt zwei Beispiele mit Materialien dieser Arbeit) basierende Schaltungen, z.B. für teiltransparente Bildschirme oder RFID-Chips,^[3, 7] auch heute noch vor einer großflächigen Markteinführung. Sensorik und Photovoltaik auf Basis organischer Halbleiter befindet sich derzeit noch in der Grundlagenforschung, wobei hier in den letzten Jahren deutliche Effizienzsteigerungen zu verzeichnen sind^[8] und im Bereich der Photovoltaik seit kurzem auch konzeptuell Neuland betreten wird.^[9]

Photovoltaik und Sensorik benötigen in den meisten und den am besten herstellbaren Bauteilarchitekturen gut filmbildende, teilmorphe bzw. teilkristalline Halbleiter und unterscheiden sich in dieser Anforderung deutlich von den für gute Transistoren geforderten Materialeigenschaften (Abbildung 1.1).^[3] Da in optoelektronischen Anwendungen häufig mit Mehrkomponentensystemen gearbeitet wird und eine auf Rekombination oder Spaltung von Exzitonen beruhende Erzeugung von Ladungsträgern deren Wanderung durch den Halbleiter vorgeschaltet sind, werden hier n-Leiter auch als Elektronenakzeptoren und p-Leiter als Elektronendonoren bezeichnet.

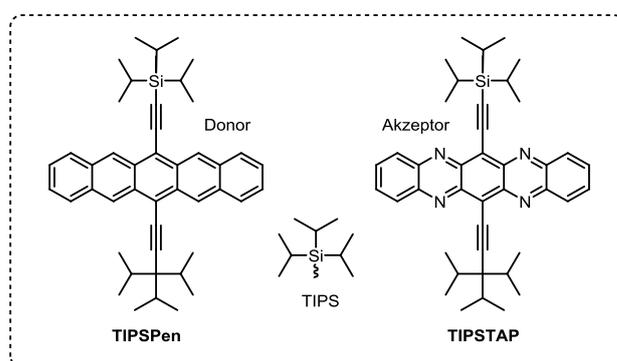


Abbildung 1.2: Strukturen von 6,13-Bis(triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **TIPSPen** (kristalliner Elektronendonator) und 6,13-Bis(triisopropylsilyl)ethinyl)-5,7,12,14-tetraazapentacen **TIPSTAP** (isostruktureller Elektronenakzeptor). Der morphologischen Kontrolle des **TIPSTAP** widmet sich diese Arbeit.

Die Fortschritte in diesem Bereich beruhten lange in erster Linie auf der Entwicklung zahlreicher neuer organischer Donoren,^[8a] während erst seit einigen Jahren an der Erweiterung der Bandbreite an Elektronenakzeptoren gearbeitet wird.^[8b, 8c] Gute Elektronenakzeptoren sind mit Organik aufgrund der im Vergleich zu Radikalkationen weniger gut stabilisierbaren Radikalanionen schwerer zu realisieren als gute Elektronendonoren. Zu Beginn dieser Arbeit (Mai 2013) dominierten daher in optoelektronischen Anwendungen die besonders stabilen Fullerene bzw. Fullerenderivate.^[5] Aufgrund morphologischer Probleme lassen sich in Feldeffekttransistoren überaus leistungsfähige n-Kanalhalbleiter, wie das von Bunz *et al.* bereits

2009 synthetisierte^[10] **TIPSTAP** (Abbildung 1.2) nicht direkt als Elektronenakzeptoren in effizienten organischen Solarzellen oder Photosensoren anwenden.^[11] Hierbei erweist sich insbesondere die Kristallisationsneigung als problematisch (siehe hierzu das folgende Kapitel).

Diese Arbeit befasst sich mit der Entwicklung eines neuen Konzepts zur Überführung eines kristallinen, niedermolekularen Halbleiters in eine morphologisch diverse, für optoelektronische Anwendungen besser geeignete Stoffklasse makromolekularer, rigider Verbindungen („Konstrukte“). Dieses Konzept wird, aufgrund des Mangels guter Elektronenakzeptoren, am elektronisch zwar ausgezeichnet, morphologisch jedoch ungeeigneten **TIPSTAP** zunächst theoretisch entwickelt und schließlich praktisch ausgearbeitet. Es resultieren teilamorphe Verbindungen mit unverändert guten Akzeptoreigenschaften, aber deutlich verbesserter Filmbildung (Abbildung 1 B). Das Konzept lässt sich, wie gezeigt wird, direkt auf **TIPSPen** (Abbildung 1.2) basierte isostrukturelle Donorverbindungen übertragen und sollte sich auch für verwandte (Aza)Acene leicht adaptieren lassen. So soll der strukturelle und elektronische Reichtum der Stoffklasse der Acene und Azaacene optoelektronischen Anwendungen besser zugänglich gemacht werden.

2 Kenntnisstand

2.1 Acene und Azaacene

Als die Chemie der kondensierten aromatischen Systeme zu Beginn des 20. Jahrhunderts Aufschwung erhielt und zahlreiche neue, benzanellierte Kohlenwasserstoffe zugänglich wurden, entstand gleichermaßen auch ein Bedarf, diese Verbindungen zu kategorisieren und zu benennen. Da die Verbindungsamen aufgrund der polycyclischen Systeme schnell kompliziert wurden, schlug Clar 1939 die Abgrenzung linear und phenanthrenartig anellierter Kohlenwasserstoffe voneinander sowie eine radikale Vereinfachung ihrer Benennung vor. Eine Isomerie verschiedener Benzanellierungen tritt erst bei Anthracen/Phenanthren auf (Abbildung 2.1.1). Daher erklärte Clar die jeweilige Substanz zur Stammverbindung der Acene (von Anthracen) und Phene (von Phenanthren).^[12]

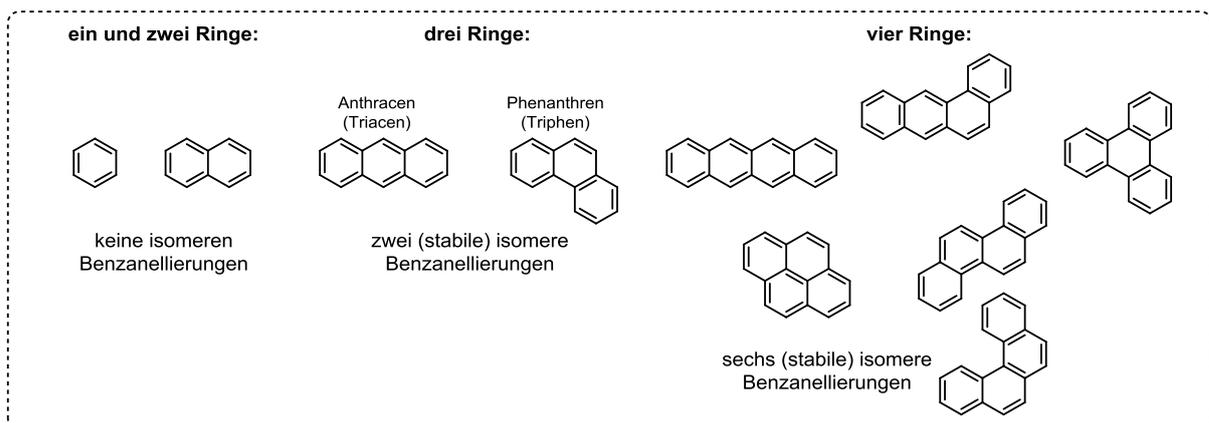


Abbildung 2.1.1: Isomerie-Problematik, die schließlich zur Benennung der Stoffklasse der Acene führte.

Entsprechend der Idee einer Systematisierung schlug er vor, Anthracen in Triacen und Phenanthren in Triphen umzubenennen, wobei Clar selbst nicht annahm, dass sich ein solcher Name für Anthracen tatsächlich durchsetzen würde. Sein Vorschlag, die linear benzanellierten Systeme *nach* Anthracen in „Acene“ umzubenennen wurde jedoch zügig von der Fachwelt angenommen. Eine Systematisierung der „Phene“ nach Clar konnte trotz ihrer Einfachheit bis heute nicht Fuß fassen, obwohl dieser Stoffklasse in jüngster Zeit verstärkt Aufmerksamkeit zukommt.^[13] Abbildung 2.1.2 zeigt die ersten vier und damit alle ohne zusätzliche Derivatisierung in Substanz charakterisierbaren Verbindungen dieser homologen Reihe. Es sind außerdem das erste in Substanz beschriebene, durch ein kompliziertes Substitutionsmuster persistent (Stunden/Tage) gehaltene Nonacen^[14] sowie der wichtige Halbleiter Rubren^[15] abgebildet.

Die Herauslösung der „Acene“ aus der Vielfalt benzenellierter, polycyclischer Kohlenwasserstoffe ergibt auch chemisch gesehen Sinn. Eine lineare Benzenellierung führt bei steigender Oligomerlänge zu einer deutlichen, graduellen Änderung der Materialeigenschaften, welche bei phenanthrenartig anellierten Systemen in dieser Art nicht zu beobachten ist. Die Absorption längerer Acene wird zusehends bathochrom verschoben, entsprechend sinkt die optische Lücke. Bereits Anthracen kann als organischer Halbleiter verwendet werden,^[2] die Halbleitereigenschaften werden jedoch in Tetracen und seinen Derivaten deutlich stärker betont. Pentacen und viele seiner Derivate sind ausgezeichnete p-Kanalhalbleiter. Diese Trends setzen sich auch für höhere Acene fort, allerdings zusammen mit einer ebenfalls dramatischen Zunahme der Oxidationsanfälligkeit und der Fähigkeit, als Dien unter anderem mit sich selbst (aber auch Fullerenen und zahlreichen anderen Substanzen) zu reagieren.

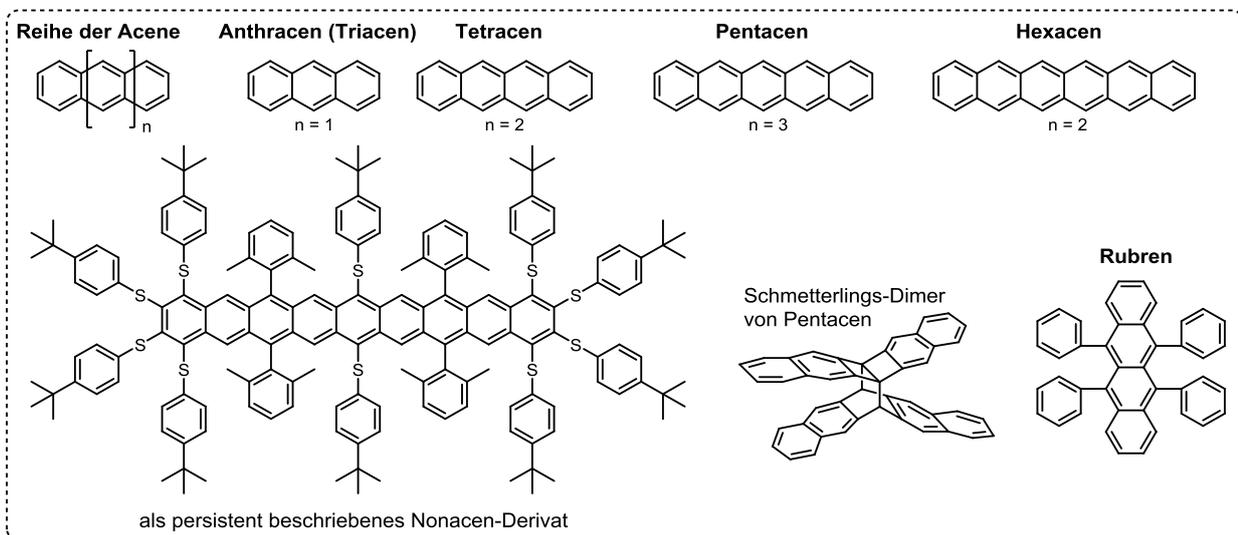


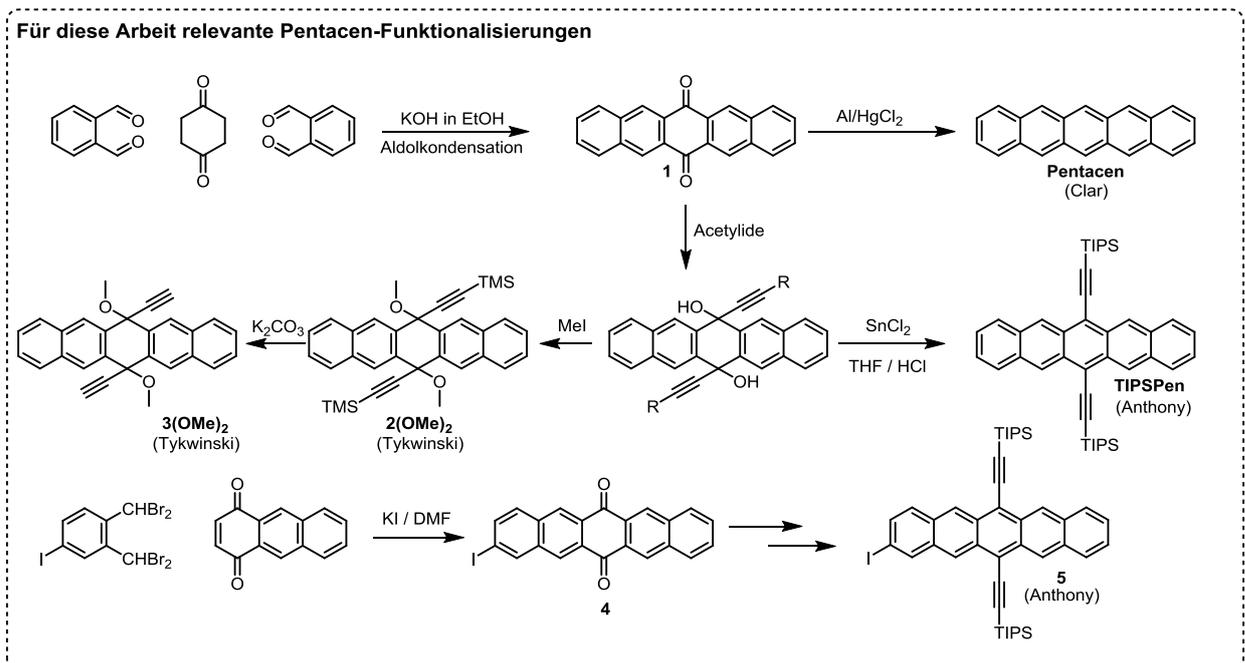
Abbildung 2.1.2: Homologe Reihe der Acene bis zu Hexacen, beginnend mit ihrem kleinsten Vertreter Anthracen. In der ursprünglich vorgeschlagenen Nomenklatur würde es Triacene heißen. Struktur des ersten charakterisierbaren Nonacens. Typisches Dimerisierungsprodukt von Pentacen. Struktur von Rubren, einem ausgezeichneten p-Kanalhalbleiter.

Die Dimerisierung zweier Acene kann bereits bei Anthracen beobachtet werden (im Vergleich: nicht bei Naphthalin), ist hier jedoch im Gleichgewicht mit ihrer Rückreaktion, welches deutlich auf Seite des Anthracens liegt. Im Tetracen ist die Dimerisierung ebenfalls reversibel, bei Pentacen bereits kaum noch.^[7] Ab Hexacen dimerisieren die Acene in Lösung so schnell, dass eine Charakterisierung kaum möglich ist. Höhere, unsubstituierte Acene können nur in inerten Matrizen isoliert und untersucht werden.^[16] Einen qualitativen Hinweis auf die zunehmende Instabilität der Acene bei fortschreitender Benzenellierung gibt die Anzahl der in ihren Grenzformeln gebildeten Clar-Sextette. Sie ist für ein Acen (ohne Formulierung radikalischer Formeln, wie sie jedoch ab dem freien Nonacene oder Decacene theoretischen Studien zur Folge

auftreten könnten^[7] - immer die niedrigste aller isomeren Benzanellierungen und es kann immer nur ein Sextett gezeichnet werden. Entsprechend ist die aromatische Stabilisierung für die höheren Acene geringer als für die isomeren Oligophene (nach Clar). Dies kann auch zur qualitativen Erklärung ihrer steigenden Dimerisierungstendenz herangezogen werden: im Dimer ist die Anzahl der Clar-Sextette pro konstituierendem Acen verdoppelt.

Da zahlreichen theoretischen Untersuchungen nach für Acene jenseits des Hexacens besondere elektronische Eigenschaften erwartet werden (stabil-biradikalische Grundzustände, geringe Reorganisationsenergien, deutlich erhöhte Ladungsträgermobilitäten),^[7] wurden große Bemühungen unternommen, die höheren Acene durch geeignete Substitutionsmuster zu stabilisieren.^[14]

In materialwissenschaftliche Anwendungen hat jenseits des Pentacens aufgrund der zügig steigenden Instabilität bisher kein Acen Einzug gefunden. Es dominieren Tetracen- und Pentacen-Derivate. Mit letzteren beschäftigt sich auch diese Arbeit. Die optimierte Synthese von Pentacene aus seinem Chinon **1** nach ist in Schema 2.1.1 gezeigt.^[17]



Schema 2.1.1: Pentacenderivate und ihre Entdecker. Synthese von Pentacene, **TIPSPen** und dem iodierten TIPSPen **5**. Dearomatisierungen können als Hilfsmittel für komplexere Substitutionen am Alkin von 6,13-bisethinylierten Pentacenen verwendet werden.

Pentacene, erstmals im Jahr 1929 von Clar dargestellt^[18] selbst ist ein ausgezeichneter Halbleiter. Es können Lochmobilitäten von bis zu $3 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ nach Aufdampfen^[19] und von erstaunlichen $35 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ im Einkristall gemessen werden.^[20] Es ist jedoch wegen seiner geringen Löslichkeit und bereits ausgeprägten Anfälligkeit gegenüber Cycloadditionen zumindest aus Lösung nicht

sonderlich gut prozessierbar. Seine zügige [4+2]-Cycloaddition mit Fullerenen^[7] verhindert den Einsatz in Solarzellen, die Fullerene als Akzeptor benutzen. Diese Stabilitätsprobleme konnten von Anthony *et al.* durch eine Triisopropylsilylethinylierung in 6,13-Position des Pentacens unter Kontrolle gebracht werden.^[21] **TIPSPen** ist ein auch an Luft gut handhabbarer, hochkristalliner, schwarzblauer Feststoff. Er löst sich tiefblau, wobei die Lösungen eine rote Fluoreszenz aufweisen. Die Alkinylierung erhöht nicht nur die Stabilität des Acens, sie senkt auch dessen optische Lücke, stabilisiert die Grenzorbitale und sorgt somit auch für verbesserte elektronische Eigenschaften. **TIPSPen** kristallisiert zudem im für OFET-Anwendungen vorteilhafteren Ziegelmauer-Motiv und lässt sich aus Lösungen prozessieren. Eine synthetisch effektive weitere Funktionalisierung dieses Halbleiters wurde unter anderem durch die von Tykwinski *et al.* entwickelten dearomatisierten Synthons^[22] und das von Anthony *et al.* entwickelte Iodo-TIPSPen **5**^[11] möglich (Schema 2.1.1).

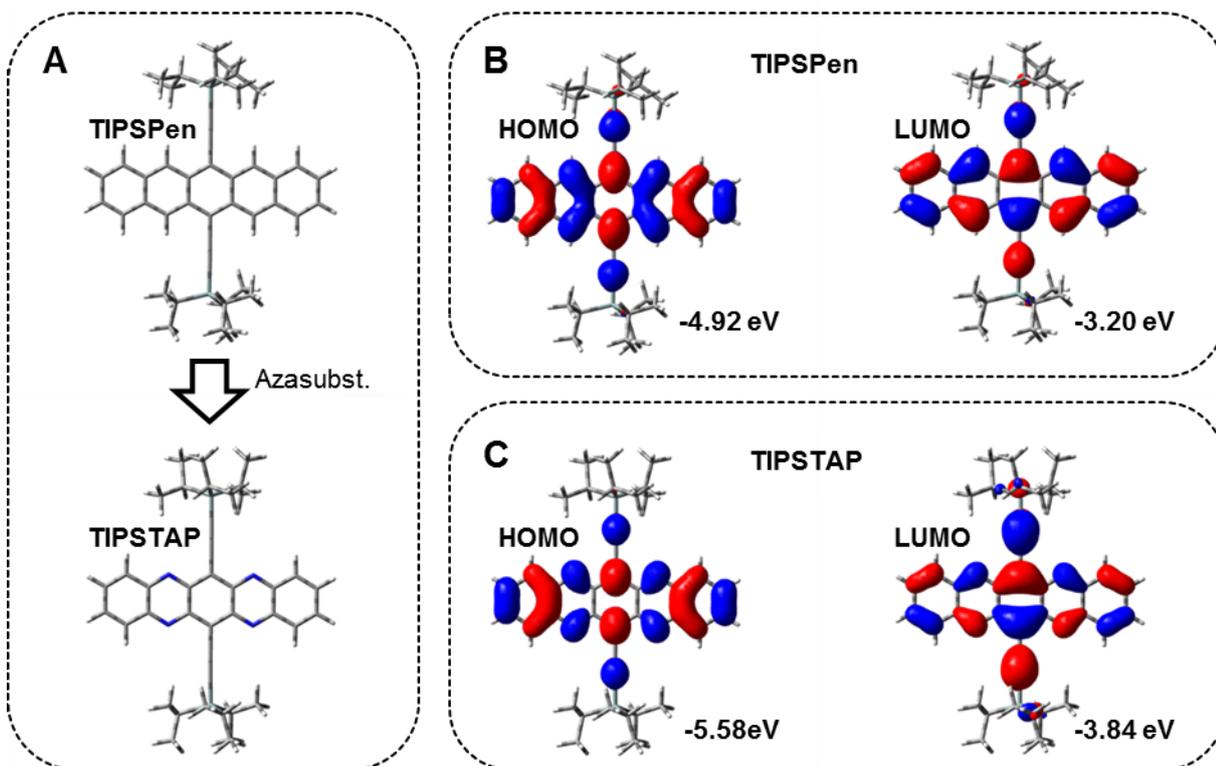
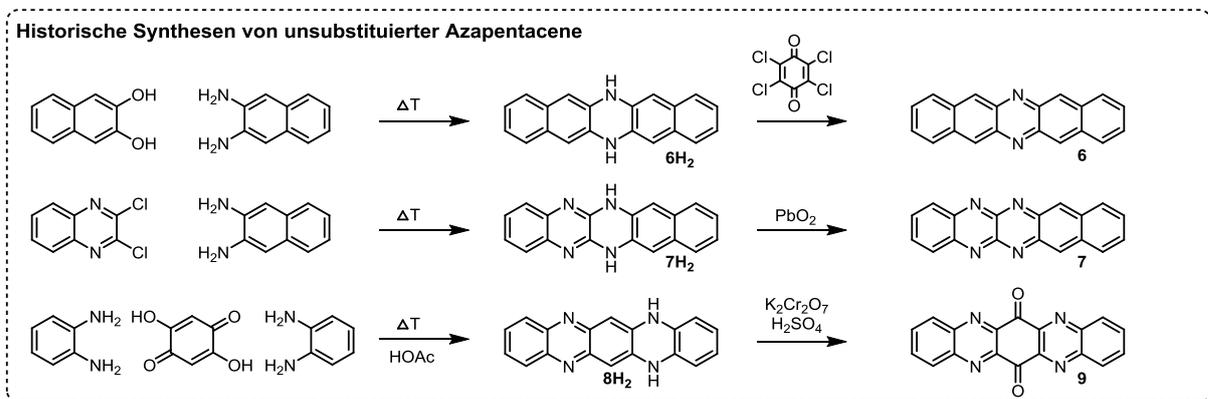


Abbildung 2.1.3: Bei sukzessiver Azasubstitution wird der typische Elektronendonator **TIPSPen** zum isostrukturellen Elektronenakzeptor **TIPSTAP**. Geometrieoptimierte Strukturen von **TIPSPen** und **TIPSTAP** (A). Energetische Lage (DFT-B3LYP-6-311Gdp, siehe Kapitel 8.7) der Grenzorbitale von **TIPSPen** (B) und **TIPSTAP** (C).

TIPSPen ist ein ausgezeichneter Elektronendonator und damit in elektrischen Bauteilen ein Lochleiter (p-Kanal-Halbleiter, siehe hierzu Kapitel 2.2). Erhöht man die Elektronenaffinität von Pentacen durch Substitution mit elektronegativen Resten, kann man ein elektronendefizitäres π -System erzeugen und dem Acen auf diese Weise Akzeptoreigenschaften verleihen. Hierbei ist

neben einer Halogenierung besonders die Einführung von Azasubstituenten in den Ring eine ausgezeichnete Möglichkeit zur Einstellung der Akzeptorstärke.^[23] Pentacen wird durch Einbringen von vier Stickstoffatomen (5,7,12,14-Position) in das konjugierte Rückgrat zum isostrukturellen Tetraazapentacen, einem ausgezeichneten Elektronenakzeptor.^[10] Dies wird anhand quantenchemischer Rechnungen in Abbildung 2.13 beim Übergang von **TIPSPen** (6,13-Bis(triisopropylsilyl)ethynyl)pentacen) zu seinem isostrukturellen Tetraaza-Analogen 6,13-Bis(triisopropylsilyl)ethynyl-5,7,12,14-tetraazapentacen **TIPSTAP** verdeutlicht.

Bereits im Jahr 1901 konnte von Hirnsberg Stickstoff in das Pentacengerüst eingeführt werden,^[24] die Oxidation zum Azapentacen **7** gelang ihm jedoch nicht. Tetraazapentacene **6** und **7** konnten schließlich von Zimmermann und Kummer mit *para*-Chloranil und Bleioxid aus ihren reduzierten Vorläufern dargestellt werden.^[25]

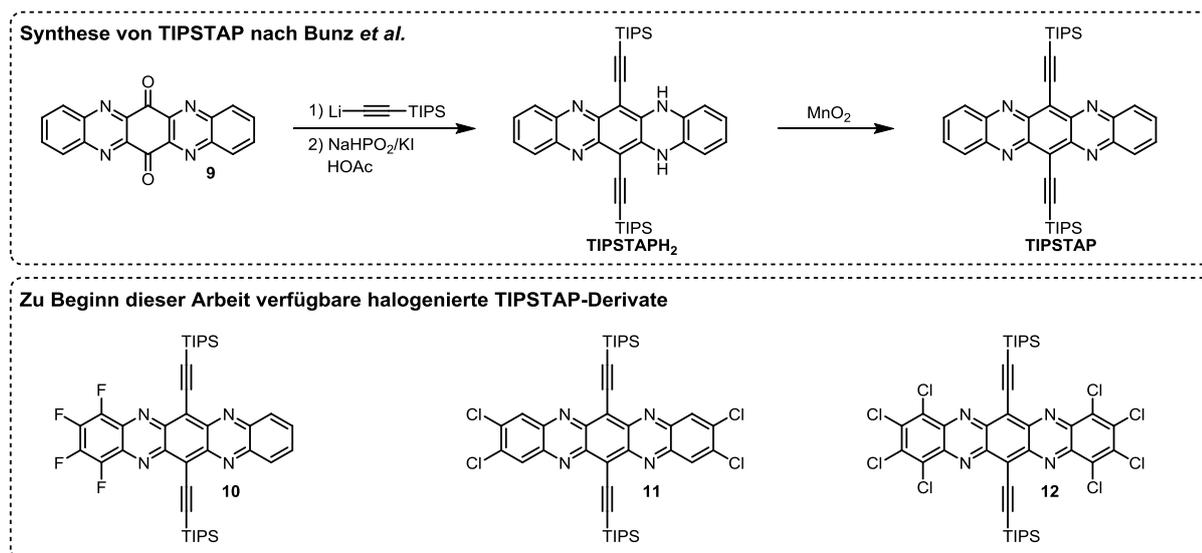


Schema 2.1.2: Synthese der ersten Azapentacene **6**, **7** und **8H₂** sowie des Tetraazapentacenchinons **9**.

Auch Azapentacene eignen sich als aktives Material in organisch-elektronischen Bauteilen. Nuckolls *et al.* konnten 2003 den Einbau der Dihydroverbindung **6H₂** und einem seiner Isomere Lochmobilitäten von mehr als $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ erzeugen.^[26] Die oxidierten Azaacene sind ausgezeichnete Elektronenakzeptoren und eignen sich als zu Pentacen oder ihren reduzierten Vorläufern komplementäre n-Kanal-Halbleiter in OFETs. Besonders interessant ist hier das zu **TIPSPen** isostrukturelle **TIPSTAP** (Abbildung 2.1.2 und Schema 2.1.3), welches aus dem durch Oxidation von **8H₂** mit Chromsäure erhaltenen TAP-Chinons **9** erzeugt werden kann.^[27]

TIPSTAP, erstmals im Jahr 2009 von Bunz *et al.* dargestellt,^[10] ist ein ausgezeichnete organischer n-Kanalhalbleiter für organische Feldeffekttransistoren. Elektronenmobilitäten von bis zu $5.0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ wurden berichtet.^[28] In den darauffolgenden Jahren wurden zahlreiche andere Azaacene untersucht.^[29] Um deren elektrochemische Eigenschaften weiter feinjustieren zu können, wurde die Substitution mit Halogenatomen (F, Cl) direkt am Acengrundkörper^[30]

untersucht.* Mit Hinblick auf mögliche Anwendungen als elektroaktives Material blieb jedoch die Stammverbindung, das symmetrische **TIPSTAP**, in Bezug auf Stabilität und Halbleiter-Performance (Ladungsträgermobilitäten in OFETs) unangefochten an der Spitze. Um diese Eigenschaften auch für optoelektronische Anwendungen zugänglich zu machen, wird in dieser Arbeit eine neue Strategie der Morphologiekontrolle verfolgt, um diese besondere Verbindung zu funktionalisieren.



Schema 2.1.3: Synthese von **TIPSTAP** nach Bunz *et al.* (2009)^[10] (oben). In ihren Akzeptoreigenschaften durch Halogensubstitution weiter verstärkte Derivate (unten).

2.2 Funktionsweise organischer Feldeffekttransistoren und Solarzellen

Feldeffekttransistoren sind als elektrotechnische Bauteile in zahllosen Anwendungen essentiell. Ohne siliziumbasierte, integrierte Schaltungen wären moderne Computer und mit ihnen wesentliche Bestandteile unseres alltäglichen Lebens nicht denkbar. Organische Halbleiter können in Feldeffekttransistoren (OFET, von engl.: organic field effect transistor) vermutlich niemals die Leistungsfähigkeit (Schaltgeschwindigkeiten, Lebensdauer, Miniaturisierbarkeit) moderner anorganischer Materialien in ihren Kernanwendungen übertreffen, haben jedoch eine Reihe von Eigenschaften, die anorganischen Halbleitern nicht oder nur schlecht verliehen werden können. Sie ermöglichen daher Anwendungen, die mit anorganischen Halbleitern überhaupt nicht realisiert werden könnten. Ihre Flexibilität und häufig auch Transparenz verspricht beispielsweise neue Arten von Displays, die potentiell günstige Verarbeitung

* Beispielhafte **TIPSTAP**-Derivate **10-12**, die im Rahmen der Dissertation von Jens Engelhart hergestellt wurden und bereits zu Beginn dieser Arbeit vorlagen sind in Schema 2.1.3 unten abgebildet

Anwendbarkeit in Produkten kurzer Lebenszeit, für die Anorganik schlichtweg zu teuer wäre. Hohes Potential wird organischen Halbleitern in optoelektronischen Anwendungen zugeschrieben, worin sie aufgrund ihrer absorptiven Eigenschaften Vorteile gegenüber anorganischen Feststoffen haben.^[5]

Für die grundlegende elektrische Charakterisierung organischer Halbleiter hat es sich etabliert, auch Materialien, die nicht mit Blick auf eine Anwendung in leistungsfähigen OFETs entwickelt wurden, zunächst in solchen einfachen Strukturen zu verbauen. Hierbei werden die Kenndaten der Transistoren zur elektrischen Charakterisierung des Materials herangezogen. Obwohl es sich bei den gemessenen Werten oftmals nicht oder nur näherungsweise um intrinsische Materialeigenschaften handelt, können durch einen direkten Vergleich von morphologisch und in ihren Energieniveaus ähnlichen Materialien häufig grundlegende Reihenfolgen und Trends abgeleitet werden. Somit kann die Charakterisierung einer Materialklasse in OFETs die Ableitung von Struktur-Wirkungs-Prinzipien ermöglichen. Dies gilt besonders für die in dieser Arbeit synthetisierten, ausgezeichnet filmbildenden Materialien, die allesamt eine ähnlich gute Kontaktierung der Elektroden ermöglichen und in ihren Filmen keine sichtbaren Korngrenzen aufweisen. Im Gegensatz zu rein kristallinen Halbleitern wie **TIPSTAP** (n-Kanal) oder **TIPSPen** (p-Kanal) hängt ihre Leistungsfähigkeit als aktives Material in Transistoren nicht von der Größe und Ausrichtung von Kristalliten relativ zu den Kontaktelektroden ab,^[7, 31] allerdings sind ihre Feldeffektmobilitäten als (teil)amorphe Substanzen auch deutlich geringer.

Als n-Kanalhalbleiter werden Materialien bezeichnet, deren LUMO sich in einer ähnlichen energetischen Lage wie die Austrittsarbeit des verwendeten Elektrodenmaterials befindet. In dieser Situation wird die Gesamtheit der LUMOs aller Halbleitermoleküle zum Ladungstransport benutzt – sie enthalten zunächst keine Ladungsträger, werden jedoch durch Injektion von Elektronen zum „Leitungsband“ des organischen Halbleiters. Dies ist z.B. für **TIPSTAP** der Fall. Gleichmaßen wird ein organischer Halbleiter, dessen HOMO sich nahe der Austrittsarbeit der Elektrode befindet durch Entfernen eines Elektrons zum Lochleiter - das zurückbleibende Defektelektron im „Leitungsband“ (Gesamtheit der HOMOs) des p-Kanalleiters erlaubt Lochleitung. Dies ist für **TIPSPen** der Fall. Die energetische Situation im Feldeffekttransistor ist in Abbildung 2.2.1 links dargestellt. Die Architektur der OFETs zur elektrischen Vermessung der in dieser Arbeit erzeugten teilamorphen n-Kanalhalbleiter auf **TIPSTAP**-Basis ist rechts dargestellt. Es ist anzumerken, dass sich entsprechend einer Verschiebung der Austrittsarbeit der Elektrode physikalisch gesehen auch p-Kanalhalbleiter zur n-Leitung (und umgekehrt) verwenden lassen, wenn geeignete Elektrodenmaterialien verwendet werden. Dies ließ sich auch praktisch anhand

von n-Kanaltransistoren auf Pentacenbasis demonstrieren.^[32] Die hierbei auftretenden chemischen Instabilitäten validieren das von anorganischen Materialien abzugrenzende Konzept der p und n-Kanalhalbleiter (Anorganik: Dotierungen).

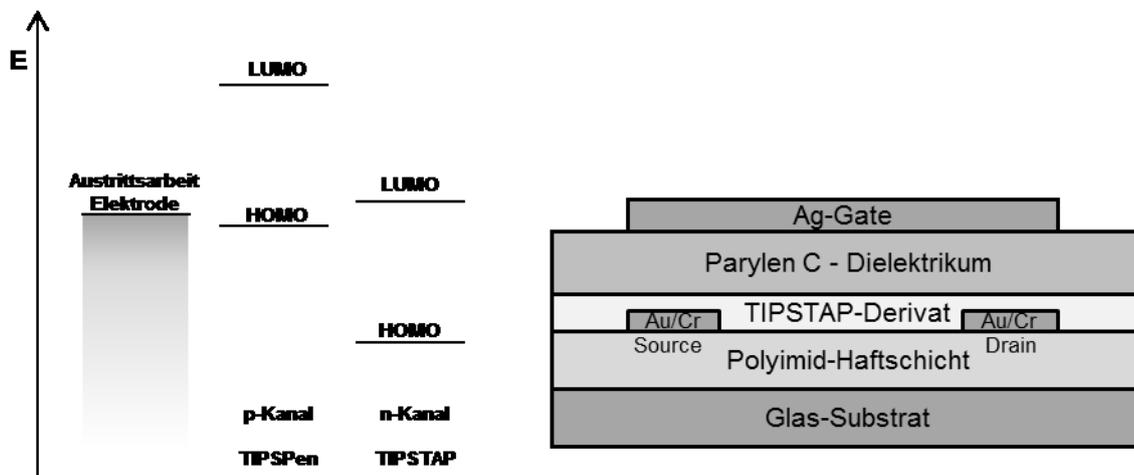


Abbildung 2.2.1: Definition von organischen p- und n-Kanal-Halbleitern (rechts) für gewöhnliche Elektrodenmaterialien (Gold, Silber, Aluminium etc.). Aufbau* der in dieser Arbeit verwendeten Bottom-Contact-Top-Gate-OFETs zur Vermessung der TIPSTAP-Konstrukte.^[33]

Beim Ladungstransport der meisten niedermolekularen organischen Halbleiter kann nur in sehr grober Näherung von Bändern gesprochen werden. Die Radikalkationen (p-Leitung) bzw. Radikalanionen (n-Leitung) sind eher als lokalisiert im einfach besetzten Orbital (SOMO, von engl.: single occupied molecular orbital) jeweils eines einzigen Moleküls zu betrachten. Das Defizitelektron (p-Kanal) bzw. das Elektron (n-Kanal) kann thermisch zu Nachbarmolekülen „springen“, daher wird diese Art der Leitung auch als Hopping-Mechanismus bezeichnet.^[34] Für alle in dieser Arbeit dargestellten Halbleiter wird ein Hopping-Transport angenommen. Er unterscheidet sich vom Bandtransport in klassischen anorganischen Halbleitern dadurch, dass entsprechend der in der Organik notwendigen Aktivierungsenergie zum Sprung der Ladungsträger die Beweglichkeiten derselben mit sinkender Temperatur abnehmen, während sie bei anorganischen Halbleitern, bei denen die Ladungsträger im Leitungsband delokalisiert und somit „ungebunden“ vorliegen, mit abnehmender Temperatur steigen. Zur Diskussion elektronischer Eigenschaften der Feststoffe ist ein *Vergleich* der Grenzorbitale mit Bändern und ein Gleichsetzen der Bandlücke mit der optischen Lücke zur besseren Anschaulichkeit dennoch häufig zweckmäßig und ist im Rahmen üblicher Messungengenauigkeiten meist vertretbar.

* Die Konstruktion der in dieser Arbeit gezeigten OFETs ist Teil der Dissertationen von Stefanie Schmid und Silke Koser und wird ebenda oder in den zitierten Publikationen exakt beschrieben.

Die Anzahl und Leistungsfähigkeit bekannter organischer Lochtransportmaterialien war lange Zeit deutlich höher, als die der organischen Elektronenakzeptoren.^[35] Die Schwierigkeit der Synthese organischer Elektronentransportmaterialien begründet sich mit dem über Radikalanionen verlaufenden Leitungsprozess, die deutlich schwerer zu stabilisieren und somit reaktiver sind als die Carbokationen der Lochtransportmaterialien.^[36] Obwohl in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte bei der Synthese organischer n-Kanalhalbleiter erzielt werden konnten,^[35] waren zu Beginn dieser Arbeit für optoelektronische Anwendungen lediglich **C₆₀** und sein Derivat **PCBM** etabliert und es wurde hauptsächlich an neuen Donoren gearbeitet, die in ihrer Effizienz mit Fullerenen verglichen wurden.^[37] In dieser Arbeit wurde sich auf **TIPSTAP** als elektrisch aktive Komponente der entwickelten, morphologiekontrollierten Halbleiter fokussiert, unter anderem da eine Alternative zu fullerenbasierten Materialien von hohem akademischen und potentiell wirtschaftlichem Interesse ist.

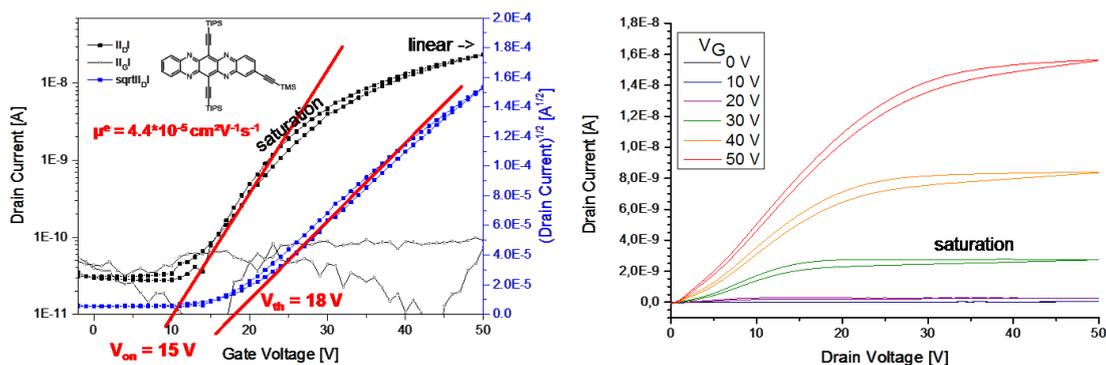


Abbildung 2.2.2: Transistorkennlinien (gemessen von Silke Koser, M.Sc)^[33a] der in Kapitel 4.3 besprochenen, amorphen Referenzverbindung **66**. Links: Transferkurve mit den bestimmten Kenndaten. Aus Anwendung der unten hergeleiteten Gleichung 9 ergibt sich die Ladungsträgermobilität μ . Diese nimmt für amorphe, niedermolekulare Halbleiter typischer Weise niedrige Werte (10^{-6} bis $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) an. Rechts: Transferkurve bei Anlegen verschiedener Gate-Spannungen. Das Material zeigt Transistorverhalten bereits bei 20 V, was die Bestimmung von $V_{th} = 18 \text{ V}$ bestätigt.

In den folgenden Betrachtungen wird die Bestimmung der für die Materialcharakterisierung wichtigen Ladungsträgermobilität μ und Schwellspannung V_{th} aus einem vereinfachten, physikalischen Modell abgeleitet.^[38]

Wird eine Spannung V_G an die Gate-Elektrode der in Abbildung 2.2.1 gezeigten OFET-Struktur angelegt (nicht an die anderen Elektroden) wird aufgrund des kapazitiven Effekts eine über die gesamte Strecke zwischen Source und Drain konstante Dichte an Ladungsträgern induziert. Der Vorgang entspricht der Aufladung eines Plattenkondensators. Die in dieser Arbeit verwendeten **TIPSTAP**-Derivate sind allesamt n-Kanalhalbleiter, durch Anlegen einer positiven Spannung am

Gate werden negative Ladungen an der Halbleiter/Dielektrikum-Grenzfläche erzeugt. Bei den in Kapitel 4.2 verwendeten **TIPSPen**-Derivaten handelt es sich um p-Kanal-Halbleiter, entsprechend werden hier durch negative Gate-Spannungen in der Acenschicht positive Ladungsträger erzeugt. Die Ladungsträger sind solange unbeweglich, bis ein Potentialgefälle zwischen Source und Drain vorhanden ist. Hierzu wird am Drain eine Spannung V_D angelegt (Transferkurve, Abbildung 2.2.2), womit die Ladungsträgerdichte n zwischen Source und Drain nicht mehr konstant, sondern von der Ortskoordinate x abhängig ist. Dies kann in folgender Beziehung ausgedrückt werden:

$$q^{ind}(x) = n(x)e d = C(V_G - V(x)) \quad (\text{Gleichung 1})$$

mit C : Kapazität des Dielektrikums, e : Elementarladung und d : Dicke der kapazitiv aufgeladenen Halbleiterschicht. Unter Anwendung des Ohm'schen Gesetzes ($V = R \times I$) gilt aufgrund der linearen Abhängigkeit für die mittlere, induzierte Ladungsträgerdichte $q_{mittlere}^{ind}$ entlang des Kanals (Mittelwertbildung von $V(x)$ entspricht $V_D/2$):

$$q_{mittlere}^{ind} = n_{mittlere} d e = C \left(V_G - \frac{V_D}{2} \right) \quad (\text{Gleichung 2})$$

Wegen einer notwendigen Angleichung der Fermi-niveaus vom organischen Halbleiter und der Metallelektrode ist eine Injektion von Ladungsträgern von der Source-Elektrode in den Halbleiter erst bei Überwindung einer gewissen Schwellspannung V_{th} (engl. threshold voltage) möglich. Diese ist zudem von der Güte der Kontaktierung der beiden Materialien abhängig und daher für amorphe Systeme häufig geringeren Schwankungen unterworfen als bei der Untersuchung polykristalliner Materialien. Die Abhängigkeit kann durch Gleichung 3 wiedergegeben werden.

$$q_{mittlere}^{ind} = n_{mittlere} d e = C \left(V_G - V_{th} - \frac{V_D}{2} \right) \quad (\text{Gleichung 3})$$

Verbindet man Gleichung 3 mit dem Ohm'schen Gesetz wird eine Beschreibung von OFETs möglich. Für den Widerstand R gilt bei Verwendung der spezifischen Leitfähigkeit σ des Kanals:

$$R = \frac{L}{A \sigma} = \frac{L}{W d \sigma} \quad (\text{Gleichung 4})$$

mit L : Kanallänge, A : Kanalquerschnitt, W : Kanalbreite und d : Kanaldicke. Einsetzen in das Ohm'sche Gesetz ergibt für $I = I_D$:

$$I_D = \frac{W}{L} d \sigma V_D \quad (\text{Gleichung 5})$$

Für die spezifische Leitfähigkeit σ eines Materials gilt:

$$\sigma = n_{\text{mittlere}} e \mu \quad (\text{Gleichung 6})$$

Wobei μ die Ladungsträgermobilität (Geschwindigkeit pro elektrischer Feldstärke, aus Diffusionsmodellen) ist. Einsetzen in Gleichung 6 ergibt:

$$\sigma = C \mu \frac{1}{d} \left(V_G - \frac{V_D}{2} \right) \quad (\text{Gleichung 7})$$

Gleichung 7 definiert die Leitfähigkeit des Kanals über die Mobilität der darin befindlichen Ladungsträger. Durch Einsetzen von Gleichung 7 in Gleichung 5 lässt sich für I_D ableiten:

$$I_D = \frac{W}{L} \mu C \left((V_G - V_{th}) V_D - \frac{V_D^2}{2} \right) \quad (\text{Gleichung 8})$$

Gleichung 8 wird zur Beschreibung von OFETs verwendet. Für kleine Spannungen $V_D \ll (V_G - V_{th})$ kann sie vereinfacht werden zu

$$I_D = \frac{W}{2L} \mu C (V_G - V_{th})^2 \quad (\text{Gleichung 9})$$

Gleichung 9 erlaubt eine bequeme Bestimmung der Ladungsträgermobilitäten μ und der Schwellspannung V_{th} aus den Output und Transferkurven (siehe Abbildung 2.2.2).

Die in dieser Arbeit entwickelten Materialien sollten sich besonders für den Einsatz in optoelektronischen Anwendungen eignen. Exemplarisch sei hier die Funktionsweise einer Bulk-Heterojunction (BHJ) Solarzelle erläutert (Abbildung 2.2.3).^[39] Organische Solarzellen benötigen für eine effiziente Trennung der durch Lichtabsorption im photoaktiven Material gebildeten Exzitonen wegen deren im Vergleich zu anorganischen Halbleitern hohen Bindungsenergie eine Donor-Akzeptor-Grenzfläche. Die Photostromkonversionseffizienz (PCE, von engl.: photocurrent conversion efficiency) einer organischen Solarzelle hängt folglich von der Größe dieser Grenzfläche und der mittleren Diffusionslänge der Exzitonen (und Ladungsträger) ab. In BHJ-Zellen wird die Grenzfläche maximiert, indem ein Donor- mit einem Akzeptormaterial gemischt wird und das Gemisch als dünner Film auf eine transparente Elektrode aufgebracht wird.^[40] Beim Trocknen des Lösungsmittels erfolgt eine Phasentrennung zwischen beiden Materialien - es kommt zur Entmischung und es bilden sich zwei sich schwammartig durchdringende Phasen aus Donor- bzw. Akzeptormaterial. Nach Aufbringen einer zweiten Elektrode (Metall) ist die organische Solarzelle funktionsfähig.

Bei Absorption von Licht wird das absorbierende Molekül (in Abbildung 2.2.3 der Donor) in seinen S_1 -Zustand angeregt (sein niedrigster angeregter Singulett-Zustand, Abbildung 2.2.3

unten links). Dieses Singulett-Exziton kann in der Donorphase thermisch von Molekül zu Molekül springen oder rekombinieren. Gelangt es an die Donor-Akzeptor-Grenzfläche, kommt es zum Elektronentransfer vom Donor zum Akzeptor (Abbildung 2.2.3 unten Mitte). Das resultierende Kationen-/Anionen-Paar dissoziiert oder rekombiniert. Freie Ladungsträger diffundieren (Hopping) durch ihre jeweilige Leiterphase und gelangen zur entsprechenden Elektrode – ein Stromfluss resultiert. Die Kenngröße für die Leistungsfähigkeit einer Solarzelle ist deren PCE – sie ist der Quotient aus der gemessenen Leistung der Zelle (in Watt) geteilt durch die gesamte einfallende Leistung des Sonnenlichts (Watt) und wird in Prozent angegeben.^[40b]

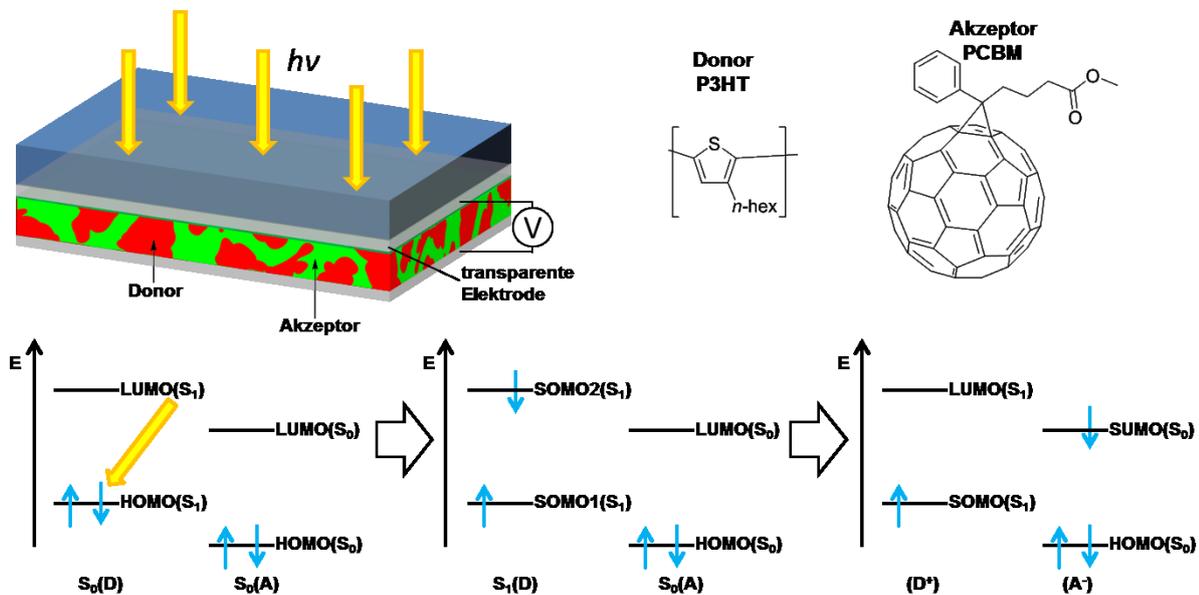


Abbildung 2.2.3: Schematischer Aufbau einer BHJ-Zelle (oben links). Typischer Donor (P3HT) und Akzeptor (PCBM) (oben rechts). Vereinfachter Prozess der Exzitonbildung und -spaltung (unten).

Aus einer hohen Ladungsträgermobilität μ eines Materials in OFETs kann nicht direkt auf eine hohe Leistungsfähigkeit in organischen Solarzellen geschlossen werden. Tatsächlich ist ausreichende (aber nicht extrem hohe) Ladungsträgermobilität für effiziente Solarzellen zwar wichtig – ebenso wichtig ist aber, dass Donor- und Akzeptorphase balancierte Transporteigenschaften aufweisen.^[41] Um effizient Exziton zu erzeugen zu können, sollten die Aktivmaterialien eine hohe Absorption im solaren Spektrum aufweisen. Idealerweise sind sie hierbei komplementär zueinander. Es ist ersichtlich, dass, obwohl es sich bei der Konstruktion einer organischen Solarzelle um ein simples Vorgehen handelt, die PCE einer solchen Zelle von zahlreichen Parametern beeinflusst wird.^[42] Ein wesentlicher und überaus schwer zu kontrollierender Faktor ist die Morphologie der jeweiligen Komponenten alleine und im Zusammenspiel miteinander. Als besonders gute Kombination und Maßstab haben sich Poly(3-

hexyl)thiophen **P3HT** als Elektronendonator und **PCBM** als Elektronenakzeptor etabliert. Aus ihnen gefertigte Solarzellen erreichen in einfachen Architekturen über 2% PCE. ^[43]

Es ist erkennbar, dass diese geringen Effizienzen trotz einiger Vorteile der OPV (äußerst geringer Materialbedarf, Druckbarkeit) nicht für eine ökonomisch sinnvolle Anwendung organischer Photovoltaik ausreichen können. Es wurden daher in der Vergangenheit zahlreiche neue Donor-Materialien entwickelt, die eine Effizienzsteigerung der OPV auf etwa 10% ermöglichten. Es stellte sich heraus, dass Halbleiter mit starker Kristallisationsneigung – also einer für Transistoren besonders gut geeigneten Morphologie^[44] – bei der Phasenseparation zu großen Kristalliten führen und entsprechend die Phasen einerseits zu groß und andererseits die Korngrenzen zu ausgeprägt sind. Daher ließen sich effiziente Solarzellen auf Basis von **TIPSTAP** als Akzeptor trotz dessen elektronischer Ähnlichkeit zu **C₆₀** und besseren Absorptionseigenschaften bisher nicht realisieren.^[45] Es muss sich hierbei um einen morphologischen Effekt handeln und nicht etwa um einen chemischen Effekt der Silylsubstitution, da **TIPSTAP** in Transistoren ausgezeichnete Mobilitäten aufweist.^[28] Die besten Donoren sind daher vermutlich ebenfalls aus rein morphologischen Gründen teilmorphe Polymere mit hoher Absorptivität.^[8a, 37a] In allen leistungsfähigen organischen Solarzellen wurden zu Beginn dieser Arbeit als Akzeptoren Fullerenderivate verwendet. Zwar haben diese eine geringe Absorptivität, jedoch ausgezeichnete und besonders isotrope Akzeptoreigenschaften sowie eine geringe Neigung zur Ausbildung makroskopischer Kristallite mit Korngrenzen und Rissen in den Aktivschichten.

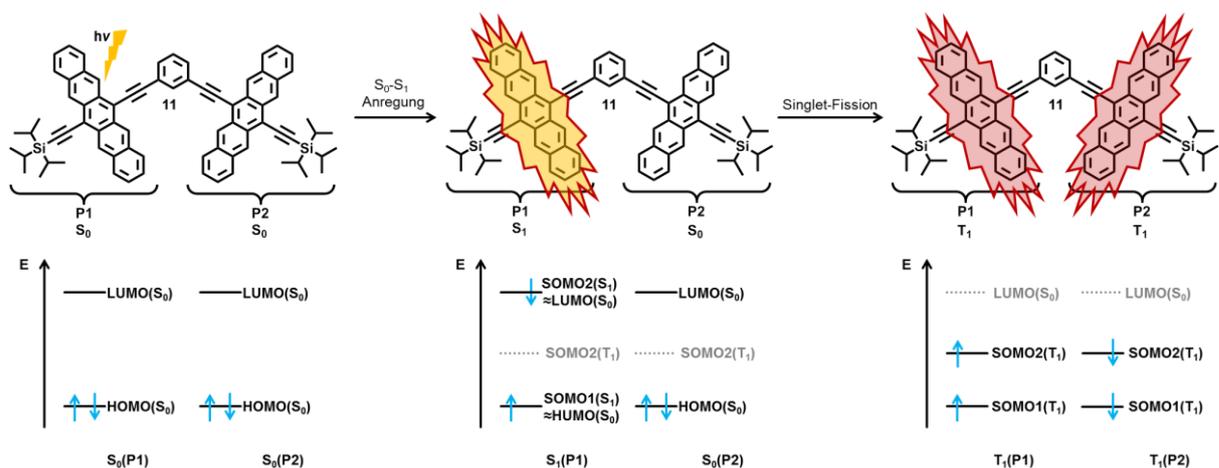


Abbildung 2.2.4: Schematischer SF-Prozess in Bis-pentacen **11**, welches effektive Triplett-Quantenausbeuten von 156% aufweist.^[46] Zunächst wird ein Photon von einer Pentacen (P1) Untereinheit absorbiert (links), welches in seinen ersten angeregten Singulett-Zustand (S_1) angeregt wird (mittig). SF spaltet den S_1 -Zustand in zwei T_1 -Zustände, die jeweils auf benachbarten Chromophoren lokalisiert sind (rechts).

Während der Durchführung dieser Arbeit wurde deutlich, dass in kovalent und konjugiert verknüpften höheren Acenen der Prozess der Singlet-Fission (SF)^[47] in teilweise hoher Effizienz

stattfindet.^[46] Es konnte gezeigt werden, dass neben monomerem **TIPSPen** auch **TIPSTAP** zu intermolekularer Singlet-Fission befähigt ist.^[48] Ein vereinfachtes Schema zur Erklärung intramolekularer SF kann in Abbildung 2.2.4 gefunden werden. Die Nutzung von durch SF erzeugten Triplet-Exzitonen wird bereits seit einigen Jahren als potentielle Möglichkeit diskutiert, die Effizienzen organischer Photovoltaik deutlich zu erhöhen^[47] (derzeit bei maximal 12%^[8b]). Es könnten theoretisch Effizienzen erreicht werden, die mit siliziumbasierter OPV oder Perovskit-PV vergleichbar wären oder diese sogar übertröfen. Hierbei haben die durch SF gebildeten Triplet-Exzitonen zwar typischer Weise geringere Energien als die von bisheriger OPV verwendeten Singulett-Exzitonen, sie können jedoch aufgrund des Spinverbots nicht direkt rekombinieren und haben daher bei den typischen Exzitonen-Dichten in den photovoltaisch aktiven Schichten hohe Lebenszeiten und große mittlere Diffusionslängen.

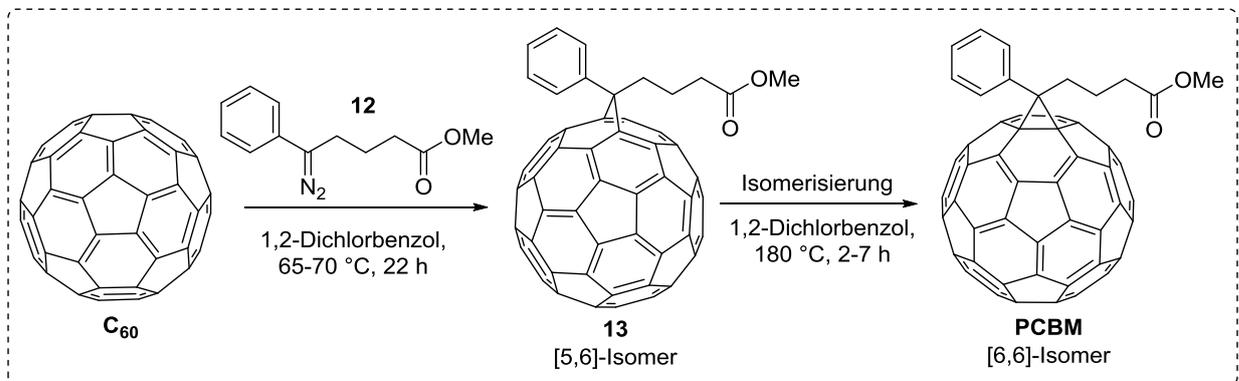
2.3 Buckminsterfulleren und PCBM

C₆₀ wird kommerziell mittels Hochtemperaturverdampfung von Graphit gewonnen.^[49] Der entstandene Ruß enthält die verschiedenen Fullerene, jedoch ist ihre Trennung aufwändig, weshalb reines **C₆₀** schwer erhältlich ist. Wegen der problematischen Prozessierbarkeit (geringe Löslichkeit, Diffusionsprobleme) von unsubstituiertem **C₆₀** werden für optoelektronische Anwendungen für gewöhnlich dessen Derivate eingesetzt. Hier hat sich aufgrund seiner ausgezeichneten Leistungsfähigkeit insbesondere [6,6]-Phenyl-C61-butansäuremethylester **PCBM** zu einem Standardmaterial entwickelt.^[50] Die Synthese von **PCBM** verläuft über eine Cycloaddition eines Carbenoids mit folgender Umlagerung des Primärprodukts. **C₆₀** wird mit der Diazoverbindung **12** umgesetzt und so zur [5,6]-Methoxycarbonylpropyl-Verbindung **13** derivatisiert. Ein Großteil des eingesetzten **C₆₀** wird hierbei nicht umgesetzt und muss chromatographisch rückgewonnen werden. Um zum gewünschten [6,6]-Isomer **PCBM** zu gelangen, muss Verbindung **3** abschließend thermisch isomerisiert werden (Schema 2.3.1).

In der Summe wird **PCBM** durch die aufwändige Gewinnung und Derivatisierung von **C₆₀** zu einem trotz des geringen Materialbedarfs äußerst kostenintensiven Faktor (\$3000 bis über \$6000 für 10 g 99.5%, hochrein (>99.9%) über \$800 für 100 mg)* bei der angestrebten, großflächigen Anwendung der OPV. Da außerdem zu Beginn dieser Arbeit keinerlei Elektronenakzeptoren beschrieben waren, die in organischen Solarzellen auch nur annähernd

* Preise von Sigma-Aldrich. Während des Verlaufs dieser Arbeit gab es keine signifikanten Preisänderungen (2013-2016) – es kann also davon ausgegangen werden, dass **PCBM** auch in näherer Zukunft nicht wesentlich günstiger wird.

gleiche PCEs liefern konnten, stellt sich an dieser Stelle die Frage, welche Eigenschaften C_{60} zu einem derart performanten Elektronenakzeptor für optoelektronische Anwendungen machen.



Schema 2.3.1: Synthese von **PCBM** aus Buckminsterfulleren C_{60} .

Buckminsterfulleren ist eine Hohlkugel aus 60 Kohlenstoffatomen. Bei seiner Entstehung aus Graphit ändert sich durch die Pyramidalisierung der Atome auch deren Hybridisierung. Der s-Anteil wächst, sodass die Kohlenstoffatome im C_{60} -Molekül am besten als $sp^{2.27}$ -Hybrid beschrieben werden.^[51] Es resultiert ein erstaunlich tief liegendes LUMO von etwa -3.70 eV, das C_{60} zu einem ausgezeichneten Akzeptormaterial macht.^[40a, 52] Hierbei gewährleistet die sphärische Gestalt des Moleküls effektiven und isotropen Elektronentransfer. Diese speziellen elektronischen und geometrischen Eigenschaften gilt es auf der Suche nach einem günstigen Substitut zu imitieren. Da die Kugel ausschließlich aus solchen Atomen zusammengesetzt ist, von denen jedes für die symmetrische Gestalt der Grenzorbitale notwendig ist, sind ihre elektronischen und morphologischen Eigenschaften stark aneinander gekoppelt. Eine selektive Veränderung entweder der elektrischen Eigenschaften *oder* der Materialmorphologie ist nicht möglich – ein Eingriff ändert immer beides. Da C_{60} für zahlreiche Anwendungen keine ideale Morphologie und Prozessierbarkeit hat, wird dennoch auf **PCBM** zurückgegriffen. Quantenchemische Rechnungen verdeutlichen hierbei den Verlust an Akzeptorstärke (Abbildung 2.3.1).

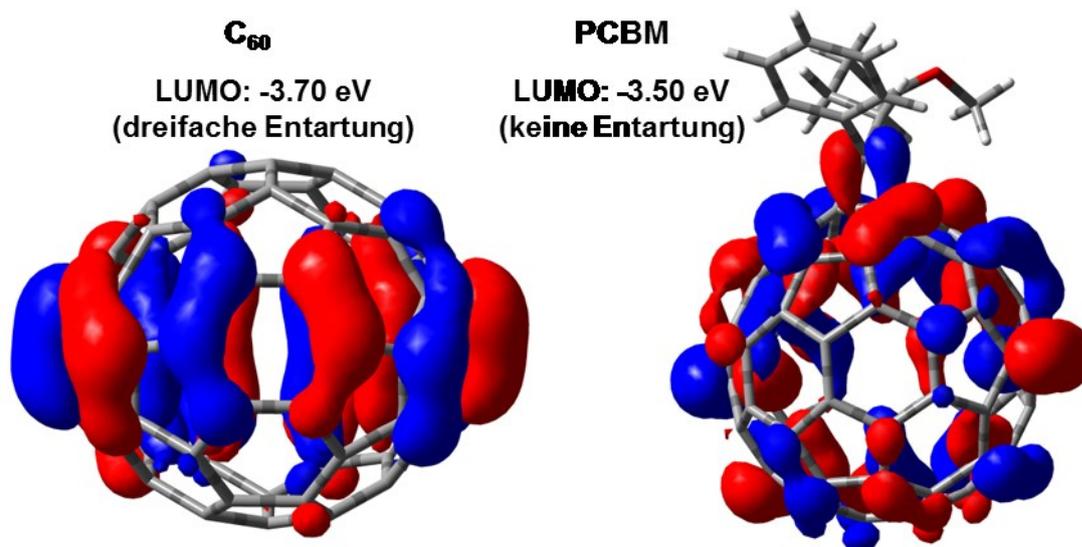


Abbildung 2.3.1: Quantenchemische Rechnungen (DFT-B3LYP-6-311Gdp, siehe Kapitel 8.7) verdeutlichen den Verlust an Akzeptorstärke bei der Derivatisierung von C₆₀ zu PCBM.

Während im Bereich kristalliner Elektronenakzeptoren - wie sie für den Bau von OFETs benötigt werden - einige Materialien (vor allem Ryleneimide) als leistungsfähige Akzeptoren verwendbar sind,^[35] gibt es erst seit kurzem verstärkte Bemühungen, Fullereene für optoelektronische Anwendungen zu ersetzen.^[8b, 8c]

2.4 Alternative Konzepte zur Morphologiekontrolle: das Onsager-Kreuz

Um organische Halbleiter wie **TIPSTAP** oder **TIPSPen** für Anwendungen verfügbar zu machen, in denen amorphe oder zumindest teilamorphe/teilkristalline Substanzen benötigt werden, wird das in Kapitel 3 entwickelte Konzept einer rigiden Geometrisierung dieser Verbindungen genutzt. Eine wesentliche Inspiration zur Entwicklung Methode zur Morphologiekontrolle in dieser Arbeit basiert auf dem Konzept des „Onsager-Kreuzes“. Dieses wiederum lässt sich ableiten von frühen Arbeiten des Nobelpreisträgers Lars Onsager. Onsager erhielt Nobelpreis in Chemie 1968 für „die Entdeckung der nach ihm benannten wechselseitigen Beziehungen, welche grundlegend für die Thermodynamik irreversibler Prozesse sind“ (Onsager’sche Reziprozitätsbeziehungen).^{*} Auch bei den Onsager-Kreuzen handelt es sich um ein thermodynamisches Konzept, dass in seiner Anwendung für die organische Chemie 2001 in einer beeindruckenden konzeptuellen Studie ausgearbeitet wurde.^[53] Zu Beginn dieser Arbeit gab es trotz einer offensichtlichen Anwendbarkeit für die morphologische Kontrolle kristalliner Halbleiter keine konsequente

^{*} http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1968/

Umsetzung dieses Konzepts für die organische Elektronik. In diesem Abschnitt soll, der Argumentation der entsprechenden Publikation folgend,^[53] die theoretische Konzeption des Onsager-Kreuzes in Abgrenzung zu klassischen Methoden der morphologischen Kontrolle rigider, zur Kristallisation neigender Verbindungen, anhand einfacher thermodynamischer Betrachtungen erläutert werden.

Bei der konzeptuellen Ausarbeitung des Onsager-Motivs stand zu Beginn die Frage, wie die Löslichkeit rigider stab- bzw. zylinderförmiger Moleküle am besten zu erhöhen sei. Dies wurde anhand von Oligophenylethynyl-Verbindungen (Abbildung 2.4.1) untersucht.

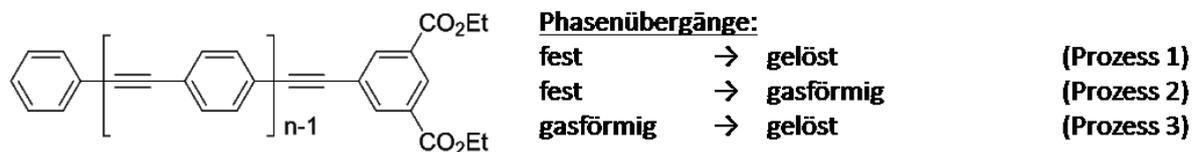


Abbildung 2.4.1: Strukturmotiv zur Untersuchung des thermodynamischen Verhaltens von molekularen Onsager-Kreuzen. Hierzu relevante Phasenübergänge.

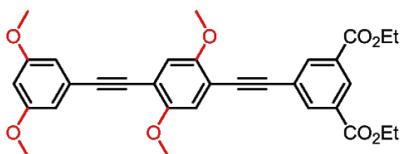
Der Phasenübergang der festen in die gelöste Phase eines molekularen Feststoffs (Prozess 1) lässt sich gedanklich auch durch die beiden Prozesse 2 und 3 beschreiben - zuerst erfolgte Übergang des Feststoffes in die Gasphase (Sublimation ins Vakuum), anschließend die Solvatisierung isolierter Moleküle (Gas zu Lösung). Für die Freie Energie der Solvatisierung gilt nach Gibbs:

$$\Delta_1 G^\circ(T) = \Delta_3 G^\circ(T) - \Delta_2 G^\circ(T) \quad (\text{Gleichung 10})$$

$$\Delta_1 G^\circ(T) = \Delta_1 H^\circ(T) - T \Delta_1 S^\circ(T) \quad (\text{Gleichung 11})$$

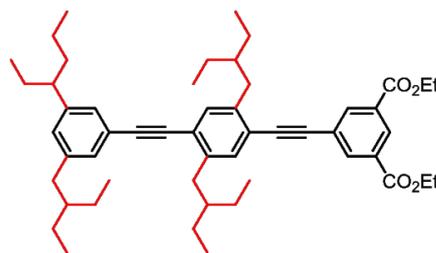
Wobei Gleichung 10 die Solvatisierungsenergie als die Energiedifferenz beim Übergang von der Gasphase zur Flüssigphase beschreibt und Gleichung 11 der thermodynamischen Beschreibung der Solvataion des Feststoffes entspricht. Beide Beschreibungen sind komplementär und sie weisen auf zwei generelle Methoden zur Erhöhung der Löslichkeit (insbesondere **Methode B** auch: Verringerung der Kristallisationsneigung) eines Feststoffes hin. Die klassische Methode, die Löslichkeit rigider Systeme zu erhöhen bedient sich der **Methode A** – der Stabilisierung der gelösten Phase (Abbildung 2.4.2).

Methode A: Stabilisierung der gelösten Phase: $\Delta_1 G^\circ(T) = \Delta_3 G^\circ(T) - \Delta_2 G^\circ(T)$ (Gl. 10)



Enthalpisch: Interaktion mit Solvens

$$\Delta_1 G^\circ(T) = \Delta_1 H^\circ(T) - T \Delta_1 S^\circ(T) \quad (\text{Gl. 11})$$



Entropisch: Freiheitsgrade

$$\Delta_1 G^\circ(T) = \Delta_1 H^\circ(T) - T \Delta_1 S^\circ(T)$$

Abbildung 2.4.2: Methode A: Enthalpische oder entropische Stabilisierung der gelösten Phase.

Diese kann entweder hauptsächlich enthalpisch geschehen (links) oder entropisch (rechts). Eine enthalpische Stabilisierung, aus Gleichung 10 abzuleiten, erhöht die polaren Wechselwirkungen der starren Verbindung mit dem Lösungsmittel. Typische Umsetzungen dieses Konzepts sind die Anbringung von Ethern (wie gezeigt), Halogenatomen oder anderen polaren oder gar ionischen Resten. Nach der Gibbs'schen Beziehung lässt sich die gelöste Phase auch entropisch stabilisieren – hierzu muss die Anzahl molekularer Freiheitsgrade erhöht werden. Diese sind im Festkörper zum Großteil eingefroren und erhöhen die Entropie daher erst bei Solvation des Moleküls (Ableitbar aus Gleichung 11). Eine prototypische Realisierung dieser Möglichkeit ist die Anbringung verzweigter Alkylketten an das starre Rückgrat des Moleküls. Beide Ansätze lassen sich auch kombinieren, wie z.B. durch Anbringung langer Ketten mit vielen Etherfunktionen.^[54]

Methode B: Destabilisierung der Festphase:

$$\Delta_1 G^\circ(T) = \Delta_3 G^\circ(T) - \Delta_2 G^\circ(T) \quad (\text{Gl. 10})$$

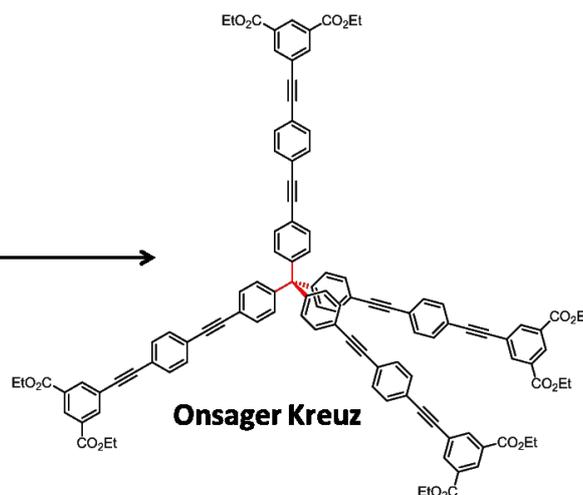
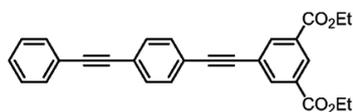


Abbildung 2.4.3: Methode B: Destabilisierung der Festphase.

Fundamental unterscheidet sich eine Erhöhung der Löslichkeit bei gleichzeitiger Verminderung der Kristallinität durch Wirken auf den Energieterm des Übergangs von der Fest- zur Gasphase (Abbildung 2.4.3). Eine thermodynamische Destabilisierung der Festphase führt in der Konsequenz (Gleichung 10) zu einer Bevorzugung der gelösten Phase. Diesem Prinzip folgen Onsager-Kreuze, die zur Löslichkeitserhöhung rein mechanisch definiert werden als „harte, nicht-konvexe Körper, die sich durch rigide Verbindung langer Stäbe“ bilden.^[53]

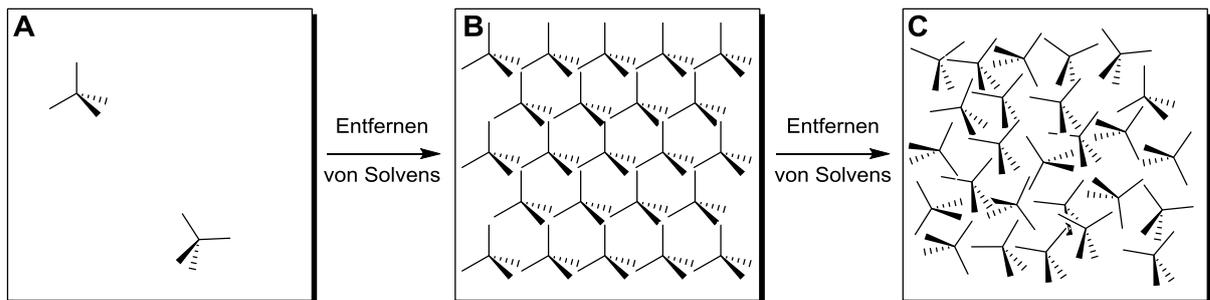


Abbildung 2.4.4: Schrittweiser Phasenübergang von gelöst zu fest eines Onsager-Kreuzes (inverser **Prozess 1**). Nach Aujard *et al.*^[53]

Der Phasenübergang von flüssig zu fest eines Onsager-Kreuzes ist schematisch in Abbildung 2.4.4 gezeigt. In einer verdünnten Lösung sind keine Interaktionen zwischen den einzelnen Kreuzen möglich. Wird sukzessiv Lösungsmittel entfernt und steigt somit die Konzentration, kommt es bei einer definierten, kritischen Konzentration zu einem geordneten Netzwerk der Kreuze – welches jedoch von amorphem, flüssigen Lösungsmittel umgeben ist. Eine weitere Entfernung des Lösungsmittels resultiert im Kollabieren der Ordnung und führt zu einem amorphen Feststoff geringer Bildungsenthalpie und hoher (lösungsähnlicher) Unordnung. Die Morphologie des Feststoffes wurde im Rahmen der *para*-Phenylethynyl-Oligomer-Tetraeder in Abhängigkeit ihrer Armlänge untersucht. Ein Zusammenbruch der kristallinen Ordnung konnte ab einer Länge von vier Phenylethynyl-Einheiten beobachtet werden. Diese Beobachtung ermöglicht auch die Deutung der Kristallisationstendenz der am Ende von Kapitel 4.1 dargestellten tetraedrischen Pyridin-Liganden.

Eine Nutzung des Onsager-Kreuz-Motivs zur Synthese neuer Materialien für Anwendungen in der organischen Elektronik bei denen (teil)amorphe Verbindungen zu verwenden sind, bietet sich an. Es könnte auf große, solubilisierende Reste verzichtet werden. Mit dem Onsager-Kreuz wäre eine Entkopplung der elektronischen von den morphologischen Eigenschaften möglich.

In der Literatur gab es zu Beginn dieser Arbeit nur zwei Beispiele tetraedrisch angeordneter Elektronenakzeptoren, die einem Onsager-Kreuz zumindest nahekommen. Bei diesen Verbindungen handelte es sich um über eine Imin-Funktionalität an Tetraphenylmethan

ankondensierte Rylenimide.^[55] Während verbesserte filmbildende Eigenschaften beobachtet werden konnten, blieben die PCEs in auf ihnen basierenden Solarzellen unter 0.2% und damit verschwindend gering.^[56] Bei einer genaueren Betrachtung der Strukturen wird ersichtlich, dass einerseits das Starrheits-Kriterium durch die überaus langen, an der zweiten Imin-Funktion angebrachten Alkylreste nicht erfüllt wird. Die Autoren bezeichneten ihre Verbindung daher auch nicht als Onsager-Kreuz (leiteten ihr Strukturkonzept jedoch vermutlich auch nicht von ihm ab). Diese langen Reste sollten zudem den π -Überlapp benachbarter Rylene nach rein geometrischen Überlegungen erschweren (eine vergleichbare Argumentation wird in Kapitel 4.2 für Verbindung **56** geführt). Es besteht zudem keinerlei Konjugation der Rylenimide mit den Phenyl-Einheiten des Zentrums, da sich in den Grenzorbitalen dieser Stoffklasse auf dem Imid-Stickstoff eine Knotenebene befindet^[57] und daher Substitutionen an dieser Position keinerlei konjugative Effekte haben – sie sind elektronisch gesehen wertlos, und negieren damit einen der wesentlichen Vorteile, die die Nutzung eines Onsager-Motivs hätte.

Eine geeignete Übertragung des Onsager-Kreuz Prinzips auf organische Halbleiter ist ein Hauptziel dieser Arbeit. Eine genaue Untersuchung der hierzu notwendigen Bedingungen zieht sich durch die folgenden Kapitel und wird abschließend einer kritischen Evaluation unterzogen.

3 Zielsetzung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Etablierung eines neuen Konzepts zur Steuerung der Morphologie molekularer, organischer Halbleiter. Es soll eine Klasse rigider, mehrkerniger Azaacen-Derivate geschaffen werden, bei der die Materialmorphologie ausschließlich durch die räumliche Anordnung der Acenkörpers gesteuert wird. Dieses Ziel soll ohne die Substitution der kristallinen Stammverbindung mit morphologiedominierenden, elektronisch inaktiven Resten auskommen und dabei eine nahezu vollkommene Entkopplung der elektronischen und morphologischen Eigenschaften des Halbleiters ermöglichen. Da es in zahlreichen organisch-elektronischen Anwendungen an morphologisch geeigneten Elektronenakzeptoren fehlt, wurde sich an der Akzeptorstärke des für viele Anwendungen relevanten C_{60} orientiert (Abbildung 3.1) und das dem Buckminsterfulleren in dieser Hinsicht sehr ähnliche TIPSTAP als Ausgangsmaterial für die zu schaffenden Verbindungen gewählt.

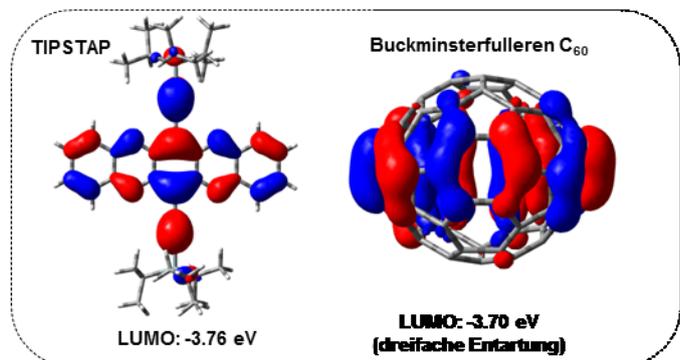


Abbildung 3.1: Gestalt und energetische Lage (B3LYP-6311Gdp) der Grenzorbitale von TIPSTAP und C_{60} .

In Abgrenzung zu typischerweise linearen Oligomeren und zur Betonung ihrer geometrischen Starrheit, werden diese atomar wohldefinierten Moleküle in dieser Arbeit als "Konstrukte" bezeichnet (Abbildung 3.2)

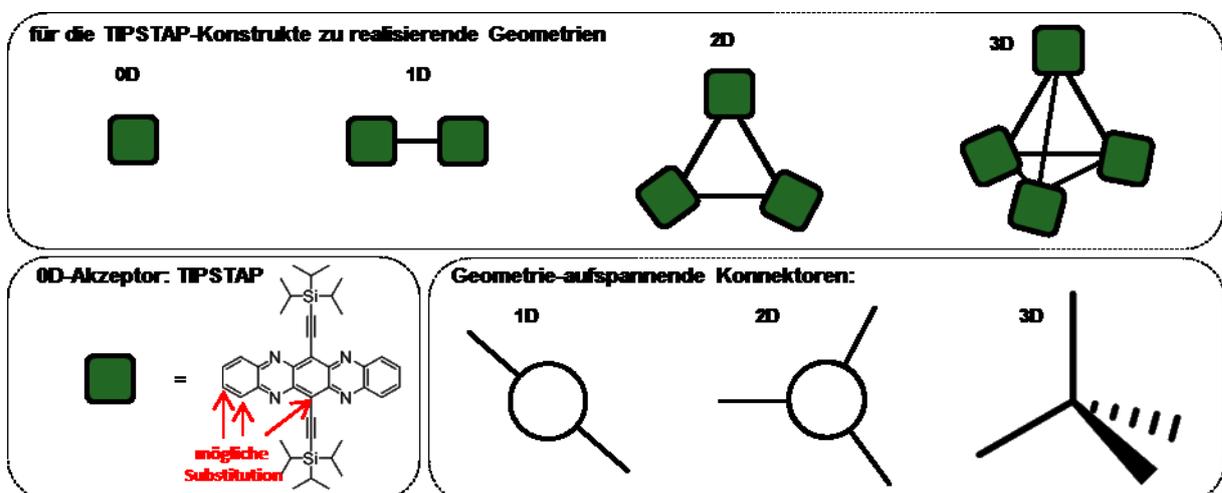


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau ein- bis dreidimensionaler TIPSTAP-Konstrukte.

Eine Justierung der Materialmorphologie soll in dieser Arbeit ausschließlich durch die Anordnung einzelner **TIPSTAP**-Einheiten in raumgreifenden, starren Konstrukten durch Positionierung an den Ecken simpler, geometrischer Konnektoren realisiert werden (Abbildung 3.2). So soll trotz der erwarteten (Teil)Amorphizität der resultierenden Verbindungen eine deutliche elektronische Wechselwirkung im Festkörper erhalten werden, sodass auch bei Zusammenbruch der kristallinen Fernordnung signifikante Elektronenmobilitäten erreichbar sein müssten. Die Konstrukte sollen unter Verwendung einer minimalen Anzahl zusätzlicher, unkonjugierter Atome und somit ohne elektronisch inaktives Volumen des molekularen Halbleiters auskommen. Es sollen eindimensionale (lineare), zweidimensionale (planare) und dreidimensionale (tetraedrische), rigide Konstrukte aus **TIPSTAP** aufgebaut und untersucht werden. In dieser Betrachtungsweise ist das hochkristalline **TIPSTAP** selbst das einfachste, „nulldimensionale“* Tetraazapentacenkonstrukt (Abbildung 3.2). Die Anordnung von Tetraazapentaceneinheiten in solchen Geometrien sollte zu einer verschieden ausgeprägten, thermodynamischen Destabilisierung der festen Phase führen und eine „stabile“ teilamorphe bzw. teilkristalline Phase zur Folge haben. Ein besonderes Augenmerk liegt hierbei auf dem Motiv des „Onsager-Kreuzes“, eines rigiden, expandierten Tetraeders,^[53] dessen Realisierung zu besonders gut filmbildenden, hochgradig löslichen **TIPSTAP**-Derivaten mit vollständig isotropen Ladungstransport führen sollte.

Bei der Modifikation eines kristallinen, organischen Halbleiters zu seiner morphologischen Kontrolle ist zu beachten, dass eine amorphe Phase zwar relativ einfach durch Einführung von sterisch anspruchsvollen Resten erzeugt werden kann, hierbei jedoch üblicher Weise auch der Überlapp der π -Systeme benachbarter Moleküle in einer Art erschwert wird, die effektiven Ladungstransport verhindert, wie z.B. bei der in Abbildung 3.3 gezeigten Verbindung **14**^[45b] Durch entropische (deutlich mehr Freiheitsgrade, wie beim hypothetischen **15**, oder enthalpische (deutlich stärkere polare Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel, wie beim hypothetischen **16**) Stabilisierung der gelösten Phase eines Materials ließen sich ab einer gewissen Kettenlänge ebenfalls (meta)stabile amorphe Phasen induzieren (für eine ausführliche thermodynamische Betrachtung siehe hierzu Abschnitt 2.4) – jedoch ist hierfür typischer Weise die Anbringung großer, elektronisch inaktiver Reste (verzweigte Alkylketten oder Ether) notwendig.

* Die Betrachtung von **TIPSTAP**, eines eigentlich planaren und somit zweidimensionalen Systems (selbst dies vereinfacht unter Nichtbetrachtung der Silylreste) als nulldimensionalen Punkt ist zwar eine grobe Vereinfachung, jedoch zur Definition der verschiedenen Dimensionalitäten der Konstrukte dienlich und wird in Kapitel 4.5 konzeptuell validiert.

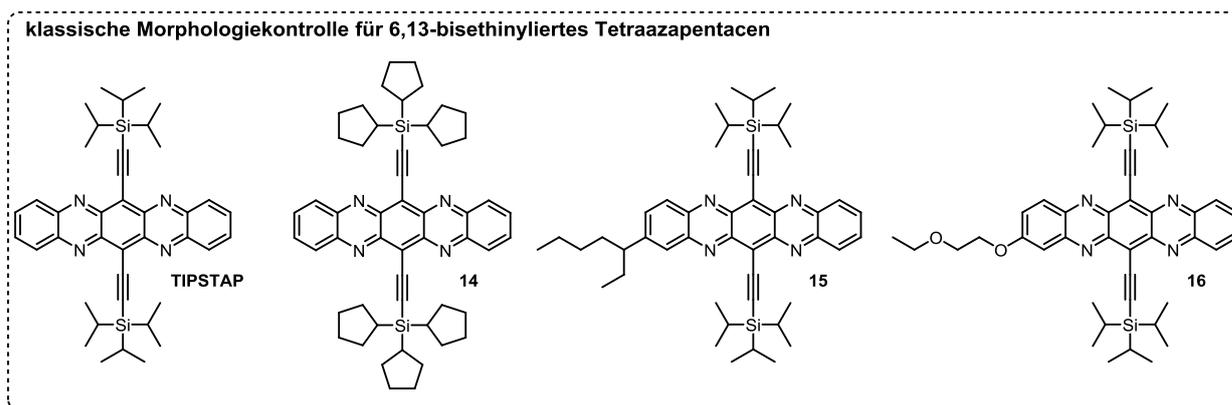


Abbildung 3.3: TIPSTAP und einige seiner monomeren Derivate, die sich verschiedener Methoden der Morphologiekontrolle bedienen.

Für die Etablierung fundamentaler Struktur-Wirkungs Prinzipien, sowie für zahlreiche organisch elektronische Anwendungen, die (teil)amorphe Materialien benötigen (OPV,^[4] OLEDs,^[3] Photodioden^[5] und andere Sensoren, integrierte Schaltungen^[58]) wäre ein Plattform-Elektronenakzeptor, der in seiner Morphologie steuerbar, in seiner Elektronik und „chemischen Identität“ (keine zusätzlichen funktionellen Gruppen und chemische Elemente) jedoch unverändert bleibt, von Interesse. Im Hinblick auf optoelektronische Anwendungen sollte die zu entwickelnde Materialklasse zudem eine hohe Absorptivität sowie Photostabilität aufweisen. Heute werden in Bereichen der organischen Elektronik, in denen isotroper Ladungstransport wichtig und eine ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung großer Kristallite unerwünscht ist, beinahe ausschließlich Buckminsterfulleren C_{60} bzw. seine Derivate als Elektronenakzeptoren verwendet. Die besonderen Eigenschaften des Fulleren begründen sich in der ungewöhnlichen Hybridisierung der Kohlenstoffatome, was jedoch neben ausgezeichneten Akzeptoreigenschaften auch zu einer besonders starken Kopplung der morphologischen an die elektronischen Eigenschaften führt. Eine unabhängige, selektive Veränderung entweder der elektronischen Eigenschaften *oder* der Materialmorphologie ist mit Fullerenen nicht möglich – eine Derivatisierung beeinflusst stets beides (eine ausführliche Begründung dieser Tatsache kann in Abschnitt 2.3 gefunden werden).

In dieser Arbeit wird demonstriert, dass **TIPSTAP**, ein in OFETs überaus potenter, kristalliner n-Kanalhalbleiter,^[10] die oben definierten Anforderungen als Stammverbindung einer morphologisch diversen Klasse an Elektronenakzeptoren wie kaum ein anderes Material zu erfüllen vermag. **TIPSTAP** ist nicht nur elektronisch als fullerenähnlicher Akzeptor geeignet (Abbildung 3.1), es ist außerdem synthetisch gut zugänglich (siehe hierzu Abschnitt 2.1). Da **TIPSTAP** seine starken Akzeptoreigenschaften von den elektronegativen Azasubstituenten im Pentacensystem verliehen werden, ist durch Anbringen zusätzlicher Substituenten am Acenkern

zwar eine Feinjustierung, jedoch wegen Beibehaltung oder sogar Erweiterung des elektronendefizitären π -Systems kein Zusammenbrechen der Akzeptoreigenschaften des Tetraazapentacen-Systems zu erwarten (in Kapitel 4.3 für Ethinylsubstitution gezeigt). Es bietet sich somit ein idealer Angriffspunkt zur Steuerung der Materialmorphologie und somit zur nahezu vollständigen Entkopplung der molekularen elektronischen Eigenschaften von der makroskopischen Morphologie.

Die folgende Arbeit beschäftigt sich zunächst mit generellen Überlegungen und synthetischen Untersuchungen zur möglichen molekularen Struktur solcher Makromoleküle mit dem Ziel, geeignete Zielstrukturen exakt definieren zu können. Anschließend geht es um die Entwicklung der zur Darstellung der Tetraazapentacen-Konstrukte notwendigen Edukte und Synthesen, abschließend um die Synthese der Konstrukte selbst und deren materialchemische Charakterisierungen.

4 Ergebnisse und Diskussion

Zur Festlegung der genauen Zielstrukturen der Tetraazapentacen-Konstrukte ist es sinnvoll, eine Klasse geeigneter Konnektoren für die rigide, räumliche Anordnung der **TIPSTAP**-Einheiten in den in Kapitel 3 definierten Geometrien zu finden (Abbildung 3.2). Zu Beginn des Kapitels 4.1 werden zunächst anhand einiger genereller Überlegungen geeignete ein- und zweidimensionale Konnektoren identifiziert. Die Herausforderung dieses Unterkapitels liegt in der Synthese und Evaluierung möglicher tetraedrischer Zentren, die später zu **TIPSTAP**-Onsager-Kreuzen derivatisiert werden sollen. Hierzu werden schwerpunktmäßig Tetraethynylsilane und Tetraphenylsilane auf ihre Zugänglichkeit und Funktionalisierbarkeit hin untersucht.

Nach der Etablierung der Konnektoren ist die Identifikation einer geeigneten Anbindungsstelle an das Grundgerüst des Azaacens notwendig, um die exakte molekulare Struktur der Ziel-Konstrukte festlegen zu können. Da zu Beginn dieser Arbeit eine katalytische Postfunktionalisierung von **TIPSTAP** aus verschiedenen Gründen nicht möglich war, wurde zunächst auf das isostrukturelle **TIPSPen** zurückgegriffen, dessen Substitutionschemie bereits ausreichend gut entwickelt war. In Kapitel 4.2 wird die Synthese zweier Pentacen-basierter Onsager-Kreuze vorgestellt. Deren materialchemische Charakterisierung und anschließende Anwendung in OFETs (im Rahmen einer Kooperation mit Stefanie Schmid, M.Sc.) gibt Informationen über ihre elektronischen Wechselwirkungen im Festkörper und wurde zur Ableitung eines geeigneten Substitutionsmusters für **TIPSTAP** verwendet.

Der Entwicklung der Postfunktionalisierung von **TIPSTAP** nach diesem Muster widmet sich der dritte Teil dieser Arbeit. In Kapitel 4.3 wird mit der Erstsynthese und Aufskalierung der optimierten Darstellung von monobromiertem **TIPSTAP** und dessen reduzierter Dihydro-Spezies eine Schnittstelle für Palladium(0)-katalysierte Postfunktionalisierungen geschaffen. Zur Etablierung einer geeigneten Methodik wurden verschiedene „nulldimensionale“, also monomere, **TIPSTAP**-Derivate dargestellt und morphologisch sowie elektrochemisch charakterisiert.

Schließlich werden in Kapitel 4.4 die exakten Zielstrukturen für lineare, planare und dreidimensionale **TIPSTAP**-Konstrukte definiert und die zuvor entwickelten Protokolle und Methoden aus den Kapiteln 4.2 und 4.3 für deren Synthese zusammengeführt. Die Strukturen wurden grundlegend charakterisiert und in Lösung mittels optischer Spektroskopie, Cyclovoltammetrie und im Festkörper (Film) optisch und mittels Röntgen- und UV-

Photoelektronenspektroskopie (Kooperation mit Silke Koser,^[33a] M.Sc. sowie mit Dr. Erik Mankel und Florian Ulrich, M.Sc. von der innovationLab GmbH (iL)) in ihrer elektronischen Struktur untersucht. Mit Röntgenbeugungsexperimenten an den Filmen und pulverisierten Proben (GIWAX und Pulverdiffraktometrie in Kooperation mit Dr. Tomasz Marszalek, MPI Mainz/iL) wurde die Materialmorphologie untersucht. Zur Deutung der elektronischen und morphologischen Eigenschaften wurden quantenchemische Simulationsrechnungen herangezogen. Abschließend wurden die elektrischen Eigenschaften der **TIPSTAP**-Konstrukte in n-Kanal OFETs (Kooperation mit Silke Koser, M.Sc.) untersucht.

4.1 Synthese der Konnektoren

Die chemische, elektronische und räumliche Struktur der die einzelnen Azaacen-Untereinheiten verbindenden Konnektoren ist ausschlaggebend für deren elektronische Wechselwirkungen untereinander (Symmetrie- und konjugative Effekte) und Materialmorphologie (Starrheit, Geometrie). Es galt daher zunächst eine Stoffklasse zu finden, mit der sich einerseits eine geometrische Vielfalt realisieren lässt, die aber andererseits auch in hohen Ausbeuten und dabei äußerst selektiv funktionalisierbar sein sollte. Eine konjugative Kopplung benachbarter Acene sollte zumindest für ein- und zweidimensionale Konstrukte möglich sein und sich positiv auf den Ladungstransport und die optischen Eigenschaften auswirken.

Starrheit und Funktionalisierbarkeit werden für diese Zwecke am besten von ungesättigten Kohlenwasserstoffen vereint. Ebenfalls starre, polycyclische Alkane (Propellane, Polyhedrane) sind aufgrund ihrer schwierigen Substitutionschemie und fehlenden Konjugation ungeeignet. Während die Verwendung von Alkenen Isomerieprobleme erwarten lässt, verspricht die Nutzung von Aromaten und Alkinen eine ideale Kombination aus Derivatisierbarkeit, Starrheit und Konjugation. Besonders attraktiv erscheint die Nutzung von Phenylringen zur Festlegung der makromolekularen Geometrie (1D-, 2D-Systeme) und die Anbindung der Acenreste durch Alkinbrücken, die den sterischen Druck des Systems minimieren, gleichzeitig aber auch die konjugative Wechselwirkung der verbundenen aromatischen Systeme durch eine sterisch ermöglichte Planarisierung maximieren (vgl. Tolan im Vergleich zu Biphenyl). Eine Zusammenfassung dieser Überlegungen findet sich in Abbildung 4.1.1.

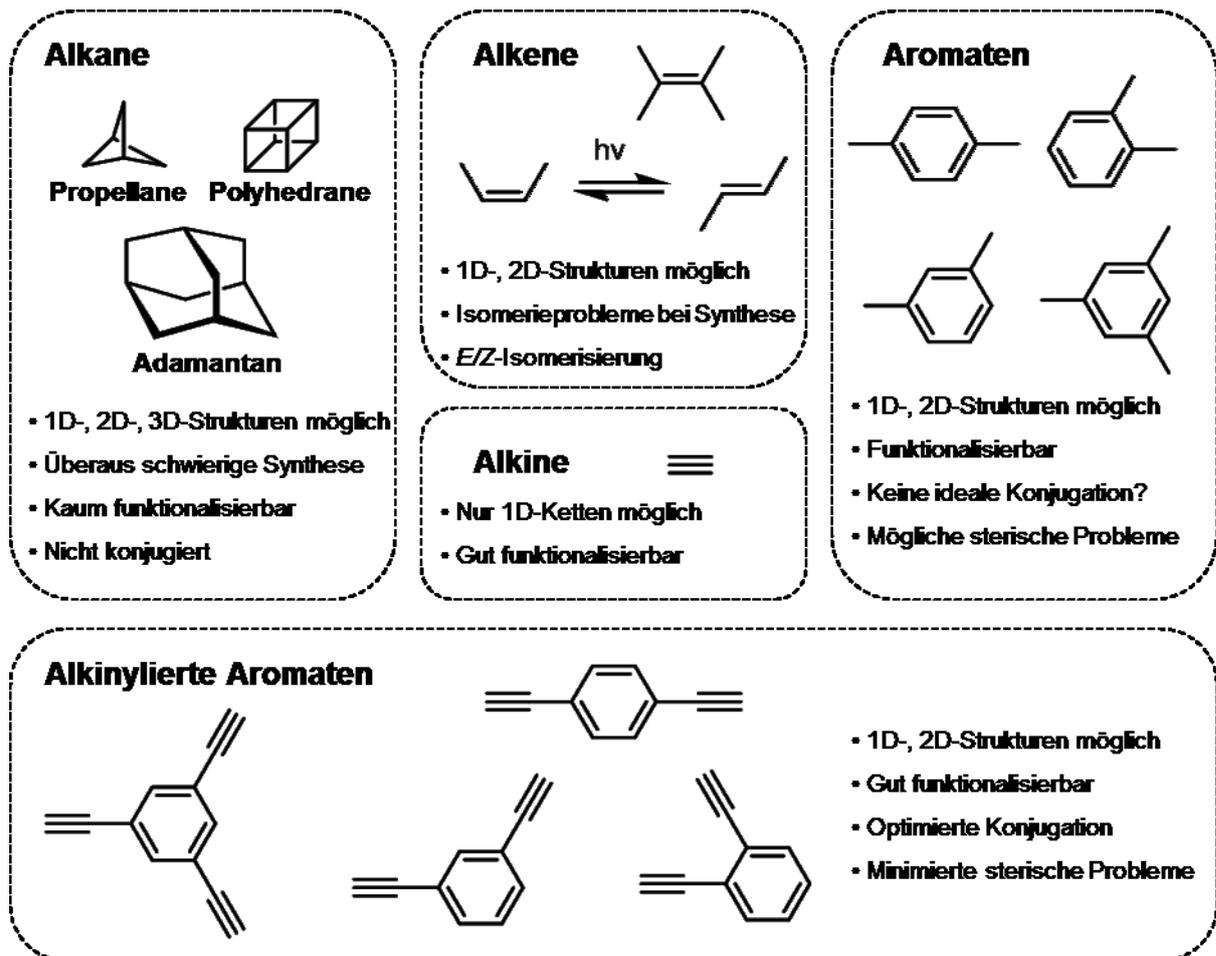


Abbildung 4.1.1: Identifizierung geeigneter Konnektoren zur Erzeugung von ein- und zweidimensionalen Konstrukten.

Schwieriger gestaltet sich die Wahl eines geeigneten tetraedrischen 3D-Konnektors, der Starrheit, Derivatisierbarkeit und idealerweise auch Konjugation ermöglicht (siehe Kapitel 2.4 für eine genauere Herleitung des Onsager-Kreuz Motivs). Zur synthetischen Vereinfachung des Systems bietet es sich an, zunächst komplizierte, polycyclische Moleküle mit tetraedrischer Symmetrie (wie z.B. Adamantan) zu vernachlässigen. Diese sind meist überaus schwer zu funktionalisieren und bestehen zudem aus zahlreichen konjugativ inaktiven sp^3 -Atomen. Es erscheint sinnvoll, dem Konstrukt die tetraedrische Geometrie ausschließlich durch die Verwendung eines einzigen, zentralen sp^3 -Atoms aufzuzwingen. Prinzipiell eignen sich hierzu alle Gruppe(IV)-Elemente (C, Si, Ge, Sn, Pb). Synthetisch besonders einfach sind Derivate von Silan (SiH_4), German (GeH_4) und Stannan (SnH_4) zu erhalten, während vierfach symmetrisch substituierte Methane (CH_4)^[59] oder Plumbane (PbH_4)^[60] typischerweise nur auf Umwegen zu erreichen sind. Zudem disqualifizieren sich letztere aufgrund der Instabilität ihrer Oxidationsstufe IV und, ebenso wie die gut darstellbaren Stannane, generell hohen Giftigkeit. Es verbleiben Silan- und German-Derivate. Da sich Silizium und Germanium in organischen Verbindungen nahezu identisch verhalten, die Siliziumderivate jedoch günstiger und außerdem

quantenchemischen Simulationen besser zugänglich sind (keine f-Schale und weniger Elektronen), wurde sich zunächst auf die Untersuchung von tetraedrischen Silanen beschränkt. Silizium kommt des Weiteren bereits in **TIPSTAP** vor – die oben (Kapitel 3) definierte „chemische Identität“ ändert sich also ebenfalls nicht, da keine zusätzlichen Atomsorten oder funktionellen Gruppen eingeführt werden müssen.

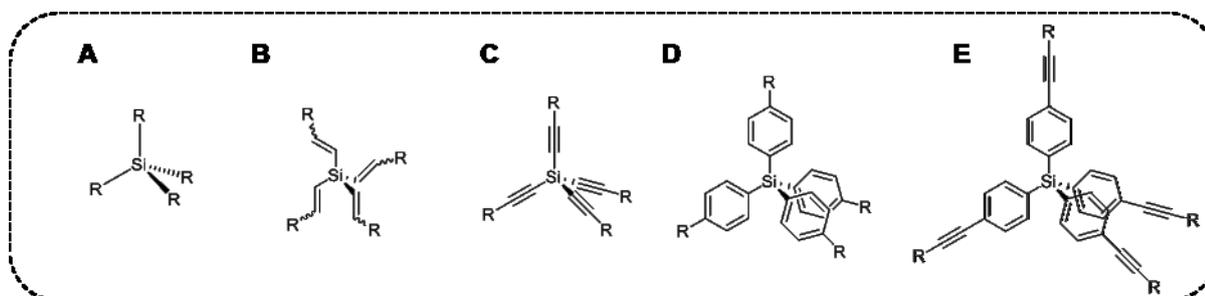


Abbildung 4.1.2: Auswahl an möglichen tetraedrischen Silanen. Direkte Substitution am tetraedrischen Siliziumatom (A), Tetravinylsilan (B), Tetraethynylsilan (C), Tetraphenylsilan (D) und Tetrakis(4-ethinyl)phenylsilan (E).

Von den in Abbildung 4.1.2 gezeigten Tetraedern disqualifiziert sich Tetravinylsilan aufgrund seiner unselektiven Derivatisierbarkeit (Heck-Kupplungen) und möglicher *E/Z*-Isomerie (thermische oder photochemisch) bereits aus synthetischen Gründen. Direkt mit **TIPSTAP** tetraedrisch substituiertes Silan erscheint zunächst attraktiv (Abbildung 4.1.3), zumal nur ein einziges zusätzliches Siliziumatom benötigt wird und vier Wasserstoffatome ersetzt werden. Geometrieoptimierungen (siehe Kapitel 8.7) lassen die

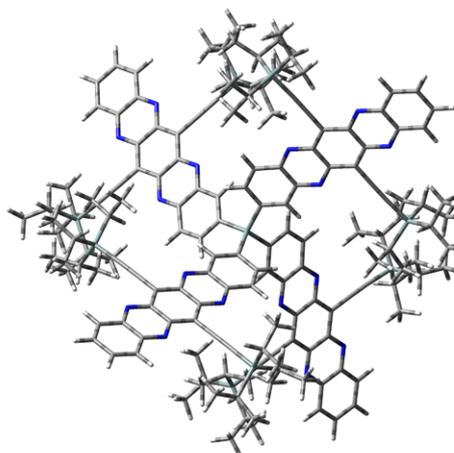


Abbildung 4.1.3: Hypothetisches, tetraedrisches **17**.

Sterik des Systems als im Rahmen des synthetisch realisierbaren erscheinen, elektronische Grundzustandsrechnungen lassen attraktive elektronische Eigenschaften erwarten (LUMO: -3.86 eV, B3LYP 6-311Gdp) und das Molekül erfüllt zudem das an Onsager-Kreuzen gestellte Starrheits-Kriterium. Es wäre jedoch synthetisch wegen der Labilität von **TIPSTAP** gegenüber starken Nukleophilen (siehe hierzu Kapitel 4.3) nicht durch nukleophile Substitution von Siliziumtetrachlorid zugänglich. Ein direkter Aufbau der Azaaceneinheiten am Silan ist aufgrund der mehrstufigen Synthesesequenz und aggressiven Bedingungen ebenfalls unrealistisch. Zudem sind die Azaaceneinheiten am Tetraeder bereits vergleichsweise dicht gepackt, und ein signifikanter Überlapp mit π -Systemen benachbarter Moleküle im Festkörper wäre daher fraglich (vgl. Verbindung **56**, Kapitel 4.2). **17** ist daher kein attraktives 3D-Konstrukt und eine Anordnung

der **TIPSTAP**-Einheiten in größerer Entfernung zum zentralen sp^3 -Atom erscheint zielführender. Aufgrund der oben dargelegten, angenommenen Erhöhung konjugativer Effekte ist eine Alkin-Verbrückung sinnvoll, da die Alkine von Tetraethynylsilan bzw. Phenylethynylreste von Tetrakis(4-ethynyl)phenylsilan zum konjugierten System des Azaacens beitragen würden. Im Folgenden wird die Synthese des zu Beginn dieser Arbeit kaum zugänglichen und uncharakterisierten Tetraethynylsilans und des zuvor noch unbekanntes Tetrakis(4-ethynylphenyl)silans und -germans sowie die Funktionalisierbarkeit dieser einfachsten, stabilen Alkine tetraedrischer Symmetrie untersucht.

4.1.1 Tetraethynylsilane und ihre Funktionalisierung

Die einfache, beinahe prototypische Struktur von Tetraethynylsilan **19** (Abbildung 4.1.4) lässt eine historisch gesehen frühe Erstsynthese vermuten. Eine retrosynthetische Analyse legt die direkte Darstellung von **19** aus Siliziumtetrachlorid und einem Acetylid nahe – eine Strategie, die auch zur erfolgreichen, wenn auch äußerst ineffizienten Erstsynthese verfolgt wurde. Tatsächlich widmeten sich in den 1960er und 1970er Jahren mehrere Arbeiten der Synthese von Tetraethynylsilan **19**.^[61] Die Verbindung wurde somit 28 Jahre vor ihrem leichteren Homolog Tetraethynylmethan **18**^[62] - der einzig bekannten peralkinylierten aliphatischen Verbindung - in der Literatur beschrieben.

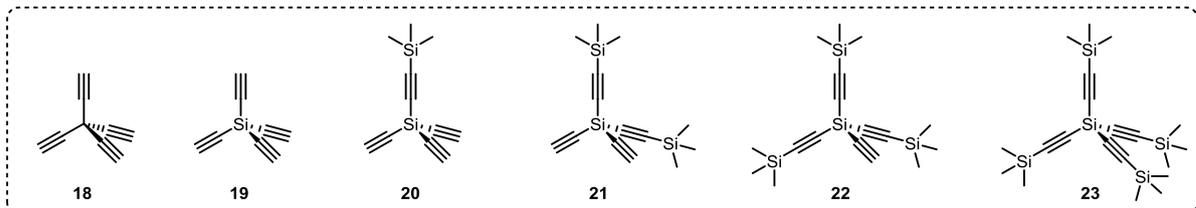


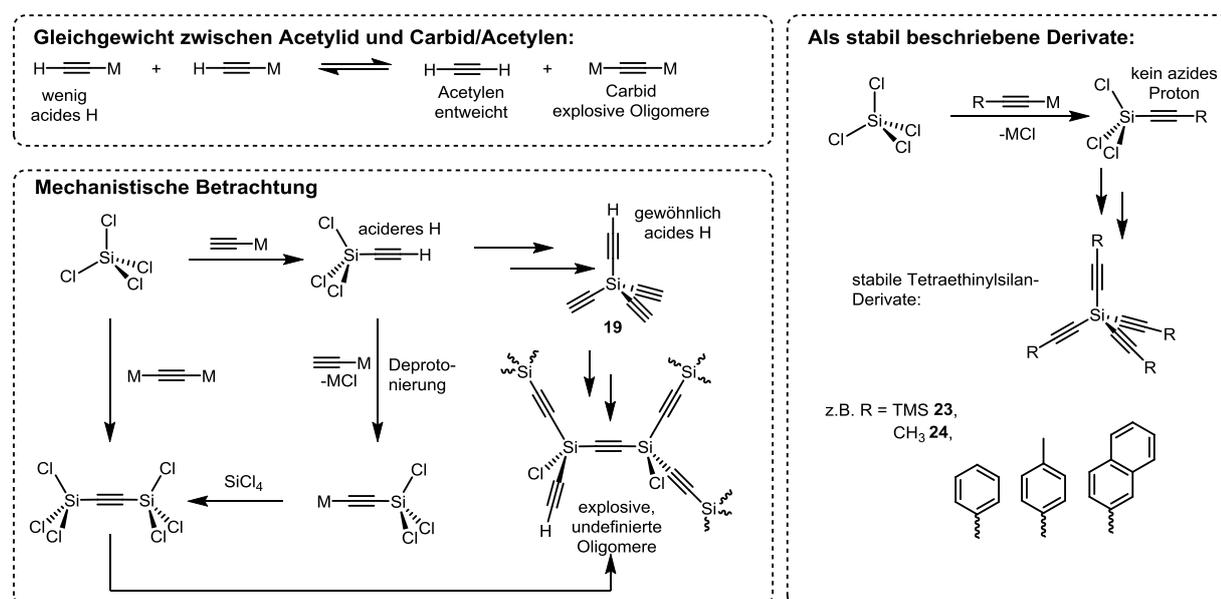
Abbildung 4.1.4: In diesem Kapitel behandelte Tetraethynylsilane **19-23** und das labile Tetraethynylmethan **18**.

Die Darstellung von Tetraethynylmethan **18** wurde in den 1990er Jahren mit einigem Aufwand verfolgt und gelang schließlich über eine zehnstufige Synthesesequenz, Verbindung **18** erwies sich jedoch als instabil.^[62] Trotz der simplen, einstufigen Synthesesequenz des Silans **19** nach Davidsohn und Henry (Natriumacetylid)^[61] und etwas später einer Grignard-basierten Route nach Krüerke,^[63] fand es im Gegensatz zu einigen seiner Derivate in der Literatur bis heute kaum weitere Beachtung. Zu Beginn dieser Arbeit war die erfolgreiche Verwendung von **19** als Edukt für weitere Funktionalisierungen oder auch nur eine nach den Erstsynthesen reproduzierte Synthese für eine bisher fehlende, vollständige Charakterisierung der Verbindung in der Literatur nicht beschrieben.

4.1.1.1 Synthese von Tetraethynylsilan

Eine größere Menge hauptsächlich arylierter Derivate des Tetraethynylsilans **19** wurde in der Literatur beschrieben.^[64] Auch wenn die Kristallstruktur des vierfach silylierten **23** bekannt ist,^[65] war die Stabilität von Tetraethynylsilan **19** zu Beginn dieser Arbeit überaus fraglich und die Arbeiten von Krüerke und Davidsohn ließen eine gewisse Explosivität vermuten.

Typischerweise wurde Verbindung **19** durch direkte Reaktion von Ethynylmagnesiumbromid (Krüerke, 1.4% Ausbeute) oder Natriumacetylid (Davidsohn und Henry, in Spuren isoliert) mit Siliziumtetrachlorid erhalten. Allgegenwärtige Nebenprodukte sind höhere Oligomere von **19**, die sich mutmaßlich durch Deprotonierung von teilchlorierten, ethynylierten Silanen oder **19** selbst und anschließende nukleophile Substitutionen bilden. Diese höheren Oligomere sind kontaktexplosiv und scheinbar immer anwesend, wenn versucht wird **19** direkt aus Alkali- oder Erdalkali-Acetyliden darzustellen. Schema 4.1.1 beschreibt einen denkbaren Mechanismus zur Bildung der explosiven, oligomeren Silylacetylene anhand der Umsetzung von Siliziumtetrachlorid mit einem Acetylid.



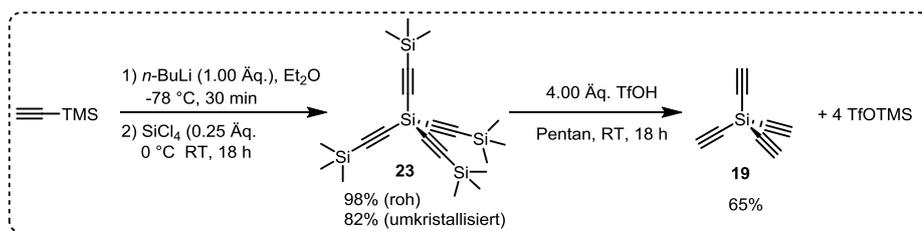
Schema 4.1.1: Synthese von Tetraethynylsilan nach Krüerke oder Davidsohn und Henry und mutmaßlicher Mechanismus, der die Bildung der kontaktexplosiven Rückstände erklärt. Verwandte Route zu als stabil beschriebenen Derivaten, z.B. von Otera.^[64]

Hierbei liefert eine erste nukleophile Substitution am äußerst elektronenarmen Zentralatom von Siliziumtetrachlorid zunächst Trichlorsilylacetylen. Durch die elektronenschiebende Wirkung des eingeführten Ethynylrests ist dessen Siliziumatom nun etwas elektronenreicher, weshalb weitere nukleophile Substitutionsreaktionen mit steigender Ethynylsubstitution langsamer verlaufen sollten. Entgegengesetzt verhält es sich mit der Acidität des verbliebenen Acetylid-Protons. Diese ist durch den anionischen Charakter der Acetyleneinheit zunächst stark herabgesetzt, wird nun

jedoch, im Vergleich zum Acetylen, durch Ersetzen des Natriumatoms durch einen elektronenziehenden Trichlorsilylrest deutlich erhöht. Die Verbindung ist somit anfällig für Deprotonierungen, die nun in starker Konkurrenz zur nukleophilen Substitution von Chloratomen stehen. Die Deprotonierung verbraucht stöchiometrisch Acetylid, das freigesetzte Acetylen entzieht sich als Gas rasch der Reaktionsmischung. Der so entstehende Überschuss an Acetylid erzwingt zusätzlich die Bildung höherer Addukte, da eine Substitution aller Chloratome mit terminalen Alkinen nun stöchiometrisch unmöglich wird. Ein dritter Kanal, der die Bildung von oligomeren Silylacetylenen begünstigt, ist das Gleichgewicht, in dem Acetylide mit dem entsprechenden Carbide und Acetylen stehen. Acetylen entzieht sich immer dem Gemisch, das Carbide bleibt jedoch zurück und führt direkt zur Bildung einer Si-C-C-Si Brücke. In Kombination erklären diese Effekte, wieso es einerseits zu hochexplosiven Nebenprodukten kommt, andererseits aber auch Tetraethynylsilan selbst nur in Spuren erhalten werden konnte.

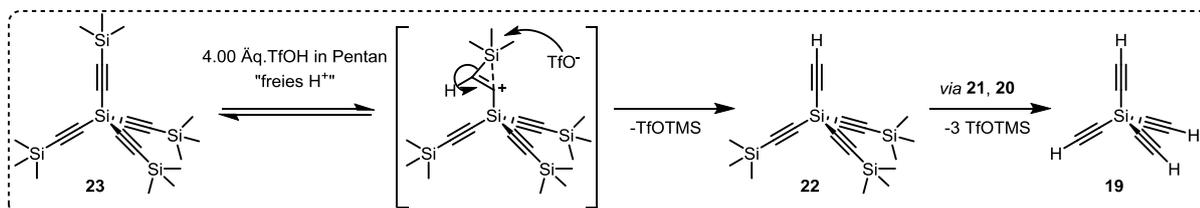
Vermutlich als Konsequenz aus der Gefährlichkeit der bisher beschriebenen Synthesen sind Untersuchungen der Chemie und Eigenschaften von **19** rar. Eine einfache, gefahrlos skalierbare Synthese von **19** war zu Beginn dieser Arbeit nicht verfügbar, die Originalsynthese im angestrebten Maßstab jedoch aus sicherheitstechnischen Gründen nicht gangbar. Aufgrund des in Schema 4.1.1 gezeigten Mechanismus sollte eine Substitution des Protons alle Kanäle zur Bildung oligomerer Spezies blockieren: ein Carbide kann sich nicht mehr bilden, azide Protonen existieren nicht und das verwendete Acetylid ist aufgrund eines organischen Rests zudem stabiler und besser löslich. Entsprechend wurden bereits vor einiger Zeit von Ortega und Mitarbeitern eine Reihe größerer, aromatischer Derivate von **19** beschrieben, die attraktive optische und emittive Eigenschaften aufweisen.^[64]

Zur sicheren Darstellung von Tetraethynylsilan **19** sollte ein nach Aufbau des Grundgerüsts entschützbarer Substituent verwendet werden. Hierzu wurde eine Trimethylsilylschutzung der terminalen Alkine angewandt. Die Reaktion von Siliziumtetrachlorid mit vier Äquivalenten Lithiumtrimethylsilylacetylid ergibt das vierfach silylgeschützte Derivat von Tetraethynylsilan **23** in nahezu quantitativer Ausbeute (Schema 4.1.2). Sehr reines, kristallines **23** (Abbildung 5.1.5 A, B) kann in verbleibenden 82% Ausbeute nach Kristallisation erhalten werden. Die Synthese ließ sich einfach auf einen 10-20 g Maßstab skalieren. **23** schmilzt bei 166 °C und lässt sich im Hochvakuum sublimieren, zerfällt jedoch bei Chromatographieversuchen auf polaren stationären Phasen (Silica, Aluminiumoxid). Kristallstrukturen von **23** und seinen höheren Homologen (Ge, Sn) wurden bereits beschrieben.^[65]



Schema 4.1.2: Sichere, skalierbare zweistufige Synthese von Tetraethynylsilan **19** aus TMS-Acetylen und Siliziumtetrachlorid.^[66]

Versuche **23** teilweise oder vollständig mit Hydroxid, Carbonat oder Fluorid zu entschützen scheiterten und führten allesamt zur vollständigen Zerstörung des Tetraethynylsilangerüsts. Die erfolgreiche Desilylierung zu **19** erfolgte jedoch bei Zugabe stöchiometrischer Mengen von Trifluormethansulfonsäure (Schema 4.1.2) unter ähnlichen Bedingungen wie sie von Brook^[67] oder Rosenthal^[68] und Mitarbeitern für die Desilylierung von Hexacarbonyldibocalt-Komplexen von **23** beschrieben wurden. Die ausgezeichnete Chemospezifität der Entschützensreaktion beruht vermutlich auf dem wesentlich ausgeprägteren β -Effekt des Siliziumatoms der elektronenreicheren TMS-Gruppe im Vergleich zum zentralen, tetraethynylsubstituierten Siliziumatom (Schema 4.1.3).



Schema 4.1.3: Angenommener Entschützensmechanismus der TMS-Gruppen am silylierten Tetraethynylsilan.

Auf diese Weise konnte ausgehend vom geschützten Derivat **23** Stammverbindung **19** in Ausbeuten von 65% erhalten werden. **19** ist überaus flüchtig und sublimiert bereits bei Raumtemperatur und unter Normaldruck und verströmt dabei einen intensiven Acetylengeruch. Die hohe Flüchtigkeit erzwingt die Lagerung in dicht geschlossenen Behältern (Abbildung 4.1.5 C, D) und bei der Synthese die Verwendung eines niedrigsiedenden Lösungsmittels, um eine effiziente Isolierung aus der Reaktionsmischung zu ermöglichen. Hierbei eignet sich besonders *n*-Pentan, da es einerseits selbst überaus flüchtig (Siedepunkt: 36 °C), andererseits jedoch völlig unpolar ist. Nach der Synthese muss Tetraethynylsilan **19** vom ebenfalls entstehenden Trimethylsilylester der Trifluormethansulfonsäure (Sdp. 77 °C) getrennt werden. Problematisch dabei ist dessen hohe Hydrolyseempfindlichkeit. Durch Hydrolyse entstehende Trifluormethansulfonsäure würde unter Abwesenheit weiterer Trimethylsilylgruppen schnell auch das Tetraethynylsilan **19** zersetzen und dabei Acetylen freisetzen. Da sich Trifluormethansulfonsäure jedoch wesentlich besser in Wasser als in Pentan löst, ermöglicht

eine zügige wässrige Aufarbeitung die vollständige Hydrolyse des Esters und die simultane Abtrennung der entstehenden Sulfonsäure. Um das gebildete Trimethylsilyltriflat zu entfernen, wurde die Reaktionsmischung (Pentan) daher mehrfach schnell mit großer Menge Wasser gewaschen. Zurück blieben Tetraethynylsilan und Hexamethyldisiloxan, welches nach Aufkonzentrieren durch Kristallisation in der Kälte entfernt werden konnte. Reines Tetraethynylsilan **19** lässt sich durch Sublimation oder wiederholtes Umkristallisieren aus Pentan erhalten. Es bildet farblose, transparente Kristalle (Abbildung 4.1.5 C, D), die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen.

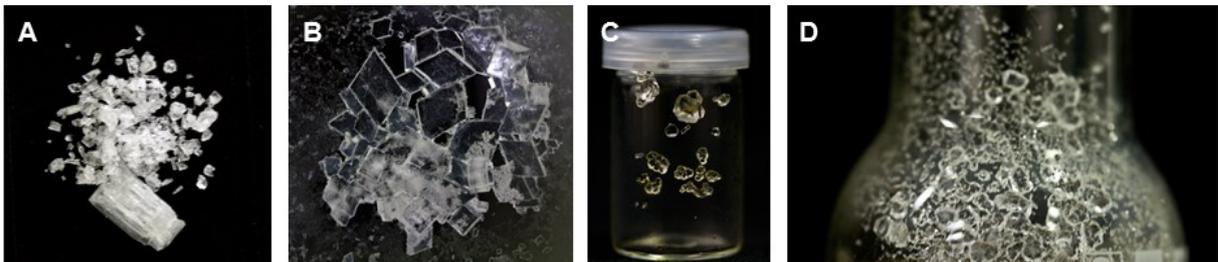


Abbildung 4.1.5: Photographien der Kristalle von Tetrakis(trimethylsilyl)tetraethynylsilan **23**, erhalten durch zügiges Umkristallisieren aus Hexan (**A**, mm-cm große Kristallaggregate) und sehr langsames Verdampfen einer Hexanlösung (**B**, Kantenlänge der Einkristalle ca. 5 mm) und Tetraethynylsilan **19** (**C**, **D**). Aufgrund der hohen Flüchtigkeit sublimiert **19** nach kurzer Zeit bei Lagerung bei RT oder moderater Kühlung (4 °C) an die Gefäßwände. Nach langer Lagerzeit (hier drei Jahre) bilden sich in beiden Fällen mehrere mm große, transparente Einkristalle (**C**, **D**).

Überraschenderweise erwies sich Tetraethynylsilan **19** als thermisch überaus stabil (Smp. 85 °C) und konnte weder durch Reibung (auch Hammerschlag) noch Erhitzen (im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen unter Stickstoff) zur Explosion gebracht werden. Es ist jedoch hochentflammbar - ein schwarzer, kohleähnlicher Pyrolyserückstand verbleibt. Da Kernresonanzspektren (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) von **19** aufgrund der hochsymmetrischen Struktur trivial sind, wurde der Strukturbeweis zusätzlich durch Einkristallstrukturanalyse erbracht. Die Kristallstruktur von Tetraethynylsilan war bisher nicht bekannt. Die Dichte der Tetraethynylsilankristalle (Abbildung 4.1.5) ist mit 1.061 g/cm^3 vergleichsweise gering. Eine Betrachtung der Kristallpackung (Abbildung 4.1.6) zeigt, dass die Alkine keine sichtbaren van-der-Waals-Interaktionen zeigen, was einerseits Einkristallreaktionen unwahrscheinlich macht, andererseits aber ursächlich für die ausgezeichnete Langzeitstabilität von Tetraethynylsilan in abgeschlossenen, dunklen Behältern ist (> 3 Jahre). Die Bindungslängen und -winkel der Verbindung sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den für Einfach- und Dreifachbindungen zu erwartenden Werten.

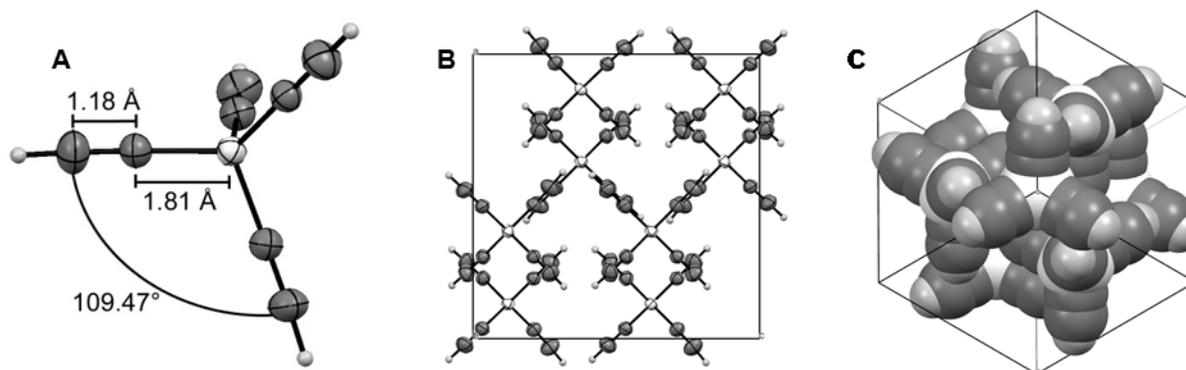


Abbildung 4.1.6: Kristallstruktur von Tetraethynylsilan **19**. Molekulare Struktur (**A**, ORTEP) und Packung (**B**, ORTEP sowie **C**, v.-d.-W.-Radii). Abbildung A reproduziert nach Geyer *et al.*^[66] mit Erlaubnis von Wiley VCH, 2014.

Zusammenfassend umgeht die neue, zweistufige Syntheseroute zu Tetraethynylsilan **19** nicht nur sämtliche explosive Nebenprodukte, es konnte außerdem gezeigt werden, dass **19** stabil und auch im größeren Maßstab ohne besondere Vorkehrungen sicher handhabbar ist. Aus fundamentalem Interesse an der Chemie dieses einfachsten stabilen, tetraedrisch-funktionalen Alkins wurden an dieser Stelle genauere Untersuchungen der oben gezeigten, auf elektrophiler Substitution der TMS-Gruppen von **23** basierenden Darstellung durchgeführt.

Im Hinblick auf eine mögliche asymmetrische Funktionalisierung von **19** ist es interessant, wie effizient eine Teilentschützung von **23** zu **20**, **21** und **22** durchgeführt werden kann. Verringert man die Menge an zur Desilylierung zugegebener Trifluormethansulfonsäure auf ein, zwei oder drei Äquivalente, wird eine partielle Desilylierung zu statistisch erwartbaren Gemischen aus Derivaten **19-23** nach 20 Stunden Reaktionszeit beobachtet (Abbildung 4.1.7). Bei Zugabe von drei Äquivalenten werden hauptsächlich **19** und **20** gebildet, während bei der Zugabe von zwei Äquivalenten **21** das Hauptprodukt ist. Ein Äquivalent führt hauptsächlich zur Bildung von **22** und **23**, wie man an durch Integration der charakteristischen Alkin-Signale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum beobachten kann. Hierzu wurde ein Kinetik-Experiment durchgeführt, in dem die Bildung der verschiedenen Spezies mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie verfolgt wurde, nachdem zu einer Lösung von **23** in deuteriertem Cyclohexan vier Äquivalente Trifluormethansulfonsäure gegeben wurden.

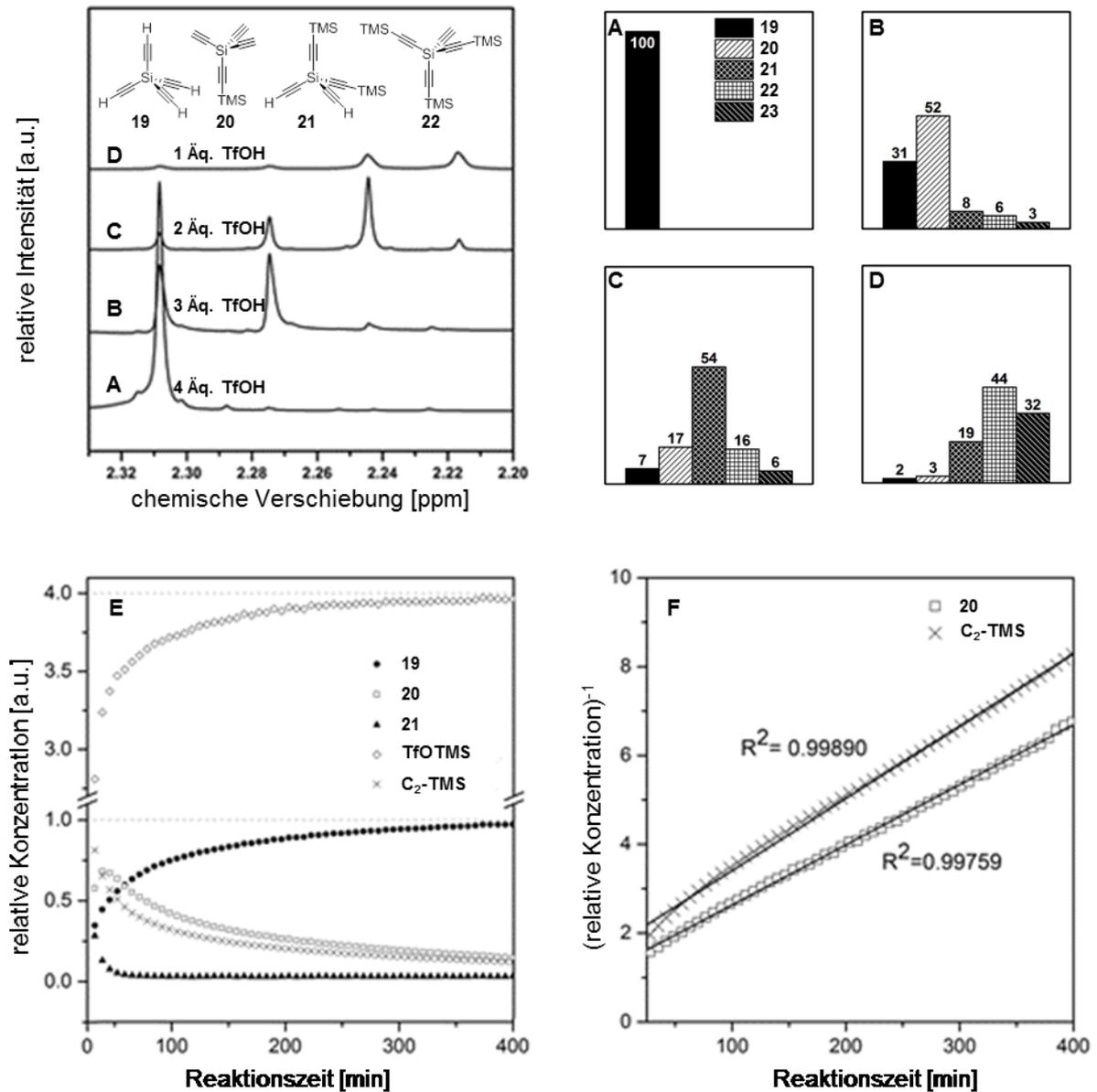


Abbildung 4.1.7: Endpunkte (20 Stunden Reaktionszeit) der Desilylierungsreaktion von **23** mit 4 Äq. (A), 3 Äq. (B), 2. Äq. (C) und 1 Äq. (D) TfOH in deuteriertem Cyclohexan. Oben links ist die Alkinregion des ¹H-NMR-Spektrums abgebildet, rechts die daraus berechneten Produktverhältnisse in Prozent. Zeitlicher Konzentrationsverlauf der Reaktion von **23** mit 4 Äq. TfOH in deuteriertem Cyclohexan bei RT (E) und dessen Linearisierung durch reziproke Auftragung (F) mit Fit-Geraden und Residuenquadraten zur Verifizierung der bimolekularen Kinetik. Grafik reproduziert nach Geyer *et al.*^[66] mit Erlaubnis von Wiley VCH, 2014.

Die Reaktion musste in einem Alkan durchgeführt werden, da sie in einem polaren Lösungsmittel wie Dichlormethan oder Chloroform bedeutend schneller verläuft und daher nicht verfolgt werden kann (vermutlich durch schnelles Aufbrechen des inneren Salzes durch verbesserte Solvatisierung, vgl. hierzu den Mechanismus in Schema 4.1.3). Der Abbau von **23** und **22** ist auch in Cyclohexan so schnell, dass der Konzentrationsverlauf dieser Spezies bereits vor der Aufnahme des ersten Kernresonanzspektrums nicht mehr beobachtet werden konnte. Es wurde

daher nur der Abbau von **21** und **20** und die Bildung von **19** und Trimethylsilyltriflat beobachtet. Aus diesen Daten (Abbildung 4.1.7) lässt sich ableiten, dass sich die Entschützungsreaktion sich nach jedem Desilylierungsschritt verlangsamt. Hierbei handelt es sich um einen statistischen, keinen elektronischen oder sterischen Effekt. Insgesamt verläuft der Abbau der Gesamtheit aller TMS-Ethynyl-Gruppen sowie des monosilylierten **20** nach einer Kinetik zweiter Ordnung.

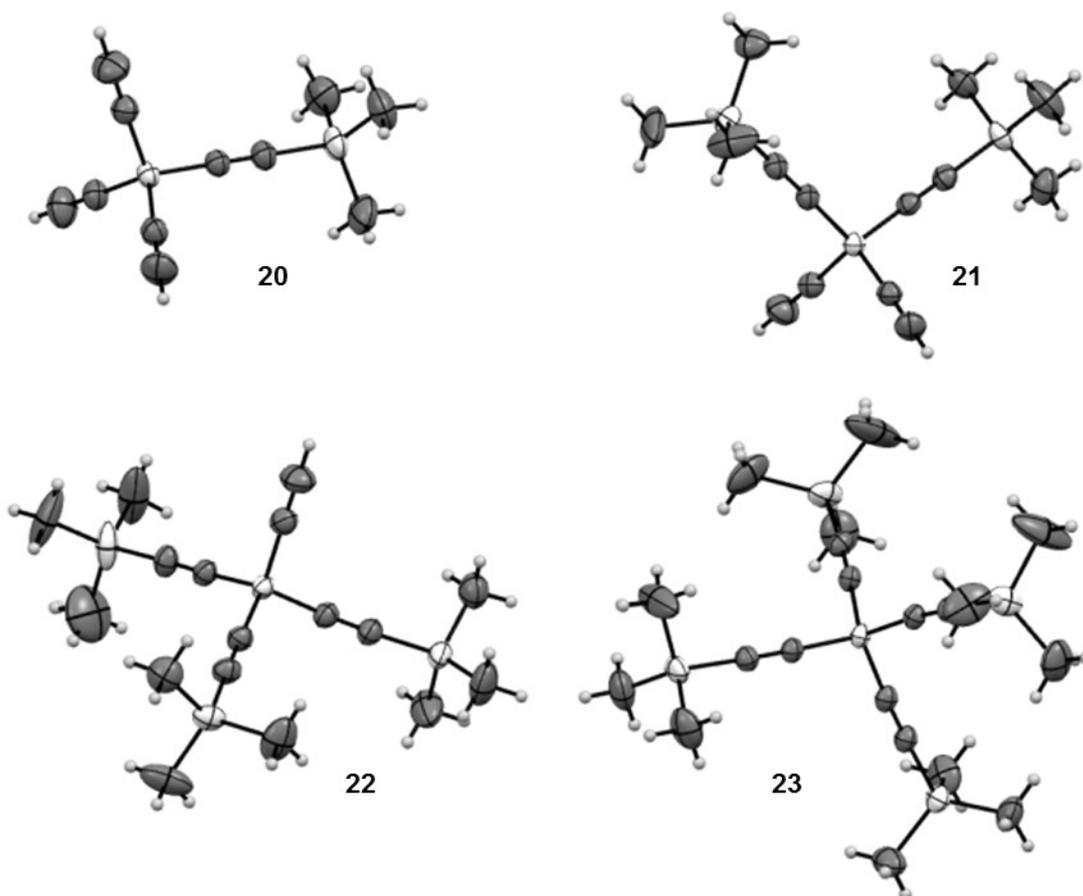


Abbildung 4.1.8. Kristallstrukturen von **20**, **21**, **22** und dem gemeinsamen Vorläufer **23**.

Die Sublimation der Mischungen entlang eines Temperaturgradienten in einem Kugelrohrföfen erlaubte eine saubere und effiziente Trennung der teilsilylierten Spezies. Alle teilsilylierten Derivate sind kristallin und wurden nach erneuter Kristallisation aus Pentan oder Hexan erfolgreich der Einkristallstrukturanalyse unterzogen (Abbildung 4.1.8).

Ebenso wie **19** und **23** sind auch alle teilsilylierten Derivate stabil und können bei Raumtemperatur an Luft gelagert werden. Keines der teilgeschützten Derivate ist temperaturempfindlich und Versuche einer kontrollierten Detonation durch Erhitzen oder Reibung waren auch hier nicht erfolgreich. Durch die zusätzlichen TMS-Gruppen stellt die verringerte Flüchtigkeit der Verbindungen mit Ausnahme von **20** kein praktisches Problem bei der Lagerung mehr dar. Die hohe Stabilität der teilgeschützten Tetraethynylsilane lässt sich

analog zur Stabilität der Stammverbindung **19** begründen. Im Kristall werden direkte Alkin-Alkin Kontakte vermieden, sodass eine Festkörperreaktivität^[69] unwahrscheinlich ist.

4.1.1.2 Quantenchemische Betrachtung von Tetraethinylsilan

Quantenchemische Rechnungen (B3LYP 6-311G++dp) des unsubstituierten **19** zeigen ein dreifach entartetes LUMO (-1.04 eV), das sich über alle Alkine sowie das zentrale Siliziumatom ausdehnt, während das ebenfalls dreifach entartete HOMO (-7.91 eV) ausschließlich auf den Alkinen lokalisiert ist (Abbildung 4.1.9). Auch das energetisch um 0.46 eV unterhalb des HOMOs liegende, ebenfalls dreifach entartete HOMO-1 ist vollständig delokalisiert. Da eine Delokalisation des konjugierten LUMOs (π -Orbital) über ein sp^3 -Atom ein ungewöhnliches Phänomen ist, wurden entsprechende Rechnungen ebenfalls für den reinen Kohlenwasserstoff Tetraethinylmethan **18** durchgeführt (eine genaue Auflistung der Ergebnisse findet sich in Kapitel 8.7.1). Die berechneten Grenzorbitale erwiesen sich den entsprechenden Orbitalen im Tetraethinylsilan als nahezu identisch. Der Übergang vom Methan zum Silan verringert lediglich die berechnete optische Lücke von 7.73 eV (160 nm) auf 6.86 eV (181 nm), was in etwa den für Alkine zu erwartenden Werten entspricht.

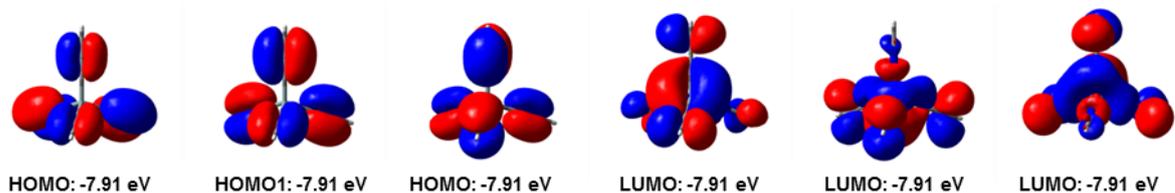


Abbildung 4.1.9. Gestalt und Energie der dreifach entarteten HOMOs und LUMOs von **19** (B3LYP 6-311++Gdp). MO-Schema und Abbildungen des HOMO-1 finden sich in Kapitel 8.7.1

Es handelt sich bei der Delokalisierung des LUMOs demnach nicht um einen besonderen Effekt des Siliziums, welches im Gegensatz zu Kohlenstoff theoretisch zusätzlich freie d-Orbitale in die Molekülorbitale einmischen könnte. Die Gestalt und das Zustandekommen der delokalisierten Orbitale wird besser als ein Mischen der örtlich sehr naheliegenden Orbitale der Alkinylgruppen beschrieben. Eine so geartete Delokalisation des LUMOs wäre für einen tetraedrischen Elektronenakzeptor überaus vorteilhaft.

4.1.1.3 Funktionalisierung von Tetraethynylsilan

Wie im vorangegangenen Abschnitt dargelegt, bietet Tetraethynylsilan **19** als Zentrum zum Aufbau tetraedrischer Elektronenakzeptoren des Typs **25** von elektronischen Gesichtspunkten her einigen Anreiz. Synthetisch gestaltet sich seine Derivatisierung, wie im Folgenden gezeigt, jedoch als äußerst schwierig. Versuche, **19** chromatographisch über Silica oder Aluminiumoxid aufzureinigen, scheitern durch schnelle Zersetzung des Alkins. Diese ist für seine teilsilylierten Derivate oder alkylierten Derivate wie **24**

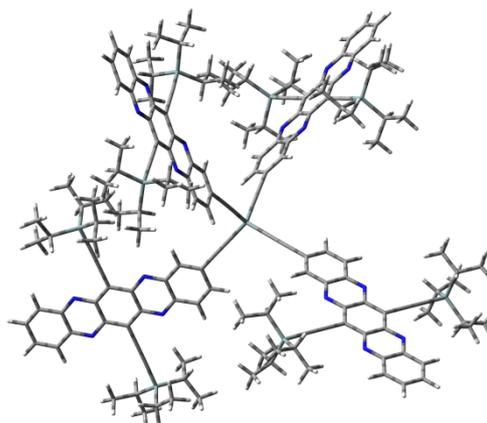
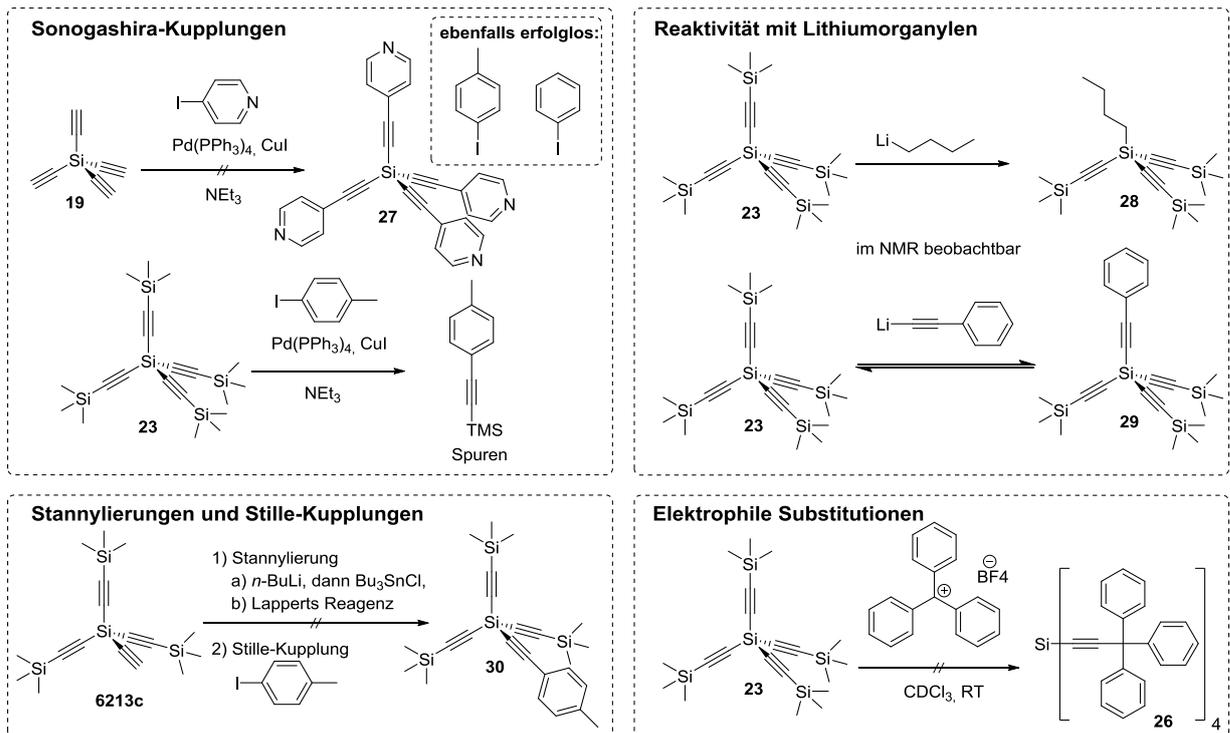


Abbildung 4.1.10: Hypothetisches TIPSTAP-substituiertes Silan **25**.

(Tetrapropynylsilan, Schema 4.1.1) zwar verlangsamt, allerdings bleibt Chromatographie auf polaren Phasen für **19** und seine Derivate nicht Mittel der Wahl. Die Zersetzung bei Kontakt mit sehr polaren Feststoffen lässt bereits eine Instabilität des zentralen Bausteins – dem an drei sp³-hybridisierte Kohlenstoffatome gebundenen sp³-Siliziumatom – gegenüber nucleophilen Reagenzien vermuten. Setzt man Tetraethynylsilan mit *n*-Butyllithium um, wird eine Alkineinheit substituiert, jedoch keine Deprotonierung des terminalen Alkins beobachtet. Umsetzung mit arylierten Acetylen führt ebenfalls zu einer Substitution, vermutlich als Gleichgewichtsreaktion (Schema 4.1.4 oben rechts). Eine Labilität gegenüber starken Säuren kann bereits aus der Synthese gefolgert werden. Eine interessante Möglichkeit, **19** zu funktionalisieren, wäre die Verwendung anderer Elektrophile als dem „freien“ Proton der Trifluormethansulfonsäure in Pentan. Hierzu wurde das vierfach silylgeschützte **23** mit dem Tetrafluoroboratsalz des Tritylkations umgesetzt, wobei jedoch kein Substitutionsprodukt **26** gefunden werden konnte (Schema 4.1.4 unten rechts).

Zur Anbringung großer, hochfunktionalisierter Aromaten an ein terminales Alkin eignet sich insbesondere die Sonogashira-Reaktion.^[70] Versuche, Tetraethynylsilan auf diese Weise zu derivatisieren, schlugen mit allen untersuchten Katalysatorsystemen und Reaktionsmedien fehl (Schema 4.1.4 oben links). Einen Hinweis auf die Ursache gibt das Einsetzen vom vierfach TMS-geschützten **23** in einer Sonogashira-Kupplung: als geschütztes, internes Alkin sollte es eigentlich nicht reaktiv sein, tatsächlich können jedoch Spuren von aryliertem TMS-Acetylen in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden.



Schema 4.1.4: Reaktivitäten von Tetraethynylsilan und seinen silylierten Derivaten.

Offensichtlich reicht bereits die Anwesenheit von Aminbasen (auch ohne NH-Funktionalität und unter trockener Reaktionsführung) für die nukleophile Substitution am Silanzentrum aus. Alternativ ist eine durch die anwesenden, elektrophilen Schwermetallkationen ausgelöste Spaltung der zentralen $\text{Si}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp})$ -Bindungen denkbar. Als möglicher Ausweg wurde die Verwendung basenfreier Kupplungsreaktionen untersucht. Hierzu würde sich insbesondere die Stille-Kupplung^[71] eignen, da mit der Verwendung von Lapperts-Reagenz ($\text{Me}_2\text{NSnMe}_3$) eine überaus milde Möglichkeit zur Stannylierung terminaler Alkine besteht (Schema 4.1.4 unten links).^[72] Dessen stöchiometrischer Einsatz führt zur äquimolaren Bildung von Dimethylamin, welches als gasförmiges Reaktionsprodukt durch konstantes Durchleiten von Stickstoff leicht der Reaktionsmischung entzogen werden kann und somit zügig unschädlich gemacht werden sollte. Jedoch führte auch diese milde Stannylierung zu einer Zersetzung des Silans. Versuche, **19** direkt zu metallieren und mit Stannychloriden abzufangen, schlugen wie zu erwarten, ebenfalls fehl. Da auch Versuche, stannylierte Tetraethynylsilane aus Umsetzung von Siliziumtetrachlorid mit (labilen), metallierten Alkynylstannanen zu erzeugen, erfolglos verliefen und in keinem Fall stannylierte Tetraethynylsilane in Massenspektren der Produktmischungen gefunden werden konnten, wurde die Möglichkeit einer palladiumkatalysierten Funktionalisierung von Tetraethynylsilan an dieser Stelle verworfen.

Die Labilität von Tetraethynylsilan **19** gegenüber Nucleophilen und Elektrophilen steht in Kontrast zu dessen hoher thermischen Stabilität und ausgezeichneten Lagerbarkeit. Schließt man

Reaktionen mit polaren Reagenzien für eine Derivatisierung aus, verbleiben lediglich thermisch induzierte, orbitalsymmetriekontrollierte Reaktionen als Option für eine erfolgreiche Derivatisierung von **19**. Als vergleichsweise elektronenreiches Alkin sollten Cycloadditionen hierbei nur unter hohen Temperaturen möglich sein. Als entsprechende Dienkomponente eignen sich elektronisch gesehen einerseits überaus elektronenarme Diene – wobei hier auf eine mögliche Basizität/Nukleophilie des Reagenz geachtet werden muss, andererseits jedoch insbesondere eine Klasse cyclischer Diene, die nach erfolgter Cycloaddition durch Abspaltung eines flüchtigen, kleinen Moleküls aromatisieren kann. Das kleine Molekül entzieht sich zügig dem Reaktionsgemisch und die Addition verläuft daher irreversibel. Eine Auswahl an Dienen ist in Abbildung 4.1.11 dargestellt.^[73]

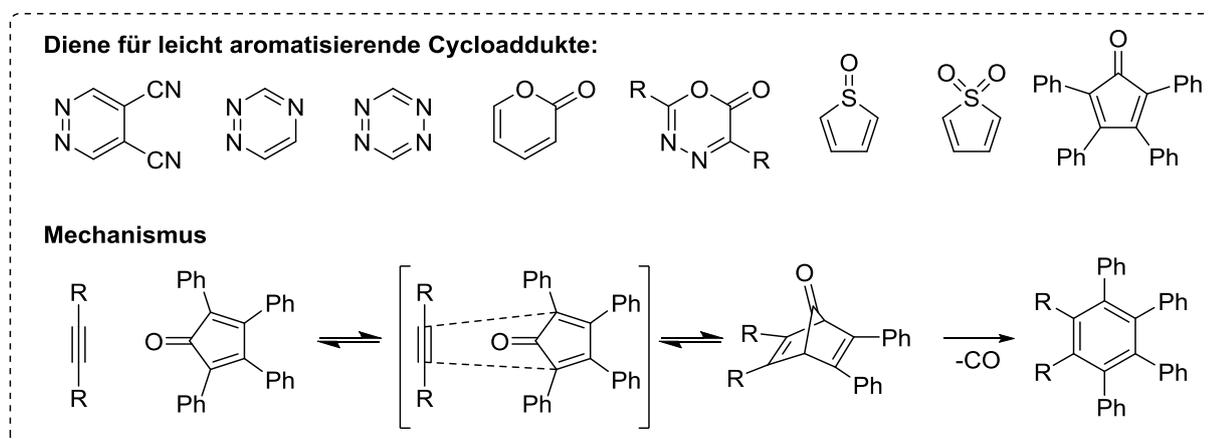
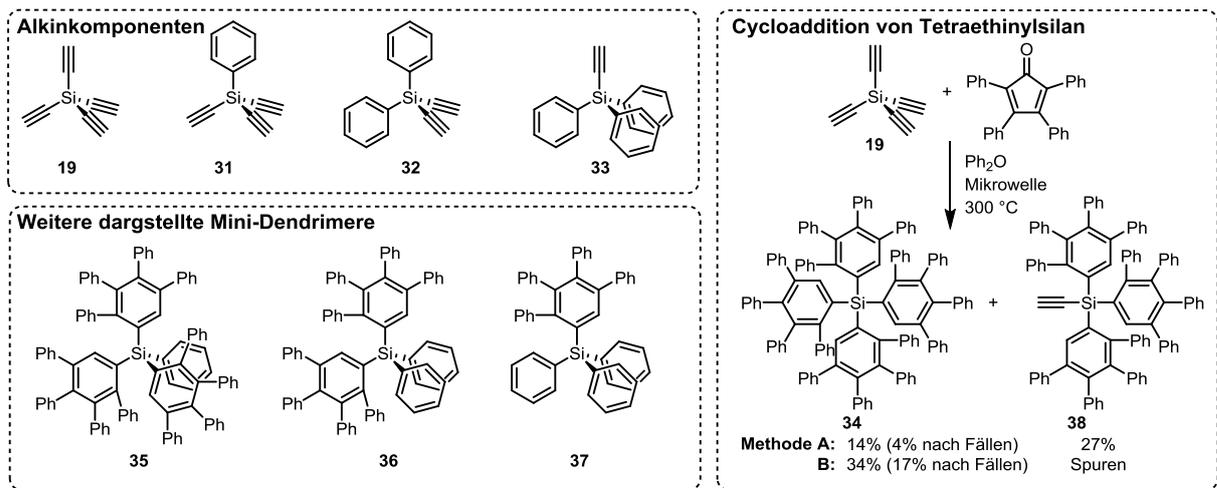


Abbildung 4.1.11: Mögliche Diene zur Funktionalisierung von Tetraethynylsilan über thermisch induzierte Cycloadditionen. Mechanismus am Beispiel von Tetraphenylcyclopentadienon. Dieses reagiert bei erhöhter Temperatur bereitwillig mit Alkinen und aromatisiert unter Freisetzung von Kohlenmonoxid zu einem tetraphenylsubstituierten Benzol.^[74]

Trotz seines sterischen Anspruchs fällt unter den abgebildeten Strukturen besonders Tetraphenylcyclopentadienon auf. Dessen hohe Diels-Alder-Reaktivität erklärt sich aus der hohen Ringspannung des Cyclopentadienons (unsubstituiert nicht bekannt, nur vierfach arylierte Derivate oder elektronegativ stabilisierte Derivate^[75] sind als monomere Verbindung stabil). Es weist überdies keine nukleophilen Zentren auf und sollte Tetraethynylsilan **19** daher auch unter drastischen Bedingungen nicht auf diese Weise zersetzen können. Da sich die hohe Reaktivität des Diens aus dem ungünstigen Bindungswinkel des Ketons erklärt, sollte zudem die Elektronik des Tetraethynylsilans kein Problem darstellen. Zudem ist es leicht derivatisierbar (einstufige Synthese des Ketons über Aldolkondensation) und kommerziell erhältlich. Nach einigen initialen Experimenten zur Umsetzung von Tetraethynylsilan und seinem TMS-geschützten Vorläufer mit Tetraphenylcyclopentadienon wurde die weitere Untersuchung dieser Cycloadditionschemie als zu betreuende Bachelorarbeit konzipiert und bearbeitet.^[76] Da die Umsetzung in der Mikrowelle

vielversprechende Ergebnisse für die niedriger substituierten Derivate **31-33** zu **35-37** lieferte, wurde die Synthese und Aufarbeitung für **34** im Anschluss optimiert und skaliert.

Es wurde eine Reihe ethylierter Silane, einschließlich Tetraethynylsilan, bei 300 °C unter Mikrowellenstrahlung mit Tetraphenylcyclopentadienon behandelt, wobei die Cycloaddition des Diens an die terminalen Alkine und ihre unter den Reaktionsbedingungen augenblickliche decarbonylierende Aromatisierung zu tetraphenylphenylsubstituierten Silanen beobachtet werden konnte (Schema 4.1.5).



Schema 4.1.5. In der Bachelorarbeit von Alexander Rode verwendete Alkylkomponenten und durchgeführte Cycloadditionen. Optimierte Cycloaddition von Tetraethynylsilan mit Tetraphenylcyclopentadienon.^[77]

Die Reaktionsprodukte können als sterisch überladene Minidendrimere mit, im Fall der Umsetzung von **19** zu **34**, bis zu 20 Phenylringen betrachtet werden. Die sterisch am stärksten überfrachteten Addukte weisen eine rotverschobene Emission auf, vermutlich durch intramolekulare π - π -Wechselwirkungen im angeregten Zustand (Abbildung 4.1.12).

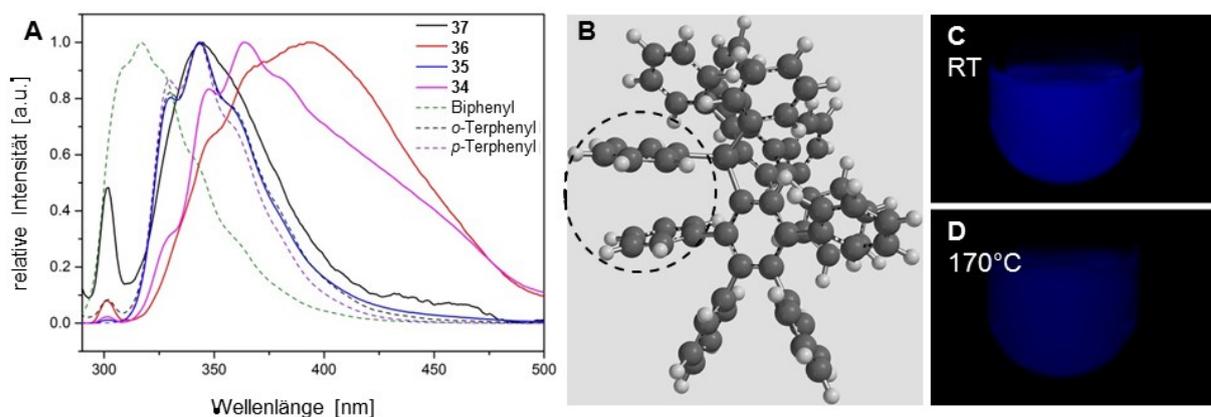


Abbildung 4.1.12. Normalisierte Emissionsspektren der Oligophenylverbindungen **35-37** (A). Zum Vergleich sind die Spektren von Biphenyl sowie *ortho*- und *para*-Terphenyl ebenfalls abgebildet. Anregungswellenlänge 275 nm. Geometrieoptimierte Struktur von **36** (B). Optischer Eindruck der emittiven Eigenschaften von **36** bei RT (C) und 170 °C (D). Abbildung reproduziert nach Geyer *et al.*^[77] mit Erlaubnis von Wiley VCH, 2014.

Die Absorptionsspektren aller Cycloaddukte sind breit und ohne deutliche Struktur, interessanter sind die emittiven Eigenschaften der Verbindungen. Die Emissionen von **35** und **37** entsprechen der von *o*-Terphenyl und *p*-Terphenyl, den konstituierenden Chromophoren der Strukturen. Die Banden von **34** und insbesondere **36** sind

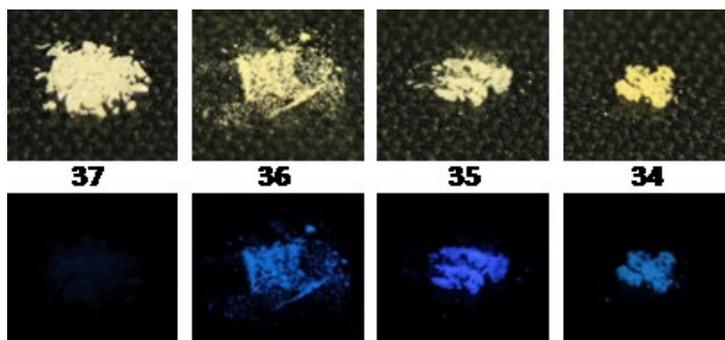


Abbildung 4.1.13: Optischer Eindruck der Minidendrimere unter Tageslicht (oben) und Fluoreszenzlicht (365 nm) (unten). Abbildung A reproduziert nach Geyer *et al.*^[83] mit Erlaubnis von Wiley VCH, 2014.

verbreitert und weit in den sichtbaren Bereich ausgedehnt (blau). Dies ist unerwartet, wenn man lediglich die Strukturformel betrachtet. Insbesondere die Emission von **36** unterscheidet sich von der der anderen Dendrimere – quantenchemische Rechnungen weisen auf einen möglichen Grund hin (Abbildung 4.1.12). Eine am Silizium-Zentrum befindliche Phenylgruppe liegt beinahe parallel zu einem zweiten Phenylring eines Tetraphenylbenzol-Dendrimere-Arms, wobei die Ringebenen den durchgeführten Grundzustandsrechnungen nach einen Abstand von 3.3-3.8 Å haben. Für den angeregten Zustand kann eine Lokalisation auf einem der wechselwirkenden Phenylringe angenommen werden, wobei eine deutliche Stabilisierung durch den naheliegenden Phenylring ermöglicht wird und sich somit eine Art intramolekulares Heteroeximer bildet.^[77] Dies stabilisiert den angeregten Zustand von **36** deutlich und führt zur beobachteten Verbreiterung und bathochromen Verschiebung der Emission. Ein ähnlicher, wenn auch weniger ausgeprägter Effekt, ist für **34** anzunehmen.

Im festen Zustand (Abbildung 4.1.13) ist Verbindung **35** nicht fluoreszent, allerdings zeigen die restlichen, sterisch stärker überfrachteten Derivate allesamt eine moderat ausgeprägte, blaue Fluoreszenz. Verbindung **34** ist auch im Vergleich mit anderen Oligophenyldendrimern besonders überfrachtet.^[78] Hinweise hierzu lassen sich auch aus DFT-Rechnungen ableiten. Abbildung 4.1.5 zeigt die geometrieoptimierte Struktur von **34**. In der berechneten Struktur zeigt sich eine von 1.90 Å (Tetraphenylsilan, berechnet) auf 1.93 Å

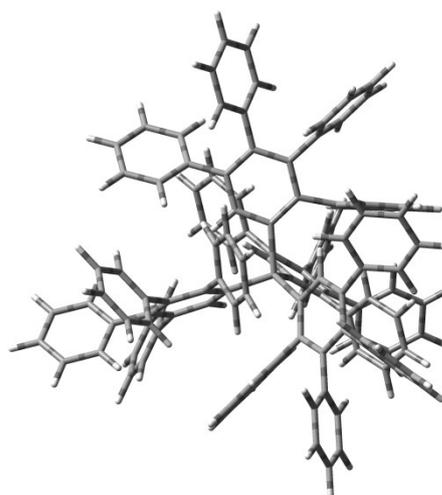
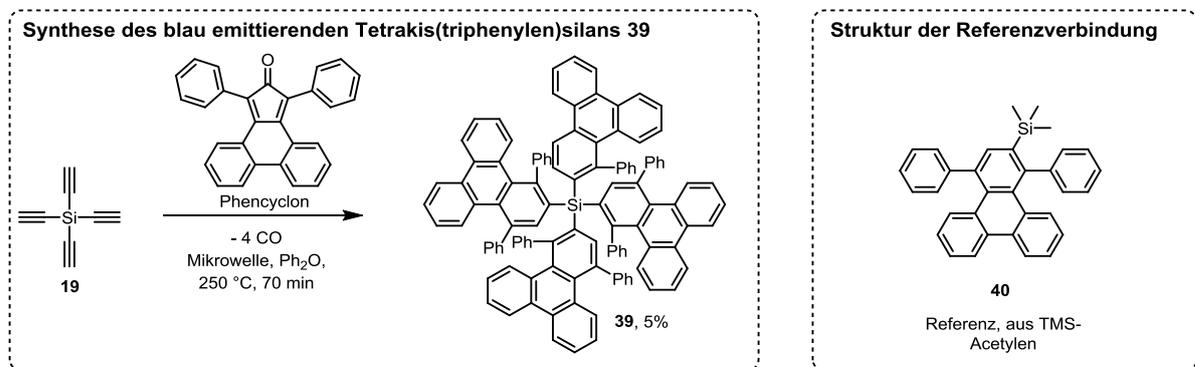


Abbildung 4.1.15: Struktur von **34** nach DFT (BP86 TZVP) Geometrieoptimierung.

verlängerte Si-C_{Ar} Bindung. Die Streckung der zentralen Bindungen lässt sich nur mit dem großen sterischen Druck der vier Tetraphenylphenylsubstituenten erklären.

Dendrimer **34** weist lediglich ein einziges sp³-Kohlenstoffatom auf, hat jedoch eine hohe Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln, bildet amorphe Filme und weist eine blaue Fluoreszenz auf. Dies spricht für eine prinzipielle Eignung als Emitter für blaue OLEDs. Da die Fluoreszenz von **34** jedoch nur äußerst schwach ausgeprägt ist, wurde im Rahmen einer weiteren Bachelorarbeit (Sonja Christ, B.Sc.) versucht, Derivat **39** mit höherer Quantenausbeute zu erzeugen.^[79] Ein literaturbekannter, tiefblauer Emitter ist Triphenylen.^[78b, 80] Im Rahmen der konzipierten Bachelorarbeit sollte Tetraethynylsilan **19** mit Phencyclon umgesetzt werden, um das octaphenylierte Tetrakis(triphenylen)silan **39** zu erhalten (Schema 4.1.6).



Schema 4.1.6: Synthese vom blau fluoreszierendem **39** nach den Bedingungen von Sonja Christ, B.Sc.

Die Synthese gelang unter zur Synthese von Tetrakis(tetraphenylphenyl)silan **34** ähnlichen Bedingungen in für Charakterisierungen ausreichenden Ausbeuten von 5%. Da im Verlauf der Arbeit deutlich wurde, dass sich die Quantenausbeuten von **39** und weiterer, niedriger triphenylierter Silane im Vergleich zur Referenzverbindung **40** weder im Film noch in Lösung signifikant verbessern, wurde auf weitere Untersuchungen dieses Systems verzichtet.

Thermische Reaktionen scheinen der einzige Weg zu sein, Verbindungen wie **19** zu funktionalisieren. Scheinbar können sogar drastische Bedingungen angewandt werden, um Tetraethynylsilan **19** zur Reaktion zu zwingen. Da es über Cycloadditionen zwar möglich sein sollte, Tetraethynylsilan **19** zum Aufbau von Onsager-Kreuzen zu verwenden (vgl. hierzu die in Abbildung 4.1.11 aufgelisteten Diene), jedoch durch die Arylierung die interessante Gestalt des delokalisierten LUMOs verloren geht, wurde an dieser Stelle gefolgert, dass Tetraethynylsilan selbst nicht als Zentrum zum Aufbau tetraedrischer Azaacenkonstrukte geeignet ist.

4.1.2 Tetrakis(4-ethynylphenyl)silane und -germane

Wesentlich stabiler als Tetraethynylsilane erweisen sich Gruppe(IV)-Tetrakis(4-ethynylphenyl)-Verbindungen **41**, **42**, **43**, **44** – die nach Tetraethynylsilan **19** strukturell wohl einfachsten, tetraedrischen Alkine. Tetraarylsilane lassen sich direkt aus Siliziumtetrachlorid durch Umsetzung mit lithiierten Aromaten darstellen. Interessanterweise gab es zu Beginn dieser Arbeit keine publizierten Routen zum tetraedrisch ethynylierten Tetraphenylsilan **42** und Tetraphenylgerman **43** (Abbildung 4.1.16), obwohl diese wesentlich besser zugänglich als das Methanderivat **41** und zudem weniger giftig und stabiler als Stannan **44**^[81] sein sollten.

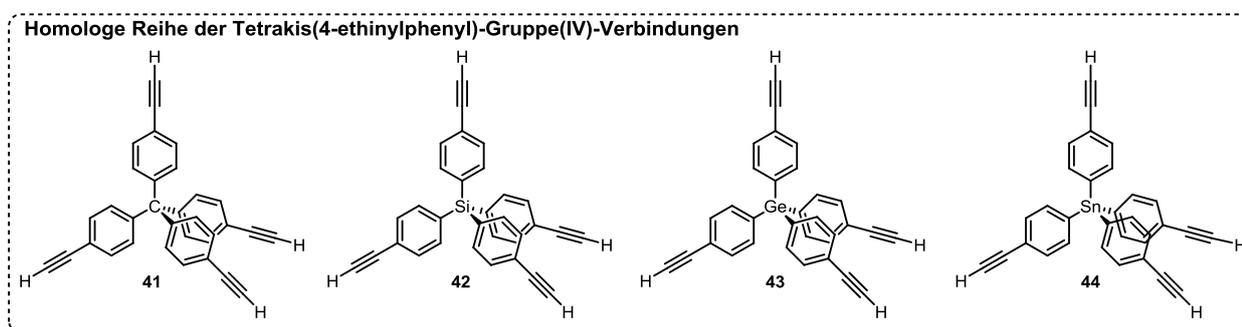
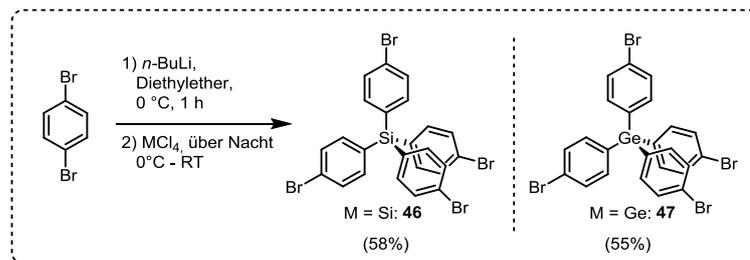


Abbildung 4.1.16: Vierfach alkinyliertes, tetraedrisches Tetraphenylmethan **41**, -silan **42**, -german **43** und -stannan **44**. Zu Beginn dieser Arbeit waren das Silan **42** und German **43** unbekannt.

Die Verwendung des Silans **42** sollte den Aufbau von Onsager-Kreuzen in strenger Einhaltung der in Kapitel 3 definierten Kriterien ermöglichen. Germanium wäre zwar ein zusätzliches Fremdatom (Kriterium der „chemischen Identität“ verletzt), verhält sich jedoch in organischen Verbindungen fast völlig identisch zu Silizium. Während es aufgrund der zusätzlichen Schale und dementsprechend höheren Anzahl an inneren Elektronen und freien f-Orbitalen quantenchemischen Rechnungen schwerer zugänglich ist als das entsprechende Silan, würde die Einführung eines Schweratoms in ein Onsager-Kreuz jedoch eine erhebliche Sensibilisierung für transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen bedeuten. Im Hinblick auf spätere morphologische Untersuchungen von organisch-elektronischen Bauteilen mit mehr als einer Komponente würden sich German-Derivate also besonders eignen und könnten wegen des ähnlichen Verhaltens von Silizium und Germanium hier anstatt des günstigeren (für Skalierungen) Siliziums verwendet werden. Im Folgenden geht es um die Synthese des in Abbildung 4.1.16 abgebildeten Silans und Germans, dem Nachweis, dass sich beide chemisch nahezu identisch verhalten, sowie um die Untersuchung ihrer Substitutionschemie mittels Sonogashira-Kupplungen. Ein Unterkapitel beschäftigt sich zudem mit der Anwendbarkeit der pyridylsubstituierten Reaktionsprodukte für die Konstruktion von metallorganischen Gerüsten (MOFs, von engl.: metal organic frameworks).

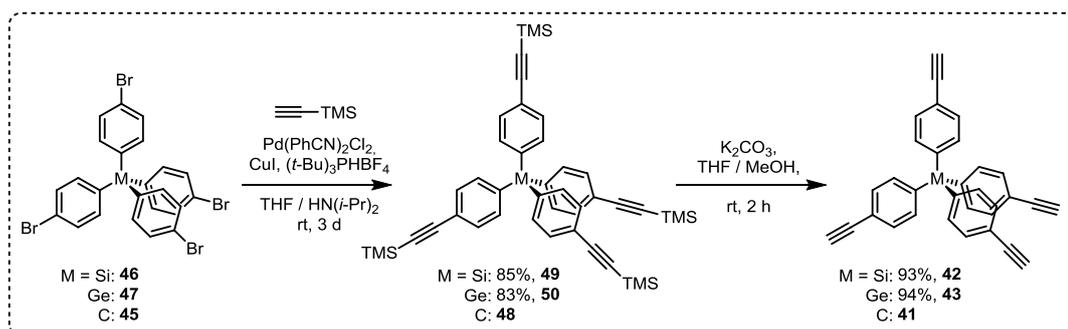
4.1.2.1 Synthese und Strukturaufklärung

Zur Synthese des tetrabromierten Silans **46**^[82] oder Germanens **47**^[83] eignet sich die Umsetzung von Silizium- oder Germaniumtetrachlorid mit monolithiertem 1,4-Dibrom- oder 1,4-Diodbenzol aus ökonomischen Gründen besser als die Verwendung des selektiver zu 4-Bromphenyllithium metallierbaren 1-Brom-4-iodbenzols.^[82] Die Umsetzung der *in situ* lithiierten Spezies von Diodbenzol mit Siliziumtetrachlorid verlief in Widerspruch zu publizierten Synthesen des Tetraiodo-Analogons^[84] von **46** lediglich in 4% Ausbeute.



Schema 4.1.7: Synthese der hochsymmetrischen Tetrabromide von Tetraphenylsilan und -german aus monolithiertem 1,4-Dibrombenzol und dem entsprechenden Gruppe(IV)-Tetrachlorid.

Es wurde daher 1,4-Dibrombenzol verwendet, welches sich zufriedenstellend monolithieren ließ. Die Umsetzung des *in situ* gebildeten 4-Bromphenyllithiums mit Silizium- oder Germaniumtetrachlorid lieferte nach wässriger Aufarbeitung und Umkristallisieren ohne weitere Aufreinigungsschritte in knapp 60% Ausbeute die entsprechenden vierfach bromierten Tetraphenyl(Gruppe IV)-Verbindungen **46** (Silan) und **47** (German) in hoher Reinheit, was eine Skalierung der Reaktionen auf mehrere Gramm ermöglichte.



Schema 4.1.8: Synthese der tetraedrischen Alkine **42** (Silizium) und **43** (Germanium).

Die Sonogashira-Kupplungen wurden wegen der recht elektronenreichen Arylbromide unter abgewandelten Buchwald-Fu-Bedingungen durchgeführt.^[85] Hierbei wurde auf die Verwendung des an Luft selbstentzündlichen Tris(*tert*-butyl)phosphins zugunsten seines luftstabilen Tetrafluoroborat-Salzes in Kombination mit längeren Reaktionszeiten verzichtet. Auch bei der Ethinylierung zu den Alkinen **49** und **50** wurde auf die Skalierbarkeit der Synthese Wert gelegt:

die entwickelten Protokolle zur Aufarbeitung der Sonogashira-Kupplung zum vierfach trimethylsilylgeschützten Silan **49** (85%) und German **50** (83%) kommen lediglich mit Filtrationen und Kristallisationen aus (Kristallstrukturen in Abbildung 4.1.17), was unter geringen Ausbeuteeinbußen eine Hochskalierung (mehrere Gramm) der Synthesen der terminalen Alkine (Silan **42**, 93%; German **43**, 94% jeweils nach Entschützen und Umkristallisieren) erlaubte (Schema 7.1.8). Um Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse in den späteren Onsager-Kreuzen ziehen zu können, wurden die Alkine **42** und **43** ebenso wie ihre unbekanntes Vorstufen kristallographisch untersucht. Eine Zusammenfassung der Schmelzpunkte und Raumgruppen der Bromide, geschützten und terminalen Alkine kann in Tabelle 4.1.1 gefunden werden. Zur Verdeutlichung der großen Ähnlichkeit von Silan und German wurden zum Vergleich Daten der entsprechenden Kohlenstoffspezies angeführt.

Tabelle 4.1.1: Schmelzpunkte und Raumgruppen von **41-50**.

Verbindung	Bromide			Silylierte Alkine			Terminale Alkine		
	C: 45	Si: 46	Ge: 47	C: 48	Si: 49	Ge: 50	C: 41	Si: 42	Ge: 43
Smp. [°C]	308	233	232	346 ^a	334	335	245 ^a	226 ^a	217
Raumgruppe	I ₋₄ ^b	I ₋₄ ^c	I ₋₄	P _{2/n} ^d	I _{4(1)/a}	P _{42/n}	I ₋₄ ^d	I ₋₄	I ₋₄ ^d

a) Zersetzung, b) nach Reddy, Craig and Desiraju^[86], c) nach Beele *et al.*^[87] d) nach Galoppini and Gilardi.^[88]

In Abbildung 4.1.17 und Tabelle 4.1.2 werden die terminalen Alkine **42** und **43** einer genaueren kristallographischen Betrachtung unterzogen und mit dem Methanderivat **41** verglichen. Erneut zeigt sich eine große Ähnlichkeit des Silans und Germans. Hierbei konnten in Kristallen von **42** und **43** geringe Abweichungen von der ideal-tetraedrischen Struktur gefunden werden, die bei dem German – vermutlich aufgrund der im Vergleich zur C-Si-Bindung etwas schwächeren C-Ge-Einfachbindung in Kombination mit Kristallpackungseffekten - geringfügig ausgeprägter ist. Intramolekulare Wechselwirkungen der terminalen Alkine miteinander sind wie bei den Tetraethinylsilanen kaum vorhanden. Silan **42** und German **43** können problemlos unter Normalbedingungen gelagert werden und zersetzen sich auch an Tageslicht nach mehreren Jahren nicht.

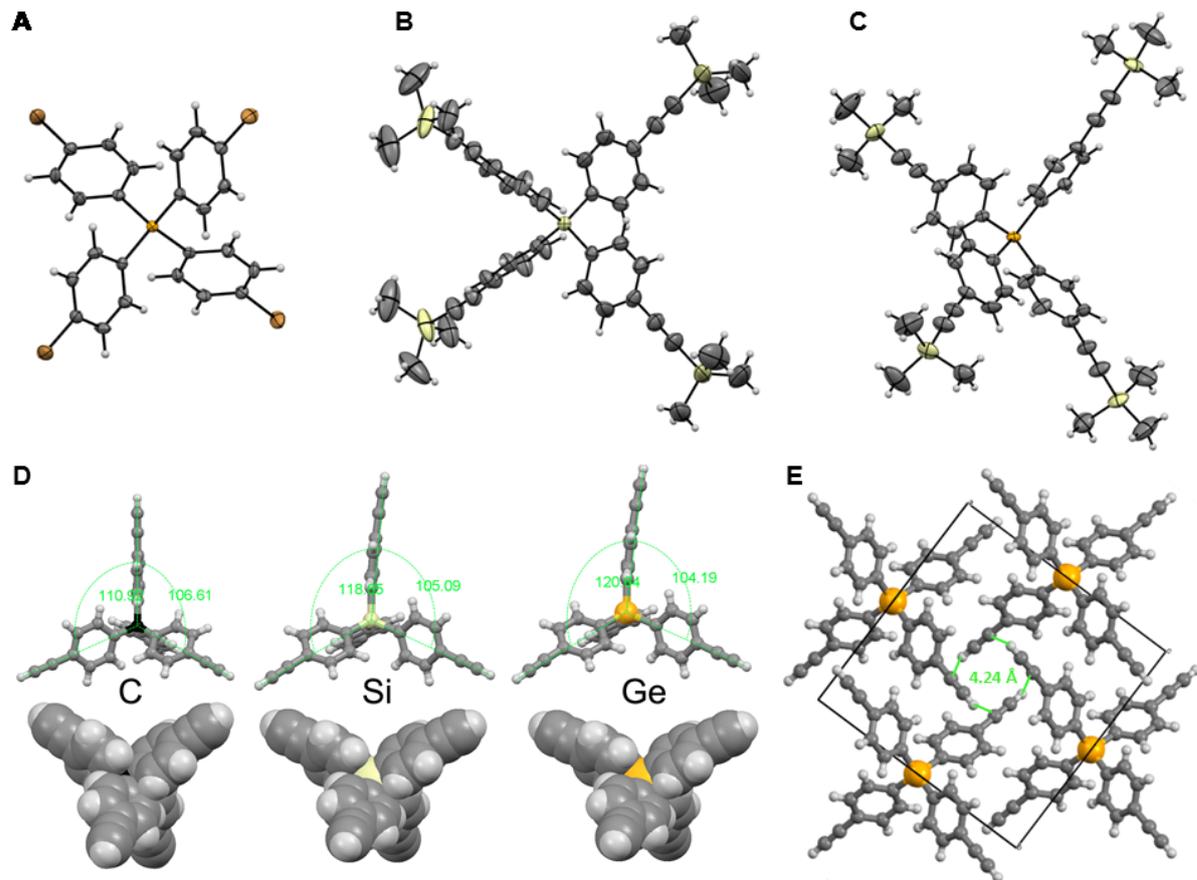


Abbildung 4.1.17: Kristallstrukturen des unbekannten Tetrabromids **46** (A), des geschützten Silans **49** (B) und Germaniums **50** (C). Vergleich der terminalen Alkine **42** (Si) und **43** (Ge) mit ihrem Kohlenstoffanalogon **41** (D). Veranschaulichung der geringen Wechselwirkung der terminalen Alkine im Kristall anhand des Packungsmotivs des Germaniums **43** (E). ORTEP-Darstellungen (A, B, C) verwenden 50%-Aufenthaltsebenen für die Kernpositionen.

Tabelle 4.1.2: Vergleich wichtiger Parameter der Kristallstrukturen von **41**, **42** und **43**.

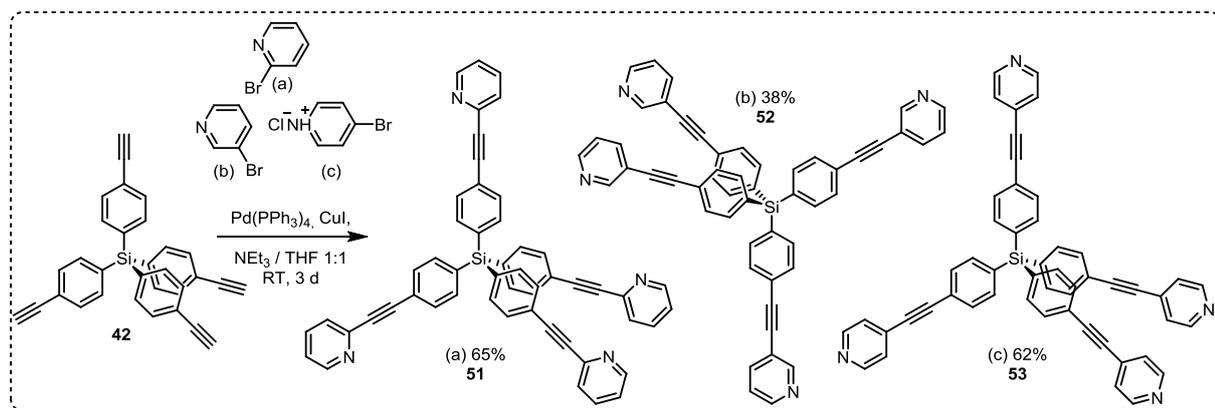
Alkin	Methan 41	Silan 42	German 43
$C_{sp^2}-M_{sp^3}$ -Länge [Å]	1.55	1.88	1.95
Armlänge* [Å]	6.99	7.31	7.36
Winkel nach Abbildung 4.1.17	$2 \times 106.6^\circ$ $4 \times 110.9^\circ$	$4 \times 105.1^\circ$ $2 \times 118.7^\circ$	$4 \times 104.2^\circ$ $2 \times 120.8^\circ$
Alkin-Alkin Entfernung [Å]	2.76	2.86	2.87
Zellachsen $a \times b \times c$ [Å]	$12.92 \times 12.92 \times 7.24$	$13.49 \times 13.49 \times 6.70$	$13.60 \times 13.60 \times 6.58$

*) vom Zentralatom zum äußeren Kohlenstoff des terminalen Alkins.

4.1.2.2 Pyridin-substituierte Derivate und Konstruktion von MOFs

Rigide, tetraedrische Konnektoren haben eine breite Anwendbarkeit zur Synthese einer Reihe von verschiedenen kristallinen sowie amorphen, porösen Materialien. Metallorganische Gerüste (MOFs)^[89] und kristalline, kovalent-organische Gerüste (COFs, von engl.: covalent organic framework)^[90] sind prominente Beispiele des ersteren, während amorphe, poröse Materialien

eine jüngere Entwicklung sind.^[81, 91] Alkine wie in Abbildung 4.1.16 wurden zu Beginn dieser Arbeit kaum materialchemisch genutzt – lediglich das Methanderivat **41** genoss bisher eine gewisse Aufmerksamkeit.^[92] Es ist daher einerseits zur Untersuchung der generellen Derivatisierbarkeit von **42** und **43** interessant, kleine Heteroarylreste anzubringen, andererseits würden sich die resultierenden Verbindungen auch als Liganden zur Konstruktion von MOFs eignen. Zudem ist es von Interesse, herauszufinden, ob bereits kleine Arylsubstituenten zu dem für Onsager-Kreuze erwarteten Verhalten führen. Aufgrund der günstigeren Synthese wurde sich hierzu auf Silan **42** begrenzt.



Schema 4.1.9: Synthese der pyridylsubstituierten Alkinylsilane **51-53**.

Alle drei isomeren Tetrapyridinylsilane **51**, **52** und **53** ließen sich durch Umsetzung des Alkins **42** mit einem Überschuss des entsprechend bromierten Pyridins herstellen. Im Fall des 4-Pyridinyl-Derivats **53** wurde mit 4-Brompyridinhydrochlorid gearbeitet, um das überaus empfindliche, freie 4-Brompyridin nicht an Luft handhaben zu müssen (Schema 4.1.9). Bei der Synthese des hochsymmetrischen **53** wurde besonders auf Skalierbarkeit geachtet; die Aufarbeitung und Reinigung von **53** lässt sich durch Filtration der in Dichlormethan aufgenommenen Reaktionsprodukte über Silica und anschließendes Ausfällen des tetraedrischen, expandierten Pyridins mit Methanol bewerkstelligen.

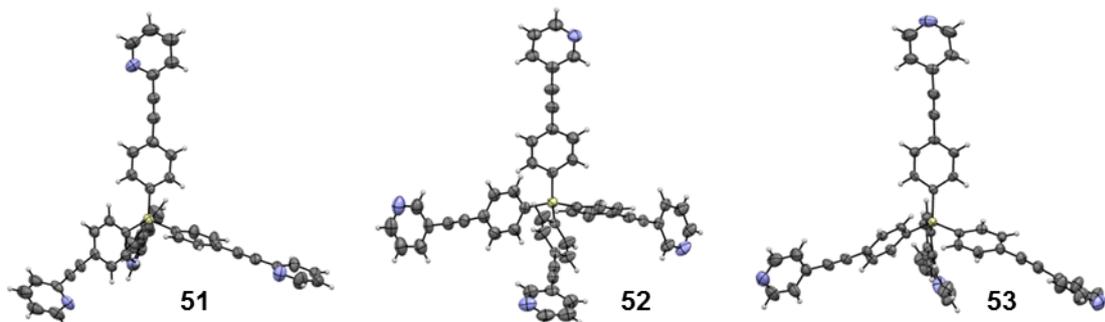


Abbildung 4.1.18: Kristallstrukturen der drei isomeren Tetrakis(4-(pyridinylethynyl)phenyl)silane.

Alle Pyridinderivate von **42** konnten durch vorsichtiges Überschichten einer Dichlormethanolösung mit Methanol kristallisiert und der Einkristallstrukturanalyse unterzogen werden. Die Verbindungen bilden zudem bei Eindampfen ihrer Lösungen tendenziell eher Niederschläge als amorphe Filme. Es handelt sich bei Verbindungen **51-53** daher nicht um Onsager-Kreuze – die Länge der das Tetraeder aufspannenden Arme reicht hierzu noch nicht aus (vgl. hierzu Kapitel 2.4 sowie Aujard *et al.*^[53]). Deutlich erkennbar ist jedoch die vollständige Planarisierung zahlreicher (Aza)Tolan-Substituenten (Phenyl und Pyridin liegen in einer Ebene). Dies belegt die zu Beginn von Kapitel 4 erhoffte, durch die Einführung der Ethinylbrücken ermöglichte Planarisierung und somit eine verbesserte Konjugation des π -Systems eines jeden der vier Arme des Tetraeders.

Um die Eignung tetraedrischer Pyridinliganden für die retikuläre Chemie zu untersuchen, wurde versucht Liganden **51**, **52** und **53** mit einer Reihe von Übergangsmetallsalzen cokrystallisieren. Hierzu wurde eine Lösung von Ligand in Dichlormethan in einem Reagenzglas

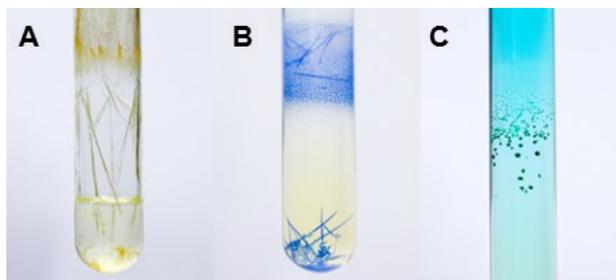


Abbildung 4.1.19: MOFs. **53** mit AgNO_3 (A), CuNO_3 (B), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (C). Für exakte Bedingungen siehe Kapitel 6.

zunächst sehr vorsichtig mit reinem Dichlormethan überschichtet und anschließend mit einer Lösung aus Metallsalz in Methanol überschichtet. Der so zusammengesetzte Kristallisationsansatz wurde versiegelt (Septum) und für mindestens eine Woche bei Raumtemperatur im Dunklen vibrationsfrei gelagert (eine genaue Beschreibung des Verfahrens kann in Kapitel 6.2.3 gefunden werden). Mit diesem Vorgehen wurden zahlreiche Übergangsmetallsalze auf ihre Kristallbildung mit den drei Liganden hin überprüft. Während mit dem 3-Pyridylliganden **52** mit einigen Salzen Kristalle wuchsen, die jedoch aufgrund massiver Fehlordnung keiner Strukturanalyse unterzogen werden konnten, lieferten alle Ansätze des 2-Pyridilliganden **51** amorphe, farbige Niederschläge. Anders verhielt es sich mit Tetrakis(4-(pyridin-4-ylethynyl)phenyl)silan **53**. Seine Cokrystallisation mit einer Reihe verschiedener Metallionen ergab für die Strukturanalyse geeignete Kristalle (Beispiele in Abbildung 4.1.19). Diese stellten sich als MOFs mit völlig verschiedenen Topologien, Porositäten und Stabilitäten heraus. Die im Folgenden diskutierten Strukturen weichen von den Konstruktionsprinzipien der meisten MOFs ab, da sowohl der Ligand, als auch das Metallzentrum dem Gesamtnetzwerk ihre Koordinationsgeometrie aufzwingen und sich die Netzwerke vor allem durch Interpenetration, nicht aber durch die Ausbildung ionischer Bindungen stabilisieren.

Eine detailliertere Einordnung der auf **53** basierenden metallorganischen Frameworks kann in der entsprechenden Publikation gefunden werden.^[91]

20fach interpenetriertes Netzwerk mit Silber(I) Nitrat (Abbildungen 4.1.19 A und 4.1.20 A).

Wie aus der linearen Koordinationsgeometrie von Ag(I) zu erwarten, verknüpft sich AgNO₃ mit **53** zu einem expandierten, diamantartigen Netzwerk. Bei Betrachtung eines einzigen solchen Netzes würden 97% leerer Raum vorliegen – entsprechend interpenetriert das hochsymmetrische Netzwerk um freies Volumen zu minimieren. Wegen der schmalen Stäbe, die aus zwei „Armen“ benachbarter Liganden und einem verbindenden Ag(I) gebildet werden, wird eine sehr hohe,^[93] 20fache Interpenetration möglich.

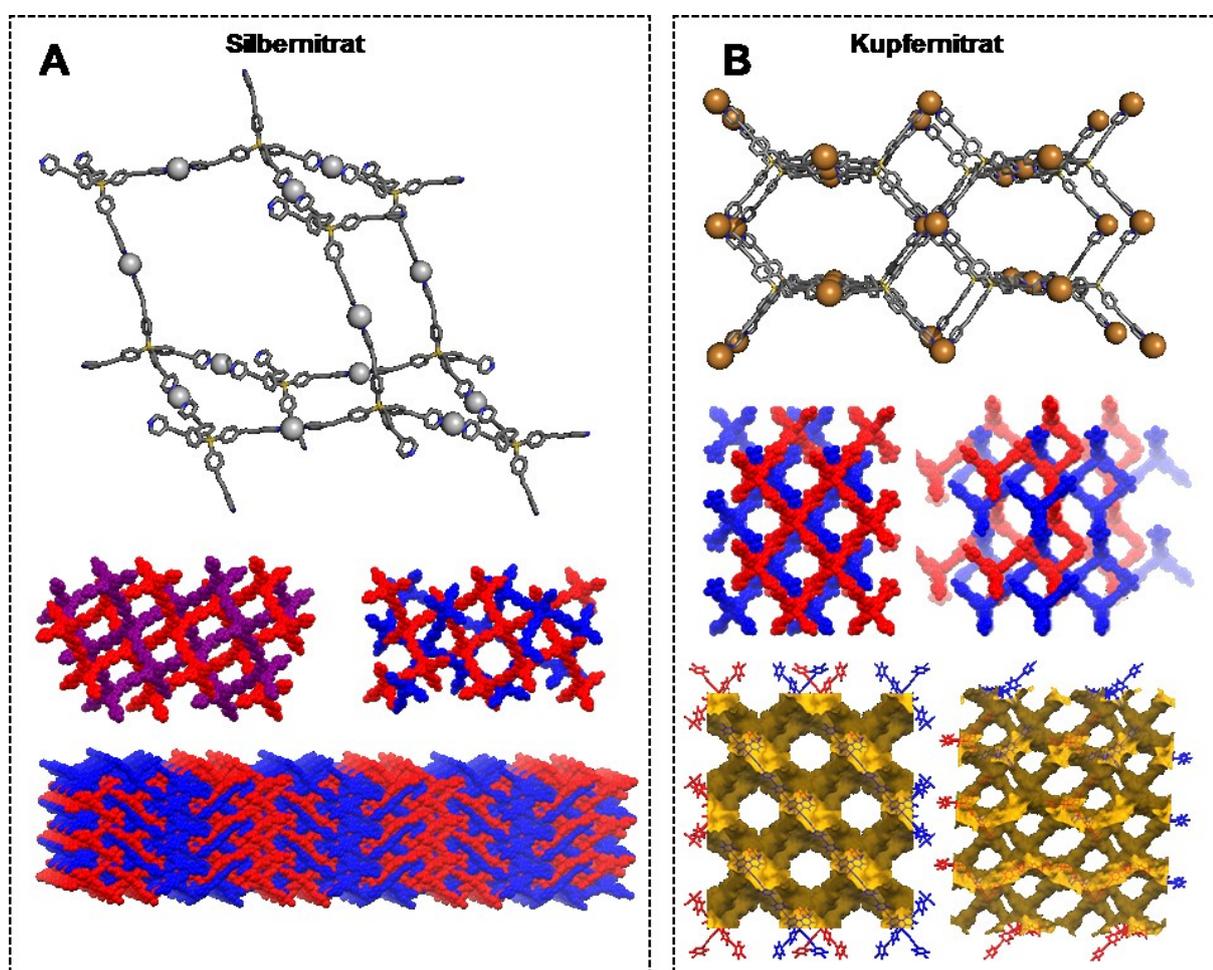


Abbildung 4.1.20: Frameworks aus Nitratsalzen mit **53**. Diamant-Netz mit Silbernitrat (A). Einzelne Adamantaneinheit des Netzwerks (oben). Zwei der zehn translationsabhängigen Netzwerke (Mitte links) und zwei der zehn Paare symmetrieunabhängiger Netzwerke (Mitte rechts). Insgesamt interpenetrieren 20 Netzwerke, die eine dichte Packung von zwei Paaren mit jeweils zehn translationsunabhängigen Netzwerken bilden (unten). PtS-Netzwerk mit Kupfernitratt (B). Einzelnes Netzwerksegment zur Verdeutlichung der PtS-Struktur (oben). Verdeutlichung der zweifachen Interpenetration (Mitte) und Porenstrukturen (unten). Reproduziert nach Geyer *et al.*^[91] mit Erlaubnis des Verlags, Copyright 2014 American Chemical Society.

Die Superstruktur kann als Verbindung zweier symmetrieunabhängiger Paare von je zehn verschiedenen Netzwerken angesehen werden. Dies stabilisiert das Netzwerk soweit, dass die Kristalle leicht vom Lösungsmittel entfernt und kristallographisch untersucht werden können. Die Nitrate sind im Kristall nicht lokalisiert. „Squeezing“ der nichtlokalisierten Elektronendichte der Beugungsdaten erlaubt Einblicke in die zurückbleibende Porosität. Pro Einheitszelle steuern 3625 unlokalisierte Elektronen zu einem Volumen von 8192 \AA^3 pro 22297 \AA^3 Einheitszellvolumen bei (37% nichtkristallines Volumen). Ein ähnlicher Wert (8281 \AA^3) wird erhalten, wenn die van-der-Waals-Oberfläche der Einheitszelle berechnet wird,^[94] was als Hinweis des engen Einschusses des Lösungsmittels in dem Kristallgitter anzusehen ist. 2048 \AA^3 dieses Volumens entsprechen Nitraten, wobei ein restliches Porenvolumen von 28% verbleibt. Nur 7% des Zellvolumens wird von Poren ausgemacht, die groß genug sind um Gasmoleküle einzuschließen, was für eine Anwendbarkeit als Sensor- oder Gasspeicher relevant wäre. Diese Poren sind jedoch nicht miteinander verbunden und daher unzugänglich.

Hochporöses PtS-Netzwerk mit Kupfer(II)nitrat (Abbildungen 4.1.19 B und 4.1.20 B). Das sich aus **53** und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ergebende Netzwerk kristallisiert in einigen Millimeter großen, blauen Nadeln (Abbildung 4.1.19). Röntgenstrukturanalyse enthüllt die Netzwerktopologie als die einfachste Kombination von tetraedrischen und quadratisch-planaren Knoten, d.h. ein Netzwerk des PtS-Strukturtyps. Dieses Netzwerk ist von den „quasi“ quadratisch-planaren Cu(II)-Ionen zu erwarten (zwei Nitrate in den Apices der oktaedrischen Koordinationssphären, vier freie Stellen verbleiben innerhalb einer Ebene). Das PtS-Netzwerk ist vergleichsweise selten innerhalb der großen Menge an MOFs, die auf vierfachen Konnektoren basieren.^[83, 94-95] Wegen der langen Arme der Tetrapyridine verbleibt viel freier Raum in einem einzelnen Netzwerk, jedoch erlaubt die binodale Struktur nur eine zweifache Interpenetration. Der resultierende Kristall ist porös mit einem berechneten,^[96] für Gasmoleküle zugänglichen Volumen von 67% und einer Oberfläche von $1273 \text{ m}^2/\text{g}$. Große Kanäle durchdringen den Kristall von allen Seiten, wodurch der freie Raum vollständig zugänglich wird. Wie von einem Pyridinnetzwerk mit derart großem freien Volumen zu erwarten ist, kollabieren die Kristalle bei Trocknung und sind daher nicht für Gassorptionsexperimente geeignet. Sie erlauben andererseits einen Austausch des Lösungsmittels und können bei niedrigen Temperaturen röntgenkristallographisch untersucht werden.

2D-Netzwerk mit Zink(II)acetat (Abbildung 4.1.21 A). Im Netzwerk, das von **53** mit $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ gebildet wird, erzwingen sowohl der Pyridinligand als auch das Zn(II) eine tetraedrische Geometrie. Zwei der Liganden, die in der inneren Koordinationssphäre der Zn^{2+} -Kationen

koordiniert sind, sind Acetate. Die tetraedrisch koordinierten Zinkkationen können daher mit ihren verbleibenden Valenzen jeweils nur zwei Pyridine koordinieren. Dies resultiert in einem zweidimensionalen Netzwerk – einer einzelnen Lage eines diamantartigen Netzes. Die Lagen interpenetrieren nicht, stapeln sich jedoch wie in Abbildung 4.1.21 dargestellt.

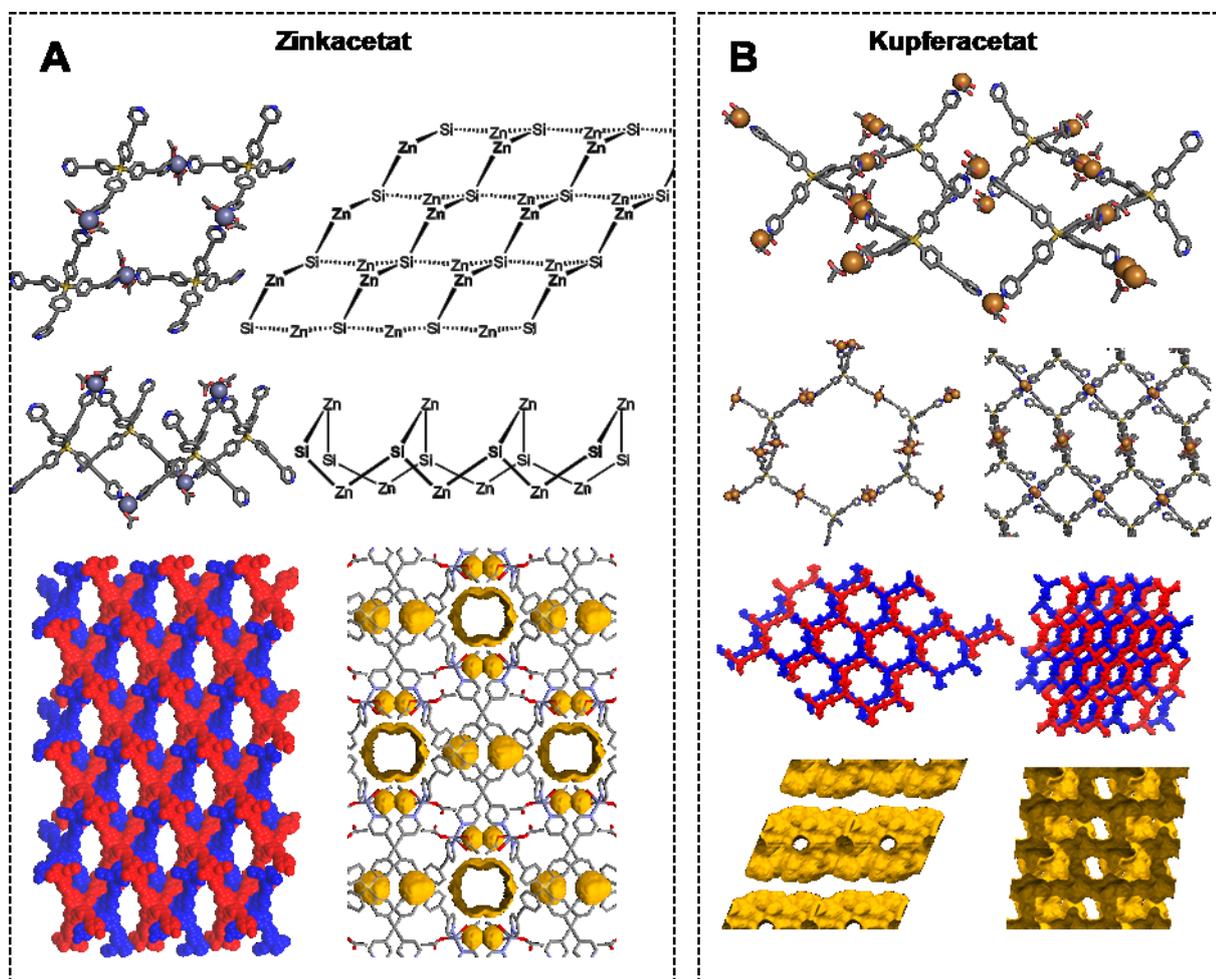


Abbildung 4.1.21: Frameworks aus Acetatsalzen. Diamantartiges 2D-Netzwerk mit Zinkacetat (A). Abbildung eines einzigen der konstituierenden Achtringe des Netzes in Draufsicht (oben links), Seitenansicht (Mitte links). Schematisierte Draufsicht auf eine Schicht des Netzes (oben rechts) und Seitenansicht (Mitte rechts). Aufstapeln dieser Netze resultiert in der Ausbildung einer zugänglichen Kanalstruktur (unten). Komplexes Netzwerk mit Kupferacetat (B). Seitliche Ansicht (oben) und Draufsicht (obere Mitte links) des konstituierenden, hexagonalen Gebildes. Seitliche Sicht zur Verdeutlichung der freien Pyridine und Interlagenverbindungen (obere Mitte rechts). Darstellung von je zwei der insgesamt neun interkatenierten Netzwerke in Sicht auf die hexagonalen Gebilde (untere Mitte links) und seitlich zu ihnen (untere Mitte rechts). Porenstruktur aus verschiedenen Perspektiven orthogonal zu den Kanälen (unten). Reproduziert nach Geyer *et al.*^[91] mit Erlaubnis des Verlags, Copyright 2014 American Chemical Society.

Der einzig verbleibende, zugängliche leere Raum sind nicht querverbundene Kanäle, die sich parallel zur *c*-Achse ausrichten. Die Kanalstruktur ist eine direkte Konsequenz aus dem Stapeln. Betrachtet man die starke Koordination der Acetate – sie koordinieren nur ungern in der zweiten Sphäre, im Gegensatz zu den Nitraten im Ag-MOF (Abbildung 4.1.20 A) oder den Nitraten im

Cu(II)-PtS-MOF (Abbildung 4.1.20 B) – ist ihre direkte Koordination zur zu den Kationen erklärbar. Die zweidimensionale Stapel-Struktur ist die einzige geordnete Struktur, die von diesen Linkern aufgebaut werden kann. Die 2D-Stapel minimieren zudem den leeren Raum. Ein ungeordnetes 3D-Netzwerk ist für die Kombination aus **53** mit Zinkacetat zwar vorstellbar - es wäre diamantähnlich mit statistisch „fehlenden Verbindungen“ - allerdings ist das Stapeln der 2D-Netzwerke wesentlich platzsparender. Die Tunnel sind daher eine Folge des Strebens nach Minimierung des freien Volumens während des Kristallisationsprozesses. Die dichte Packung stabilisiert auch das Netzwerk – trotz den 7% verbleibendem leeren Raum zersetzte sich das Material nicht bei Entfernung (Lufttrocknung) des Lösungsmittels für Röntgenkristallographie.

Komplexes Netzwerk mit Cu(II)acetat (Abbildungen 4.1.19 C und 4.1.21 B). Acetat-Liganden koordinieren, wie bereits beim Framework aus Zinkacetat zu beobachten, stärker als Nitrate. Eine verbrückende Carboxylatgruppe stabilisiert des Weiteren Dimere späterer Übergangsmetalle. Während Zink(II) diese Dimere nicht unter den milden Kristallisationsbedingungen ausbilden kann, liegt Kupfer(II)acetat bereits in seiner Festkörperstruktur dimer vor und derartige Kupferdimere innerhalb von Koordinationsverbindungen sind hinreichend bekannt.^[97] Die thermodynamische und kinetische Zugänglichkeit dimerer Strukturen sowie verschiedener Koordinationsmodi des Acetats selbst induzieren einige koordinationschemische Flexibilität in das Cu(II)-System. Verschiedene denkbare Konnektoren sollten neben quadratisch planaren Cu(II) möglich sein, und das zweifach interpenetrierte PtS-Netzwerk muss in Gegenwart von Acetatanionen nicht notwendigerweise die stabilste Form bleiben. Tatsächlich bilden sich verschieden koordinierte Kupfer-Knoten aus, was in einer überaus komplexen Kristallstruktur resultiert. Die Konstitution dieser Konnektoren ist in Schema 4.1.22 beschrieben.

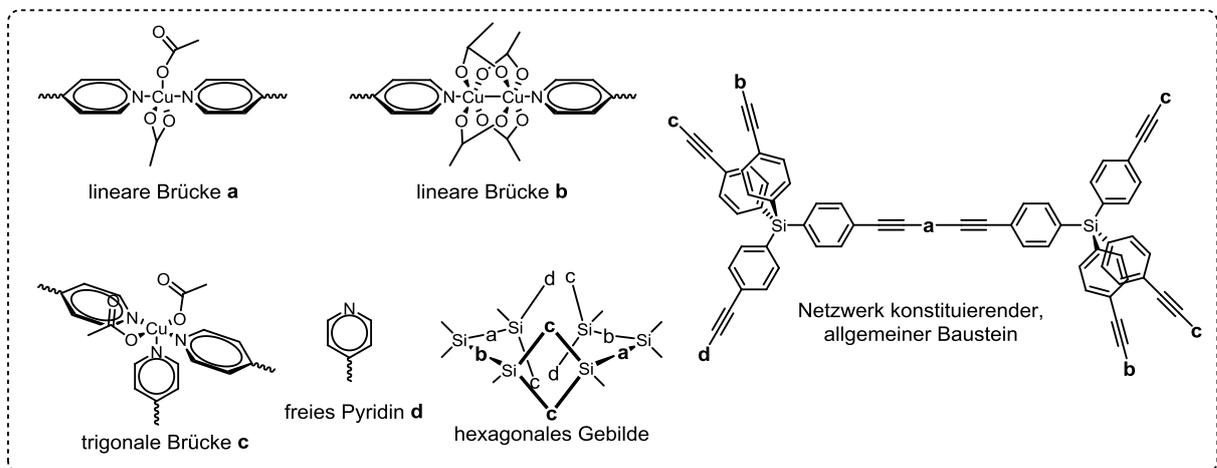


Abbildung 4.1.22: Chemische Struktur der das Framework aus Kupferacetat und **53** aufbauenden verknüpfenden Elemente.

Die Kombination dieser strukturellen Elemente resultiert in einem geschichteten, „hexagonalen“ Gitter – jede Schicht ist mit der nächsten durch die trigonale Verknüpfung c verbunden. Dieses Netzwerk ist neunfach interpenetriert, was den zurückbleibenden freien Raum minimiert und den Kristall stabilisiert (berechnetes für Gas zugängliches Volumen sind 21%). Die Ausrichtung der Poren ist höchst anisotrop (Abbildung 4.1.21) und in gewisser Weise vergleichbar zu der des $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ -Netzes. Der freie Raum ist in Ebenen geschichtet, die parallel zur c -Achse liegen. In diesen Ebenen sind säulenförmige Tunnel parallel zur a -Achse ausgerichtet. Jeder zweite Tunnel durchdringt den kompletten Kristall; der jeweils andere ist in kleinere Bereiche segmentiert. Beide Arten von Tunnel sind miteinander verbunden, sodass die komplette Ebene aus freiem Raum zugänglich ist.

Neben der Untersuchung ästhetisch ansprechender, komplizierter Kristallstrukturen zeigt die Anwendbarkeit der tetraedrisch pyridinsubstituierter Tetraphenylsilane in dreidimensionalen Koordinationspolymeren auch die Eignung des Silanzentrums Postfunktionalisierungen. Dies erlaubt nun die Komplettierung des synthetischen Baukastens der in dieser Arbeit verwendeten Konnektoren (Abbildung 4.1.23)

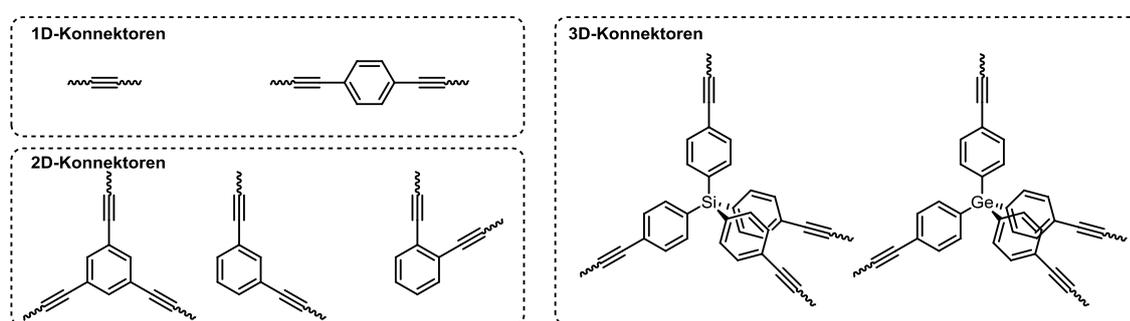


Abbildung 4.1.23: Verschiedendimensionale, auf Alkin- und Phenylgruppen sowie sp^3 -Si/Ge basierende Konnektoren für die Konstruktion von **TIPSTAP**-Konstrukten.

Im Rahmen dieses Kapitels wurden zwei Klassen alkinbasierter, tetraedrischer Konnektoren untersucht. Während Tetraethinylsilan als einfachstes, rigides Tetraalkin nicht zuletzt aufgrund seiner ungewöhnlichen elektronischen Eigenschaften interessant erscheint, ist es aufgrund der Fragilität des an vier sp -hybridisierten Kohlenstoffatome gebundenen Zentralatoms nicht für die palladiumkatalytische Postfunktionalisierung mit großen Heteroarylsubstituenten geeignet. Im Gegensatz hierzu stellen Gruppe-IV-(4-ethinylphenyl)-Verbindungen wesentlich stabilere Alternativen dar. Nach synthetischen Gesichtspunkten eignet sich insbesondere die Verwendung des Silans **42** und Germans **43**, die somit für den weiteren Verlauf dieser Arbeit als geeignete Konnektoren identifiziert und die Auswahl an Konnektoren für den Aufbau von **TIPSTAP**-Konstrukten somit vervollständigt werden kann.

4.2 Synthese pentacenbasierter Onsager-Kreuze

Nach der Festlegung der Konnektoren (Abbildung 4.1.23) ist zur Definition der exakten molekularen Struktur der angestrebten **TIPSTAP**-Konstrukte noch die Festlegung einer geeigneten Verbindungsstelle am **TIPSTAP**-Rückgrat notwendig. Prinzipiell eignet sich hierzu ein Anbringen der Alkinbrücke an den Positionen 1, 2 oder die Verwendung eines der bereits angebrachten Alkinyne am zentralen Phenylring in Position 6 bzw. 13. Beispielhafte Strukturen zweidimensional-planarer **TIPSTAP**-Konstrukte auf Basis des trigonal planaren 1,3,5-Triethinylbenzols können in Abbildung 4.2.1 (oben) gefunden werden.

Eine Verbindung in 1-Position würde rechtwinklig zum verbrückenden Alkin stehende **TIPSTAP**-Einheiten zur Folge haben. Hierbei ist eine sterische Abstoßung benachbarter **TIPSTAP**-Substituenten für 2D- und 3D-Konstrukte wahrscheinlich. Bei Betrachtung der hypothetischen Struktur **54** fällt die Abstoßung des in 13-Position befindlichen TIPS-Ethynyls vom Zentrum (Phenyl) des Alkin-konnektors auf. Eine Planarisierung des Phenylethinyl-Heteroacen-Systems wäre somit erschwert und somit die konjugative Kopplung des Gesamtsystems verringert. Die Entwicklung einer Substitutionschemie für **TIPSTAP** in 1-Position kann demnach als nicht zielführend identifiziert werden. Eine Anbringung von orthogonal zum Alkin orientierten Tetraazapentaceneinheiten wäre eleganter durch Verwendung einer der bereits zur Stabilisierung des Pentacensystems vorhandenen Ethinylgruppen (6-Position, hypothetisches **55**) zu realisieren. Die sterisch günstigste Möglichkeit, die **TIPSTAP**-Substituenten mit dem Konnektor zu verbinden bedient sich der 2-Position (oben mittig, Verbindung **75**). Eine sinnvolle Verknüpfung über Alkinbrücken sollte demnach in 2- oder 6-Position erfolgen.

Zu Beginn dieser Arbeit war eine Postfunktionalisierung von **TIPSTAP** nicht möglich. Aufgrund der Synthese des Tetraazapentacenrückgrats wären für Postfunktionalisierungen von **TIPSTAP** in Position 2 oder 6 zwei grundlegend verschiedene Herangehensweisen notwendig. (siehe hierzu Kapitel 4.3) Aus Gründen der Vergleichbarkeit, Übersichtlichkeit und synthetischen Machbarkeit sollte sich jedoch auf ein Substitutionsmuster beschränkt werden. Zur Bestimmung des geeigneteren der beiden denkbaren Muster wurde auf isostrukturelle Pentacenderivate zurückgegriffen und die entsprechend aufgebauten Pentacen-Onsager-Kreuze **56** und **47** synthetisiert und untersucht.

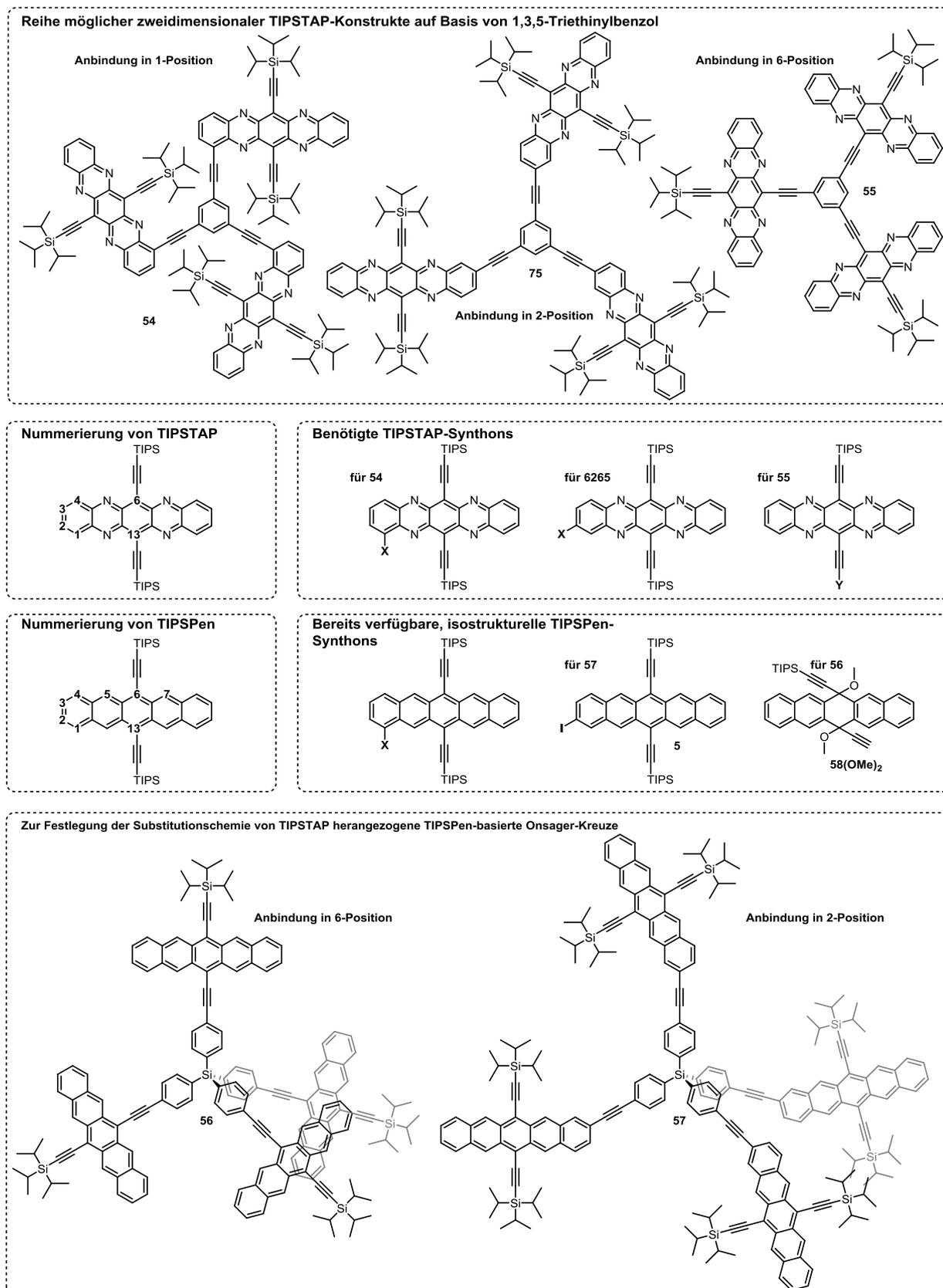


Abbildung 4.2.1: Denkbare trimere, idealisiert-planare TIPSTAP-Konstrukte auf Basis von 1,3,5-Triethinylbenzol (oben). Nummerierung von TIPSTAP und TIPSPen (Mitte links) sowie zur Realisierung der oben abgebildeten Konstrukte notwendige TIPSTAP-Synthons und bereits zu Beginn der Arbeit verfügbare, isostrukturelle TIPSPen-Synthons (Mitte rechts). Für die Festlegung der optimalen Anbindungsstelle in diesem Kapitel dargestellte TIPSPen-Onsager-Kreuze (unten).

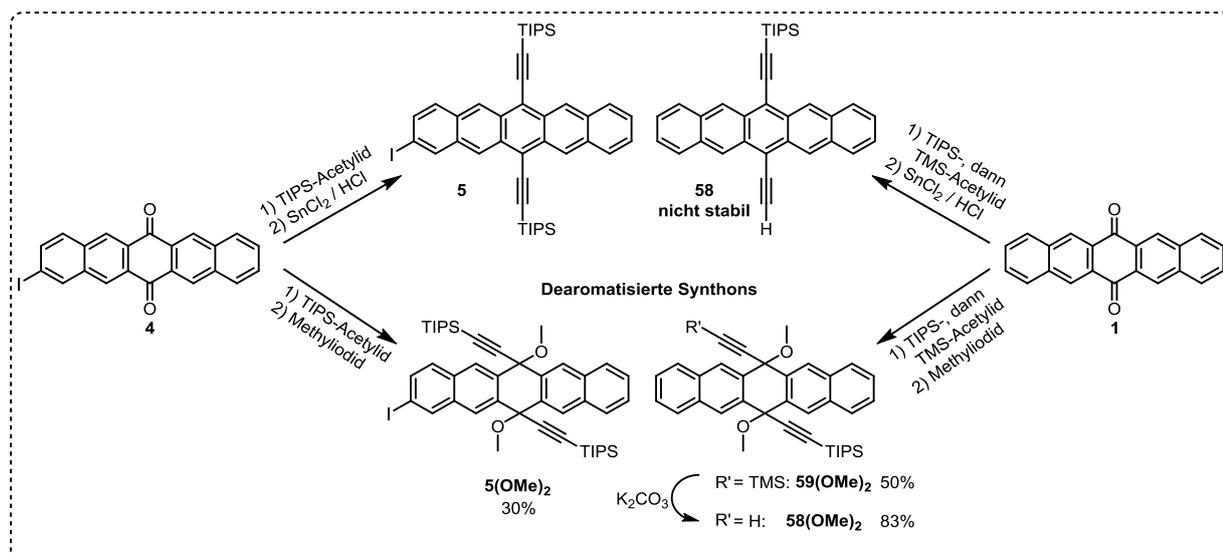
Einerseits sollten Onsager-Kreuze als, elektronisch gesehen, monomere Pentacene die höchste Stabilität der den **TIPSTAP**-Konstrukten isostrukturellen **TIPSPen**-Konstrukte aufweisen, andererseits ist ihre Synthese für den Katalysator der zu verwendenden Sonogashira-Reaktion sterisch fordernd. Zudem sind sie wegen der vorausgesagten, filmbildenden Eigenschaften besonders zur Validierung dieses speziellen Strukturkonzepts geeignet. Da die morphologischen Eigenschaften der Kreuze ausschließlich auf ihrer rigiden Struktur und der Länge der die Tetraeder aufspannenden Arme beruhen, sollten sich die Aza-Derivate in dieser Hinsicht identisch verhalten. Ein Vergleich der elektronischen (optische Spektroskopie, Cyclovoltammetrie, quantenchemische Rechnungen) sowie elektrischen (Verbau in OFETs) Eigenschaften der Pentacen-Kreuze untereinander sollte also besonders gut Rückschlüsse auf das besser als Elektronenakzeptor geeignete isostrukturelle **TIPSTAP**-Derivat erlauben.

Aufgrund ihrer Größe sollten die Pentacen-Kreuze zudem prototypisch für das aus der makromolekularen Struktur resultierende Verhalten rigider Konstrukte großer Acene sein (relevant für Aufarbeitung und Reindarstellung). Gleichzeitig sollten sie jedoch wegen der 3D-Struktur die geringsten Aggregationseffekte aufweisen, wie sie für vollständig planarisierbare Systeme (1D, 2D) zu erwarten wären. Die Onsager-Kreuze sind folglich zwar die größten, aber auch die am einfachsten untersuchbaren der Acenkonstrukte.

4.2.1 Synthese und Aufreinigung pentacenbasierter Onsager-Kreuze

Die Synthese der Onsager-Kreuze **56** und **57** besteht aus dem Aufbau eines den Ausmaßen kleiner Proteine entsprechenden, starren molekularen Rückgrats mit nur einem einzigen, die Gestalt festlegenden, zentralen sp_3 -Atom. Die Sensibilität des Pentacenchromophors gegenüber Oxidation und Cycloaddition inspirierte dazu insbesondere für Kreuz **56** dearomatisierte, „geschützte“ Pentacene als Edukte für die Sonogashira-Kupplungen mit tetraedrischen Tetraphenylsilanen einzusetzen. Schema 4.2.1 zeigt die Synthese der für den Aufbau von Kreuzen **56** und **47** notwendigen Synthons für mittels Sonogashira-Kupplungen in 2- oder 6-Position variabel ethinylierbaren **TIPSPen**-Derivaten.

Die dearomatisierten Pentacensynthons können aus früheren Arbeiten von Tykwinski *et al.* abgeleitet werden. Während dieser Arbeit benutzte die Tykwinski-Gruppe in einer analogen Strategie Synthon **58(OMe)₂** zur Darstellung bispentacen-6-yl-substituierter Benzole (siehe hierzu auch Kapitel 5.3).^[46]

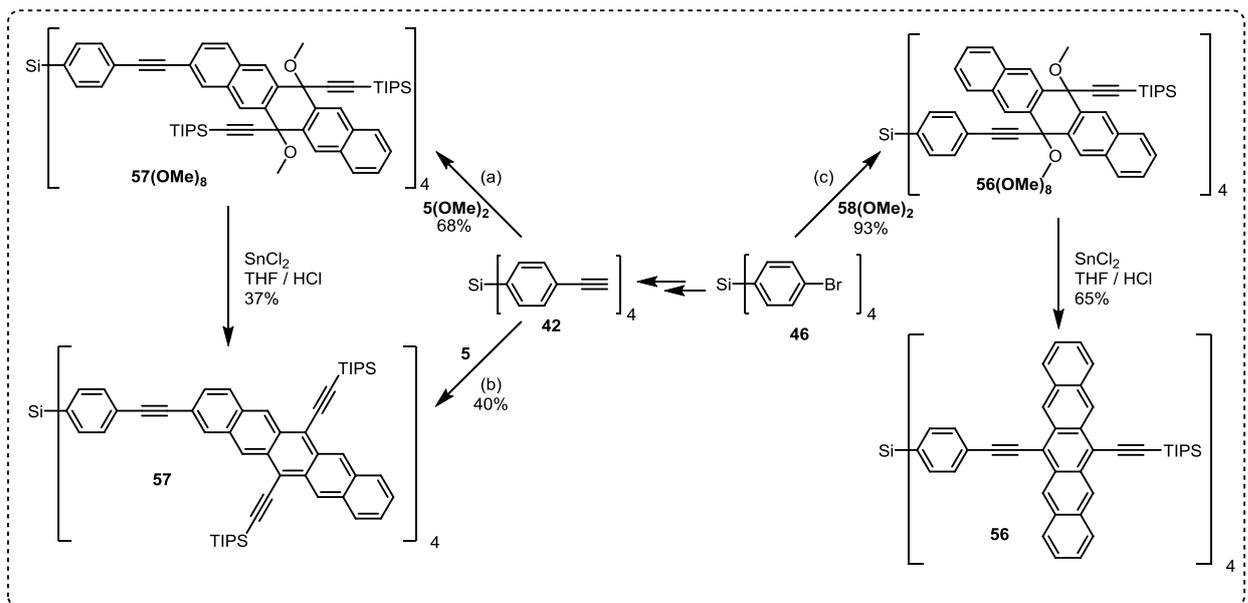


Schema 4.2.1: Synthese der zum Aufbau von **56** und **57** benötigten Pentacenderivate. Reproduziert nach Geyer *et al.*^[98] mit Erlaubnis des Verlags, Copyright 2016 Royal Chemical Society.

Kreuz **57** lässt sich in einer Stufe direkt aus 2-Iod-TIPS-Pentacen **5**^[11] und Tetraalkin **42** (Kapitel 4.1.2) in zufriedenstellender Ausbeute (44%) darstellen (Schema 4.2.2). Die vierfache Sonogashira-Kupplung läuft problemlos ab und kann aufgrund der Größe der sich bildenden Zwischenprodukte bequem mittels analytischer Gelpermeationschromatographie (GPC), jedoch nicht mit Dünnschichtchromatographie, überwacht werden. Diese Analytik weist auf einen prinzipiell quantitativen Reaktionsverlauf hin. Die geringe Ausbeute erklärt sich aus der zügigen oxidativen Zersetzung, die **57** als π -expandiertes TIPSPen-Derivat bereits während der Aufarbeitung unter Luft eingeht.^[99] Nach Filtration über Silica zur Entfernung von Katalysatorrückständen wird das Material durch präparative GPC in Toluol vollständig aufgearbeitet. Das Toluol muss später durch Vakuumdestillation in der Kälte von den Produktfraktionen entfernt werden. Am Rotationsverdampfer ist ein rascher oxidativer Abbau nicht zu verhindern, in Toluollösung bei Raumtemperatur scheint das Produkt jedoch recht stabil zu sein.

Für Kreuz **56** kann eine ähnliche, direkte Synthesestrategie nicht angewandt werden, da das teilentschützte TIPSPen **58** instabil ist und augenblicklich unter den zu seiner Generierung notwendigen Bedingungen zerfällt. Um dies zu umgehen wurde das Pentacenderivat durch Dearomatisierung des zentralen Rings vor Zersetzung geschützt (Schema 4.2.1).^[22b, 100] Bei der Synthese von in 6,13-Position bisalkinylierten Pentacenen wird Pentacenchinon **1** mit Lithiumacetylen umgesetzt. Hier wurde nun das resultierende Bisalkoxid mit Methyljodid abgefangen um ein 6,13-bismethoxyliertes, 6,13-bisalkinyliertes 6,13-Dihydropentacen zu erzeugen – welches vor Oxidation und Cycloaddition geschützt ist. Die Addition der Acetylide

wurde unsymmetrisch durchgeführt, indem nacheinander stöchiometrische Mengen von TIPS-Acetylid und TMS-Acetylid zur Reaktion zugegeben wurden (Schema 4.2.1). Die Entschützung von **59(OMe)₂** zu **58(OMe)₂** (Kaliumcarbonat) verläuft in guter Ausbeute (83%) (Schema 4.2.1) und das terminale Alkin **58(OMe)₂** konnte mit Tetrabromid **46** in ausgezeichneter Ausbeute (93%) zum dearomatisierten Tetramer **56(OMe)₈** umgesetzt werden. Eine hohe Katalysatorladung erwies sich als essentiell für diese Kupplung – eine Verringerung von 20% auf 10% pro Alkin senkte die Ausbeute auf nur 53% unter ansonsten identischen Bedingungen. Eine Begründung mag in der Sterik des Systems zu finden sein (Abbildung 4.2.3 links). Da **56(OMe)₈** nicht den typischen Pentacen-Abbaupfaden unterworfen ist, lässt es sich problemlos säulenchromatographisch (Silica, für sehr saubere Proben mit anschließender präparativer GPC) aufarbeiten. Es lässt sich an Luft bei Raumtemperatur aufbewahren und kann, wenn benötigt, aromatisiert werden. Aufgrund der unterbrochenen Konjugation des Pentacen-Chromophors bildet es farblose Filme. Die reduktive Aromatisierung (Zinn(II)chlorid in Tetrahydrofuran mit Salzsäure) zu **56** verläuft unter Luftausschluss problemlos und in guter Ausbeute (65%).



Schema 4.2.2: Darstellung der Onsager-Kreuze **56** und **57**. (a) 4.20 Äq. **5(OMe)₂**, Pd(PPh₃)₄ (0.03 equiv.) und CuI (0.06 equiv.) in 2:1 THF / HN(*i*Pr)₂, 16 h bei RT. (b) 4.00 Äq. **5**, Pd(PPh₃)₄ (0.03 equiv.) und CuI (0.06 equiv.) in 2:1 THF / NEt₃, 16 h bei RT. (c) 4.54 Äq. **58(OMe)₂**, tBu₃HBF₄, (0.20 equiv.), Pd(dba)₂ (0.20 equiv.) und CuI (0.20 equiv.), 3 d bei RT. Reproduziert nach Geyer *et al.*^[98] mit Erlaubnis des Verlags, Copyright 2016 Royal Chemical Society.

Um die Synthese und Lagerbarkeit von **57** zu verbessern, wurde das dearomatisierte Kreuz **57(OMe)₈** dargestellt, indem das dearomatisierte Iodpentacen **5(OMe)₂** mit Tetraalkin **42** gekuppelt wurde. **5(OMe)₂** wurde hierfür analog zu **58(OMe)₂** in akzeptablen Ausbeuten (30%) erhalten. Es ist anzumerken, dass „**5(OMe)₂**“ nicht eine einzige Verbindung, sondern eine Mischung aus zwei Diastereomerenpaaren von jeweils zwei Enantiomeren ist (siehe Kapitel 6.2.4

und 8.1.4). Da die verschiedenen Addukte nicht mittels Chromatographie getrennt werden konnten, wurde das aufgereinigte Isomerengemisch für die anschließende Sonogashira-Kupplung mit Tetrabromid **46** eingesetzt um das dearomatisierte Tetramer **57(OMe)₈** (68%) zu erhalten. Dieses ist folglich ebenfalls eine Mischung zahlreicher Stereoisomere. Alle Stereozentren gehen in bei der reduktiven Aromatisierung zu **57** (37%) verloren. Während die Synthese von **57** über **57(OMe)₈** zwar eine geringere Gesamtausbeute als seine direkte Synthese hat, macht die erhöhte Stabilität und daher einfache Aufarbeitung von **57(OMe)₈** unter Umgebungsbedingungen diesen Syntheseweg für eine skalierte Synthese von **57** attraktiv.

Die aus der analytischen Gelpermeationschromatographie erhaltenen Daten lassen sich nicht nur zur Reaktionskontrolle und Reinheitsüberprüfung nutzen. Da über analytische GPC nicht direkt Molekulargewichte bestimmt werden, sondern das geschätzte Molekulargewicht proportional zum hydrodynamischen Radius des Analyten ist, lassen sich Rückschlüsse über die tatsächliche Größe eines Makromoleküls ziehen. Bei der Aromatisierung von **56(OMe)₈** zu **56** gehen insgesamt acht Methoxygruppen verloren – dennoch erhöht sich das geschätzte Molekulargewicht um fast 200 g/mol (Abbildung 4.2.2).

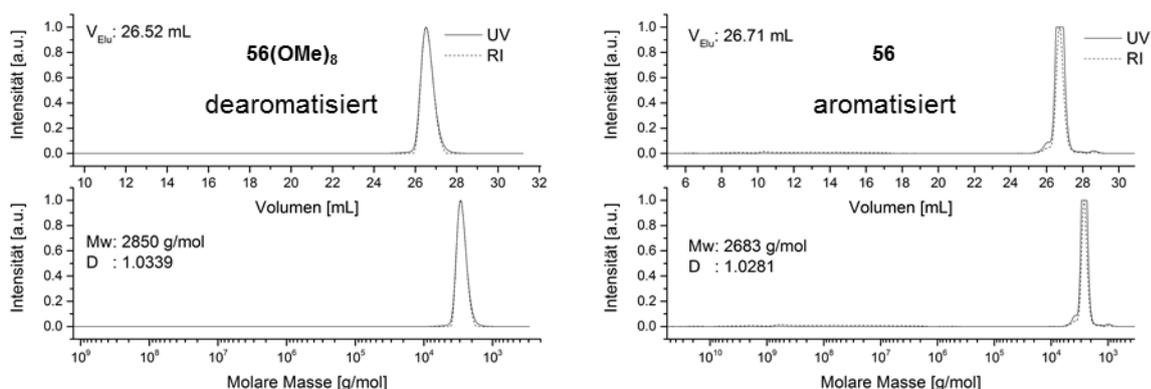


Abbildung 4.2.2: Detektorspuren und geschätzte molare Massen der analytischen Gelpermeationschromatographie von dearomatisiertem **56(OMe)₈** (links) und seinem aromatisierten Gegenstück – dem Pentacen-Onsager-Kreuz **56** (rechts).

Tatsächlich zeigt die Vermessung geometrieoptimierter Strukturen von **56(OMe)₈** und **56** eine deutliche Erhöhung der Arm- und Kantenlängen des aufgespannten Tetraeders nach erfolgter Aromatisierung (Abbildung 4.2.3). Die Erhöhung des hydrodynamischen Radius resultiert allein aus der Starrheit des Konstrukts.

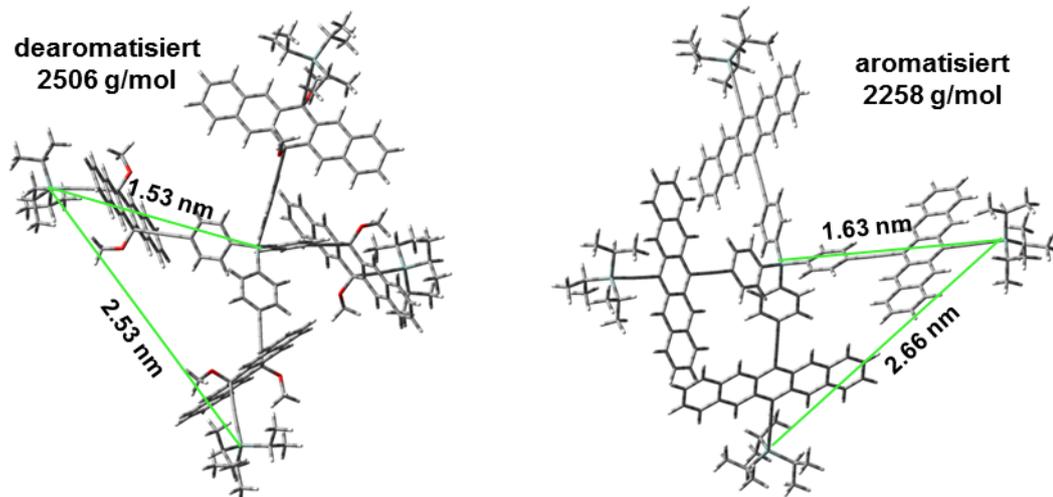


Abbildung 4.2.3: Geometrieoptimierte Strukturen und tatsächliche Molekulargewichte vom dearomatisierten TIPSPen-Onsager-Kreuz **56(OMe)₈** (links) und seinem aromatisierten Gegenstück **56** (rechts). Kantenlängen von Si(TIPS) zu Si(TIPS), Armlängen von Si(TIPS) zu Si(Zentrum).

Auch bei der Aromatisierung von **57(OMe)₈** zu Kreuz **57** ändert sich die Länge der Achsen des aufgespannten Tetraeders und dessen Kantenlänge ebenfalls. Da hier die zusätzlichen Methoxygruppen aufgrund der offeneren Struktur jedoch stärker zum Raumbedarf des Moleküls beitragen können sinkt die über analytische GPC geschätzte Masse des Moleküls. Auffällig ist die deutliche absolute Überschätzung des Molekulargewichts auf über 4000 g/mol (real nach Aromatisierung: 2981 g/mol) – eine direkte Konsequenz aus der offenen, aber starren Gestalt des expandierten, makromolekularen Tetraeders (vgl. hierzu die geometrieoptimierten Strukturen in Abbildung 4.2.6 und die GPC-Spuren in Kapitel 8.7.2).

56(OMe)₈ wurde zunächst mittels MALDI⁺ in einem FT-ICR-Massenspektrometer nachgewiesen. Überraschenderweise konnte im Spektrometer die vollständige Aromatisierungsreaktion beobachtet werden. Es bildet sich ein Fragmentierungsmuster der einzelnen, demethoxylierten Zwischenprodukte, bei dem das vollständig aromatisierte **56** das Hauptsignal liefert (Abbildung 4.2.4). Während die Bedingungen im Spektrometer von der reduktiven Aromatisierung in Lösung recht verschieden sind, kann angenommen werden, dass beide Methoxygruppen einer dearomatisierten Pentaceneinheit nicht in einem konzertierten Mechanismus abstrahiert werden und ein radikalisches oder geladenes^[101] Zwischenprodukt involviert sein sollte. Für **57(OMe)₈** verlief die Aromatisierung im Spektrometer derart schnell, dass nur das vollständig aromatisierte **57** als Endprodukt beobachtet werden konnte.

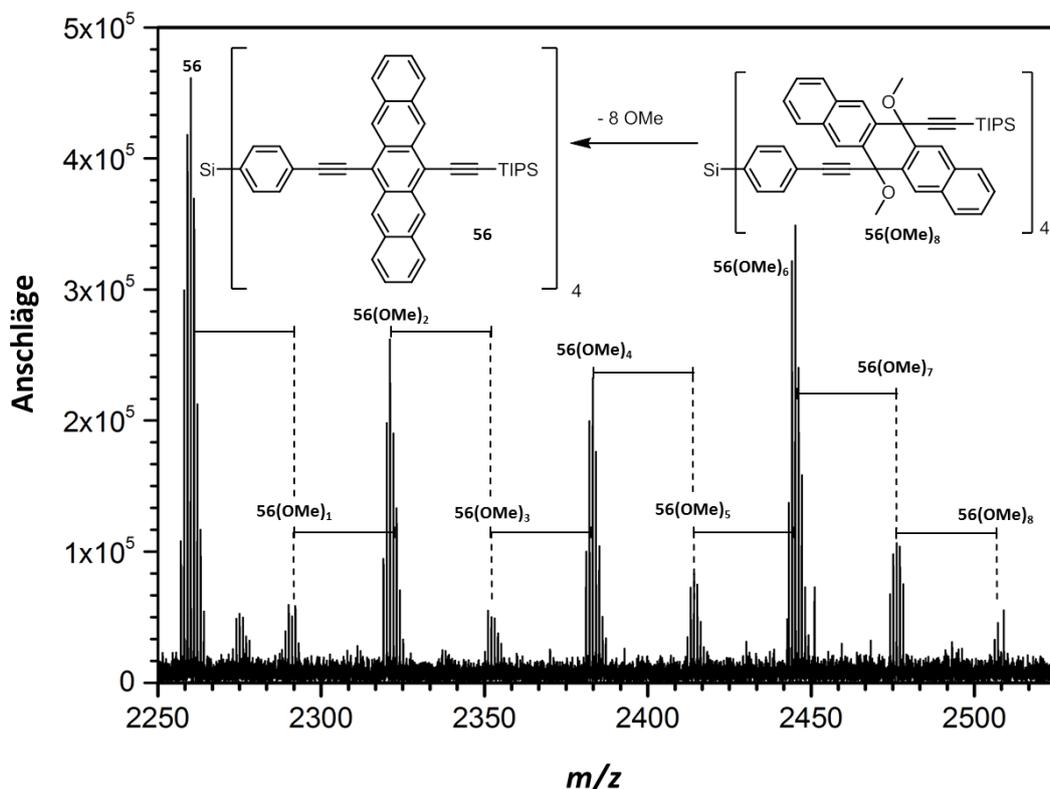


Abbildung 4.2.4: HR-MALDI⁺ von **56(OMe)₈**. Reproduziert nach Geyer *et al.*^[98] mit Erlaubnis des Verlags, Copyright 2016 Royal Chemical Society.

Verbindung **56** ist wesentlich stabiler als **57** und stabil genug, um in Lösung für mehrere Tage gelagert zu werden. NMR-Spektroskopie und analytische GPC-Charakterisierung solcher Lösungen liefern Hinweise auf eine langsame Zersetzung über einen Cycloadditionsmechanismus zweier Pentacen-Untereinheiten. Sowohl das in 6-Position tetramerisierte **56** als auch das in 2-Position tetramerisierte **57** ließen sich nicht kristallisieren und beide Stoffe weisen ausgeprägt filmbildende Eigenschaften auf. Es handelt sich um blauschwarze, amorphe Feststoffe mit schwach ausgeprägtem, metallischen Glanz. Sie können aufgrund ihrer Eigenschaften guten Gewissens als Pentacen-Onsager-Kreuze bezeichnet werden.

4.2.2 Elektronische und elektrische Charakteristika der Pentacen-Kreuze

Die energetischen Lagen der Grenzorbitale wurden über cyclovoltammetrische Messungen in Kombination mit optischer Spektroskopie sowie für das bessere Mobilitäten aufweisende **57** über quantenchemische Rechnungen geschätzt (Abbildung 4.2.5, Tabelle 4.2.1). Alle Messungen sowie die Rechnungen sind im Rahmen der jeweiligen methodischen Ungenauigkeiten in sehr guter Übereinstimmung miteinander. Beide Kreuze weisen vollständig reversible Reduktions- und Oxidationswellen im CV auf. Kalibrierung auf Ferrocen ergibt HOMO-Energien von -5.15 eV (**57**) und -5.14 eV (**56**) und LUMO-Energien von -3.31 eV (**57**) und 3.32 eV (**56**). Die Energien der

Grenzorbitale sind vergleichbar zu monomerem **TIPSPen** (siehe Abschnitt 8.4). Die Vergrößerung des π -Systems sorgt für eine leichte Stabilisierung der Grenzorbitale. Optische Spektroskopie sowie CV ermöglichen eine Abschätzung des HOMO-LUMO-Abstands. Beide Messungen ergeben eine Lücke von ca. 1.8 eV für sowohl **57** als auch für **56**.

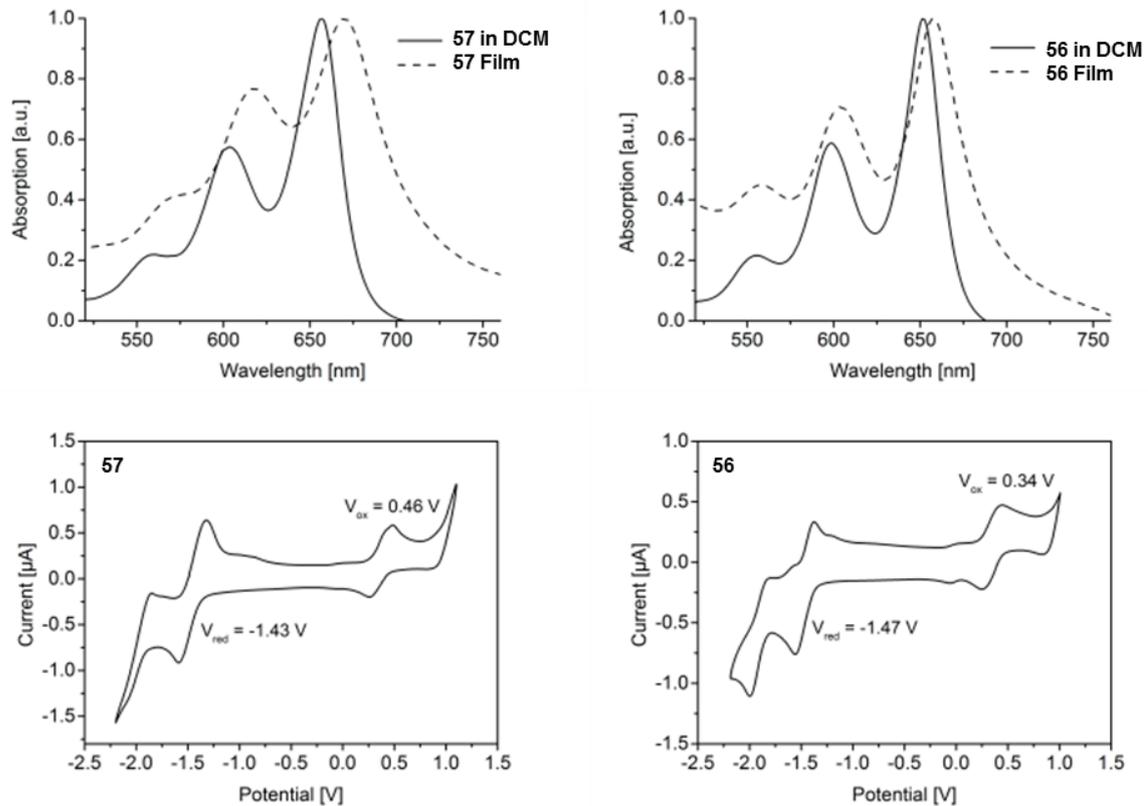


Abbildung 4.2.5. Obere Reihe: Optische Spektroskopie in Lösung (DCM) und Film (Rotationsbeschichtung, Glas) von **57** und **56**. Unten: CV der Kreuze. Zur besseren Sichtbarkeit der Potentiale sind die CVs vor Fc-Zugabe gezeigt, intern kalibrierte CVs befinden sich in Kapitel 8.4. Der experimentelle Aufbau in Kapitel 6.1 und 8.4 beschrieben. Reproduziert nach Geyer *et al.*^[98] mit Erlaubnis des Verlags, Copyright 2016 Royal Chemical Society.

Tabelle 4.2.1: Ermittelte elektronische Eigenschaften von **56** und **57**.

	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Gap [eV]		
	CV / berechn.	CV / berechn.	CV / berechn.	UV-Vis _{LSg}	UV-Vis _{Film}
57	-5.15 / -4.90	-3.31 / -3.15	1.84 / 1.76*	1.84	1.73
56	-5.14 / -	-3.32 / -	1.82	1.83	1.78

*) Die niedrigste Lücke findet sich in der berechneten Struktur wegen der für elektronische Übergänge vorhandenen Notwendigkeit einer örtlichen Überlappung der betreffenden Orbitale beim Übergang von HOMO-1 zum LUMO. Der direkte HOMO-LUMO-Übergang (1.75 eV) ist nicht möglich.

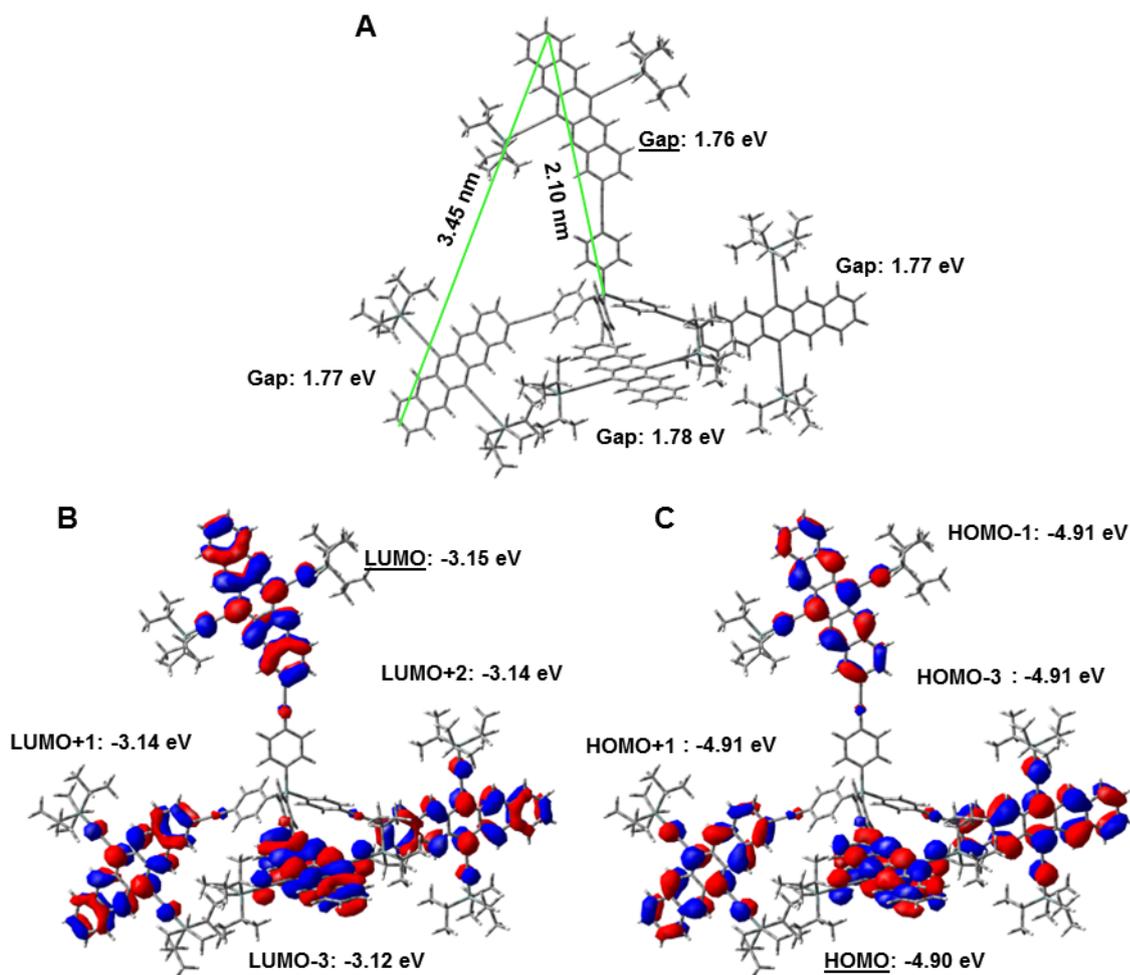


Abbildung 4.2.6: Geometrieoptimierte Struktur von **57** (A), sowie darauf basierende elektronische Grundzustandsrechnung. LUMOs der als unabhängig zu betrachtenden Acenreste werden zu LUMO bis LUMO+3 des Onsager-Kreuzes (B), analog verhält es sich mit den nahezu energiegleichen HOMOs (C). Unterstrichen sind jeweils das HOMO und LUMO des gesamten Kreuzes sowie der Arm mit der niedrigsten optischen Lücke.

Die gute Übereinstimmung der quantenchemischen Rechnungen mit den experimentell ermittelten Werten für **57** validiert die rechnerische Beschreibung des Systems (Abbildung 4.2.6). Das ist besonders wertvoll, da die Verbindung als typisches Onsager-Kreuz keiner Kristallstrukturanalyse unterzogen werden kann. Die Bindungsverhältnisse des Tetrakis(4-ethinylphenyl)silanzentrums entsprechen den kristallographisch in Kapitel 4.1 ermittelten Werten (vgl. Tabelle 4.1.1). Erwähnenswert sind die Ausmaße der in Abbildung 4.2.8 A ermittelten Arm- (2.1 nm) und Kantenlänge (3.4 nm) des expandierten Tetraeders. Die Größe des rigiden Systems mit viel freiem Raum zwischen den Armen erklärt einerseits die deutliche Überschätzung des Molekulargewichts aus den hydrodynamischen Eigenschaften von **57** (siehe Kapitel 8.6). Andererseits ist bereits an der (im Vakuum) optimierten Struktur erkennbar, dass die raumgreifende Anordnung der Acenarme auch im Festkörper wesentlich besser intramolekulare π -Wechselwirkungen ermöglicht, als sie für Struktur **56** (Abbildung 4.2.3)

denkbar wären. Die damit verbundene, bessere Zugänglichkeit des Acenkörpers für Cycloadditionen und oxidativen Abbau erklären die beobachtete zügige Zersetzung beim unvorsichtigen Handhaben von Lösungen der Verbindung an Luft.

Im strukturoptimierten **57** sind nicht alle Phenylethinyleinheiten vollständig mit den jeweiligen **TIPSPen**-Substituenten planarisiert (Abbildung 4.2.6 A). Es sind daher geringfügige Abweichungen der elektronischen Eigenschaften der verschiedenen Acenarme voneinander zu erwarten. Eine auf der Geometrieoptimierung basierende Berechnung der elektronischen Grundzustandsstruktur (B3LYP 6-311Gdp, Kapitel 8.7) ergibt eine HOMO-LUMO-Lücke von 1.75 eV. Tatsächlich ist jedoch ein elektronischer HOMO-LUMO Übergang nicht möglich, da die Grenzorbitale nicht auf dem gleichen Acenrest lokalisiert sind (Abbildung 4.2.8 B, C). Eine genauere Betrachtung der elektronischen Struktur (siehe hierzu auch Abschnitt 8.7.2) zeigt, dass die vier Pentacensysteme elektronisch nur schwach gekoppelt sind. Es ist sinnvoll, die jeweiligen Acenreste als elektronisch unabhängig, jedoch translationsabhängig voneinander zu betrachten. Zusätzlich besteht eine gewisse rotatorische Freiheit, die Orientierung eines Restes ist jedoch aus sterischen Gründen stark von der Position der anderen drei Substituenten abhängig. Letzteres sorgt für eine in den vier Armen (in Lösung sicherlich dynamischen, im Festkörper vermutlich zum Großteil eingefrorenen) unterschiedlich ausgeprägten Planarisierung und somit minimal voneinander abweichenden elektronischen Eigenschaften der Reste. Für jeden der Reste sind elektronische Übergänge zu finden, die jeweils ihrem (Annahme völliger elektronischer Unabhängigkeit der Acenreste voneinander) ersten angeregten Zustand entsprechen („Gap“ in Abbildung 4.2.8 A). Da diese rechnerisch ermittelten Effekte einen maximalen Unterschied von nur 0.02 eV in der optischen Lücke jedes Phenylethinyl-Pentacen-Arms ergeben, ist anzunehmen dass sie aufgrund des stärkeren Einflusses der elektronischen Kopplung zu Acenresten aus benachbarten Molekülen im Festkörper keine Relevanz haben.

Um Einsicht in die elektronischen Wechselwirkungen im Festkörper zu bekommen, wurde daher die optische Lücke für Filme der Onsager-Kreuze auf Glassubstraten (Rotationsbeschichtung) bestimmt. Hier verringert sich die Lücke von **57** um etwa 0.11 eV (5.5 mal größer als die berechneten Planarisierungseffekte der Arme) auf 1.73 eV von Lösung zum Film (aus Absorptionskanten bestimmt, Abbildung 4.2.5), während die Lücke von **56** sich nur um 0.05 eV von Lösung zum Film verringert. Dies spricht weiterhin für die stärkeren π -Interaktionen in **56** und erklärt die höheren gemessenen Feldeffekt mobilitäten in OFETs aus **57**.

Diese wurden im Rahmen einer Kooperation^[33b] und wurden in bottom-gate-top-contact-Architektur (siehe Kapitel 2.2) aus **56** und **57** hergestellt (Abbildung 4.2.7, Tabelle 4.2.1). Kreuz **57** zeigt hier nahezu zwei Größenordnungen höhere Lochmobilitäten ($2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) als **56** ($6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Die OFETs von **57** weisen überdies höhere Mobilitäten auf als das amorphe Pentacenpolymer **60** (Bunz *et al.* 2013) ($5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).^[29c, 102] Die für ein Pentacenderivat hohe Stabilität von **56** kann durch die sterische Abschirmung erklärt werden, die der Pentacenkern durch die Tetramerisierung am zentralen Benzolring erfährt. Während dies die Möglichkeiten eines Dienophils zur Reaktion mit dem Pentacentrückgrat einschränkt, verringert es außerdem die Ladungsträgermobilität im Festkörper. Neben den für niedermolekulare, amorphe Halbleiter zu erwartenden niedrigen Mobilitäten weisen die OFETs allesamt eine niedrige Hysterese auf und blieben für mehrere Tage Lagerung innerhalb einer Glovebox stabil (Abbildung 4.2.8).

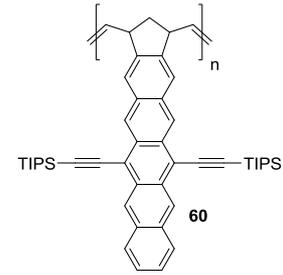


Abbildung 4.2.7: Struktur des Grubbs Polymers **60**.

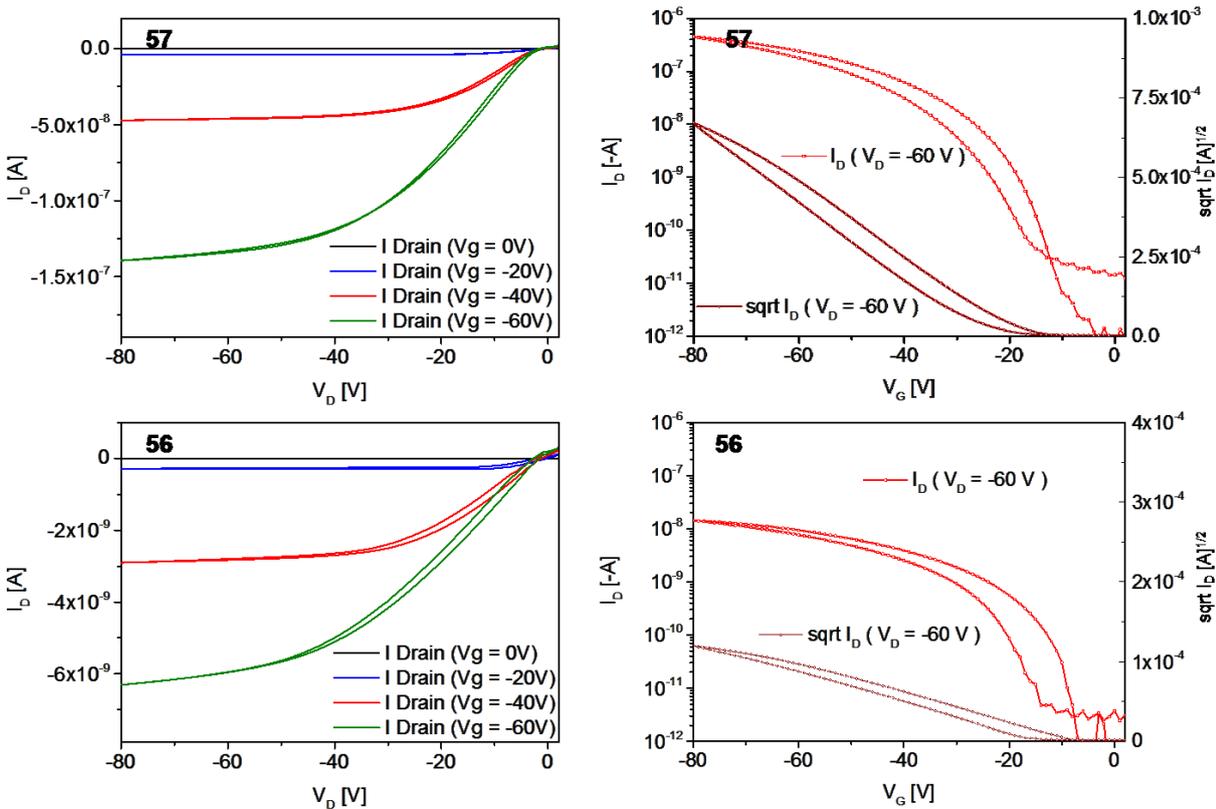


Abbildung 4.2.8: OFET-Kennlinien der Kreuze **56** und **57**. Links Output, rechts Transfer. Reproduziert nach Geyer *et al.*^[98] mit Erlaubnis des Verlags, Copyright 2016 Royal Chemical Society.

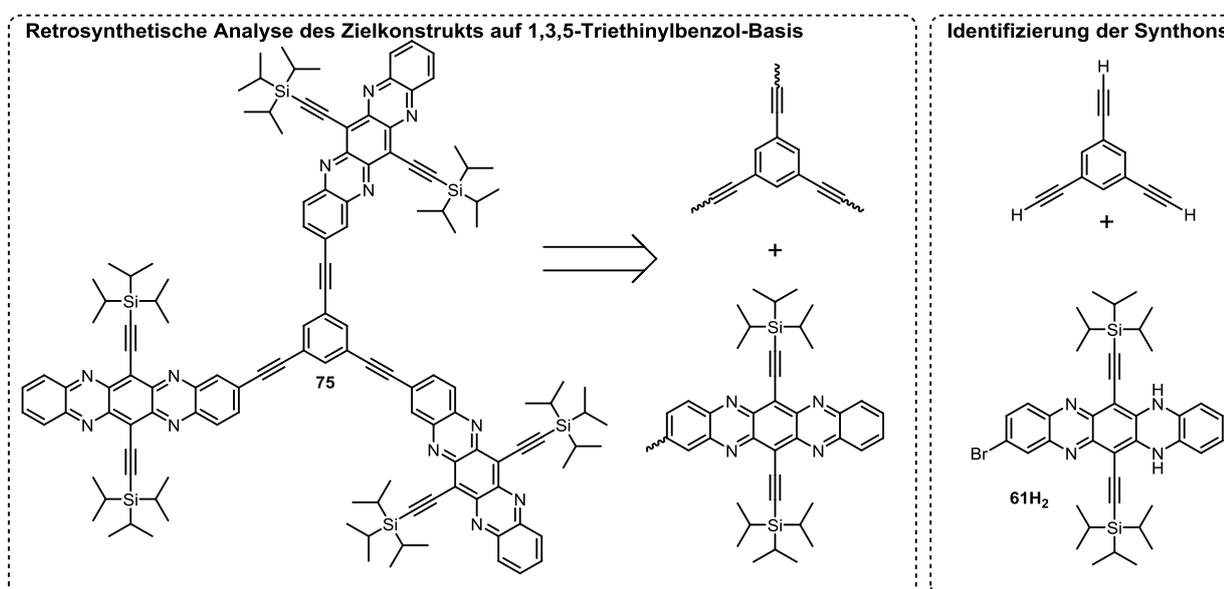
Ein Vergleich der Feldeffektmobilitäten von **56** und **57** untereinander in einfachen OFETs gibt Einsicht in die Ladungstransporteigenschaften und erlaubt die Festlegung der zu Beginn des Kapitels noch fraglichen Struktur der **TIPSTAP**-Konstrukte. Die ausgeprägte sterische Abschirmung von **56** unterdrückt offenbar intramolekulares Hopping. Die Feldeffektmobilitäten sind in **57** um zwei Größenordnungen höher als in **56** und übersteigen auch die für Polymer **60** gemessenen Mobilitäten. Es ist anzumerken, dass es sich hierbei um Lochmobilitäten handelt, während es sich bei **TIPSTAP** um einen n-Kanalhalbleiter (Elektronenleitung) handelt. Auch wurden die OFETs keinerlei Optimierungen unterzogen, die gemessenen Lochmobilitäten sind also als unterste Grenze zu verstehen. Da es sich beim Vergleich von **56** und **57** jedoch um einen internen Vergleich zweier Pentacenderivate (beides Lochleiter) handelt, die sich lediglich in der Anordnung ihrer Pentacenuntereinheiten voneinander unterscheiden und beide gleichermaßen ausgeprägte filmbildende Eigenschaften haben (gleich gute Kontaktierung der Elektroden), sollten sich die gewonnenen Erkenntnisse auf die Planung der Zielstrukturen der entsprechenden **TIPSTAP**-Derivate übertragen lassen. Eine Anbringung der Alkinylfunktionalität an der 2-Position des **TIPSTAP** stellt somit den vielversprechendsten Ansatz zum Aufbau von Tetraazapentacen-Konstrukten dar.

Tabelle 4.2.1: OFET-Kenndaten von **56** und **57**.

Verbindung	μ_{+} [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	V_{th} [V]	$I_{\text{on/off}}$
57	2×10^{-5}	-17	10^4
56	6×10^{-7}	-11	10^3

4.3 Pd-katalytische Derivatisierungschemie von TIPSTAP

Aus den Erkenntnissen, die aus der Synthese, elektronischen und elektrischen Charakterisierung der **TIPSPen**-Onsager-Kreuze in OFETs gewonnen wurden, ergeben sich die atomar definierten Zielstrukturen der darzustellenden Tetraazapentacenkonstrukte aus der Substitution der in Abbildung 4.1.23 gezeigten Alkin-Konnektoren mit 6,13-Triisopropylsilyl-5,7,12,14-tetraazapentacen-2-yl-Resten (im Folgenden TIPSTAP-2-yl-Reste). Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Identifikation des hierzu benötigten Synthons (Schema 4.3.1) als 2-Bromo-TIPSTAP **61** bzw. dessen kupplungsfähiges Dihydroderivat **61H₂** und der Untersuchung der aufgrund der starken Redox-Eigenschaften von **TIPSTAP** überraschend diversen Pd(0)-Chemie von Tetraazapentacenen.

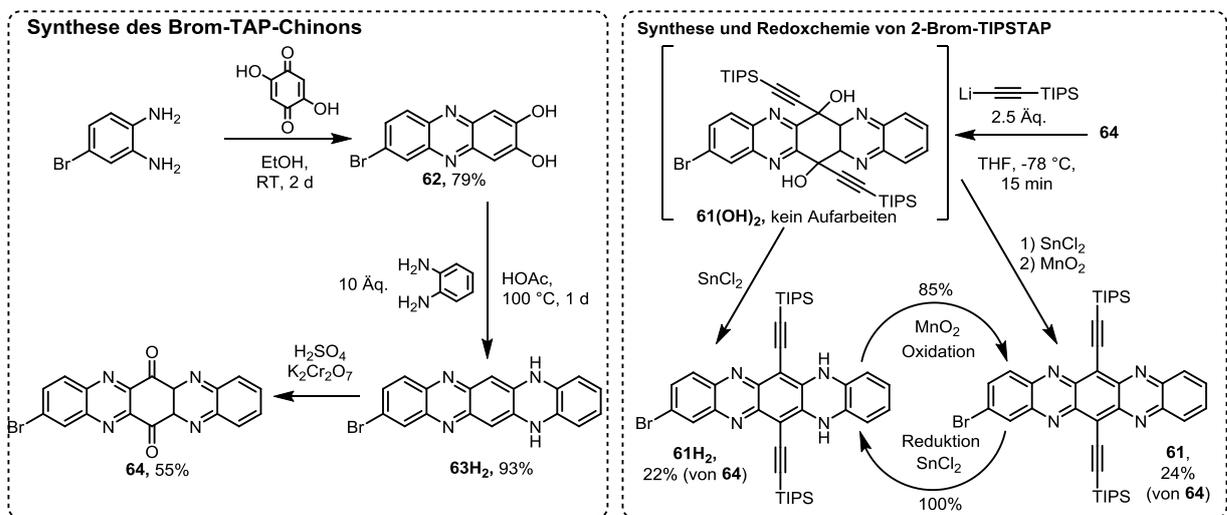


Schema 4.3.1: Retrosynthetische Analyse des in Abbildung 4.1.23 hypothetisch betrachteten und in Kapitel 4.2 als Zielstruktur festgelegten, zweidimensionalen **TIPSTAP**-Konstrukts **75**. Entsprechend ergeben sich die restlichen Zielstrukturen als Azaanalog von Pentacen-Onsager-Kreuz **57** (3D-Konstrukt) und den drei mit TIPSTAP-2-yl-substituierten, isomeren Diethinylbenzolen (1D- und 2D-Konstrukte) und Acetylen (1D-Konstrukt).

Es werden zudem energetische Betrachtungen der als tautomeres Gleichgewicht identifizierten Isomerie der Dihydropyrazinringe in den reduzierten Spezies und der Bedeutung dieser Tautomerie für katalytische Derivatisierungen angestellt. Abschließend wird der Einfluss einer zusätzlichen, dritten Ethinylierung auf die elektronischen und morphologischen Eigenschaften von 2,6,13-triethinyltem **TIPSTAP** („nulldimensionalen“ Konstrukten) untersucht.

4.3.1 Synthese von 2-Brom-TIPSTAP

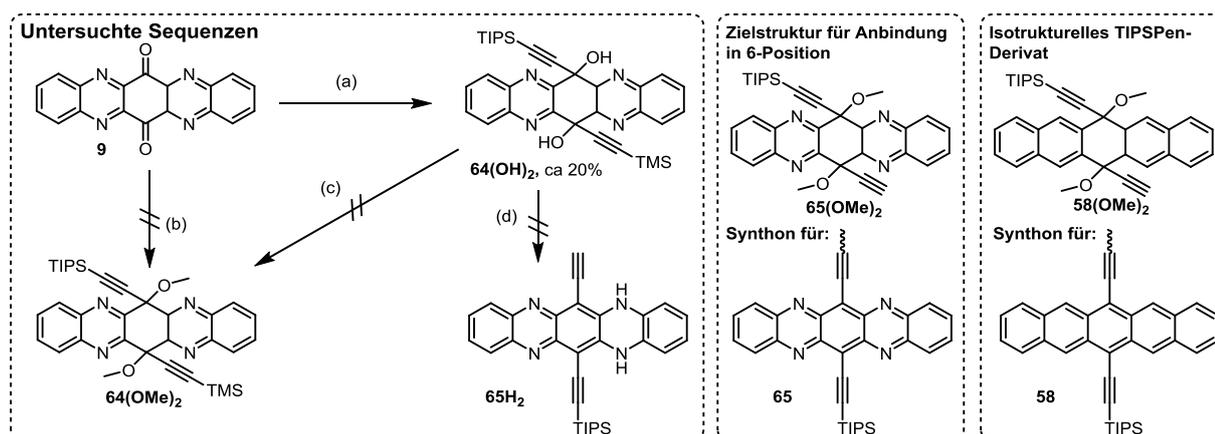
Während elektronegative Fluor- und Chlorsubstituenten die Elektronenaffinität (in Näherung: Lage der LUMOs unterhalb des Vakuumniveaus) von Arenen erhöhen, ermöglicht insbesondere die Einführung weniger elektronegativer Brom- oder Iodatome eine weitere Derivatisierung mittels Pd(0)-Chemie. Halogeniertes **TIPSTAP** sollte demnach ein mögliches Ausgangsmaterial für die angestrebten **TIPSTAP**-Konstrukte einerseits, andererseits aber auch für ein breites Spektrum neuer, monomer-„nulldimensionaler“ Elektronenakzeptoren mit feinjustierbaren elektronischen und - mittels klassischer Methoden - variierbaren morphologischen Eigenschaften sein.



Schema 4.3.2. Synthese des monobromierten TIPSTAP **61**. Nach Geyer *et. al.* ^[103]

Verbindung **61** wurde ausgehend von 4-Bromphenylendiamin in einer fünfstufigen Sequenz erhalten (8% Gesamtausbeute vom Diamin, Schema 4.3.2) und lässt sich auf Multigrammansätze (Produktmasse) skalieren. Die Synthesesequenz ist bis zum Chinon **64** eng an der Synthese des unsubstituierten **TIPSTAP** orientiert.^[10] Um den Symmetriebruch an den äußeren, anellierten Sechsringen zu ermöglichen, wurde das zunächst durch Reaktion von 4-Bromphenylendiamin mit *para*-Dihydroxybenzochinon gebildete, bromierte Phenazin **62** isoliert. Hierzu wurde die Kondensation in Abwandlung der **TIPSTAP**-Synthese bei Raumtemperatur durchgeführt, um eine bereits in geringem Maße auftretende Weiterkondensation zum dihalogenierten Dihyrotetraazapentacen zu minimieren. Die ersten beiden Kondensationsreaktionen zu Phenazin **62** und *N,N'*-Dihyrotetraazapentacen **63H₂** verliefen in guten 73% Gesamtausbeute (Schema 4.3.2 links). Die Anfälligkeit gegenüber unspezifischer nukleophiler aromatischer Substitution sowie nukleophiler Addition an die Pyrazinringe in Chinon **64** ist im Vergleich zum unhalogenierten Tetraazapentacenchinon **9** deutlich erhöht.^[10] Damit die Addition des Lithiumacetylids selektiv verläuft, wurde die Reaktionstemperatur auf -78 °C verringert, wobei

die Reaktion bereits nach 15 min abgeschlossen war. Eine identische Umsetzung von unhalogeniertem TAP-Chinon **9** führte bei derart kurzen Reaktionszeiten nur zu geringen Ausbeuten des entsprechenden Diols. Das Umsetzen mit Lithium-TIPS-Acetylid führte zu höheren Ausbeuten als die Verwendung der analogen Grignard-Verbindung. Beim angeschlossenen, wässrigen Aufarbeiten (Zugabe der kalten Reaktionsmischung in eine große Menge Wasser) bildete sich ein Niederschlag aus Verbindung **61(OH)₂**. Zinn(II)chlorid in einer Mischung aus Tetrahydrofuran mit konzentrierter Salzsäure (wässrig) überführte das Diol in monobromiertes Dihydro-TIPSTAP **61H₂**, welches in einer Gesamtausbeute von 22% über zwei Stufen von Chinon **64** isoliert werden konnte. **61H₂** konnte mit Mangandioxid zum bromierten TIPSTAP **61** oxidiert werden (85%). Größere Ansätze werden am besten vor der Isolation von **61H₂** direkt aus der Reduktionsmischung oxidiert. So erhöht sich die Ausbeute von **61** auf 24% über die letzten drei Schritte (die Ursache ist in der einfacher handhabbaren Chromatographie der oxidierten Spezies zu suchen).



Schema 4.3.3: Untersuchte Wege zu Synthon **65**. (a) Mischung aus TIPS- und TMS-Lithiumacetylid 1:1 in THF, -78 °C. (b) wie (a), dann Zugabe von 10 Äq. Methyljodid. (c) Umsetzen des Diols mit Überschuss an Methyljodid. (d) SnCl₂ in THF / HCl.

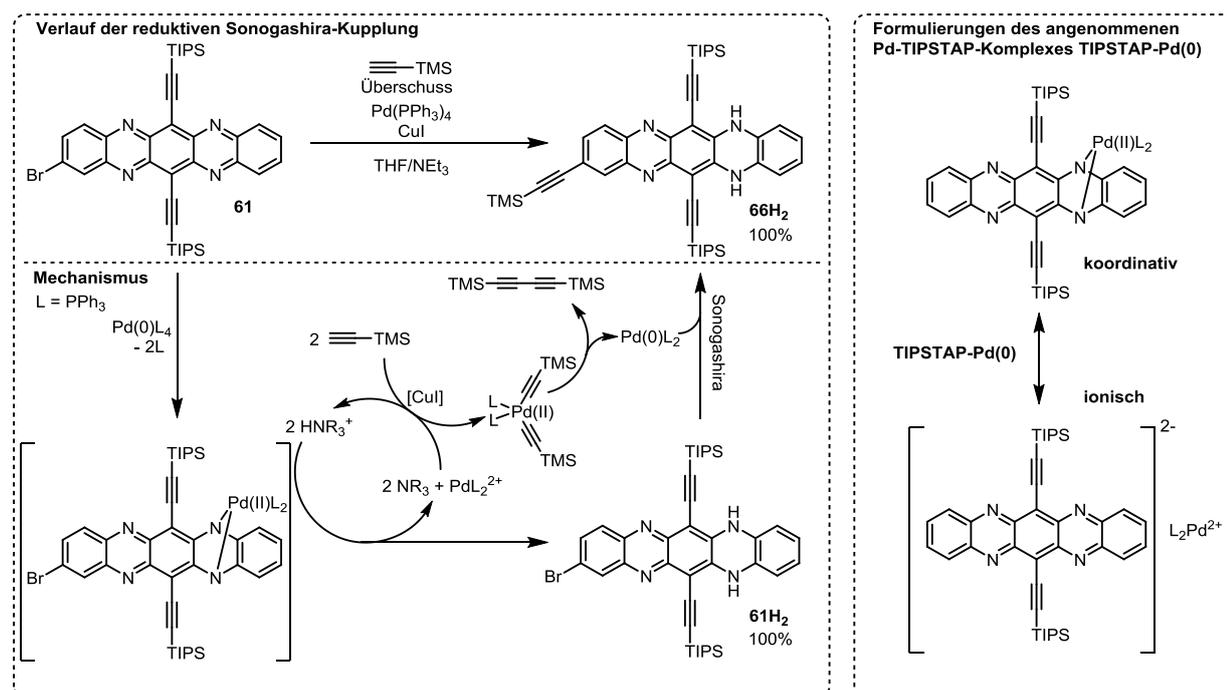
TAP-Diole wie **61(OH)₂** oder **64(OH)₂** könnten als Ausgangspunkt für eine unsymmetrische Alkinylierung nach Vorbild der dearomatisierten Pentacenderivate dienen (Schema 4.3.3). Aus Interesse an einem solchen Synthon wurden hierzu einige Untersuchungen angestellt. Tatsächlich war es möglich, durch Zugabe einer Mischung aus Lithium-TMS- und -TIPS-Acetylid zu unsubstituiertem TAP-Chinon **9** ein entsprechendes, unsymmetrisches Diol **64(OH)₂** in ca. 20% Ausbeute zu isolieren (schwierige Aufreinigung). Die Verwendung von sehr reinem, sublimiertes Chinon **9** als Edukt verbesserte die Ausbeuten nicht. Die saure Reduktionsmischung (Zinn(II)chlorid in Tetrahydrofuran mit Salzsäure) würde zu einer Entschützung des Alkins und direkt zu **65H₂** führen. Dieses terminale Alkin ist auch auf Dihydrostufe nicht stabil. Versuche, das bei der Umsetzung mit Acetylid zunächst gebildete Bisalkoxid von **64(OH)₂** direkt mit

Methyliodid abzufangen und so zu der direkten Vorstufe **64(OMe)₂** des angestrebten Synthons **65(OMe)₂** zu kommen scheiterten, vermutlich aufgrund konkurrierender unspezifischer Methylierung der Azasubstituenten. Wegen der für diese Arbeit generell besseren Eignung einer Substitution in 2-Position wurde an dieser Stelle auf eine weitere Untersuchung unsymmetrischer Alkinylierungen von Tetraazapentacenchinon **9** als Schnittstelle für Kreuzkupplungen verzichtet.

Iodierte Aromaten sind in Sonogashira-Reaktionen generell reaktiver als Arylbromide. Allerdings verläuft die initiale oxidative Addition elektronenarmer N-Heteroarylbromide an das Pd(0)-Zentrum im Vergleich zu Arylbromiden deutlich beschleunigt. Sogar einfache, bromierte N-Heteroarene (z.B. Brompyridine, -chinoline, -phenazine) sind bei Raumtemperatur unter milden Reaktionsbedingungen reaktiv (vgl. z.B. die Synthese der MOF-Liganden in Kapitel 4.1.2). Man würde daher erwarten, dass das monobromierte **61** unter gängigen, milden Reaktionsbedingungen bei niedriger Temperatur zügig an terminale Alkine kuppeln würde. Hierzu wurde Heteroarylbromid **61** mit einem Überschuss an Trimethylsilylacetylen in Gegenwart von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und Kupfer(I)iodid als Katalysator in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Triethylamin (Raumtemperatur) umgesetzt. Die dunkelgrüne Lösung (typische Farbe von **TIPSTAP** und seinen Derivaten in Lösung, vgl. Abbildung 4.3.3) wechselte innerhalb einer Stunde zu einem intensiven Rot (typische Farbe der Dihydroverbindungen, vgl. Abbildung 4.3.3). Später nahm die Fluoreszenz des Gemisches sichtbar zu (Abstraktion des Fluoreszenz-quencheden Schweratoms) und es bildete sich ein fester Niederschlag (Ammoniumsalz); beides Indikatoren für eine produktiv ablaufende Sonogashira-Kupplung.

Scheinbar wird **61** zunächst zu **61H₂** reduziert, welches dann erst mit dem Alkin reagiert (Schema 4.3.4 oben). **61** muss hierbei als Oxidanz wirken (LUMO-Energie bei -4.1 eV, Tabelle 4.3.1). Die Reduktion des TAP-Rückgrats unter Sonogashira-Bedingungen kann auch beobachtet werden, wenn man unbromiertes **TIPSTAP** einsetzt. Zugabe zu einer Lösung von Alkin in einer Mischung aus Tetrahydrofuran und Triethylamin (1:1) führt nur langsam zu reduziertem **TIPSTAPH₂**, und sogar bei Zugabe von Kupferiodid komplettiert die Reduktion im Verlauf von Tagen statt Stunden und wird von der Entstehung von Nebenprodukten begleitet. Andererseits führt die Zugabe eines leichten Überschusses (1.10 Äquivalente) von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zu **TIPSTAP** innerhalb von Minuten des Rührens bei Raumtemperatur zu einer roten (kaum fluoreszierenden) Lösung; nach Zugabe von Dichlormethan und Wasser setzt Fluoreszenz ein und es kann ausschließlich Dihydroverbindung **TIPSTAPH₂** isoliert werden. Diese Beobachtungen

weisen in Richtung einer schnellen Pd/Cu-katalysierten Reduktion des TAP-Rückgrats (Schema 4.3.3). Es kann angenommen werden, dass Pd(0) zunächst oxidativ an das Azapentacen addiert, welches damit gleichzeitig reduziert wird. Der hypothetische Pd-TIPSTAP-Komplex, der hierzu gebildet werden würde, wurde zunächst als kovalent und das Pd(II) als lokalisiert an einer Dihydropyrazineinheit formuliert.^[103] Im Hinblick auf eine kürzlich gelungene Isolierung und kristallographische Untersuchung des Dianions von **TISPTAP**^[104] bietet sich jedoch auch eine Formulierung der Pd-TIPSTAP-Interaktion als ionische Bindung an (Schema 4.3.4 rechts). Im Anion des **TIPSTAP** liegt kaum Lokalisation des anionischen Charakters vor – die zusätzlichen Elektronen sind vollständig im π -System delokalisiert. Während das Anion ähnliche emittive Eigenschaften aufweist wie **TIPSTAPH₂**, unterscheidet sich seine Elektronik damit fundamental von der isoelektronischen NH-Verbindung. Es ist wahrscheinlich, dass eine gültige Beschreibung der Bindungsverhältnisse des Palladiums an das Azaacenrückgrat zwischen diesen beiden Extremen zu finden ist. Versuche, die Spezies **TIPSTAP-Pd(0)** zur Klärung dieser Frage zu kristallisieren schlugen bisher fehl.

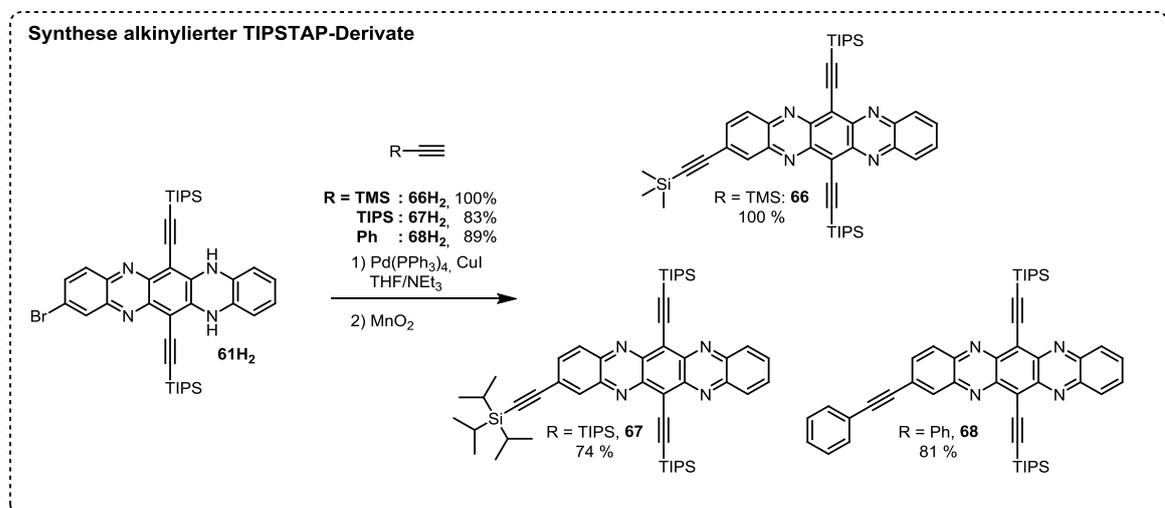


Schema 4.3.4: Angenommener Mechanismus der reduktiven Sonogashira-Kupplung von **61** mit einem Überschuss an Trimethylsilylacetylen zu **66H₂**. Das Reduktionsmittel ist das terminale Alkin.

Unter den Kupplungsbedingungen schließt sich an die Reaktion des Palladium(0)-Komplexes mit dem Azaacen dessen unmittelbare Reduktion an. Ammoniumsalz, welches sich durch die Entstehung von Kupferacetylen bildet und unter den Kupplungsbedingungen immer zugegen ist, protoniert die Stickstoffatome, das Azaacen verliert seinen anionischen Charakter und **61H₂** sowie eine katalytisch inaktive Pd(II)-Spezies werden freigesetzt. Nach der Transmetallierung von

zwei Alkinen am Pd(II)-Zentrum wird durch eine Glaser-artige Nebenreaktion ein Butadiin gebildet und das inaktive Pd(II) zurück zum katalytisch aktiven Pd(0) reduziert. Tatsächlich konnte eine große Menge (1.3 Äquivalente) des entsprechenden Glaser-Nebenprodukts bei einer Kupplung von **61** mit TMS-Acetylen isoliert werden. Die Ausbeute dieses Nebenprodukts an sich besitzt nur eine schwache Beweiskraft für den Mechanismus, da es sich außerdem während der Aufarbeitung oder durch Sauerstoffverunreinigungen während der Reaktionsführung bilden kann. Seine Abwesenheit würde den vorgeschlagenen Mechanismus jedoch klar widerlegen und die hohen Ausbeuten der Kupplungen zeigen, dass der Katalysator auch nach der Reduktion von **61** zu **61H₂** noch aktiv ist. Da die Kupplung von **61** mit Trimethylacetylen zu **66H₂** quantitativ verläuft, muss auch die Reduktion von **61** zu **61H₂** quantitativ sein (Schemata 4.3.4 und 4.3.5).

Auch **61H₂** kuppelt direkt und quantitativ mit Trimethylsilylacetylen zu **66H₂**. Da es nicht möglich zu sein scheint, oxidierte alkylierte Derivate von **TIPSTAP** direkt über Sonogashira-Kupplungen zu erreichen, ist die Reaktion der Dihydroverbindung **61H₂** mit terminalen Alkinen und die anschließende Oxidation zum entsprechenden Tetraazapentacen die ökonomischste Methode einen weiteren Alkin-Substituenten am TAP-Rückgrat anzubringen. Stannylierte Alkine ließen sich ebenfalls nicht direkt an das oxidierte Tetraazapentacen kuppeln (nach Stille)^[105]. Betrachtet man die Oxidation von **TIPSTAPH₂** zu **TIPSTAP** als oxidative Aromatisierung des Systems, bietet sich eine methodisch interessante Komplementarität zur reduktiven Aromatisierung der in Kapitel 4.2 verwendeten dearomatisierten **TIPSPen**-Synthons. Auch für die erfolgreiche Kupplung von Tetraazapentacenen muss auf „dearomatisierte“ Synthons zurückgegriffen werden, hier jedoch zum Schutz des Katalysators. Auf die synthetische, elektronische und elektrische Komplementarität von **TIPSTAP** und **TIPSPen** wird in Kapitel 5.3 eingegangen.



Schema 4.3.5: Sonogashira-Kupplung des TIPSTAP-2-yl-Synthons **61H₂** und oxidative Aromatisierung der Kupplungsprodukte mit Mangandioxid.

Die Umsetzung von **61H₂** gelingt mit Trimethylsilyl-, Triisopropyl- und Phenylacetylen bei Raumtemperatur, wobei Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) mit Kupferiodid als einfaches Katalysatorsystem mit guten bis ausgezeichneten Ausbeuten benutzt werden kann (Schema 4.3.5). Die alkylierten Derivate **66H₂**, **67H₂** und **68H₂** lassen sich leicht oxidieren, womit die TAP-Derivate **66**, **67** und **68** in 74-92% Ausbeute zugänglich werden.

Bei der Reduktion des TAP-Systems zu TAPH₂ ist es energetisch günstiger, eine Pyrazineinheit zu einem Dihydropyrazin (formal antiaromatisch) zu reduzieren, als ein chinoides System aufzubauen.^[23] Bedenkt man die unsymmetrische Gestalt der in 2-Position substituierten *N,N'*-Dihydroverbindungen, sind prinzipiell zwei verschiedene Dihydro-Tautomere denkbar. Beide Tautomere lassen sich im Fall der zusätzlich silylethynylsubstituierten Derivate **66H₂** und **67H₂** (Abbildung 4.3.1) leicht kernresonanzspektroskopisch anhand der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der TMS- oder TIPS-Ethynyl-Gruppen identifizieren, die davon beeinflusst wird, ob der Substituent entweder an einem Phenazin (**67H₂a**) oder an einem *N,N'*-Bisarylphenylendiamin (**67H₂b**) gebunden ist.*

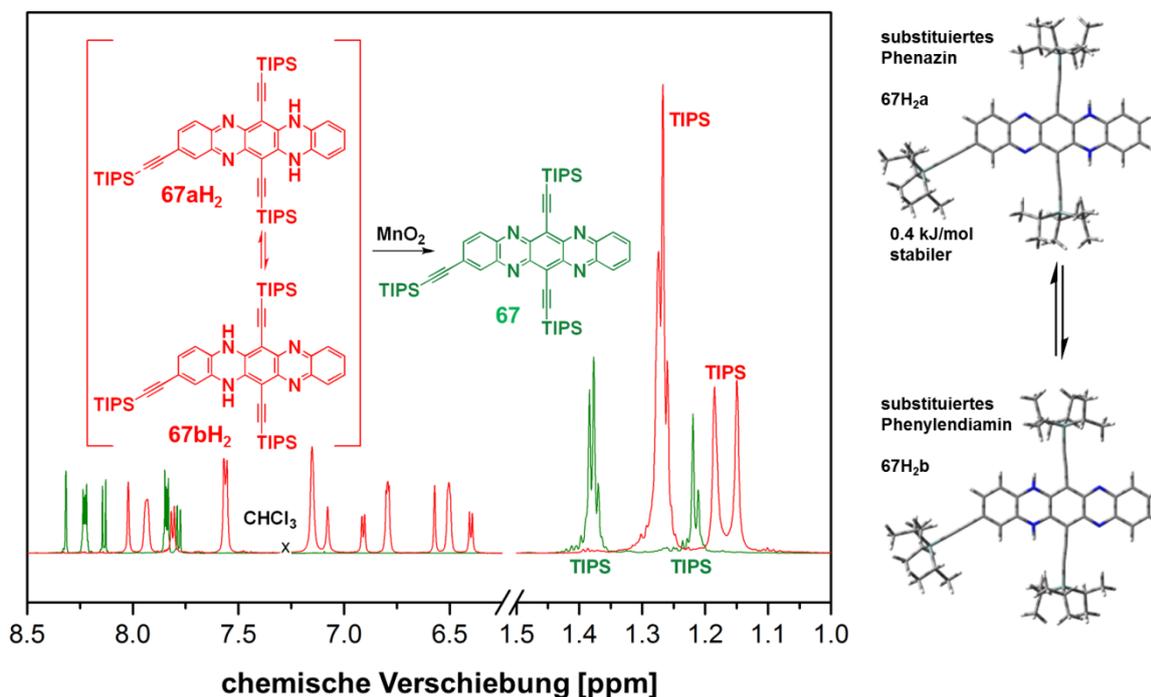
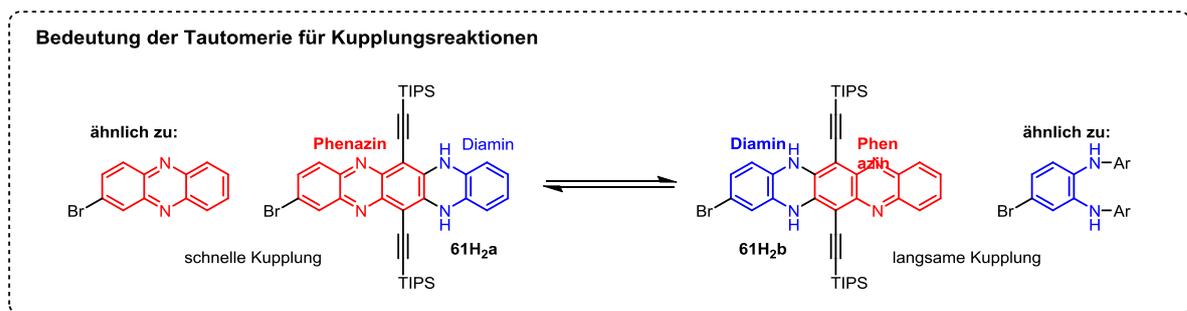


Abbildung 4.3.1. ¹H-Kernresonanzspektren (CDCl₃, 600 MHz, 25 °C) von **67** und **67H₂**. Im Spektrum der Dihydroverbindung sieht man die Dopplung der Signale der aromatischen Protonen sowie der zusätzlichen Silylgruppe. Die Integration der gedoppelten TIPS-Signale ergibt ein 1:1 Verhältnis beider Isomere. Berechnungen legen nahe, dass Strukturen **a** und **b** nahezu isoenergetisch sind (Tabelle 8.7.1).

* in den restlichen Schemata und Abbildungen dieser Arbeit werden Dihydroverbindungen des Typs **a** in Abbildung 4.3.1 eines gegebenen **TIPSTAPH₂**-Derivats beispielhaft für eine Mischung beider Tautomere abgebildet, falls nicht anders angemerkt.

Die Integration der TMS- bzw. TIPS-Signale ergibt ein Verhältnis von nahezu 1:1 für beide Isomere, was auf ihre ähnliche Stabilität hinweist. Quantenchemische Rechnungen stützen dies auch für die anderen hier besprochen alkylierten Spezies sowie für das bromierte Edukt (Abbildung 4.3.1 rechts, Kapitel 8.7.3 und Tabelle 8.7.1).

Die annähernde Gleichverteilung der beiden Tautomere von **61H₂** erlaubt keine Rückschlüsse auf die Reaktivität der Tautomere von **61H₂** in Kupplungsreaktionen. Es ist vielmehr anzunehmen, dass die bromierten Isomere **61H_{2a}** und **61H_{2b}** sich in ihrer Reaktivität gegenüber der initialen oxidativen Addition des Pd(0)-Komplexes signifikant unterscheiden. Die Dihydropyrazineinheit unterbricht die Konjugation des π -Systems, es wird „dearomatisiert“. **61H_{2b}** ist elektronisch vergleichbar zu einem elektronenreichen und daher in Kupplungen weniger reaktivem, *N,N'*-bisarylierten Phenylendiamin, während **61H_{2a}** vergleichbar zu einem reaktiveren Bromphenazin sein sollte (Schema 4.3.6).

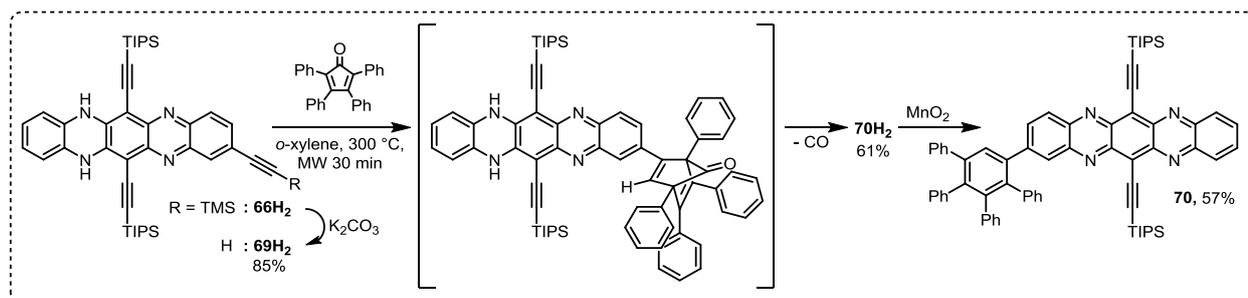


Schema 4.3.6: Dihydratautomerie von **61H₂** und ihr Einfluss auf die Geschwindigkeit der Sonogashira-Kupplungen, verdeutlicht anhand elektronisch ähnlicher Systeme.

Dass beide Isomere **61H_{2a}** und **61H_{2b}** nahezu den gleichen Energiegehalt haben (siehe Kapitel 8.7.3), bedeutet nicht, dass die Systeme einfach ineinander interkonvertieren können und tatsächlich ein tautomeres Gleichgewicht vorliegt. Da beide Systeme jedoch völlig verschiedene Reaktivitäten für die Sonogashira-Kupplung aufweisen sollten (Schema 4.3.6), die jedoch Kupplungen einerseits quantitativ oder in hohen Ausbeuten verlaufen und andererseits auch die Produktverhältnisse zügig nach Beenden der Reaktion äquilibrieren, ist von einer überaus niedrigen Barriere für die Isomerisierung sowohl für das bromierte Edukt als auch für die Kupplungsprodukte auszugehen. Eine zusätzliche allgemeine Säure- und Basenkatalyse ist für die Äquilibrierung wahrscheinlich. Dies beweist das angenommene tautomere, dynamische Gleichgewicht.

Trimethylsilylderivat **66H₂** lässt sich mit Kaliumcarbonat in erstaunlich hohen Ausbeuten (85%) zum terminalen Alkin **69H₂** entschützen (Schema 4.3.7). **69H₂** lässt sich unter Stickstoff oder im Hochvakuum als Feststoff für einige Zeit lagern (maximal ein bis zwei Tage), zersetzt sich jedoch

während längerer Verweildauer in Lösung, was seine spektroskopische Analytik zusätzlich erschwert. Das Alkin ist ein wertvolles Ausgangsmaterial für weitere Derivatisierungen, und zudem ein Alternativsynthon für die **TIPSTAP**-Konstrukte, wenn man statt von alkylierten Konnektoren von den entsprechenden Halogeniden ausgeht (wie zur Synthese des Pentacen-Onsager-Kreuzes **56**). Es eignet sich auch zur weiteren Umsetzung mit Tetraphenylcyclopentadienon nach dem aus Kapitel 4.1.1 bekannten Muster (Schema 4.3.7).



Schema 4.3.7: $66H_2$ lässt sich zum terminalen Alkin $69H_2$ entschützen, welches sich mit Tetraphenylcyclopentadienon zum Tetraphenylphenyl-TIPSTAP **70** umsetzen lässt.

Die Schützung eines terminalen Alkins mit einer Triisopropylsilylgruppe schirmt die Dreifachbindung sterisch ausreichend ab, um nicht mehr mit dem Dien reagieren zu können^[78b] – somit kann für die Diels-Alder Reaktion eine hohe Chemoselektivität erzielt werden. $69H_2$ reagiert mit Tetraphenylcyclopentadienon unter Mikrowellenstrahlung bei 300 °C zum tetraphenylphenylsubstituierten TAPH₂ $70H_2$ (61%). Die Verbindung wurde isoliert und zum Tetraphenylphenyl-TAP **70** oxidiert.

4.3.2 Elektronische und morphologische Charakteristika der monomeren TIPSTAP-Derivate

Ein molekularer Symmetriebruch hat normalerweise Einfluss auf die makroskopische sowie mikroskopische Struktur einer gegebenen Verbindung. Während **TIPSTAP** und **TIPSTAPH₂** beide kristalline Festkörper bilden, deren Strukturen mittels Kristallstrukturanalyse erfolgreich aufgeklärt wurden,^[10] stört bereits die Einführung eines Bromatoms die Nahordnung des Materials empfindlich. Während **61** und einige seiner ethinylierten Derivate, sowie seine reduzierte Spezies **61H₂**, kristallin vorliegen oder zumindest kristallisierbar sind, kann keine exakte Einkristallstruktur bestimmt werden (Abbildung 4.3.2, **61** besitzt eine gewisse Fernordnung, aber eine ausgeprägte, nach geometrischen Überlegungen vermutlich aber nicht rein statistische, molekulare Fehlordnung). Die Position des Bromatoms und mit ihm des gesamten Moleküls ist in den Beugungsdaten eine Superposition aus den vier von ihm einnehmbaren Positionen.

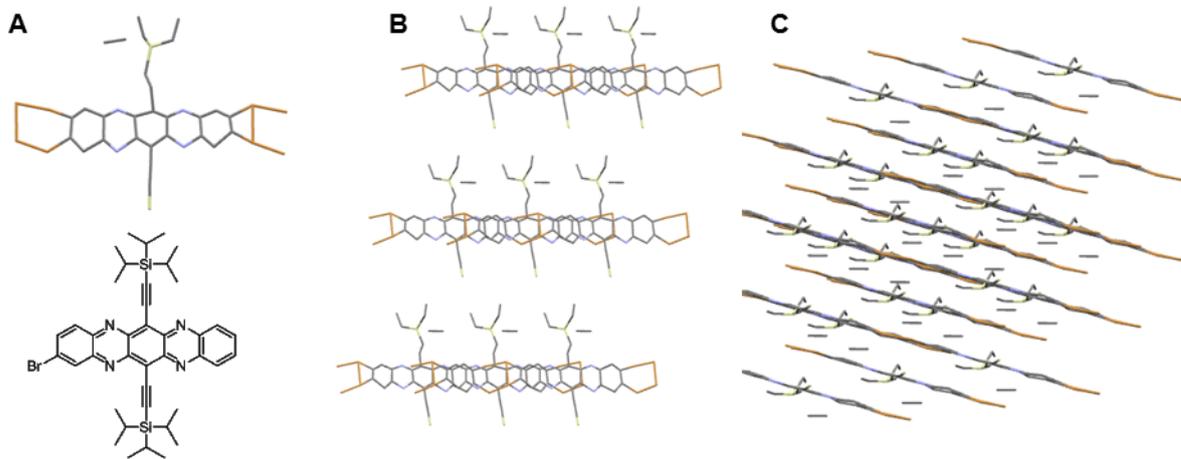


Abbildung 4.3.2: Teilgelöste Kristallstruktur von **61**. Strukturegebendes Element (Superposition aller möglichen Orientierungen) und chemische Struktur von **61** (A). Aus den Beugungsdaten ist ein Ziegelmauermotiv zu erkennen. Draufsicht (B). Seitenansicht (C). Für das Dihydroderivat **61H₂** war eine Strukturaufklärung nicht möglich.

Die oxidative Aromatisierung von TAPH₂ zu TAP erhöht die Konjugation im Azapentacen-Rückgrat, was sich auch in den bathochromen Verschiebungen der Absorptionsspektren zeigt (Abbildung 4.3.3 links). Während die Dihydroverbindungen ihr am stärksten bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum bei etwa 550 nm (Abbildung 4.3.3 rechts) besitzen, ist es für die **TIPSTAP**-Derivate auf etwa 690 nm verschoben. Die Einführung einer weiteren Alkineinheit erhöht die Konjugation des π -Systems. Eine Stabilisierung der Grenzorbitale und Verringerung der optischen Lücke ist die Folge.

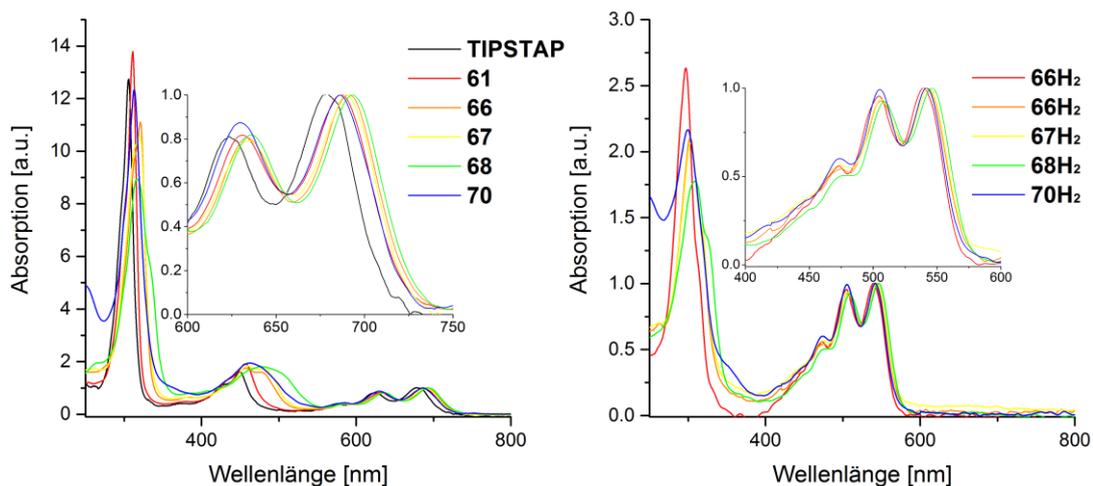


Abbildung 4.3.3: Normalisierte Absorptionsspektren der in diesem Kapitel besprochenen **TIPSTAP**-Derivate (links) und reduzierten Dihydro-Spezies (rechts).

Während **TIPSTAP** sein niederenergetischstes Absorptionsmaximum bei etwa 679 nm aufweist, verschiebt es sich zu 691 nm, wenn eine zusätzliche TMS-Ethynyl-Gruppe eingeführt wird und,

bei weiterer Expansion des konjugierten Systems, auf 693 nm bei Einführung einer Phenylethinyleinheit. Die Einführung der Tetraphenylphenyl-Gruppe in **70** resultiert nur in einer Verschiebung auf 686 nm – quantenchemische Rechnungen zeigen, dass das System nicht planarisieren kann und daher konjugativ nicht zum π -System beiträgt (Tabellen 4.3.1 und 4.3.2). Die monomeren Tetraazapentacenderivate **61**, **66**, **67**, **68** und **70** zeigen allesamt reversible Reduktionswellen in cyclovoltammetrischen Messungen (Abbildung 4.3.4). Aus den CV-Messungen und UVVis-Spektren (Lösung) lassen sich die HOMO/LUMO Energieniveaus und optischen Lücken schätzen (Tabelle 4.3.1). Zusätzlich wurden die Grenzorbitalenergien mittels quantenchemischen Simulationen ermittelt. Die geometrieoptimierten Strukturen und Gestalten der Grenzorbitale können Tabelle 4.3.2 entnommen werden.

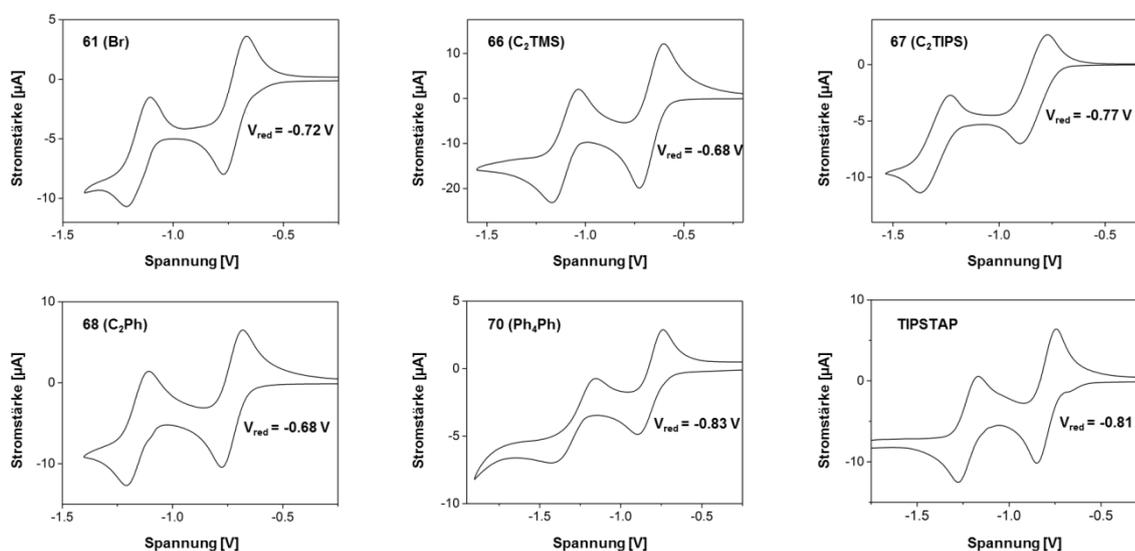


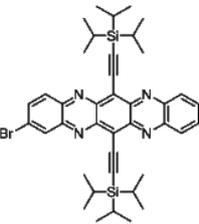
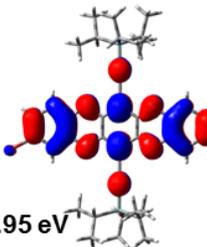
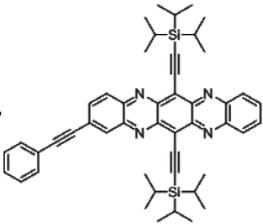
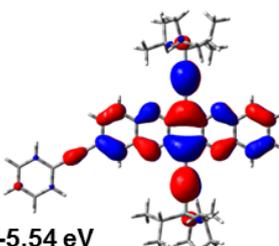
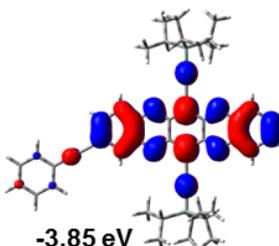
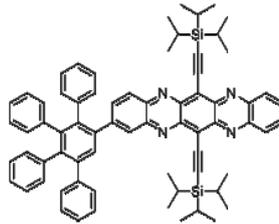
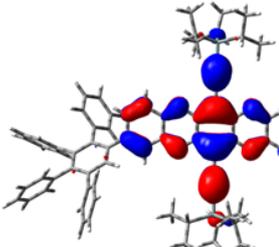
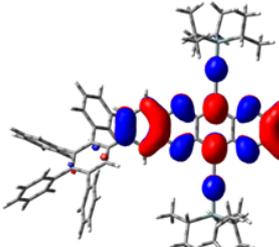
Abbildung 4.3.4. Cyclovoltammetrische Messungen der substituierten TIPSTAP-Derivate und von TIPSTAP selbst. Zur Anschaulichkeit ohne Ferrocen; für intern kalibrierte CVs und zweite Reduktionswellen siehe Kapitel 8.4. Zur besseren Sichtbarkeit der Potentiale sind die CVs vor Fc-Zugabe gezeigt, intern kalibrierte CVs befinden sich in Kapitel 8.4. Der experimentelle Aufbau in Kapitel 6.1 und 8.4 beschrieben.

Tabelle 4.3.1. Bestimmung optischer Lücken und Lagen der Grenzorbitale aus UVVis/CV und Quantenchemischen Rechnungen (BP86 TZVP (Geometrie) und 6-311G++dp (Elektronik)).

Verbindung	λ_{Kante} [nm]	Lücke [eV] Mess./Rechn.	HOMO [eV] Mess./Rechn.	LUMO [eV] Mess./Rechn.
TIPSTAP	718	1.73 / 1.74	-5.72 / -5.58	-3.99 / -3.84
61 (Br)	724	1.71 / 1.72	-5.79 / -5.67	-4.08 / -3.95
66 (C₂TMS)	726	1.71 / 1.70	-5.82 / -5.58	-4.11 / -3.88
67 (C₂TIPS)	731	1.70 / 1.71	-5.73 / -5.57	-4.03 / 3.86
68 (C₂Ph)	730	1.70 / 1.69	-5.82 / -5.54	-4.12 / -3.85
70 (Ph₄Ph)	725	1.71 / 1.74	-5.68 / -5.48	-3.97 / -3.74

Mit Blick auf die Anwendbarkeit eines Elektronenakzeptormaterials ist die energetische Lage des LUMOs von besonderem Interesse. Das LUMO von unsubstituiertem **TIPSTAP** wurde experimentell auf -3.99 eV geschätzt (berechnet: -3.84 eV). Das Einführen eines Bromatoms senkt das LUMO auf -4.08 eV (berechnet: -3.95 eV). Die Substitution des Bromatoms durch TMS-Ethynyl senkt es weiter auf -4.11 eV, was den leicht stabilisierenden Einfluss des erweiterten π -Systems auf die Grenzorbitale verdeutlicht. Dieser Effekt wird offensichtlich teilweise umgekehrt, wenn die TMS-Gruppe durch die elektronenreichere TIPS-Gruppe ersetzt wird, wie sich sowohl rechnerisch (-3.84 eV) als auch cyclovoltammetrisch (-4.03 eV) zeigen lässt. Der Austausch der TMS-Gruppe mit einem Phenylrest senkt das LUMO auf -4.12 eV (CV). Alle Ethynyl-Substituenten stabilisieren die Grenzorbitale. Durch sterische Hinderung kann der Tetraphenylphenylrest in **70** nicht planarisieren – was eine Erweiterung des Pentacen- π -Systems über die zusätzlichen Phenylreste verhindert. Tatsächlich destabilisiert dieser Substituent das LUMO des Systems auf -3.97 eV (berechnet: -3.74 eV).

Tabelle 4.3.2: Gestalt der Grenzorbitale ausgewählter **TIPSTAP**-Derivate (B3LYP 6-311G++dp). Eine vollständige Liste kann in Kapitel 8.7 gefunden werden.

Struktur	HOMO [eV]	LUMO [eV]
61 	 -5.67 eV	 -3.95 eV
68 	 -5.54 eV	 -3.85 eV
70 	 -5.48 eV	 -3.74 eV

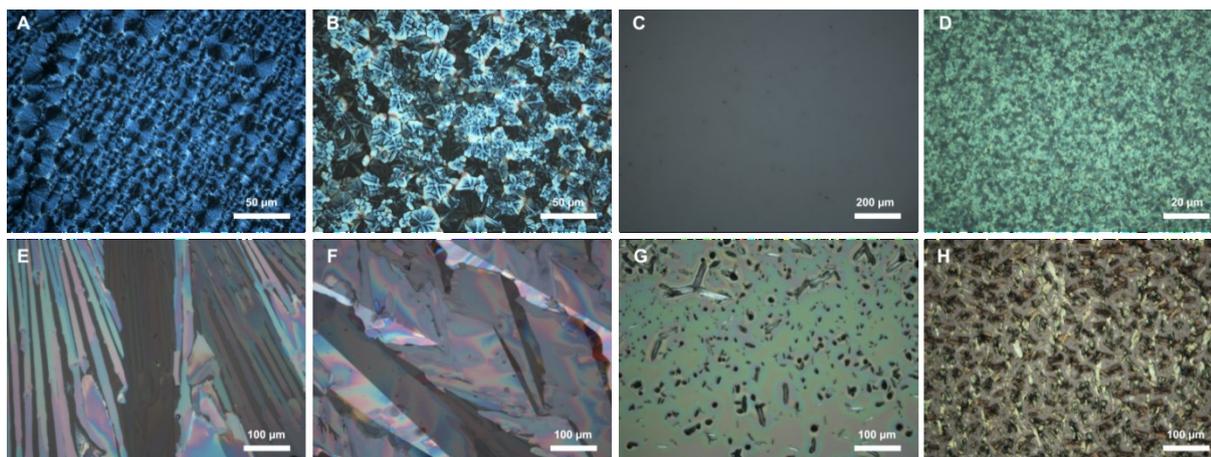


Abbildung 4.3.4: Aufgetropfte Filme von **TIPSTAP** (A), **61** (B), **66** (C), **68** (D) und rotationsbeschichtete Substrate mit **TIPSTAP** (E), **61** (F), **66** (G), **68** (H) unter Kreuzpolarisation. Alle aus Toluollösungen (10 mg/mL) bei RT auf Objektträger (Glas) prozessiert.

Die substituierten **TIPSTAP** Derivate **66**, **67**, **68** und **70** sind in den meisten Lösungsmitteln gut löslich. Ihre Kristallinität und filmbildenden Eigenschaften wurden am Polarisationsmikroskop anhand aufgetropfter und rotationsbeschichteter Filme untersucht. Abbildung 4.3.4 zeigt mikroskopische Untersuchungen der rotationsbeschichteten und aufgetropften Filme dieser Verbindungen. **TIPSTAP** und sein bromiertes Derivat bilden kristalline Filme, sowohl nach Rotationsbeschichtung als auch nach Auftropfen der Schicht. Während für das TMS-Ethynyl-substituierte **66** kristalline Domänen in einigen Regionen der aufgetropften Schichten gefunden werden können (Abbildung 4.3.4 G), sind die rotationsbeschichteten Filme (Abbildung 4.3.4 C) amorph. Die Substitution mit TIPS-Ethynyl sowie Tetraphenylbenzol führt ebenfalls zu amorphen Schichten – sowohl bei Auftropfen, als auch bei Rotationsbeschichtung (nicht gezeigt, da unter Mikroskop strukturlos). Phenylethynylsubstitution führt zu polykristallinen Schichten (Abbildung 4.3.4 E, F), mit Domänengrößen im Mikrometerbereich im Fall rotationsbeschichteter Substrate.

Die Messung der Absorptionsspektren dünner Schichten erlaubt Einblicke in die elektronischen Wechselwirkungen im Festkörper. Ein Vergleich der Absorptionsmaxima der mit verschiedenen Prozessierungstechniken erstellten Filme deckt deren Einfluss auf diese Wechselwirkungen auf. Abbildung 4.3.5 stellt die Absorptionsspektren einiger repräsentativer Verbindungen in den rotationsbeschichteten Filmen den Spektren der gelösten Verbindungen gegenüber (Spektren der aufgetropften Schichten und restlichen rotationsbeschichteten Verbindungen finden sich in Kapitel 8.3). Tabelle 4.3.3 fasst die Änderungen der niederenergetischsten Absorptionsmaxima (S_0 zu S_1 -Übergang) zusammen, was hier den elektronischen HOMO-LUMO-Übergängen entspricht.

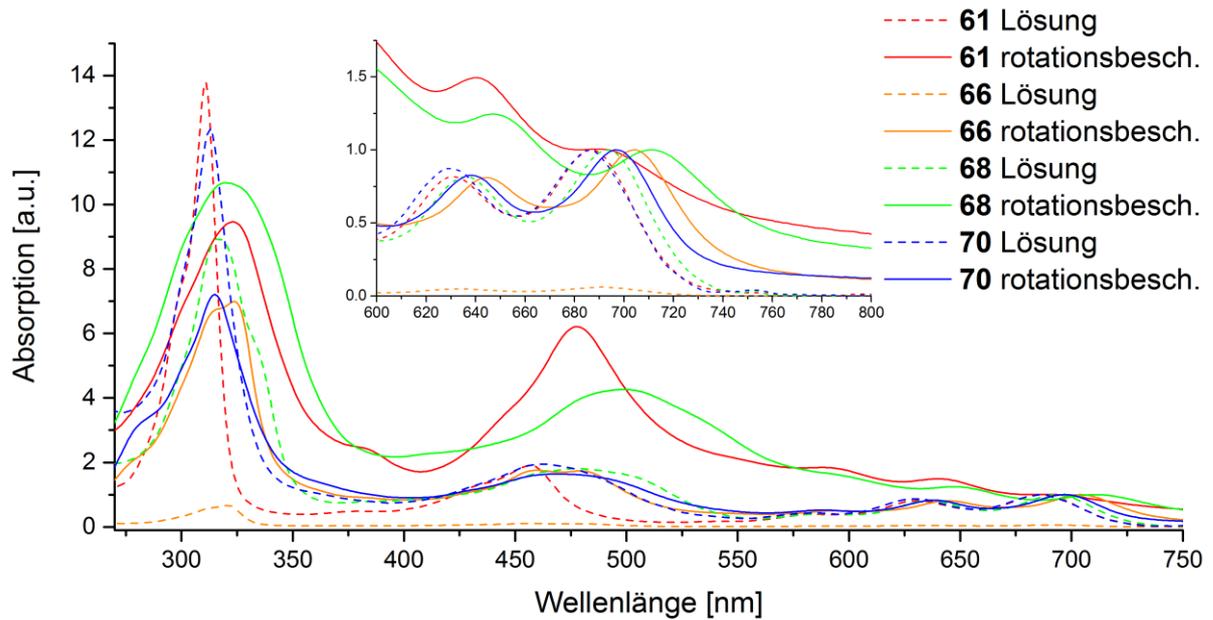


Abbildung 4.3.5. Vergleich der UVVis-Spektren von Lösungen und Filmen (rotationsbeschichtet) repräsentativer monomerer **TIPSTAP**-Derivate.

Wie erwartet beeinflusst der Ethinylsubstituent die Wechselwirkung im Festkörper. Während das langwelligste Absorptionsmaximum des Bromids **61** sich nur um 8 meV^{*} (Rotationsbeschichtung) bzw 24 meV (Auftropfen) im Vergleich zur Lösung verschiebt, sind es 33 bzw. 28 meV für beide silylethinylierten Verbindungen **66** und **67**. Erstaunlicherweise ist diese Verschiebung ausgeprägter in den rotationsbeschichteten Filmen und beträgt mehr als das Doppelte der für rotationsbeschichtetes, unsubstituiertes **TIPSTAP** gemessenen Verschiebung.

Tabelle 4.3.3: Optische Eigenschaften dünner Filme von **TIPSTAP** und seinen monomeren Derivaten.

Verbindung	λ_{\max} Lösung [nm] / [eV]	λ_{\max} rotationsbesch. [nm] / [eV]	λ_{\max} aufgetropft [nm] / [eV]	$\Delta\lambda_{\text{spin}}/\Delta\lambda_{\text{drop}}$ [meV]
TIPSTAP	679 / 1.826	685 / 1.810	694 / 1.787	16 / 39
61 (Br)	687 / 1.805	690 / 1.797	696 / 1.781	8 / 24
66 (C₂TMS)	691 / 1.794	704 / 1.761	702 / 1.766	33 / 28
67(C₂TIPS)	690 / 1.797	703 / 1.764	701 / 1.769	33 / 28
68 (C₂Ph)	693 / 1.789	711 / 1.744	713 / 1.739	45 / 50
70 (C₂Ph₄Ph)	686 / 1.807	697 / 1.779	695 / 1.784	28 / 23

* Es wurde zur besseren Vergleichbarkeit und im Hinblick auf materialwissenschaftliche Anwendungen bei den Verschiebungen der Banden von nm in eV umgerechnet.

Es lässt sich zusammenfassen, dass in allen hier diskutierten, monomeren **TIPSTAP**-Derivaten eine signifikante elektronische Kopplung zwischen den Molekülen im Grundzustand vorliegt. Während der Einfluss der Phenylgruppe in **68** auf die gemessenen und berechneten Grenzorbinalenergien gering ist und zudem nicht eindeutig stabilisierend wirkt, ist ihr Einfluss auf die Wechselwirkungen im Festkörper wesentlich stärker ausgeprägt und λ_{\max} zeigt hier eine Rotverschiebung von 18 bzw. 20 nm (45 bzw. 50 meV).

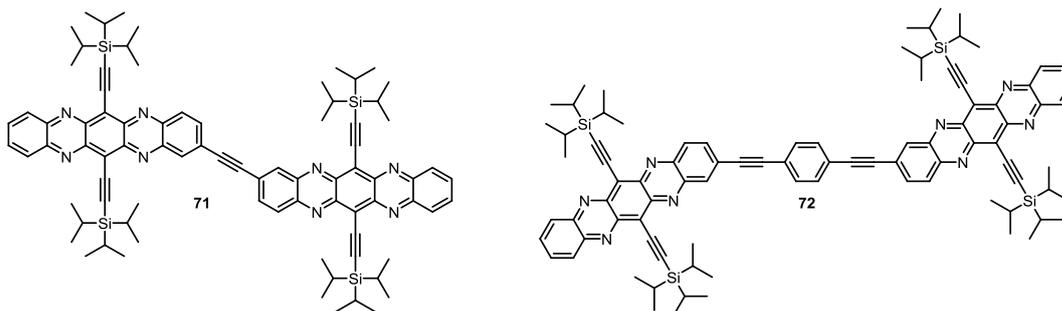
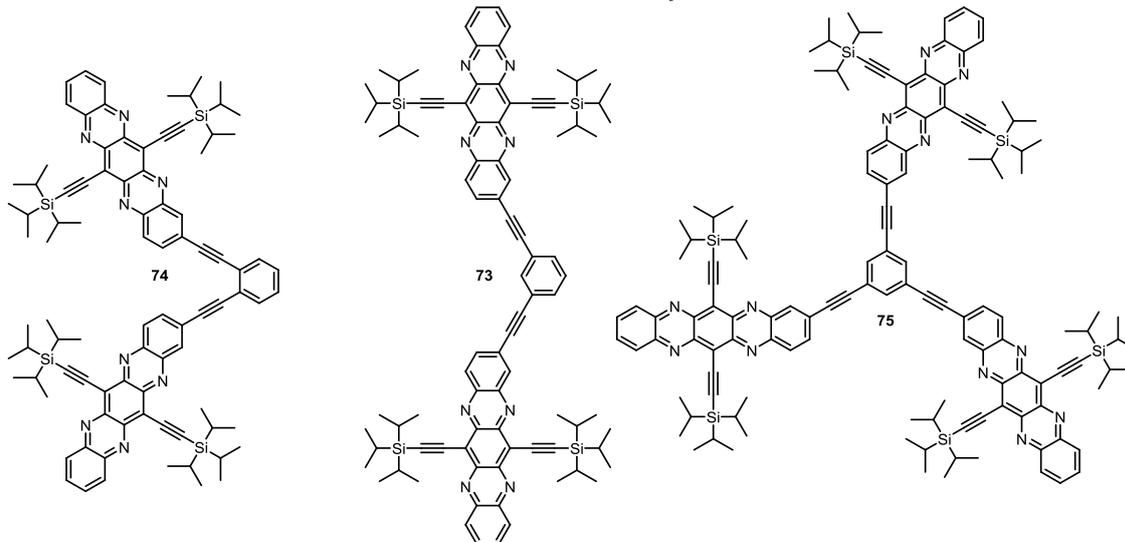
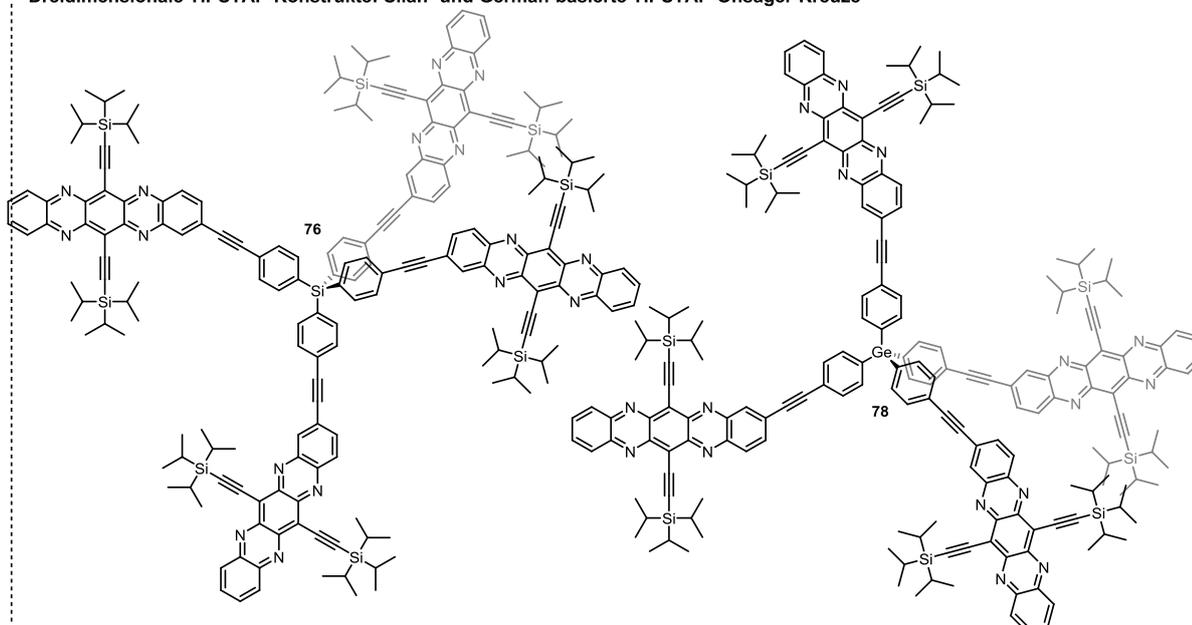
Bereits durch Anbringung einfacher Alkylsubstituenten in 2-Position lässt sich die Morphologie von **TIPSTAP** im Festkörper steuern. Hierbei handelt es sich (siehe Kapitel 2.4) hauptsächlich um eine entropische Stabilisierung der amorphen/gelösten Phase. Filme ohne klar erkennbare Korngrenzen konnten nur durch Einführung zusätzlicher Alkylgruppen (TMS, TIPS – viele neue Rotationsfreiheitsgrade) am Ethinylsubstituenten erzielt werden, während eine Phenylethinylsubstitution zwar in kleinen, aber deutlich erkennbaren Kristalliten resultierte. Die Phenylethinylsubstitution führt als einzige hier untersuchte Derivatisierung keine zusätzlichen sp^3 -Atome und somit eine minimale Menge zusätzlicher Freiheitsgrade in das Molekül ein (im Wesentlichen nur die energetisch ungünstige Rotation um das zusätzliche Alkin). Dieses Ergebnis unterstreicht den potentiellen Nutzen einer Steuerung der Materialmorphologie durch Anordnung der **TIPSTAP**-Einheiten in geometrischen Konstrukten. Durch die Bereitstellung symmetriebrochener, dreifach alkinylierter Derivate, die den im Folgenden, abschließenden Kapitel besprochenen **TIPSTAP**-Konstrukten elektronisch und morphologisch ähnlich sind, besteht zudem eine Reihe an möglichen Referenzsystemen zur Feststellung der Effekte verschiedendimensionaler Anordnung der Acenkörper im Vergleich zu den hier benutzten, klassischen Methoden zur Beeinflussung der Morphologie.

4.4 TIPSTAP-Konstrukte

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese der Zielstrukturen und der Untersuchung ihrer Eigenschaften. Hierbei wird ein Schwerpunkt darauf gelegt, die speziell durch die geometrische Anordnung der Heteroacen-Arme hervorgerufenen Änderungen der morphologischen, elektronischen und elektrischen Eigenschaften der Konstrukte zu analysieren und von denen der „nulldimensionalen“, monomeren **TIPSTAP**-Derivate aus dem vorangegangenen Kapitel 4.3 abzugrenzen.

Mit der Bereitstellung von **61H₂** als Synthon ist es möglich, terminale Alkine mit TIPS-Tetraazapentacen-2-yl-Gruppen zu substituieren. Schematisch verläuft diese Substitution analog zu der Einbringung von **TIPSPen**-Resten über dearomatisierte Pentacen-Synthons. Die direkte Kupplung des als dearomatisiert zu betrachtenden **61H₂**, gefolgt von dessen oxidativer Aromatisierung, ermöglicht die effiziente Anbringung von **TIPSTAP**-Resten an terminale Alkine. Kombiniert mit der in Kapitel 4.2 etablierten, mittels analytischer GPC kontrollierten Reaktionsführung und Aufreinigung acenbasierter Makromoleküle sind somit alle zur Synthese der Zielstrukture notwendigen präparativen Werkzeuge verfügbar. In Abbildung 4.4.1 findet sich eine Zusammenfassung aller in diesem Kapitel untersuchten Verbindungen, geordnet nach der Dimensionalität ihres Konnektors bzw. der im Energieminimum (siehe Kapitel 4.4.2) aufgespannten Geometrie.

Die elektronischen Eigenschaften der Konstrukte wurden zunächst in Lösung anhand optischer Spektroskopie und Cyclovoltammetrie charakterisiert und unter Zuhilfenahme ausführlicher, Rechnungen gedeutet. Im Rahmen einer Kooperation (Silke Koser, M.Sc.) wurden die Konstrukte als n-halbleitende Schicht in OFETs verbaut um Einblicke in ihre elektrischen Eigenschaften zu erhalten. Als Vergleichssysteme wurden **TIPSTAP** und, aufgrund seiner größeren morphologischen und elektronischen Ähnlichkeit, TMS-Ethynyl substituiertes **66** herangezogen. Weiterhin werden die Verbindungen auf ihre Ordnung und Interaktionen im Festkörper (Kooperation mit Dr. Tomasz Marszalek MPI Mainz/iL, Pulverdiffraktometrie und GIWAX) vermessen; erste Ergebnisse dieser Messungen werden gegen Ende dieses Kapitels diskutiert.

Eindimensionale TIPSTAP-Konstrukte auf Basis von 1,4-Diethinylbenzol und Acetylen**Zweidimensionale dimere und trimere TIPSTAP-Konstrukte auf Basis von Ethinylbenzolen****Dreidimensionale TIPSTAP-Konstrukte: Silan- und German-basierte TIPSTAP-Onsager-Kreuze****Abbildung 4.4.1:** 1D-, 2D- und 3D-TIPSTAP-Konstrukte – die Zielstrukturen dieser Arbeit.

4.4.1 Synthese der TIPSTAP-Konstrukte

Wie in Kapitel 4.2 ausführlich erläutert handelt es sich bei den Onsager-Kreuzen um tetramere Verbindungen, elektronisch ist jeder Arm jedoch ein isoliertes Acen. Ihre Größe ist ein Vorteil bei einer Aufarbeitung durch präparative GPC, mit dem **TIPSPen**-Kreuz **57** waren bereits entsprechende Referenzdaten für eine Identifikation mittels analytischer GPC vorhanden. Es sollte versucht werden, das zum **TIPSPen**-Kreuz **57** isostrukturelle **76** darzustellen.

Eine direkte Anwendung des oxidierten 2-Brom-TIPSTAP **61** schließt sich aufgrund der Glaserartigen reduktiven Kupplung der zuvor aus der Reduktion des Azapentacens gebildeten, katalytisch inaktiven Pd(II)-Spezies aus (siehe Kapitel 4.3.1, Schema 4.3.4). Entsprechend führte der Versuch einer Umsetzung von Alkin **52** mit **61** nicht zum Onsager-Kreuz **76** bzw. **76H₈**, sondern zu hochmolekularen Reaktionsprodukten undefinierter Zusammensetzung. Mit der Kupplung der *N,N'*-Dihydroverbindung **61H₂** an ein terminales Alkin und einer angeschlossenen, oxidativen Aromatisierung des Azaacenrests sollte es jedoch möglich sein, auch oligofunktionale Alkine mit **TIPSTAP**-2-yl-Substituenten zu versehen. Dennoch gelang die Umsetzung von **61H₂** mit **42** unter den in Kapitel 4.3 verwendeten Bedingungen (ein bis zwei Tage Reaktionszeit) zunächst nicht – als einzige Reaktionsprodukte konnten über einen breiten Massenbereich verteilte, hochmolekulare, tief violette und nicht fluoreszierende Zersetzungsprodukte (GPC-geschätztes Molekulargewicht 10^5 - 10^7 g/mol) identifiziert werden. Eine Glaserkupplung zu derartig großen Nebenprodukten ist auch bei der versehentlichen Verwendung von an Luft durch lange Lagerung teilweise oxidiertem, also unsauberem, **61H₂** nicht anzunehmen. Es muss daher von einem Abbau des Tetraazapentacen-Systems unter den Reaktionsbedingungen ausgegangen werden.

Eine genauere Betrachtung des Reaktionsverlaufes durch analytische GPC (Abbildung 4.4.2) zeigt zunächst die Bildung der verschiedenen Substitutionsprodukte (Schema 4.4.1), jedoch bereits zu Beginn unter begleiteter Bildung eines hochmolekularen Abbauproduktes. Nach 6 h (bei Verwendung des in Kapitel 4.3 beschriebenen Katalysatorsystems aus Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und Kupfer(I)iodid in Tetrahydrofuran und Triethylamin) war die Bildung des gewünschten reduzierten Kreuzes **76H₈** zu beobachten, welches sich bei weiterer Reaktionsführung zu zersetzen schien und nie das Hauptprodukt wurde.

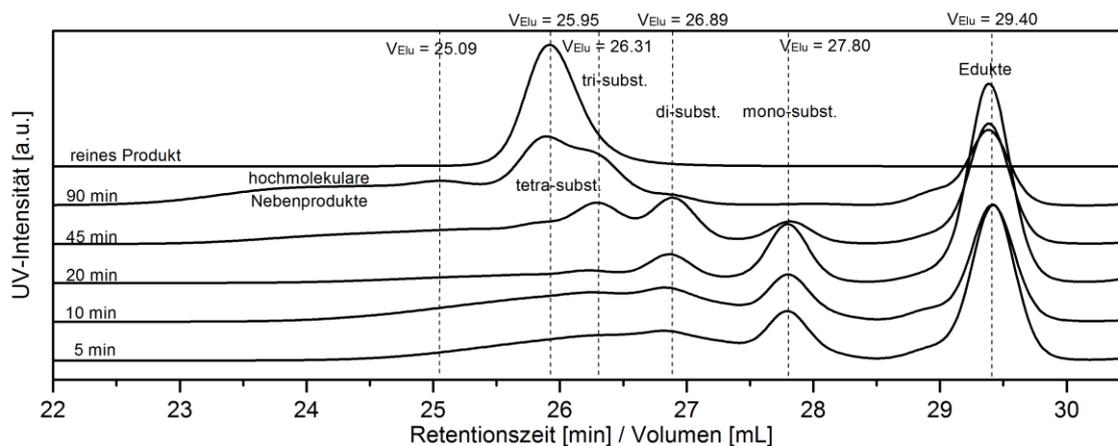
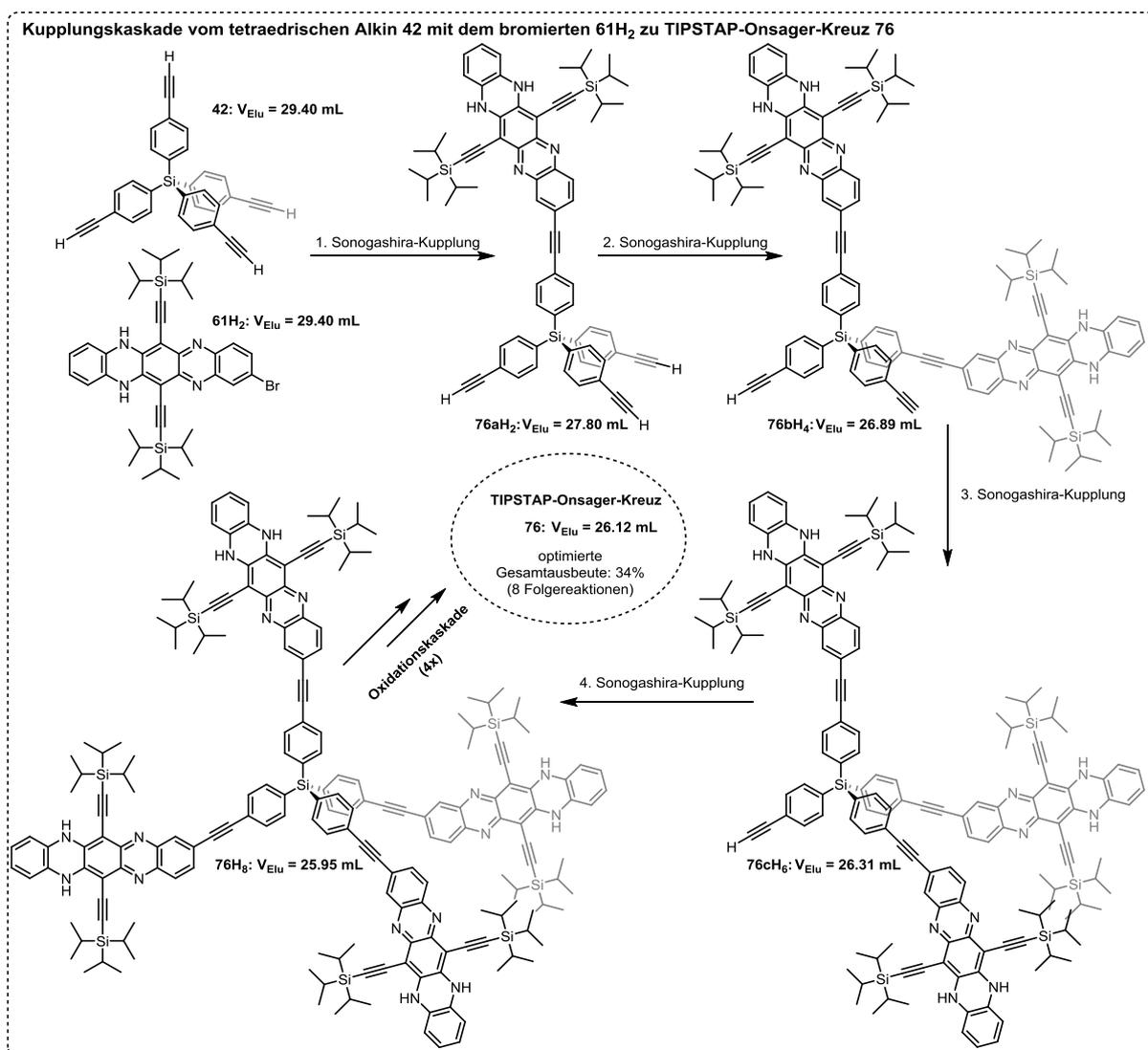


Abbildung 4.4.2: UV-Spuren der mittels analytischer GPC überwachten Kupplung von **42** mit **61H₂** zu **76H₈** (optimierte Bedingungen). Entnommene Proben wurden über einer kurzen, mit Silica gefüllten Pipette von Katalysatorrückständen befreit (Eluent: Tetrahydrofuran).



Schema 4.4.1: Kupplungskaskade bei der Bildung von TIPSTAP-Onsager-Kreuz **76H₈** aus dem tetraedrischen Alkin **42** und dem monobromierten TIPSTAP-Synthon **61H₂** unter Sonogashira-Bedingungen.

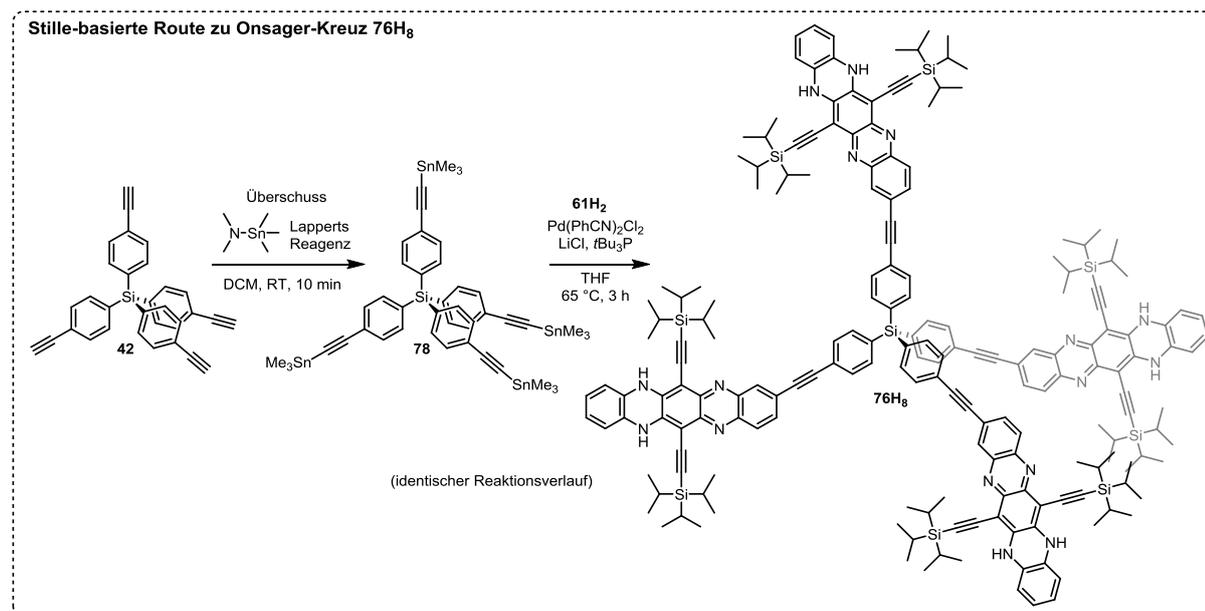
Auch beizeitigem Reaktionsabbruch konnte **76H₈** nur in Spuren isoliert werden. Dennoch konnten alle Zwischenprodukte (früher Reaktionsabbruch) mittels analytischer GPC nachgewiesen (Abbildung 4.4.2) und mittels präparativer GPC isoliert werden. Die Spuren des gewünschten Produkts **76H₈** konnten zudem mit Braunstein zu Zielkonstrukt **76** oxidiert und dieses vollständig charakterisiert werden. Alle teilumgesetzten Alkine **77aH₂**, **77bH₄**, **77cH₆** sowie das Octahydroderivat **76H₈** weisen die typische, intensiv rote Färbung und orangefarbene Fluoreszenz auf.

Um den raschen Abbau des Azaacens zu erklären, der bei der Verwendung des tetraedrischen Alkins, jedoch nicht bei Verwendung elektronisch nahezu identischer, monofunktionaler Alkine (TMS-Acetylen, Phenylacetylen) zu beobachten war, wurde eine zur Sonogashira-Reaktion in Konkurrenz stehende, auf der räumlichen Nähe der Alkine zueinander begründeten und palladium- oder kupferkatalysierten Nebenreaktion angenommen. Da es sich bei dieser Reaktion scheinbar um eine 3D-Netzwerke ausbildende Polymerisation handelt (so lassen sich die überaus hohen geschätzten Molekulargewichte am besten deuten) und das Endprodukt der Zersetzung keine sichtbare Fluoreszenz zeigt, ist ein Cycloadditionsmechanismus wahrscheinlich. Die hypothetischen Cycloaddukte müssten thermodynamisch stabiler als die Edukte sein. Sie sind zudem ein typisches Endprodukt für den Abbau höherer Acene und ihre Entstehung wurde auch in Lösungen sehr großer Azaacene beobachtet,^[29f] ihre genaue Struktur bleibt hier jedoch unklar.

Um die Ausbeute auf materialwissenschaftlich verwertbare Maßstäbe zu erhöhen, wurde versucht, die Reaktionsgeschwindigkeit der Sonogashira-Kupplung zu erhöhen und somit eine kinetische Bevorzugung der gewünschten Kupplungsprodukte herbeizuführen. Hierzu wurde ein aktiveres Katalysatorsystem verwendet, indem Bis(benzonitril)palladium(II)dichlorid in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Diisopropylamin mit zwei Äquivalenten Tris(*tert*-butyl)phosphin versetzt wurde und nach einer erfolgten, leichten Farbänderung (orangebraun zu rotbraun, nach wenigen Minuten abgeschlossen) Kupfer(I)iodid als Cokatalysator zugegeben wurde. Es handelt sich um modifizierte Buchwald-Fu-Bedingungen, ähnlich denen zur Synthese des tetraedrischen Alkins **42** verwendeten.^[85, 91] Hinter der Verwendung dieses Katalysatorsystems standen zwei komplementäre Überlegungen. Zum einen ist der Katalysator aufgrund des deutlich stärker als Benzonitril an das Pd(0) koordinierenden, überaus elektronenreichen Tris(*tert*-butyl)phosphins erheblich reaktiver. In Kombination mit den ohnehin elektronenarmen Phenazinbromiden im tautomeren Gleichgewicht des bromierten **61H₂** sollte die initiale oxidative Addition des Katalysators an die Heteroaryl-Brom-Bindung zügig verlaufen. Andererseits koordiniert das Phosphin ausreichend stark, um einen 1:1-Komplex mit Palladium

als reaktive Katalysatorspezies zu bilden (im Gegensatz zu 1:2-Komplexen mit den meisten Liganden).^[85] Somit steht ein reaktiver, gleichzeitig aber wegen möglicher sterischer Überfrachtung des Reaktionszentrums auch ein in seinem molekularen Volumen minimierter Katalysator zur Verfügung.

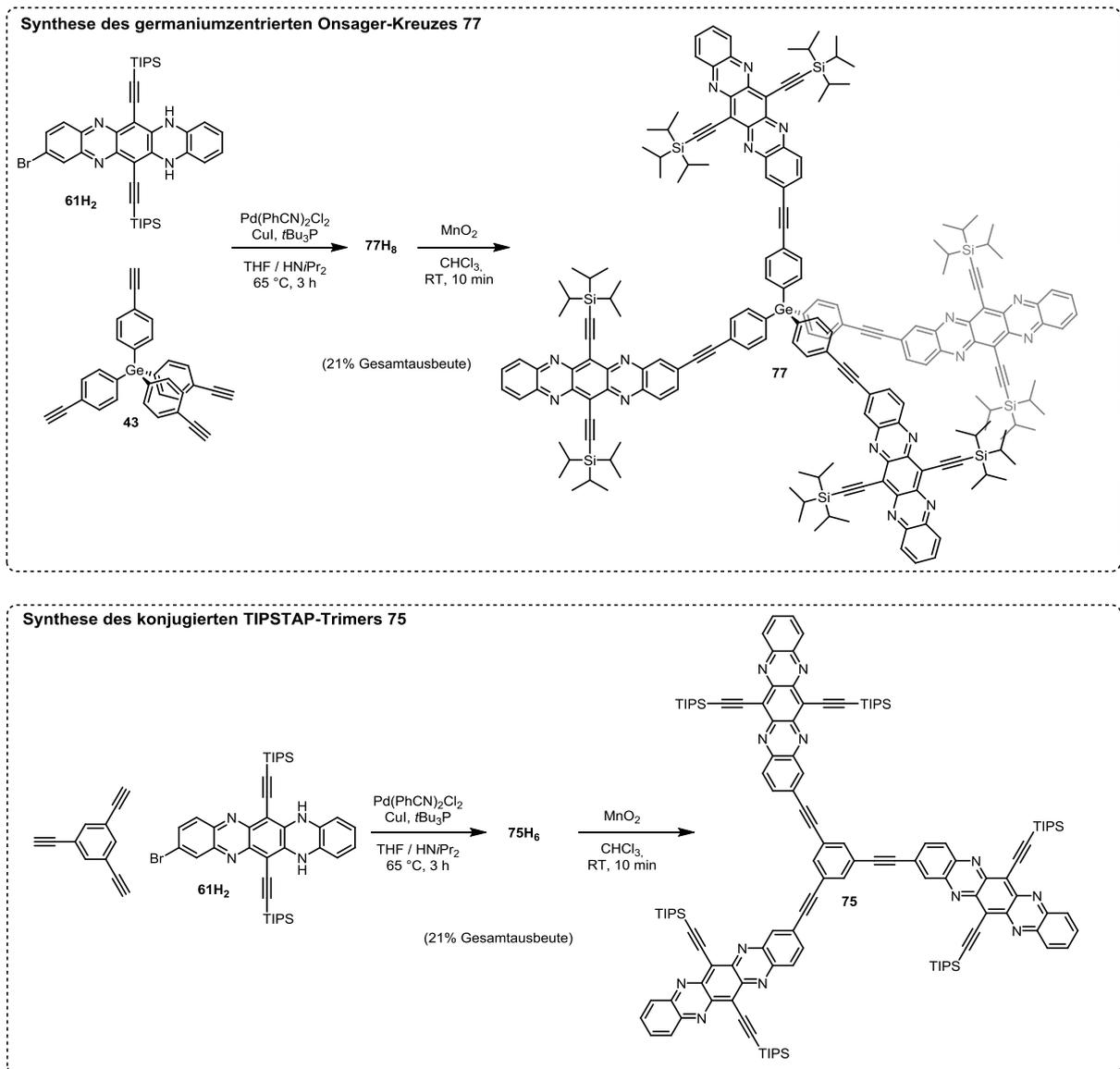
Die Verwendung dieser Reaktionsbedingungen (Benzonitril-Präkatalysator, Tris(tertbutyl)phosphin und Kupferiodid in 2:1 Tetrahydrofuran / Diisopropylamin bei 65 °C für ca. 3 h mit halbstündiger Reaktionskontrolle, analytische GPC) führte zur deutlichen Erhöhung der Ausbeute auf 34% (nach Oxidation) des gewünschten Zielkonstrukts **76**. Unter diesen Bedingungen erfolgt kaum Abbau des Acens. Bis zum Zeitpunkt des Reaktionsabbruchs bildet sich ein Nebenprodukt mit der typischen, orangenen Fluoreszenz der Dihydroverbindungen, jedoch der doppelten GPC-geschätzten Masse (siehe Abbildung 4.5.2, $V_{Elu} = 25.09$ mL). Auch die niedermolekularen Fraktionen der gebildeten polymeren Nebenprodukte weisen eine mit steigendem Molekulargewicht abnehmende, orangene Fluoreszenz auf.



Schema 4.4.2: Alternative Synthese der reduzierten Spezies **76H₈**. Eine Verfolgung der Reaktion anhand analytischer GPC zeigt einen identischen Verlauf wie Abbildung 4.5.2.

Um die zum Ablauf der Nebenreaktion notwendigen Reaktionskanäle einzugrenzen wurde Alkin **42** mit Lapperts-Reagenz stanniiert. Das hierbei entstehende Dimehtylamin (gasförmig) und flüchtige Stannylierungsreagenz wurden am Unterdruck entfernt (NMR des Rohprodukts deutet auf quantitativen Umsatz hin). Das vierfach stanniierte Alkin **78** wurde mittels Stille-Kupplung unter Verwendung eines entsprechend abgewandelten, aktivierten Katalysatorsystems (identischer Katalysator, als Additiv statt Kupferiodid mit sechs Äquivalenten Lithiumchlorid bezogen auf den Katalysator versetzt, in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran bei 65 °C

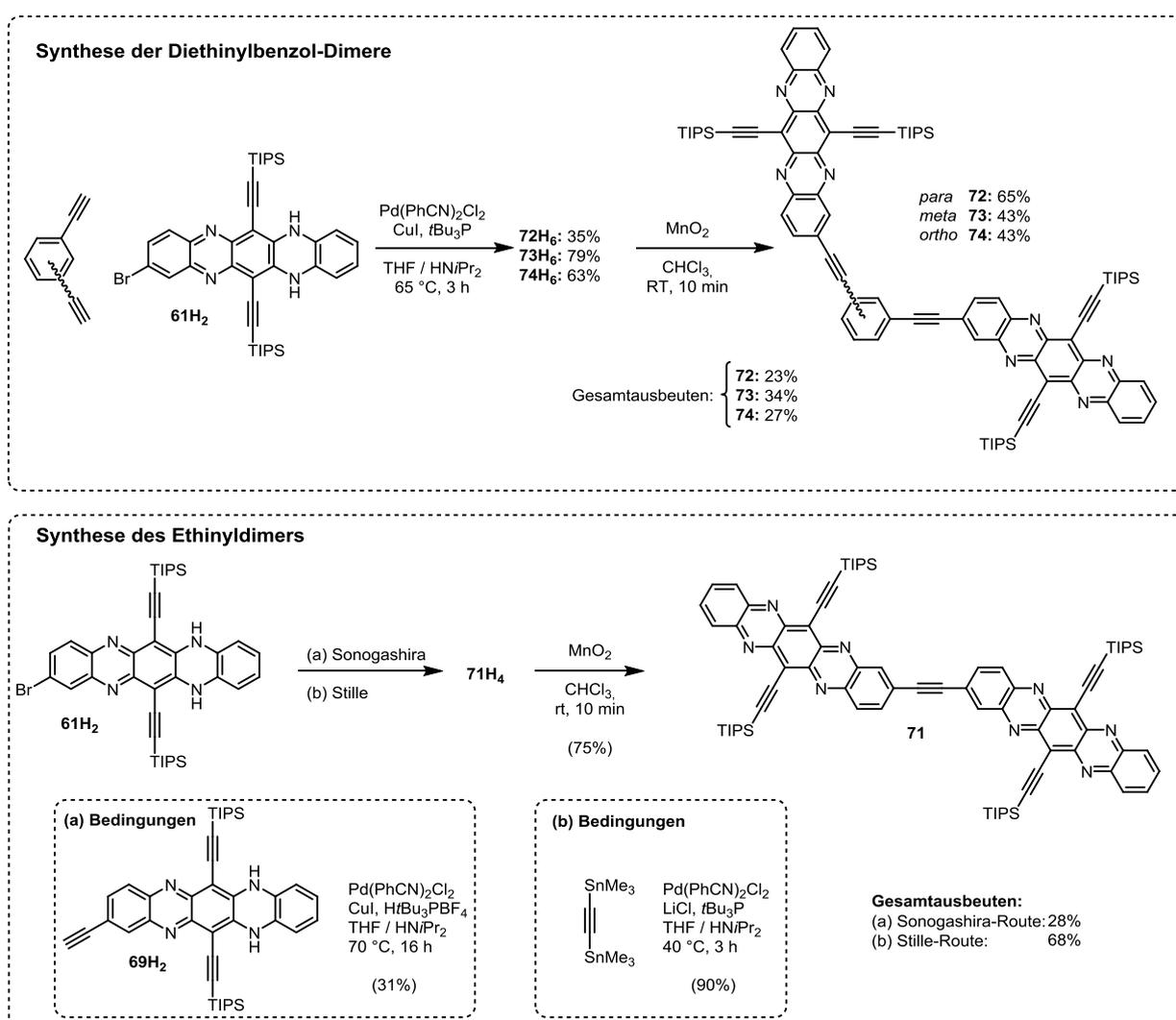
eingesetzt) und mit **61H₂** zur Reaktion gebracht (Schema 4.5.2). Ein zur Sonogashira-Kupplung analoger Reaktionsverlauf konnte auch in dieser kupfer- und basenfreien Variante verfolgt werden. Die kombinierten Beobachtungen stützen die These eines konkurrierenden Abbaus des Azaacens über einen Cycloadditionsmechanismus. Wegen der Giftigkeit von Lapperts-Reagenz und des identischen Reaktionsverlaufs wurde in der Folge für die meisten Umsetzungen das Sonogashira-Protokoll beibehalten.



Schema 4.4.3: Synthese des Germans **77** und des planeren Trimers **75** unter den optimierten Bedingungen.

Mit der beschriebenen Reaktionsführung ließen sich das zu **76** analoge, germaniumzentrierte TIPSTAP-Onsager-Kreuzes **77** (21%, Schema 4.5.3), das 1,3,5-substituierte Trimer **75** (21%, Schema 4.5.4) sowie die 2-dimensionalen Dimere **73** (34%) und **74** (27%) erhalten (Schema 4.5.4).

Während alle 2D- und 3D-Konstrukte in gängigen Lösungsmitteln gut löslich sind, ließen sich die 1D-Systeme zwar gut zur jeweiligen Tetrahydrospezies kuppeln, jedoch hatten sowohl das reduzierte 1,4-Diethinylbenzol-Dimer **72H₄** als auch das zweifach substituierte Acetylen **71H₄** bereits als reduzierte Spezies eine gerade noch für die Aufreinigung mittels präparativer GPC ausreichende Löslichkeit (Schema 4.4.4). Die reinen, reduzierten Dimere wurden daher mit Manganoxid oxidiert und die resultierenden, übersättigten Lösungen nach Filtration vom Lösungsmittel befreit – was laut analytischer GPC und NMR-Spektroskopie bei hoher Temperatur zu reinen Produkten führte. Zur Synthese des Ethin-verbrückten Dimers **71** wurde bisstannliertes Acetylen verwendet (Schema 4.4.4 unten).



Schema 4.4.4: Synthese der dimeren (1D-, 2D-) Konstrukte unter den optimierten Bedingungen.

Die reduzierten Konstrukte sind aufgrund ihrer komplexen Tautomerie nicht sinnvoll mit Kernresonanzspektroskopie zu untersuchen. Wegen der Signalverbreiterungen werden hohe Messzeiten benötigt und aufgrund der Vielzahl an Tautomeren werden kaum interpretierbare Signalmuster erhalten. Da sie als Derivate von Dihydro-Tetraazapentacen keine

materialwissenschaftlich attraktiven elektrochemischen, elektronischen oder emittiven Eigenschaften besitzen, bot es sich an sie direkt zu den Zielkonstrukten zu oxidieren. Hierzu wurden die jeweiligen Produktfraktionen in einer Suspension aus Mangandioxid in Chloroform oxidiert. Der Reaktionsverlauf lässt sich wie im Fall der monomeren **TIPSTAP**-Derivate bequem durch Farbänderung verfolgen, wobei sich im Fall der Konstrukte braungrüne Lösungen ergeben. Das Verschwinden der in Infrarotspektren gut sichtbaren NH-Bande bei ca. 3300 cm^{-1} zeigt den Fortgang der Oxidation (Abbildung 4.4.3).

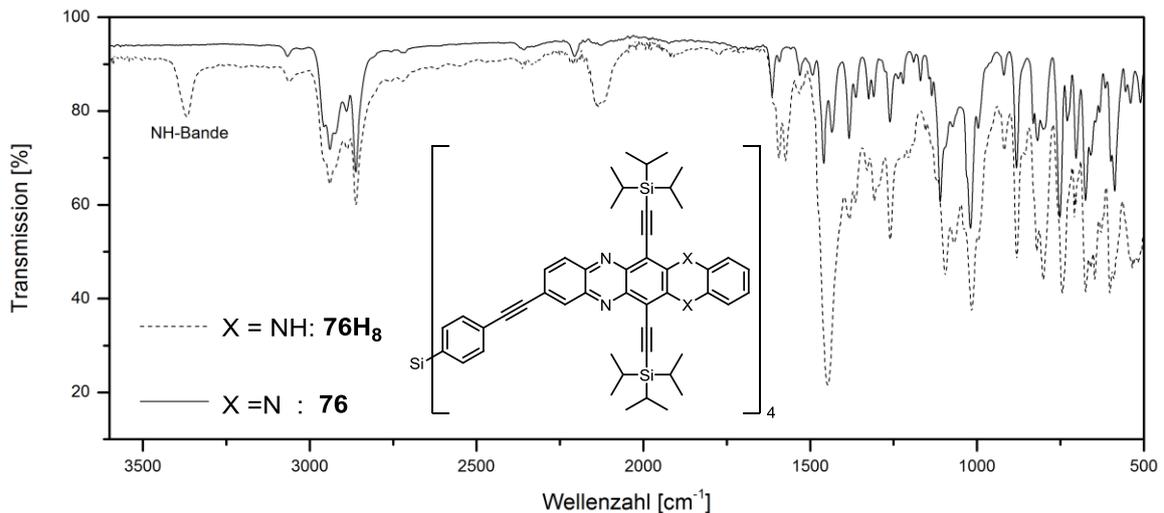


Abbildung 4.4.3: FT-IR von Verbindungen **76H₈** und **76**. Das Verschwinden der NH-Bande ist diagnostisch für eine quantitative Oxidation zum Zielkonstrukt **76** und kann zur Reaktionskontrolle verwendet werden.

4.4.2 Morphologische, elektronische und elektrische Eigenschaften der TIPSTAP-Konstrukte

Zur folgenden Betrachtung der Eigenschaften der **TIPSTAP**-Konstrukte wird auf eine Beschreibung ihrer Geometrie über ihre in Kapitel 3 definierte Dimensionalität zurückgegriffen. Dieses Konzept soll anhand einer eingängigen Betrachtung geometrieoptimierter Strukturen präzisiert werden. Da die Konnektoren die Gestalt der Konstrukte diktieren, kann die Verknüpfung mit den TIPSTAP-2yl-Resten als Expansion der so festgelegten Geometrie angesehen werden. Entsprechend können Linien (1D), Flächen (2D, Dreiecke) und Körper (3D, Tetraeder) definiert werden, die durch die Azaacenarme aufgespannt werden. Die entsprechenden Gebilde sind in Abbildung 4.4.4 aufgeführt.

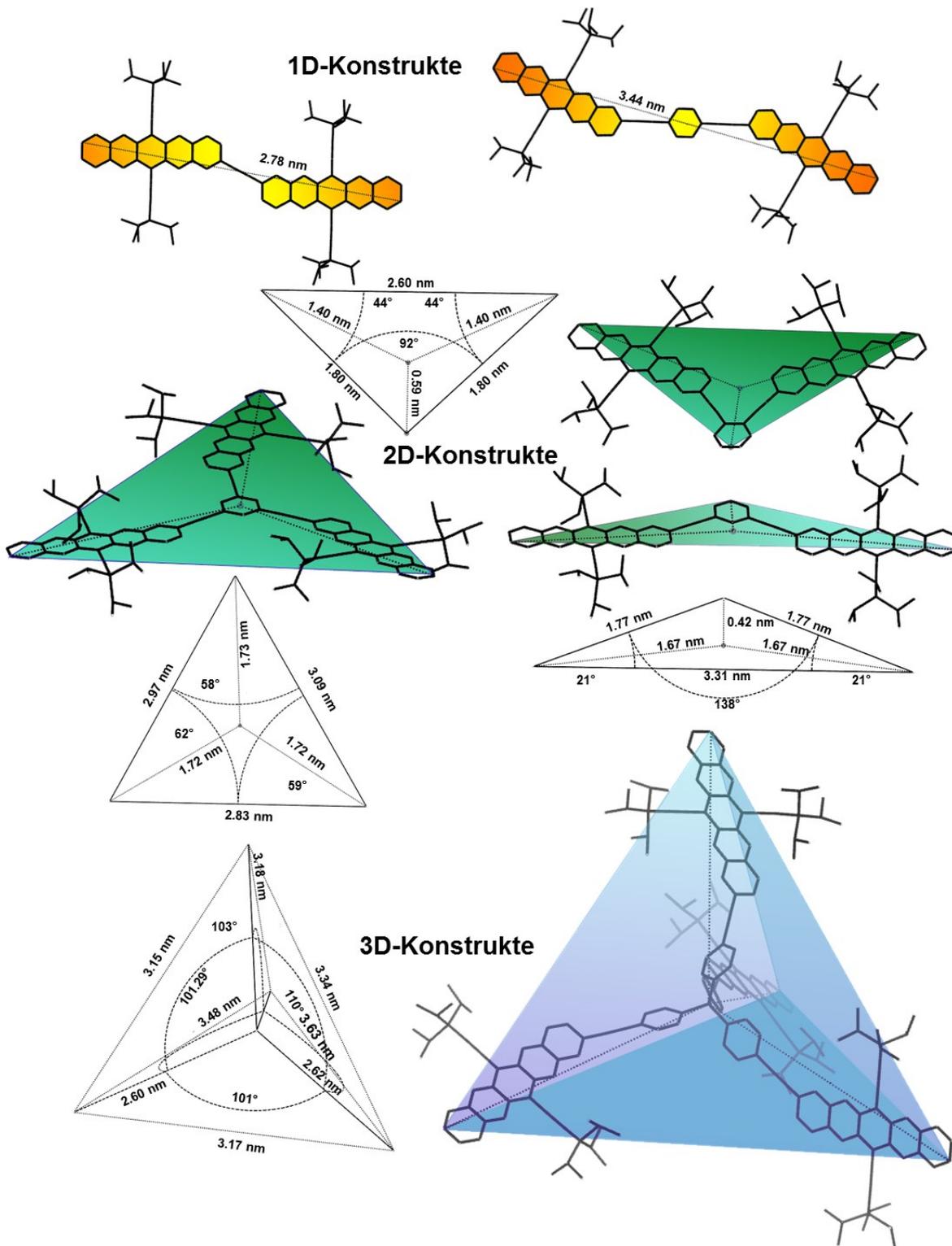


Abbildung 4.4.4: Visualisierung der Dimensionalität der dargestellten **TIPSTAP**-Konstrukte anhand ihrer geometrieoptimierten Strukturen. Die aufgespannten Konstrukte wurden anhand von Verbindungen des Kohlenstoffatoms in Position 9 eines jeden **TIPSTAP**-Substituenten untereinander und mit ihrem gemeinsamen Schwerpunkt (1D, 2D) bzw. dem Zentralatom (3D) in ihrer Dimensionalität kategorisiert. Für **71** und **72** ergibt sich eine Linie – 1D-Struktur. Dimere **73**, **74** (je 2 gleiche Kanten) und Trimer **75** (fast gleichschenkelig) spannen Dreiecke auf und sind somit zweidimensional. Onsager-Kreuz **76** ist ein (leicht verzerrtes) 3D-Tetraeder.

Die aus den Kreuzkupplungen erhaltenen Tetrahydropezies des Ethinyldimers **71H₄** und des 1,4-Dimers **72H₄** sind so unlöslich, dass sie nur in kleinen Fraktionen mittels präparativer GPC aufgearbeitet werden können. Zu konzentrierte Lösungen bilden während der Chromatographie Niederschläge, die zu einer Verbreiterung der Produktfraktionen und einer erschwerten Aufreinigung führen. Die vollständige Entfernung aller Nebenprodukten muss vor der Oxidation zu den Zielkonstrukten stattfinden. Die oxidierten, linearen Dimere bilden nach ihrer Synthese aus ihren reduzierten Vorläufern nach zügiger Filtration stark übersättigte, dunkelbraune Lösungen, die spontan aggregieren und nahezu unlösliche Niederschläge bilden. Mit den verdünnten Lösungen der 1D-Konstrukte kann eine Reinheitskontrolle mittels analytischer GPC sowie optischer Spektroskopie (UVVis) durchgeführt werden. Kernresonanzspektren lassen sich nur in deuteriertem Dichlorbenzol bei stark erhöhten Temperaturen und langen Messzeiten erhalten. Hierbei müssen die aromatischen Kohlenstoffatome durch Sensibilisierung der CH-Gruppen mittels DEPT-Experimenten sichtbar gemacht werden.

Ein aus den optimierten Strukturen abgeleitetes Modell erklärt die experimentell beobachteten Löslichkeiten und Aggregationsneigungen. Die als eindimensional anzusehenden Dimere **71** (Acetylen) und **72** (1,4-Diethinylbenzol) sind in ihrem Geometrieoptimum durch π -Stapeln, wie es z.B. in **TIPSPen**- oder **TIPSTAP**-Kristallen auftritt, überaus einfach in dicht gepackte, quervernetzte Superstrukturen kombinierbar (Abbildung 4.4.5 A). Für die 2D-Systeme ist ein solches Verhalten aus geometrischen Gründen erschwert – in jedem Fall resultieren größere Freiräume in den Aggregaten, die eine bessere Solvataion und ein erneutes Aufbrechen der Superstrukturen ermöglicht (Abbildung 4.4.5 B). Unter den 2D-Systemen weist das 1,3-Dimer **73** das ausgeprägteste Aggregationsverhalten auf, was in guter Übereinstimmung zu den nach dem Modell erwartbaren Eigenschaften ist. Das Molekül spannt ein lang gestrecktes Dreieck auf (Winkel von $1 \times 138^\circ$ und $2 \times 21^\circ$) – die sehr schmale Fläche ähnelt den 1D-Systemen. Dennoch führt bereits der Wechsel von *para*- zu *meta*-Substitution zu einer problemlosen Aufarbeitung, elektrochemischen Charakterisierung und Prozessierung aus gängigen Lösungsmitteln. Auch für das Trimer wurde eine immer noch hohe Löslichkeit, jedoch wie für das 1,3-Dimer eine beträchtliche kinetische Hemmung der Solvataion beobachtet. Sowohl für präparative GPC, als auch für die Prozessierung aus Lösungsmitteln müssen beide Verbindungen für einige Stunden gerührt werden, wobei sich die Aggregate langsam auflösen und die Mischung von tiefbraun zu einem intensiven Braungrün wechselt. Auch im NMR sind Aggregationseffekte erkennbar (Kapitel 8.1.6). Das 1,2-Dimer zeigt keine Aggregation und lässt sich ähnlich den Onsager-Kreuzen prozessieren. Auch hier ist die Beobachtung mit dem in Abbildung 4.4.5 aus der Struktur

des Dimers abgeleiteten Verhaltens erklärbar – hier sollte es am schwersten möglich sein, dichte Superstrukturen zu generieren, die zu einem Niederschlag führen sollten. Für die Onsager Kreuze ist die Ausbildung zweidimensionaler Strukturen unmöglich, und die expandierten Arme sorgen für eine Unterdrückung der Aggregation in Lösung, sodass es zur Filmbildung kommt.

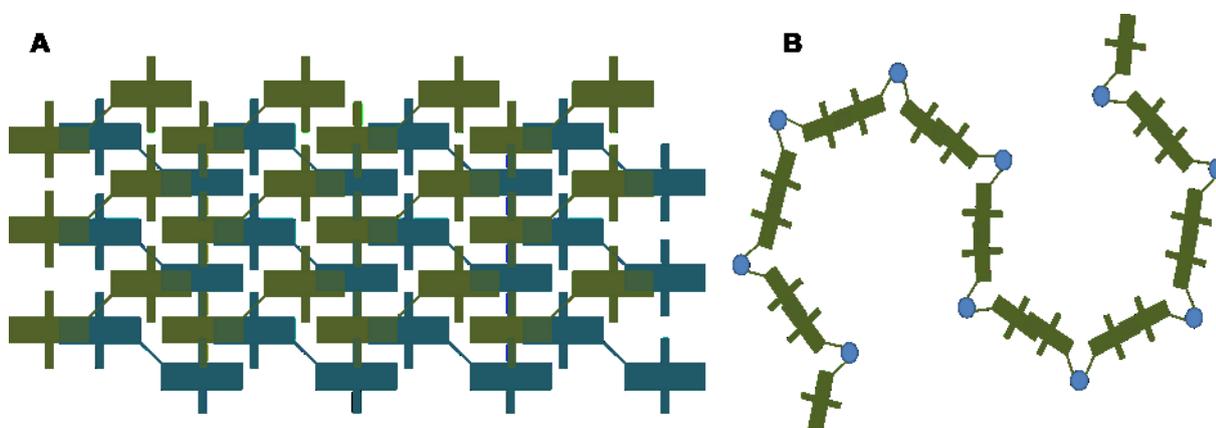


Abbildung 4.4.5: Mögliche Erklärung des beobachteten Aggregationsverhalten der 1D- und 2D-Konstrukte.

Alle Konstrukte lösen sich in gängigen Lösungsmitteln (cyclische Ether, Ester, chlorierte Alkane, unsubstituierte, chlorierte und alkylierte Aromaten). Anders als die monomeren Acene ist keinerlei sichtbare Löslichkeit in Petrolether bzw. in Hexan oder Pentan zu erkennen. **TIPSTAP** ist in Aceton oder in kleinen Alkoholen (Methanol, Ethanol) zwar schlecht, aber sichtbar löslich. Für die Konstrukte reichen geringe Mengen dieser Lösungsmittel, um sie quantitativ aus ihren Tetrahydrofuran- oder Dichlormethanolösungen auszufällen. Hiermit bieten sich Möglichkeiten für eine Aufreinigung, andererseits aber auch potentielle Orthogonalitäten für den Aufbau von Multilagen-Strukturen für optoelektronische bzw. photovoltaische Anwendungen (OLEDs, Dioden und Sensoren oder Bilayer-OPV) oder für flüssigprozessierte Schaltungen aus p- und n-Kanalmaterialien (CMOS) an.^[3, 6a, 9, 36]

Eine grundlegende Charakterisierung elektronischer Eigenschaften der in Abbildungen 4.4.1 und 4.4.4 gezeigten Konstrukte wurde zunächst anhand von UVVis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie durchgeführt. In Abbildung 4.4.6 werden die optischen Eigenschaften der Konstrukte mit denen von **TIPSTAP** und dem morphologisch und elektronisch ähnlichen und daher in diesem Kapitel als Referenz verwendeten TMS-ethinylsubstituierten **66** in Lösung und Film verglichen. Zunächst wird an dieser Stelle ein Vergleich der Spektren in Lösung durchgeführt und mit elektrochemischen Messungen und quantenchemischen Rechnungen zur elektronischen Beschreibung (näherungsweise) isolierter Moleküle verwendet. Anschließend wird auf die elektronischen Änderungen beim Übergang der „isolierten Moleküle“ zum Film eingegangen.

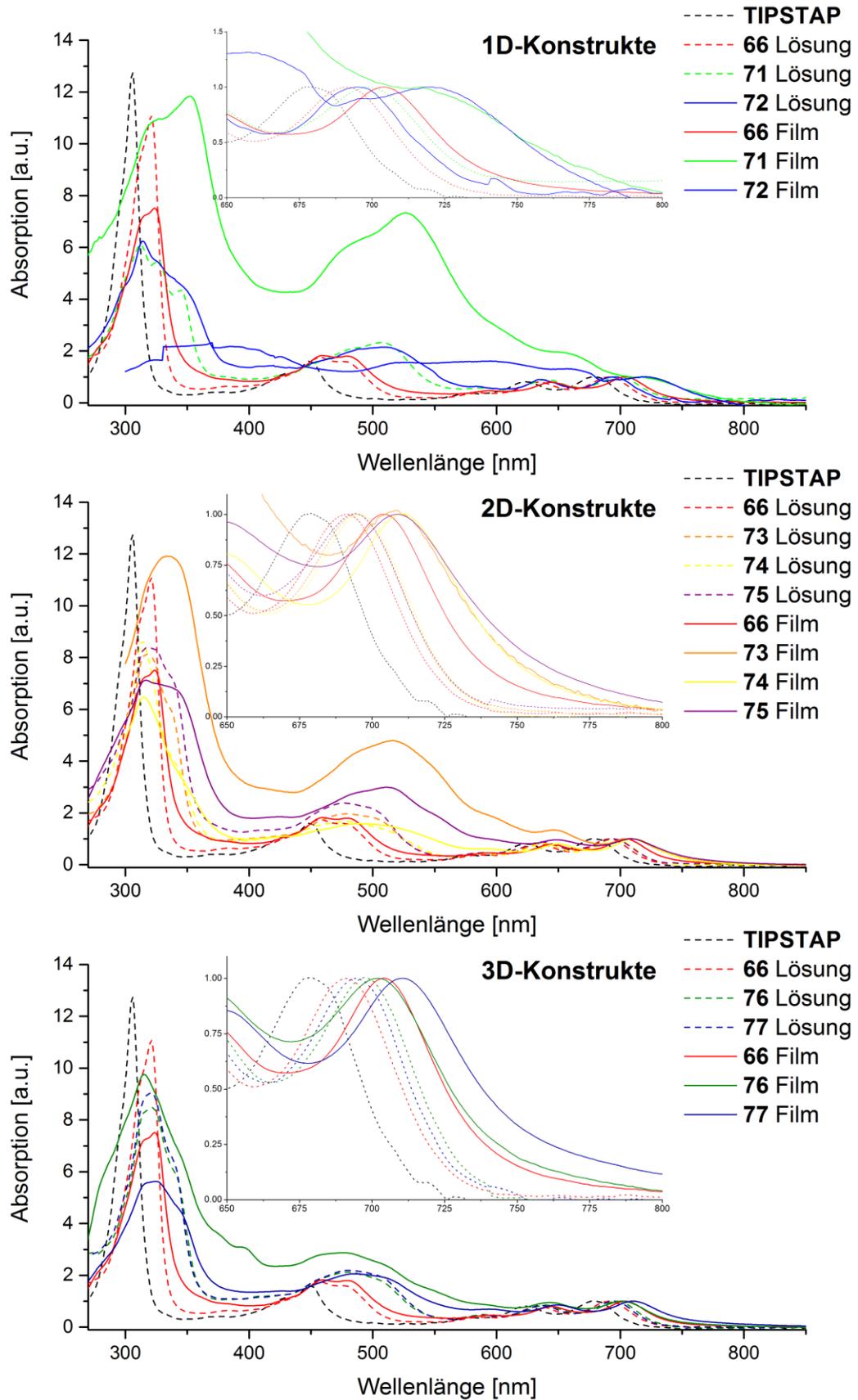


Abbildung 4.4.6: Optische Spektroskopie der Konstrukte in Lösung (DCM) und Film (siehe Kapitel 8.3), geordnet nach ihrer Dimensionalität, im Vergleich zu **TIPSTAP** (nur Lösung) und zum TMS-ethinylsubstituierten **66**.

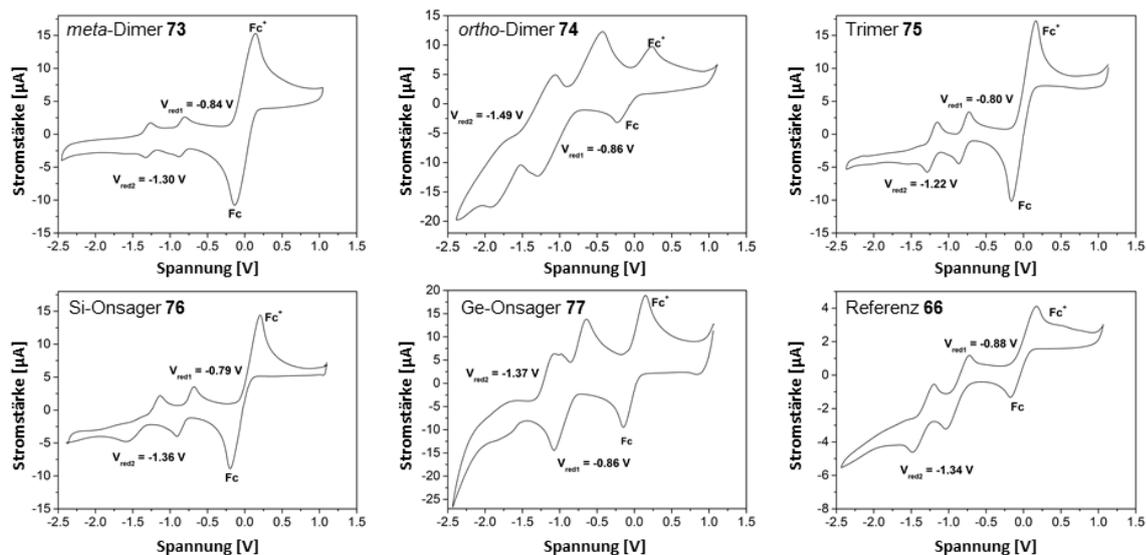


Abbildung 4.4.7: Cyclovoltammogramme der ausreichend löslichen Konstrukte und Referenzverbindung **66** in Dichlormethan. Der experimentelle Aufbau wird in Kapitel 6.1 und 8.4 beschrieben.

Neben einer bathochromen Verschiebung der langwelligsten Maxima aller Konstrukte, die wie zu erwarten für das ethinylverbrückte Dimer **71** am ausgeprägtesten ist (20 nm im Vergleich zu **TIPSTAP**), fällt insbesondere eine ausgeprägte Verbreiterung der Absorptionen im energiereichen Bereich bei etwa 300 nm auf. Im Fall des Ethinyl dimers **71** zeigt sich eine scharfe Aufteilung in drei deutliche Banden. Alle Konstrukte weisen eine ausgeprägte, breite Absorption im Bereich zwischen 400 und 550 nm auf. **TIPSTAP** absorbiert bei ca. 500 nm kaum - diese Änderung im Spektrum erklärt die beobachtete bräunliche Färbung der Konstrukte und ethinylsubstituierter monomerer **TIPSTAP**-Derivate. Sie ist für die linearen Systeme am stärksten ausgeprägt, was vermutlich auf ihre große konjugative Kopplung zurückführbar ist. Es handelt sich hierbei um eine für mögliche photovoltaische Anwendungen überaus vorteilhafte Eigenschaft, da eine breitere Nutzung des solaren Spektrums auch durch den Elektronenakzeptor möglich würde. In Kombination mit cyclovoltametrischen Messungen (Abbildung 4.4.7) lässt sich die energetische Lage der Grenzorbitale der **TIPSTAP**-Konstrukte in Lösung abschätzen. Die so ermittelten Werte werden in Tabelle 4.4.1 mit aus einer auf den geometrieoptimierten Strukturen (Abbildung 4.4.1) beruhenden Berechnung ihrer elektronischen Struktur im Vakuum (isolierte Moleküle) verglichen.

Tabelle 4.4.1: Elektronische Eigenschaften der **TIPSTAP**-Konstrukte in Lösung. Rechnungen mit B3LYP 6-311Gdp, siehe hierzu auch Kapitel 8.7.

Dimension	Verbindung	Reduktionspotential 1/2 [V]	HOMO [eV] Mess. / Rechn.	LUMO [eV] Mess. / Rechn.	Lücke [eV] Mess.* / Rechn.
0 D	TIPSTAP	-0.71 / -1.17	-5.82 / -5.52	-4.09 / -3.76	1.73 / 1.76
	66 (C₂TMS)	-0.88 / -1.34	-5.62 / -5.53	-3.92 / -3.80	1.70 / 1.73
1D	71 (Acetylen)	-**	- / -5.53	- / -3.97	1.69 / 1.56
	72 (1,4-Dimer)	-**	- / -5.51	- / -3.89	1.70 / 1.62
2D	73 (1,3-Dimer)	-0.84 / -1.30	-5.66 / -5.53	-3.96 / -3.83	1.70 / 1.70
	74 (1,2-Dimer)	-0.86 / -1.49	-5.64 / -5.51	-3.94 / -3.87	1.70 / 1.64
	75 (1,3,5-Trimer)	-0.80 / -1.22	-5.70 / -5.56	-4.00 / -3.87	1.70 / 1.69
3D	76 (Si-Onsager)	-0.79 / -1.36	-5.55 / -5.53	-4.01 / -3.86	-1.69 / -1.67
	76 (Ge-Onsager)	-0.86 / -1.37	-5.65 / -	-3.94 / -	-1.71 / -

* bestimmt aus der langwelligsten Absorptionskante, siehe Tabelle 4.4.2.

** Aufgrund der schlechten Löslichkeit der 1D-Konstrukte konnten von **71** und **72** keine cyclovoltammetrischen Messungen durchgeführt werden.

Aufgrund der zusätzlichen Schale beim Wechsel von Silizium zu Germanium konnte eine rechnerische Beschreibung des germaniumzentrierten Onsager-Kreuzes **77** nicht mit denselben Methoden durchgeführt werden. Die quantenchemischen Rechnungen der elektronischen Struktur stimmen für alle berechneten Systeme gut mit den in Lösung ermittelten Werten überein. Auffällig ist eine Unterschätzung des HOMO-LUMO-Abstands (in Näherung gleichgesetzt mit der optischen Lücke) der in bester Konjugation (*ortho* **74** und *para* **72** bzw. über Acetylenbrücke **71**) befindlichen Dimere. Diese resultiert vermutlich aus einer dynamischen, thermisch begründbaren Abweichung der Strukturen der Konstrukte in Lösung von den für freie, isolierte Moleküle im Vakuum optimierten Strukturen zusätzlich zu intramolekularen Wechselwirkungen in Lösung. Da die Abweichungen gering sind, eignen sich die Rechnungen für eine auf ihnen basierte, eingehendere Betrachtung der elektronischen Strukturen der Konstrukte.

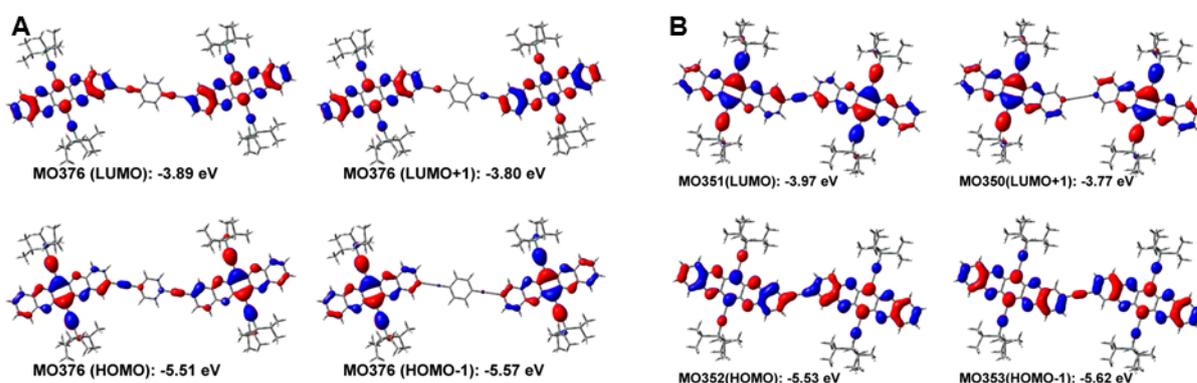


Abbildung 4.4.8: Gestalt relevanter MOs der eindimensionalen Konstrukte **71** (A) und **72** (B). Entartungsschwelle bei 0.0002 Hartree. Siehe auch Kapitel 8.7, Abbildungen 8.7.4 und 8.7.5.

Beide eindimensionalen Systeme weisen in ihrer berechneten elektronischen Struktur eine große Ähnlichkeit zueinander auf. Das ethinylverbrückte Dimer **71** sowie das 1,4-phenylethinylverbrückte Dimer **72** sind in der geometrieoptimierten Struktur planarisiert. Entsprechend ist eine symmetrische Ausbreitung der Grenzorbitale über beide Heteroacene und den konjugierten zentralen Konnektor möglich (Abbildung 4.4.8). Hierbei werden die beiden früheren HOMOs und LUMOs der monomeren Acene nicht zu einem entarteten Paar von HOMO und LUMO, sondern kombinieren zu energetisch nahe beieinander liegenden Paaren aus HOMO / HOMO-1 (-5.53 und -5.62 eV für **71**, 5.51 und -5.57 eV für **72**) und LUMO / LUMO+1 (-3.97 und -3.77 eV für **71** und -3.89 und -3.80 eV für **72**).

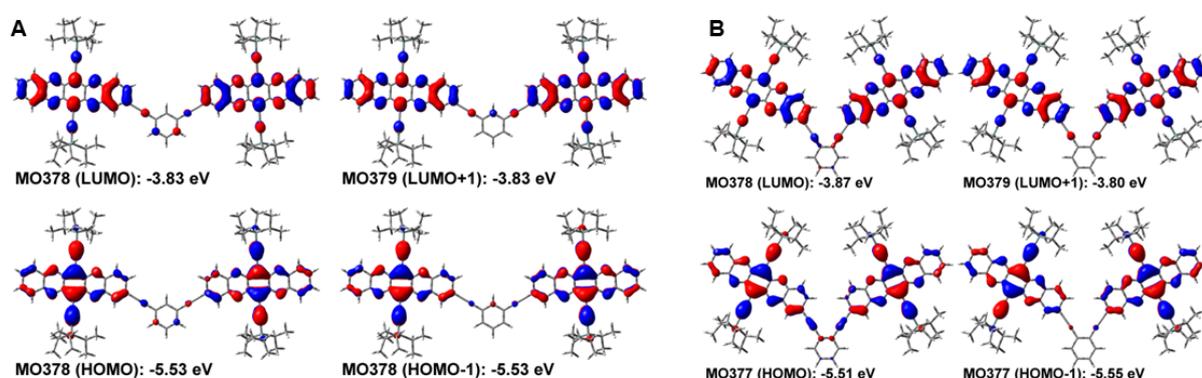


Abbildung 4.4.9: Gestalt relevanter MOs der zweidimensional dimeren Konstrukte **73** (A) und **74** (B). Entartungsschwelle bei 0.0002 Hartree. Siehe auch Kapitel 8.7, Abbildungen 8.7.5 und 8.7.6.

Das 1,3-Diethinylbenzol-Dimer weicht im geometrieoptimierten Minimum leicht von einer vollständigen Planarität des konjugierten Systems ab. In Kontrast zu den, eindimensionalen Dimeren **71** und **72** kombinieren die **TIPSTAP**-Grenzorbitale zu jeweils einem zweifach entarteten HOMO (-5.53 eV) und LUMO (-3.83 eV) (Abbildung 4.4.9). Wie das 1,3-Diethinylbenzol-Dimer weicht auch das 1,2-Dimer **74** minimal von der Planarität ab. Wegen der besseren konjugativen Wechselwirkung bei Substitution in *ortho*-Position sind laut Rechnung (nicht aber den Messungen) die Grenzorbitale besser stabilisiert als im *meta*-Dimer **73** und ebenso vollständig und symmetrisch über beide Azaacenreste delokalisiert. Im geometrieoptimierten **74** liegt dennoch keine Entartung vor; das Molekül verhält sich in diesem Sinne eher vergleichbar zu dem 1,4-Dimer (Abbildung 4.4.9).

Interessant ist die berechnete Verteilung der Grenzorbitale im Trimer **75**. Es können ein dreifach entartetes HOMO und LUMO identifiziert werden. Alle entarteten Grenzorbitale sind über den zentralen Benzolring auf allen drei Acenarmen delokalisiert (Abbildung 4.4.10). Wie in Abbildung 4.4.1 ersichtlich (Messungen der Winkel und Längen im Dreieck), wurde als Geometrieoptimum kein völlig symmetrischer Zustand identifiziert – das Trimer erfüllt diese Beschreibung wie die

restlichen Systeme mit Ausnahme der linearen Strukturen für die gefundenen Strukturen nur in guter Näherung.

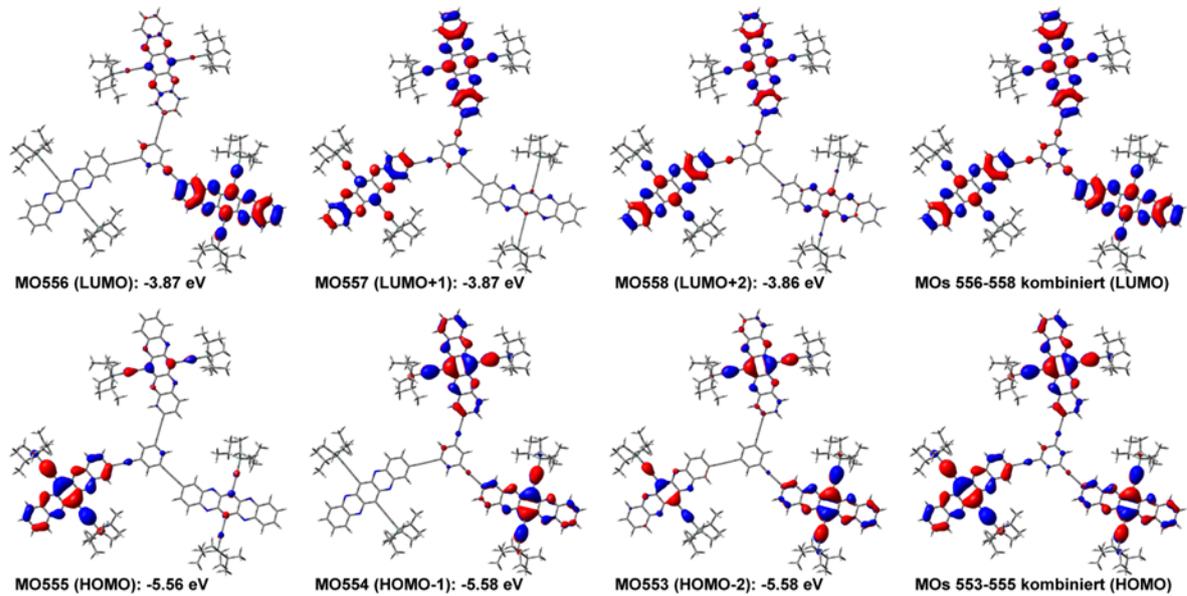


Abbildung 4.4.10: Gestalt relevanter MOs des nahezu trigonal planaren **75**. Die dreifach energetisch entarteten Grenzorbitale überlappen örtlich allesamt miteinander. Entartungsschwelle bei 0.0004 Hartree. Siehe auch Kapitel 8.7, Abbildungen 8.7.7 und 8.7.8.

Entsprechend gibt es zwar Schwankungen in den Orbitalkoeffizienten, da die drei minimal verschiedenen Orientierungen aber thermisch interkonvertieren sollten, kann in guter Näherung von einer energetischen und örtlichen Entartung gesprochen werden. Trimer **75** ist damit Fulleren trotz seiner völlig verschiedenen molekularen Architektur elektronisch in besonderem Maße ähnlich.

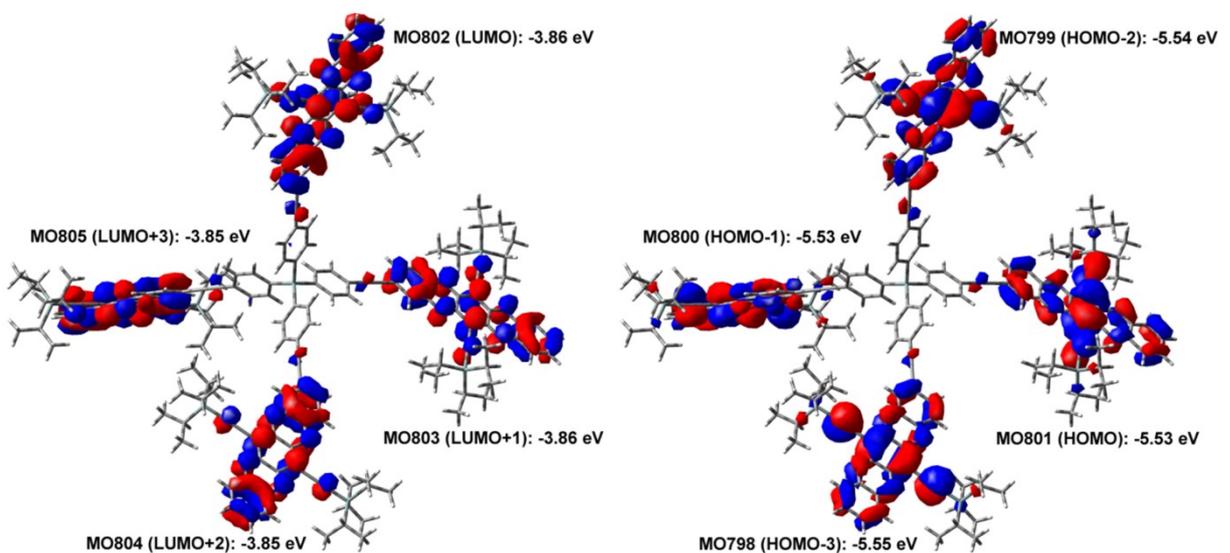


Abbildung 4.4.11: Gestalt relevanter MOs des tetraedrischen Silans **76**. Aufgrund der schwachen elektronischen Kupplung besitzt zwar jeder Arm eine eigene optische Lücke, sie sind jedoch allesamt energetisch gleich. Entartungsschwelle bei 0.0004 Hartree. Siehe auch Kapitel 8.7 und Abbildung 8.7.7.

Auch im strukturoptimierten **76** sind, wie im isostrukturellen Pentacen-Kreuz **57**, sind nicht alle Phenylethynyleinheiten vollständig mit den jeweiligen **TIPSPen**-Substituenten planarisiert (vgl. Abbildung 4.2.6 A). Es sind daher geringfügige Abweichungen der elektronischen Eigenschaften der verschiedenen Azaacene voneinander zu erwarten. Eine auf der Geometrieoptimierung basierende Berechnung der elektronischen Grundzustandsstruktur ergibt eine HOMO-LUMO-Lücke von 1.67 eV (Abbildung 4.4.11). Da für das Azaacen-Onsager-Kreuz **76** in der rechnerisch ermittelten elektronischen Struktur die **TIPSTAP**-Arme anders als die **TIPSPen**-Arme im Pentacen-Kreuz **57** in guter Näherung als energetisch entartet angesehen werden, entspricht dies auch der optischen Lücke. Es handelt sich nicht um einen intrinsischen Unterschied, sondern einen Effekt minimal voneinander abweichender gefundener optimierter Strukturen, die aufgrund der hohen molekularen Komplexität beide in guter Näherung dem tatsächlichen Minimum entsprechen. Auch im **TIPSTAP**-Kreuz **76** sind die vier Azaacensysteme elektronisch nur schwach miteinander gekoppelt und daher als elektronisch unabhängig, aber translationsabhängig voneinander zu betrachten. Entsprechend ist auch hier für jeden Arm des Kreuzes ein eigener „HOMO-LUMO“-Übergang definierbar, der von Gestalt und Lokalisation den Grenzorbitalen der konstituierenden phenylethynylsubstituierten **TIPSTAP**-Einheiten entspricht (vgl. die Grundzustandsrechnungen von der entsprechenden monomeren Verbindung **68** in Kapitel 8.7).



Abbildung 4.4.12: Optischer Eindruck der Lösungen (THF) des Si-zentrierten **TIPSTAP**-Onsager-Kreuzes **76** und von **TIPSTAP** sowie aufgetropfte Filme (DCM, 10 mg/mL) von **TIPSTAP**, der amorphen Referenz **66** und Kreuz **76**. Als Feststoff ist **76** schwarz und besitzt einen metallischen, grünen Glanz.

Nach der Untersuchung der elektronischen Eigenschaften isolierter Konstrukte bzw. der Konstrukte in Lösung soll die Änderung dieser Eigenschaften beim Übergang zum Film betrachtet werden. Optische Eindrücke des siliziumzentrierten Onsager-Kreuzes **76** im Vergleich zu **TIPSTAP** und **66** finden sich in Abbildung 4.4.12. Ein erster Einblick in die elektronischen Wechselwirkungen der Konstrukte in dünnen Filmen wird durch einen Vergleich der Filmspektren mit den aus Lösung erhaltenen Spektren erhalten (Abbildung 4.4.6). Mit Ausnahme der 1D-Konstrukte bilden alle Verbindungen homogene Filme. Es ist daher neben einer Bestimmung der langwelligsten Absorptionsmaxima auch möglich, die jeweilige

Absorptionskante und somit eine genauere Abschätzung der HOMO-LUMO-Lücke zu erhalten (Tabelle 4.4.2). Alle Konstrukte weisen in Lösung Kanten der langwelligsten Absorption von etwa 730 nm auf, was einer Bandlücke von ca. 1.70 eV entspricht und im Vergleich zu **TIPSTAP** um 0.03 eV verringert ist. Entsprechend verschiebt sich auch das Maximum der energieärmsten Bande auf 690 bis 700 nm, was einer um 10 bis 20 nm bathochrom verschobenen Absorption im Vergleich zum **TIPSTAP** entspricht. Auch im Vergleich zum TMS-ethinylsubstituierten monomeren Azaacen **66** liegt mit Ausnahme des Germans **77** für jedes Konstrukt eine geringe bathochrome Verschiebung um etwa 5 nm vor.

Tabelle 4.4.2: Vergleich der optischen Eigenschaften von Film und Lösung.

Dim.	Verbindung	Lösung [nm] / [eV]		Film (rotationsb.) [nm] / [eV]		$\Delta(\lambda_{\text{Film}} - \lambda_{\text{Lösung}})$ [meV]***		
		$\lambda_{\text{max}} / E_{\text{max}}$	$\lambda_{\text{Kante}} / E_{\text{Kante}}$	$\lambda_{\text{max}} / E_{\text{max}}$	$\lambda_{\text{Kante}} / E_{\text{Kante}}$	ΔE_{max}	ΔE_{Kante}	$\Delta E_{\text{max}} - \Delta E_{\text{Kante}}$
0 D	TIPSTAP	679/1.826	718/1.727	685/1.810	-*	16	-*	-*
	66 (C₂TMS)	691/1.794	726/1.708	704/1.761	738 1.680	33	28	-5**
1D	71 (Acetylen)	699/1.774	732/1.694	717/1.729	-*	45	-*	-*
	72 (1,4-Dimer)	696/1.781	730/1.698	721/1.720	-*	61	-*	-*
2D	73 (1,3-Dimer)	694/1.787	730/1.698	709/1.749	752/1.649	32	49	17
	74 (1,2-Dimer)	696/1.781	731/1.696	711/1.744	752/1.649	37	47	10
	75 (1,3,5-Trimer)	694/ 1.787	729/1.701	709/1.749	758/1.636	38	65	27
3D	76 (Si-Onsager)	697/1.779	732/1.694	702/1.766	744/1.666	13	28	15
	77 (Ge-Onsager)	694/1.787	727/1.705	710/1.746	751/1.651	41	54	13

* wegen zu starker Lichtstreuung in kristallinen oder rauen Filmen nicht bestimmbar (vgl. Abbildung 4.4.7)

** 5 meV entsprechen in diesem Wellenlängenbereich in etwa 1 nm, es handelt sich daher um eine Messungenauigkeit.

*** Vgl. Kapitel 4.3. Aus Gründen der Vergleichbarkeit und materialwissenschaftlichen Anwendbarkeit wurde für die Diskussion der elektronischen Interaktionen in eV umgerechnet.

Beim Übergang von Lösung zu Film ist aufgrund der zunehmenden elektronischen Kopplung in allen **TIPSTAP**-Derivaten eine bathochrome Verschiebung zu beobachten. Diese ist im polykristallinen **TIPSTAP**-Film selbst mit 16 meV (6 nm Verschiebung) recht schwach, im amorphe Filme bildenden TMS-ethinylsubstituierten Monomer **66** mit 33 meV (13 nm Verschiebung) jedoch etwas stärker ausgeprägt. Dieser Trend wurde bereits in Kapitel 4.3 beschrieben und auf eine verstärkte elektronische Kopplung zurückgeführt. Es ist überraschend, dass beim Übergang von einem kristallinen zu einem amorphen Feststoff die elektronische Kopplung im Film zunimmt. Es handelt sich hierbei vermutlich um einen Effekt der zusätzlichen Alkynylgruppe – in einem gestörten Ziegelmauermotiv (vgl. die teilgelöste Kristallstruktur von Br-TIPSTAP **61** in Abbildung 4.3.2) mag durch die gut zugängliche π -Oberfläche der Dreifachbindung in **66** eine stärkere elektronische Kommunikation über die einzelnen Schichten

hinweg möglich sein, was die Störung oder das vollständige Zusammenbrechen der kristallinen Fernordnung überkompensiert.

Es ist von Interesse, den Effekt einer Geometrisierung auf die bathochrome Verschiebung des niederenergetischsten Absorptionsmaximums beim Übergang zum Film zu untersuchen, da für einige der Konstrukte (besonders Onsager-Kreuze) eine solche Kommunikation erschwert sein sollte. Bei Betrachtung des Silans **76** bestätigt sich diese Vermutung zunächst – das Maximum verschiebt sich nur um 13 meV statt der 33 meV der Referenzverbindung **66**. Unter Anbetracht der identisch guten filmbildenden Eigenschaften (es können nach Rotationsbeschichtung keinerlei Streueffekte beobachtet werden), sollte sich auch die somit sehr genau bestimmbare Absorptionskante um einen identischen Wert verschieben – was sich für die Referenz bestätigt (-5 meV sind in diesem Wellenlängenbereich ca. 1 nm, also Messungenauigkeit), jedoch nicht für das tetraedrische **76** (siehe Spalte $\Delta E_{\text{max}} - \Delta E_{\text{kante}}$ in Tabelle 4.4.2). Eine mögliche Erklärung kann in der verbliebenen Dynamik jedes Arms des Onsager-Kreuzes gefunden werden. Bereits im rechnerisch gefundenen Geometrieoptimum für isolierte Moleküle kann weder in **TIPSTAP**-Konstrukt **76** noch in seinem **TIPSPen**-Gegenstück **57** in allen Armen eine vollständige Planarisierung mit den zentralen Phenylringen gefunden werden. Das monomere Phenylethynyl-TIPSTAP **68** liegt in der berechneten Struktur vollständig planarisiert vor (siehe Kapitel 8.7). Da der Grad der Planarisierung direkt auf die konjugative Kopplung zwischen den beiden aromatischen Systemen über den Alkin-Konnektor wirkt und eine stärkere Kopplung eine stärkere Absenkung der optischen Lücke des jeweiligen Arms mit sich führt, ist im Film vom Vorliegen zahlreicher, minimal verschiedener Chromophore und damit einer Verbreiterung der Absorptionsbande zu rechnen. Entsprechende Verbreiterungen der Banden sind in Tabelle 4.4.2 quantifiziert ($\Delta E_{\text{max}} - \Delta E_{\text{kante}}$) und für alle Konstrukte, besonders für das Trimer **75**, signifikant stärker ausgeprägt als für die Referenzverbindung **66**. Der Effekt ist klein, jedoch deutlich und führt im Film zu einer weiteren, für potentielle Anwendungen nützlichen Verbreiterung aller Banden des Absorptionsspektrums, insbesondere auch im Bereich um 500 nm, in dem **TIPSTAP** selbst im Gegensatz zu den **TIPSTAP**-Konstrukten nur schlecht absorbiert.

Um die elektronischen Niveaus im Festkörper besser abschätzen zu können, wurden im Rahmen einer Kooperation (Dr. Erik Mankel und Florian Ulrich, M.Sc vom iL, sowie Silke Koser, M.Sc.)^[33a] dünne Filme aller Konstrukte auf Siliziumwafern (50 nm SiO₂) durch Rotationsbeschichtung aus Toluol bzw., im Fall der 1D-Konstrukte, aus heißem Chlorbenzol mittels Photoelektronenspektroskopie vermessen (Tabelle 4.4.3).

Tabelle 4.4.3: Elektronische Eigenschaften in Filmen.

Dimension	0D	1D		2D			3D	
	66*	71	72	73**	74**	75	76	77
HOMO	-6.08	-5.71	-5.73	-5.91	-5.86	-5.82	-5.87	-6.03
LUMO***	-4.40	-4.07	-4.08	-4.26	-4.21	-4.18	-4.20	-4.38
Lücke	-1.68	-1.64*	-1.65*	-1.65	-1.65	-1.64	-1.67	-1.65

* geschätzt aus UVVis-Lücke aus Lösung minus 0.05 eV

** Messungen durchgeführt von Silke Koser im Rahmen ihrer Promotion. Alle anderen Messungen wurden in Kooperation mit Dr. Erik Mankel und Florian Ulrich, iL GmbH, durchgeführt.

*** aus HOMO (Ionisationspotential) aus UPS-Daten durch Aufaddition der optischen Lücke der Filme

Es wurde zunächst mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) die Identität und Reinheit des Konstrukts verifiziert. Das Vorgehen kann anhand der Vermessung von Onsager-Kreuz **76** (Abbildung 4.4.13) verdeutlicht werden. Reduzierte Spezies würden im XPS-Spektrum ein weiteres N1s-Signal erzeugen (C(NH)C statt C(N=C)), entsprechende Vergleichsmessungen wurden ebenfalls durchgeführt. Ein Vorliegen reduzierter Spezies würde zu einem fehlerhaften Wert für das ermittelte HOMO (Ionisationspotential) führen. Die beiden Siliziumsignale resultieren aus ihren 2s- und 2p-Zuständen, ihre energetische Lage spricht für eine Anbindung der Si-Spezies an vier Kohlenstoffatome. Ähnliche XPS-Spektren können für die restlichen Konstrukte erhalten werden, beim German **77** sind zusätzlich noch die entsprechenden Germaniumsignale zu beobachten. Insbesondere das Stickstoffsignal ist indikativ für eine Reinheit der Probe, da auch nach Prozessierung keinerlei reduzierte Spezies gefunden werden kann. Im Fall der nur äußerst schlecht filmbildenden, eindimensionalen Konstrukte **71** und **72** sind zudem Signale des darunterliegenden, thermisch gewachsenen Siliziumdioxids des Wafers zu erkennen (Si, O). Es konnten ansonsten für kein Konstrukt andere Fremdatome nachgewiesen werden.

Mittels UV-Photoelektronenspektroskopie (He(I)-Linie) wurden im Anschluss an die XPS-basierte Identitäts- und Reinheitsprüfung die Ionisationspotentiale der Konstrukte bestimmt, die in Näherung den energetischen Lagen der HOMOs gleichgesetzt werden können. Die Referenzverbindung **66** zeigt das niedrigste Ionisationspotential (-6.08 eV), was bei Aufrechnung der optischen Lücke des Films ein LUMO von -4.40 eV ergibt. Nahezu identische Werte liefert das germaniumzentrierte Onsager-Kreuz **77**, während für das Silan ein LUMO von -4.20 eV gefunden wurde. Die Werte der zweidimensionalen Konstrukte sind nahezu identisch zu denen des siliziumzentrierten Onsager-Kreuzes. Die 1D-Systeme zeigen in den Messungen der Filme die geringste energetische Stabilisierung im Vergleich zur Lösung, was vermutlich auf ihre schlechte Filmbildung und mikroskopischen Agglomerate und lückenhafte Filme und nicht auf intrinsische

elektronische Eigenschaften zurückführbar ist. Die photoelektronenspektroskopischen und optischen Messungen zeigen, dass alle **TIPSTAP**-Konstrukte im Film ausgezeichnete Elektronenakzeptoren sind.

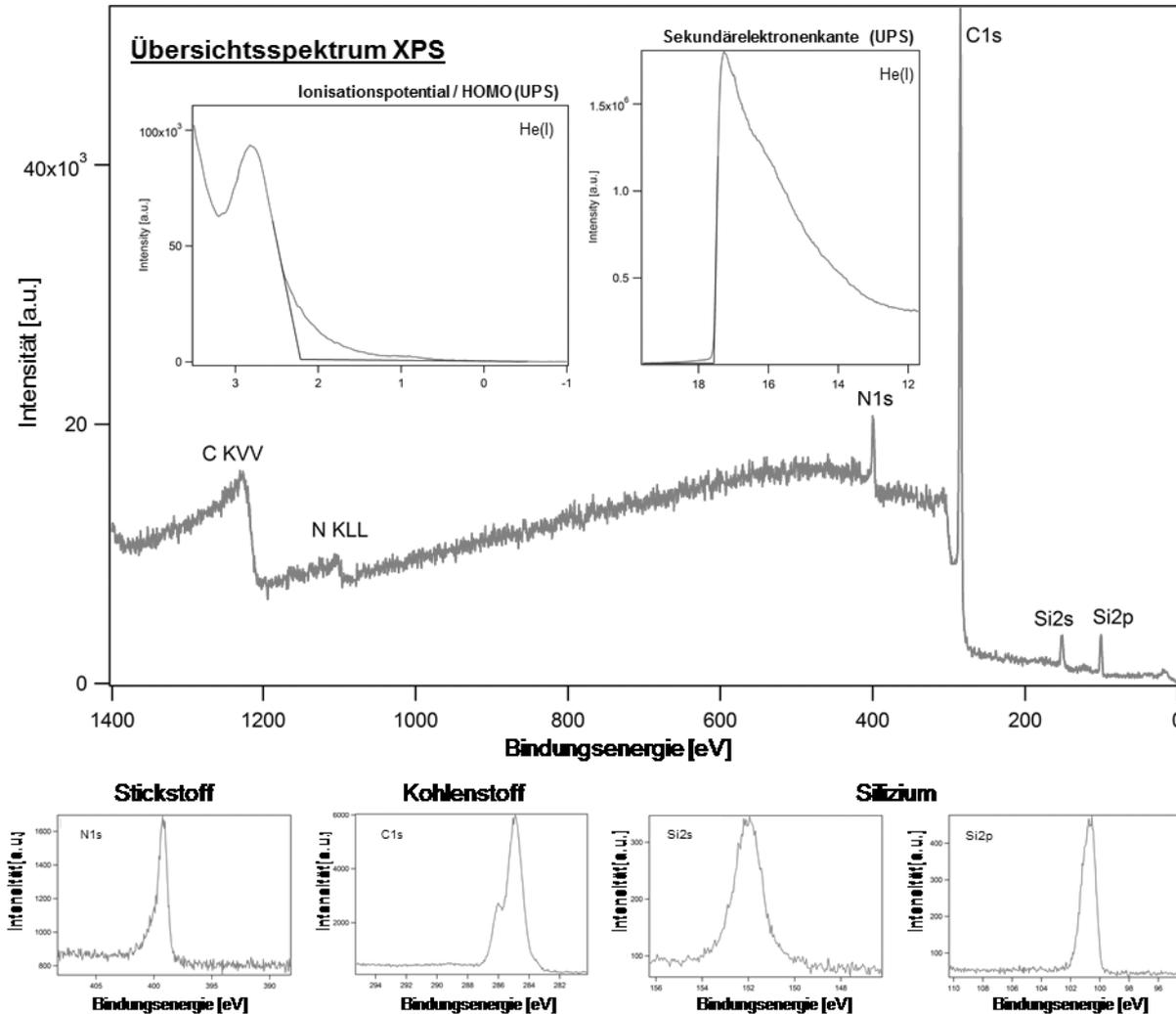


Abbildung 4.4.13: Exemplarische XPS/UPS-Charakterisierung des siliziumzentrierten Onsager-Kreuzes **76**.

Das germaniumzentrierte Onsager-Kreuz **77** zeigt in seiner elektronischen Struktur einige Besonderheiten. Das im Verhältnis zum siliziumzentrierten Onsager-Kreuz **76** um nur 3 nm hypsochrom verschobene Maximum (Abbildung 4.4.12) im German **77** lässt sich in den in Lösung gemessenen Spektren mit der etwas schwächeren Ge-C-Bindung, der daher höheren Elektronendichte am Kohlenstoffatom und damit im konjugierten Systemen des Germans **77** relativ zum Silan **76** erklären. Jedoch verschiebt sich sein energieärmstes Absorptionsmaximum um 41 meV (Silan: 13 meV) beim Übergang zum Film. Der Effekt ist bei der Bande um 500 nm noch sichtbar stärker ausgeprägt (Abbildung 4.5.7). Die Breite der Bande ($\Delta E_{\text{max}} - \Delta E_{\text{Kante}}$) ändert sich hingegen analog zum Silan (15 meV) nur um 13 meV – der Effekt lässt sich also nicht einfach als ausgeprägterer Fall des Übergangs von der monomeren Referenz **66** zu **76** erklären und somit

auch nicht mit einer höheren mechanischen Flexibilität der Ge-C Bindung, wie sie ein Vergleich der Kristallstrukturen der konstituierenden, tetraedrischen Alkine **42** und **43** (Kapitel 4.1.2) suggeriert. Dies würde zu einer breiten Verteilung möglicher, minimal verschiedener Chromophore und somit zu einer deutlich breiteren Bande führen als im Silan **76**. Auch eine alternative mechanische Begründung des Effekts aus der Erhöhung der Ge-C Bindungslänge (1.95 Å im Vergleich zu 1.88 Å im Silan) und damit verbesserter elektronischer Kopplung ineinander „verkeilter“ Tetraeder im Festkörper erscheint aufgrund des geringen Unterschieds der Bindungslängen als fraglich. Auf den bisherigen Messungen basierend ist keine abschließende Erklärung des Phänomens möglich. Es ist anzunehmen, dass quantenchemische Rechnungen mit Methoden, die das Germaniumatom adäquat beschreiben hier hilfreich wären. Diese sind mit der verfügbaren Rechenleistung im Rahmen dieser Arbeit nicht zu leisten.

Die vergleichsweise starke Änderung der elektronischen Eigenschaften beim Übergang zum Film beim German **77** zeigt sich auch im Vergleich der cyclovoltammetrisch und photoelektronenspektroskopisch bestimmten Energieniveaus mit denen des Silans **76**. Während die gefundene Reduktionswelle eine Schätzung des LUMOs von **77** in Lösung auf -3.94 eV erlaubt, liegt es beim Silan **76** bei -4.01 eV. Photoelektronenspektroskopie liefert für das German **77** im Film jedoch ein Ionisationspotential (HOMO) von -6.03 eV, während für das Silan nur -5.87 eV gemessen werden können – was in Kombination mit der im Vergleich zum Silan verkleinerten optischen Lücke im Film auf ein LUMO des Germans **77** im Festkörper von -4.38 eV, beim Silan **76** jedoch nur auf -4.20 eV schließen lässt. Die deutliche Stabilisierung der Grenzorbitale im Film durch Änderung nur eines einzigen Atoms in sterisch abgeschirmter und von den Azaacenen abgelegener Position stellt einen unerwarteten Effekt dar. Das German ist somit der stärkere Elektronenakzeptor, was mit der Variation zwischen German und Silan eine elegante Möglichkeit zur Feinjustierung der elektronischen Niveaus in Multikomponentensystemen sein könnte. Es verhält sich morphologisch identisch zum Silan **76** und ermöglicht damit auch einen verbesserten Phasenkontrast in transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen von **77** nutzenden, elektronischen Bauteilen.

In den abschließenden Experimenten wurden im Rahmen eines noch über Dauer dieser Arbeit hinausreichenden, kooperativen Projekts* die elektrischen Eigenschaften der prozessierbaren, also 2D- und 3D-TIPSTAP-Konstrukte, in organisch-elektronischen Bauteilen untersucht und die Filmprozessierung und Ordnung mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Eine Auflistung erster Ergebnisse der Vermessung der Feldeffektmobilitäten für in dünne Schichten injizierte Elektronen (n-Kanal OFETs) kann in Tabelle 4.4.4 gefunden werden, zugehörige Transistorkennlinien des Trimers **75** in Abbildung 4.4.14.

Tabelle 4.4.4: Elektrische Eigenschaften der Konstrukte in Feldeffekttransistoren

Dimension	0D	2D			3D
Verbindung	66	73	74	75	76
μ_e [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	4×10^{-5}	10×10^{-5}	2×10^{-6}	3×10^{-4}	2×10^{-5}
V_{on} [V]	10	10	20	6	7
V_{th} [V]	18	15	14	16	15

Zum Aufbau der Transistoren* wurde mittels Rotationsbeschichtung ein dünner Film des Konstrukts auf mit Polyimid beschichtete Substrate mit Elektrodenstruktur (Cr/Au) aufgebracht. Die dünnen Azaacenfilme wurden mit Parylen C als Dielektrikum, und dieses abschließend mit Silber als Gate-Elektrode bedampft (siehe auch Kapitel 2.2 für eine Erklärung der OFETs und Abbildung 2.1.1 für deren Architektur). In dieser Architektur zeigte Trimer **75** die mit Abstand höchsten Mobilitäten ($\mu_e = 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) und eine geringe Hysterese. Die Referenzverbindung lag in den Messungen mit maximal gemessenen $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ eine Größenordnung unter dem Trimer **75**. Das siliziumzentrierte Onsager-Kreuz lag in den bisher vermessenen OFETs bei einer Mobilität von $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und entspricht damit in seiner Elektronenmobilität den Lochmobilitäten des entsprechenden TIPSPen-Analogons **57**, was erneut die enge strukturelle und morphologische Vergleichbarkeit der beiden Onsager-Kreuze bei gleichzeitiger elektronischer Komplementarität verdeutlicht.

Um direkten Einblick in die morphologischen Gegebenheiten der Konstrukte im Festkörper zu erhalten, wurden diese mit Röntgenbeugungsexperimenten untersucht. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen des planaren Trimers **75** sowie des Onsager-Kreuzes **76** (Abbildung 4.4.14 C) zeigen einen hohen Grad an Ordnung im Feststoff. Es können Reflexe

* Bauteilkonstruktion fortgesetzt von Silke Koser, Diffraktometrieexperimente von Dr. Tomasz Marszalek (MPI Mainz/iL). Die Transistor-Konstruktion ist Teil der Dissertation von Silke Koser und daher hier nur im Ausschnitt zur Komplettierung der materialwissenschaftlichen Charakterisierung der TIPSTAP-Konstrukte diskutiert, wird jedoch in Kürze zusammen mit der Synthese der Verbindungen und ihren morphologischen Charakterisierungen zur Publikation eingereicht.

festgestellt werden, die in guter Näherung den in Abbildung 4.4.4 gemessenen Längen des aufgespannten geometrischen Gebildes entsprechen. Die Reflexe bei 2.54 nm beim Trimer **75** bzw. bei 2.58 nm beim Onsager Kreuz **76** kommen den Kantenlängen der Konstrukte nahe. Höhere Reflexe (z.B. 0.34 nm beim Trimer bzw. die in dieser Region überlagernden Reflexe beim Tetramer) sprechen für π -Stapelung. Weitere pulverdiffraktometrische Studien der anderen Konstrukte sind derzeit im Gange. Um die Morphologie der zur OFET-Herstellung benutzten dünnen Filme zu untersuchen, wurden unter identischen Bedingungen hergestellte Schichten am Synchrotron mittels GIWAX-Experimenten (von engl.: grazing incidence wide angle X-ray scattering) charakterisiert (Abbildung 4.4.14 D). Als Vergleich wurden multikristalline **TIPSTAP**-Filme vermessen (siehe Kapitel 4.3), welche deutliche Signale zeigen, die sich π -Stapelung zuordnen lassen. Sowohl in Filmen von Trimer **75** als auch in Onsager-Kreuz **76** konnten keinerlei Reflexe gefunden werden.

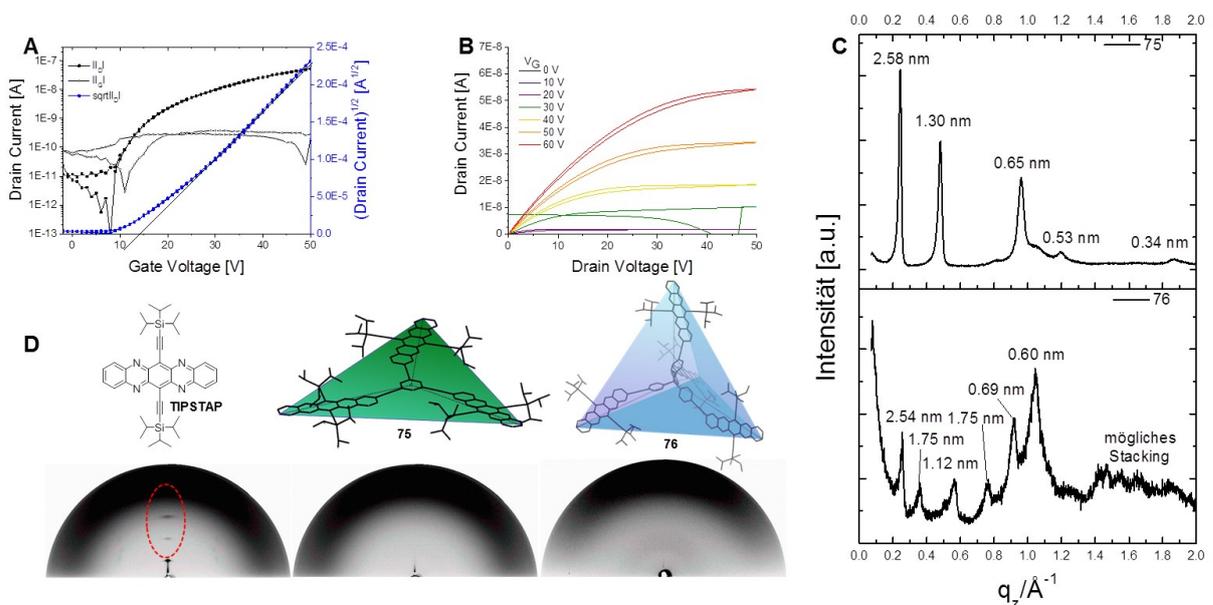


Abbildung 4.4.14: Elektrische und morphologische Charakterisierung der **TIPSTAP**-Konstrukte **75** und **76**. OFET-Kennlinien des planaren Trimers **75**, links Output (A)- und rechts Transferkurve (B). Der entsprechende Transistor ist in Abbildung 1.1 (Einführung) zu sehen. Während pulverdiffraktometrische Methoden in den Festkörpern hohe Ordnung feststellen lassen und π -Stapeln erkannt werden kann (0.34 nm-Reflex im Fall des Trimers), ist dies für die mittels GIWAX charakterisierten dünnen Filme (D) nicht möglich. **TIPSTAP** hingegen zeigt bei den GIWAX-Bildern die typischen Reflexe für π -Stapeln (rot markiert).

Die zur OFET-Fabrikation verwendeten Filme sind demnach völlig amorph. Die Mobilitäten des Trimers **75** in OFETs sind in dieser Hinsicht erstaunlich hoch. Ein Vergleich beider Proben ermöglicht eine Deutung dieser Beobachtung. Die pulverdiffraktometrischen Messungen erfolgten an den Feststoffen, wie sie aus der letzten Aufarbeitungsstufe (präparative GPC mit Toluol als Eluent) erhalten wurden. Das langsame Entfernen des Lösungsmittels erfolgte hierbei am Rotationsverdampfer (40 °C), wobei sich nach fast vollständigem Entfernen des Toluols

zunächst hochviskose, schwarzbraune Flüssigkeiten bildeten, die in der Folge langsam zu glasartigen, schwarzen Filmen erstarrten (vgl. hierzu die Herleitung des Onsager-Motivs in Kapitel 2.4). Diese wurden schließlich unter Hochvakuum von eingeschlossenen Resten des Lösungsmittels befreit, wodurch es möglich wurde, die Verbindungen als schwarze, metallisch glänzende Plättchen aus den Kolben herauszulösen (siehe Abbildung 4.4.12).

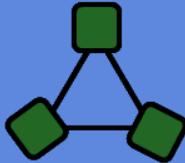
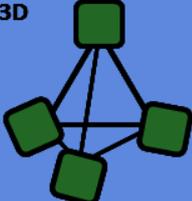
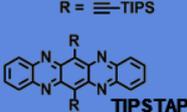
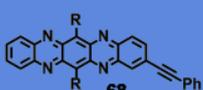
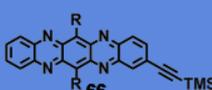
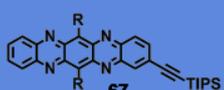
Es kann angenommen werden, dass die Induktion einer solchen Nahordnung in die dünnen Filme zu einer erheblichen Steigerung ihrer Feldeffekt mobilitäten im Transistor sowie ihrer Leistungsfähigkeit in Solarzellen führen würde. Der langsame Übergang in die Festphase der bei den Pulvermessung verwendeten Proben legt hierbei nahe, dass die zur Rotationsbeschichtung verwendeten Parameter bisher nicht optimal sind (zu schnelle Trocknung). Erste Experimente einen Ordnungsprozess zu induzieren (Solvent Annealing) werden derzeit durchgeführt. Zeitgleich wird an der Entwicklung von organischer Photovoltaik auf Basis der Konstrukte gearbeitet.

4.5 Evaluierung des Konzepts

Mit dem nun möglichen Zugang zu teilkristallinen, ausgezeichnet prozessierbaren **TIPSTAP**-Konstrukten in materialwissenschaftlich nutzbaren Quantitäten ist der präparative Teil dieser Arbeit beendet. Die Untersuchung dieser neuartigen Verbindungsklasse für organisch-elektronische Anwendungen wird derzeit in einer interdisziplinären und bereits etablierten Kooperation begonnen. In den folgenden zwei Unterkapiteln soll das in dieser Arbeit entwickelte Konzept der Morphologiekontrolle durch rigide Geometrisierung zunächst kritisch evaluiert werden. Anschließend werden die beiden elektrisch bisher am besten charakterisierten Konstrukte **75** und **76** mit **C₆₀** und **PCBM** verglichen, die wegen ihrer prototypischen Akzeptoreigenschaften als Inspiration zur Verwendung von **TIPSTAP** als elektroaktiver Komponente der Konstrukte dienen.

Die Geometrisierung von **TIPSTAP**-Einheiten in den als „Konstrukte“ bezeichneten, rigiden Strukturen führt ein neues Konzept zur Kontrolle der Festkörperinteraktion von niedermolekularen, organischen Halbleitern mit planaren π -Systemen ein. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind dem Verfasser dieser Arbeit keine Studien bekannt, die in verschiedenen Dimensionen geometrisierte, große π -Systeme untereinander systematisch miteinander vergleichen. Während es in der Literatur vereinzelte Beispiele planarer, vor allem dimerer Systeme organischer Halbleiter gibt und diese in der letzten Zeit verstärkt Beachtung erfahren,^[46] sind Geometrisierungen in drei Dimensionen selten und erfüllen die an die in dieser Arbeit für Konstrukte definierten Kriterien oft nur unzureichend (siehe hierzu Kapitel 2.4). Die Ableitung klarer Struktur-Wirkungs-Prinzipien war daher bisher nicht möglich. Um diese ableiten zu können, müssen die Konstrukte aus vergleichbaren π -Systemen aufgebaut werden und die in Kapitel 3 definierten Kriterien der Rigidität, und – wie an den besonderen Eigenschaften des Germans **77** sichtbar wurde – auch der chemischen Identität erfüllt werden. Hierzu sollten pro Halbleitereinheit keine oder nur minimale Mengen zusätzlicher molekularer Freiheitsgrade eingeführt werden und keinerlei zusätzliche chemische Elemente oder funktionelle Gruppen verwendet werden. Tabelle 4.5.1 gibt einen Überblick über die aus der Geometrie ableitbaren Eigenschaften und Trends und vergleicht sie mit morphologisch ähnlichen OD-Systemen aus Kapitel 4.3.

Tabelle 4.5.1: Evaluierung des Strukturkonzepts.

Dimension	0D	1D	2D	3D
OD-Vergleich (morphologisch)				
Konstrukt				
Zusätzliche nicht konjugierte Atome (OD-Vergleich)	-	0 (0)	0 (3)	0.25 (9)
Tendenz zur Ausbildung homogener Filme	Trend: \longrightarrow			
	völlig kristallin, anisotrope Domänen	rau, allerdings isotrop oder sehr kleine Domänen	homogene, isotrope Filme	homogene, isotrope Filme
Elektronische Kopplung im Festkörper (a)	Trend: \longleftarrow			
	klein	sehr groß (größer als OD-Vergleich 68)	tendenziell etwas größer als 66 aber kleiner als 68	ca. wie TIPSTAP, aber breitere Banden
Löslichkeit in THF/DCM/Aromaten	Trend: \longleftarrow			
	gut	niedrig, außer in Hitze (b)	größer als TIPSTAP, aber kinetisch gehemmt	praktisch unbegrenzt (c)
Löslichkeit In Aceton/Alkoholen oder Alkan	niedrig	unlöslich	unlöslich	unlöslich
Prozessierbarkeit	Trend: \longleftarrow			
	Anisotropieeffekte, Variationen in Film wegen Kristallinität	nur aus heißen Lösungen	ausgezeichnet	ausgezeichnet
Anmerkungen	<p>(a) Bestimmt aus der Verschiebung der langwelligsten Absorptionsmaxima beim Übergang von Lösung zu Film.</p> <p>(b) Die Löslichkeit der 1D-Dimere steigt bei etwa 100 °C in aromatischen bzw. chloriert-aromatischen Lösungsmitteln sprunghaft an.</p> <p>(c) der Übergang von Lösung zu Film ist kontinuierlich und macht sich durch steigende Viskosität bemerkbar, beobachtbar beim Eindampfen der Lösungen.</p>			

Bei Betrachtung der in Kapitel 4.4 gesammelten Daten über die elektronischen und morphologischen Eigenschaften der Konstrukte und deren Vergleich mit den Referenzsystemen wird deutlich, dass beim Übergang von 1D- über 2D- zu 3D-Strukturen verschiedene Eigenschaften von **TIPSTAP** graduell betont oder verringert werden. Hierbei bieten die 2D-Systeme generell einen Kompromiss aus den in diesen Eigenschaften jeweils deutlich verstärkten bzw. abgeschwächten 1D- oder 3D-Systemen.

Wird der Grad der elektronischen Kopplung im Festkörper betrachtet (gemessen an der Verschiebung der langwelligsten Absorptionsmaxima von Lösung zu Film), fällt auf, dass er bei den eindimensionalen Systemen zunächst stärker als bei jedem der ethinylierten OD-Systeme erhöht wird. Bei den 2D-Systemen entspricht er in etwa den ethinylierten Derivaten oder übersteigt diese leicht (Trimer) um beim Übergang zum siliziumzentrierten Onsager-Kreuz in etwa den Werten des monomeren **TIPSTAP** zu entsprechen. Hierbei sind die π -Wechselwirkungen bei den 1D-Systemen derart betont, dass es aus ihren Lösungen bei Raumtemperatur zu spontanem, nahezu quantitativen Ausfällen der Verbindungen kommt. Die dadurch herabgesetzte Löslichkeit hemmt die Bildung großer Kristallite, sodass ihre Filme bei Prozessierung aus heißen Lösungen zwar homogener als die von **TIPSTAP** sind, allerdings aus mikroskopischen Agglomeraten zu bestehen scheinen. Bei den 2D-Systemen ist, aufgrund der im Vergleich zu **TIPSTAP** immer noch deutlich erhöhten Wechselwirkungen im Festkörper, eine kinetische Hemmung der Solvataion zu beobachten, jedoch ist ihre Löslichkeit in aprotisch-polaren Lösungsmitteln insgesamt deutlich erhöht (1,2-Dimer **74** und Trimer **75**) oder zumindest für Prozessierung und Charakterisierung ausreichend (1,3-Dimer). Die 2D-Systeme sind im Gegensatz zu **TIPSTAP** gut filmbildend. Um vergleichbare Eigenschaften durch klassische Funktionalisierung erzeugen zu können, mussten mindestens drei zusätzliche sp^3 -Atome an das in 2-Position befindliche Alkin angebracht werden. Dennoch kam es bei langsamer Prozessierung (Auftropfen aus hochsiedendem Lösungsmittel) auch beim mit TMS-Ethynyl substituierten **66** zur spontanen Ausbildung von Kristalliten. Makroskopische Kristallite konnten für keines der Konstrukte beobachtet werden.

In ersten elektrischen Studien zeigte zumindest das Trimer deutlich höhere Feldeffektmobilitäten als **66** – obwohl es nach den verwendeten Prozessierungsprotokollen völlig amorph zu sein scheint (GIWAX). Das Onsager-Kreuz **77** zeigt seiner Struktur entsprechend eine weniger ausgeprägte elektronische Kopplung im Festkörper, ist hierbei jedoch immer noch auf einer Höhe mit **TIPSTAP** (Kopplung gemessen meV Verschiebung im Vergleich zur Lösung, nicht Ladungsträgermobilität). Es besitzt eine praktisch unbegrenzte Löslichkeit in vielen polar-

aprotischen Lösungsmitteln (kontinuierlicher Übergang von Lösung zu Film bei steigender Konzentration), was eine direkte Konsequenz aus seiner rigiden, expandiert tetraedrischen Struktur ist. In Feldeffekttransistoren verhält es sich etwas besser als **66**, welches jedoch eine deutlich ausgeprägtere Neigung zur Ausbildung makroskopischer Kristallite hat.

Die Konstrukte lösen sich praktisch nicht in Alkanen. Sie lassen sich weder in Aceton noch in Alkoholen lösen (**TIPSTAP**: kann gelöst werden, jedoch nicht sehr konzentriert). Auch Onsager-Kreuz **76** und die strukturanalogen Kreuze **77** (Ge-Zentrum) und **57**, aber auch das Kreuz **56** fallen durch Zugabe geringer Mengen Aceton oder Methanol aus ihren Lösungen aus und lassen sich so prinzipiell von monomeren Rückständen trennen, nicht jedoch von durch Abbau (**TIPSPen**-Derivate) oder während der Synthese (**TIPSTAP**-Derivate) gebildeten Cycloaddukten. Diese verstärkte Orthogonalität des Löslichkeitsverhaltens ist vorteilhaft für den Aufbau von Multilagenstrukturen sein und ließe sich zudem zur additivbasierten Kontrolle von Domänengrößen in Bulk-Heterojunction Solarzellen verwenden.

Der Einfluss molekularer Geometrie auf die Materialmorphologie unterscheidet sich von dem eines klassischen Vorgehens durch Substitution mit verschiedenen Seitenketten. Die Geometrisierung in starre, möglichst stark konjugierte Systeme betont beim Übergang von 1D- zu 3D- graduell spezifische Eigenschaften von **TIPSTAP** oder schwächt sie ab. Die Effekte sind stärker betonbar als es in vergleichbaren 0D-Systemen möglich war (Filmbildung, Löslichkeit, elektronische Kopplung). Eine ähnliche Hervorhebung filmbildender Eigenschaften konnte bei 0D-Systemen nur durch Einbringung signifikanter Mengen unkonjugierter Atome und unter einem höheren Verlust an Leistungsfähigkeit in Feldeffekttransistoren erzielt werden. Die Geometrisierung von **TIPSTAP** bietet somit eine elegante Möglichkeit, dessen morphologische Eigenschaften zu steuern. Diese Methodik sollte sich direkt auf die Synthese isostruktureller **TIPSPen**-Derivate übertragen lassen, wie anhand von Verbindung **57** ersichtlich ist. Das Konzept ist somit zu generalisieren.

4.6 Ein Vergleich der TIPSTAP-Konstrukte mit Fulleren und PCBM

Als Maßstab für die Leistungsfähigkeit der **TIPSTAP**-Konstrukte in elektronischen Bauteilen wäre ein direkter Vergleich mit **C₆₀** oder seinem besser verarbeitbaren Derivat **PCBM** dienlich. Da die vorliegende Arbeit den Aufbau die Charakterisierung der **TIPSTAP**-Konstrukte als Stoffklasse zum Ziel hatte und die Anwendung der Verbindungen in organisch-elektronischen Bauteilen zum Ende dieser Arbeit gerade erst begonnen hat, soll an dieser Stelle zumindest ein Vergleich der elektronischen Strukturen von Buckminsterfulleren **C₆₀** bzw. von **PCBM** mit den **TIPSTAP**-Konstrukten vorgenommen werden (Abbildung 4.6.1).

Bei der Betrachtung der berechneten elektronischen Struktur von geometrieoptimiertem **C₆₀** fällt dessen dreifach entartetes LUMO bei -3.70 eV auf. Das LUMO ist nicht nur energetisch entartet, die Orbitale überlappen zudem auf breiter Fläche und sind wegen der Gestalt des Moleküls ebenfalls sphärisch. **C₆₀** wird wegen seiner schlechten Prozessierbarkeit selten direkt in elektrischen Bauteilen verwendet; man greift hier typischer Weise auf **PCBM** zurück. Die elektronische Struktur von **PCBM** unterscheidet sich von **C₆₀** durch eine der Verringerung der molekularen Symmetrie entsprechenden Aufhebung der energetischen Entartung und einer gestörten örtlichen Verteilung der Orbitale. Die Lage des LUMOs wird hierbei auf -3.50 eV angehoben.

Im Vergleich hierzu liegen die Grenzorbitale der **TIPSTAP**-Derivate allesamt leicht unterhalb der für **C₆₀** berechneten. Das für die Akzeptoreigenschaften wichtige LUMO liegt je nach Konstrukt zwischen etwa -3.8 und -4.0 eV. Die Konstrukte sind also laut Rechnungen vergleichbar starke Elektronenakzeptoren wie **C₆₀** selbst, lassen sich jedoch wesentlich besser verarbeiten. Eine sphärische Gestalt der Grenzorbitale lässt sich mit planaren π -Systemen prinzipiell nicht verwirklichen. Die beiden Onsager-Kreuze **76** und **77** kommen mit ihrer tetraedrischen Struktur der fast perfekten Isotropie von **C₆₀** nahe, weisen jedoch keine örtliche Überlappung der energetisch entarteten LUMOs auf. Hier fällt besonders das planare Trimer **75** auf – von den energetischen Lagen und dem Überlappungsgrad der Grenzorbitale hat es eine auffällige Ähnlichkeit zu **C₆₀**. Seine planare Gestalt lässt jedoch eine gewisse, prozessierungsabhängige Anisotropie erwarten.

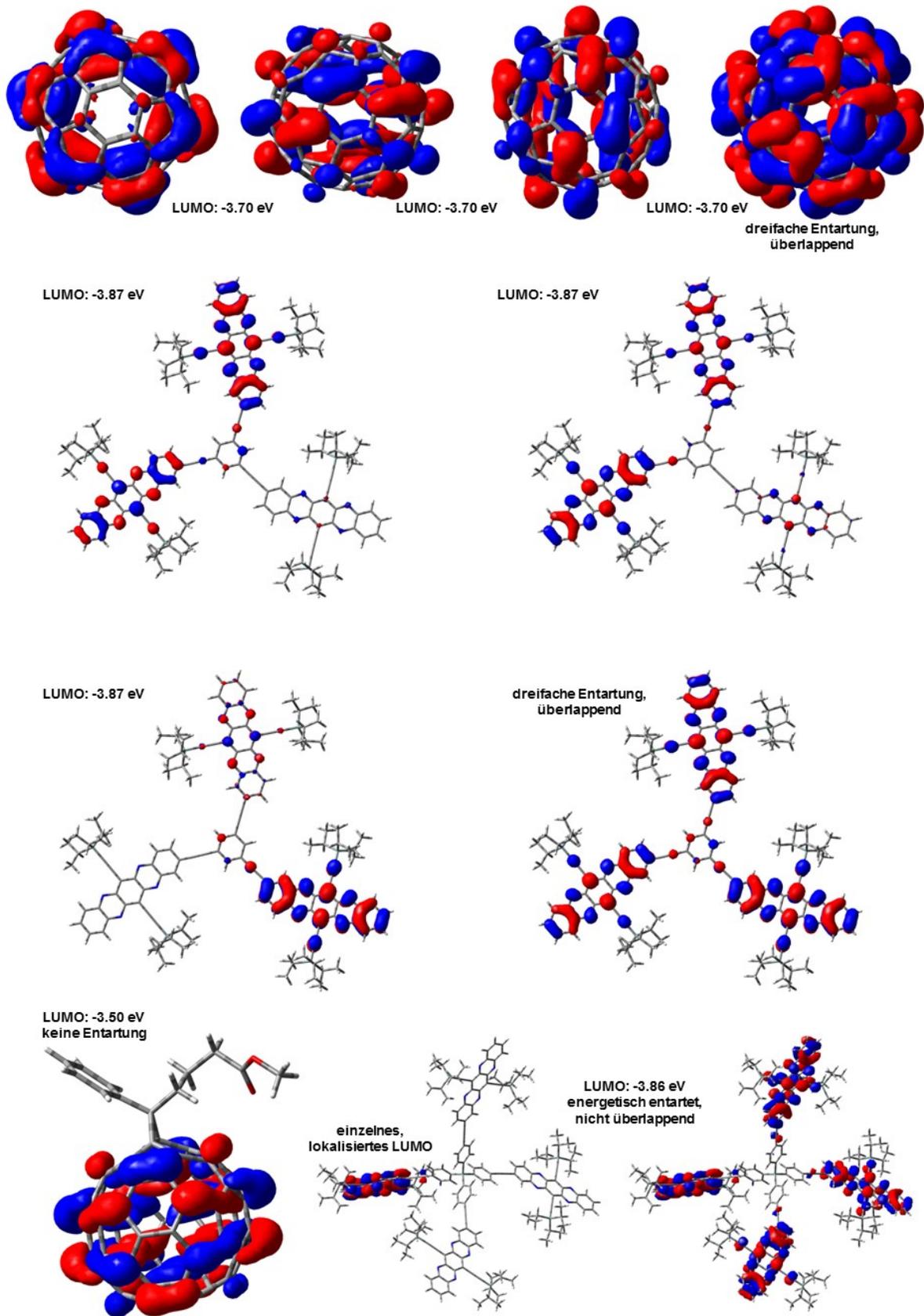


Abbildung 4.6.1: Besonders Trimer **75** weist elektronisch und energetisch eine hohe Ähnlichkeit zu C_{60} auf, ist jedoch geometrisch deutlich anisotroper (Dreieck vs. Sphäre). Im Vergleich hierzu ist Onsager-Kreuz **76** dem C_{60} geometrisch ähnlicher (isotroper Tetraeder vs. Sphäre), allerdings überlappen die LUMOs nicht. In **PCBM** liegt keinerlei Entartung vor. Zur quantenchemischen Methodik siehe Kapitel 8.7.

Es lässt sich zusammenfassen, dass die Konstrukte allesamt ausgezeichnete und von ihrer Stärke her überaus ähnliche Elektronenakzeptoren sind, jedoch deutlich voneinander und von Fullerenen abweichende morphologische Eigenschaften haben. Da es sich um eine neue Stoffklasse handelt werden, ebenso wie es in der Vergangenheit zur Entwicklung optimierter **PCBM**-Solarzellen nötig war, je nach Verbindung und gewünschter Bauteilarchitektur zunächst geeignete Protokolle für dessen ideale Verarbeitung entwickelt werden müssen. Erst zu diesem Zeitpunkt wird ein direkter Vergleich der Leistungsfähigkeit der Konstrukte im Bauteil mit Fulleren-Derivaten möglich sein. Es ist zu erwarten, dass mit entsprechenden Studien weitere wertvolle Struktur-Wirkungs-Prinzipien abgeleitet werden können, die für eine gezielte Weiterentwicklung dieser Materialklasse verwendet werden können.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem abschließenden Kapitel soll eine Zusammenfassung der geleisteten präparativen und konzeptuellen Arbeiten gegeben werden. Hierbei wird zunächst auf die Synthese der Zielverbindungen eingegangen und ein Ausblick auf ihre potentiellen Anwendungen in der organischen Elektronik gegeben. Anschließend wird auf die auf dem Weg zur Realisierung der Konstrukte durchgeführten präparativen Arbeiten eingegangen.

5.1 TIPSTAP-Konstrukte

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Konzeption und Synthese einer Reihe rigider, mehrkerniger Elektronenakzeptoren auf Basis von **TIPSTAP** (Abbildung 5.1.1). In Abgrenzung zu klassischen Oligomeren (lineare Verkettung) und Dendrimeren (mehrere Generationen), wurde die neue Stoffklasse als „Konstrukte“ bezeichnet. Das Ziel war, die morphologischen Eigenschaften der Azapentacenkonstrukte anhand der geometrischen Anordnung ihrer **TIPSTAP**-Einheiten zu steuern und nicht, wie gewöhnlich, durch Anbringung zusätzlicher Seitenketten. Die Inspiration hierzu stammte aus dem thermodynamischen Konzept des „Onsager-Kreuzes“,^[53] welches auf den namengebenden Physikochemiker Lars Onsager zurückgeht.

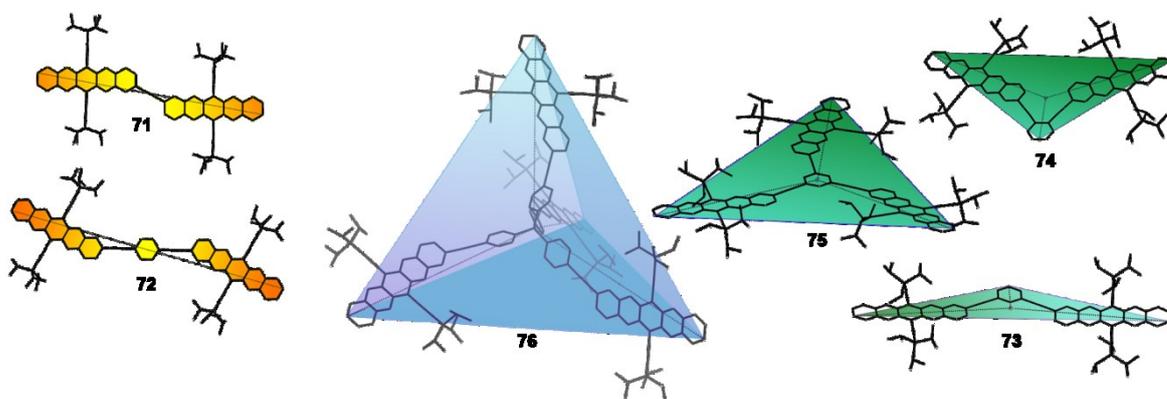


Abbildung 5.1.1: Dargestellte **TIPSTAP**-Konstrukte und die von ihnen aufgespannten Geometrien.

Zu Beginn dieser Arbeit wurden zunächst generelle Überlegungen zur molekularen Architektur der Konstrukte angestellt. Mit der Definition der Begriffe der „chemischen Identität“ und „Dimensionalität“ und der Forderung nach maximierter Konjugation bei möglichst geringem molekularem Totvolumen (so wenige unkonjugierte Atome wie möglich) wurden die Rahmenbedingungen für eine erfolgreiche Anwendung des Konzepts auf die organische Elektronik definiert. Seine Dimensionalität wird dem Konstrukt durch die Geometrie des die Azaacene verbindenden Konnektors diktiert. Linear verbundene Dimere sind somit

eindimensional, planare Strukturen zweidimensional und die rigiden, expandieren Tetraeder dreidimensional. Die Tetraeder können aufgrund ihrer besonderen morphologischen Eigenschaften als Onsager-Kreuze bezeichnet werden. **TIPSTAP** selbst ist in dieser Betrachtung die nulldimensionale Stammverbindung aller Zielstrukturen. Die elektronischen und bisher durchgeführten morphologischen Untersuchungen an den so zugänglichen Substanzen validieren das aufgestellte Konzept zur Morphologiekontrolle.

Zur Synthese der Konstrukte mussten zunächst ein entsprechender Baukasten sowie die zur Verbindung der einzelnen Bausteine und Aufreinigung der Konstrukte notwendigen Methoden entwickelt werden. Dieser Baukasten an entwickelten Konnektoren und Synthons ist in Abbildung 5.1.2 gezeigt.

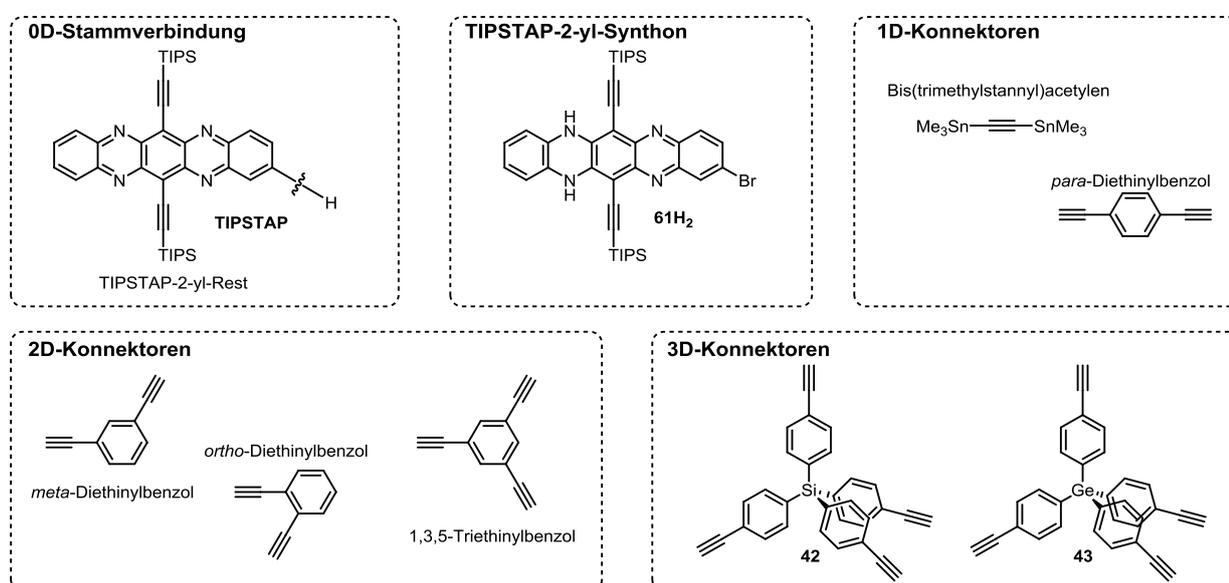


Abbildung 5.1.2: Entwickelter Baukasten für **TIPSTAP**-Konstrukte: **TIPSTAP**, sein als geeignet identifiziertes Substitutionsmuster (oben links) und das hierzu entwickelte Synthon **61H₂** (oben Mitte). Reihe an etablierten 1D (oben rechts), 2D (unten links) und 3D-Konnektoren (unten rechts). Wie sich in Kapitel 4.5 zeigte, erfüllt das German **43** das Kriterium der „chemischen Identität“ auch nicht näherungsweise, das Germaniumatom erzeugt jedoch überraschende elektronische Effekte.

Erste synthetische Schwierigkeiten bei dem Aufbau mehrkerniger **TIPSTAP**-Derivate auf dem Synthon **61H₂** und Alkin-Konnektoren konnten als konkurrierende Polymerisation (vermutlich eine Cycloaddition) des Azapentacenrückgrats identifiziert werden. Da eine effektive Unterdrückung der Nebenreaktion auch nicht bei Wechsel von Sonogashira- auf Stille-Kupplungen möglich war, wurden die Synthesen der Konstrukte durch Verwendung eines hochaktiven Katalysatorsystems einer kinetischen Kontrolle unterworfen: durch eine deutliche Steigerung der Geschwindigkeit der gewünschten Kreuzkupplung und einer stetigen Kontrolle des Reaktionsfortschritts mittels analytischer GPC konnten die gewünschten reduzierten Formen

der Zielverbindungen schließlich in hoher Ausbeute erhalten werden, während bis zum Reaktionsabbruch nur minimale Verluste durch Polymerisation zu beobachten waren. Dies hatte zudem eine deutliche Verkürzung der Reaktionszeit zur Folge.

Wie in Kapitel 4.5 evaluiert, erfüllt die rigide Geometrisierung von **TIPSTAP** unter den zu Beginn dieser Arbeit definierten Randbedingungen (Kapitel 3 und Anfang von Kapitel 4) die an sie gestellten Erwartungen. Unter minimalem Einsatz zusätzlicher, unkonjugierter Atome lassen sich beim Übergang von 1D- zu 3D-Konstrukt graduell gewünschte Eigenschaften betonen oder abschwächen. Optische Spektroskopie und röntgendiffraktometrische Untersuchungen belegen die auf geometrischen Überlegungen fußende Annahme, dass im Festkörper für alle Konstrukte trotz (2D-, 3D-) idealer filmbildender Eigenschaften ein hoher Grad an Ordnung herrscht. Die Optimierung der Prozessierungsbedingungen wird das volle Potential der **TIPSTAP**-Konstrukte für die angestrebten Anwendungen freisetzen und Kooperationen zur Untersuchung der Konstrukte als Akzeptorverbindungen in BHJ-Solarzellen sind bereits etabliert.

Neben „klassischer“, auf Singulett-Exzitonen basierenden OPV gibt es neueren Untersuchungen nach ein großes Potential, durch Singulett-Fission (SF) gebildete Triplet-Exzitonen zur Ladungsträgergenerierung in einer neuen Generation von OPV einzusetzen. Bisherigen Untersuchungen nach kann insbesondere die intramolekulare SF zur Generierung einer hohen Ausbeute an Triplet-Exzitonen verwendet werden (siehe Kapitel 2.2). Das in Abbildung 2.2.4 gezeigte, dimere Pentacen **11** hat strukturelle Ähnlichkeit zu den in dieser Arbeit entwickelten Konstrukten (1D-, 2D-) und bietet damit ein mögliches, innovatives Anwendungsfeld für diese neuartigen Verbindungen.

Die SF-OPV steckt derzeit noch in den Kinderschuhen und die photophysikalische Untersuchung der hier vorgestellten mehrkernigen Acene könnte wertvolle neue Erkenntnisse zu Tage fördern. Gerade begonnene TD-DFT-Rechnungen zu den Konstrukten suggerieren energetisch zu den von Zirzmeier und Tykwinski beschriebenen Pentacen-Dimeren^[46] ähnliche Triplet-Energien. Die Konstrukte sollten daher auf ihre Effizienz als SF-Akzeptoren hin untersucht werden. Es ist zu unterstreichen, dass es sich aufgrund der wesentlich höheren Stabilität von **TIPSTAP** im Vergleich zu **TIPSPen** bei den hier entwickelten Materialien um Verbindungen handelt, die (anders als Pentacene) monatelang an Luft und Licht gelagert werden können. Diese rechnerischen Studien sollten in Zukunft systematisch fortgesetzt werden und die Konstrukte mittels transientser Absorptionsspektroskopie auf die Effizienz zur Bildung von Triplet-Exzitonen untersucht werden.

Für Nutzung als Singlet-Fission-Akzeptor vielversprechende Konstrukte

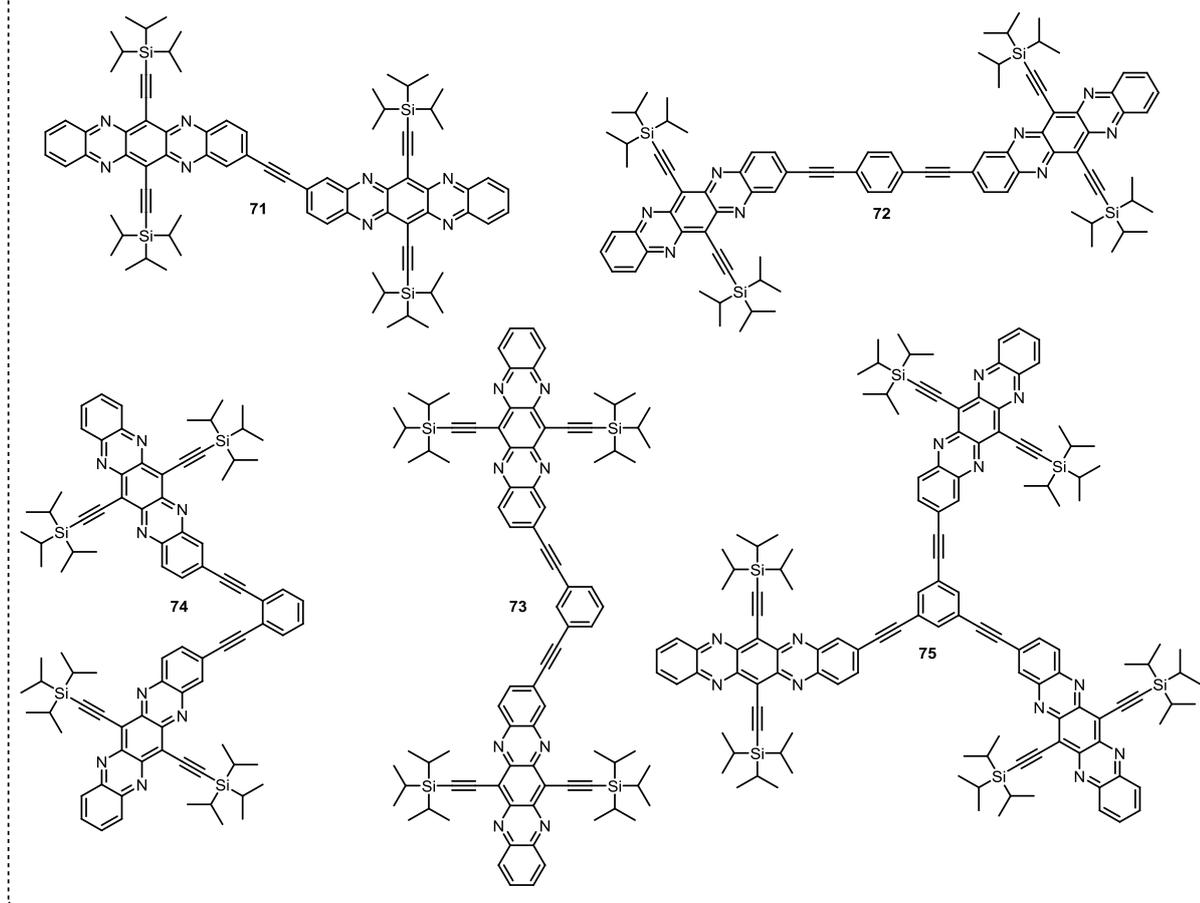


Abbildung 5.1.2: Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu Bispentacen **11** sollten die abgebildeten Verbindungen auf ihre Eignung als SF-Akzeptoren untersucht werden.

5.2 Postfunktionalisierung von TIPSTAP

Zur Synthese der **TIPSTAP**-Konstrukte wurde 2-Brom-TIPSTAP **61** hergestellt und dessen Dihydroverbindung als kupplungsfähiges Synthon für die Einführung der Azaacenreste identifiziert. Die Synthese von **61** gestaltete sich zunächst als schwierig, könnte jedoch durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen mit akzeptablen Ausbeuten auf materialwissenschaftlich sinnvolle Multigramm-Maßstäbe skaliert werden (Schema 5.2.1 oben).

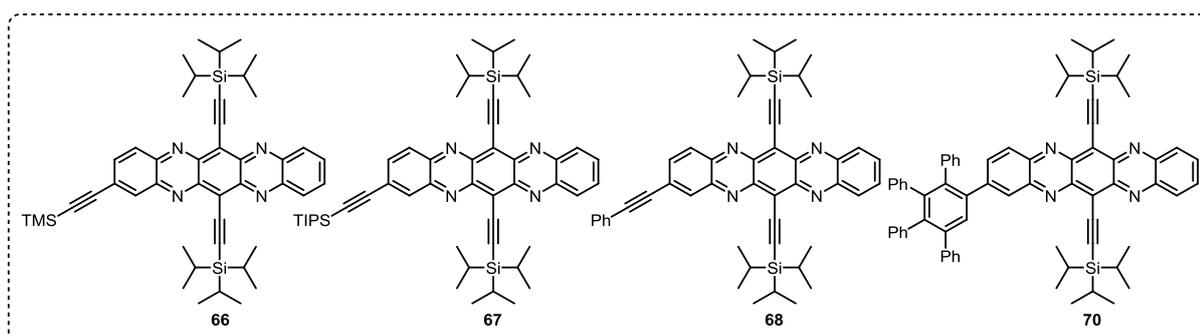
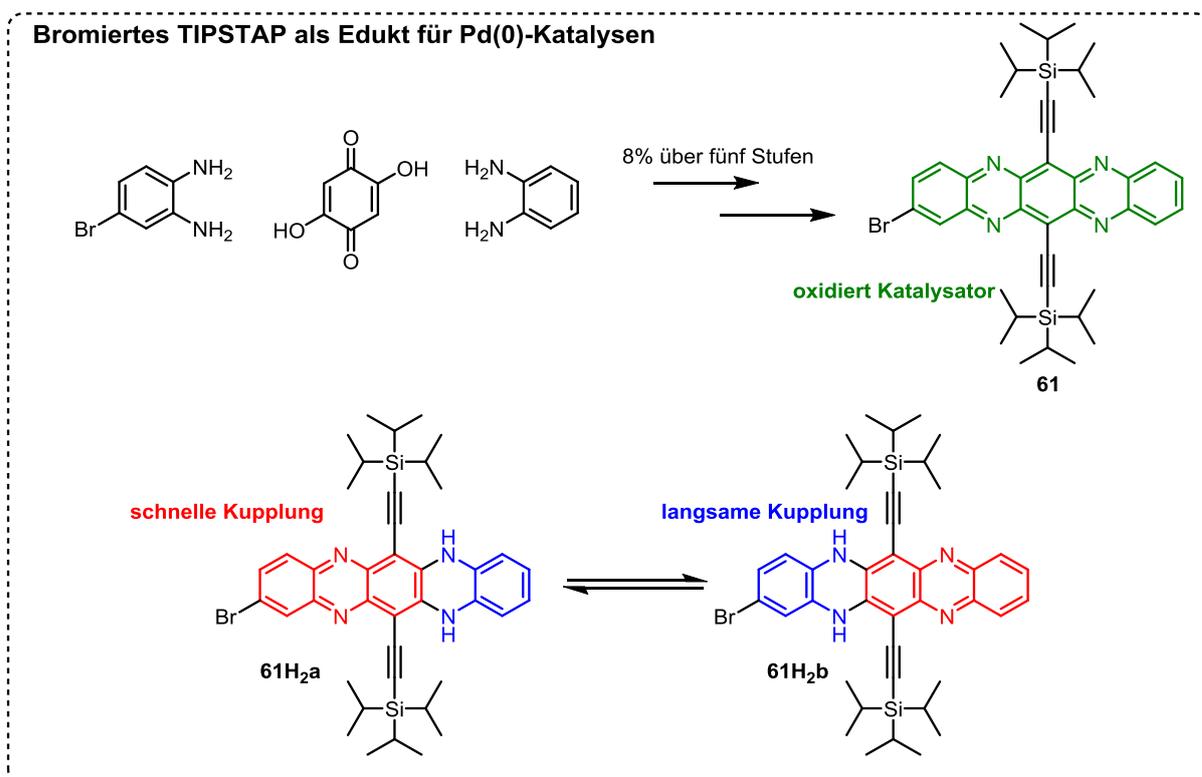


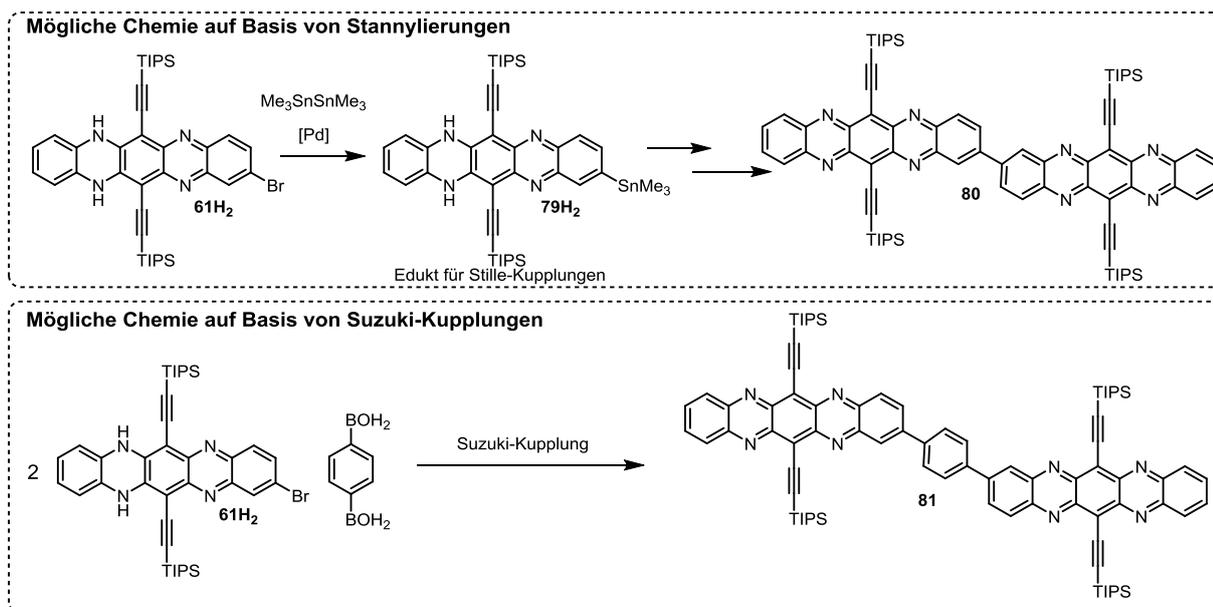
Abbildung 5.2.2: Von **61H₂** ausgehend dargestellte, monomere **TIPSTAP**-Derivate.

Die Kupplungschemie von **61H₂** wurde anhand der Synthese einiger monomer-nulldimensionaler **TIPSTAP**-Derivate untersucht (Abbildung 5.2.2). Hierbei wurde insbesondere der Einfluss einer zusätzlichen Alkinylierung, wie sie auch in den später dargestellten Konstrukten angestrebt wurde, auf die elektronischen Eigenschaften des Systems betrachtet. Anhand der unsymmetrisch substituierten **TIPSTAP**-Derivate konnte zudem die ihren Dihydro-Spezies inhärente Tautomerie aufgedeckt und ihr Einfluss auf die Kupplungschemie von **61H₂** betrachtet werden (Schema 5.2.1 unten). Mit der Bereitstellung einer Reihe monomerer Derivate waren gleichzeitig Referenzsysteme für die Untersuchung der Eigenschaften der Konstrukte geschaffen.



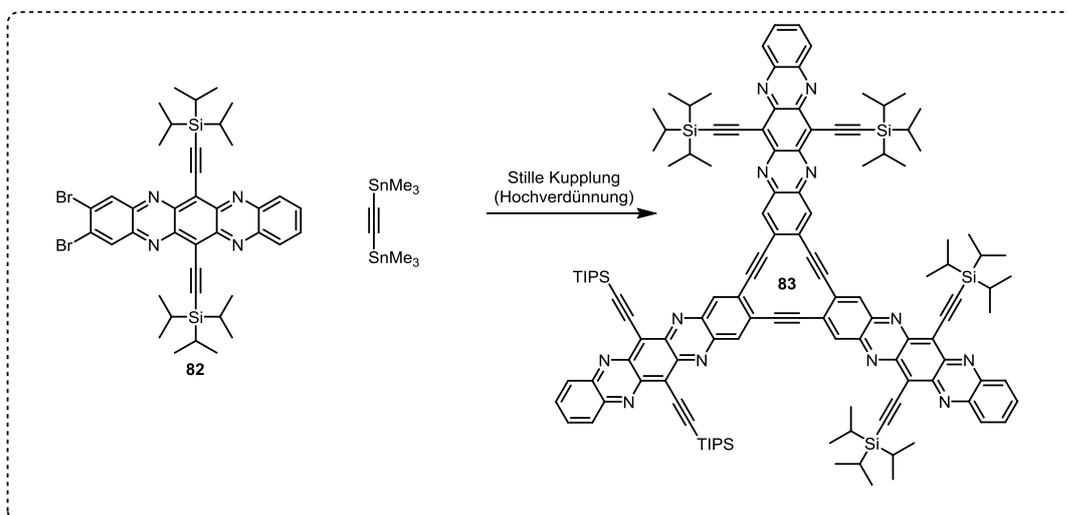
Schema 5.2.1: Bromiertes TIPSTAP **61** lässt sich aus einfachen Verbindungen in einer fünfstufigen Sequenz erzeugen, oxidiert jedoch Pd(0)-Katalysatoren. Für Postfunktionalisierungen wie die Sonogashira-Reaktion muss dessen reduzierte Spezies **61H₂** verwendet werden, die ihrerseits aus einem tautomeren Gleichgewicht zweier Isomere steht. Isomer **61H₂a** ist aufgrund des Brom-Phenazinsystems kupplungsaktiver als **61H₂b**.

Die Verwendung von **61H₂** als Edukt für Pd-Katalysen sollte neben der hier untersuchten Alkinylierung auch zur Arylierung, Vinylierung und Alkylierung von **TIPSTAP** verwendbar sein. Es sollte sich zudem stannylieren und borylieren lassen. Die so möglich werdenden Funktionalisierungen sollten eine breite Palette an monomeren und mehrkernigen **TIPSTAP**-Derivaten ermöglichen (Schema 5.2.2).



Schema 5.2.2: Beispielhafte mögliche Synthesen neuer dimerer Strukturen anhand von zinnorganischer oder bororganischer Chemie. Ein dem stannylierten TIPSTAP entsprechendes Pinakolboran wäre über die Miyaura-Borylierung zugänglich.

Interessant wäre auch die Untersuchung alternativer Aufbauten für die größeren Konstrukte. Aus dem inzwischen verfügbar gewordenen Dibrom-TIPSTAP **82** ließe sich beispielsweise das planare Trimer **75** darstellen. Dieses sollte eine noch deutlich höhere Rigidität als **75** aufweisen.



Schema 5.2.3: Vorgeschlagene Synthese des trimeren 2D-Konstrukts **83**. Aufgrund der äußerst rigiden Anordnung ist eine ausgezeichnete Konjugation über die zentralen Alkine zu erwarten.

5.3 Komplementarität von TIPSTAP und TIPSPen

TIPSTAP ist deutlich stabiler gegenüber Luft oder thermisch induzierter Zersetzung (Cycloadditionen) als das isostrukturelle **TIPSPen**. Wie jedoch bereits bei der Synthese der **TIPSPen**-Kreuze zur Identifizierung eines geeigneten Substitutionsmusters für **TIPSTAP** in Kapitel 4.2 deutlich wurde, wäre es auch möglich gewesen entsprechende morphologische Studien anhand isostruktureller **TIPSPen**-Konstrukte durchzuführen (Abbildung 5.3.1).

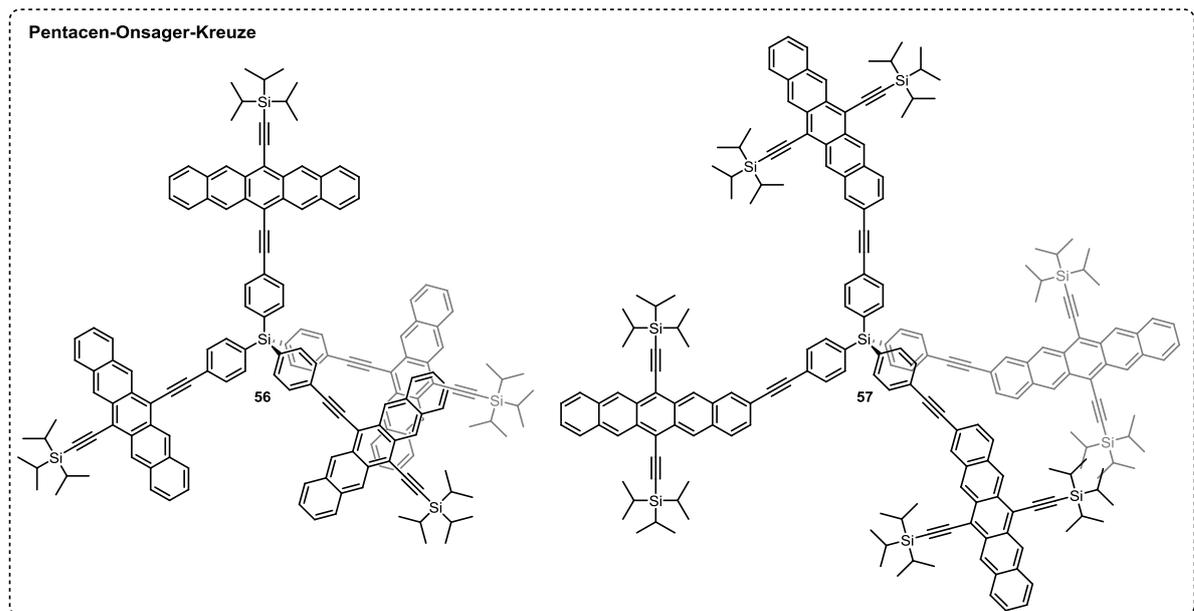
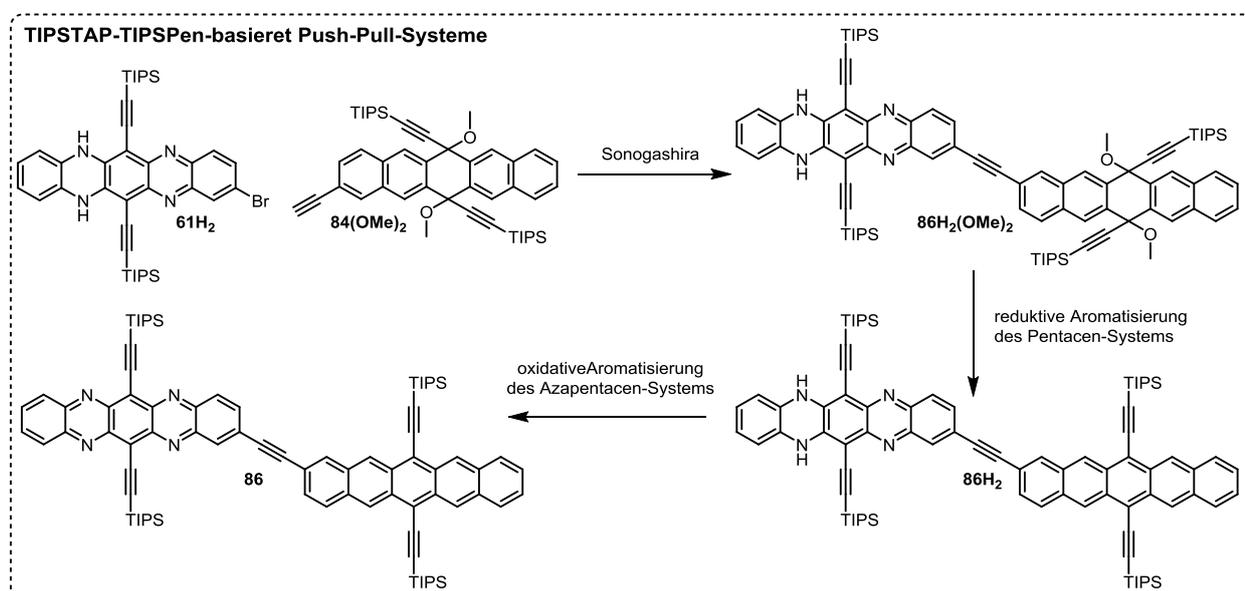


Abbildung 5.3.1: Die Synthese der Pentacen-Osager-Kreuze **56** und **57**, die morphologisch zu **76** und **77** vergleichbaren Eigenschaften zeigt die Generalisierbarkeit des Konzepts.

Jedoch war es eine weitere, wesentliche Motivation dieser Arbeit, **TIPSTAP** zu einem einfach postfunktionalisierbaren Elektronenakzeptor weiterzuentwickeln, der **TIPSPen** elektronisch komplementiert. Während der Durchführung dieser Arbeit gelang es Miao *et al.* bereits, Mischkristalle aus **TIPSTAP** und **TIPSPen** zu züchten,^[106] die in Transistoren ambipolaren Ladungstransport zeigten. Die Möglichkeit der Cokristallisation beider Acene demonstriert eindrucksvoll deren nahezu perfekte strukturelle Analogie. Offensichtlich ist es legitim, das Verhältnis von **TIPSPen** zu **TIPSTAP** als spiegelbildlich zu bezeichnen. Bei nahezu perfekter struktureller Ähnlichkeit verhalten sich das Acen und das Azaacen elektrochemisch und elektrisch betrachtet völlig komplementär zueinander.

Neben dem komplementären Verhalten als aktive Komponente in elektrischen Schaltungen wurde im Verlauf der vorliegenden Arbeit auch ein spiegelbildliches Verhalten bei der präparativen Postfunktionalisierung der beiden Acene deutlich: hierbei erinnert die Verwendung eines dearomatisierten (reduzierten) Synthons zur effektiven Derivatisierung von **TIPSTAP** an die

für die Synthese der **TIPSPen**-Onsager-Kreuze verwendeten, dearomatisierten Pentacene. Während aufgrund der Empfindlichkeit von **TIPSPen** der zentrale Ring des Pentacensystems dearomatisiert wird, um es vor Oxidation durch Sauerstoff und vor Cycloaddition zu schützen, ist dies bei **TIPSTAP** notwendig um den aktiven Palladium-Katalysator vor einer Oxidation durch **TIPSTAP** zu schützen. Entsprechend verhalten sich auch die jeweiligen Aromatisierungsstrategien redoxchemisch gesehen spiegelbildlich zueinander – dearomatisierte **TIPSPen**-Synthons sind reduktiv zu aromatisieren, während **TIPSTAP**-Synthons oxidativ aromatisiert werden müssen. Die Reaktionsbedingungen sind hierbei synthetisch orthogonal - was zur Entwicklung kovalent verknüpfter, elektronisch stark gekoppelter binärer **TIPSTAP-TIPSPen**-Systeme genutzt werden kann.



Schema 5.3.2: Aufbau einer **TIPSTAP-TIPSPen**-Push-Pull-Verbindung. Synthetische Details und Charakterisierungen finden sich in der Masterarbeit von G. Bollmann.^[107]

Die entsprechende präparative Ausführung dieser Chemie wurde als zu bearbeitende Masterarbeit formuliert^[107] und konnte unter anderem zur Konstruktion der in Schema 5.3.2 gezeigten Verbindung genutzt werden, die durch den zu erwartenden Push-Pull Effekt intensive Charge-Transfer-Banden im langwelligen Bereich jenseits der typischen energieärmsten **TIPSTAP** oder **TIPSPen**-Absorptionen und eine entsprechend herabgesetzte optische Lücke zeigten. Die Anwendung dieser Verbindungen in ambipolaren Feldeffekttransistoren oder als aktives Material in organischen Solarzellen wird in Zukunft untersucht werden.

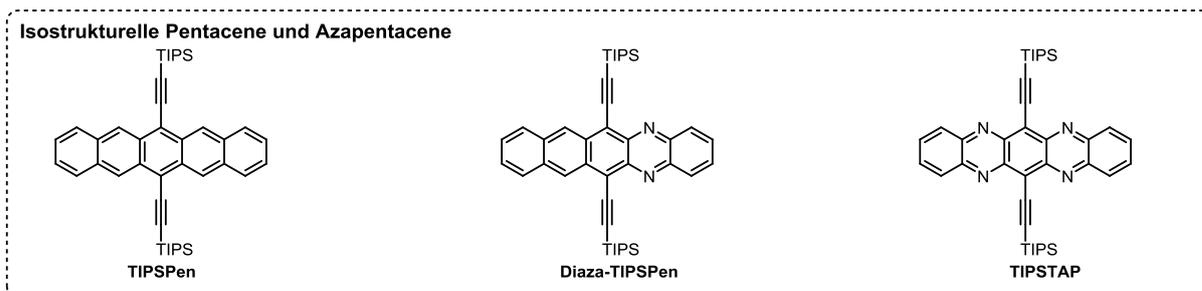


Abbildung 5.3.2: Strukturen von **TIPSPen**, **Diaza-TIPSPen** und **TIPSTAP**.

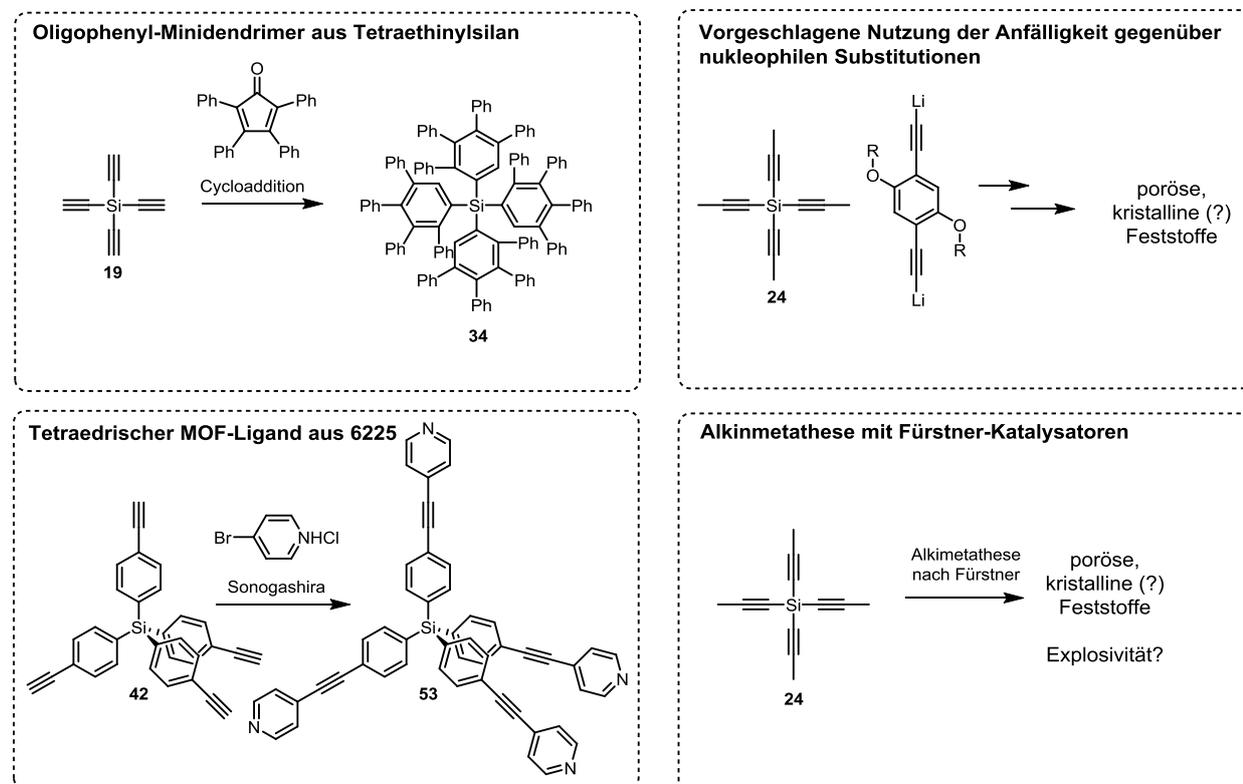
Es ist anzunehmen, dass eine geschickte Ausnutzung der synthetischen Komplementarität von **TIPSTAP** und **TIPSPen** zur Synthese zahlreicher gemischter Konstrukte genutzt werden kann, womit neben einer graduellen Einstellung der morphologischen Eigenschaften durch die zusätzliche Einführung von **TIPSPen** auch die elektronischen Eigenschaften graduell steuerbar sein sollten. Beachtung sollte in dieser Hinsicht auch dem isostrukturellen **Diaza-TIPSPen** geschenkt werden, welches in seiner Akzeptor bzw. Donorstärke zwischen **TIPSPen** und **TIPSTAP** steht (Abbildung 5.3.2) und sich ebenfalls zum Aufbau von Acenkonstrukten eignen sollte.

5.4 Neue tetraedrische Bausteine

Zur Festlegung der exakten atomaren Struktur der Konstrukte wurden zunächst in Kapitel 4.1 verschiedene tetraedrische Konnektoren untersucht, wobei auf Rigidität, hohe Konjugation, gute Sterik und selektive Derivatisierbarkeit geachtet wurde. Es wurde zunächst Tetraethynylsilan **19** untersucht, welches quantenchemischen Rechnungen nach ausgezeichnete konjugative Eigenschaften erwarten lässt (Kapitel 8.7), sich jedoch als zu instabil für eine palladiumkatalysierte Postfunktionalisierung erwies. Die Verbindung erwies sich dennoch als überaus interessanter Baustein und reaktive En-Komponente in Cycloadditionen. Es konnte somit mit Tetraphenylcyclopentadienon zu sterisch überfrachteten Oligophenyldendrimeren umgesetzt werden (Schema 5.4.1 oben links)

Tetraethynylsilane weisen einige interessante Eigenschaften auf. Während das zentrale Siliziumatom äußerst anfällig für nukleophile Substitution ist, wiesen NMR-Experimente darauf hin, dass die Substitution mit Acetyliden ein Gleichgewichtsprozess ist. Es ist naheliegend, diesen Prozess zur Polymerisation des Materials zu verwenden (Schema 5.4.1 oben rechts). Ein vierfach methyliertes Derivat sollte sich zudem für die Alkinmetathese nach Fürstner^[108] eignen – ebenfalls ein Gleichgewichtsprozess, der möglicherweise zu kristallinen oder wenigstens teilkristallinen 3D-Polymeren führen sollte. Hierbei wäre auf die in Kapitel 4.1 beschriebene

mögliche Explosivität der Polymerisationsprodukte zu achten, die Synthese einer neuartigen, binären Kohlenstoff-Silizium-Spezies jedoch Neuland.



Schema 5.4.1: Funktionalisierung von Tetraethynylsilan **19** mit Tetraphenylcyclopentadienon zum Oligophenyldendrimer **34** (oben links). Vorgeschlagene Nutzung von Tetraethynylsilanen (rechte Seite). Synthese des MOF-Liganden **53** (links unten).

Mit der Synthese des vierfach alkylierten Tetraphenylsilans **42** und –germans **43** konnten stabile tetraedrische Konnektoren identifiziert werden, die zum Aufbau der Onsager-Kreuze **56**, **57**, **76** und **77** genutzt werden konnten. In einem Nebenprojekt wurden diese simplen, expandiert-tetraedrischen Bausteine zur Synthese tetraedrischer Pyridin-Liganden benutzt (Schema 5.1 rechts), die zum Aufbau verschiedener metallorganischer Gerüstverbindungen verwendet wurden. Pyridine werden aufgrund der schwachen koordinativen Bindung heute nur selten zur Synthese von MOFs verwendet. Einige der in Kapitel 4.1 beschriebenen Gerüste wiesen jedoch aufgrund hoher Interpenetrationsgrade völlige Luftstabilität auf. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten tetraedrischen Verbindungen werden derzeit im Rahmen einer Kooperation auf ihre Eignung zur Interkalation in neuartige Käfig-Moleküle mit tetraedrischer Kavität hin untersucht.^[109]

6 Experimenteller Teil / Experimental Section

6.1 General Remarks

All reagents were obtained from commercial suppliers and were used without further purification if not otherwise stated. All reactions requiring exclusion of oxygen and moisture were carried out in heat-gun dried glassware under a dry and oxygen free nitrogen atmosphere using Schlenk techniques. Absolute solvents were dried with an MBraun MB SPS-800 solvent purification system. Deuterated solvents were purchased from Deutero GmbH, Kastellaun (Germany). For reactions carried out in a microwave, an Anton Paar Microwave Synthesis Reactor Monowave 300 was used. Thin films were prepared by drop casting or spin coating on Menzel glass slides (Thermo Scientific). For spin coating, a S.P.S Spin 150 was used.

Column Chromatography: Performed using silica gel (particle size: 0.040-0.063 mm) or aluminum oxide (neutral or basic) from Macherey, Nagel & Co. KG, Düren (Germany). For thin layer chromatography Polygram Sil G/UV 254 or Polygram Alox N/UV 254 plates from Macherey, Nagel & Co. KG, Düren (Germany) were used and examined under ambient light or UV irradiation ($\lambda = 254$ nm and 365 nm). For automated column chromatographical purifications the Isolera Prime flash system with self-packed columns was used.

Preparative Gel Permeation Chromatography (GPC): Performed on Bio-Beads S-X1TM polystyrene beads (200 - 400 mesh, Bio-Rad). If not stated otherwise, the chromatography was performed on a 150 cm column (6 cm inner diameter) using toluene as eluent.

Analytical Gel Permeation Chromatography (GPC): Mass average molar masses (M_w) and polydispersity indices ($D = M_n/M_w$) of macromolecules were assessed by an analytical gel permeation chromatography setup containing a DG-2080-53, a LV-2080-03 and a PU-2080 fitted with a UV-2075 detector and a RI-2031 refractometer (Jasco). Calibration was achieved using three standards containing each four near-monodispers polytyrene probes. Measurements were carried out at room temperature in stabilizer free tetrahydrofuran with PSS-SDV columns (8.0 mm \times 30.0 mm, 5 μ m particles, 10²-, 10³-, 105 Å pore size).

NMR Spectroscopy: NMR spectra (¹H, ¹³C, ²⁹Si, coupling experiments) were a Bruker DRX 300 (300 MHz), Bruker Avance III 300 (300 MHz), Bruker Avance III 400 (400 MHz), Bruker Avance III 500 (500 MHz) or Bruker Avance III 600 (600 MHz) spectrometer. Chemical shifts (δ) are reported in parts per million [ppm] relative to traces of [H₁] solvent in the corresponding deuterated solvent, except for ²⁹Si spectra which are reported without internal calibration. ¹H

NMR spectra assignments are reported as follows (s = singlet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet, coupling constant(s) in Hz; integration). Carbon signals were assigned using DEPT-experiments. All NMR spectra were integrated and processed by using ACD/Spectrus Processor 2012 release.

Melting points (M.p.): Melting points were determined in open glass capillaries with a Melting Point Apparatus MEL-TEMP (Electrothermal, Rochford, UK).

High Resolution Mass Spectrometry (HR-MS): Recorded by the University of Heidelberg Mass Spectrometry Facility under the direction of Dr. J. Gross using the following instruments: JEOL JMS-700 magnetic sector (EI, CI, FAB, FI, FD, LIFDI); Bruker ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR (ESI, MALDI, DART), Finnigan LCQ quadrupole ion trap (ESI); JEOL AccuTOF GCx time-of-flight (EI, CI); Bruker AutoFlex Speed time-of-flight (LDI, MALDI).

Elemental Analysis: Elemental analysis was performed by the Microanalytical Laboratory of the University of Heidelberg using an Elementar Vario EL machine.

Infrared (IR) Spectroscopy: IR spectra were recorded neat on a Jasco FT/IR-4100 spectrometer. Signals are reported in wavenumbers [cm^{-1}].

Photographs: Photographs were taken under UV-light irradiation ($\lambda = 365 \text{ nm}$) or ambient light using a Canon EOS 7D camera equipped with a Canon EF-S 66 mm objective.

UV-Vis Spectroscopy: Absorption spectra were recorded on a Jasco UV-VIS V-660 or 670 Spectrophotometer.

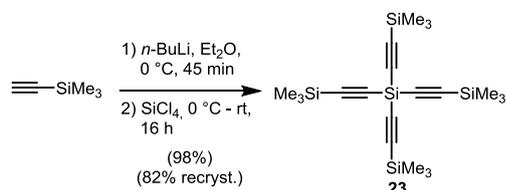
Crystal Structure Analysis: Performed on Bruker Smart CCD or Bruker APEX diffractometers with Mo $K\alpha$ radiation source (0.71073 Å), under direction of Dr. F. Rominger. Intensities were corrected for Lorentz and polarization effects; an empirical absorption correction was applied using SADABS based on the Laue symmetry of the reciprocal space. All structures were solved by direct methods and refined against F^2 with a Full-matrix least-squares algorithm using the SHELXTL (Version 2008/4) software package.

Cyclic Voltammetry: A Princeton Applied Research VersaSTAT 3 Potentiostat was used. Cyclic voltammetry was performed in DCM solutions of the respective molecule using Bu_4NPF_6 as an electrolyte, a glassy carbon (PEEK) working electrode, silver wire or Au reference electrode and Pt-coated Ti counter electrode. For the estimation of the FMO-energies, ferrocene was added as an internal standard. For the HOMO of ferrocene, an energy of -4.8 eV was assumed, allowing to estimate the FMO-energies from the determined reduction potentials.^[110]

6.2 Syntheses

6.2.1 Tetraethynylsilanes and their cycloadducts

6.2.1.1 Tetrakis(trimethylsilyl)ethynylsilane (23)



In a flame dried Schlenk flask under nitrogen atmosphere, trimethylsilylacetylene (20.8 g, 30.2 mL, 212 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in dry diethyl ether (300 mL) and cooled to 0 °C. A solution of *n*-butyl lithium in hexane was slowly added to the solution (212 mmol, 135 mL, 1.57 M) over the course of 30 min and it was stirred for another 15 min. A precooled (0 °C) solution of silicon tetrachloride (53.1 mmol, 9.02 mL, 0.25 equiv.) in dry diethyl ether (300 mL) was slowly added through a transfer cannula upon which the reaction turned opaque. The mixture was stirred at 0 °C and allowed to slowly warm up to room temperature overnight. DI water (200 mL) was added, stirred for 5 min and the water phase extracted with diethyl ether (3 × 200 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent was removed *in vacuo*. Colorless solid. Yield: 21.6 g (51.8 mmol), 98%. For usage in the desilylation reactions, the material was recrystallized from hot hexane, to afford large, transparent, colorless crystals. Yield: 18.2 g (43.7 mmol), 82%.

M.p.: 166 °C.

¹H NMR (400.18 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ [ppm] = 0.21 (s).

¹³C {¹H} NMR (100.63 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ [ppm] = 116.93, 103.88, -0.57.

²⁹Si {¹H} NMR (79.50 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ [ppm] = -16.97, -101.09.

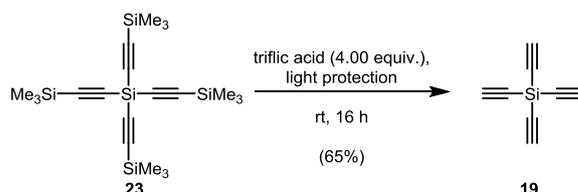
IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2962, 2898, 2115, 1252.

HR-MS (EI⁺): [M]⁺: m/z calcd. for C₂₀H₃₆Si₅: 416.1663, found: 416.1650, correct isotope distribution. [M-CH₃]⁺: m/z calcd. for C₁₉H₃₃Si₅: 401.1429, found: 401.1385, correct isotope distribution.

Crystal Data: colorless crystal (polyhedron), dimensions 0.190 × 0.150 × 0.110 mm³, crystal system orthorhombic, space group Pnma, Z = 4, a = 10.2380(5) Å, b = 17.7359(8) Å, c = 15.7291(8) Å, α = 90°, β = 90°, γ = 90°, V = 2856.1(2) Å³, ρ = 0.970 g/cm³, T = 200(2) K,

$\Theta_{\max} = 26.034^\circ$, 18608 reflections measured, 2911 unique ($R_{\text{int}} = 0.0477$), 2328 observed ($I > \sigma(I)$), $\mu = 0.25 \text{ mm}^{-1}$, $T_{\min} = 0.85$, $T_{\max} = 0.96$, 127 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.04 for observed reflections, final residual values $R_1(F) = 0.045$, $wR(F^2) = 0.106$ for observed reflections, residual electron density -0.32 to $0.26 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

6.2.1.2 Tetraethynylsilane (19)



Compound **23** (5.17 g, 12.4 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in pentane (120 mL) in a flame dried Schlenk flask under inert atmosphere. Triflic acid (4.36 mL, 49.7 mmol, 4.00 equiv.) was slowly added through a syringe and the now brownish, homogeneous solution was stirred at room temperature under light protection for 16 h. DI water (120 mL) was added and the mixture intensively shaken in an extraction funnel, upon which the organic phase lost its brown color and remained slightly beige. The organic phase was washed repeatedly with DI water ($4 \times 120 \text{ mL}$) and dried over a pinch of magnesium sulfate. The solvent was removed with a rotary evaporator ($40 \text{ }^\circ\text{C}$, ca. 600 mbar) until the product started to crystallize. At this point, the flask was slowly cooled to $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ and kept at this temperature for one day to allow for the product to crystallize. The flask was then cooled to $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h and the overstanding liquid layer was removed. The crystals were washed with pentane at this temperature and the closed flask was allowed to warm to room temperature. The residual material was carefully dried by streaming compressed air through the flask. Yield: 1.03 g (8.02 mmol), 65%.

M.p.: $85 \text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H NMR}$ (400.18 MHz, CDCl_3 , $25 \text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 2.66 (s).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (100.63 MHz, CDCl_3 , $25 \text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 96.19, 80.19.

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (79.50 MHz, CDCl_3 , $25 \text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = -94.17 .

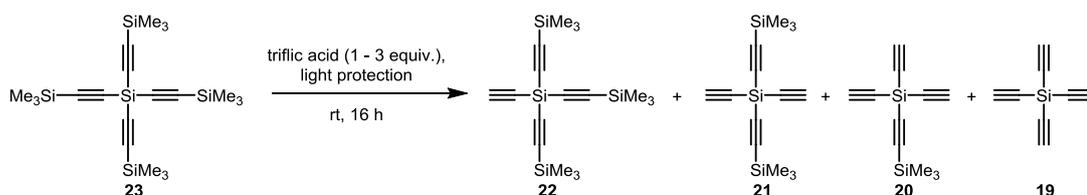
IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3270, 2046, 2005, 1395, 1255.

HR-MS (EI^+): $[\text{M}]^+$: m/z calcd. for $\text{C}_8\text{H}_4\text{Si}$: 128.0082, found: 128.0075, correct isotope distribution.

Crystal Data: colorless crystal (polyhedron), dimensions $0.300 \times 0.270 \times 0.270 \text{ mm}^3$, crystal system cubic, space group Pa-3, $Z = 8$, $a = 11.7091(13) \text{ \AA}$, $b = 11.7091(13) \text{ \AA}$, $c = 11.7091(13) \text{ \AA}$,

$\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1605.4(5) \text{ \AA}^3$, $\rho = 1.061 \text{ g/cm}^3$, $T = 200(2) \text{ K}$, $\Theta_{\text{max}} = 31.180^\circ$, 13131 reflections measured, 872 unique ($R_{\text{int}} = 0.0312$), 671 observed ($I > 2\sigma(I)$), $\mu = 0.20 \text{ mm}^{-1}$, $T_{\text{min}} = 0.89$, $T_{\text{max}} = 0.96$, 34 parameters refined, hydrogen atoms were refined isotropically, goodness of fit 1.09 for observed reflections, final residual values $R_1(F) = 0.033$, $wR(F^2) = 0.100$ for observed reflections, residual electron density -0.16 to 0.29 e/\AA^3 .

6.2.1.3 GP for partially desilylated derivatives 20-22



Compound **23** (2.00 g, 4.80 mmol) was dissolved in pentane (100 mL) in a flame dried Schlenk flask. The respective amount of triflic acid was added through a syringe and the now brownish, homogeneous solution was stirred at room temperature under light protection overnight. The mixture was extracted with DI water ($5 \times 100 \text{ mL}$). The organic layer was dried over a pinch of magnesium sulfate, filtered and the solvent removed with a rotary evaporator ($40 \text{ }^\circ\text{C}$) until the product started to crystallize. At this point, the mixture was cooled to $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ and kept there for several hours. The overstanding liquid was removed at $-78 \text{ }^\circ\text{C}$, the residual material freed from solvent and transferred into a Kugelrohr apparatus. The material was sublimed applying a heat gradient at ca. $5 \times 10^{-1} \text{ mbar}$.

Triethynyl((trimethylsilyl)ethynyl)silane (**20**)

Addition of 3.00 equiv. (1.26 mL, 14.4 mmol) triflic acid. For sublimative separation from other derivatives, a gradient from $75 \text{ }^\circ\text{C}$ to $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ was applied. The highly volatile compound **19** condensed at the dry ice cooled area, while the mono-trimethylsilyl protected **20** grew in crystalline needles at the room temperature-fraction. Yield: 589 mg (2.94 mmol), 61%.

M.p.: $84 \text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H NMR}$ (400.18 MHz, CDCl_3 , $25 \text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 2.63 (s, 3H), 0.23 (s, 9H).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (100.63 MHz, CDCl_3 , $22 \text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 118.90, 101.36, 95.63, 80.99, 0.66.

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (79.50 MHz, CDCl_3 , $22 \text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = -16.25, -96.08.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3272, 2966, 2901, 2111, 2047, 1390, 1255.

HR-MS (EI⁺): [M]⁺: m/z calcd. for C₁₁H₁₂Si₂: 200.0478, found: 200.0490, correct isotope distribution. [M-CH₃]⁺: m/z calcd. for C₁₀H₉Si₂: 185.0243, found: 185.0240, correct isotope distribution.

Crystal Data: colorless crystal (polyhedron), dimensions 0.400 × 0.150 × 0.120 mm³, crystal system trigonal, space group R3, Z = 3, a = 10.947(3) Å, b = 10.947(3) Å, c = 9.857(2) Å, α = 90°, β = 90°, γ = 120°, V = 1022.9(5) Å³, ρ = 0.976 g/cm³, T = 200(2) K, Θ_{max} = 30.489°, 2456 reflections measured, 1324 unique (R_{int} = 0.0193), 1040 observed (I > 2σ(I)), μ = 0.22 mm⁻¹, T_{min} = 0.86, T_{max} = 0.96, 41 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, Flack absolute structure parameter 0.00(15), goodness of fit 1.08 for observed reflections, final residual values R₁(F) = 0.044, wR(F²) = 0.089 for observed reflections, residual electron density -0.21 to 0.17 e/Å³.

Diethynylbis(trimethylsilyl)ethynylsilane (**21**)

Addition of 2.00 equiv. (842 μL, 9.59 mmol) triflic acid. To remove derivatives **19** and **20** a heat gradient from 75 °C to -78 °C was applied. The unwanted derivatives were removed and the heated sides' temperature increased to 90 °C. Compound **21** grows in star-like brushes of crystalline needles at a fraction slightly above room temperature. Yield: 597 mg (2.19 mmol), 46%.

M.p.: 93 °C.

¹H NMR (400.18 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ [ppm] = 2.60 (s, 2H), 0.23 (s, 18H).

¹³C {¹H} NMR (100.63 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ [ppm] = 118.15, 102.30, 95.14, 81.69, -0.62.

²⁹Si {¹H} NMR (79.50 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ [ppm] = -16.52, -97.88.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3267, 2964, 2905, 1400, 1250.

HR-MS (EI⁺): [M]⁺: m/z calcd. for C₁₄H₂₀Si₃: 272.0873, found: 272.0875, correct isotope distribution. [M-CH₃]⁺: m/z calcd. for C₁₃H₁₇Si₃: 257.0638, found: 257.0619, correct isotope distribution.

Crystal Data: colorless crystal (needle), dimensions 0.180 × 0.070 × 0.050 mm³, crystal system monoclinic, space group Cc, Z = 4, a = 16.784(2) Å, b = 10.4272(16) Å, c = 12.848(3) Å, α = 90°, β = 126.935(3)°, γ = 90°, V = 1797.2(6) Å³, ρ = 1.007 g/cm³, T = 200(2) K, Θ_{max} = 25.075°, 7314 reflections measured, 2791 unique (R_{int} = 0.0409), 2320 observed (I > 2σ(I)), μ = 0.25 mm⁻¹, T_{min} = 0.89, T_{max} = 0.99, 160 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, Flack absolute structure parameter 0.12(11), goodness of fit 1.16 for observed

reflections, final residual values $R_1(F) = 0.049$, $wR(F^2) = 0.077$ for observed reflections, residual electron density -0.25 to 0.21 e/Å³.

Ethynyltris(trimethylsilyl)ethynylsilane (**22**)

Addition of 1.00 equiv. (421 µL, 4.80 mmol) triflic acid. The more volatile components of the different desilylation products can be partially removed as described above. Increasing the temperature to 115 °C typically yields a mixed fraction of **22** with **21** and a fraction containing the educt **23**. Subliming each of these product containing fractions again leads to a spectroscopically pure sample of **22**. Yield: 444 mg (1.29 mmol), 27%.

M.p.: 113 °C.

¹H NMR (400.18 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ [ppm] = 2.57 (s, 1H), 0.23 (s, 27H).

¹³C {¹H} NMR (100.63 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ [ppm] = 117.50, 103.18, 94.69, 82.30, -0.59.

²⁹Si {¹H} NMR (79.50 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ [ppm] = -16.77.

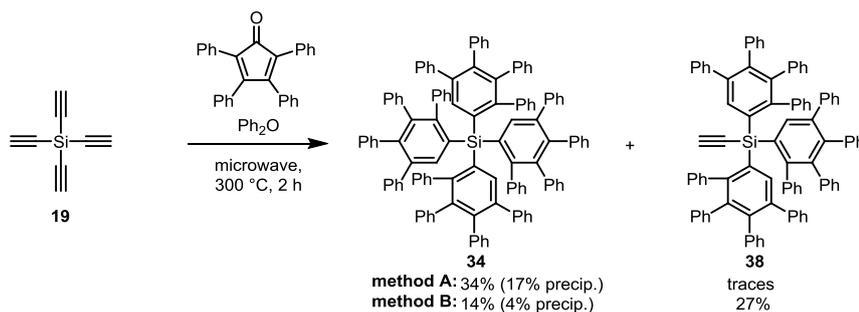
IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3235, 2962, 2902, 2114, 2045, 1249.

HR-MS (EI⁺): [M]⁺: m/z calcd. for C₁₇H₂₈Si₄: 344.1268, found: 344.1285, correct isotope distribution. [M-CH₃]⁺: m/z calcd. for C₁₆H₂₅Si₄: 329.1033, found: 329.1064, correct isotope distribution.

Elemental Analysis: C: 59.11% (calcd. 59.23%), H: 8.07% (calcd. 8.19%).

Crystal Data: colorless crystal (polyhedron), dimensions 0.220 × 0.150 × 0.110 mm³, crystal system orthorhombic, space group Pnma, Z = 4, a = 13.1252(6) Å, b = 17.7803(8) Å, c = 10.3322(5) Å, α = 90°, β = 90°, γ = 90°, V = 2411.23(19) Å³, ρ = 0.950 g/cm³, T = 200(2) K, Θ_{max} = 26.726°, 16425 reflections measured, 2636 unique (R_{int} = 0.0482), 2001 observed (I > 2σ(I)), μ = 0.24 mm⁻¹, T_{min} = 0.89, T_{max} = 0.96, 128 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.05 for observed reflections, final residual values $R_1(F) = 0.051$, $wR(F^2) = 0.131$ for observed reflections, residual electron density -0.28 to 0.32 eÅ⁻³.

6.2.1.4 Tetrakis(2,3,4,5-tetraphenylphenyl)silane (**34**) and alkyne **38**



The product ratio can be conveniently controlled by the concentration of the reactants in the solvent. Decreasing the equivalents of tetraphenylcyclopentadienone to 3.00 equivalents did not increase the yield of **38**.

General procedure: **19** (1.00 equiv.) and tetraphenylcyclopentadienone (4.00 equiv.) were dissolved in diphenyl ether under nitrogen atmosphere and heated in a sealed tube to 300 °C for 2 h in a reaction microwave. The reaction mixture turned from the typical magenta of dissolved tetraphenylcyclopentadienone to brown. After cooling to room temperature, the solvent was removed using a Kugelrohr apparatus. The crude product was purified by column chromatography (silica, petrol ether / dichloromethane 1:1 (R_f -value (petrol ether / dichloromethane 1:1) = 0.64 (**38**), 0.71 (**34**)) to separate alkyne **38** and relatively pure **34** as an off-white solid. Purification by repeated (3 ×) precipitation from dichloromethane with methanol yielded pure, blue fluorescent (irradiated with 365 nm) **34**.

Method A (mainly 34): **19** (51.0 mg, 398 μmol, 1.00 equiv.) and tetraphenylcyclopentadienone (612 mg, 1.59 mmol, 4.00 equiv.) were dissolved in diphenyl ether (2 mL). Yield of **34** after chromatography: 213 mg, (137 μmol), 34% as off-white solid. Yield of **34** after precipitation: 107 mg (97 μmol), 24%. Only traces of **38**.

Method B (mainly 38): **19** (8.25 mg, 64.3 μmol, 1.00 equiv.) and tetraphenylcyclopentadienone (99.0 mg, 257 μmol, 4.00 equiv.) were dissolved in diphenyl ether (5 mL). Column chromatography yielded two yellowish solids (silica, petrol ether / dichloromethane 1:1 (R_f -value (petrol ether / dichloromethane 1:1) = 0.64 (**38**), 0.71 (**34**)). Each fraction was chromatographed again (same eluent). Crude **34**: 28 mg, (18.3 μmol), 14%, off-white solid. Yield of **34** after precipitation: (4.00 mg, 2.58 μmol, 4%). Alkyne **38**: 26.0 mg, (17.4 μmol), 26%.

Analytical data for tetrakis(1,2,3,4-tetraphenylphenyl)silane (34):

M.p.: 175 °C.

¹H-NMR (600.24 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ [ppm] = 7.44 (s, 4H), 7.20-7.10 (m, 12H), 6.95-6.87 (m, 21H), 6.86-6.82 (m, 8H), 6.74-6.68 (m, 12H), 6.65-6.57 (m, 19H), 6.51-6.46 (m, 8H).

¹³C {¹H} NMR (150.93 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ [ppm] = 146.73 (C_q), 142.84 (C_q), 142.54 (C_q), 141.62 (C_q), 141.30 (C_q), 141.22 (C_q), 141.00 (C_q), 138.59 (C_q), 132.62 (CH), 131.99 (CH), 131.92 (CH), 130.82 (CH), 127.82 (CH), 127.22 (CH), 126.64 (CH), 126.32 (CH), 126.15 (CH), 125.93 (CH), 125.20 (CH).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3052, 3022, 1071, 695.

HR-MS (DART⁺): [M]⁺: m/z calcd. for C₁₂₀H₈₄Si: 1553.6376, found: 1553.6375, correct isotope distribution. [M+NH₄]⁺: m/z calcd. for C₁₂₀H₈₈NSi: 1571.6714, found: 1571.6636, correct isotope distribution.

Analytical data for ethynyltris(1,2,3,4-tetraphenylphenyl)silane (38):

M.p.: 180 °C (decomposition).

¹H-NMR (600.24 MHz, CD₂Cl₂, 22 °C): δ [ppm] = 7.50 (s, 3H), 7.20-7.10 (m, 10H), 7.04-6.96 (m, 6H), 6.95-6.87 (m, 16H), 6.85-6.73 (m, 23H), 6.73-6.67 (m, 6H), 2.08 (s, 1H).

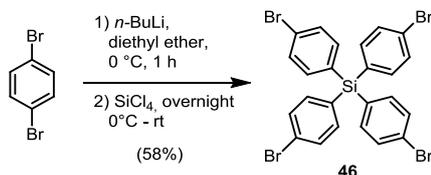
¹³C {¹H} NMR (150.93 MHz, CD₂Cl₂, 22 °C): δ [ppm] = 147.35 (C_q), 142.622 (C_q), 141.88 (C_q), 141.66 (C_q), 141.60 (C_q), 141.16 (C_q), 140.89 (C_q), 139.28 (C_q), 139.17 (CH), 133.40 (C_q), 132.15 (CH), 131.98 (CH), 131.81 (CH), 130.58 (CH), 127.90 (CH), 127.27 (CH), 126.83 (CH), 126.74 (CH), 126.68 (CH), 126.50 (CH), 126.04 (CH), 125.51 (CH), 97.83 (CH), 86.73 (C_q).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3281, 3053, 3023, 2036, 694.

HR-MS (DART⁺): [M]⁺: m/z calcd. for C₉₂H₆₄Si: 1196.4777, found: 1196.4755, correct isotope distribution. [M+NH₄]⁺: m/z calcd. for C₉₂H₆₈NSi: 1214.5116, found: 1214.5067, correct isotope distribution.

6.2.2 Tetrakis(4-ethynylphenyl)silane, –germane and corresponding alkynes

6.2.2.1 Tetra(4-bromophenyl)silane (**46**)



In a flame dried Schlenk flask, dry 1,4-dibromobenzene (16.7 g, 70.8 mmol, 4.00 equiv.) was dissolved in dry diethyl ether (500 mL). The clear solution was cooled to 0 °C and *n*-butyllithium (28.3 mL, 2.5 M in hexane, 70.8 mmol, 1.00 equiv.) was added dropwise over the course of 1 h. The homogeneous solution was stirred for another 1 h at this temperature. Silicon tetrachloride (2.03 mL, 17.7 mmol, 0.25 equiv.) was added dropwise, accompanied by the solution turning opaque. The mixture was stirred overnight and allowed to slowly warm to room temperature during this time. DI water (200 mL) was added to quench the reaction and dichloromethane (400 mL) was added and the mixture stirred until all residues had dissolved. The phases were separated and the aqueous layer extracted with dichloromethane (3 × 200 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate, the solvent evaporated and the remaining, off-white solid recrystallized from boiling ethyl acetate. The crystalline material was filtered and washed with little cold ethyl acetate to yield compound **46** in form of mm-sized, transparent and colorless crystals. Yield: 6.70 g (10.3 mmol), 58%.

M.p: 233 °C.

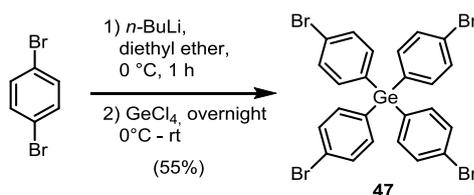
¹H NMR (500.13 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ (ppm) = 7.58-7.52 (m, 8H), 7.38-7.31 (m, 8H).

¹³C {¹H} NMR (125.76 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ (ppm) = 137.60, 131.46, 131.40, 125.43.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3052, 3032, 2673, 2504, 1799, 1644, 1568, 1547, 1478, 1375, 1254, 1184, 1108, 1064, 1009, 808, 728, 533.

HR-MS (EI): [M]⁺: m/z calcd for C₂₄H₁₆⁷⁹Br₂⁸¹Br₂Si: 651.7801, found: 651.7731, correct isotope distribution.

6.2.2.2 Tetrakis(4-bromophenyl)germane (47)



Dry 1,4-dibromobenzene (3.00 g, 12.7 mmol, 4.00 equiv.) was dissolved in dry diethyl ether (100 mL) in a flame dried Schlenk flask and cooled to 0 °C. *n*-Butyllithium (5.09 mL, 2.50 M in hexane, 12.7 mmol, 1.00 equiv.) was added dropwise and the resulting solution stirred for 1 h at this temperature. GeCl₄ (363 μL, 3.18 mmol, 0.25 equiv.) was added under stirring accompanied by the solution turning opaque. The solution was stirred overnight and allowed to slowly warm to room temperature during this period of time. The reaction was quenched by addition of DI water (100 mL), the phases separated and the aqueous phase extracted with dichloromethane (3 × 100 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent evaporated. The remaining off-white solid was dissolved in boiling ethyl acetate and left to crystallize for 3 days (-20 °C). Yield: 1.21 g (1.74 mmol), 55%.

M.p: 232 °C.

¹H NMR (400.33 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.57-7.53 (m, 8H), 7.35-7.29 (m, 8H).

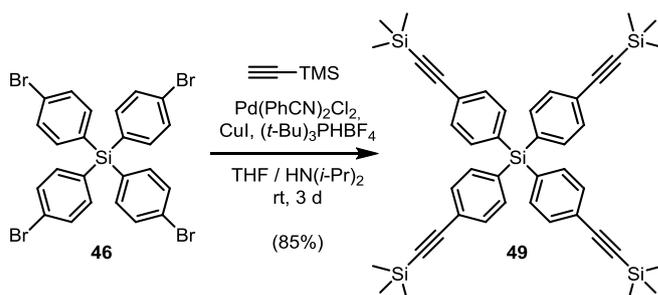
¹³C {¹H} NMR (100.66 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 136.59, 133.38, 131.84, 124.76.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3069, 1733, 1641, 1568, 1553, 1474, 1378, 1061, 1009, 810, 802, 709, 480.

HR-MS (EI⁺): [M]⁺: m/z calcd. for C₂₄H₁₆⁷⁹Br₃⁸¹Br⁷⁴Ge: 695.7177, found: 695.7133, correct isotope distribution.

Crystal Data: colorless crystal (polyhedron), dimensions 0.110 × 0.100 × 0.070 mm³, crystal system tetragonal, space group I-4, Z = 2, a = 13.5403(3) Å, b = 13.5403(3) Å, c = 6.3864(2) Å, α = 90°, β = 90°, γ = 90°, V = 1170.88(6) Å³, ρ = 1.976 g/cm³, T = 200(2) K, Θ_{max} = 30.226°, 7919 reflections measured, 1739 unique (R_{int} = 0.0368), 1575 observed (I > 2σ(I)), μ = 8.14mm⁻¹, T_{min} = 0.50, T_{max} = 0.66, 66 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.01 for observed reflections, final residual values R₁(F) = 0.026, wR(F²) = 0.051 for observed reflections, residual electron density -0.29 to 0.40 eÅ⁻³.

6.2.2.3 Tetrakis(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)silane (**49**)



Tetra(4-bromophenyl)silane **46** (3.61 g, 5.54 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in a mixture of tetrahydrofuran / diisopropylamine 1:1 (300 mL) and the resulting solution degassed by bubbling a steady stream of nitrogen through it for at least 30 min. Copper(I) iodide (105 mg, 554 μ mol, 0.10 equiv.), tris(*tert*-butyl)phosphonium tetrafluoroborate (321 mg, 1.11 mmol, 0.20 equiv.), trimethylsilylacetylene (7.88 mL, 55.4 mmol, 10.0 equiv.) and bis(benzonitrile)palladium(II) dichloride (212 mg, 554 μ mol, 0.10 equiv.) were added in this sequence. A colorless precipitate formed after approximately 20 min. The mixture was stirred for three days at room temperature. The reaction was quenched by addition of DI water (200 mL) and dichloromethane (200 mL), the phases separated and the aqueous phase extracted with dichloromethane (3 \times 200 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and the solvent evaporated. The remaining, dark brown solid was dissolved in a mixture petrol ether / dichloromethane 2:1 and filtered through a silica plug. After removal of the solvent, the remaining off-white solid was recrystallized from ethyl acetate to yield compound **49** as colorless needles. Yield: 3.41 g (4.73 mmol), 85%.

M.p.: 334 °C.

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ (ppm) = 7.50-7.37 (m, 16H), 0.26 (s, 36H).

¹³C {¹H} NMR (75.47 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ (ppm) = 135.97, 133.70, 161.32, 124.71, 104.73, 95.85, -0.08.

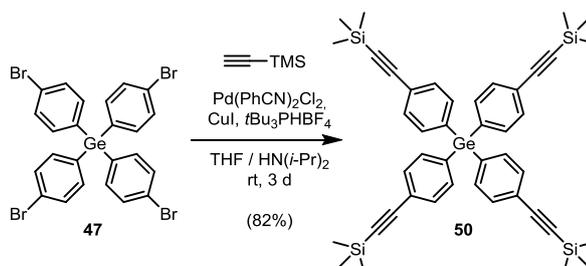
IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3071, 2960, 2898, 2161, 1593, 1537, 1491, 1384, 1248, 1186, 1099, 1019, 838, 757, 620, 547, 496.

HR-MS (ESI⁺): [M+H]⁺: *m/z* calcd. for C₄₄H₅₃Si₅: 721.2994, found: 721.2995, correct isotope distribution.

Crystal Data: colorless crystal (polyhedron), dimensions 0.170 \times 0.100 \times 0.080 mm³, crystal system tetragonal, space group I41/a, Z = 4, a = 14.5595(19) Å, b = 14.5595(19) Å, c = 22.373(3) Å, α = 90°, β = 90°, γ = 90°, V = 4742.5(14) Å³, ρ = 1.010 g/cm³, T = 200(2) K,

$\Theta_{\max} = 25.022^\circ$, 30039 reflections measured, 2100 unique ($R_{\text{int}} = 0.0705$), 1439 observed ($I > 2\sigma(I)$), $\mu = 0.18\text{mm}^{-1}$, $T_{\min} = 0.90$, $T_{\max} = 0.98$, 148 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.09 for observed reflections, final residual values $R_1(F) = 0.063$, $wR(F^2) = 0.164$ for observed reflections, residual electron density - 0.32 to 0.28 $\text{e}/\text{\AA}^3$.

6.2.2.4 Tetrakis(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)germane (50)



Tetra(4-bromophenyl)germane **47** (628 mg, 901 μmol , 1.00 equiv.) was dissolved in tetrahydrofuran / diisopropylamine 1:1 (200 mL) and the solution degassed by bubbling nitrogen through it for 30 minutes. Copper(I) iodide (17.2 mg, 90.2 μmol , 0.10 equiv.), tris(*tert*-butyl)phosphonium tetrafluoroborate (52.3 mg, 180 μmol , 0.20 equiv.), bis(benzonitrile)-palladium(II) dichloride (34.6 mg, 90.2 μmol , 0.10 equiv.) and trimethylsilylacetylene (1.28 mL, 9.01 mmol, 10.0 equiv.) were added and the mixture stirred at room temperature for three days. To the dark suspension DI water (100 mL) was added and the mixture extracted with dichloromethane (3 \times 200 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate, the solvent removed and the residue taken up in eluent (petrol ether / dichloromethane 2:1) and filtered through a silica plug. The residual, yellowish material was recrystallized from boiling ethyl acetate to yield colorless crystalline needles that were washed with little petrol ether (533 mg). The mother liquor was evaporated, the residue recrystallized from boiling ethyl acetate to yield another fraction (32 mg). Yield: 565 mg (734 μmol), 82 %

M.p.: 335 $^\circ\text{C}$.

^1H NMR (600.24 MHz, CDCl_3 , 22 $^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 7.48-7.36 (m, 16H), 0.26 (s, 36H).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (150.93 MHz, CDCl_3 , 22 $^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 135.78, 134.97, 131.67, 124.23, 104.67, 65.52, -0.08.

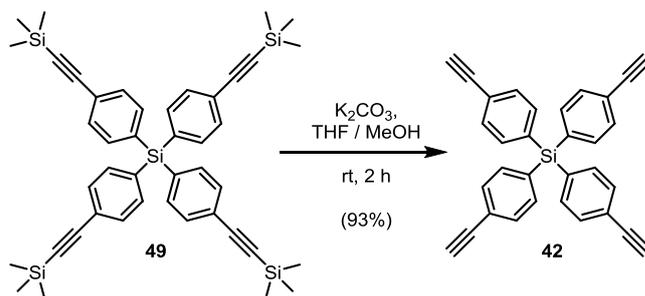
IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3070, 2959, 2162, 1742, 1673, 1590, 1489, 1382, 1247, 1083, 860, 837, 824, 757, 542.

HR-MS (EI⁺): [M]⁺: m/z calcd. for C₄₄H₅₂⁷⁰GeSi₄: 762.2389, found: 762.2454, calcd. for C₄₄H₅₂⁷²GeSi₄: 764.2367, found: 764.2346, calcd. for C₄₄H₅₂⁷⁴GeSi₄: 766.2358, found: 766.2323, correct isotope distribution. [M-CH₃]⁺: m/z calcd. for C₄₃H₄₉⁷⁰GeSi₄: 747.2154, found: 747.2188, calcd. for C₄₃H₄₉⁷²GeSi₄: 749.2132, found: 749.2097, calcd. for C₄₃H₄₉⁷⁴GeSi₄: 751.2123, found: 751.2132, correct isotope distribution.

Elemental Analysis: C: 68.70% (calcd. 69.00%), H: 6.97% (calcd. 6.84%).

Crystal Data: colorless crystal (needle), dimensions 0.370 × 0.070 × 0.060 mm₃, crystal system tetragonal, space group P42/n, Z = 2, a = 19.1399(12), b = 19.1399(12), c = 6.2273(4), α = 90°, β = 90°, γ = 90°, V = 2281.3(3) Å³, ρ = g/cm³, T = 200(2) K, Θ_{max} = 25.076°, 30590 reflections measured, 2023 unique (R_{int} = 0.0547), 1690 observed (I > 2σ(I)), μ = 0.80 mm⁻¹, T_{min} = 0.90, T_{max} = 0.97, 114 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.14 for observed reflections, final residual values R₁(F) = 0.035, wR(F²) = 0.089 for observed reflections, residual electron density -0.20 to 0.34 e/Å³.

6.2.2.5 Tetrakis(4-ethynylphenyl)silane (**42**)



49 (1.73 g, 2.40 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in tetrahydrofuran (150 mL) and the solution constantly stirred. Methanol (100 mL) and potassium carbonate (830 mg, 6.00 mmol, 2.50 equiv.) were added and the suspension stirred for 2 h under ambient atmosphere at room temperature. DI water (200 mL) and dichloromethane (400 mL) were added, the phases separated and the aqueous phase extracted with dichloromethane (3 × 200 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate, the solvent evaporated and the residual off-white solid recrystallized by adding ethyl acetate (approx. 15 mL) to a boiling suspension of the solid in hexane (120 mL). The solution was left to crystallize overnight (-20 °C) to yield colorless crystalline needles (832 mg). The remaining mother liquor was evaporated and the residual solid recrystallized as above to yield another fraction of the crystalline material (131 mg). Yield 963 mg (2.23 mmol) 93%.

M.p.: 226 °C (decomposition).

^1H NMR (500.13 MHz, CDCl_3 , 22 °C): δ [ppm] = 7.53-7.45 (m, 16H), 3.15 (s, 4H).

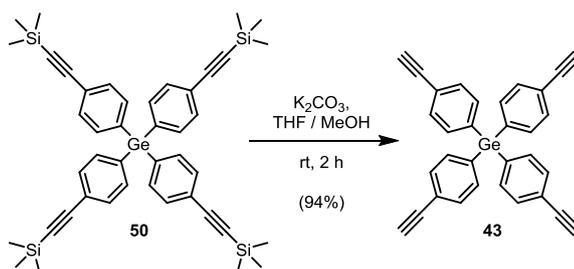
^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (125.76 MHz, CDCl_3 , 22 °C): δ [ppm] = 136.04, 133.87, 131.58, 123.81, 83.81, 78.57.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3285, 3066, 3019, 1926, 1593, 1538, 1488, 1100, 822, 636, 594, 538, 513.

HR-MS (EI^+): $[\text{M}]^+$: calcd. for $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{Si}$: 432.1334, found: 432.1309, correct isotope distribution.

Crystal Data: colorless crystal (needle), dimensions $0.200 \times 0.050 \times 0.040 \text{ mm}^3$, crystal system tetragonal, space group I-4, $Z = 2$, $a = 13.491(2) \text{ \AA}$, $b = 13.491(2) \text{ \AA}$, $c = 6.7026(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1219.9(4) \text{ \AA}^3$, $\rho = 1.178 \text{ g/cm}^3$, $T = 200(2) \text{ K}$, $\Theta_{\text{max}} = 25.537^\circ$, 5487 reflections measured, 1144 unique ($R_{\text{int}} = 0.0538$), 995 observed ($I > 2\sigma(I)$), $\mu = 0.11 \text{ mm}^{-1}$, $T_{\text{min}} = 0.84$, $T_{\text{max}} = 0.96$, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.08 for observed reflections, final residual values $R_1(F) = 0.045$, $wR(F^2) = 0.084$ for observed reflections, residual electron density -0.15 to 0.13 e\AA^{-3} .

6.2.2.6 Tetrakis(4-ethynylphenyl)germane (43)



50 (336 mg, 439 μmol , 1.00 equiv.) was dissolved in tetrahydrofuran (75 mL) and the solution constantly stirred. Methanol (50 mL) and potassium carbonate (151 mg, 1.09 mmol, 2.50 equiv.) were added and the suspension stirred for 2 h under ambient atmosphere at room temperature. DI water (100 mL) and dichloromethane (200 mL) were added, the phases separated and the aqueous phase extracted with dichloromethane ($3 \times 100 \text{ mL}$). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate, the solvent evaporated and the residual off-white solid recrystallized by adding ethyl acetate (approx. 5 mL) to a boiling suspension of the solid in hexane (50 mL). The solution was left to crystallize overnight ($-20 \text{ }^\circ\text{C}$) to yield colorless crystalline needles (165 mg). The remaining mother liquor was evaporated and the residual solid recrystallized as above to yield another fraction (32 mg) of the crystalline material. Yield 197 mg (4.13 mmol), 94%.

M.p: 217 °C (decomposition).

^1H NMR (400.33 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ [ppm] = 7.55-7.41 (m, 16H), 3.13 (s, 4H).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (100.66 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ [ppm] = 136.02, 135.07, 131.96, 123.42, 83.31, 78.30.

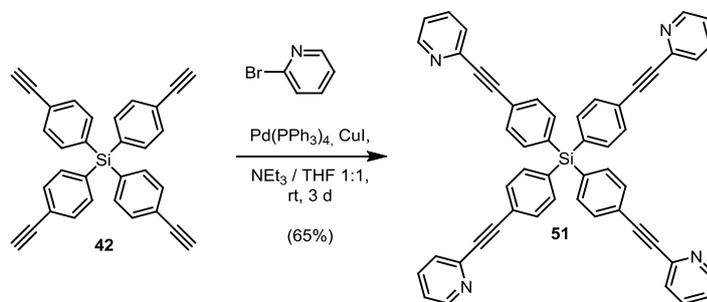
IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3286, 3066, 3015, 2113, 1921, 1590, 1541, 1485, 1085, 825, 819, 534, 514.

HR-MS (EI^+): $[\text{M}]^+$: m/z calcd. for $\text{C}_{32}\text{H}_{20}^{70}\text{Ge}$: 474.0808, found: 474.0849, calcd. for $\text{C}_{32}\text{H}_{20}^{72}\text{Ge}$: 476.0786, found: 476.0801, calcd. for $\text{C}_{32}\text{H}_{20}^{74}\text{Ge}$: 478.0777, found: 478.0772, correct isotope distribution.

Crystal Data: colorless crystal (plate), dimensions $0.150 \times 0.120 \times 0.020 \text{ mm}^3$, crystal system tetragonal, space group I-4, $Z = 2$, $a = 13.5955(13) \text{ \AA}$, $b = 13.5955(13) \text{ \AA}$, $c = 6.5816(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1216.5(3) \text{ \AA}^3$, $\rho = 1.302 \text{ g/cm}^3$, $T = 200(2) \text{ K}$, $\Theta_{\text{max}} = 25.641^\circ$, 6816 reflections measured, 1153 unique ($R_{\text{int}} = 0.0454$), 1133 observed ($I > 2\sigma(I)$), $\mu = 1.28 \text{ mm}^{-1}$, $T_{\text{min}} = 0.87$, $T_{\text{max}} = 0.97$, 75 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.09 for observed reflections, final residual values $R_1(F) = 0.026$, $wR(F^2) = 0.054$ for observed reflections, residual electron density -0.18 to 0.29 e/\AA^3 .

6.2.3 Tetrakis(pyridinylethynyl)phenyl)silanes and preparation of MOFs

6.2.3.1 Tetrakis(4-(pyridin-2-ylethynyl)phenyl)silane (51)



In a Schlenk tube, tetrakis(4-ethynyl)phenyl)silane **42** (100 mg, 231 μmol , 1.00 equiv.) tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (12.5 mg, 10.8 μmol , 0.05 equiv.) were dissolved in a degassed (pump freeze 3 \times) mixture of tetrahydrofuran / triethylamine (5 mL). In a separate tube, 2-bromopyridine (730 mg, 4.62 mmol, 20 equiv.), and CuI (4.40 mg, 23.1 μmol , 0.10 equiv.) were dissolved in a mixture of tetrahydrofuran / triethylamine 1:1 (5 mL) and degassed (pump freeze 3 \times). Both solutions were combined and the reaction mixture stirred at room temperature for 3 d, quenched by addition of DI water (10 mL) and extracted with dichloromethane (3 \times 100 mL). The organic phase was dried over anhydrous magnesium sulfate, the solvent removed and the crude product purified by column chromatography in ethyl acetate (silica, $R_f = 0.31$). Yield: 112 mg (151 μmol), 65%.

M.p.: 306 °C (decomposition).

¹H NMR (400.33 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ [ppm] = 8.30-8.22 (m, 4H), 7.50-7.43 (m, 4H), 7.42-7.35 (m, 4H), 7.20-7.13 (m, 4H).

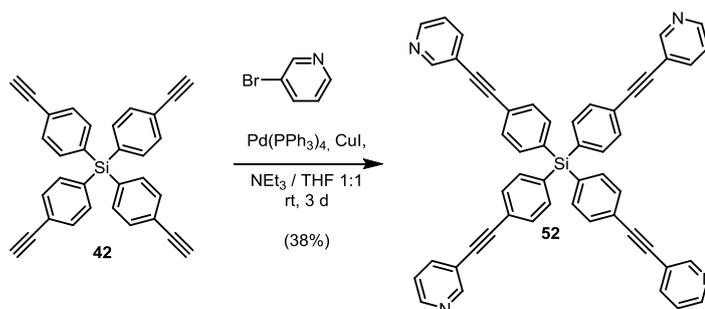
¹³C {¹H} NMR (100.66 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 150.14, 143.36, 136.19, 134.19, 131.51, 127.33, 124.06, 122.88, 89.93, 88.91.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3047, 2222, 1580, 1461, 1426, 1099, 776, 614.

HR-MS (FAB⁺): [M+H]⁺: m/z calcd. for C₅₂H₃₂N₄Si: 741.2476, found: 741.2484, correct isotope distribution.

Crystal Data: colorless crystal (polyhedron), dimensions 0.180 × 0.150 × 0.150 mm³, crystal system triclinic, space group P-1, Z = 4, a = 10.3497(4) Å, b = 22.4311(9) Å, c = 23.1341(9) Å, α = 68.9784(11)°, β = 83.8453(12)°, γ = 80.2505(12)°, V = 4934.5(3) Å³, ρ = 1.278 g/cm³, T = 200(2) K, Θ_{max} = 22.618°, 64277 reflections measured, 13021 unique (R_{int} = 0.0677), 7758 observed (I > 2σ(I)), μ = 0.37mm⁻¹, T_{min} = 0.87, T_{max} = 0.91, 1028 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.02 for observed reflections, final residual values R₁(F) = 0.081, wR(F²) = 0.219 for observed reflections, residual electron density -0.72 to 0.47 eÅ⁻³.

6.2.3.2 Tetrakis(4-(pyridin-3-ylethynyl)phenyl)silane (**52**)



In a Schlenk tube, tetra(4-ethynyl)phenyl)silane **42** (200 mg, 462 μmol, 1.00 equiv.) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (53.4 mg, 46.2 μmol, 0.10 equiv.) were dissolved in a degassed (pump freeze 3 ×) mixture of tetrahydrofuran / triethylamine (5 mL). In a separate tube, 3-bromopyridine (730 mg, 4.62 mmol, 20.0 equiv.), and CuI (8.81 mg, 46.2 μmol, 0.10 equiv.) were dissolved in a mixture of tetrahydrofuran / triethylamine 1:1 (5 mL) and degassed (pump freeze 3 ×). Both solutions were combined and the reaction mixture stirred at room temperature for three days, quenched by addition of DI water (20 mL) and extracted with dichloromethane (3 × 100 mL). The organic phase was dried over anhydrous magnesium sulfate,

the solvent removed and the crude product purified by column chromatography in ethyl acetate / methanol 9:1 (silica, $R_f = 0.41$). Yield: 112 mg (151 μmol), 38%.

M.p.: 297 °C (decomposition).

^1H NMR (500.13 MHz, CDCl_3 , 22 °C): δ [ppm] = 8.83-8.78 (m, 4H), 8.62-8.57 (m, 4H), 7.95-7.88 (m, 4H), 7.63-7.53 (m, 16H), 7.43-7.36 (m, 4H).

^{13}C { ^1H } NMR (125.76 MHz, CDCl_3 , 22 °C): δ [ppm] = 151.38, 147.81, 139.34, 136.22, 134.03, 131.20, 124.12, 123.42, 120.63, 92.85, 86.95.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3022, 2225, 1928, 1593, 1405, 1101, 821, 608.

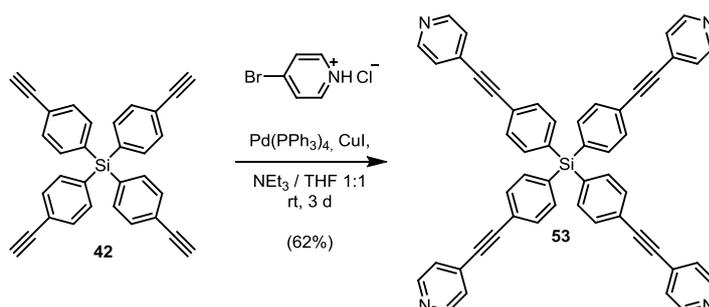
HR-MS (FAB $^+$): $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z calcd. for $\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Si}$: 741.2476, found: 741.2480, correct isotope distribution.

Crystal Data: the compound crystallizes in at least two modifications.

Modification in C2/c: colorless crystal (plate), dimensions $0.29 \times 0.28 \times 0.03 \text{ mm}^3$, crystal system monoclinic, space group C2/c, $Z = 8$, $a = 15.654(4) \text{ \AA}$, $b = 15.203(4) \text{ \AA}$, $c = 33.689(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 92.207(8)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 8012(3) \text{ \AA}^3$, $\rho = 1.229 \text{ g/cm}^3$, $T = 200(2) \text{ K}$, $\Theta_{\text{max}} = 20.966^\circ$, 6680 reflections measured, 2631 unique ($R_{\text{int}} = 5.32\%$), 1858 observed ($I > 2\sigma(I)$), $\mu = 0.10 \text{ mm}^{-1}$, $T_{\text{min}} = 0.87$, $T_{\text{max}} = 0.96$, 515 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.15 for observed reflections, final residual values $R_1(F) = 0.106$, $wR(F^2) = 0.280$ for observed reflections, residual electron density -0.27 to 0.25 e\AA^{-3} .

Modification in I41/a: colorless crystal (polyhedron), dimensions $0.160 \times 0.150 \times 0.140 \text{ mm}^3$, crystal system tetragonal, space group I41/a, $Z = 12$, $a = 13.4215(15) \text{ \AA}$, $b = 13.4215(15) \text{ \AA}$, $c = 65.502(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 11799(3) \text{ \AA}^3$, $\rho = 1.251 \text{ g/cm}^3$, $T = 200(2) \text{ K}$, $\Theta_{\text{max}} = 18.031^\circ$, 37023 reflections measured, 2050 unique ($R_{\text{int}} = 0.1389$), 1358 observed ($I > 2\sigma(I)$), 417 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.05 for observed reflections, final residual values $R_1(F) = 0.075$, $wR(F^2) = 0.155$ for observed reflections, residual electron density -0.17 to 0.14 e\AA^{-3} .

6.2.3.3 Tetrakis(4-(pyridin-4-ylethynyl)phenyl)silane (53)



Tetra(4-ethynyl)phenyl)silane **42** (1.09 g, 2.52 mmol, 1.00 equiv.), 4-bromopyridine hydrochloride (8.85 g, 45.5 mmol, 20.0 equiv.) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (525 mg, 455 μ mol, 0.20 equiv.) were added to a Schlenk flask under nitrogen atmosphere. In a separate Schlenk flask, a mixture of triethylamine / tetrahydrofuran 1:1 (200 mL) was degassed by bubbling a steady stream of nitrogen through it for at least 30 min. Copper(I) iodide (86.6 mg, 455 μ mol, 0.20 equiv) was added to the mixture and the solution transferred to the flask containing the other reactants. The reaction mixture was stirred at room temperature for three days and was quenched by addition of DI water (200 mL) and dichloromethane (400 mL). The phases were separated and the aqueous phase extracted with dichloromethane (3 \times 200 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent evaporated. The resulting crude product (R_f (methanol / ethyl acetate) 1:9 = 0.19) is freed from catalyst residue by redissolving it in dichloromethane and filtration over a short silica plug. The solution is concentrated and the product precipitated by addition of an excess of hexane and centrifuged and collected. The residual precipitate is redissolved in dichloromethane and precipitated two additional times, yielding **53** as a fine, off-white powder (1.04 g, 1.40 mmol, 62%).

M.p.: 310 °C (decomposition).

^1H NMR (500.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ [ppm] = 8.66-8.61 (m, 8H), 7.63-7.55 (m, 16H), 7.43-7.39 (m, 8H).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (125.77 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ [ppm] = 148.24, 136.24, 134.47, 131.48, 127.29, 126.06, 132.69, 95.06, 87.77.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3022, 2918, 2850, 2219, 1738, 1594, 1098, 817, 599.

HR-MS (FAB $^+$): $[\text{M}]^+$: m/z calcd. for $\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Si}$: 740.2396, found: 741.2486, correct isotope distribution.

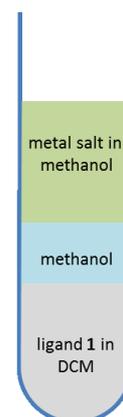
Crystal Data: the compound crystallizes in at least two modifications.

I41/a Modification: colorless crystal (polyhedron), dimensions 0.170 \times 0.110 \times 0.080 mm³, crystal system tetragonal, space group I41/a, Z = 4, a = 26.518(7) Å, b = 26.518(7) Å, c = 6.3122(18) Å, α = 90°, β = 90°, γ = 90°, V = 4439(3) Å³, ρ = 1.181 g/cm³, T = 200(2) K, Θ_{max} = 25.210°, 17280 reflections measured, 2009 unique (R_{int} = 0.0730), 1554 observed ($I > 2\sigma(I)$), μ = 0.09 mm⁻¹, T_{min} = 0.84, T_{max} = 0.96, 138 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.22 for observed reflections, final residual values $R_1(F)$ = 0.074, $wR(F^2)$ = 0.186 for observed reflections, residual electron density -0.32 to 0.39 e/Å³.

P21 modification: yellow crystal (needle), dimensions $0.540 \times 0.070 \times 0.060 \text{ mm}^3$, crystal system monoclinic, space group P21, $Z = 4$, $a = 9.0422(6) \text{ \AA}$, $b = 29.432(2) \text{ \AA}$, $c = 15.6532(11) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 104.3062(19)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 4036.6(5) \text{ \AA}^3$, $\rho = 1.219 \text{ g/cm}^3$, $T = 200(2) \text{ K}$, $\Theta_{\text{max}} = 24.871^\circ$, 35013 reflections measured, 13731 unique ($R_{\text{int}} = 0.0430$), 9542 observed ($I > 2\sigma(I)$), $\mu = 0.10 \text{ mm}^{-1}$, $T_{\text{min}} = 0.84$, $T_{\text{max}} = 0.96$, 1027 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, Flack absolute structure parameter 0.09(7), goodness of fit 1.01 for observed reflections, final residual values $R_1(F) = 0.057$, $wR(F^2) = 0.119$ for observed reflections, residual electron density -0.19 to 0.20 e/\AA^3 .

6.2.3.4 Framework Crystallization

For the crystallization of MOFs, ligand **53** (18.5 mg, 25 μmol , 1.00 equiv.) was dissolved in dichloromethane (3.50 mL) and the solution transferred to a standard test tube (1.4 cm inner diameter). Methanol (1 mL) was carefully layered on top of the dichloromethane solution. Metal salt (50.0 μmol , 2.00 equiv.) was dissolved in methanol (3.50 mL) and layered on top of the neat methanol. The tube is closed with a septum, positioned in a rack and allowed to crystallize in the dark and vibration-free over the course of a week.



Short description of crystal data (full information see section 8.5):

53 \times **AgNO₃**: colorless crystal (plate), dimensions $0.300 \times 0.170 \times 0.030 \text{ mm}^3$, crystal system tetragonal, space group I41/a, $Z = 16$, $a = 17.0103(19) \text{ \AA}$, $b = 17.0103(19) \text{ \AA}$, $c = 77.059(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 22297(6) \text{ \AA}^3$, $\rho = 1.288 \text{ g/cm}^3$, $T = 150(2) \text{ K}$, $\Theta_{\text{max}} = 20.839^\circ$, 96489 reflections measured, 5837 unique ($R_{\text{int}} = 0.1060$), 5243 observed ($I > 2\sigma(I)$), $\mu = 0.77 \text{ mm}^{-1}$, $T_{\text{min}} = 0.78$, $T_{\text{max}} = 0.97$, 151 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 4.64 for observed reflections, final residual values $R_1(F) = 0.249$, $wR(F^2) = 0.575$ for observed reflections, residual electron density -2.37 to 1.73 e/\AA^3 .

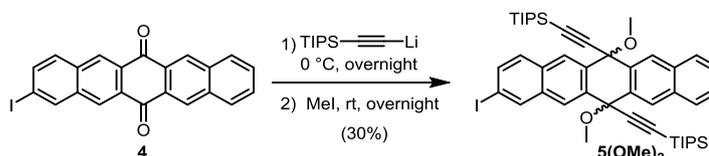
53 \times **Cu(NO₃)₂**: blue crystal (polyhedron), dimensions $0.470 \times 0.380 \times 0.340 \text{ mm}^3$, crystal system monoclinic, space group C2/c, $Z = 8$, $a = 27.104(8) \text{ \AA}$, $b = 31.278(9) \text{ \AA}$, $c = 34.900(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 92.100(6)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 29567(15) \text{ \AA}^3$, $\rho = 1.310 \text{ g/cm}^3$, $T = 200(2) \text{ K}$, $\Theta_{\text{max}} = 18.059^\circ$, 58084 reflections measured, 10150 unique ($R_{\text{int}} = 0.2081$), 4587 observed ($I > 2\sigma(I)$), $\mu = 0.25 \text{ mm}^{-1}$, $T_{\text{min}} = 0.60$, $T_{\text{max}} = 0.93$, 203 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.29 for observed reflections, final residual values $R_1(F) = 0.133$, $wR(F^2) = 0.379$ for observed reflections, residual electron density -0.49 to 0.88 e/\AA^3 .

53 × Zn(OAc)₂: colorless crystal (polyhedron), dimensions 0.110 × 0.060 × 0.060 mm³, crystal system monoclinic, space group C2/c, Z = 4, a = 33.224(3) Å, b = 21.0248(17) Å, c = 8.4989(7) Å, α = 90°, β = 102.143(2)°, γ = 90°, V = 5803.9(8) Å³, ρ = 1.268 g/cm³, T = 200(2) K, Θ_{max} = 22.983°, 15321 reflections measured, 4027 unique (R_{int} = 0.1034), 2292 observed (I > 2σ(I)), μ = 0.90 mm⁻¹, T_{min} = 0.86, T_{max} = 0.96, 394 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.04 for observed reflections, final residual values R₁(F) = 0.066, wR(F²) = 0.150 for observed reflections, residual electron density -0.35 to 0.61 eÅ⁻³.

53 × Cu(OAc)₂: blue crystal (plate), dimensions 0.160 × 0.120 × 0.060 mm³, crystal system triclinic, space group P-1, Z = 2, a = 18.695(3) Å, b = 20.122(3) Å, c = 21.068(4) Å, α = 111.924(4)°, β = 92.824(5)°, γ = 94.973(5)°, V = 7296(2) Å³, ρ = 1.005 g/cm³, T = 150(2) K, Θ_{max} = 17.527°, 29637 reflections measured, 9284 unique (R_{int} = 0.1461), 4232 observed (I > 2σ(I)), μ = 0.64 mm⁻¹, T_{min} = 0.76, T_{max} = 0.97, 629 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.02 for observed reflections, final residual values R₁(F) = 0.105, wR(F²) = 0.269 for observed reflections, residual electron density -0.50 to 0.95 eÅ⁻³.

6.2.4 Pentacene-based Onsager crosses

6.2.4.1 2-Iodo-6,13-dimethoxy-6,13-bis(triisopropylsilyl)ethynyl-6,13-dihydropentacene (mixture of all stereoisomers) (5(OMe)₂)



Triisopropylsilylacetylene (5.35 mL, 4.35 g, 23.9 mmol, 5.00 equiv.) was dissolved in dry tetrahydrofuran (80 mL) under nitrogen atmosphere. The solution was cooled to 0 °C and *n*-butyllithium (11.9 mL, 1.60 M in hexane, 19.1 mmol, 4.00 equiv.) was added *via* syringe and the solution stirred for 10 min at this temperature. The acetylide solution was transferred to a flask containing neat 2-iodopentacene-6,13-dione **4** (2.07 g, 4.77 mmol, 1.00 equiv.) at 0 °C under constant stirring. The solution was allowed to warm to room temperature overnight and methyl iodide (2.96 mL, 6.76 g, 47.7 mmol, 10.0 equiv.) was added. The resulting solution was stirred at room temperature overnight, the reaction quenched by addition of DI water (300 mL) and dichloromethane (300 mL). The phases were separated, the aqueous phase extracted with dichloromethane (3 × 200 mL) and the combined organic layers dried over anhydrous magnesium sulfate. The solvent was removed and the crude product chromatographed over

silica (petrol ether / dichloromethane 2:3, R_f (petrol ether / dichloromethane 1:1) = 0.78) to afford the product as a colorless solid. Yield 1.17 g (1.41 mmol), 30%.

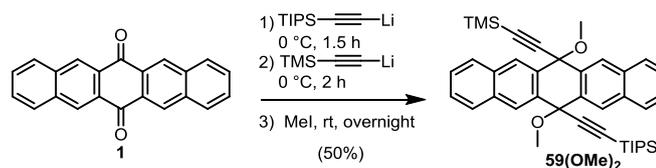
While for **59(OMe)₂** only *trans*-addition of the acetylides was observed and the resulting products are achiral due to their molecular symmetry, in the reaction leading to **5(OMe)₂** a significant amount of *cis*-addition (ca. 20% according to ¹H-NMR spectroscopy) was observed and the additional iodine atom allows for each sp³-carbon formed to be in *R* or *S* configuration. Both *trans*-enantiomers (*R,S*) and (*S,R*) each make up ca. 40%, while the *cis*-enantiomers (*R,R*) and (*S,S*) each contribute to ca. 10% of the mixture that is summarized as **5(OMe)₂**. As *cis*- and *trans*-adducts could not be separated by chromatography, the mixture was employed "as is" for the subsequent Sonogashira coupling with tetraalkyne **42** to dearomatized tetramer **57(OMe)₈**. Characterizations were carried out on the mixture of all stereoisomers. ¹H-NMR spectroscopy points to a ratio of *trans/cis*-addition of the TIPS-ethynyl-group of roughly 4:1. The signal sets of *trans*- (main product) and *cis*-adduct can be separated in ¹H-spectra.

¹H NMR (600.24 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ [ppm] = 8.60-8.57 (m, 3H from *trans*-adduct), 8.53 (s, *cis*-adduct), 8.49 (s, 1H), 8.43 (s, 1H), 8.21-8.19 (m, *cis*-adduct), 8.00-7.93 (m, 2H from *trans*-adduct), 7.91-7.89 (m, *cis*-adduct), 7.83-7.80 (m, 1H), 7.76-7.73 (m, 1H), 7.66-7.63 (*cis*-adduct), 7.56-7.52 (m, 2H from *trans*-adduct), 3.00-2.98 (m, the signal is an overlay of two singlets from the *trans*-methoxy groups and two *cis*-methoxy-groups), 1.15-1.13 (m, 21H from *trans*-adduct), 1.12-1.10 (m, 21H from *trans*-adduct).

¹³C {¹H} NMR (125.93 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ [ppm] = 137.90 (CH), 136.67 (C_q), 136.69 (C_q), 136.55 (CH), 136.99 (C_q), 135.92 (C_q), 136.88 (C_q), 136.43 (C_q), 134.99 (C_q), 134.93 (C_q), 134.68 (C_q), 134.42 (C_q), 134.27 (C_q), 132.88 (C_q), 132.67 (C_q), 131.11 (C_q), 131.05 (C_q), 130.97 (C_q), 130.65 (CH), 129.06 (CH), 129.05 (CH), 128.69 (CH), 128.67 (CH), 128.65 (CH), 128.58 (CH), 128.55 (CH), 127.80 (CH), 127.78 (CH), 127.64 (CH), 127.41 (CH), 121.66 (C_q), 109.40 (C_q), 109.36 (C_q), 108.94 (C_q), 93.45 (C_q), 90.10 (C_q), 90.08 (C_q), 89.51 (C_q), 89.43 (C_q), 75.85 (C_q), 75.82 (C_q), 75.47 (C_q), 75.45 (C_q), 52.30 (CH/CH₃), 19.28 (CH/CH₃), 19.25 (CH/CH₃), 12.40 (CH/CH₃), 12.37 (CH/CH₃). The ¹³C signals are a combination of *cis*- and *trans*-diastereomer pairs.

HR-MS (ESI⁺): [M+Na]⁺: m/z calcd. for C₄₆H₅₉IO₂Si₂Na: 849.29960, found: 849.30126, correct isotope distribution.

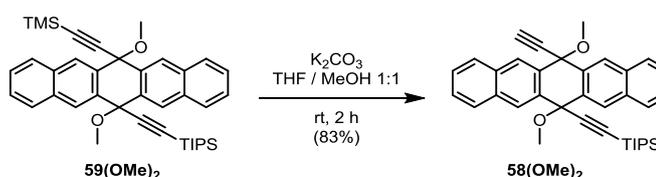
6.2.4.2 6,13-Dimethoxy-13-(triisopropylsilyl)ethynyl-6-trimethylsilylethynyl-6,13-dihydropentacene (59(OMe)₂)



Pentacene quinone **1** (4.30 g, 14.0 mmol, 1.00 equiv.) was suspended in dry tetrahydrofuran (75 mL) under nitrogen atmosphere and cooled to 0 °C. In a second flask, triisopropylsilylacetylene (3.75 mL, 3.05 g, 16.7 mmol, 1.20 equiv.) was dissolved in dry tetrahydrofuran (35 mL), cooled to -78 °C and *n*-butyllithium (6.14 mL, 2.5M in hexane, 15.3 mmol, 1.10 equiv.) was slowly added (syringe). In a third flask, trimethylsilylacetylene (2.38 mL, 1.64 g, 16.73 mmol, 1.20 equiv. in 25 mL dry tetrahydrofuran) was lithiated (6.14 mL, 15.34 mmol, 1.10 equiv.) accordingly. The acetylide solutions were stirred for 15 min and warmed to 0 °C during this time. The triisopropylsilylacetylide solution was slowly transferred (cannula) into the suspension of pentacene quinone in tetrahydrofuran and the resulting mixture stirred at room temperature for 1.5 h. Stirring was stopped at this point to allow undissolved material to settle to the ground. The overstanding solution was transferred (cannula) into the solution of trimethylsilylacetylide (0 °C), the solid residue was extracted once with additional dry tetrahydrofuran (5 mL). The resulting solution was stirred at room temperature for 2 h. At this point, methyl iodide (8.72 mL, 19.8 g, 139 mmol, 10.0 equiv.) was added and the reaction stirred overnight at room temperature. Purification according to literature.^[100] Colorless solid. Yield: 4.26 g (6.90 mmol), 50%.

¹H NMR (500.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ [ppm] = 8.71 (s, 2H), 8.43 (s, 2H), 8.02-7.90 (m, 4H), 7.60-7.53 (m, 4H), 3.04 (s, 3H), 3.03 (s, 3H), 1.27-1.22 (m, 21H), 0.08 (s, 9H). Spectral data in agreement to published literature.^[100]

6.2.4.3 6,13-Dimethoxy-13-(triisopropylsilyl)ethynyl-6-ethynyl-6,13-dihydropentacene (58(OMe)₂)

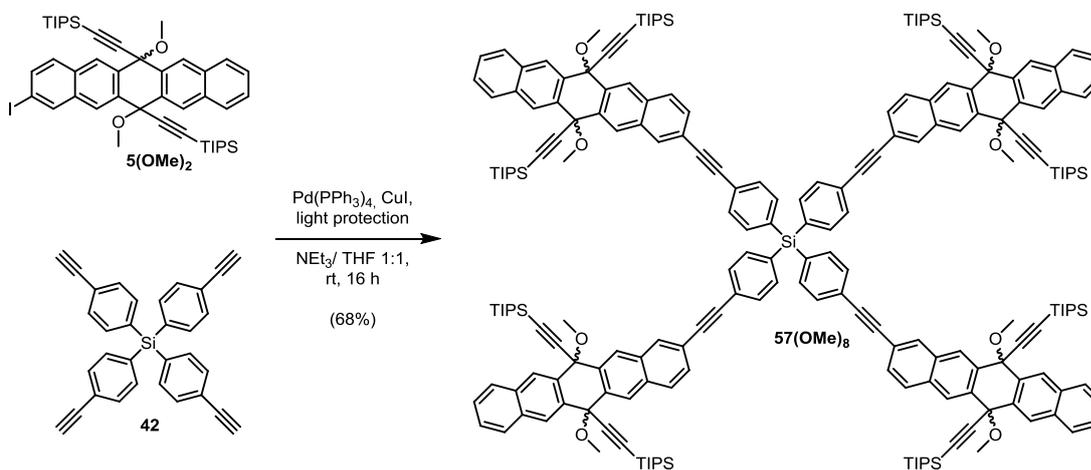


59(OMe)₂ (2.70, 4.38 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in tetrahydrofuran / methanol 1:1 (100 mL). potassium carbonate (1.21 g, 8.75 mmol, 2.00 equiv.) was added and the suspension stirred

at room temperature for 2 h. dichloromethane (500 mL) and DI water (400 mL) were added, the phases separated and the aqueous phase extracted with dichloromethane (3 × 100 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and the solvent evaporated. The residual material was subjected to automated column chromatography (gradient of petrol ether in dichloromethane, R_f (silica, petrol ether / dichloromethane 1:1) = 0.22). Colorless solid. Yield: 1.98 g (3.63 mmol), 83%.

$^1\text{H NMR}$ (300.51 MHz, CDCl_3 , 26 °C): δ (ppm) = 8.72 (s, 2H), 8.45 (s, 2H), 8.03-7.90 (m, 4H), 7.63-7.52 (m, 4H), 3.06 (s, 3H), 3.04 (s, 3H), 2.72 (s, 1H), 1.29-1.23 (m, 21H). Spectral data in agreement with published literature.^[100]

6.2.4.4 Tetrakis(4-((6,13-dimethoxy-6,13-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)-6,13-dihydropentacen-2-yl)ethynyl)phenyl)silane (mixture of all stereoisomers) (**57(OMe)₈**)



Compound **5(OMe)₂** (mixture of all stereoisomers, 200 mg, 242 μmol , 4.20 equiv.) and tetrakis(4-ethynylphenyl)silane **42** (24.9 mg, 57.6 μmol , 1.00 equiv.) were added to a Schlenk flask under nitrogen atmosphere. To a degassed solution of triethylamine / tetrahydrofuran 1:1 (3.5 mL) were added tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (2.00 mg, 1.73 μmol , 0.03 equiv.) and copper(I) iodide (658 μg , 3.45 μmol , 0.06 equiv.), the solution stirred for 10 min at room temperature and the catalyst solution transferred to the educt flask (syringe). The mixture was stirred for 16 h at room temperature and quenched by addition of dichloromethane and DI water (10 mL each). The phases were separated, the aqueous phase extracted with dichloromethane (3 × 10 mL), the combined organic layers dried over anhydrous magnesium sulfate, the solvent removed and the material redissolved in little dichloromethane / petrol ether 1:1. The solution was filtered over a short silica column (R_f (dichloromethane / petrol ether 1:1) = 0.55) and the resulting crude product purified by preparative GPC (chloroform) to yield the

pure stereoisomeric mixture that comprises **57(OMe)₈** as a film forming solid. Yield: 126 mg (39.1 μmol), 68%.

Due to **57(OMe)₈** being a mixture, for analysis only NMR spectroscopy, HR-MS and analytical GPC were performed.

¹H NMR (600.24 MHz, d₈-THF, 22 °C): δ [ppm] = 8.63-8.57 (m, 16H), 8.23 (s, 4H), 8.02-7.94 (m, 12H), 7.72-7.67 (m, 20H), 7.56-7.52 (m, 8H), 3.01 (s, 12H), 3.00 (s, 12H), 1.16-1.14 (m, 84H), 1.14-1.11 (m, 84H).

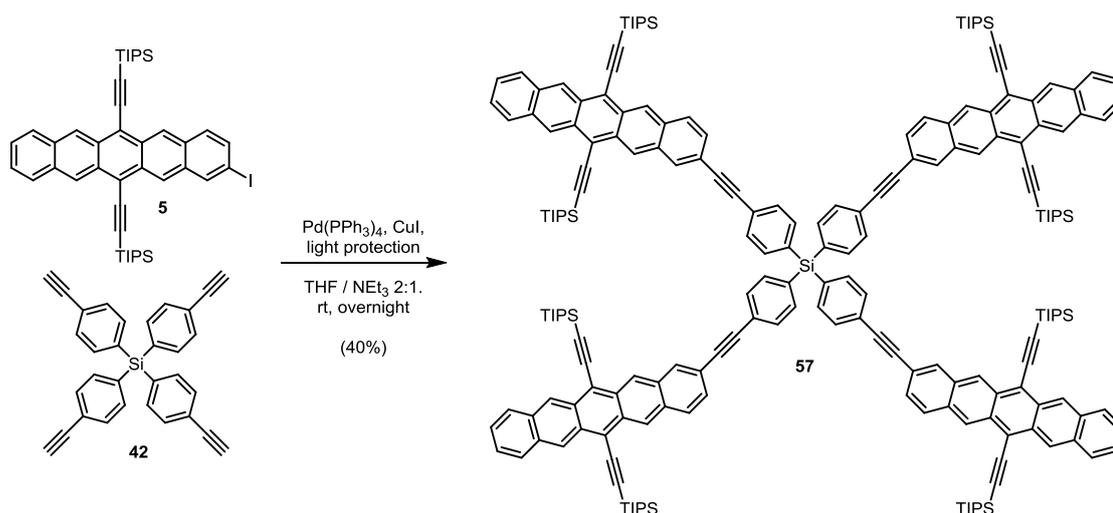
¹³C {¹H} NMR (150.93 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ [ppm] = 137.45, 136.33, 135.08, 134.98, 134.78, 134.41, 134.31, 133.98, 133.71, 132.68, 132.15, 130.13, 129.39, 129.07, 128.68, 128.66, 128.61, 128.58, 128.55, 128.43, 128.40, 127.78, 126.15, 122.48, 109.40, 109.10, 91.96, 91.02, 89.98, 89.50, 75.81, 75.55, 52.30, 52.27, 19.28, 19.26, 12.42, 12.39.

HR-MS (MALDI⁺): The aromatization within the spectrometer is so fast that only fully aromatized **57** could be observed (see below).

Analytical GPC: $M_W = 4327$ g/mol, $D = 1.034$, $V_{\text{Elu}} = 25.70$ mL.

6.2.4.5 Tetrakis(4-((6,13-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)pentacen-2-yl)ethynyl)phenyl)silane (**57**)

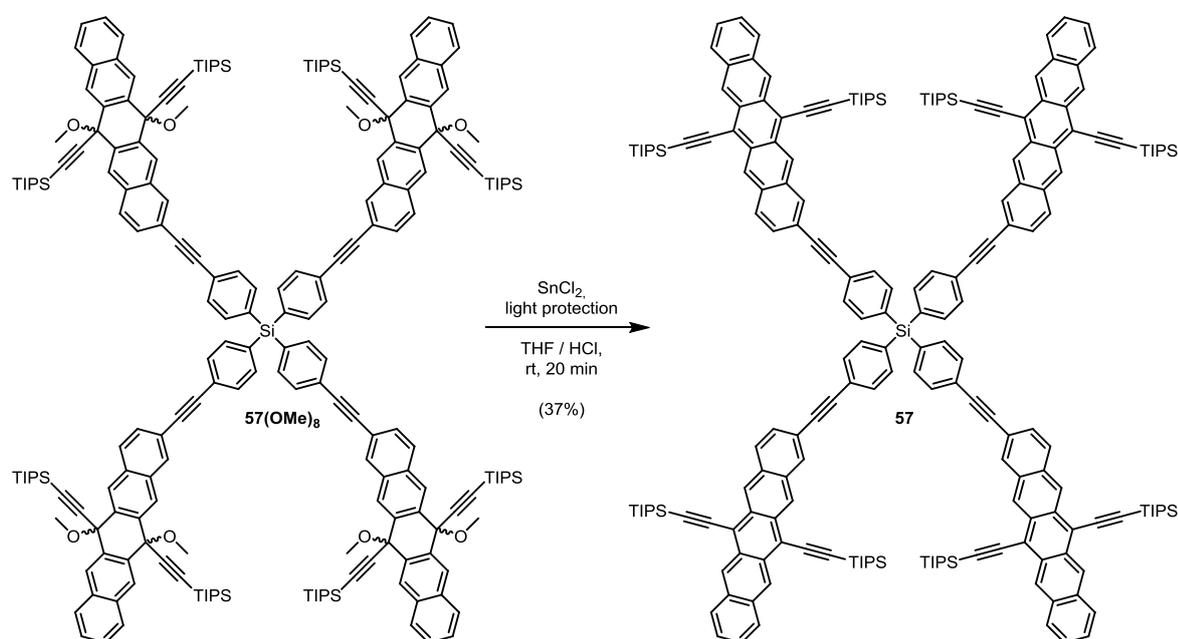
Method A; by cross coupling of 5:



To a degassed solution of compound **5** (283 mg, 370 μmol , 4.00 equiv.) in tetrahydrofuran / triethylamine 2:1, tetrakis(4-ethynylphenyl)silane **42**, tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0) (10.7 mg, 9.25 μmol , 0.10 equiv.) and copper(I) iodide (1.76 mg, 9.25 μmol , 0.10 equiv.) were added and the resulting mixture stirred at room temperature and under light protection

overnight. The reaction was quenched by addition of dichloromethane and DI water (10 mL each), phases were separated and the aqueous phase extracted with dichloromethane (3 × 50 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate, the solvent evaporated and the residual material redissolved in petrol ether / dichloromethane 1:2 and passed through a short silica column to remove catalyst residue. The dark blue / cyan solution was evaporated and the remaining material dissolved in toluene and purified by preparative GPC (toluene) to yield the product as a blue solution. The toluene was removed by vacuum distillation under nitrogen atmosphere at room temperature to yield **57** as a dark blue, almost black amorphous solid. Yield: 111 mg (37.4 μmol), 40%.

Method B; by reductive aromatization of 57:



57 (70.0 mg, 21.7 μmol) were dissolved in a degassed (nitrogen) mixture of tetrahydrofuran (4.50 mL) and concentrated hydrochloric acid (0.50 mL) containing tin(II) chloride (41.1 mg, 217 μmol, 10.0 equiv.). The solution quickly changed to a dark blue / cyan color and was stirred for 20 min at room temperature. The reaction was quenched by addition of chloroform (10 mL) and 10 mL half concentrated sodium bicarbonate-solution. Phases were separated and the aqueous phase extracted with chloroform (3 × 5 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate, the solvent removed under high vacuum (cooling trap) and the crude product purified by preparative GPC (toluene). The solvent was removed under high vacuum (cooling trap) to yield **57** as a dark blue, almost black solid film. Yield: 24.0 mg (8.05 μmol), 37%.

^1H NMR (600.24 MHz, CDCl_3 , 22 °C): δ [ppm] = 9.35-9.26 (m, 16H), 8.25-8.18 (m, 1H), 8.03-7.93 (m, 3H), 7.76-7.66 (m, 3H), 7.66-7.62 (m, 1H), 7.53-7.47 (m, 1H), 7.46-7.41 (m, 2H), 1.42-1.35 (m, 42H).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (150.93 MHz, CDCl_3 , 22 °C): δ [ppm] = 136.33 (CH), 136.28 (CH), 133.81 (C_q), 133.53 (C_q), 132.61 (CH), 132.40 (C_q), 132.39 (C_q), 131.95 (C_q), 131.54 (C_q), 131.23 (CH), 131.08 (C_q), 130.94 (C_q), 130.88 (C_q), 130.76 (C_q), 130.72 (C_q), 128.91 (CH), 128.67 (CH), 128.02 (CH), 126.62 (CH), 126.44 (CH), 126.40 (CH), 126.37 (CH), 126.16 (CH), 124.99 (C_q), 124.92 (C_q), 120.41 (C_q), 120.38 (C_q), 118.64 (C_q), 118.54 (C_q), 107.63 (C_q), 107.37 (C_q), 104.45 (C_q), 91.72 (C_q), 91.05 (C_q), 19.03 (CH), 19.00 (CH), 11.66 (CH_3).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2942, 2889, 2864, 1465, 1369, 1095, 874, 740.

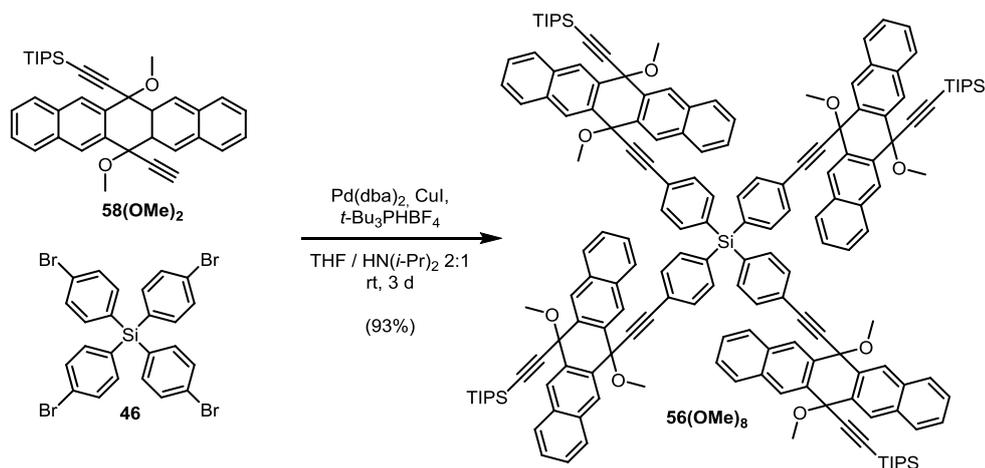
UV-Vis: λ_{max} = 652 nm.

HR-MS (MALDI $^+$): $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z calcd. for $\text{C}_{208}\text{H}_{229}\text{Si}_9$: 2980.59098 found: 2980.60523, correct isotope distribution.

Analytical GPC: M_{W} = 4175 g/mol, D = 1.0259, V_{Elu} = 25.80 mL.

Cyclic Voltammetry: V_{red1} = -1.14 V.

6.2.4.6 Tetrakis(4-((6,13-dimethoxy-13-((triisopropylsilyl)ethynyl)-6,13-dihydropentacen-6-yl)ethynyl)phenyl)silane ($56(\text{OMe})_8$)



Compound $58(\text{OMe})_2$ (740 mg, 1.36 mmol, 1.00 equiv.) and tetrakis(4-bromophenyl)silane **46** (195 mg, 299 μmol , 0.22 equiv.) were dissolved tetrahydrofuran / diisopropylamine 2:1 in (30 mL) and the mixture degassed. Tris(*tert*-butyl)phosphonium tetrafluoroborate (78.8 mg, 272 μmol , 0.20 equiv.), bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (156 mg, 272 μmol , 0.20 equiv.) and copper(I) iodide (51.7 mg, 272 μmol , 0.20 equiv.) were added in this sequence and the light

brown reaction mixture stirred at room temperature for three days. The reaction was quenched by addition of DI water and dichloromethane (100 mL each). Phases were separated; the aqueous layer was extracted (3 × 100 mL dichloromethane) and the combined organic layers dried over anhydrous magnesium sulfate. The solvent was evaporated and the residual material subjected to automated column chromatography (silica, gradient of dichloromethane in petrol ether). R_f (silica, petrol ether / dichloromethane 1:1) = 0.28. Colorless, film-forming compound. Yield: 694 mg (277 μ mol), 93%.

$^1\text{H NMR}$ (600.24 MHz, CDCl_3 , 22 °C): δ [ppm] = 8.71 (s, 8H), 8.44 (s, 8H), 7.98-7.90 (m, 16H), 7.57-7.53 (m, 16H), 7.24-7.12 (m, 16H), 3.08 (s, 12H), 3.03 (s, 12H), 1.27-1.23 (m, 84H).

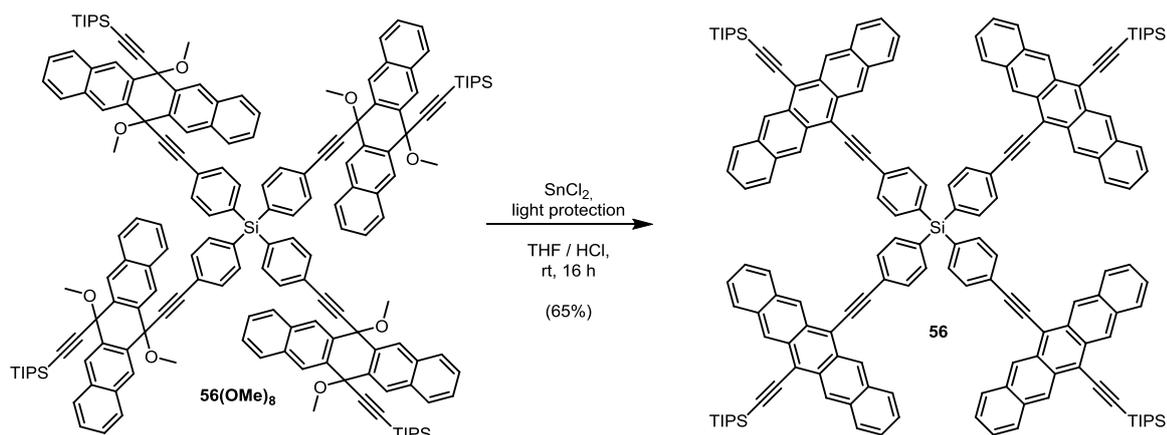
^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (150.93 MHz, CDCl_3 , 22 °C): δ [ppm] = 136.64 (CH), 133.98 (C_q), 133.48 (C_q), 133.27 (C_q), 133.11 (C_q), 132.74 (C_q), 130.79 (CH), 128.22 (CH), 128.20 (CH), 128.13 (CH), 126.88 (CH), 126.79 (CH), 126.63 (CH), 124.15 (C_q), 105.32 (C_q), 92.82 (C_q), 91.70 (C_q), 85.87 (C_q), 76.02 (C_q), 73.55 (C_q), 52.11 (CH_3), 51.91 (CH_3), 18.78 (CH), 11.38 (CH_3).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3057, 2939, 2889, 2862, 2814, 1618, 1335, 1057, 873, 743.

HR-MS (MALDI $^+$): $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z calcd. for $\text{C}_{172}\text{H}_{173}\text{O}_8\text{Si}_5$: 2507.20104, found: 2507.20513, correct isotope distribution.

Analytical GPC: M_w = 2683 g/mol, D = 1.028, V_{Elu} = 26.71 mL.

6.2.4.7 Tetrakis(4-((13-((triisopropylsilyl)ethynyl)pentacen-6-yl)ethynyl)phenyl)silane (56)



Dearomatized pentacene tetramer **56(OMe)₈** (729 mg, 291 μ mol, 1.00 equiv.) was added to a degassed solution (10 mL) of tin(II) chloride (661 mg, 3.49 mmol, 12.0 equiv.) in tetrahydrofuran containing some drops of concentrated hydrochloric acid. The solution immediately changed its color to a dark blue. It was stirred overnight at room temperature under nitrogen atmosphere and light protection. The solution was transferred into a separation funnel containing DI water

(10 mL) and extracted with dichloromethane until no blue residue remained in the funnel (5 × 5 mL dichloromethane). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate, the solvent quickly removed under reduced pressure and the remaining amorphous, blueish-black material redissolved in little dichloromethane / petrol ether 2:1 and passed through a short silica column to remove inorganic residues to yield 544 mg crude product. This material was redissolved in chloroform and purified by preparative GPC (ca. 50 cm column) to yield the product as a blueish / black, amorphous solid. Yield: 429 mg (190 μmol), 65%.

¹H NMR (500.13 MHz, d₈-THF, 22 °C): δ [ppm] = 9.35-9.24 (m, 8H), 8.25-7.90 (m, 34H), 7.50-7.41 (18H), 1.50-1.35 (m, 84H).

¹³C {¹H} NMR (150.76 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ [ppm] = 137.83, 135.54, 133.32, 133.24, 132.60, 131.09, 130.77, 129.60, 129.45, 127.13, 127.11, 127.03, 126.96, 126.48, 118.78, 118.73, 107.44, 105.96, 105.85, 90.64, 19.68, 12.85.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3052, 2939, 2889, 2862, 1591, 1460, 1060, 874, 740.

UV-Vis: λ_{max} = 656 nm.

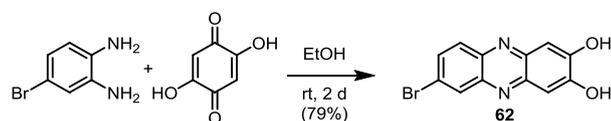
HR-MS (MALDI⁺): [M+H]⁺: m/z calcd. for C₁₆₄H₁₄₉Si₅: 2259.0592, found: 2259.0684, correct isotope distribution.

Analytical GPC: M_w = 2850 g/mol, D = 1.034, V_{Elu} = 26.52 mL.

Cyclic voltammetry: V_{red1} = -1.29 V.

6.2.5 Synthesis of 2-bromo-TIPSTAP and simple TIPSTAP-derivatives

6.2.5.1 7-Bromophenazine-2,3-diol (**62**)



In a round bottom flask, 4-bromophenylenediamine (5.00 g, 26.7 mmol) and 2,5-dihydroxy-*p*-benzoquinone (4.12 g, 29.4 mmol, 1.10 equiv.) were dissolved in ethanol (150 mL). The flask was sealed (clamp) and the dark red mixture was stirred at room temperature for two days. The suspension was cooled to -20 °C and the precipitate collected by filtration and washed with little cold (4 °C) ethanol to afford a dark red material that was dried *in vacuo* and used in the subsequent condensation reaction without further purification. Yield: 6.11 g (21.0 mmol), 79%.

M.p.: 273 °C (decomposition).

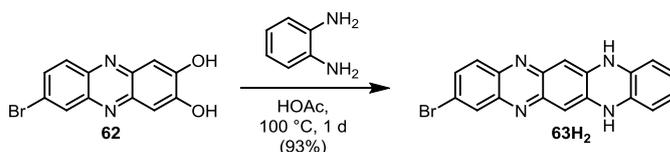
¹H NMR (300.51 MHz, d₆-DMSO, 25 °C): δ [ppm] = 8.27 (brs, 1H), 8.05-7.96 (m, 1H), 7.88-7.80 (m, 1H), 7.26 (brs, 2H).

¹³C {¹H} NMR: insufficient solubility.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2965, 2753 (broad), 1621, 1507, 1469, 1365, 1185.

HR-MS (EI): [M]⁺: m/z calcd. for C₁₂H₇⁷⁹BrN₂O₂: 289.9691, found: 289.9709; C₁₂H₇⁸¹BrN₂O₂: 291.9670, found: 291.9637, correct isotope distribution.

6.2.5.2 2-Bromo-*N,N'*-dihydro-5,7,12,14-tetraazapentacene (63H₂)



Powdered 7-bromophenazine-2,3-diol **62** (1.00 g, 3.44 mmol, 1.00 equiv.) and *o*-phenylene diamine (3.71 g, 34.4 mmol, 10.0 equiv.) were added to a round bottom flask and acetic acid (glacial, 5 mL) were added. The flask was sealed (clamp) and the dark red, viscous slurry heated to 100 °C overnight under rigorous stirring, then allowed to cool to room temperature and taken up in dichloromethane. The solid material was centrifuged and the dark brown solution removed. The material was resuspended in acetone (20 mL) and the washing procedure repeated 3 times. The solid, deep purple material was dried in air and kept under high vacuum overnight to remove residual solvent to yield 2-bromo-*N,N'*-dihydro-5,7,12,14-tetraazapentacene **63H₂**. Yield: 1.16 g (3.19 mmol), 93%.

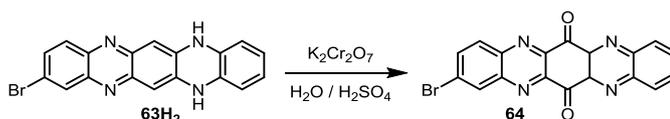
M.p.: >400 °C.

NMR-spectroscopy: insufficient solubility.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3245, 3203, 3168, 3135, 3097, 3018, 2923, 1618, 1582, 1444, 809, 738.

HR-MS (EI⁺): material oxidizes to 2-bromo-5,7,12,14-tetraazapentacene in the spectrometer. [M]⁺: m/z calcd. for C₁₈H₉⁷⁹BrN₄: 360.0011, found: 360.0020; m/z calcd. for C₁₈H₉⁸¹BrN₄: 361.9990, found: 361.9987, correct isotope distribution.

6.2.5.3 2-Bromo-5,7,12,14-tetraazapentacene-6,12-dione (64)



Fine powdered **63H₂** (3.50 g, 9.64 mmol, 1.00 equiv.) was suspended in a mixture of water (350 mL) and sulfuric acid (92 mL). Potassium dichromate (13.6 g, 46.3 mmol, 4.80 equiv.) was added in portions in a way that the mixture was kept at reflux for 30 min. Over the course of the reaction a brown solid precipitated. After diluting the reaction mixture with DI water (1 L) and cooling to room temperature the precipitate was collected by filtration. The solid residue was washed with DI water (500 mL) and little acetone to yield a yellow solid. Yield: 2.08 g (5.32 mmol), 55%.

M.p.: 170 °C (decomposition).

¹H-NMR (300.13 MHz, d-TFA, 22 °C): δ [ppm] = 8.76 (s, 1H), 8.67-8.50 (m, 2H), 8.45-8.28 (m, 4H).

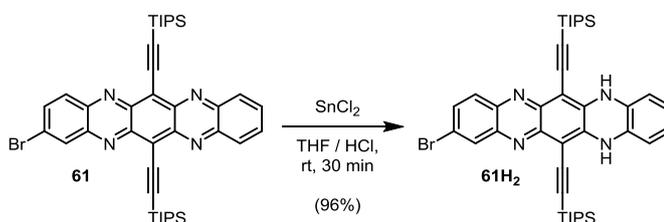
¹³C-NMR (75.47 MHz, d-TFA, 22 °C): δ [ppm] = 181.60 (C_q), 146.48 (C_q), 146.30 (C_q), 146.69 (C_q), 145.28 (C_q), 145.01 (C_q), 144.87 (C_q), 142.79 (CH), 139.29 (CH), 135.42 (C_q), 134.09 (CH), 132.65 (CH), 131.75 (CH).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3060, 3038, 1697, 1043.

HR-MS (EI⁺): [M]⁺: m/z calcd. for C₁₈H₇⁷⁹BrN₄O₂: 389.9752, found: 389.9785; C₁₈H₇⁸¹BrN₄O₂: 391.9732, found: 391.9760, correct isotope distribution.

6.2.5.4 2-Bromo-6,13-(bis(triisopropylsilyl)ethynyl)-5,7-12,14-tetraazapentacene (61) and its dihydro compound (61H₂)

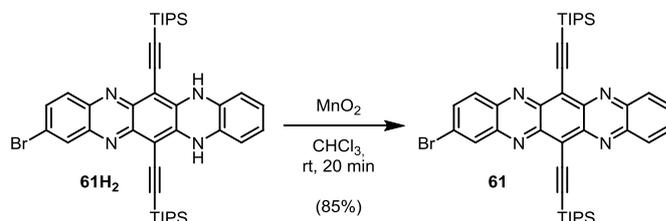
Synthesis of 61H₂ by reduction of 61:



To a solution of **61** (50.0 mg, 69.3 μ mol, 1.00 equiv.) in tetrahydrofuran (20 mL), a solution of tin(II) chloride (130 mg, 693 μ mol, 10.0 equiv.) in concentrated HCl (10 mL) was added. The solution was stirred for 30 min at room temperature and quenched and neutralized by addition of saturated NaHCO₃-solution. The suspension was extracted with dichloromethane (3 \times 100

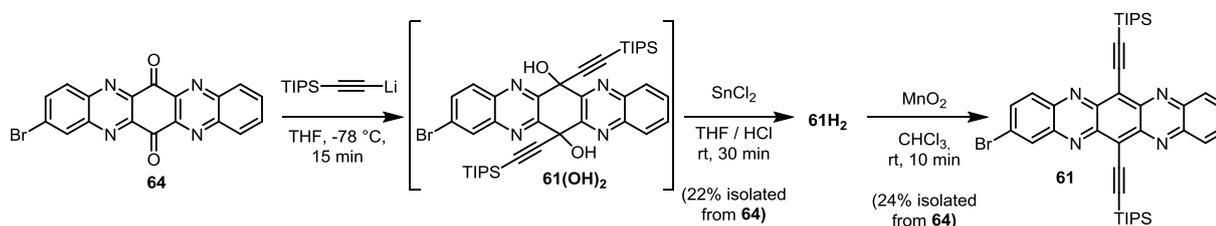
mL), the combined organic layers dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent removed. The solid was purified by column chromatography using petrol ether / dichloromethane as described below. Yield: 48.2 mg (66.6 μmol) 96%.

Synthesis of **61** by oxidation of **61H₂**:



To a solution of **61H₂** (28.3 mg, 39.1 μmol) in chloroform (5 mL), manganese dioxide (136 mg, 1.56 mmol, 40 equiv.) was added. The mixture was stirred for 20 min at room temperature while it changed its color from intense red to a dark green. The solid was filtered off, the solvent evaporated and the residual material purified by column chromatography as described below. Yield: 24.1 mg (33.4 μmol), 85%.

Synthesis of **61H₂** from TAP-quinone **64**:



Quinone **64** (2.00 g, 5.11 mmol, 1.00 equiv.) was suspended in dry tetrahydrofuran (20 mL) in a 100 mL Schlenk flask under nitrogen atmosphere. In a separate Schlenk tube, triisopropylsilylacetylene (3.06 mL, 2.80 g, 15.3 mmol, 3.00 equiv.) was dissolved in dry tetrahydrofuran (10 mL) and cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. A solution of *n*-butyllithium (5.11 mL, 2.50 M in hexane, 12.8 mmol, 2.50 equiv.) was added to the triisopropylsilylacetylene solution and the solution stirred at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 3 min and then allowed to warm to room temperature. The suspension of the tetraazapentacene quinone was cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Under intense stirring, the acetylide solution was slowly added (syringe) to the suspension to generate a dark green, homogeneous solution within 15 min stirring at this temperature. The solution was poured on DI water (400 mL, room temperature) and the solid allowed to settle for 30 min. The reddish solid (diol compound **61(OH)₂**) was collected by filtration and allowed to dry on air overnight. The diol **61(OH)₂** can be identified by HR-MS.

HR-MS (ESI⁺): [M+H]⁺: m/z calcd. for C₄₀H₅₂⁷⁹BrN₄O₂Si₂: 755.28122, found: 755.28274; m/z calcd. for C₄₀H₅₂⁸¹BrN₄O₂Si₂: 757.27917, found: 757.28081, correct isotope distribution.

The filter containing **61(OH)₂** was eluted with tetrahydrofuran until all soluble material was washed out. To this solution (ca. 300 mL tetrahydrofuran), tin(II) chloride (9.68 g, 51.1 mmol, 10.0 equiv.) in concentrated hydrochloric acid (30 mL) were added. The dark red solution turned dark blue within seconds and was stirred at room temperature overnight. For workup, dichloromethane (300 mL) and DI water (200 mL) were added to the solution, stirred for 5 min, the mixture transferred into a separation funnel and the layers separated. The aqueous layer was extracted twice with dichloromethane (100 mL each) and the combined organic layers washed twice with sodium hydroxyde solution (2 × 200 mL 10%wt. solution). After each washing step, the aqueous layer was extracted with dichloromethane (100 mL). The combined organic layers were washed with DI water (2 × 300 mL), again the aqueous layers were each extracted with dichloromethane (100 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate and the intensely red and weakly fluorescent solution evaporated to yield the crude dihydro tetrazapentacene **61H₂** as a dark red solid.

Isolation of the dihydro-compound 61H₂: Crude **61H₂** can be purified by column chromatography on silica, petrol ether / dichloromethane 1:1, to yield the product as a red crystalline solid with intense metallic luster. *R_f*(silica, petrol ether / dichloromethane 1:1) = 0.72. Yield: 795 mg (1.10 mmol), 22%.

Direct oxidation of crude 61H₂ and isolation of 61: The crude dihydro compound **61H₂** (3.65 g, 5.04 mmol, 1.00 equiv.) was redissolved in dichloromethane (200 mL) and manganese dioxide (10.7 g, 123 mmol, 24.0 equiv.) was added and the suspension stirred for 10 min at room temperature while the color quickly changed from an intense red to a dark green. The solid material removed by filtration and the solution evaporated to yield the crude **61** as a dark green solid that was further purified by column chromatography (silica, petrol ether / dichloromethane 1:1), *R_f*(petrol ether / dichloromethane 1:1) = 0.51, to afford the product as a black, crystalline solid. Yield: 877 mg (1.21 mmol), 24%.

Analytical data for 61H₂:

M.p.: 296 °C.

NMR-spectroscopy: Due to the dihydro tautomerism the signals are doubled and form complex multiplets.

^1H NMR (600.24 MHz, d_8 -THF, 22 °C): δ [ppm] = 8.00-7.95 (m, H_{arom}), 7.86-7.82 (m, H_{arom}), 7.75-7.66 (m, H_{arom}), 7.64-7.57 (m, H_{arom}), 7.56-7.47 (m, H_{arom}), 7.46 (s, H_{arom}), 7.30 (s, H_{arom}), 6.91-8.85 (m, H_{arom}), 6.83-6.76 (m, H_{arom}), 6.65-6.60 (m, H_{arom}), 6.55-6.50 (m, H_{arom}), 1.30-1.26 (m, 42 H_{TIPS}).

^{13}C { ^1H } NMR (150.93 MHz, d_8 -THF, 22 °C): δ [ppm] = 145.65 (C_q), 145.43 (C_q), 144.86 (C_q), 143.55 (C_q), 143.19 (C_q), 143.14 (C_q), 141.75 (C_q), 141.51 (C_q), 141.21 (C_q), 140.35 (C_q), 140.06 (C_q), 132.18 (CH), 131.61 (CH), 131.24 (CH), 130.96 (C_q), 129.82 (CH), 129.28 (C_q), 129.21 (CH), 129.15 (CH), 128.82 (C_q), 126.44 (CH), 124.38 (CH), 122.32 (C_q), 117.88 (CH), 116.40 (CH), 115.55 (C_q), 115.36 (CH), 115.35 (CH), 104.98 (C_q), 104.68 (C_q), 104.57 (C_q), 104.53 (C_q), 100.97 (C_q), 100.88 (C_q), 100.85 (C_q), 100.73 (C_q), 98.74 (C_q), 98.34 (C_q), 97.55 (C_q), 97.44 (C_q), 19.43 (CH/ CH_3), 12.57 (CH/ CH_3).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3377, 2939, 2862, 2155, 1604, 1573, 1450, 746.

UV-Vis: λ_{max} = 539 nm.

HR-MS (ESI $^+$): [M+H] $^+$: m/z calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{53}^{79}\text{BrN}_4\text{Si}_2$: 723.29139, found: 723.29109; m/z calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{51}^{81}\text{BrN}_4\text{Si}_2$: 725.28934, found: 725.28893, correct isotope distribution.

Analytical data for 61:

M.p.: 291 °C (decomposition).

^1H NMR (600.24 MHz, d_8 -THF, 25 °C): δ [ppm] = 8.44-8.42 (m, 1H), 8.23-8.17 (m, 2H), 8.14-8.11 (m, 1H), 8.02-7.98 (m, 1H), 7.95-7.90 (m, 2H), 1.42-1.35 (m, 42H).

^{13}C { ^1H } NMR (150.93 MHz, d_8 -THF, 25 °C): δ [ppm] = 146.68 (C_q), 146.59 (C_q), 146.21 (C_q), 144.98 (C_q), 144.31 (C_q), 144.04 (C_q), 143.88 (C_q), 143.76 (C_q), 136.93 (CH), 133.70 (CH), 133.64 (CH), 133.07 (CH), 132.83 (CH), 131.40 (CH), 131.37 (CH), 128.22 (C_q), 124.36 (C_q), 124.18 (C_q), 112.70 (C_q), 112.68 (C_q), 104.53 (C_q), 104.43 (C_q), 19.54 (CH/ CH_3), 12.79 (CH/ CH_3), 12.78 (CH/ CH_3).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3067, 2934, 2890, 2862, 1603, 1521, 1454, 1421, 1383, 1020, 747.

UV-Vis: λ_{max} = 687 nm.

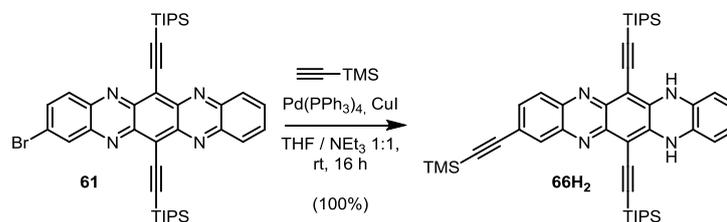
HR-MS (ESI $^+$): [M+H] $^+$: m/z calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{51}^{79}\text{BrN}_4\text{Si}_2$: 721.27574, found: 721.27596; [M+H] $^+$: m/z calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{51}^{81}\text{BrN}_4\text{Si}_2$: 723.27369, found: 723.27414, correct isotope distribution.

Elemental Analysis: C: 64.29% (calcd. 66.36%), H: 7.06% (calcd. 7.10%), N: 7.49% (calcd. 7.74%).

Cyclic Voltammetry: V_{red1} = -0.78 V, V_{red2} = -1.27 V.

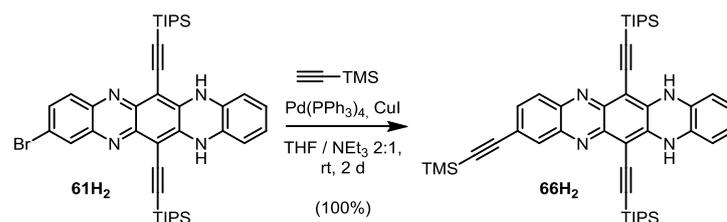
6.2.5.5 2-((Trimethylsilyl)ethynyl)-6,13-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)-*N,N'*-dihydro-5,7,12,14-tetraazapentacene (**66H₂**)

Method A; reductive Sonogashira coupling of **61**:



In a Schlenk tube, to a degassed mixture of triethylamine / tetrahydrofuran 1:1 (4 mL) containing **61** (55 mg, 76.2 μmol , 1.00 equiv.), copper(I) iodide (2.9 mg, 15.2 μmol , 0.20 equiv.) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (8.8 mg, 0.03 equiv.) were added. To this dark green (typical color of TIPS-TAP-derivatives) solution, trimethylsilylacetylene (108 μL , 74.8 mg, 762 μmol , 10.0 equiv.) was added at once. The color slowly changed from dark green to a bright red. The mixture was stirred overnight at room temperature and quenched by addition of DI water (5 mL) and dichloromethane (10 mL). The layers were separated and the aqueous layer extracted with dichloromethane (3 \times 10 mL), the combined organic layers dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent evaporated. The residual material was chromatographed on a gradient of dichloromethane in petrol ether to yield the product as a red compound with orange fluorescence in solution. Yield: 57.0 mg (76.2 μmol), quantitative.

Method B; Sonogashira coupling of **61H₂**:



In a Schlenk tube **61H₂** (100 mg, 138 μmol) was kept under nitrogen. Degassed tetrahydrofuran / triethylamine 2:1 (5 mL) containing copper(I) iodide (2.63 mg, 13.8 μmol , 0.10 equiv.) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (7.98 mg, 6.91 μmol , 0.05 equiv.) were added. To the stirred solution, trimethylsilylacetylene (108 μL , 74.8 mg, 762 μmol , 10.0 equiv.) was added. The mixture was stirred at room temperature for two days. 10 mL dichloromethane and DI water (30 mL) were added, the phases separated and the aqueous phase extracted with dichloromethane (3 \times 10 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate, the solvent evaporated and the residual solid material taken up on Celite and chromatographed (automated chromatography, 50 g silica self-packed column with a

gradient of 20-80% dichloromethane in petrol ether, R_f (silica, petrol ether / dichloromethane 1:1) = 0.74). Red, foamy solid. Yield: 103 mg (138 μmol), quantitative.

M.p.: 250 °C (decomposition).

NMR-Spectroscopy: Due to the dihydro tautomerism the signals are doubled and form complex multiplets. The integral over all aromatic signals affords the expected ratio of $H_{\text{arom}}/H_{\text{TIPS/TMS}}$.

^1H NMR (600.24 MHz, d_8 -THF, 22 °C): δ [ppm] = 7.89-7.87 (m, H_{arom}), 7.86-7.81 (m, H_{arom}), 7.75-7.72 (m, H_{arom}), 7.72-7.67 (m, H_{arom}), 7.55-7.50 (m, H_{arom}), 7.50-7.48 (m, H_{arom}), 7.45-7.36 (m, H_{arom}), 7.30 (s, H_{arom}), 6.86-6.83 (m, H_{arom}), 6.80-6.75 (m, H_{arom}), 6.72-6.70 (m, H_{arom}), 6.64-6.60 (m, H_{arom}), 6.57-6.53 (m, H_{arom}), 1.30-1.27 (m, $42H_{\text{TIPS}}$), 0.27 (s, H_{TMS}), 0.21 (s, H_{TMS}).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (150.93 MHz, d_8 -THF, 22 °C): δ [ppm] = 145.69 (C_q), 145.41 (C_q), 145.03 (C_q), 144.79 (C_q), 143.20 (C_q), 143.14 (C_q), 142.92 (C_q), 142.52 (C_q), 141.26 (C_q), 140.32 (C_q), 140.18, 133.04 (CH), 131.68 (CH), 129.94 (C_q), 129.80 (CH), 129.41 (C_q), 129.30 (C_q), 129.26 (C_q), 129.16 (CH), 129.13 (CH), 128.10 (CH), 124.40 (CH), 124.35 (CH), 123.60 (C_q), 118.56 (C_q), 118.03 (CH), 115.34 (CH), 115.28 (CH), 115.00 (CH), 105.90 (C_q), 104.90 (C_q), 104.76 (C_q), 104.47 (C_q), 104.43 (C_q), 101.01 (C_q), 100.91 (C_q), 100.80 (C_q), 98.57 (C_q), 98.36 (C_q), 97.66 (C_q), 97.60 (C_q), 96.81 (C_q), 96.51 (C_q), 93.65 (C_q), 19.45 (CH/ CH_3), 19.43 (CH/ CH_3), 12.60 (CH/ CH_3), 12.58 (CH/ CH_3), 12.56 (CH/ CH_3), 0.20 (CH/ CH_3), 0.14 (CH/ CH_3).

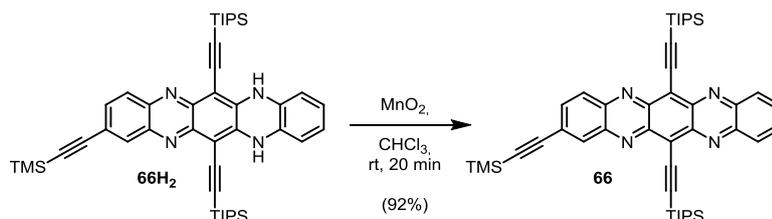
IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3370, 3056, 2941, 2863, 2150, 1575, 1450, 861, 837, 744.

UV-Vis: λ_{max} = 542 nm.

HR-MS (ESI $^+$): $[M+H]^+$: m/z calcd. for $\text{C}_{45}\text{H}_{61}\text{N}_4\text{Si}_3$: 741.42040, found: 741.42125, correct isotope distribution.

Elemental Analysis: C: 72.68% (calcd. 72.92%), H: 8.16% (calcd. 8.23%), N: 7.56% (calcd. 7.33%).

6.2.5.6 2-((Trimethylsilyl)ethynyl)-6,13-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)-5,7,12,14-tetraazapentacene (66)



66H₂ (27.6 mg, 37.2 μmol , 1.00 equiv.) was dissolved in chloroform (5 mL) and manganese dioxide (130 mg, 1.49 mmol, 40.0 equiv.) was added and the suspension stirred for 20 min at

room temperature. The now green mixture was filtered and the solvent evaporated to yield a dark green material that was purified by column chromatography on silica (petrol ether / dichloromethane 1:1) to yield **66** as a black solid. R_f (silica, petrol ether / dichloromethane 1:1) = 0.56. Yield: 25.2 mg (34.1 μ mol), 92%.

M.p.: 250 °C (decomposition).

^1H NMR (600.24 MHz, d_8 -THF, 22 °C): δ [ppm] = 8.27-8.25 (m, 1H), 8.22-8.18 (m, 2H), 8.17-8.13 (m, 1H), 7.86-7.82 (m, 2H), 7.80-7.76 (m, 1H), 1.39-1.37 (m, 42H_{TIPS}), 0.34 (s, 9H_{TMS}).

^{13}C { ^1H } NMR (150.93 MHz, d_8 -THF, 22 °C): δ [ppm] = 145.59 (C_q), 145.54 (C_q), 145.93 (C_q), 145.87 (C_q), 144.22 (C_q), 144.19 (C_q), 144.10 (C_q), 143.81 (C_q), 135.39 (CH), 134.36 (CH), 133.59 (CH), 131.60 (CH), 130.37 (CH), 128.15 (C_q), 124.23 (C_q), 124.18 (C_q), 112.66 (C_q), 112.34 (C_q), 105.24 (C_q), 104.58 (C_q), 104.49 (C_q), 101.87 (C_q), 19.59 (CH/CH₃), 19.54 (CH/CH₃), 12.79 (CH/CH₃), -0.06 (CH/CH₃).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2941, 2863, 1614, 1433, 1021, 747.

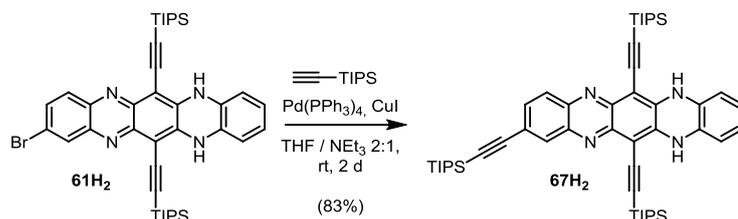
UV-Vis: λ_{max} = 691 nm.

HR-MS (ESI): [M]⁻: m/z calcd. for C₄₅H₅₈N₄Si₃: 738.39693, found: 738.39664, correct isotope distribution.

Elemental Analysis: C: 72.88% (calcd. 73.11%), H: 7.97% (calcd. 7.91%), N: 7.58% (calcd. 7.13%).

Cyclic Voltammetry: V_{red1} = -0.88 V, V_{red2} = -1.34 V.

6.2.5.7 2-((Triisopropylsilyl)ethynyl)-6,13-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)*N,N'*-dihydro-5,7,12,14-tetraazapentacene (**67H₂**)



In a Schlenk tube **61H₂** (100 mg, 138 μ mol) was kept under inert gas. Degassed tetrahydrofuran / triethylamine 2:1 (5 mL) containing copper(I) iodide (2.63 mg, 13.8 μ mol, 0.10 equiv.) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (7.98 mg, 6.91 μ mol, 0.05 equiv.) were added. To the stirred solution triisopropylsilylacetylene (25.2 mg, 310 μ L, 138 μ mol, 10.0 equiv.) was added. The mixture was stirred for two days at room temperature. Dichloromethane (10 mL) and DI water (30 mL) were added, the phases separated and the aqueous phase extracted with

dichloromethane (3 × 10 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate, the solvent evaporated and the residual solid material taken up on Celite and chromatographed (automated chromatography, 50 g silica self-packed column with a gradient of 20-80% dichloromethane in petrol ether, R_f (petrol ether / dichloromethane 1:1) = 0.78). Red, film forming solid. Yield: 94.3 mg (114 μmol), 83%.

NMR-Spectroscopy: Due to the dihydro tautomerism the signals are doubled and form complex multiplets. The integral over all aromatic signals affords the expected ratio of $H_{\text{arom}}/H_{\text{TIPS}}$. Ratio of different $H_{\text{TIPS}}/H_{\text{TIPS-sidechains}}$ is 42:21, the two isomers are in a ratio of 10:11 according to the integrals of the TIPS-side chain.

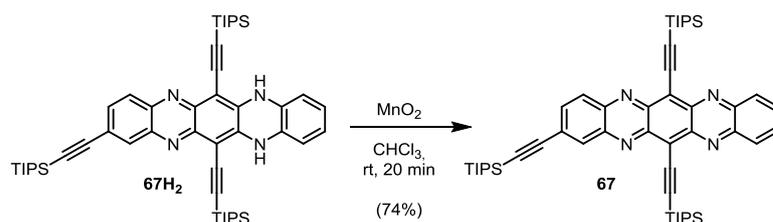
^1H NMR (600.24 MHz, CDCl_3 , 22 °C): δ [ppm] = 8.02 (s, H_{arom}), 7.96-7.90 (m, H_{arom}), 7.84-7.76 (m, H_{arom}), 7.60-7.53 (m, H_{arom}), 7.20-7.05 (m, H_{arom}), 6.93-6.89 (m, H_{arom}), 6.84-6.76 (m, H_{arom}), 6.57 (s, H_{arom}), 6.58-6.47 (m, H_{arom}), 6.43-6.37 (m, H_{arom}), 1.31-1.25 (m, $42H_{\text{TIPS}}$), 1.19 (s, H_{TIPS}), 1.15 (s, H_{TIPS}).

^{13}C { ^1H } NMR (150.93 MHz, CDCl_3 , 22 °C): δ [ppm] = 144.14 (C_q), 143.74 (C_q), 143.42 (C_q), 143.32 (C_q), 142.03 (C_q), 141.99 (C_q), 141.77 (C_q), 141.46 (C_q), 139.87 (C_q), 139.79 (C_q), 139.15 (C_q), 138.90 (C_q), 132.46 (CH), 131.28 (CH), 128.88 (CH), 128.67 (CH), 128.44 (CH), 128.41 (CH), 128.34 (C_q), 128.08 (C_q), 128.00 (C_q), 127.94 (C_q), 127.44 (CH), 123.51 (CH), 123.44 (CH), 123.05 (C_q), 118.09 (C_q), 116.98 (C_q), 113.92 (CH), 113.91 (CH), 113.47 (CH), 107.25 (C_q), 106.32 (C_q), 105.05 (C_q), 105.03 (C_q), 104.75 (C_q), 104.71 (C_q), 99.36 (C_q), 99.31 (C_q), 99.25 (C_q), 99.21 (C_q), 97.58 (C_q), 97.33 (C_q), 96.79 (C_q), 96.73 (C_q), 92.89 (C_q), 90.57 (C_q), 18.88 (CH/ CH_3), 18.68 (CH/ CH_3), 18.65 (CH/ CH_3), 11.40 (CH/ CH_3), 11.34 (CH/ CH_3), 11.31 (CH/ CH_3).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3372, 2941, 2890, 2863, 2148, 1611, 1595, 1575, 1454, 745.

UV-Vis: λ_{max} = 544 nm.

HR-MS (ESI⁺): $[M+H]^+$: m/z calcd. for $\text{C}_{51}\text{H}_{73}\text{N}_4\text{Si}_3$: 825.51430, found: 825.51390, correct isotope distribution.

6.2.5.8 2-((Triisopropylsilyl)ethynyl)-6,13-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)-5,7,12,14-tetraazapentacene (67)

67H₂ (36.6 mg, 44.3 μmol, 1.00 equiv.) was dissolved in chloroform (5 mL) and manganese dioxide (154 mg, 1.77 mmol, 40.0 equiv.) were added and the suspension stirred for 20 min at room temperature. The now green mixture was filtered and the green solution evaporated to yield a dark green material that was purified by column chromatography on silica (petrol ether / dichloromethane 1:1, *R_f* (silica petrol ether / dichloromethane 1:1) = 0.64.) to yield **67** as a dark green film. Yield: 26.7 mg (32.4 μmol) 74%.

M.p.: 106 °C.

¹H NMR (600.24 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ [ppm] = 8.34-8.30 (m, 1H), 8.25-8.20 (m, 2H), 8.16-8.12 (m, 1H), 7.87-7.82 (m, 2H), 7.81-7.77 (m, 1H), 1.42-1.35 (m, 42H), 1.24-1.20 (m, 21H).

¹³C {¹H} NMR (150.93 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ [ppm] = 145.55 (C_q), 145.49 (C_q), 145.01 (C_q), 144.92 (C_q), 143.17 (C_q), 142.98 (C_q), 142.95 (C_q), 142.65 (C_q), 134.63 (CH), 133.72 (CH), 132.11 (CH), 130.57 (CH), 130.56 (CH), 130.40 (CH), 127.25 (C_q), 123.01 (C_q), 122.94 (C_q), 112.93 (C_q), 112.59 (C_q), 106.47 (C_q), 103.00 (C_q), 102.92 (C_q), 98.46 (C_q), 18.95 (CH/CH₃), 18.68 (CH/CH₃), 11.71 (CH/CH₃), 11.31 (CH/CH₃).

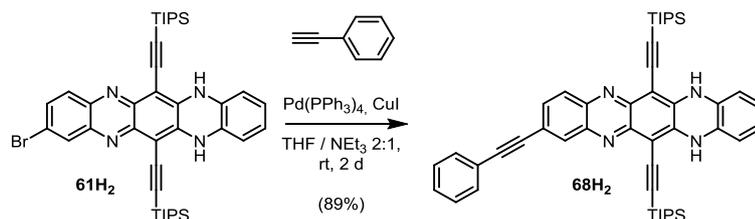
IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2941, 2863, 1614, 1526, 1459, 747.

UV-Vis: λ_{max} = 690 nm.

HR-MS (ESI⁻): [M]⁻: *m/z* calcd. for C₅₁H₇₀N₄Si₃: 822.49083; found: 822.49082, correct isotope distribution.

Cyclic Voltammetry: *V*_{red1} = -0.74 V, *V*_{red2} = -1.23 V.

6.2.5.9 2-(Phenylethynyl)-6,13-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)-*N,N'*-dihydro-5,7,12,14-tetraazapentacene (**68H₂**)



In a Schlenk tube **61H₂** (100 mg, 138 μmol , 1.00 equiv.) were kept under inert gas. Degassed tetrahydrofuran / triethylamine 2:1 (5 mL) containing copper(I) iodide (2.63 mg, 13.8 μmol , 0.1 equiv.) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (7.98 mg, 6.91 μmol , 0.05 equiv.) was added. To the stirred solution, (141 mg, 152 μL , 1.38 mmol, 10.0 equiv.) phenyl acetylene were added. The mixture was stirred for two days at room temperature. Dichloromethane (10 mL) and DI water (30 mL) were added, the phases separated and the aqueous phase extracted with dichloromethane (3 \times 10 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate, the solvent evaporated and the residual solid material taken up on Celite and column chromatography was performed (automated chromatography, 50 g silica self-packed column with a gradient of 20-80% dichloromethane in petrol ether (R_f (silica, petrol ether / dichloromethane 1:1): 0.64). Dark red solid. Yield: 91.5 mg (123 μmol), 89%.

M.p.: 262 °C.

NMR-Spectroscopy: Due to the dihydro tautomerism the signals are doubled and form complex multiplets.

¹H NMR (600.24 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ [ppm] = 8.11-8.04 (m, H_{arom}), 7.98-7.91 (m, H_{arom}), 7.89-7.83 (m, H_{arom}), 7.66-7.50 (m, H_{arom}), 7.41-7.34 (m, H_{arom}), 7.21-7.13 (m, H_{arom}), 7.10-7.05 (m, H_{arom}), 6.99-6.94 (m, H_{arom}), 6.83-6.77 (m, H_{arom}), 6.61 (s, H_{arom}), 6.54-6.47 (m, H_{arom}), 6.47-6.42 (m, H_{arom}), 1.30-1.25 (m, H_{TIPS}).

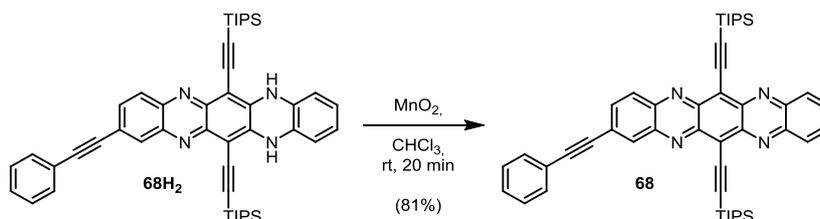
¹³C {¹H} NMR (150.93 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ [ppm] = 144.10 (C_q), 143.75 (C_q), 143.47 (C_q), 143.26 (C_q), 141.96 (C_q), 141.68 (C_q), 141.46 (C_q), 139.89 (C_q), 139.12 (C_q), 138.94 (C_q), 131.73 (CH), 131.51 (CH), 131.05 (CH), 128.82 (CH), 128.49 (CH), 128.42 (CH), 128.36 (CH), 128.15 (C_q), 128.07 (C_q), 128.01 (C_q), 127.24 (CH), 123.56 (CH), 123.51 (CH), 123.13 (C_q), 123.05 (C_q), 122.88 (C_q), 117.85 (C_q), 116.31 (CH), 113.96 (CH), 113.74 (CH), 105.16 (C_q), 104.84 (C_q), 104.80 (C_q), 99.28 (C_q), 99.23 (C_q), 99.19 (C_q), 99.12 (C_q), 97.51 (C_q), 97.34 (C_q), 96.73 (C_q), 96.69 (C_q), 91.27 (C_q), 89.71 (C_q), 89.26 (C_q), 88.68 (C_q), 18.92 (CH/CH₃), 18.90 (CH/CH₃), 11.41 (CH/CH₃).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3373, 3057, 2940, 2862, 2140, 1595, 1575, 1447, 746.

UV-Vis: $\lambda_{\text{max}} = 546 \text{ nm}$.

HR-MS (ESI⁺): [M+H]⁺: m/z calcd. for C₄₈H₅₇N₄Si₂: 745.41218, found: 745.41323, correct isotope distribution.

6.2.5.10 2-(Phenylethynyl)-6,13-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)-5,7,12,14-tetraazapentacene (68)



68H₂ (60.0 mg, 80.1 μmol , 1.00 equiv.) was dissolved in dichloromethane (5 mL) and manganese dioxide (69.6 mg, 801 μmol , 10 equiv.) was added and the suspension stirred for 20 min at room temperature. The now green mixture was filtered and the green solution evaporated to yield a dark green material that was purified by column chromatography on silica (petrol ether / dichloromethane 1:1, R_f (petrol ether / dichloromethane 1:1) = 0.47) to yield **68** as a dark solid. Yield: (48.5 mg, 65.3 μmol , 81%).

M.p.: 249 °C.

¹H NMR (600.24 MHz, d₈-THF, 22 °C): δ [ppm] = 8.35-8.33 (m, 1H), 8.23-8.18 (m, 3H), 7.96-7.94 (m, 1H), 7.94-7.90 (m, 2H), 7.69-7.66 (m, 2H), 7.47-7.43 (m, 3H), 1.41-1.38 (m, 42H).

¹³C {¹H} NMR (150.93 MHz, d₈-THF, 22 °C): δ [ppm] = 146.57 (C_q), 146.50 (C_q), 146.06 (C_q), 145.94 (C_q), 144.30 (C_q), 144.18 (C_q), 144.07 (C_q), 143.83 (C_q), 135.44 (CH), 133.67 (CH), 133.54 (CH), 132.95 (CH), 131.69 (CH), 131.38 (CH), 130.39 (CH), 129.66 (CH), 128.46 (C_q), 124.18 (C_q), 124.15 (C_q), 123.54 (C_q), 112.56 (C_q), 112.26 (C_q), 104.63 (C_q), 104.52 (C_q), 96.50 (C_q), 89.89 (C_q), 19.57 (CH/CH₃), 19.55 (CH/CH₃), 12.80 (CH/CH₃).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3064, 2939, 2890, 2862, 2205, 1615, 880.

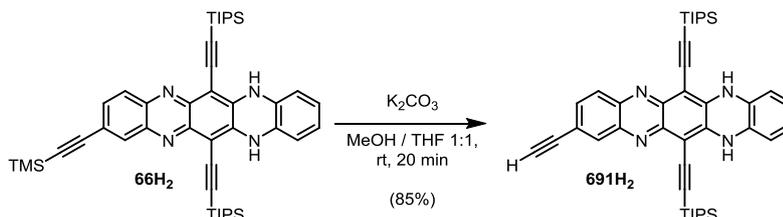
UV-Vis: $\lambda_{\text{max}} = 693 \text{ nm}$.

HR-MS (ESI⁺): [M+H]⁺: m/z calcd. for C₄₈H₅₅N₄Si₂: 743.39653, found: 743.39766, correct isotope distribution.

Elemental Analysis: C: 77.46% (calcd. 77.58%), H: 7.48% (calcd. 7.32%), N: 7.54 (calcd. 7.50%).

Cyclic Voltammetry: $V_{\text{red1}} = -0.68 \text{ V}$, $V_{\text{red2}} = -1.10 \text{ V}$.

6.2.5.11 2-Ethynyl-6,13-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)-*N,N'*-dihydro-5,7,12,14-tetraazapentacene (**69H₂**)



66H₂ (73.3 mg, 98.9 μmol , 1.00 equiv.) was dissolved in tetrahydrofuran / methanol 1:1 (20 mL) and the solution degassed by bubbling nitrogen through it. Potassium carbonate (68.3 mg, 494 μmol , 5.00 equiv.) was added and the suspension stirred for 20 min. The reaction was quenched by addition of dichloromethane (30 mL) and DI water (50 mL), the phases were separated and the aqueous phase extracted with dichloromethane (3×20 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate, the solvent evaporated and the residual red solid purified by filtration over a short aluminum oxide (basic) column (petrol ether / dichloromethane 1:1, R_f (silica, petrol ether / dichloromethane 1:1) = 0.70). Yield: 56.1 mg (83.9 μmol) 85%.

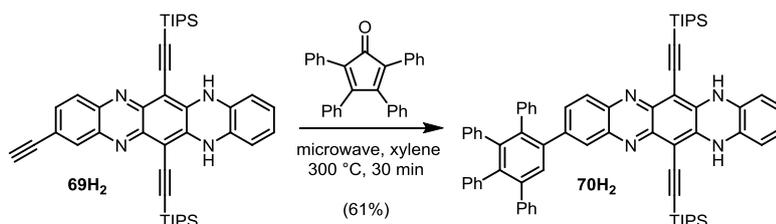
M.p.: 240 °C.

NMR-Spectroscopy: The compound is relatively stable in solid form – but in solution it decomposes into an unknown compound. Due to the dihydro-tautomerism and generally large molecule, acquisition times were too long even for an unambiguous ^1H -NMR to be obtained.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3381, 3310, 3061, 2941, 2864, 2143, 1612, 1596, 1575, 1576, 1452, 750.

HR-MS (ESI⁺): $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z calcd. for $\text{C}_{42}\text{H}_{53}\text{N}_4\text{Si}_2$: 669.38088, found: 669.38166, correct isotope distribution.

6.2.5.12 2-(2,3,4,5-Tetraphenylphen-1-yl)-6,13-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)-*N,N'*-dihydro-5,7,12,14-tetraazapentacene (**70H₂**):



70H₂ (110 mg, 164 μmol) was dissolved in *o*-xylene (4 mL) and transferred to a microwave vessel. To this solution, tetraphenylcyclopentadienone (69.5 mg, 181 μmol , 1.10 equiv.) and a stirring bar were added. The vessel was sealed (septum) and heated to 300 °C for 30 min under vigorous

stirring. The solution was transferred to a round bottom flask, the solvent removed and the residual material subjected to column chromatography (silica, petrol ether / dichloromethane 1:1, R_f (silica, petrol ether / dichloromethane 1:1) = 0.75). Yield: 101 mg (164 μ mol), 61%.

NMR-Spectroscopy: Due to the dihydro tautomerism the signals are doubled and form complex multiplets. Due to the tetraphenylphenyl group, the signal pattern becomes too complex for separate signals to be distinguished.

^1H NMR (600.24 MHz, d_8 -THF, 22 °C): δ [ppm] = 8.30-7.35 (m, 6 H_{arom}), 7.25-6.15 (m, 26 H_{arom}), 1.45-1.15 (m, 42 H_{TIPS}).

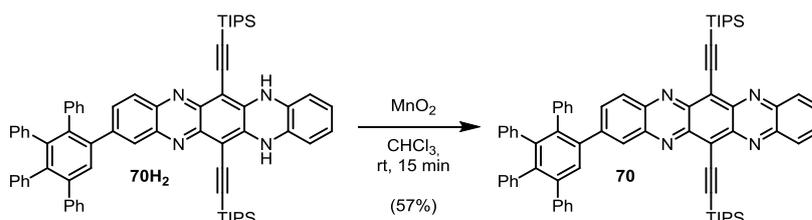
^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (150.93 MHz, d_8 -THF, 22 °C): δ [ppm] = complex inseparable signal pattern in the aromatic region, 18.93 (CH/CH₃), 18.89 (CH/CH₃), 11.38 (CH/CH₃).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3375, 3057, 3025, 2940, 2890, 2863, 2141, 1716, 1598, 1575, 1541, 1456, 1385, 1365, 1307, 1256, 1179, 1155, 1141, 1125, 1102, 1072, 1039, 1017, 996, 969, 918, 882, 864, 836, 806, 781, 760, 746.

UV-Vis: λ_{max} = 542 nm.

HR-MS (ESI⁺): $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z calcd. for $\text{C}_{70}\text{H}_{73}\text{N}_4\text{Si}_2$: 1025.53738, found: 1025.53521, correct isotope distribution.

6.2.5.13 2-(2,3,4,5-Tetraphenylphen-1-yl)-6,13-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)-5,7,12,14-tetraazapentacene (70)



70H₂ (77.5 mg, 75.6 μ mol, 1.00 equiv.) was dissolved in chloroform (5 mL). Manganese dioxide (263 mg, 3.02 mmol, 40 equiv.) was added and the mixture stirred for 15 min. at room temperature. The solid was filtered off, the solvent evaporated and the residual green material subjected to column chromatography. R_f (silica, petrol ether / dichloromethane 1:1) = 0.64. Yield: 43.8 mg (43 μ mol) 57%.

M.p.: 187 °C.

^1H NMR (600.24 MHz, CDCl_3 , 22 °C): δ [ppm] = 8.27-8.24 (m, 1H), 8.23-8.21. (m, 2H), 8.14-8.07 (m, 1H), 7.86-7.81 (m, 3H), 7.45-7.41 (m, 1H), 7.26-7.17 (m, 5H), 7.04-6.81 (m, 15H), 1.45-1.32 (m, 42H).

^{13}C { ^1H } NMR (150.93 MHz, CDCl_3 , 22 °C): δ [ppm] = 146.65 (C_q), 145.46(C_q), 145.41 (C_q), 145.35 (C_q), 144.71 (C_q), 142.97 (C_q), 142.90 (C_q), 142.78 (C_q), 142.76 (C_q), 142.19 (C_q), 141.30 (C_q), 141.23 (C_q), 140.76 (C_q), 139.73 (C_q), 139.64 (C_q), 139.35 (C_q), 139.22 (C_q), 135.24 (CH), 134.21 (C_q), 131.94 (CH), 131.92 (CH), 131.57 (CH), 131.42 (CH), 131.40 (CH), 131.34 (CH), 130.53 (CH), 130.51 (CH), 129.95 (CH), 129.65 (CH), 129.47 (CH), 128.83 (CH), 127.71 (CH), 127.44 (CH), 127.03 (CH), 126.79 (CH), 126.51 (CH), 126.34 (CH), 125.83 (CH), 125.60 (CH), 122.76 (C_q), 122.65 (C_q), 112.28(C_q), 112.13 (C_q), 103.03 (C_q), 103.01 (C_q), 19.00 (CH/ CH_3), 18.95 (CH/ CH_3), 11.70 (CH/ CH_3).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3059, 3026, 2940, 2924, 2891, 2863, 1721, 1620, 1601, 1577, 1530, 1495, 1462, 1441, 1384, 1364, 1327, 1311, 1266, 1250, 1225, 1172, 1149, 1135, 1115, 1073, 1021, 996, 963, 919, 882, 836, 818, 805, 794.

UV-Vis: λ_{max} = 686 nm.

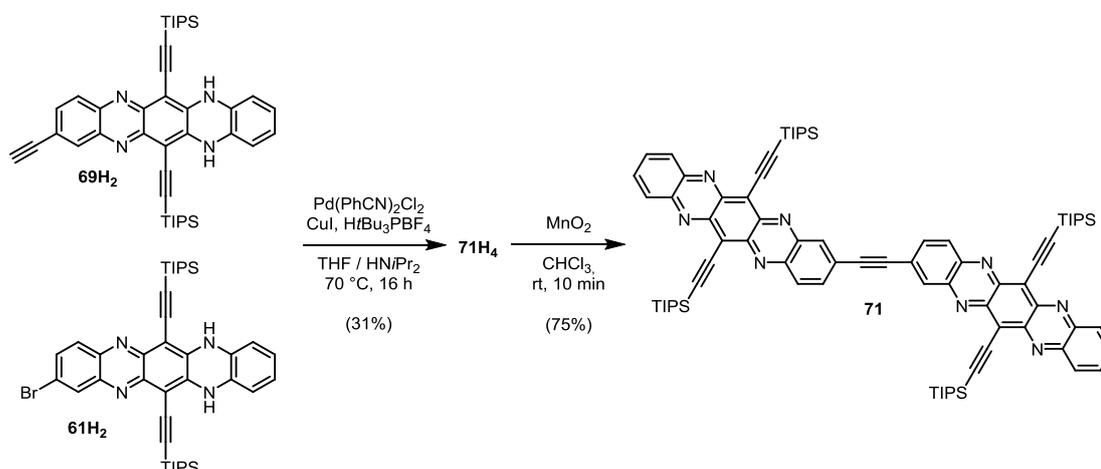
HR-MS (ESI): $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z calcd. for $\text{C}_{70}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{Si}_2$: 1022.51390, found: 1022.51298, correct isotope distribution.

Cyclic Voltammetry: V_{red1} = -0.86 V, V_{red2} = -1.29 V.

6.2.6 Tetraazapentacene constructs

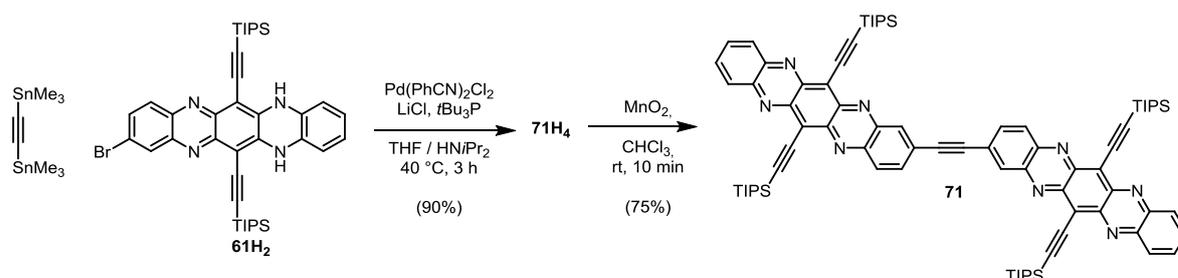
6.2.6.1 1,2-Bis(6,13-bis(triisopropylsilyl)ethynyl)-5,7,12,14-tetraazapentacen-2-yl)ethyne (71)

Method A; by Sonogashira Coupling of **69H₂** with **61H₂**:



Freshly prepared **69H₂** (91.6 mg, 137 μ mol, 1.00 equiv.) and **61H₂** (119 mg, 164 μ mol, 1.20 equiv.) were dissolved in dry tetrahydrofuran (8 mL) and degassed. copper(I) iodide (2.61 mg, 13.7 μ mol 0.20 equiv.), bis(benzonitrile)palladium(II) dichloride (5.25 mg, 13.7 μ mol, 0.10 equiv.) and tris(*tert*-butylphosphine)tetrafluoroborate (7.94 mg, 27.8 μ mol, 0.20 equiv.) were added to an oxygen free mixture of tetrahydrofuran / diisopropylamine 1:1 (8 mL) in this sequence. The catalyst solution was stirred for 5 min at room temperature and added to the educt solution. The mixture was stirred at 70 °C for 16 h. The reaction was quenched by addition of DI water (20 mL) and the mixture extracted with dichloromethane (3 \times 30 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous magnesium sulfate, the solvent evaporated and the residual material subjected to column chromatography (silica, petrol ether / dichloromethane 2:3). R_f (silica, petrol ether / dichloromethane 2:3) = 0.52. Yield: 56.0 mg (42.7 μ mol), 31%.

Method B; by Stille coupling of bis(trimethylstannyl)acetylene with **61H₂**:



Within the inert atmosphere of a nitrogen filled glovebox, **61H₂** (322 mg, 445 μ mol, 2.20 equiv.), bis(trimethylstannyl)acetylene (71.1 mg, 202 μ mol, 1.00 equiv.) and lithium chloride (51.4 mg,

1.21 mmol, 6.00 equiv.) were dissolved in dry tetrahydrofuran (4 mL) in a glass tube. In a separate tube, bis(benzonitrile)palladium(II) dichloride (4.65 mg, 12.1 μmol , 0.06 equiv.) and tris(*tert*-butyl)phosphine (4.91 mg, 24.3 μmol , 0.12 equiv.) were dissolved in dry tetrahydrofuran (2 mL), stirred for 5 minutes and transferred to the educt tube. The tube was sealed and stirred for 3 h at 40 °C after which analytical GPC indicated the conversion to be complete. The tube was transferred out of the glovebox, the solution filtered over a short silica plug and purified by preparative GPC (toluene). Yield: 200 mg (153 μmol), 75%.

71H₄ (200 mg, 153 μmol , 1.00 equiv.) was dissolved in chloroform. manganese dioxide (1.06 g, 12.2 mmol, 80 equiv.) was added, stirred for 10 min at room temperature and the solid residue removed by filtration. The solvent was removed and the residual dark material filtered through a short silica plug (tetrahydrofuran), and purified by preparative GPC (toluene). Yield: 180 mg (137 μmol), 90%.

Total yields (two steps):

Sonogashira-Route: 28%

Stille-Route: 68%

Analytical data for 71H₄:

NMR-spectroscopy: Due to the complex tautomerism, meaningful NMR spectroscopy is best carried out after oxidation to **71**.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3375, 3061, 2940, 2889, 2862, 2141, 1727, 1596, 1574, 1447, 1383, 1366, 1339, 1309, 1290, 1259, 1221, 1099, 1073, 1014, 995, 919, 880, 829, 799, 747.

UV-Vis: λ_{max} = 548 nm.

HR-MS (MALDI): $[\text{M}-2\text{H}+\text{H}]^+$: m/z calcd. for ($\text{C}_{82}\text{H}_{101}\text{N}_8\text{Si}_4$): 1309.72263, found: 1309.72208.

Analytical GPC: M_{W} = 1533, D = 1.022, V_{Elu} = 27.74 mL.

Analytical data for 71:

M.p.: >400 °C.

¹H-NMR (500.13 MHz, d₄-*o*-dichlorobenzene, 100 °C): δ [ppm] = 8.82 (m, 2H), 8.42-8.35 (m, 4H), 8.22-8.18 (m, 2H), 7.90-7.86 (m, 2H), 7.85-7.79 (m, 4H), 7.56-7.53 (m, 2H), 1.70-1.63 (m, 42H), 1.62-1.57 (m, 42H).

As the materials solubility is too low for fully resolved 1D ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR experiments, a DEPT-135 experiment was used to probe the aromatic CH-groups. The quaternary carbon atoms remain invisible.

^{13}C -DEPT-135-NMR (125.76 MHz, d_4 -*o*-dichlorobenzene, 100 °C): δ [ppm] = 133.79 (CH), 133.33 (CH), 131.47 (CH), 130.41 (CH), 130.11 (CH), 129.94 (CH), 126.96 (CH), 18.71 (CH/CH₃), 18.69 (CH/CH₃), 11.78 (CH/CH₃).

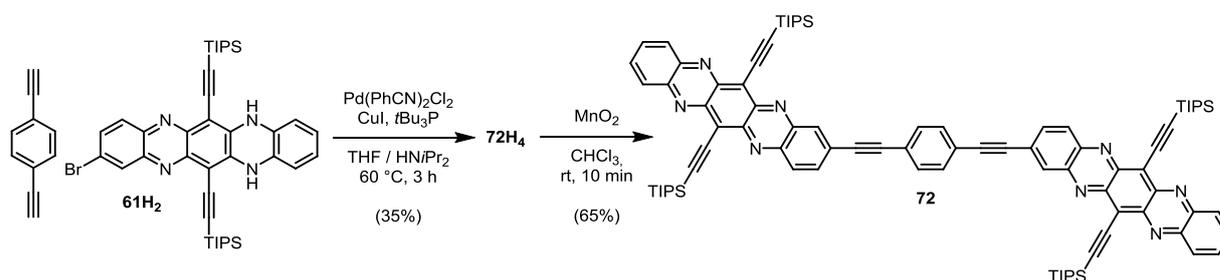
IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3067, 2940, 2889, 2862, 1723, 1617, 1523, 1490, 1461, 1435, 1383, 1362, 1324, 1310, 1259, 1233, 1222, 1169, 1135, 1114, 1073, 1020, 994, 920, 881, 831, 816, 748.

UV-Vis: λ_{max} = 700 nm.

HR-MS (MALDI): [M]⁻: m/z caclcd. for C₈₂H₉₈N₈Si₄: 1306.6992, found: 1306.70197, correct isotope distribution.

Analytical GPC: M_{W} = 1503, D = 1.010, V_{Elu} = 27.75 mL.

6.2.6.2 1,4-Bis((6,13-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)-5,7,12,14-tetraazapentacen-2-yl)ethynyl)benzene (72)



Under nitrogen atmosphere, tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (19.60 mg, 16.96 μmol , 0.10 equiv.), copper(I) iodide (33.9 mg, 17.0 μmol , 0.10 equiv.) was added to of a mixture tetrahydrofuran / triethylamine 1:1 (3 mL) and stirred for 5 min at room temperature. 1,4-diethynylbenzene (21.40 mg, 170 μmol , 1.00 equiv) and **61H₂** (270 mg, 373 μmol , 2.20 equiv.) were dissolved in tetrahydrofuran / triethylamine 1:1 (2 mL) and the catalyst solution transferred into the educt solution. The mixture was stirred at 60 °C and the reaction closely monitored by analytical GPC. After 3 h, when almost all educt was consumed and a polymeric side product started to form the reaction was quenched by a quick filtration over a silica plug followed by preparative GPC (toluene) to yield a dark red solid. Yield: 85.0 mg (224 μmol), 35% of **72H₄**. Purification is complicated by the already low solubility of the reduced dimer.

72H₄ (37.0 mg, 26.2 μmol, 1.00 equiv.) was dissolved in chloroform (50 mL), manganese dioxide (182 mg, 2.10 mmol, 80 equiv.) was added and the mixture stirred at room temperature for 10 min. The material has a very low solubility, but forms an oversaturated solution during the oxidation reaction. This oversaturated mixture was poured on a silica plug, which was eluted with further chloroform to yield a dark brown solution. Upon storage, precipitate forms. Removing the solvent yields a dark, black solid. Analytical GPC proves purity of the material. Due to its very low solubility, no further purification was carried out. Yield: 23.8 mg (16.90 μmol), 65%.

Overall yield from **61H₂**: 23%.

Analytical data for 72H₄:

NMR-spectroscopy: Due to the complex tautomerism, meaningful NMR spectroscopy is best carried out after oxidation to **72**.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3383, 2924, 2860, 2132, 1712, 1455, 1015, 882, 749.

UV-Vis: λ_{max} = 551 nm.

HR-MS (MALDI⁺): [M+H]⁺: m/z calcd. for (C₉₀H₁₀₇N₈Si₄): 1411.770, found: 1411.763, correct isotope distribution.

Analytical GPC: M_w = 1738 g/mol, D = 1.013, V_{Elu} = 27.47 mL.

Analytical data for 70:

M.p.: > 400 °C.

NMR-spectroscopy: Due to the strong tendency of the material to form aggregates and precipitate, NMR-spectroscopy was carried out in d₄-dichlorobenzene at 100 °C. Even at this temperature, aggregated material can be seen in the spectra. Two signal patterns (A, B) could be separated, that are present at an 1:1 ratio. IR confirms that this is not due to reduced compound (no NH-band), GPC confirms the material to be pure. It appears that A is monomeric compound, while B is a higher aggregate.

¹H NMR (300.13 MHz, d₄-o-dichlorobenzene, 100 °C): δ [ppm] = 8.68-8.62 (A, m, 2H), 8.53-8.43 (B, m, 1H), 8.42-8.33 (A, m, 6H), 8.25-8.17 (B, m, 2H), 8.02-7.91 (B, m, 2H), 8.02-7.91 (B, m, 4H), 7.86-7.77 (A, m, 10H), 7.76-7.68 (B, m, 3H), 7.39-7.23 (B, m, 8H), 1.75-1.65 (B, m, 82H), 1.45-1.35 (A, m, 84H).

As the materials solubility is too low for fully resolved 1D ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR experiments, a DEPT-135 experiment was used to sensitize the aromatic CH-groups. The quaternary carbon atoms remain invisible. To calibrate the DEPT, 1D ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR experiments was carried out to visualize the TIPS-carbon atoms and calibrate them to the deuterated solvent. During this experiment, an unassignable signal at 11.45 ppm formed – it remains unclear if this is due to decomposition at the harsh conditions or formation of another aggregated species.

^{13}C -DEPT-135-NMR (125.76 MHz, d_4 -dichlorobenzene, 100 °C): δ [ppm] = 18.63 (CH/CH₃), 18.49 (CH/CH₃), 18.47 (CH/CH₃), 11.75 (CH/CH₃), 11.08 (CH/CH₃).

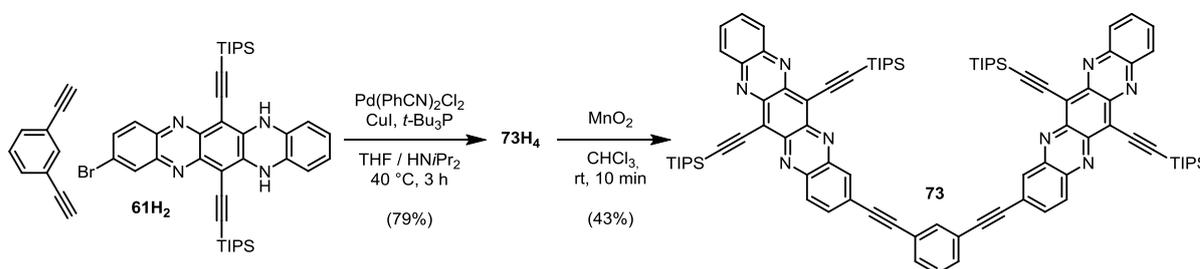
IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3066, 2941, 2892, 2864, 2359, 2204, 1615, 1460, 1110, 1024, 882, 750.

UV-Vis: λ_{max} = 695 nm.

HR-MS (MALDI): [M+2H]⁺: m/z calcd. for (C₉₀H₁₀₂N₈Si₄): 1409.74946, found: 1409.75567, correct isotope distribution.

Analytical GPC: M_w = 1706 g/mol, D = 1.0131, V_{Elu} = 27.52 mL.

6.2.6.3 1,3-Bis((6,13-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)-5,7,12,14-tetraazapentacen-2-yl)ethynyl)benzene (73)



Within the inert atmosphere of a nitrogen filled glove box, bis(benzonitrile)dichloropalladium(II) (16.3 mg, 42.4 μmol , 0.15 equiv.), copper(I) iodide (8.07 mg, 42.4 μmol , 0.15 equiv.) and tris(*tert*-butyl)phosphine (17.2 mg, 85.0 μmol , 0.30 equiv.) was added to of a mixture tetrahydrofuran / diisopropylamine 2:1 (3 mL) and stirred at room temperature for 5 min. 1,3-diethynylbenzene (35.6 mg, 283 μmol) and **61H₂** (450 mg, 622 μmol) were dissolved in tetrahydrofuran / diisopropylamine 2:1 (2 mL) and the catalyst solution transferred into the educt solution. It was stirred at 40 °C and the reaction closely monitored by analytical GPC. After 3 h, when almost all educt was consumed and a polymeric side product started to form the reaction was quenched by a quick filtration over a silica plug followed by preparative GPC (toluene) to yield a dark red solid. Yield: 317 mg (224 μmol), 79% of **73H₄**.

73H₄ (296 mg, 210 μmol) was dissolved in chloroform (50 mL) at room temperature, manganese dioxide (1.46 g, 16.8 mmol, 80.0 equiv.) were added and the mixture stirred for 10 min and

filtered over a silica plug (chloroform). Preparative GPC (toluene) yielded a black, amorphous substance. Yield: 128 mg (91.0 μmol), 43%.

Overall yield: 34%.

Analytical data for 73H₄:

NMR-spectroscopy: Due to the complex tautomerism, meaningful NMR spectroscopy is best carried out after oxidation to **73**.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3379, 2941, 2891, 2864, 2363, 2143, 1576, 1452, 749.

UV-Vis: λ_{max} = 548 nm.

HR-MS (MALDI⁺): $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z calcd. for ($\text{C}_{90}\text{H}_{107}\text{N}_8\text{Si}_4$): 1411.770, found: 1411.761, correct isotope distribution.

Analytical GPC: M_{W} = 1737, D = 1.013, V_{Elu} = 27.51 mL.

Analytical data for 73:

M.p.: >400 °C.

NMR-spectroscopy: Due to the tendency of the material to form aggregates, NMR-spectroscopy was carried out in d_4 -dichlorobenzene at 100 °C. At this temperature, only minor signals of aggregated material can be seen in the spectra that have been neglected for interpretation.

¹H NMR (300.13 MHz, d_4 -*o*-dichlorobenzene, 100 °C): δ [ppm] = 8.71-8.64 (m, 2H), 8.44-8.32 (m, 6H), 8.13-7.96 (m, 4H), 7.85-7.76 (m, 6H), 1.75-1.60 (m, 84H).

¹³C {¹H} NMR (75.47 MHz, d_4 -*o*-dichlorobenzene, 100 °C): δ [ppm] = 145.14 (C_q), 145.07 (C_q), 144.59 (C_q), 144.51 (C_q), 142.92 (C_q), 142.81 (C_q), 142.71 (C_q), 142.47 (C_q), 134.79 (CH), 133.66 (CH), 132.93 (CH), 132.02 (CH), 131.82 (C_q), 131.38 (CH), 130.32 (C_q), 130.38 (C_q), 130.22 (CH), 130.07 (CH), 129.91 (CH), 128.31 (C_q), 126.90 (CH), 123.20 (C_q), 123.07 (C_q), 103.66 (C_q), 103.55 (C_q), 94.17 (C_q), 90.03 (C_q), 18.65 (CH/CH₃), 11.75 (CH/CH₃).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3066, 2940, 2889, 2862, 2203, 1614, 1460, 749.

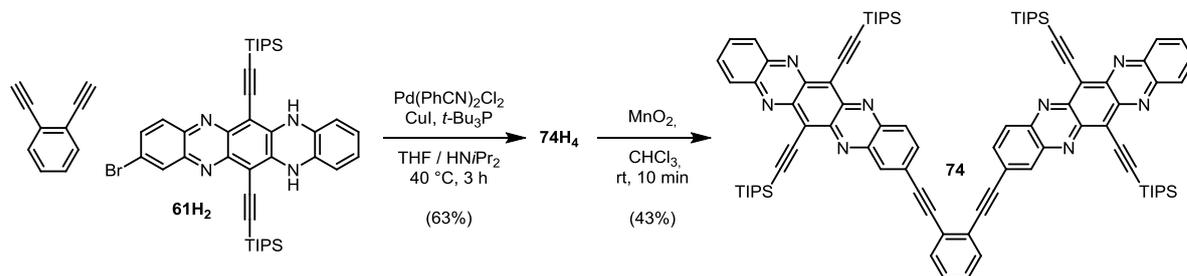
HR-MS (MALDI⁻): $[\text{M}]^-$: m/z calcd. for ($\text{C}_{90}\text{H}_{102}\text{N}_8\text{Si}_4$): 1407.734, found: 1407.738, correct isotope distribution.

UV-Vis: λ_{max} = 694 nm.

Analytical GPC: M_{W} = 1902, D = 1.014, V_{Elu} = 27.35 mL.

Cyclic Voltammetry: V_{red1} = -0.84 V, V_{red2} = -1.30 V.

6.2.6.4 1,2-Bis((6,13-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)-5,7,12,14-tetraazapentacen-2-yl)ethynyl)benzene (**74**)



Within the inert atmosphere of a nitrogen filled glove box, bis(benzonitrile)dichloropalladium(II) (16.3 mg, 42.4 μmol , 0.15 equiv.), copper(I) iodide (8.07 mg, 42.4 μmol , 0.15 equiv.) and tris(*tert*-butyl)phosphine (17.2 mg, 85 μmol , 0.30 equiv.) was added to of a mixture tetrahydrofuran / diisopropylamine 2:1 (3 mL) and stirred for 5 min at room temperature. 1,2-diethynylbenzene (35.6 mg, 283 μmol , 1.00 equiv.) and **61H₂** (450 mg, 622 μmol , 2.20 equiv.) were dissolved in tetrahydrofuran / diisopropylamine 2:1 (2 mL) and the catalyst solution transferred into the educt solution. It was stirred at 40 °C and the reaction closely monitored by analytical GPC. After 3 h, when almost all educt was consumed and a polymeric side product started to form the reaction was quenched by a quick filtration over a silica plug followed by preparative GPC on toluene to yield a dark red solid. Yield: 251 mg (178 μmol), 63% of **74H₄**.

74H₄ (251 mg, 178 μmol) was dissolved in chloroform (50 mL) at room temperature, manganese dioxide (1.23 g, 14.20 mmol, 80 equiv.) were added and the mixture stirred for 10 min and filtered over a silica plug (CHCl_3). Preparative GPC (toluene) yielded a black, amorphous substance. Yield: 224 mg (91.0 μmol), 43%.

Overall yield: 27%

Analytical data for **74H₄**:

NMR-spectroscopy: Due to the complex tautomerism, meaningful NMR spectroscopy is best carried out after oxidation to **74**.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3375, 3058, 2940, 2890, 2863, 2204, 2142, 1576, 1454, 1016, 747.

UV-Vis: λ_{max} = 544 nm.

HR-MS (MALDI⁺): $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z calcd. for ($\text{C}_{90}\text{H}_{107}\text{N}_8\text{Si}_4$): 1411.770, found: 1411.759, correct isotope distribution.

Analytical GPC: M_{W} = 1390, D = 1.011, V_{Elu} = 27.92 mL.

Analytical data for 74:**M.p.:** > 400°C.

¹H-NMR (500.13 MHz, *o*-Dichlorbenzol-*d*₄, 22 °C): δ [ppm] = 8.82-8.78 (m, 2H), 8.50-8.45 (m, 2H), 8.42-8.35 (m, 4H), 8.22-8.18 (m, 2H), 7.90-7.86 (m, 2H), 8.85-7.79 (m, 4H), 7.56-7.53 (m, 2H), 1.70-1.63 (m, 42H), 1.62-1.57 (m, 42H).

¹³C {¹H} NMR (125.76 MHz, *o*-Dichlorbenzol-*d*₄, 22 °C): δ [ppm] = 142.21 (C_q), 145.15 (C_q), 144.75 (C_q), 144.70 (C_q), 143.08 (C_q), 142.86 (C_q), 142.82 (C_q), 142.58 (C_q), 133.99 (CH), 133.19 (CH), 132.48 (CH), 131.95 (C_q), 131.82 (CH), 130.74 (CH), 130.27 (CH), 129.42 (C_q), 129.34 (C_q), 128.88 (CH), 127.41 (C_q), 126.56 (C_q), 125.27 (C_q), 123.32 (C_q), 112.35 (C_q), 112.06 (C_q), 103.70 (C_q), 103.61 (C_q), 94.10 (C_q), 93.69 (C_q), 18.92 (CH/CH₃), 18.89 (CH/CH₃), 11.70 (CH/CH₃), 11.71 (CH/CH₃).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3063, 2940, 2889, 2862, 2205, 1613, 1459, 1019, 748.

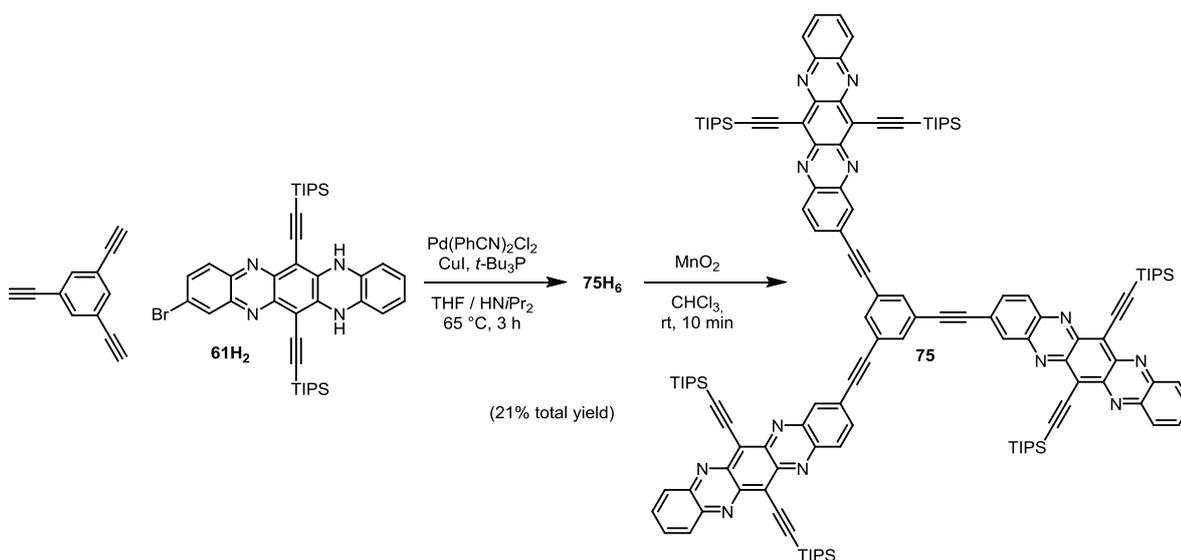
UV-Vis: λ_{max} = 696 nm.

HR-MS (MALDI): [M]⁻: m/z calcd. for (C₉₀H₁₀₂N₈Si₄): 1407.734, found: 1407.722, correct isotope distribution.

Analytical GPC: MW = 1312, D = 1.012, V_{Elu} = 28.00 mL.

Cyclic Voltammetry: V_{red1} = -0.86 V, V_{red2} = -1.49 V.

6.2.6.5 1,3,5-Tris((6,13-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)-5,7,12,14-tetraazapentacen-2-yl)ethynyl)benzene (75)



Within the inert atmosphere of a nitrogen filled glovebox, bis(benzonitrile)palladium(II) dichloride (26.7 mg, 69.5 μmol , 0.21 equiv.), copper(I) iodide (6.93 mg, 36.4 μmol , 0.11 equiv.) were added to a mixture tetrahydrofuran / diisopropylamine 2:1 (12 mL) and stirred for 5 min at room temperature. Tris(*tert*-butyl)phosphine (28.1 mg, 139 μmol , 0.42 equiv.) was added and the catalyst solution stirred for another 10 min before it was transferred to tube containing **61H₂** (800 mg, 1.10 mmol, 3.33 equiv.) and 1,3,5-triethynylbenzene (49.7 mg, 331 μmol , 1.00 equiv). The stirred reaction mixture was heated to 65 °C and the progressing coupling cascade closely observed by analytical GPC. After 3 h, the reaction was quenched by filtration over a plug of basic aluminum oxide (eluted with tetrahydrofuran). The red, fluorescent solution was evaporated and the residual, red material redissolved in chloroform and purified by a short preparative GPC to remove most side products and excess **61H₂**. **75H₆** is best directly oxidized to **75** from this solution. The product fractions of **75H₂** in chloroform were transferred to a round bottom flask, stirred and an excess of manganese dioxide was suspended in the solution which quickly changed its color from intense red to a dark green. The solid residue was removed by filtration over a plug of basic aluminum oxide, the solvent evaporated and the crude product purified by passing through a preparative GPC column (toluene). Yield: 143 mg (69.0 μmol), 21%.

Analytical data for 75H₆:

NMR-spectroscopy: Due to the complex tautomerism, meaningful NMR spectroscopy is best carried out after oxidation to **75**.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3378, 3058, 2940, 2922, 2862, 2209, 2140, 1574, 1447, 1015, 748.

UV-Vis: λ_{max} = 549 nm.

HR-MS (MALDI+): $[\text{M}+\text{H}]^+$: calcd. for $\text{C}_{132}\text{H}_{157}\text{N}_{12}$: 2078.12698, found: 2078.12439, correct isotope distribution.

Analytical GPC: M_{W} = 2545 g/mol, D = 1.008, V_{Elu} = 26.75 mL.

Analytical data for 75:

M.p: >400 °C

¹H NMR (600.24 MHz, d₈-THF, 22 °C): δ [ppm] = 8.50-8.39 (m, 3H), 8.29-8.25 (m, 3H), 8.24-8.19 (m, 6H), 8.10-8.07 (m, 3H), 8.05-8.01 (m, 3H), 7.95-7.89 (m, 6H), 1.44-1.142 (m, 63H), 1.42-1.40 (m, 63H).

¹³C {¹H} NMR (150.93 MHz, d₈-THF, 22 °C): δ [ppm] = 146.63 (C_q), 146.58 (C_q), 146.01 (C_q), 145.94 (C_q), 144.33 (C_q), 144.25 (C_q), 144.18 (C_q), 143.92 (C_q), 136.50 (CH), 135.14 (CH), 134.37 (CH),

133.62 (CH), 131.98 (C_q), 131.39 (C_q), 127.67 (C_q), 124.98 (C_q), 124.77 (C_q), 112.77 (C_q), 112.46 (C_q), 104.65 (C_q), 104.53 (C_q), 93.97 (C_q), 91.56 (C_q), 19.63 (CH/CH₃), 19.58 (CH/CH₃), 12.84 (CH/CH₃), 12.83 (CH/CH₃).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3066, 2940, 2925, 2893, 2864, 2341, 1461, 1109, 1023, 881, 752, 674.

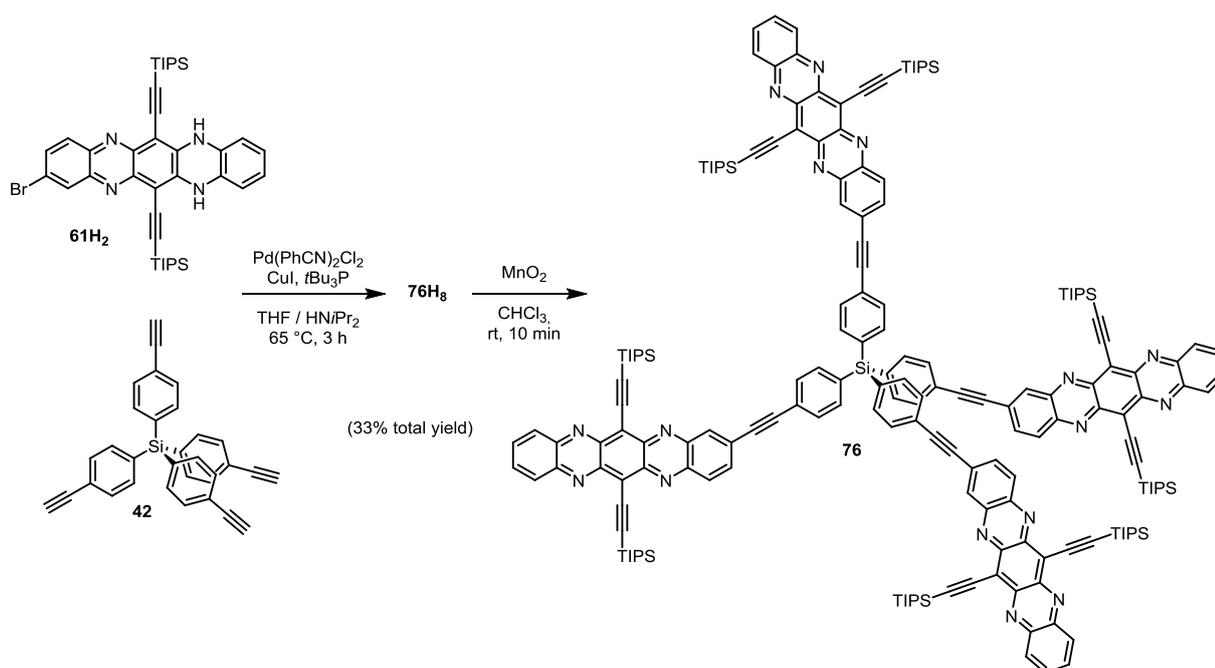
UV-Vis: λ_{max} = 694 nm.

HR-MS (MALDI): [M+2H]⁺: calcd. for C₁₃₂H₁₅₂N₁₂: 2073.08785, found: 2073.08667, correct isotope distribution.

Analytical GPC: M_W = 2462 g/mol, D = 1.011, V_{Elu} = 26.82 mL.

Cyclic Voltammetry: V_{red1} = -0.80 V, V_{red2} = -1.22 V.

6.2.6.6 Tetrakis(4-((6,13-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)-5,7,12,14-tetraazapentacen-2-yl)ethynyl)phenyl)silane (76)



Within the inert atmosphere of a nitrogen glovebox, bis(benzonitrile)dichloropalladium(II) (7.04 mg, 18.4 μmol , 0.30 equiv.), CuI (1.75 mg, 9.18 μmol , 0.15 equiv.) were added to a mixture tetrahydrofuran / diisopropylamine 2:1 (3 mL) and stirred at room temperature for 5 min. Tris(*tert*-butyl)phosphine (10.7 mg, 36.7 μmol , 0.60 equiv.) was added and the catalyst solution stirred for another 10 min before it was transferred to a flask containing **61H₂** (200 mg, 275 μmol , 4.50 equiv.) and tetrakis(4-ethynylphenyl)silane (26.5 mg, 61.2 μmol , 1.00 equiv). The stirred reaction mixture was heated to 65 °C and the progressing coupling cascade closely observed by analytical GPC. After 3 h, the reaction was quenched by filtration over a plug of

basic aluminum oxide (eluent: tetrahydrofuran). The red, fluorescent solution was evaporated and the residual, red material redissolved in chloroform and purified by a short preparative GPC to remove most side products and excess **61H₂**. **76H₈** is best directly oxidized to **76** from this solution. The product fractions of **76H₈** in chloroform were transferred to a round bottom flask, stirred and an excess of manganese dioxide was suspended in the solution which quickly changed its color from intense red to a dark green. The solid residue was removed by filtration over a plug of basic aluminum oxide, the solvent evaporated and the crude product purified by passing through a preparative GPC column (ca 1.5 m length, toluene). Yield: 59.7 mg (19.9 μ mol), 33%.

Analytical data for 76H₈:

NMR-spectroscopy: Due to the complex tautomerism, meaningful NMR spectroscopy is best carried out after oxidation to **76**.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3368, 3061, 2939, 2888, 2862, 2144, 2140, 2135, 2128, 1448, 1260, 1095, 1016, 744.

UV-Vis: λ_{max} = 548 nm.

HR-MS (MALDI⁺): $[\text{M}+\text{H}]^+$: calcd. for $\text{C}_{192}\text{H}_{221}\text{N}_{16}\text{Si}_9$: 3002.57085, found: 3002.57628, correct isotope distribution.

Analytical GPC: M_{W} = 3934, D = 1.020, V_{Elu} = 25.95 mL.

Analytical data for 76:

M.p.: >400 °C

¹H NMR (600.24 MHz, d₈-THF, 25 °C): δ [ppm] = 8.41-8.39 (m, 4H), 8.25-8.19 (m, 12H), 8.02-7.98 (m, 4H), 7.94-7.90 (m, 8H), 7.84-7.76 (m, 16H), 1.41-1.39 (m, 192H).

¹³C {¹H} NMR (150.93 MHz, d₈-THF, 25 °C): δ [ppm] = 146.61 (C_q), 146.54 (C_q), 146.01 (C_q), 145.98 (C_q), 144.31 (C_q), 144.22 (C_q), 144.12 (C_q), 143.87 (C_q), 137.61 (CH), 135.88 (C_q), 135.34 (CH), 134.09 (CH), 133.59 (CH), 132.52 (CH), 131.79 (CH), 131.39 (CH), 128.17 (C_q), 125.44 (C_q), 124.21 (C_q), 112.66 (C_q), 112.35 (C_q), 104.64 (C_q), 104.52 (C_q), 96.05 (C_q), 91.40 (C_q), 19.58 (CH/CH₃), 19.56 (CH/CH₃), 12.81 (CH/CH₃).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3068, 2940, 2862, 2206, 1614, 1460, 1110, 1019, 881, 752, 675, 587.

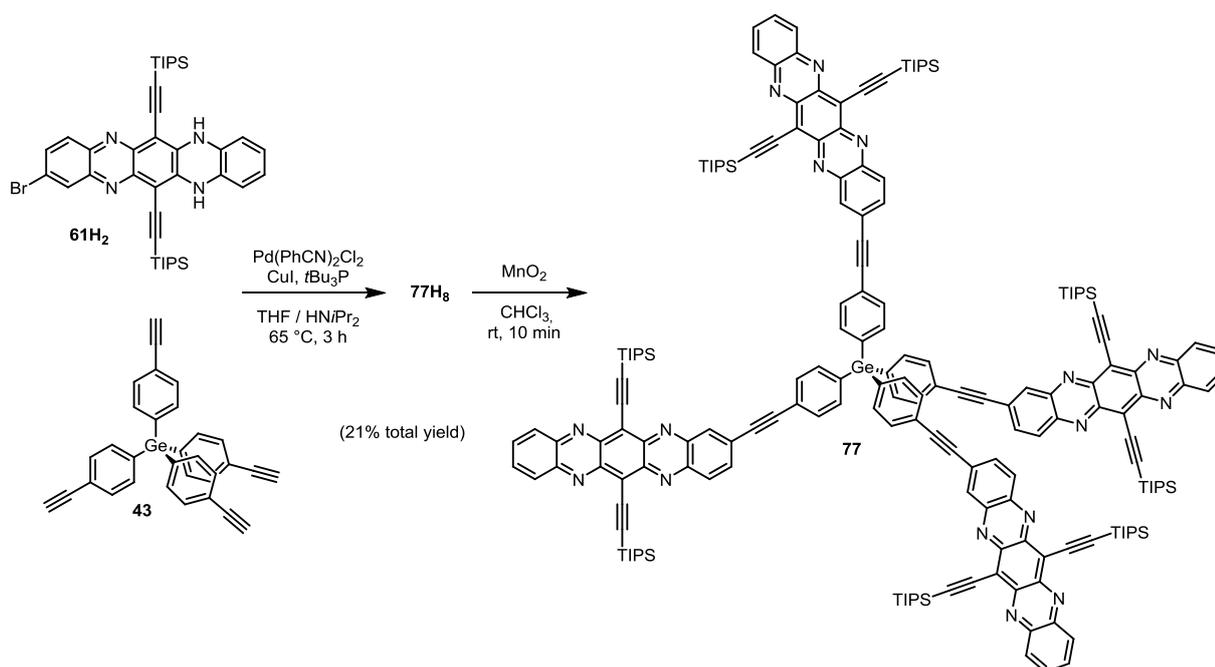
UV-Vis: $\lambda_{\text{max}} = 697 \text{ nm}$.

HR-MS (MALDI): $[M]^+$: calcd. for $C_{192}H_{212}N_{16}Si_9$: 2993.50098, found:2993.50159, correct isotope distribution.

Analytical GPC: $M_W = 3583$, $D = 1.017$, $V_{\text{Elu}} = 26.12 \text{ mL}$.

Cyclic Voltammetry: $V_{\text{red1}} = -0.79 \text{ V}$, $V_{\text{red2}} = -1.36 \text{ V}$.

6.2.6.7 Tetrakis(4-((6,13-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)-5,7,12,14-tetraazapentacen-2-yl)ethynyl)phenyl)germane (**77**)



Within the inert atmosphere of a nitrogen glovebox, bis(benzonitrile)dichloropalladium(II) (12.3 mg, 34.6 μmol , 0.30 equiv.), copper(I) iodide (3.21 mg, 17.3 μmol , 0.15 equiv.) were added to a mixture tetrahydrofuran / diisopropylamine 2:1 (6 mL) and stirred at room temperature for 5 min. Tris(*tert*-butyl)phosphine (14.0 mg, 69.1 μmol , 0.60 equiv.) was added and the catalyst solution stirred for another 10 minutes before it was transferred to a flask containing **61H₂** (377 mg, 519 μmol , 4.50 equiv.) and tetrakis(4-ethynylphenyl)germane (55.0 mg, 115 μmol , 1.00 equiv). The stirred reaction mixture was heated to 65 °C and the progressing coupling cascade closely observed by analytical GPC. After 3 h, the reaction was quenched by filtration over a plug of basic aluminum oxide (eluent: tetrahydrofuran). The red, fluorescent solution was evaporated and the residual, red material redissolved in chloroform and purified by a short preparative GPC to remove most side products and excess **61H₂**. **77H₈** is best directly oxidized to **77** from this solution. The product fractions of **77H₈** in chloroform were transferred to a round bottom flask, stirred and an excess of manganese dioxide was suspended in the solution which

quickly changed its color from intense red to a dark green. The solid residue was removed by filtration over a plug of basic aluminum oxide, the solvent evaporated and the crude product purified by passing through a preparative GPC column (toluene). Yield: 73.0 mg (24.0 μmol), 21%.

Analytical data for 77H₈:

NMR-spectroscopy: Due to the complex tautomerism, meaningful NMR spectroscopy is best carried out after oxidation to **77**.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3376, 2939, 2924, 2891, 2862, 2143, 1448, 1017, 881, 747, 675.

UV-Vis: λ_{max} = 549 nm.

HR-MS (MALDI⁺) calcd. for $\text{C}_{192}\text{H}_{232}\text{N}_{16}\text{Si}_8\text{Ge}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 3048.515, found: 3048.500. Correct isotope distribution.

Analytical GPC: M_{W} = 3607, D = 1.0268, V_{Elu} = 26.23 mL.

Analytical data for 77:

M.p.: >400 °C

¹H NMR (600.24 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ [ppm] = 8.40-8.37 (m, 4H), 8.25-8.18 (m, 12H), 7.91-7.86 (m, 4H), 7.85-7.81 (m, 8H), 7.79-7.75 (m, 8H), 7.69-7.74 (m, 8H), 1.47-1.35 (m, 168H).

¹³C {¹H} NMR (150.93 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ [ppm] = 145.56 (C_q), 145.49 (C_q), 144.97 (C_q), 144.94 (C_q), 143.20 (C_q), 143.08 (C_q), 142.98 (C_q), 142.72 (C_q), 136.54 (CH), 135.34 (CH), 134.29 (CH), 133.26 (CH), 132.12 (CH), 131.85 (CH), 130.67 (CH), 130.55 (CH), 129.01 (CH), 128.20 (CH), 126.90 (C_q), 123.84 (C_q), 123.01 (C_q), 123.00 (C_q), 112.95 (C_q), 112.64 (C_q), 103.06 (C_q), 102.96 (C_q), 94.94 (C_q), 90.48 (C_q), 19.00 (CH/CH₃), 18.97 (CH/CH₃), 11.73 (CH/CH₃).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3068, 2941, 2891, 2863, 2206, 1460, 1109, 1020, 753, 675.

UV-Vis: λ_{max} = 694 nm.

HR-MS (MALDI⁻): $[\text{M}]^-$: calcd. for $\text{C}_{192}\text{H}_{212}\text{N}_{16}\text{Si}_8^{74}\text{Ge}$: 3039.44468, found: 3039.42253, correct isotope distribution.

Analytical GPC: M_{W} = 3329, D = 1.013, V_{Elu} = 26.27 mL.

Cyclic voltammetry: V_{red1} = -0.86 V, V_{red2} = -1.37 V.

7 Literaturverzeichnis

- [1] a) A. G. Macdiarmid, M. Akhtar, C. K. Chiang, M. J. Cohen, J. Kleppinger, A. J. Heeger, E. J. Louis, J. Milliken, M. J. Moran, D. L. Peebles, H. Shirakawa, *J Electrochem Soc* **1977**, *124*, C304-C304; b) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J Chem Soc Chem Comm* **1977**, 578-580.
- [2] a) H. Kallmann, M. Pope, *Nature* **1960**, *186*, 31-33; b) H. Kallmann, M. Pope, *J Chem Phys* **1960**, *32*, 300-301.
- [3] H. Sirringhaus, *Adv Mater* **2014**, *26*, 1319-1335.
- [4] B. Minaev, G. Baryshnikov, H. Agren, *Phys Chem Chem Phys* **2014**, *16*, 1719-1758.
- [5] A. Facchetti, *Mater Today* **2013**, *16*, 123-132.
- [6] a) K. J. Baeg, M. Binda, D. Natali, M. Caironi, Y. Y. Noh, *Adv Mater* **2013**, *25*, 4267-4295; b) Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem Rev* **2007**, *107*, 953-1010.
- [7] J. E. Anthony, *Angew Chem Int Edit* **2008**, *47*, 452-483.
- [8] a) L. Y. Lu, L. P. Yu, *Adv Mater* **2014**, *26*, 4413-4430; b) Y. Zhong, M. T. Trinh, R. S. Chen, G. E. Purdum, P. P. Khlyabich, M. Sezen, S. Oh, H. M. Zhu, B. Fowler, B. Y. Zhang, W. Wang, C. Y. Nam, M. Y. Sfeir, C. T. Black, M. L. Steigerwald, Y. L. Loo, F. Ng, X. Y. Zhu, C. Nuckolls, *Nat Commun* **2015**, *6*; c) Y. Zhong, M. T. Trinh, R. S. Chen, W. Wang, P. P. Khlyabich, B. Kumar, Q. Z. Xu, C. Y. Nam, M. Y. Sfeir, C. Black, M. L. Steigerwald, Y. L. Loo, S. X. Xiao, F. Ng, X. Y. Zhu, C. Nuckolls, *J Am Chem Soc* **2014**, *136*, 15215-15221.
- [9] D. N. Congreve, J. Y. Lee, N. J. Thompson, E. Hontz, S. R. Yost, P. D. Reusswig, M. E. Bahlke, S. Reineke, T. Van Voorhis, M. A. Baldo, *Science* **2013**, *340*, 334-337.
- [10] S. Miao, A. L. Appleton, N. Berger, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Chem-Eur J* **2009**, *15*, 4990-4993.
- [11] Y. Shu, Y. F. Lim, Z. Li, B. Purushothaman, R. Hallani, J. E. Kim, S. R. Parkin, G. G. Malliaras, J. E. Anthony, *Chem Sci* **2011**, *2*, 363-368.
- [12] E. Clar, *Chem. Ber.* **1939**, *72*, 2137-2139.
- [13] F. L. G. S. Hahn, S. Koser, O. Tverskoy, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *J Org Chem* **2016**.
- [14] I. Kaur, M. Jazdyk, N. N. Stein, P. Prusevich, G. P. Miller, *J Am Chem Soc* **2010**, *132*, 1261-+.
- [15] J. E. Anthony, *Chem Rev* **2006**, *106*, 5028-5048.
- [16] H. F. Bettinger, R. Mondal, C. Tonshoff, *Org Biomol Chem* **2008**, *6*, 3000-3004.
- [17] E. P. Goodings, D. A. Mitchard, G. Owen, *J Chem Soc Perk T 1* **1972**, 1310-&.
- [18] E. Clar, *Chem. Ber.* **1929**, *62*, 350-359.
- [19] H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, *J Appl Phys* **2002**, *92*, 5259-5263.
- [20] O. D. Jurchescu, J. Baas, T. T. M. Palstra, *Appl Phys Lett* **2004**, *84*, 3061-3063.
- [21] J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J Am Chem Soc* **2001**, *123*, 9482-9483.
- [22] a) D. Lehnerr, A. R. Waterloo, K. P. Goetz, M. M. Payne, F. Hampel, J. E. Anthony, O. D. Jurchescu, R. R. Tykwinski, *Org Lett* **2012**, *14*, 3660-3663; b) A. R. Waterloo, S. Kunakom, F. Hampel, R. R. Tykwinski, *Macromol Chem Phys* **2012**, *213*, 1020-1032.
- [23] U. H. F. Bunz, J. U. Engelhart, B. D. Lindner, M. Schaffroth, *Angew Chem Int Edit* **2013**, *52*, 3810-3821.
- [24] O. Hirnsberg, *Liebigs Ann. Chem.* **1901**, *319*, 257-286.
- [25] H. Z. F. Kummer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 1119-1126.

- [26] Q. Miao, T. Q. Nguyen, T. Someya, G. B. Blanchet, C. Nuckolls, *J Am Chem Soc* **2003**, *125*, 10284-10287.
- [27] G. M. Badger, R. Pettit, *J Chem Soc* **1951**, 3211-3215.
- [28] D. Q. Liu, Z. K. He, Y. R. Su, Y. Diao, S. C. B. Mannsfeld, Z. A. Bao, J. B. Xu, Q. Miao, *Adv Mater* **2014**, *26*, 7190-7196.
- [29] a) U. H. F. Bunz, *Accounts Chem Res* **2015**, *48*, 1676-1686; b) O. Tverskoy, F. Rominger, A. Peters, H. J. Himmel, U. H. F. Bunz, *Angew Chem Int Edit* **2011**, *50*, 3557-3560; c) P. Biegger, S. Stolz, S. N. Intorp, Y. X. Zhang, J. U. Engelhart, F. Rominger, K. I. Hardcastle, U. Lemmer, X. H. Qian, M. Hamburger, U. H. F. Bunz, *J Org Chem* **2015**, *80*, 582-589; d) B. D. L. M. Märken, A. L. Appleton, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 483-488; e) J. U. Engelhart, B. D. Lindner, O. Tverskoy, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Chem-Eur J* **2013**, *19*, 15089-15092; f) J. U. Engelhart, O. Tverskoy, U. H. F. Bunz, *J Am Chem Soc* **2014**, *136*, 15166-15169.
- [30] a) A. L. Appleton, S. M. Brombosz, S. Barlow, J. S. Sears, J. L. Bredas, S. R. Marder, U. H. F. Bunz, *Nat Commun* **2010**, *1*; b) B. D. Lindner, J. U. Engelhart, M. Marken, O. Tverskoy, A. L. Appleton, F. Rominger, K. I. Hardcastle, M. Enders, U. H. F. Bunz, *Chem-Eur J* **2012**, *18*, 4627-4633.
- [31] a) G. J. Nan, Z. S. Li, *J Mater Chem C* **2014**, *2*, 1447-1456; b) F. L. Geyer, A. Pun, D. Hanifi, U. H. F. Bunz, Y. Liu, *J Mater Chem C* **2013**, *1*, 6661-6666.
- [32] a) N. Benson, C. Melzer, R. Schmechel, H. von Seggern, *Phys Status Solidi A* **2008**, *205*, 475-487; b) J. W. Chang, P. W. Liang, M. W. Lin, T. F. Guo, T. C. Wen, Y. J. Hsu, *Org Electron* **2011**, *12*, 509-515.
- [33] a) S. Koser, *Dissertation, Arbeitskreis Bunz, Universität Heidelberg laufend*; b) S. Schmid, *Dissertation, Arbeitskreis Bunz, Universität Heidelberg laufend*.
- [34] J. L. Bredas, J. P. Calbert, D. A. da Silva, J. Cornil, *P Natl Acad Sci USA* **2002**, *99*, 5804-5809.
- [35] J. E. Anthony, A. Facchetti, M. Heeney, S. R. Marder, X. W. Zhan, *Adv Mater* **2010**, *22*, 3876-3892.
- [36] C. L. Wang, H. L. Dong, W. P. Hu, Y. Q. Liu, D. B. Zhu, *Chem Rev* **2012**, *112*, 2208-2267.
- [37] a) J. E. Coughlin, Z. B. Henson, G. C. Welch, G. C. Bazan, *Accounts Chem Res* **2014**, *47*, 257-270; b) J. L. Segura, N. Martin, D. M. Guldi, *Chem Soc Rev* **2005**, *34*, 31-47.
- [38] a) C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva, J. L. Bredas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem Mater* **2004**, *16*, 4436-4451; b) G. Horowitz, *Adv Mater* **1998**, *10*, 365-377; c) F. L. Geyer, *Masterarbeit, Arbeitskreis Bunz, Universität Heidelberg 2013*.
- [39] M. C. Scharber, N. S. Sariciftci, *Prog Polym Sci* **2013**, *38*, 1929-1940.
- [40] a) B. C. Thompson, J. M. J. Frechet, *Angew Chem Int Edit* **2008**, *47*, 58-77; b) P. W. M. Blom, V. D. Mihailetchi, L. J. A. Koster, D. E. Markov, *Adv Mater* **2007**, *19*, 1551-1566.
- [41] V. D. Mihailetchi, H. X. Xie, B. de Boer, L. J. A. Koster, P. W. M. Blom, *Adv Funct Mater* **2006**, *16*, 699-708.
- [42] G. Nagarjuna, D. Venkataraman, *J Polym Sci Pol Phys* **2012**, *50*, 1045-1056.
- [43] P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyns, C. Deibel, J. D'Haen, P. Heremans, J. Poortmans, J. V. Manca, *Sol Energ Mat Sol C* **2006**, *90*, 2150-2158.
- [44] a) H. L. Dong, X. L. Fu, J. Liu, Z. R. Wang, W. P. Hu, *Adv Mater* **2013**, *25*, 6158-6182; b) T. Hasegawa, J. Takeya, *Sci Technol Adv Mat* **2009**, *10*.
- [45] a) F. Paulus, *Dissertation, Arbeitskreis Bunz, Universität Heidelberg 2016*; b) J. U. Engelhart, *Dissertation, Arbeitskreis Bunz, Universität Heidelberg 2015*.

- [46] J. Zirzmeier, D. Lehnherr, P. B. Coto, E. T. Chernick, R. Casillas, B. S. Basel, M. Thoss, R. R. Tykwinski, D. M. Guldi, *P Natl Acad Sci USA* **2015**, *112*, 5325-5330.
- [47] M. B. Smith, J. Michl, *Chem Rev* **2010**, *110*, 6891-6936.
- [48] a) J. Herz, T. Buckup, F. Paulus, J. Engelhart, U. H. F. Bunz, M. Motzkus, *J Phys Chem Lett* **2014**, *5*, 2425-2430; b) J. Herz, T. Buckup, F. Paulus, J. U. Engelhart, U. H. F. Bunz, M. Motzkus, *J Phys Chem A* **2015**, *119*, 6602-6610.
- [49] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354-358.
- [50] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. Lepeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *J Org Chem* **1995**, *60*, 532-538.
- [51] A. Hirsch, *Top Curr Chem* **1999**, *199*, 1-65.
- [52] Y. F. Li, *Accounts Chem Res* **2012**, *45*, 723-733.
- [53] I. Aujard, J. P. Baltaze, J. B. Baudin, E. Cogne, F. Ferrage, L. Jullien, E. Perez, V. Prevost, L. M. Qian, O. Ruel, *J Am Chem Soc* **2001**, *123*, 8177-8188.
- [54] J. Kumpf, J. Freudenberg, K. Fletcher, A. Dreuw, U. H. F. Bunz, *J Org Chem* **2014**, *79*, 6634-6645.
- [55] a) P. Ganesan, X. N. Yang, J. Loos, T. J. Savenije, R. D. Abellon, H. Zuilhof, E. J. R. Sudholter, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 14530-14531; b) P. Ganesan, J. Baggerman, H. Zhang, E. J. R. Sudholter, H. Zuilhof, *J Phys Chem A* **2007**, *111*, 6151-6156.
- [56] Y. Ie, T. Sakurai, S. Jinnai, M. Karakawa, K. Okuda, S. Mori, Y. Aso, *Chem Commun* **2013**, *49*, 8386-8388.
- [57] X. W. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *Adv Mater* **2011**, *23*, 268-284.
- [58] C. Y. Lu, Z. Y. Ji, G. W. Xu, W. Wang, L. F. Wang, Z. H. Han, L. Li, M. Liu, *Sci Bull* **2016**, *61*, 1081-1096.
- [59] N. Yoshihara, N. Hosono, R. Ohshima, K. Totani, T. Watanabe, *Macromol Chem Phys* **2014**, *215*, 988-997.
- [60] a) P. Raj, A. K. Saxena, K. Singhal, A. Ranjan, *Polyhedron* **1985**, *4*, 251-258; b) W. F. T. Kaufmann, *Chemische Berichte* **1985**, *118*, 2330-2342.
- [61] M. C. H. W. Davidsohn, *Journal of Organometallic Chemistry* **1966**, *5*, 29-34.
- [62] K. S. Feldman, C. K. Weinreb, W. J. Youngs, J. D. Bradshaw, *J Am Chem Soc* **1994**, *116*, 9019-9026.
- [63] U. Krüerke, *Journal of Organometallic Chemistry* **1970**, *21*, 83-90.
- [64] G. Shao, A. Orita, K. Nishijima, K. Ishimaru, M. Takezaki, K. Wakamatsu, R. Gleiter, J. Otera, *Chem-Asian J* **2007**, *2*, 489-498.
- [65] a) J. E. H. Schmidbauer, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 49-52; b) C. Dallaire, M. A. Brook, A. D. Bain, C. S. Frampton, J. F. Britten, *Can J Chem* **1993**, *71*, 1676-1683.
- [66] F. L. Geyer, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Chem-Eur J* **2014**, *20*, 3600-3605.
- [67] M. A. Brook, B. Ramacher, C. Dallaire, H. K. Gupta, D. Ulbrich, R. Ruffolo, *Inorg Chim Acta* **1996**, *250*, 49-57.
- [68] P. M. Pellny, N. Peulecke, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2000**, *19*, 1198-1200.
- [69] Y. W. Robert S. Jordan, Ryan D. McCurdy, Michael T. Yeung, Kristofer L. Marsh, Saeed I. Khan, Richard B. Kaner, Yves Rubin, *Chem* **2016**, *1*, 78-90.
- [70] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett* **1975**, 4467-4470.
- [71] D. Milstein, J. K. Stille, *J Am Chem Soc* **1978**, *100*, 3636-3638.
- [72] U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, *Organometallics* **1994**, *13*, 3823-3833.
- [73] D. L. Boger, *Chem Rev* **1986**, *86*, 781-793.

- [74] M. G. R. M. A. Ogliaruso, E. I. Becker, *Chem Rev* **1965**, *65*, 261-367.
- [75] J. Freudenberg, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Chem-Eur J* **2016**, *22*, 8740-8744.
- [76] A. Rode, *Bachelorarbeit, Arbeitskreis Bunz, Universität Heidelberg* **2014**.
- [77] F. L. Geyer, A. Rode, U. H. F. Bunz, *Chem-Eur J* **2014**, *20*, 16448-16453.
- [78] a) M. Wind, U. M. Wiesler, K. Saalwachter, K. Mullen, H. W. Spiess, *Adv Mater* **2001**, *13*, 752-756; b) T. S. Qin, G. Zhou, H. Scheiber, R. E. Bauer, M. Baunigarten, C. E. Anson, E. J. W. List, K. Mullen, *Angew Chem Int Edit* **2008**, *47*, 8292-8296.
- [79] S. Christ, *Bachelorarbeit, Arbeitskreis Bunz, Universität Heidelberg* **2015**.
- [80] Y. S. Kim, S. J. Jeong, H. W. Lee, J. Kim, S. E. Lee, Y. K. Kim, S. S. Yoon, *Luminescence* **2016**, *31*, 1031-1036.
- [81] A. C. Uptmoor, J. Freudenberg, S. T. Schwabel, F. Paulus, F. Rominger, F. Hinkel, U. H. F. Bunz, *Angew Chem Int Edit* **2015**, *54*, 14673-14676.
- [82] M. Wander, P. J. C. Hausoul, L. A. J. M. Sliedregt, B. J. van Steen, G. van Koten, R. J. M. K. Gebbink, *Organometallics* **2009**, *28*, 4406-4415.
- [83] J. B. Lambert, Z. Q. Liu, C. Q. Liu, *Organometallics* **2008**, *27*, 1464-1469.
- [84] J. H. Fournier, X. Wang, J. D. Wuest, *Can J Chem* **2003**, *81*, 376-380.
- [85] T. Hundertmark, A. F. Littke, S. L. Buchwald, G. C. Fu, *Org Lett* **2000**, *2*, 1729-1731.
- [86] D. S. Reddy, D. C. Craig, G. R. Desiraju, *J Am Chem Soc* **1996**, *118*, 4090-4093.
- [87] B. Beele, J. Guenther, M. Perera, M. Stach, T. Oeser, J. Blumel, *New J Chem* **2010**, *34*, 2729-2731.
- [88] E. Galoppini, R. Gilardi, *Chem Commun* **1999**, 173-174.
- [89] a) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705-714; b) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276-279.
- [90] a) A. P. Cote, H. M. El-Kaderi, H. Furukawa, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *J Am Chem Soc* **2007**, *129*, 12914-12915; b) D. Beaudoin, T. Maris, J. D. Wuest, *Nat Chem* **2013**, *5*, 830-834.
- [91] F. L. Geyer, F. Rominger, M. Vogtland, U. H. F. Bunz, *Cryst Growth Des* **2015**, *15*, 3539-3544.
- [92] Y. L. Zhu, H. S. Yang, Y. H. Jin, W. Zhang, *Chem Mater* **2013**, *25*, 3718-3723.
- [93] a) Y. F. Hsu, C. H. Lin, J. D. Chen, J. C. Wang, *Cryst Growth Des* **2008**, *8*, 2047-2047; b) J. J. Cheng, Y. T. Chang, C. J. Wu, Y. F. Hsu, C. H. Lin, D. M. Proserpio, J. D. Chen, *Crystengcomm* **2012**, *14*, 537-543.
- [94] K. I. Nattinen, K. Rissanen, *Inorg Chem* **2003**, *42*, 5126-5134.
- [95] a) N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Accounts Chem Res* **2005**, *38*, 176-182; b) D. M. Liu, Z. G. Xie, L. Q. Ma, W. B. Lin, *Inorg Chem* **2010**, *49*, 9107-9109.
- [96] M. J. Turner, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Crystengcomm* **2011**, *13*, 1804-1813.
- [97] a) A. M. Goforth, K. Gerth, M. D. Smith, S. Shotwell, U. H. F. Bunz, H. C. zur Loye, *Solid State Sci* **2005**, *7*, 1083-1095; b) D. M. Ciurtin, N. G. Pschirer, M. D. Smith, U. H. F. Bunz, H. C. zur Loye, *Chem Mater* **2001**, *13*, 2743-+; c) N. G. Pschirer, D. M. Ciurtin, M. D. Smith, U. H. F. Bunz, H. C. zur Loye, *Angew Chem Int Edit* **2002**, *41*, 583-585.
- [98] F. L. Geyer, S. Schmid, V. Brosius, N. M. Bojanowski, G. Bollmann, K. Brodner, U. H. F. Bunz, *Chem Commun* **2016**, *52*, 5702-5705.
- [99] I. Kaur, W. L. Jia, R. P. Kopeski, S. Selvarasah, M. R. Dokmeci, C. Pramanik, N. E. McGruer, G. P. Miller, *J Am Chem Soc* **2008**, *130*, 16274-16286.

- [100] a) D. Lehnherr, J. Gao, F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, *J Org Chem* **2009**, *74*, 5017-5024; b) D. Lehnherr, A. H. Murray, R. McDonald, M. J. Ferguson, R. R. Tykwinski, *Chem-Eur J* **2009**, *15*, 12580-12584.
- [101] A. Thibblin, *J Org Chem* **1993**, *58*, 7427-7433.
- [102] M. Porz, F. Paulus, S. Hofle, T. Lutz, U. Lemmer, A. Colsmann, U. H. F. Bunz, *Macromol Rapid Comm* **2013**, *34*, 1611-1617.
- [103] F. L. Geyer, V. Brosius, U. H. F. Bunz, *J Org Chem* **2015**, *80*, 12166-12176.
- [104] M. H. L. Ji, I. Krummenacher, P. Biegger, F. L. Geyer, O. Tverskoy, M. Schaffroth, J. Han, A. Dreuw, T. B. Marder, U. H. F. Bunz, *Angew Chem Int Edit* **2016**, *55*, 10498-10501.
- [105] a) J. K. Stille, D. Milstein, *Abstr Pap Am Chem S* **1978**, *176*, 168-168; b) C. Cordovilla, C. Bartolome, J. M. Martinez-Ilarduya, P. Espinet, *Acs Catal* **2015**, *5*, 3040-3053.
- [106] X. M. Xu, T. Xiao, X. Gu, X. J. Yang, S. V. Kershaw, N. Zhao, J. B. Xu, Q. Miao, *Acs Appl Mater Inter* **2015**, *7*, 28019-28026.
- [107] G. G. Bollmann, *Masterarbeit, Arbeitskreis Bunz, Universität Heidelberg* **2016**.
- [108] A. Furstner, *Angew Chem Int Edit* **2013**, *52*, 2794-2819.
- [109] S. M. Elbert, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem-Eur J* **2014**, *20*, 16707-16720.
- [110] B. W. D'Andrade, S. Datta, S. R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov, M. E. Thompson, *Org Electron* **2005**, *6*, 11-20.
- [111] M. Schaffroth, *Dissertation, Arbeitskreis Bunz, Universität Heidelberg* **2015**.

8 Anhang

8.1 NMR-Spektren

8.1.1 Tetraethynylsilanes and their cycloadducts

Acquisition Time (sec)	2.7263	Date Stamp	11 Sep 2013 18:31:54	Frequency (MHz)	400.1801	Nucleus	¹ H
Number of Transients	32	Original Points Count	32768	Points Count	65536	Receiver Gain	36.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	1990.7448	Sweep Width (Hz)	12019.05	SW(cyclical) (Hz)	12019.23
						Temperature (degree C)	25.199

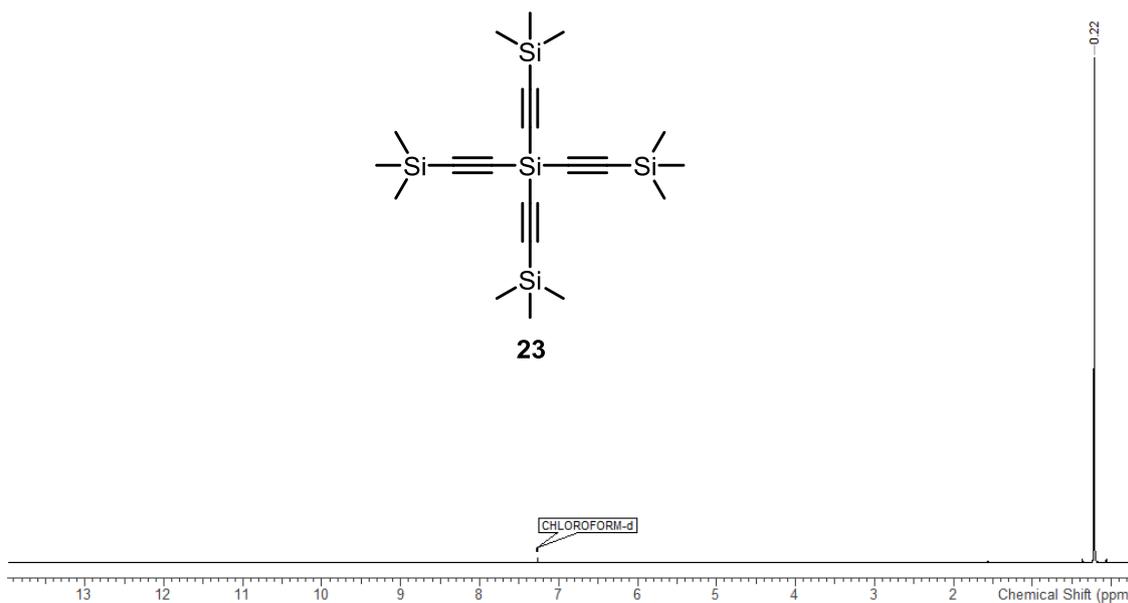


Abbildung 8.1.1: ¹H-NMR von Verbindung **23**.

Acquisition Time (sec)	1.5897	Date Stamp	11 Sep 2013 16:43:18	Frequency (MHz)	100.6253	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	2048	Original Points Count	49066	Points Count	65536	Receiver Gain	2050.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	11065.7646	Sweep Width (Hz)	30863.73	SW(cyclical) (Hz)	30864.20
Temperature (degree C)	25.200						

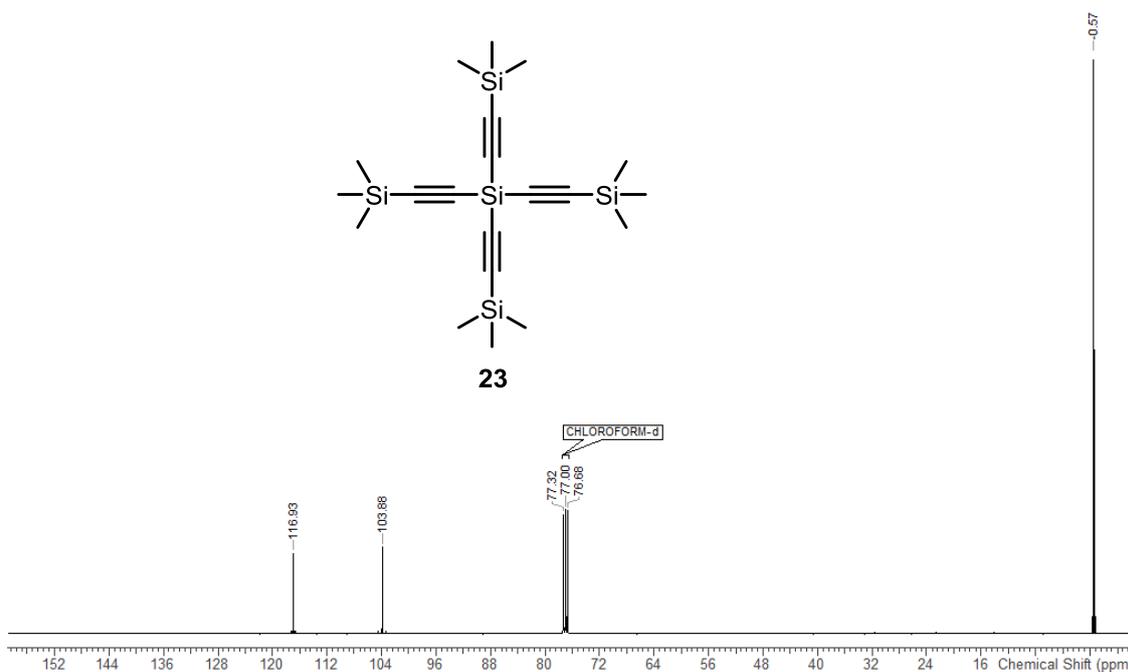


Abbildung 8.1.2: ¹³C-NMR von Verbindung **23**.

Acquisition Time (sec)	1.0224	Date Stamp	12 Sep 2013 21:42:43	Frequency (MHz)	79.5045	Nucleus	²⁹ Si
Number of Transients	2048	Original Points Count	32768	Points Count	32768	Receiver Gain	203.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	-7950.4473	Sweep Width (Hz)	32051.28		
Temperature (degree C)	25.150						

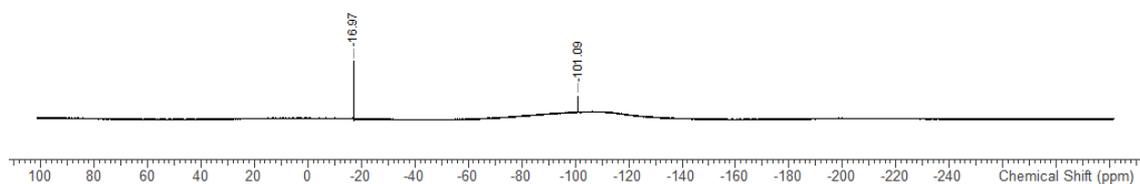
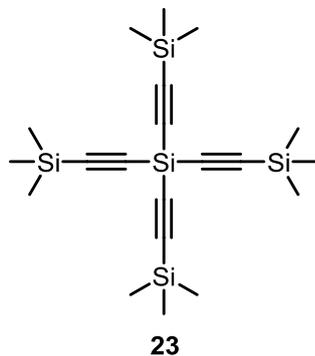


Abbildung 8.1.3: ²⁹Si-NMR von Verbindung **23**.

Acquisition Time (sec)	2.7263	Date Stamp	20 Sep 2013 10:55:23	Frequency (MHz)	400.1801	Nucleus	¹ H
Number of Transients	128	Original Points Count	32768	Points Count	65536	Receiver Gain	181.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	1990.7444	Sweep Width (Hz)	12019.05	Temperature (degree C)	25.149

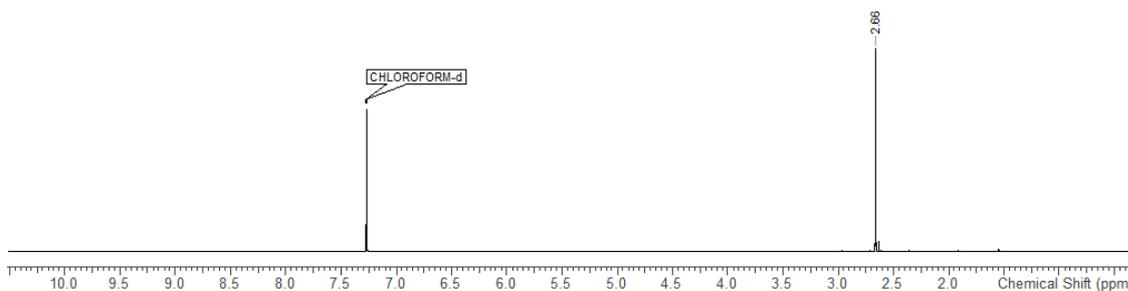
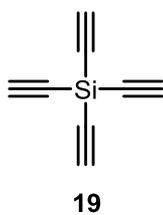


Abbildung 8.1.4: ¹H-NMR von Verbindung **19**.

Acquisition Time (sec)	1.5897	Date Stamp	20 Sep 2013 07:19:11	Frequency (MHz)	100.6253	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	4096	Original Points Count	49066	Points Count	65536	Receiver Gain	2050.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	11065.2910	Sweep Width (Hz)	30864.20		
Temperature (degree C)	25.151						

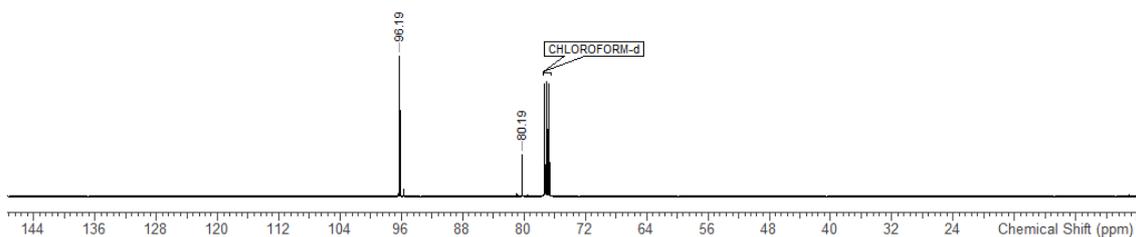
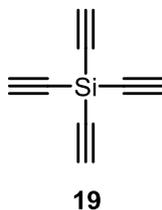


Abbildung 8.1.5: ¹³C-NMR von Verbindung 19.

Acquisition Time (sec)	1.0224	Date Stamp	30 Aug 2013 12:35:02	Frequency (MHz)	79.5045	Nucleus	²⁹ Si
Number of Transients	1308	Original Points Count	32768	Points Count	32768	Receiver Gain	203.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	-7950.4473	Sweep Width (Hz)	32051.28		
Temperature (degree C)	25.200						

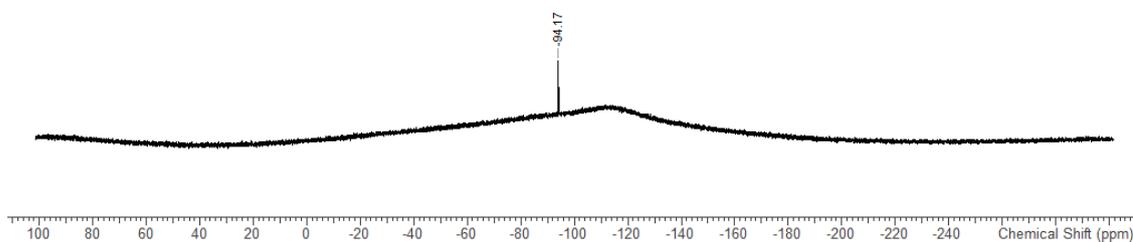
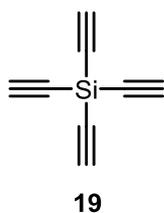
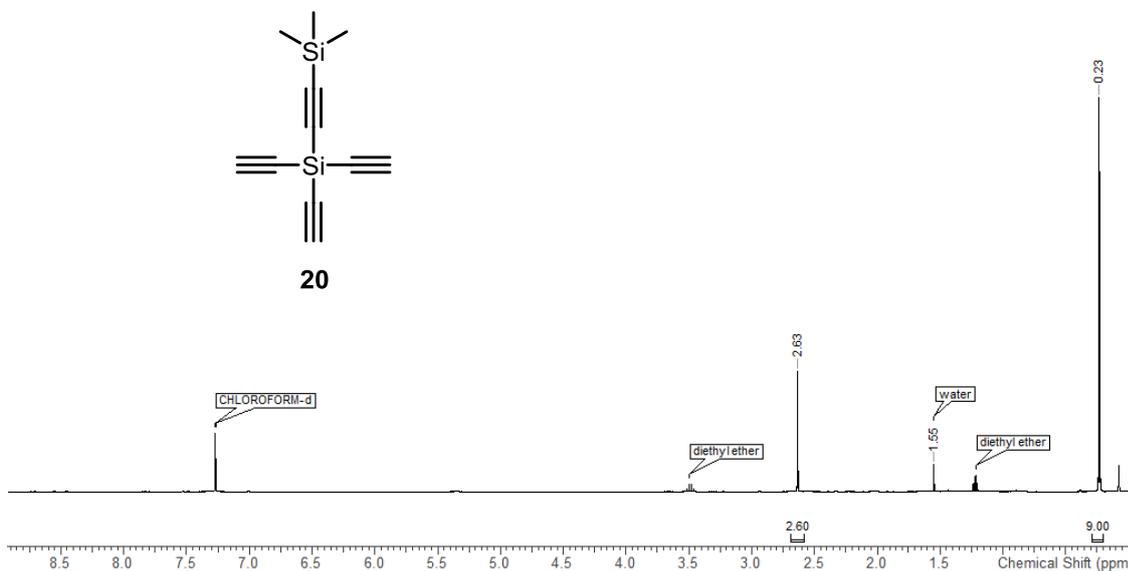
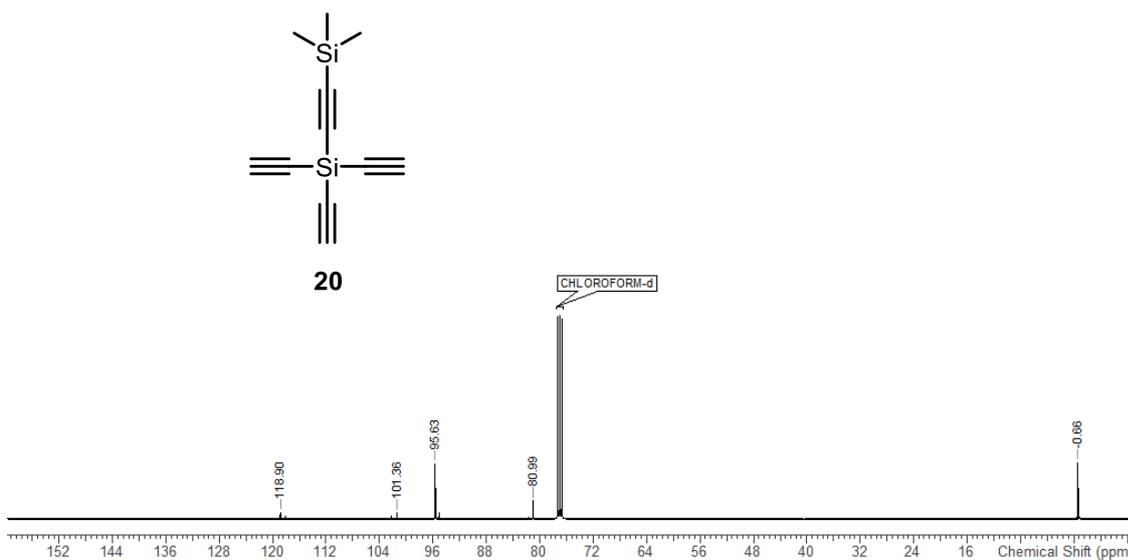


Abbildung 8.1.6: ²⁹Si-NMR von Verbindung 19.

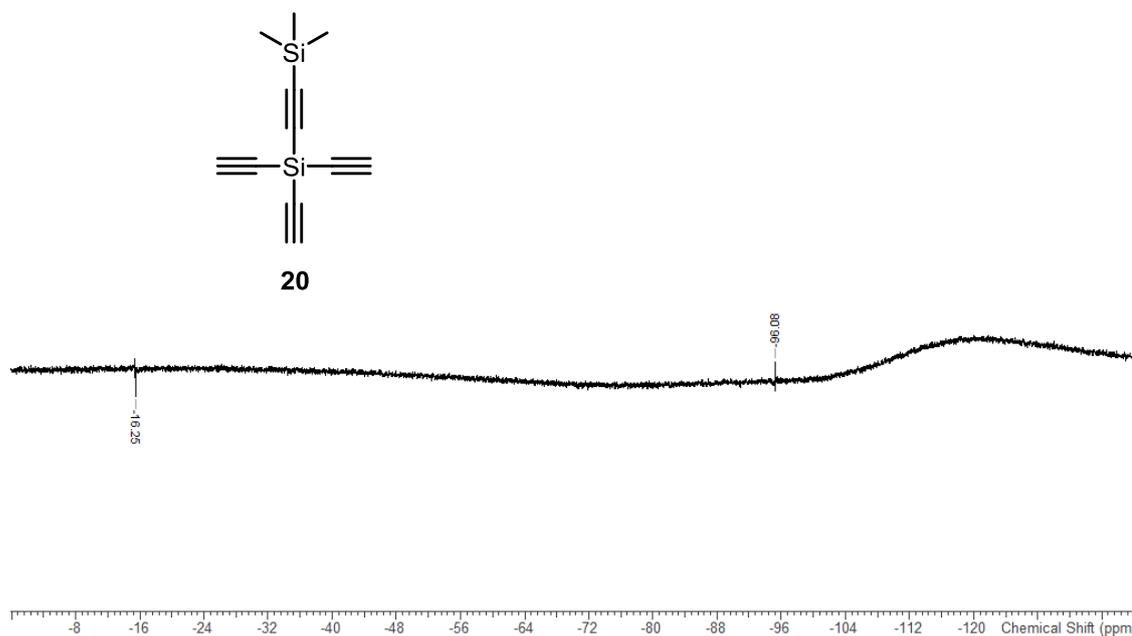
Acquisition Time (sec)	2.7263	Date Stamp	13 Sep 2013 07:17:57	Frequency (MHz)	400.1801	Nucleus	¹ H
Number of Transients	128	Original Points Count	32768	Points Count	65536	Receiver Gain	181.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	1990.7485	Sweep Width (Hz)	12019.05	Temperature (degree C)	25.150



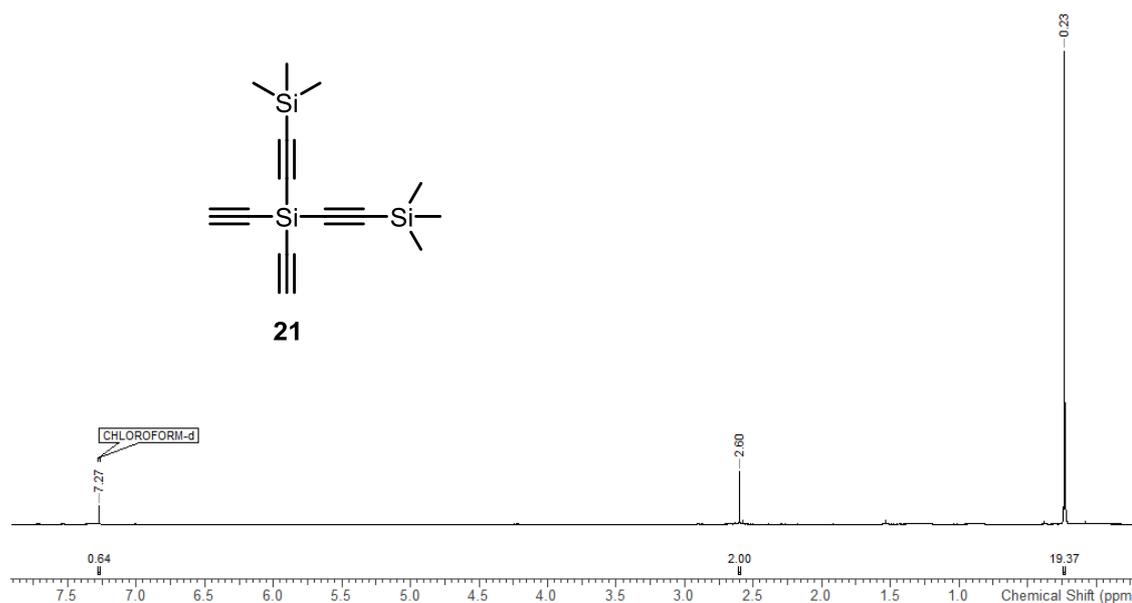
Acquisition Time (sec)	1.5897	Date Stamp	27 Nov 2013 14:03:39	Frequency (MHz)	100.6253	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	4096	Original Points Count	49066	Points Count	65536	Receiver Gain	2050.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	11067.1729	Sweep Width (Hz)	30863.73	Temperature (degree C)	22.001



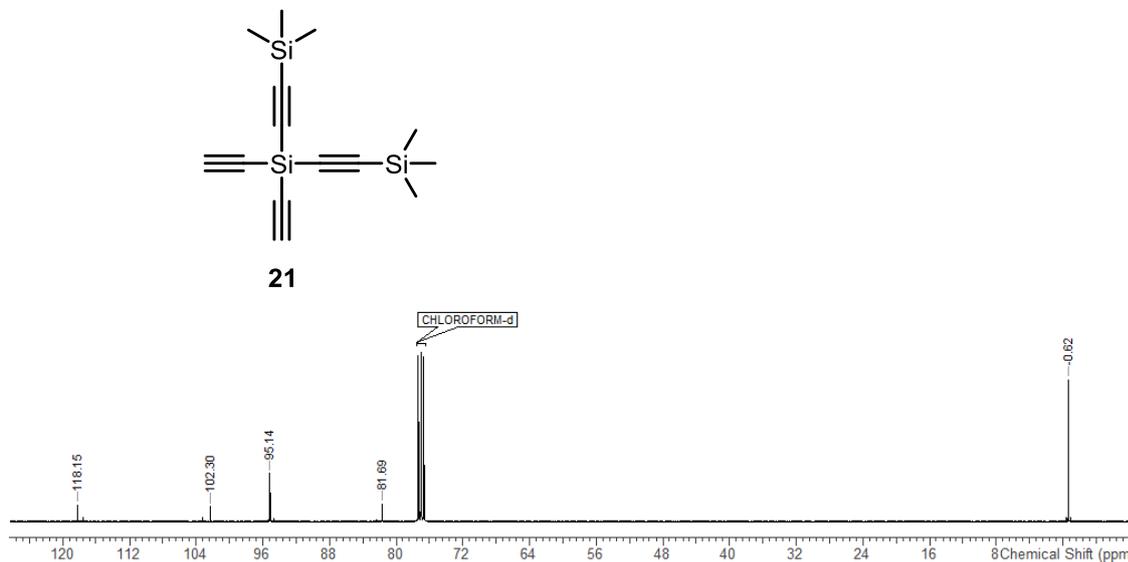
Acquisition Time (sec)	1.0224	Date Stamp	27 Nov 2013 21:36:23	Frequency (MHz)	79.5045	Nucleus	²⁹ Si
Number of Transients	8192	Original Points Count	32768	Points Count	32768	Receiver Gain	203.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	-7948.7539			SW (Hz)	32051.28
Temperature (degree C)	22.000					Sweep Width (Hz)	32050.30

Abbildung 8.1.9: ²⁹Si-NMR von Verbindung 20.

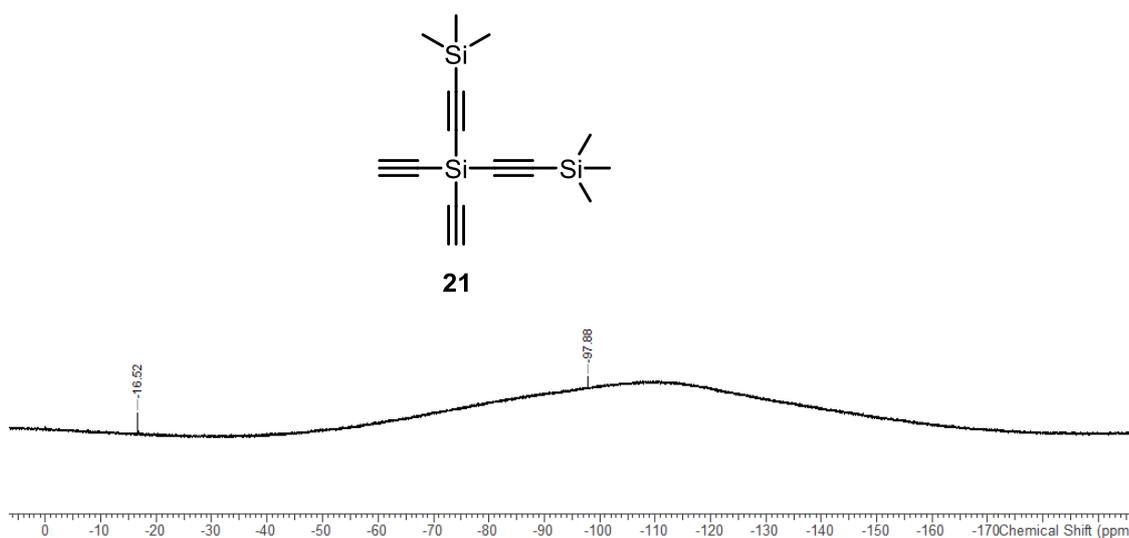
Acquisition Time (sec)	2.7263	Date Stamp	27 Nov 2013 21:26:18	Frequency (MHz)	400.1800	Nucleus	¹ H
Number of Transients	128	Original Points Count	32768	Points Count	65536	Receiver Gain	181.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	1990.5752			SW (Hz)	12019.23
						Temperature (degree C)	22.000

Abbildung 8.1.10: ¹H-NMR von Verbindung 21.

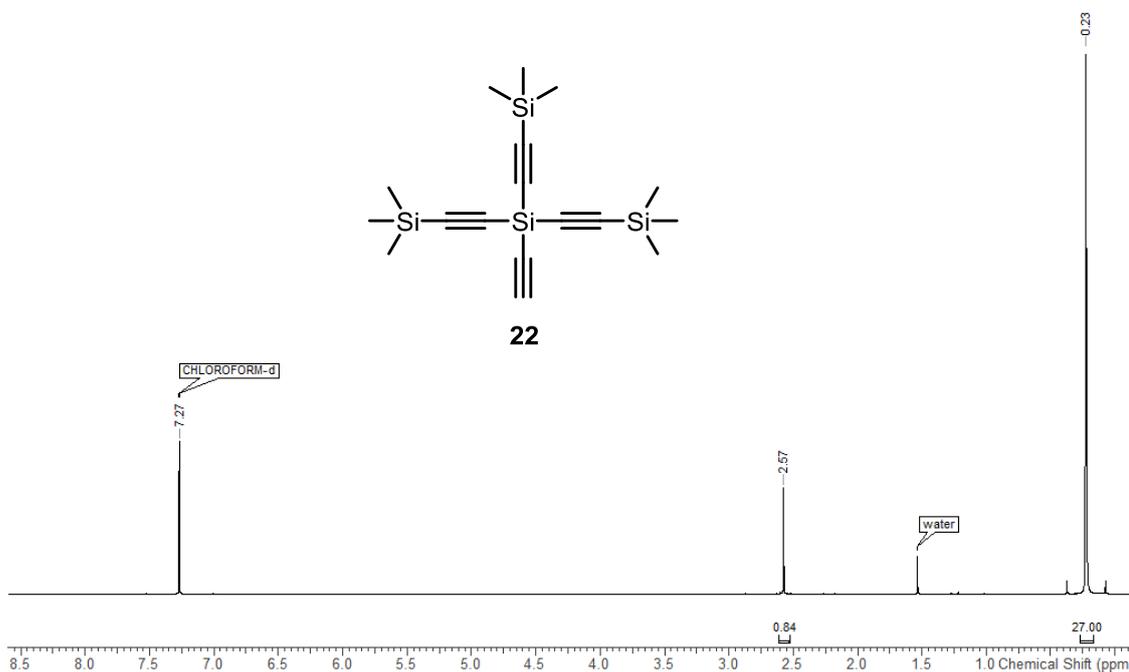
Acquisition Time (sec)	1.5897	Date Stamp	27 Nov 2013 17:50:06	Frequency (MHz)	100.6253	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	4096	Original Points Count	49066	Points Count	65536	Receiver Gain	2050.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	11067.1729			SW (Hz)	30864.20
Temperature (degree C)	22.001					Sweep Width (Hz)	30863.73

Abbildung 8.1.11: ¹³C-NMR von Verbindung 21.

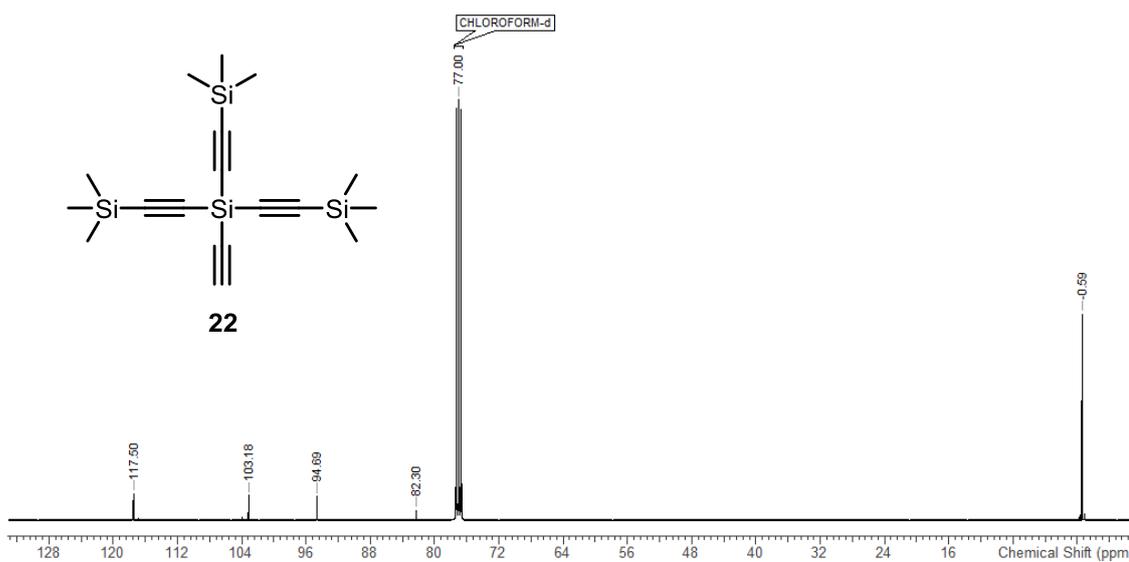
Acquisition Time (sec)	1.0224	Date Stamp	28 Nov 2013 13:34:34	Frequency (MHz)	79.5045	Nucleus	²⁹ Si
Number of Transients	8192	Original Points Count	32768	Points Count	32768	Receiver Gain	203.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	-7950.4473			SW (Hz)	32051.28
Temperature (degree C)	21.998					Sweep Width (Hz)	32050.30

Abbildung 8.1.12: ²⁹Si-NMR von Verbindung 21.

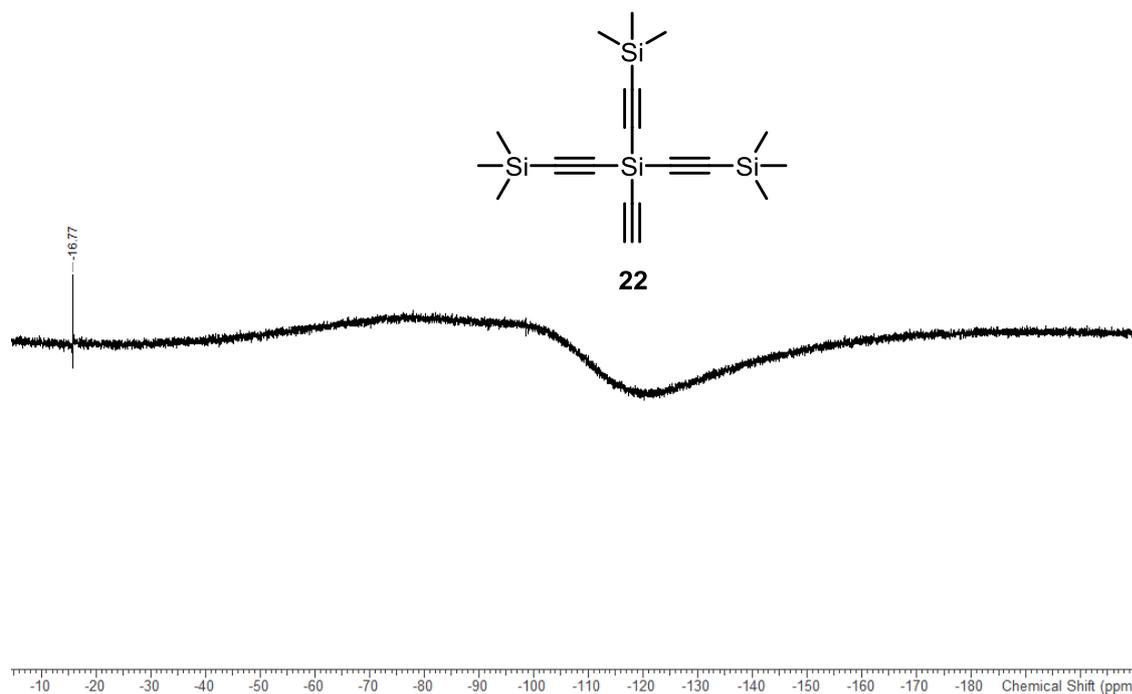
Acquisition Time (sec)	2.7263	Date Stamp	29 Nov 2013 00:11:39	Frequency (MHz)	400.1800	Nucleus	¹ H
Number of Transients	128	Original Points Count	32768	Points Count	65536	Receiver Gain	362.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	1990.7352	Sweep Width (Hz)	12019.05	Temperature (degree C)	21.989

Abbildung 8.1.13: ¹H-NMR von Verbindung 22.

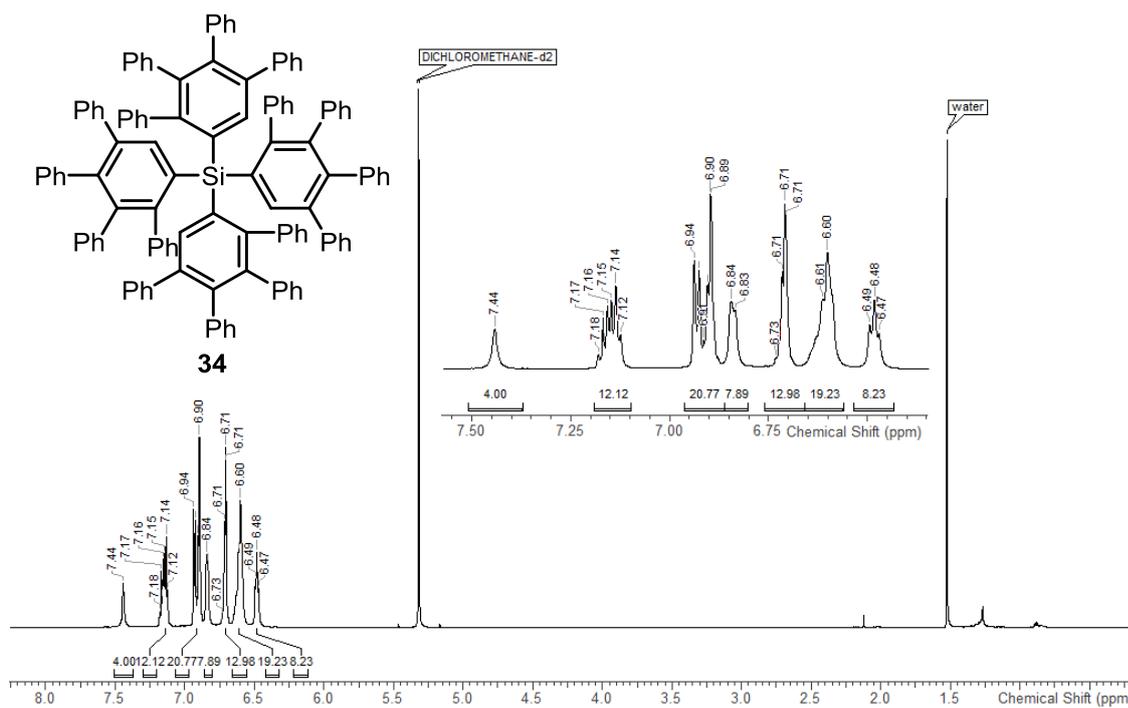
Acquisition Time (sec)	1.5897	Date Stamp	28 Nov 2013 20:35:18	Frequency (MHz)	100.6253	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	4096	Original Points Count	49066	Points Count	65536	Receiver Gain	2050.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	11067.1729	Sweep Width (Hz)	30863.73	Temperature (degree C)	22.000

Abbildung 8.1.14: ¹³C-NMR von Verbindung 22.

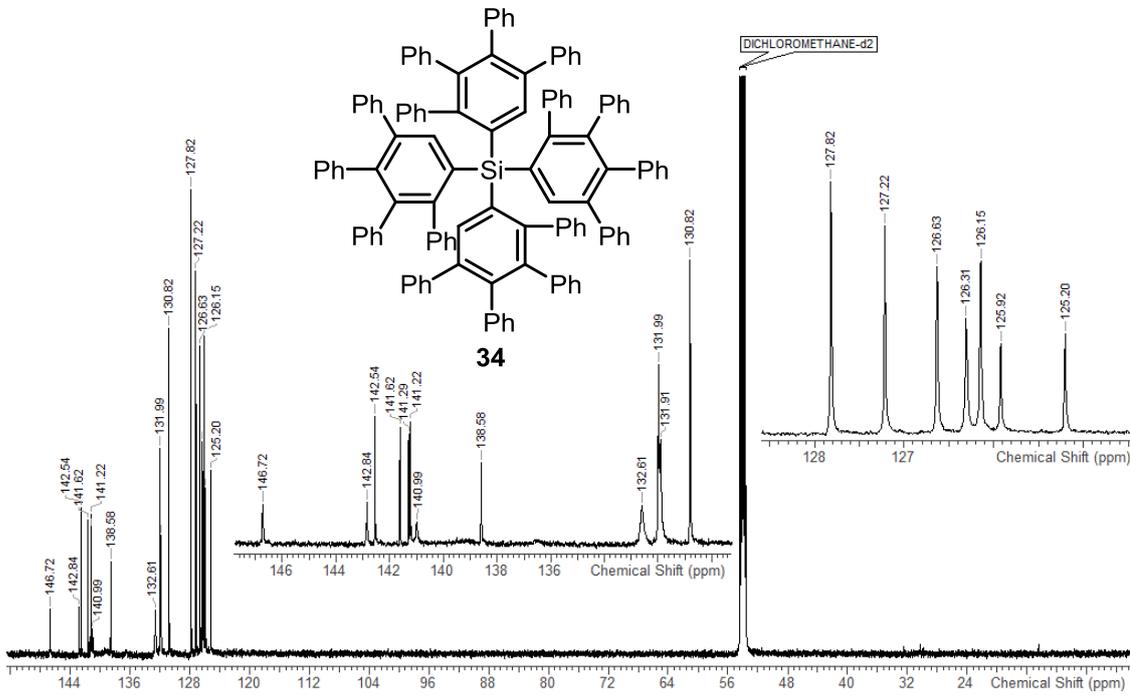
Acquisition Time (sec)	1.0224	Date Stamp	29 Nov 2013 00:21:42	Frequency (MHz)	79.5045	Nucleus	²⁹ Si
Number of Transients	10240	Original Points Count	32768	Points Count	32768	Receiver Gain	203.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	-7950.4473	SW (cyclical) (Hz)		Sweep Width (Hz)	32051.28
Temperature (degree C)	21.999						32050.30

Abbildung 8.1.15: ²⁹Si-NMR von Verbindung **22**.

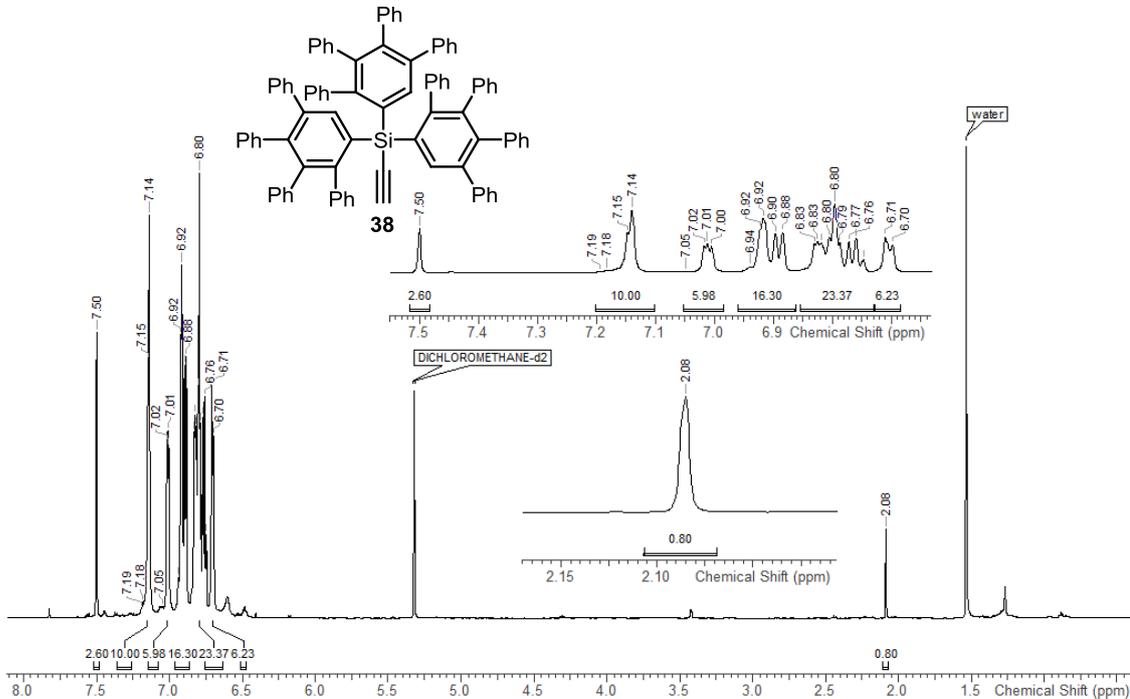
Acquisition Time (sec)	3.6351	Date Stamp	21 Jun 2014 03:56:18	Frequency (MHz)	600.2439	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	256	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	15.35
Solvent	DICHLOROMETHANE-d2	Spectrum Offset (Hz)	2977.7483	SW (cyclical) (Hz)		Sweep Width (Hz)	18028.85
						Temperature (degree C)	25.101

Abbildung 8.1.16: ¹³C-NMR von Verbindung **34**.

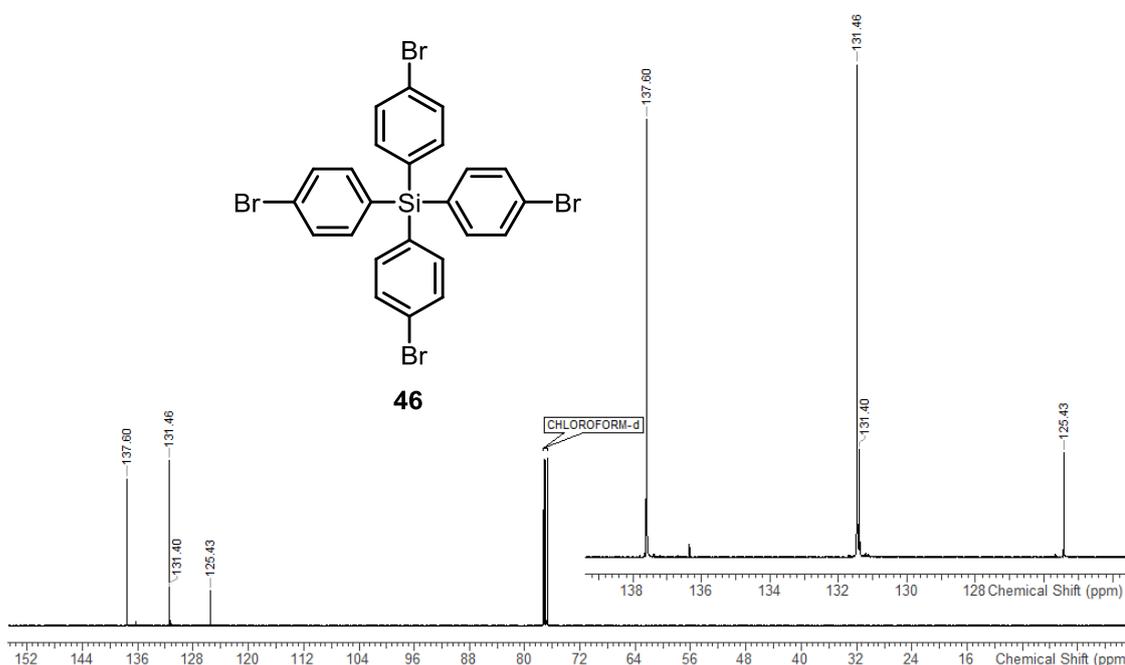
Acquisition Time (sec)	1.0795	Date Stamp	21 Jun 2014 01:07:33	Frequency (MHz)	150.9314	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	3200	Original Points Count	49066	Points Count	65536	Receiver Gain	2050.00
Solvent	DICHLOROMETHANE-d2	Spectrum Offset (Hz)	16889.3320	Sweep Width (Hz)	45453.85	Temperature (degree C)	25.098

Abbildung 8.1.17: ¹³C-NMR von Verbindung 34.

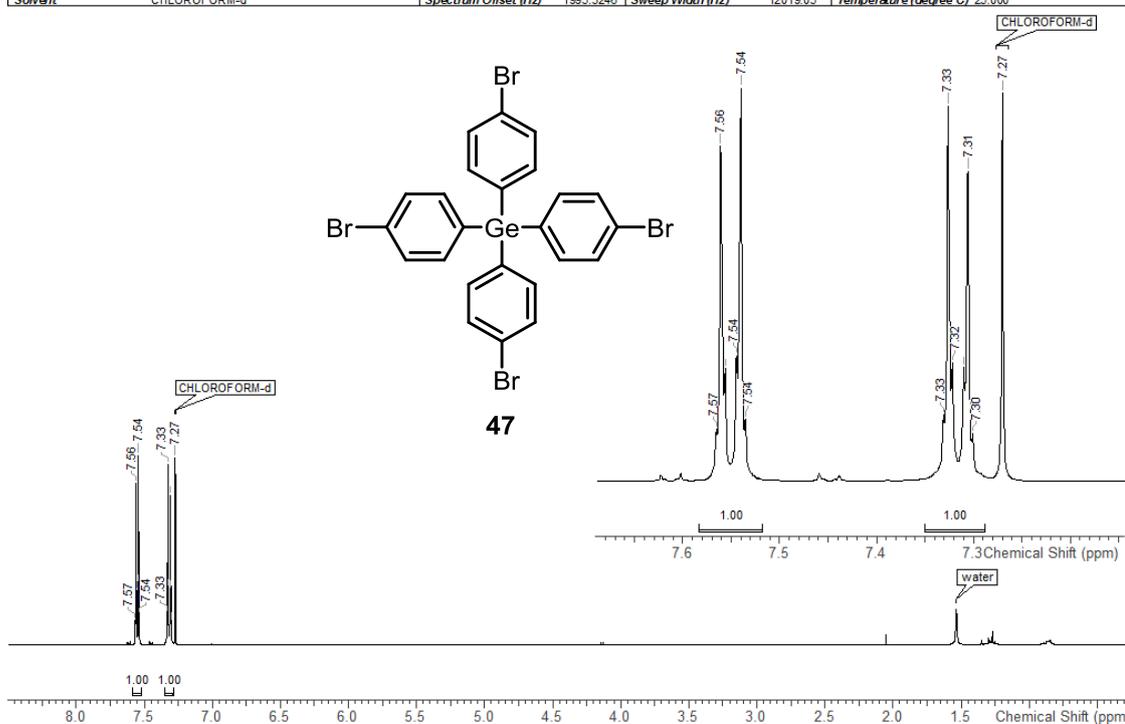
Acquisition Time (sec)	3.6351	Date Stamp	11 Jun 2014 09:25:48	Frequency (MHz)	600.2439	Nucleus	¹ H
Number of Transients	256	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	15.35
Solvent	DICHLOROMETHANE-d2	Spectrum Offset (Hz)	2976.9558	Sweep Width (Hz)	18028.57	Temperature (degree C)	22.001

Abbildung 8.1.18: ¹H-NMR von Verbindung 38.

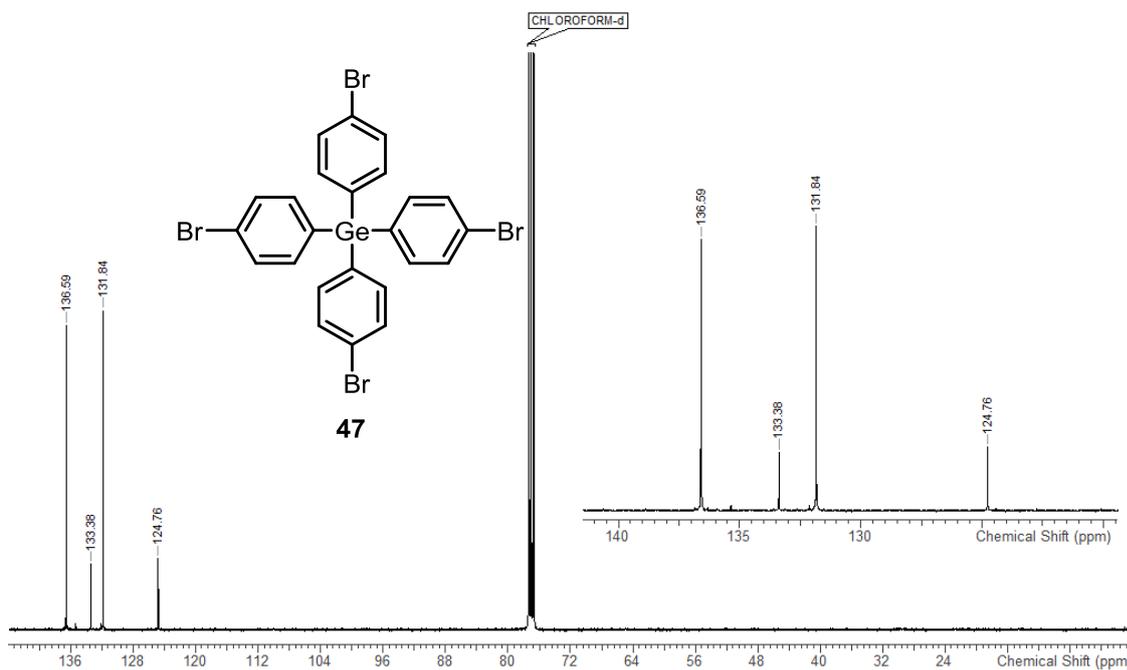
Acquisition Time (sec)	1.7302	Date Stamp	29 Jul 2014 02:24:56	Frequency (MHz)	125.7578	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	4096	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	2050.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	13828.9482	SW (cyclical) (Hz)		Sweep Width (Hz)	37878.21
Temperature (degree C)	21.994						

Abbildung 8.1.21: ¹³C-NMR von Verbindung 46.

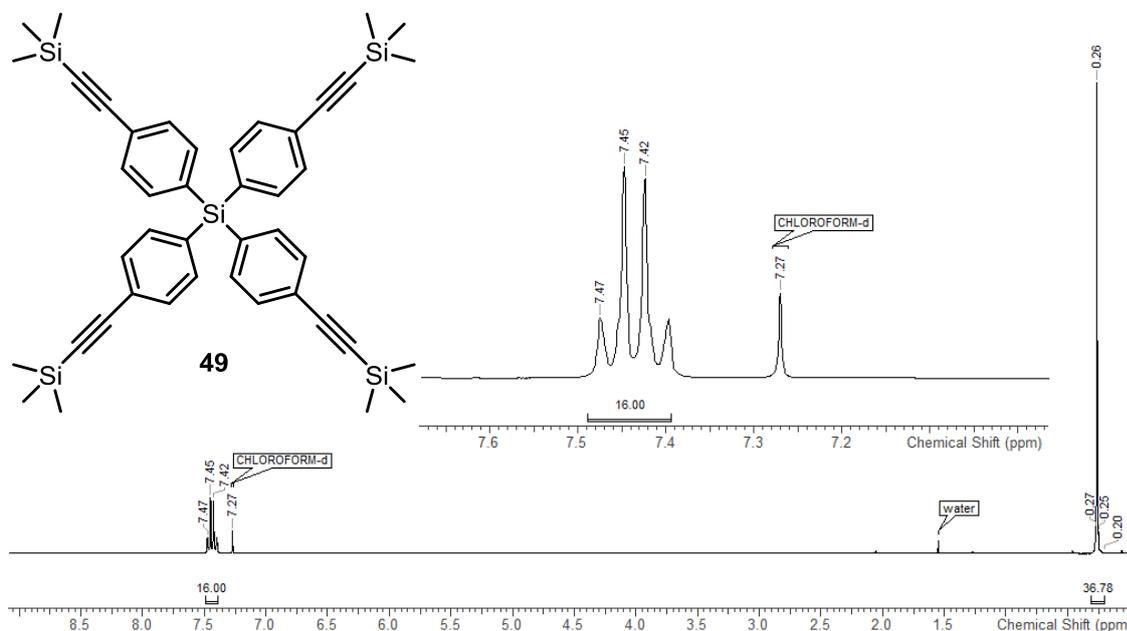
Acquisition Time (sec)	2.7263	Date Stamp	19 Aug 2014 16:57:07	Frequency (MHz)	400.3300	Nucleus	¹ H
Number of Transients	128	Original Points Count	32768	Points Count	65536	Receiver Gain	645.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	1995.3248	Sweep Width (Hz)	12019.05	Temperature (degree C)	25.000

Abbildung 8.1.22: ¹H-NMR von Verbindung 47.

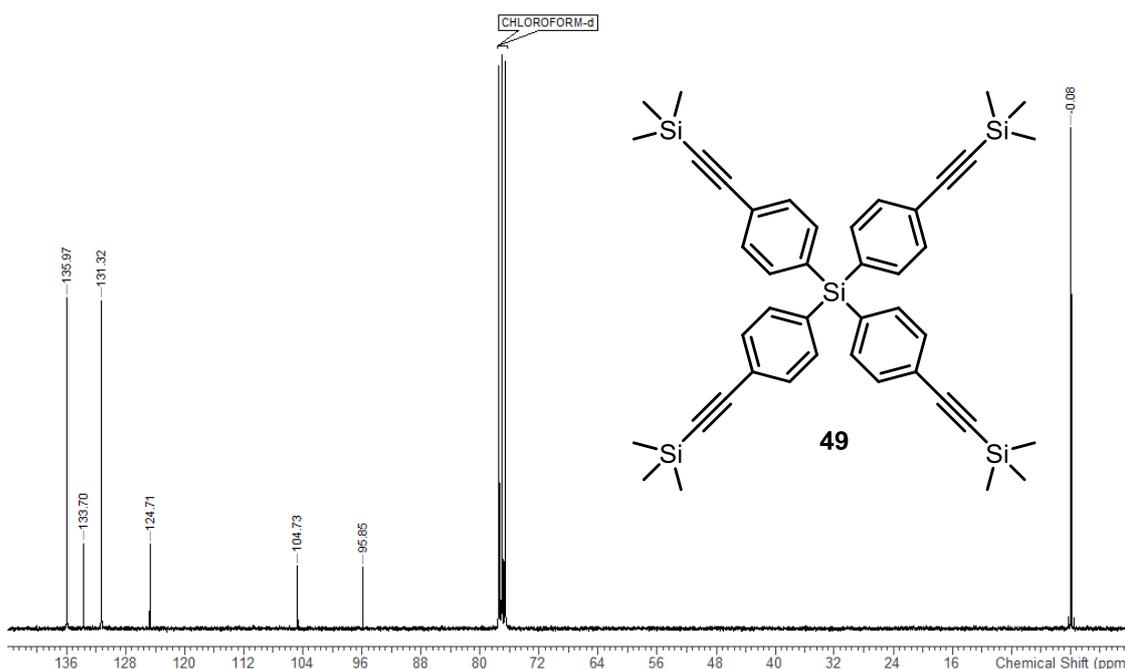
Acquisition Time (sec)	1.5897	Date Stamp	19. Aug 2014 13:20:50	Frequency (MHz)	100.6631	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	4096	Original Points Count	49066	Points Count	65536	Receiver Gain	2050.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	11073.8438	Sweep Width (Hz)	30863.73		
Temperature (degree C)	25.002						

Abbildung 8.1.23: ¹³C-NMR von Verbindung 47.

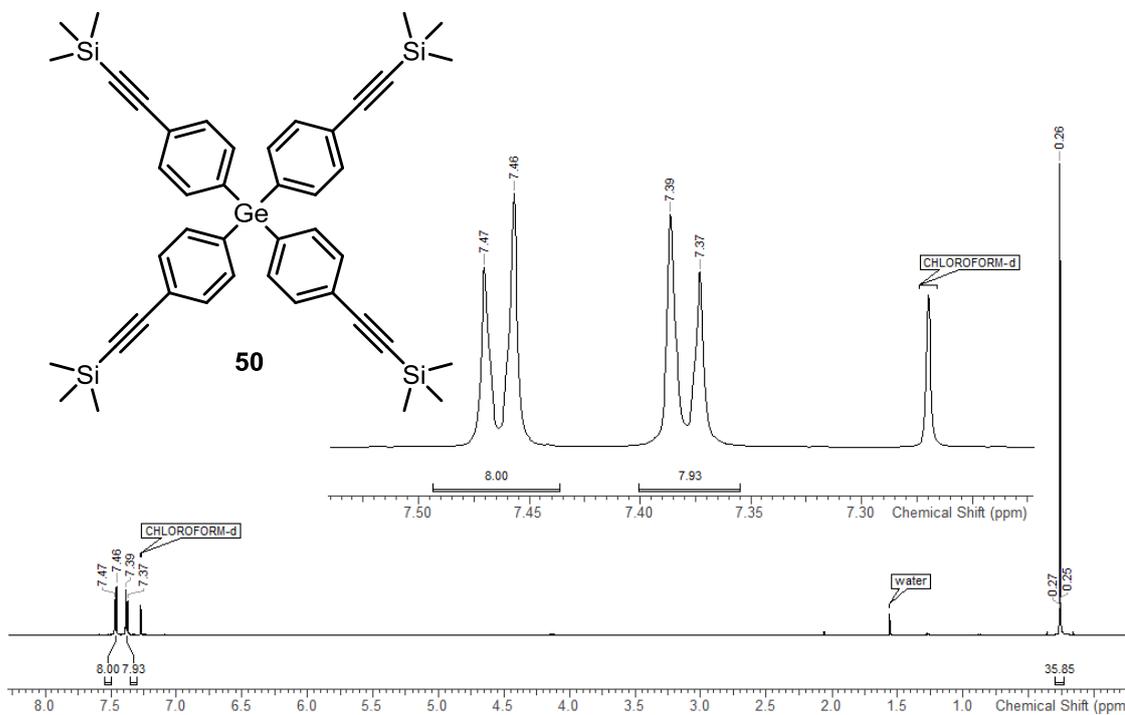
Acquisition Time (sec)	3.6438	Date Stamp	26 Aug 2014 00:27:45	Frequency (MHz)	300.1300	Nucleus	¹ H
Number of Transients	128	Original Points Count	32768	Points Count	32768	Receiver Gain	512.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	1497.6195	Sweep Width (Hz)	8992.53	Temperature (degree C)	25.160

Abbildung 8.1.24: ¹H-NMR von Verbindung 49.

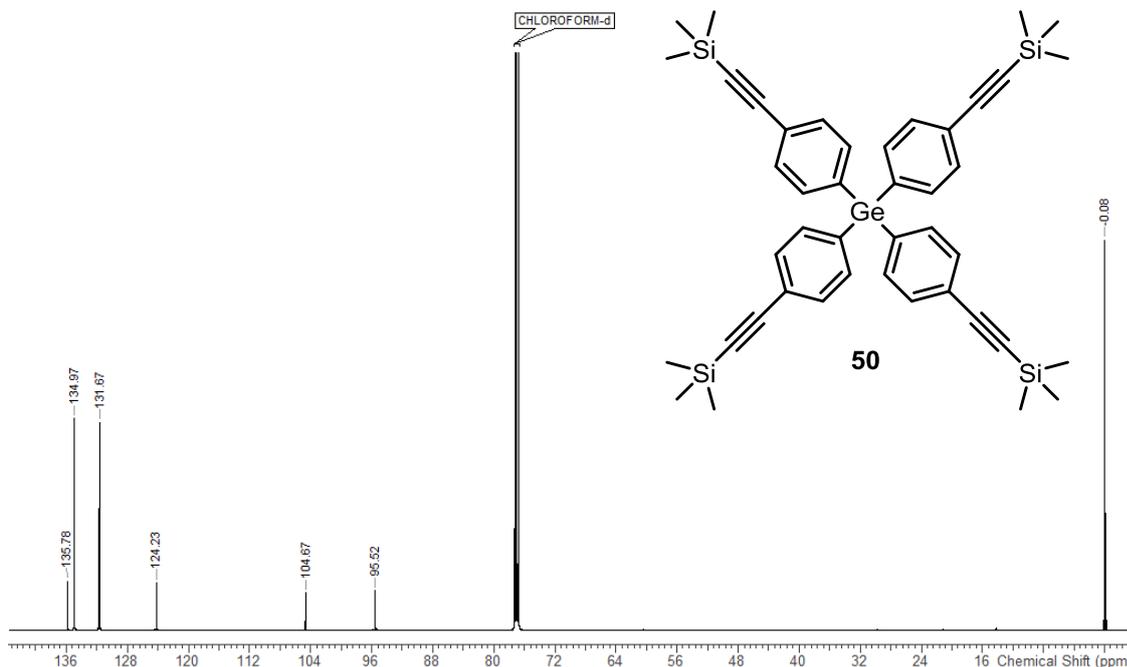
Acquisition Time (sec)	1.7400	Date Stamp	25 Aug 2014 16:28:13	Frequency (MHz)	75.4677	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	10240	Original Points Count	32768	Points Count	65536	Receiver Gain	18390.40
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	8300.5586	Sweep Width (Hz)	18832.11	Temperature (degree C)	25.160

Abbildung 8.1.25: ¹³C-NMR von Verbindung 49.

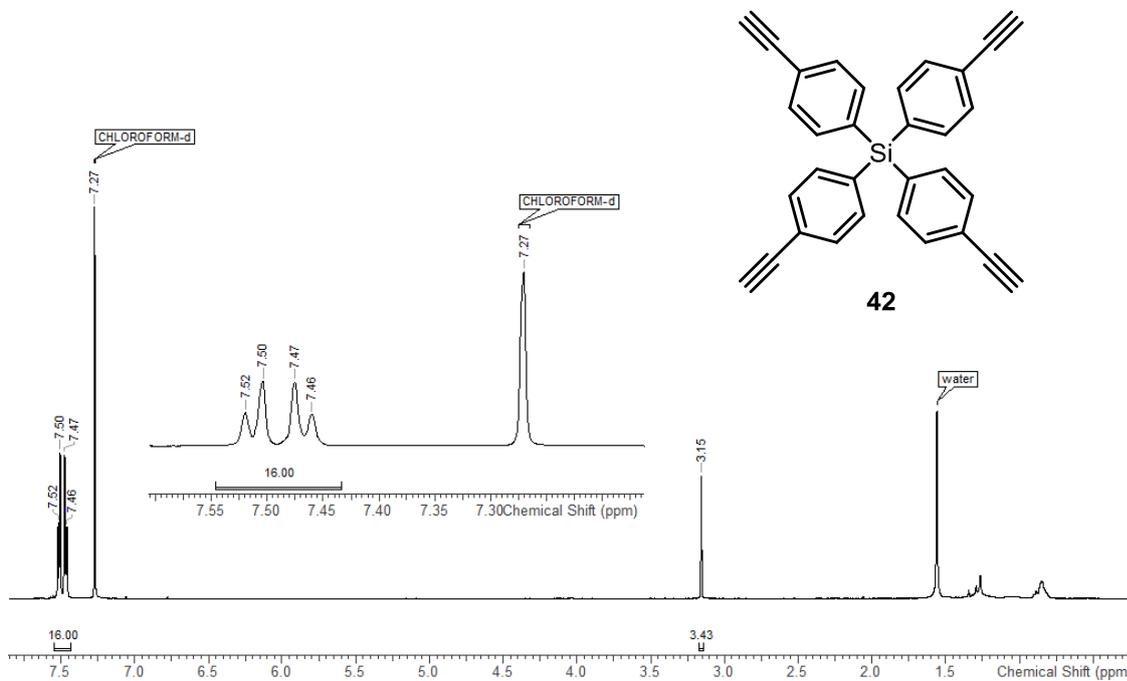
Acquisition Time (sec)	3.6351	Date Stamp	26 Aug 2014 09:41:16	Frequency (MHz)	600.2440	Nucleus	¹ H
Number of Transients	128	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	15.35
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	2991.4470	Sweep Width (Hz)	18028.57	Temperature (degree C)	22.001

Abbildung 8.1.26: ¹H-NMR von Verbindung 50.

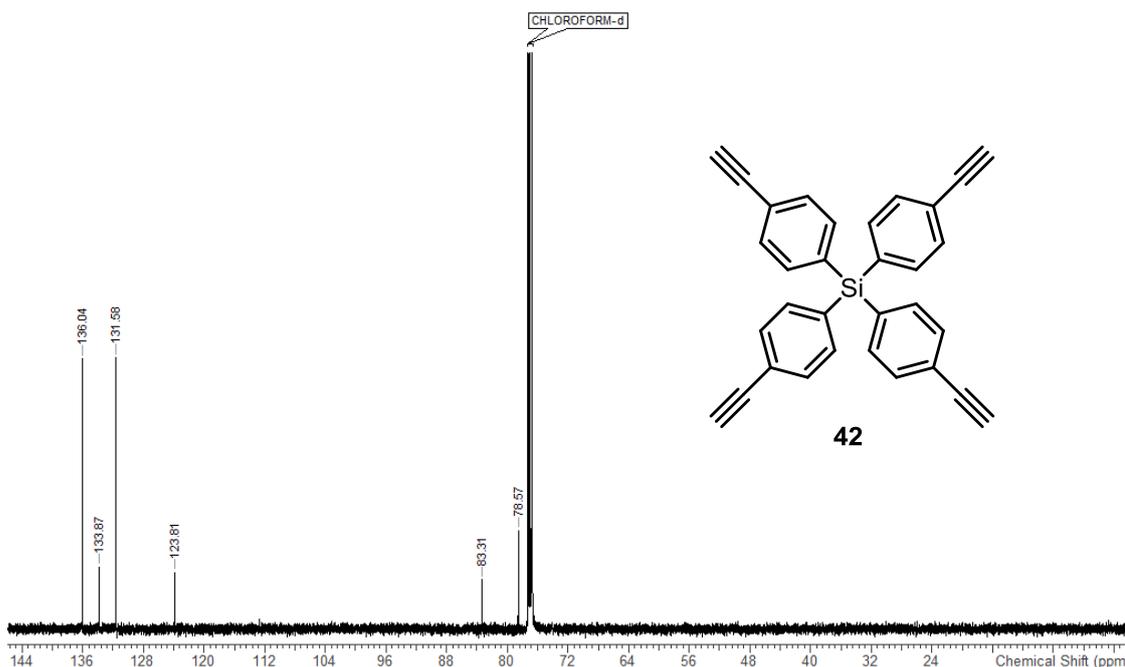
Acquisition Time (sec)	1.0795	Date Stamp	26. Aug 2014 06:52:29	Frequency (MHz)	150.9314	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	3200	Original Points Count	49066	Points Count	65536	Receiver Gain	2050.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	16597.8223	SW (Hz)	45454.55	Sweep Width (Hz)	45453.85
Temperature (degree C)	22.000						

Abbildung 8.1.27: ¹³C-NMR von Verbindung 50.

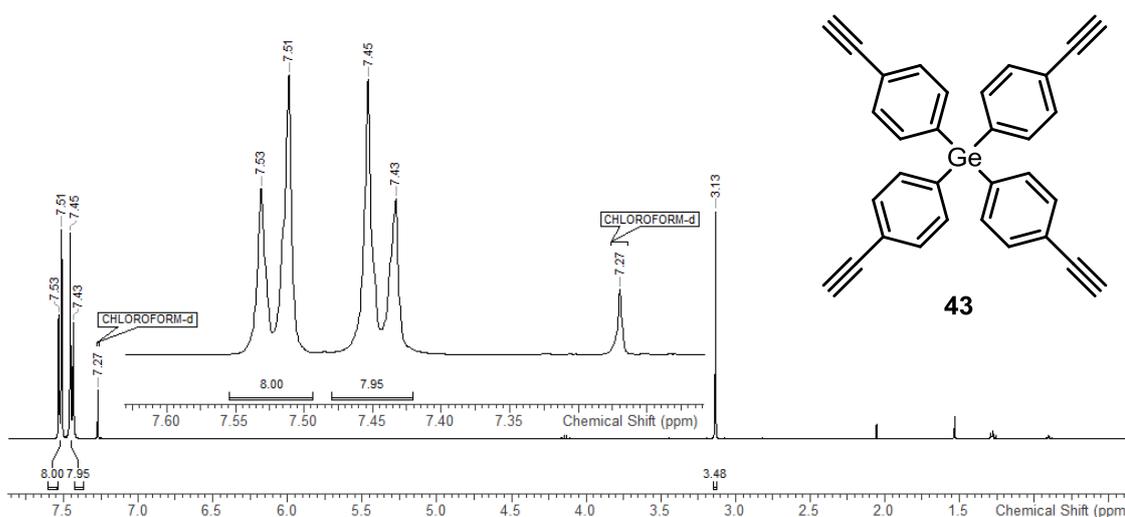
Acquisition Time (sec)	3.2768	Date Stamp	28 Jul 2014 17:41:11	Frequency (MHz)	500.1300	Nucleus	¹ H
Number of Transients	256	Original Points Count	49152	Points Count	65536	Receiver Gain	406.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	2494.8333	SW (Hz)	14999.77	Temperature (degree C)	22.008

Abbildung 8.1.28: ¹H-NMR von Verbindung 42.

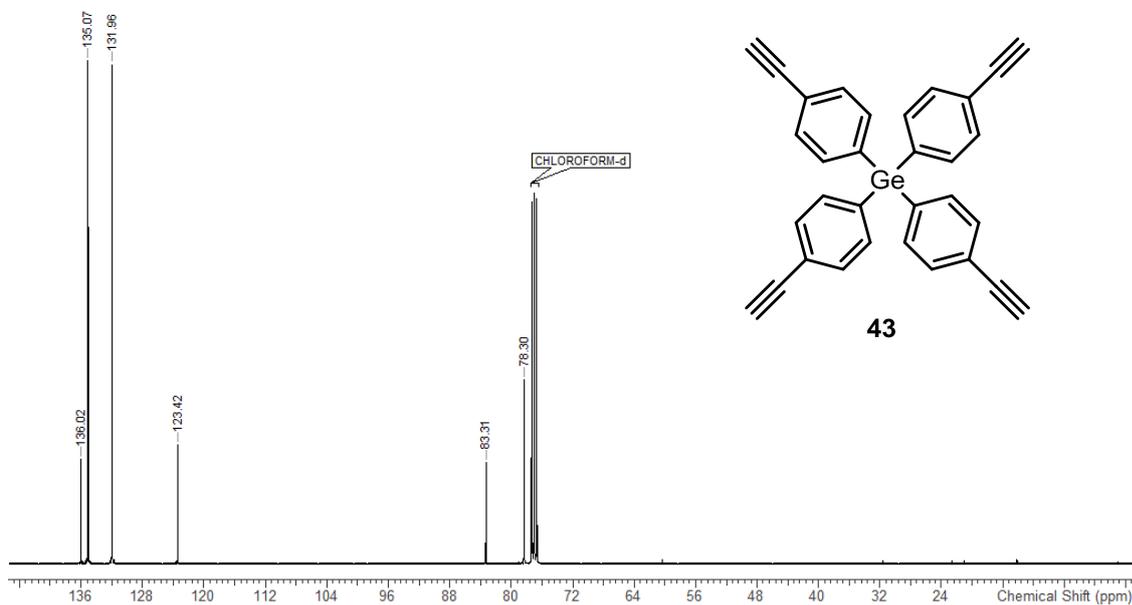
Acquisition Time (sec)	1.7302	Date Stamp	28 Jul 2014 18:17:46	Frequency (MHz)	125.7578	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	4096	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	1620.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	13830.0928	SW(cyclical) (Hz)		Sweep Width (Hz)	37878.21
Temperature (degree C)	21.996						

Abbildung 8.1.29: ¹H-NMR von Verbindung 42.

Acquisition Time (sec)	2.7263	Date Stamp	27 Aug 2014 12:36:10	Frequency (MHz)	400.3300	Nucleus	¹ H
Number of Transients	128	Original Points Count	32768	Points Count	65536	Receiver Gain	181.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	1995.3120	Sweep Width (Hz)	12019.05	Temperature (degree C)	24.998

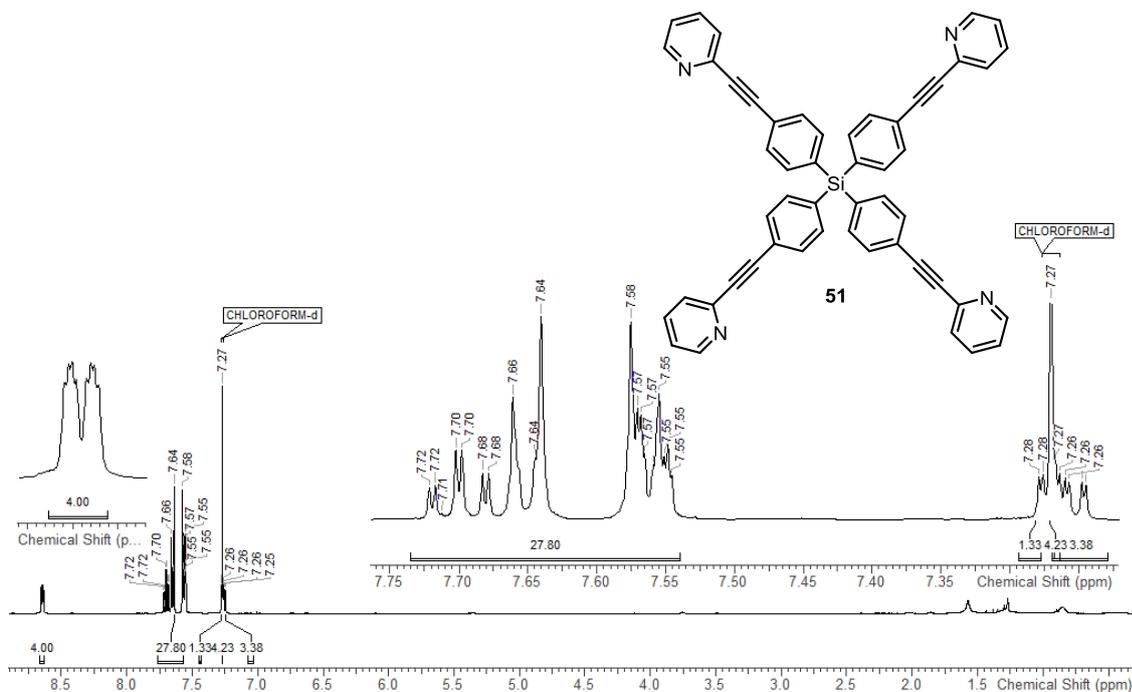
Abbildung 8.1.30: ¹H-NMR von Verbindung 43.

Acquisition Time (sec)	1.5897	Date Stamp	27. Aug 2014 07:31:34	Frequency (MHz)	100.6631	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	3152	Original Points Count	49066	Points Count	65536	Receiver Gain	2050.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	11072.9072	SW(cyclical) (Hz)		Sweep Width (Hz)	30864.20
Temperature (degree C)	25.000						30863.73

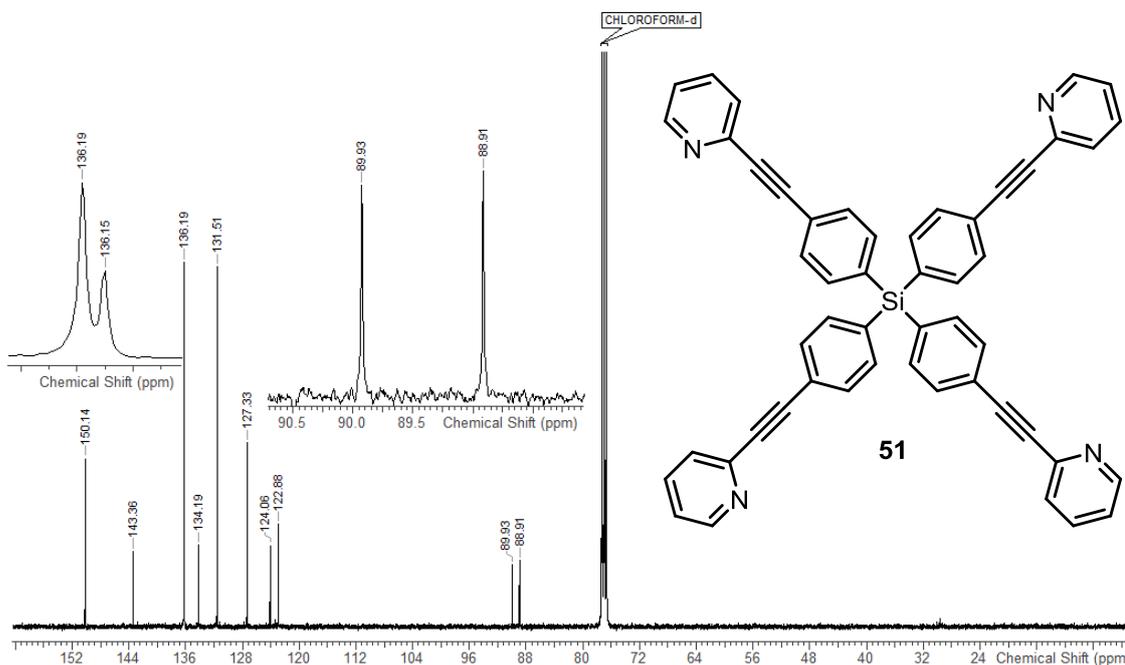
Abbildung 8.1.31: ¹³C-NMR von Verbindung 43.

8.1.3 Pyridine based tetrahedral ligands

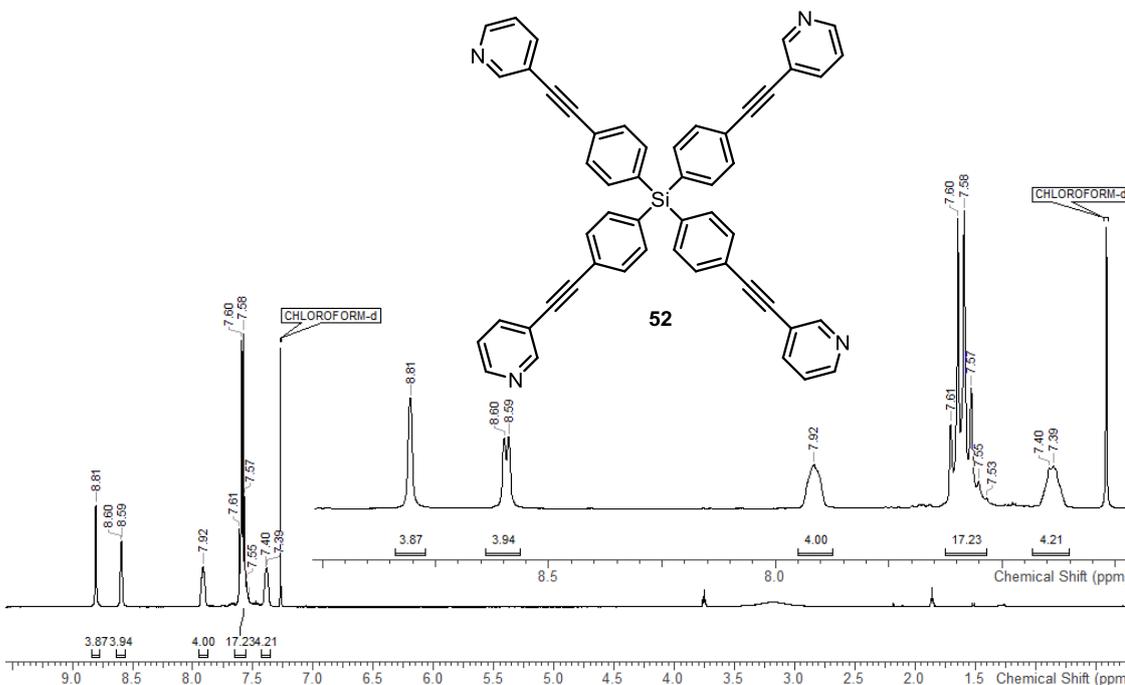
Acquisition Time (sec)	2.7263	Date Stamp	26 Feb 2014 19:52:37	Frequency (MHz)	400.3300	Nucleus	¹ H
Number of Transients	128	Original Points Count	32768	Points Count	65536	Receiver Gain	512.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	1996.8174	Sweep Width (Hz)	12019.05	Temperature (degree C)	25.149

Abbildung 8.1.32: ¹H-NMR von Verbindung 51.

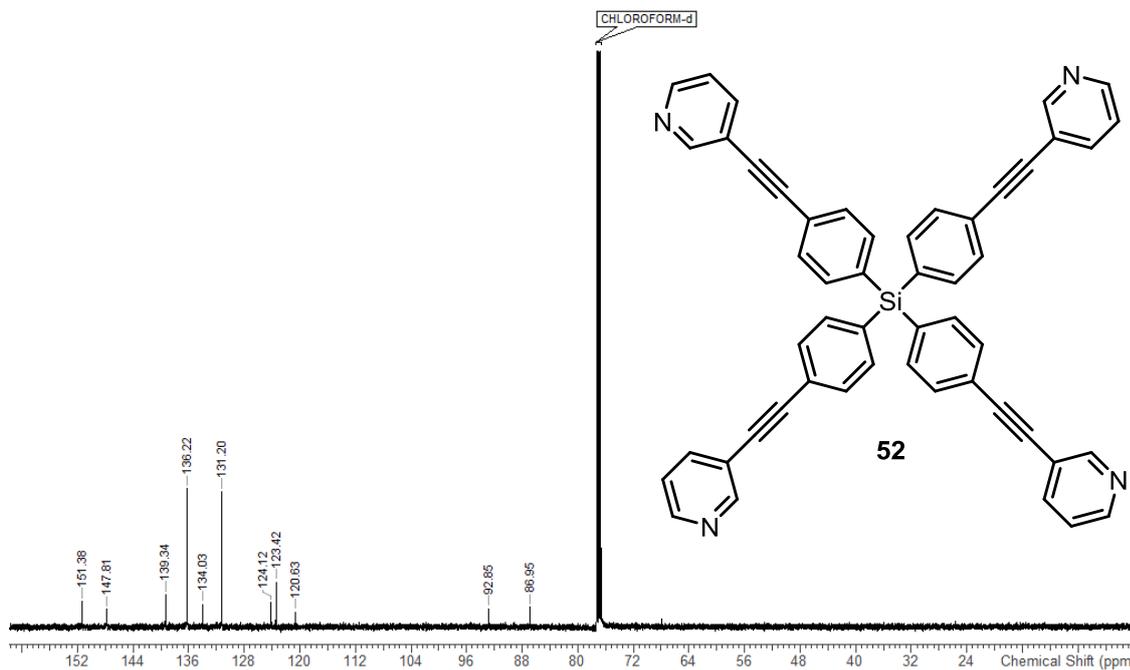
Acquisition Time (sec)	1.5897	Date Stamp	26 Feb 2014 16:16:23	Frequency (MHz)	100.6331	Nucleus	13C
Number of Transients	4096	Original Points Count	49066	Points Count	65536	Receiver Gain	2050.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	11073.8438	SW(cyclical) (Hz)		Sweep Width (Hz)	30863.73
Temperature (degree C)	25.151						

Abbildung 8.1.33: ^{13}C -NMR von Verbindung 51.

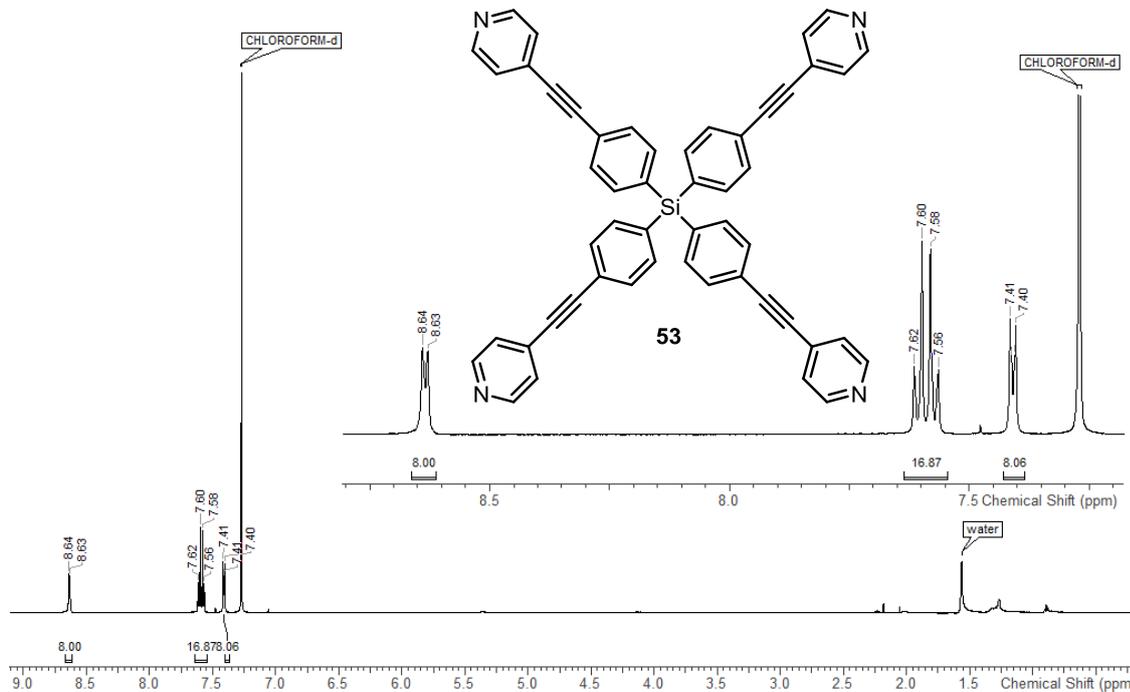
Acquisition Time (sec)	3.2768	Date Stamp	21 Jul 2016 11:08:12	Frequency (MHz)	500.1300	Nucleus	1H
Number of Transients	64	Original Points Count	49152	Points Count	65536	Receiver Gain	362.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	2493.4680	Sweep Width (Hz)	14999.77	SW(cyclical) (Hz)	15000.00
		Temperature (degree C)	21.995				

Abbildung 8.1.34: ^1H -NMR von Verbindung 52.

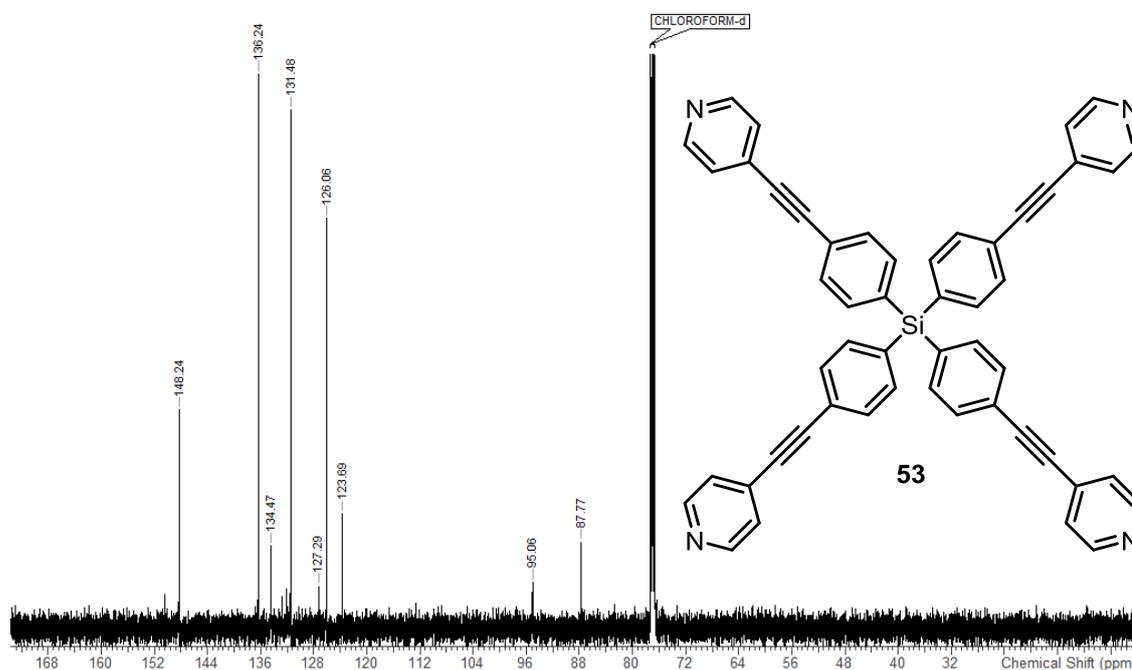
Acquisition Time (sec)	1.7302	Date Stamp	21 Jul 2016 20:03:41	Frequency (MHz)	125.7578	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	4096	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	1620.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	13828.9482	Sweep Width (Hz)		SW(cyclical) (Hz)	37878.79
Temperature (degree C)	22.000					Sweep Width (Hz)	37878.21

Abbildung 8.1.35: ¹³C-NMR von Verbindung 52.

Acquisition Time (sec)	3.2768	Date Stamp	14 May 2014 02:23:31	Frequency (MHz)	500.1300	Nucleus	¹ H
Number of Transients	256	Original Points Count	49152	Points Count	65536	Receiver Gain	406.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	2494.1633	Sweep Width (Hz)	14999.77	SW(cyclical) (Hz)	15000.00
						Temperature (degree C)	25.145

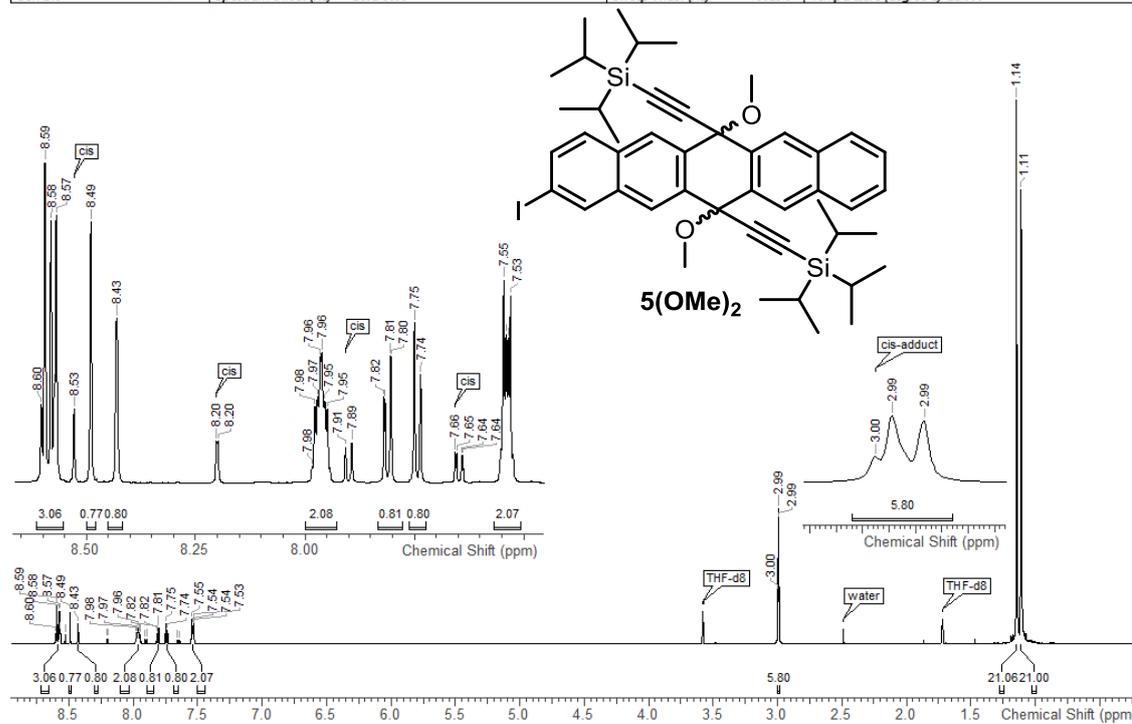
Abbildung 8.1.36: ¹H-NMR von Verbindung 53.

Acquisition Time (sec)	1.7302	Date Stamp	22 Jul 2016 00:02:05	Frequency (MHz)	125.7578	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	4096	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	1620.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	13829.5273	SW (cyclical) (Hz)		Sweep Width (Hz)	37878.21
Temperature (degree C)	21.994						

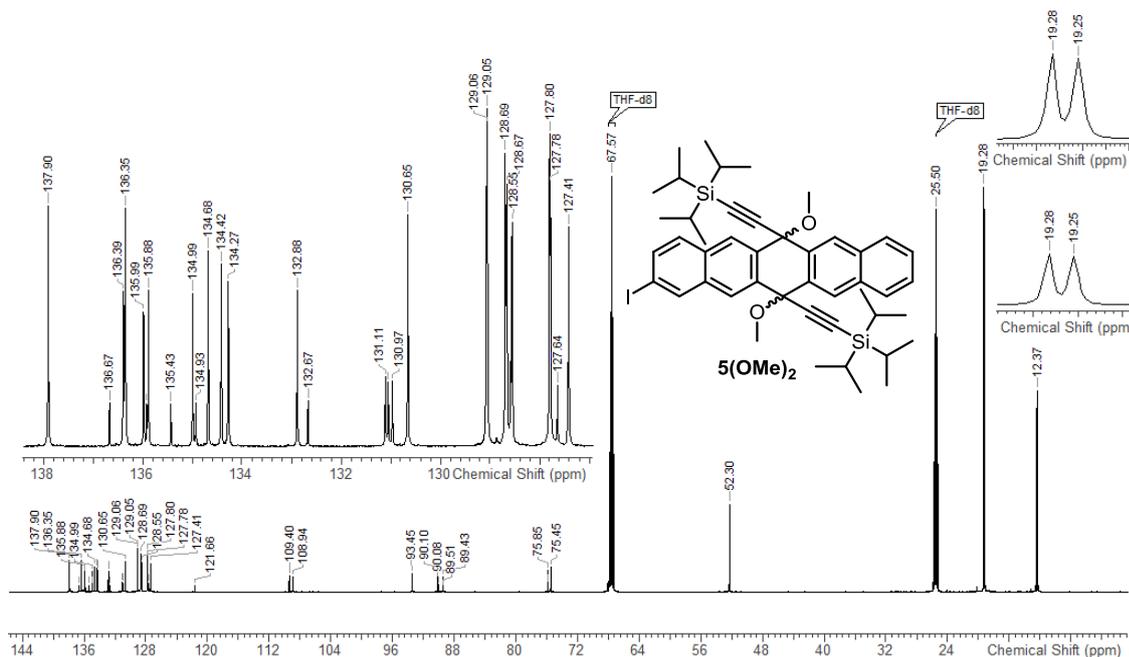
Abbildung 8.1.37: ¹³C-NMR von Verbindung 53.

8.1.4 Pentacene based Onsager crosses

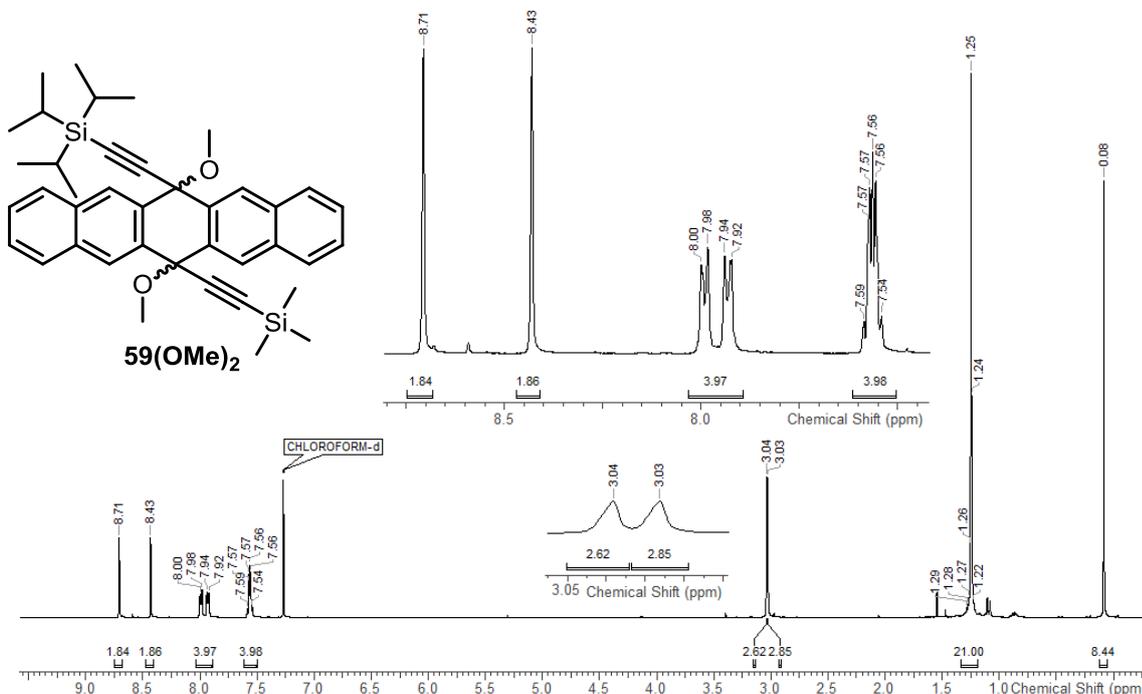
Acquisition Time (sec)	3.6351	Date Stamp	11 Dec 2015 13:55:01	Frequency (MHz)	600.2438	Nucleus	¹ H
Number of Transients	128	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	7.02
Solvent	THF	Spectrum Offset (Hz)	2802.8950	SW (cyclical) (Hz)	18028.85	Sweep Width (Hz)	18028.57
						Temperature (degree C)	22.000

Abbildung 8.1.38: ¹³C-NMR von Verbindung 5(OMe)₂.

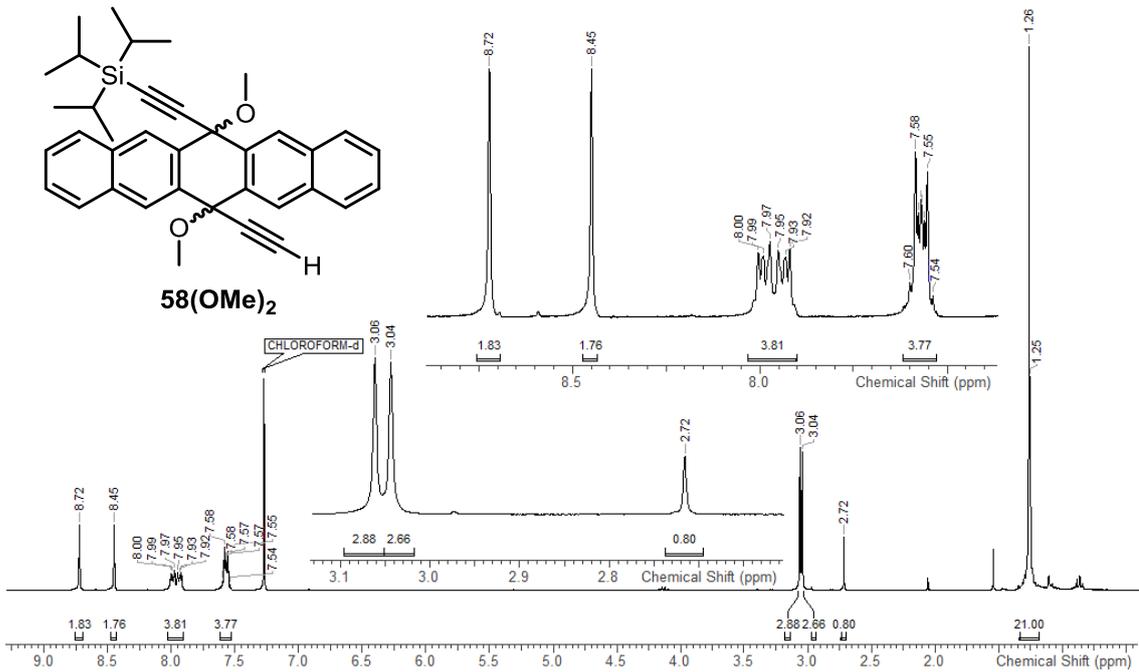
Acquisition Time (sec)	Date Stamp	Frequency (MHz)	Nucleus
1.0795	11 Dec 2015 04:57:18	150.9314	¹³ C
Number of Transients	Original Points Count	Points Count	Receiver Gain
10240	49066	65536	2050.00
Solvent	Spectrum Offset (Hz)	Sweep Width (Hz)	Temperature (degree C)
THF	16729.5391	45453.85	21.999

Abbildung 8.1.39: ¹³C-NMR von Verbindung 5(OMe)₂.

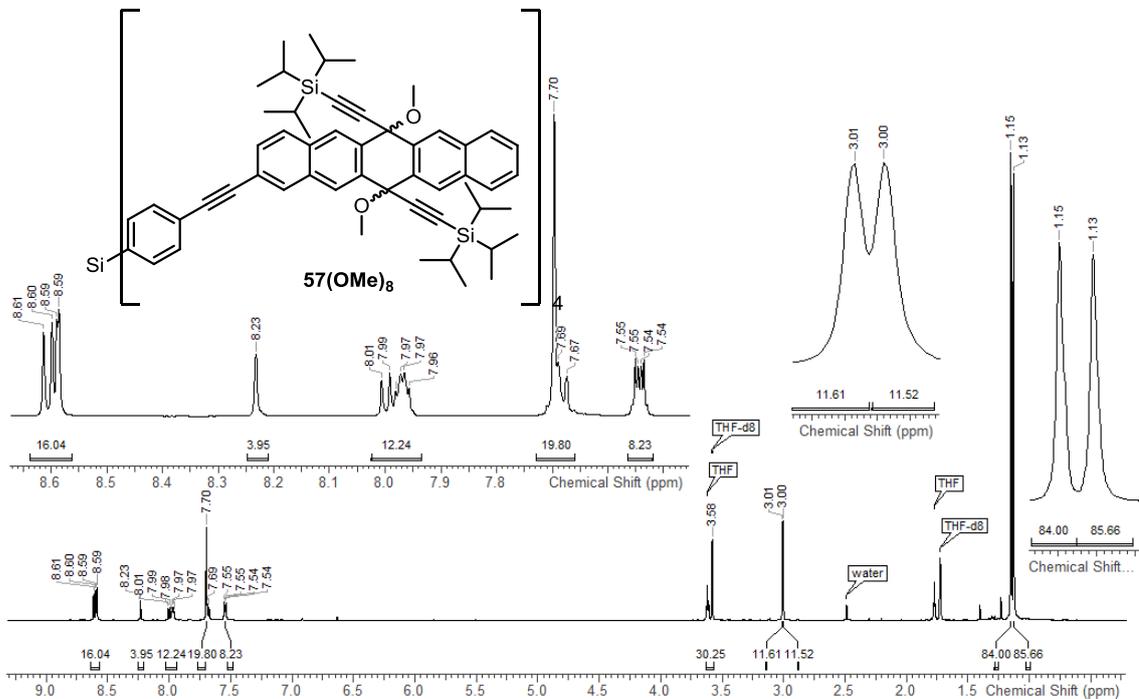
Acquisition Time (sec)	Date Stamp	Frequency (MHz)	Nucleus
3.2768	02 Jul 2014 16:12:07	500.1300	¹ H
Number of Transients	Original Points Count	Points Count	Receiver Gain
512	49152	65536	362.00
Solvent	Spectrum Offset (Hz)	Sweep Width (Hz)	Temperature (degree C)
CHLOROFORM-d	2494.6240	14999.77	25.150

Abbildung 8.1.40: ¹H-NMR von Verbindung 59(OMe)₂.

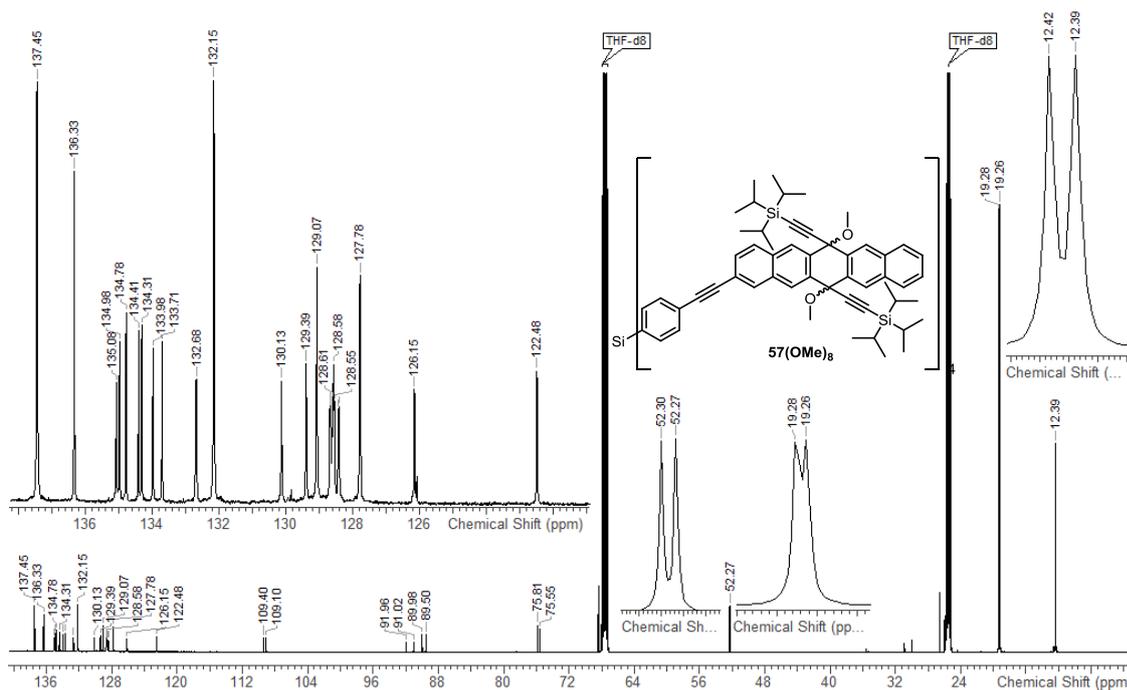
Acquisition Time (sec)	3.6351	Date Stamp	22 Apr 2014 21:40:49	Frequency (MHz)	300.5100	Nucleus	¹ H
Number of Transients	128	Original Points Count	32768	Points Count	65536	Receiver Gain	724.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	1495.1008	Sweep Width (Hz)	9014.29	Temperature (degree C)	25.915

Abbildung 8.1.41: ¹H-NMR von Verbindung 58(OMe)₂.

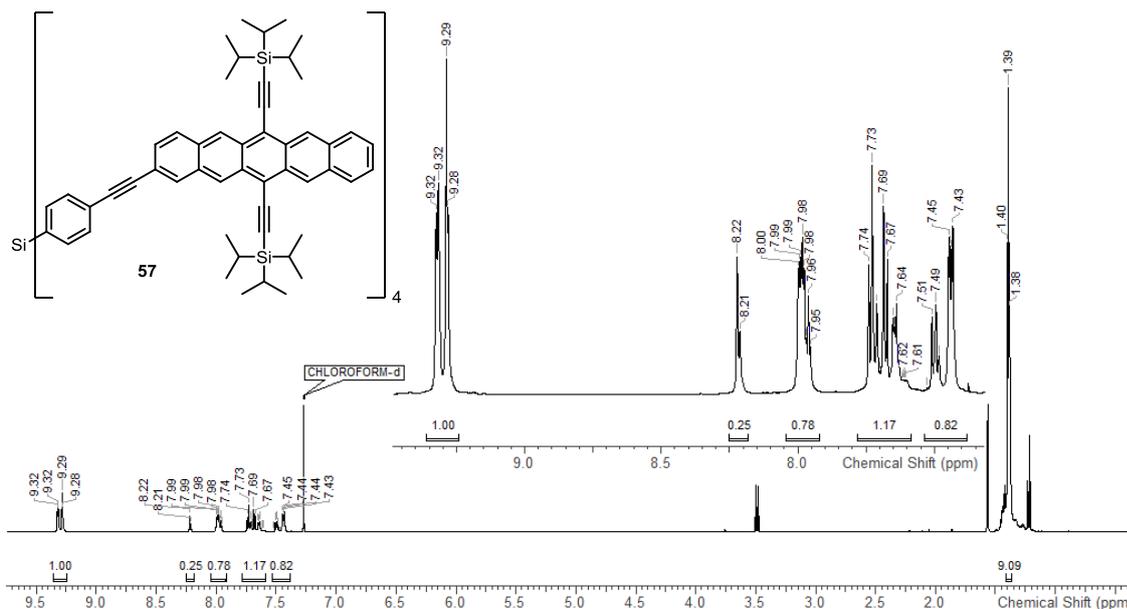
Acquisition Time (sec)	3.6351	Date Stamp	09 Dec 2015 20:02:55	Frequency (MHz)	600.2438	Nucleus	¹ H
Number of Transients	128	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	7.02
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	615.9067	Sweep Width (Hz)	18028.57	Temperature (degree C)	22.000

Abbildung 8.1.42: ¹H-NMR von Verbindung 57(OMe)₈.

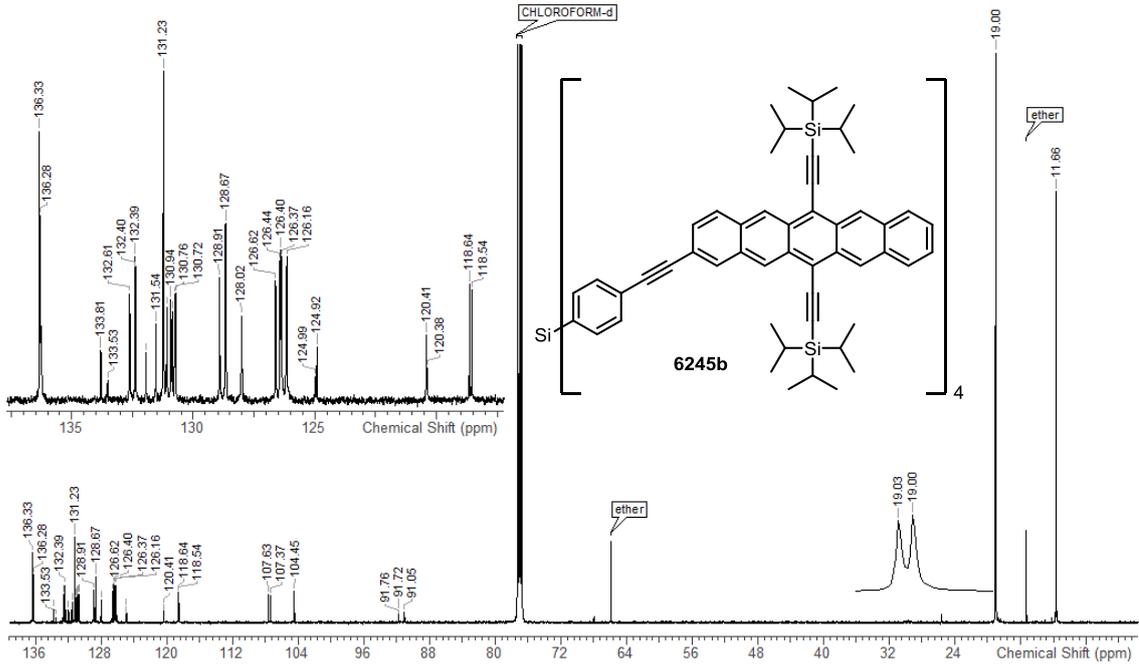
Acquisition Time (sec)	1.0795	Date Stamp	09 Dec 2015 11:05:13	Frequency (MHz)	150.9314	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	10240	Original Points Count	49066	Points Count	65536	Receiver Gain	2050.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	16180.9189	SW (cyclical) (Hz)		Sweep Width (Hz)	45453.85
Temperature (degree C)	22.000						

Abbildung 8.1.43: ¹³C-NMR von Verbindung 57(OMe)₈.

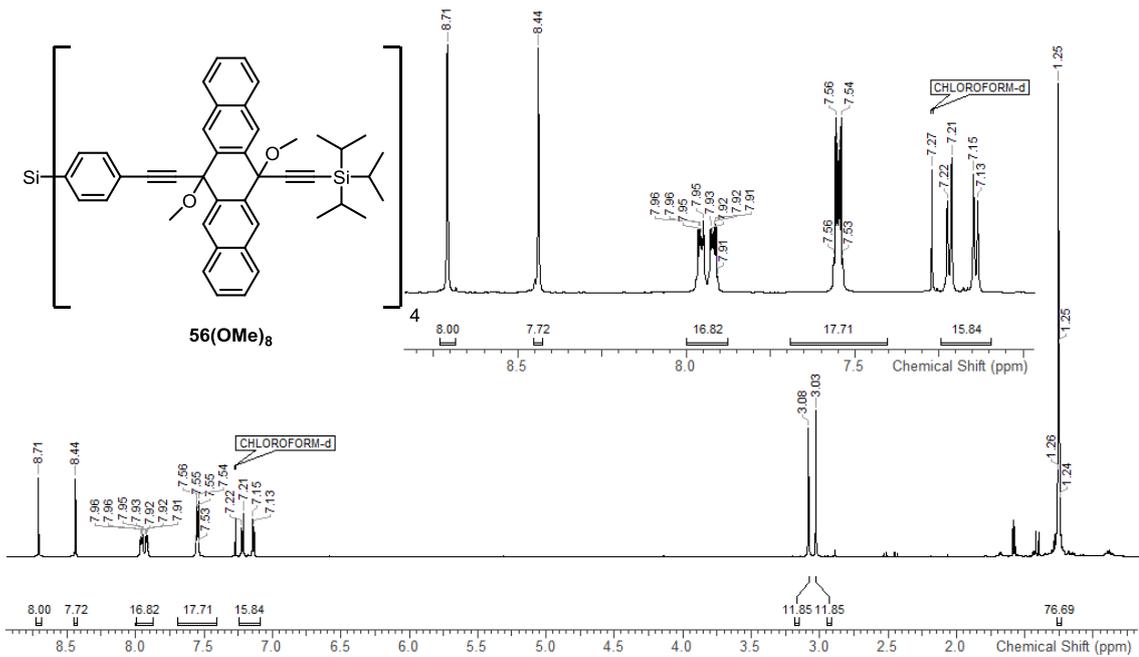
Acquisition Time (sec)	3.6351	Date Stamp	03 Sep 2014 04:53:13	Frequency (MHz)	600.2439	Nucleus	¹ H
Number of Transients	128	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	15.35
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	2991.6980	SW (cyclical) (Hz)		Sweep Width (Hz)	18028.57
Temperature (degree C)	22.002						

Abbildung 8.1.44: ¹H-NMR von Verbindung 57.

Acquisition Time (sec)	1.0795	Date Stamp	02 Sep 2014 21:42:51	Frequency (MHz)	150.9314	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	8192	Original Points Count	49086	Points Count	65536	Receiver Gain	2050.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	16599.2109	SW(cyclical) (Hz)	45454.55	Sweep Width (Hz)	45453.85
Temperature (degree C)	21.999						

Abbildung 8.1.45: ¹³C-NMR von Verbindung 57.

Acquisition Time (sec)	3.6351	Date Stamp	22 Oct 2015 11:16:27	Frequency (MHz)	600.2438	Nucleus	¹ H
Number of Transients	128	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	10.93
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	2821.1423	Sweep Width (Hz)	18028.57	Temperature (degree C)	22.000

Abbildung 8.1.46: ¹H-NMR von Verbindung 56(OMe)₈.

Acquisition Time (sec)	1.0795	Date Stamp	22 Oct 2015 07:03:29	Frequency (MHz)	150.9314	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	4800	Original Points Count	49066	Points Count	65536	Receiver Gain	1.01
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	16552.7383	SW(cyclical) (Hz)		Sweep Width (Hz)	45453.85
Temperature (degree C)	21.998						

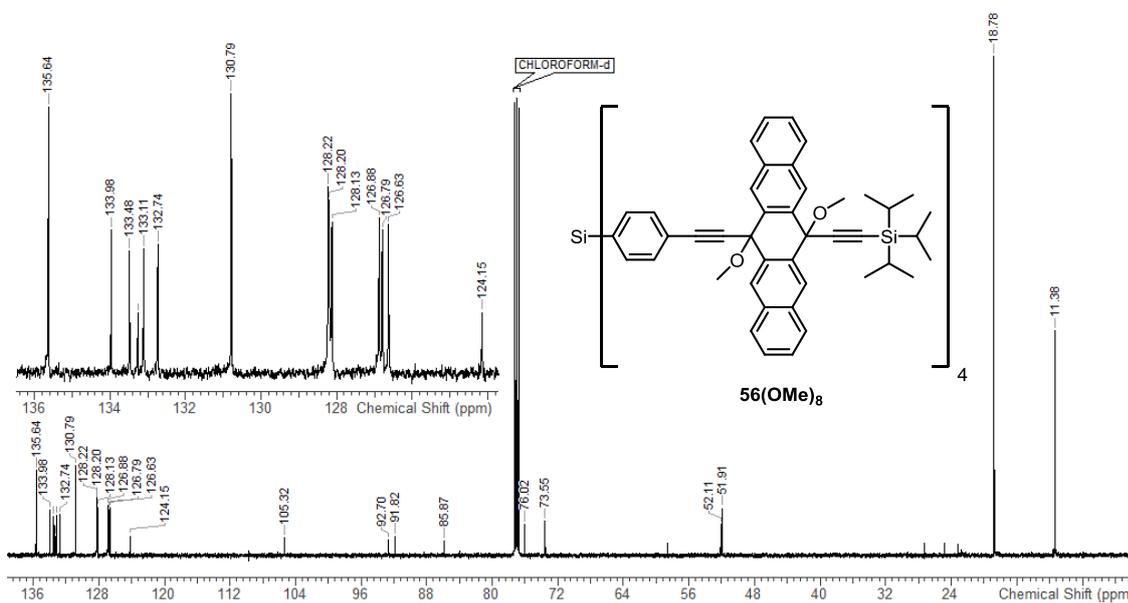


Abbildung 8.1.47: ¹³C-NMR von Verbindung 56(OMe)₈.

Acquisition Time (sec)	3.2768	Date Stamp	16 Mar 2016 12:03:52	Frequency (MHz)	500.1300	Nucleus	¹ H
Number of Transients	256	Original Points Count	49152	Points Count	65536	Receiver Gain	181.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	-275.7724	SW(cyclical) (Hz)		Sweep Width (Hz)	14999.77
		Temperature (degree C)	22.002				

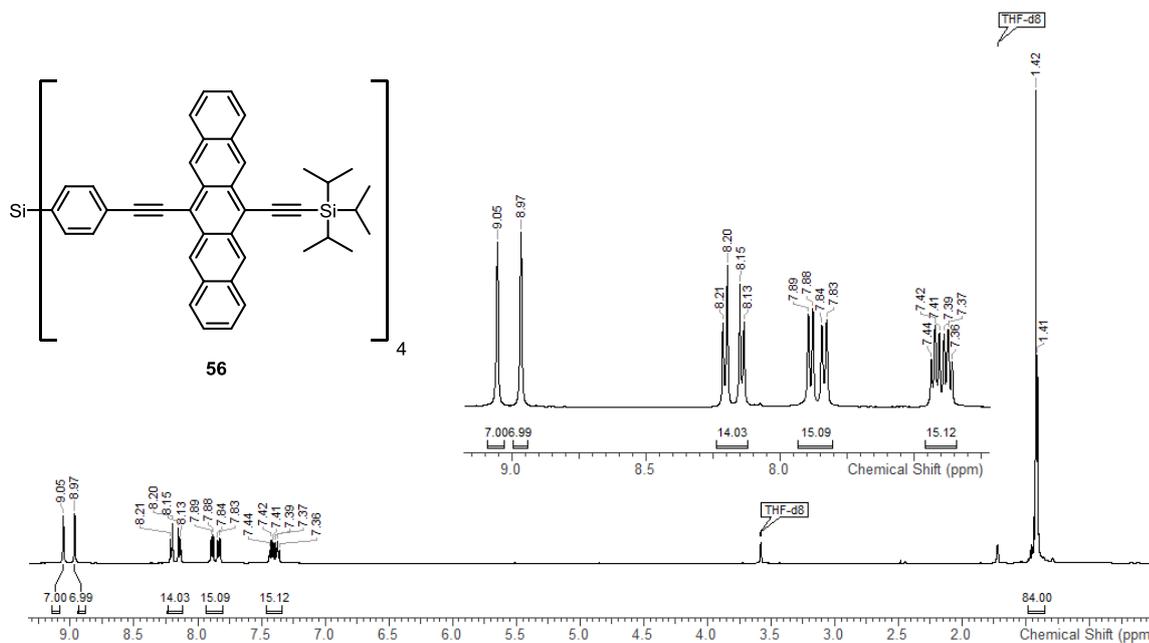
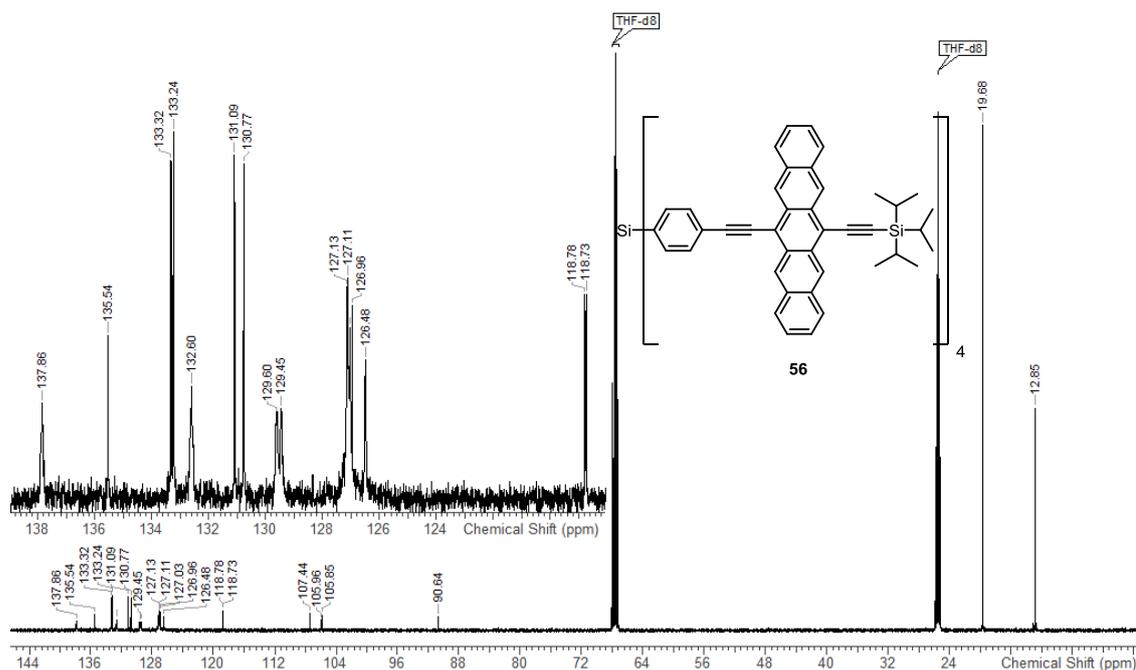


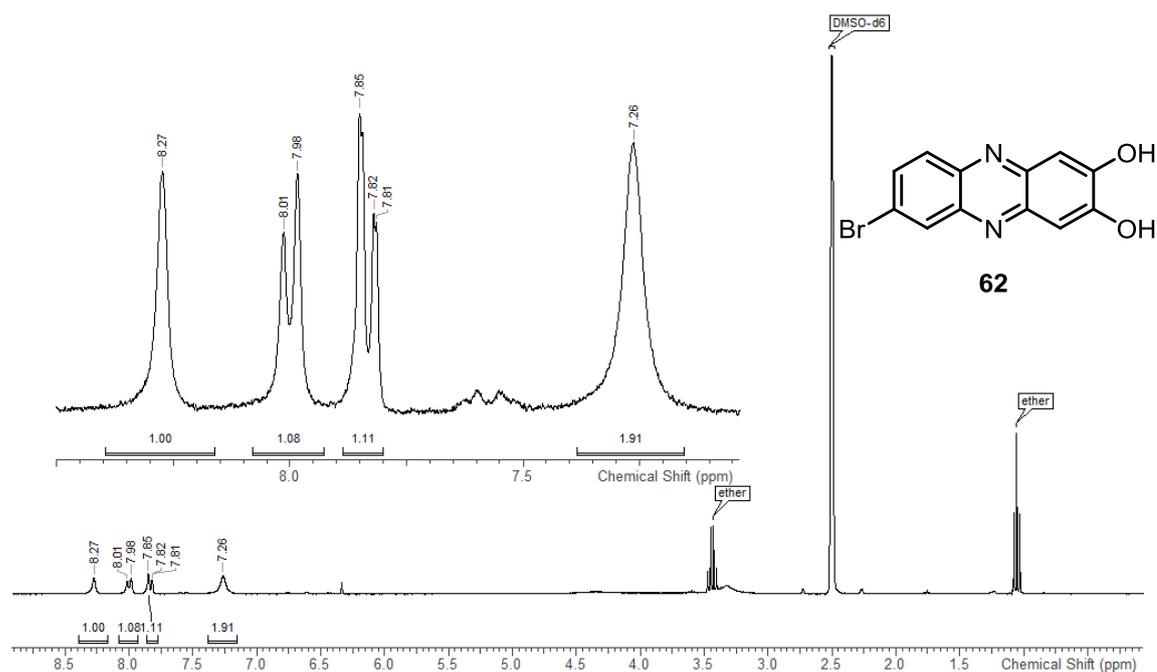
Abbildung 8.1.48: ¹H-NMR von Verbindung 56.

Acquisition Time (sec)	1.7302	Date Stamp	16 Mar 2016 14:42:38	Frequency (MHz)	125.7578	Nucleus	13C
Number of Transients	2048	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	1620.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	13285.1855	SW (Hz)	37878.79	Sweep Width (Hz)	37878.21
Temperature (degree C)	22.001						

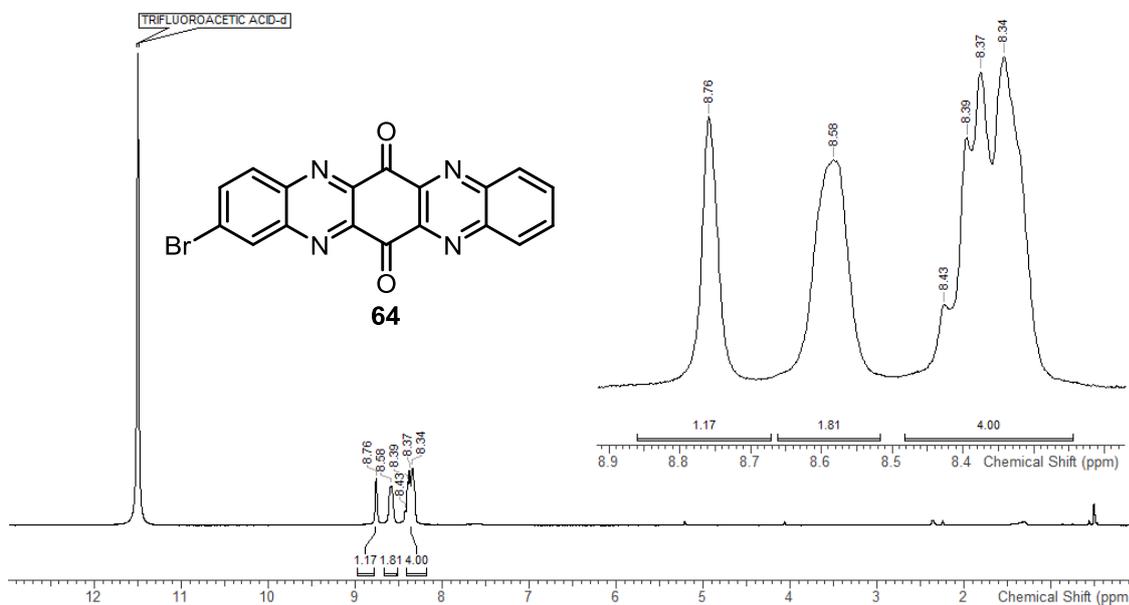
Abbildung 8.1.49: ^{13}C -NMR von Verbindung 56.

8.1.5 Br-TIPSTAP and simple TIPSTAP derivatives

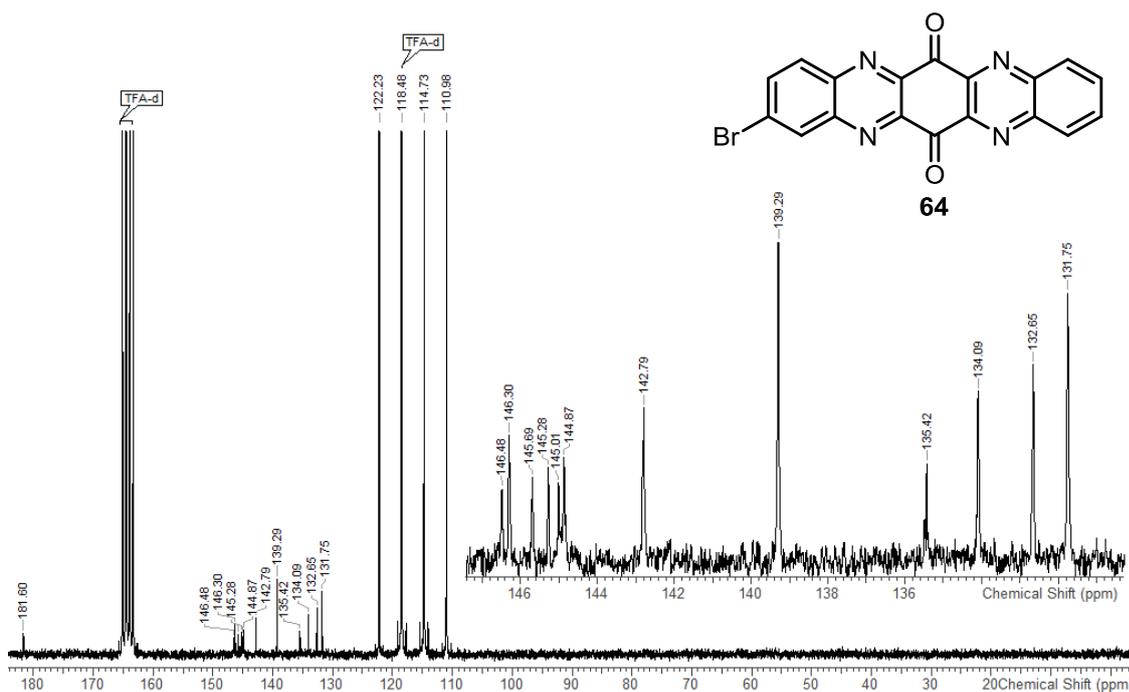
Acquisition Time (sec)	3.6351	Date Stamp	11 Feb 2014 10:28:45	Frequency (MHz)	300.5100	Nucleus	^1H
Number of Transients	128	Original Points Count	32768	Points Count	65536	Receiver Gain	645.00
Solvent	DMSO-d6	Spectrum Offset (Hz)	1496.8707	SW (Hz)	9014.29	Sweep Width (Hz)	9014.29
Temperature (degree C)	25.366						

Abbildung 8.1.50: ^1H -NMR von Verbindung 62.

Acquisition Time (sec)	3.6438	Date Stamp	16 Jan 2015 10:03:40	Frequency (MHz)	300.1300
Nucleus	¹ H	Number of Transients	128	Original Points Count	32768
SW (cyclical) (Hz)	8992.81	Solvent	TFA	Spectrum Offset (Hz)	1439.4541
Temperature (degree C)	25.160			Points Count	32768
				Receiver Gain	574.70
				Sweep Width (Hz)	8992.53

Abbildung 8.1.51: ¹H-NMR von Verbindung 64.

Acquisition Time (sec)	1.7400	Date Stamp	16 Jan 2015 10:12:33	Frequency (MHz)	75.4678
Number of Transients	10240	Original Points Count	32768	Points Count	65536
Solvent	TFA	Spectrum Offset (Hz)	8470.9746	Sweep Width (Hz)	18832.11
				Temperature (degree C)	25.160
				Receiver Gain	6502.00
				SW (cyclical) (Hz)	18832.39

Abbildung 8.1.52: ¹³C-NMR von Verbindung 64.

Acquisition Time (sec)	3.6351	Date Stamp	25 Feb 2015 16:38:02	Frequency (MHz)	600.2438	Nucleus	¹ H
Number of Transients	128	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	12.19
Solvent	THF	Spectrum Offset (Hz)	1092.9022	Sweep Width (Hz)	18028.57	SW(cyclical) (Hz)	18028.85
						Temperature (degree C)	22.000

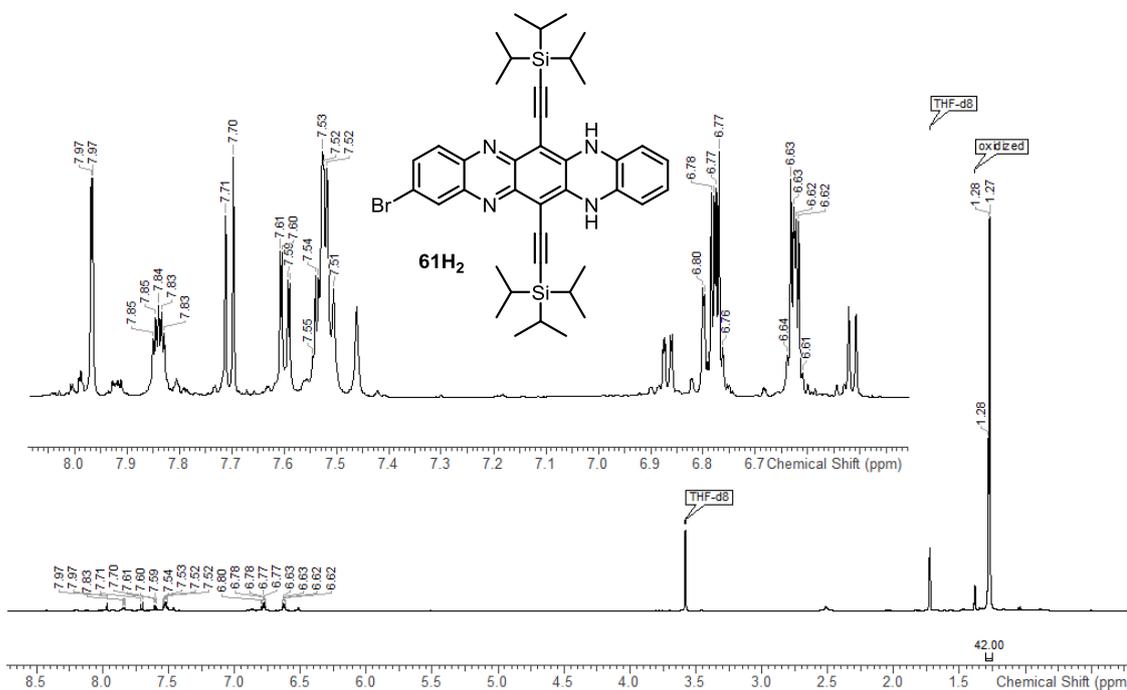


Abbildung 8.1.53: ¹H-NMR von Verbindung **61H₂** (only 1 tautomeric structure depicted).

Acquisition Time (sec)	1.0795	Date Stamp	25 Feb 2015 13:02:20	Frequency (MHz)	150.9314	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	4096	Original Points Count	49066	Points Count	65536	Receiver Gain	2050.00
Solvent	THF	Spectrum Offset (Hz)	17055.5215	Sweep Width (Hz)	45453.85	SW(cyclical) (Hz)	45454.55
						Temperature (degree C)	22.001

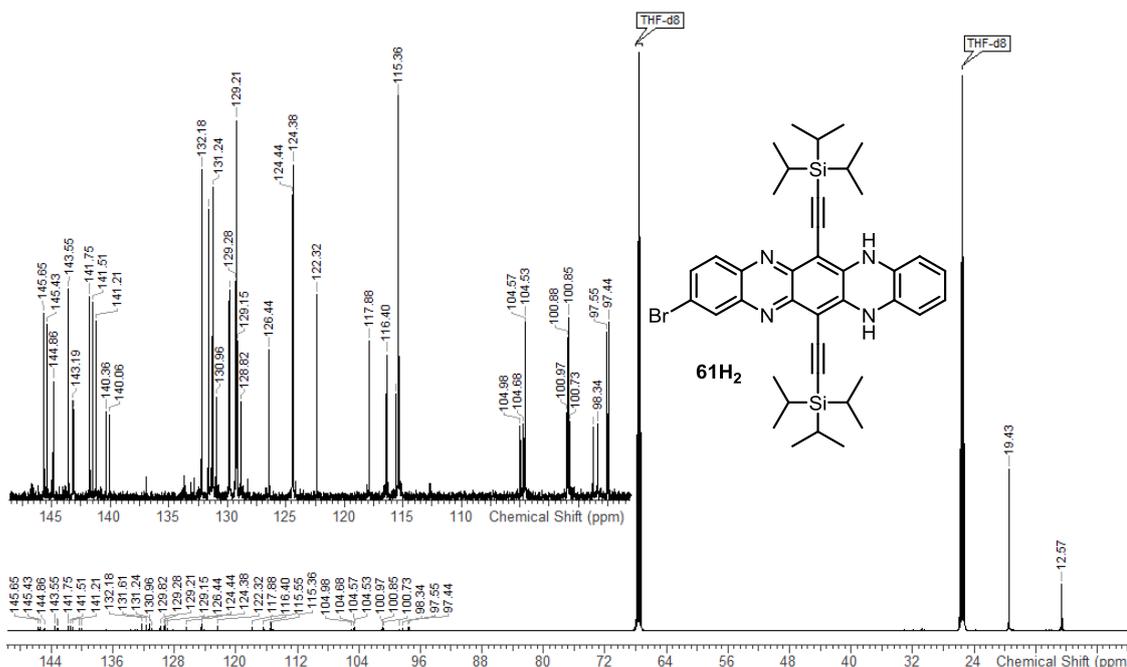
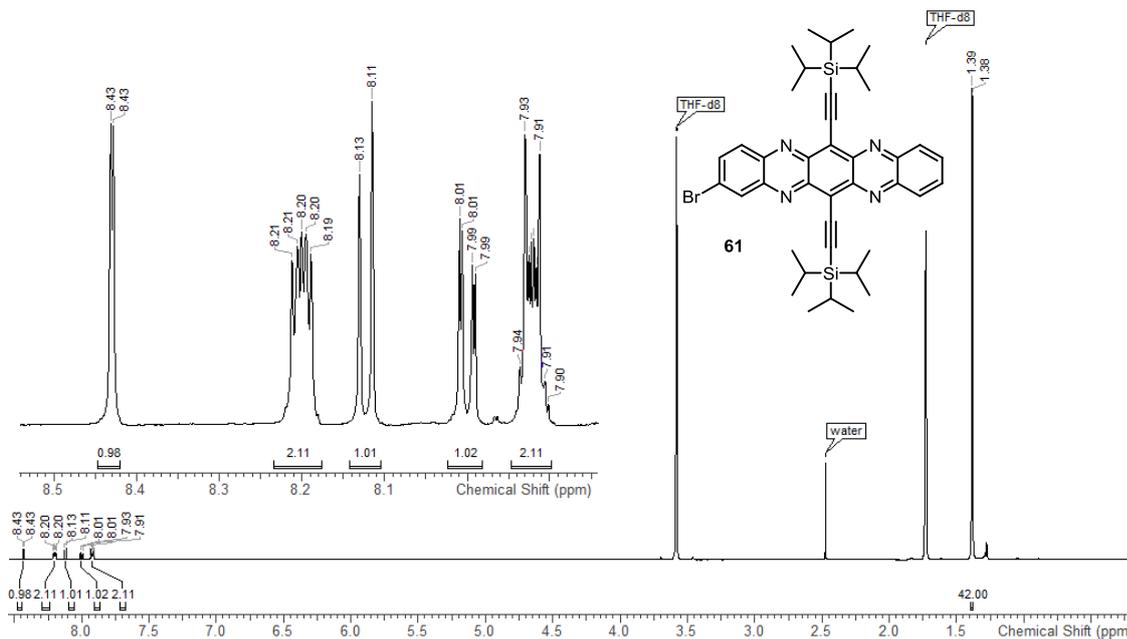
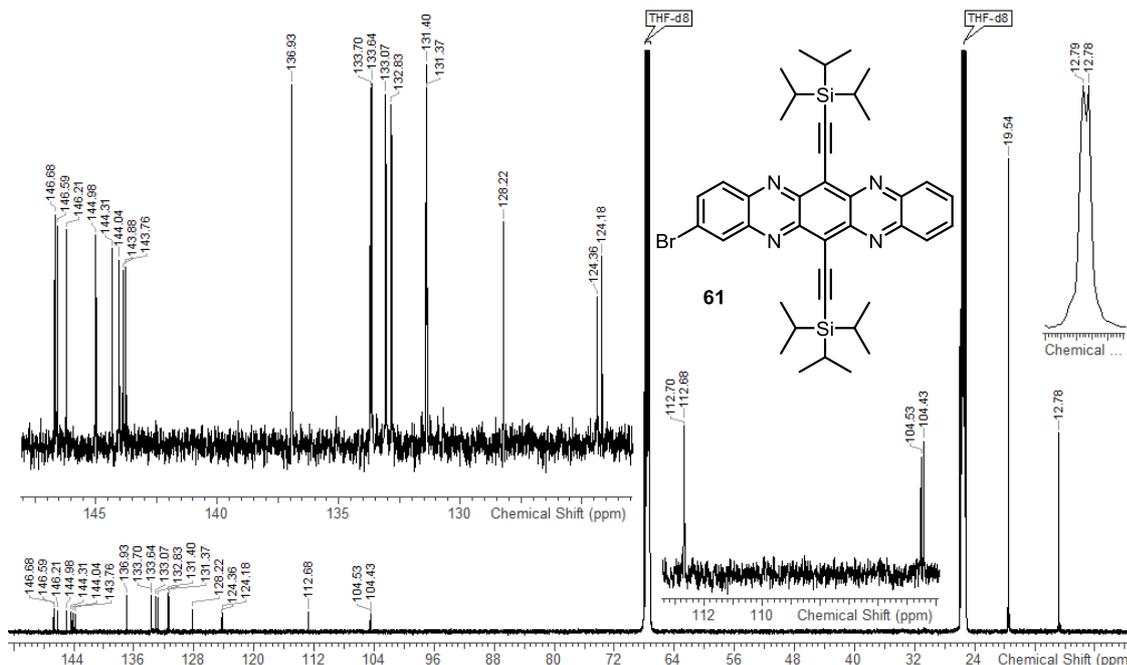


Abbildung 8.1.54: ¹³C-NMR von Verbindung **61H₂** (only 1 tautomeric structure depicted).

Acquisition Time (sec)	3.6351	Date Stamp	18 Feb 2015 11:12:38	Frequency (MHz)	600.2438	Nucleus	¹ H
Number of Transients	128	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	15.35
Solvent	THF	Spectrum Offset (Hz)	4094.2234	Sweep Width (Hz)	18028.57	SW(cyclical) (Hz)	18028.85
						Temperature (degree C)	22.002

Abbildung 8.1.55: ¹H-NMR von Verbindung 61.

Acquisition Time (sec)	1.0795	Date Stamp	18 Feb 2015 07:36:57	Frequency (MHz)	150.9314	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	4096	Original Points Count	49066	Points Count	65536	Receiver Gain	2050.00
Solvent	THF	Spectrum Offset (Hz)	17056.2148	Sweep Width (Hz)	45453.85	SW(cyclical) (Hz)	45454.55
						Temperature (degree C)	22.010

Abbildung 8.1.56: ¹³C-NMR von Verbindung 61.

Acquisition Time (sec)	3.6351	Date Stamp	24 Feb 2015 21:49:28	Frequency (MHz)	600.2438
Nucleus	¹ H	Number of Transients	128	Points Count	65536
SWH (Hz)	18028.85	Solvent	THF	Spectrum Offset (Hz)	-22.3263
Temperature (degree C)	22.000			Sweep Width (Hz)	18028.57

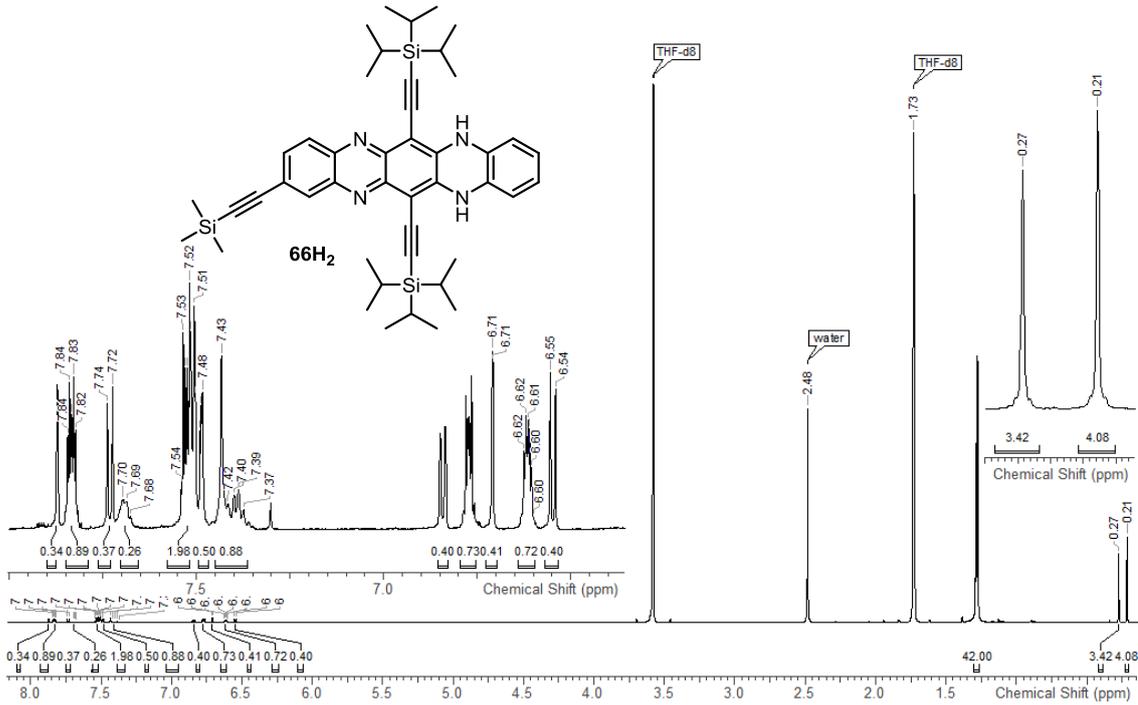


Abbildung 8.1.57: ¹H-NMR von Verbindung **66H₂** (only 1 tautomeric structure depicted).

Acquisition Time (sec)	1.0795	Date Stamp	24 Feb 2015 18:13:46	Frequency (MHz)	150.9314	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	4096	Original Points Count	49066	Points Count	65536	SWH (Hz)	45454.55
Solvent	THF	Spectrum Offset (Hz)	16776.0117	Sweep Width (Hz)	45453.85	Temperature (degree C)	22.002

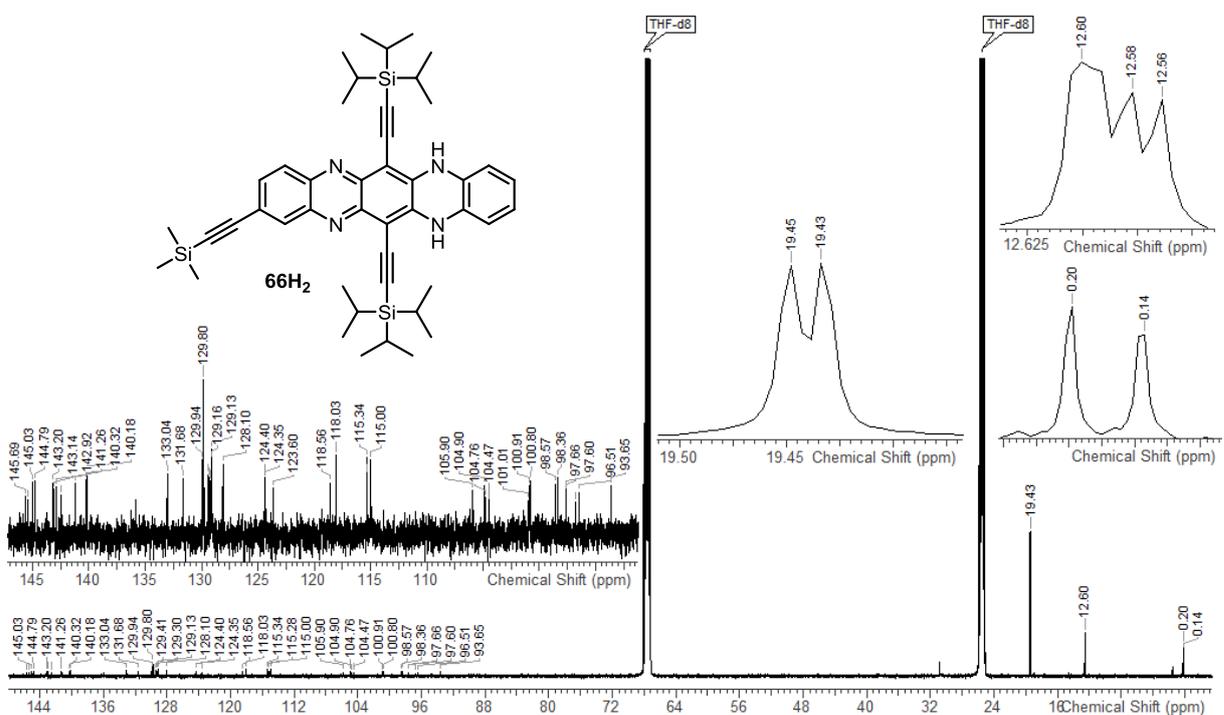
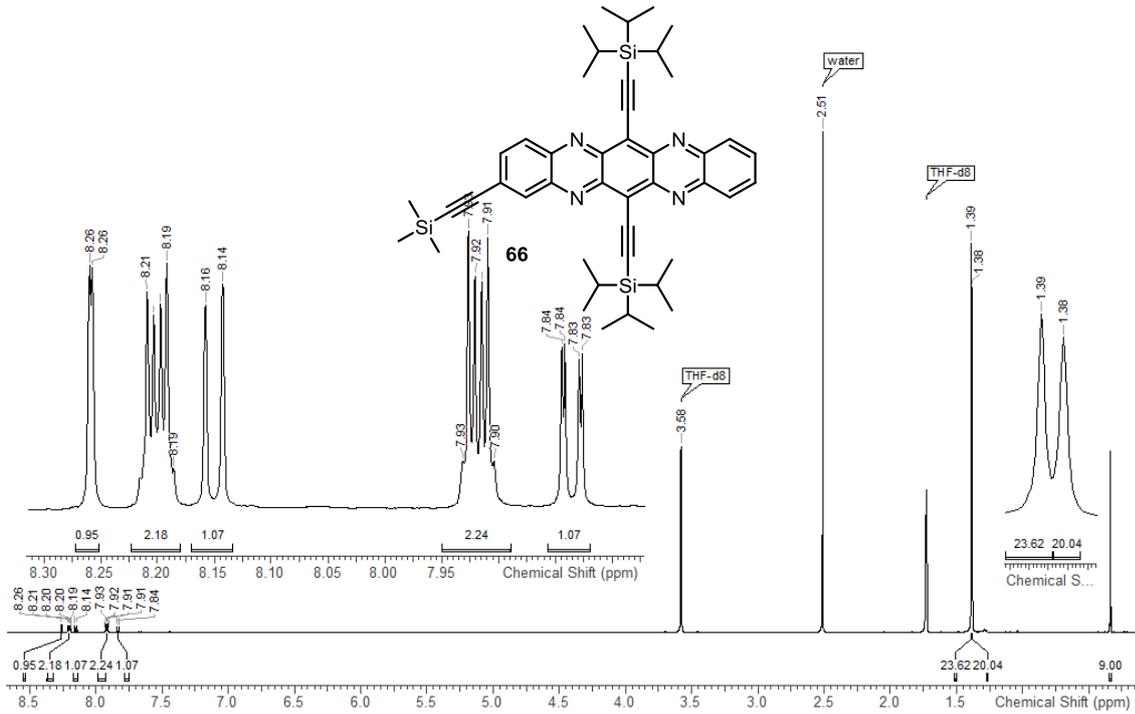
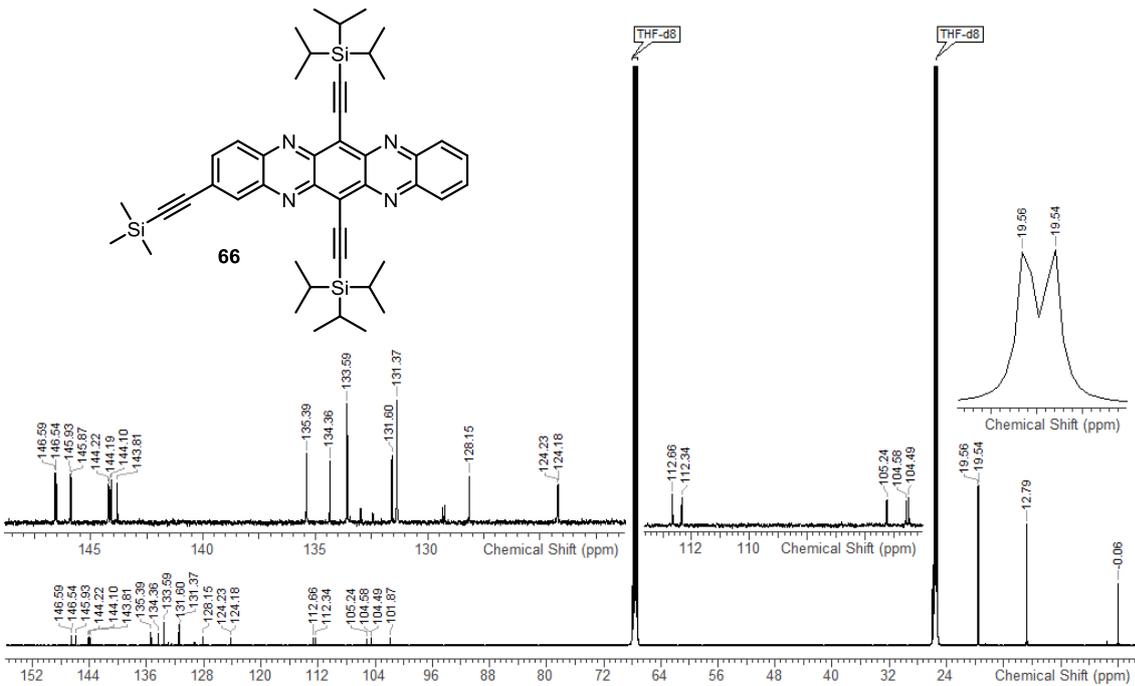


Abbildung 8.1.58: ¹³C-NMR von Verbindung **66H₂** (only 1 tautomeric structure depicted).

Acquisition Time (sec)	Date Stamp	Frequency (MHz)	Nucleus
3.6351	07 Mar 2015 09:15:29	600.2438	¹ H
Number of Transients	Original Points Count	Points Count	Receiver Gain
128	65536	65536	15.35
Solvent	Spectrum Offset (Hz)	Sweep Width (Hz)	Temperature (degree C)
THF	2293.4312	18028.57	22.001

Abbildung 8.1.59: ¹H-NMR von Verbindung 66.

Acquisition Time (sec)	Date Stamp	Frequency (MHz)	Nucleus
1.0795	07 Mar 2015 05:39:48	150.9314	¹³ C
Number of Transients	Original Points Count	Points Count	Receiver Gain
4096	49066	65636	2050.00
Solvent	Spectrum Offset (Hz)	Sweep Width (Hz)	Temperature (degree C)
THF	17056.2148	45453.85	22.000

Abbildung 8.1.60: ¹³C-NMR von Verbindung 66.

Acquisition Time (sec)	3.6351	Date Stamp	04 Jul 2015 22:55:13	Frequency (MHz)	600.2438	Nucleus	¹ H
Number of Transients	128	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	7.02
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	2821.1423	SWH (Hz)	18028.85	Sweep Width (Hz)	18028.57
Temperature (degree C)	22.001						

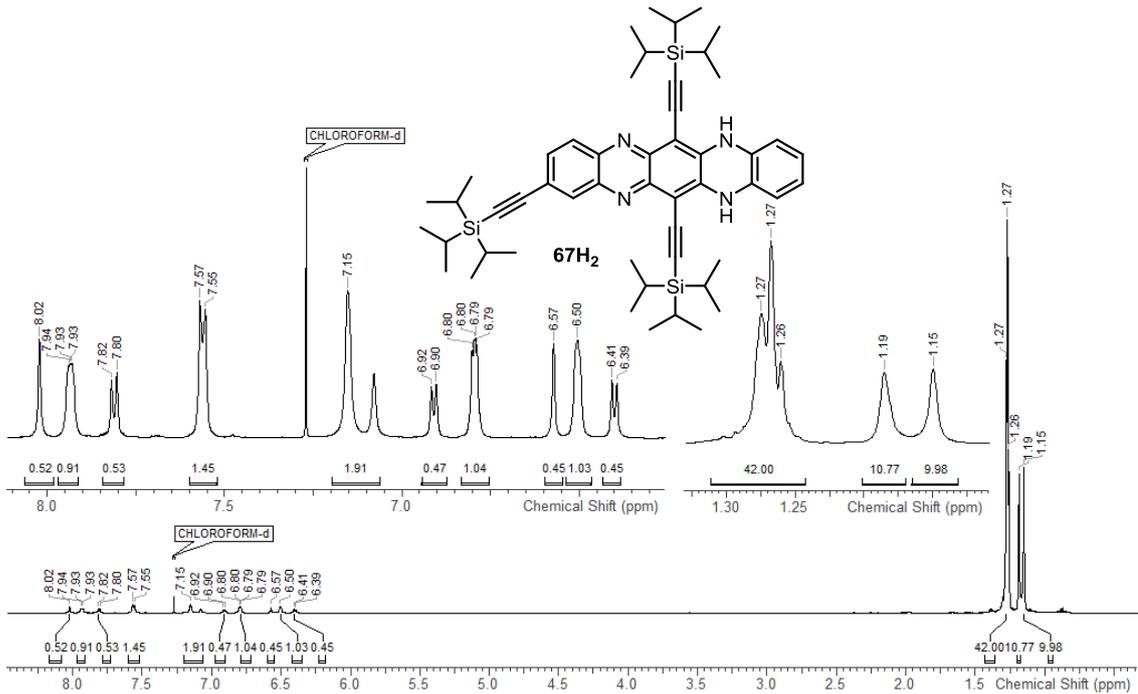


Abbildung 8.1.61: ¹H-NMR von Verbindung **67H₂** (only 1 tautomeric structure depicted).

Acquisition Time (sec)	1.0795	Date Stamp	04 Jul 2015 18:42:40	Frequency (MHz)	150.9314	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	4800	Original Points Count	49066	Points Count	65536	Receiver Gain	2050.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	16552.7383	SWH (Hz)	45454.55	Sweep Width (Hz)	45453.85
Temperature (degree C)	21.999						

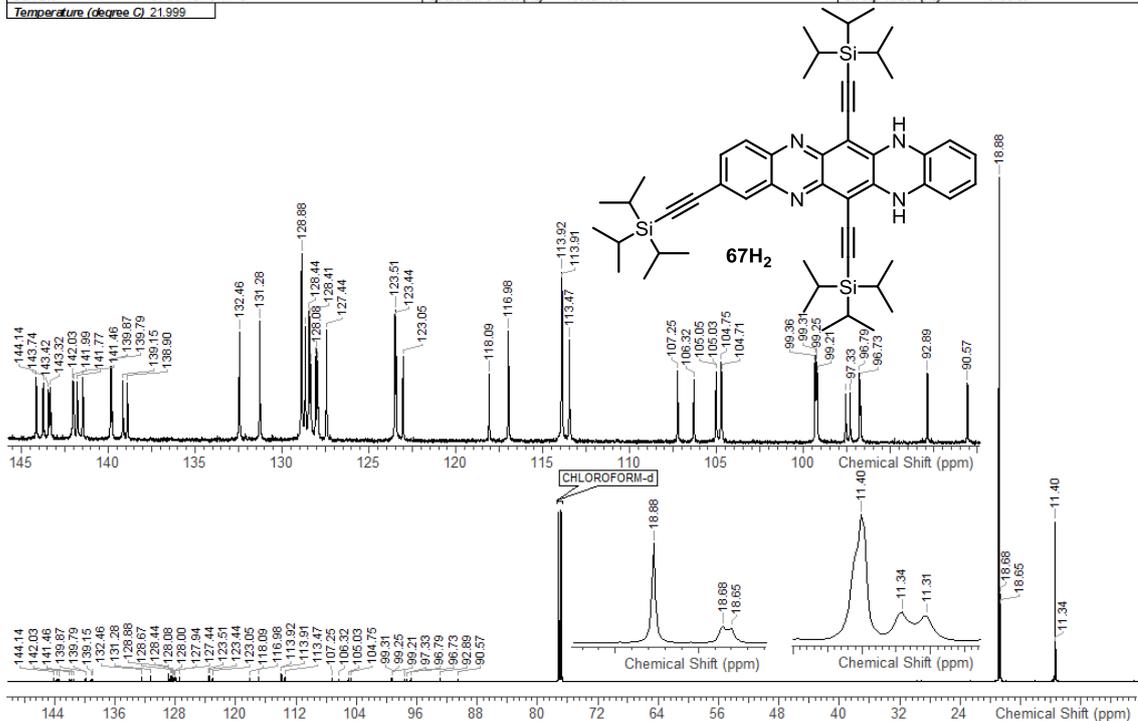
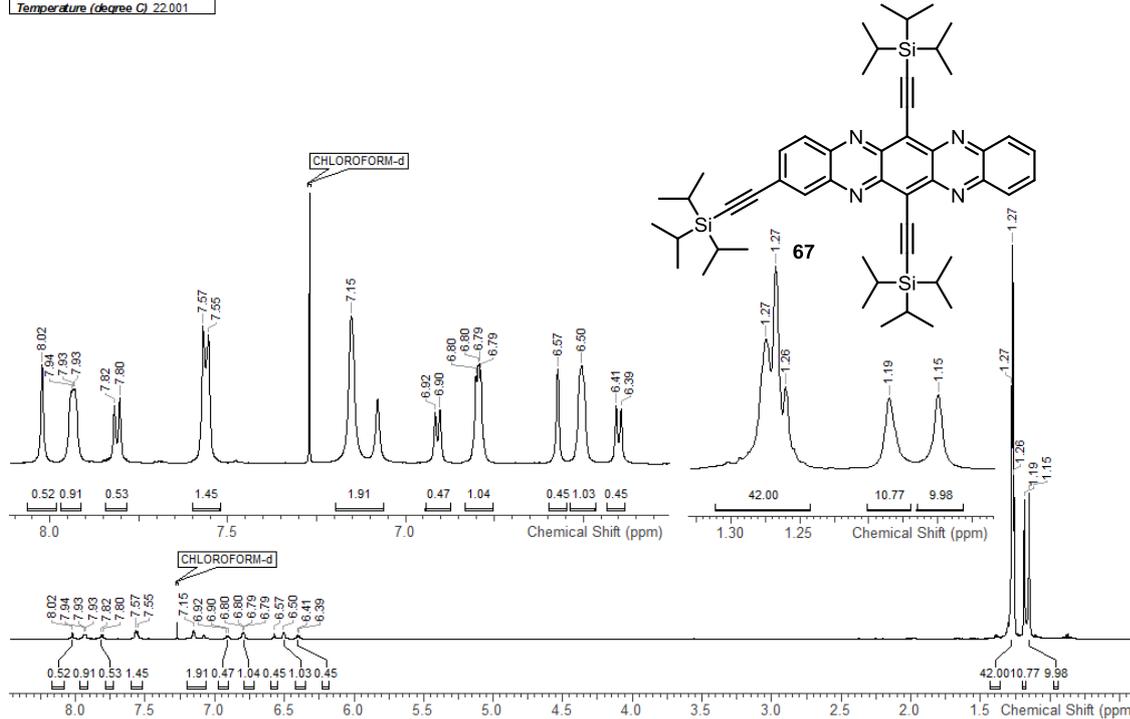
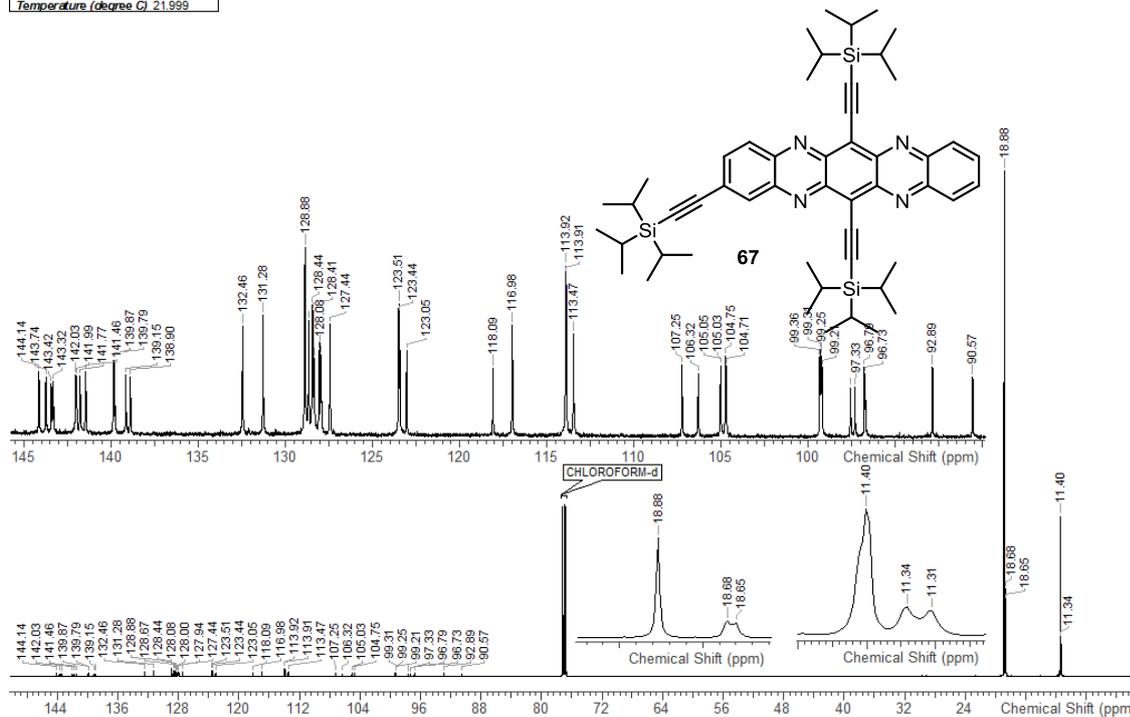


Abbildung 8.1.62: ¹³C-NMR von Verbindung **67H₂** (only 1 tautomeric structure depicted).

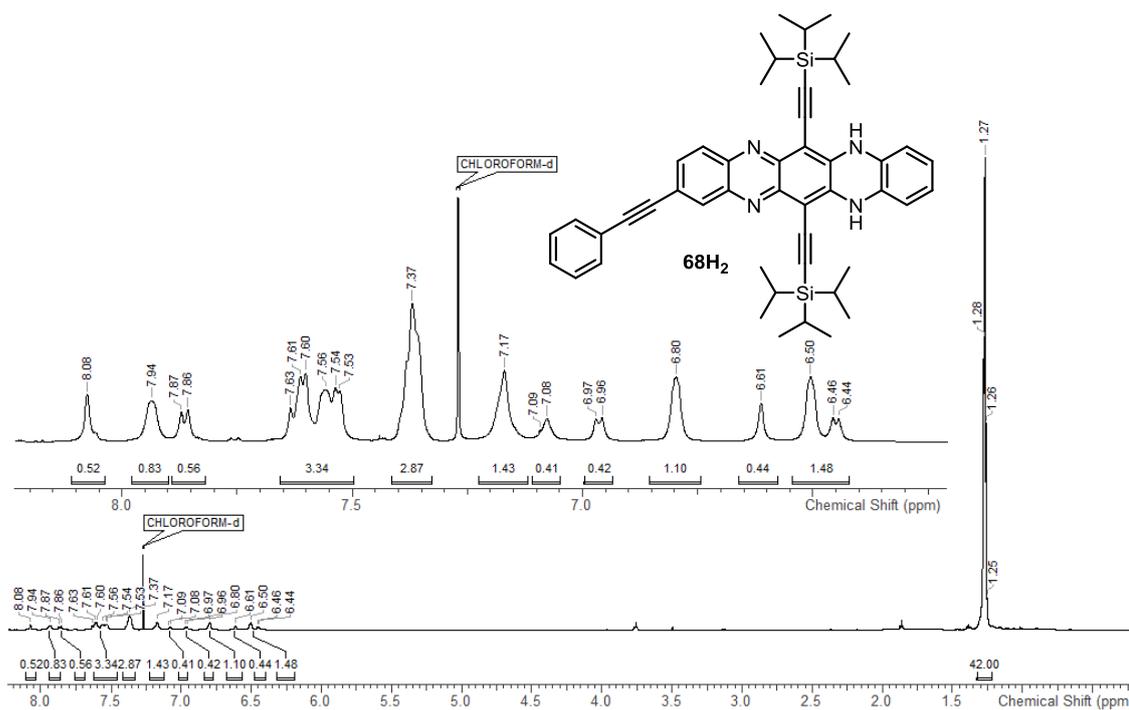
Acquisition Time (sec)	3.6351	Date Stamp	04 Jul 2015 22:55:13	Frequency (MHz)	600.2438	Nucleus	¹ H
Number of Transients	128	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	7.02
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	2821.1423	SW (cyclical) (Hz)		Sweep Width (Hz)	18028.85
Temperature (degree C)	22.001						18028.57

Abbildung 8.1.63: ¹H-NMR von Verbindung 67.

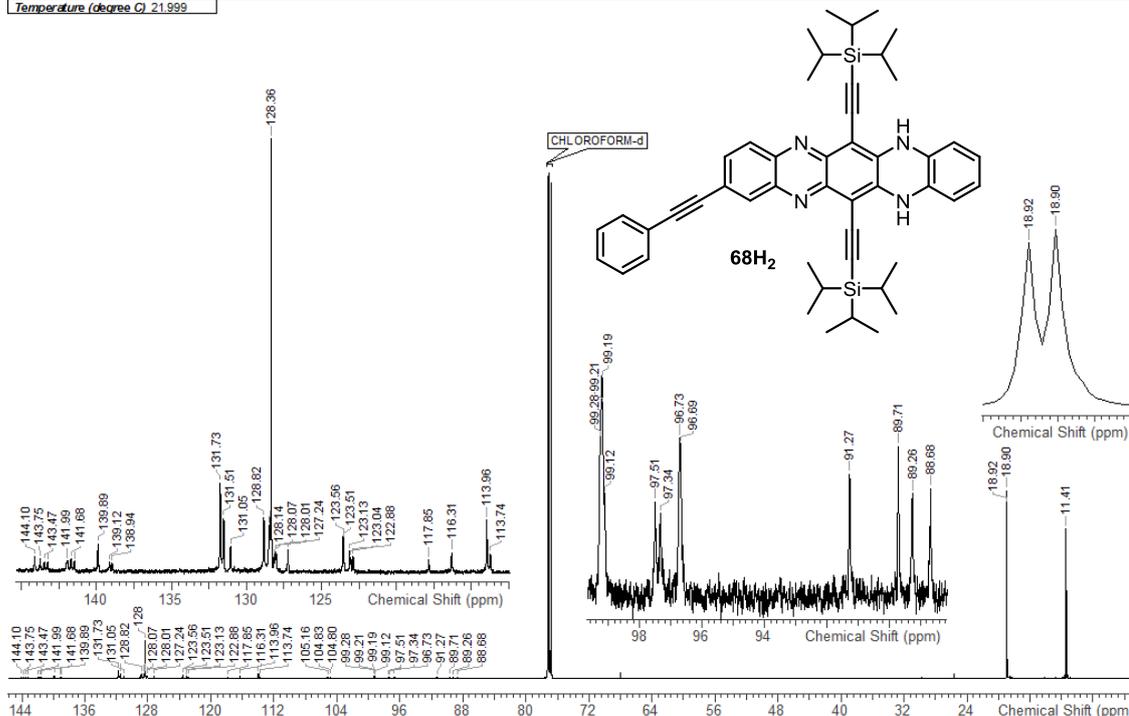
Acquisition Time (sec)	1.0795	Date Stamp	04 Jul 2015 18:42:40	Frequency (MHz)	150.9314	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	4800	Original Points Count	49066	Points Count	65536	Receiver Gain	2050.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	16552.7383	SW (cyclical) (Hz)		Sweep Width (Hz)	45454.55
Temperature (degree C)	21.999						45453.86

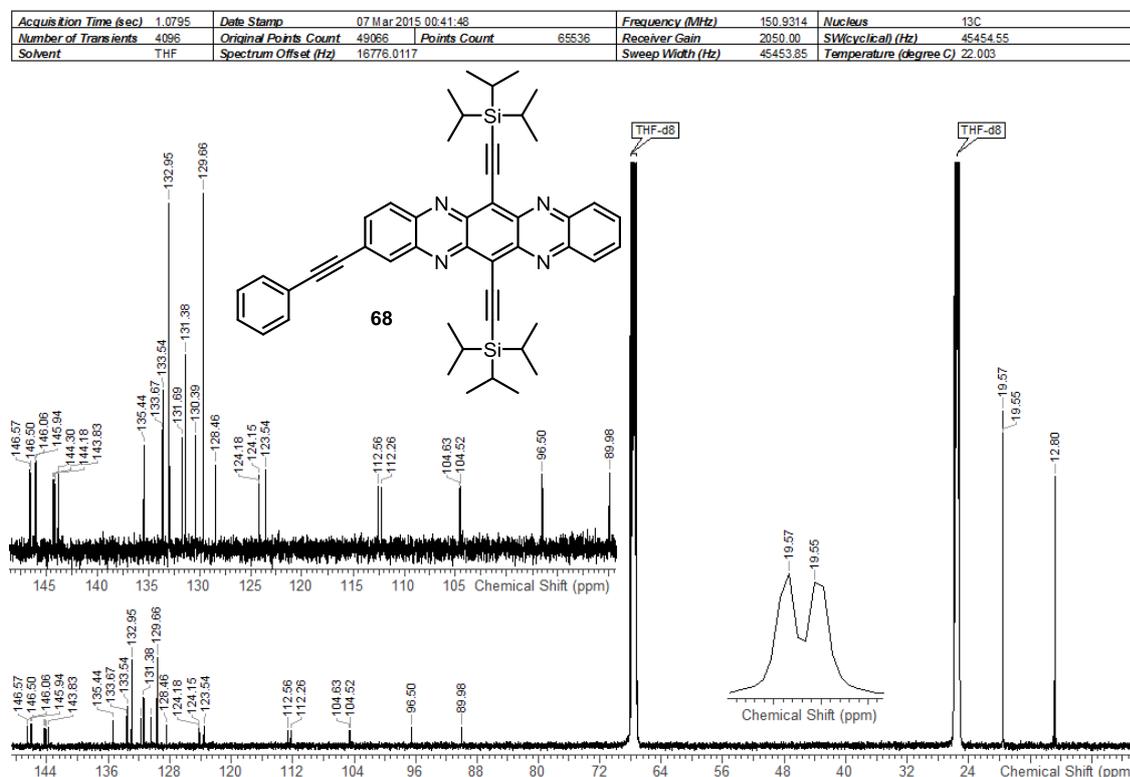
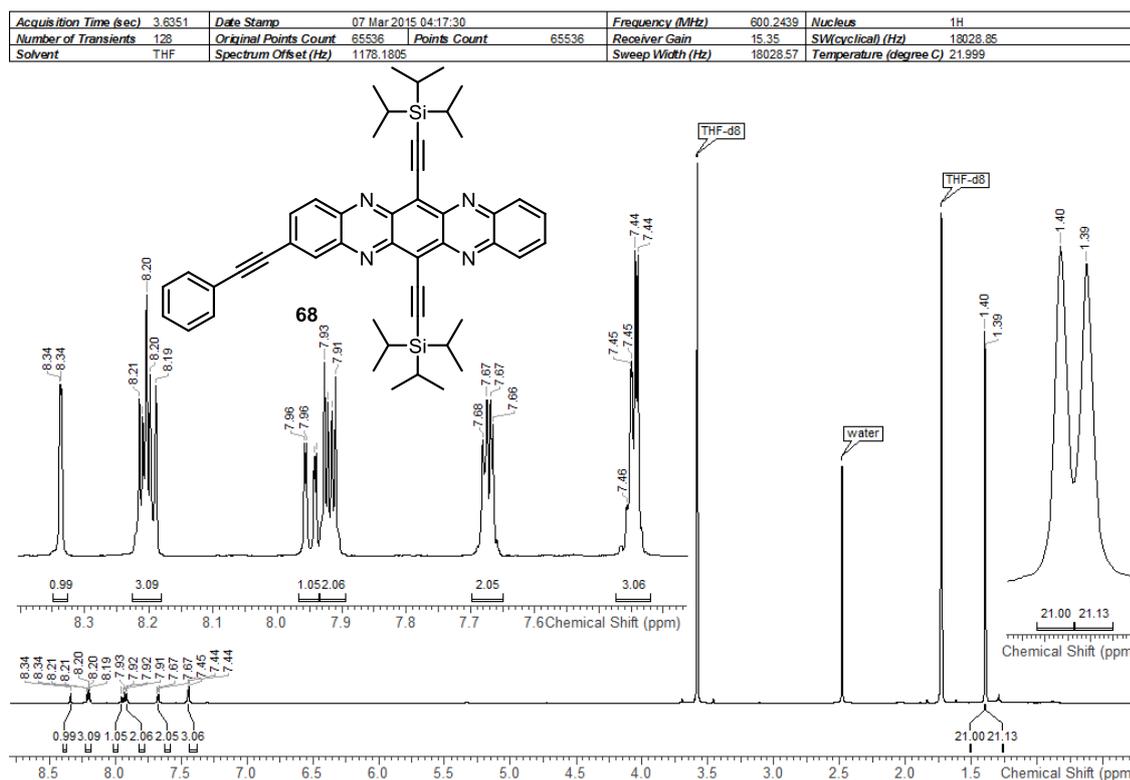
Abbildung 8.1.64: ¹³C-NMR von Verbindung 67.

Acquisition Time (sec)	3.6351	Date Stamp	05 Jul 2015 04:30:29	Frequency (MHz)	600.2438	Nucleus	¹ H
Number of Transients	128	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	13.85
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	2821.1423	Sweep Width (Hz)	18028.57	Temperature (degree C)	21.999



Acquisition Time (sec)	1.0795	Date Stamp	05 Jul 2015 00:17:50	Frequency (MHz)	150.9314	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	4800	Original Points Count	49066	Points Count	65536	Receiver Gain	2050.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	16554.1270	Sweep Width (Hz)	45453.85	Temperature (degree C)	21.999





Acquisition Time (sec)	3.6351	Date Stamp	22 Jul 2015 07:58:09	Frequency (MHz)	600.2438	Nucleus	¹ H
Number of Transients	128	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	13.85
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	2821.1423	Sweep Width (Hz)	18028.57	Temperature (degree C)	22.001

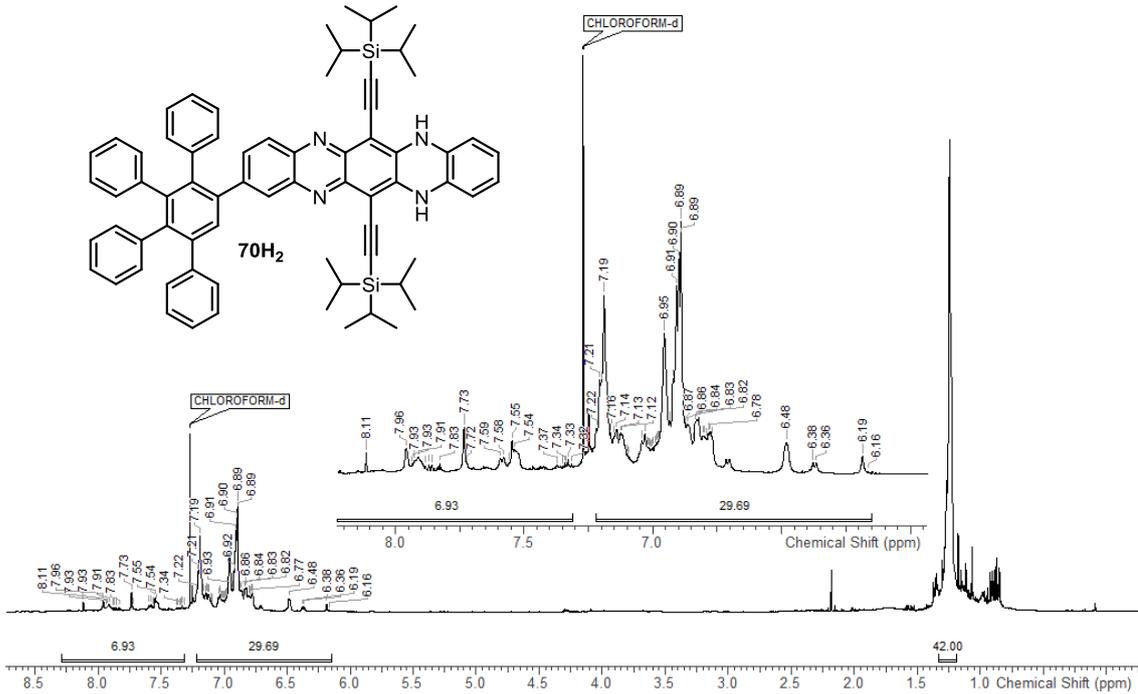


Abbildung 8.1.69: ¹H-NMR von Verbindung **70H₂** (only 1 tautomeric structure depicted).

Acquisition Time (sec)	1.0795	Date Stamp	22 Jul 2015 04:22:22	Frequency (MHz)	150.9314	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	4096	Original Points Count	49066	Points Count	65536	Receiver Gain	2050.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	16553.4336	Sweep Width (Hz)	45453.85	Temperature (degree C)	22.000

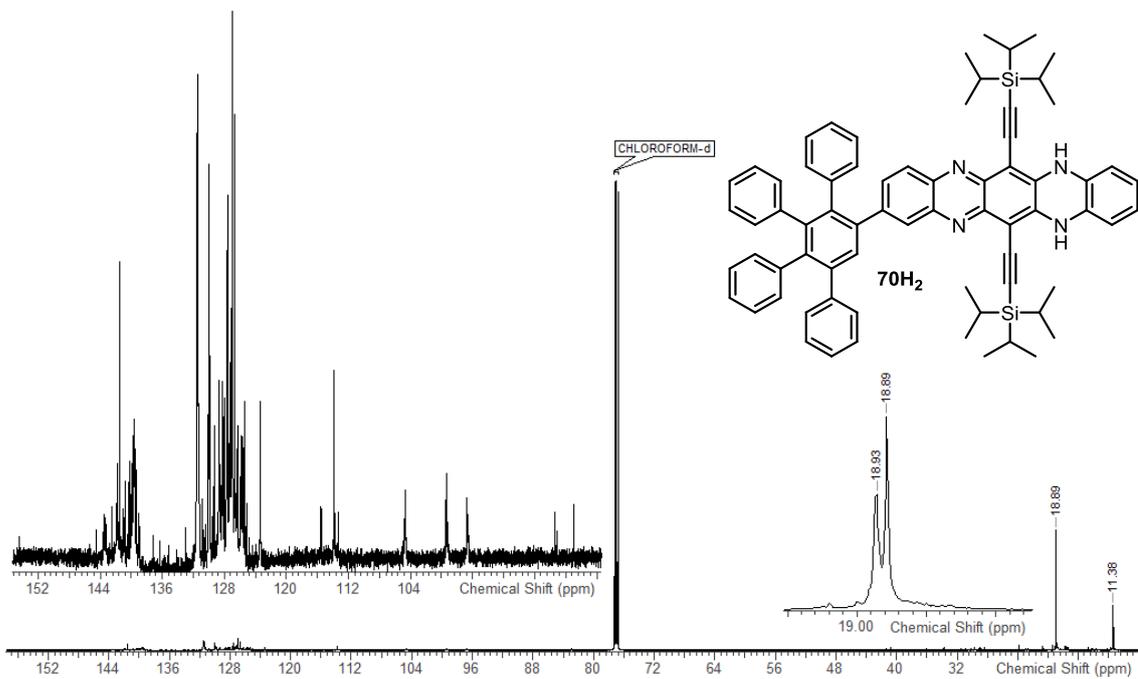
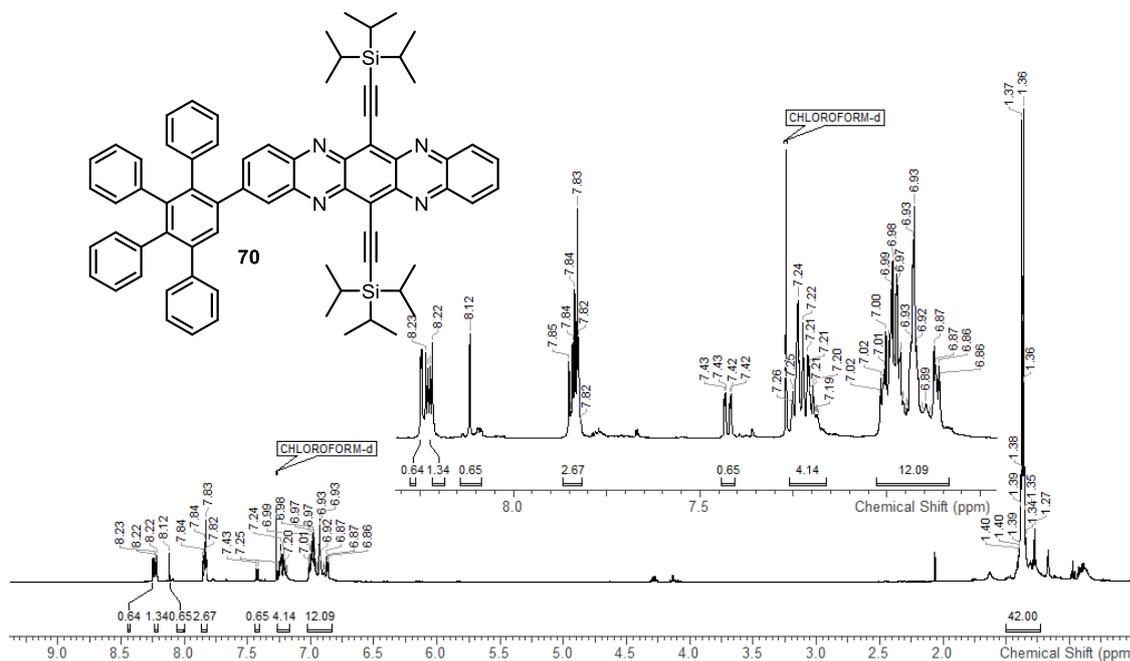
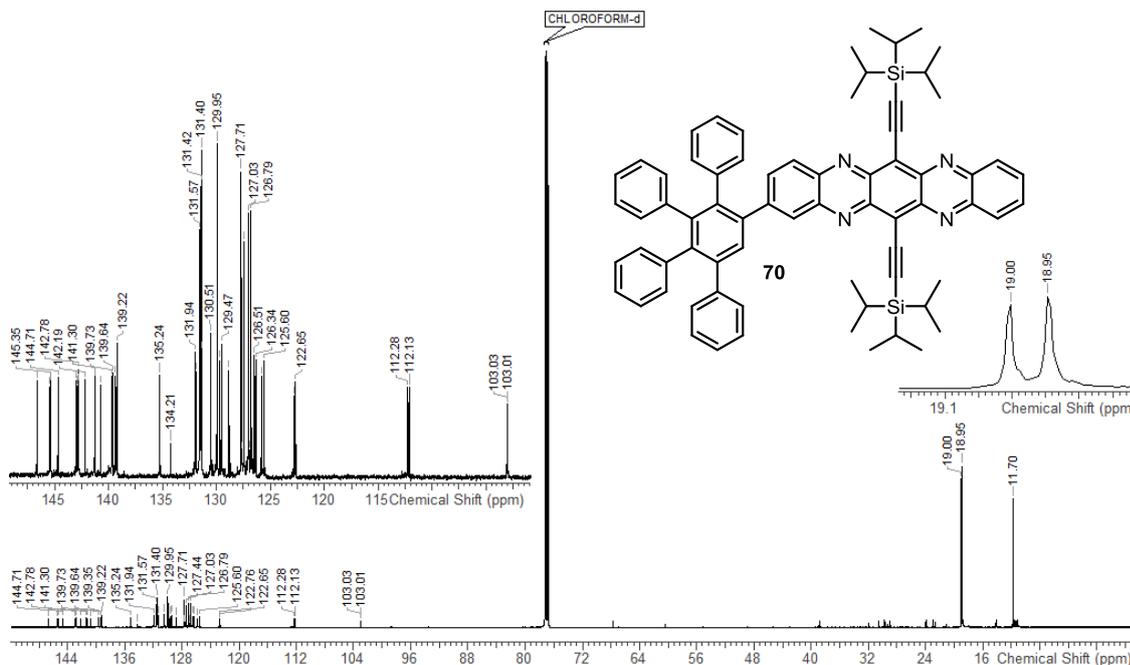


Abbildung 8.1.70: ¹³C-NMR von Verbindung **70H₂** (only 1 tautomeric structure depicted).

Acquisition Time (sec)	Date Stamp	23 Jul 2015 19:28:59	Frequency (MHz)	600.2440	Nucleus	¹ H	
Number of Transients	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	12.19	
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	2821.1406	Sweep Width (Hz)	18026.57	Temperature (degree C)	21.999

Abbildung 8.1.71: ¹H-NMR von Verbindung 70.

Acquisition Time (sec)	Date Stamp	23 Jul 2015 15:53:12	Frequency (MHz)	150.9314	Nucleus	¹³ C	
Number of Transients	Original Points Count	49066	Points Count	65536	Receiver Gain	2050.00	
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	16563.4336	Sweep Width (Hz)	45453.85	Temperature (degree C)	21.999

Abbildung 8.1.72: ¹³C-NMR von Verbindung 70.

8.1.6 TIPSTAP constructs

Acquisition Time (sec)	3.2768	Date Stamp	06 Aug 2016 14:54:13	Frequency (MHz)	500.1300	Nucleus	^1H
Number of Transients	128	Original Points Count	49152	Points Count	65536	Receiver Gain	645.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	2493.6978	Sweep Width (Hz)	14999.77	Temperature (degree C)	22.000

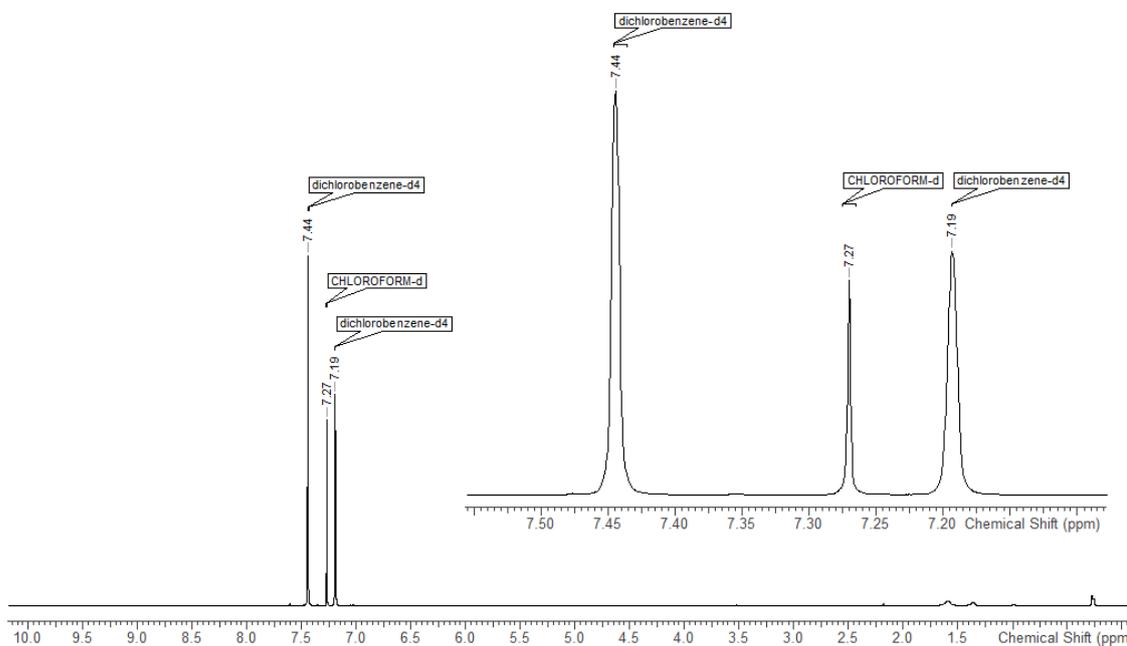


Abbildung 8.1.73: ^1H -NMR von einem Gemisch aus CDCl_3 und o -Dichlorbenzol- d_4 zur Kalibrierung der Spektren in Dichlorbenzol- d_4 (kein Literaturstandard).

Acquisition Time (sec)	1.7302	Date Stamp	06 Aug 2016 15:23:43	Frequency (MHz)	125.7578	Nucleus	^{13}C
Number of Transients	512	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	1620.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	13799.4717	Sweep Width (Hz)	37878.21	Temperature (degree C)	22.002

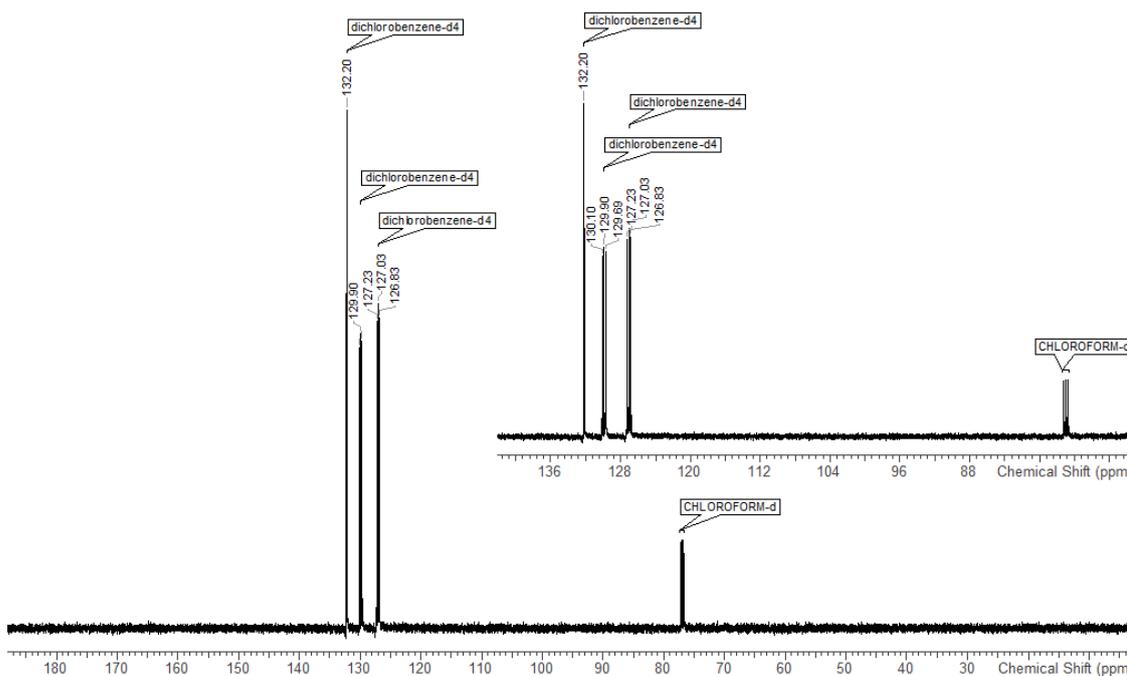


Abbildung 8.1.74: ^{13}C -NMR von einem Gemisch aus CDCl_3 und o -Dichlorbenzol- d_4 zur Kalibrierung der Spektren in o -Dichlorbenzol- d_4 (kein Literaturstandard).

Acquisition Time (sec)	3.2768	Date Stamp	29 Oct 2015 07:43:17	Frequency (MHz)	500.1300	Nucleus	¹ H
Number of Transients	128	Original Points Count	49152	Points Count	65536	Receiver Gain	512.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	2469.3413	Sweep Width (Hz)	14999.77	SW (cyclical) (Hz)	15000.00
						Temperature (degree C)	100.117

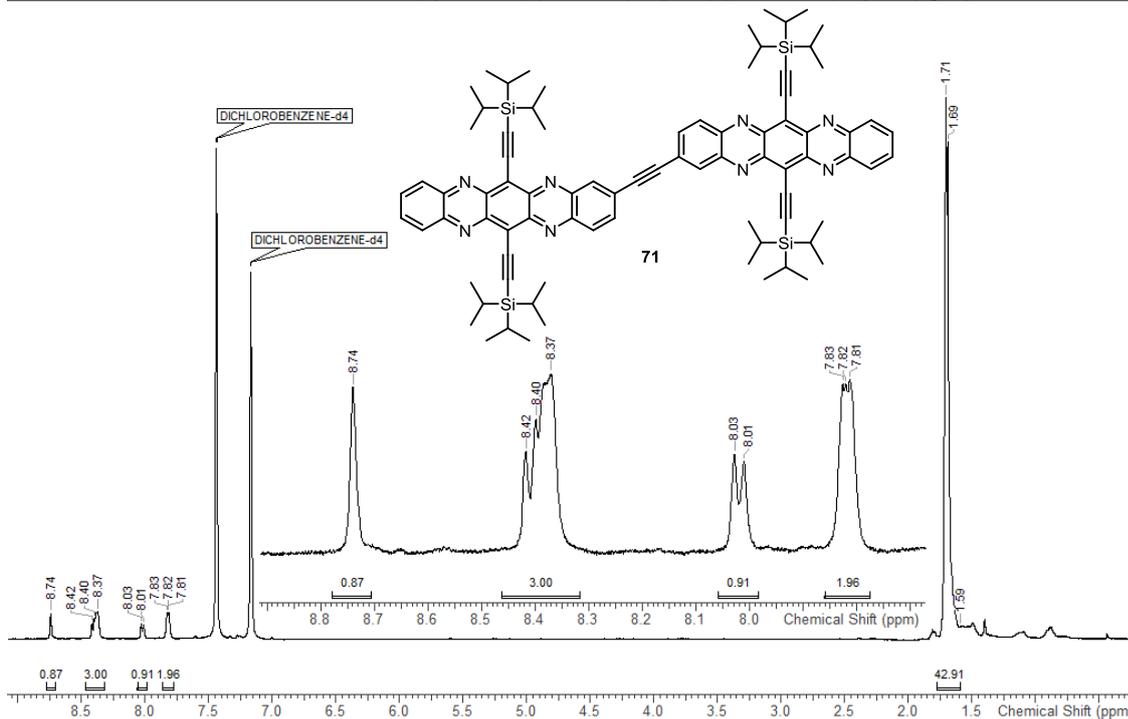


Abbildung 8.1.75: ¹H-NMR von Verbindung 71.

Acquisition Time (sec)	1.7302	Date Stamp	28 Oct 2015 14:49:24	Frequency (MHz)	125.7578	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	10240	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	1620.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	13762.7119	Sweep Width (Hz)		SW (cyclical) (Hz)	37878.79
						Temperature (degree C)	100.559

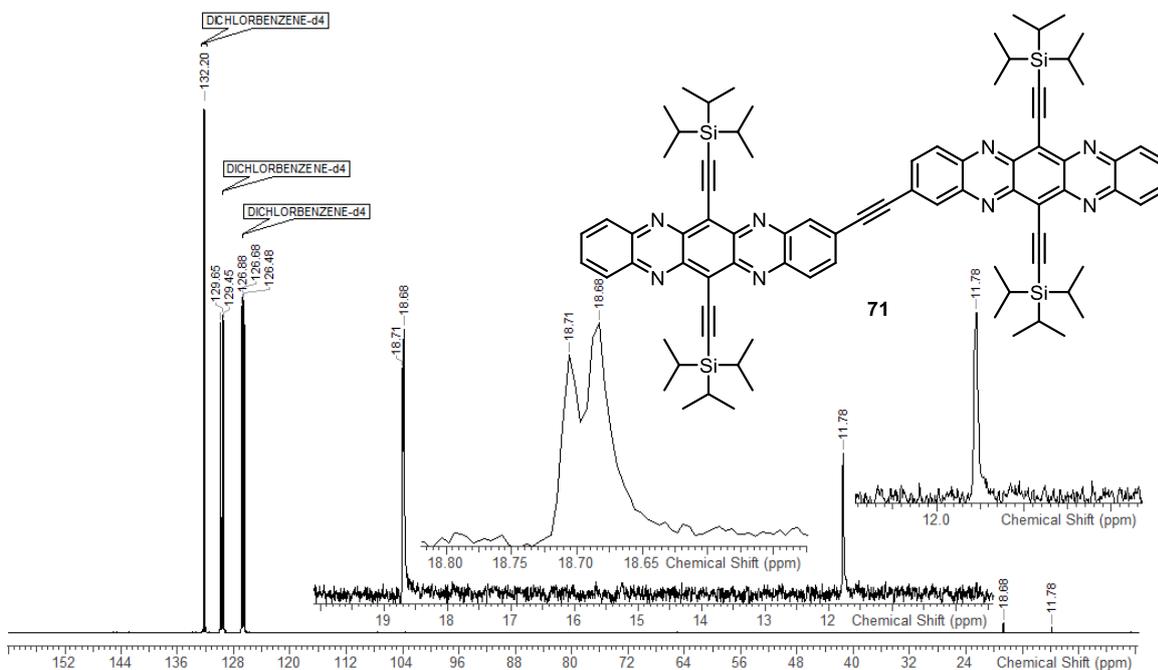


Abbildung 8.1.76: ¹³C-NMR von Verbindung 71. Nur die TIPS-Kohlenstoffatome sind sichtbar.

Acquisition Time (sec)	1.7302	Date Stamp	29 Oct 2015 00:12:01	Frequency (MHz)	125.7578	Nucleus	13C
Number of Transients	4800	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	2050.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	13783.3037	SW (cyclical) (Hz)		Sweep Width (Hz)	37878.21
Temperature (degree C)	100.164						

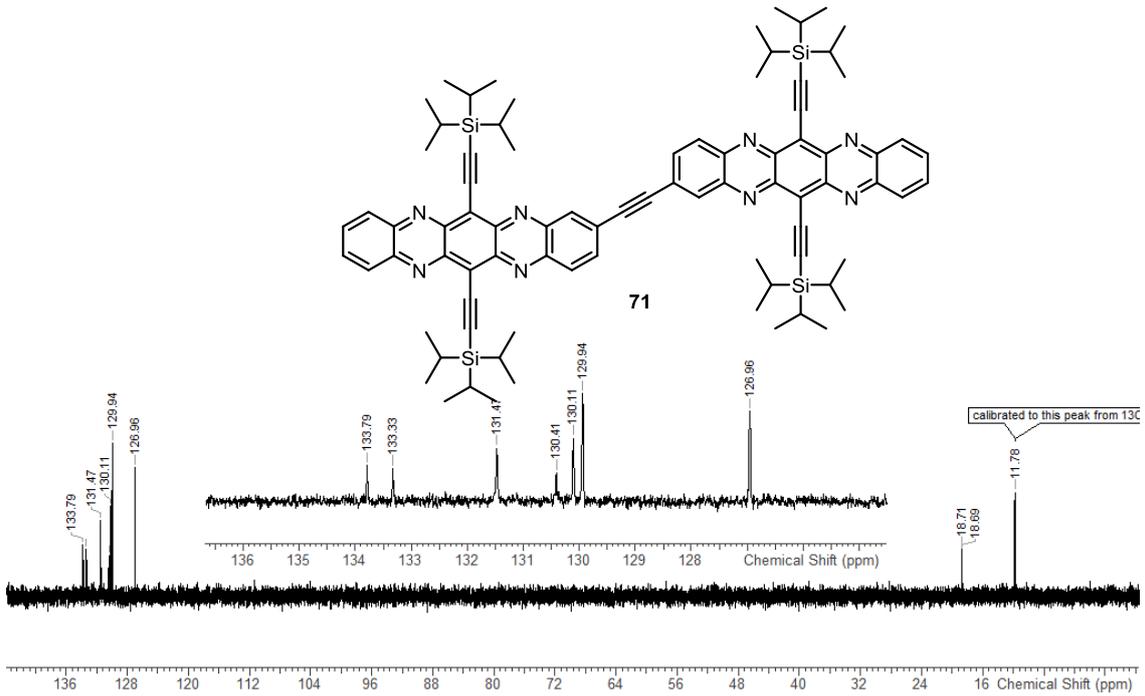


Abbildung 8.1.77: DEPT-135-Experiment von Verbindung **71** in *o*-Dichlorbenzol- d_4 erlaubt eine Sichtbarmachung der aromatischen CH-Kohlenstoffe.

Acquisition Time (sec)	3.6438	Date Stamp	09 Aug 2016 15:31:25	Frequency (MHz)	300.1300	Nucleus	^1H
Number of Transients	128	Original Points Count	32768	Points Count	32768	Receiver Gain	574.70
Solvent	<i>o</i> -CD $_2$ Cl $_2$	Spectrum Offset (Hz)	1498.1598	SW (cyclical) (Hz)		Sweep Width (Hz)	8992.53
Temperature (degree C)	100.160						

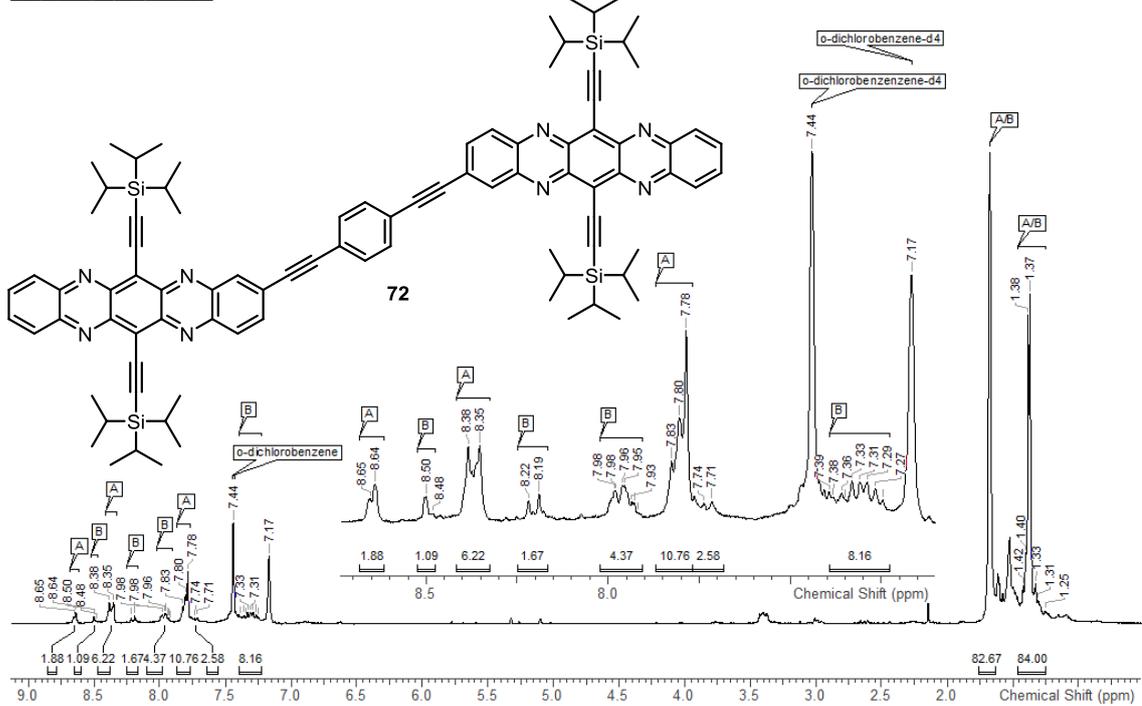


Abbildung 8.1.78: ^1H -NMR von Verbindung **72**.

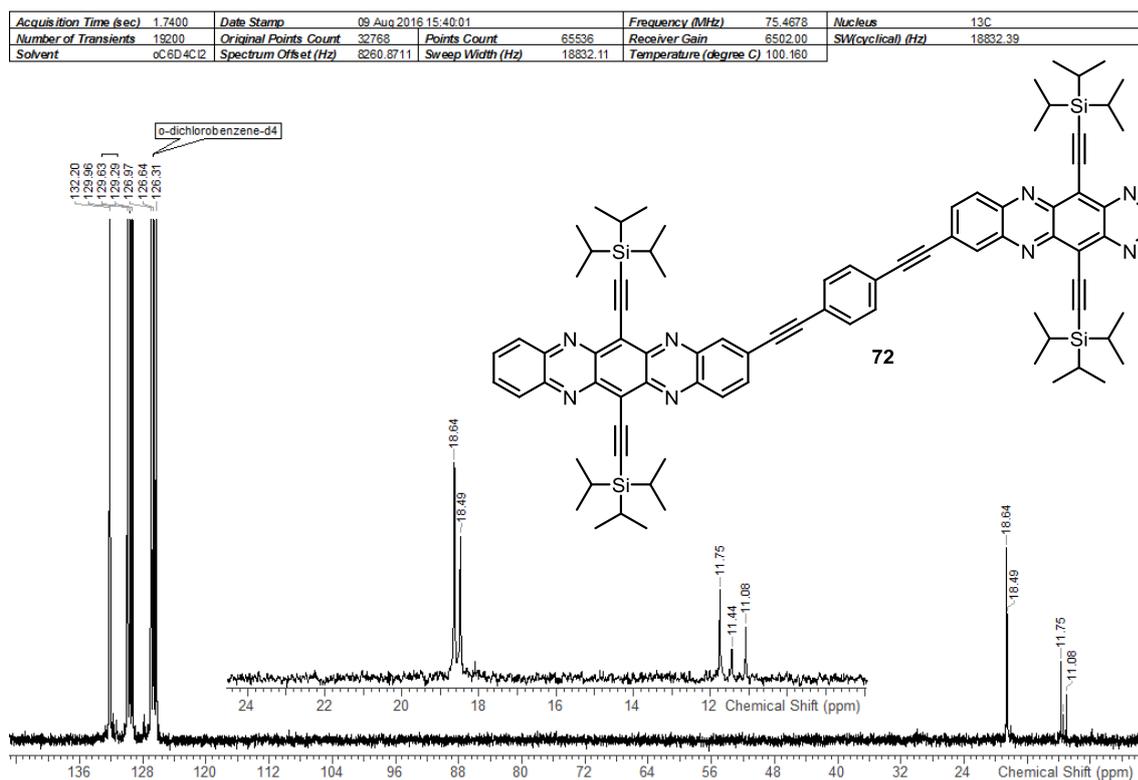


Abbildung 8.1.79: ^{13}C -NMR von Verbindung **72**. Nur die TIPS-Kohlenstoffatome sind sichtbar.

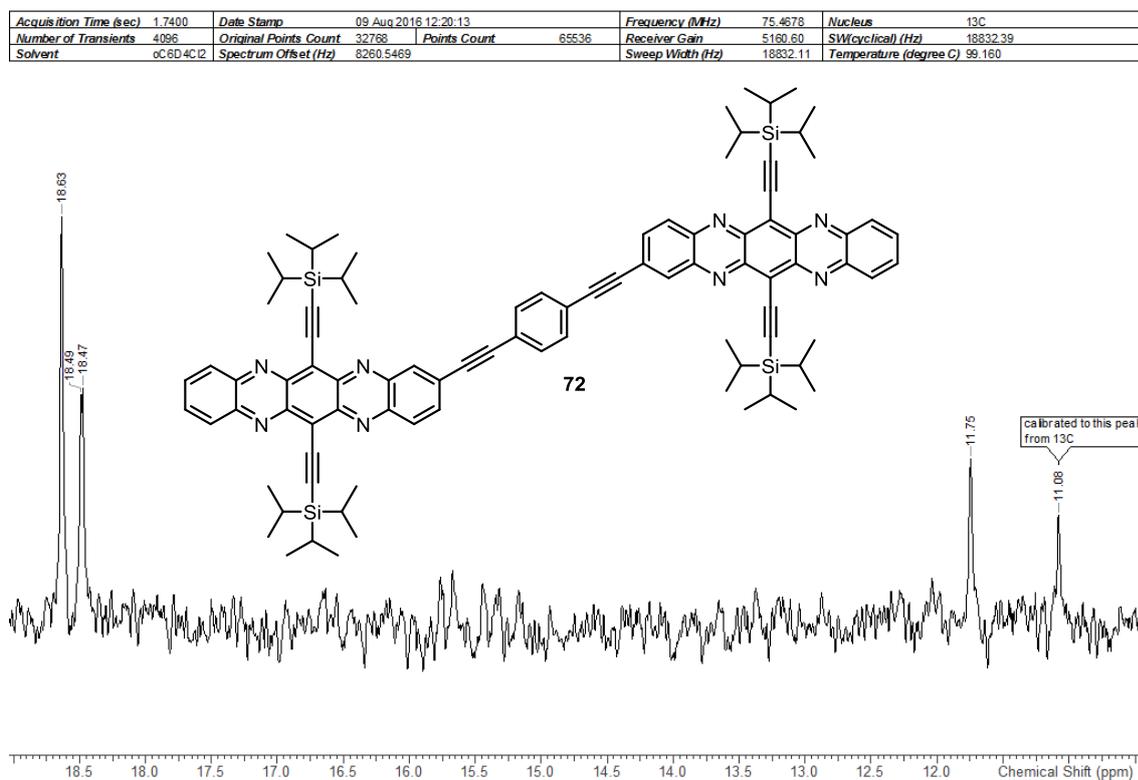
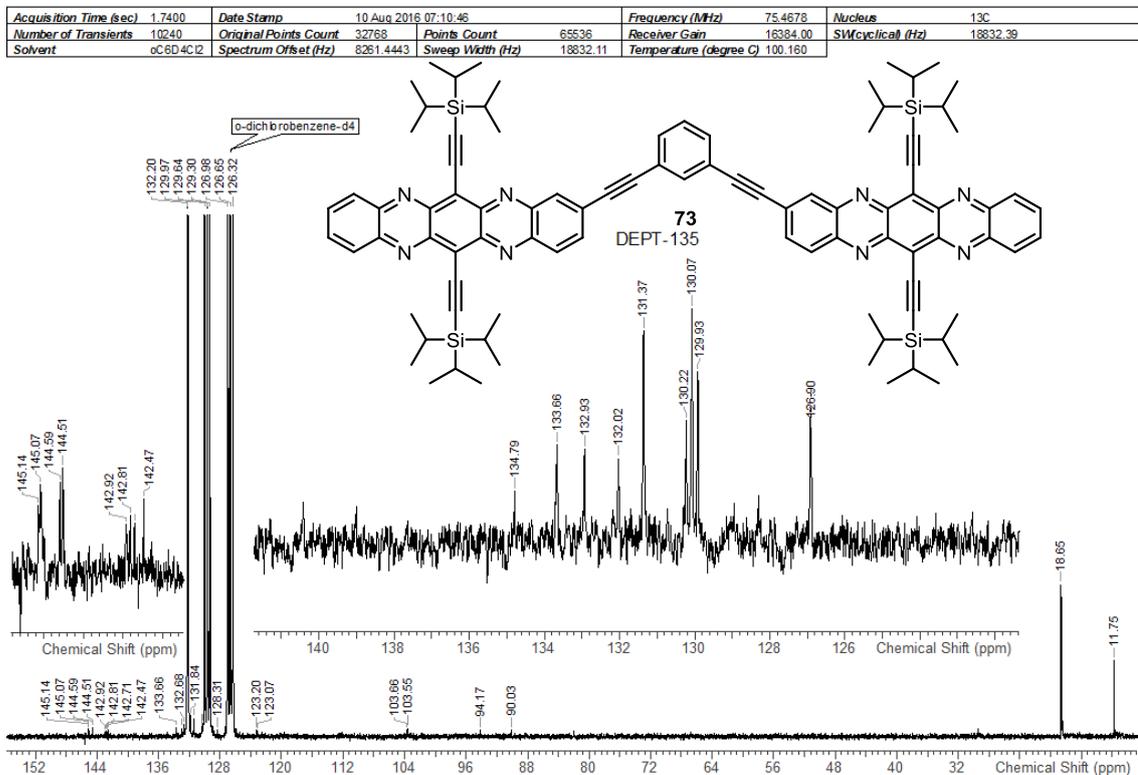
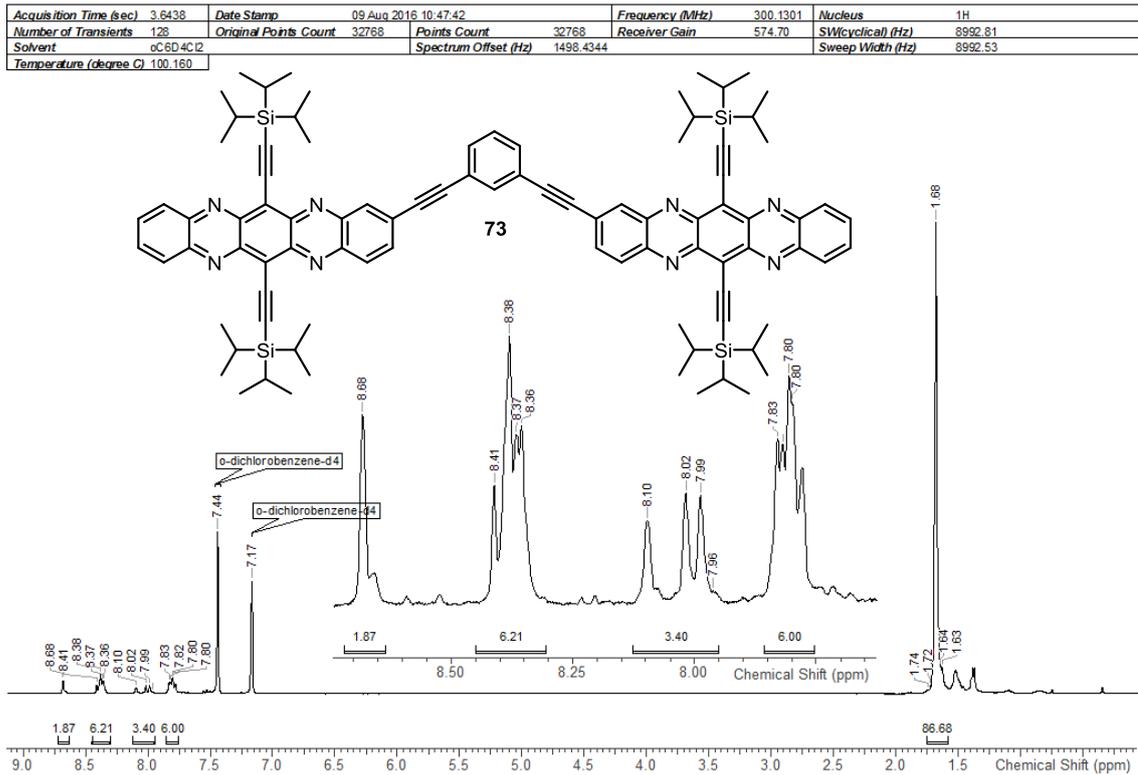
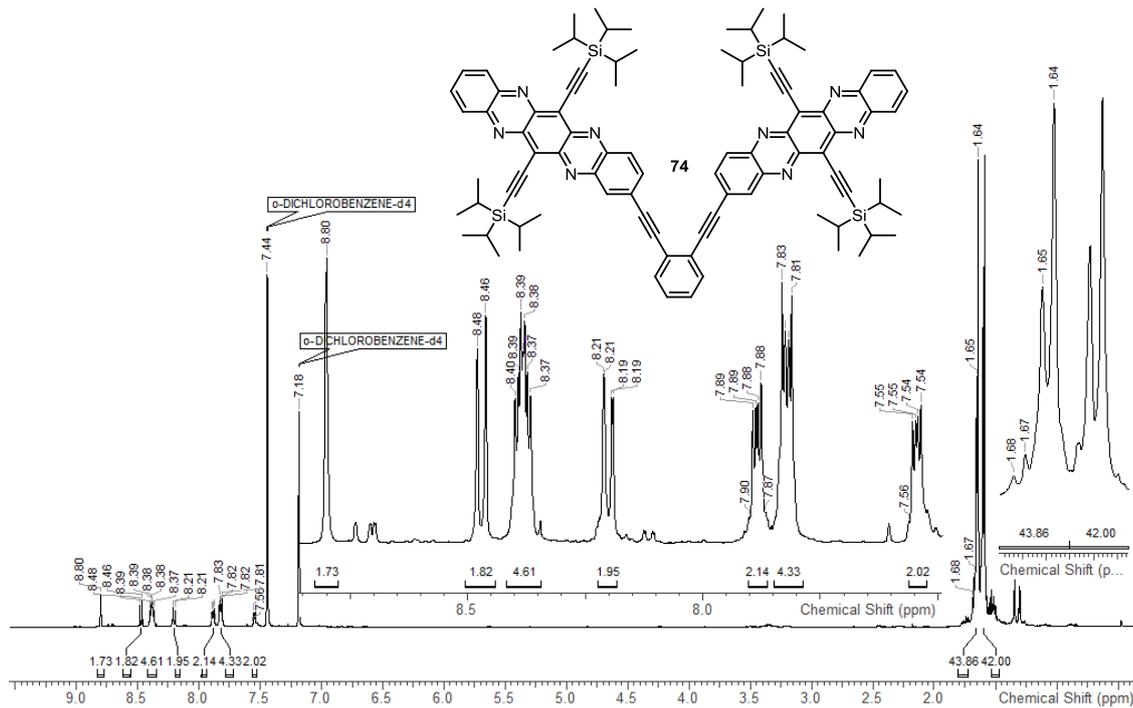


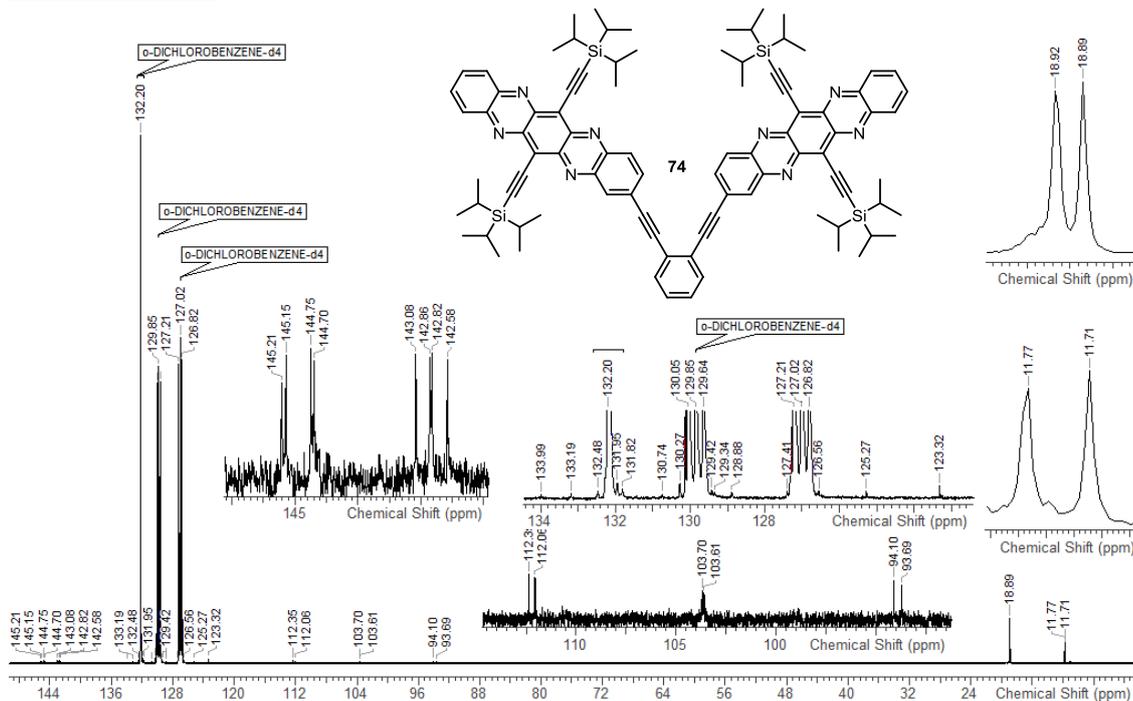
Abbildung 8.1.80: DEPT-135-Experiment von Verbindung **72** in *o*-Dichlorbenzol- d_4 . Aromatische CH-Kohlenstoffatome konnten nicht sichtbar gemacht werden, jedoch zeigt sich die Aggregation in der Bildung neuer TIPS-Signale.



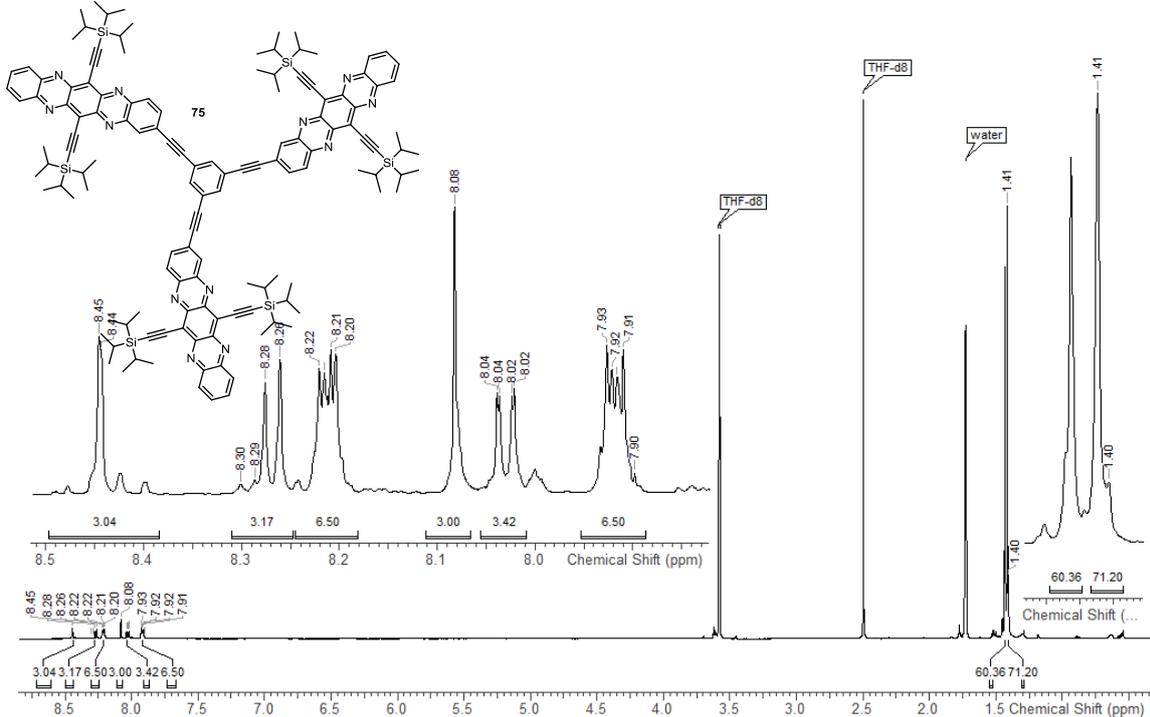
Acquisition Time (sec)	3.2768	Date Stamp	07 Aug 2016 23:42:15	Frequency (MHz)	500.1300	Nucleus	¹ H
Number of Transients	512	Original Points Count	49152	Points Count	65536	Receiver Gain	181.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	2602.9758	Sweep Width (Hz)	14999.77	Temperature (degree C)	22.004

Abbildung 8.1.83: ¹H-NMR von Verbindung 74.

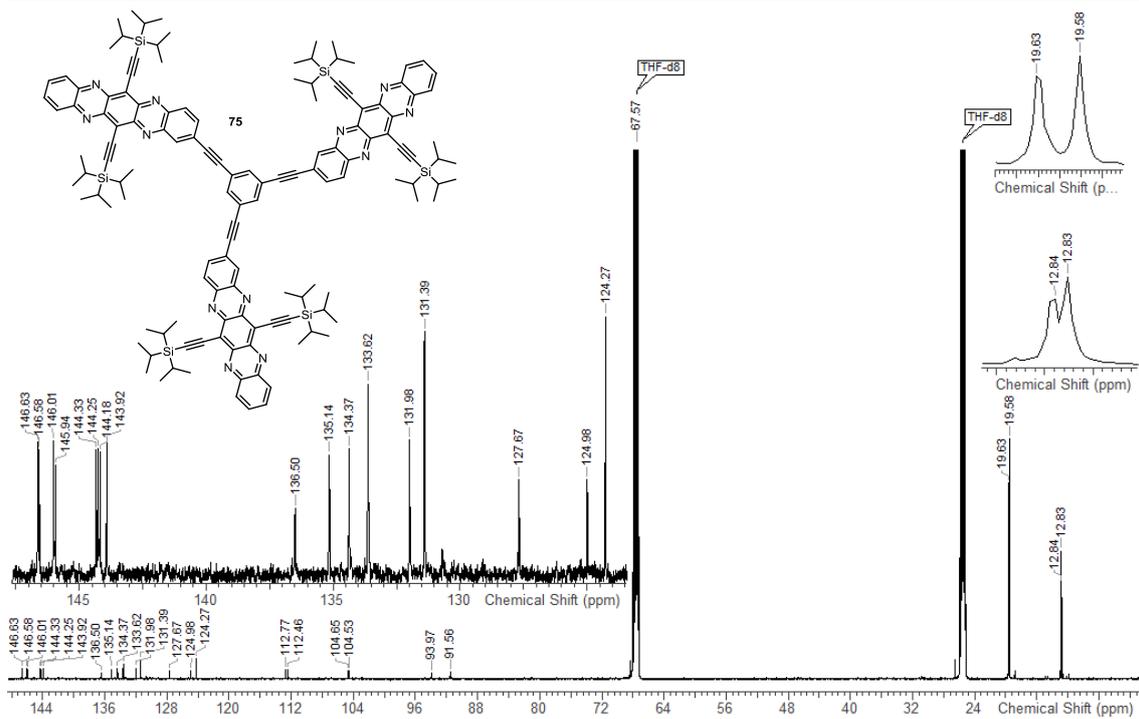
Acquisition Time (sec)	1.7302	Date Stamp	08 Aug 2016 07:13:17	Frequency (MHz)	125.7578	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	8192	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	1620.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	13819.9316	Sweep Width (Hz)	37878.21	Temperature (degree C)	22.010

Abbildung 8.1.84: ¹³C-NMR von Verbindung 74.

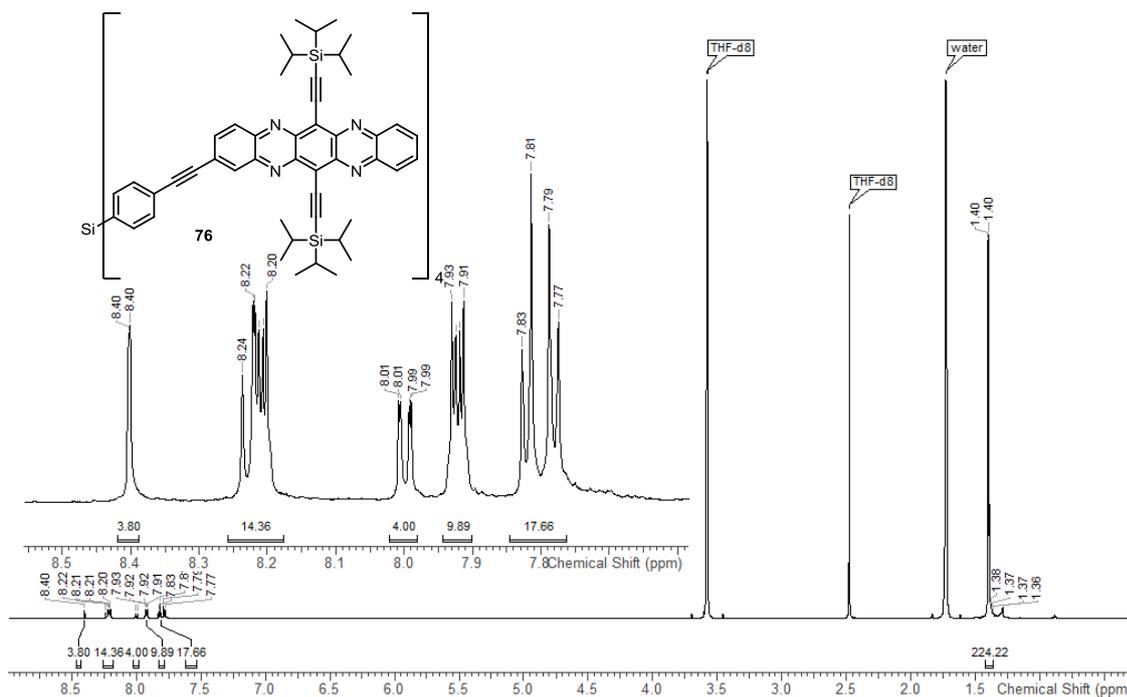
Acquisition Time (sec)	3.6351	Date Stamp	19 Oct 2015 12:27:36	Frequency (MHz)	600.2438	Nucleus	^1H
Number of Transients	128	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	13.85
SW (Hz)	18028.57	Spectrum Offset (Hz)	2807.8770	Sweep Width (Hz)	18028.57	Temperature (degree C)	22.002

Abbildung 8.1.85: ^1H -NMR von Verbindung 75.

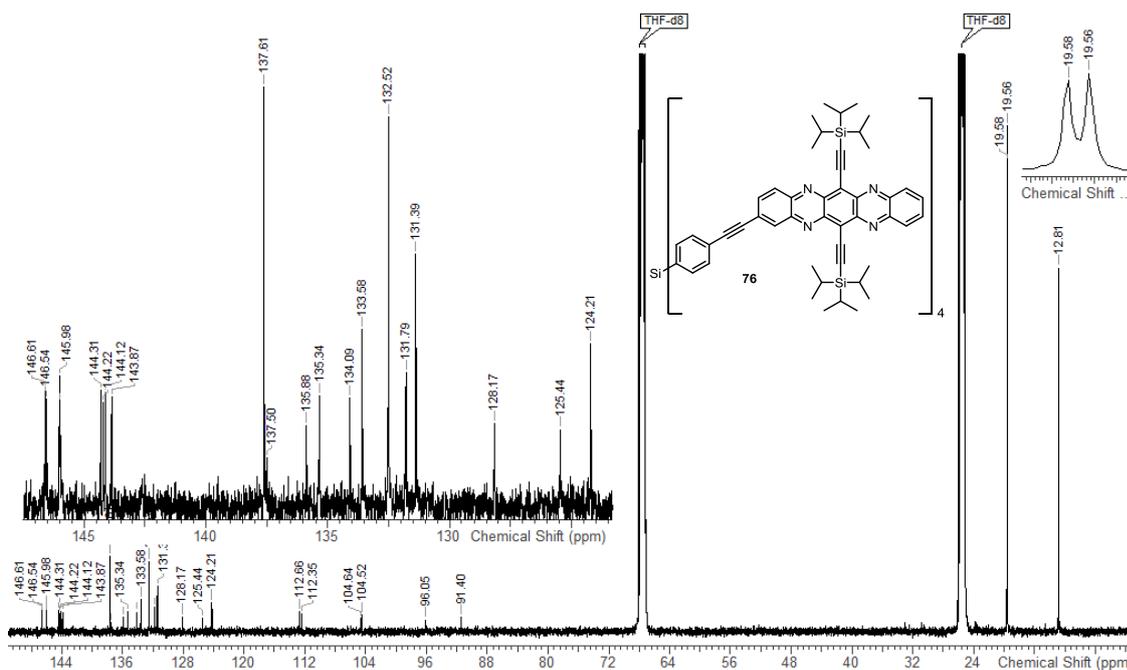
Acquisition Time (sec)	1.0795	Date Stamp	19 Oct 2015 07:04:09	Frequency (MHz)	150.9314	Nucleus	^{13}C
Number of Transients	6144	Original Points Count	49066	Points Count	65536	Receiver Gain	1290.00
SW (Hz)	16733.0098	Spectrum Offset (Hz)	16733.0098	Sweep Width (Hz)	45453.85	Temperature (degree C)	22.000

Abbildung 8.1.86: ^{13}C -NMR von Verbindung 75.

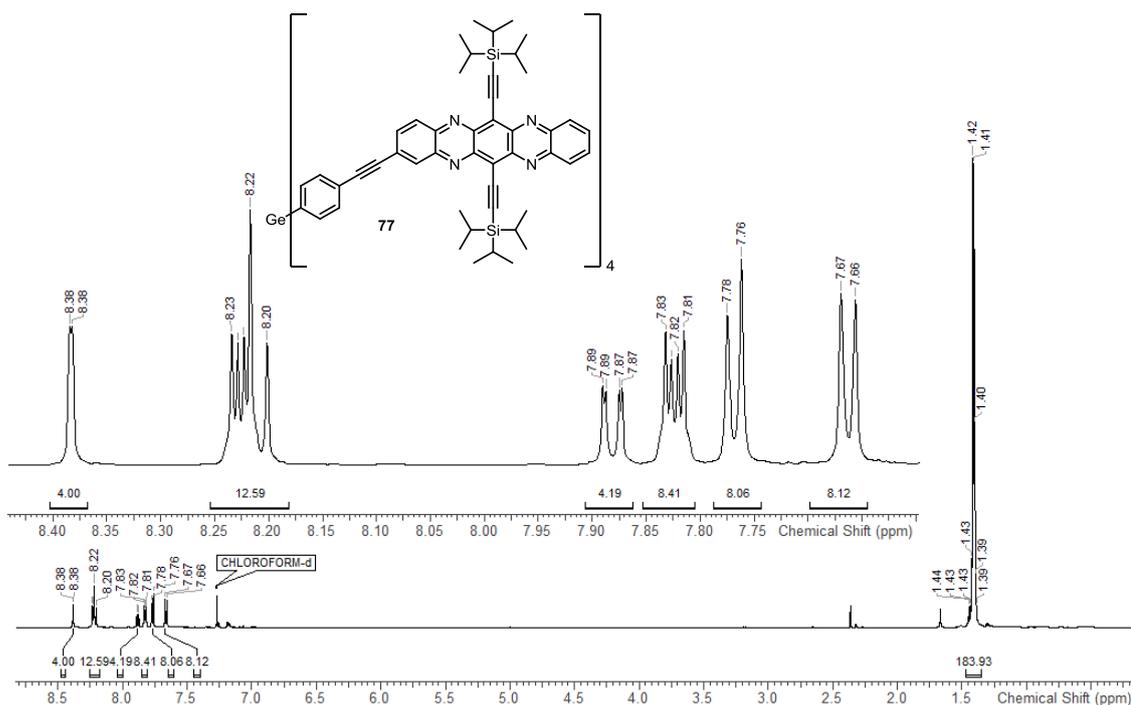
Acquisition Time (sec)	3.6351	Date Stamp	19 Dec 2014 02:55:04	Frequency (MHz)	600.2438	Nucleus	¹ H
Number of Transients	128	Original Points Count	65536	Points Count	65536	Receiver Gain	18028.85
Solvent	THF	Spectrum Offset (Hz)	4095.0754	Sweep Width (Hz)	18028.57	Temperature (degree C)	22.000

Abbildung 8.1.87: ¹H-NMR von Verbindung 76.

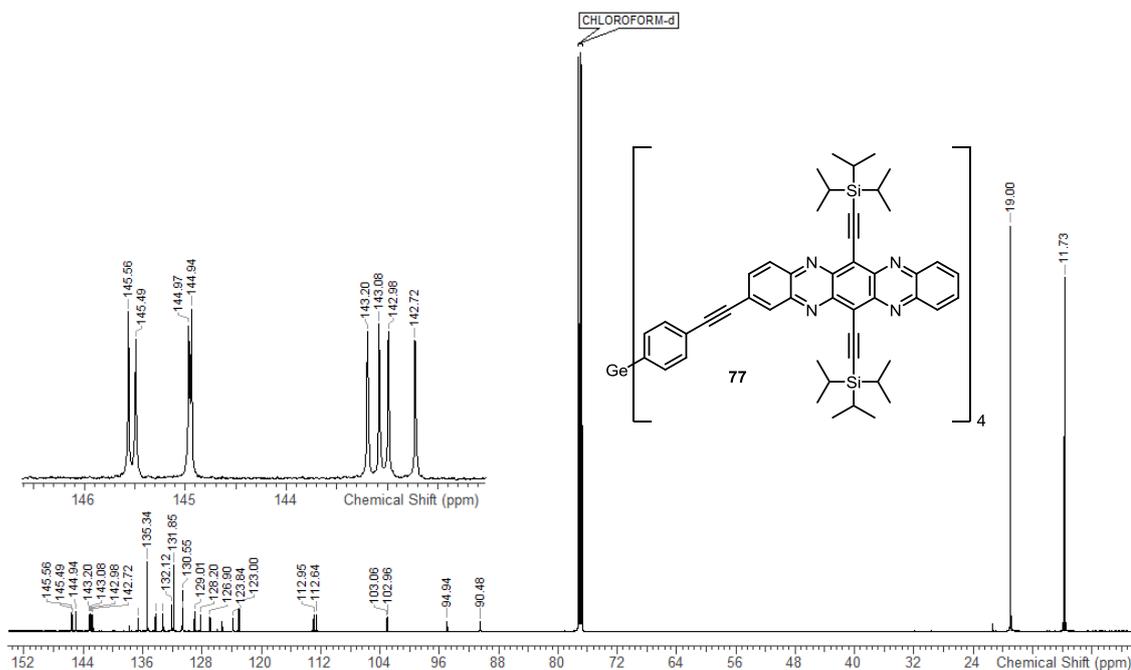
Acquisition Time (sec)	1.0795	Date Stamp	18 Dec 2014 21:32:03	Frequency (MHz)	150.9314	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	6144	Original Points Count	49066	Points Count	65536	Receiver Gain	2050.00
Solvent	THF	Spectrum Offset (Hz)	17056.9102	Sweep Width (Hz)	45453.85	Temperature (degree C)	22.002

Abbildung 8.1.88: ¹³C-NMR von Verbindung 76.

Acquisition Time (sec)	3.6351	Date Stamp	27 Oct 2015 20:40:42	Frequency (MHz)	600.2438	Nucleus	¹ H
Number of Transients	128	Original Points Count	65536	Receiver Gain	7.02	SW(cyclical) (Hz)	18028.85
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	2821.1423	Sweep Width (Hz)	18028.57	Temperature (degree C)	22.000

Abbildung 8.189: ¹H-NMR von Verbindung 77.

Acquisition Time (sec)	1.0795	Date Stamp	27 Oct 2015 13:29:58	Frequency (MHz)	150.9314	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	8192	Original Points Count	49066	Points Count	65536	Receiver Gain	2050.00
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	16553.4336	Receiver Gain	2050.00	SW(cyclical) (Hz)	45454.55
Temperature (degree C)	22.015			Spectrum Offset (Hz)	16553.4336	Sweep Width (Hz)	45453.85

Abbildung 8.190: ¹³C-NMR von Verbindung 77.

8.2 IR-Spektren ausgewählter Verbindungen

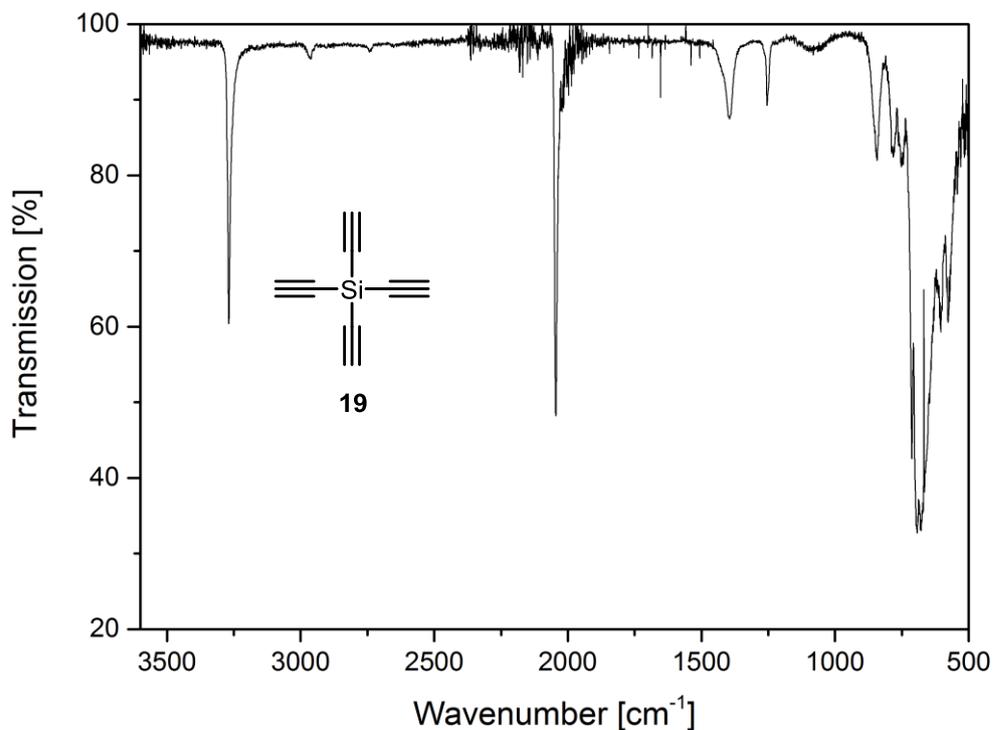


Abbildung 8.2.1: IR-NMR von Verbindung **19**.

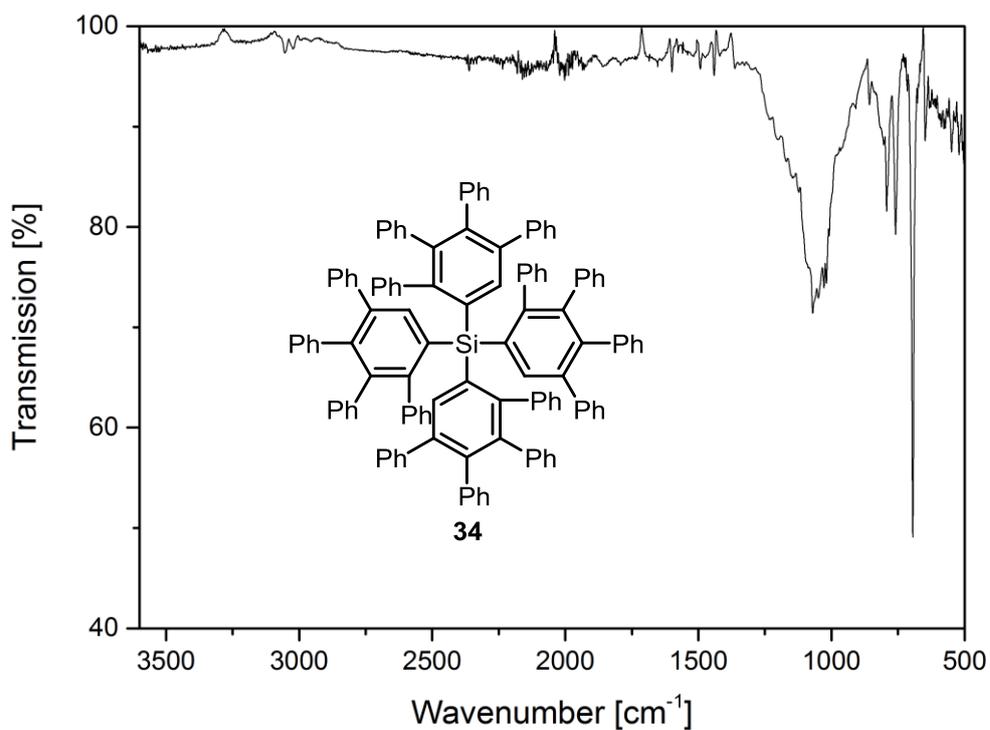


Abbildung 8.2.2: IR-NMR von Verbindung **34**.

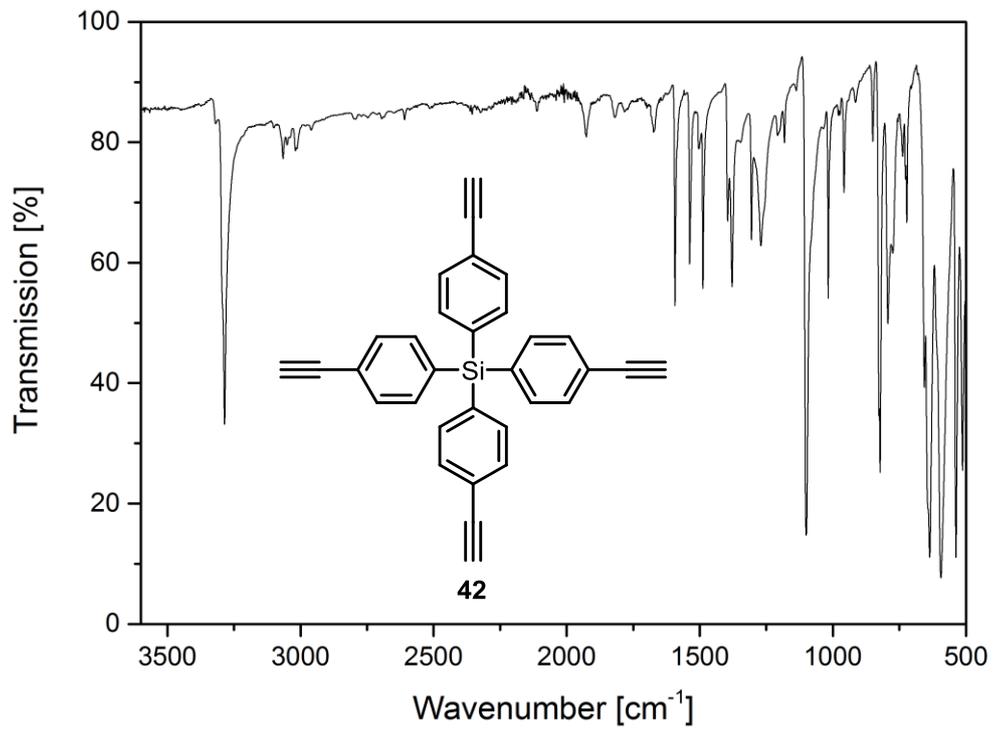


Abbildung 8.2.3: IR-NMR von Verbindung 42.

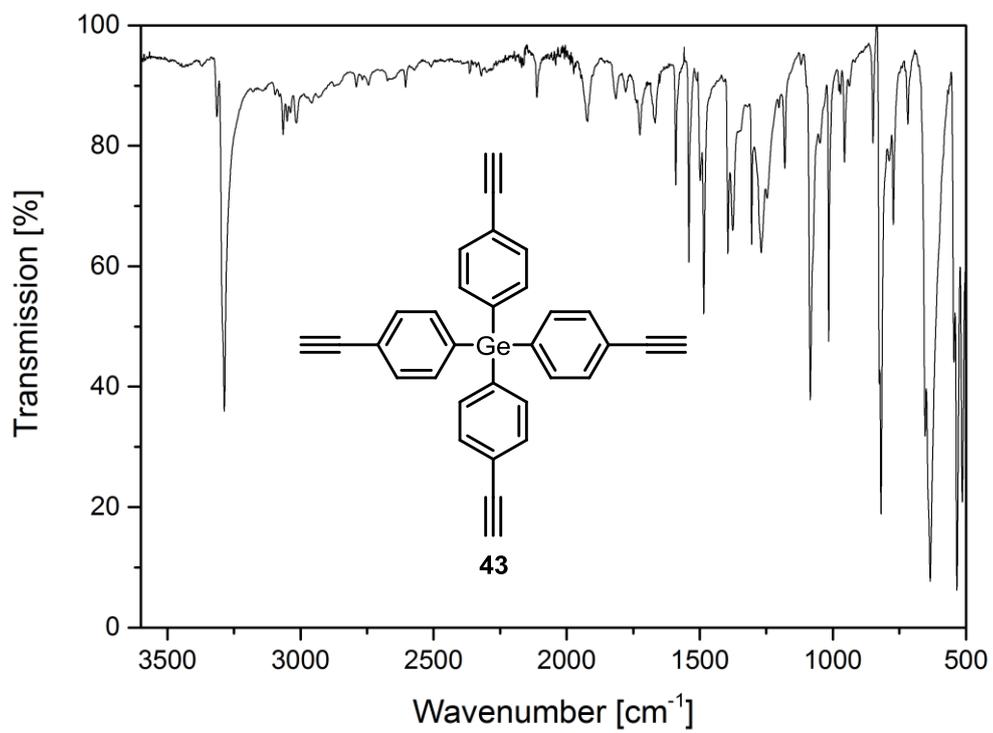


Abbildung 8.2.4: IR-NMR von Verbindung 43.

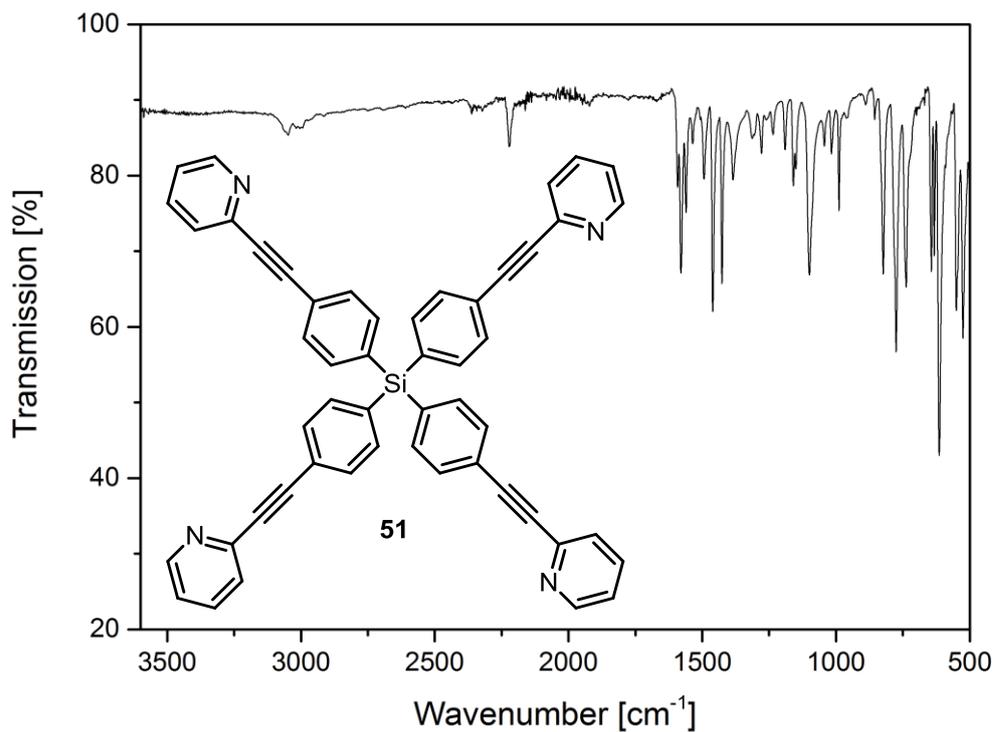


Abbildung 8.2.5: IR-NMR von Verbindung 51.

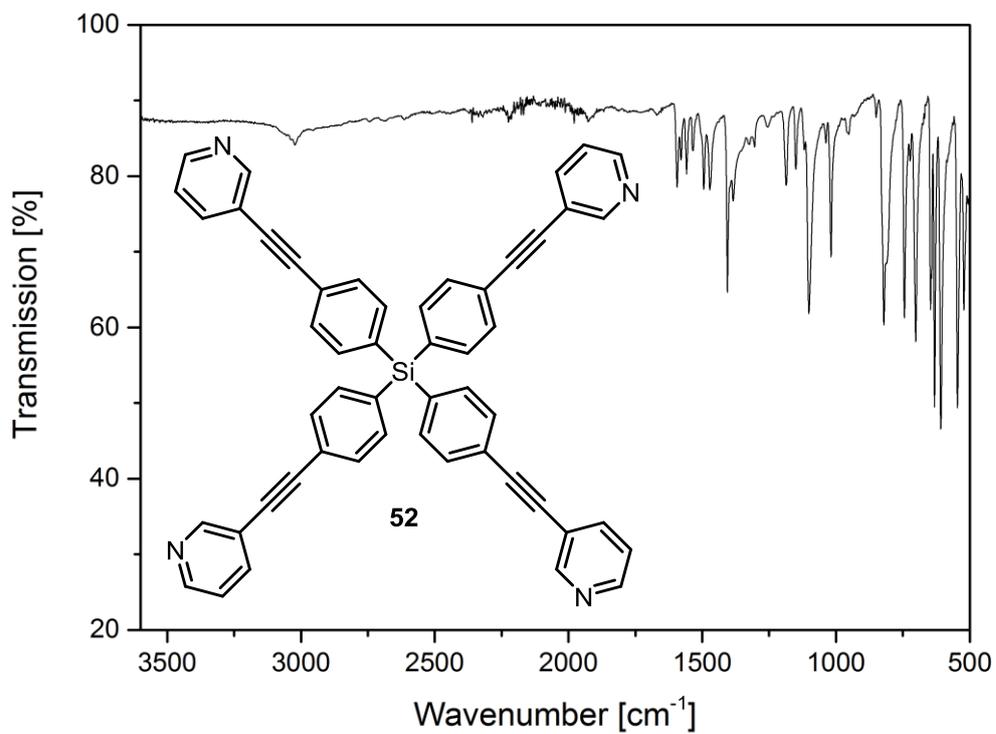


Abbildung 8.2.6: FT-IR von Verbindung 52.

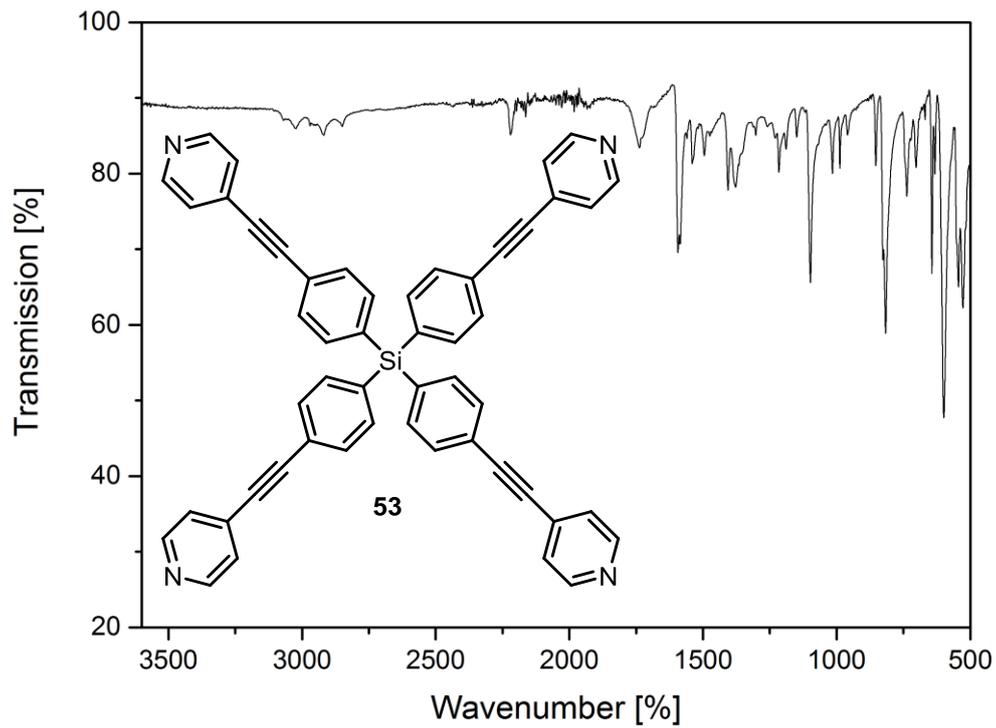


Abbildung 8.2.7: FT-IR von Verbindung 53.

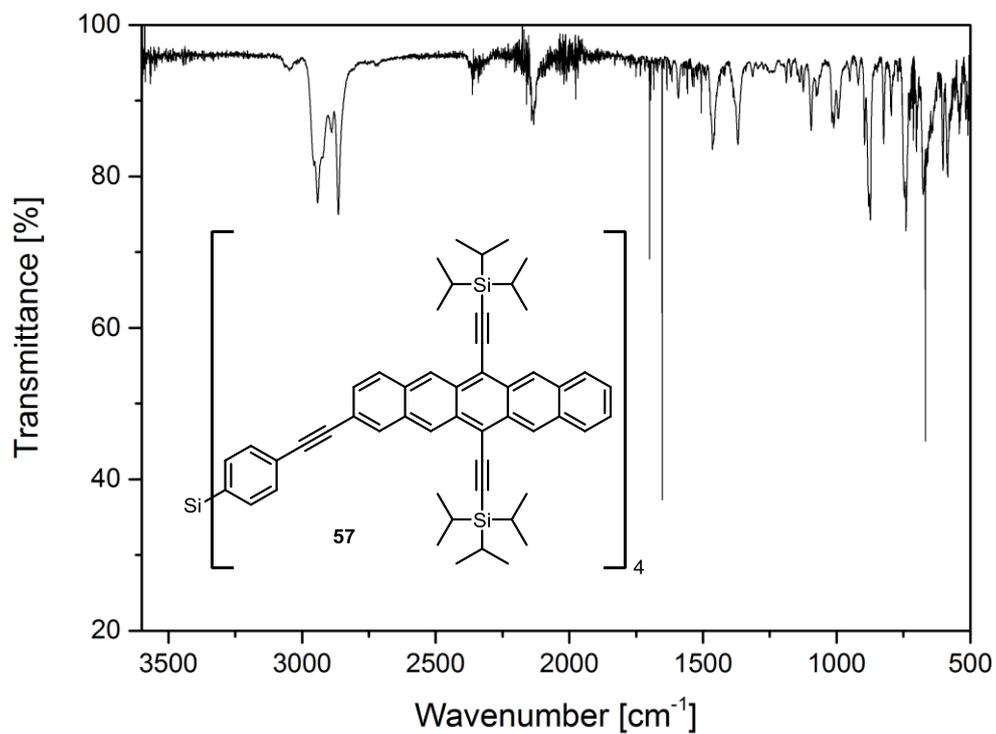


Abbildung 8.2.8: FT-IR von Verbindung 57.

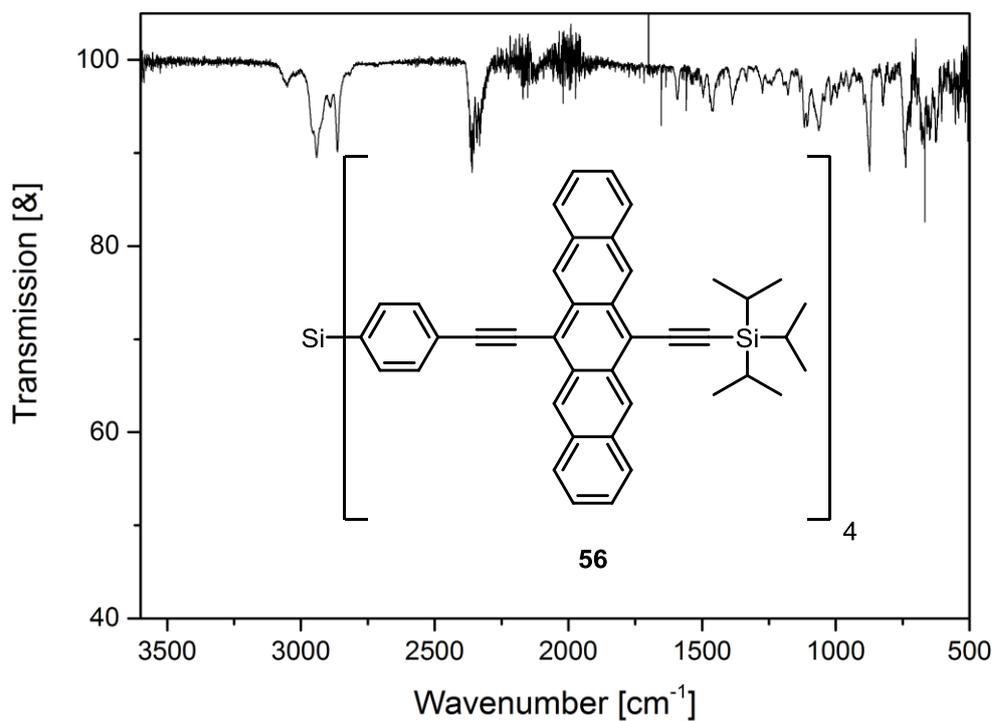


Abbildung 8.2.9: FT-IR von Verbindung **56**.

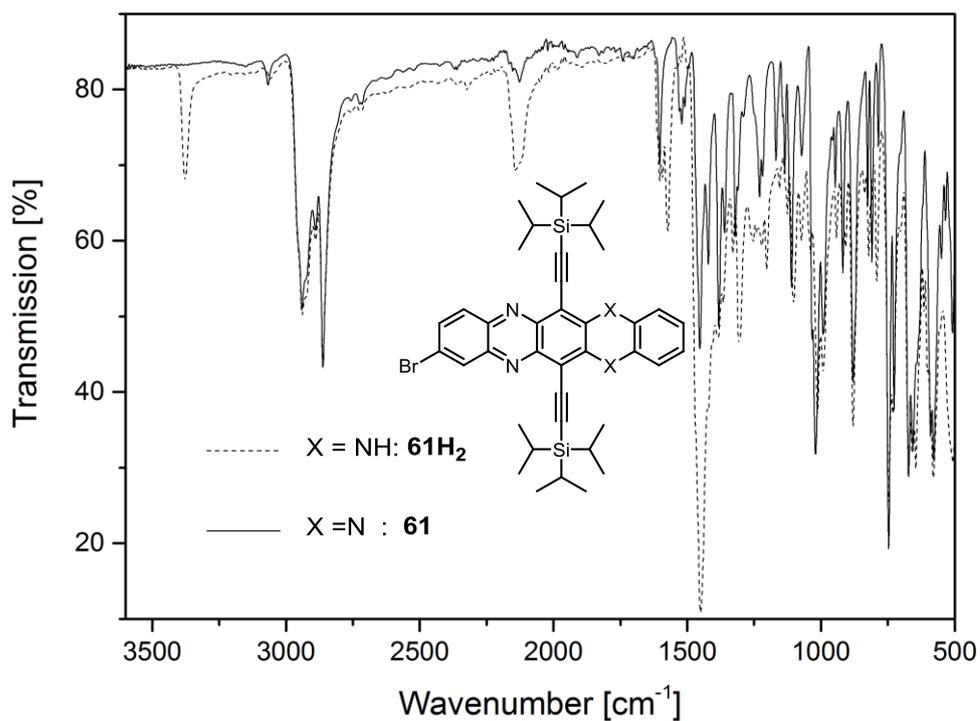


Abbildung 8.2.10: FT-IR von Verbindung **61** und **61H₂**.

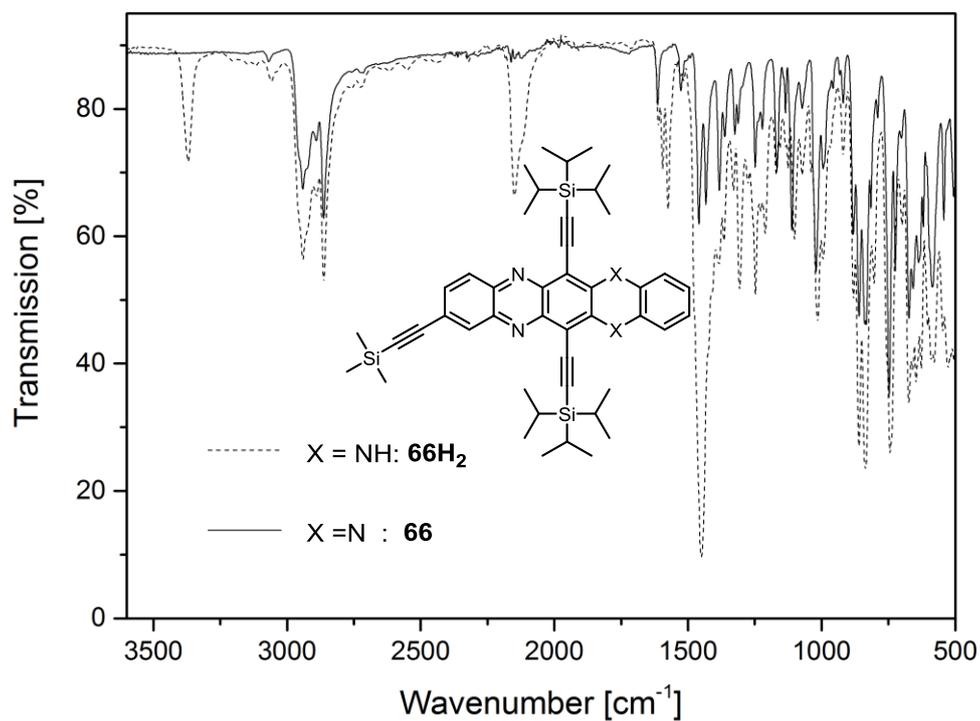


Abbildung 8.2.11: FT-IR von Verbindung 66 und 66H₂.

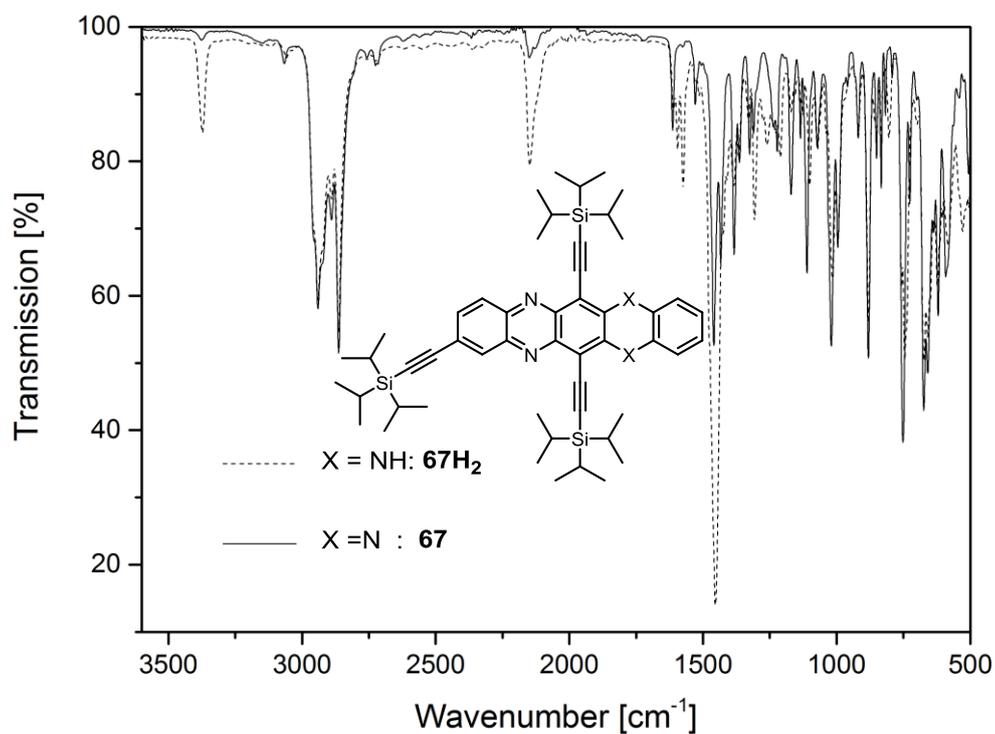


Abbildung 8.2.12: FT-IR von Verbindung 67 und 67H₂.

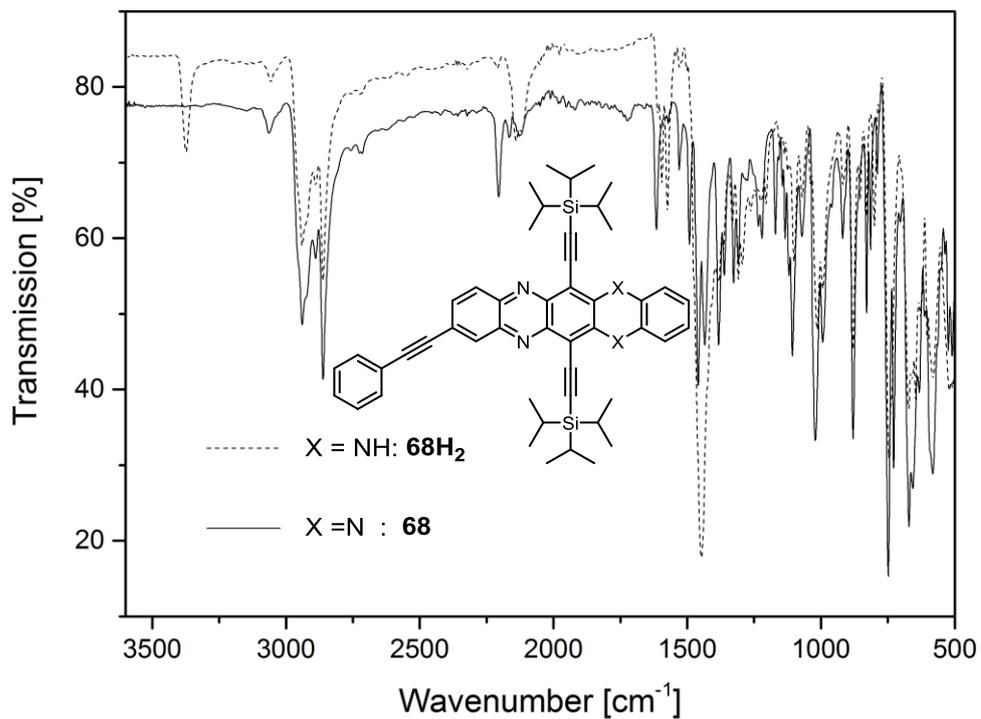


Abbildung 8.2.13: FT-IR von Verbindung **68** und **68H₂**.

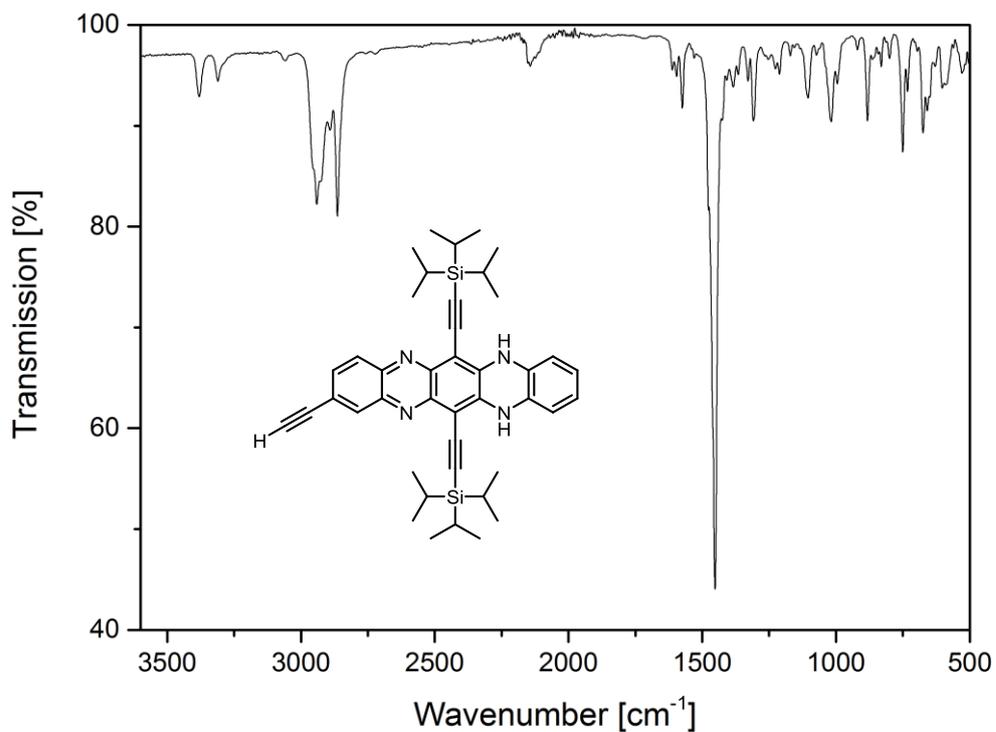


Abbildung 8.2.14: FT-IR von Verbindung **69H₂**.

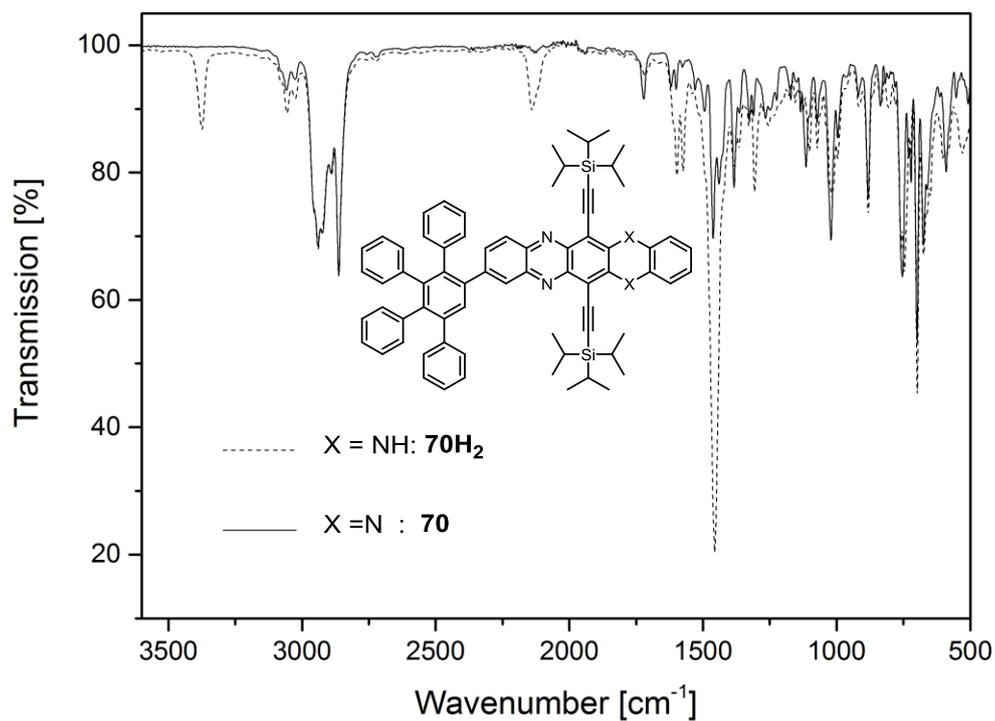


Abbildung 8.2.15: FT-IR von Verbindung 70H₂ und 70.

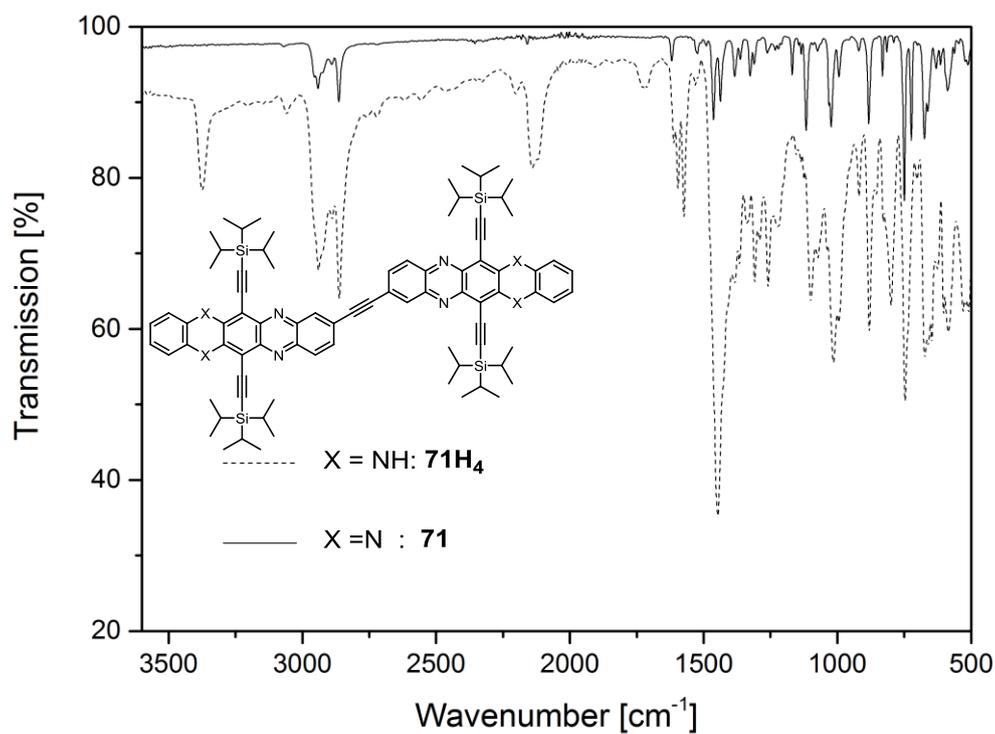


Abbildung 8.2.16: FT-IR von Verbindung 71H₄ und 71.

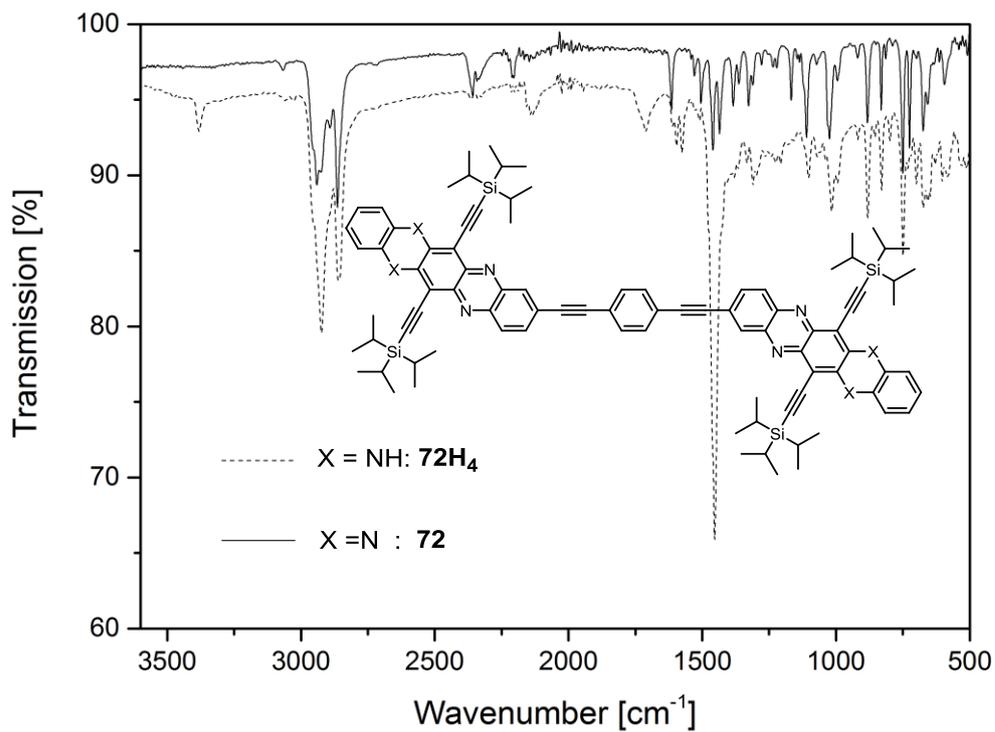


Abbildung 8.2.17: FT-IR von Verbindung **72H₂** und **72**.

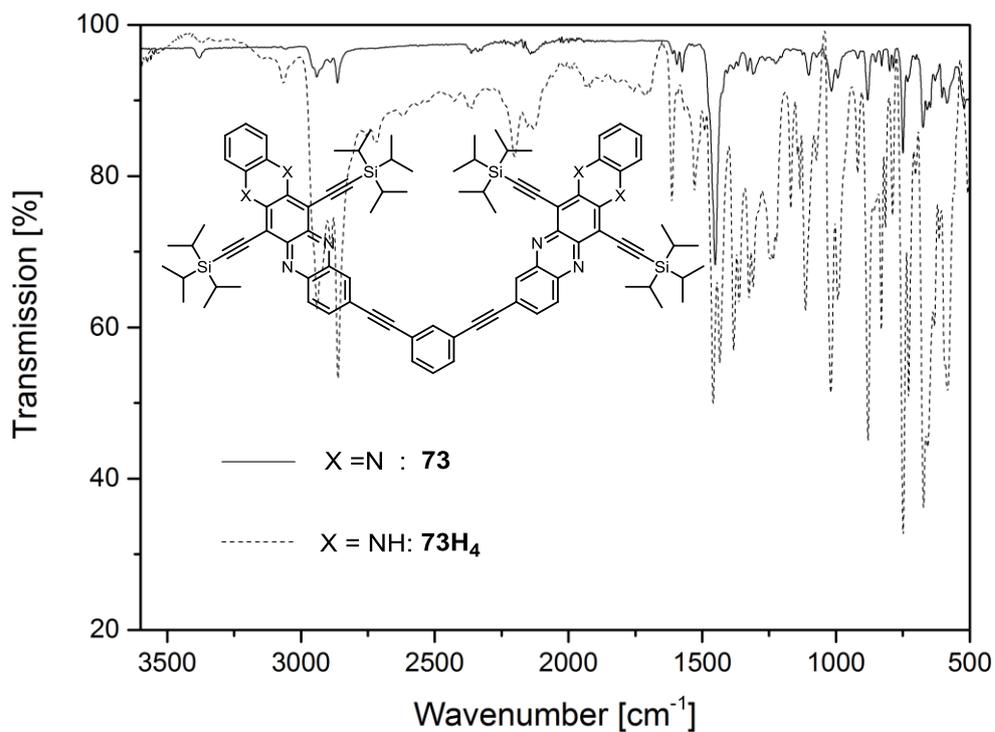


Abbildung 8.2.18: FT-IR von Verbindung **73H₄** und **73**.

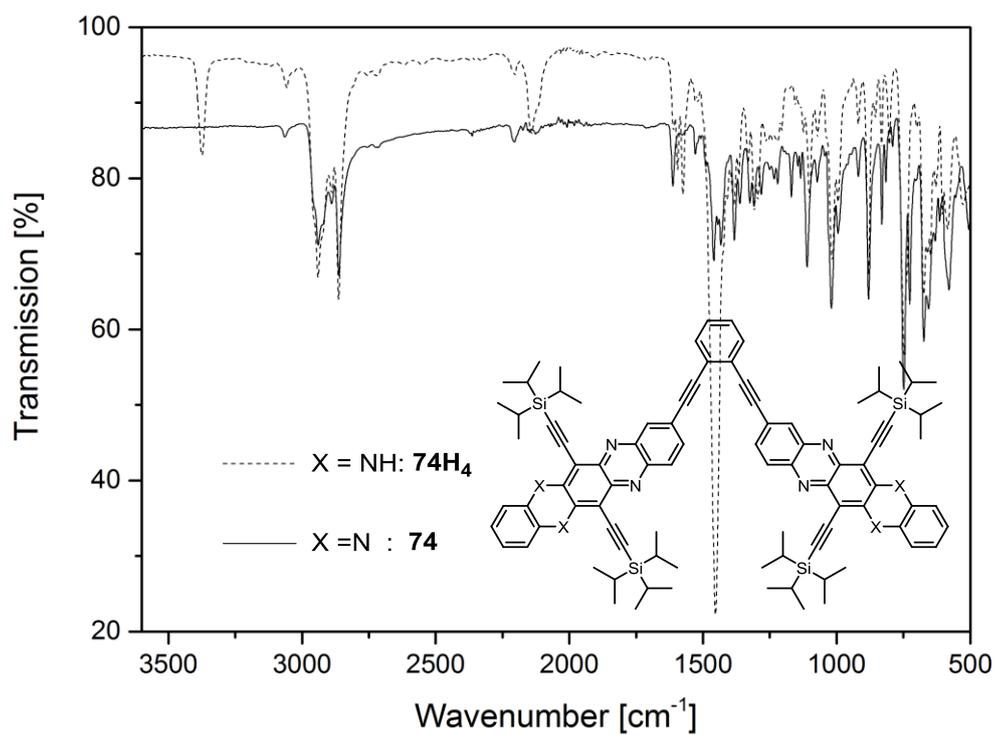


Abbildung 8.2.19: FT-IR von Verbindung **74H₄** und **74**.

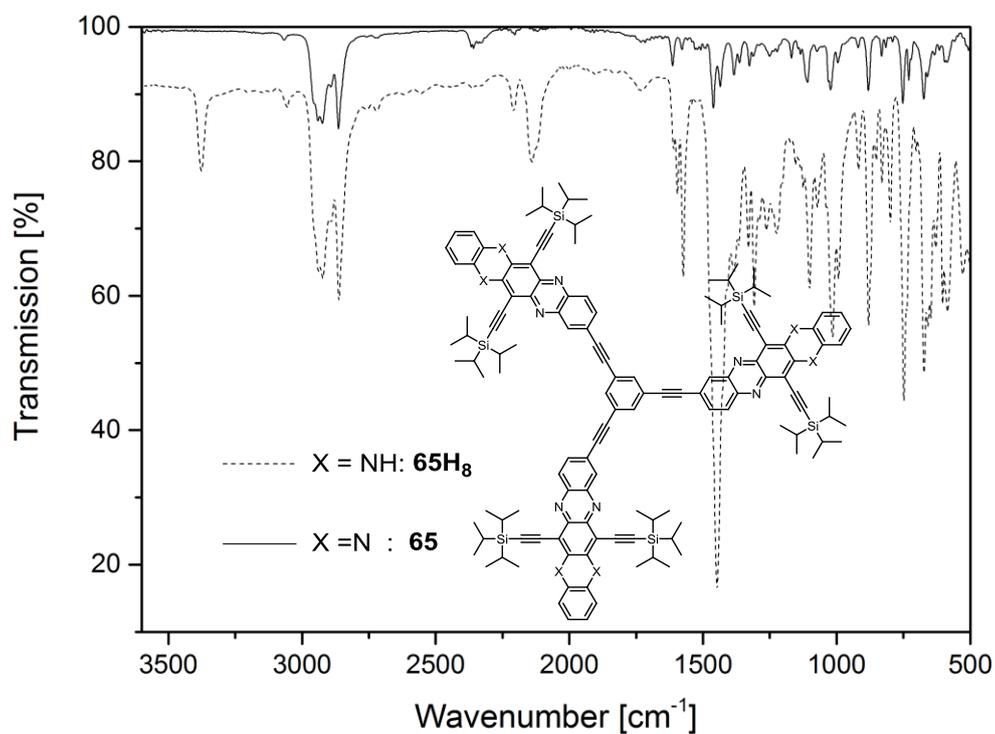


Abbildung 8.2.20: FT-IR von Verbindung **65H₈** und **65**.

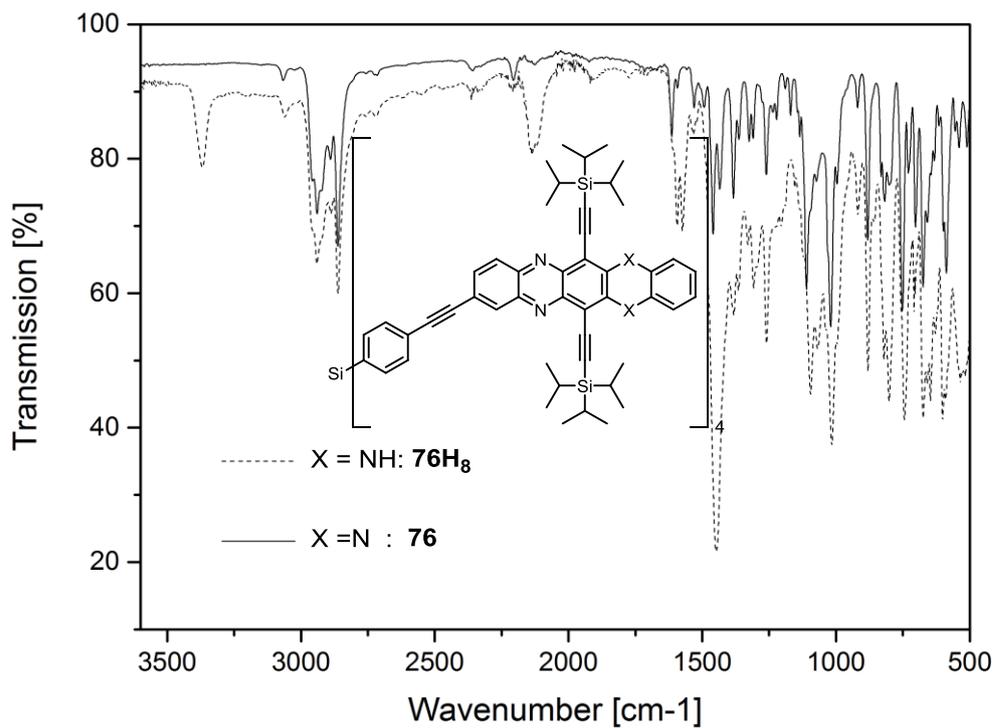


Abbildung 8.2.21: FT-IR von Verbindung **76H₈** und **76**.

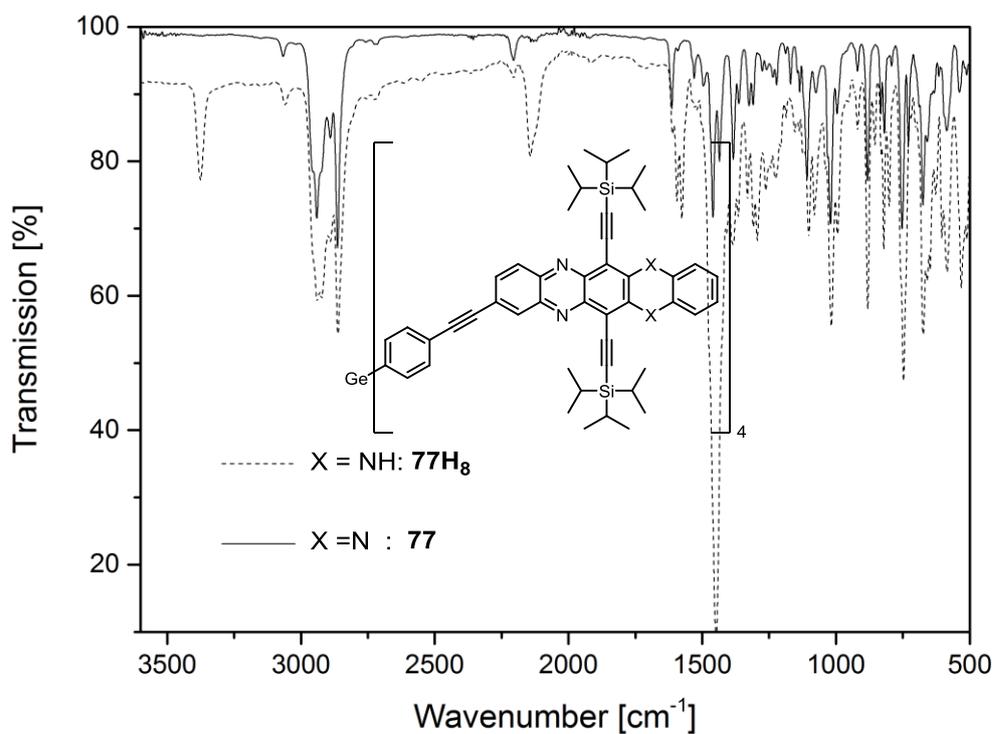


Abbildung 8.2.22: FT-IR von Verbindung **77H₈** und **77**.

8.3 Optische Spektroskopie

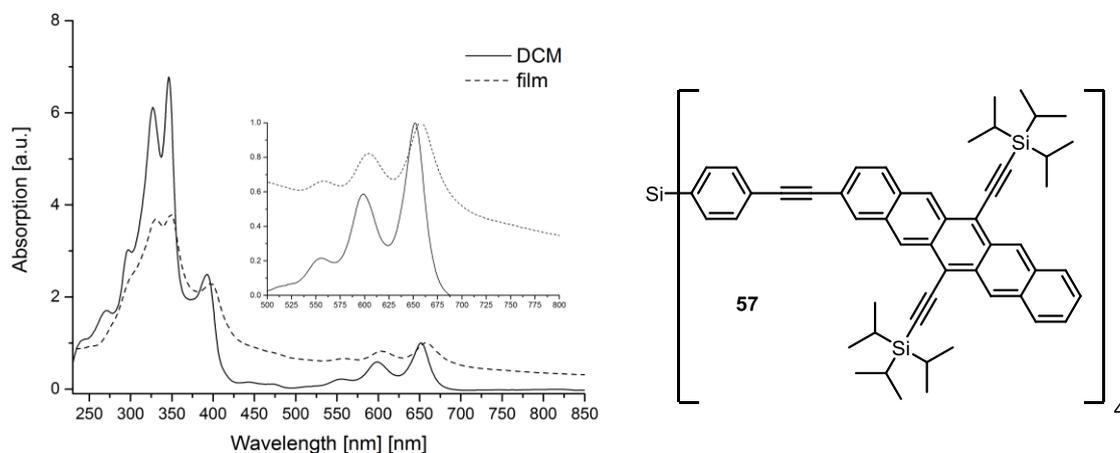


Abbildung 8.3.1: UVVis-Spektren von Verbindung **57**. Film aus 10 mg/mL in Toluol, spincoating mit 1500 rpm, 750 rpm/s, 32 s, RT.

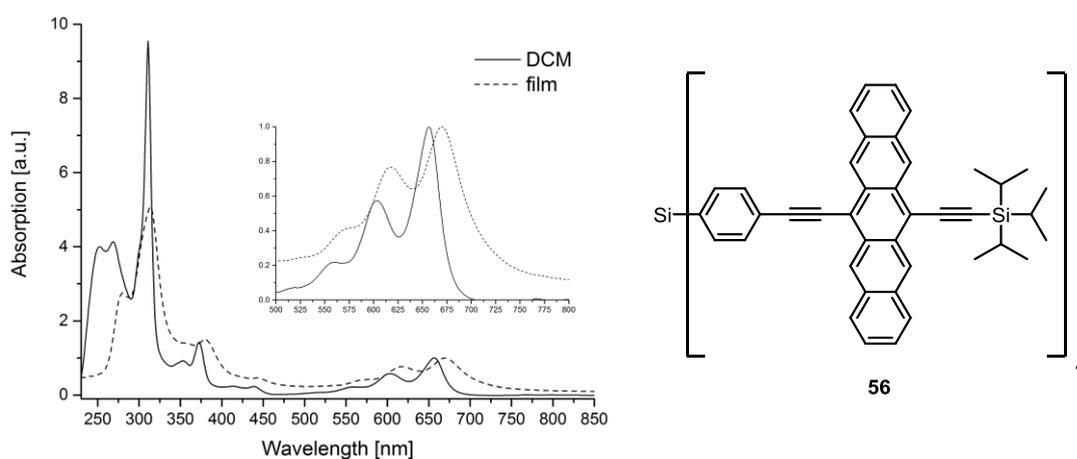


Abbildung 8.3.2: UVVis-Spektren von Verbindung **56**. Film aus 10 mg/mL in Toluol, spincoating mit 1500 rpm, 750 rpm/s, 32 s, RT).

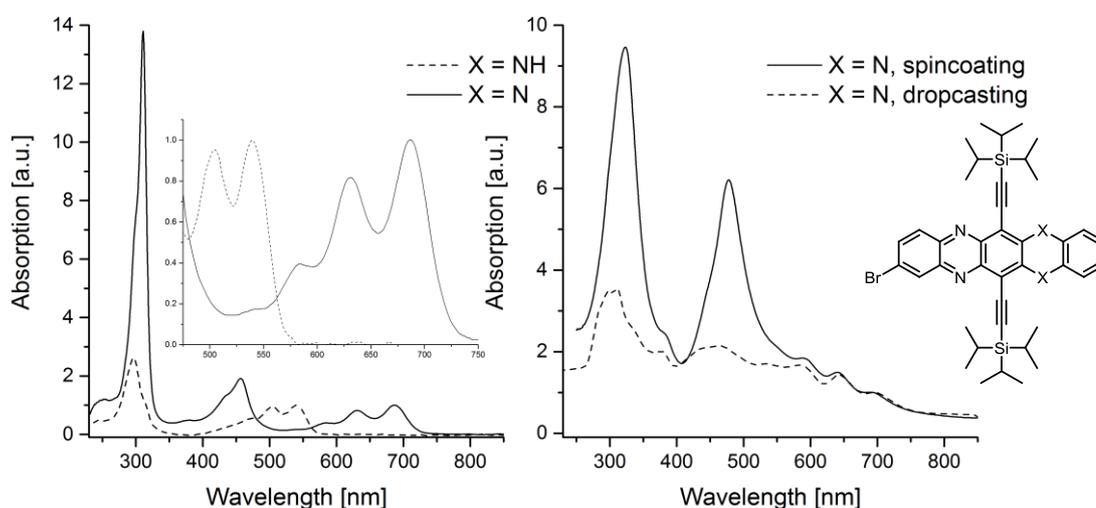


Abbildung 8.3.3: UVVis-Spektren in Lösung (DCM) von Verbindungen **61** und **61H₂** und von **61** als Film (rechts).

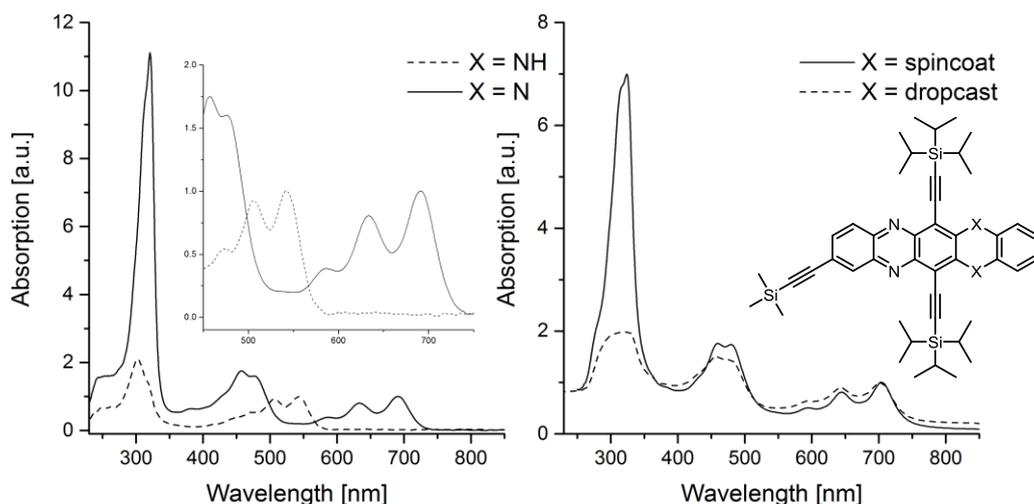


Abbildung 8.3.4: UVVis-Spektren in Lösung (DCM) von Verbindungen **66** und **66H₂** und von **66** als Film (beides aus 10 mg/mL in Toluol, spincoating mit 1500 rpm, 750 rpm/s, 32 s, RT).

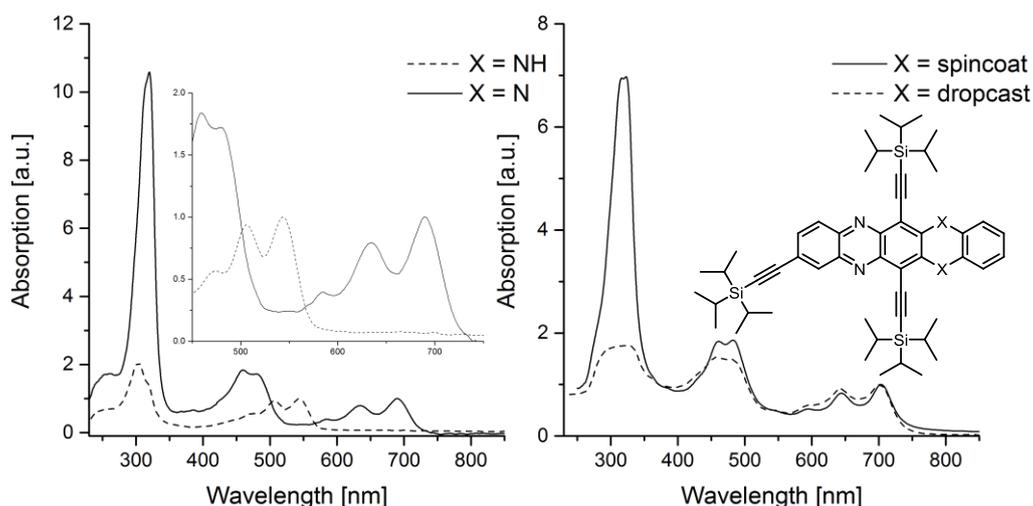


Abbildung 8.3.5: UVVis-Spektren in Lösung (DCM) von Verbindungen **67** und **67H₂** und von **67** als Film (beides aus 10 mg/mL in Toluol, spincoating mit 1500 rpm, 750 rpm/s, 32 s, RT).

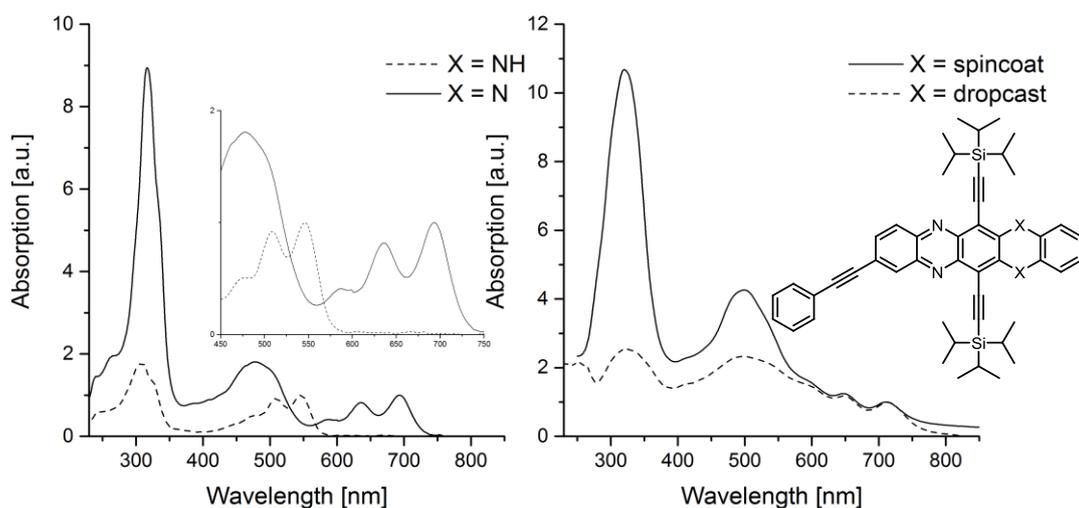


Abbildung 8.3.6: UVVis-Spektren in Lösung (DCM) von Verbindungen **68** und **68H₂** und von **68** als Film (beides aus 10 mg/mL in Toluol, spincoating mit 1500 rpm, 750 rpm/s, 32 s, RT).

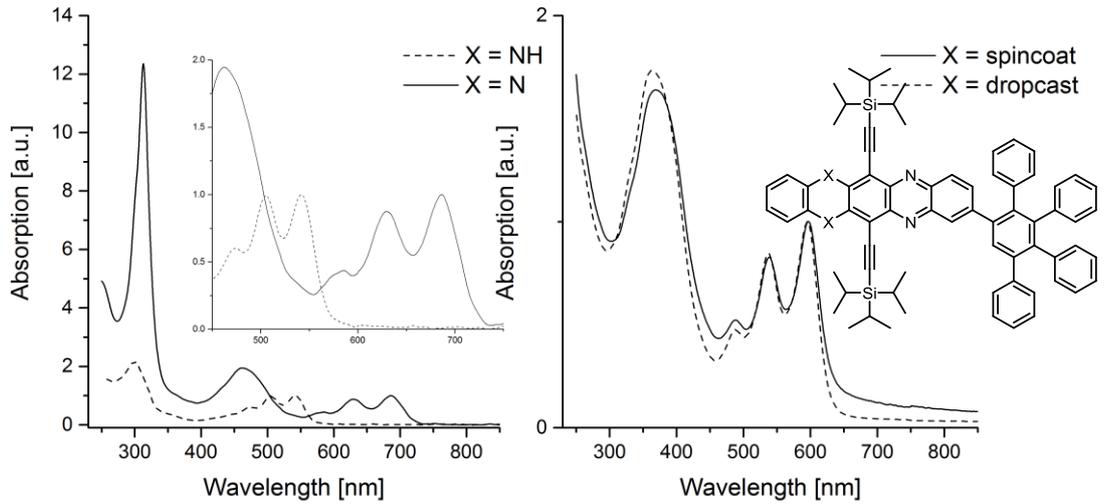


Abbildung 8.3.7: UVVis-Spektren in Lösung (DCM) von Verbindungen **70** und **70H₂** und von **70** als Film (beides aus 10 mg/mL in Toluol, spincoating mit 1500 rpm, 750 rpm/s, 32 s, RT).

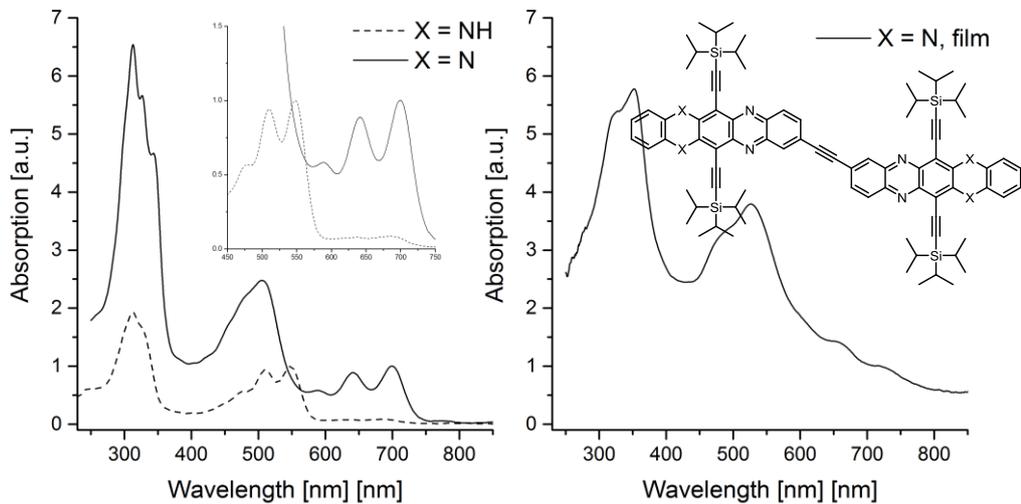


Abbildung 8.3.8: UVVis-Spektren in Lösung (DCM) von Verbindungen **71** und **71H₄** und von **71** als Film (spincoating, 1000 rpm, 1000 rpm/s, 20 s aus 5 mg/mL Toluol-Lösung, 70 °C).

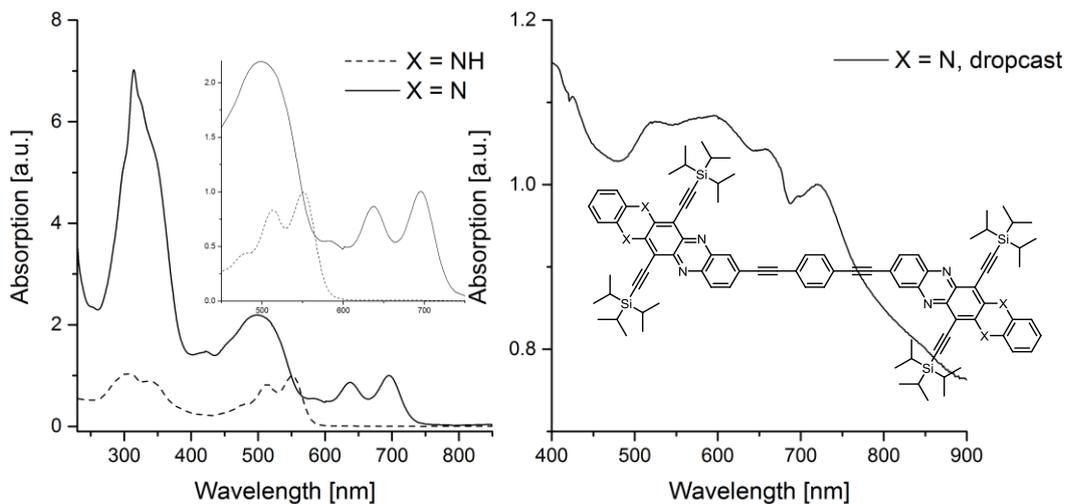


Abbildung 8.3.9: UVVis-Spektren in Lösung (DCM) von Verbindungen **72** und **72H₄** und von **72** als Film (dropcast aus filtrierter Oxidationsmischung, CHCl₃, RT).

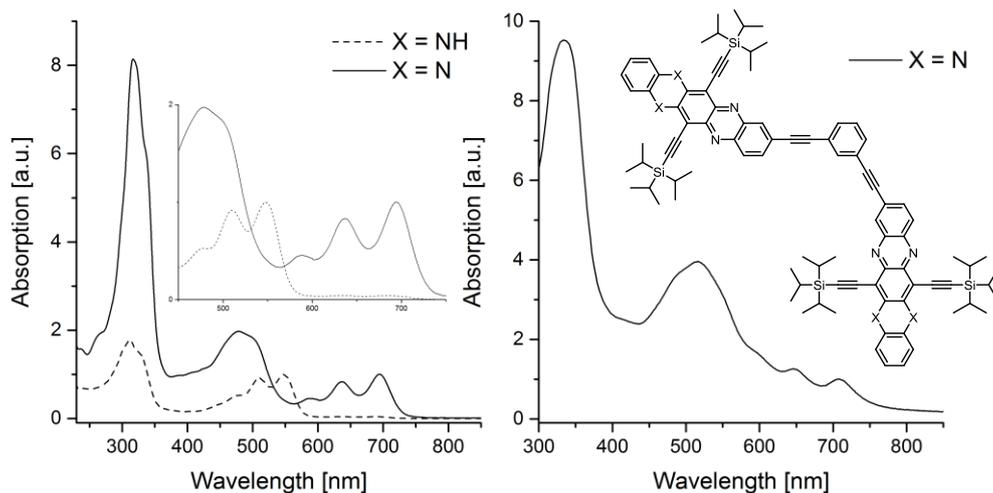


Abbildung 8.3.10: UVVis-Spektren in Lösung (DCM) von Verbindungen **73** und **73H₄** und von **73** als Film (spincoating, 10 mg/mL aus Toluol, 600 rpm, 30 s, RT).

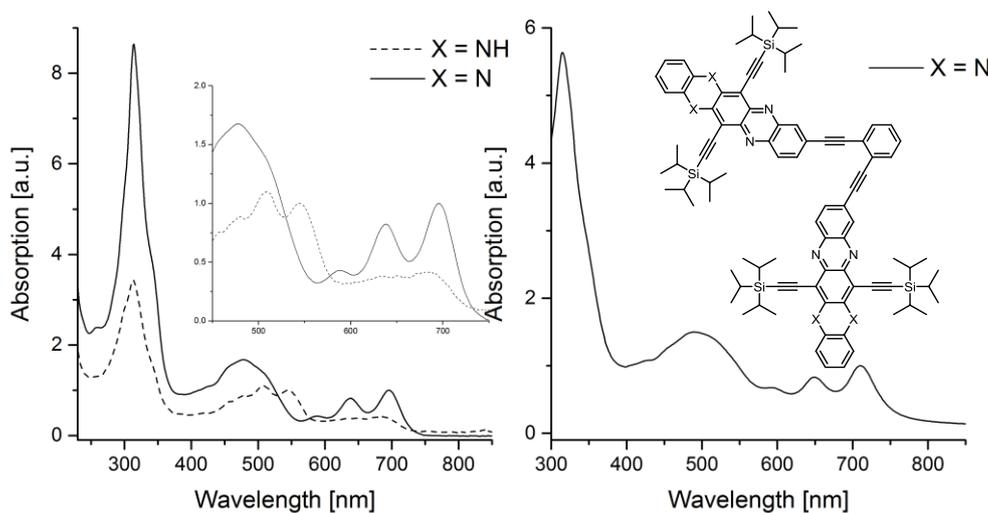


Abbildung 8.3.11: UVVis-Spektren in Lösung (DCM) von Verbindungen **74** und **74H₄** und von **74** als Film (spincoating, 10 mg/mL aus Toluol, 600 rpm / 30 s, RT).

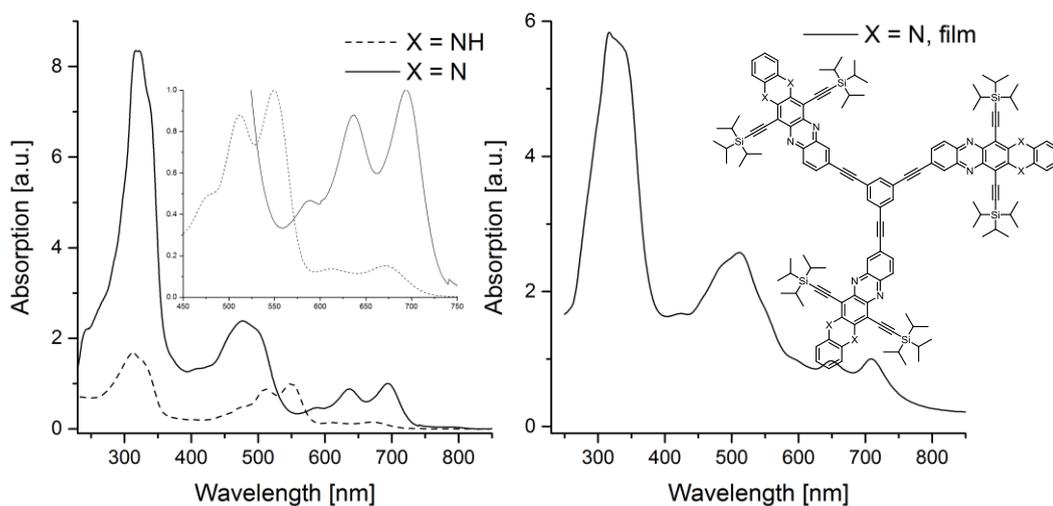


Abbildung 8.3.12: UVVis-Spektren in Lösung (DCM) von Verbindungen **75** und **75H₆** und von **7** als Film (spincoating, 1000 rpm, 1000 rpm/s, 20 s aus 5 mg/mL Toluol-Lösung, RT).

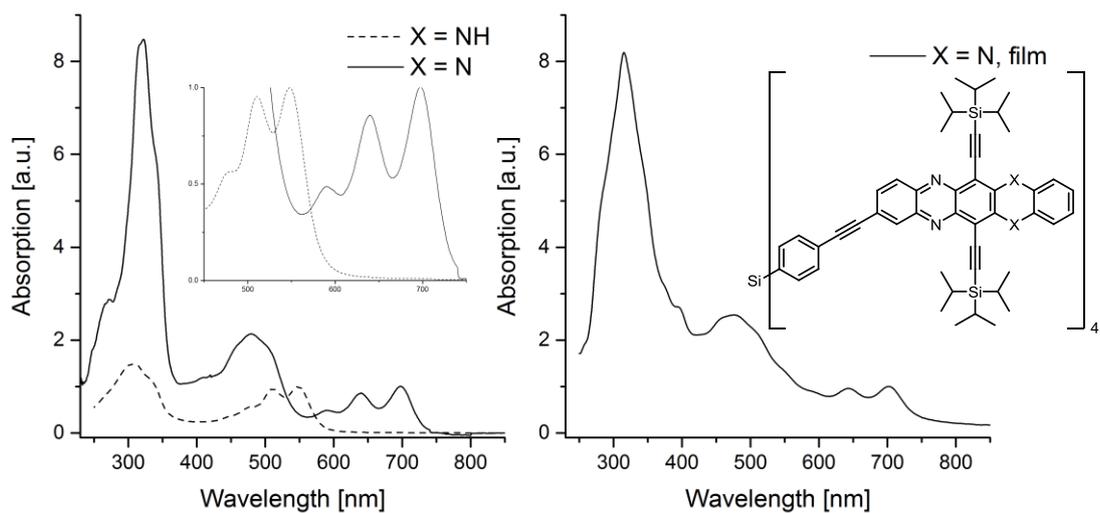


Abbildung 8.3.13: UVVis-Spektren in Lösung (DCM) von Verbindungen **76** und **76H₈** und von **76** als Film (spincoating, 1000 rpm, 1000 rpm/s, 20 s aus 5 mg/mL Toluol-Lösung, RT).

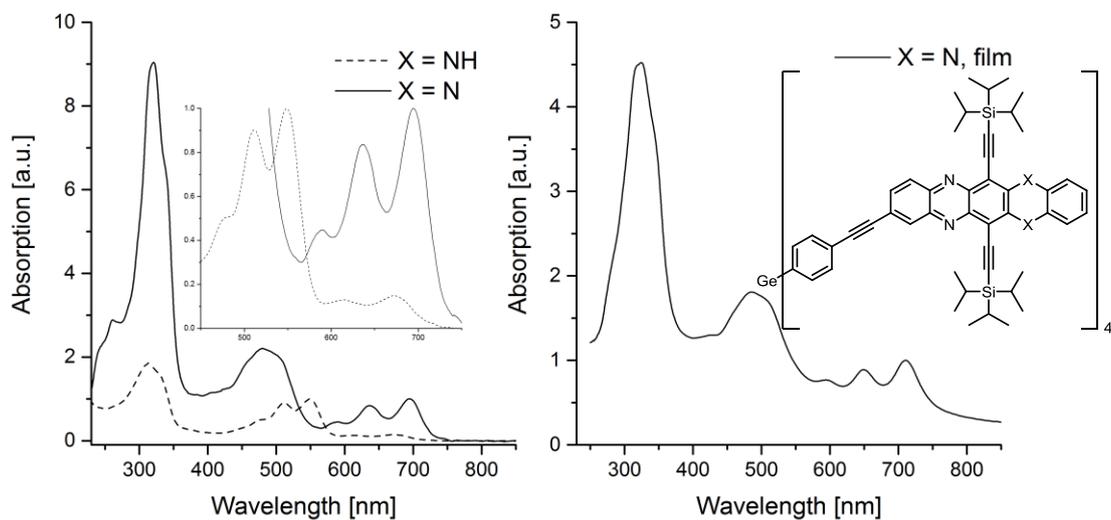


Abbildung 8.3.14: UVVis-Spektren in Lösung (DCM) von Verbindungen **77** und **77H₆** und von **77** als Film (spincoating, 1000 rpm, 1000 rpm/s, 20 s aus 5 mg/mL Toluol-Lösung, RT).

8.4 Elektrochemie

Unten abgebildet sind die Cyclovoltammogramme (CVs) aller in dieser Arbeit behandelten **TIPSPen**- sowie der oxidierten **TIPSTAP**-Derivate. **TIPSTAPH₂**-Derivate zeigen keine reversiblen Reduktions- oder Oxidationswellen und sind daher nicht abgebildet. Für alle **TIPSPen**-Derivate wurde eine Au-, alle **TIPSTAP**-Derivate eine Ag-Referenzelektrode benutzt. Alle Messungen wurden bei RT unter Stickstoffatmosphäre mit dem in Kapitel 6.1 beschriebenen Aufbau durchgeführt. Während der Durchführung dieser Arbeit musste die Pt-beschichtete Ti-Gegenelektrode erneuert werden. Alle **TIPSPen** und die monomeren **TIPSTAP**-Derivate wurden zunächst mit der alten Elektrode vermessen. Die neue Elektrode führte zu geringen Verschiebungen der Potentiale, weshalb zur zum Vergleich der **TIPSTAP**-Konstrukte einige monomere Derivate neu vermessen wurden. Falls nicht anders angegeben handelt es sich bei den hier abgebildeten CVs der Monomere um Messungen der neuen Elektrode, während zur Vergleichbarkeit in Kapitel 4.3 nur Messungen mit der alten Elektrode aufgeführt sind.

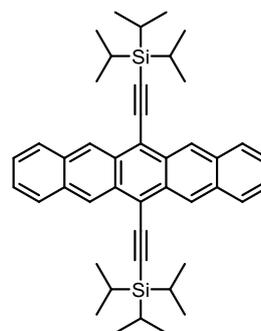
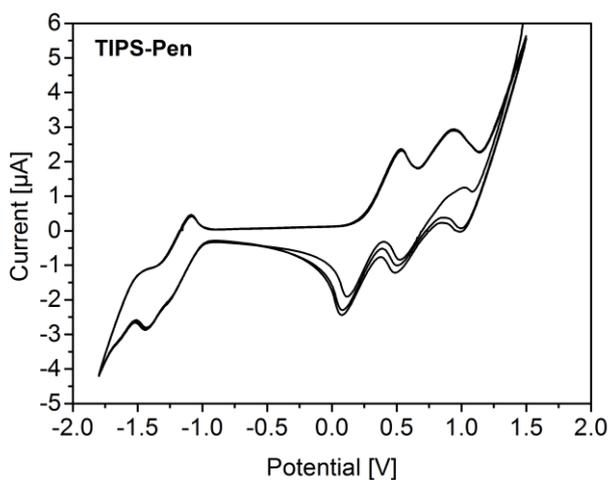


Abbildung 8.4.1: CV von Verbindung **TIPSPen**.

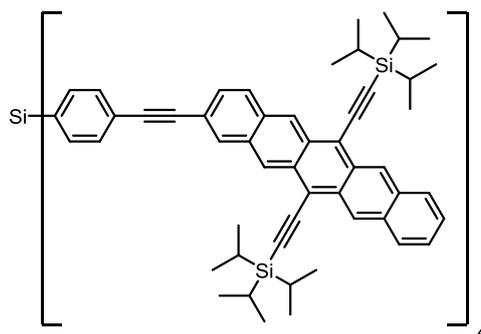
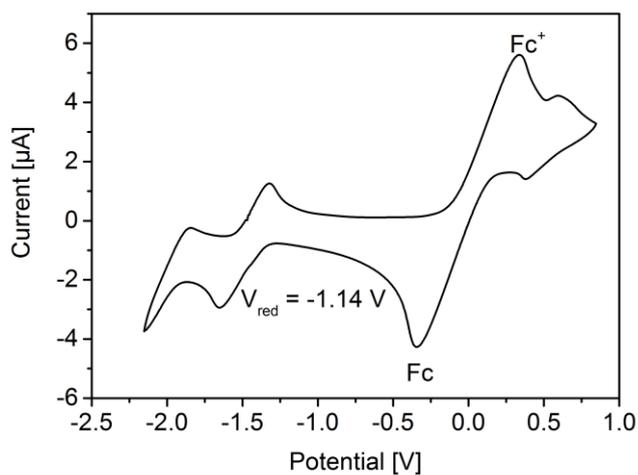


Abbildung 8.4.2: CV von Verbindung 57.

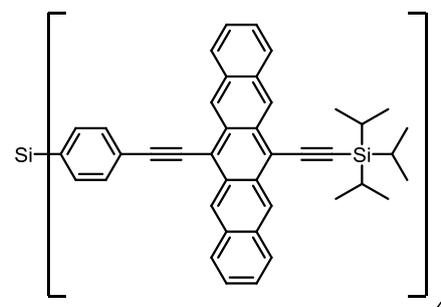
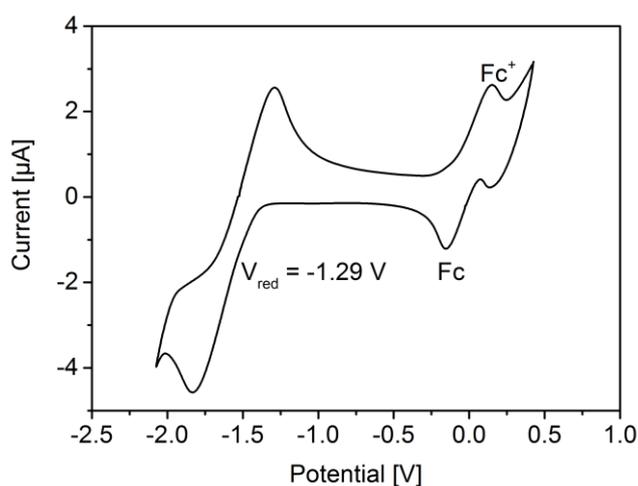


Abbildung 8.4.3: CV von Verbindung 56.

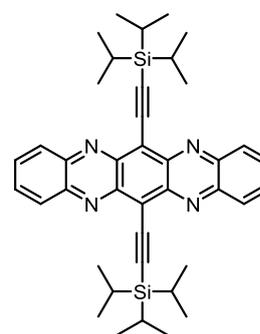
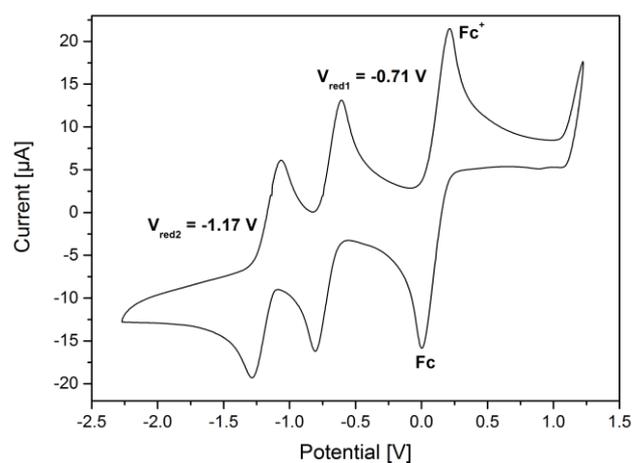


Abbildung 8.4.4: CV von TIPSTAP.

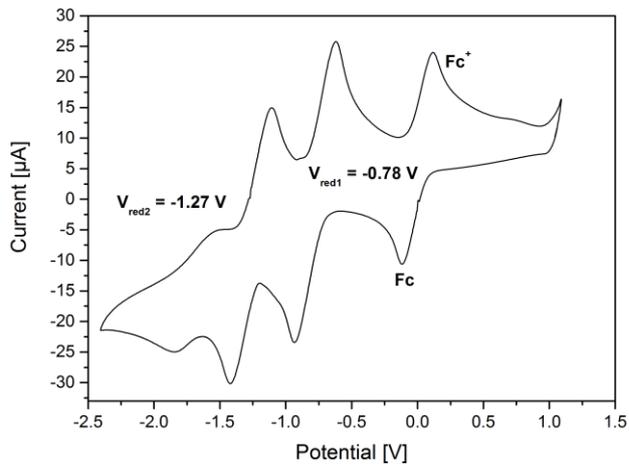


Abbildung 8.4.5: CV von Verbindung 61.

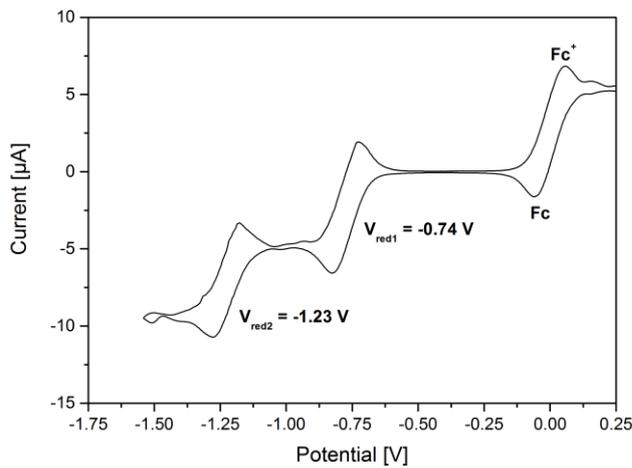
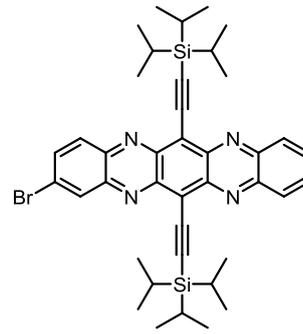


Abbildung 8.4.6: CV von Verbindung 66.

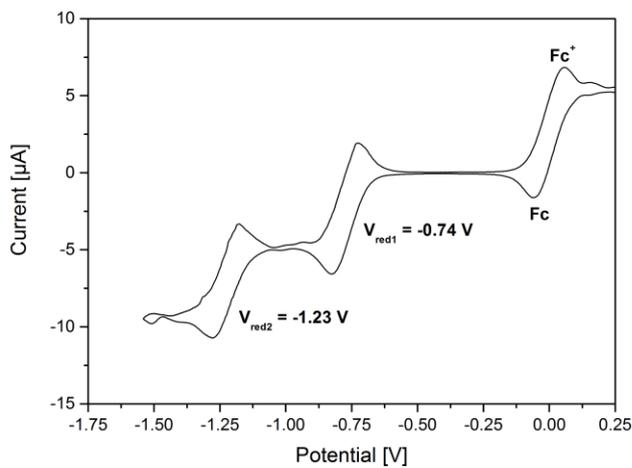
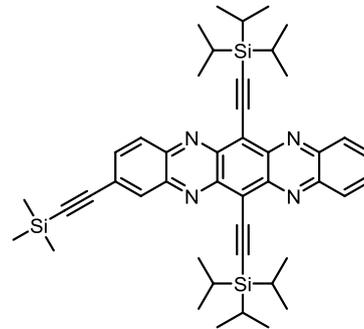
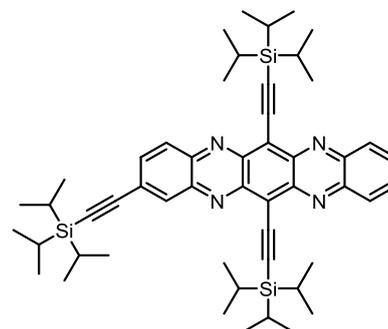


Abbildung 8.4.7: CV von Verbindung 67. (Alte Elektrode)



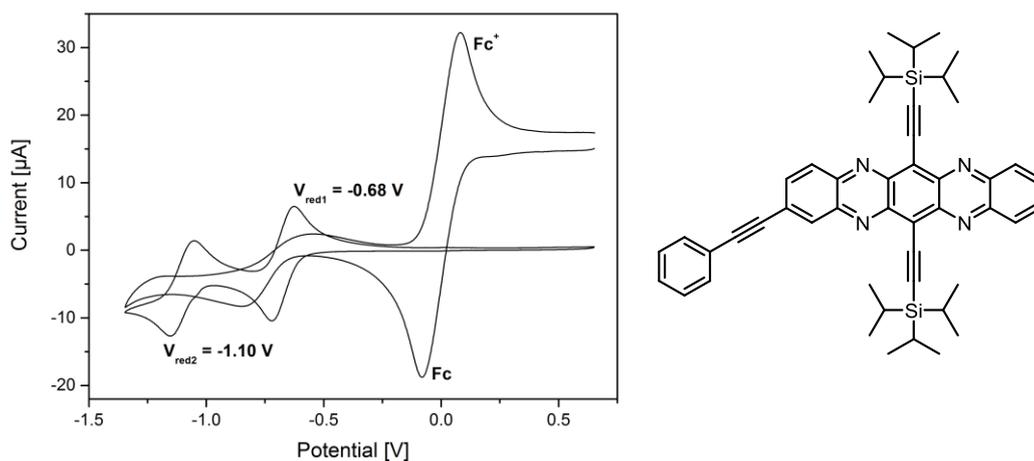


Abbildung 8.4.8: CV von Verbindung 68. Wegen der schlechten Sichtbarkeit nach Fc-Zugabe wurde eine Überlagerung zur Bestimmung der Potentiale verwendet. (Alte Elektrode)

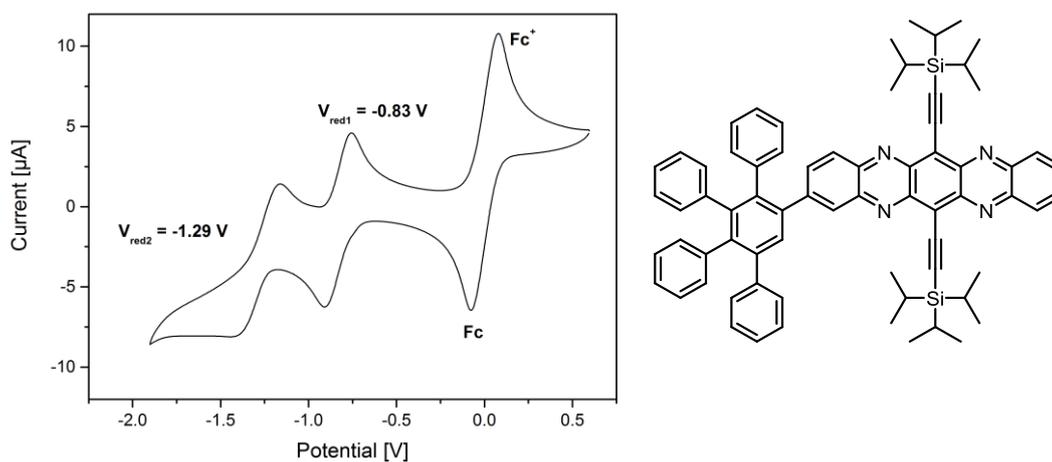


Abbildung 8.4.9: CV von Verbindung 70. (Alte Elektrode)

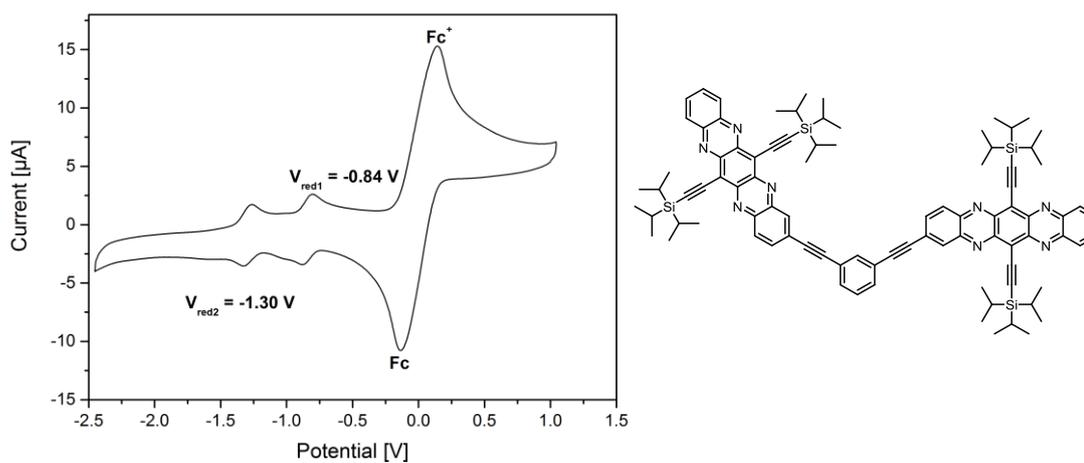


Abbildung 8.4.10: CV von Verbindung 73.

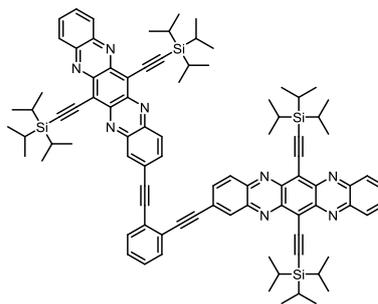
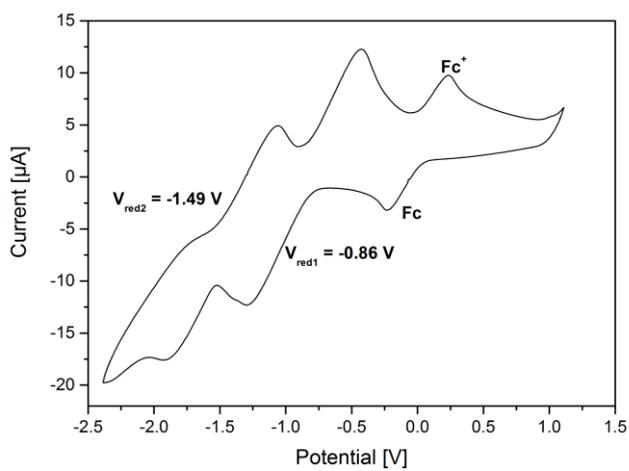


Abbildung 8.4.11: CV von Verbindung 74.

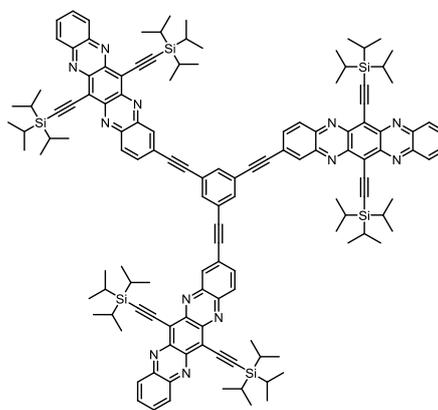
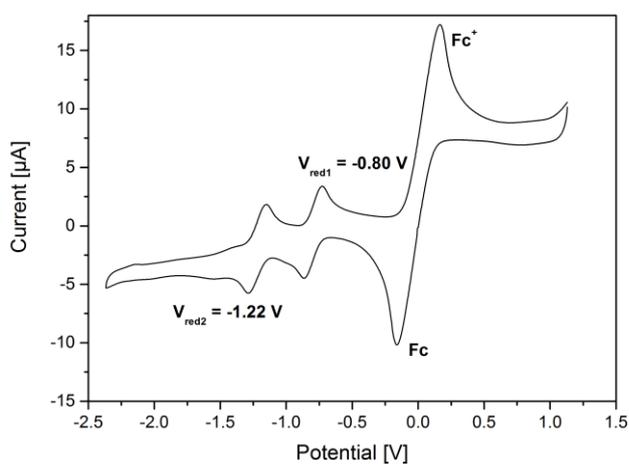


Abbildung 8.4.12: CV von Verbindung 75.

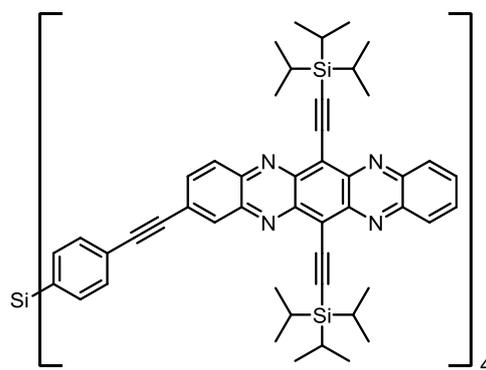
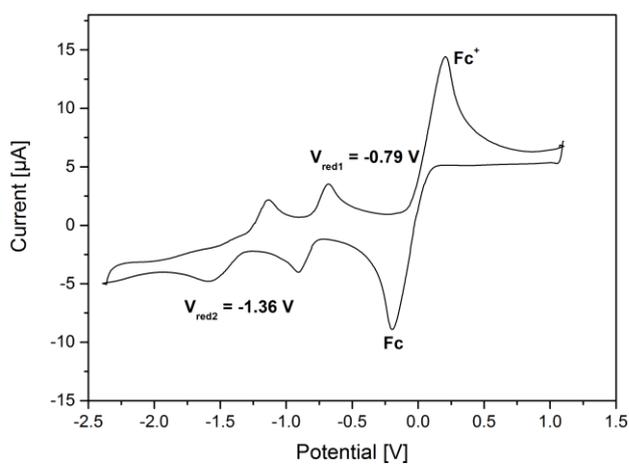


Abbildung 8.4.13: CV von Verbindung 76.

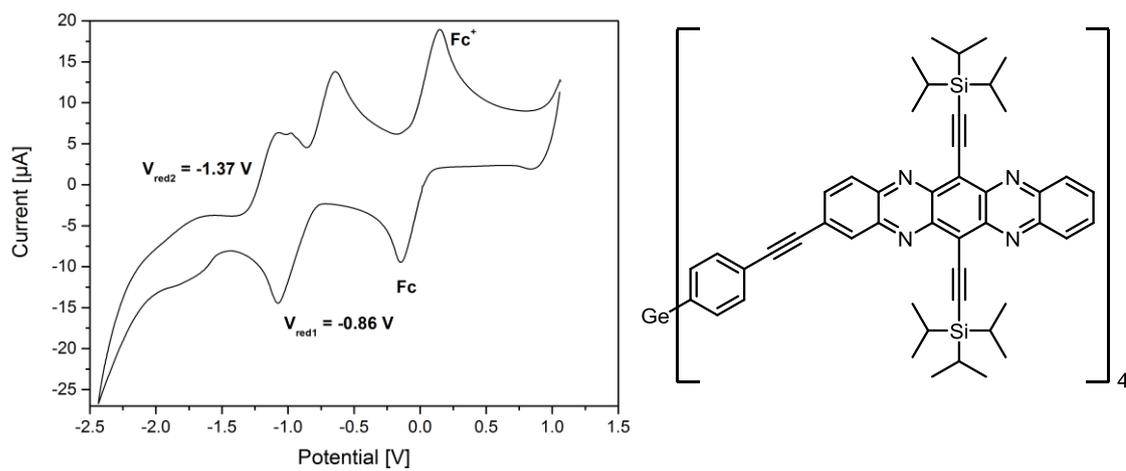


Abbildung 8.4.14: CV von Verbindung 77.

8.5 Kristallstrukturanalysen

8.5.1 Tetraethynylsilan (19)

Chemie : Florian Geyer (AK Bunz)
 Probe : fg030
 Dateinamen : fge3.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX

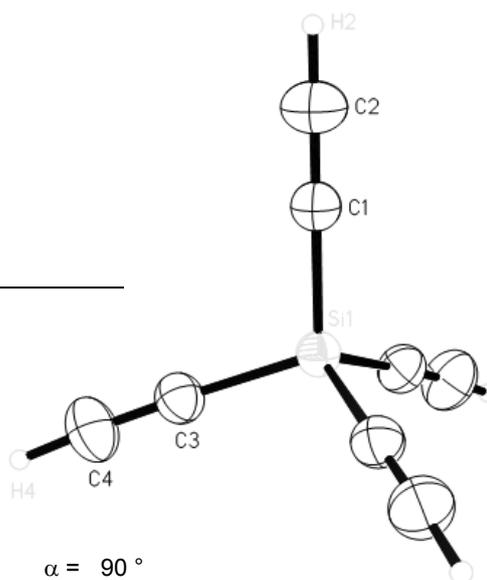


Tabelle 8.5.1.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für fge3.

Strukturkennzeichen	fge3	
Summenformel	C ₈ H ₄ Si	
Molmasse	128.20	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	kubisch	
Raumgruppe	Pa $\bar{3}$	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 11.7091(13) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 11.7091(13) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 11.7091(13) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1605.4(5) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.061 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.202 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.300 x 0.270 x 0.270 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	3.013 bis 31.180 °	
Indexgrenzen	-17 ≤ h ≤ 15, -14 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 16	
Gemessene Reflexe	13131	
Unabhängige Reflexe	872 (R(int) = 0.0312)	
Beobachtete Reflexe	671 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.89	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	872 / 0 / 34	
Goodness-of-fit on F ²	1.09	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.033, wR2 = 0.100	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.29 und -0.16 eÅ ⁻³	

Tabelle 8.5.1.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für fge3. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Si1	0.3776(1)	0.6224(1)	0.1224(1)	0.0306(2)
C1	0.2883(1)	0.7117(1)	0.2116(1)	0.0363(4)
C2	0.2302(1)	0.7698(1)	0.2698(1)	0.0553(6)
H2	0.1832(19)	0.8168(19)	0.3168(19)	0.111(12)
C3	0.2877(1)	0.5319(1)	0.0347(1)	0.0393(3)
C4	0.2317(1)	0.4705(1)	-0.0225(1)	0.0553(4)
H4	0.1869(18)	0.4158(18)	-0.0737(18)	0.103(7)

Tabelle 8.5.1.3: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge3.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H2	0.1832(19)	0.8168(19)	0.3168(19)	0.111(12)
H4	0.1869(18)	0.4158(18)	-0.0737(18)	0.103(7)

Tabelle 8.5.1.4: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge3. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a \cdot b U_{12})$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si1	0.0306(2)	0.0306(2)	0.0306(2)	0.0004(1)	-0.0004(1)	-0.0004(1)
C1	0.0363(4)	0.0363(4)	0.0363(4)	-0.0002(4)	0.0002(4)	0.0002(4)
C2	0.0553(6)	0.0553(6)	0.0553(6)	-0.0081(6)	0.0081(6)	0.0081(6)
C3	0.0412(6)	0.0398(6)	0.0367(6)	-0.0020(4)	-0.0001(4)	-0.0022(4)
C4	0.0638(9)	0.0557(8)	0.0465(7)	-0.0076(6)	-0.0056(6)	-0.0135(7)

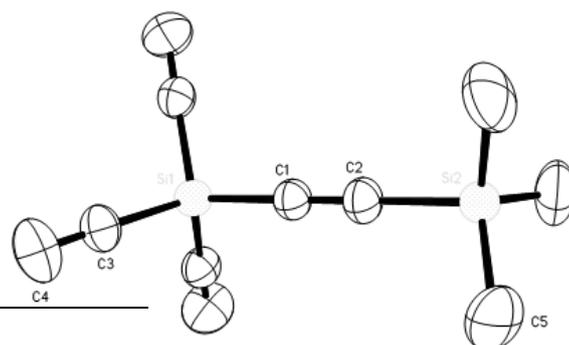
Tabelle 8.5.1.5: Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) für fge3.

Si1-C3	1.8127(13)	C1-Si1-C3#1	109.22(4)	C3-C4-H4	177.1(10)
Si1-C3#1	1.8128(13)	C3-Si1-C3#1	109.72(4)		
Si1-C3#2	1.8128(13)	C1-Si1-C3#2	109.22(4)		
C1-C2	1.179(3)	C3-Si1-C3#2	109.72(4)		
C2-H2	0.95(4)	C3#1-Si1-C3#2	109.72(4)		
C3-C4	1.1815(19)	C2-C1-Si1	180.0(2)		
C4-H4	1.02(2)	C1-C2-H2	180.0(12)		
C1-Si1-C3	109.22(4)	C4-C3-Si1	177.98(11)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:
 #1 $-y+1, z+1/2, -x+1/2$
 #2 $-z+1/2, -x+1, y-1/2$

8.5.2 Triethynyl(trimethylsilyl)ethynylsilane (20)

Chemie : Florian Geyer (AK Bunz)
 Probe : fg034
 Dateinamen : fge4.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX

**Tabelle 8.5.2.1:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für fge4.

Strukturkennzeichen	fge4	
Summenformel	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Si}_2$	
Molmasse	200.39	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	R3	
Z	3	
Gitterkonstanten	$a = 10.947(3) \text{\AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.947(3) \text{\AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 9.857(2) \text{\AA}$	$\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	$1022.9(5) \text{\AA}^3$	
Dichte (berechnet)	0.976 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient μ	0.221 mm^{-1}	
Kristallform	polyhedron	

Kristallgröße	0.400 x 0.150 x 0.120 mm ³
Kristallfarbe	colourless
Gemessener Theta-Bereich	2.981 bis 30.489 °
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 15, -10 ≤ k ≤ 15, -14 ≤ l ≤ 14
Gemessene Reflexe	2456
Unabhängige Reflexe	1324 (R(int) = 0.0193)
Beobachtete Reflexe	1040 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 and 0.86
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	1324 / 1 / 41
Goodness-of-fit on F ²	1.08
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.044, wR2 = 0.089
Flack-Parameter	0.00(15)
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.17 und -0.21 eÅ ⁻³

Tabelle 8.5.2.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für fge4. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Si1	0.6667	0.3333	0.7283(1)	0.0362(3)
Si2	0.6667	0.3333	1.2241(2)	0.0549(5)
C1	0.6667	0.3333	0.9119(6)	0.0398(12)
C2	0.6667	0.3333	1.0341(6)	0.0458(14)
C3	0.7143(4)	0.2068(4)	0.6668(4)	0.0472(8)
C4	0.7465(5)	0.1257(5)	0.6297(4)	0.0743(12)
H4	0.7727	0.0596	0.5994	0.089
C5	0.8342(5)	0.3466(6)	1.2777(5)	0.0811(15)
H5A	0.8366	0.2623	1.2479	0.122
H5B	0.8419	0.3538	1.3768	0.122
H5C	0.9133	0.4305	1.2369	0.122

Tabelle 8.5.2.3: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für fge4.

Atom	x	y	z	U _{eq}
H4	0.7727	0.0596	0.5994	0.089
H5A	0.8366	0.2623	1.2479	0.122
H5B	0.8419	0.3538	1.3768	0.122
H5C	0.9133	0.4305	1.2369	0.122

Tabelle 8.5.2.4: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å²) für fge4. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Si1	0.0414(5)	0.0414(5)	0.0259(6)	0.000	0.000	0.0207(2)
Si2	0.0688(7)	0.0688(7)	0.0269(7)	0.000	0.000	0.0344(4)
C1	0.0425(19)	0.0425(19)	0.034(3)	0.000	0.000	0.0212(10)
C2	0.052(2)	0.052(2)	0.034(3)	0.000	0.000	0.0259(11)
C3	0.055(2)	0.052(2)	0.0379(14)	0.0013(14)	0.0041(14)	0.0288(18)
C4	0.094(3)	0.080(3)	0.069(2)	-0.004(2)	0.012(2)	0.059(3)
C5	0.086(4)	0.106(4)	0.049(2)	0.008(2)	-0.014(2)	0.046(3)

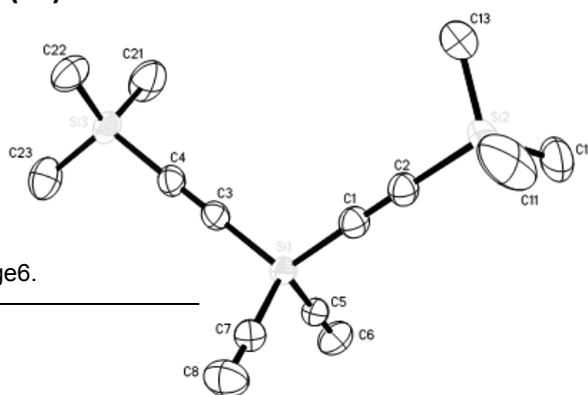
Tabelle 8.5.2.5: Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für fge4

Si1-C1	1.810(6)	C1-Si1-C3	109.56(13)	C4-C3-Si1	178.6(4)
Si1-C3	1.811(3)	C1-Si1-C3#1	109.56(14)	C3-C4-H4	180.0
Si1-C3#1	1.811(3)	C3-Si1-C3#1	109.38(14)	Si2-C5-H5A	109.5
Si1-C3#2	1.811(3)	C1-Si1-C3#2	109.56(14)	Si2-C5-H5B	109.5
Si2-C5#2	1.844(4)	C3-Si1-C3#2	109.38(14)	H5A-C5-H5B	109.5
Si2-C5#1	1.844(4)	C3#1-Si1-C3#2	109.38(14)	Si2-C5-H5C	109.5
Si2-C5	1.844(4)	C5#2-Si2-C5#1	112.13(16)	H5A-C5-H5C	109.5
Si2-C2	1.873(6)	C5#2-Si2-C5	112.13(16)	H5B-C5-H5C	109.5
C1-C2	1.204(5)	C5#1-Si2-C5	112.13(16)		
C3-C4	1.166(5)	C5#2-Si2-C2	106.66(18)		
C4-H4	0.9500	C5#1-Si2-C2	106.66(18)		
C5-H5A	0.9800	C5-Si2-C2	106.66(18)		
C5-H5B	0.9800	C2-C1-Si1	180.0		
C5-H5C	0.9800	C1-C2-Si2	180.0		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:
 #1 -y+1,x-y,z
 #2 -x+y+1,-x+1,z

8.5.3 Diethynylbis((trimethylsilyl)ethynyl)silane (21)

Chemie : Florian Geyer (AK Bunz)
 Probe : fg049
 Dateinamen : fge6.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX

**Tabelle 8.5.3.1:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für fge6.

Strukturkennzeichen	fge6
Summenformel	C ₁₄ H ₂₀ Si ₃
Molmasse	272.57
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
Z	4
Gitterkonstanten	a = 16.784(2) Å α = 90 ° b = 10.4272(16) Å β = 126.935(3) ° c = 12.848(3) Å γ = 90 °
Zellvolumen	1797.2(6) Å ³
Dichte (berechnet)	1.007 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	0.246 mm ⁻¹
Kristallform	needle
Kristallgröße	0.180 x 0.070 x 0.050 mm ³
Kristallfarbe	colourless
Gemessener Theta-Bereich	2.474 bis 25.075 °
Indexgrenzen	-20 ≤ h ≤ 16, -12 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 15
Gemessene Reflexe	7314
Unabhängige Reflexe	2791 (R(int) = 0.0409)
Beobachtete Reflexe	2320 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.99 and 0.89
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	2791 / 2 / 160
Goodness-of-fit on F ²	1.16
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.049, wR2 = 0.077
Flack-Parameter	0.12(11)
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.21 und -0.25 eÅ ⁻³

Tabelle 8.5.3.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge6. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Si1	-0.0012(1)	0.3209(1)	0.4881(1)	0.0309(4)
Si2	-0.1268(1)	-0.0984(2)	0.2859(2)	0.0490(5)
Si3	-0.2499(1)	0.5638(2)	0.4873(2)	0.0420(4)
C1	-0.0492(4)	0.1652(5)	0.4130(5)	0.0365(14)
C2	-0.0807(4)	0.0620(5)	0.3614(5)	0.0377(14)
C3	-0.0942(4)	0.4116(5)	0.4869(5)	0.0348(13)
C4	-0.1550(4)	0.4724(5)	0.4870(5)	0.0378(14)
C5	0.1083(4)	0.2972(5)	0.6549(5)	0.0369(14)
C6	0.1807(5)	0.2804(6)	0.7611(6)	0.0531(17)
H6	0.2393	0.2668	0.8470	0.064
C7	0.0341(4)	0.4093(5)	0.4003(5)	0.0387(14)
C8	0.0534(5)	0.4661(6)	0.3395(6)	0.0600(19)
H8	0.0691	0.5122	0.2902	0.072
C11	-0.1290(7)	-0.1050(7)	0.1405(7)	0.104(3)
H11A	-0.1678	-0.0326	0.0831	0.155
H11B	-0.1597	-0.1857	0.0940	0.155
H11C	-0.0607	-0.1001	0.1674	0.155
C12	-0.0427(5)	-0.2193(6)	0.4090(8)	0.094(3)
H12A	0.0233	-0.2122	0.4284	0.141
H12B	-0.0697	-0.3052	0.3753	0.141
H12C	-0.0368	-0.2046	0.4887	0.141
C13	-0.2556(4)	-0.1150(5)	0.2359(6)	0.0611(19)
H13A	-0.2555	-0.1008	0.3114	0.092
H13B	-0.2804	-0.2015	0.2015	0.092
H13C	-0.2989	-0.0516	0.1683	0.092
C21	-0.2740(6)	0.4710(7)	0.5889(7)	0.076(2)
H21A	-0.2956	0.3841	0.5536	0.114
H21B	-0.3263	0.5135	0.5884	0.114
H21C	-0.2128	0.4665	0.6784	0.114
C22	-0.3622(5)	0.5759(6)	0.3172(6)	0.0573(19)
H22A	-0.3473	0.6276	0.2672	0.086
H22B	-0.4159	0.6167	0.3148	0.086
H22C	-0.3832	0.4899	0.2792	0.086
C23	-0.1980(5)	0.7232(6)	0.5586(6)	0.062(2)
H23A	-0.1359	0.7130	0.6466	0.093
H23B	-0.2461	0.7716	0.5628	0.093
H23C	-0.1846	0.7696	0.5043	0.093

Tabelle 8.5.3.3: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge6.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H6	0.2393	0.2668	0.8470	0.064
H8	0.0691	0.5122	0.2902	0.072
H11A	-0.1678	-0.0326	0.0831	0.155
H11B	-0.1597	-0.1857	0.0940	0.155
H11C	-0.0607	-0.1001	0.1674	0.155
H12A	0.0233	-0.2122	0.4284	0.141
H12B	-0.0697	-0.3052	0.3753	0.141
H12C	-0.0368	-0.2046	0.4887	0.141
H13A	-0.2555	-0.1008	0.3114	0.092
H13B	-0.2804	-0.2015	0.2015	0.092
H13C	-0.2989	-0.0516	0.1683	0.092
H21A	-0.2956	0.3841	0.5536	0.114
H21B	-0.3263	0.5135	0.5884	0.114
H21C	-0.2128	0.4665	0.6784	0.114
H22A	-0.3473	0.6276	0.2672	0.086

H22B -0.4159	0.6167	0.3148	0.086
H22C -0.3832	0.4899	0.2792	0.086
H23A -0.1359	0.7130	0.6466	0.093
H23B -0.2461	0.7716	0.5628	0.093
H23C -0.1846	0.7696	0.5043	0.093

Tabelle 8.5.3.4: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge6. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si1	0.0309(9)	0.0292(8)	0.0342(8)	-0.0034(7)	0.0204(7)	-0.0002(7)
Si2	0.0556(13)	0.0320(9)	0.0634(11)	-0.0144(9)	0.0378(10)	-0.0090(9)
Si3	0.0425(11)	0.0433(9)	0.0492(10)	0.0056(8)	0.0322(8)	0.0120(8)
C1	0.038(4)	0.037(3)	0.036(3)	-0.003(3)	0.023(3)	0.001(3)
C2	0.043(4)	0.035(3)	0.039(3)	-0.001(3)	0.027(3)	0.002(3)
C3	0.036(4)	0.030(3)	0.036(3)	-0.005(2)	0.020(3)	-0.004(3)
C4	0.041(4)	0.031(3)	0.041(3)	-0.002(3)	0.024(3)	0.001(3)
C5	0.035(4)	0.033(3)	0.045(4)	-0.003(3)	0.025(3)	0.000(3)
C6	0.040(4)	0.064(4)	0.045(4)	0.003(3)	0.020(3)	0.009(3)
C7	0.037(4)	0.036(3)	0.041(3)	0.001(3)	0.023(3)	0.001(3)
C8	0.061(5)	0.067(5)	0.062(5)	0.005(4)	0.042(4)	-0.008(4)
C11	0.152(9)	0.094(6)	0.124(8)	-0.072(6)	0.114(8)	-0.060(6)
C12	0.060(5)	0.039(4)	0.131(7)	-0.003(4)	0.030(5)	0.006(4)
C13	0.058(5)	0.045(4)	0.076(5)	-0.005(3)	0.038(4)	-0.006(3)
C21	0.080(6)	0.085(5)	0.096(6)	0.031(5)	0.071(5)	0.027(4)
C22	0.046(4)	0.065(4)	0.065(4)	-0.001(4)	0.035(4)	0.011(4)
C23	0.072(5)	0.056(4)	0.057(4)	-0.005(3)	0.038(4)	0.014(4)

Tabelle 8.5.3.5: Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) für fge6.

Si1-C7	1.809(6)	C22-H22A	0.9800	C8-C7-Si1	177.6(6)
Si1-C1	1.812(6)	C22-H22B	0.9800	C7-C8-H8	180.0
Si1-C5	1.816(6)	C22-H22C	0.9800	Si2-C11-H11A	109.5
Si1-C3	1.819(6)	C23-H23A	0.9800	Si2-C11-H11B	109.5
Si2-C12	1.844(7)	C23-H23B	0.9800	H11A-C11-H11B	109.5
Si2-C11	1.847(7)	C23-H23C	0.9800	Si2-C11-H11C	109.5
Si2-C2	1.853(6)	C7-Si1-C1	109.4(2)	H11A-C11-H11C	109.5
Si2-C13	1.857(6)	C7-Si1-C5	109.1(3)	H11B-C11-H11C	109.5
Si3-C22	1.842(6)	C1-Si1-C5	108.5(2)	Si2-C12-H12A	109.5
Si3-C23	1.845(6)	C7-Si1-C3	109.3(3)	Si2-C12-H12B	109.5
Si3-C21	1.854(7)	C1-Si1-C3	110.9(2)	H12A-C12-H12B	109.5
Si3-C4	1.858(6)	C5-Si1-C3	109.6(2)	Si2-C12-H12C	109.5
C1-C2	1.207(6)	C12-Si2-C11	112.4(4)	H12A-C12-H12C	109.5
C3-C4	1.202(6)	C12-Si2-C2	107.7(3)	H12B-C12-H12C	109.5
C5-C6	1.172(7)	C11-Si2-C2	108.1(3)	Si2-C13-H13A	109.5
C6-H6	0.9500	C12-Si2-C13	111.4(3)	Si2-C13-H13B	109.5
C7-C8	1.171(8)	C11-Si2-C13	109.6(4)	H13A-C13-H13B	109.5
C8-H8	0.9500	C2-Si2-C13	107.4(3)	Si2-C13-H13C	109.5
C11-H11A	0.9800	C22-Si3-C23	111.6(3)	H13A-C13-H13C	109.5
C11-H11B	0.9800	C22-Si3-C21	111.7(3)	H13B-C13-H13C	109.5
C11-H11C	0.9800	C23-Si3-C21	111.0(3)	Si3-C21-H21A	109.5
C12-H12A	0.9800	C22-Si3-C4	107.5(3)	Si3-C21-H21B	109.5
C12-H12B	0.9800	C23-Si3-C4	108.3(3)	H21A-C21-H21B	109.5
C12-H12C	0.9800	C21-Si3-C4	106.5(3)	Si3-C21-H21C	109.5
C13-H13A	0.9800	C2-C1-Si1	178.7(5)	H21A-C21-H21C	109.5
C13-H13B	0.9800	C1-C2-Si2	178.6(5)	H21B-C21-H21C	109.5
C13-H13C	0.9800	C4-C3-Si1	179.3(5)	Si3-C22-H22A	109.5
C21-H21A	0.9800	C3-C4-Si3	179.0(5)	Si3-C22-H22B	109.5
C21-H21B	0.9800	C6-C5-Si1	177.7(6)	H22A-C22-H22B	109.5
C21-H21C	0.9800	C5-C6-H6	180.0	Si3-C22-H22C	109.5

H22A-C22-H22C	109.5	Si3-C23-H23B	109.5	H23A-C23-H23C	109.5
H22B-C22-H22C	109.5	H23A-C23-H23B	109.5	H23B-C23-H23C	109.5
Si3-C23-H23A	109.5	Si3-C23-H23C	109.5		

8.5.4 Ethynyltris(trimethylsilyl)ethynylsilane (22)

Chemie : Florian Geyer (AK Buz)
 Probe : fg032
 Dateinamen : fge5.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX-II CCD

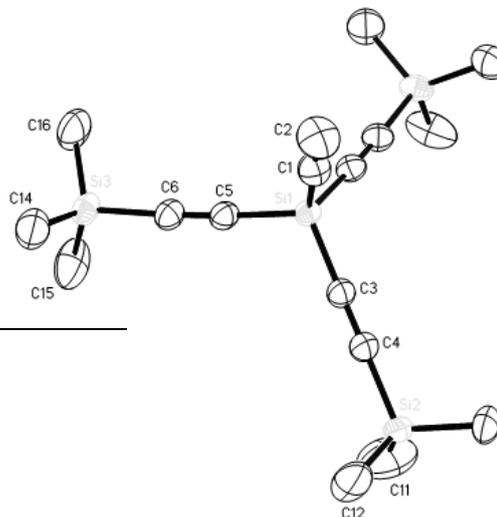


Tabelle 8.5.4.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für fge5.

Strukturkennzeichen	fge5	
Summenformel	C ₁₇ H ₂₈ Si ₄	
Molmasse	344.75	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 13.1252(6) Å	α = 90 °
	b = 17.7803(8) Å	β = 90 °
	c = 10.3322(5) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	2411.23(19) Å ³	
Dichte (berechnet)	0.950 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.241 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.220 x 0.150 x 0.110 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	2.280 bis 26.726 °	
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 16, -22 ≤ k ≤ 20, -13 ≤ l ≤ 12	
Gemessene Reflexe	16425	
Unabhängige Reflexe	2636 (R(int) = 0.0482)	
Beobachtete Reflexe	2001 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.89	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	2636 / 61 / 128	
Goodness-of-fit an F ²	1.05	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.051, wR2 = 0.131	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.32 und -0.28 eÅ ⁻³	

Tabelle 8.5.4.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für fge5. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Si1	0.8938(1)	0.7500	0.0661(1)	0.0318(2)
C1	0.7714(3)	0.7500	0.1481(4)	0.0450(8)
C2	0.6928(3)	0.7500	0.2029(5)	0.0630(11)
H2	0.6294	0.7500	0.2471	0.076
C3	0.8746(3)	0.7500	-0.1076(3)	0.0382(7)
C4	0.8580(3)	0.7500	-0.2230(3)	0.0451(8)
C5	0.9634(2)	0.8336(1)	0.1167(2)	0.0391(5)
C6	1.0061(2)	0.8888(1)	0.1565(2)	0.0429(6)

Si2	0.8369(7)	0.7500	-0.3987(10)	0.069(2)
C11	0.9627(10)	0.7500	-0.4763(12)	0.144(6)
H11A	0.9988	0.7965	-0.4542	0.216
H11B	0.9544	0.7469	-0.5704	0.216
H11C	1.0020	0.7066	-0.4458	0.216
C12	0.7690(9)	0.8348(4)	-0.4403(9)	0.118(5)
H12A	0.8099	0.8787	-0.4159	0.178
H12B	0.7039	0.8361	-0.3939	0.178
H12C	0.7562	0.8358	-0.5338	0.178
Si3	1.0660(1)	0.9741(1)	0.2265(1)	0.0466(2)
C14	0.9698(3)	1.0496(2)	0.2257(3)	0.0670(8)
H14A	0.9994	1.0955	0.2623	0.100
H14B	0.9110	1.0342	0.2779	0.100
H14C	0.9477	1.0593	0.1366	0.100
C15	1.1752(3)	1.0030(2)	0.1254(4)	0.0926(13)
H15A	1.2067	1.0480	0.1626	0.139
H15B	1.1514	1.0141	0.0375	0.139
H15C	1.2253	0.9622	0.1224	0.139
C16	1.1054(3)	0.9488(2)	0.3928(3)	0.0845(12)
H16A	1.1378	0.9923	0.4340	0.127
H16B	1.1539	0.9069	0.3895	0.127
H16C	1.0454	0.9338	0.4430	0.127
Si2B	0.8160(7)	0.7500	-0.3937(13)	0.0475(16)
C11B	0.6772(9)	0.7500	-0.3944(18)	0.34(3)
H11D	0.6526	0.7500	-0.4840	0.514
H11E	0.6522	0.7950	-0.3498	0.514
H11F	0.6522	0.7050	-0.3498	0.514
C12B	0.864(2)	0.8320(9)	-0.4731(13)	0.27(2)
H12D	0.8404	0.8323	-0.5633	0.403
H12E	0.9382	0.8316	-0.4708	0.403
H12F	0.8381	0.8770	-0.4289	0.403

Tabelle 8.5.4.3: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge5.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H2	0.6294	0.7500	0.2471	0.076
H11A	0.9988	0.7965	-0.4542	0.216
H11B	0.9544	0.7469	-0.5704	0.216
H11C	1.0020	0.7066	-0.4458	0.216
H12A	0.8099	0.8787	-0.4159	0.178
H12B	0.7039	0.8361	-0.3939	0.178
H12C	0.7562	0.8358	-0.5338	0.178
H14A	0.9994	1.0955	0.2623	0.100
H14B	0.9110	1.0342	0.2779	0.100
H14C	0.9477	1.0593	0.1366	0.100
H15A	1.2067	1.0480	0.1626	0.139
H15B	1.1514	1.0141	0.0375	0.139
H15C	1.2253	0.9622	0.1224	0.139
H16A	1.1378	0.9923	0.4340	0.127
H16B	1.1539	0.9069	0.3895	0.127
H16C	1.0454	0.9338	0.4430	0.127
H11D	0.6526	0.7500	-0.4840	0.514
H11E	0.6522	0.7950	-0.3498	0.514
H11F	0.6522	0.7050	-0.3498	0.514
H12D	0.8404	0.8323	-0.5633	0.403
H12E	0.9382	0.8316	-0.4708	0.403
H12F	0.8381	0.8770	-0.4289	0.403

Tabelle 8.5.4.4: Anisotrope Auslenkungsparameter (A^2) für fge5. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si1	0.0323(5)	0.0330(5)	0.0303(4)	0.000	-0.0047(3)	0.000
C1	0.042(2)	0.045(2)	0.048(2)	0.000	-0.0032(16)	0.000
C2	0.044(2)	0.071(3)	0.074(3)	0.000	0.012(2)	0.000
C3	0.0407(18)	0.0355(18)	0.0386(17)	0.000	-0.0070(13)	0.000
C4	0.060(2)	0.0360(18)	0.0397(18)	0.000	-0.0095(16)	0.000
C5	0.0389(12)	0.0437(14)	0.0348(12)	-0.0013(10)	-0.0040(10)	-0.0024(11)
C6	0.0417(13)	0.0466(14)	0.0405(13)	-0.0046(11)	-0.0040(10)	-0.0037(12)
Si2	0.142(6)	0.032(2)	0.032(2)	0.000	-0.019(4)	0.000
C11	0.185(10)	0.185(16)	0.062(7)	0.000	0.034(7)	0.000
C12	0.220(11)	0.051(5)	0.084(6)	-0.010(4)	-0.088(7)	0.047(6)
Si3	0.0456(4)	0.0482(5)	0.0461(4)	-0.0138(3)	-0.0026(3)	-0.0106(3)
C14	0.077(2)	0.0568(18)	0.067(2)	-0.0118(15)	-0.0051(16)	0.0008(17)
C15	0.068(2)	0.098(3)	0.112(3)	-0.043(2)	0.028(2)	-0.038(2)
C16	0.119(3)	0.069(2)	0.066(2)	-0.0157(18)	-0.041(2)	0.000(2)
Si2B	0.065(2)	0.038(3)	0.039(3)	0.000	-0.0230(17)	0.000
C11B	0.076(12)	0.87(10)	0.086(13)	0.000	-0.048(10)	0.000
C12B	0.56(5)	0.178(17)	0.073(9)	0.071(10)	-0.111(18)	-0.23(3)

Tabelle 8.5.4.5: Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für fge5.

Si1-C3	1.813(3)	C11B-H11F	0.9800	C15-Si3-C16	112.10(19)
Si1-C1	1.816(4)	C12B-H12D	0.9800	C14-Si3-C6	107.64(13)
Si1-C5#1	1.821(2)	C12B-H12E	0.9800	C15-Si3-C6	109.65(14)
Si1-C5	1.821(2)	C12B-H12F	0.9800	C16-Si3-C6	106.41(14)
C1-C2	1.176(5)	C3-Si1-C1	109.79(16)	Si3-C14-H14A	109.5
C2-H2	0.9500	C3-Si1-C5#1	110.72(10)	Si3-C14-H14B	109.5
C3-C4	1.211(5)	C1-Si1-C5#1	108.08(10)	H14A-C14-H14B	109.5
C4-Si2	1.837(11)	C3-Si1-C5	110.72(10)	Si3-C14-H14C	109.5
C4-Si2B	1.848(14)	C1-Si1-C5	108.08(10)	H14A-C14-H14C	109.5
C5-C6	1.203(3)	C5#1-Si1-C5	109.38(16)	H14B-C14-H14C	109.5
C6-Si3	1.855(3)	C2-C1-Si1	179.0(4)	Si3-C15-H15A	109.5
Si2-C12#1	1.804(7)	C1-C2-H2	180.0	Si3-C15-H15B	109.5
Si2-C12	1.804(7)	C4-C3-Si1	177.7(3)	H15A-C15-H15B	109.5
Si2-C11	1.836(11)	C3-C4-Si2	178.4(5)	Si3-C15-H15C	109.5
C11-H11A	0.9800	C3-C4-Si2B	172.9(5)	H15A-C15-H15C	109.5
C11-H11B	0.9800	C6-C5-Si1	176.2(2)	H15B-C15-H15C	109.5
C11-H11C	0.9800	C5-C6-Si3	176.4(2)	Si3-C16-H16A	109.5
C12-H12A	0.9800	C12#1-Si2-C12	113.5(9)	Si3-C16-H16B	109.5
C12-H12B	0.9800	C12#1-Si2-C11	109.9(6)	H16A-C16-H16B	109.5
C12-H12C	0.9800	C12-Si2-C11	109.9(6)	Si3-C16-H16C	109.5
Si3-C14	1.844(3)	C12#1-Si2-C4	108.1(5)	H16A-C16-H16C	109.5
Si3-C15	1.846(3)	C12-Si2-C4	108.1(5)	H16B-C16-H16C	109.5
Si3-C16	1.850(3)	C11-Si2-C4	107.2(6)	C12B#1-Si2B-C12B	
C14-H14A	0.9800	Si2-C11-H11A	109.5	109.5(18)	
C14-H14B	0.9800	Si2-C11-H11B	109.5	C12B#1-Si2B-C11B	
C14-H14C	0.9800	H11A-C11-H11B	109.5	110.3(10)	
C15-H15A	0.9800	Si2-C11-H11C	109.5	C12B-Si2B-C11B	110.3(10)
C15-H15B	0.9800	H11A-C11-H11C	109.5	C12B#1-Si2B-C4	109.5(6)
C15-H15C	0.9800	H11B-C11-H11C	109.5	C12B-Si2B-C4	109.5(6)
C16-H16A	0.9800	Si2-C12-H12A	109.5	C11B-Si2B-C4	107.6(9)
C16-H16B	0.9800	Si2-C12-H12B	109.5	Si2B-C11B-H11D	109.5
C16-H16C	0.9800	H12A-C12-H12B	109.5	Si2B-C11B-H11E	109.5
Si2B-C12B#1	1.785(10)	Si2-C12-H12C	109.5	H11D-C11B-H11E	109.5
Si2B-C12B	1.785(10)	H12A-C12-H12C	109.5	Si2B-C11B-H11F	109.5
Si2B-C11B	1.821(12)	H12B-C12-H12C	109.5	H11D-C11B-H11F	109.5
C11B-H11D	0.9800	C14-Si3-C15	109.04(19)	H11E-C11B-H11F	109.5
C11B-H11E	0.9800	C14-Si3-C16	111.86(16)	Si2B-C12B-H12D	109.5

Si2B-C12B-H12E 109.5
 H12D-C12B-H12E 109.5
 Si2B-C12B-H12F 109.5
 H12D-C12B-H12F 109.5

H12E-C12B-H12F 109.5

#1 x,-y+3/2,z

Symmetrietransformationen für
 die äquivalenten Atome:

8.5.5 Tetrakis((trimethylsilyl)ethynyl)silan (23)

Chemie : Florian Geyer (AK Bunz)
 Probe : fg028
 Dateinamen : fge2.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar

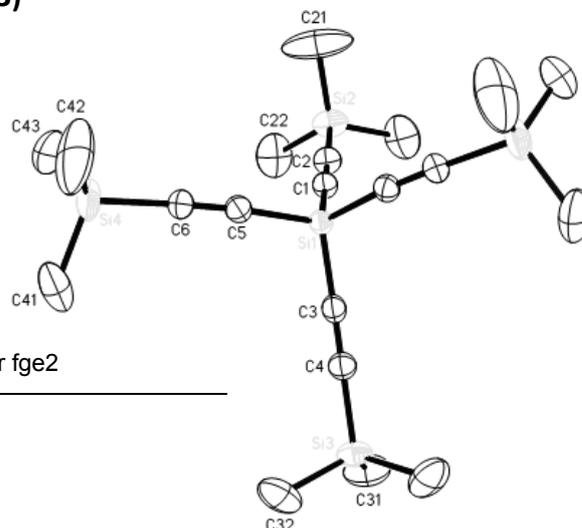


Tabelle 8.5.5.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für fge2

Strukturkennzeichen	fge2	
Summenformel	C ₂₀ H ₃₆ Si ₅	
Molmasse	416.94	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 10.2380(5) Å	α = 90 °
	b = 17.7359(8) Å	β = 90 °
	c = 15.7291(8) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	2856.1(2) Å ³	
Dichte (berechnet)	0.970 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.252 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.190 x 0.150 x 0.110 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.730 bis 26.034 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -21 ≤ k ≤ 21, -18 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	18608	
Unabhängige Reflexe	2911 (R(int) = 0.0477)	
Beobachtete Reflexe	2328 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.85	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	2911 / 0 / 127	
Goodness-of-fit an F ²	1.04	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.045, wR2 = 0.106	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.26 und -0.32 eÅ ⁻³	

Tabelle 8.5.5.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für fge2. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Si1	-0.0138(1)	0.7500	0.9959(1)	0.0265(2)
Si2	0.0509(1)	0.7500	0.6887(1)	0.0450(3)
Si3	0.3846(1)	0.7500	1.1650(1)	0.0421(2)
Si4	-0.2200(1)	0.5122(1)	1.0703(1)	0.0532(2)
C1	0.0149(3)	0.7500	0.8819(2)	0.0315(6)

C2	0.0308(3)	0.7500	0.8059(2)	0.0363(7)
C3	0.1398(3)	0.7500	1.0545(2)	0.0325(6)
C4	0.2378(3)	0.7500	1.0968(2)	0.0354(7)
C5	-0.1031(2)	0.6650(1)	1.0246(1)	0.0312(5)
C6	-0.1523(2)	0.6057(1)	1.0430(1)	0.0353(5)
C21	-0.1148(4)	0.7500	0.6423(3)	0.123(3)
H21A	-0.1609	0.7960	0.6595	0.185
H21B	-0.1630	0.7058	0.6626	0.185
H21C	-0.1085	0.7482	0.5801	0.185
C22	0.1434(3)	0.6647(2)	0.6582(2)	0.0751(9)
H22A	0.0938	0.6197	0.6746	0.113
H22B	0.2280	0.6645	0.6874	0.113
H22C	0.1574	0.6645	0.5966	0.113
C31	0.5312(4)	0.7500	1.0957(3)	0.0696(12)
H31A	0.6100	0.7500	1.1310	0.104
H31B	0.5305	0.7951	1.0598	0.104
H31C	0.5305	0.7049	1.0598	0.104
C32	0.3779(3)	0.6641(2)	1.2318(2)	0.0682(8)
H32A	0.4548	0.6623	1.2689	0.102
H32B	0.3767	0.6193	1.1952	0.102
H32C	0.2986	0.6651	1.2667	0.102
C41	-0.1003(3)	0.4636(2)	1.1376(2)	0.0785(10)
H41A	-0.1339	0.4137	1.1532	0.118
H41B	-0.0851	0.4932	1.1893	0.118
H41C	-0.0180	0.4579	1.1065	0.118
C42	-0.3757(3)	0.5270(2)	1.1277(4)	0.134(2)
H42A	-0.4135	0.4780	1.1429	0.201
H42B	-0.4367	0.5545	1.0910	0.201
H42C	-0.3594	0.5562	1.1794	0.201
C43	-0.2451(4)	0.4596(2)	0.9696(2)	0.0932(12)
H43A	-0.2811	0.4096	0.9822	0.140
H43B	-0.1613	0.4540	0.9401	0.140
H43C	-0.3061	0.4874	0.9332	0.140

Tabelle 8.5.5.3: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge2.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H21A	-0.1609	0.7960	0.6595	0.185
H21B	-0.1630	0.7058	0.6626	0.185
H21C	-0.1085	0.7482	0.5801	0.185
H22A	0.0938	0.6197	0.6746	0.113
H22B	0.2280	0.6645	0.6874	0.113
H22C	0.1574	0.6645	0.5966	0.113
H31A	0.6100	0.7500	1.1310	0.104
H31B	0.5305	0.7951	1.0598	0.104
H31C	0.5305	0.7049	1.0598	0.104
H32A	0.4548	0.6623	1.2689	0.102
H32B	0.3767	0.6193	1.1952	0.102
H32C	0.2986	0.6651	1.2667	0.102
H41A	-0.1339	0.4137	1.1532	0.118
H41B	-0.0851	0.4932	1.1893	0.118
H41C	-0.0180	0.4579	1.1065	0.118
H42A	-0.4135	0.4780	1.1429	0.201
H42B	-0.4367	0.5545	1.0910	0.201
H42C	-0.3594	0.5562	1.1794	0.201
H43A	-0.2811	0.4096	0.9822	0.140
H43B	-0.1613	0.4540	0.9401	0.140
H43C	-0.3061	0.4874	0.9332	0.140

Tabelle 8.5.5.4: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge2. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si1	0.0335(4)	0.0228(4)	0.0232(4)	0.000	-0.0015(3)	0.000
Si2	0.0404(5)	0.0702(7)	0.0245(4)	0.000	0.0054(4)	0.000
Si3	0.0421(5)	0.0565(6)	0.0277(4)	0.000	-0.0071(4)	0.000
Si4	0.0483(4)	0.0249(3)	0.0862(6)	-0.0008(3)	0.0120(4)	-0.0073(3)
C1	0.0356(16)	0.0289(14)	0.0299(15)	0.000	0.0005(12)	0.000
C2	0.0370(16)	0.0385(17)	0.0334(17)	0.000	0.0018(13)	0.000
C3	0.0416(17)	0.0252(14)	0.0306(15)	0.000	-0.0007(13)	0.000
C4	0.0416(17)	0.0346(16)	0.0298(15)	0.000	-0.0021(13)	0.000
C5	0.0373(11)	0.0291(10)	0.0271(10)	-0.0015(8)	-0.0021(8)	0.0013(9)
C6	0.0388(11)	0.0273(11)	0.0398(12)	-0.0025(9)	-0.0039(9)	-0.0006(9)
C21	0.050(3)	0.280(9)	0.040(2)	0.000	-0.006(2)	0.000
C22	0.104(2)	0.070(2)	0.0518(17)	-0.0142(15)	0.0257(16)	-0.0006(18)
C31	0.046(2)	0.109(4)	0.054(2)	0.000	0.0000(18)	0.000
C32	0.084(2)	0.0772(19)	0.0433(15)	0.0150(14)	-0.0053(14)	0.0196(17)
C41	0.113(3)	0.0434(15)	0.079(2)	0.0178(16)	0.0060(19)	0.0081(17)
C42	0.077(2)	0.061(2)	0.264(6)	-0.013(3)	0.087(3)	-0.0189(19)
C43	0.104(3)	0.0472(17)	0.129(3)	-0.0231(19)	-0.037(2)	-0.0118(18)

Tabelle 8.5.5.5: Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) für fge2.

Si1-C1	1.818(3)	C43-H43C	0.9800	H22A-C22-H22B	109.5
Si1-C5	1.820(2)	C1-Si1-C5	108.99(8)	Si2-C22-H22C	109.5
Si1-C5#1	1.820(2)	C1-Si1-C5#1	108.99(8)	H22A-C22-H22C	109.5
Si1-C3	1.823(3)	C5-Si1-C5#1	111.86(13)	H22B-C22-H22C	109.5
Si2-C21	1.847(4)	C1-Si1-C3	111.10(13)	Si3-C31-H31A	109.5
Si2-C22#1	1.848(3)	C5-Si1-C3	107.96(8)	Si3-C31-H31B	109.5
Si2-C22	1.848(3)	C5#1-Si1-C3	107.96(8)	H31A-C31-H31B	109.5
Si2-C2	1.855(3)	C21-Si2-C22#1	111.59(13)	Si3-C31-H31C	109.5
Si3-C4	1.846(3)	C21-Si2-C22	111.59(13)	H31A-C31-H31C	109.5
Si3-C32	1.852(3)	C22#1-Si2-C22	109.9(2)	H31B-C31-H31C	109.5
Si3-C32#1	1.852(3)	C21-Si2-C2	106.92(17)	Si3-C32-H32A	109.5
Si3-C31	1.855(4)	C22#1-Si2-C2	108.33(11)	Si3-C32-H32B	109.5
Si4-C41	1.835(3)	C22-Si2-C2	108.33(11)	H32A-C32-H32B	109.5
Si4-C6	1.848(2)	C4-Si3-C32	107.41(12)	Si3-C32-H32C	109.5
Si4-C42	1.851(3)	C4-Si3-C32#1	107.41(11)	H32A-C32-H32C	109.5
Si4-C43	1.856(3)	C32-Si3-C32#1	110.73(19)	H32B-C32-H32C	109.5
C1-C2	1.205(4)	C4-Si3-C31	108.50(16)	Si4-C41-H41A	109.5
C3-C4	1.203(4)	C32-Si3-C31	111.31(12)	Si4-C41-H41B	109.5
C5-C6	1.202(3)	C32#1-Si3-C31	111.30(12)	H41A-C41-H41B	109.5
C21-H21A	0.9800	C41-Si4-C6	107.79(13)	Si4-C41-H41C	109.5
C21-H21B	0.9800	C41-Si4-C42	111.1(2)	H41A-C41-H41C	109.5
C21-H21C	0.9800	C6-Si4-C42	107.99(13)	H41B-C41-H41C	109.5
C22-H22A	0.9800	C41-Si4-C43	110.45(16)	Si4-C42-H42A	109.5
C22-H22B	0.9800	C6-Si4-C43	107.75(14)	Si4-C42-H42B	109.5
C22-H22C	0.9800	C42-Si4-C43	111.6(2)	H42A-C42-H42B	109.5
C31-H31A	0.9800	C2-C1-Si1	178.5(3)	Si4-C42-H42C	109.5
C31-H31B	0.9800	C1-C2-Si2	178.6(3)	H42A-C42-H42C	109.5
C31-H31C	0.9800	C4-C3-Si1	176.8(3)	H42B-C42-H42C	109.5
C32-H32A	0.9800	C3-C4-Si3	178.1(3)	Si4-C43-H43A	109.5
C32-H32B	0.9800	C6-C5-Si1	174.51(19)	Si4-C43-H43B	109.5
C32-H32C	0.9800	C5-C6-Si4	177.1(2)	H43A-C43-H43B	109.5
C41-H41A	0.9800	Si2-C21-H21A	109.5	Si4-C43-H43C	109.5
C41-H41B	0.9800	Si2-C21-H21B	109.5	H43A-C43-H43C	109.5
C41-H41C	0.9800	H21A-C21-H21B	109.5	H43B-C43-H43C	109.5
C42-H42A	0.9800	Si2-C21-H21C	109.5		
C42-H42B	0.9800	H21A-C21-H21C	109.5		
C42-H42C	0.9800	H21B-C21-H21C	109.5		
C43-H43A	0.9800	Si2-C22-H22A	109.5		
C43-H43B	0.9800	Si2-C22-H22B	109.5		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome
#1 x,-y+3/2

8.5.6 Tetra(4-bromophenyl)german (47)

Chemie : Florian Geyer (AK Bunz)
 Probe : fg203
 Dateinamen : fge26.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar area detector

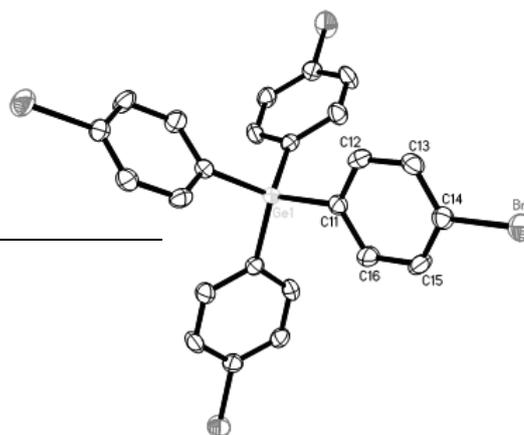


Tabelle 8.5.6.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für fge26

Strukturkennzeichen	fge26	
Summenformel	C ₂₄ H ₁₆ Br ₄ Ge	
Molmasse	696.60	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	I $\bar{4}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 13.5403(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 13.5403(3) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 6.3864(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1170.88(6) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.976 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	8.142 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.110 x 0.100 x 0.070 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	2.127 bis 30.226 °	
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 17, -19 ≤ k ≤ 19, -9 ≤ l ≤ 9	
Gemessene Reflexe	7919	
Unabhängige Reflexe	1739 (R(int) = 0.0368)	
Beobachtete Reflexe	1575 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.66 and 0.50	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restriktions/Parameter	1739 / 0 / 66	
Goodness-of-fit an F ²	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.026, wR2 = 0.051	
Flack-Parameter	0.014(10)	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.40 und -0.29 eÅ ⁻³	

Tabelle 8.5.6.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für fge26. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Ge1	0.5000	0.0000	-0.2500	0.0195(2)
C11	0.5322(3)	0.1148(3)	-0.0779(5)	0.0218(7)
C12	0.4669(3)	0.1495(3)	0.0741(6)	0.0260(8)
H12	0.4071	0.1149	0.0987	0.031
C13	0.4877(3)	0.2337(3)	0.1900(6)	0.0269(7)
H13	0.4421	0.2571	0.2915	0.032
C14	0.5753(3)	0.2828(3)	0.1559(5)	0.0257(7)
C15	0.6419(3)	0.2501(3)	0.0074(7)	0.0304(9)
H15	0.7021	0.2846	-0.0150	0.036
C16	0.6201(3)	0.1663(3)	-0.1086(6)	0.0289(8)
H16	0.6658	0.1437	-0.2107	0.035
Br1	0.6041(1)	0.3982(1)	0.3124(1)	0.0426(2)

Tabelle 8.5.6.3: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge26.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H12	0.4071	0.1149	0.0987	0.031
H13	0.4421	0.2571	0.2915	0.032
H15	0.7021	0.2846	-0.0150	0.036
H16	0.6658	0.1437	-0.2107	0.035

Tabelle 8.5.6.4: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge26. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge1	0.0172(2)	0.0172(2)	0.0241(4)	0.000	0.000	0.000
C11	0.0211(17)	0.0197(17)	0.0246(16)	0.0017(13)	-0.0025(12)	0.0016(14)
C12	0.0195(18)	0.029(2)	0.0291(17)	0.0020(15)	0.0011(14)	-0.0051(15)
C13	0.0247(18)	0.0277(18)	0.0284(17)	-0.0046(16)	0.0042(14)	0.0041(15)
C14	0.0264(18)	0.0246(18)	0.0261(17)	-0.0052(14)	-0.0016(14)	0.0003(14)
C15	0.024(2)	0.030(2)	0.037(2)	-0.0064(17)	0.0069(16)	-0.0112(17)
C16	0.0247(19)	0.029(2)	0.0337(18)	-0.0058(16)	0.0077(15)	-0.0029(15)
Br1	0.0347(2)	0.0378(3)	0.0552(3)	-0.0244(2)	0.0006(2)	-0.0032(2)

Tabelle 8.5.6.5: Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) für fge26.

Ge1-C11#1	1.953(3)	C11#1-Ge1-C11#3	111.52(19)	C13-C14-Br1	119.4(3)
Ge1-C11#2	1.953(3)	C11#2-Ge1-C11#3	108.46(9)	C15-C14-Br1	119.5(3)
Ge1-C11#3	1.953(3)	C11#1-Ge1-C11	108.46(9)	C14-C15-C16	119.3(3)
Ge1-C11	1.953(3)	C11#2-Ge1-C11	111.52(19)	C14-C15-H15	120.3
C11-C16	1.393(5)	C11#3-Ge1-C11	108.46(9)	C16-C15-H15	120.3
C11-C12	1.394(5)	C16-C11-C12	118.1(3)	C15-C16-C11	121.1(3)
C12-C13	1.387(5)	C16-C11-Ge1	120.7(3)	C15-C16-H16	119.5
C12-H12	0.9500	C12-C11-Ge1	121.2(3)	C11-C16-H16	119.5
C13-C14	1.377(5)	C13-C12-C11	121.3(3)		
C13-H13	0.9500	C13-C12-H12	119.3		
C14-C15	1.382(5)	C11-C12-H12	119.3		
C14-Br1	1.896(3)	C14-C13-C12	119.1(3)		
C15-C16	1.386(5)	C14-C13-H13	120.5		
C15-H15	0.9500	C12-C13-H13	120.5		
C16-H16	0.9500	C13-C14-C15	121.1(3)		
C11#1-Ge1-C11#2	108.46(9)				

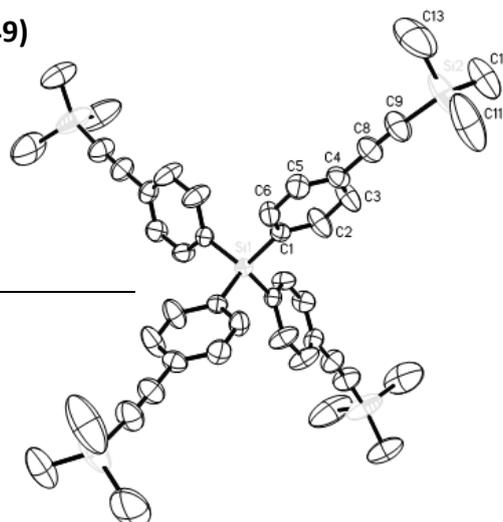
Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:
 #1 $-y+1/2, x-1/2, -z-1/2$
 #2 $-x+1, -y, z$
 #3 $y+1/2, -x+1/2, -z-1/2$

8.5.7 Tetrakis(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)silan (49)

Chemie : Florian Geyer (AK Bunz)
 Probe : fg_mv01
 Dateinamen : fge8.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar

Tabelle 8.5.7.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für fge8

Strukturkennzeichen	fge8
Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{Si}_5$
Molmasse	721.30
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 \AA
Kristallsystem	tetragonal



Raumgruppe	I4 ₁ /a	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 14.5595(19) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 14.5595(19) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 22.373(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	4742.5(14) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.010 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.176 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.170 x 0.100 x 0.080 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.669 bis 25.022 °	
Indexgrenzen	-17 ≤ h ≤ 17, -16 ≤ k ≤ 17, -26 ≤ l ≤ 26	
Gemessene Reflexe	30039	
Unabhängige Reflexe	2100 (R(int) = 0.0705)	
Beobachtete Reflexe	1439 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.90	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	2100 / 172 / 148	
Goodness-of-fit an F ²	1.09	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.063, wR2 = 0.164	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.28 und -0.32 eÅ ⁻³	

Tabelle 8.5.7.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für fge8. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Si1	0.5000	0.2500	0.3750	0.0335(4)
C1	0.4371(2)	0.1670(2)	0.3258(1)	0.0369(6)
C2	0.4338(3)	0.0740(2)	0.3384(2)	0.0658(10)
H2	0.4640	0.0516	0.3731	0.079
C3	0.3879(3)	0.0128(2)	0.3020(2)	0.0727(12)
H3	0.3867	-0.0505	0.3121	0.087
C4	0.3438(2)	0.0426(2)	0.2510(1)	0.0491(8)
C5	0.3465(2)	0.1345(2)	0.2380(1)	0.0545(8)
H5	0.3165	0.1566	0.2031	0.065
C6	0.3921(2)	0.1954(2)	0.2749(1)	0.0507(8)
H6	0.3926	0.2587	0.2648	0.061
C8	0.2995(2)	-0.0224(2)	0.2122(2)	0.0613(9)
C9	0.2643(3)	-0.0777(3)	0.1795(2)	0.0734(11)
Si2	0.2188(4)	-0.1638(3)	0.1282(2)	0.1027(15)
C11	0.2867(10)	-0.1712(6)	0.0617(4)	0.168(5)
H11A	0.2921	-0.1101	0.0436	0.252
H11B	0.3480	-0.1943	0.0718	0.252
H11C	0.2572	-0.2131	0.0334	0.252
C12	0.2012(7)	-0.2707(4)	0.1680(3)	0.108(3)
H12A	0.1634	-0.2595	0.2034	0.162
H12B	0.1700	-0.3147	0.1418	0.162
H12C	0.2608	-0.2959	0.1802	0.162
C13	0.1005(6)	-0.1183(6)	0.1076(5)	0.159(4)
H13A	0.0626	-0.1139	0.1437	0.238
H13B	0.1066	-0.0573	0.0895	0.238
H13C	0.0713	-0.1602	0.0791	0.238
Si2B	0.2029(5)	-0.1676(6)	0.1371(4)	0.075(3)
C11B	0.0866(10)	-0.1899(16)	0.1647(11)	0.165(9)
H11D	0.0891	-0.2049	0.2073	0.248
H11E	0.0485	-0.1351	0.1588	0.248
H11F	0.0599	-0.2416	0.1427	0.248
C12B	0.2014(17)	-0.1396(12)	0.0584(6)	0.120(7)
H12D	0.2643	-0.1280	0.0447	0.179
H12E	0.1753	-0.1910	0.0359	0.179
H12F	0.1639	-0.0846	0.0520	0.179
C13B	0.2709(15)	-0.2733(10)	0.1538(9)	0.114(6)

H13D	0.2695	-0.2854	0.1969	0.171
H13E	0.2444	-0.3257	0.1324	0.171
H13F	0.3346	-0.2644	0.1410	0.171

Tabelle 8.5.7.3: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge8.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H2	0.4640	0.0516	0.3731	0.079
H3	0.3867	-0.0505	0.3121	0.087
H5	0.3165	0.1566	0.2031	0.065
H6	0.3926	0.2587	0.2648	0.061
H11A	0.2921	-0.1101	0.0436	0.252
H11B	0.3480	-0.1943	0.0718	0.252
H11C	0.2572	-0.2131	0.0334	0.252
H12A	0.1634	-0.2595	0.2034	0.162
H12B	0.1700	-0.3147	0.1418	0.162
H12C	0.2608	-0.2959	0.1802	0.162
H13A	0.0626	-0.1139	0.1437	0.238
H13B	0.1066	-0.0573	0.0895	0.238
H13C	0.0713	-0.1602	0.0791	0.238
H11D	0.0891	-0.2049	0.2073	0.248
H11E	0.0485	-0.1351	0.1588	0.248
H11F	0.0599	-0.2416	0.1427	0.248
H12D	0.2643	-0.1280	0.0447	0.179
H12E	0.1753	-0.1910	0.0359	0.179
H12F	0.1639	-0.0846	0.0520	0.179
H13D	0.2695	-0.2854	0.1969	0.171
H13E	0.2444	-0.3257	0.1324	0.171
H13F	0.3346	-0.2644	0.1410	0.171

Tabelle 8.5.7.4: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge8. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{-2} U_{11} + \dots + 2 h k a^{-1} b^{-1} U_{12})$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si1	0.0351(5)	0.0351(5)	0.0303(8)	0.000	0.000	0.000
C1	0.0353(15)	0.0419(15)	0.0335(14)	0.0001(11)	0.0034(11)	-0.0022(12)
C2	0.102(3)	0.0474(18)	0.0484(19)	0.0099(14)	-0.0235(18)	-0.0225(18)
C3	0.111(3)	0.047(2)	0.060(2)	0.0065(16)	-0.025(2)	-0.0305(19)
C4	0.0492(18)	0.0538(18)	0.0441(16)	-0.0107(14)	0.0013(14)	-0.0100(14)
C5	0.060(2)	0.0563(19)	0.0478(18)	-0.0066(15)	-0.0159(15)	0.0030(15)
C6	0.062(2)	0.0388(16)	0.0509(17)	-0.0026(13)	-0.0141(15)	0.0031(14)
C8	0.069(2)	0.061(2)	0.0543(19)	-0.0095(16)	-0.0062(17)	-0.0124(17)
C9	0.094(3)	0.063(2)	0.064(2)	-0.0115(18)	-0.020(2)	-0.015(2)
Si2	0.185(4)	0.066(2)	0.0569(14)	-0.0010(12)	-0.0395(18)	-0.051(2)
C11	0.315(13)	0.100(6)	0.090(5)	-0.034(5)	0.040(7)	-0.075(8)
C12	0.178(9)	0.069(4)	0.077(4)	0.007(3)	-0.034(5)	-0.044(4)
C13	0.182(7)	0.123(6)	0.172(9)	0.017(6)	-0.112(7)	-0.046(5)
Si2B	0.057(3)	0.075(5)	0.093(5)	-0.042(4)	-0.024(3)	0.013(3)
C11B	0.107(9)	0.153(17)	0.236(19)	-0.067(14)	0.019(10)	-0.030(9)
C12B	0.164(17)	0.099(12)	0.096(8)	-0.034(7)	-0.049(8)	-0.030(11)
C13B	0.132(13)	0.088(9)	0.123(14)	-0.032(8)	-0.026(11)	0.002(8)

Tabelle 8.5.7.5: Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) für fge8.

Si1-C1#1	1.873(3)	Si1-C1	1.873(3)	C2-C3	1.380(4)
Si1-C1#2	1.873(3)	C1-C6	1.377(4)	C2-H2	0.9500
Si1-C1#3	1.873(3)	C1-C2	1.384(4)	C3-C4	1.379(4)

C3-H3	0.9500	C1#3-Si1-C1	108.06(16)	H12A-C12-H12C	109.5
C4-C5	1.370(4)	C6-C1-C2	116.4(3)	H12B-C12-H12C	109.5
C4-C8	1.437(4)	C6-C1-Si1	121.7(2)	Si2-C13-H13A	109.5
C5-C6	1.382(4)	C2-C1-Si1	121.9(2)	Si2-C13-H13B	109.5
C5-H5	0.9500	C3-C2-C1	121.9(3)	H13A-C13-H13B	109.5
C6-H6	0.9500	C3-C2-H2	119.1	Si2-C13-H13C	109.5
C8-C9	1.202(4)	C1-C2-H2	119.1	H13A-C13-H13C	109.5
C9-Si2	1.825(5)	C4-C3-C2	120.8(3)	H13B-C13-H13C	109.5
C9-Si2B	1.848(9)	C4-C3-H3	119.6	C12B-Si2B-C11B	110.9(10)
Si2-C11	1.789(8)	C2-C3-H3	119.6	C12B-Si2B-C9	110.3(7)
Si2-C12	1.812(7)	C5-C4-C3	118.0(3)	C11B-Si2B-C9	113.6(8)
Si2-C13	1.902(8)	C5-C4-C8	121.8(3)	C12B-Si2B-C13B	112.8(9)
C11-H11A	0.9800	C3-C4-C8	120.1(3)	C11B-Si2B-C13B	106.1(10)
C11-H11B	0.9800	C4-C5-C6	120.9(3)	C9-Si2B-C13B	103.0(7)
C11-H11C	0.9800	C4-C5-H5	119.6	Si2B-C11B-H11D	109.5
C12-H12A	0.9800	C6-C5-H5	119.6	Si2B-C11B-H11E	109.5
C12-H12B	0.9800	C1-C6-C5	122.1(3)	H11D-C11B-H11E	109.5
C12-H12C	0.9800	C1-C6-H6	119.0	Si2B-C11B-H11F	109.5
C13-H13A	0.9800	C5-C6-H6	119.0	H11D-C11B-H11F	109.5
C13-H13B	0.9800	C9-C8-C4	178.6(4)	H11E-C11B-H11F	109.5
C13-H13C	0.9800	C8-C9-Si2	176.0(4)	Si2B-C12B-H12D	109.5
Si2B-C12B	1.806(12)	C8-C9-Si2B	173.3(5)	Si2B-C12B-H12E	109.5
Si2B-C11B	1.832(12)	C11-Si2-C12	115.8(5)	H12D-C12B-H12E	109.5
Si2B-C13B	1.869(12)	C11-Si2-C9	111.3(4)	Si2B-C12B-H12F	109.5
C11B-H11D	0.9800	C12-Si2-C9	109.4(3)	H12D-C12B-H12F	109.5
C11B-H11E	0.9800	C11-Si2-C13	108.7(6)	H12E-C12B-H12F	109.5
C11B-H11F	0.9800	C12-Si2-C13	106.9(5)	Si2B-C13B-H13D	109.5
C12B-H12D	0.9800	C9-Si2-C13	104.0(4)	Si2B-C13B-H13E	109.5
C12B-H12E	0.9800	Si2-C11-H11A	109.5	H13D-C13B-H13E	109.5
C12B-H12F	0.9800	Si2-C11-H11B	109.5	Si2B-C13B-H13F	109.5
C13B-H13D	0.9800	H11A-C11-H11B	109.5	H13D-C13B-H13F	109.5
C13B-H13E	0.9800	Si2-C11-H11C	109.5	H13E-C13B-H13F	109.5
C13B-H13F	0.9800	H11A-C11-H11C	109.5		
C1#1-Si1-C1#2	108.06(16)	H11B-C11-H11C	109.5		
C1#1-Si1-C1#3	110.18(8)	Si2-C12-H12A	109.5		
C1#2-Si1-C1#3	110.18(8)	Si2-C12-H12B	109.5		
C1#1-Si1-C1	110.18(8)	H12A-C12-H12B	109.5		
C1#2-Si1-C1	110.18(8)	Si2-C12-H12C	109.5		

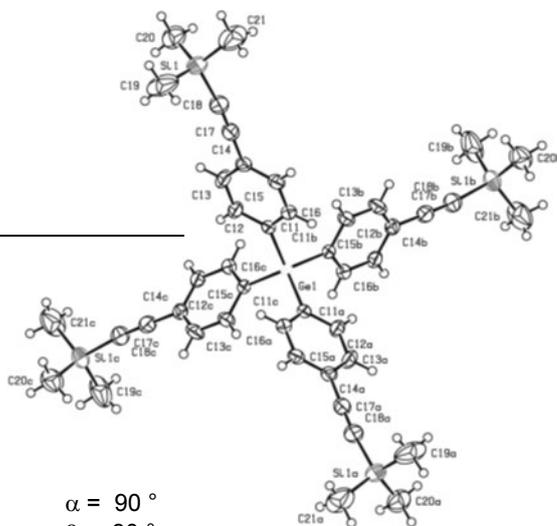
Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:
 #1 $-y+3/4, x-1/4, -z+3/4$
 #2 $y+1/4, -x+3/4, -z+3/4$
 #3 $-x+1, -y+1/2, z+0$

8.5.8 Tetrakis(4-(trimethylsilyl)ethynylphenyl)german (50)

Chemie : Florian Geyer (AK Bunz)
 Probe :
 Dateinamen : fge28.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar area detector

Tabelle 8.5.8.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für fge28

Strukturkennzeichen	fge28
Summenformel	C ₄₄ H ₅₂ GeSi ₄
Molmasse	765.80
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	P42/n
Z	2
Gitterkonstanten	a = 19.1399(12) Å b = 19.1399(12) Å c = 6.2273(4) Å
Zellvolumen	2281.3(3) Å ³
Dichte (berechnet)	1.115 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.803 mm ⁻¹
Kristallform	needle
Kristallgröße	0.370 x 0.070 x 0.060 mm ³
Kristallfarbe	colourless



$\alpha = 90^\circ$
 $\beta = 90^\circ$
 $\gamma = 90^\circ$

Gemessener Theta-Bereich	1.505 bis 25.076 °
Indexgrenzen	-22<=h<=22, -22<=k<=22, -7<=l<=7
Gemessene Reflexe	30590
Unabhängige Reflexe	2023 (R(int) = 0.0547)
Beobachtete Reflexe	1690 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.97 and 0.90
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten/Restraints/Parameter	2023 / 0 / 114
Goodness-of-fit an F ²	1.14
R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.035, wR2 = 0.089
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.34 und -0.20 eÅ ⁻³

Tabelle 8.5.8.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für fge26. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Ge1	0.2500	0.2500	0.2500	0.0252(2)
Si1	0.6370(1)	0.4145(1)	0.9763(2)	0.0562(3)
C11	0.3298(1)	0.2827(1)	0.4187(4)	0.0277(5)
C12	0.3630(1)	0.3447(1)	0.3642(5)	0.0401(7)
H12	0.3450	0.3723	0.2500	0.048
C13	0.4217(1)	0.3669(1)	0.4729(5)	0.0487(8)
H13	0.4437	0.4093	0.4314	0.058
C14	0.4492(1)	0.3285(1)	0.6416(5)	0.0381(6)
C15	0.4156(1)	0.2672(1)	0.6996(4)	0.0349(6)
H15	0.4328	0.2405	0.8169	0.042
C16	0.3575(1)	0.2445(1)	0.5888(4)	0.0316(5)
H16	0.3359	0.2018	0.6294	0.038
C17	0.5109(1)	0.3525(1)	0.7526(5)	0.0467(7)
C18	0.5622(2)	0.3736(2)	0.8416(6)	0.0556(8)
C19	0.5998(2)	0.4790(3)	1.1654(8)	0.1056(17)
H19A	0.6378	0.5040	1.2376	0.158
H19B	0.5712	0.4548	1.2726	0.158
H19C	0.5707	0.5124	1.0862	0.158
C20	0.6906(2)	0.4573(2)	0.7681(6)	0.0725(10)
H20A	0.7306	0.4804	0.8358	0.109
H20B	0.6623	0.4920	0.6919	0.109
H20C	0.7074	0.4221	0.6660	0.109
C21	0.6883(2)	0.3472(2)	1.1187(8)	0.1065(17)
H21A	0.7312	0.3681	1.1755	0.160
H21B	0.7004	0.3095	1.0188	0.160
H21C	0.6606	0.3281	1.2374	0.160

Tabelle 8.5.8.3: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für fge28.

Atom	x	y	z	U _{eq}
H12	0.3450	0.3723	0.2500	0.048
H13	0.4437	0.4093	0.4314	0.058
H15	0.4328	0.2405	0.8169	0.042
H16	0.3359	0.2018	0.6294	0.038
H19A	0.6378	0.5040	1.2376	0.158
H19B	0.5712	0.4548	1.2726	0.158
H19C	0.5707	0.5124	1.0862	0.158
H20A	0.7306	0.4804	0.8358	0.109
H20B	0.6623	0.4920	0.6919	0.109
H20C	0.7074	0.4221	0.6660	0.109
H21A	0.7312	0.3681	1.1755	0.160
H21B	0.7004	0.3095	1.0188	0.160

H21C 0.6606 0.3281 1.2374 0.160

Tabelle 8.5.8.4: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge26. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + h k a^* b^* U_{12}$ 2

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge1	0.0202(2)	0.0202(2)	0.0352(3)	0.000	0.000	0.000
Si1	0.0413(5)	0.0568(5)	0.0705(6)	-0.0123(5)	-0.0214(4)	-0.0085(4)
C11	0.0229(12)	0.0252(12)	0.0350(13)	-0.0029(10)	0.0012(10)	0.0020(9)
C12	0.0374(14)	0.0292(13)	0.0538(17)	0.0057(12)	-0.0132(13)	-0.0065(11)
C13	0.0445(16)	0.0318(14)	0.070(2)	0.0023(14)	-0.0168(15)	-0.0139(12)
C14	0.0285(13)	0.0346(14)	0.0511(17)	-0.0113(13)	-0.0081(12)	0.0019(11)
C15	0.0294(13)	0.0375(14)	0.0378(15)	-0.0039(11)	-0.0041(11)	0.0061(11)
C16	0.0278(13)	0.0310(13)	0.0361(13)	0.0012(11)	0.0027(11)	-0.0007(10)
C17	0.0402(15)	0.0385(15)	0.0612(18)	-0.0111(15)	-0.0127(15)	0.0037(12)
C18	0.0442(17)	0.0478(18)	0.075(2)	-0.0127(16)	-0.0224(16)	-0.0002(14)
C19	0.064(2)	0.134(4)	0.119(4)	-0.072(3)	0.006(2)	-0.034(3)
C20	0.069(2)	0.071(2)	0.078(2)	-0.009(2)	-0.016(2)	-0.0124(18)
C21	0.082(3)	0.106(3)	0.131(4)	0.039(3)	-0.059(3)	-0.028(3)

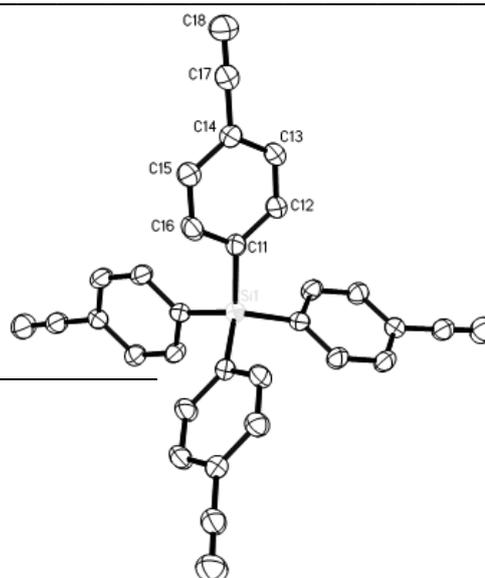
Tabelle 8.5.8.5: Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) für fge28.

Ge1-C11	1.956(2)	C12-C11-C16	117.4(2)
Ge1-C11#	11.956(2)	C12-C11-Ge1	119.98(18)
Ge1-C11#	21.956(2)	C16-C11-Ge1	122.60(17)
Ge1-C11#	31.956(2)	C13-C12-C11	121.1(3)
Si1-C18	1.834(3)	C13-C12-H12	119.4
Si1-C20	1.846(4)	C11-C12-H12	119.4
Si1-C21	1.847(4)	C12-C13-C14	121.2(2)
Si1-C19	1.849(4)	C12-C13-H13	119.4
C11-C12	1.389(3)	C14-C13-H13	119.4
C11-C16	1.392(3)	C15-C14-C13	118.1(2)
C12-C13	1.379(4)	C15-C14-C17	121.6(3)
C12-H12	0.9500	C13-C14-C17	120.3(2)
C13-C14	1.386(4)	C16-C15-C14	120.7(2)
C13-H13	0.9500	C16-C15-H15	119.7
C14-C15	1.386(4)	C14-C15-H15	119.7
C14-C17	1.444(4)	C15-C16-C11	121.5(2)
C15-C16	1.379(3)	C15-C16-H16	119.2
C15-H15	0.9500	C11-C16-H16	119.2
C16-H16	0.9500	C18-C17-C14	178.5(3)
C17-C18	1.198(4)	C17-C18-Si1	174.4(3)
C19-H19A	0.9800	Si1-C19-H19A	109.5
C19-H19B	0.9800	Si1-C19-H19B	109.5
C19-H19C	0.9800	H19A-C19-H19B	109.5
C20-H20A	0.9800	Si1-C19-H19C	109.5
C20-H20B	0.9800	H19A-C19-H19C	109.5
C20-H20C	0.9800	H19B-C19-H19C	109.5
C21-H21A	0.9800	Si1-C20-H20A	109.5
C21-H21B	0.9800	Si1-C20-H20B	109.5
C21-H21C	0.9800	H20A-C20-H20B	109.5
C11-Ge1-C11#1	106.77(6)	Si1-C20-H20C	109.5
C11-Ge1-C11#2	115.02(14)	H20A-C20-H20C	109.5
C11#1-Ge1-C11#2	106.77(7)	H20B-C20-H20C	109.5
C11-Ge1-C11#3	106.77(6)	Si1-C21-H21A	109.5
C11#1-Ge1-C11#3	115.02(14)	Si1-C21-H21B	109.5
C11#2-Ge1-C11#3	106.77(6)	H21A-C21-H21B	109.5
C18-Si1-C20	107.59(17)	Si1-C21-H21C	109.5
C18-Si1-C21	109.72(17)	H21A-C21-H21C	109.5
C20-Si1-C21	110.5(2)	H21B-C21-H21C	109.5
C18-Si1-C19	106.01(16)		
C20-Si1-C19	111.4(2)		
C21-Si1-C19	111.4(3)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 $y, -x+1/2, -z+1/2$ #3 $-y+1/2, x, -z+1/2$ #2 $-x+1/2, -y+1/2,$ **8.5.9 Tetra(4-ethynylphenyl)silan (42)**

Chemie : Florian Geyer (AK Bunz)
 Probe : fg143
 Dateinamen : fge11.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX

**Tabelle 8.5.9.1:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für fge11

Strukturkennzeichen	fge11	
Summenformel	$C_{32}H_{20}Si$	
Molmasse	432.57	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	$I\bar{4}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	$a = 13.491(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.491(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 6.7026(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$1219.9(4)$ Å ³	
Dichte (berechnet)	1.178 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.113 mm ⁻¹	
Kristallform	needle	
Kristallgröße	$0.200 \times 0.050 \times 0.040$ mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	2.135 bis 25.537 °	
Indexgrenzen	$-16 \leq h \leq 16, -13 \leq k \leq 16, -5 \leq l \leq 8$	
Gemessene Reflexe	5487	
Unabhängige Reflexe	1144 ($R(\text{int}) = 0.0538$)	
Beobachtete Reflexe	995 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.84	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten/Restraints/Parameter	1144 / 0 / 75	
Goodness-of-fit on F^2	1.08	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.045, wR2 = 0.084$	
Flack-Parameter	0.35(15)	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.13 und -0.15 eÅ ⁻³	

Tabelle 8.5.9.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für fge11. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Si1	0.0000	0.0000	0.5000	0.0317(5)
C11	-0.1078(2)	-0.0379(2)	0.3405(6)	0.0314(9)
C12	-0.1594(3)	-0.1263(3)	0.3717(6)	0.0365(9)
H12	-0.1360	-0.1714	0.4698	0.044
C13	-0.2436(3)	-0.1501(3)	0.2638(6)	0.0397(10)
H13	-0.2765	-0.2112	0.2879	0.048
C14	-0.2803(3)	-0.0852(3)	0.1202(6)	0.0317(9)
C15	-0.2285(3)	0.0021(3)	0.0820(6)	0.0350(9)
H15	-0.2511	0.0462	-0.0186	0.042

C16	-0.1441(3)	0.0246(3)	0.1905(6)	0.0355(9)
H16	-0.1097	0.0844	0.1623	0.043
C17	-0.3712(3)	-0.1079(3)	0.0160(7)	0.0380(9)
C18	-0.4465(3)	-0.1257(3)	-0.0639(6)	0.0505(13)
H18	-0.5075	-0.1400	-0.1286	0.061

Tabelle 8.5.9.3: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge11.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H12	-0.1360	-0.1714	0.4698	0.044
H13	-0.2765	-0.2112	0.2879	0.048
H15	-0.2511	0.0462	-0.0186	0.042
H16	-0.1097	0.0844	0.1623	0.043
H18	-0.5075	-0.1400	-0.1286	0.061

Tabelle 8.5.9.4: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge11. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si1	0.0258(7)	0.0258(7)	0.0434(13)	0.000	0.000	0.000
C11	0.0279(19)	0.0241(18)	0.042(2)	-0.0016(16)	0.0041(17)	0.0015(14)
C12	0.033(2)	0.027(2)	0.049(2)	0.0079(17)	-0.0075(19)	-0.0029(16)
C13	0.037(2)	0.026(2)	0.056(3)	0.0052(18)	-0.009(2)	-0.0061(16)
C14	0.0290(19)	0.0299(19)	0.036(2)	-0.0015(17)	0.0001(17)	0.0021(15)
C15	0.035(2)	0.033(2)	0.038(2)	0.0044(17)	0.0002(17)	-0.0022(16)
C16	0.036(2)	0.0265(19)	0.044(2)	0.0018(18)	0.0068(19)	-0.0053(16)
C17	0.039(2)	0.0320(19)	0.042(2)	0.0012(19)	-0.002(2)	-0.0019(16)
C18	0.045(3)	0.049(3)	0.058(3)	0.005(2)	-0.013(2)	-0.005(2)

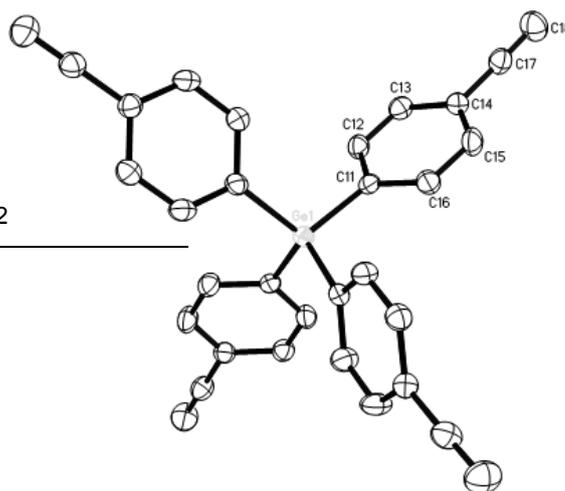
Tabelle 8.5.9.5: Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) für fge11.

Si1-C11	1.877(4)	C11-Si1-C11#1	108.94(11)	C15-C14-C17	121.1(4)
Si1-C11#1	1.877(4)	C11-Si1-C11#2	110.5(2)	C16-C15-C14	120.1(4)
Si1-C11#2	1.877(4)	C11#1-Si1-C11#2	108.94(11)	C16-C15-H15	119.9
Si1-C11#3	1.877(4)	C11-Si1-C11#3	108.94(11)	C14-C15-H15	119.9
C11-C12	1.396(5)	C11#1-Si1-C11#3	110.5(2)	C15-C16-C11	122.1(3)
C11-C16	1.401(5)	C11#2-Si1-C11#3	108.94(11)	C15-C16-H16	118.9
C12-C13	1.384(5)	C12-C11-C16	116.6(3)	C11-C16-H16	118.9
C12-H12	0.9500	C12-C11-Si1	122.3(3)	C18-C17-C14	178.1(5)
C13-C14	1.393(5)	C16-C11-Si1	121.0(3)	C17-C18-H18	180.0
C13-H13	0.9500	C13-C12-C11	121.9(4)		
C14-C15	1.393(5)	C13-C12-H12	119.0		
C14-C17	1.444(5)	C11-C12-H12	119.0		
C15-C16	1.385(5)	C12-C13-C14	120.5(4)		
C15-H15	0.9500	C12-C13-H13	119.8		
C16-H16	0.9500	C14-C13-H13	119.8		
C17-C18	1.173(5)	C13-C14-C15	118.7(3)		
C18-H18	0.9500	C13-C14-C17	120.2(3)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:
#1 y, -x, -z+1
#2 -x, -y, z
#3 -y, x, -z+1

8.5.10 Tetra(4-ethynylphenyl)german (43)

Chemie : Florian Geyer (AK Bunz)
 Probe : fg189
 Dateinamen : fge22.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar area detector

**Tabelle 8.5.10.1:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für fge22

Strukturkennzeichen	fge22	
Summenformel	C ₃₂ H ₂₀ Ge	
Molmasse	477.07	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	I $\bar{4}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 13.5955(13) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 13.5955(13) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 6.5816(7) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1216.5(3) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.302 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	1.276 mm ⁻¹	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.150 x 0.120 x 0.020 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	2.118 bis 25.641 °	
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -8 ≤ l ≤ 8	
Gemessene Reflexe	6816	
Unabhängige Reflexe	1153 (R(int) = 0.0454)	
Beobachtete Reflexe	1133 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.97 and 0.87	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	1153 / 0 / 75	
Goodness-of-fit an F ²	1.09	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.026, wR2 = 0.054	
Flack-Parameter	0.022(9)	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.29 und -0.18 eÅ ⁻³	

Table 8.5.10.2:: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für fge22. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Ge1	0.5000	1.0000	0.7500	0.0251(2)
C11	0.4616(2)	0.8882(2)	0.5826(5)	0.0248(7)
C12	0.5236(2)	0.8511(2)	0.4335(5)	0.0289(8)
H12	0.5832	0.8846	0.4042	0.035
C13	0.5006(2)	0.7668(2)	0.3267(5)	0.0284(8)
H13	0.5447	0.7427	0.2262	0.034
C14	0.4129(2)	0.7167(2)	0.3658(5)	0.0267(7)
C15	0.3486(2)	0.7554(2)	0.5092(5)	0.0343(8)
H15	0.2875	0.7236	0.5341	0.041
C16	0.3724(2)	0.8396(2)	0.6161(5)	0.0306(8)
H16	0.3276	0.8648	0.7138	0.037
C17	0.3905(2)	0.6252(2)	0.2641(9)	0.0322(7)
C18	0.3732(2)	0.5499(3)	0.1877(5)	0.0436(10)
H18	0.3591	0.4885	0.1254	0.052

Tabelle 8.5.10.3: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge22.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H12	0.5832	0.8846	0.4042	0.035
H13	0.5447	0.7427	0.2262	0.034
H15	0.2875	0.7236	0.5341	0.041
H16	0.3276	0.8648	0.7138	0.037
H18	0.3591	0.4885	0.1254	0.052

Tabelle 8.5.10.4: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge22. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{-2} U_{11} + \dots + 2 h k a^{-1} b^{-1} U_{12})$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge1	0.0201(2)	0.0201(2)	0.0350(4)	0.000	0.000	0.000
C11	0.0197(16)	0.0219(16)	0.0328(18)	0.0038(14)	-0.0022(13)	0.0019(13)
C12	0.0236(17)	0.0290(18)	0.0342(19)	0.0043(15)	-0.0003(14)	-0.0043(14)
C13	0.0271(17)	0.0306(18)	0.0277(18)	0.0022(13)	0.0019(13)	0.0018(14)
C14	0.0262(17)	0.0250(17)	0.0290(17)	0.0003(14)	-0.0015(14)	0.0003(14)
C15	0.0230(17)	0.037(2)	0.043(2)	-0.0065(17)	0.0041(16)	-0.0076(15)
C16	0.0262(17)	0.0289(18)	0.037(2)	-0.0065(15)	0.0062(15)	-0.0008(14)
C17	0.0273(14)	0.0376(17)	0.032(2)	-0.005(2)	-0.002(2)	-0.0002(12)
C18	0.045(2)	0.043(2)	0.043(3)	-0.0116(17)	0.0026(16)	-0.0041(17)

Tabelle 8.5.10.5: Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) für fge22.

Ge1-C11#1	1.948(3)	C11#1-Ge1-C11#2	108.65(9)	C15-C14-C17	120.5(3)
Ge1-C11#2	1.948(3)	C11#1-Ge1-C11#3	108.65(9)	C13-C14-C17	120.9(3)
Ge1-C11#3	1.948(3)	111.13(18)		C16-C15-C14	120.7(3)
Ge1-C11	1.948(3)	C11#2-Ge1-C11#3	108.65(9)	C16-C15-H15	119.6
C11-C12	1.388(5)	C11#1-Ge1-C11	108.65(9)	C14-C15-H15	119.6
C11-C16	1.399(4)	C11#2-Ge1-C11	111.13(18)	C15-C16-C11	121.0(3)
C12-C13	1.381(4)	C11#3-Ge1-C11	108.65(9)	C15-C16-H16	119.5
C12-H12	0.9500	C12-C11-C16	117.7(3)	C11-C16-H16	119.5
C13-C14	1.398(4)	C12-C11-Ge1	121.4(2)	C18-C17-C14	177.8(5)
C13-H13	0.9500	C16-C11-Ge1	120.8(2)	C17-C18-H18	180.0
C14-C15	1.390(5)	C13-C12-C11	121.7(3)		
C14-C17	1.445(5)	C13-C12-H12	119.2		
C15-C16	1.382(4)	C11-C12-H12	119.2		
C15-H15	0.9500	C12-C13-C14	120.2(3)		
C16-H16	0.9500	C12-C13-H13	119.9		
C17-C18	1.164(5)	C14-C13-H13	119.9		
C18-H18	0.9500	C15-C14-C13	118.6(3)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome
 #1 $-y+3/2, x+1/2, -z+3/2$
 #2 $-x+1, -y+2, z$
 #3 $y-1/2, -x+3/2, -z+3/2$

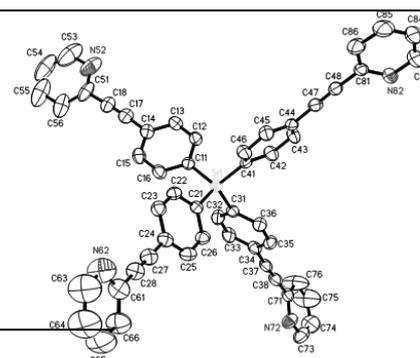
8.5.11 Tetrakis(4-(pyridin-2-ylethynyl)phenyl)silan (51)

Chemie : Florian Geyer (AK Bunz)
 Probe : fg_mv02
 Dateinamen : fge9_sq.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar

Tabelle 8.5.11.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für fge9sq

Strukturkennzeichen
 Summenformel

fge9sq
 $\text{C}_{53.75}\text{H}_{33.75}\text{Cl}_{5.25}\text{N}_4\text{Si}$



Molmasse	949.80	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 10.3497(4) Å	$\alpha = 68.9784(11)^\circ$
	b = 22.4311(9) Å	$\beta = 83.8453(12)^\circ$
	c = 23.1341(9) Å	$\gamma = 80.2505(12)^\circ$
Zellvolumen	4934.5(3) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.278 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.372 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.180 x 0.150 x 0.150 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.101 bis 22.618 °	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -24 ≤ k ≤ 24, -24 ≤ l ≤ 24	
Gemessene Reflexe	64277	
Unabhängige Reflexe	13021 (R(int) = 0.0677)	
Beobachtete Reflexe	7758 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.91 and 0.87	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	13021 / 3136 / 1028	
Goodness-of-fit on F ²	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.081, wR2 = 0.219	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.47 und -0.72 eÅ ⁻³	

Tabelle 8.5.11.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für fge9sq. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Si11	0.5970(1)	0.8291(1)	0.9728(1)	0.0328(4)
C111	0.4502(5)	0.7975(2)	1.0211(2)	0.0343(12)
C121	0.4602(5)	0.7409(2)	1.0732(2)	0.0409(13)
H121	0.5445	0.7172	1.0842	0.049
C131	0.3517(5)	0.7187(3)	1.1086(3)	0.0427(14)
H131	0.3616	0.6805	1.1441	0.051
C141	0.2271(5)	0.7521(3)	1.0927(2)	0.0407(13)
C151	0.2156(5)	0.8084(3)	1.0415(3)	0.0459(14)
H151	0.1313	0.8320	1.0303	0.055
C161	0.3259(5)	0.8305(3)	1.0068(3)	0.0438(14)
H161	0.3160	0.8694	0.9720	0.053
C171	0.1097(6)	0.7297(3)	1.1275(3)	0.0466(14)
C181	0.0098(6)	0.7145(3)	1.1549(3)	0.0507(15)
C211	0.5422(5)	0.8787(2)	0.8931(2)	0.0315(11)
C221	0.4552(5)	0.8575(2)	0.8651(2)	0.0387(13)
H221	0.4221	0.8182	0.8876	0.046
C231	0.4159(5)	0.8917(3)	0.8063(2)	0.0432(14)
H231	0.3571	0.8757	0.7885	0.052
C241	0.4616(5)	0.9496(2)	0.7726(2)	0.0410(13)
C251	0.5481(6)	0.9719(3)	0.7994(2)	0.0457(14)
H251	0.5811	1.0112	0.7766	0.055
C261	0.5863(5)	0.9371(2)	0.8590(2)	0.0400(13)
H261	0.6439	0.9535	0.8771	0.048
C271	0.4236(6)	0.9846(3)	0.7098(3)	0.0477(14)
C281	0.3937(6)	1.0123(3)	0.6579(3)	0.0499(15)
C311	0.6636(5)	0.8792(2)	1.0089(2)	0.0341(12)
C321	0.5845(5)	0.9050(3)	1.0494(3)	0.0471(15)
H321	0.4967	0.8961	1.0590	0.056
C331	0.6303(5)	0.9433(3)	1.0760(3)	0.0476(15)
H331	0.5741	0.9600	1.1035	0.057
C341	0.7577(5)	0.9573(2)	1.0624(3)	0.0421(13)

C351	0.8385(5)	0.9313(3)	1.0225(3)	0.0430(14)
H351	0.9266	0.9400	1.0132	0.052
C361	0.7922(5)	0.8932(3)	0.9964(3)	0.0415(13)
H361	0.8489	0.8762	0.9692	0.050
C371	0.8079(5)	0.9965(3)	1.0902(3)	0.0428(14)
C381	0.8530(6)	1.0277(3)	1.1127(3)	0.0469(15)
C411	0.7259(5)	0.7618(2)	0.9668(2)	0.0316(12)
C421	0.8223(5)	0.7316(3)	1.0099(3)	0.0434(14)
H421	0.8236	0.7457	1.0439	0.052
C431	0.9164(5)	0.6814(3)	1.0046(2)	0.0433(14)
H431	0.9812	0.6621	1.0345	0.052
C441	0.9159(5)	0.6594(2)	0.9558(2)	0.0343(12)
C451	0.8208(5)	0.6891(2)	0.9125(3)	0.0416(13)
H451	0.8183	0.6744	0.8790	0.050
C461	0.7302(5)	0.7396(3)	0.9176(2)	0.0414(13)
H461	0.6684	0.7601	0.8864	0.050
C471	1.0123(5)	0.6077(2)	0.9486(2)	0.0374(13)
C481	1.0917(5)	0.5660(2)	0.9406(3)	0.0385(13)
C511	-0.1128(6)	0.6978(4)	1.1855(3)	0.0648(18)
N521	-0.1120(6)	0.6379(3)	1.2264(3)	0.093(2)
C531	-0.2305(9)	0.6223(5)	1.2535(5)	0.133(3)
H531	-0.2355	0.5802	1.2826	0.159
C541	-0.3429(9)	0.6657(6)	1.2401(5)	0.123(3)
H541	-0.4239	0.6524	1.2598	0.148
C551	-0.3427(8)	0.7255(6)	1.2006(5)	0.115(3)
H551	-0.4214	0.7552	1.1923	0.138
C561	-0.2239(6)	0.7431(4)	1.1717(3)	0.082(2)
H561	-0.2188	0.7855	1.1431	0.098
C611	0.3612(7)	1.0452(3)	0.5943(3)	0.0604(17)
N621	0.3080(8)	1.0112(3)	0.5670(3)	0.097(2)
C631	0.2769(11)	1.0434(5)	0.5073(4)	0.123(3)
H631	0.2413	1.0212	0.4860	0.148
C641	0.2941(11)	1.1056(5)	0.4764(4)	0.125(4)
H641	0.2727	1.1255	0.4342	0.150
C651	0.3405(11)	1.1393(5)	0.5046(4)	0.116(3)
H651	0.3501	1.1834	0.4833	0.140
C661	0.3749(8)	1.1085(4)	0.5661(3)	0.082(2)
H661	0.4072	1.1313	0.5878	0.098
C711	0.9110(5)	1.0633(3)	1.1413(3)	0.0452(14)
N721	0.9361(5)	1.1213(2)	1.1054(2)	0.0573(13)
C731	0.9931(7)	1.1549(3)	1.1309(3)	0.0673(18)
H731	1.0117	1.1967	1.1055	0.081
C741	1.0253(8)	1.1323(4)	1.1906(4)	0.088(2)
H741	1.0709	1.1562	1.2063	0.106
C751	0.9908(12)	1.0747(4)	1.2276(4)	0.138(4)
H751	1.0057	1.0590	1.2706	0.166
C761	0.9333(11)	1.0382(4)	1.2023(3)	0.114(3)
H761	0.9107	0.9970	1.2272	0.137
C811	1.1911(5)	0.5172(2)	0.9303(3)	0.0411(13)
N821	1.3100(4)	0.5149(2)	0.9501(2)	0.0518(13)
C831	1.4058(6)	0.4708(3)	0.9402(4)	0.074(2)
H831	1.4902	0.4681	0.9543	0.089
C841	1.3894(7)	0.4298(3)	0.9114(4)	0.085(2)
H841	1.4607	0.3996	0.9051	0.102
C851	1.2691(7)	0.4329(3)	0.8917(4)	0.086(2)
H851	1.2548	0.4046	0.8714	0.103
C861	1.1671(6)	0.4773(3)	0.9012(3)	0.0636(18)
H861	1.0821	0.4801	0.8877	0.076
Si12	-0.0306(2)	1.2328(1)	0.5943(1)	0.0423(4)
C112	-0.1391(5)	1.2909(3)	0.6255(2)	0.0434(13)
C122	-0.0941(6)	1.3143(3)	0.6671(3)	0.0521(15)
H122	-0.0073	1.2990	0.6807	0.063
C132	-0.1719(6)	1.3588(3)	0.6890(3)	0.0569(16)
H132	-0.1386	1.3736	0.7174	0.068
C142	-0.2989(6)	1.3821(3)	0.6695(3)	0.0571(16)
C152	-0.3460(6)	1.3598(3)	0.6280(3)	0.0629(18)
H152	-0.4326	1.3753	0.6142	0.076
C162	-0.2665(6)	1.3150(3)	0.6070(3)	0.0581(17)
H162	-0.3003	1.3001	0.5789	0.070
C172	-0.3818(6)	1.4290(3)	0.6909(3)	0.0654(18)
C182	-0.4544(6)	1.4691(3)	0.7059(3)	0.0660(19)

C212	-0.1020(5)	1.1577(2)	0.6067(2)	0.0404(13)
C222	-0.2278(6)	1.1469(3)	0.6294(3)	0.0486(15)
H222	-0.2871	1.1809	0.6369	0.058
C232	-0.2704(6)	1.0886(3)	0.6415(3)	0.0515(15)
H232	-0.3586	1.0836	0.6561	0.062
C242	-0.1882(5)	1.0375(3)	0.6328(3)	0.0453(14)
C252	-0.0594(6)	1.0473(3)	0.6089(3)	0.0510(15)
H252	-0.0004	1.0134	0.6010	0.061
C262	-0.0197(6)	1.1057(3)	0.5970(3)	0.0516(15)
H262	0.0678	1.1113	0.5814	0.062
C272	-0.2266(6)	0.9742(3)	0.6498(3)	0.0511(15)
C282	-0.2521(6)	0.9207(3)	0.6682(3)	0.0510(15)
C312	0.0047(6)	1.2779(2)	0.5093(2)	0.044(2)
C322	0.0166(7)	1.2478(2)	0.4656(2)	0.055(2)
H322	0.0034	1.2040	0.4779	0.066
C332	0.0477(7)	1.2818(2)	0.4038(2)	0.060(2)
H332	0.0558	1.2613	0.3739	0.072
C342	0.0669(6)	1.3460(2)	0.3857(2)	0.053(2)
C352	0.0551(7)	1.3761(2)	0.4295(2)	0.074(3)
H352	0.0682	1.4199	0.4171	0.089
C362	0.0239(7)	1.3421(2)	0.4913(2)	0.069(3)
H362	0.0158	1.3627	0.5212	0.083
C372	0.0978(6)	1.3831(3)	0.3215(3)	0.0568(16)
C382	0.1229(6)	1.4151(3)	0.2691(3)	0.0523(15)
C412	0.1257(5)	1.2079(3)	0.6361(2)	0.0439(14)
C422	0.2269(6)	1.2455(3)	0.6177(3)	0.0624(18)
H422	0.2191	1.2833	0.5817	0.075
C432	0.3392(6)	1.2287(3)	0.6511(3)	0.0685(19)
H432	0.4080	1.2545	0.6373	0.082
C442	0.3517(6)	1.1749(3)	0.7042(3)	0.0541(15)
C452	0.2512(6)	1.1374(3)	0.7242(3)	0.0542(16)
H452	0.2575	1.1007	0.7612	0.065
C462	0.1416(6)	1.1542(3)	0.6894(3)	0.0479(14)
H462	0.0740	1.1277	0.7028	0.057
C472	0.4681(6)	1.1591(3)	0.7388(3)	0.0571(16)
C482	0.5648(6)	1.1461(3)	0.7672(3)	0.0559(16)
C512	-0.5438(6)	1.5155(3)	0.7244(3)	0.0696(19)
N522	-0.6666(6)	1.5252(4)	0.7067(4)	0.103(2)
C532	-0.7504(8)	1.5689(5)	0.7250(5)	0.115(3)
H532	-0.8387	1.5767	0.7133	0.138
C542	-0.7197(9)	1.6023(4)	0.7584(5)	0.106(3)
H542	-0.7835	1.6331	0.7688	0.127
C552	-0.5963(9)	1.5907(5)	0.7765(5)	0.120(3)
H552	-0.5712	1.6129	0.8006	0.143
C562	-0.5067(8)	1.5464(4)	0.7596(4)	0.095(3)
H562	-0.4191	1.5374	0.7724	0.114
C612	-0.2844(6)	0.8556(3)	0.6914(3)	0.0520(15)
N622	-0.1861(6)	0.8095(3)	0.7161(3)	0.0704(16)
C632	-0.2128(8)	0.7479(3)	0.7393(3)	0.076(2)
H632	-0.1446	0.7142	0.7576	0.091
C642	-0.3330(8)	0.7325(4)	0.7373(4)	0.084(2)
H642	-0.3484	0.6889	0.7541	0.101
C652	-0.4306(8)	0.7799(3)	0.7114(4)	0.092(2)
H652	-0.5151	0.7696	0.7096	0.110
C662	-0.4081(7)	0.8433(3)	0.6875(3)	0.072(2)
H662	-0.4758	0.8772	0.6690	0.086
C712	0.1538(5)	1.4562(3)	0.2070(2)	0.0439(13)
N722	0.1970(5)	1.4275(2)	0.1661(2)	0.0510(13)
C732	0.2278(6)	1.4660(3)	0.1089(3)	0.0542(16)
H732	0.2579	1.4466	0.0786	0.065
C742	0.2188(6)	1.5310(3)	0.0912(3)	0.0489(15)
H742	0.2438	1.5558	0.0500	0.059
C752	0.1740(6)	1.5604(3)	0.1330(3)	0.0598(17)
H752	0.1670	1.6059	0.1215	0.072
C762	0.1387(6)	1.5228(3)	0.1924(3)	0.0539(15)
H762	0.1050	1.5418	0.2226	0.065
C812	0.6831(5)	1.1346(3)	0.7970(3)	0.0451(14)
N822	0.7036(6)	1.0812(3)	0.8467(3)	0.0806(18)
C832	0.8187(8)	1.0711(4)	0.8732(4)	0.100(3)
H832	0.8361	1.0342	0.9094	0.119

C842	0.9126(7)	1.1117(3)	0.8502(4)	0.074(2)
H842	0.9952	1.1007	0.8685	0.089
C852	0.8884(6)	1.1657(3)	0.8031(3)	0.0603(17)
H852	0.9507	1.1951	0.7885	0.072
C862	0.7703(6)	1.1787(3)	0.7752(3)	0.0632(18)
H862	0.7495	1.2177	0.7415	0.076
C31B2	0.004(3)	1.2764(12)	0.5070(9)	0.053(10)
C32B2	0.102(3)	1.2503(10)	0.4733(11)	0.052(8)
H32B2	0.1473	1.2083	0.4923	0.063
C33B2	0.132(2)	1.2857(12)	0.4119(11)	0.058(8)
H33B2	0.1994	1.2679	0.3889	0.070
C34B2	0.066(3)	1.3472(12)	0.3841(9)	0.053(10)
C35B2	-0.032(3)	1.3733(10)	0.4177(12)	0.058(8)
H35B2	-0.0781	1.4154	0.3987	0.069
C36B2	-0.063(2)	1.3379(13)	0.4792(12)	0.061(8)
H36B2	-0.1301	1.3558	0.5022	0.073

Tabelle 8.5.11.3: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge9sq.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H121	0.5445	0.7172	1.0842	0.049
H131	0.3616	0.6805	1.1441	0.051
H151	0.1313	0.8320	1.0303	0.055
H161	0.3160	0.8694	0.9720	0.053
H221	0.4221	0.8182	0.8876	0.046
H231	0.3571	0.8757	0.7885	0.052
H251	0.5811	1.0112	0.7766	0.055
H261	0.6439	0.9535	0.8771	0.048
H321	0.4967	0.8961	1.0590	0.056
H331	0.5741	0.9600	1.1035	0.057
H351	0.9266	0.9400	1.0132	0.052
H361	0.8489	0.8762	0.9692	0.050
H421	0.8236	0.7457	1.0439	0.052
H431	0.9812	0.6621	1.0345	0.052
H451	0.8183	0.6744	0.8790	0.050
H461	0.6684	0.7601	0.8864	0.050
H531	-0.2355	0.5802	1.2826	0.159
H541	-0.4239	0.6524	1.2598	0.148
H551	-0.4214	0.7552	1.1923	0.138
H561	-0.2188	0.7855	1.1431	0.098
H631	0.2413	1.0212	0.4860	0.148
H641	0.2727	1.1255	0.4342	0.150
H651	0.3501	1.1834	0.4833	0.140
H661	0.4072	1.1313	0.5878	0.098
H731	1.0117	1.1967	1.1055	0.081
H741	1.0709	1.1562	1.2063	0.106
H751	1.0057	1.0590	1.2706	0.166
H761	0.9107	0.9970	1.2272	0.137
H831	1.4902	0.4681	0.9543	0.089
H841	1.4607	0.3996	0.9051	0.102
H851	1.2548	0.4046	0.8714	0.103
H861	1.0821	0.4801	0.8877	0.076
H122	-0.0073	1.2990	0.6807	0.063
H132	-0.1386	1.3736	0.7174	0.068
H152	-0.4326	1.3753	0.6142	0.076
H162	-0.3003	1.3001	0.5789	0.070
H222	-0.2871	1.1809	0.6369	0.058
H232	-0.3586	1.0836	0.6561	0.062
H252	-0.0004	1.0134	0.6010	0.061
H262	0.0678	1.1113	0.5814	0.062
H322	0.0034	1.2040	0.4779	0.066
H332	0.0558	1.2613	0.3739	0.072
H352	0.0682	1.4199	0.4171	0.089
H362	0.0158	1.3627	0.5212	0.083

H422	0.2191	1.2833	0.5817	0.075
H432	0.4080	1.2545	0.6373	0.082
H452	0.2575	1.1007	0.7612	0.065
H462	0.0740	1.1277	0.7028	0.057
H532	-0.8387	1.5767	0.7133	0.138
H542	-0.7835	1.6331	0.7688	0.127
H552	-0.5712	1.6129	0.8006	0.143
H562	-0.4191	1.5374	0.7724	0.114
H632	-0.1446	0.7142	0.7576	0.091
H642	-0.3484	0.6889	0.7541	0.101
H652	-0.5151	0.7696	0.7096	0.110
H662	-0.4758	0.8772	0.6690	0.086
H732	0.2579	1.4466	0.0786	0.065
H742	0.2438	1.5558	0.0500	0.059
H752	0.1670	1.6059	0.1215	0.072
H762	0.1050	1.5418	0.2226	0.065
H832	0.8361	1.0342	0.9094	0.119
H842	0.9952	1.1007	0.8685	0.089
H852	0.9507	1.1951	0.7885	0.072
H862	0.7495	1.2177	0.7415	0.076
H32B2	0.1473	1.2083	0.4923	0.063
H33B2	0.1994	1.2679	0.3889	0.070
H35B2	-0.0781	1.4154	0.3987	0.069
H36B2	-0.1301	1.3558	0.5022	0.073

Tabelle 8.5.11.4: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge9sq. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{-2} U_{11} + \dots + 2 h k a^{-1} b^{-1} U_{12})$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si11	0.0340(8)	0.0296(8)	0.0393(9)	-0.0180(7)	-0.0020(7)	-0.0031(6)
C111	0.034(3)	0.032(3)	0.042(3)	-0.020(2)	-0.002(2)	-0.003(2)
C121	0.034(3)	0.041(3)	0.048(3)	-0.018(2)	-0.003(2)	0.000(2)
C131	0.045(3)	0.039(3)	0.040(3)	-0.011(3)	-0.003(2)	0.000(2)
C141	0.041(3)	0.047(3)	0.042(3)	-0.028(2)	0.002(2)	-0.002(2)
C151	0.037(3)	0.053(3)	0.050(3)	-0.025(3)	0.000(2)	0.003(3)
C161	0.041(3)	0.039(3)	0.047(3)	-0.015(3)	0.000(2)	0.002(2)
C171	0.047(3)	0.051(4)	0.049(3)	-0.028(3)	0.004(3)	-0.007(3)
C181	0.046(3)	0.061(4)	0.054(4)	-0.031(3)	0.003(3)	-0.013(3)
C211	0.031(3)	0.030(3)	0.037(3)	-0.019(2)	0.003(2)	0.000(2)
C221	0.044(3)	0.034(3)	0.041(3)	-0.016(2)	-0.001(2)	-0.008(2)
C231	0.043(3)	0.045(3)	0.045(3)	-0.018(2)	-0.004(3)	-0.006(3)
C241	0.045(3)	0.038(3)	0.041(3)	-0.017(2)	0.003(2)	-0.001(2)
C251	0.055(4)	0.034(3)	0.049(3)	-0.015(3)	0.004(3)	-0.009(3)
C261	0.042(3)	0.037(3)	0.044(3)	-0.017(2)	-0.001(2)	-0.007(2)
C271	0.053(4)	0.046(3)	0.048(3)	-0.022(3)	0.003(3)	-0.006(3)
C281	0.055(4)	0.051(4)	0.043(3)	-0.018(3)	0.004(3)	-0.006(3)
C311	0.038(3)	0.030(3)	0.038(3)	-0.015(2)	-0.009(2)	-0.002(2)
C321	0.038(3)	0.050(3)	0.064(4)	-0.035(3)	-0.004(3)	-0.004(3)
C331	0.042(3)	0.049(3)	0.063(4)	-0.038(3)	-0.002(3)	0.003(3)
C341	0.045(3)	0.035(3)	0.050(3)	-0.021(3)	-0.012(3)	0.002(2)
C351	0.039(3)	0.044(3)	0.054(3)	-0.024(3)	-0.005(3)	-0.010(3)
C361	0.040(3)	0.044(3)	0.046(3)	-0.024(3)	0.000(3)	-0.005(2)
C371	0.043(3)	0.033(3)	0.054(4)	-0.020(3)	-0.011(3)	0.006(2)
C381	0.049(4)	0.035(3)	0.059(4)	-0.020(3)	-0.015(3)	0.004(3)
C411	0.029(3)	0.030(3)	0.040(3)	-0.017(2)	0.000(2)	-0.008(2)
C421	0.046(3)	0.043(3)	0.045(3)	-0.023(3)	-0.006(3)	0.003(3)
C431	0.040(3)	0.046(3)	0.045(3)	-0.020(3)	-0.012(3)	0.008(3)
C441	0.033(3)	0.028(3)	0.045(3)	-0.017(2)	0.002(2)	-0.006(2)
C451	0.043(3)	0.043(3)	0.049(3)	-0.028(3)	-0.009(3)	-0.004(2)
C461	0.045(3)	0.039(3)	0.046(3)	-0.023(3)	-0.011(3)	0.002(2)
C471	0.040(3)	0.033(3)	0.040(3)	-0.012(2)	0.002(2)	-0.009(2)
C481	0.037(3)	0.036(3)	0.045(3)	-0.015(3)	0.004(2)	-0.010(2)
C511	0.049(3)	0.104(5)	0.073(4)	-0.065(4)	0.019(3)	-0.035(3)
N521	0.086(4)	0.109(5)	0.107(5)	-0.056(4)	0.037(4)	-0.055(4)

C531	0.118(6)	0.166(8)	0.157(8)	-0.097(6)	0.060(6)	-0.085(6)
C541	0.078(5)	0.210(9)	0.142(8)	-0.125(7)	0.058(5)	-0.078(6)
C551	0.062(4)	0.212(9)	0.135(8)	-0.139(7)	0.033(4)	-0.041(5)
C561	0.054(4)	0.142(6)	0.083(5)	-0.080(4)	0.011(3)	-0.018(4)
C611	0.075(4)	0.068(4)	0.038(3)	-0.021(3)	0.001(3)	-0.006(3)
N621	0.143(6)	0.103(5)	0.056(3)	-0.033(3)	-0.011(4)	-0.033(4)
C631	0.190(10)	0.133(7)	0.057(4)	-0.034(4)	-0.024(5)	-0.041(6)
C641	0.189(10)	0.143(7)	0.039(4)	-0.014(4)	-0.014(5)	-0.045(7)
C651	0.165(9)	0.111(6)	0.059(4)	0.003(4)	-0.020(5)	-0.044(6)
C661	0.109(6)	0.081(4)	0.051(4)	-0.013(3)	-0.008(4)	-0.020(4)
C711	0.041(3)	0.042(3)	0.061(3)	-0.026(3)	-0.016(3)	0.002(3)
N721	0.059(3)	0.060(3)	0.065(3)	-0.033(3)	0.007(3)	-0.022(3)
C731	0.062(4)	0.071(4)	0.084(4)	-0.039(4)	0.006(4)	-0.028(4)
C741	0.098(6)	0.081(5)	0.108(5)	-0.047(4)	-0.039(5)	-0.020(4)
C751	0.226(11)	0.101(6)	0.102(6)	-0.016(5)	-0.093(6)	-0.052(7)
C761	0.205(10)	0.063(5)	0.082(4)	-0.005(4)	-0.073(5)	-0.046(5)
C811	0.037(3)	0.029(3)	0.054(3)	-0.013(3)	0.014(2)	-0.008(2)
N821	0.043(3)	0.041(3)	0.069(3)	-0.021(3)	0.007(2)	-0.001(2)
C831	0.051(4)	0.051(4)	0.115(6)	-0.031(4)	0.014(4)	0.003(3)
C841	0.058(4)	0.055(4)	0.144(7)	-0.050(4)	0.038(4)	-0.004(3)
C851	0.078(4)	0.057(4)	0.140(7)	-0.062(5)	0.030(4)	-0.018(4)
C861	0.055(4)	0.056(4)	0.097(5)	-0.048(4)	0.013(3)	-0.016(3)
Si12	0.0482(10)	0.0413(9)	0.0406(9)	-0.0156(8)	0.0009(8)	-0.0137(8)
C112	0.047(3)	0.045(3)	0.040(3)	-0.014(3)	0.003(2)	-0.015(2)
C122	0.048(3)	0.058(4)	0.059(4)	-0.030(3)	-0.003(3)	-0.010(3)
C132	0.061(4)	0.060(4)	0.061(4)	-0.033(3)	-0.003(3)	-0.010(3)
C142	0.063(4)	0.055(4)	0.054(4)	-0.022(3)	0.004(3)	-0.010(3)
C152	0.054(4)	0.072(4)	0.067(4)	-0.034(4)	-0.006(3)	0.001(3)
C162	0.057(4)	0.063(4)	0.063(4)	-0.032(3)	-0.009(3)	-0.006(3)
C172	0.057(4)	0.067(4)	0.078(5)	-0.035(4)	0.004(3)	-0.006(3)
C182	0.054(4)	0.070(4)	0.083(5)	-0.040(4)	0.004(3)	-0.006(3)
C212	0.049(3)	0.043(3)	0.033(3)	-0.014(2)	-0.004(2)	-0.011(2)
C222	0.049(3)	0.051(3)	0.052(4)	-0.024(3)	0.006(3)	-0.015(3)
C232	0.050(3)	0.054(3)	0.054(4)	-0.020(3)	0.004(3)	-0.019(3)
C242	0.056(3)	0.045(3)	0.040(3)	-0.016(3)	-0.005(3)	-0.016(3)
C252	0.057(3)	0.043(3)	0.057(4)	-0.022(3)	-0.004(3)	-0.008(3)
C262	0.049(3)	0.047(3)	0.062(4)	-0.022(3)	0.001(3)	-0.012(3)
C272	0.063(4)	0.052(3)	0.045(3)	-0.018(3)	-0.004(3)	-0.021(3)
C282	0.063(4)	0.051(3)	0.045(4)	-0.019(3)	0.000(3)	-0.021(3)
C312	0.049(5)	0.045(4)	0.040(3)	-0.015(3)	-0.004(3)	-0.014(3)
C322	0.080(6)	0.051(4)	0.039(3)	-0.017(3)	-0.003(3)	-0.017(4)
C332	0.087(6)	0.055(4)	0.042(4)	-0.020(3)	-0.005(4)	-0.013(4)
C342	0.058(5)	0.055(4)	0.044(4)	-0.016(3)	0.001(3)	-0.007(3)
C352	0.113(8)	0.059(5)	0.054(4)	-0.019(3)	0.010(4)	-0.033(5)
C362	0.118(8)	0.055(4)	0.044(4)	-0.021(3)	0.009(4)	-0.035(4)
C372	0.058(4)	0.061(4)	0.048(3)	-0.016(3)	0.000(3)	-0.005(3)
C382	0.052(4)	0.053(4)	0.050(3)	-0.017(3)	-0.001(3)	-0.005(3)
C412	0.047(3)	0.045(3)	0.047(3)	-0.022(3)	0.003(2)	-0.014(2)
C422	0.060(4)	0.056(4)	0.068(4)	-0.010(3)	-0.014(3)	-0.018(3)
C432	0.066(4)	0.067(4)	0.074(4)	-0.015(3)	-0.014(3)	-0.030(3)
C442	0.056(3)	0.055(4)	0.059(4)	-0.029(3)	-0.007(3)	-0.007(3)
C452	0.051(3)	0.051(4)	0.063(4)	-0.022(3)	-0.004(3)	-0.006(3)
C462	0.049(3)	0.044(3)	0.052(3)	-0.017(3)	0.004(3)	-0.010(3)
C472	0.057(3)	0.057(4)	0.064(4)	-0.026(3)	-0.003(3)	-0.015(3)
C482	0.052(3)	0.064(4)	0.054(4)	-0.024(3)	0.002(3)	-0.010(3)
C512	0.052(4)	0.073(4)	0.089(5)	-0.041(4)	0.010(3)	-0.004(3)
N522	0.062(4)	0.111(5)	0.152(6)	-0.072(5)	-0.015(4)	0.012(3)
C532	0.057(5)	0.122(7)	0.181(9)	-0.083(7)	-0.010(5)	0.018(4)
C542	0.084(5)	0.092(6)	0.146(8)	-0.058(6)	0.012(5)	0.005(5)
C552	0.095(5)	0.130(7)	0.165(8)	-0.100(7)	0.008(6)	0.001(5)
C562	0.070(5)	0.112(6)	0.126(7)	-0.075(5)	0.000(4)	-0.001(4)
C612	0.079(4)	0.050(3)	0.037(3)	-0.023(3)	0.014(3)	-0.027(3)
N622	0.101(4)	0.051(3)	0.067(4)	-0.024(3)	-0.011(3)	-0.021(3)
C632	0.119(5)	0.049(4)	0.065(4)	-0.025(3)	0.000(4)	-0.015(4)
C642	0.113(5)	0.051(4)	0.096(6)	-0.036(4)	0.029(4)	-0.030(4)
C652	0.087(5)	0.060(4)	0.138(7)	-0.046(4)	0.035(4)	-0.038(3)
C662	0.070(4)	0.055(4)	0.101(5)	-0.042(4)	0.023(4)	-0.023(3)
C712	0.037(3)	0.047(3)	0.044(3)	-0.015(2)	-0.003(2)	0.002(3)
N722	0.060(3)	0.040(3)	0.048(3)	-0.014(2)	0.005(2)	-0.002(2)
C732	0.054(4)	0.054(3)	0.050(3)	-0.016(3)	0.006(3)	-0.005(3)
C742	0.045(4)	0.047(3)	0.046(3)	-0.004(3)	-0.001(3)	-0.012(3)

C752	0.072(4)	0.039(3)	0.063(4)	-0.008(3)	-0.017(3)	-0.007(3)
C762	0.061(4)	0.050(3)	0.054(3)	-0.021(3)	-0.011(3)	-0.004(3)
C812	0.041(3)	0.057(3)	0.044(3)	-0.027(3)	0.004(2)	-0.008(3)
N822	0.077(4)	0.071(4)	0.082(4)	-0.005(3)	-0.018(3)	-0.017(3)
C832	0.096(5)	0.075(5)	0.110(6)	-0.005(4)	-0.048(5)	0.001(4)
C842	0.061(4)	0.073(4)	0.097(5)	-0.042(4)	-0.026(4)	0.010(3)
C852	0.051(4)	0.074(4)	0.071(4)	-0.044(3)	0.002(3)	-0.009(3)
C862	0.061(4)	0.077(4)	0.054(4)	-0.018(3)	0.000(3)	-0.027(3)

Tabelle 8.5.11.5: Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für fge9sq.

Si11-C211	1.869(5)	C511-N521	1.336(8)	C172-C182	1.197(7)
Si11-C111	1.869(5)	C511-C561	1.382(8)	C182-C512	1.425(8)
Si11-C311	1.871(5)	N521-C531	1.357(9)	C212-C222	1.377(7)
Si11-C411	1.871(5)	C531-C541	1.369(11)	C212-C262	1.395(7)
C111-C161	1.380(6)	C531-H531	0.9500	C222-C232	1.375(7)
C111-C121	1.400(6)	C541-C551	1.326(10)	C222-H222	0.9500
C121-C131	1.371(7)	C541-H541	0.9500	C232-C242	1.369(7)
C121-H121	0.9500	C551-C561	1.383(9)	C232-H232	0.9500
C131-C141	1.391(7)	C551-H551	0.9500	C242-C252	1.409(7)
C131-H131	0.9500	C561-H561	0.9500	C242-C272	1.445(7)
C141-C151	1.385(7)	C611-N621	1.358(8)	C252-C262	1.364(7)
C141-C171	1.444(7)	C611-C661	1.359(8)	C252-H252	0.9500
C151-C161	1.380(7)	N621-C631	1.354(8)	C262-H262	0.9500
C151-H151	0.9500	C631-C641	1.354(10)	C272-C282	1.185(7)
C161-H161	0.9500	C631-H631	0.9500	C282-C612	1.447(7)
C171-C181	1.187(7)	C641-C651	1.331(10)	C312-C322	1.3900
C181-C511	1.424(7)	C641-H641	0.9500	C312-C362	1.3900
C211-C261	1.390(6)	C651-C661	1.396(9)	C322-C332	1.3900
C211-C221	1.397(6)	C651-H651	0.9500	C322-H322	0.9500
C221-C231	1.365(7)	C661-H661	0.9500	C332-C342	1.3900
C221-H221	0.9500	C711-N721	1.322(7)	C332-H332	0.9500
C231-C241	1.386(7)	C711-C761	1.347(8)	C342-C352	1.3900
C231-H231	0.9500	N721-C731	1.344(7)	C342-C372	1.450(6)
C241-C251	1.389(7)	C731-C741	1.346(8)	C352-C362	1.3900
C241-C271	1.442(7)	C731-H731	0.9500	C352-H352	0.9500
C251-C261	1.382(7)	C741-C751	1.353(9)	C362-H362	0.9500
C251-H251	0.9500	C741-H741	0.9500	C372-C382	1.194(7)
C261-H261	0.9500	C751-C761	1.397(9)	C372-C34B2	1.416(19)
C271-C281	1.185(7)	C751-H751	0.9500	C382-C712	1.437(7)
C281-C611	1.436(7)	C761-H761	0.9500	C412-C462	1.381(7)
C311-C361	1.395(7)	C811-N821	1.345(6)	C412-C422	1.392(7)
C311-C321	1.395(7)	C811-C861	1.363(7)	C422-C432	1.388(8)
C321-C331	1.386(7)	N821-C831	1.339(7)	C422-H422	0.9500
C321-H321	0.9500	C831-C841	1.356(9)	C432-C442	1.378(7)
C331-C341	1.384(7)	C831-H831	0.9500	C432-H432	0.9500
C331-H331	0.9500	C841-C851	1.354(9)	C442-C452	1.385(7)
C341-C351	1.395(7)	C841-H841	0.9500	C442-C472	1.442(7)
C341-C371	1.445(7)	C851-C861	1.381(8)	C452-C462	1.382(7)
C351-C361	1.377(7)	C851-H851	0.9500	C452-H452	0.9500
C351-H351	0.9500	C861-H861	0.9500	C462-H462	0.9500
C361-H361	0.9500	Si12-C112	1.869(6)	C472-C482	1.192(7)
C371-C381	1.186(6)	Si12-C212	1.869(5)	C482-C812	1.410(7)
C381-C711	1.436(7)	Si12-C412	1.872(6)	C512-N522	1.337(8)
C411-C461	1.390(6)	Si12-C312	1.889(4)	C512-C562	1.361(8)
C411-C421	1.396(6)	Si12-C31B2	1.927(19)	N522-C532	1.351(8)
C421-C431	1.391(7)	C112-C162	1.388(7)	C532-C542	1.344(10)
C421-H421	0.9500	C112-C122	1.398(7)	C532-H532	0.9500
C431-C441	1.385(6)	C122-C132	1.381(7)	C542-C552	1.341(10)
C431-H431	0.9500	C122-H122	0.9500	C542-H542	0.9500
C441-C451	1.387(6)	C132-C142	1.390(7)	C552-C562	1.374(9)
C441-C471	1.442(6)	C132-H132	0.9500	C552-H552	0.9500
C451-C461	1.374(7)	C142-C152	1.390(7)	C562-H562	0.9500
C451-H451	0.9500	C142-C172	1.437(8)	C612-N622	1.333(7)
C461-H461	0.9500	C152-C162	1.381(7)	C612-C662	1.374(8)
C471-C481	1.191(6)	C152-H152	0.9500	N622-C632	1.356(7)
C481-C811	1.437(7)	C162-H162	0.9500	C632-C642	1.355(9)

C632-H632	0.9500	C231-C241-C251	119.0(5)	C641-C631-N621	123.1(8)
C642-C652	1.348(9)	C231-C241-C271	120.3(5)	C641-C631-H631	118.4
C642-H642	0.9500	C251-C241-C271	120.7(5)	N621-C631-H631	118.4
C652-C662	1.378(8)	C261-C251-C241	120.2(5)	C651-C641-C631	120.7(8)
C652-H652	0.9500	C261-C251-H251	119.9	C651-C641-H641	119.6
C662-H662	0.9500	C241-C251-H251	119.9	C631-C641-H641	119.6
C712-N722	1.326(6)	C251-C261-C211	121.4(5)	C641-C651-C661	118.6(8)
C712-C762	1.394(7)	C251-C261-H261	119.3	C641-C651-H651	120.7
N722-C732	1.334(7)	C211-C261-H261	119.3	C661-C651-H651	120.7
C732-C742	1.355(7)	C281-C271-C241	178.5(7)	C611-C661-C651	118.5(7)
C732-H732	0.9500	C271-C281-C611	178.4(7)	C611-C661-H661	120.8
C742-C752	1.355(8)	C361-C311-C321	117.1(5)	C651-C661-H661	120.8
C742-H742	0.9500	C361-C311-Si11	122.3(4)	N721-C711-C761	123.1(5)
C752-C762	1.378(7)	C321-C311-Si11	120.6(4)	N721-C711-C381	116.6(5)
C752-H752	0.9500	C331-C321-C311	122.0(5)	C761-C711-C381	120.3(6)
C762-H762	0.9500	C331-C321-H321	119.0	C711-N721-C731	117.6(5)
C812-N822	1.335(7)	C311-C321-H321	119.0	N721-C731-C741	123.4(7)
C812-C862	1.377(7)	C341-C331-C321	120.0(5)	N721-C731-H731	118.3
N822-C832	1.345(8)	C341-C331-H331	120.0	C741-C731-H731	118.3
C832-C842	1.379(9)	C321-C331-H331	120.0	C731-C741-C751	118.0(7)
C832-H832	0.9500	C331-C341-C351	118.8(5)	C731-C741-H741	121.0
C842-C852	1.313(8)	C331-C341-C371	120.9(5)	C751-C741-H741	121.0
C842-H842	0.9500	C351-C341-C371	120.3(5)	C741-C751-C761	119.8(7)
C852-C862	1.381(8)	C361-C351-C341	120.7(5)	C741-C751-H751	120.1
C852-H852	0.9500	C361-C351-H351	119.6	C761-C751-H751	120.1
C862-H862	0.9500	C341-C351-H351	119.6	C711-C761-C751	117.8(7)
C31B2-C32B2	1.3900	C351-C361-C311	121.4(5)	C711-C761-H761	121.1
C31B2-C36B2	1.3900	C351-C361-H361	119.3	C751-C761-H761	121.1
C32B2-C33B2	1.3900	C311-C361-H361	119.3	N821-C811-C861	122.6(5)
C32B2-H32B2	0.9500	C381-C371-C341	177.9(6)	N821-C811-C481	115.1(5)
C33B2-C34B2	1.3900	C371-C381-C711	177.7(6)	C861-C811-C481	122.3(5)
C33B2-H33B2	0.9500	C461-C411-C421	116.3(5)	C831-N821-C811	116.8(5)
C34B2-C35B2	1.3900	C461-C411-Si11	120.5(4)	N821-C831-C841	123.9(7)
C35B2-C36B2	1.3900	C421-C411-Si11	123.2(4)	N821-C831-H831	118.0
C35B2-H35B2	0.9500	C431-C421-C411	122.0(5)	C841-C831-H831	118.0
C36B2-H36B2	0.9500	C431-C421-H421	119.0	C851-C841-C831	118.5(6)
C211-Si11-C111	107.6(2)	C411-C421-H421	119.0	C851-C841-H841	120.8
C211-Si11-C311	111.0(2)	C441-C431-C421	120.2(5)	C831-C841-H841	120.8
C111-Si11-C311	108.2(2)	C441-C431-H431	119.9	C841-C851-C861	119.6(7)
C211-Si11-C411	108.3(2)	C421-C431-H431	119.9	C841-C851-H851	120.2
C111-Si11-C411	111.3(2)	C431-C441-C451	118.4(4)	C861-C851-H851	120.2
C311-Si11-C411	110.3(2)	C431-C441-C471	121.7(5)	C811-C861-C851	118.6(6)
C161-C111-C121	117.2(5)	C451-C441-C471	119.9(5)	C811-C861-H861	120.7
C161-C111-Si11	120.4(4)	C461-C451-C441	120.8(5)	C851-C861-H861	120.7
C121-C111-Si11	122.5(4)	C461-C451-H451	119.6	C112-Si12-C212	113.6(2)
C131-C121-C111	121.8(5)	C441-C451-H451	119.6	C112-Si12-C412	107.7(2)
C131-C121-H121	119.1	C451-C461-C411	122.3(5)	C212-Si12-C412	107.3(2)
C111-C121-H121	119.1	C451-C461-H461	118.9	C112-Si12-C312	106.7(2)
C121-C131-C141	120.1(5)	C411-C461-H461	118.9	C212-Si12-C312	111.8(2)
C121-C131-H131	120.0	C481-C471-C441	177.8(6)	C412-Si12-C312	109.7(3)
C141-C131-H131	120.0	C471-C481-C811	177.9(6)	C112-Si12-C31B2	107.9(8)
C151-C141-C131	118.8(5)	N521-C511-C561	124.0(6)	C212-Si12-C31B2	109.9(8)
C151-C141-C171	119.1(5)	N521-C511-C181	116.7(6)	C412-Si12-C31B2	110.5(8)
C131-C141-C171	122.1(5)	C561-C511-C181	119.3(7)	C162-C112-C122	116.6(5)
C161-C151-C141	120.4(5)	C511-N521-C531	115.7(8)	C162-C112-Si12	121.9(4)
C161-C151-H151	119.8	N521-C531-C541	121.8(9)	C122-C112-Si12	121.5(4)
C141-C151-H151	119.8	N521-C531-H531	119.1	C132-C122-C112	122.1(6)
C151-C161-C111	121.7(5)	C541-C531-H531	119.1	C132-C122-H122	119.0
C151-C161-H161	119.1	C551-C541-C531	122.2(9)	C112-C122-H122	119.0
C111-C161-H161	119.1	C551-C541-H541	118.9	C122-C132-C142	119.9(6)
C181-C171-C141	176.5(7)	C531-C541-H541	118.9	C122-C132-H132	120.1
C171-C181-C511	177.7(7)	C541-C551-C561	117.7(9)	C142-C132-H132	120.1
C261-C211-C221	117.0(5)	C541-C551-H551	121.2	C152-C142-C132	119.2(5)
C261-C211-Si11	122.4(4)	C561-C551-H551	121.2	C152-C142-C172	119.5(6)
C221-C211-Si11	120.6(4)	C511-C561-C551	118.5(8)	C132-C142-C172	121.2(6)
C231-C221-C211	122.1(5)	C511-C561-H561	120.7	C162-C152-C142	119.8(6)
C231-C221-H221	118.9	C551-C561-H561	120.7	C162-C152-H152	120.1
C211-C221-H221	118.9	N621-C611-C661	123.3(6)	C142-C152-H152	120.1
C221-C231-C241	120.2(5)	N621-C611-C281	116.5(6)	C152-C162-C112	122.4(6)
C221-C231-H231	119.9	C661-C611-C281	120.0(6)	C152-C162-H162	118.8
C241-C231-H231	119.9	C631-N621-C611	115.5(7)	C112-C162-H162	118.8

C182-C172-C142	176.5(8)	C442-C432-C422	120.6(6)	C712-N722-C732	116.4(5)
C172-C182-C512	178.1(8)	C442-C432-H432	119.7	N722-C732-C742	124.2(6)
C222-C212-C262	116.0(5)	C422-C432-H432	119.7	N722-C732-H732	117.9
C222-C212-Si12	125.6(4)	C432-C442-C452	119.6(5)	C742-C732-H732	117.9
C262-C212-Si12	118.2(4)	C432-C442-C472	119.6(5)	C752-C742-C732	119.4(6)
C232-C222-C212	122.2(6)	C452-C442-C472	120.9(5)	C752-C742-H742	120.3
C232-C222-H222	118.9	C462-C452-C442	118.9(6)	C732-C742-H742	120.3
C212-C222-H222	118.9	C462-C452-H452	120.6	C742-C752-C762	118.6(6)
C242-C232-C222	121.3(5)	C442-C452-H452	120.6	C742-C752-H752	120.7
C242-C232-H232	119.3	C412-C462-C452	123.1(5)	C762-C752-H752	120.7
C222-C232-H232	119.3	C412-C462-H462	118.5	C752-C762-C712	118.2(6)
C232-C242-C252	117.8(5)	C452-C462-H462	118.5	C752-C762-H762	120.9
C232-C242-C272	122.6(5)	C482-C472-C442	179.6(8)	C712-C762-H762	120.9
C252-C242-C272	119.5(5)	C472-C482-C812	175.6(7)	N822-C812-C862	122.8(5)
C262-C252-C242	119.8(5)	N522-C512-C562	122.3(6)	N822-C812-C482	117.5(5)
C262-C252-H252	120.1	N522-C512-C182	115.9(6)	C862-C812-C482	119.7(6)
C242-C252-H252	120.1	C562-C512-C182	121.8(6)	C812-N822-C832	115.8(6)
C252-C262-C212	122.9(6)	C512-N522-C532	115.2(7)	N822-C832-C842	123.1(7)
C252-C262-H262	118.6	C542-C532-N522	125.6(8)	N822-C832-H832	118.5
C212-C262-H262	118.6	C542-C532-H532	117.2	C842-C832-H832	118.5
C282-C272-C242	174.4(6)	N522-C532-H532	117.2	C852-C842-C832	120.3(7)
C272-C282-C612	179.2(7)	C552-C542-C532	117.9(8)	C852-C842-H842	119.9
C322-C312-C362	120.0	C552-C542-H542	121.1	C832-C842-H842	119.9
C322-C312-Si12	121.5(3)	C532-C542-H542	121.1	C842-C852-C862	118.5(6)
C362-C312-Si12	118.4(3)	C542-C552-C562	119.2(8)	C842-C852-H852	120.7
C312-C322-C332	120.0	C542-C552-H552	120.4	C862-C852-H852	120.7
C312-C322-H322	120.0	C562-C552-H552	120.4	C812-C862-C852	119.2(6)
C332-C322-H322	120.0	C512-C562-C552	119.8(8)	C812-C862-H862	120.4
C322-C332-C342	120.0	C512-C562-H562	120.1	C852-C862-H862	120.4
C322-C332-H332	120.0	C552-C562-H562	120.1	C32B2-C31B2-C36B2	120.0
C342-C332-H332	120.0	N622-C612-C662	123.2(6)	C32B2-C31B2-Si12	121.3(14)
C352-C342-C332	120.0	N622-C612-C282	115.3(6)	C36B2-C31B2-Si12	118.4(14)
C352-C342-C372	118.6(4)	C662-C612-C282	121.6(6)	C31B2-C32B2-C33B2	120.0
C332-C342-C372	121.4(4)	C612-N622-C632	117.1(6)	C31B2-C32B2-H32B2	120.0
C342-C352-C362	120.0	C642-C632-N622	122.6(7)	C33B2-C32B2-H32B2	120.0
C342-C352-H352	120.0	C642-C632-H632	118.7	C34B2-C33B2-C32B2	120.0
C362-C352-H352	120.0	N622-C632-H632	118.7	C34B2-C33B2-H33B2	120.0
C352-C362-C312	120.0	C652-C642-C632	119.3(7)	C32B2-C33B2-H33B2	120.0
C352-C362-H362	120.0	C652-C642-H642	120.4	C33B2-C34B2-C35B2	120.0
C312-C362-H362	120.0	C632-C642-H642	120.4	C33B2-C34B2-C372	119.7(17)
C382-C372-C34B2	177.8(13)	C642-C652-C662	120.2(7)	C35B2-C34B2-C372	120.3(17)
C382-C372-C342	178.2(7)	C642-C652-H652	119.9	C36B2-C35B2-C34B2	120.0
C372-C382-C712	177.2(7)	C662-C652-H652	119.9	C36B2-C35B2-H35B2	120.0
C462-C412-C422	117.0(5)	C612-C662-C652	117.6(7)	C34B2-C35B2-H35B2	120.0
C462-C412-Si12	121.5(4)	C612-C662-H662	121.2	C35B2-C36B2-C31B2	120.0
C422-C412-Si12	121.3(4)	C652-C662-H662	121.2	C35B2-C36B2-H36B2	120.0
C432-C422-C412	120.9(6)	N722-C712-C762	123.2(5)	C31B2-C36B2-H36B2	120.0
C432-C422-H422	119.5	N722-C712-C382	116.9(5)		
C412-C422-H422	119.5	C762-C712-C382	120.0(5)		

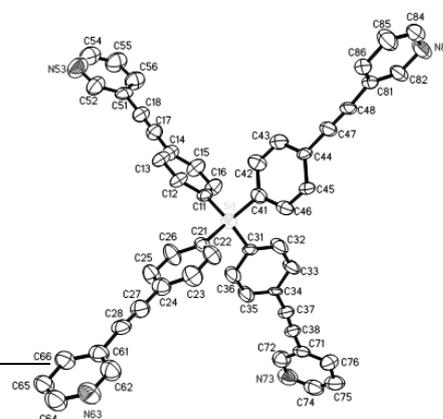
8.5.12 Tetrakis(4-(pyridin-3-ylethynyl)phenyl)silan (52)

C2/c-Modifikation

Chemie : Florian Geyer (AK Bunz)
 Probe : fge13
 Dateinamen : fge13.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX-II CCD

Tabelle 8.5.12.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für fge13

Strukturkennzeichen	fge13
Summenformel	C ₅₂ H ₃₂ N ₄ Si
Molmasse	740.90
Temperatur	200(2) K



Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 15.654(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 15.203(4) Å	$\beta = 92.207(8)^\circ$
	c = 33.689(8) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	8012(3) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.229 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.100 mm ⁻¹	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.29 x 0.28 x 0.03 mm ³	
Kristallfarbe	colorless	
Gemessener Theta-Bereich	1.868 bis 20.966 °	
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 32	
Gemessene Reflexe	6680	
Unabhängige Reflexe	2631 (R(int) = ?)	
Beobachtete Reflexe	1858 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.87	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	2701 / 450 / 515	
Goodness-of-fit on F ²	1.15	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.106, wR2 = 0.280	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.25 und -0.27 eÅ ⁻³	

Tabelle 8.5.12.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für fge13. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Si1	0.2435(3)	0.3875(3)	0.2465(2)	0.0437(14)
C11	0.2866(12)	0.2975(10)	0.2166(5)	0.041(4)
C12	0.2368(13)	0.2327(10)	0.2010(5)	0.050(5)
H12	0.1785	0.2327	0.2078	0.059
C13	0.2628(12)	0.1658(11)	0.1760(5)	0.053(5)
H13	0.2228	0.1233	0.1662	0.063
C14	0.3479(12)	0.1619(11)	0.1655(6)	0.054(5)
C15	0.4000(13)	0.2278(11)	0.1810(6)	0.061(6)
H15	0.4586	0.2274	0.1747	0.074
C16	0.3717(12)	0.2945(12)	0.2052(6)	0.058(5)
H16	0.4105	0.3389	0.2143	0.069
C17	0.3774(12)	0.0975(12)	0.1390(6)	0.056(5)
C18	0.3972(12)	0.0431(12)	0.1163(6)	0.053(5)
C21	0.1577(11)	0.3445(10)	0.2782(5)	0.040(4)
C22	0.0884(11)	0.3953(11)	0.2886(6)	0.052(5)
H22	0.0823	0.4524	0.2774	0.062
C23	0.0275(12)	0.3665(12)	0.3146(6)	0.063(6)
H23	-0.0195	0.4028	0.3208	0.076
C24	0.0373(12)	0.2824(11)	0.3314(6)	0.053(5)
C25	0.1041(12)	0.2291(12)	0.3202(6)	0.059(6)
H25	0.1091	0.1709	0.3303	0.071
C26	0.1637(12)	0.2610(11)	0.2943(6)	0.061(6)
H26	0.2100	0.2242	0.2875	0.073
C27	-0.0230(12)	0.2516(12)	0.3582(6)	0.055(5)
C28	-0.0724(13)	0.2241(12)	0.3798(6)	0.053(5)
C31	0.3332(10)	0.4322(10)	0.2804(5)	0.035(4)
C32	0.3791(13)	0.5044(13)	0.2727(6)	0.068(6)
H32	0.3670	0.5370	0.2491	0.082
C33	0.4432(12)	0.5312(12)	0.2986(6)	0.060(6)
H33	0.4731	0.5838	0.2927	0.072
C34	0.4670(11)	0.4857(10)	0.3331(5)	0.035(4)
C35	0.4212(13)	0.4119(12)	0.3397(6)	0.071(6)
H35	0.4362	0.3772	0.3624	0.085
C36	0.3543(13)	0.3848(12)	0.3152(6)	0.073(6)

H36	0.3222	0.3341	0.3217	0.087
C37	0.5366(13)	0.5086(11)	0.3610(6)	0.048(5)
C38	0.5886(13)	0.5223(11)	0.3869(6)	0.047(5)
C41	0.2019(11)	0.4758(10)	0.2120(6)	0.043(4)
C42	0.1988(11)	0.4617(12)	0.1718(6)	0.054(5)
H42	0.2181	0.4068	0.1621	0.065
C43	0.1691(13)	0.5234(11)	0.1448(6)	0.061(5)
H43	0.1698	0.5108	0.1172	0.074
C44	0.1386(10)	0.6032(10)	0.1572(5)	0.037(4)
C45	0.1406(11)	0.6192(10)	0.1983(5)	0.046(5)
H45	0.1195	0.6732	0.2081	0.055
C46	0.1725(12)	0.5579(10)	0.2239(6)	0.051(5)
H46	0.1749	0.5714	0.2515	0.062
C47	0.1084(11)	0.6660(11)	0.1265(5)	0.045(5)
C48	0.0840(11)	0.7177(10)	0.1013(5)	0.039(4)
C51	0.4191(12)	-0.0253(11)	0.0889(6)	0.051(4)
C52	0.3663(14)	-0.0954(12)	0.0837(6)	0.074(6)
H52	0.3159	-0.0952	0.0986	0.089
N53	0.3769(14)	-0.1631(11)	0.0607(6)	0.095(6)
C54	0.4509(17)	-0.1589(15)	0.0396(7)	0.089(7)
H54	0.4625	-0.2054	0.0217	0.106
C55	0.5057(16)	-0.0941(13)	0.0430(7)	0.090(7)
H55	0.5564	-0.0962	0.0284	0.109
C56	0.4918(14)	-0.0228(13)	0.0673(6)	0.075(6)
H56	0.5303	0.0255	0.0690	0.089
C61	-0.1334(12)	0.1949(12)	0.4098(6)	0.054(5)
C62	-0.1959(13)	0.2535(13)	0.4233(6)	0.064(6)
H62	-0.1954	0.3131	0.4148	0.077
N63	-0.2550(11)	0.2271(10)	0.4474(5)	0.069(5)
C64	-0.2571(13)	0.1454(12)	0.4599(6)	0.069(6)
H64	-0.3003	0.1279	0.4773	0.083
C65	-0.1982(12)	0.0851(12)	0.4484(6)	0.060(5)
H65	-0.1999	0.0269	0.4585	0.072
C66	-0.1363(12)	0.1081(12)	0.4221(6)	0.060(5)
H66	-0.0971	0.0658	0.4129	0.071
C71	0.6536(12)	0.5422(12)	0.4158(5)	0.051(4)
C72	0.7001(13)	0.4726(14)	0.4318(6)	0.070(6)
H72	0.6861	0.4146	0.4234	0.084
N73	0.7637(12)	0.4840(12)	0.4587(5)	0.080(5)
C74	0.7820(14)	0.5658(15)	0.4700(7)	0.079(6)
H74	0.8288	0.5740	0.4884	0.095
C75	0.7396(14)	0.6372(15)	0.4574(6)	0.079(6)
H75	0.7534	0.6936	0.4679	0.095
C76	0.6715(14)	0.6264(13)	0.4270(6)	0.072(6)
H76	0.6415	0.6752	0.4157	0.087
C81	0.0521(12)	0.7726(10)	0.0709(5)	0.041(4)
C82	0.1065(13)	0.8352(11)	0.0551(6)	0.057(5)
H82	0.1647	0.8377	0.0641	0.069
N83	0.0771(11)	0.8919(10)	0.0272(5)	0.071(5)
C84	-0.0038(13)	0.8835(12)	0.0144(6)	0.064(6)
H84	-0.0245	0.9226	-0.0058	0.076
C85	-0.0575(14)	0.8245(12)	0.0278(7)	0.072(6)
H85	-0.1143	0.8216	0.0169	0.086
C86	-0.0309(12)	0.7658(10)	0.0581(5)	0.046(4)
H86	-0.0687	0.7240	0.0689	0.056

Tabelle 8.5.12.3: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge13.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H12	0.1785	0.2327	0.2078	0.059
H13	0.2228	0.1233	0.1662	0.063
H15	0.4586	0.2274	0.1747	0.074
H16	0.4105	0.3389	0.2143	0.069
H22	0.0823	0.4524	0.2774	0.062
H23	-0.0195	0.4028	0.3208	0.076

H25	0.1091	0.1709	0.3303	0.071
H26	0.2100	0.2242	0.2875	0.073
H32	0.3670	0.5370	0.2491	0.082
H33	0.4731	0.5838	0.2927	0.072
H35	0.4362	0.3772	0.3624	0.085
H36	0.3222	0.3341	0.3217	0.087
H42	0.2181	0.4068	0.1621	0.065
H43	0.1698	0.5108	0.1172	0.074
H45	0.1195	0.6732	0.2081	0.055
H46	0.1749	0.5714	0.2515	0.062
H52	0.3159	-0.0952	0.0986	0.089
H54	0.4625	-0.2054	0.0217	0.106
H55	0.5564	-0.0962	0.0284	0.109
H56	0.5303	0.0255	0.0690	0.089
H62	-0.1954	0.3131	0.4148	0.077
H64	-0.3003	0.1279	0.4773	0.083
H65	-0.1999	0.0269	0.4585	0.072
H66	-0.0971	0.0658	0.4129	0.071
H72	0.6861	0.4146	0.4234	0.084
H74	0.8288	0.5740	0.4884	0.095
H75	0.7534	0.6936	0.4679	0.095
H76	0.6415	0.6752	0.4157	0.087
H82	0.1647	0.8377	0.0641	0.069
H84	-0.0245	0.9226	-0.0058	0.076
H85	-0.1143	0.8216	0.0169	0.086
H86	-0.0687	0.7240	0.0689	0.056

Tabelle 8.5.12.4: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge13. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si1	0.044(3)	0.044(2)	0.043(3)	0.002(3)	0.002(3)	0.001(3)
C11	0.045(7)	0.045(6)	0.031(8)	-0.004(6)	-0.012(6)	0.000(5)
C12	0.052(8)	0.054(7)	0.042(11)	-0.016(7)	-0.008(7)	-0.003(6)
C13	0.057(8)	0.054(8)	0.046(11)	-0.017(7)	-0.009(7)	-0.001(6)
C14	0.057(8)	0.054(8)	0.050(10)	-0.010(7)	-0.007(7)	0.003(6)
C15	0.057(8)	0.064(9)	0.063(13)	-0.020(9)	0.002(8)	-0.003(6)
C16	0.050(7)	0.061(9)	0.063(12)	-0.017(8)	-0.001(7)	-0.004(6)
C17	0.068(11)	0.049(8)	0.052(10)	-0.005(7)	0.001(9)	0.003(8)
C18	0.056(11)	0.052(8)	0.050(10)	-0.008(7)	-0.005(9)	0.004(8)
C21	0.041(6)	0.044(6)	0.034(9)	0.008(6)	-0.006(6)	-0.002(5)
C22	0.046(7)	0.052(8)	0.057(11)	0.016(7)	-0.001(7)	0.009(6)
C23	0.054(9)	0.068(8)	0.069(12)	0.008(7)	0.010(9)	0.002(7)
C24	0.049(8)	0.059(7)	0.051(11)	0.001(7)	0.005(8)	-0.002(6)
C25	0.059(9)	0.054(8)	0.066(13)	0.013(8)	0.017(9)	0.003(6)
C26	0.056(9)	0.051(7)	0.076(13)	0.023(7)	0.021(10)	0.015(7)
C27	0.049(9)	0.066(10)	0.050(11)	-0.004(8)	0.004(8)	-0.007(8)
C28	0.050(9)	0.073(10)	0.035(10)	-0.010(8)	-0.003(8)	-0.017(8)
C31	0.041(7)	0.044(7)	0.022(8)	-0.005(5)	0.009(6)	-0.001(5)
C32	0.082(11)	0.077(9)	0.043(10)	0.025(8)	-0.023(8)	-0.035(8)
C33	0.070(10)	0.074(9)	0.036(9)	0.020(7)	-0.013(7)	-0.026(8)
C34	0.047(8)	0.043(7)	0.014(8)	-0.004(5)	0.011(6)	0.003(6)
C35	0.097(11)	0.068(9)	0.047(10)	0.022(8)	-0.024(9)	-0.033(8)
C36	0.103(11)	0.064(9)	0.049(9)	0.021(7)	-0.027(8)	-0.033(9)
C37	0.061(9)	0.050(9)	0.032(9)	-0.007(7)	-0.001(7)	0.003(7)
C38	0.058(9)	0.050(9)	0.033(9)	-0.008(7)	0.003(7)	0.004(7)
C41	0.041(9)	0.048(6)	0.041(7)	0.006(5)	0.006(6)	-0.003(6)
C42	0.058(11)	0.062(7)	0.043(7)	0.005(5)	0.010(7)	-0.001(7)
C43	0.093(14)	0.054(7)	0.037(8)	-0.004(5)	0.000(7)	0.006(8)
C44	0.041(10)	0.044(6)	0.025(7)	-0.005(5)	-0.006(6)	-0.016(6)
C45	0.071(12)	0.040(7)	0.026(7)	-0.004(5)	-0.009(7)	-0.001(7)
C46	0.071(12)	0.052(6)	0.031(8)	0.006(5)	0.001(7)	0.004(7)
C47	0.049(11)	0.054(8)	0.032(8)	0.006(6)	0.002(7)	-0.007(7)
C48	0.054(10)	0.044(8)	0.021(8)	-0.004(6)	0.010(7)	0.006(7)
C51	0.062(10)	0.051(7)	0.037(10)	-0.004(7)	-0.021(7)	0.021(7)

C52	0.083(11)	0.060(8)	0.080(14)	-0.015(8)	-0.014(9)	0.005(8)
N53	0.124(13)	0.067(8)	0.094(15)	-0.023(8)	-0.012(10)	0.010(9)
C54	0.113(14)	0.071(11)	0.080(15)	-0.011(10)	-0.020(11)	0.025(9)
C55	0.107(13)	0.077(11)	0.088(15)	-0.023(10)	0.001(11)	0.026(9)
C56	0.078(10)	0.073(9)	0.073(13)	-0.014(9)	0.005(9)	0.014(8)
C61	0.049(9)	0.068(8)	0.043(11)	0.001(7)	-0.001(8)	-0.007(6)
C62	0.064(10)	0.064(8)	0.064(13)	0.003(8)	0.018(9)	-0.004(7)
N63	0.066(9)	0.078(8)	0.066(12)	0.007(8)	0.016(8)	0.000(7)
C64	0.069(11)	0.076(9)	0.063(14)	0.007(8)	0.018(10)	-0.004(8)
C65	0.062(11)	0.069(9)	0.048(13)	0.005(8)	0.009(9)	-0.008(7)
C66	0.062(11)	0.067(8)	0.051(12)	0.001(7)	0.011(9)	-0.003(7)
C71	0.055(9)	0.071(8)	0.026(9)	0.000(6)	0.007(7)	-0.011(7)
C72	0.072(11)	0.078(8)	0.058(12)	0.004(7)	-0.005(9)	-0.006(7)
N73	0.078(11)	0.103(9)	0.058(12)	0.011(8)	-0.007(8)	-0.017(8)
C74	0.078(12)	0.106(10)	0.054(13)	0.005(9)	0.007(10)	-0.029(9)
C75	0.089(13)	0.102(10)	0.045(13)	-0.006(8)	0.004(9)	-0.029(8)
C76	0.087(12)	0.075(8)	0.055(13)	-0.012(7)	0.000(9)	-0.014(7)
C81	0.059(8)	0.039(7)	0.025(8)	-0.003(6)	0.003(7)	0.003(6)
C82	0.074(9)	0.058(9)	0.039(11)	0.017(8)	-0.007(8)	-0.013(7)
N83	0.090(9)	0.066(8)	0.057(11)	0.028(8)	-0.019(8)	-0.018(8)
C84	0.084(10)	0.057(10)	0.048(12)	0.014(9)	-0.014(9)	-0.013(8)
C85	0.076(9)	0.069(11)	0.069(13)	0.026(10)	-0.017(8)	-0.011(8)
C86	0.061(8)	0.041(8)	0.037(10)	-0.001(7)	0.000(7)	0.000(7)

Tabelle 8.5.12.5: Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für fge13.

Si1-C11	1.844(17)	C37-C38	1.19(2)	C74-H74	0.9500
Si1-C21	1.866(17)	C38-C71	1.41(2)	C75-C76	1.46(3)
Si1-C41	1.876(18)	C41-C42	1.37(2)	C75-H75	0.9500
Si1-C31	1.901(18)	C41-C46	1.40(2)	C76-H76	0.9500
C11-C12	1.35(2)	C42-C43	1.38(2)	C81-C86	1.36(2)
C11-C16	1.40(2)	C42-H42	0.9500	C81-C82	1.40(2)
C12-C13	1.39(2)	C43-C44	1.37(2)	C82-N83	1.34(2)
C12-H12	0.9500	C43-H43	0.9500	C82-H82	0.9500
C13-C14	1.39(2)	C44-C45	1.40(2)	N83-C84	1.33(2)
C13-H13	0.9500	C44-C47	1.47(2)	C84-C85	1.32(2)
C14-C15	1.38(2)	C45-C46	1.35(2)	C84-H84	0.9500
C14-C17	1.41(2)	C45-H45	0.9500	C85-C86	1.41(2)
C15-C16	1.39(2)	C46-H46	0.9500	C85-H85	0.9500
C15-H15	0.9500	C47-C48	1.21(2)	C86-H86	0.9500
C16-H16	0.9500	C48-C81	1.40(2)	C11-Si1-C21	109.9(8)
C17-C18	1.18(2)	C51-C52	1.36(2)	C11-Si1-C41	108.5(8)
C18-C51	1.44(2)	C51-C56	1.37(3)	C21-Si1-C41	111.4(8)
C21-C26	1.38(2)	C52-N53	1.30(2)	C11-Si1-C31	108.5(8)
C21-C22	1.39(2)	C52-H52	0.9500	C21-Si1-C31	108.2(8)
C22-C23	1.39(2)	N53-C54	1.38(3)	C41-Si1-C31	110.3(7)
C22-H22	0.9500	C54-C55	1.31(3)	C12-C11-C16	114.3(17)
C23-C24	1.40(2)	C54-H54	0.9500	C12-C11-Si1	122.4(14)
C23-H23	0.9500	C55-C56	1.38(3)	C16-C11-Si1	123.0(13)
C24-C25	1.39(2)	C55-H55	0.9500	C11-C12-C13	126.2(19)
C24-C27	1.41(2)	C56-H56	0.9500	C11-C12-H12	116.9
C25-C26	1.39(2)	C61-C66	1.39(2)	C13-C12-H12	116.9
C25-H25	0.9500	C61-C62	1.41(2)	C12-C13-C14	119.3(17)
C26-H26	0.9500	C62-N63	1.32(2)	C12-C13-H13	120.3
C27-C28	1.16(2)	C62-H62	0.9500	C14-C13-H13	120.3
C28-C61	1.48(2)	N63-C64	1.31(2)	C15-C14-C13	115.4(17)
C31-C32	1.34(2)	C64-C65	1.37(2)	C15-C14-C17	122.6(18)
C31-C36	1.40(2)	C64-H64	0.9500	C13-C14-C17	121.9(17)
C32-C33	1.37(2)	C65-C66	1.38(2)	C14-C15-C16	123.8(19)
C32-H32	0.9500	C65-H65	0.9500	C14-C15-H15	118.1
C33-C34	1.39(2)	C66-H66	0.9500	C16-C15-H15	118.1
C33-H33	0.9500	C71-C76	1.36(2)	C15-C16-C11	120.9(17)
C34-C35	1.35(2)	C71-C72	1.38(2)	C15-C16-H16	119.5
C34-C37	1.45(2)	C72-N73	1.33(2)	C11-C16-H16	119.5
C35-C36	1.37(2)	C72-H72	0.9500	C18-C17-C14	176(2)
C35-H35	0.9500	N73-C74	1.33(2)	C17-C18-C51	178(2)
C36-H36	0.9500	C74-C75	1.33(3)	C26-C21-C22	117.1(16)

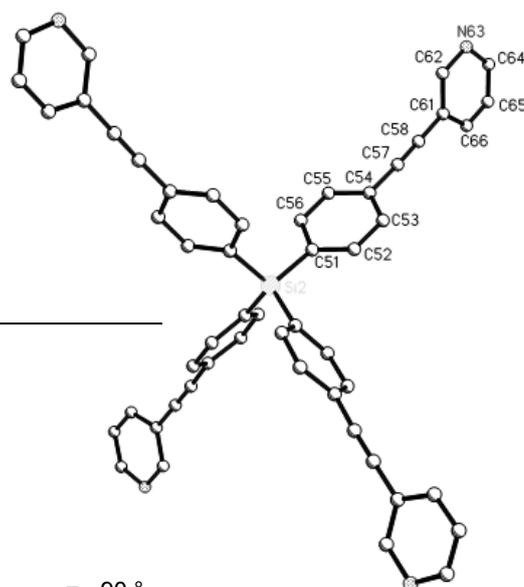
C26-C21-Si1	120.5(14)	C46-C41-Si1	124.8(14)	N63-C64-C65	121.2(19)
C22-C21-Si1	122.4(12)	C41-C42-C43	123.1(18)	N63-C64-H64	119.4
C21-C22-C23	123.0(16)	C41-C42-H42	118.5	C65-C64-H64	119.4
C21-C22-H22	118.5	C43-C42-H42	118.5	C64-C65-C66	120.6(19)
C23-C22-H22	118.5	C44-C43-C42	120.8(19)	C64-C65-H65	119.7
C22-C23-C24	118.3(17)	C44-C43-H43	119.6	C66-C65-H65	119.7
C22-C23-H23	120.8	C42-C43-H43	119.6	C65-C66-C61	117.7(19)
C24-C23-H23	120.8	C43-C44-C45	117.3(16)	C65-C66-H66	121.1
C25-C24-C23	119.6(18)	C43-C44-C47	117.6(16)	C61-C66-H66	121.1
C25-C24-C27	120.6(17)	C45-C44-C47	125.1(15)	C76-C71-C72	121(2)
C23-C24-C27	119.7(17)	C46-C45-C44	120.3(16)	C76-C71-C38	121.8(19)
C24-C25-C26	120.0(17)	C46-C45-H45	119.9	C72-C71-C38	117.4(17)
C24-C25-H25	120.0	C44-C45-H45	119.9	N73-C72-C71	122(2)
C26-C25-H25	120.0	C45-C46-C41	123.3(18)	N73-C72-H72	118.8
C21-C26-C25	121.9(17)	C45-C46-H46	118.3	C71-C72-H72	118.8
C21-C26-H26	119.0	C41-C46-H46	118.3	C74-N73-C72	118(2)
C25-C26-H26	119.0	C48-C47-C44	180(2)	N73-C74-C75	125(2)
C28-C27-C24	178(2)	C47-C48-C81	175.8(19)	N73-C74-H74	117.5
C27-C28-C61	175(2)	C52-C51-C56	117.8(19)	C75-C74-H74	117.5
C32-C31-C36	118.1(17)	C52-C51-C18	119.4(19)	C74-C75-C76	118(2)
C32-C31-Si1	124.4(14)	C56-C51-C18	122.8(19)	C74-C75-H75	120.9
C36-C31-Si1	117.5(13)	N53-C52-C51	127(2)	C76-C75-H75	120.9
C31-C32-C33	120.5(18)	N53-C52-H52	116.4	C71-C76-C75	116(2)
C31-C32-H32	119.8	C51-C52-H52	116.4	C71-C76-H76	122.0
C33-C32-H32	119.8	C52-N53-C54	113(2)	C75-C76-H76	122.0
C32-C33-C34	123.4(17)	C55-C54-N53	123(2)	C86-C81-C82	121.3(18)
C32-C33-H33	118.3	C55-C54-H54	118.4	C86-C81-C48	119.9(17)
C34-C33-H33	118.3	N53-C54-H54	118.4	C82-C81-C48	118.8(17)
C35-C34-C33	115.0(18)	C54-C55-C56	122(2)	N83-C82-C81	120.5(19)
C35-C34-C37	118.7(17)	C54-C55-H55	119.1	N83-C82-H82	119.7
C33-C34-C37	126.2(16)	C56-C55-H55	119.1	C81-C82-H82	119.7
C34-C35-C36	123.1(19)	C51-C56-C55	116(2)	C84-N83-C82	117.5(18)
C34-C35-H35	118.4	C51-C56-H56	121.8	C85-C84-N83	124(2)
C36-C35-H35	118.4	C55-C56-H56	121.8	C85-C84-H84	117.8
C35-C36-C31	119.8(18)	C66-C61-C62	118.2(19)	N83-C84-H84	117.8
C35-C36-H36	120.1	C66-C61-C28	121.2(18)	C84-C85-C86	120(2)
C31-C36-H36	120.1	C62-C61-C28	120.2(17)	C84-C85-H85	119.8
C38-C37-C34	173(2)	N63-C62-C61	121.3(18)	C86-C85-H85	119.8
C37-C38-C71	176(2)	N63-C62-H62	119.4	C81-C86-C85	115.8(18)
C42-C41-C46	115.2(17)	C61-C62-H62	119.4	C81-C86-H86	122.1
C42-C41-Si1	120.0(13)	C64-N63-C62	120.9(18)	C85-C86-H86	122.1

Modifikation in I41/a

Chemie : Name (AK)
 Probe : fg_3PyHgOAc
 Dateinamen : fge25.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX area detector

Tabelle 8.5.12.6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für fge25

Strukturkennzeichen	fge25	
Summenformel	C ₅₂ H ₃₂ N ₄ Si	
Molmasse	740.90	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	I4 ₁ /a	
Z	12	
Gitterkonstanten	a = 13.4215(15) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 13.4215(15) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 65.502(9) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	11799(3) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.251 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.102 mm ⁻¹	



Kristallform	polyhedron
Kristallgröße	0.160 x 0.150 x 0.140 mm ³
Kristallfarbe	colourless
Gemessener Theta-Bereich	1.243 bis 18.031 °
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -56 ≤ l ≤ 56
Gemessene Reflexe	37023
Unabhängige Reflexe	2050 (R(int) = 0.1389)
Beobachtete Reflexe	1358 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 and 0.85
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restriants/Parameter	2050 / 375 / 417
Goodness-of-fit an F ²	1.05
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.075, wR2 = 0.155
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.14 und -0.17 eÅ ⁻³

Tabelle 8.5.12.7: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für fge25. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Si1	1.0000	0.2500	0.4015(1)	0.0664(11)
Si2	0.5000	-0.2500	0.1250	0.0735(15)
C11	0.8939(6)	0.2825(6)	0.3847(1)	0.061(2)
C12	0.8369(6)	0.3687(6)	0.3868(1)	0.071(2)
H12	0.8520	0.4138	0.3976	0.085
C13	0.7596(6)	0.3902(6)	0.3738(1)	0.076(3)
H13	0.7220	0.4493	0.3759	0.092
C14	0.7350(7)	0.3287(7)	0.3577(1)	0.073(3)
C15	0.7909(7)	0.2418(6)	0.3551(1)	0.081(3)
H15	0.7760	0.1974	0.3443	0.097
C16	0.8673(6)	0.2209(6)	0.3683(1)	0.078(3)
H16	0.9042	0.1614	0.3661	0.094
C17	0.6573(7)	0.3522(7)	0.3439(2)	0.082(3)
C18	0.5943(8)	0.3696(7)	0.3320(2)	0.095(3)
C21	0.5119(9)	0.3995(9)	0.3197(2)	0.088(7)
C22	0.4167(11)	0.3965(10)	0.3280(2)	0.093(6)
H22	0.4078	0.3775	0.3419	0.111
N23	0.3347(8)	0.4213(10)	0.3161(2)	0.105(6)
C24	0.3477(8)	0.4491(10)	0.2958(2)	0.083(6)
H24	0.2917	0.4660	0.2877	0.100
C25	0.4429(10)	0.4520(15)	0.2875(2)	0.147(11)
H25	0.4518	0.4710	0.2736	0.176
C26	0.5249(8)	0.4272(14)	0.2994(2)	0.135(10)
H26	0.5900	0.4293	0.2937	0.162
C21B	0.5206(11)	0.3831(13)	0.3165(3)	0.086(8)
C22B	0.4462(15)	0.4514(14)	0.3212(3)	0.118(11)
H22B	0.4487	0.4875	0.3337	0.142
N23B	0.3680(14)	0.4670(12)	0.3077(3)	0.119(9)
C24B	0.3643(11)	0.4142(14)	0.2894(3)	0.130(12)
H24B	0.3109	0.4249	0.2802	0.156
C25B	0.4387(14)	0.3459(16)	0.2847(2)	0.120(9)
H25B	0.4361	0.3099	0.2723	0.144
C26B	0.5168(12)	0.3303(14)	0.2983(3)	0.111(9)
H26B	0.5677	0.2837	0.2951	0.133
C31	1.0318(6)	0.3583(5)	0.4183(1)	0.061(2)
C32	1.1156(6)	0.4170(6)	0.4155(1)	0.077(3)
H32	1.1599	0.4017	0.4047	0.092
C33	1.1367(7)	0.4978(6)	0.4281(1)	0.081(3)
H33	1.1940	0.5373	0.4256	0.097
C34	1.0754(7)	0.5203(7)	0.4440(1)	0.073(3)
C35	0.9913(7)	0.4616(7)	0.4473(1)	0.081(3)
H35	0.9477	0.4765	0.4583	0.097
C36	0.9707(6)	0.3820(6)	0.4346(1)	0.078(3)
H36	0.9132	0.3426	0.4371	0.094

C37	1.0966(7)	0.6020(8)	0.4572(2)	0.083(3)
C38	1.1157(7)	0.6666(7)	0.4685(2)	0.081(3)
C41	1.1358(7)	0.7462(7)	0.4827(2)	0.084(3)
C42	1.1621(7)	0.8374(8)	0.4767(2)	0.101(3)
H42	1.1717	0.8471	0.4624	0.122
N43	1.1763(7)	0.9167(6)	0.4888(2)	0.119(3)
C44	1.1633(9)	0.9020(9)	0.5078(2)	0.129(4)
H44	1.1692	0.9578	0.5166	0.155
C45	1.1419(13)	0.8130(10)	0.5163(2)	0.197(7)
H45	1.1389	0.8048	0.5307	0.237
C46	1.1242(11)	0.7329(9)	0.5029(2)	0.166(6)
H46	1.1042	0.6699	0.5081	0.200
C51	0.4755(6)	-0.1407(6)	0.1418(1)	0.069(2)
C52	0.5367(6)	-0.0585(6)	0.1432(1)	0.074(2)
H52	0.5929	-0.0543	0.1344	0.089
C53	0.5190(7)	0.0186(7)	0.1569(1)	0.083(3)
H53	0.5642	0.0730	0.1577	0.099
C54	0.4351(7)	0.0164(7)	0.1696(1)	0.074(3)
C55	0.3730(6)	-0.0651(7)	0.1686(1)	0.081(3)
H55	0.3159	-0.0687	0.1772	0.097
C56	0.3943(6)	-0.1417(6)	0.1552(1)	0.076(3)
H56	0.3513	-0.1979	0.1550	0.092
C57	0.4166(7)	0.0944(7)	0.1837(2)	0.080(3)
C58	0.3951(7)	0.1566(8)	0.1955(2)	0.097(3)
C61	0.3677(8)	0.2314(9)	0.2097(2)	0.105(3)
C62	0.3844(12)	0.2186(11)	0.2300(2)	0.202(7)
H62	0.4146	0.1588	0.2347	0.242
N63	0.3576(14)	0.2921(11)	0.2440(2)	0.284(9)
C64	0.3141(11)	0.3754(10)	0.2361(2)	0.165(6)
H64	0.2965	0.4279	0.2451	0.198
C65	0.2959(8)	0.3860(8)	0.2170(2)	0.121(4)
H65	0.2628	0.4441	0.2122	0.145
C66	0.3226(9)	0.3176(8)	0.2042(2)	0.129(4)
H66	0.3099	0.3283	0.1901	0.155

Tabelle 8.5.12.8: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge25.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H12	0.8520	0.4138	0.3976	0.085
H13	0.7220	0.4493	0.3759	0.092
H15	0.7760	0.1974	0.3443	0.097
H16	0.9042	0.1614	0.3661	0.094
H22	0.4078	0.3775	0.3419	0.111
H24	0.2917	0.4660	0.2877	0.100
H25	0.4518	0.4710	0.2736	0.176
H26	0.5900	0.4293	0.2937	0.162
H22B	0.4487	0.4875	0.3337	0.142
H24B	0.3109	0.4249	0.2802	0.156
H25B	0.4361	0.3099	0.2723	0.144
H26B	0.5677	0.2837	0.2951	0.133
H32	1.1599	0.4017	0.4047	0.092
H33	1.1940	0.5373	0.4256	0.097
H35	0.9477	0.4765	0.4583	0.097
H36	0.9132	0.3426	0.4371	0.094
H42	1.1717	0.8471	0.4624	0.122
H44	1.1692	0.9578	0.5166	0.155
H45	1.1389	0.8048	0.5307	0.237
H46	1.1042	0.6699	0.5081	0.200
H52	0.5929	-0.0543	0.1344	0.089
H53	0.5642	0.0730	0.1577	0.099
H55	0.3159	-0.0687	0.1772	0.097
H56	0.3513	-0.1979	0.1550	0.092
H62	0.4146	0.1588	0.2347	0.242
H64	0.2965	0.4279	0.2451	0.198
H65	0.2628	0.4441	0.2122	0.145

H66 0.3099 0.3283 0.1901 0.155

Tabelle 8.5.12.9: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge25. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si1	0.065(2)	0.054(2)	0.080(2)	0.000	0.000	-0.0009(18)
Si2	0.064(2)	0.064(2)	0.092(4)	0.000	0.000	0.000
C11	0.062(5)	0.046(5)	0.075(5)	0.003(4)	0.002(4)	-0.003(4)
C12	0.070(6)	0.058(5)	0.084(6)	-0.005(4)	-0.005(4)	0.001(4)
C13	0.067(6)	0.068(6)	0.094(6)	-0.001(5)	-0.004(5)	0.008(4)
C14	0.064(6)	0.064(6)	0.091(6)	0.002(4)	-0.002(5)	-0.004(4)
C15	0.084(6)	0.068(6)	0.091(7)	-0.012(5)	-0.014(5)	0.001(4)
C16	0.079(6)	0.062(6)	0.094(6)	-0.009(5)	-0.008(5)	0.009(5)
C17	0.064(6)	0.080(7)	0.100(7)	0.005(5)	-0.004(5)	-0.003(5)
C18	0.081(6)	0.092(7)	0.112(7)	0.012(6)	-0.018(5)	0.000(5)
C21	0.085(8)	0.072(15)	0.107(10)	-0.015(9)	-0.017(6)	0.009(8)
C22	0.086(8)	0.088(15)	0.104(10)	-0.025(9)	-0.019(7)	0.001(9)
N23	0.094(9)	0.109(14)	0.111(10)	-0.022(9)	-0.019(7)	0.009(8)
C24	0.082(10)	0.077(13)	0.090(10)	-0.046(10)	-0.034(7)	0.006(9)
C25	0.085(10)	0.24(3)	0.120(11)	0.017(13)	-0.024(8)	0.026(11)
C26	0.078(10)	0.21(3)	0.116(10)	0.029(12)	-0.019(7)	0.013(10)
C21B	0.077(11)	0.071(17)	0.111(12)	0.017(9)	-0.013(9)	-0.008(10)
C22B	0.108(15)	0.12(2)	0.129(16)	-0.020(14)	-0.045(12)	0.033(14)
N23B	0.106(14)	0.119(18)	0.133(16)	-0.011(14)	-0.042(11)	0.022(13)
C24B	0.128(18)	0.13(2)	0.135(17)	-0.020(14)	-0.060(14)	0.041(15)
C25B	0.125(17)	0.109(19)	0.126(13)	0.003(12)	-0.039(11)	0.026(13)
C26B	0.115(15)	0.097(17)	0.121(12)	0.004(11)	-0.034(10)	0.021(12)
C31	0.060(5)	0.049(5)	0.073(5)	0.004(4)	-0.006(4)	0.002(4)
C32	0.071(6)	0.069(6)	0.091(6)	-0.012(5)	0.006(5)	-0.007(4)
C33	0.083(6)	0.066(6)	0.093(6)	-0.011(5)	0.004(5)	-0.018(5)
C34	0.085(6)	0.059(5)	0.075(6)	-0.002(4)	-0.008(4)	0.006(4)
C35	0.088(6)	0.079(6)	0.077(6)	-0.008(5)	0.004(5)	-0.001(5)
C36	0.072(6)	0.077(6)	0.085(6)	-0.010(5)	0.005(5)	-0.008(5)
C37	0.089(7)	0.070(6)	0.088(7)	-0.009(5)	-0.009(5)	0.002(5)
C38	0.084(7)	0.070(6)	0.089(7)	-0.010(5)	-0.010(5)	0.009(5)
C41	0.096(7)	0.074(6)	0.083(6)	-0.010(5)	0.004(6)	-0.004(5)
C42	0.136(9)	0.078(6)	0.091(7)	-0.014(5)	0.013(6)	-0.019(6)
N43	0.156(8)	0.092(6)	0.110(7)	-0.025(5)	0.029(7)	-0.040(5)
C44	0.175(11)	0.104(8)	0.109(8)	-0.034(6)	0.028(8)	-0.039(7)
C45	0.37(2)	0.122(9)	0.097(8)	-0.031(6)	0.038(9)	-0.076(10)
C46	0.303(17)	0.103(8)	0.094(7)	-0.016(6)	0.020(7)	-0.059(9)
C51	0.065(6)	0.058(5)	0.084(6)	0.006(4)	0.007(4)	-0.003(4)
C52	0.066(6)	0.063(5)	0.094(6)	0.008(4)	0.001(5)	0.000(4)
C53	0.072(6)	0.064(6)	0.113(7)	-0.005(5)	-0.003(5)	-0.001(5)
C54	0.066(6)	0.063(6)	0.095(6)	-0.006(5)	-0.008(5)	0.003(4)
C55	0.077(6)	0.073(6)	0.092(7)	-0.013(5)	0.001(5)	-0.008(4)
C56	0.076(6)	0.064(6)	0.089(6)	-0.005(5)	0.008(5)	-0.016(5)
C57	0.080(7)	0.061(6)	0.098(7)	-0.007(5)	-0.002(5)	0.001(5)
C58	0.105(8)	0.072(7)	0.113(8)	-0.020(5)	0.009(6)	-0.001(6)
C61	0.115(9)	0.083(7)	0.118(7)	-0.026(6)	0.006(6)	0.005(6)
C62	0.338(19)	0.144(10)	0.123(8)	-0.039(7)	-0.011(8)	0.091(11)
N63	0.50(2)	0.193(12)	0.157(9)	-0.055(8)	-0.022(10)	0.162(14)
C64	0.241(15)	0.117(9)	0.136(9)	-0.051(8)	-0.010(9)	0.043(9)
C65	0.149(10)	0.083(7)	0.130(9)	-0.036(7)	-0.003(8)	0.022(7)
C66	0.168(10)	0.089(7)	0.132(8)	-0.037(6)	-0.005(7)	0.029(7)

Tabelle 8.5.12.10: Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) für fge25.

Si1-C11#1	1.854(8)	Si1-C31	1.873(8)	Si2-C51#3	1.865(8)
Si1-C11	1.854(8)	Si2-C51	1.865(8)	Si2-C51#4	1.865(8)
Si1-C31#1	1.873(8)	Si2-C51#2	1.865(8)	C11-C12	1.394(10)

C11-C16	1.403(10)	C62-N63	1.393(15)	C25B-C26B-H26B	120.0
C12-C13	1.374(10)	C62-H62	0.9500	C21B-C26B-H26B	120.0
C12-H12	0.9500	N63-C64	1.364(16)	C36-C31-C32	116.9(8)
C13-C14	1.377(11)	C64-C65	1.282(14)	C36-C31-Si1	119.8(7)
C13-H13	0.9500	C64-H64	0.9500	C32-C31-Si1	123.3(7)
C14-C15	1.397(11)	C65-C66	1.293(12)	C31-C32-C33	122.0(8)
C14-C17	1.419(12)	C65-H65	0.9500	C31-C32-H32	119.0
C15-C16	1.366(10)	C66-H66	0.9500	C33-C32-H32	119.0
C15-H15	0.9500	C11#1-Si1-C11	106.9(5)	C34-C33-C32	120.3(9)
C16-H16	0.9500	C11#1-Si1-C31#1	110.1(4)	C34-C33-H33	119.8
C17-C18	1.173(11)	C11-Si1-C31#1	110.9(4)	C32-C33-H33	119.8
C18-C21	1.427(14)	C11#1-Si1-C31	110.9(4)	C33-C34-C35	118.8(9)
C18-C21B	1.427(16)	C11-Si1-C31	110.1(4)	C33-C34-C37	121.0(9)
C21-C22	1.3900	C31#1-Si1-C31	107.9(5)	C35-C34-C37	120.2(9)
C21-C26	1.3900	C51-Si2-C51#2	110.5(3)	C36-C35-C34	120.4(9)
C22-N23	1.3900	C51-Si2-C51#3	110.5(3)	C36-C35-H35	119.8
C22-H22	0.9500	C51#2-Si2-C51#3	107.4(5)	C34-C35-H35	119.8
N23-C24	1.3900	C51-Si2-C51#4	107.4(5)	C35-C36-C31	121.6(9)
C24-C25	1.3900	C51#2-Si2-C51#4	110.5(3)	C35-C36-H36	119.2
C24-H24	0.9500	C51#3-Si2-C51#4	110.5(3)	C31-C36-H36	119.2
C25-C26	1.3900	C12-C11-C16	115.3(8)	C38-C37-C34	177.5(11)
C25-H25	0.9500	C12-C11-Si1	123.8(7)	C37-C38-C41	178.0(11)
C26-H26	0.9500	C16-C11-Si1	120.9(6)	C42-C41-C46	116.4(10)
C21B-C22B	1.3900	C13-C12-C11	121.7(8)	C42-C41-C38	122.4(10)
C21B-C26B	1.3900	C13-C12-H12	119.1	C46-C41-C38	121.1(10)
C22B-N23B	1.3900	C11-C12-H12	119.1	C41-C42-N43	126.2(10)
C22B-H22B	0.9500	C12-C13-C14	121.9(9)	C41-C42-H42	116.9
N23B-C24B	1.3900	C12-C13-H13	119.0	N43-C42-H42	116.9
C24B-C25B	1.3900	C14-C13-H13	119.0	C44-N43-C42	115.8(10)
C24B-H24B	0.9500	C13-C14-C15	117.7(9)	N43-C44-C45	124.8(12)
C25B-C26B	1.3900	C13-C14-C17	122.1(9)	N43-C44-H44	117.6
C25B-H25B	0.9500	C15-C14-C17	120.2(9)	C45-C44-H44	117.6
C26B-H26B	0.9500	C16-C15-C14	119.9(9)	C44-C45-C46	117.1(12)
C31-C36	1.383(10)	C16-C15-H15	120.1	C44-C45-H45	121.4
C31-C32	1.385(10)	C14-C15-H15	120.1	C46-C45-H45	121.4
C32-C33	1.391(10)	C15-C16-C11	123.5(8)	C41-C46-C45	119.4(12)
C32-H32	0.9500	C15-C16-H16	118.3	C41-C46-H46	120.3
C33-C34	1.361(11)	C11-C16-H16	118.3	C45-C46-H46	120.3
C33-H33	0.9500	C18-C17-C14	177.9(11)	C52-C51-C56	115.6(8)
C34-C35	1.393(11)	C17-C18-C21	172.0(12)	C52-C51-Si2	124.3(7)
C34-C37	1.423(12)	C17-C18-C21B	174.9(13)	C56-C51-Si2	120.0(7)
C35-C36	1.382(10)	C22-C21-C26	120.0	C51-C52-C53	122.4(9)
C35-H35	0.9500	C22-C21-C18	118.8(10)	C51-C52-H52	118.8
C36-H36	0.9500	C26-C21-C18	121.1(10)	C53-C52-H52	118.8
C37-C38	1.168(10)	C21-C22-N23	120.0	C52-C53-C54	120.3(9)
C38-C41	1.443(12)	C21-C22-H22	120.0	C52-C53-H53	119.9
C41-C42	1.335(12)	N23-C22-H22	120.0	C54-C53-H53	119.9
C41-C46	1.343(12)	C24-N23-C22	120.0	C55-C54-C53	118.5(9)
C42-N43	1.342(11)	C25-C24-N23	120.0	C55-C54-C57	120.6(9)
C42-H42	0.9500	C25-C24-H24	120.0	C53-C54-C57	120.8(9)
N43-C44	1.272(11)	N23-C24-H24	120.0	C54-C55-C56	119.6(9)
C44-C45	1.349(14)	C24-C25-C26	120.0	C54-C55-H55	120.2
C44-H44	0.9500	C24-C25-H25	120.0	C56-C55-H55	120.2
C45-C46	1.408(14)	C26-C25-H25	120.0	C55-C56-C51	123.5(8)
C45-H45	0.9500	C25-C26-C21	120.0	C55-C56-H56	118.2
C46-H46	0.9500	C25-C26-H26	120.0	C51-C56-H56	118.2
C51-C52	1.378(10)	C21-C26-H26	120.0	C58-C57-C54	175.7(11)
C51-C56	1.396(10)	C22B-C21B-C26B	120.0	C57-C58-C61	179.2(12)
C52-C53	1.391(10)	C22B-C21B-C18	115.2(13)	C66-C61-C62	116.3(12)
C52-H52	0.9500	C26B-C21B-C18	124.8(13)	C66-C61-C58	122.9(12)
C53-C54	1.399(11)	N23B-C22B-C21B	120.0	C62-C61-C58	120.7(12)
C53-H53	0.9500	N23B-C22B-H22B	120.0	C61-C62-N63	120.8(14)
C54-C55	1.376(11)	C21B-C22B-H22B	120.0	C61-C62-H62	119.6
C54-C57	1.420(12)	C22B-N23B-C24B	120.0	N63-C62-H62	119.6
C55-C56	1.385(10)	C25B-C24B-N23B	120.0	C64-N63-C62	116.0(14)
C55-H55	0.9500	C25B-C24B-H24B	120.0	C65-C64-N63	123.1(14)
C56-H56	0.9500	N23B-C24B-H24B	120.0	C65-C64-H64	118.5
C57-C58	1.172(11)	C26B-C25B-C24B	120.0	N63-C64-H64	118.5
C58-C61	1.418(13)	C26B-C25B-H25B	120.0	C64-C65-C66	119.9(14)
C61-C66	1.355(13)	C24B-C25B-H25B	120.0	C64-C65-H65	120.0
C61-C62	1.358(15)	C25B-C26B-C21B	120.0	C66-C65-H65	120.0

C65-C66-C61	123.9(13)	Symmetrietransformationen für	#3 $y+3/4, -x+1/4, -z+1/4$
C65-C66-H66	118.1	die äquivalenten Atome:	#4 $-x+1, -y-1/2, z+0$
C61-C66-H66	118.1	#1 $-x+2, -y+1/2, z+0$	
		#2 $-y+1/4, x-3/4, -z+1/4$	

8.5.13 Tetrakis(4-(pyridin-4-ylethynyl)phenyl)silan (53)

I41/a-Modifikation

Chemie : Florian Geyer (AK Bunz)
 Probe : fg_mv04
 Dateinamen : fge10.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar

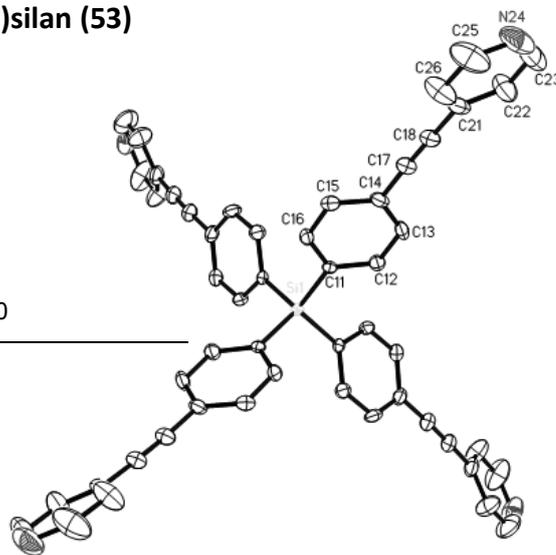


Tabelle 8.5.13.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für fge10

Strukturkennzeichen	fge10	
Summenformel	$C_{56}H_{32}N_4Si$	
Molmasse	788.94	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	$I4_1/a$	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 26.518(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 26.518(7)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 6.3122(18)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$4439(3)$ Å ³	
Dichte (berechnet)	1.181 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.095 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.170 x 0.110 x 0.080 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.536 bis 25.210 °	
Indexgrenzen	$-30 \leq h \leq 31, -31 \leq k \leq 26, -7 \leq l \leq 7$	
Gemessene Reflexe	17280	
Unabhängige Reflexe	2009 ($R(\text{int}) = 0.0730$)	
Beobachtete Reflexe	1554 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.84	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten/Restriants/Parameter	2009 / 0 / 138	
Goodness-of-fit an F^2	1.22	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.074, wR2 = 0.186$	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.39 und -0.32 eÅ ⁻³	

Tabelle 8.5.13.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für fge10. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Si1	0.0000	0.2500	0.1250	0.0172(4)
C11	0.0567(1)	0.2334(1)	0.2919(4)	0.0180(6)
C12	0.0839(1)	0.1890(1)	0.2612(5)	0.0246(7)
H12	0.0733	0.1660	0.1548	0.029
C13	0.1260(1)	0.1775(1)	0.3816(5)	0.0298(8)
H13	0.1438	0.1470	0.3569	0.036
C14	0.1424(1)	0.2104(1)	0.5386(5)	0.0257(7)
C15	0.1163(1)	0.2555(1)	0.5689(5)	0.0245(7)
H15	0.1274	0.2788	0.6733	0.029

C16	0.0742(1)	0.2666(1)	0.4473(5)	0.0217(7)
H16	0.0569	0.2974	0.4702	0.026
C17	0.1839(1)	0.1975(1)	0.6747(6)	0.0311(8)
C18	0.2169(1)	0.1851(1)	0.7948(6)	0.0339(8)
C21	0.2542(1)	0.1701(1)	0.9476(6)	0.0348(9)
C22	0.2922(2)	0.1366(2)	0.9009(8)	0.0564(12)
H22	0.2951	0.1227	0.7628	0.068
C23	0.3261(2)	0.1235(2)	1.0586(9)	0.0678(14)
H23	0.3521	0.1003	1.0235	0.081
N24	0.3248(1)	0.1409(2)	1.2528(7)	0.0675(12)
C25	0.2887(2)	0.1740(2)	1.2941(7)	0.0740(16)
H25	0.2876	0.1883	1.4320	0.089
C26	0.2527(2)	0.1890(2)	1.1506(7)	0.0588(13)
H26	0.2272	0.2122	1.1910	0.071
C31	0.2465(12)	0.0167(15)	0.365(14)	0.51(4)

Tabelle 8.5.13.3: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge10.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H12	0.0733	0.1660	0.1548	0.029
H13	0.1438	0.1470	0.3569	0.036
H15	0.1274	0.2788	0.6733	0.029
H16	0.0569	0.2974	0.4702	0.026
H22	0.2951	0.1227	0.7628	0.068
H23	0.3521	0.1003	1.0235	0.081
H25	0.2876	0.1883	1.4320	0.089
H26	0.2272	0.2122	1.1910	0.071

Tabelle 8.5.13.4: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge10. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si1	0.0138(5)	0.0138(5)	0.0239(8)	0.000	0.000	0.000
C11	0.0132(14)	0.0178(15)	0.0229(14)	0.0007(12)	0.0048(11)	-0.0020(11)
C12	0.0224(16)	0.0231(16)	0.0282(16)	-0.0052(13)	-0.0051(13)	0.0011(13)
C13	0.0242(17)	0.0238(17)	0.0416(19)	-0.0047(15)	-0.0058(15)	0.0104(13)
C14	0.0162(15)	0.0309(18)	0.0301(17)	0.0039(14)	-0.0025(13)	-0.0005(13)
C15	0.0206(16)	0.0281(17)	0.0246(16)	-0.0019(13)	0.0002(13)	-0.0049(13)
C16	0.0203(16)	0.0189(15)	0.0260(15)	-0.0013(12)	0.0031(12)	0.0037(12)
C17	0.0216(17)	0.0336(19)	0.0382(19)	-0.0013(15)	-0.0034(15)	-0.0007(14)
C18	0.0227(18)	0.0334(19)	0.046(2)	0.0012(16)	-0.0065(15)	-0.0017(14)
C21	0.0202(17)	0.042(2)	0.042(2)	0.0092(17)	-0.0058(15)	-0.0044(15)
C22	0.044(2)	0.063(3)	0.062(3)	0.003(2)	-0.010(2)	0.018(2)
C23	0.042(3)	0.080(3)	0.081(4)	0.016(3)	-0.013(2)	0.020(2)
N24	0.040(2)	0.098(3)	0.064(3)	0.030(2)	-0.0149(19)	0.003(2)
C25	0.050(3)	0.131(5)	0.041(3)	0.005(3)	-0.011(2)	0.006(3)
C26	0.037(2)	0.092(4)	0.048(3)	0.001(2)	-0.0044(19)	0.014(2)
C31	0.25(2)	0.61(5)	0.65(10)	0.08(6)	0.13(4)	-0.20(3)

Tabelle 8.5.13.5: Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) für fge10.

Si1-C11	1.889(3)	C12-H12	0.9500	C16-H16	0.9500
Si1-C11#1	1.889(3)	C13-C14	1.391(4)	C17-C18	1.204(5)
Si1-C11#2	1.889(3)	C13-H13	0.9500	C18-C21	1.436(5)
Si1-C11#3	1.889(3)	C14-C15	1.395(4)	C21-C22	1.375(5)
C11-C12	1.394(4)	C14-C17	1.438(4)	C21-C26	1.377(6)
C11-C16	1.397(4)	C15-C16	1.384(4)	C22-C23	1.387(6)
C12-C13	1.384(4)	C15-H15	0.9500	C22-H22	0.9500

C23-N24	1.310(6)	C12-C13-H13	119.8	C22-C23-H23	117.8
C23-H23	0.9500	C14-C13-H13	119.8	C23-N24-C25	116.0(4)
N24-C25	1.324(6)	C13-C14-C15	118.7(3)	N24-C25-C26	124.3(5)
C25-C26	1.374(6)	C13-C14-C17	121.0(3)	N24-C25-H25	117.8
C25-H25	0.9500	C15-C14-C17	120.2(3)	C26-C25-H25	117.8
C26-H26	0.9500	C16-C15-C14	120.3(3)	C25-C26-C21	119.2(4)
C31-C31#4	1.70(2)	C16-C15-H15	119.8	C25-C26-H26	120.4
C31-C31#5	1.70(2)	C14-C15-H15	119.8	C21-C26-H26	120.4
C11-Si1-C11#1	108.13(8)	C15-C16-C11	121.6(3)	C31#4-C31-C31#5	149(3)
C11-Si1-C11#2	108.13(8)	C15-C16-H16	119.2		
C11#1-Si1-C11#2	112.19(17)	C11-C16-H16	119.2	Symmetrietransformationen für	
C11-Si1-C11#3	112.19(17)	C18-C17-C14	176.6(4)	die äquivalenten Atome:	
C11#1-Si1-C11#3	108.13(8)	C17-C18-C21	176.7(4)	#1 $y-1/4, -x+1/4, -z+1/4$	
C11#2-Si1-C11#3	108.13(8)	C22-C21-C26	117.1(3)	#2 $-y+1/4, x+1/4, -z+1/4$	
C12-C11-C16	117.2(3)	C22-C21-C18	122.6(4)	#3 $-x+0, -y+1/2, z+0$	
C12-C11-Si1	122.1(2)	C26-C21-C18	120.3(3)	#4 $-y+1/4, x-1/4, z-1/4$	
C16-C11-Si1	120.6(2)	C21-C22-C23	119.0(4)	#5 $y+1/4, -x+1/4, z+1/4$	
C13-C12-C11	121.8(3)	C21-C22-H22	120.5		
C13-C12-H12	119.1	C23-C22-H22	120.5		
C11-C12-H12	119.1	N24-C23-C22	124.4(4)		
C12-C13-C14	120.3(3)	N24-C23-H23	117.8		

Modifikation P21

Chemie : Florian Geyer (AK Bunz)
 Probe : 4-Py_Ag2CO3
 Dateinamen : fge21.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar

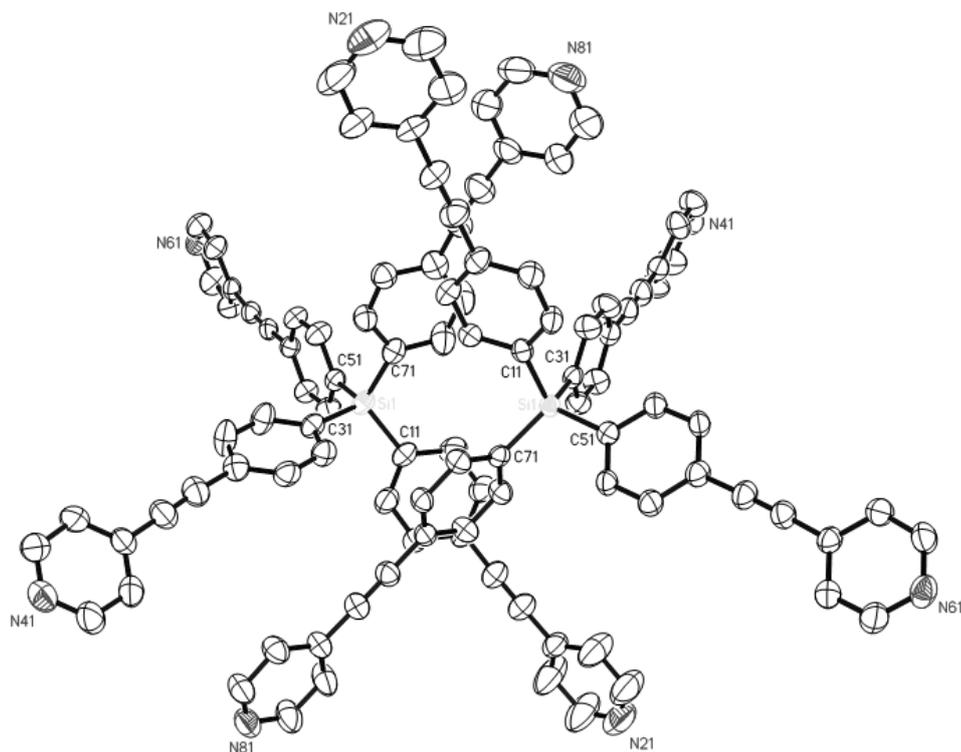


Tabelle 8.5.13.6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für fge21

Strukturkennzeichen	fge21
Summenformel	C ₅₂ H ₃₂ N ₄ Si
Molmasse	740.90
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin

Raumgruppe	P2 ₁	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 9.0422(6) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 29.432(2) Å	$\beta = 104.3062(19)^\circ$
	c = 15.6532(11) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	4036.6(5) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.219 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.100 mm ⁻¹	
Kristallform	needle	
Kristallgröße	0.540 x 0.070 x 0.060 mm ³	
Kristallfarbe	yellow	
Gemessener Theta-Bereich	1.343 bis 24.871 °	
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 10, -34 ≤ k ≤ 34, -18 ≤ l ≤ 17	
Gemessene Reflexe	35013	
Unabhängige Reflexe	13731 (R(int) = 0.0430)	
Beobachtete Reflexe	9542 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.84	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	13731 / 901 / 1027	
Goodness-of-fit an F ²	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.057, wR2 = 0.119	
Flack-Parameter	0.09(7)	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.20 und -0.19 eÅ ⁻³	

Tabelle 8.5.13.7: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für fge21. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Si11	0.4200(2)	0.5783(1)	0.7060(1)	0.0397(4)
C111	0.4076(6)	0.5384(2)	0.7979(4)	0.0421(14)
C121	0.3759(8)	0.4924(2)	0.7870(5)	0.0636(19)
H121	0.3513	0.4800	0.7292	0.076
C131	0.3790(8)	0.4639(2)	0.8580(4)	0.0641(19)
H131	0.3612	0.4323	0.8484	0.077
C141	0.4076(6)	0.4812(2)	0.9424(4)	0.0458(15)
C151	0.4316(7)	0.5272(2)	0.9540(4)	0.0560(16)
H151	0.4470	0.5401	1.0112	0.067
C161	0.4335(7)	0.5548(2)	0.8828(4)	0.0554(16)
H161	0.4533	0.5863	0.8929	0.066
C171	0.4156(7)	0.4510(2)	1.0162(4)	0.0553(17)
N211	0.4685(11)	0.3300(3)	1.2828(5)	0.109(3)
C221	0.3721(14)	0.3623(4)	1.2720(7)	0.130(4)
H221	0.3111	0.3652	1.3132	0.156
C231	0.3507(13)	0.3937(3)	1.2028(6)	0.118(4)
H231	0.2726	0.4159	1.1961	0.142
C241	0.4394(8)	0.3925(2)	1.1462(4)	0.0563(17)
C251	0.5382(10)	0.3576(3)	1.1554(6)	0.098(3)
H251	0.5996	0.3538	1.1147	0.118
C261	0.5504(12)	0.3271(3)	1.2244(6)	0.111(3)
H261	0.6215	0.3029	1.2297	0.133
C271	0.4253(7)	0.4248(2)	1.0754(4)	0.0572(17)
C311	0.5519(6)	0.6254(2)	0.7557(4)	0.0412(14)
C321	0.6936(6)	0.6153(2)	0.8108(4)	0.0470(15)
H321	0.7232	0.5843	0.8199	0.056
C331	0.7916(7)	0.6480(2)	0.8522(4)	0.0514(16)
H331	0.8870	0.6395	0.8899	0.062
C341	0.7539(7)	0.6935(2)	0.8400(4)	0.0504(16)
C351	0.6154(8)	0.7045(2)	0.7822(5)	0.066(2)
H351	0.5888	0.7355	0.7705	0.080
C361	0.5169(7)	0.6713(2)	0.7421(5)	0.0570(18)
H361	0.4219	0.6797	0.7039	0.068
C371	0.8543(8)	0.7283(2)	0.8865(5)	0.0585(18)

N411	1.2547(8)	0.8501(2)	1.0736(4)	0.081(2)
C421	1.1747(11)	0.8586(3)	0.9927(5)	0.087(3)
H421	1.1901	0.8869	0.9672	0.104
C431	1.0689(10)	0.8286(3)	0.9422(4)	0.079(2)
H431	1.0124	0.8365	0.8845	0.095
C441	1.0491(8)	0.7874(2)	0.9780(4)	0.0544(17)
C451	1.1255(9)	0.7792(2)	1.0627(5)	0.072(2)
H451	1.1102	0.7515	1.0904	0.087
C461	1.2244(9)	0.8110(3)	1.1081(5)	0.079(2)
H461	1.2743	0.8048	1.1678	0.095
C471	0.9404(9)	0.7549(3)	0.9287(5)	0.0620(19)
C511	0.2286(6)	0.6039(2)	0.6527(4)	0.0362(13)
C521	0.1155(6)	0.6096(2)	0.6967(4)	0.0409(14)
H521	0.1319	0.5987	0.7554	0.049
C531	-0.0228(6)	0.6312(2)	0.6580(4)	0.0417(15)
H531	-0.0993	0.6345	0.6896	0.050
C541	-0.0459(6)	0.6475(2)	0.5722(4)	0.0371(13)
C551	0.0655(7)	0.6423(2)	0.5268(4)	0.0437(14)
H551	0.0500	0.6538	0.4685	0.052
C561	0.1999(7)	0.6203(2)	0.5662(4)	0.0476(16)
H561	0.2748	0.6161	0.5337	0.057
C571	-0.1878(7)	0.6695(2)	0.5288(4)	0.0393(14)
N611	-0.6884(7)	0.7459(2)	0.3144(4)	0.0650(16)
C621	-0.5532(8)	0.7435(2)	0.2956(5)	0.0609(18)
H621	-0.5444	0.7550	0.2403	0.073
C631	-0.4260(7)	0.7253(2)	0.3511(4)	0.0500(16)
H631	-0.3323	0.7247	0.3340	0.060
C641	-0.4330(7)	0.7082(2)	0.4308(4)	0.0400(14)
C651	-0.5725(7)	0.7110(2)	0.4531(4)	0.0552(17)
H651	-0.5832	0.7003	0.5085	0.066
C661	-0.6958(8)	0.7299(3)	0.3923(5)	0.067(2)
H661	-0.7910	0.7315	0.4076	0.080
C671	-0.3005(7)	0.6877(2)	0.4876(4)	0.0409(14)
C711	0.4993(6)	0.5511(2)	0.6187(4)	0.0414(14)
C721	0.5692(6)	0.5787(2)	0.5672(4)	0.0471(15)
H721	0.5817	0.6101	0.5812	0.056
C731	0.6208(7)	0.5626(2)	0.4973(4)	0.0498(15)
H731	0.6648	0.5828	0.4632	0.060
C741	0.6082(7)	0.5167(2)	0.4766(4)	0.0533(16)
C751	0.5397(9)	0.4889(2)	0.5257(5)	0.071(2)
H751	0.5288	0.4574	0.5120	0.085
C761	0.4863(8)	0.5058(2)	0.5945(5)	0.068(2)
H761	0.4386	0.4855	0.6266	0.082
C771	0.6683(8)	0.4976(3)	0.4085(5)	0.0649(19)
N811	0.9863(9)	0.4128(3)	0.2047(4)	0.098(2)
C821	0.9437(14)	0.3935(3)	0.2713(6)	0.123(4)
H821	0.9737	0.3629	0.2850	0.147
C831	0.8610(11)	0.4139(3)	0.3211(5)	0.097(3)
H831	0.8367	0.3980	0.3687	0.116
C841	0.8125(8)	0.4575(2)	0.3030(4)	0.0611(18)
C851	0.8507(10)	0.4778(3)	0.2333(5)	0.081(2)
H851	0.8179	0.5079	0.2169	0.097
C861	0.9365(10)	0.4547(3)	0.1870(5)	0.086(3)
H861	0.9619	0.4698	0.1389	0.104
C871	0.7276(8)	0.4797(2)	0.3573(5)	0.066(2)
Si12	0.9084(2)	0.4177(1)	0.7379(1)	0.0324(4)
C112	0.9894(6)	0.4455(2)	0.6517(3)	0.0339(13)
C122	1.0849(6)	0.4235(2)	0.6081(4)	0.0440(14)
H122	1.1187	0.3936	0.6258	0.053
C132	1.1322(7)	0.4436(2)	0.5400(4)	0.0496(16)
H132	1.1954	0.4272	0.5107	0.060
C142	1.0884(7)	0.4879(2)	0.5136(4)	0.0450(15)
C152	0.9948(7)	0.5105(2)	0.5570(4)	0.0436(14)
H152	0.9640	0.5408	0.5404	0.052
C162	0.9455(6)	0.4900(2)	0.6238(3)	0.0365(13)
H162	0.8802	0.5064	0.6519	0.044
C172	1.1388(7)	0.5092(2)	0.4436(4)	0.0550(17)
N212	1.4108(8)	0.5855(3)	0.2084(5)	0.089(2)
C222	1.3540(10)	0.6107(3)	0.2616(6)	0.090(3)
H222	1.3676	0.6427	0.2601	0.107

C232	1.2751(9)	0.5934(3)	0.3203(5)	0.075(2)
H232	1.2356	0.6133	0.3570	0.090
C242	1.2550(7)	0.5474(2)	0.3246(4)	0.0514(16)
C252	1.3139(10)	0.5205(3)	0.2696(5)	0.095(3)
H252	1.3007	0.4885	0.2693	0.114
C262	1.3942(12)	0.5411(4)	0.2137(6)	0.110(3)
H262	1.4388	0.5221	0.1778	0.132
C272	1.1856(7)	0.5273(2)	0.3882(4)	0.0550(17)
C312	0.7220(6)	0.3918(2)	0.6763(3)	0.0348(13)
C322	0.5994(6)	0.3821(2)	0.7135(4)	0.0440(14)
H322	0.6073	0.3903	0.7732	0.053
C332	0.4681(7)	0.3613(2)	0.6665(4)	0.0478(15)
H332	0.3877	0.3551	0.6941	0.057
C342	0.4525(7)	0.3493(2)	0.5786(4)	0.0430(14)
C352	0.5724(7)	0.3575(2)	0.5407(4)	0.0537(17)
H352	0.5650	0.3485	0.4815	0.064
C362	0.7032(7)	0.3788(2)	0.5885(4)	0.0471(15)
H362	0.7833	0.3847	0.5605	0.057
C372	0.3155(7)	0.3280(2)	0.5273(4)	0.0502(16)
N412	-0.1777(6)	0.2481(2)	0.3119(4)	0.0634(16)
C422	-0.0426(8)	0.2515(2)	0.2928(5)	0.0631(19)
H422	-0.0330	0.2395	0.2381	0.076
C432	0.0839(8)	0.2713(2)	0.3469(4)	0.0557(17)
H432	0.1774	0.2725	0.3297	0.067
C442	0.0740(7)	0.2895(2)	0.4267(4)	0.0463(15)
C452	-0.0644(8)	0.2864(3)	0.4473(4)	0.0610(19)
H452	-0.0770	0.2985	0.5013	0.073
C462	-0.1867(8)	0.2654(3)	0.3889(5)	0.067(2)
H462	-0.2812	0.2633	0.4050	0.081
C472	0.2034(7)	0.3107(2)	0.4834(4)	0.0514(16)
C512	1.0371(6)	0.3704(2)	0.7908(3)	0.0340(13)
C522	1.0526(7)	0.3305(2)	0.7446(4)	0.0423(14)
H522	0.9909	0.3267	0.6864	0.051
C532	1.1545(7)	0.2966(2)	0.7807(4)	0.0421(14)
H532	1.1633	0.2704	0.7469	0.051
C542	1.2442(7)	0.3008(2)	0.8664(4)	0.0435(14)
C552	1.2290(7)	0.3397(2)	0.9145(4)	0.0469(15)
H552	1.2887	0.3429	0.9733	0.056
C562	1.1275(6)	0.3734(2)	0.8771(4)	0.0389(13)
H562	1.1187	0.3996	0.9111	0.047
C572	1.3520(7)	0.2660(2)	0.9053(4)	0.0485(16)
N612	1.7821(6)	0.1443(2)	1.0677(4)	0.0541(14)
C622	1.7438(8)	0.1801(2)	1.1084(5)	0.063(2)
H622	1.7957	0.1847	1.1684	0.076
C632	1.6352(8)	0.2109(2)	1.0702(4)	0.0581(18)
H632	1.6133	0.2358	1.1037	0.070
C642	1.5569(6)	0.2061(2)	0.9832(4)	0.0415(14)
C652	1.5955(8)	0.1686(2)	0.9402(4)	0.0525(16)
H652	1.5448	0.1629	0.8804	0.063
C662	1.7062(7)	0.1398(2)	0.9837(4)	0.0525(16)
H662	1.7313	0.1147	0.9518	0.063
C672	1.4425(7)	0.2382(2)	0.9398(4)	0.0463(15)
C712	0.8963(6)	0.4611(2)	0.8238(3)	0.0323(12)
C722	0.8019(6)	0.4570(2)	0.8803(4)	0.0418(14)
H722	0.7343	0.4318	0.8736	0.050
C732	0.8020(7)	0.4881(2)	0.9465(4)	0.0459(15)
H732	0.7351	0.4839	0.9840	0.055
C742	0.8987(6)	0.5253(2)	0.9585(3)	0.0376(13)
C752	0.9959(6)	0.5302(2)	0.9037(4)	0.0405(13)
H752	1.0641	0.5552	0.9113	0.049
C762	0.9949(6)	0.4989(2)	0.8378(4)	0.0406(13)
H762	1.0627	0.5030	0.8008	0.049
C772	0.8966(7)	0.5579(2)	1.0265(4)	0.0455(15)
N812	0.8999(7)	0.6808(2)	1.2852(4)	0.0682(17)
C822	0.9799(8)	0.6860(2)	1.2260(4)	0.0595(18)
H822	1.0412	0.7125	1.2300	0.071
C832	0.9817(7)	0.6561(2)	1.1589(4)	0.0529(16)
H832	1.0447	0.6615	1.1196	0.063
C842	0.8895(7)	0.6176(2)	1.1496(4)	0.0460(15)
C852	0.8033(8)	0.6125(2)	1.2094(5)	0.066(2)
H852	0.7371	0.5871	1.2055	0.079

C862	0.8124(10)	0.6440(2)	1.2752(5)	0.075(2)
H862	0.7522	0.6391	1.3163	0.090
C872	0.8916(7)	0.5848(2)	1.0824(4)	0.0505(15)

Tabelle 8.5.13.8: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge21.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H121	0.3513	0.4800	0.7292	0.076
H131	0.3612	0.4323	0.8484	0.077
H151	0.4470	0.5401	1.0112	0.067
H161	0.4533	0.5863	0.8929	0.066
H221	0.3111	0.3652	1.3132	0.156
H231	0.2726	0.4159	1.1961	0.142
H251	0.5996	0.3538	1.1147	0.118
H261	0.6215	0.3029	1.2297	0.133
H321	0.7232	0.5843	0.8199	0.056
H331	0.8870	0.6395	0.8899	0.062
H351	0.5888	0.7355	0.7705	0.080
H361	0.4219	0.6797	0.7039	0.068
H421	1.1901	0.8869	0.9672	0.104
H431	1.0124	0.8365	0.8845	0.095
H451	1.1102	0.7515	1.0904	0.087
H461	1.2743	0.8048	1.1678	0.095
H521	0.1319	0.5987	0.7554	0.049
H531	-0.0993	0.6345	0.6896	0.050
H551	0.0500	0.6538	0.4685	0.052
H561	0.2748	0.6161	0.5337	0.057
H621	-0.5444	0.7550	0.2403	0.073
H631	-0.3323	0.7247	0.3340	0.060
H651	-0.5832	0.7003	0.5085	0.066
H661	-0.7910	0.7315	0.4076	0.080
H721	0.5817	0.6101	0.5812	0.056
H731	0.6648	0.5828	0.4632	0.060
H751	0.5288	0.4574	0.5120	0.085
H761	0.4386	0.4855	0.6266	0.082
H821	0.9737	0.3629	0.2850	0.147
H831	0.8367	0.3980	0.3687	0.116
H851	0.8179	0.5079	0.2169	0.097
H861	0.9619	0.4698	0.1389	0.104
H122	1.1187	0.3936	0.6258	0.053
H132	1.1954	0.4272	0.5107	0.060
H152	0.9640	0.5408	0.5404	0.052
H162	0.8802	0.5064	0.6519	0.044
H222	1.3676	0.6427	0.2601	0.107
H232	1.2356	0.6133	0.3570	0.090
H252	1.3007	0.4885	0.2693	0.114
H262	1.4388	0.5221	0.1778	0.132
H322	0.6073	0.3903	0.7732	0.053
H332	0.3877	0.3551	0.6941	0.057
H352	0.5650	0.3485	0.4815	0.064
H362	0.7833	0.3847	0.5605	0.057
H422	-0.0330	0.2395	0.2381	0.076
H432	0.1774	0.2725	0.3297	0.067
H452	-0.0770	0.2985	0.5013	0.073
H462	-0.2812	0.2633	0.4050	0.081
H522	0.9909	0.3267	0.6864	0.051
H532	1.1633	0.2704	0.7469	0.051
H552	1.2887	0.3429	0.9733	0.056
H562	1.1187	0.3996	0.9111	0.047
H622	1.7957	0.1847	1.1684	0.076
H632	1.6133	0.2358	1.1037	0.070
H652	1.5448	0.1629	0.8804	0.063
H662	1.7313	0.1147	0.9518	0.063
H722	0.7343	0.4318	0.8736	0.050
H732	0.7351	0.4839	0.9840	0.055
H752	1.0641	0.5552	0.9113	0.049
H762	1.0627	0.5030	0.8008	0.049

H822	1.0412	0.7125	1.2300	0.071
H832	1.0447	0.6615	1.1196	0.063
H852	0.7371	0.5871	1.2055	0.079
H862	0.7522	0.6391	1.3163	0.090

Tabelle 8.5.13.9: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge21. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{-2} U_{11} + \dots + 2 h k a^{-1} b^{-1} U_{12})$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si11	0.0317(9)	0.0418(9)	0.0448(9)	0.0105(8)	0.0075(7)	0.0034(7)
C111	0.030(3)	0.048(3)	0.046(3)	0.013(3)	0.006(3)	0.002(3)
C121	0.076(5)	0.061(4)	0.053(4)	0.007(3)	0.015(3)	-0.027(4)
C131	0.080(5)	0.054(4)	0.058(4)	0.009(3)	0.016(3)	-0.021(4)
C141	0.036(3)	0.051(4)	0.052(3)	0.015(3)	0.012(3)	0.002(3)
C151	0.069(4)	0.050(4)	0.051(4)	0.007(3)	0.017(3)	0.003(3)
C161	0.067(4)	0.047(4)	0.056(4)	0.012(3)	0.022(3)	0.012(3)
C171	0.053(4)	0.053(4)	0.059(4)	0.011(3)	0.013(3)	-0.002(3)
N211	0.156(8)	0.091(6)	0.087(5)	0.039(5)	0.042(5)	0.022(5)
C221	0.188(11)	0.110(8)	0.129(8)	0.065(7)	0.107(8)	0.056(7)
C231	0.155(8)	0.101(7)	0.128(7)	0.064(6)	0.091(7)	0.055(6)
C241	0.064(4)	0.051(4)	0.053(4)	0.013(3)	0.012(3)	-0.003(3)
C251	0.102(7)	0.103(6)	0.095(6)	0.045(5)	0.036(5)	0.038(5)
C261	0.136(8)	0.099(7)	0.101(6)	0.045(6)	0.035(6)	0.045(6)
C271	0.054(4)	0.058(4)	0.058(4)	0.014(3)	0.012(3)	-0.003(3)
C311	0.034(3)	0.044(3)	0.045(3)	0.008(3)	0.008(3)	0.006(2)
C321	0.039(3)	0.046(3)	0.051(4)	0.005(3)	0.002(3)	0.003(3)
C331	0.048(4)	0.054(4)	0.045(4)	0.007(3)	-0.001(3)	-0.001(3)
C341	0.048(4)	0.049(4)	0.057(4)	0.000(3)	0.018(3)	-0.003(3)
C351	0.057(4)	0.037(4)	0.101(5)	0.008(3)	0.012(4)	0.002(3)
C361	0.040(4)	0.046(4)	0.077(5)	0.016(3)	0.001(3)	0.002(3)
C371	0.062(4)	0.053(4)	0.065(4)	-0.008(3)	0.024(3)	-0.007(3)
N411	0.108(5)	0.057(4)	0.063(4)	-0.011(3)	-0.006(4)	-0.009(4)
C421	0.137(7)	0.064(5)	0.053(4)	0.000(4)	0.012(4)	-0.037(5)
C431	0.118(6)	0.064(5)	0.044(4)	-0.004(3)	-0.002(4)	-0.031(4)
C441	0.071(4)	0.045(4)	0.050(4)	-0.011(3)	0.021(3)	-0.007(3)
C451	0.101(6)	0.039(4)	0.066(4)	0.000(3)	-0.001(4)	0.001(4)
C461	0.101(6)	0.050(4)	0.067(5)	-0.007(4)	-0.014(4)	0.015(4)
C471	0.075(5)	0.055(4)	0.059(4)	-0.013(3)	0.022(3)	-0.009(4)
C511	0.032(3)	0.035(3)	0.039(3)	0.002(2)	0.005(2)	-0.004(2)
C521	0.035(3)	0.050(4)	0.036(3)	0.004(3)	0.006(2)	-0.001(3)
C531	0.030(3)	0.049(4)	0.046(3)	0.005(3)	0.009(3)	0.004(3)
C541	0.035(3)	0.036(3)	0.040(3)	0.002(3)	0.008(2)	0.002(2)
C551	0.043(3)	0.045(4)	0.042(3)	0.011(3)	0.010(3)	0.003(3)
C561	0.040(3)	0.057(4)	0.050(3)	0.012(3)	0.017(3)	0.007(3)
C571	0.045(3)	0.031(3)	0.041(3)	-0.001(3)	0.007(3)	0.005(3)
N611	0.056(4)	0.063(4)	0.071(4)	0.016(3)	0.006(3)	0.017(3)
C621	0.058(4)	0.062(5)	0.059(4)	0.013(3)	0.008(3)	0.010(4)
C631	0.043(4)	0.050(4)	0.055(4)	0.010(3)	0.010(3)	0.003(3)
C641	0.041(3)	0.029(3)	0.047(3)	0.001(3)	0.006(3)	0.005(3)
C651	0.049(4)	0.063(5)	0.055(4)	0.007(3)	0.016(3)	0.015(3)
C661	0.044(4)	0.076(5)	0.080(5)	0.012(4)	0.013(3)	0.015(4)
C671	0.042(3)	0.034(3)	0.045(3)	0.000(3)	0.009(3)	0.006(3)
C711	0.030(3)	0.042(3)	0.049(3)	0.008(3)	0.005(3)	0.005(3)
C721	0.049(4)	0.040(3)	0.056(4)	-0.003(3)	0.019(3)	-0.003(3)
C731	0.048(4)	0.049(4)	0.051(4)	0.002(3)	0.010(3)	0.003(3)
C741	0.041(4)	0.055(4)	0.058(4)	-0.003(3)	0.002(3)	0.006(3)
C751	0.080(5)	0.039(4)	0.100(5)	-0.010(4)	0.033(4)	0.003(4)
C761	0.074(5)	0.045(4)	0.095(5)	0.000(4)	0.039(4)	-0.002(3)
C771	0.061(4)	0.065(5)	0.062(4)	-0.015(4)	0.000(3)	0.012(4)
N811	0.128(6)	0.105(5)	0.061(4)	-0.008(4)	0.024(4)	0.043(5)
C821	0.208(11)	0.087(6)	0.086(6)	0.006(5)	0.060(7)	0.056(6)
C831	0.164(8)	0.064(5)	0.070(5)	0.001(4)	0.042(5)	0.037(5)
C841	0.074(5)	0.060(4)	0.041(4)	-0.013(3)	-0.002(3)	0.012(4)
C851	0.108(6)	0.069(5)	0.066(5)	0.007(4)	0.020(4)	0.028(4)
C861	0.115(7)	0.098(6)	0.050(4)	0.004(4)	0.027(4)	0.026(5)

C871	0.066(5)	0.067(5)	0.059(4)	-0.012(4)	0.005(3)	0.007(4)
Si12	0.0315(8)	0.0294(8)	0.0347(8)	0.0002(7)	0.0049(6)	-0.0009(7)
C112	0.032(3)	0.031(3)	0.038(3)	-0.003(2)	0.007(2)	-0.004(2)
C122	0.050(4)	0.031(3)	0.054(3)	0.003(3)	0.020(3)	0.000(3)
C132	0.055(4)	0.045(3)	0.056(4)	0.000(3)	0.027(3)	0.004(3)
C142	0.042(3)	0.044(3)	0.049(3)	0.007(3)	0.012(3)	-0.008(3)
C152	0.041(3)	0.041(3)	0.046(3)	0.012(3)	0.007(3)	0.001(3)
C162	0.035(3)	0.038(3)	0.037(3)	-0.002(2)	0.010(2)	-0.001(2)
C172	0.058(4)	0.055(4)	0.056(4)	0.008(3)	0.020(3)	-0.010(3)
N212	0.088(5)	0.106(6)	0.082(5)	0.034(4)	0.035(4)	-0.007(4)
C222	0.108(7)	0.085(6)	0.079(6)	0.032(4)	0.029(5)	-0.017(5)
C232	0.097(6)	0.070(5)	0.061(4)	0.024(4)	0.025(4)	-0.003(4)
C242	0.049(4)	0.063(4)	0.042(3)	0.019(3)	0.010(3)	-0.002(3)
C252	0.131(7)	0.084(6)	0.087(6)	0.006(5)	0.061(6)	-0.008(5)
C262	0.151(9)	0.109(7)	0.096(7)	0.020(5)	0.079(6)	0.003(6)
C272	0.057(4)	0.055(4)	0.054(4)	0.014(3)	0.017(3)	-0.003(3)
C312	0.035(3)	0.028(3)	0.036(3)	0.003(2)	-0.001(2)	-0.004(2)
C322	0.042(3)	0.048(4)	0.038(3)	-0.002(3)	0.003(3)	-0.003(3)
C332	0.036(3)	0.054(4)	0.051(3)	-0.002(3)	0.006(3)	-0.005(3)
C342	0.041(3)	0.034(3)	0.046(3)	0.001(3)	-0.005(3)	-0.003(3)
C352	0.055(4)	0.058(4)	0.043(3)	-0.008(3)	0.003(3)	-0.017(3)
C362	0.042(4)	0.053(4)	0.044(3)	-0.004(3)	0.006(3)	-0.012(3)
C372	0.048(4)	0.037(4)	0.057(4)	0.003(3)	-0.004(3)	-0.001(3)
N412	0.054(4)	0.067(4)	0.062(4)	-0.003(3)	0.000(3)	-0.017(3)
C422	0.064(4)	0.063(5)	0.058(4)	-0.013(3)	0.007(3)	-0.016(4)
C432	0.053(4)	0.047(4)	0.063(4)	-0.012(3)	0.008(3)	-0.008(3)
C442	0.044(3)	0.038(4)	0.048(3)	0.002(3)	-0.006(3)	-0.006(3)
C452	0.057(4)	0.075(5)	0.048(4)	-0.012(4)	0.007(3)	-0.012(4)
C462	0.048(4)	0.088(6)	0.062(4)	-0.005(4)	0.008(3)	-0.010(4)
C472	0.049(4)	0.041(4)	0.056(4)	-0.002(3)	-0.002(3)	-0.003(3)
C512	0.031(3)	0.034(3)	0.037(3)	0.001(2)	0.008(2)	-0.003(2)
C522	0.045(3)	0.036(3)	0.044(3)	-0.001(3)	0.007(3)	0.003(3)
C532	0.050(4)	0.030(3)	0.048(3)	-0.002(3)	0.016(3)	0.003(3)
C542	0.043(3)	0.043(3)	0.047(3)	0.005(3)	0.014(3)	0.010(3)
C552	0.046(3)	0.042(3)	0.045(3)	-0.001(3)	-0.002(3)	0.008(3)
C562	0.039(3)	0.031(3)	0.044(3)	-0.001(2)	0.004(2)	0.005(2)
C572	0.051(4)	0.044(4)	0.053(4)	0.007(3)	0.018(3)	0.012(3)
N612	0.047(3)	0.042(3)	0.063(3)	0.003(3)	-0.006(3)	0.002(3)
C622	0.072(5)	0.046(4)	0.055(4)	-0.002(3)	-0.016(3)	0.000(3)
C632	0.078(5)	0.042(4)	0.049(3)	-0.002(3)	0.003(3)	0.011(3)
C642	0.041(3)	0.042(3)	0.042(3)	0.005(3)	0.012(3)	0.010(3)
C652	0.055(4)	0.055(4)	0.044(3)	-0.001(3)	0.007(3)	0.017(3)
C662	0.056(4)	0.044(4)	0.058(4)	-0.006(3)	0.013(3)	0.010(3)
C672	0.050(4)	0.042(3)	0.050(4)	0.000(3)	0.016(3)	0.006(3)
C712	0.028(3)	0.033(3)	0.032(3)	0.004(2)	0.002(2)	0.004(2)
C722	0.040(3)	0.040(3)	0.047(3)	-0.006(3)	0.013(3)	-0.010(3)
C732	0.043(3)	0.050(3)	0.046(3)	-0.010(3)	0.013(3)	-0.004(3)
C742	0.037(3)	0.035(3)	0.036(3)	0.000(2)	0.001(2)	0.005(2)
C752	0.042(3)	0.034(3)	0.043(3)	-0.004(3)	0.004(3)	-0.009(3)
C762	0.035(3)	0.044(3)	0.041(3)	-0.005(3)	0.005(2)	-0.006(3)
C772	0.045(4)	0.043(3)	0.045(3)	-0.004(3)	0.005(3)	-0.001(3)
N812	0.100(5)	0.051(3)	0.062(4)	-0.015(3)	0.035(3)	-0.009(3)
C822	0.069(5)	0.050(4)	0.065(4)	-0.018(3)	0.025(4)	-0.011(3)
C832	0.057(4)	0.053(4)	0.054(4)	-0.011(3)	0.023(3)	-0.007(3)
C842	0.048(4)	0.042(3)	0.049(3)	-0.010(3)	0.013(3)	-0.003(3)
C852	0.085(5)	0.045(4)	0.084(5)	-0.019(4)	0.051(4)	-0.019(4)
C862	0.112(6)	0.052(4)	0.081(5)	-0.015(4)	0.060(5)	-0.012(4)
C872	0.058(4)	0.044(4)	0.050(4)	-0.006(3)	0.014(3)	0.001(3)

Tabelle 8.5.13.10: Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für fge21.

Si11-C311	1.870(6)	C121-C131	1.387(9)	C151-C161	1.382(8)
Si11-C711	1.872(6)	C121-H121	0.9500	C151-H151	0.9500
Si11-C111	1.880(6)	C131-C141	1.379(9)	C161-H161	0.9500
Si11-C511	1.883(6)	C131-H131	0.9500	C171-C271	1.192(8)
C111-C161	1.379(8)	C141-C151	1.377(8)	N211-C221	1.271(11)
C111-C121	1.386(8)	C141-C171	1.445(9)	N211-C261	1.314(11)

C221-C231	1.400(12)	C831-C841	1.362(10)	C622-C632	1.361(9)
C221-H221	0.9500	C831-H831	0.9500	C622-H622	0.9500
C231-C241	1.335(10)	C841-C851	1.362(10)	C632-C642	1.378(8)
C231-H231	0.9500	C841-C871	1.435(10)	C632-H632	0.9500
C241-C251	1.346(10)	C851-C861	1.366(10)	C642-C652	1.383(8)
C241-C271	1.441(9)	C851-H851	0.9500	C642-C672	1.440(8)
C251-C261	1.386(11)	C861-H861	0.9500	C652-C662	1.358(9)
C251-H251	0.9500	Si12-C512	1.873(5)	C652-H652	0.9500
C261-H261	0.9500	Si12-C112	1.875(5)	C662-H662	0.9500
C311-C321	1.389(8)	Si12-C712	1.877(5)	C712-C722	1.378(7)
C311-C361	1.390(8)	Si12-C312	1.884(5)	C712-C762	1.409(7)
C321-C331	1.359(8)	C112-C122	1.386(7)	C722-C732	1.382(7)
C321-H321	0.9500	C112-C162	1.407(7)	C722-H722	0.9500
C331-C341	1.384(8)	C122-C132	1.378(8)	C732-C742	1.384(8)
C331-H331	0.9500	C122-H122	0.9500	C732-H732	0.9500
C341-C351	1.390(9)	C132-C142	1.393(8)	C742-C752	1.380(8)
C341-C371	1.440(9)	C132-H132	0.9500	C742-C772	1.437(8)
C351-C361	1.367(9)	C142-C152	1.381(8)	C752-C762	1.379(7)
C351-H351	0.9500	C142-C172	1.431(8)	C752-H752	0.9500
C361-H361	0.9500	C152-C162	1.373(7)	C762-H762	0.9500
C371-C471	1.186(9)	C152-H152	0.9500	C772-C872	1.188(8)
N411-C421	1.318(9)	C162-H162	0.9500	N812-C822	1.319(8)
N411-C461	1.327(10)	C172-C272	1.181(8)	N812-C862	1.328(9)
C421-C431	1.395(10)	N212-C222	1.313(11)	C822-C832	1.373(8)
C421-H421	0.9500	N212-C262	1.319(11)	C822-H822	0.9500
C431-C441	1.365(9)	C222-C232	1.391(10)	C832-C842	1.391(8)
C431-H431	0.9500	C222-H222	0.9500	C832-H832	0.9500
C441-C451	1.357(9)	C232-C242	1.370(10)	C842-C852	1.366(8)
C441-C471	1.449(9)	C232-H232	0.9500	C842-C872	1.433(9)
C451-C461	1.365(10)	C242-C252	1.370(10)	C852-C862	1.374(9)
C451-H451	0.9500	C242-C272	1.430(8)	C852-H852	0.9500
C461-H461	0.9500	C252-C262	1.406(11)	C862-H862	0.9500
C511-C521	1.378(7)	C252-H252	0.9500	C311-Si11-C711	107.5(3)
C511-C561	1.400(8)	C262-H262	0.9500	C311-Si11-C111	107.3(3)
C521-C531	1.398(8)	C312-C362	1.396(7)	C711-Si11-C111	113.5(3)
C521-H521	0.9500	C312-C322	1.403(7)	C311-Si11-C511	108.0(2)
C531-C541	1.393(8)	C322-C332	1.377(8)	C711-Si11-C511	108.9(2)
C531-H531	0.9500	C322-H322	0.9500	C111-Si11-C511	111.5(2)
C541-C551	1.378(8)	C332-C342	1.393(8)	C161-C111-C121	116.2(6)
C541-C571	1.447(8)	C332-H332	0.9500	C161-C111-Si11	119.5(5)
C551-C561	1.380(8)	C342-C352	1.380(8)	C121-C111-Si11	124.4(5)
C551-H551	0.9500	C342-C372	1.442(8)	C111-C121-C131	122.0(6)
C561-H561	0.9500	C352-C362	1.383(8)	C111-C121-H121	119.0
C571-C671	1.191(7)	C352-H352	0.9500	C131-C121-H121	119.0
N611-C661	1.324(9)	C362-H362	0.9500	C141-C131-C121	120.4(6)
N611-C621	1.328(8)	C372-C472	1.190(8)	C141-C131-H131	119.8
C621-C631	1.367(9)	N412-C462	1.330(8)	C121-C131-H131	119.8
C621-H621	0.9500	N412-C422	1.332(8)	C151-C141-C131	118.3(6)
C631-C641	1.361(8)	C422-C432	1.373(8)	C151-C141-C171	121.7(6)
C631-H631	0.9500	C422-H422	0.9500	C131-C141-C171	120.0(6)
C641-C651	1.392(8)	C432-C442	1.382(8)	C141-C151-C161	120.4(6)
C641-C671	1.436(8)	C432-H432	0.9500	C141-C151-H151	119.8
C651-C661	1.390(9)	C442-C452	1.371(8)	C161-C151-H151	119.8
C651-H651	0.9500	C442-C472	1.424(8)	C111-C161-C151	122.5(6)
C661-H661	0.9500	C452-C462	1.393(9)	C111-C161-H161	118.7
C711-C761	1.384(9)	C452-H452	0.9500	C151-C161-H161	118.7
C711-C721	1.399(8)	C462-H462	0.9500	C271-C171-C141	177.2(8)
C721-C731	1.375(8)	C512-C562	1.398(7)	C221-N211-C261	116.2(8)
C721-H721	0.9500	C512-C522	1.403(7)	N211-C221-C231	123.7(9)
C731-C741	1.386(9)	C522-C532	1.381(8)	N211-C221-H221	118.1
C731-H731	0.9500	C522-H522	0.9500	C231-C221-H221	118.1
C741-C751	1.370(9)	C532-C542	1.392(8)	C241-C231-C221	120.4(9)
C741-C771	1.428(9)	C532-H532	0.9500	C241-C231-H231	119.8
C751-C761	1.378(10)	C542-C552	1.395(8)	C221-C231-H231	119.8
C751-H751	0.9500	C542-C572	1.440(8)	C231-C241-C251	116.1(7)
C761-H761	0.9500	C552-C562	1.381(7)	C231-C241-C271	122.6(7)
C771-C871	1.191(9)	C552-H552	0.9500	C251-C241-C271	121.1(7)
N811-C861	1.317(10)	C562-H562	0.9500	C241-C251-C261	120.0(8)
N811-C821	1.327(11)	C572-C672	1.189(8)	C241-C251-H251	120.0
C821-C831	1.348(11)	N612-C622	1.322(8)	C261-C251-H251	120.0
C821-H821	0.9500	N612-C662	1.331(8)	N211-C261-C251	123.4(9)

N211-C261-H261	118.3	C641-C651-H651	120.8	C242-C232-C222	119.4(8)
C251-C261-H261	118.3	N611-C661-C651	123.9(6)	C242-C232-H232	120.3
C171-C271-C241	178.7(8)	N611-C661-H661	118.0	C222-C232-H232	120.3
C321-C311-C361	116.3(6)	C651-C661-H661	118.0	C232-C242-C252	117.6(7)
C321-C311-Si11	119.7(4)	C571-C671-C641	174.7(6)	C232-C242-C272	122.1(7)
C361-C311-Si11	124.0(5)	C761-C711-C721	114.9(6)	C252-C242-C272	120.2(7)
C331-C321-C311	122.5(6)	C761-C711-Si11	126.1(5)	C242-C252-C262	118.8(9)
C331-C321-H321	118.8	C721-C711-Si11	118.9(5)	C242-C252-H252	120.6
C311-C321-H321	118.8	C731-C721-C711	123.3(6)	C262-C252-H252	120.6
C321-C331-C341	120.7(6)	C731-C721-H721	118.3	N212-C262-C252	123.4(9)
C321-C331-H331	119.7	C711-C721-H721	118.3	N212-C262-H262	118.3
C341-C331-H331	119.7	C721-C731-C741	119.7(6)	C252-C262-H262	118.3
C331-C341-C351	117.8(6)	C721-C731-H731	120.1	C172-C272-C242	175.0(7)
C331-C341-C371	121.0(6)	C741-C731-H731	120.1	C362-C312-C322	115.9(5)
C351-C341-C371	121.2(6)	C751-C741-C731	118.3(6)	C362-C312-Si12	119.4(4)
C361-C351-C341	120.8(6)	C751-C741-C771	119.4(7)	C322-C312-Si12	124.6(4)
C361-C351-H351	119.6	C731-C741-C771	122.3(7)	C332-C322-C312	122.2(5)
C341-C351-H351	119.6	C741-C751-C761	121.1(7)	C332-C322-H322	118.9
C351-C361-C311	121.8(6)	C741-C751-H751	119.5	C312-C322-H322	118.9
C351-C361-H361	119.1	C761-C751-H751	119.5	C322-C332-C342	120.3(6)
C311-C361-H361	119.1	C751-C761-C711	122.7(7)	C322-C332-H332	119.9
C471-C371-C341	175.9(8)	C751-C761-H761	118.7	C342-C332-H332	119.9
C421-N411-C461	115.8(7)	C711-C761-H761	118.7	C352-C342-C332	118.8(6)
N411-C421-C431	124.2(7)	C871-C771-C741	174.3(8)	C352-C342-C372	119.6(6)
N411-C421-H421	117.9	C861-N811-C821	114.5(7)	C332-C342-C372	121.6(6)
C431-C421-H421	117.9	N811-C821-C831	125.0(9)	C342-C352-C362	120.3(6)
C441-C431-C421	118.0(7)	N811-C821-H821	117.5	C342-C352-H352	119.8
C441-C431-H431	121.0	C831-C821-H821	117.5	C362-C352-H352	119.8
C421-C431-H431	121.0	C821-C831-C841	119.7(8)	C352-C362-C312	122.4(6)
C451-C441-C431	118.2(7)	C821-C831-H831	120.1	C352-C362-H362	118.8
C451-C441-C471	121.2(7)	C841-C831-H831	120.1	C312-C362-H362	118.8
C431-C441-C471	120.5(6)	C831-C841-C851	116.5(7)	C472-C372-C342	178.7(7)
C441-C451-C461	119.8(7)	C831-C841-C871	119.9(7)	C462-N412-C422	116.1(6)
C441-C451-H451	120.1	C851-C841-C871	123.6(7)	N412-C422-C432	124.3(7)
C461-C451-H451	120.1	C841-C851-C861	119.7(8)	N412-C422-H422	117.9
N411-C461-C451	123.8(7)	C841-C851-H851	120.1	C432-C422-H422	117.9
N411-C461-H461	118.1	C861-C851-H851	120.1	C422-C432-C442	119.5(7)
C451-C461-H461	118.1	N811-C861-C851	124.4(8)	C422-C432-H432	120.2
C371-C471-C441	177.9(7)	N811-C861-H861	117.8	C442-C432-H432	120.2
C521-C511-C561	117.2(5)	C851-C861-H861	117.8	C452-C442-C432	116.9(6)
C521-C511-Si11	122.9(4)	C771-C871-C841	174.1(7)	C452-C442-C472	122.7(6)
C561-C511-Si11	119.8(4)	C512-Si12-C112	109.4(2)	C432-C442-C472	120.4(6)
C511-C521-C531	122.3(5)	C512-Si12-C712	109.2(2)	C442-C452-C462	119.9(6)
C511-C521-H521	118.9	C112-Si12-C712	108.7(2)	C442-C452-H452	120.0
C531-C521-H521	118.9	C512-Si12-C312	107.7(2)	C462-C452-H452	120.0
C541-C531-C521	118.7(5)	C112-Si12-C312	105.5(2)	N412-C462-C452	123.2(7)
C541-C531-H531	120.7	C712-Si12-C312	116.1(2)	N412-C462-H462	118.4
C521-C531-H531	120.7	C122-C112-C162	116.5(5)	C452-C462-H462	118.4
C551-C541-C531	120.2(5)	C122-C112-Si12	123.5(4)	C372-C472-C442	176.5(7)
C551-C541-C571	119.0(5)	C162-C112-Si12	119.9(4)	C562-C512-C522	116.2(5)
C531-C541-C571	120.7(5)	C132-C122-C112	121.9(6)	C562-C512-Si12	122.0(4)
C541-C551-C561	119.8(5)	C132-C122-H122	119.0	C522-C512-Si12	121.7(4)
C541-C551-H551	120.1	C112-C122-H122	119.0	C532-C522-C512	122.4(5)
C561-C551-H551	120.1	C122-C132-C142	120.8(6)	C532-C522-H522	118.8
C551-C561-C511	121.8(5)	C122-C132-H132	119.6	C512-C522-H522	118.8
C551-C561-H561	119.1	C142-C132-H132	119.6	C522-C532-C542	120.1(5)
C511-C561-H561	119.1	C152-C142-C132	118.0(5)	C522-C532-H532	120.0
C671-C571-C541	175.1(6)	C152-C142-C172	120.9(6)	C542-C532-H532	120.0
C661-N611-C621	116.3(6)	C132-C142-C172	121.1(6)	C532-C542-C552	118.7(5)
N611-C621-C631	123.8(7)	C162-C152-C142	121.0(6)	C532-C542-C572	121.2(5)
N611-C621-H621	118.1	C162-C152-H152	119.5	C552-C542-C572	120.1(5)
C631-C621-H621	118.1	C142-C152-H152	119.5	C562-C552-C542	120.4(5)
C641-C631-C621	120.3(6)	C152-C162-C112	121.7(5)	C562-C552-H552	119.8
C641-C631-H631	119.8	C152-C162-H162	119.1	C542-C552-H552	119.8
C621-C631-H631	119.8	C112-C162-H162	119.1	C552-C562-C512	122.1(5)
C631-C641-C651	117.3(6)	C272-C172-C142	177.4(7)	C552-C562-H562	118.9
C631-C641-C671	120.2(6)	C222-N212-C262	116.9(8)	C512-C562-H562	118.9
C651-C641-C671	122.6(5)	N212-C222-C232	123.8(9)	C672-C572-C542	177.9(7)
C661-C651-C641	118.4(6)	N212-C222-H222	118.1	C622-N612-C662	115.0(5)
C661-C651-H651	120.8	C232-C222-H222	118.1	N612-C622-C632	124.5(6)

N612-C622-H622	117.8	C762-C712-Si12	120.2(4)	C822-N812-C862	115.2(6)
C632-C622-H622	117.8	C712-C722-C732	122.5(5)	N812-C822-C832	125.2(6)
C622-C632-C642	120.3(6)	C712-C722-H722	118.8	N812-C822-H822	117.4
C622-C632-H632	119.8	C732-C722-H722	118.8	C832-C822-H822	117.4
C642-C632-H632	119.8	C722-C732-C742	120.6(5)	C822-C832-C842	118.8(6)
C632-C642-C652	115.6(6)	C722-C732-H732	119.7	C822-C832-H832	120.6
C632-C642-C672	122.2(6)	C742-C732-H732	119.7	C842-C832-H832	120.6
C652-C642-C672	122.2(6)	C752-C742-C732	118.4(5)	C852-C842-C832	116.6(6)
C662-C652-C642	119.8(6)	C752-C742-C772	121.2(5)	C852-C842-C872	122.7(6)
C662-C652-H652	120.1	C732-C742-C772	120.4(5)	C832-C842-C872	120.6(6)
C642-C652-H652	120.1	C762-C752-C742	120.5(5)	C842-C852-C862	120.0(6)
N612-C662-C652	124.7(6)	C762-C752-H752	119.7	C842-C852-H852	120.0
N612-C662-H662	117.6	C742-C752-H752	119.7	C862-C852-H852	120.0
C652-C662-H662	117.6	C752-C762-C712	122.0(5)	N812-C862-C852	124.3(7)
C572-C672-C642	177.4(7)	C752-C762-H762	119.0	N812-C862-H862	117.9
C722-C712-C762	115.9(5)	C712-C762-H762	119.0	C852-C862-H862	117.9
C722-C712-Si12	123.7(4)	C872-C772-C742	178.6(7)	C772-C872-C842	178.4(7)

8.5.14 MOF aus Verbindung 53 und Silber(I)nitrat

Chemie : Florian Geyer (AK Bunz)
 Probe : fg_4Py-AgNO3-MOF
 Dateinamen : fge16_sq.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar

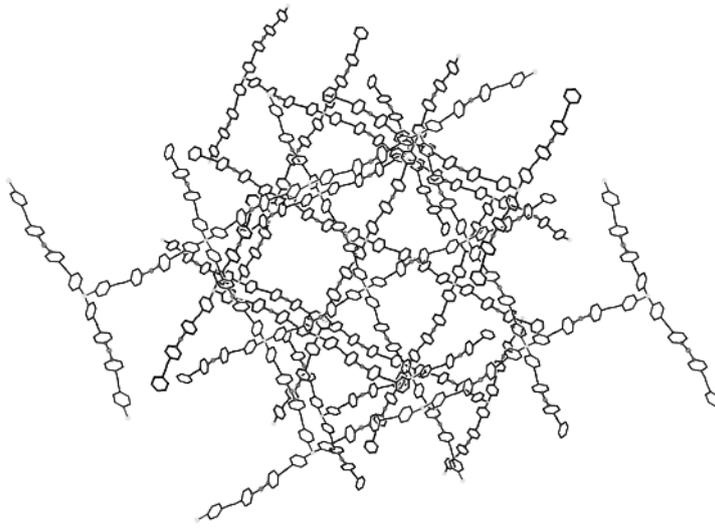
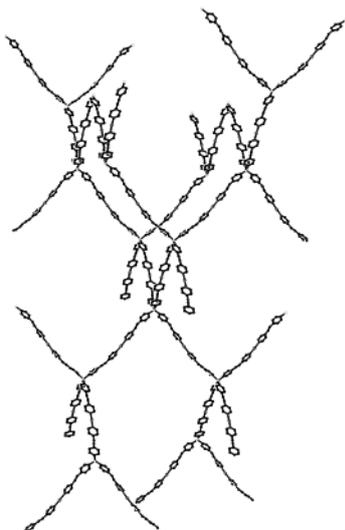


Tabelle 8.5.14.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für fge16sq

Strukturkennzeichen	fge16sq
Summenformel	C ₅₂ H ₃₂ Ag ₂ N ₆ O ₆ Si
Molmasse	1080.66
Temperatur	150(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4 ₁ /a
Z	16
Gitterkonstanten	a = 17.0103(19) Å α = 90 ° b = 17.0103(19) Å β = 90 ° c = 77.059(8) Å γ = 90 °
Zellvolumen	22297(6) Å ³
Dichte (berechnet)	1.288 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	0.772 mm ⁻¹
Kristallform	plate
Kristallgröße	0.300 x 0.170 x 0.030 mm ³
Kristallfarbe	colourless
Gemessener Theta-Bereich	1.057 bis 20.839 °
Indexgrenzen	-17 ≤ h ≤ 17, -16 ≤ k ≤ 17, -76 ≤ l ≤ 76

Gemessene Reflexe	96489
Unabhängige Reflexe	5837 (R(int) = 0.1060)
Beobachtete Reflexe	5243 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.97 and 0.78
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	5837 / 509 / 151
Goodness-of-fit on F^2	4.64
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.249, wR2 = 0.575
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	1.73 und $-2.37 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 8.5.14.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge16sq. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Si11	0.0000	0.2500	0.0074(1)	0.044(3)
Ag11	0.2808(2)	0.7074(2)	0.1374(1)	0.1191(16)
C111	0.0364(11)	0.3346(10)	0.0214(2)	0.048(7)
C121	0.0982(11)	0.3101(8)	0.0318(2)	0.093(10)
H121	0.1197	0.2590	0.0305	0.111
C131	0.1287(10)	0.3606(10)	0.0444(2)	0.063(8)
H131	0.1709	0.3438	0.0515	0.076
C141	0.0973(12)	0.4354(10)	0.0464(2)	0.103(11)
C151	0.0354(12)	0.4599(9)	0.0359(3)	0.094(10)
H151	0.0140	0.5111	0.0373	0.112
C161	0.0050(10)	0.4095(11)	0.0234(2)	0.118(12)
H161	-0.0373	0.4262	0.0162	0.142
C181	0.1287(17)	0.4889(15)	0.0588(3)	0.084(9)
N211	0.2402(8)	0.6420(7)	0.1154(1)	0.067(7)
C221	0.1715(9)	0.6656(8)	0.1072(2)	0.062(8)
H221	0.1441	0.7109	0.1111	0.074
C231	0.1428(8)	0.6230(10)	0.0932(2)	0.100(11)
H231	0.0959	0.6391	0.0875	0.120
C241	0.1829(9)	0.5567(9)	0.0874(2)	0.074(8)
C251	0.2516(9)	0.5331(8)	0.0957(2)	0.069(8)
H251	0.2789	0.4878	0.0917	0.083
C261	0.2802(8)	0.5757(9)	0.1097(2)	0.064(8)
H261	0.3271	0.5596	0.1153	0.077
C281	0.1551(16)	0.5128(15)	0.0726(3)	0.083(9)
C311	0.4646(11)	1.1728(10)	0.2415(2)	0.055(7)
C321	0.5175(9)	1.1123(12)	0.2382(3)	0.111(12)
H321	0.5681	1.1129	0.2434	0.134
C331	0.4962(10)	1.0509(11)	0.2272(3)	0.122(13)
H331	0.5323	1.0096	0.2250	0.147
C341	0.4221(11)	1.0500(10)	0.2197(3)	0.070(8)
C351	0.3692(9)	1.1105(11)	0.2230(3)	0.111(12)
H351	0.3186	1.1098	0.2178	0.133
C361	0.3905(10)	1.1718(10)	0.2339(3)	0.077(9)
H361	0.3544	1.2132	0.2362	0.092
C381	0.4001(13)	0.9881(12)	0.2081(3)	0.044(6)
N411	0.3158(12)	0.7773(10)	0.1588(2)	0.080(7)
C421	0.3867(12)	0.7648(12)	0.1673(3)	0.162(17)
H421	0.4193	0.7219	0.1641	0.195
C431	0.4100(13)	0.8152(14)	0.1805(3)	0.20(2)
H431	0.4585	0.8067	0.1864	0.241
C441	0.3623(15)	0.8780(13)	0.1853(3)	0.147(15)
C451	0.2914(15)	0.8905(13)	0.1767(3)	0.22(2)
H451	0.2588	0.9334	0.1800	0.270
C461	0.2681(12)	0.8401(13)	0.1635(3)	0.169(17)
H461	0.2196	0.8486	0.1577	0.202
C481	0.3852(16)	0.9311(14)	0.1993(3)	0.076(9)
Si12	0.0000	0.7500	0.2576(1)	0.037(2)
Ag12	0.2186(2)	0.2073(2)	0.1369(1)	0.1252(17)
C112	0.0446(15)	0.6635(11)	0.2431(3)	0.071(8)

C122	-0.0061(13)	0.6428(14)	0.2297(3)	0.154(16)
H122	-0.0541	0.6704	0.2282	0.185
C132	0.0136(12)	0.5817(15)	0.2185(3)	0.148(15)
H132	-0.0210	0.5675	0.2094	0.178
C142	0.0839(12)	0.5413(11)	0.2208(3)	0.073(8)
C152	0.1345(12)	0.5620(15)	0.2342(3)	0.151(16)
H152	0.1826	0.5343	0.2357	0.181
C162	0.1149(15)	0.6231(15)	0.2454(3)	0.194(19)
H162	0.1495	0.6372	0.2545	0.233
C182	0.1051(14)	0.4813(13)	0.2089(3)	0.058(7)
N212	0.1843(12)	0.2828(7)	0.1572(2)	0.121(10)
C222	0.2407(10)	0.3141(12)	0.1683(3)	0.127(13)
H222	0.2949	0.3046	0.1661	0.152
C232	0.2179(12)	0.3594(13)	0.1824(3)	0.146(15)
H232	0.2565	0.3808	0.1900	0.175
C242	0.1386(13)	0.3733(9)	0.1855(2)	0.102(11)
C252	0.0821(10)	0.3420(12)	0.1744(3)	0.125(13)
H252	0.0280	0.3515	0.1766	0.151
C262	0.1050(11)	0.2968(12)	0.1603(2)	0.122(13)
H262	0.0664	0.2754	0.1527	0.146
C282	0.1164(15)	0.4261(13)	0.1995(3)	0.066(8)
C312	0.4598(11)	-0.1716(10)	0.0221(2)	0.049(7)
C322	0.4088(12)	-0.1979(7)	0.0349(2)	0.106(11)
H322	0.3932	-0.2515	0.0352	0.128
C332	0.3807(10)	-0.1458(9)	0.0474(2)	0.071(8)
H332	0.3458	-0.1638	0.0561	0.085
C342	0.4036(10)	-0.0674(8)	0.0470(2)	0.045(6)
C352	0.4546(11)	-0.0411(8)	0.0341(2)	0.079(9)
H352	0.4702	0.0125	0.0338	0.095
C362	0.4827(10)	-0.0931(11)	0.0217(2)	0.094(10)
H362	0.5176	-0.0751	0.0129	0.113
C382	0.3676(14)	-0.0153(13)	0.0590(3)	0.059(7)
N412	0.2620(15)	0.1477(14)	0.1147(3)	0.163(14)
C422	0.2104(12)	0.1081(17)	0.1038(3)	0.24(2)
H422	0.1554	0.1112	0.1057	0.282
C432	0.2395(14)	0.0640(16)	0.0900(3)	0.21(2)
H432	0.2043	0.0370	0.0826	0.254
C442	0.3201(15)	0.0595(14)	0.0872(3)	0.122(13)
C452	0.3716(12)	0.0990(17)	0.0982(3)	0.21(2)
H452	0.4267	0.0959	0.0962	0.246
C462	0.3425(14)	0.1432(16)	0.1119(3)	0.22(2)
H462	0.3778	0.1702	0.1194	0.261
C482	0.3508(16)	0.0135(16)	0.0728(3)	0.078(9)

Tabelle 8.5.14.3: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge16sq.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H121	0.1197	0.2590	0.0305	0.111
H131	0.1709	0.3438	0.0515	0.076
H151	0.0140	0.5111	0.0373	0.112
H161	-0.0373	0.4262	0.0162	0.142
H221	0.1441	0.7109	0.1111	0.074
H231	0.0959	0.6391	0.0875	0.120
H251	0.2789	0.4878	0.0917	0.083
H261	0.3271	0.5596	0.1153	0.077
H321	0.5681	1.1129	0.2434	0.134
H331	0.5323	1.0096	0.2250	0.147
H351	0.3186	1.1098	0.2178	0.133
H361	0.3544	1.2132	0.2362	0.092
H421	0.4193	0.7219	0.1641	0.195
H431	0.4585	0.8067	0.1864	0.241
H451	0.2588	0.9334	0.1800	0.270
H461	0.2196	0.8486	0.1577	0.202
H122	-0.0541	0.6704	0.2282	0.185
H132	-0.0210	0.5675	0.2094	0.178

H152	0.1826	0.5343	0.2357	0.181
H162	0.1495	0.6372	0.2545	0.233
H222	0.2949	0.3046	0.1661	0.152
H232	0.2565	0.3808	0.1900	0.175
H252	0.0280	0.3515	0.1766	0.151
H262	0.0664	0.2754	0.1527	0.146
H322	0.3932	-0.2515	0.0352	0.128
H332	0.3458	-0.1638	0.0561	0.085
H352	0.4702	0.0125	0.0338	0.095
H362	0.5176	-0.0751	0.0129	0.113
H422	0.1554	0.1112	0.1057	0.282
H432	0.2043	0.0370	0.0826	0.254
H452	0.4267	0.0959	0.0962	0.246
H462	0.3778	0.1702	0.1194	0.261

Tabelle 8.5.14.4: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge16sq. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{-2} U_{11} + \dots + 2 h k a^{-1} b^{-1} U_{12})$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag11	0.193(4)	0.091(2)	0.073(2)	-0.0356(16)	-0.042(2)	-0.052(2)
Ag12	0.198(4)	0.082(2)	0.095(2)	-0.0267(16)	0.060(2)	0.054(2)

Tabelle 8.5.14.5: Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) für fge16sq.

Si11-C311#1	1.895(14)	C351-C361	1.3900	C232-H232	0.9500
Si11-C311#2	1.895(14)	C351-H351	0.9500	C242-C252	1.3900
Si11-C111	1.899(14)	C361-H361	0.9500	C242-C282	1.45(2)
Si11-C111#3	1.899(14)	C381-C481	1.21(2)	C252-C262	1.3900
Ag11-N411	2.117(13)	N411-C421	1.3900	C252-H252	0.9500
Ag11-N211	2.138(11)	N411-C461	1.3900	C262-H262	0.9500
C111-C121	1.3900	C421-C431	1.3900	C312-C322	1.3900
C111-C161	1.3900	C421-H421	0.9500	C312-C362	1.3900
C121-C131	1.3900	C431-C441	1.3900	C312-Si12#2	1.871(13)
C121-H121	0.9500	C431-H431	0.9500	C322-C332	1.3900
C131-C141	1.3900	C441-C451	1.3900	C322-H322	0.9500
C131-H131	0.9500	C441-C481	1.47(2)	C332-C342	1.3900
C141-C151	1.3900	C451-C461	1.3900	C332-H332	0.9500
C141-C181	1.426(19)	C451-H451	0.9500	C342-C352	1.3900
C151-C161	1.3900	C461-H461	0.9500	C342-C382	1.420(18)
C151-H151	0.9500	Si12-C312#5	1.871(13)	C352-C362	1.3900
C161-H161	0.9500	Si12-C312#6	1.871(13)	C352-H352	0.9500
C181-C281	1.22(2)	Si12-C112#7	1.995(16)	C362-H362	0.9500
N211-C221	1.3900	Si12-C112	1.995(16)	C382-C482	1.21(2)
N211-C261	1.3900	Ag12-N212	2.110(12)	N412-C422	1.3900
C221-C231	1.3900	Ag12-N412	2.116(14)	N412-C462	1.3900
C221-H221	0.9500	C112-C122	1.3900	C422-C432	1.3900
C231-C241	1.3900	C112-C162	1.3900	C422-H422	0.9500
C231-H231	0.9500	C122-C132	1.3900	C432-C442	1.3900
C241-C251	1.3900	C122-H122	0.9500	C432-H432	0.9500
C241-C281	1.44(2)	C132-C142	1.3900	C442-C452	1.3900
C251-C261	1.3900	C132-H132	0.9500	C442-C482	1.45(2)
C251-H251	0.9500	C142-C152	1.3900	C452-C462	1.3900
C261-H261	0.9500	C142-C182	1.418(19)	C452-H452	0.9500
C311-C321	1.3900	C152-C162	1.3900	C462-H462	0.9500
C311-C361	1.3900	C152-H152	0.9500	C311#1-Si11-C311#2	99.4(13)
C311-Si11#4	1.895(14)	C162-H162	0.9500	C311#1-Si11-C111	110.5(8)
C321-C331	1.3900	C182-C282	1.20(2)	C311#2-Si11-C111	112.3(9)
C321-H321	0.9500	N212-C222	1.3900	C311#1-Si11-C111#3	112.3(9)
C331-C341	1.3900	N212-C262	1.3900	C311#2-Si11-C111#3	110.6(8)
C331-H331	0.9500	C222-C232	1.3900	C111-Si11-C111#3	111.2(13)
C341-C351	1.3900	C222-H222	0.9500	N411-Ag11-N211	176.6(7)
C341-C381	1.430(18)	C232-C242	1.3900	C121-C111-C161	120.0

C121-C111-Si11	110.4(10)	C421-N411-C461	120.0	C252-C242-C282	120.8(13)
C161-C111-Si11	129.2(10)	C421-N411-Ag11	121.8(10)	C262-C252-C242	120.0
C111-C121-C131	120.0	C461-N411-Ag11	118.1(10)	C262-C252-H252	120.0
C111-C121-H121	120.0	N411-C421-C431	120.0	C242-C252-H252	120.0
C131-C121-H121	120.0	N411-C421-H421	120.0	C252-C262-N212	120.0
C141-C131-C121	120.0	C431-C421-H421	120.0	C252-C262-H262	120.0
C141-C131-H131	120.0	C441-C431-C421	120.0	N212-C262-H262	120.0
C121-C131-H131	120.0	C441-C431-H431	120.0	C182-C282-C242	166(3)
C131-C141-C151	120.0	C421-C431-H431	120.0	C322-C312-C362	120.0
C131-C141-C181	121.0(13)	C431-C441-C451	120.0	C322-C312-Si12#2	115.1(10)
C151-C141-C181	118.9(13)	C431-C441-C481	120.8(14)	C362-C312-Si12#2	124.7(10)
C161-C151-C141	120.0	C451-C441-C481	119.2(14)	C332-C322-C312	120.0
C161-C151-H151	120.0	C441-C451-C461	120.0	C332-C322-H322	120.0
C141-C151-H151	120.0	C441-C451-H451	120.0	C312-C322-H322	120.0
C151-C161-C111	120.0	C461-C451-H451	120.0	C322-C332-C342	120.0
C151-C161-H161	120.0	C451-C461-N411	120.0	C322-C332-H332	120.0
C111-C161-H161	120.0	C451-C461-H461	120.0	C342-C332-H332	120.0
C281-C181-C141	159(3)	N411-C461-H461	120.0	C352-C342-C332	120.0
C221-N211-C261	120.0	C381-C481-C441	165(3)	C352-C342-C382	122.1(12)
C221-N211-Ag11	118.9(7)	C312#5-Si12-C312#6	106.5(13)	C332-C342-C382	117.7(12)
C261-N211-Ag11	121.1(7)	C312#5-Si12-C112#7	109.6(9)	C362-C352-C342	120.0
N211-C221-C231	120.0	C312#6-Si12-C112#7	109.4(10)	C362-C352-H352	120.0
N211-C221-H221	120.0	C312#5-Si12-C112	109.4(10)	C342-C352-H352	120.0
C231-C221-H221	120.0	C312#6-Si12-C112	109.6(9)	C352-C362-C312	120.0
C241-C231-C221	120.0	C112#7-Si12-C112	112.2(15)	C352-C362-H362	120.0
C241-C231-H231	120.0	N212-Ag12-N412	170.8(9)	C312-C362-H362	120.0
C221-C231-H231	120.0	C122-C112-C162	120.0	C482-C382-C342	159(3)
C231-C241-C251	120.0	C122-C112-Si12	111.5(14)	C422-N412-C462	120.0
C231-C241-C281	120.8(12)	C162-C112-Si12	128.5(14)	C422-N412-Ag12	120.1(11)
C251-C241-C281	119.2(12)	C112-C122-C132	120.0	C462-N412-Ag12	119.7(12)
C261-C251-C241	120.0	C112-C122-H122	120.0	N412-C422-C432	120.0
C261-C251-H251	120.0	C132-C122-H122	120.0	N412-C422-H422	120.0
C241-C251-H251	120.0	C142-C132-C122	120.0	C432-C422-H422	120.0
C251-C261-N211	120.0	C142-C132-H132	120.0	C442-C432-C422	120.0
C251-C261-H261	120.0	C122-C132-H132	120.0	C442-C432-H432	120.0
N211-C261-H261	120.0	C152-C142-C132	120.0	C422-C432-H432	120.0
C181-C281-C241	168(3)	C152-C142-C182	120.3(13)	C432-C442-C452	120.0
C321-C311-C361	120.0	C132-C142-C182	119.6(13)	C432-C442-C482	120.2(14)
C321-C311-Si11#4	115.3(11)	C142-C152-C162	120.0	C452-C442-C482	119.8(14)
C361-C311-Si11#4	124.6(11)	C142-C152-H152	120.0	C462-C452-C442	120.0
C331-C321-C311	120.0	C162-C152-H152	120.0	C462-C452-H452	120.0
C331-C321-H321	120.0	C152-C162-C112	120.0	C442-C452-H452	120.0
C311-C321-H321	120.0	C152-C162-H162	120.0	C452-C462-N412	120.0
C321-C331-C341	120.0	C112-C162-H162	120.0	C452-C462-H462	120.0
C321-C331-H331	120.0	C282-C182-C142	173(3)	N412-C462-H462	120.0
C341-C331-H331	120.0	C222-N212-C262	120.0	C382-C482-C442	168(3)
C351-C341-C331	120.0	C222-N212-Ag12	119.8(10)		
C351-C341-C381	119.5(12)	C262-N212-Ag12	120.0(10)	Symmetrietransformationen für die	
C331-C341-C381	120.5(12)	N212-C222-C232	120.0	äquivalenten Atome :	
C341-C351-C361	120.0	N212-C222-H222	120.0	#1 $y-5/4, -x+3/4, z-1/4$	
C341-C351-H351	120.0	C232-C222-H222	120.0	#2 $-y+5/4, x-1/4, z-1/4$	
C361-C351-H351	120.0	C242-C232-C222	120.0	#3 $-x+0, -y+1/2, z+0$	
C351-C361-C311	120.0	C242-C232-H232	120.0	#4 $-y+3/4, x+5/4, z+1/4$	
C351-C361-H361	120.0	C222-C232-H232	120.0	#5 $y+1/4, -x+5/4, z+1/4$	
C311-C361-H361	120.0	C232-C242-C252	120.0	#6 $-y-1/4, x+1/4, z+1/4$	
C481-C381-C341	174(2)	C232-C242-C282	119.0(13)	#7 $-x+0, -y+3/2, z+0$	

8.5.15 MOF aus Verbindung 53 und Kupfer(II)nitrat

Chemie : Florian Geyer (AK Bunz)
 Probe : fg1
 Dateinamen : fge15_sq.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX-II CCD

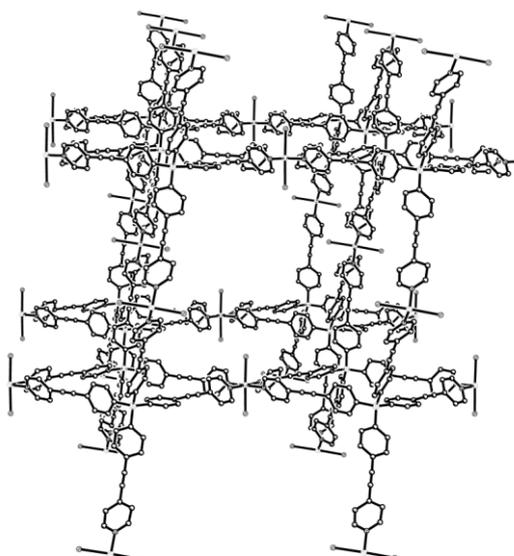


Tabelle 8.5.4.15.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für fge15sq

Strukturkennzeichen	fge15sq	
Summenformel	$C_{114}H_{280}CuN_6O_{68}Si$	
Molmasse	2915.05	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	8	
Gitterkonstanten	$a = 27.104(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 31.278(9)$ Å	$\beta = 92.100(6)^\circ$
	$c = 34.900(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$29567(15)$ Å ³	
Dichte (berechnet)	1.310 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.252 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	$0.470 \times 0.380 \times 0.340$ mm ³	
Kristallfarbe	blue	
Gemessener Theta-Bereich	0.994 bis 18.059°	
Indexgrenzen	$-23 \leq h \leq 23, -27 \leq k \leq 26, -30 \leq l \leq 30$	
Gemessene Reflexe	58084	
Unabhängige Reflexe	10150 ($R(\text{int}) = 0.2081$)	
Beobachtete Reflexe	4587 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.93 and 0.60	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten/Restraints/Parameter	10150 / 431 / 203	
Goodness-of-fit an F^2	1.29	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.133, wR2 = 0.379$	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.88 und -0.49 eÅ ⁻³	

Tabelle 8.5.4.15.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für fge15sq. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0.1431(1)	0.2523(1)	0.8234(1)	0.0897(9)
O1	0.0712(4)	0.3066(3)	0.8176(3)	0.114(4)
O2	0.2162(4)	0.2005(3)	0.8286(3)	0.094(3)
Si1	-0.1040(1)	-0.0091(1)	0.5734(1)	0.0426(11)
C11	-0.1448(3)	0.0265(3)	0.5418(2)	0.057(4)

C12	-0.1941(4)	0.0164(3)	0.5343(3)	0.117(6)
H12	-0.2081	-0.0081	0.5457	0.141
C13	-0.2230(3)	0.0422(3)	0.5100(3)	0.113(6)
H13	-0.2567	0.0353	0.5048	0.135
C14	-0.2025(3)	0.0780(3)	0.4932(3)	0.088(5)
C15	-0.1532(4)	0.0881(2)	0.5007(3)	0.085(5)
H15	-0.1392	0.1126	0.4893	0.102
C16	-0.1243(3)	0.0623(3)	0.5250(3)	0.082(5)
H16	-0.0905	0.0692	0.5301	0.098
C18	-0.2326(5)	0.1061(5)	0.4692(4)	0.098(6)
N21	-0.3236(4)	0.2081(3)	0.3643(3)	0.073(4)
C22	-0.2744(5)	0.2068(4)	0.3658(4)	0.082(5)
H22	-0.2566	0.2241	0.3488	0.099
C23	-0.2483(5)	0.1803(4)	0.3920(4)	0.091(5)
H23	-0.2133	0.1782	0.3927	0.109
C24	-0.2775(5)	0.1572(5)	0.4171(4)	0.086(5)
C25	-0.3284(5)	0.1600(5)	0.4161(4)	0.108(6)
H25	-0.3476	0.1439	0.4332	0.130
C26	-0.3506(5)	0.1876(4)	0.3889(4)	0.086(5)
H26	-0.3853	0.1916	0.3882	0.103
C28	-0.2539(6)	0.1292(5)	0.4472(5)	0.114(6)
C31	-0.0649(3)	0.0278(3)	0.6049(2)	0.052(4)
C32	-0.0149(3)	0.0209(3)	0.6125(3)	0.101(6)
H32	0.0012	-0.0026	0.6010	0.121
C33	0.0116(2)	0.0482(3)	0.6370(3)	0.102(6)
H33	0.0458	0.0434	0.6422	0.122
C34	-0.0119(3)	0.0825(3)	0.6539(2)	0.056(4)
C35	-0.0620(3)	0.0894(2)	0.6463(3)	0.099(6)
H35	-0.0781	0.1128	0.6579	0.119
C36	-0.0885(2)	0.0621(3)	0.6218(3)	0.076(5)
H36	-0.1227	0.0668	0.6166	0.091
C38	0.0158(4)	0.1101(4)	0.6798(4)	0.062(4)
N41	0.1112(4)	0.2142(3)	0.7827(3)	0.060(3)
C42	0.0832(5)	0.2304(4)	0.7540(4)	0.070(5)
H42	0.0803	0.2606	0.7525	0.084
C43	0.0583(5)	0.2067(4)	0.7263(4)	0.076(5)
H43	0.0385	0.2197	0.7065	0.091
C44	0.0638(5)	0.1620(4)	0.7290(4)	0.072(5)
C45	0.0933(5)	0.1435(4)	0.7586(4)	0.092(5)
H45	0.0979	0.1135	0.7605	0.110
C46	0.1159(5)	0.1722(4)	0.7855(4)	0.084(5)
H46	0.1352	0.1608	0.8063	0.101
C48	0.0363(5)	0.1335(4)	0.7016(4)	0.067(4)
C51	-0.1407(3)	-0.0438(3)	0.6054(3)	0.063(4)
C52	-0.1524(4)	-0.0855(4)	0.5946(3)	0.155(8)
H52	-0.1411	-0.0966	0.5711	0.186
C53	-0.1807(4)	-0.1108(3)	0.6180(3)	0.182(10)
H53	-0.1887	-0.1393	0.6106	0.218
C54	-0.1974(3)	-0.0945(4)	0.6522(3)	0.088(5)
C55	-0.1857(4)	-0.0529(4)	0.6631(3)	0.169(9)
H55	-0.1971	-0.0417	0.6865	0.203
C56	-0.1574(4)	-0.0275(3)	0.6397(3)	0.151(8)
H56	-0.1494	0.0010	0.6471	0.181
C58	-0.2272(6)	-0.1199(5)	0.6780(4)	0.109(6)
N61	-0.3224(4)	-0.2140(4)	0.7808(3)	0.070(4)
C62	-0.3268(5)	-0.1718(4)	0.7811(4)	0.086(5)
H62	-0.3462	-0.1583	0.7998	0.103
C63	-0.3029(5)	-0.1467(5)	0.7536(4)	0.107(6)
H63	-0.3058	-0.1165	0.7532	0.129
C64	-0.2747(6)	-0.1683(5)	0.7271(4)	0.103(6)
C65	-0.2710(6)	-0.2131(5)	0.7267(4)	0.117(6)
H65	-0.2521	-0.2277	0.7083	0.140
C66	-0.2969(5)	-0.2354(4)	0.7551(4)	0.083(5)
H66	-0.2960	-0.2658	0.7559	0.100
C68	-0.2486(6)	-0.1424(5)	0.6987(5)	0.117(7)
C71	-0.0658(3)	-0.0433(3)	0.5417(3)	0.050(4)
C72	-0.0726(3)	-0.0393(3)	0.5022(3)	0.136(7)
H72	-0.0950	-0.0187	0.4917	0.163
C73	-0.0465(4)	-0.0656(4)	0.4779(2)	0.163(9)
H73	-0.0512	-0.0629	0.4509	0.195
C74	-0.0136(3)	-0.0957(3)	0.4931(3)	0.064(4)

C75	-0.0068(3)	-0.0997(3)	0.5327(3)	0.127(7)
H75	0.0156	-0.1203	0.5431	0.153
C76	-0.0329(4)	-0.0734(3)	0.5569(2)	0.122(7)
H76	-0.0282	-0.0761	0.5839	0.146
C78	0.0111(5)	-0.1262(4)	0.4690(4)	0.070(5)
N81	0.1065(4)	-0.2191(3)	0.3648(3)	0.062(3)
C82	0.0587(5)	-0.2155(4)	0.3612(4)	0.076(5)
H82	0.0415	-0.2285	0.3400	0.091
C83	0.0321(5)	-0.1925(4)	0.3884(4)	0.086(5)
H83	-0.0028	-0.1896	0.3862	0.103
C84	0.0601(5)	-0.1741(4)	0.4191(4)	0.073(5)
C85	0.1111(5)	-0.1781(5)	0.4233(4)	0.095(5)
C86	0.1339(5)	-0.2023(4)	0.3943(4)	0.088(5)
H86	0.1686	-0.2068	0.3957	0.105
C88	0.0335(5)	-0.1474(4)	0.4476(4)	0.079(5)

Tabelle 8.5.4.15.3: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge15sq.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H12	-0.2081	-0.0081	0.5457	0.141
H13	-0.2567	0.0353	0.5048	0.135
H15	-0.1392	0.1126	0.4893	0.102
H16	-0.0905	0.0692	0.5301	0.098
H22	-0.2566	0.2241	0.3488	0.099
H23	-0.2133	0.1782	0.3927	0.109
H25	-0.3476	0.1439	0.4332	0.130
H26	-0.3853	0.1916	0.3882	0.103
H32	0.0012	-0.0026	0.6010	0.121
H33	0.0458	0.0434	0.6422	0.122
H35	-0.0781	0.1128	0.6579	0.119
H36	-0.1227	0.0668	0.6166	0.091
H42	0.0803	0.2606	0.7525	0.084
H43	0.0385	0.2197	0.7065	0.091
H45	0.0979	0.1135	0.7605	0.110
H46	0.1352	0.1608	0.8063	0.101
H52	-0.1411	-0.0966	0.5711	0.186
H53	-0.1887	-0.1393	0.6106	0.218
H55	-0.1971	-0.0417	0.6865	0.203
H56	-0.1494	0.0010	0.6471	0.181
H62	-0.3462	-0.1583	0.7998	0.103
H63	-0.3058	-0.1165	0.7532	0.129
H65	-0.2521	-0.2277	0.7083	0.140
H66	-0.2960	-0.2658	0.7559	0.100
H72	-0.0950	-0.0187	0.4917	0.163
H73	-0.0512	-0.0629	0.4509	0.195
H75	0.0156	-0.1203	0.5431	0.153
H76	-0.0282	-0.0761	0.5839	0.146
H82	0.0415	-0.2285	0.3400	0.091
H83	-0.0028	-0.1896	0.3862	0.103
H86	0.1686	-0.2068	0.3957	0.105

Tabelle 8.5.4.15.4: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge15sq. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0.154(2)	0.0845(16)	0.0308(11)	0.0006(11)	0.0094(11)	-0.0661(15)
Si1	0.072(3)	0.031(2)	0.026(2)	-0.001(2)	0.008(2)	0.004(2)

Tabelle 8.5.4.15.5: Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für fge15sq.

Cu1-N41	2.025(10)	C56-H56	0.9500	C15-C16-H16	120.0
Cu1-N81#1	2.064(10)	C58-C68	1.177(13)	C11-C16-H16	120.0
Cu1-N21#2	2.072(11)	N61-C62	1.326(11)	C28-C18-C14	174.2(18)
Cu1-N61#3	2.073(11)	N61-C66	1.332(11)	C26-N21-C22	122.6(12)
Si1-C51	1.871(8)	N61-Cu1#5	2.073(11)	C26-N21-Cu1#4	120.1(9)
Si1-C71	1.878(7)	C62-C63	1.414(13)	C22-N21-Cu1#4	117.1(9)
Si1-C31	1.891(7)	C62-H62	0.9500	N21-C22-C23	121.6(12)
Si1-C11	1.895(7)	C63-C64	1.393(12)	N21-C22-H22	119.2
C11-C12	1.3900	C63-H63	0.9500	C23-C22-H22	119.2
C11-C16	1.3900	C64-C65	1.405(12)	C24-C23-C22	115.3(12)
C12-C13	1.3900	C64-C68	1.482(14)	C24-C23-H23	122.4
C12-H12	0.9500	C65-C66	1.420(12)	C22-C23-H23	122.4
C13-C14	1.3900	C65-H65	0.9500	C25-C24-C23	122.6(12)
C13-H13	0.9500	C66-H66	0.9500	C25-C24-C28	117.1(12)
C14-C15	1.3900	C71-C72	1.3900	C23-C24-C28	120.3(12)
C14-C18	1.444(12)	C71-C76	1.3900	C24-C25-C26	117.2(13)
C15-C16	1.3900	C72-C73	1.3900	C24-C25-H25	121.4
C15-H15	0.9500	C72-H72	0.9500	C26-C25-H25	121.4
C16-H16	0.9500	C73-C74	1.3900	N21-C26-C25	120.5(12)
C18-C28	1.188(13)	C73-H73	0.9500	N21-C26-H26	119.8
N21-C26	1.314(11)	C74-C75	1.3900	C25-C26-H26	119.8
N21-C22	1.331(11)	C74-C78	1.453(11)	C18-C28-C24	175(2)
N21-Cu1#4	2.072(11)	C75-C76	1.3900	C32-C31-C36	120.0
C22-C23	1.405(12)	C75-H75	0.9500	C32-C31-Si1	122.5(5)
C22-H22	0.9500	C76-H76	0.9500	C36-C31-Si1	117.5(5)
C23-C24	1.402(12)	C78-C88	1.183(12)	C31-C32-C33	120.0
C23-H23	0.9500	N81-C82	1.304(11)	C31-C32-H32	120.0
C24-C25	1.381(12)	N81-C86	1.352(11)	C33-C32-H32	120.0
C24-C28	1.495(14)	N81-Cu1#6	2.064(10)	C34-C33-C32	120.0
C25-C26	1.404(12)	C82-C83	1.410(12)	C34-C33-H33	120.0
C25-H25	0.9500	C82-H82	0.9500	C32-C33-H33	120.0
C26-H26	0.9500	C83-C84	1.414(12)	C33-C34-C35	120.0
C31-C32	1.3900	C83-H83	0.9500	C33-C34-C38	119.4(8)
C31-C36	1.3900	C84-C85	1.391(12)	C35-C34-C38	120.6(8)
C32-C33	1.3900	C84-C88	1.502(13)	C34-C35-C36	120.0
C32-H32	0.9500	C85-C86	1.422(12)	C34-C35-H35	120.0
C33-C34	1.3900	C86-H86	0.9500	C36-C35-H35	120.0
C33-H33	0.9500	N41-Cu1-N81#1	89.5(4)	C35-C36-C31	120.0
C34-C35	1.3900	N41-Cu1-N21#2	178.9(5)	C35-C36-H36	120.0
C34-C38	1.441(11)	N81#1-Cu1-N21#2	91.5(4)	C31-C36-H36	120.0
C35-C36	1.3900	N41-Cu1-N61#3	89.3(4)	C48-C38-C34	176.7(15)
C35-H35	0.9500	N81#1-Cu1-N61#3	178.0(4)	C46-N41-C42	118.9(11)
C36-H36	0.9500	N21#2-Cu1-N61#3	89.6(5)	C46-N41-Cu1	119.6(9)
C38-C48	1.181(12)	C51-Si1-C71	109.8(5)	C42-N41-Cu1	121.4(8)
N41-C46	1.323(11)	C51-Si1-C31	107.8(5)	N41-C42-C43	125.1(12)
N41-C42	1.334(11)	C71-Si1-C31	112.5(4)	N41-C42-H42	117.5
C42-C43	1.376(12)	C51-Si1-C11	112.1(5)	C43-C42-H42	117.5
C42-H42	0.9500	C71-Si1-C11	108.3(5)	C42-C43-C44	116.0(11)
C43-C44	1.408(12)	C31-Si1-C11	106.4(4)	C42-C43-H43	122.0
C43-H43	0.9500	C12-C11-C16	120.0	C44-C43-H43	122.0
C44-C45	1.409(12)	C12-C11-Si1	120.9(6)	C43-C44-C45	120.8(11)
C44-C48	1.487(13)	C16-C11-Si1	119.1(6)	C43-C44-C48	120.2(11)
C45-C46	1.421(12)	C13-C12-C11	120.0	C45-C44-C48	118.9(11)
C45-H45	0.9500	C13-C12-H12	120.0	C44-C45-C46	116.5(12)
C46-H46	0.9500	C11-C12-H12	120.0	C44-C45-H45	121.8
C51-C52	1.3900	C12-C13-C14	120.0	C46-C45-H45	121.8
C51-C56	1.3900	C12-C13-H13	120.0	N41-C46-C45	122.6(12)
C52-C53	1.3900	C14-C13-H13	120.0	N41-C46-H46	118.7
C52-H52	0.9500	C15-C14-C13	120.0	C45-C46-H46	118.7
C53-C54	1.3900	C15-C14-C18	119.3(9)	C38-C48-C44	177.9(15)
C53-H53	0.9500	C13-C14-C18	120.6(9)	C52-C51-C56	120.0
C54-C55	1.3900	C16-C15-C14	120.0	C52-C51-Si1	120.2(7)
C54-C58	1.464(12)	C16-C15-H15	120.0	C56-C51-Si1	119.8(7)
C55-C56	1.3900	C14-C15-H15	120.0	C53-C52-C51	120.0
C55-H55	0.9500	C15-C16-C11	120.0	C53-C52-H52	120.0

C51-C52-H52	120.0	C64-C65-H65	121.8	C86-N81-Cu1#6	117.7(9)
C52-C53-C54	120.0	C66-C65-H65	121.8	N81-C82-C83	120.6(12)
C52-C53-H53	120.0	N61-C66-C65	120.4(12)	N81-C82-H82	119.7
C54-C53-H53	120.0	N61-C66-H66	119.8	C83-C82-H82	119.7
C55-C54-C53	120.0	C65-C66-H66	119.8	C82-C83-C84	116.5(11)
C55-C54-C58	117.8(10)	C58-C68-C64	175(2)	C82-C83-H83	121.8
C53-C54-C58	122.2(10)	C72-C71-C76	120.0	C84-C83-H83	121.8
C54-C55-C56	120.0	C72-C71-Si1	118.6(6)	C85-C84-C83	123.2(12)
C54-C55-H55	120.0	C76-C71-Si1	121.3(6)	C85-C84-C88	118.7(11)
C56-C55-H55	120.0	C73-C72-C71	120.0	C83-C84-C88	118.0(11)
C55-C56-C51	120.0	C73-C72-H72	120.0	C84-C85-C86	115.4(12)
C55-C56-H56	120.0	C71-C72-H72	120.0	N81-C86-C85	120.6(12)
C51-C56-H56	120.0	C72-C73-C74	120.0	N81-C86-H86	119.7
C68-C58-C54	175.2(19)	C72-C73-H73	120.0	C85-C86-H86	119.7
C62-N61-C66	123.7(12)	C74-C73-H73	120.0	C78-C88-C84	177.6(16)
C62-N61-Cu1#5	117.2(9)	C73-C74-C75	120.0		
C66-N61-Cu1#5	119.1(9)	C73-C74-C78	121.7(9)	Symmetrietransformationen für	
N61-C62-C63	120.2(12)	C75-C74-C78	118.1(9)	die äquivalenten Atome:	
N61-C62-H62	119.9	C74-C75-C76	120.0	#1 x,-y,z+1/2	
C63-C62-H62	119.9	C74-C75-H75	120.0	#2 x+1/2,-y+1/2,z+1/2	
C64-C63-C62	117.2(13)	C76-C75-H75	120.0	#3 x+1/2,y+1/2,z	
C64-C63-H63	121.4	C75-C76-C71	120.0	#4 x-1/2,-y+1/2,z-1/2	
C62-C63-H63	121.4	C75-C76-H76	120.0	#5 x-1/2,y-1/2,z	
C63-C64-C65	122.1(13)	C71-C76-H76	120.0	#6 x,-y,z-1/2	
C63-C64-C68	117.9(13)	C88-C78-C74	173.1(16)		
C65-C64-C68	120.0(13)	C82-N81-C86	123.8(12)		
C64-C65-C66	116.4(13)	C82-N81-Cu1#6	118.5(9)		

8.5.16 MOF aus Verbindung 53 und Zink(II)acetat

Chemie : Florian Geyer (AK Bunz)
 Probe : fj257
 Dateinamen : fge27.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar area detector

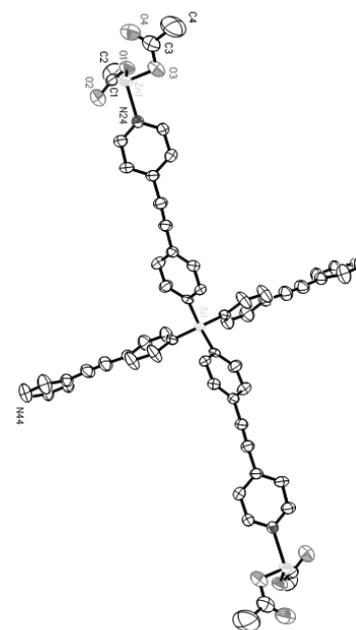
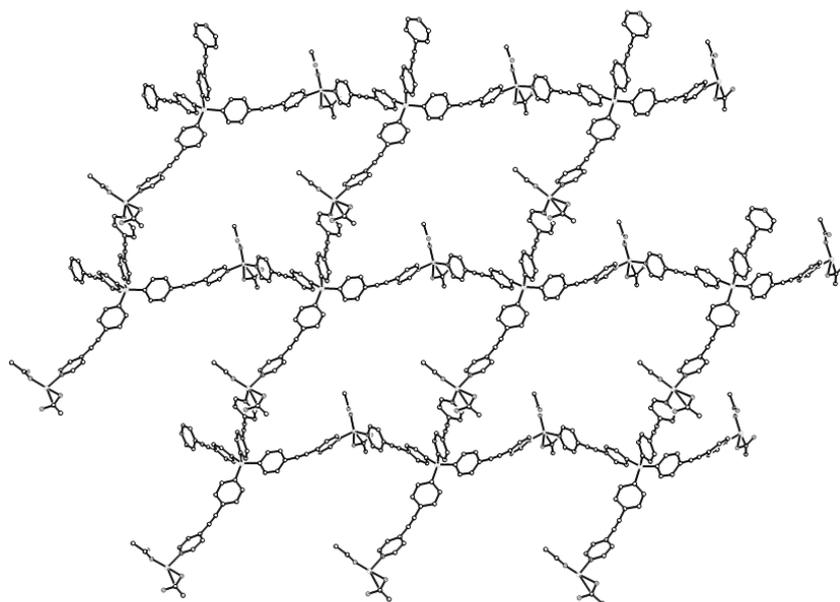


Tabelle 8.5.17.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für fge27

Strukturkennzeichen	fge27
Summenformel	C ₆₀ H ₄₄ N ₄ O ₈ SiZn ₂
Molmasse	1107.82

Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 33.224(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 21.0248(17) Å	$\beta = 102.143(2)^\circ$
	c = 8.4989(7) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5803.9(8) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.268 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.902 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.11 x 0.06 x 0.06 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.154 bis 22.983 °	
Indexgrenzen	-36 ≤ h ≤ 36, -23 ≤ k ≤ 23, -9 ≤ l ≤ 9	
Gemessene Reflexe	15321	
Unabhängige Reflexe	4027 (R(int) = 0.1034)	
Beobachtete Reflexe	2292 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.86	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	4027 / 339 / 394	
Goodness-of-fit on F ²	1.04	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.066, wR2 = 0.150	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.61 und -0.35 eÅ ⁻³	

Tabelle 8.5.17.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für fge27. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Zn1	0.3139(1)	0.8428(1)	-0.2219(1)	0.0452(3)
C1	0.2901(2)	0.7231(4)	-0.3008(9)	0.0488(19)
O1	0.3105(2)	0.7658(3)	-0.3484(6)	0.0600(16)
O2	0.2731(2)	0.7297(3)	-0.1865(7)	0.0676(17)
C2	0.2875(3)	0.6588(4)	-0.3807(12)	0.095(3)
H2A	0.3021	0.6599	-0.4693	0.142
H2B	0.3000	0.6267	-0.3018	0.142
H2C	0.2585	0.6480	-0.4229	0.142
C3	0.3422(5)	0.9277(9)	-0.394(2)	0.061(5)
O3	0.3563(4)	0.9066(5)	-0.2565(13)	0.063(4)
O4	0.3086(4)	0.9128(7)	-0.4728(17)	0.095(5)
C4	0.3698(10)	0.9743(16)	-0.460(4)	0.153(16)
H4A	0.3954	0.9807	-0.3801	0.229
H4B	0.3762	0.9571	-0.5591	0.229
H4C	0.3556	1.0152	-0.4833	0.229
C3B	0.3593(8)	0.9281(13)	-0.349(3)	0.066(7)
O3B	0.3252(7)	0.9037(10)	-0.379(3)	0.083(6)
O4B	0.3863(8)	0.9153(9)	-0.233(2)	0.083(7)
C4B	0.3692(11)	0.9674(17)	-0.488(4)	0.077(9)
H4B1	0.3441	0.9733	-0.5707	0.115
H4B2	0.3800	1.0090	-0.4472	0.115
H4B3	0.3899	0.9451	-0.5342	0.115
Si1	0.5000	0.6467(2)	1.2500	0.0354(7)
C11	0.4711(2)	0.6962(4)	1.0808(8)	0.0352(17)
C12	0.4336(2)	0.6739(4)	0.9901(9)	0.050(2)
H12	0.4209	0.6381	1.0276	0.060
C13	0.4147(2)	0.7025(4)	0.8479(9)	0.055(2)
H13	0.3895	0.6860	0.7876	0.066
C14	0.4325(2)	0.7557(4)	0.7927(8)	0.0432(18)
C15	0.4679(2)	0.7813(4)	0.8874(8)	0.0454(19)
H15	0.4793	0.8192	0.8544	0.054
C16	0.4864(2)	0.7521(4)	1.0291(8)	0.0400(18)
H16	0.5104	0.7707	1.0934	0.048

C17	0.4142(2)	0.7796(4)	0.6357(9)	0.050(2)
C18	0.3999(2)	0.7943(4)	0.5022(9)	0.050(2)
C21	0.3800(2)	0.8071(4)	0.3378(8)	0.0413(18)
C22	0.3384(2)	0.7962(4)	0.2806(9)	0.055(2)
H22	0.3217	0.7815	0.3509	0.066
C23	0.3219(2)	0.8068(4)	0.1225(9)	0.057(2)
H23	0.2933	0.7987	0.0857	0.068
N24	0.3427(2)	0.8276(3)	0.0163(7)	0.0392(15)
C25	0.3826(2)	0.8402(4)	0.0707(8)	0.0452(19)
H25	0.3981	0.8559	-0.0032	0.054
C26	0.4023(2)	0.8317(4)	0.2273(9)	0.054(2)
H26	0.4306	0.8422	0.2614	0.064
C31	0.4609(2)	0.5977(4)	1.3263(8)	0.0377(17)
C32	0.4358(3)	0.6283(4)	1.4116(11)	0.069(3)
H32	0.4419	0.6711	1.4434	0.083
C33	0.4024(3)	0.5998(4)	1.4530(11)	0.074(3)
H33	0.3845	0.6238	1.5041	0.088
C34	0.3950(2)	0.5372(4)	1.4204(9)	0.052(2)
C35	0.4193(3)	0.5043(4)	1.3348(10)	0.063(2)
H35	0.4139	0.4608	1.3084	0.076
C36	0.4515(2)	0.5353(4)	1.2878(10)	0.058(2)
H36	0.4677	0.5126	1.2269	0.069
C37	0.3606(3)	0.5057(4)	1.4660(11)	0.065(3)
C38	0.3331(3)	0.4804(4)	1.5101(10)	0.064(2)
C41	0.3005(2)	0.4496(4)	1.5677(9)	0.052(2)
C42	0.2658(3)	0.4808(5)	1.5882(12)	0.077(3)
H42	0.2627	0.5248	1.5643	0.093
C43	0.2356(3)	0.4485(4)	1.6434(12)	0.070(3)
H43	0.2121	0.4715	1.6585	0.085
N44	0.2377(2)	0.3868(3)	1.6765(7)	0.0409(15)
C45	0.2707(2)	0.3564(4)	1.6571(10)	0.055(2)
H45	0.2727	0.3121	1.6802	0.066
C46	0.3030(2)	0.3856(4)	1.6042(10)	0.057(2)
H46	0.3265	0.3618	1.5933	0.069
O5	0.4823(5)	0.9264(7)	0.424(3)	0.408(15)
O6	0.4537(6)	0.9523(8)	-0.158(2)	0.346(10)

Tabelle 8.5.17.3: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge27.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H2A	0.3021	0.6599	-0.4693	0.142
H2B	0.3000	0.6267	-0.3018	0.142
H2C	0.2585	0.6480	-0.4229	0.142
H4A	0.3954	0.9807	-0.3801	0.229
H4B	0.3762	0.9571	-0.5591	0.229
H4C	0.3556	1.0152	-0.4833	0.229
H4B1	0.3441	0.9733	-0.5707	0.115
H4B2	0.3800	1.0090	-0.4472	0.115
H4B3	0.3899	0.9451	-0.5342	0.115
H12	0.4209	0.6381	1.0276	0.060
H13	0.3895	0.6860	0.7876	0.066
H15	0.4793	0.8192	0.8544	0.054
H16	0.5104	0.7707	1.0934	0.048
H22	0.3217	0.7815	0.3509	0.066
H23	0.2933	0.7987	0.0857	0.068
H25	0.3981	0.8559	-0.0032	0.054
H26	0.4306	0.8422	0.2614	0.064
H32	0.4419	0.6711	1.4434	0.083
H33	0.3845	0.6238	1.5041	0.088
H35	0.4139	0.4608	1.3084	0.076
H36	0.4677	0.5126	1.2269	0.069
H42	0.2627	0.5248	1.5643	0.093
H43	0.2121	0.4715	1.6585	0.085
H45	0.2727	0.3121	1.6802	0.066
H46	0.3265	0.3618	1.5933	0.069

Tabelle 8.5.17.4: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge27. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{-2} U_{11} + \dots + 2 h k a^{-1} b^{-1} U_{12})$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn1	0.0466(6)	0.0603(7)	0.0298(5)	0.0040(5)	0.0103(4)	0.0129(5)
C1	0.044(5)	0.061(5)	0.038(4)	-0.002(4)	0.000(3)	0.007(4)
O1	0.066(4)	0.076(4)	0.041(3)	-0.009(3)	0.018(3)	-0.005(3)
O2	0.070(4)	0.065(4)	0.074(4)	-0.006(3)	0.029(3)	-0.008(3)
C2	0.109(8)	0.072(6)	0.095(7)	-0.030(5)	0.003(6)	0.011(5)
C3	0.083(9)	0.044(9)	0.061(7)	-0.002(6)	0.029(6)	0.010(8)
O3	0.075(8)	0.061(6)	0.060(6)	-0.001(5)	0.034(5)	0.000(6)
O4	0.099(8)	0.129(11)	0.060(8)	0.003(7)	0.021(6)	-0.009(7)
C4	0.159(18)	0.18(3)	0.125(18)	0.052(19)	0.036(14)	-0.063(18)
C3B	0.101(13)	0.056(13)	0.058(11)	0.004(9)	0.055(9)	0.023(9)
O3B	0.103(13)	0.095(10)	0.063(11)	0.027(8)	0.042(9)	0.014(8)
O4B	0.123(15)	0.063(12)	0.071(10)	0.017(8)	0.035(9)	0.002(11)
C4B	0.098(16)	0.069(15)	0.089(14)	0.029(12)	0.076(12)	0.051(12)
Si1	0.0346(16)	0.048(2)	0.0238(14)	0.000	0.0074(12)	0.000
C11	0.037(4)	0.049(4)	0.022(3)	-0.007(3)	0.011(3)	0.001(3)
C12	0.047(4)	0.057(5)	0.041(4)	0.003(3)	0.000(3)	-0.008(4)
C13	0.046(4)	0.072(5)	0.040(4)	-0.002(4)	-0.004(3)	-0.002(4)
C14	0.039(4)	0.062(5)	0.030(3)	-0.001(3)	0.008(3)	0.013(3)
C15	0.043(4)	0.062(5)	0.031(4)	0.002(3)	0.009(3)	0.004(4)
C16	0.032(4)	0.057(4)	0.029(4)	0.000(3)	0.002(3)	-0.001(3)
C17	0.047(5)	0.072(6)	0.032(3)	0.002(3)	0.009(3)	0.020(4)
C18	0.049(5)	0.065(6)	0.035(3)	0.001(3)	0.007(3)	0.018(4)
C21	0.047(4)	0.047(5)	0.029(3)	0.001(3)	0.007(3)	0.016(3)
C22	0.051(4)	0.082(6)	0.029(4)	0.008(4)	0.004(3)	-0.002(4)
C23	0.048(4)	0.086(6)	0.035(4)	0.004(4)	0.004(3)	-0.013(4)
N24	0.038(3)	0.044(4)	0.037(3)	0.000(3)	0.011(2)	0.009(3)
C25	0.037(3)	0.061(5)	0.039(4)	0.008(4)	0.012(3)	0.009(4)
C26	0.036(4)	0.080(6)	0.042(4)	0.006(4)	0.004(3)	0.009(4)
C31	0.040(4)	0.048(4)	0.026(4)	-0.005(3)	0.010(3)	-0.004(3)
C32	0.078(5)	0.058(5)	0.090(6)	-0.026(5)	0.059(5)	-0.026(4)
C33	0.076(6)	0.068(5)	0.094(7)	-0.022(5)	0.058(5)	-0.020(4)
C34	0.050(4)	0.062(5)	0.044(5)	0.002(4)	0.014(3)	-0.012(4)
C35	0.066(5)	0.054(5)	0.073(6)	-0.002(4)	0.026(4)	-0.010(4)
C36	0.056(5)	0.050(4)	0.073(6)	-0.007(4)	0.026(4)	-0.002(4)
C37	0.062(5)	0.071(6)	0.065(6)	0.004(5)	0.024(4)	-0.013(4)
C38	0.068(5)	0.075(6)	0.055(5)	-0.003(5)	0.024(4)	-0.022(4)
C41	0.050(4)	0.058(4)	0.049(5)	-0.003(4)	0.015(4)	-0.013(4)
C42	0.072(5)	0.050(5)	0.120(8)	0.002(5)	0.045(5)	-0.012(4)
C43	0.061(5)	0.051(5)	0.110(8)	-0.004(5)	0.044(5)	-0.002(4)
N44	0.041(3)	0.045(4)	0.038(3)	-0.004(3)	0.011(3)	-0.011(3)
C45	0.046(4)	0.057(5)	0.065(5)	0.008(4)	0.019(4)	-0.003(4)
C46	0.047(4)	0.062(5)	0.065(5)	0.005(4)	0.018(4)	-0.003(4)
O5	0.209(16)	0.167(13)	0.77(4)	-0.035(18)	-0.07(2)	-0.053(11)
O6	0.45(3)	0.224(17)	0.34(2)	0.061(15)	0.020(19)	0.072(17)

Tabelle 8.5.17.5: Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) für fge27.

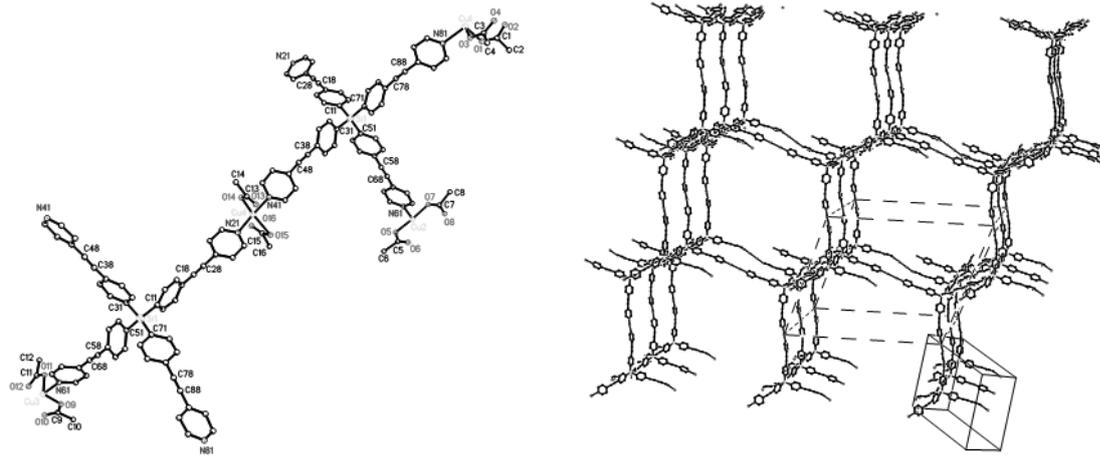
Zn1-O1	1.933(5)	C3-O4	1.216(14)	C4B-H4B3	0.9800
Zn1-O3B	1.942(13)	C3-O3	1.243(13)	Si1-C11	1.868(7)
Zn1-O3	2.011(11)	C3-C4	1.530(16)	Si1-C11#2	1.868(7)
Zn1-N44#1	2.056(6)	C4-H4A	0.9800	Si1-C31	1.878(7)
Zn1-N24	2.073(6)	C4-H4B	0.9800	Si1-C31#2	1.878(7)
C1-O2	1.230(9)	C4-H4C	0.9800	C11-C16	1.390(10)
C1-O1	1.242(9)	C3B-O4B	1.212(17)	C11-C12	1.401(9)
C1-C2	1.507(10)	C3B-O3B	1.220(16)	C12-C13	1.378(10)
C2-H2A	0.9800	C3B-C4B	1.533(17)	C12-H12	0.9500
C2-H2B	0.9800	C4B-H4B1	0.9800	C13-C14	1.391(11)
C2-H2C	0.9800	C4B-H4B2	0.9800	C13-H13	0.9500

C14-C15	1.387(10)	C1-C2-H2C	109.5	C22-C23-H23	117.7
C14-C17	1.435(10)	H2A-C2-H2C	109.5	C23-N24-C25	116.9(6)
C15-C16	1.377(9)	H2B-C2-H2C	109.5	C23-N24-Zn1	121.1(5)
C15-H15	0.9500	O4-C3-O3	123.2(14)	C25-N24-Zn1	121.9(5)
C16-H16	0.9500	O4-C3-C4	120.9(18)	N24-C25-C26	123.2(7)
C17-C18	1.176(9)	O3-C3-C4	115.9(17)	N24-C25-H25	118.4
C18-C21	1.440(10)	C3-O3-Zn1	103.8(9)	C26-C25-H25	118.4
C21-C22	1.384(10)	C3-C4-H4A	109.5	C25-C26-C21	119.1(7)
C21-C26	1.410(10)	C3-C4-H4B	109.5	C25-C26-H26	120.4
C22-C23	1.358(10)	H4A-C4-H4B	109.5	C21-C26-H26	120.4
C22-H22	0.9500	C3-C4-H4C	109.5	C36-C31-C32	116.2(7)
C23-N24	1.323(9)	H4A-C4-H4C	109.5	C36-C31-Si1	125.6(6)
C23-H23	0.9500	H4B-C4-H4C	109.5	C32-C31-Si1	117.7(6)
N24-C25	1.335(8)	O4B-C3B-O3B	124.8(19)	C33-C32-C31	123.0(8)
C25-C26	1.366(10)	O4B-C3B-C4B	120(2)	C33-C32-H32	118.5
C25-H25	0.9500	O3B-C3B-C4B	114(2)	C31-C32-H32	118.5
C26-H26	0.9500	C3B-O3B-Zn1	116.0(14)	C34-C33-C32	119.5(8)
C31-C36	1.373(10)	C3B-C4B-H4B1	109.5	C34-C33-H33	120.2
C31-C32	1.374(10)	C3B-C4B-H4B2	109.5	C32-C33-H33	120.2
C32-C33	1.371(11)	H4B1-C4B-H4B2	109.5	C33-C34-C35	119.5(8)
C32-H32	0.9500	C3B-C4B-H4B3	109.5	C33-C34-C37	120.7(8)
C33-C34	1.356(11)	H4B1-C4B-H4B3	109.5	C35-C34-C37	119.7(8)
C33-H33	0.9500	H4B2-C4B-H4B3	109.5	C36-C35-C34	119.4(8)
C34-C35	1.381(11)	C11-Si1-C11#2	112.4(5)	C36-C35-H35	120.3
C34-C37	1.443(11)	C11-Si1-C31	106.9(3)	C34-C35-H35	120.3
C35-C36	1.380(11)	C11#2-Si1-C31	108.7(3)	C31-C36-C35	122.2(8)
C35-H35	0.9500	C11-Si1-C31#2	108.7(3)	C31-C36-H36	118.9
C36-H36	0.9500	C11#2-Si1-C31#2	106.8(3)	C35-C36-H36	118.9
C37-C38	1.184(10)	C31-Si1-C31#2	113.4(5)	C38-C37-C34	177.2(10)
C38-C41	1.434(11)	C16-C11-C12	116.9(7)	C37-C38-C41	178.5(10)
C41-C42	1.366(11)	C16-C11-Si1	123.4(5)	C42-C41-C46	116.8(8)
C41-C46	1.380(11)	C12-C11-Si1	119.4(6)	C42-C41-C38	123.0(9)
C42-C43	1.374(11)	C13-C12-C11	121.6(8)	C46-C41-C38	120.2(8)
C42-H42	0.9500	C13-C12-H12	119.2	C41-C42-C43	120.2(9)
C43-N44	1.325(10)	C11-C12-H12	119.2	C41-C42-H42	119.9
C43-H43	0.9500	C12-C13-C14	120.0(7)	C43-C42-H42	119.9
N44-C45	1.310(9)	C12-C13-H13	120.0	N44-C43-C42	123.0(9)
N44-Zn1#3	2.056(6)	C14-C13-H13	120.0	N44-C43-H43	118.5
C45-C46	1.389(10)	C15-C14-C13	119.0(7)	C42-C43-H43	118.5
C45-H45	0.9500	C15-C14-C17	123.0(8)	C45-N44-C43	117.4(7)
C46-H46	0.9500	C13-C14-C17	118.0(7)	C45-N44-Zn1#3	123.8(6)
O1-Zn1-O3B	99.7(8)	C16-C15-C14	120.2(8)	C43-N44-Zn1#3	118.1(6)
O1-Zn1-O3	116.0(3)	C16-C15-H15	119.9	N44-C45-C46	123.2(8)
O1-Zn1-N44#1	121.8(2)	C14-C15-H15	119.9	N44-C45-H45	118.4
O3B-Zn1-N44#1	96.9(7)	C15-C16-C11	121.8(7)	C46-C45-H45	118.4
O3-Zn1-N44#1	111.4(4)	C15-C16-H16	119.1	C41-C46-C45	119.4(8)
O1-Zn1-N24	112.1(2)	C11-C16-H16	119.1	C41-C46-H46	120.3
O3B-Zn1-N24	131.0(8)	C18-C17-C14	174.4(9)	C45-C46-H46	120.3
O3-Zn1-N24	93.0(4)	C17-C18-C21	174.7(10)		
N44#1-Zn1-N24	96.8(2)	C22-C21-C26	116.9(7)		
O2-C1-O1	123.3(8)	C22-C21-C18	122.0(7)		
O2-C1-C2	117.6(8)	C26-C21-C18	121.2(7)		
O1-C1-C2	119.1(8)	C23-C22-C21	119.1(8)		
C1-O1-Zn1	113.3(5)	C23-C22-H22	120.4		
C1-C2-H2A	109.5	C21-C22-H22	120.4		
C1-C2-H2B	109.5	N24-C23-C22	124.6(8)		
H2A-C2-H2B	109.5	N24-C23-H23	117.7		

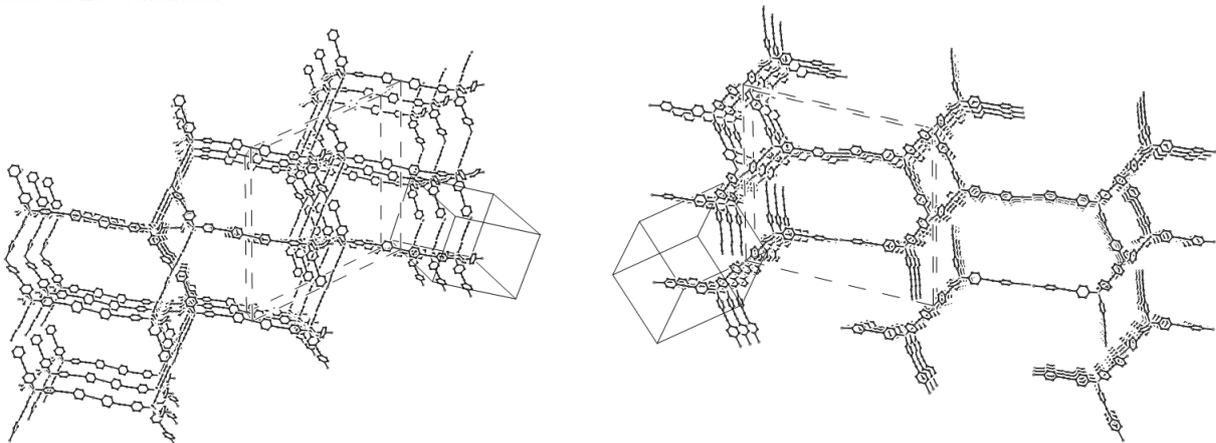
Symmetrietransformationen für
die äquivalenten Atome :
#1 -x+1/2,y+1/2,-z+3/2
#2 -x+1,y,-z+5/2
#3 -x+1/2,y-1/2,-z+3/2

8.5.17 MOF aus Verbindung 53 und Kupfer(II)acetat

Chemie : Florian Geyer (AK Bunz)
Probe : fg_4Py-Cu(OAc)-MOF
Dateinamen : fge17_sq.*
Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
Gerät : Bruker APEX-II Quazar



Die Netzstruktur hat ihre eigene Elementarzelle (gestrichelt), die neunmal größer ist als die Elementarzelle des Kristalls (durchgezogene Linien). Die Transformationsmatrix ist im res-File hinterlegt. Interessant ist, wie die unterschiedlichen Kupferatome platziert sind. In dieser Projektionsrichtung sieht man relativ große offene Waben, die waagrecht mit $\text{Cu}_2(\text{Acetat})_4$ -Einheiten verbrückt sind (alternierend CU1 und CU3), senkrecht mit dem linear koordinierten CU4. Die dreifach koordinierten CU2-Atome verknüpfen das ganze in der dritten Dimension, hier schlecht zu erkennen.



In dieser Projektion erkennt man in den waagerechten Schichten deutlich die dreifach koordinierten CU2-Zentren und den vierten Pyridinarm, der der Koordination ausweicht. Senkrecht hier die $\text{Cu}_2(\text{Acetat})_4$ -Brücken

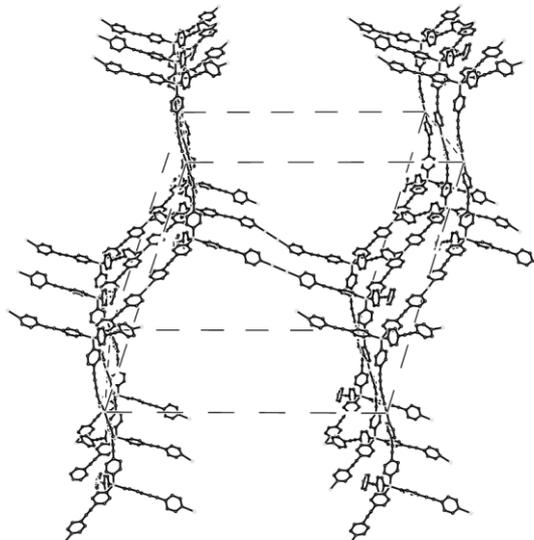


Tabelle 8.5.4.17.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für fge17sq

Strukturkennzeichen
Summenformel

fge17sq
 $\text{C}_{120}\text{H}_{88}\text{Cu}_4\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Si}_2$

Molmasse	2208.32	
Temperatur	150(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 18.695(3) Å	$\alpha = 111.924(4)^\circ$
	b = 20.122(3) Å	$\beta = 92.824(5)^\circ$
	c = 21.068(4) Å	$\gamma = 94.973(5)^\circ$
Zellvolumen	7296(2) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.005 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.643 mm ⁻¹	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.160 x 0.120 x 0.060 mm ³	
Kristallfarbe	blue	
Gemessener Theta-Bereich	1.046 bis 17.527 °	
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 17	
Gemessene Reflexe	29637	
Unabhängige Reflexe	9284 (R(int) = 0.1461)	
Beobachtete Reflexe	4232 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.97 and 0.76	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	9284 / 2248 / 629	
Goodness-of-fit on F ²	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.105, wR2 = 0.269	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.95 und -0.50 eÅ ⁻³	

Tabelle 8.5.4.17.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für fge17sq. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Si11	1.1019(3)	-0.3670(3)	1.5834(2)	0.0323(16)
C111	1.0187(6)	-0.3726(8)	1.6278(7)	0.029(5)
C121	0.9495(7)	-0.3777(9)	1.6007(8)	0.035(5)
H121	0.9418	-0.3847	1.5536	0.042
C131	0.8904(8)	-0.3732(9)	1.6380(7)	0.036(5)
H131	0.8433	-0.3769	1.6169	0.043
C141	0.9007(8)	-0.3634(10)	1.7066(7)	0.043(6)
C151	0.9693(8)	-0.3578(9)	1.7358(8)	0.044(6)
H151	0.9768	-0.3495	1.7832	0.053
C161	1.0272(8)	-0.3641(9)	1.6971(7)	0.050(6)
H161	1.0740	-0.3627	1.7176	0.060
C181	0.8421(9)	-0.3524(11)	1.7484(9)	0.060(7)
N211	0.6240(8)	-0.2854(8)	1.9172(7)	0.051(5)
C221	0.6743(9)	-0.3254(10)	1.9254(9)	0.061(7)
H221	0.6719	-0.3410	1.9627	0.073
C231	0.7306(10)	-0.3462(10)	1.8828(9)	0.070(7)
H231	0.7626	-0.3779	1.8890	0.084
C241	0.7381(9)	-0.3193(9)	1.8316(8)	0.050(6)
C251	0.6866(9)	-0.2780(9)	1.8234(9)	0.057(7)
H251	0.6892	-0.2604	1.7875	0.068
C261	0.6306(9)	-0.2609(9)	1.8661(8)	0.055(6)
H261	0.5965	-0.2314	1.8590	0.066
C281	0.7959(9)	-0.3386(10)	1.7868(9)	0.057(7)
C311	1.0825(9)	-0.3606(7)	1.4977(6)	0.039(6)
C321	1.1042(9)	-0.2973(7)	1.4880(7)	0.029(5)
H321	1.1265	-0.2563	1.5257	0.035
C331	1.0936(10)	-0.2935(9)	1.4242(7)	0.056(7)
H331	1.1079	-0.2496	1.4186	0.068
C341	1.0626(10)	-0.3522(8)	1.3688(7)	0.048(6)
C351	1.0405(10)	-0.4153(8)	1.3766(8)	0.055(6)
H351	1.0155	-0.4549	1.3393	0.065

C361	1.0552(10)	-0.4203(8)	1.4396(7)	0.056(6)
H361	1.0463	-0.4659	1.4433	0.067
C381	1.0557(11)	-0.3475(9)	1.3026(8)	0.050(6)
N411	1.0252(9)	-0.2783(9)	1.0804(8)	0.065(6)
C421	0.9680(10)	-0.3124(11)	1.0944(9)	0.073(7)
H421	0.9231	-0.3200	1.0683	0.087
C431	0.9745(9)	-0.3375(10)	1.1489(9)	0.067(7)
H431	0.9347	-0.3639	1.1584	0.080
C441	1.0393(9)	-0.3231(10)	1.1874(8)	0.054(6)
C451	1.0981(9)	-0.2892(10)	1.1704(8)	0.056(6)
H451	1.1438	-0.2808	1.1956	0.067
C461	1.0885(10)	-0.2671(10)	1.1147(9)	0.065(7)
H461	1.1284	-0.2439	1.1018	0.077
C481	1.0453(11)	-0.3390(10)	1.2501(8)	0.061(7)
C511	1.1593(7)	-0.2822(7)	1.6423(7)	0.037(5)
C521	1.2333(8)	-0.2785(8)	1.6530(8)	0.043(6)
H521	1.2563	-0.3205	1.6310	0.052
C531	1.2753(8)	-0.2151(8)	1.6951(8)	0.042(6)
H531	1.3259	-0.2139	1.7034	0.051
C541	1.2412(8)	-0.1546(8)	1.7243(8)	0.037(6)
C551	1.1672(8)	-0.1558(8)	1.7130(8)	0.039(6)
H551	1.1445	-0.1134	1.7336	0.046
C561	1.1272(8)	-0.2197(7)	1.6715(8)	0.041(6)
H561	1.0767	-0.2206	1.6627	0.049
C581	1.2817(9)	-0.0878(8)	1.7667(9)	0.048(6)
N611	1.4186(9)	0.1680(8)	1.9409(7)	0.058(5)
C621	1.3480(10)	0.1607(10)	1.9262(11)	0.104(9)
H621	1.3213	0.2004	1.9462	0.125
C631	1.3123(10)	0.0933(9)	1.8806(10)	0.078(8)
H631	1.2615	0.0870	1.8704	0.094
C641	1.3527(8)	0.0373(8)	1.8515(8)	0.037(6)
C651	1.4262(9)	0.0472(9)	1.8632(9)	0.054(6)
H651	1.4543	0.0093	1.8411	0.065
C661	1.4595(9)	0.1157(9)	1.9096(9)	0.055(6)
H661	1.5105	0.1243	1.9184	0.066
C681	1.3164(10)	-0.0327(9)	1.8043(10)	0.070(7)
C711	1.1492(8)	-0.4495(7)	1.5678(7)	0.029(5)
C721	1.1311(9)	-0.4993(7)	1.5969(8)	0.036(5)
H721	1.0945	-0.4916	1.6277	0.044
C731	1.1663(8)	-0.5604(8)	1.5811(8)	0.035(5)
H731	1.1537	-0.5936	1.6022	0.042
C741	1.2183(9)	-0.5749(8)	1.5365(8)	0.038(6)
C751	1.2381(9)	-0.5252(8)	1.5076(8)	0.052(6)
H751	1.2750	-0.5330	1.4770	0.062
C761	1.2030(8)	-0.4641(8)	1.5241(8)	0.045(6)
H761	1.2169	-0.4302	1.5041	0.054
C781	1.2529(10)	-0.6385(9)	1.5222(9)	0.050(6)
N811	1.4030(10)	-0.8676(9)	1.4762(9)	0.073(6)
C821	1.4374(11)	-0.8012(11)	1.5001(13)	0.125(10)
H821	1.4883	-0.7942	1.5097	0.150
C831	1.3987(11)	-0.7409(11)	1.5114(13)	0.129(10)
H831	1.4231	-0.6935	1.5306	0.155
C841	1.3261(10)	-0.7516(9)	1.4944(11)	0.077(7)
C851	1.2913(10)	-0.8210(10)	1.4649(11)	0.088(8)
H851	1.2412	-0.8300	1.4508	0.106
C861	1.3337(10)	-0.8777(10)	1.4568(10)	0.081(8)
H861	1.3110	-0.9258	1.4362	0.098
C881	1.2847(10)	-0.6903(9)	1.5044(10)	0.057(6)
Si12	0.8993(3)	-0.1369(3)	0.4151(3)	0.0370(17)
C112	0.9168(9)	-0.1404(8)	0.5025(6)	0.041(6)
C122	0.9224(11)	-0.0805(9)	0.5618(7)	0.071(7)
H122	0.9153	-0.0359	0.5582	0.085
C132	0.9377(10)	-0.0804(8)	0.6265(8)	0.056(6)
H132	0.9467	-0.0362	0.6652	0.067
C142	0.9397(11)	-0.1452(8)	0.6341(7)	0.049(6)
C152	0.9336(11)	-0.2062(9)	0.5761(8)	0.064(7)
H152	0.9367	-0.2513	0.5803	0.077
C162	0.9232(11)	-0.2045(8)	0.5117(8)	0.071(7)
H162	0.9204	-0.2482	0.4726	0.085
C182	0.9511(11)	-0.1493(10)	0.7004(8)	0.061(7)
N212	0.9961(11)	-0.2037(10)	0.9280(9)	0.088(6)

C222	0.9288(11)	-0.2035(11)	0.9071(10)	0.083(8)
H222	0.8905	-0.2149	0.9307	0.100
C232	0.9141(10)	-0.1860(12)	0.8485(10)	0.087(8)
H232	0.8661	-0.1868	0.8310	0.105
C242	0.9720(10)	-0.1679(11)	0.8183(8)	0.061(7)
C252	1.0414(10)	-0.1637(13)	0.8452(11)	0.109(9)
H252	1.0810	-0.1476	0.8261	0.131
C262	1.0524(11)	-0.1840(14)	0.9022(11)	0.117(10)
H262	1.0998	-0.1833	0.9212	0.140
C282	0.9591(10)	-0.1545(10)	0.7548(8)	0.056(6)
C312	0.8417(8)	-0.2224(7)	0.3589(8)	0.044(6)
C322	0.7674(8)	-0.2260(9)	0.3499(10)	0.079(8)
H322	0.7445	-0.1839	0.3716	0.095
C332	0.7257(9)	-0.2901(9)	0.3097(9)	0.080(8)
H332	0.6746	-0.2928	0.3055	0.096
C342	0.7601(8)	-0.3495(8)	0.2761(8)	0.043(6)
C352	0.8333(8)	-0.3479(8)	0.2820(8)	0.045(6)
H352	0.8561	-0.3893	0.2579	0.054
C362	0.8735(9)	-0.2840(8)	0.3244(8)	0.052(6)
H362	0.9244	-0.2824	0.3299	0.063
C382	0.7175(10)	-0.4134(9)	0.2290(9)	0.065(7)
N412	0.5377(9)	-0.6504(8)	0.0713(7)	0.053(5)
C422	0.6089(10)	-0.6528(10)	0.0664(10)	0.083(8)
H422	0.6260	-0.6945	0.0347	0.099
C432	0.6589(10)	-0.5930(10)	0.1085(10)	0.098(9)
H432	0.7094	-0.5960	0.1088	0.118
C442	0.6321(9)	-0.5308(8)	0.1486(9)	0.051(6)
C452	0.5595(9)	-0.5289(9)	0.1531(9)	0.068(7)
H452	0.5410	-0.4870	0.1830	0.081
C462	0.5127(9)	-0.5910(9)	0.1120(9)	0.068(7)
H462	0.4621	-0.5900	0.1137	0.082
C482	0.6798(10)	-0.4674(10)	0.1938(10)	0.074(8)
C512	0.8528(8)	-0.0551(7)	0.4255(8)	0.030(5)
C522	0.8824(9)	-0.0012(8)	0.4041(8)	0.044(6)
H522	0.9261	-0.0066	0.3825	0.053
C532	0.8483(8)	0.0595(8)	0.4142(8)	0.033(5)
H532	0.8680	0.0949	0.3983	0.039
C542	0.7865(8)	0.0691(8)	0.4470(8)	0.037(6)
C552	0.7565(9)	0.0169(8)	0.4690(9)	0.052(6)
H552	0.7126	0.0223	0.4902	0.062
C562	0.7919(8)	-0.0428(8)	0.4594(8)	0.046(6)
H562	0.7731	-0.0770	0.4772	0.056
C582	0.7490(10)	0.1314(9)	0.4587(9)	0.051(6)
N612	0.5971(8)	0.3575(7)	0.4914(7)	0.041(5)
C622	0.5744(10)	0.2917(9)	0.4454(9)	0.064(7)
H622	0.5310	0.2851	0.4173	0.077
C632	0.6119(9)	0.2318(9)	0.4367(9)	0.072(7)
H632	0.5949	0.1857	0.4027	0.086
C642	0.6742(9)	0.2415(8)	0.4789(8)	0.040(6)
C652	0.6962(9)	0.3084(8)	0.5289(8)	0.045(6)
H652	0.7380	0.3161	0.5593	0.054
C662	0.6549(9)	0.3649(9)	0.5338(9)	0.052(6)
H662	0.6691	0.4108	0.5691	0.062
C682	0.7143(9)	0.1805(9)	0.4706(9)	0.047(6)
C712	0.9852(6)	-0.1335(9)	0.3744(7)	0.034(5)
C722	0.9811(8)	-0.1388(9)	0.3058(7)	0.047(6)
H722	0.9354	-0.1489	0.2803	0.056
C732	1.0419(8)	-0.1294(9)	0.2752(8)	0.037(5)
H732	1.0382	-0.1324	0.2291	0.044
C742	1.1083(8)	-0.1157(10)	0.3111(8)	0.056(6)
C752	1.1141(8)	-0.1124(9)	0.3779(8)	0.049(6)
H752	1.1601	-0.1049	0.4023	0.059
C762	1.0530(7)	-0.1201(9)	0.4082(7)	0.032(5)
H762	1.0574	-0.1159	0.4546	0.038
C782	1.1718(10)	-0.1017(12)	0.2821(10)	0.076(7)
N812	1.4121(13)	-0.0252(15)	0.1847(13)	0.169(10)
C822	1.4119(12)	-0.0086(16)	0.2521(13)	0.163(12)
H822	1.4525	0.0185	0.2825	0.196
C832	1.3501(11)	-0.0320(13)	0.2774(10)	0.101(9)
H832	1.3498	-0.0233	0.3249	0.121

C842	1.2910(10)	-0.0670(13)	0.2334(10)	0.099(9)
C852	1.2911(13)	-0.0807(16)	0.1644(11)	0.164(12)
H852	1.2490	-0.1019	0.1339	0.197
C862	1.3565(15)	-0.0620(19)	0.1404(12)	0.198(15)
H862	1.3604	-0.0760	0.0925	0.238
C882	1.2247(10)	-0.0878(12)	0.2593(10)	0.074(7)
Cu1	1.4642(2)	-0.9505(1)	1.4911(1)	0.0661(11)
Cu2	1.4697(2)	0.2607(1)	2.0141(1)	0.0620(11)
Cu3	0.5373(1)	0.4470(1)	0.4972(1)	0.0439(9)
Cu4	1.0064(3)	-0.2392(2)	1.0069(2)	0.182(3)
C1	1.5957(10)	-0.9030(9)	1.5738(10)	0.063(7)
C2	1.6568(10)	-0.8458(10)	1.6218(10)	0.079(8)
H2A	1.6508	-0.8392	1.6697	0.119
H2B	1.6541	-0.7999	1.6162	0.119
H2C	1.7038	-0.8626	1.6097	0.119
O1	1.5430(7)	-0.8840(7)	1.5509(6)	0.061(4)
O2	1.6060(7)	-0.9660(7)	1.5682(6)	0.062(4)
C3	1.5687(10)	-1.0046(10)	1.3997(9)	0.067(7)
C4	1.6106(11)	-1.0119(11)	1.3350(9)	0.079(8)
H4A	1.6452	-1.0472	1.3291	0.118
H4B	1.6365	-0.9650	1.3414	0.118
H4C	1.5764	-1.0279	1.2940	0.118
O3	1.5204(8)	-0.9650(7)	1.4094(7)	0.078(5)
O4	1.5839(7)	-1.0490(7)	1.4243(6)	0.063(4)
C5	1.4649(14)	0.3158(12)	1.9183(12)	0.061(7)
C6	1.4277(14)	0.3525(14)	1.8726(13)	0.124(10)
H6A	1.4267	0.3213	1.8240	0.187
H6B	1.4550	0.3992	1.8808	0.187
H6C	1.3783	0.3599	1.8849	0.187
O5	1.4273(8)	0.3140(7)	1.9633(7)	0.061(4)
O6	1.5170(9)	0.2865(8)	1.8984(7)	0.079(5)
C7	1.5607(15)	0.1783(12)	2.0529(12)	0.073(8)
C8	1.5755(14)	0.1320(13)	2.0975(12)	0.116(10)
H8A	1.5670	0.0806	2.0683	0.174
H8B	1.5431	0.1428	2.1344	0.174
H8C	1.6257	0.1440	2.1176	0.174
O7	1.5051(9)	0.2059(8)	2.0676(7)	0.073(5)
O8	1.6088(9)	0.1785(8)	2.0146(8)	0.081(5)
C9	0.5912(9)	0.5870(8)	0.5866(8)	0.040(6)
C10	0.6503(9)	0.6404(9)	0.6418(8)	0.055(6)
H10A	0.6289	0.6631	0.6852	0.082
H10B	0.6696	0.6776	0.6257	0.082
H10C	0.6894	0.6137	0.6489	0.082
O9	0.6032(6)	0.5230(6)	0.5666(5)	0.041(4)
O10	0.5393(7)	0.6140(6)	0.5717(6)	0.052(4)
C11	0.4312(8)	0.4813(8)	0.5919(8)	0.023(5)
C12	0.3912(11)	0.4708(11)	0.6516(9)	0.080(8)
H12A	0.3551	0.5049	0.6654	0.120
H12B	0.4261	0.4795	0.6909	0.120
H12C	0.3672	0.4214	0.6358	0.120
O11	0.4782(7)	0.4405(6)	0.5714(6)	0.053(4)
O12	0.4152(7)	0.5324(6)	0.5777(6)	0.056(4)
C13	0.9838(10)	-0.3731(10)	0.9118(10)	0.067(7)
C14	0.9310(11)	-0.4437(10)	0.8683(10)	0.095(9)
H14A	0.8870	-0.4443	0.8916	0.143
H14B	0.9549	-0.4865	0.8640	0.143
H14C	0.9185	-0.4440	0.8225	0.143
O13	1.0426(10)	-0.3750(9)	0.8897(9)	0.134(7)
O14	0.9484(9)	-0.3298(9)	0.9509(9)	0.120(6)
C15	1.0510(10)	-0.1173(10)	1.0856(10)	0.062(7)
C16	1.0889(12)	-0.0370(10)	1.1358(11)	0.115(10)
H16A	1.0649	-0.0003	1.1255	0.172
H16B	1.1400	-0.0322	1.1280	0.172
H16C	1.0844	-0.0303	1.1838	0.172
O15	1.0995(9)	-0.1480(8)	1.0566(8)	0.103(6)
O16	0.9876(11)	-0.1188(11)	1.0980(11)	0.183(10)

Tabelle 8.5.4.17.3: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge17sq.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H121	0.9418	-0.3847	1.5536	0.042
H131	0.8433	-0.3769	1.6169	0.043
H151	0.9768	-0.3495	1.7832	0.053
H161	1.0740	-0.3627	1.7176	0.060
H221	0.6719	-0.3410	1.9627	0.073
H231	0.7626	-0.3779	1.8890	0.084
H251	0.6892	-0.2604	1.7875	0.068
H261	0.5965	-0.2314	1.8590	0.066
H321	1.1265	-0.2563	1.5257	0.035
H331	1.1079	-0.2496	1.4186	0.068
H351	1.0155	-0.4549	1.3393	0.065
H361	1.0463	-0.4659	1.4433	0.067
H421	0.9231	-0.3200	1.0683	0.087
H431	0.9347	-0.3639	1.1584	0.080
H451	1.1438	-0.2808	1.1956	0.067
H461	1.1284	-0.2439	1.1018	0.077
H521	1.2563	-0.3205	1.6310	0.052
H531	1.3259	-0.2139	1.7034	0.051
H551	1.1445	-0.1134	1.7336	0.046
H561	1.0767	-0.2206	1.6627	0.049
H621	1.3213	0.2004	1.9462	0.125
H631	1.2615	0.0870	1.8704	0.094
H651	1.4543	0.0093	1.8411	0.065
H661	1.5105	0.1243	1.9184	0.066
H721	1.0945	-0.4916	1.6277	0.044
H731	1.1537	-0.5936	1.6022	0.042
H751	1.2750	-0.5330	1.4770	0.062
H761	1.2169	-0.4302	1.5041	0.054
H821	1.4883	-0.7942	1.5097	0.150
H831	1.4231	-0.6935	1.5306	0.155
H851	1.2412	-0.8300	1.4508	0.106
H861	1.3110	-0.9258	1.4362	0.098
H122	0.9153	-0.0359	0.5582	0.085
H132	0.9467	-0.0362	0.6652	0.067
H152	0.9367	-0.2513	0.5803	0.077
H162	0.9204	-0.2482	0.4726	0.085
H222	0.8905	-0.2149	0.9307	0.100
H232	0.8661	-0.1868	0.8310	0.105
H252	1.0810	-0.1476	0.8261	0.131
H262	1.0998	-0.1833	0.9212	0.140
H322	0.7445	-0.1839	0.3716	0.095
H332	0.6746	-0.2928	0.3055	0.096
H352	0.8561	-0.3893	0.2579	0.054
H362	0.9244	-0.2824	0.3299	0.063
H422	0.6260	-0.6945	0.0347	0.099
H432	0.7094	-0.5960	0.1088	0.118
H452	0.5410	-0.4870	0.1830	0.081
H462	0.4621	-0.5900	0.1137	0.082
H522	0.9261	-0.0066	0.3825	0.053
H532	0.8680	0.0949	0.3983	0.039
H552	0.7126	0.0223	0.4902	0.062
H562	0.7731	-0.0770	0.4772	0.056
H622	0.5310	0.2851	0.4173	0.077
H632	0.5949	0.1857	0.4027	0.086
H652	0.7380	0.3161	0.5593	0.054
H662	0.6691	0.4108	0.5691	0.062
H722	0.9354	-0.1489	0.2803	0.056
H732	1.0382	-0.1324	0.2291	0.044
H752	1.1601	-0.1049	0.4023	0.059
H762	1.0574	-0.1159	0.4546	0.038
H822	1.4525	0.0185	0.2825	0.196
H832	1.3498	-0.0233	0.3249	0.121
H852	1.2490	-0.1019	0.1339	0.197

H862	1.3604	-0.0760	0.0925	0.238
H2A	1.6508	-0.8392	1.6697	0.119
H2B	1.6541	-0.7999	1.6162	0.119
H2C	1.7038	-0.8626	1.6097	0.119
H4A	1.6452	-1.0472	1.3291	0.118
H4B	1.6365	-0.9650	1.3414	0.118
H4C	1.5764	-1.0279	1.2940	0.118
H6A	1.4267	0.3213	1.8240	0.187
H6B	1.4550	0.3992	1.8808	0.187
H6C	1.3783	0.3599	1.8849	0.187
H8A	1.5670	0.0806	2.0683	0.174
H8B	1.5431	0.1428	2.1344	0.174
H8C	1.6257	0.1440	2.1176	0.174
H10A	0.6289	0.6631	0.6852	0.082
H10B	0.6696	0.6776	0.6257	0.082
H10C	0.6894	0.6137	0.6489	0.082
H12A	0.3551	0.5049	0.6654	0.120
H12B	0.4261	0.4795	0.6909	0.120
H12C	0.3672	0.4214	0.6358	0.120
H14A	0.8870	-0.4443	0.8916	0.143
H14B	0.9549	-0.4865	0.8640	0.143
H14C	0.9185	-0.4440	0.8225	0.143
H16A	1.0649	-0.0003	1.1255	0.172
H16B	1.1400	-0.0322	1.1280	0.172
H16C	1.0844	-0.0303	1.1838	0.172

Tabelle 8.5.4.17.4: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für fge17sq. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^2 b U_{12})$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0.115(3)	0.0190(17)	0.077(2)	0.0274(15)	0.044(2)	0.0131(18)
Cu2	0.096(3)	0.0274(18)	0.0405(18)	-0.0030(14)	-0.0176(17)	-0.0220(18)
Cu3	0.062(2)	0.0211(16)	0.0438(17)	0.0115(13)	-0.0063(16)	-0.0121(15)
Cu4	0.469(8)	0.035(2)	0.035(2)	0.0215(17)	-0.045(3)	-0.002(3)

Tabelle 8.5.4.17.5: Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) für fge17sq.

Si11-C111	1.870(11)	C251-H251	0.9500	C511-C521	1.382(12)
Si11-C711	1.877(11)	C261-H261	0.9500	C511-C561	1.383(12)
Si11-C311	1.878(11)	C311-C361	1.391(12)	C521-C531	1.394(13)
Si11-C511	1.891(11)	C311-C321	1.394(12)	C521-H521	0.9500
C111-C121	1.367(12)	C321-C331	1.382(12)	C531-C541	1.372(12)
C111-C161	1.404(12)	C321-H321	0.9500	C531-H531	0.9500
C121-C131	1.377(12)	C331-C341	1.371(12)	C541-C551	1.388(12)
C121-H121	0.9500	C331-H331	0.9500	C541-C581	1.427(14)
C131-C141	1.385(12)	C341-C351	1.371(13)	C551-C561	1.381(12)
C131-H131	0.9500	C341-C381	1.435(14)	C551-H551	0.9500
C141-C151	1.372(12)	C351-C361	1.385(13)	C561-H561	0.9500
C141-C181	1.420(14)	C351-H351	0.9500	C581-C681	1.203(13)
C151-C161	1.373(13)	C361-H361	0.9500	N611-C621	1.325(13)
C151-H151	0.9500	C381-C481	1.189(13)	N611-C661	1.341(13)
C161-H161	0.9500	N411-C461	1.313(13)	N611-Cu2	2.043(14)
C181-C281	1.191(13)	N411-C421	1.326(13)	C621-C631	1.419(14)
N211-C221	1.334(13)	N411-Cu4	2.010(14)	C621-H621	0.9500
N211-C261	1.349(12)	C421-C431	1.420(13)	C631-C641	1.376(13)
N211-Cu2#1	2.296(14)	C421-H421	0.9500	C631-H631	0.9500
C221-C231	1.406(13)	C431-C441	1.370(13)	C641-C651	1.368(13)
C221-H221	0.9500	C431-H431	0.9500	C641-C681	1.469(14)
C231-C241	1.385(13)	C441-C451	1.375(13)	C651-C661	1.424(13)
C231-H231	0.9500	C441-C481	1.473(14)	C651-H651	0.9500
C241-C251	1.369(13)	C451-C461	1.411(13)	C661-H661	0.9500
C241-C281	1.452(14)	C451-H451	0.9500	C711-C761	1.374(12)
C251-C261	1.397(13)	C461-H461	0.9500	C711-C721	1.384(12)

C721-C731	1.383(12)	C442-C482	1.463(14)	C1-C2	1.562(16)
C721-H721	0.9500	C452-C462	1.416(14)	C2-H2A	0.9800
C731-C741	1.360(12)	C452-H452	0.9500	C2-H2B	0.9800
C731-H731	0.9500	C462-H462	0.9500	C2-H2C	0.9800
C741-C751	1.387(12)	C512-C562	1.366(12)	O2-Cu1#3	1.998(12)
C741-C781	1.422(14)	C512-C522	1.404(12)	C3-O3	1.229(12)
C751-C761	1.380(13)	C522-C532	1.376(12)	C3-O4	1.235(12)
C751-H751	0.9500	C522-H522	0.9500	C3-C4	1.573(16)
C761-H761	0.9500	C532-C542	1.367(12)	C4-H4A	0.9800
C781-C881	1.190(13)	C532-H532	0.9500	C4-H4B	0.9800
N811-C861	1.312(13)	C542-C552	1.385(12)	C4-H4C	0.9800
N811-C821	1.330(14)	C542-C582	1.434(14)	O4-Cu1#3	2.038(13)
N811-Cu1	2.209(15)	C552-C562	1.376(13)	C5-O6	1.19(2)
C821-C831	1.416(14)	C552-H552	0.9500	C5-O5	1.22(2)
C821-H821	0.9500	C562-H562	0.9500	C5-C6	1.58(3)
C831-C841	1.364(14)	C582-C682	1.184(13)	C6-H6A	0.9800
C831-H831	0.9500	N612-C662	1.329(12)	C6-H6B	0.9800
C841-C851	1.383(13)	N612-C622	1.332(13)	C6-H6C	0.9800
C841-C881	1.467(14)	N612-Cu3	2.170(13)	C7-O7	1.22(3)
C851-C861	1.409(14)	C622-C632	1.406(13)	C7-O8	1.24(3)
C851-H851	0.9500	C622-H622	0.9500	C7-C8	1.58(3)
C861-H861	0.9500	C632-C642	1.383(13)	C8-H8A	0.9800
Si12-C712	1.865(11)	C632-H632	0.9500	C8-H8B	0.9800
Si12-C512	1.874(11)	C642-C652	1.377(12)	C8-H8C	0.9800
Si12-C112	1.882(11)	C642-C682	1.453(14)	C9-O10	1.234(12)
Si12-C312	1.885(11)	C652-C662	1.404(13)	C9-O9	1.241(12)
C112-C122	1.366(13)	C652-H652	0.9500	C9-C10	1.569(15)
C112-C162	1.388(13)	C662-H662	0.9500	C10-H10A	0.9800
C122-C132	1.378(13)	C712-C762	1.376(12)	C10-H10B	0.9800
C122-H122	0.9500	C712-C722	1.408(12)	C10-H10C	0.9800
C132-C142	1.375(13)	C722-C732	1.367(12)	O10-Cu3#5	1.955(12)
C132-H132	0.9500	C722-H722	0.9500	C11-O12	1.229(11)
C142-C152	1.363(13)	C732-C742	1.371(12)	C11-O11	1.238(11)
C142-C182	1.436(14)	C732-H732	0.9500	C11-C12	1.565(15)
C152-C162	1.375(13)	C742-C752	1.382(12)	C12-H12A	0.9800
C152-H152	0.9500	C742-C782	1.415(14)	C12-H12B	0.9800
C162-H162	0.9500	C752-C762	1.359(13)	C12-H12C	0.9800
C182-C282	1.193(13)	C752-H752	0.9500	O12-Cu3#5	2.003(12)
N212-C262	1.307(14)	C762-H762	0.9500	C13-O13	1.213(13)
N212-C222	1.313(13)	C782-C882	1.177(14)	C13-O14	1.221(13)
N212-Cu4	2.047(16)	N812-C862	1.324(14)	C13-C14	1.591(16)
C222-C232	1.427(14)	N812-C822	1.332(14)	C14-H14A	0.9800
C222-H222	0.9500	C822-C832	1.412(14)	C14-H14B	0.9800
C232-C242	1.371(13)	C822-H822	0.9500	C14-H14C	0.9800
C232-H232	0.9500	C832-C842	1.362(14)	C15-O15	1.203(13)
C242-C252	1.371(13)	C832-H832	0.9500	C15-O16	1.227(13)
C242-C282	1.473(14)	C842-C852	1.376(14)	C15-C16	1.637(16)
C252-C262	1.416(14)	C842-C882	1.469(15)	C16-H16A	0.9800
C252-H252	0.9500	C852-C862	1.418(15)	C16-H16B	0.9800
C262-H262	0.9500	C852-H852	0.9500	C16-H16C	0.9800
C312-C322	1.383(13)	C862-H862	0.9500	C111-Si11-C711	110.2(7)
C312-C362	1.384(12)	Cu1-O1	1.940(13)	C111-Si11-C311	113.0(7)
C322-C332	1.392(13)	Cu1-O2#3	1.998(13)	C711-Si11-C311	107.0(7)
C322-H322	0.9500	Cu1-O3	2.002(14)	C111-Si11-C511	105.7(7)
C332-C342	1.373(13)	Cu1-O4#3	2.038(13)	C711-Si11-C511	111.9(7)
C332-H332	0.9500	Cu1-Cu1#3	2.620(5)	C311-Si11-C511	109.1(7)
C342-C352	1.366(12)	Cu2-O5	1.961(13)	C121-C111-C161	116.1(12)
C342-C382	1.436(14)	Cu2-O7	1.976(15)	C121-C111-Si11	125.7(10)
C352-C362	1.386(13)	Cu2-N412#4	2.027(14)	C161-C111-Si11	117.9(10)
C352-H352	0.9500	Cu2-N211#1	2.296(14)	C111-C121-C131	123.5(13)
C362-H362	0.9500	Cu3-O10#5	1.955(12)	C111-C121-H121	118.2
C382-C482	1.202(13)	Cu3-O9	1.955(11)	C131-C121-H121	118.2
N412-C462	1.325(13)	Cu3-O11	1.995(12)	C121-C131-C141	119.0(13)
N412-C422	1.342(13)	Cu3-O12#5	2.003(12)	C121-C131-H131	120.5
N412-Cu2#2	2.027(14)	Cu3-Cu3#5	2.616(5)	C141-C131-H131	120.5
C422-C432	1.427(14)	Cu4-O14	1.954(17)	C151-C141-C131	119.3(13)
C422-H422	0.9500	Cu4-O15	2.306(16)	C151-C141-C181	119.6(13)
C432-C442	1.376(13)	Cu4-C15	2.436(18)	C131-C141-C181	120.8(13)
C432-H432	0.9500	C1-O1	1.227(12)	C141-C151-C161	120.5(14)
C442-C452	1.367(13)	C1-O2	1.262(12)	C141-C151-H151	119.7

C161-C151-H151	119.7	C531-C541-C551	121.6(13)	C512-Si12-C312	111.6(7)
C151-C161-C111	121.4(13)	C531-C541-C581	120.4(13)	C112-Si12-C312	108.1(7)
C151-C161-H161	119.3	C551-C541-C581	118.0(13)	C122-C112-C162	114.8(12)
C111-C161-H161	119.3	C561-C551-C541	119.0(13)	C122-C112-Si12	122.8(10)
C281-C181-C141	175(2)	C561-C551-H551	120.5	C162-C112-Si12	122.5(11)
C221-N211-C261	116.6(14)	C541-C551-H551	120.5	C112-C122-C132	124.6(14)
C221-N211-Cu2#1	121.7(11)	C551-C561-C511	121.1(13)	C112-C122-H122	117.7
C261-N211-Cu2#1	121.6(11)	C551-C561-H561	119.4	C132-C122-H122	117.7
N211-C221-C231	124.7(15)	C511-C561-H561	119.4	C142-C132-C122	118.9(14)
N211-C221-H221	117.6	C681-C581-C541	177(2)	C142-C132-H132	120.5
C231-C221-H221	117.6	C621-N611-C661	122.4(15)	C122-C132-H132	120.5
C241-C231-C221	118.2(14)	C621-N611-Cu2	120.5(13)	C152-C142-C132	117.8(13)
C241-C231-H231	120.9	C661-N611-Cu2	117.1(12)	C152-C142-C182	120.2(13)
C221-C231-H231	120.9	N611-C621-C631	119.7(16)	C132-C142-C182	122.0(13)
C251-C241-C231	116.8(14)	N611-C621-H621	120.1	C142-C152-C162	122.0(14)
C251-C241-C281	122.8(14)	C631-C621-H621	120.1	C142-C152-H152	119.0
C231-C241-C281	120.3(14)	C641-C631-C621	118.6(15)	C162-C152-H152	119.0
C241-C251-C261	122.3(14)	C641-C631-H631	120.7	C152-C162-C112	121.6(14)
C241-C251-H251	118.8	C621-C631-H631	120.7	C152-C162-H162	119.2
C261-C251-H251	118.8	C651-C641-C631	120.9(14)	C112-C162-H162	119.2
N211-C261-C251	121.1(14)	C651-C641-C681	119.8(14)	C282-C182-C142	178(2)
N211-C261-H261	119.4	C631-C641-C681	119.2(14)	C262-N212-C222	125.2(16)
C251-C261-H261	119.4	C641-C651-C661	118.2(14)	C262-N212-Cu4	121.5(15)
C181-C281-C241	177(2)	C641-C651-H651	120.9	C222-N212-Cu4	113.4(14)
C361-C311-C321	117.0(12)	C661-C651-H651	120.9	N212-C222-C232	118.9(16)
C361-C311-Si11	122.1(10)	N611-C661-C651	119.7(14)	N212-C222-H222	120.6
C321-C311-Si11	120.3(10)	N611-C661-H661	120.1	C232-C222-H222	120.6
C331-C321-C311	120.6(12)	C651-C661-H661	120.1	C242-C232-C222	117.4(15)
C331-C321-H321	119.7	C581-C681-C641	175(2)	C242-C232-H232	121.3
C311-C321-H321	119.7	C761-C711-C721	116.7(12)	C222-C232-H232	121.3
C341-C331-C321	120.7(13)	C761-C711-Si11	120.2(10)	C252-C242-C232	121.4(14)
C341-C331-H331	119.7	C721-C711-Si11	123.1(10)	C252-C242-C282	119.6(15)
C321-C331-H331	119.7	C731-C721-C711	120.1(13)	C232-C242-C282	119.0(15)
C351-C341-C331	120.1(13)	C731-C721-H721	119.9	C242-C252-C262	118.4(15)
C351-C341-C381	120.7(13)	C711-C721-H721	119.9	C242-C252-H252	120.8
C331-C341-C381	119.2(13)	C741-C731-C721	122.5(13)	C262-C252-H252	120.8
C341-C351-C361	119.0(13)	C741-C731-H731	118.8	N212-C262-C252	118.5(16)
C341-C351-H351	120.5	C721-C731-H731	118.8	N212-C262-H262	120.8
C361-C351-H351	120.5	C731-C741-C751	118.4(13)	C252-C262-H262	120.8
C351-C361-C311	121.9(13)	C731-C741-C781	120.2(13)	C182-C282-C242	174(2)
C351-C361-H361	119.0	C751-C741-C781	121.4(13)	C322-C312-C362	117.9(13)
C311-C361-H361	119.0	C761-C751-C741	118.6(13)	C322-C312-Si12	122.0(11)
C481-C381-C341	174(2)	C761-C751-H751	120.7	C362-C312-Si12	120.0(11)
C461-N411-C421	122.4(15)	C741-C751-H751	120.7	C312-C322-C332	121.1(14)
C461-N411-Cu4	122.4(12)	C711-C761-C751	123.7(13)	C312-C322-H322	119.4
C421-N411-Cu4	115.1(12)	C711-C761-H761	118.2	C332-C322-H322	119.4
N411-C421-C431	119.5(15)	C751-C761-H761	118.2	C342-C332-C322	118.5(14)
N411-C421-H421	120.3	C881-C781-C741	173(2)	C342-C332-H332	120.7
C431-C421-H421	120.3	C861-N811-C821	119.6(16)	C322-C332-H332	120.7
C441-C431-C421	118.8(14)	C861-N811-Cu1	124.1(14)	C352-C342-C332	122.3(14)
C441-C431-H431	120.6	C821-N811-Cu1	115.3(13)	C352-C342-C382	119.2(14)
C421-C431-H431	120.6	N811-C821-C831	120.5(16)	C332-C342-C382	118.4(14)
C431-C441-C451	120.3(13)	N811-C821-H821	119.8	C342-C352-C362	118.0(13)
C431-C441-C481	120.2(14)	C831-C821-H821	119.8	C342-C352-H352	121.0
C451-C441-C481	119.4(14)	C841-C831-C821	119.4(16)	C362-C352-H352	121.0
C441-C451-C461	118.1(14)	C841-C831-H831	120.3	C312-C362-C352	122.1(13)
C441-C451-H451	121.0	C821-C831-H831	120.3	C312-C362-H362	119.0
C461-C451-H451	121.0	C831-C841-C851	119.9(15)	C352-C362-H362	119.0
N411-C461-C451	120.9(15)	C831-C841-C881	120.7(16)	C482-C382-C342	175(2)
N411-C461-H461	119.6	C851-C841-C881	119.4(15)	C462-N412-C422	120.5(15)
C451-C461-H461	119.6	C841-C851-C861	116.8(15)	C462-N412-Cu2#2	120.9(13)
C381-C481-C441	174(2)	C841-C851-H851	121.6	C422-N412-Cu2#2	118.5(12)
C521-C511-C561	118.3(12)	C861-C851-H851	121.6	N412-C422-C432	120.5(15)
C521-C511-Si11	122.5(10)	N811-C861-C851	123.5(16)	N412-C422-H422	119.8
C561-C511-Si11	118.9(10)	N811-C861-H861	118.2	C432-C422-H422	119.8
C511-C521-C531	122.0(13)	C851-C861-H861	118.2	C442-C432-C422	118.1(15)
C511-C521-H521	119.0	C781-C881-C841	171(2)	C442-C432-H432	121.0
C531-C521-H521	119.0	C712-Si12-C512	110.5(7)	C422-C432-H432	120.9
C541-C531-C521	117.9(13)	C712-Si12-C112	110.9(7)	C452-C442-C432	120.7(14)
C541-C531-H531	121.0	C512-Si12-C112	108.2(7)	C452-C442-C482	117.4(14)
C521-C531-H531	121.0	C712-Si12-C312	107.5(7)	C432-C442-C482	121.5(15)

C442-C452-C462	118.3(14)	C822-C832-H832	120.2	C1-O1-Cu1	123.8(11)
C442-C452-H452	120.9	C832-C842-C852	120.7(16)	C1-O2-Cu1#3	119.6(11)
C462-C452-H452	120.9	C832-C842-C882	120.5(16)	O3-C3-O4	132.1(18)
N412-C462-C452	121.6(15)	C852-C842-C882	118.7(16)	O3-C3-C4	115.1(14)
N412-C462-H462	119.2	C842-C852-C862	117.6(17)	O4-C3-C4	111.7(15)
C452-C462-H462	119.2	C842-C852-H852	121.2	C3-C4-H4A	109.5
C382-C482-C442	177(2)	C862-C852-H852	121.2	C3-C4-H4B	109.5
C562-C512-C522	117.3(12)	N812-C862-C852	120.1(18)	H4A-C4-H4B	109.5
C562-C512-Si12	121.0(10)	N812-C862-H862	119.9	C3-C4-H4C	109.5
C522-C512-Si12	121.5(10)	C852-C862-H862	119.9	H4A-C4-H4C	109.5
C532-C522-C512	120.4(13)	C782-C882-C842	177(3)	H4B-C4-H4C	109.5
C532-C522-H522	119.8	O1-Cu1-O2#3	168.7(5)	C3-O3-Cu1	118.6(12)
C512-C522-H522	119.8	O1-Cu1-O3	90.6(6)	C3-O4-Cu1#3	118.5(12)
C542-C532-C522	120.6(13)	O2#3-Cu1-O3	88.3(6)	O6-C5-O5	131(2)
C542-C532-H532	119.7	O1-Cu1-O4#3	89.2(5)	O6-C5-C6	117(2)
C522-C532-H532	119.7	O2#3-Cu1-O4#3	89.9(5)	O5-C5-C6	111(2)
C532-C542-C552	120.1(13)	O3-Cu1-O4#3	169.5(5)	C5-C6-H6A	109.5
C532-C542-C582	122.7(13)	O1-Cu1-N811	96.2(6)	C5-C6-H6B	109.5
C552-C542-C582	117.2(13)	O2#3-Cu1-N811	95.1(6)	H6A-C6-H6B	109.5
C562-C552-C542	118.4(13)	O3-Cu1-N811	94.8(6)	C5-C6-H6C	109.5
C562-C552-H552	120.8	O4#3-Cu1-N811	95.6(6)	H6A-C6-H6C	109.5
C542-C552-H552	120.8	O1-Cu1-Cu1#3	84.2(4)	H6B-C6-H6C	109.5
C512-C562-C552	123.0(13)	O2#3-Cu1-Cu1#3	84.5(4)	C5-O5-Cu2	110.3(16)
C512-C562-H562	118.5	O3-Cu1-Cu1#3	85.5(4)	O7-C7-O8	138(3)
C552-C562-H562	118.5	O4#3-Cu1-Cu1#3	84.0(4)	O7-C7-C8	110(2)
C682-C582-C542	175(2)	N811-Cu1-Cu1#3	179.5(5)	O8-C7-C8	113(3)
C662-N612-C622	117.9(13)	O5-Cu2-O7	175.7(7)	C7-C8-H8A	109.5
C662-N612-Cu3	122.5(11)	O5-Cu2-N412#4	90.4(6)	C7-C8-H8B	109.5
C622-N612-Cu3	119.6(11)	O7-Cu2-N412#4	91.8(6)	H8A-C8-H8B	109.5
N612-C622-C632	122.8(14)	O5-Cu2-N611	88.1(6)	C7-C8-H8C	109.5
N612-C622-H622	118.6	O7-Cu2-N611	90.6(6)	H8A-C8-H8C	109.5
C632-C622-H622	118.6	N412#4-Cu2-N611	166.9(6)	H8B-C8-H8C	109.5
C642-C632-C622	118.3(14)	O5-Cu2-N211#1	88.0(6)	C7-O7-Cu2	118.3(16)
C642-C632-H632	120.9	O7-Cu2-N211#1	88.0(6)	O10-C9-O9	130.1(15)
C622-C632-H632	120.9	N412#4-Cu2-N211#1	96.9(6)	O10-C9-C10	116.2(13)
C652-C642-C632	119.3(13)	N611-Cu2-N211#1	96.1(6)	O9-C9-C10	113.7(13)
C652-C642-C682	121.2(13)	O10#5-Cu3-O9	169.1(5)	C9-C10-H10A	109.5
C632-C642-C682	119.4(13)	O10#5-Cu3-O11	89.8(5)	C9-C10-H10B	109.5
C642-C652-C662	118.2(13)	O9-Cu3-O11	89.3(5)	H10A-C10-H10B	109.5
C642-C652-H652	120.9	O10#5-Cu3-O12#5	88.4(5)	C9-C10-H10C	109.5
C662-C652-H652	120.9	O9-Cu3-O12#5	90.5(5)	H10A-C10-H10C	109.5
N612-C662-C652	123.3(14)	O11-Cu3-O12#5	169.3(5)	H10B-C10-H10C	109.5
N612-C662-H662	118.3	O10#5-Cu3-N612	93.7(5)	C9-O9-Cu3	120.9(11)
C652-C662-H662	118.3	O9-Cu3-N612	97.2(5)	C9-O10-Cu3#5	119.8(10)
C582-C682-C642	174(2)	O11-Cu3-N612	95.3(5)	O12-C11-O11	130.9(15)
C762-C712-C722	116.7(12)	O12#5-Cu3-N612	95.4(5)	O12-C11-C12	114.9(13)
C762-C712-Si12	124.9(10)	O10#5-Cu3-Cu3#5	85.1(4)	O11-C11-C12	113.8(13)
C722-C712-Si12	118.2(10)	O9-Cu3-Cu3#5	84.0(4)	C11-C12-H12A	109.5
C732-C722-C712	121.0(13)	O11-Cu3-Cu3#5	84.4(4)	C11-C12-H12B	109.5
C732-C722-H722	119.5	O12#5-Cu3-Cu3#5	84.9(4)	H12A-C12-H12B	109.5
C712-C722-H722	119.5	N612-Cu3-Cu3#5	178.8(4)	C11-C12-H12C	109.5
C722-C732-C742	120.0(13)	O14-Cu4-N411	89.8(7)	H12A-C12-H12C	109.5
C722-C732-H732	120.0	O14-Cu4-N212	90.1(7)	H12B-C12-H12C	109.5
C742-C732-H732	120.0	N411-Cu4-N212	174.3(8)	C11-O11-Cu3	120.1(10)
C732-C742-C752	120.2(13)	O14-Cu4-O15	164.4(7)	C11-O12-Cu3#5	119.4(11)
C732-C742-C782	121.2(14)	N411-Cu4-O15	90.6(6)	O13-C13-O14	140(2)
C752-C742-C782	118.5(14)	N212-Cu4-O15	87.9(7)	O13-C13-C14	111.4(16)
C762-C752-C742	119.1(14)	O14-Cu4-C15	166.4(7)	O14-C13-C14	108.0(16)
C762-C752-H752	120.5	N411-Cu4-C15	91.3(7)	C13-C14-H14A	109.5
C742-C752-H752	120.5	N212-Cu4-C15	90.2(7)	C13-C14-H14B	109.5
C752-C762-C712	122.9(13)	O15-Cu4-C15	29.2(3)	H14A-C14-H14B	109.5
C752-C762-H762	118.6	O1-C1-O2	127.6(16)	C13-C14-H14C	109.5
C712-C762-H762	118.6	O1-C1-C2	120.6(14)	H14A-C14-H14C	109.5
C882-C782-C742	178(3)	O2-C1-C2	111.5(14)	H14B-C14-H14C	109.5
C862-N812-C822	122.9(18)	C1-C2-H2A	109.5	C13-O14-Cu4	112.5(14)
N812-C822-C832	118.6(17)	C1-C2-H2B	109.5	O15-C15-O16	149(2)
N812-C822-H822	120.7	H2A-C2-H2B	109.5	O15-C15-C16	105.0(15)
C832-C822-H822	120.7	C1-C2-H2C	109.5	O16-C15-C16	105.5(16)
C842-C832-C822	119.7(16)	H2A-C2-H2C	109.5	O15-C15-Cu4	69.4(11)
C842-C832-H832	120.2	H2B-C2-H2C	109.5	O16-C15-Cu4	80.1(14)

C16-C15-Cu4	174.3(13)	H16B-C16-H16C	109.5	#2 $x-1, y-1, z-2$
C15-C16-H16A	109.5	C15-O15-Cu4	81.4(12)	#3 $-x+3, -y-2, -z+3$
C15-C16-H16B	109.5			#4 $x+1, y+1, z+2$
H16A-C16-H16B	109.5	Symmetrietransformationen für		#5 $-x+1, -y+1, -z+1$
C15-C16-H16C	109.5	die äquivalenten Atome:		
H16A-C16-H16C	109.5	#1 $-x+2, -y, -z+4$		

8.6 Analytische Gelpermeationschromatographie

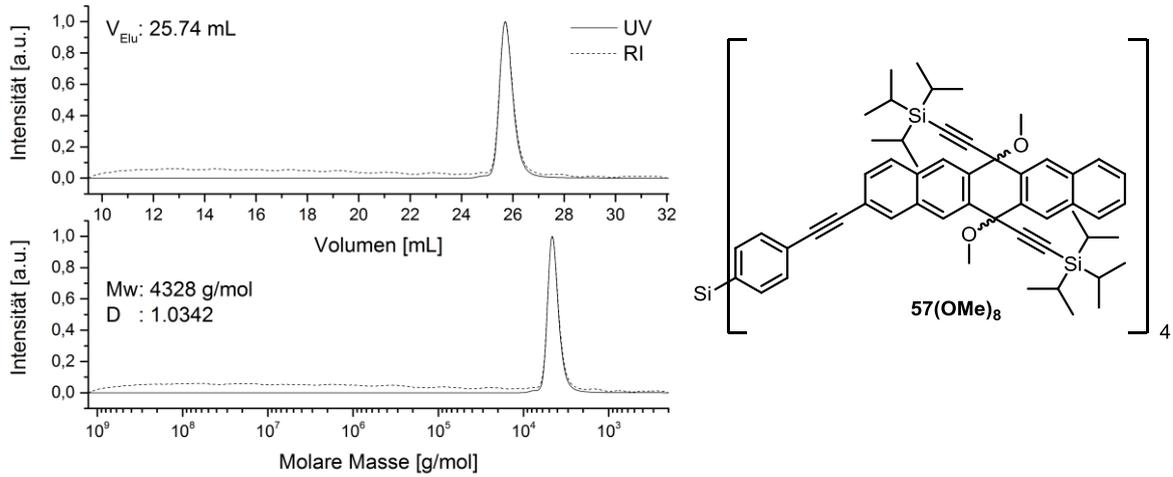


Abbildung 8.6.1: Normierte GPC-Spuren von Verbindung $57(\text{OMe})_8$.

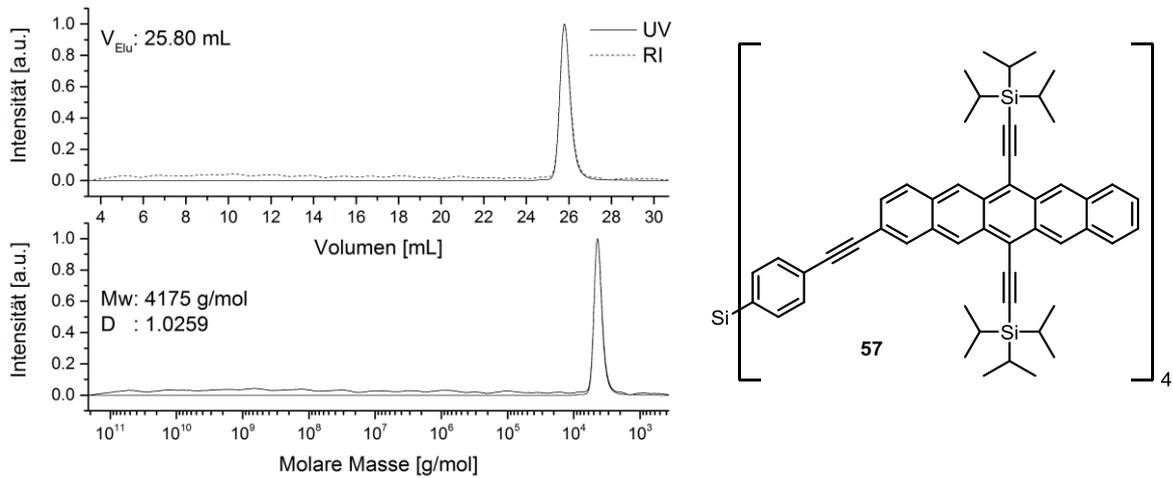


Abbildung 8.6.2: Normierte GPC-Spuren von Verbindung 57 .

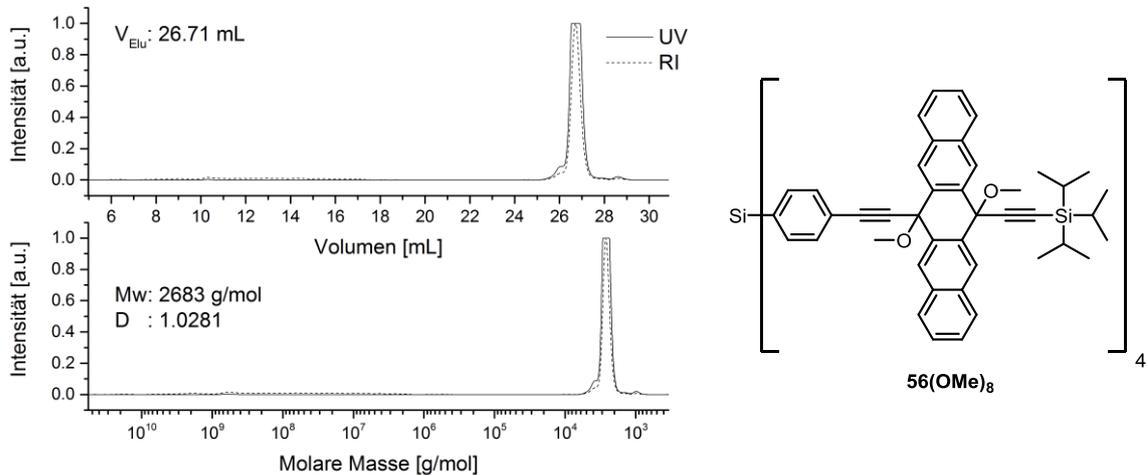


Abbildung 8.6.3: Normierte GPC-Spuren von Verbindung $56(\text{OMe})_8$.

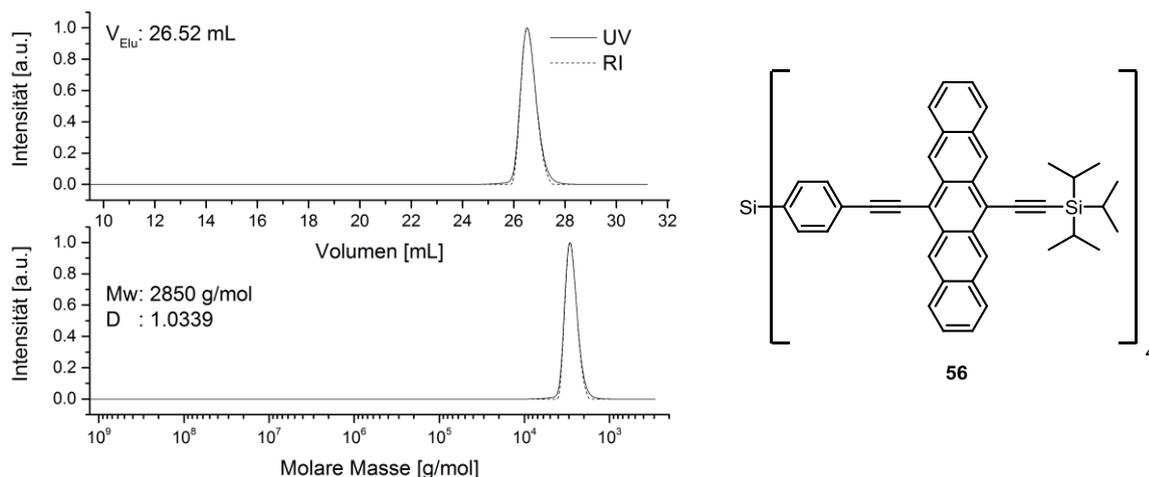


Abbildung 8.6.4: Normierte GPC-Spuren von Verbindung **56**.

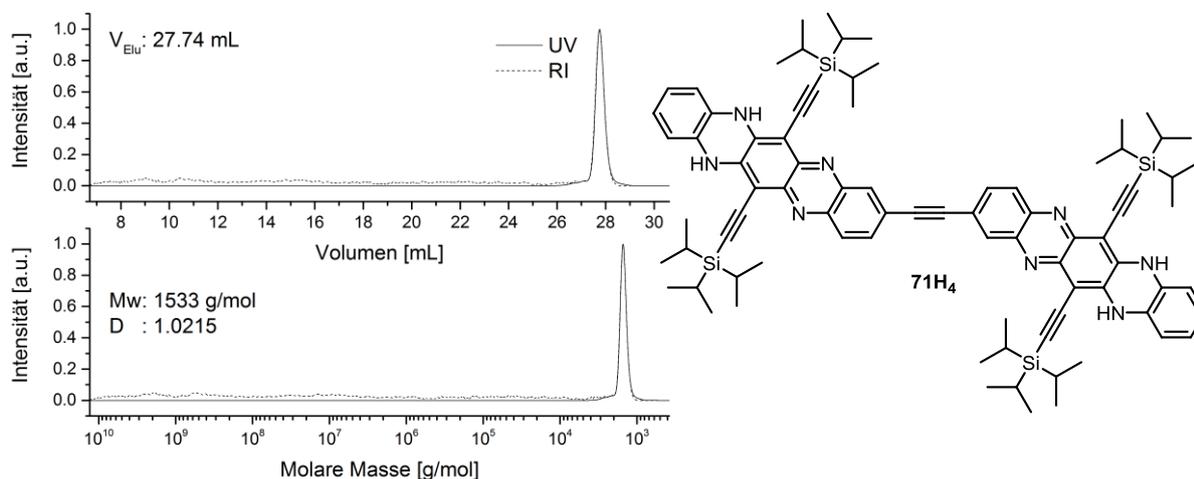


Abbildung 8.6.5: Normierte GPC-Spuren von Verbindung **71H₄** (nur ein Tautomer abgebildet).

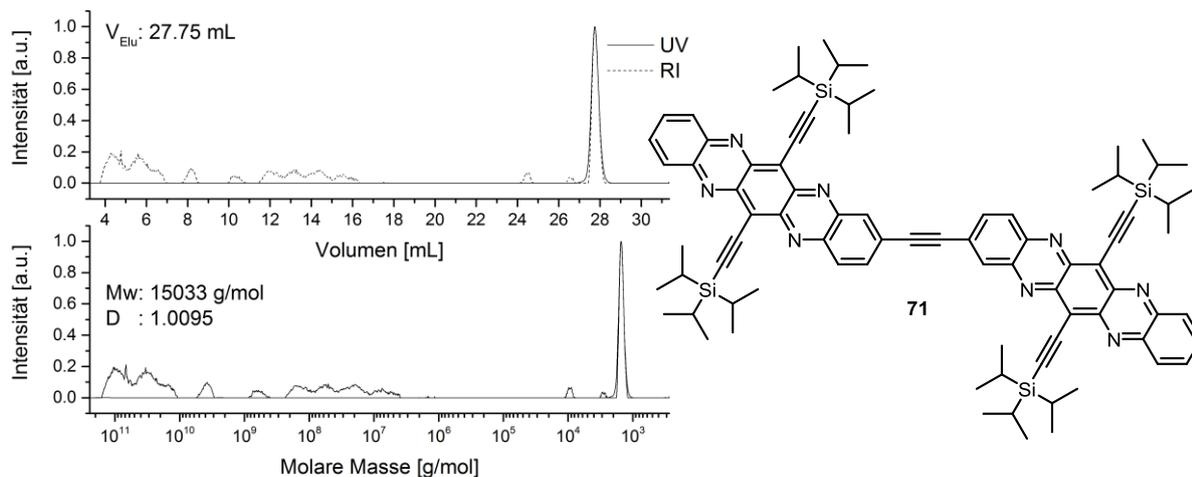


Abbildung 8.6.6: Normierte GPC-Spuren von Verbindung **71**. (Rauschen der RI-Spur wegen schwachem Detektorsignal).

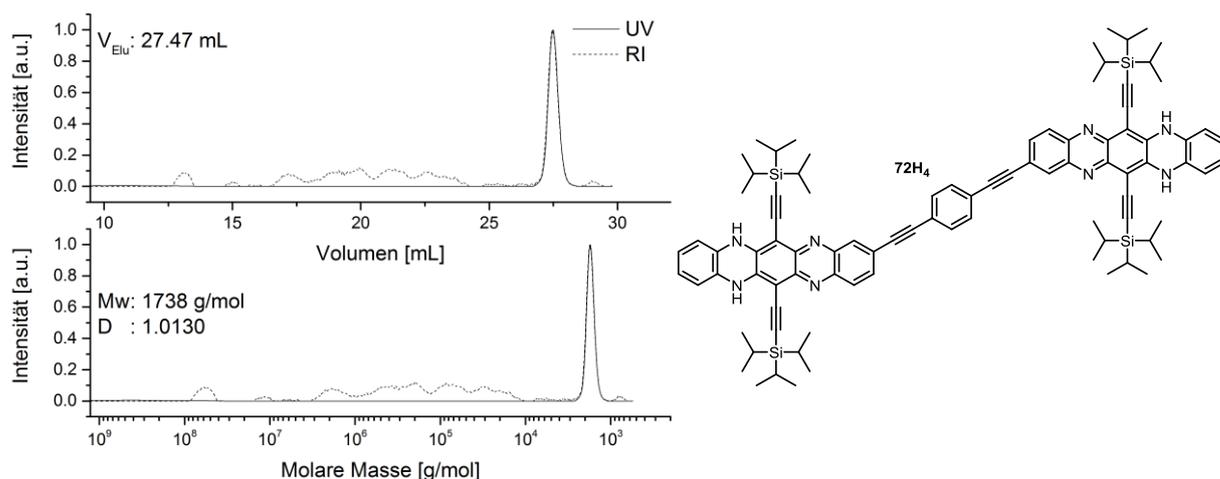


Abbildung 8.6.7: Normierte GPC-Spuren von Verbindung **72H₄** (nur ein Tautomer abgebildet). (Rauschen der RI-Spur wegen schwachem Detektorsignal).

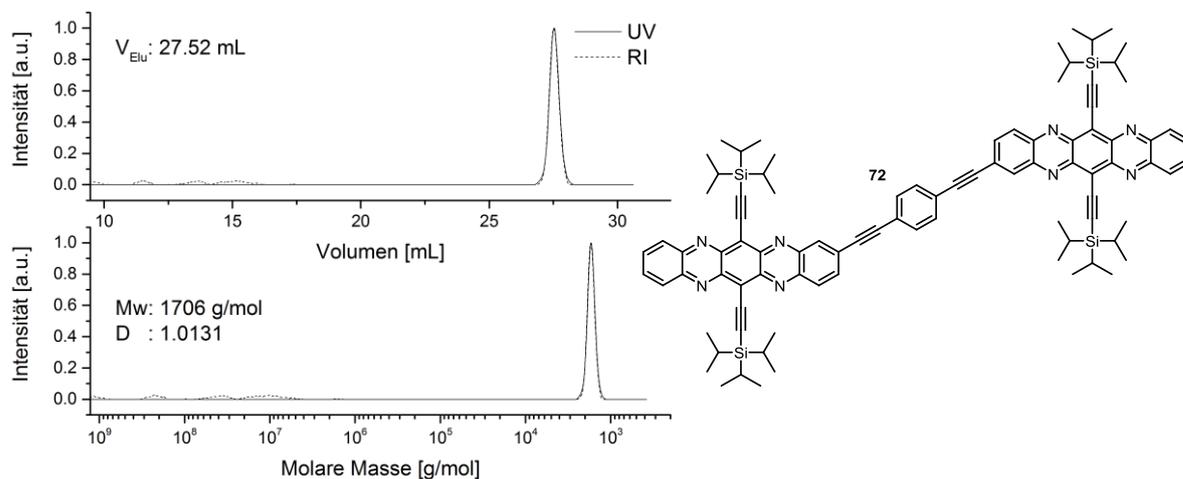


Abbildung 8.6.8: Normierte GPC-Spuren von Verbindung **72**.

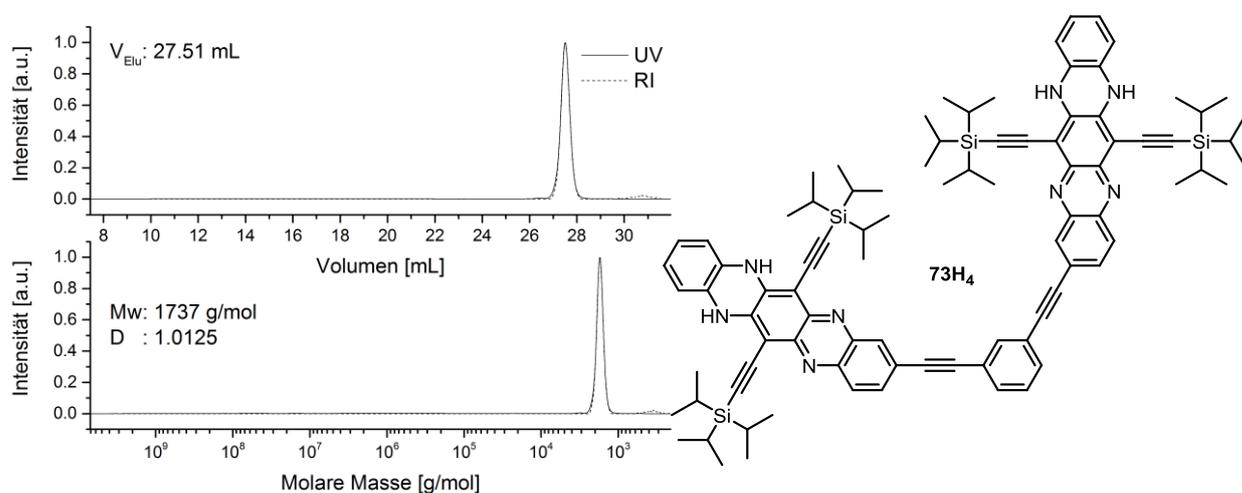


Abbildung 8.6.9: Normierte GPC-Spuren von Verbindung **73H₄** (nur ein Tautomer abgebildet).

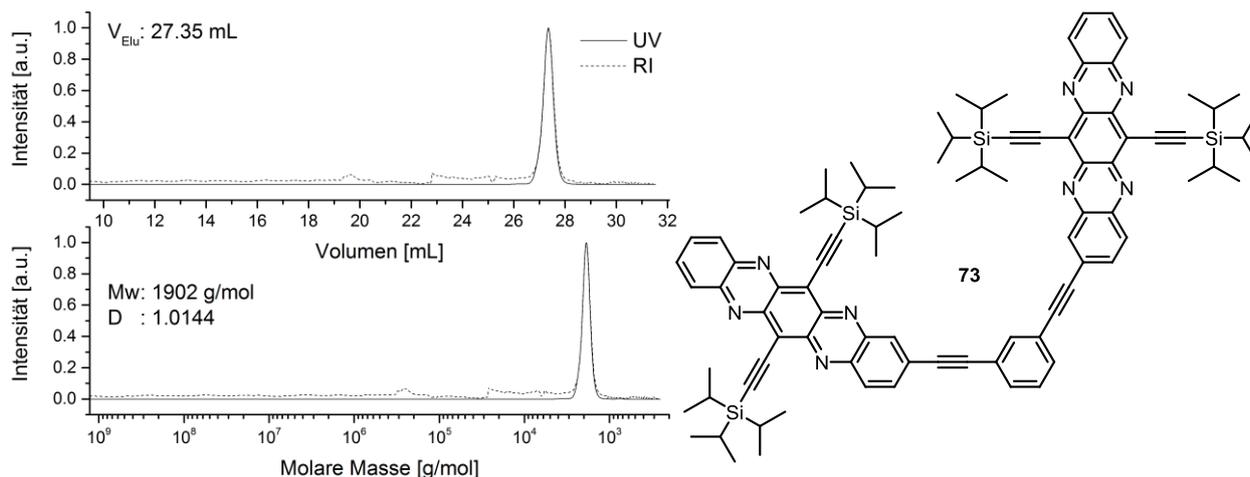


Abbildung 8.6.10: Normierte GPC-Spuren von Verbindung 73.

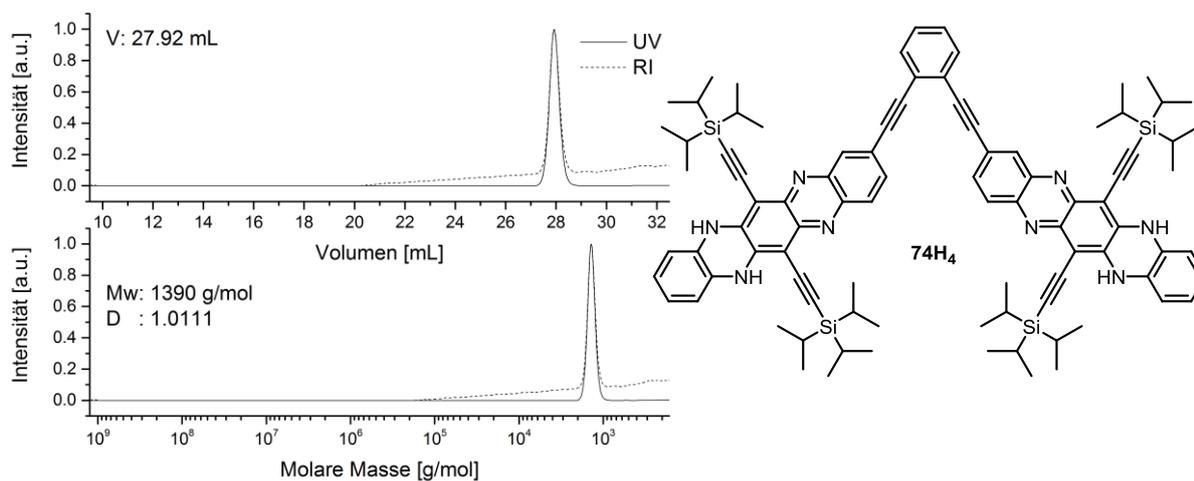


Abbildung 8.6.11: Normierte GPC-Spuren von Verbindung 74H₄ (nur ein Tautomer abgebildet).

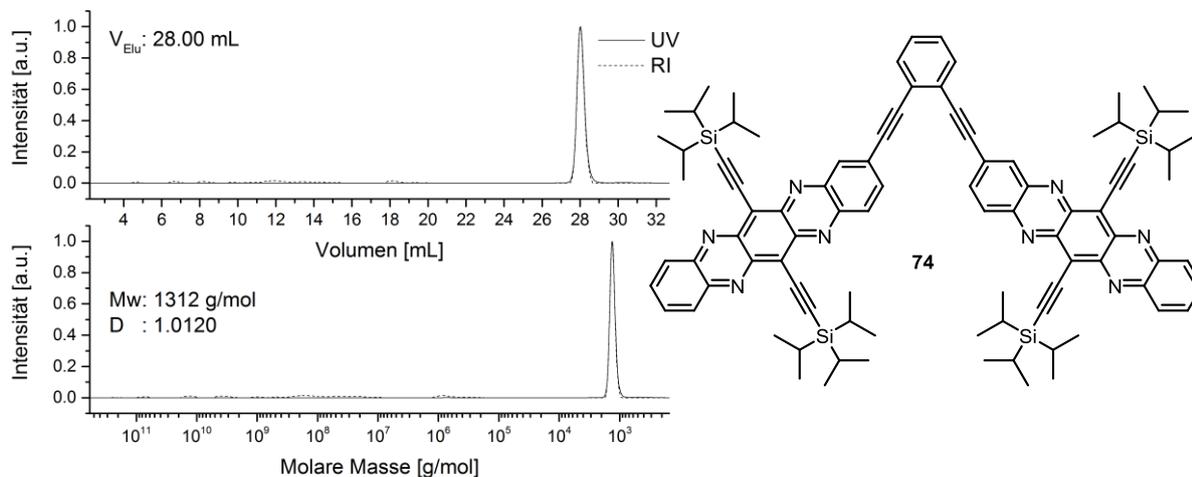


Abbildung 8.6.12: Normierte GPC-Spuren von Verbindung 74.

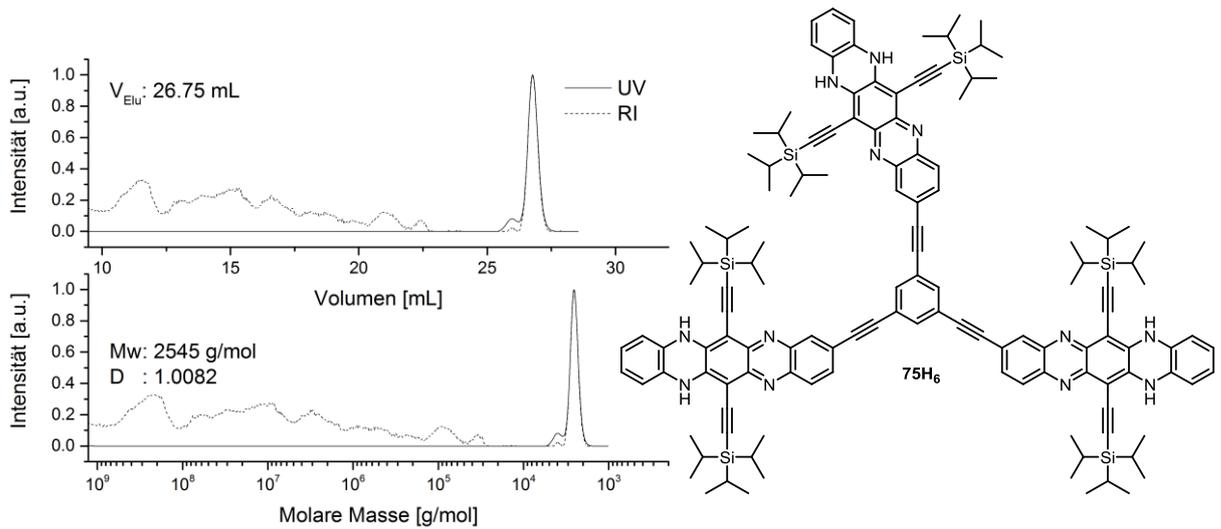


Abbildung 8.6.13: Normierte GPC-Spuren von Verbindung **75H₆** (nur ein Tautomer abgebildet). (Rauschen der RI-Spur wegen schwachem Detektorsignal).

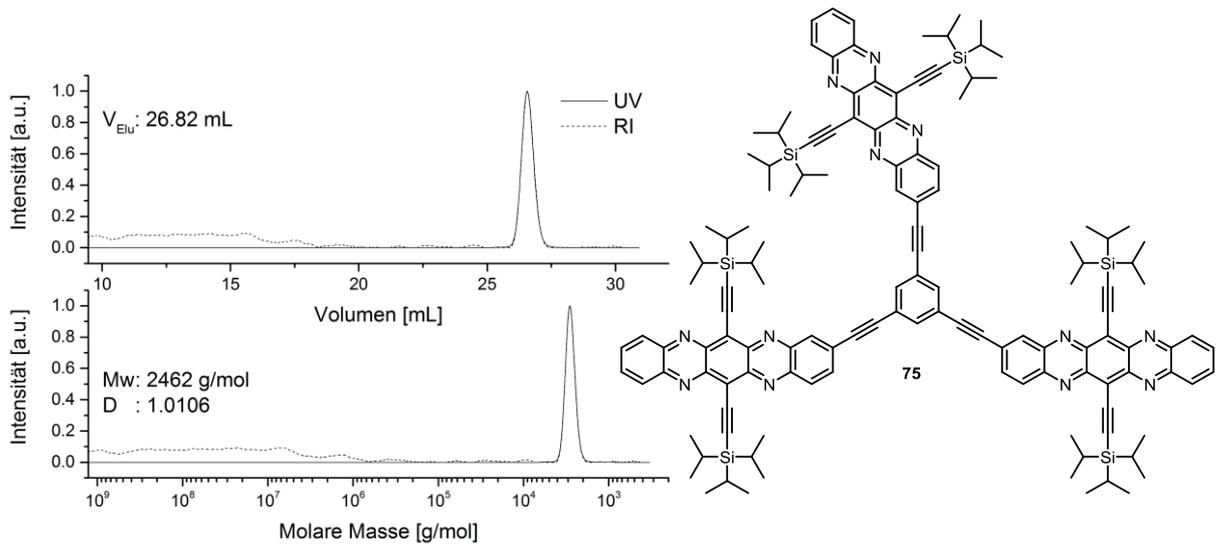


Abbildung 8.6.14: Normierte GPC-Spuren von Verbindung **75**.

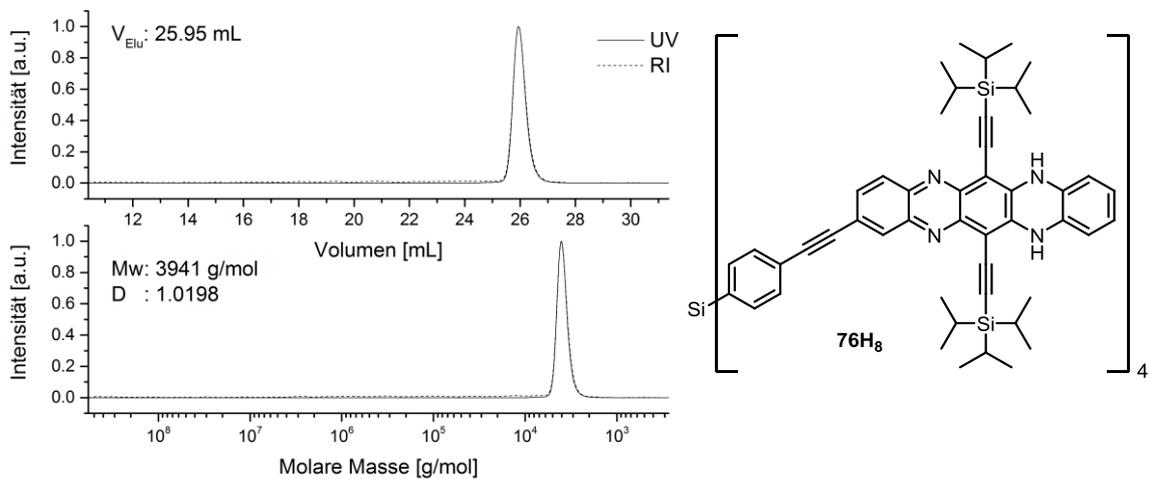


Abbildung 8.6.15: Normierte GPC-Spuren von Verbindung **76H₈** (nur ein Tautomer abgebildet).

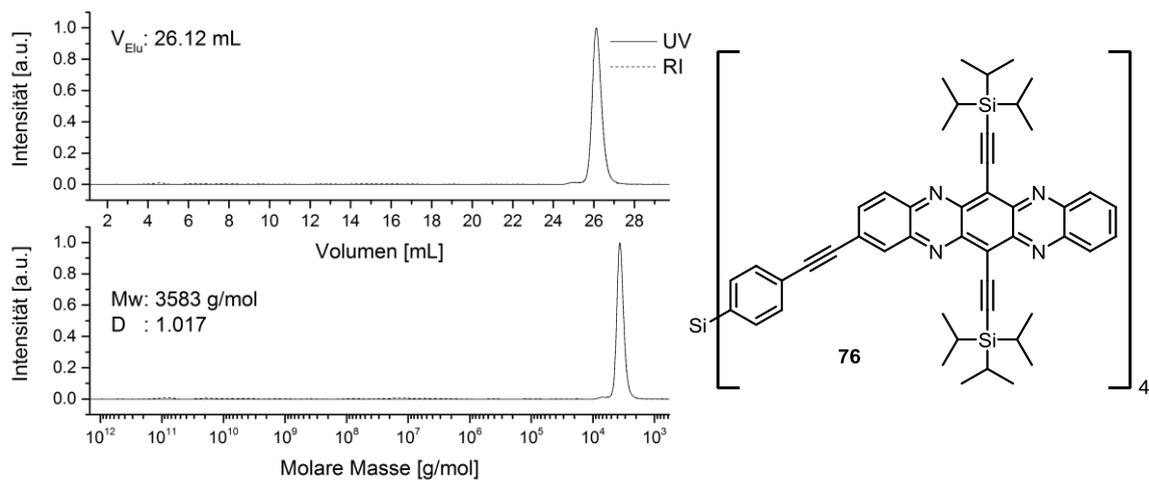


Abbildung 8.6.16: Normierte GPC-Spuren von Verbindung 76.

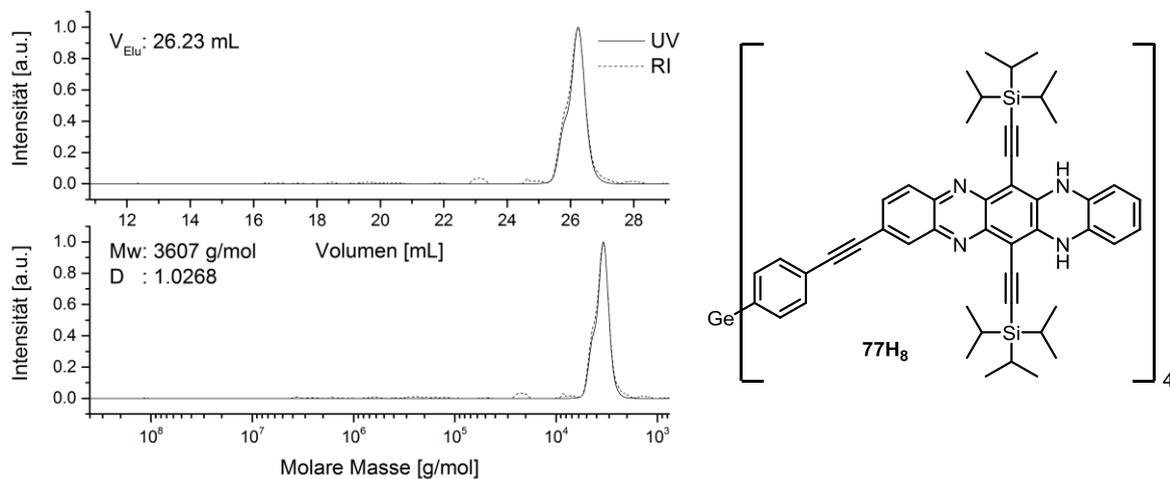


Abbildung 8.6.17: Normierte GPC-Spuren von Verbindung 77H₈ (nur ein Tautomer abgebildet).

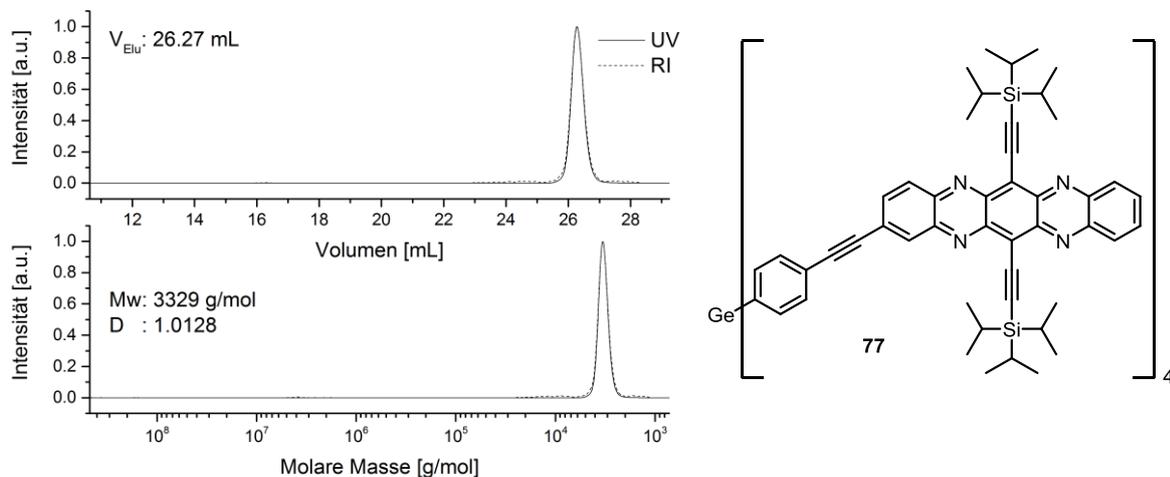


Abbildung 8.6.18: Normierte GPC-Spuren von Verbindung 77.

8.7 Quantenchemische Rechnungen

Generelle Methodik:

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten quantenchemischen Rechnungen nutzen eine für monomere Heteroacene bereits etablierte Methodik.^[111] Es wurde ein Rechencluster mit 32 Knoten mit jeweils 12 CPU-Kernen, 24 GB Arbeitsspeicher und 500 GB lokalem Festplattenspeicher verwendet. Aufgrund der Größe der **TIPSTAP**- und **TIPSPen**-Konstrukte mussten für die mehrkernigen (Aza)acene leichte Adaptionen an dem etablierten Protokoll vorgenommen werden, die durch entsprechende Vergleichsrechnungen validiert wurden.

Zunächst wurden mittels Spartan 10 (Wavefunction Inc.) mit Molekülmechanik (MM2) minimierte Strukturen in TURBOMOLE-6.3.1 exportiert. Es wurde zunächst eine erste dichtefunktionaltheoretische (DFT) Geometrieoptimierung (BP86) durchgeführt, die anschließend zur Verfeinerung durch eine zweite Geometrieoptimierung mit BP86-def2-TZVP verwendet wurde. Diese Methodik konnte für alle Ethynylsilane, **TIPSTAP**-Monomere sowie **TIPSTAP**-Konstrukte und **C₆₀** verwendet werden. Bei den größeren **TIPSTAP**-Konstrukten erwies sich die Optimierung als schwierig (mehrere Durchläufe und langsam angehobene Konvergenzkriterien nötig), für die **TIPSPen**-Onsager-Kreuze **56**, **56(OMe)₈** und **57** konnte lediglich eine erste Geometrieoptimierung erfolgreich durchgeführt werden. Die gefundene Optimumstruktur entspricht für **57** in guter Näherung der für das isostrukturelle **TIPSTAP**-Konstrukt **76** gefundenen Geometrie und wurde daher für eine Optimierung der elektronischen Struktur verwendet. Die optimierten Strukturen der Kreuze **56** und **56(OMe)₈** wurden lediglich zur Diskussion des „anormalen“ Anstiegs des hydrodynamischen Radius der Verbindung **56** nach der reduktiven Aromatisierung benötigt, eine interne Vergleichbarkeit ist hier aufgrund identischer Methodik gegeben. Für **PCBM** wurde aufgrund unerwartet problematischer Geometrieoptimierungen dessen Kristallstruktur als Ausgangsgeometrie für eine elektronische Berechnung verwendet. Da sich hier lediglich die Anordnung des Alkylrests ändern sollte, sind die energetischen Einflüsse auf die Grenzorbitale in guter Näherung zu vernachlässigen.

Für alle einkernigen Acene und Azaacene wurde nach der etablierten Methodik eine Berechnung der energetischen Struktur mit B3LYP 6-311G++dp durchgeführt. Hierzu wurden die mit Turbomol optimierten Strukturen in Gaussian 09 (Revisionen B.01 und D.01) exportiert und eine (DFT) „Single Point Energy“ Rechnung durchgeführt (konstante Geometrie, ausschließlich Optimierung der elektronischen Grundzustandsstruktur). Diese Kombination aus Basissatz und

Funktional ergibt den elektrochemisch gemessenen Werten besonders nahekommende Ergebnisse, ist jedoch aufgrund der aufwändigen Rechnungen für Makromoleküle nicht anwendbar. Die Konstrukte ließen sich maximal auf der Stufe B3LYP-6311Gdp zuverlässig in ihrer elektronischen Struktur optimieren (dies war für die größten Vertreter **75** und **76** bereits mit mehreren Wochen Rechenzeit verbunden). Um Vergleichbarkeit gewähren zu können wurden daher alle monomeren Strukturen zusätzlich auf diese Weise optimiert, was eine Abschätzung des Einflusses der zunehmenden Konjugation im Vergleich zu den Monomeren ermöglichte. Es ist zu erwähnen, dass die Verwendung des niedrigeren theoretischen Niveaus für die Makromoleküle keinen Einfluss auf die gefundene geometrische Gestalt der Grenzorbitale hat, sondern hauptsächlich die Bandlücke etwas höher und die Grenzorbitale etwas weniger stark stabilisiert geschätzt werden. Diese Trends sind systematisch (siehe die mit beiden Methoden berechneten Monomere). Mit der gewählten Kombination aus Basissatz und Funktional ist es nicht möglich, Germaniumatome zuverlässig zu beschreiben. Verbindung **77** bleibt auf dieser theoretischen Ebene rechnerischen Beschreibungen unzugänglich.

8.7.1 Quantenchemische Betrachtung von Tetraethynylsilanen

Die tetraedrische Symmetrie des Moleküls **19** spiegelt sich in zahlreichen entarteten Molekülorbitalen (MOs) wieder. Von Interesse sind die (jeweils dreifach entarteten) photo- und elektrochemisch zugänglichen MOs. Hierbei sind ist das HOMO-1 (highest occupied molecular orbital) vollständig über das Tetraeder delokalisiert, das HOMO jedoch auf die Acetyleneinheiten lokalisiert. Das LUMO (lowest occupied molecular orbital) ist ebenfalls dreifach entartet und vollständig über das tetraedrische Siliziumatom delokalisiert, was von besonderem Interesse für die Konstruktion eines Tetraethynylsilan-basierten Elektronenakzeptors wäre. Es handelt sich hierbei nicht um eine besondere Eigenschaft des Silans **19**– eine solche Delokalisierung ist auch für das (jedoch instabile) Tetraethynylmethan **18** zu finden (siehe unten). Auffällig ist die hohe Bandlücke: während das HOMO ca. 2.33 eV unterhalb des HOMOs von **TIPSTAP** (B3LYP 6-311G++dp) liegt, ist das LUMO von Tetraethynylsilan nur -1.04 eV unter der Vakuumenergie.

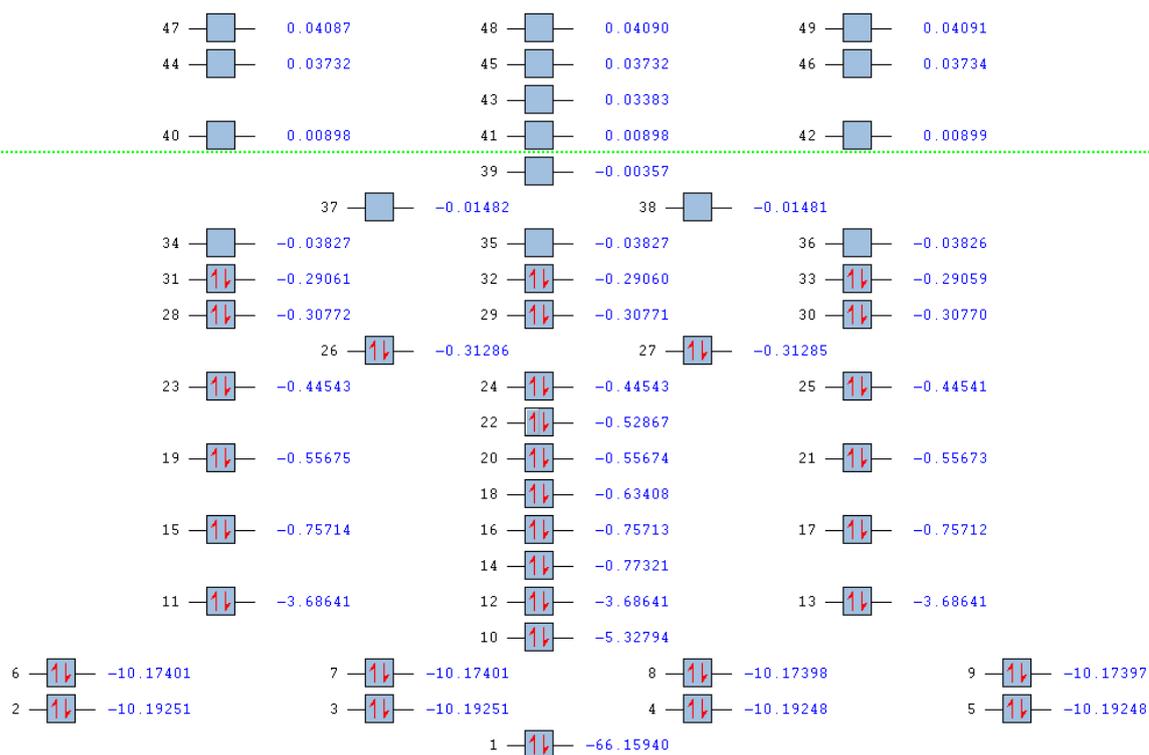


Abbildung 8.7.1: Ausschnitt des vollständigen MO-Diagramms von Tetraethynylsilan **19** (B3LYP 6-311G++dp). Energien in Hartree. Entartungsschwelle bei 0.0002 Hartree.

Elektro- und photophysikalisch relevante Orbitale:

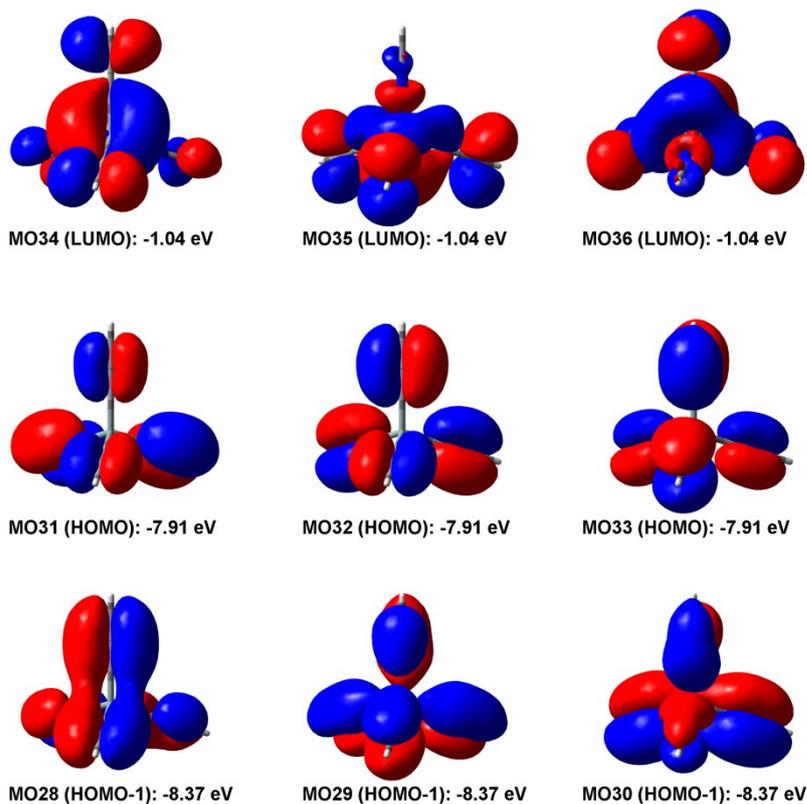
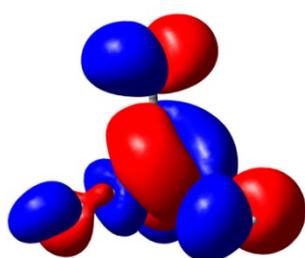
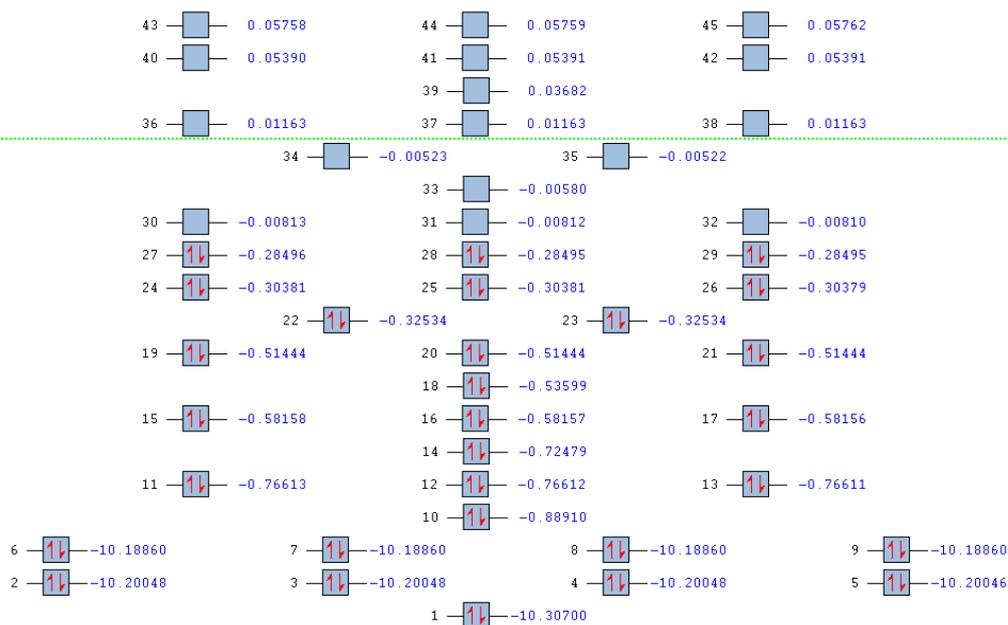
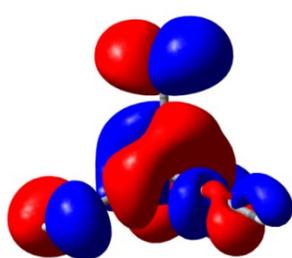


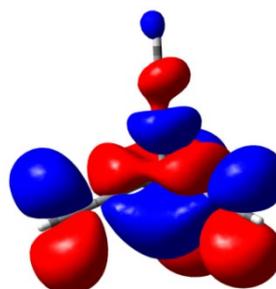
Abbildung 8.7.2.: Relevante MOs von Tetraethynylsilan **19** (B3LYP 6-311G++dp).

Vergleich mit Tetraethynylmethan **18**

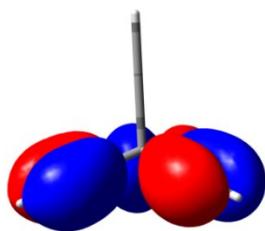
MO30 (LUMO): -0.22eV



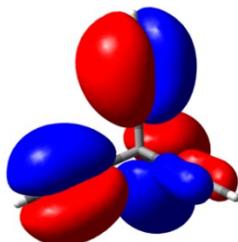
MO31 (LUMO): -0.22 eV



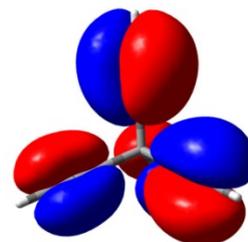
MO32(LUMO): -0.22 eV



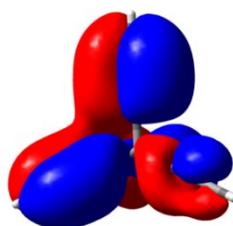
MO27 (HOMO): -7.75 eV



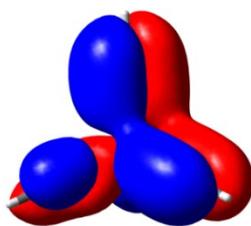
MO28 (HOMO): -7.75 eV



MO29 (HOMO): -7.75 eV



MO24 (HOMO-1): -8.27 eV



MO25 (HOMO-1): -8.27 eV



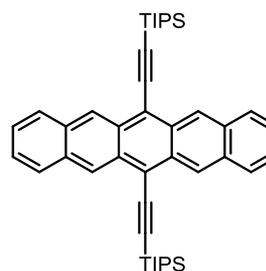
MO26 (HOMO-1): -8.27 eV

Abbildung 8.7.3: Ausschnitt des vollständigen MO-Diagramms von Tetraethynylmethan **18** (B3LYP 6-311G++dp). Energien in Hartree. Entartungsschwelle bei 0.0002 Hartree. Relevante MOs.

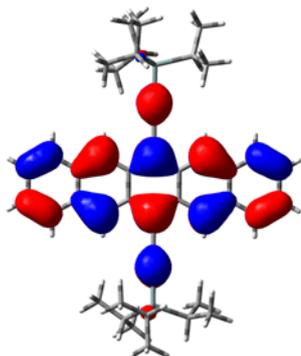
8.7.2 Quantenchemische Betrachtung von Pentacen-Derivaten

TIPSPen

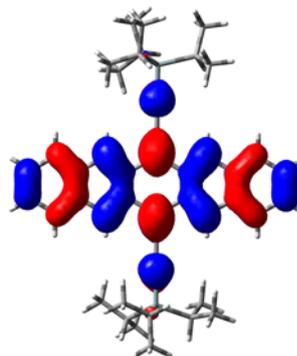
Basissatz	Orbital	Hartree	eV
6-311Gdp	MO 173 (HOMO)	-0.17876	-4.86
	MO 174 (LUMO)	-0.11150	-3.03
6-311++Gdp	MO 173 (HOMO)	-0.18093	-4.92
	MO 174 (LUMO)	-0.11380	-3.10



HOMO



LUMO



Pentacen Onsager-Kreuz 57

Basissatz	Orbital	Hartree	eV
6-311Gdp	MO 798 (HOMO-3)	-0.18048	-4.91
	MO 799 (HOMO-2)	-0.18030	-4.91
	MO 800 (HOMO-1)	-0.18021	-4.90
	MO 801 (HOMO)	-0.1800	-4.90
	MO 802 (LUMO)	-0.11574	-3.15
	MO 803 (LUMO+1)	-0.11534	-3.14
	MO 804 (LUMO+2)	-0.11526	-3.14
	MO 805 (LUMO+3)	-0.11470	-3.12

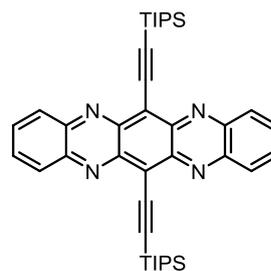
Siehe Abbildung 4.2.6 für eine grafische Darstellung der Grenzorbitale.

8.7.3 Quantenchemische Betrachtung TIPSTAP-Derivaten

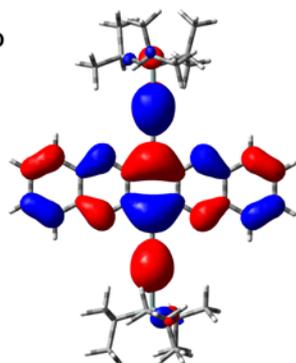
Bei den monomeren TIPSTAP-Derivaten ist die Lage und Verteilung der Grenzorbitale von besonderem Interesse. Da im energetisch relevanten Bereich keine Entartung vorliegt, wird auf eine ausführliche Darstellung der MO-Schemata verzichtet und es werden lediglich die Energien von HOMO und LUMO relativ zum Vakuum angegeben. Zur Vergleichbarkeit mit den mehrkernigen TIPSTAP-Derivaten wurde zusätzlich zu einer (exakteren) Berechnung mit B3LYP 6-311++Gdp auch eine elektronische Grundzustandsrechnung mit B3LYP 6-311Gdp durchgeführt.

Verbindung TIPSTAP

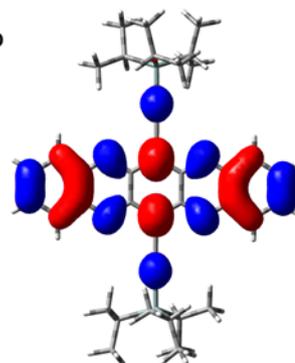
Basissatz	Orbital	Hartree	eV
6-311Gdp	MO 173 (HOMO)	-0.20287	-5.52
	MO 174 (LUMO)	-0.13826	-3.76
6-311++Gdp	MO 173 (HOMO)	-0.20503	-5.58
	MO 174 (LUMO)	-0.14120	-3.84



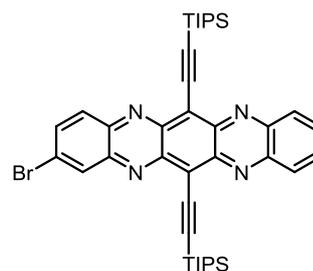
HOMO



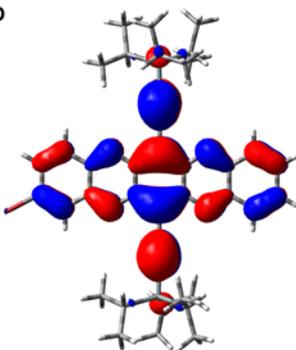
LUMO

**Verbindung 61**

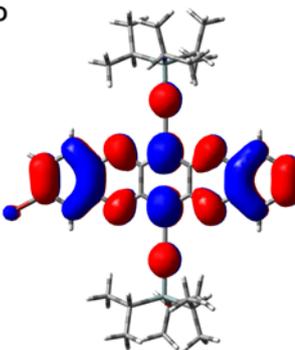
Basissatz	Orbital	Hartree	eV
6-311Gdp	MO 190 (HOMO):	-0.20631	-5.61
	MO 191 (LUMO):	-0.14243	-3.88
6-311++Gdp	MO 190 (HOMO):	-0.20836	-5.67
	MO 191 (LUMO):	-0.14519	-3.95



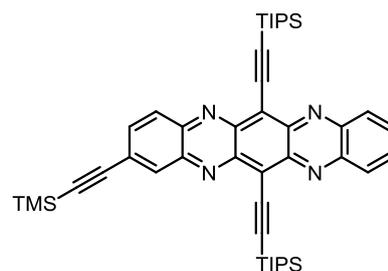
HOMO



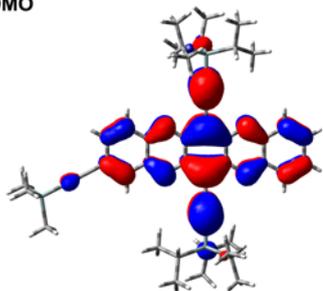
LUMO

**Verbindung 66**

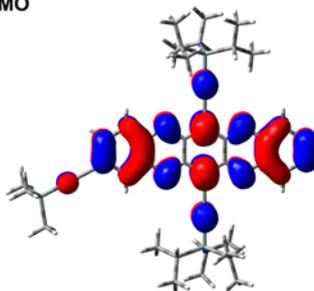
Basissatz	Orbital	Hartree	eV
6-311Gdp	MO 199 (HOMO):	-0.20311	-5.53
	MO 200 (LUMO):	-0.13976	-3.80
6-311++Gdp	MO 199 (HOMO):	-0.20509	-5.58
	MO 200 (LUMO):	-0.14242	-3.88



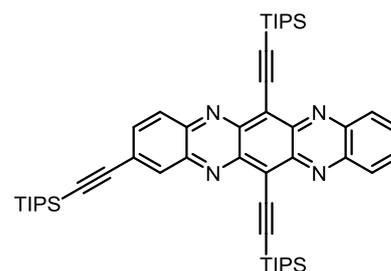
HOMO



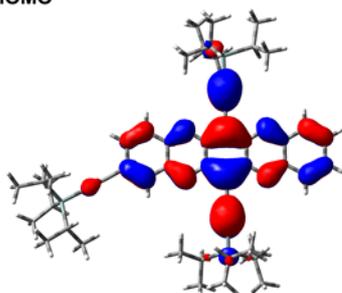
LUMO

**Verbindung 67**

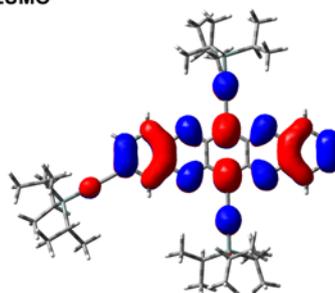
Basissatz	Orbital	Hartree	eV
6-311Gdp	MO 223 (HOMO):	-0.20291	-5.52
	MO 224 (LUMO):	-0.13952	-3.80
6-311++Gdp	MO 223 (HOMO):	-0.20479	-5.57
	MO 224 (LUMO):	-0.1420	-3.86



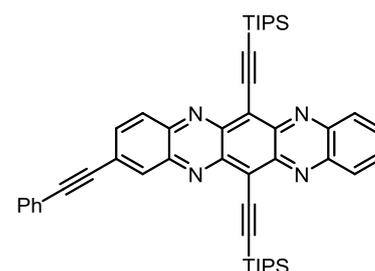
HOMO



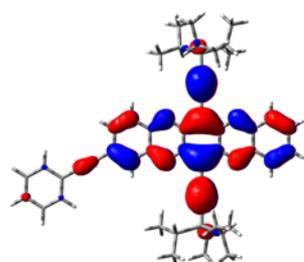
LUMO

**Verbindung 68**

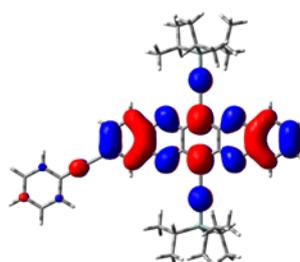
Basissatz	Orbital	Hartree	eV
6-311Gdp	MO 199 (HOMO):	-0.20150	-5.48
	MO 200 (LUMO):	-0.13867	-3.77
6-311++Gdp	MO 199 (HOMO):	-0.20369	-5.54
	MO 200 (LUMO):	-0.14153	-3.85



HOMO

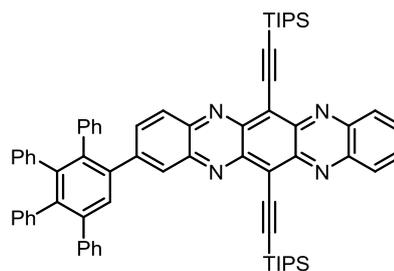


LUMO

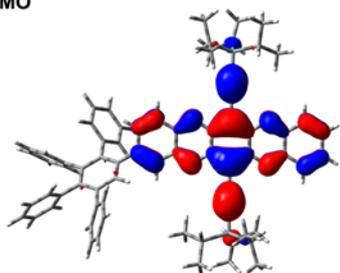


Verbindung 70

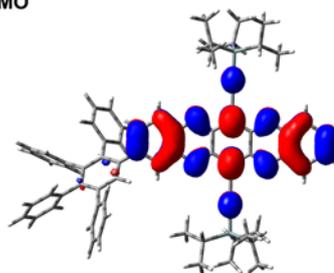
Basissatz	Orbital	Hartree	eV
6-311Gdp	MO 273 (HOMO):	-0.19930	-5.42
	MO 274 (LUMO):	-0.13450	-3.66
6-311++Gdp	MO 273 (HOMO):	-0.20150	-5.48
	MO 274 (LUMO):	-0.13740	-3.74



HOMO



LUMO

**Quantenchemische Betrachtung von mehrkernigen TIPSTAP-Derivaten****TIPS-TAP Dimer 71**

Basissatz	Orbital	Hartree	eV
6-311Gdp	MO 350 (HOMO-1):	-0.20654	-5.62
	MO 351 (HOMO):	-0.20331	-5.53
	MO 352 (LUMO):	-0.14607	-3.97
	MO 353 (LUMO+1):	-0.13855	-3.77

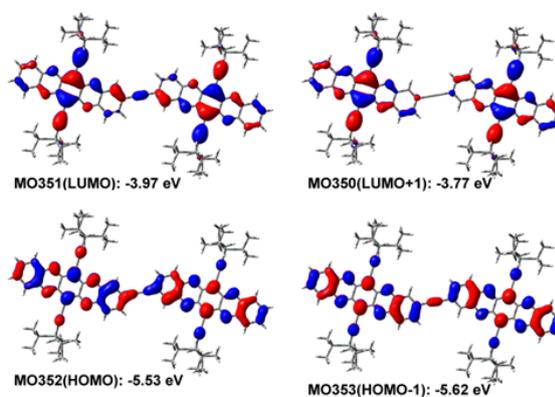
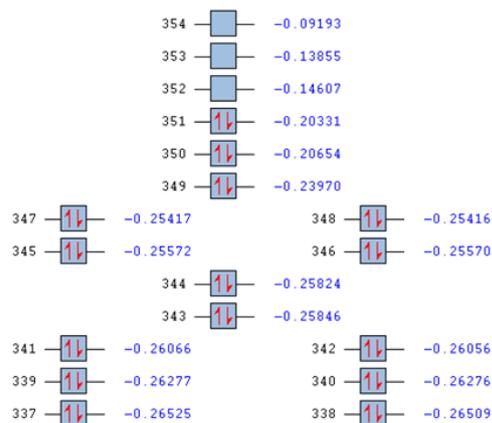
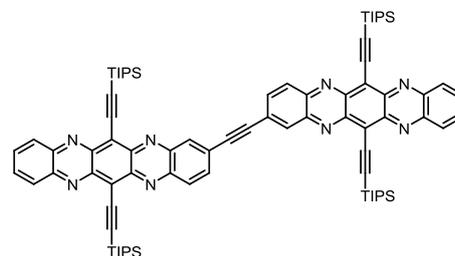


Abbildung 8.7.4: Ausschnitt des vollständigen MO-Diagramms von **71** (B3LYP 6-311Gdp). Energien in Hartree. Entartungsschwelle bei 0.002 Hartree. Grafische Darstellung der relevanten MOs.

TIPSTAP Dimer 72

Basissatz	Orbital	Hartree	eV
6-311Gdp	MO 376 (HOMO-1):	-0.20457	-5.57
	MO 377 (HOMO):	-0.20252	-5.51
	MO 378 (LUMO):	-0.14294	-3.89
	MO 379 (LUMO+1):	-0.13968	-3.80

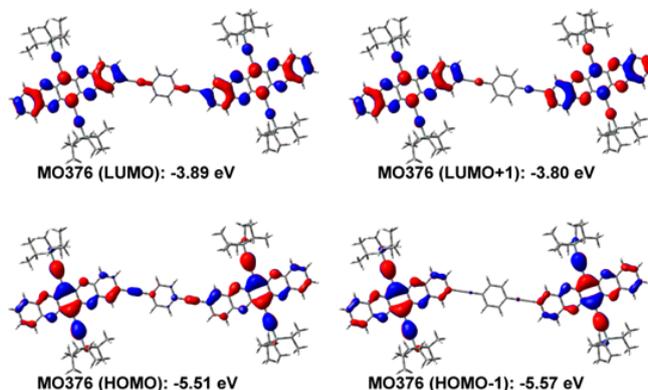
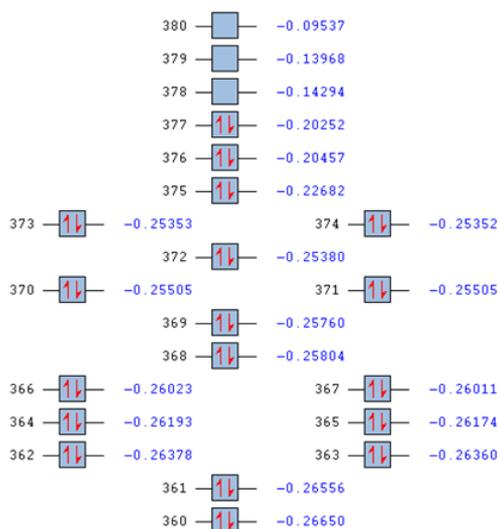
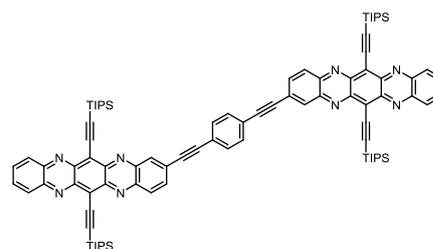


Abbildung 8.7.5: Ausschnitt des vollständigen MO-Diagramms von **72** (B3LYP 6-311Gdp). Energien in Hartree. Entartungsschwelle bei 0.0002 Hartree. Grafische Darstellung der relevanten MOs.

TIPSTAP Dimer 73

Basissatz	Orbital	Hartree	eV
6-311Gdp	MO 376 (HOMO+1):	-0.20339	-5.53
	MO 377 (HOMO):	-0.20307	-5.53
	MO 378 (LUMO):	-0.14076	-3.83
	MO 379 (LUMO+1):	-0.14072	-3.83

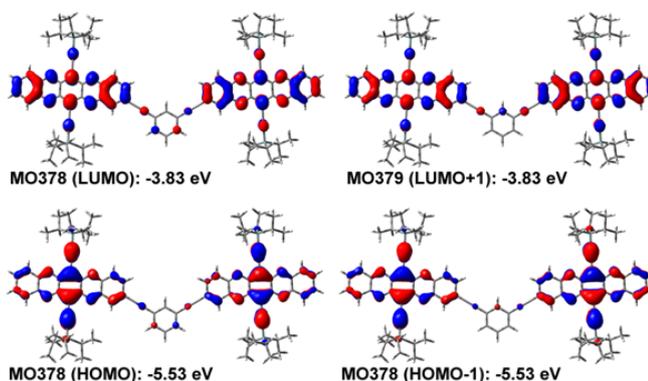
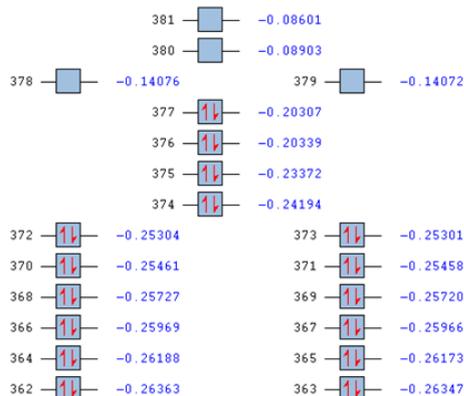
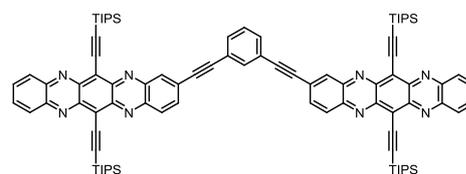


Abbildung 8.7.5: Ausschnitt des vollständigen MO-Diagramms von **73** (B3LYP 6-311Gdp). Energien in Hartree. Entartungsschwelle bei 0.0002 Hartree. Grafische Darstellung der relevanten MOs.

TIPS-TAP Dimer 74

Basissatz	Orbital	Hartree	eV
6-311Gdp	MO 376 (HOMO-1):	-0.20409	-5.55
	MO 377 (HOMO):	-0.20264	-5.51
	MO 378 (LUMO):	-0.14224	-3.87
	MO 379 (LUMO+1):	-0.13976	-3.80

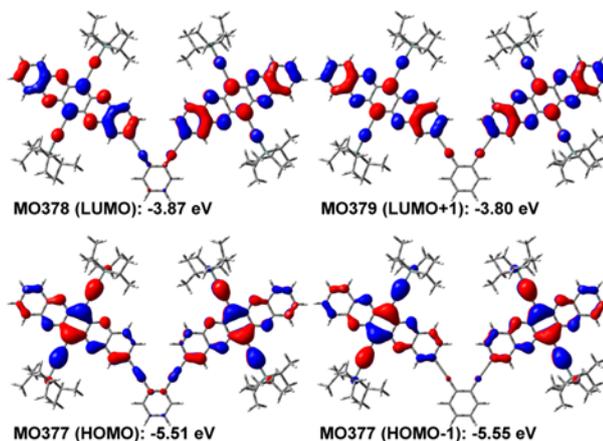
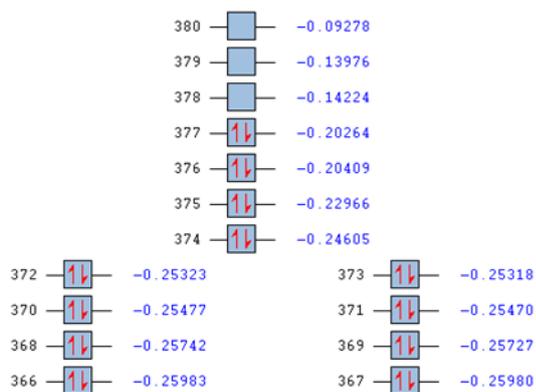
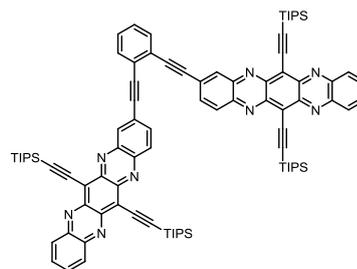


Abbildung 8.7.6: Ausschnitt des vollständigen MO-Diagramms von **74** (B3LYP 6-311Gdp). Energien in Hartree. Entartungsschwelle bei 0.0002 Hartree. Grafische Darstellung der relevanten MOs.

TIPSTAP Trimer 75

Basissatz	Orbital	Hartree	eV
6-311Gdp	MO 553 (HOMO-2):	-0.20492	-5.58
	MO 554 (HOMO-1):	-0.20461	-5.58
	MO 555 (HOMO):	-0.20450	-5.56
	MO 556 (LUMO):	-0.14225	-3.87
	MO 557 (LUMO+1):	-0.14213	-3.87
	MO 558 (LUMO+2):	-0.14192	-3.86

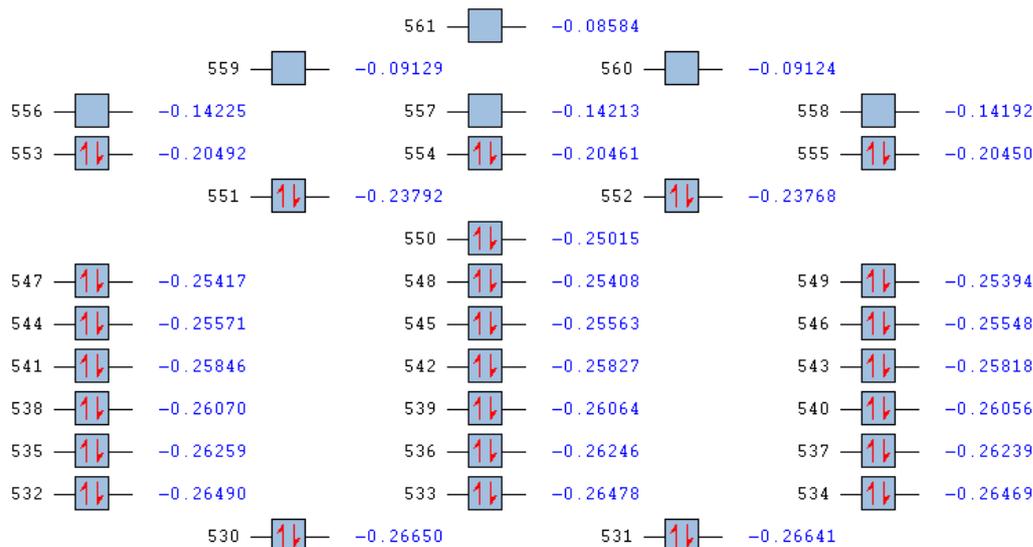
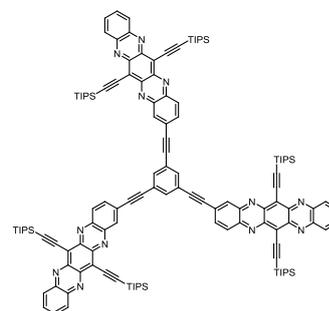


Abbildung 8.7.7: Ausschnitt des vollständigen MO-Diagramms von **75** (B3LYP 6-311Gdp)

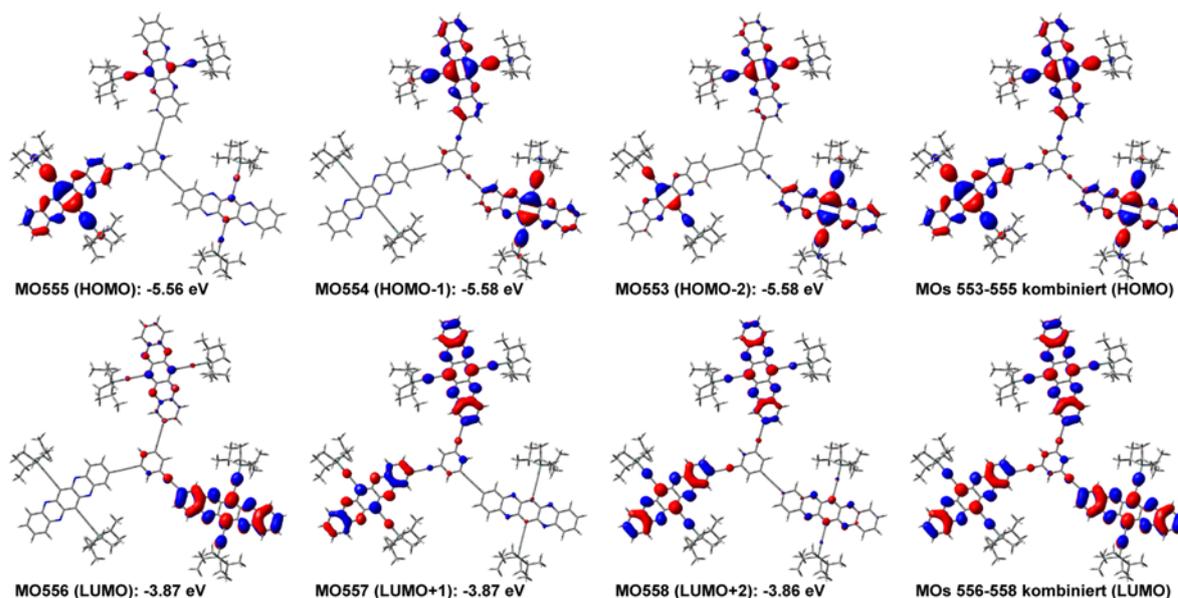


Abbildung 8.7.8: Entartungsschwelle bei 0.0004 Hartree. Grafische Darstellung der relevanten MOs.

TIPSTAP Onsager-Kreuz 76

Basissatz	Orbital	Hartree	eV
6-311Gdp	MO 798 (HOMO-3):	-0.20389	-5.55
	MO 799 (HOMO-2):	-0.20357	-5.54
	MO 800 (HOMO-1):	-0.20337	-5.53
	MO 801 (HOMO):	-0.20330	-5.53
	MO 802 (LUMO):	-0.14194	-3.86
	MO 803 (LUMO+1):	-0.14167	-3.86
	MO 804 (LUMO+2):	-0.14162	-3.85
	MO 805 (LUMO+3):	-0.14150	-3.85

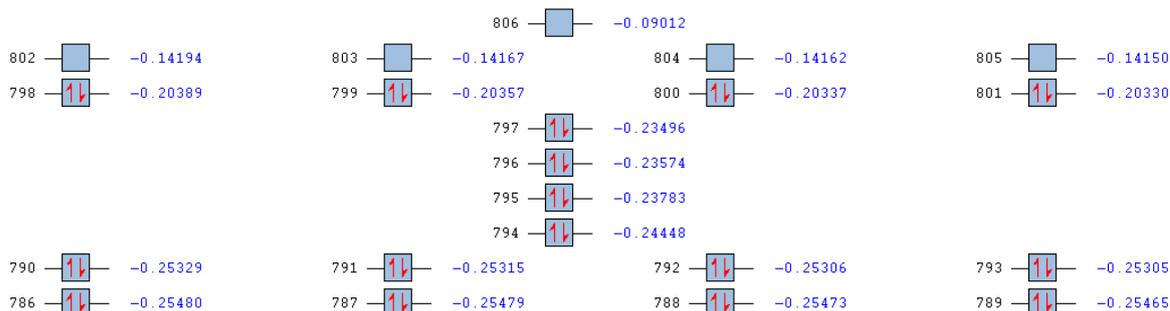
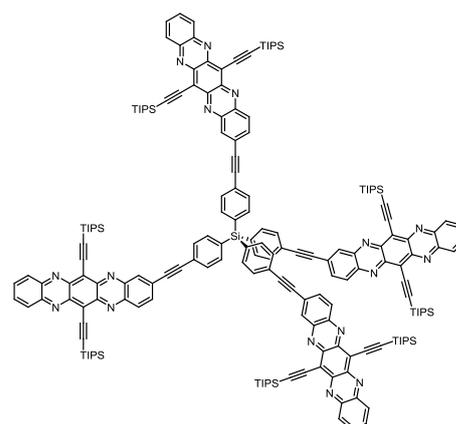


Abbildung 8.7.7: Ausschnitt des vollständigen MO-Diagramms von **76** (B3LYP 6-311Gdp). Entartungsschwelle bei 0.0004 Hartree. Grafische Darstellung in Abbildung 4.4.11.

Quantenchemische Untersuchung der Dihydro-Tautomerie von TIPSTAPH₂-Derivaten

Sitzt der Substituent am Pyrazinsystem wurde die Struktur mit **A** bezeichnet, sitzt er am Phenylendiaminsystem mit **B**. Die Rechnungen zeigen deutlich, dass beide Tautomere nahezu energiegleich sind. Die thermische Energie bei 20 °C liegt bei etwa 2.4 kJ/mol. Für Verbindung **61** ist sollte also das kupplungsträgere **B** in etwas geringerer Konzentration vorliegen, als das aktivere **A**. Für die alkylierten Verbindungen ist thermisch völlige Gleichverteilung zu erwarten.

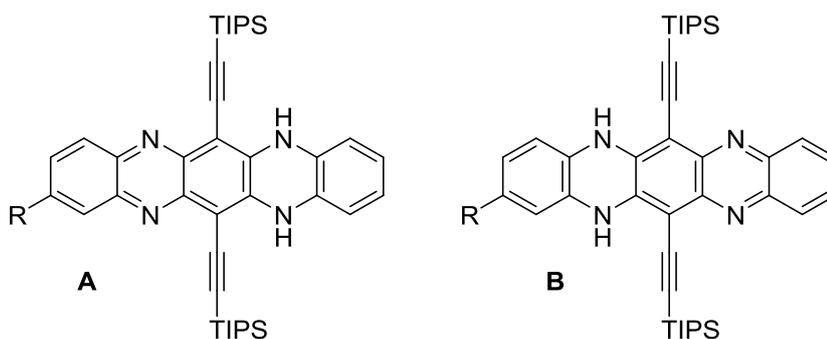


Tabelle 8.7.1: Berechnete Energien einiger monomerer TIPSTAPH₂-Derivate.

Verbindung		Gesamtenergie [Hartree]	Differenz [Hartree]	A-B	Differenz [kJ/mol]
R = Br: 61H₂	A	-4927.63736604	-0.00142832		-3.75
	B	-4927.63593772			
R = HC ₂ : 69H₂	A	-2430.26084591	0.00001021		2.68×10^{-2}
	B	-2430.26083575			
R = TMSiC ₂ : 66H₂	A	-2838.52875	0.00022		5.78×10^{-1}
	B	-2838.52897			
R = TIPSC ₂ : 67H₂	A	-3074.93779459	0.00014745		3.87×10^{-1}
	B	-3074.93764714			
R = PhC ₂ : 68H₂	A	-2646.34759378	0.00000480		1.26×10^{-2}
	B	-2646.34758898			

Danksagung

Ich möchte mich bei meinem Doktorvater Prof. Uwe Bunz bedanken, der es mir ermöglicht hat diese Arbeit zu bestreiten. Danke für die Freiheit, die ich bei der Durchführung und Planung genießen konnte und für das Vertrauen in mich. Danke für den kritischen Blick, die zahllosen Ideen, Inspirationen und Diskussionen und für die Unterstützung bei der Etablierung von Kooperationen und Kontakten.

Für mein Promotionsstipendium danke ich der Studienstiftung des deutschen Volkes, insbesondere für die ermöglichte Teilnahme an der IUPAC 2015 und die unkomplizierte Übernahme der anfallenden Kosten sowie für die zahllosen weiteren Angebote, die ich wahrnehmen konnte.

Dank gebührt den von mir betreuten Forschungspraktikanten Carsten Koke, Maximilian Vogtland, Maximilian Bojanowski und Victor Brosius – ohne euch wäre einiges zeitlich nicht möglich gewesen. Dank gilt auch meinen zwei Bachelorstudenten Alexander Rode und Sonja Christ. Mein Dank geht an: Kerstin Brödner – unter anderem für das ausdauernde Tolerieren meiner Okkupation zahlreicher Ablageflächen in Labor und Büro, sowie für die tatkräftige Unterstützung bei synthetischen Arbeiten, meine Laborkollegen Christian Patze, Dominik Mäker, Michael Porz, Wei Huan, Yuri Kozhemyakin und Sebastian Hahn (in diesem Labor wird das volle Potential...) für die gute Stimmung, die (meist) gute Musik und interessanten Debatten über so ziemlich alles. Neben dem gesamten Arbeitskreis Bunz geht besonderer Dank an Jan Freudenberg, Sebastian Hahn, Elias Rüdiger, Jens Engelhart, Stefanie Schmid, Silke Koser und Silas Aslan (Sie verlassen jetzt das West-OCI. Der Zaun muss weg.). Kerstin Windisch danke ich für ihre Unterstützung in allen Verwaltungsfragen. Ohne meine Kooperationspartner wäre vieles nicht möglich gewesen. Ich danke: Silke Koser und Stefanie Schmid für den Bau von der OFETs, Frank Rominger für Kristallstrukturanalysen, Silke Koser, Florian Ulrich und Erik Mankel für die Messung der XPS/UPS-Spektren, Robert Lovrincic, Manuel Hamburger, Jan Freudenberg und Felix Hinkel für die tatkräftige Vermittlungsarbeit. Großer Dank geht an Tomasz Marszalek für die wertvollen Röntgendiffraktionsexperimente an den Konstrukten und die Hilfe bei der Untersuchung ihrer Festkörpermorphologie. Besonderer Dank geht an Pavel Levkin, der mich in der Frühzeit meines Studiums tatkräftig unterstützt hat und mir viel ermöglicht hat.

Meinen Korrekturlesern Jan Freudenberg, Maximilian Bojanowski, Victor Brosius, Sebastian Hahn, Elias Rüdiger und Kyra Geyer danke ich für ihren wertvollen Input beim Verfassen dieser Arbeit.

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinen Eltern und Schwestern für ihre Unterstützung auch in schwierigen Lebenssituationen bedanken. Ohne euch wäre ich nicht, wo ich bin. Ich danke euch.

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „*Tetraazapentacen-Konstrukte*“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärung bestätige ich.

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erkläre und nichts verschwiegen habe.

Heidelberg, 13. September 2016

Ort, Datum

Unterschrift

