

**U N I K A S S E L
V E R S I T Ä T**

Fachbereich 10 – Mathematik und Naturwissenschaften

Synthese und Charakterisierung von Spirobi[dithienogermolen]

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
im Fachbereich 10 der Universität Kassel

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Lin Wu
aus Shenyang, China

Kassel
2015

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe Dritter angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Dritte sind an der inhaltlich materiellen Erstellung der Dissertation nicht beteiligt; insbesondere habe ich hierfür nicht die Hilfe eines Promotionsberaters in Anspruch genommen. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.

Erster Gutachter: Prof. Dr. J. Salbeck
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. U. Siemeling
Tag der mündlichen Prüfung: 16.07.2015

Glossar

Fachbegriffe:

· Äq	Äquivalente
· CV	Cyclovoltammetrie
· d. Th.	der Theorie
· d	Dublett (NMR)
· DC	Dünnschichtchromatographie
· DSC	Differential Scanning Calorimetry
· DTA	Differential Thermal Analysis
· EA	Elementaranalyse
· ESI	Electro spray Ionisation
· FT-IR	Fourier-Transformations Infrarotspektroskopie
· HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
· LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
· h	Stunde
· HPLC	High Performance Liquid Chromatography
· HV	Hochvakuum
· IR	Infrarot
· KPG	Kerngezogenes Präzisionsglasgerät (KPG-Rührer)
· Lsg.	Lösung
· MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
· min	Minute
· MO	Molekülorbital
· MS	Massenspektroskopie
· NMR	Nuclear Magnetic Resonance
· OLED	organische Leuchtdiode
· OFET	organischer Feldeffekttransistor
· OPT	organischer Phototransistor

- RF Rückfluss
- R_f -Wert Retentionsfaktor in der Dünnschichtchromatographie
- RT Raumtemperatur
- SW Squarewave-Voltammetrie
- $T_{-5\%}$ Temperatur bei der der Massenverlust 5% beträgt
- T_a Beginn der Massenabnahme in der TGA
- T_g Glasübergangstemperatur
- TGA Thermogravimetrische Analyse
- T_m Schmelzpunkt
- T_{oo} Oberer Onset der ersten TGA-Stufe
- T_{uo} Unterer Onset der ersten TGA-Stufe
- T_{zers} Zersetzungstemperatur
- UV-Vis Ultraviolett-Visible Spektroskopie

Chemische Substanzen:

- Celite[®] Kieselgur
- DCM Dichlormethan
- DMF *N,N*-Dimethylformamid
- DMSO Dimethylsulfoxid
- H_2SO_4 Schwefelsäure
- EtOH Ethanol
- Fc/Fc^+ Ferrocen/Ferrocenium (oxidiert)
- Hal Halogen
- HCl Salzsäure
- ITO Indium-Tin Oxide
- MeO- Methoxy-
- *n*-BuLi *n*-Butyllithium
- NBS N-Bromsuccinimid

- NCS N-Chlorsuccinimid
- Pd(OAc)₂ Palladium(II)-acetat
- P(Ph)₃ Triphenylphosphin
- TCM Chloroform (Trichlormethan)
- THF Tetrahydrofuran
- TMEDA N,N',N,N'-Tetramethylethylendiamin
- TMS Trimethylsilyl

1 Einleitung	11
1.1. Metallacyclopentadiene (Metallole)	14
1.1.1 Silole.....	14
1.1.2 Germole.....	18
2 Problemstellung und Synthesestrategie	21
3 Theoretische Grundlagen	23
3.1 Chemische und physikalische Grundlagen	23
3.2 Ladungsträgerinjektion und Ladungstransport in organischen Halbleitern	24
3.3 Aromatische Moleküle	25
3.3.1 Eigenschaften von Thiophen.....	26
3.4 Organischer Feldeffekttransistor (OFET)	28
3.5 Spektroskopische Methoden	32
3.5.1 Das Franck-Condon-Prinzip und Absorptionskurven.....	32
3.5.2 UV/Vis-Spektroskopie auf organischen Molekülen.....	33
3.5.3 Lösungsmittelseffekte und Verschiebung von λ_{\max}	36
3.5.4 Fluoreszenz und Phosphoreszenz.....	38
3.5.5 Fluoreszenzquantenausbeute.....	39
3.6 Elektrochemische Eigenschaften, Cyclovoltammetrie	40
3.7 Thermoanalytische Methoden	45
3.7.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK, engl. DSC).....	45
3.7.2 Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	48
4. Präparativer Teil	50
4.1 Wichtige Reaktionen	50
4.1.1 Suzuki-Reaktion.....	50
4.1.2 Hartwig-Buchwald-Aminierung.....	52
4.1.3 Wohl-Ziegler-Reaktion.....	53

4.2 Oligothiophene	54
4.2.1 Oxidative C-C-Kupplungsreaktion	55
4.2.2 Reduktive C-C-Kupplungsreaktion.....	56
4.2.3 Cyclisierung von 1,4-Diketonen (Thionierung von Ketonen mit Lawessons Reagenz)	56
4.3 Eigene Ergebnisse der Synthese von Spirobi[dithienogermolen]	57
4.3.1 Synthese von 2,2'-Dithiophen (1)	57
4.3.2 Synthese von 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-dithiophen (2).....	58
4.3.3 Synthese von 3,3'-Dibrom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen (3)	58
4.3.4 Synthese von 2,2',6,6'-Tetrakis-(trimethylsilyl)4,4'-spirobi[dithienogermol] (4).....	59
4.3.5 Synthese von 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[dithienogermol] (6).....	60
4.3.6 Synthese von 2,2',6,6'-Tetraphenyl-4,4'-spirobi[dithienogermol] (10).....	60
4.3.7 Synthese von Hexa(5,5'-diphenyl-2,2'-dithiophenyl)cyclotriggermoxan (8).....	64
4.3.8 Synthese von 2,2',6,6'-Tetrakis(biphenyl-4-yl)4,4'-spirobi[dithienogermol] (18).....	66
4.3.9 Synthese von 4,4'-Spirobi[dithienogermol] (24) mit Bu ₄ NF	67
4.3.10 Synthese von 4,4'-Spirobi[dithienogermol] (24)	68
4.3.11 Synthese von 4,4'-Spirobi[dithienogermol-2,2'-diyl]bis-3(2-cyanobut-2 endinitril) (46) .	69
4.3.12 Synthese von 2,2',6,6'-Tetrakis(4-methoxy-phenyl)4,4'-spirobi[dithienogermol] (51)	70
5 Ergebnisse und Diskussion.....	72
5.1 Spektroskopische Charakterisierung	72
5.1.1 Vergleich von Spiro-Germol (24) und SCPDT (52)	72
5.1.2 Vergleich von Spiro-4P-Germol (10) und Spiro-4P-CPDT (79)	73
5.1.3 Vergleich von Spiro-2TCV-Germol (46) und Spiro-2TCV-CPDT (90)	75
5.1.4 Ergebnisse zu Spiro-4Br-Germol (6) und Spiro-4TMS-Germol (4)	76
5.1.5 Vergleich von Spiro-Germol (10) (24) und (51).....	78
5.1.6 Zusammenfassung der spektroskopischen Ergebnisse	79
5.2 Thermoanalytische Charakterisierung (TGA).....	81
5.2.1 Vergleich von Spiro-Germol (24) und SCPDT (52)	82
5.2.2 Vergleich von Spiro-4Br-Germol (6) und Spiro-4Br-CPDT (36).....	83
5.2.3 Vergleich von Spiro-4P-Germol (10) und Spiro-4P-CPDT (79)	85

5.2.4 Vergleich von Spiro-2TCV-Germol (46) und Spiro-2TCV-CPDT (90).....	87
5.2.5 Ergebnisse zu Spiro-4TMS-Germol (4) und Spiro-4MP-Germol (51)	89
5.2.6 Ergebnisse zu Cyclotrigermoxan (8).....	91
5.2.7 Zusammenfassung der thermoanalytischen Ergebnisse	92
5.3 Elektrochemische Charakterisierung – Cyclovoltammetrie	93
5.3.1 Ergebnisse zu Spiro-Germol (24) und SCPDT (52).....	95
5.3.2 Ergebnisse zu Spiro-4P-Germol (10) und Spiro-4P-CPDT (79).....	97
5.3.3 Ergebnisse zu Spiro-2TCV-Germol (46) und Spiro-2TCV-CPDT (90).....	100
5.3.4 Ergebnisse zu Spiro-4TMS-Germol (4)	101
5.3.5 Ergebnisse zu Spiro-4-Methoxyphenyl-Germol (51).....	103
5.3.6 Ergebnisse zu Cyclotrigermoxan (8).....	106
5.3.7 Zusammenfassung der elektrochemischen Ergebnisse	109
5.4 Elektrische Charakterisierung mittels OFET	110
5.4.1 OFET-Messungen an Spiro-4P-Germol (10)	110
5.4.2 OFET-Messungen an Spiro-2TCV-Germol (46)	112
5.4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse Elektrische Charakterisierung	116
5.5 Kristallographische Charakterisierung	117
5.5.1 Einkristallvergleich zwischen Spiro-Germol (24) und SCPDT	117
5.5.2 Einkristallvergleich zwischen Spiro-4Br-Germol (6) und Spiro-4Br-CPDT	118
5.5.3 Einkristallvergleich zwischen Spiro-4P-Germol (10) und Spiro-4P-CPDT	119
5.5.4 Einkristallvergleich zwischen Spiro-2TCV-Germol (46) und Spiro-2TCV-CPDT	121
5.5.5 Elementarzelle und Einkristall von Spiro-4-Methoxyphenyl-Germol (51).....	123
5.5.6 Elementarzelle und Einkristall von Spiro-4TMS-Germol (4)	123
5.5.7 Zusammenfassung der Kristallstrukturanalyse Ergebnisse	124
6. Zusammenfassung	125
7. Experimenteller Teil	128
7.1 Methoden und Geräte.....	128
7.2 Synthesen	133

7.2.1 Synthese von 2,2'-Bithiophen (1)	133
7.2.2 Synthese von 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-dithiophen (2)	134
7.2.3 Synthese von 3,3'-Dibrom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen (3)	135
7.2.4 Synthese von 2,2',6,6'-Tetrakis-(trimethylsilyl)4,4'-spirobi[dithienogermol] (4).....	136
7.2.5 Synthese von 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[dithienogermol] (6)	137
7.2.6 Synthese von 2,2',6,6'-Tetraphenyl-4,4'-spirobi[dithienogermol] (10).....	138
7.2.7 Synthese von 4,4'-spirobi[dithienogermol] (24)	139
7.2.8 Synthese von 4,4'-Spirobi[dithienogermol-2,2'-diyl]-bis-3-(2-cyano-but-2- enedinitril) (46)	140
7.2.9 Synthese von 2,2',6,6'-Tetrakis-(4-methoxyphenyl)4,4'-spirobi[dithienogermol] (51)	142
7.2.10 Synthese von Hexa(5,5'-diphenyl-2,2'-dithiophenyl)cyclotrigermoxan (8).....	143
8 Anhang	144
8.1 Nomenklatur.....	144
8.2.1 2,2',6,6'-Tetrakis-(trimethylsilan)4,4'-spirobi[dithienogermol] (4)	145
8.2.2 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[dithienogermol] (6)	155
8.2.3 2,2',6,6'-Tetraphenyl-4,4'-spirobi[dithienogermol] (10).....	161
8.2.4 4,4'-spirobi[dithienogermol] (24)	168
8.2.5 2,2'-bi(2-cyano-but-2-enedinitril)-4,4'-spirobi[dithienogermol] (46).....	173
8.2.6 2,2',6,6'-Tetrakis(4-methoxyphenyl)4,4'-spirobi[dithienogermol] (51).....	180
8.3 Publikation und Posterbeiträge	195

1 Einleitung

Im Gegensatz zu den anorganischen Bauteilen, in denen einkristalline Materialien eingesetzt werden, werden bei organischen Bauteilen vorzugsweise amorphe Materialien eingesetzt, da sie einfach und kostengünstig zu verarbeiten sind. Ausführliche Studien haben gezeigt, dass organische Materialien eine Vielfalt von interessanten optischen, elektronischen, photoelektrischen und magnetischen Eigenschaften besitzen. Organische Materialien werden mittlerweile auf ihre Einsetzbarkeit in vielen Bereichen überprüft und für entsprechende Anwendungen optimiert. Einige Einsatzgebiete sind optische Schalter, Phototransistoren, nichtlineare Optik,¹ organische Solarzellen,^{2,3} organische Feldeffekttransistoren (OFET)^{4,5} und organische Leuchtdioden (OLED).^{6,7}

Für die Herstellung beständiger Devices müssen die verwendeten Materialien Einkristalle oder stabile amorphe Schichten bilden, da Korngrenzen in polykristallinen Schichten sowohl den Ladungstransport als auch die optischen Eigenschaften negativ beeinflussen können.⁸ Die organischen Funktionsmaterialien verhalten sich im amorphen Zustand wie isolierte Moleküle in verdünnter Lösung.⁹ Als geeignete organische Materialien kommen niedermolekulare Substanzen (z.B. Oligomere) zum Einsatz. Organische niedermolekulare Verbindungen haben viele Vorteile:

- Genau definierte und einheitliche Molekülgröße und Molmasse
- Relativ einfache Synthese
- Leichtere und exaktere Substituierbarkeit am Molekül

¹ V. P. Rao, A. K. Y. Jen, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 14, 1118

² S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1324

³ S. C. Lo, P. L. Burn, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1097

⁴ H. E. Katz, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 369

⁵ H. E. Katz, Z. Bao, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 671

⁶ J. Salbeck, N. Yu, J. Bauer, F. Weissörtel, H. Bestgen, *Synth. Met.*, **1997**, 91, 209

⁷ J. Salbeck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 1667

⁸ R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley-VCH, Berlin, **1983**

⁹ K. H. Weinfurter, F. Weissörtel, G. Hamgarth, J. Salbeck, *SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **1998**, 40, 3476

- Gute Charakterisierungsmöglichkeit mit konventionellen Analysemethoden

Weiterhin besteht neben dem Spincoating eine zusätzliche Verarbeitungsmöglichkeit durch Aufdampfen.

Niedermolekulare, organische Verbindungen haben den Nachteil, keine stabilen und amorphen Filme zu bilden. Es kommt besonders bei höheren Temperaturen häufig zu Aggregation oder Kristallisation der Materialien, was den Ladungstransport stört und die Lumineszenz-Quantenausbeute von OLEDs vermindert.¹⁰

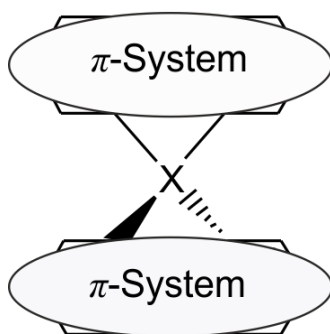


Abbildung 1: Schematische Darstellung des allgemeinen Spirokonzpts anhand einer symmetrischen Verbindung. Das zentrale Atom wird durch ein $X = C, Si, Ge$ symbolisiert und verknüpft die π -Systeme der Hälften miteinander.

Eine wichtige Kenngröße für die Stabilität amorpher Materialien ist die Glasübergangstemperatur T_g . Eine Möglichkeit, die Löslichkeit und die T_g zu erhöhen, ist das Spirokonzpt (Abbildung 1). Es basiert auf der Verknüpfung zweier definierter π -Elektronensysteme über ein gemeinsames Spiroatom. Bei Betrachtung von 9,9'-Spirobifluoren fällt auf, dass durch das sp^3 -Spirokohlenstoffatom die beiden Fluoreneinheiten orthogonal aufeinander stehen, was eine gegenseitige Beeinflussung der π -Systeme reduziert (Abbildung 2).¹¹ Die elektronischen und optischen Eigenschaften bleiben deshalb bei symmetrischen Spiroverbindungen weitgehend erhalten. Eine wichtige Gruppe solcher niedermolekularen, organischen Gläser sind die von Salbeck und Mitarbeitern als Verbindungen eingeführten Spiroverbindungen,

¹⁰ N. Johansson, D. A. dos Santos, S. Guo, J. Comil, M. Fahlman, J. Salbeck, H. Schenk, H. Arwin, J. L. Bredas, W. R. Salaneck, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 2542

¹¹ T. P. I. Saragi, T. Spehr, A. Siebert, T. Fahrman-Lieker, J. Salbeck, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1011

wie z.B. spiroverknüpfte *p*-Oligophenyle oder spiroverknüpfte Arylamine.¹²

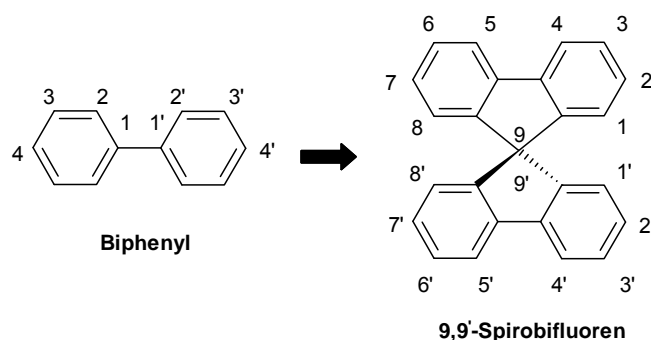


Abbildung 2: Biphenyl und 9,9'-Spirobifluoren

Im Jahr 2001 veröffentlichten Mitschke und Bäuerle einen Syntheseweg zu einem neuen gemischen Spirokern I, der jeweils zur Hälfte aus CPDT und Biphenyl besteht (Abbildung 3).¹³

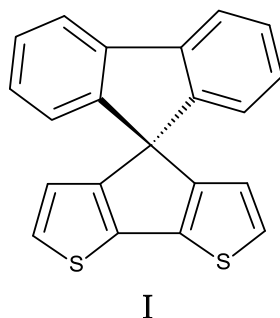


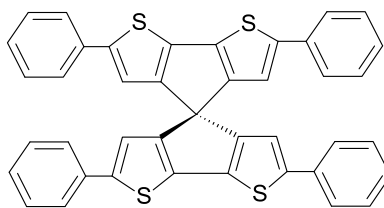
Abbildung 3: Spiro[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4,9'-fluoren] I von Mitschke und Bäuerle

Im Jahr 2007 synthetisierte J. Londenberg einer neuartigen Spiro-Verbindung 4p-SCPDT II (Abbildung 4).¹⁴ Aus dieser Verbindung wurde ein Feldeffekttransistor hergestellt und eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit von $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt.

¹² J. Salbeck, F. Weissörtel, J. Bauer, *Macromol.Symp.*, **1997**, 125, 121

¹³ U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2001**, 7, 740

¹⁴ J. Londenberg, T. P. I. Saragi, I. Suske, J. Salbeck, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 4049



II

Abbildung 4: 2,2',6,6'-Tetraphenyl-4,4'-spirobi[cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen] II von Londenberg

1.1. Metallacyclopentadiene (Metallole)

Braye¹⁵ und Leavitt¹⁶ synthetisierten Metallolen, in Form von Silizium-, Germanium- und Zinnhaltigen Metallacyclopentadienen.^{17,18} Bei Metallolen handelt es sich um Fünfringe, die aus einem Heteroatom (z. B. Si, Ge, Sn) und einer Butadien Einheit aufgebaut sind. Sie werden Silole, Germole und Stannole genannt, wenn das Heteroatom durch höhere Homologe des Kohlenstoffs, also durch Silicium, Germanium und Zinn ersetzt ist. Viele Metallole finden in der organischen elektronischen Materialienforschung besonderes Interesse für die Anwendung als OLEDs oder organische Solarzellen, da ihre Struktur leicht modifiziert werden kann, um die elektronischen und physikalischen Eigenschaften unabhängig voneinander zu verändern.¹⁹

1.1.1 Silole

Silole sind gute Materialien für organische Elektrolumineszenz und Photolumineszenz. Das ungewöhnliche optische Verhalten der Silole wird von ihrem tiefen LUMO-Energieniveau verursacht. Das liegt daran, dass die Interaktion zwischen dem σ^* -Orbital des Siliziums und dem π^* -Orbital der Butadien-Einheit das LUMO-Energieniveau absenkt. Außerdem vergrößert die erweiterte π -Konjugation

¹⁵ E. H. Braye, W. Hubel, I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 4406

¹⁶ F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 3163

¹⁷ H. J. Tracy, J. L. Mullin, W. T. Klooster, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 2003

¹⁸ J. Dubac, A. Laportetie, G. Manuel, *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 215

¹⁹ K. Geramita, Y. F. Tao, R. A. Segalman, T. D. Tilley, *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 1871

die intermolekulare Packung durch π - π -Wechselwirkung im festen Zustand. Dies könnte das intermolekulare Elektronen-Hopping erleichtern und thermisch stabilisieren.²⁰

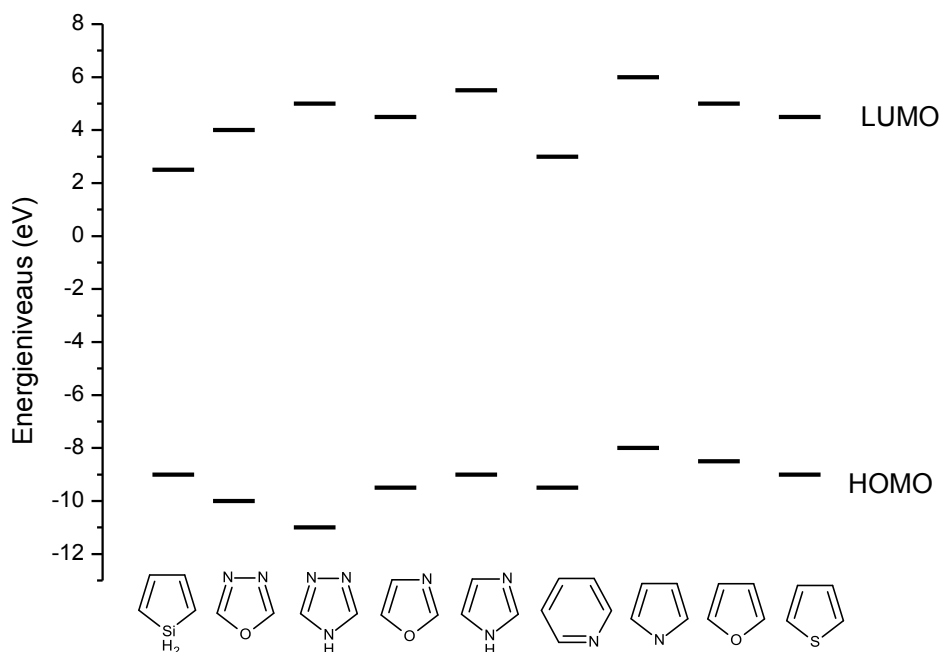


Abbildung 5: Vergleich der HOMO-LUMO- Gap aus theoretischen Berechnungen (HF/6-31G Niveau).

In Abbildung 5 wird gezeigt, dass der Silol-Ring ein niedrigeres LUMO-Energieniveau als die anderen stickstoffhaltigen zyklischen Verbindungen (Oxadiazole, Triazole, Imidazole, Oxazole, Pyridin, Pyrrol) besitzt.^{21,22} Dadurch wird ermöglicht, dass diese Verbindung als elektronentransportierendes Material in Elektrolumineszenz (EL)-Bauteilen verwendet werden kann.²³

²⁰ J. Ohshita, H. Kai, A. Takata, T. Iida, *Organometallics*, **2001**, 20, 4800

²¹ K. Tamao, M. Uccida, T. Izumizawa, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11974

²² K. Tamao, S. Ohno, S. Yamaguchi, *Chem. Commun.*, **1996**, 69, 1873

²³ J. Ohshita, M. Nodono, H. Kai, T. Watanabe, A. Kunai, K. Komaguchi, M. Shiotani, A. Adachi, K. Okita, Y. Harima, K. Yamashita, M. Ishikawa, *Organometallics*, **1999**, 18, 1453

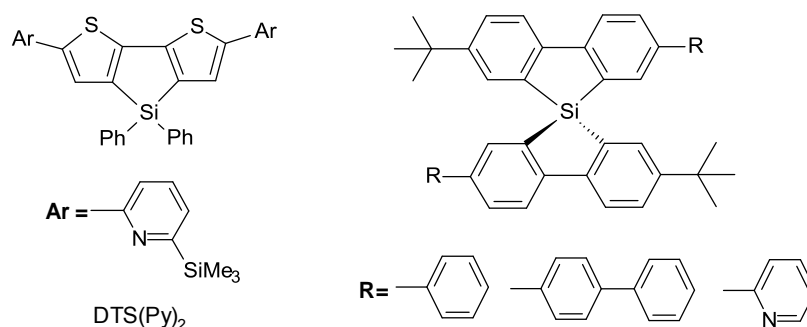


Abbildung 6: Molekülstruktur von DTS (Py)₂ und Spirosilabifluoren Derivaten.

Im Jahr 2001 veröffentlichte J. Ohshita einen Report über Dithienosilole (DTS(Py)₂).²⁰ Die Struktur auf dem Bauteil ITO /TPD /Alq /DTS(Py)₂ /Mg-Ag zeigt eine starke Elektrolumineszenz bis maximal 16000 cd/m². DTS(Py)₂ dient als organisches Loch-Transport-Material. Die meisten Silole haben eine niedrige Glasübergangstemperatur (T_g), sind leicht zu kristallisieren und instabil. Durch die Spiro-Struktur können diese Probleme gelöst werden. Spiro-Silole haben sehr ähnliche Eigenschaften wie 9,9'-Spirobifluoren, jedoch besitzt 9,9'-Spirobifluoren keine leeren Orbitale, die von einem mit Phenylringen konjugierten Spirokern-Kohlenstoffatom stammen. Diese σ^* - π^* -Konjugation zwischen dem Siliziumatom und den aromatischen Ringen (Phenyl, Thiophen) senkt das LUMO-Energieniveau ab.²⁴ Im Jahr 2005 hat Lee Spirosilabifluoren und einige Derivate hergestellt (Abbildung 6).²⁵ Diese Spiro-Silole-Verbindungen zeigen hohe Glasübergangstemperaturen (203-208 °C) und moderate Photolumineszenz-Quantenausbeuten (0.31-0.54). Die Absorptionsmessungen in der Lösung und im Festkörper zeigen einen kleinen Unterschied aufgrund schwacher Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im festen Zustand.

Im Jahr 2004 synthetisierten J. Ohshita und Mitarbeiter die neue Spiro-Verbindung Spirobi[2,6-bis(trimethylsilyl)dithienosilole] (sDTS-1).²⁶ Die aktiven 5,5'-Positionen werden zuerst mit TMS-Gruppen geschützt. Mit Hilfe von zwei Äquivalenten *n*-BuLi

²⁴ L. Y. Mao, J. H. Wan, Z. F. Li, *Prog Chem*, **2009**, 21, 10

²⁵ S. H. Lee, B. Jang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 9071

²⁶ J. Ohshita, K. Lee, D. Hamamoto, J. Ikadai, *Chem Lett*, **2004**, 33, 892

erfolgt ein Halogen-Lithium-Austausch an der 3,3'-Position. Zwei Äquivalente 3,3'-Dilithium-5,5'-trimethylsilyl-2,2'-bithiophen werden mit 0,5 Äquivalenten Silicium (IV)-chlorid (SiCl_4) gekuppelt und es entsteht die Verbindung sDTS-1 (Abbildung 7).

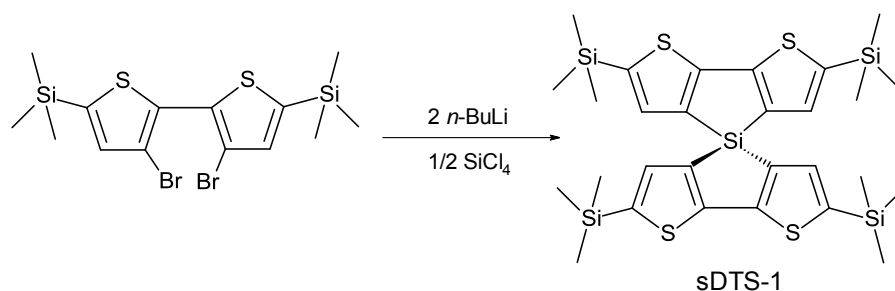


Abbildung 7: Synthese von sDTS-1.

Anschließend berechneten sie die Lage der Molekülorbitale auf der Ebene HF/6-31G (Abbildung 8). Sie stellten aus DTS' und sDTS' Feldeffekttransistoren her und verglichen die Ladungsträgerbeweglichkeit. Die Ergebnisse zeigten, dass die Lochbeweglichkeit $1.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ von Spiro-Verbindung sDTS' beträgt während DTS' fast keine Lochbeweglichkeit gezeigt hat. Die Spirokonjugation verbessert die elektronischen Eigenschaften der Materialien. Abbildung 8 zeigt die Abnahme der HOMO-LUMO-Energielücke von sDTS', weil im Vergleich zu DTS' über den Raum Interaktion zwischen den beiden orthogonalen Bithiophen π -Orbitalen möglich ist.

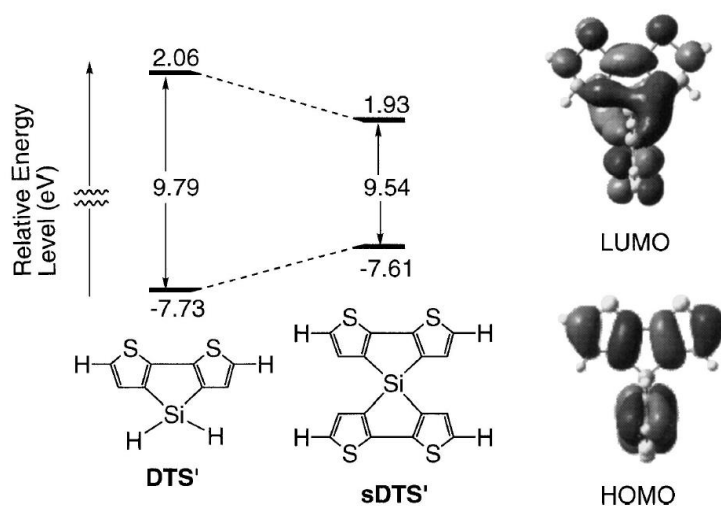


Abbildung 8: Relative HOMO-LUMO Energieniveaus der MO-Berechnungen und HOMO-LUMO Orbital-Profile für sDTS'.²⁶

1.1.2 Germole

Germanium wird 1886 von C. A. Winkler als Bestandteil des Argyrodits entdeckt und gehört mit den Elementen Silicium, Zinn und Blei zu den höheren Homologen des Kohlenstoffs.²⁷ In Verbindungen tritt das Germanium am häufigsten in den formalen Oxidationsstufen +IV und +II auf, wobei die Element(IV)-Spezies in der Regel stabiler und weitaus zahlreicher sind. Im Periodensystem ist Germanium mit der Ordnungszahl 32 und einer relativen Atommasse von 72 u in der vierten Hauptgruppe der vierten Periode zu finden. Er besitzt im Grundzustand eine Elektronenkonfiguration von $[Ar]3d^{10}4s^2p^2$ und kristallisiert unter Normalbedingungen in der kubisch-flächenzentrierten Diamantstruktur.²⁸

Der Van-der-Waals-Radius beläuft sich bei Germanium auf 2.11 Å, während das Kohlenstoffatom einen um die Hälfte kleineren Radius von 1.20 Å aufweist.²⁹ Die Elektronegativität nimmt in der Reihe von Kohlenstoff zu Germanium hin ab, während die Polarisierbarkeit zunimmt. Die Länge einer polarisiert vorliegenden Kohlenstoff-Germaniumbindung (Abbildung 9) beläuft sich auf 1.95 Å.³⁰ Die positive Partialladung befindet sich dabei am Germaniumatom, das nukleophil angegriffen werden kann. Das negativ partial geladene Kohlenstoffatom steht deshalb für elektrophile Angriffe zur Verfügung.

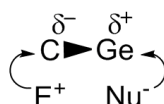


Abbildung 9: Schematisch vereinfachte Darstellung der Polarität einer C-Ge-Bindung.

Die metallorganische Chemie von Germanium ist ein sich in den letzten 50 Jahren rasch entwickelndes und industriell wichtiges Forschungsgebiet. Die germaniumorganische Chemie ähnelt sehr stark der des Siliziums, wenn auch die Ge-Verbindungen zu geringerer thermischer Stabilität neigen und chemisch sehr viel

²⁷ M.E. Weeks, J. Chem. Ed. Publ., 6th edn., Discovery of the Elements **1956**, 910.

²⁸ O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, *Landolt-Börnstein*: Group 3 Vol. 17a. Springer-Verlag, **1982**

²⁹ M. Martina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, *J. Phys. Chem. A.* **2009**, 113, 5806

³⁰ C. Elschenbroich, *Organometallics*, 3. Auflage Wiley-VCH, Weinheim, **2006**

reaktiver sind als die Si-analoga. Vergleicht man die Bindungsenergien, so stellt man fest, daß die Ge-C und die Ge-H-Bindungen schwächer als die entsprechenden Si-C-Bindungen sind. Ge-Ge-Bindungen sind deutlich schwächer. Es besteht keinerlei Neigung zur Bildung von Doppelbindungen mit C, O, N, oder anderen Elementen durch π - π -Wechselwirkung.³¹

Gilman und Gorsich waren 1958 die ersten, die Spiroverbindungen mit heterogenen Zentralatomen realisierten.³² Sie orientierten sich an der Lithiierungsmethode nach Wittig und Herwig³³, indem sie 2,2'-Dibrombiphenyl **III** mit Lithiummetall in Diethylether zur Reaktion brachten und zu 46% *ortho*-dilithiiertes Biphenyl **IV** erhielten, das beim Ummetallieren mit einem halben Äquivalent Germaniumchlorid das S-2PGe **V** in einer Ausbeute von 29% lieferte (Abbildung 10).

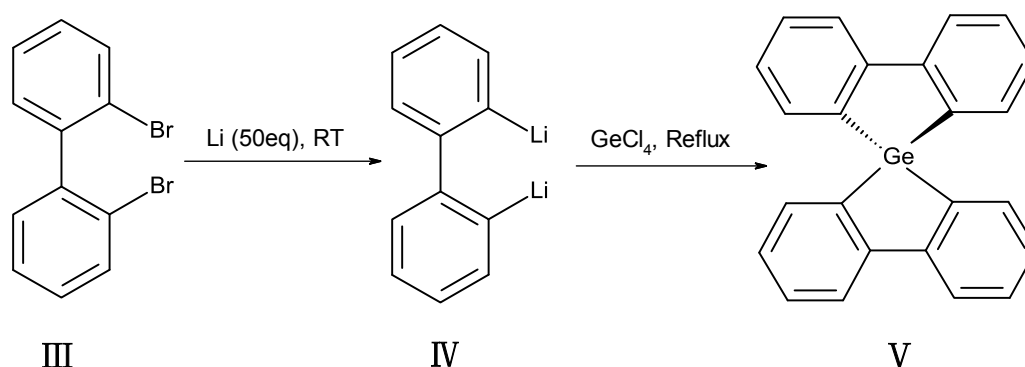


Abbildung 10: Syntheseweg ausgehend von 2,2'-Dibrombiphenyl, **III** zu 5,5'-Spirobi[dibenzo[b,d]germol], S-2PGe, **V** nach Gilman.

Die Germolverbindungen 1,1-Dihydro-2,3,4,5-tetraphenylgermol (DHG) und 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylgermol (DMG)³⁴ sind gute organische Photolumineszenzmaterialien. DMG zeigt einen Schmelzpunkt (146,7 °C), eine Tg (182,7 °C) und ein niedrigeres HOMO-LUMO-Gap (3,69 eV). Molekülorbital-Berechnungen mittels auf density-functional theory (DFT) zeigen, dass die HOMOs und LUMOs eine starke räumliche Überlappung haben. Diese räumliche Überlappung

³¹ Chemie der Elemente, N.N.Greenwood, A. Earnshaw, 1. Aufl. Weinheim, Basel, Cambridge, New York VCH, 1990

³² H. Gilman, R. D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1883

³³ G. Wittig, W. Herwig, *Chem. Ber.* **1954**, 87, 1511

³⁴ Y. H. Park, Y. Kim, *J. Kor. Phys. Soc.*, **2011**, 59, 2318

führt zu einer erhöhten optischen Oszillatorstärke und ist wichtig für die Strahlungsrekombination in einer OLED. Es wurde ein OLED-Bauteil mit der Struktur (ITO/CuPc/TPD/DMG/Alq₃/LF/Al) hergestellt. Dieses Bauteil emittierte grünlich-blaues Licht bei 512 nm mit der maximalen Leuchtdichte von 4232,5 cd/m². In 2013 stellte Zong das Dithienogermol 4,4'-Bis(2-ethylhexyl)dithieno-[3,2-b:2',3'-d]-germol (DTG) her und daraus einen Feldeffekttransistor mit einer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit von 0,11 cm²V⁻¹s⁻¹. DTG und Poly(DTG-TPD) wurden in Solarzellen getestet und Umwandlungseffizienzen von 7.3% und 8.4% berechnet.³⁵

³⁵ K. Zong, J. J. Deininger, J. R. Reynolds, *Org. Lett.*, **2013**, 90, 1032

2 Problemstellung und Synthesestrategie

Eine Aufgabe dieser Arbeit ist es, den neuen thiophenhaltigen Spiro-Germaniumkern, 2,2',6,6'-Tetrakis-(trimethylsilyl)4,4'-spirobi[dithienogermol] (**4**), der im Verlaufe dieser Arbeit unabhängig von Kwang-Hoi Lee et al. im Jahr 2012 veröffentlicht wurde,³⁶ mit hoher Ausbeute darzustellen und zu untersuchen.

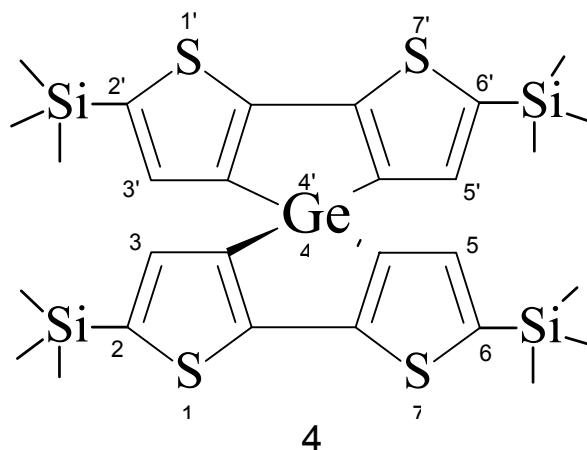


Abbildung 11: Nummerierung der Atome am 2,2',6,6'-Tetrakis-(trimethylsilyl)4,4'-spirobi[dithienogermol] (**4**).

Ein Syntheseweg zu der C-analogen-Verbindung (Abbildung 12) von J. Londenberg³⁷ beruht auf einem Halogen/Lithium-Austausch an 3,3'-Dibrom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen (**3**) (die aktiven 5,5'-Positionen sind mit Trimethylsilyl Gruppen geschützt). Das Zwischenprodukt 3,3'-Dilithium-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen sollt mit einem halben Äquivalent Kohlenstofftetrachlorid unter Bildung von vier neuen C(sp³)-C(sp²)-Bindungen zu 2,2',6,6'-Tetrakis-(trimethylsilan)-4,4'-Spirobi-[cyclopentadithiophen] (**100**) reagieren. Aber leider ist die Synthese nicht erfolgreich.

Aufgabe dieser Arbeit ist es, auf ähnlichem Wege wie in der oben dargestellten Reaktion Kohlenstofftetrachlorid durch Germaniumtetrachlorid zu ersetzen und vier neue Germanium-Kohlenstoff-Bindungen zu bilden. 3,3'-Dilithium-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen und Germaniumtetrachlorid sollen heftiger reagieren und höhere

³⁶ K. H. Lee, J. Ohshita, D. Tanaka, Y. Tominaga, A. Kunai, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 710, 53

³⁷ J. Londenberg, Dissertation, **2007**, Universität Kassel.

Ausbeuten liefern. Die höhere Reaktivität des Germaniumtetrachlorid kann dadurch begründet werden, daß die C-Cl-Bindung (1.767 Å) des Kohlenstofftetra- chlorid stabiler ist als die Cl-Ge-Bindung (2.113 Å)³⁸ des GeCl₄. Das erklärt sich über die größere Bindungslänge zwischen Cl und Ge sowie durch eine mögliche sterische Hinderung des kleinen C-Atoms durch die es umgebenden Cl-Atome. Die C-homoanalogen Spiroverbindungen sind durch die kurzen C-C-Bindungen sehr gespannt. Bei der Verbindung **100** ist die Molekülspannung durch den spiroverknüpften Fünfring (Cyclopentadien) so größer als Spirogermol und die Thiophen der Bithiophen-Einheiten biegen sich in den Hälften voneinander weg. Es wird davon ausgegangen, dass Spirogermaniumverbindungen weniger gespannt vorliegen und damit eine Spiroknüpfung mit kondensierten π -Systemen ermöglicht werden kann.

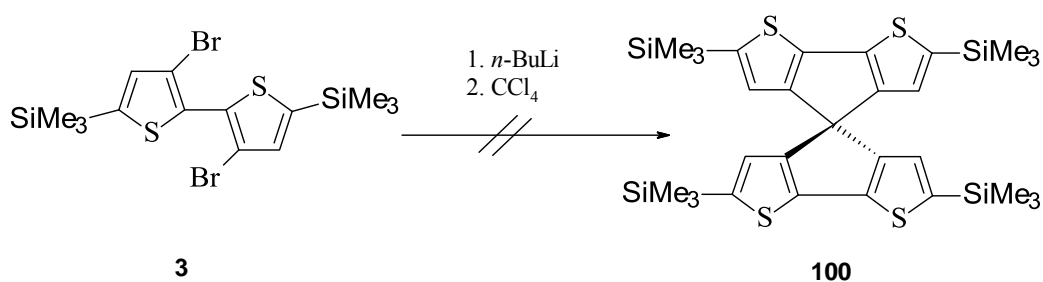


Abbildung 12: Syntheserversuch von 2,2',6,6'-Tetrakis-(trimethylsilan)-4,4'-Spirobi-[cyclopentadithiophen].

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, den erhaltenen Spirokern an den aktiven 2,2',6,6'-Positionen mit stabilisierenden Akzeptor- bzw. Donorgruppen zu versehen und mit dem verfügbaren analogen SCPDT zu vergleichen. Die Charakterisierung dieser neuartigen Verbindungen erfolgt mittels gängiger Analysemethoden (NMR, FT-IR, Kristallstrukturanalyse). Zudem werden thermoanalytische (TGA, DTA), optische (UV-Vis und Fluoreszenz) und elektrochemische (CV) Eigenschaften untersucht.

³⁸ D. L. Azevedo, M. Bottega, L. G. Ferreira, M. A. P. Lima, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **2000**, 1

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Chemische und physikalische Grundlagen

Organische Halbleiter stellen eine neue Materialklasse π -konjugierter Oligomere oder Polymere dar, die einen Ladungstransport ermöglichen. Die Elektronen, die an den π -Bindungen teilnehmen, sind bei dieser Materialklasse nicht an einem Atom lokalisiert, sondern im Bereich des gesamten konjugierten π -Elektronensystems delokalisiert und besetzen Molekülorbitale. Die größere räumliche Ausdehnung der π -Elektronen hat einen geringeren energetischen Abstand zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) zur Folge. Im Festkörper weist diese Energielücke (E_{Gap}) etwa 1 eV bis 3 eV auf. Im Gegensatz zu den kovalent gebundenen anorganischen Halbleitern bestehen die organischen Halbleiter aus einzelnen Molekülen, die nur durch schwache Van-der-Waals-Bindungen untereinander wechselwirken. Die einzelnen organischen Halbleitermoleküle setzen sich vorwiegend aus Kohlenwasserstoffverbindungen mit konjugierten Doppelbindungen zusammen. Diese Art der Bindung ist eine Folge der Wechselwirkung der Orbitale von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Die nur mit einem Elektron besetzten p_z -Atomorbitale, die senkrecht zur Bindungsebene der sp^2 -Kohlenstoffatome stehen, führen zur Ausbildung von bindenden π - und antibindenden π^* -Molekülorbitalen. Das energetisch höchste besetzte π -Molekülorbital wird als HOMO und das niedrigste unbesetzte π^* -Molekülorbital als LUMO bezeichnet. Diese Orbitale sind über eine Energielücke voneinander getrennt und über die Ausdehnung des Moleküls delokalisiert. Die physikalischen Eigenschaften des Halbleiters werden entscheidend von diesen π - und π^* -Zuständen bestimmt. In einem Festkörper kommt es zusätzlich zur Wechselwirkung der einzelnen Moleküle untereinander unter Ausbildung einer schwachen Van-der-Waals-Bindung. Dies hat zur Folge, dass es zu einer weiteren Aufspaltung der Molekülorbitalniveaus, verbunden mit der Verkleinerung von E_{Gap} kommt. Abhängig von der Stärke der Wechselwirkung und der Periodizität kann es sogar zur Ausbildung von bandartigen

Zuständen wie bei anorganischen Halbleitern kommen. Den größten Beitrag zu E_{Gap} liefert jedoch die intramolekulare Wechselwirkung. Aus diesem Grund lässt sich E_{Gap} durch die Anzahl der konjugierten Doppelbindungen pro Molekül abschätzen und ist in erster Näherung mit dem Potentialtopfmodell der Quantenmechanik beschreibbar.

3.2 Ladungsträgerinjektion und Ladungstransport in organischen Halbleitern

Für die Ladungsträgerinjektion in einem organischen Halbleitermaterial ist das HOMO bzw. das LUMO des einzelnen Moleküls von entscheidender Bedeutung. Wird ein organisches Halbleitermaterial mit einer geeigneten Kathode bzw. Anode kontaktiert und ein entsprechendes Potential angelegt, so wird von der Kathode ein Elektron in das LUMO eines neutralen Moleküls injiziert, wodurch ein Radikalanion gebildet wird. Das ungepaarte Elektron kann auf das LUMO des Nachbarmoleküls übertragen werden, wodurch ein neues Radikalanion gebildet wird. Aus dem ursprünglichen Radikalanion wird durch den Elektronenübertrag wieder ein neutrales Molekül. Das Elektron kann so in Richtung der gegenüberliegenden Anode wandern. An der Anode wird bei Anlegen eines elektrischen Feldes ein Elektron aus dem HOMO eines neutralen Moleküls entfernt, wodurch ein Radikalkation gebildet wird. Das Radikalkation kann von einem benachbarten Molekül ein Elektron aus dessen HOMO übernehmen, womit die positive Ladung (Loch) auf das Nachbarmolekül übertragen wird. Durch die Elektronenaufnahme wird aus dem ursprünglichen Radikalkation wieder ein neutrales Molekül. Das Loch kann so in Richtung Kathode wandern. Die Übertragung eines Loches bzw. Elektrons von Molekül zu Molekül gleicht einem „Hüpfen“ der Ladungsträger, weshalb man den Mechanismus des Ladungstransportes auch als „Hopping-Prozess“ bezeichnet. Der Hopping-Prozess ist temperaturabhängig, wobei eine Temperaturerhöhung aufgrund der intensiveren Molekülschwingungen zu einer Steigerung des Ladungstransportes führt. Die zwei bekanntesten Modelle zur quantitativen Beschreibung des Ladungstransports in

organischen Halbleitern sind das Hopping-Modell von Bässler³⁹ und das Variable-Range-Hopping-Modell von Vissenberg und Matter.⁴⁰ Es sei angemerkt, dass der Transport von Löchern in vielen Materialien ca. 1000-mal schneller verläuft, als der Transport von Elektronen.⁴¹

3.3 Aromatische Moleküle

Der Grundzustand des Kohlenstoffatoms ist der $1s^2 2s^2 2p^2$ -Zustand. Bei aromatischen Molekülen liegt die sp^2 -Hybridisierung vor. Das bedeutet, dass grundsätzlich drei sp^2 -Orbitale (gebildet aus s-, p_x - und p_y -Orbital) in einer Ebene liegen und σ -Bindungen zu den anderen Atomen ausbilden. Der Winkel zwischen den sp^2 -Orbitalen beträgt jeweils 120° . Das verbleibende p_z -Orbital steht senkrecht auf dieser Ebene. Zwischen den p_z -Orbitalen der Atome bilden sich π -Bindungen aus. Dieser Überlapp der p_z -Orbitale führt zur Ausbildung des π -Elektronensystems. Die beschriebene sp^2 -Hybridisierung sowie der Überlapp zweier benachbarter Atome ist in (Abbildung 13 a) dargestellt.

Die π -Bindung ist im Unterschied zur σ -Bindung ober- und unterhalb der Ebene, welche durch die sp^2 -Atome aufgespannt wird, verteilt. Das bedeutet, dass in diesen Bereichen eine Elektronendichte existiert. In Abbildung 13 b) ist die Aufspaltung der Molekülorbitale dargestellt, welche auf Grund der Wechselwirkung der Atomorbitale entsteht. Dabei stellen π und σ die bindenden und π^* und σ^* die antibindenden Molekülorbitale dar. Der energetische Abstand des HOMO zum LUMO eines Halbleiters wird dabei durch den energetischen Unterschied des π - zum π^* -Orbital bestimmt. Diese Differenz wird auch mit der Bandlücke eines Halbleiters gleichgesetzt.

³⁹ H. Bässler, *Phys. Stat. Sol. (B)*, **1993**, 175, 15

⁴⁰ M. C. Vissenberg, M. Matters, *Phys. Rev. B*, **1998**, 57, 12964

⁴¹ Y. Maruyama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1989**, 171, 287

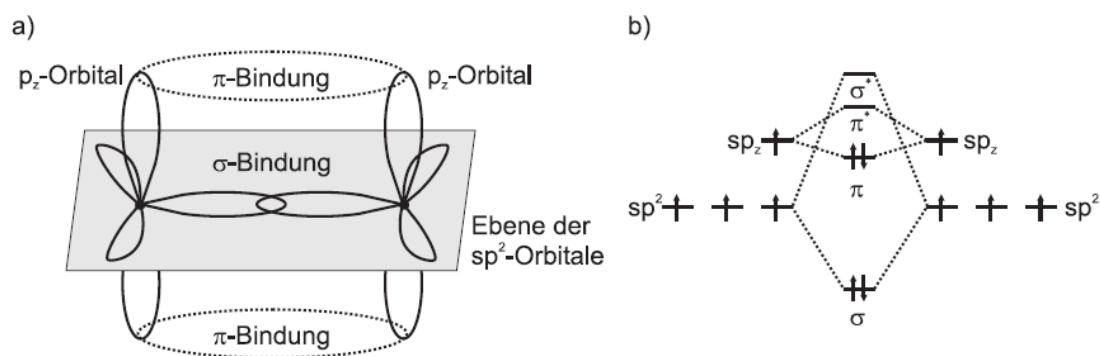


Abbildung 13: a) Schematische Darstellung der sp^2 -Hybridisierung sowie des Überlappes der Orbitale zwischen benachbarten Atomen; b) Aufspaltung der Energieniveaus bei der Ausbildung der π - und σ -Bindungen.⁴²

3.3.1 Eigenschaften von Thiophen

Thiophen ist ein planarer, ungesättigter Heterocyclus mit fünf Ringatomen. Er enthält einen durchgehend konjugierten Ring von p-Orbitalen mit insgesamt sechs Elektronen. Auf Grund der Hückel-Regel kann Thiophen als aromatisch angesehen werden, denn ein freies p-Elektronenpaar des Schwefels kann in das aromatische, delokalisierte π -Elektronensextett mit einbezogen werden.

Elektrophile Substitutionsreaktionen

Thiophen reagiert als elektronenreicher Aromat unter gleichen Bedingungen besser mit elektrophilen Reagenzien als Benzol. Die elektrophile Substitution ist also leicht durchzuführen. Wegen seines aromatischen Charakters geht Thiophen bevorzugt Substitutions- und keine Additionsreaktionen ein. Aufgrund der Mesomeriestabilisierung im Übergangszustand ist die Substitution in der 2- (bzw. 5-) Position stärker bevorzugt als in 3- (bzw. 4-) Position (Abbildung 14). Die Stabilität von Übergangszustand I wird durch den elektronenspendenden Schwefel (+M Effekt) und durch allylische Stabilisierung hervorgerufen, wohingegen Übergangszustand II nur durch den Elektronendonator Schwefel stabilisiert wird.⁴³

⁴² K. Schulze, Dissertation, **2008**, Technischen Universität Dresden.

⁴³ R. R. Gupta, M. Kumar, V. Gupta, *Heterocyclic Chemistry II*, Springer, **1999**, 134

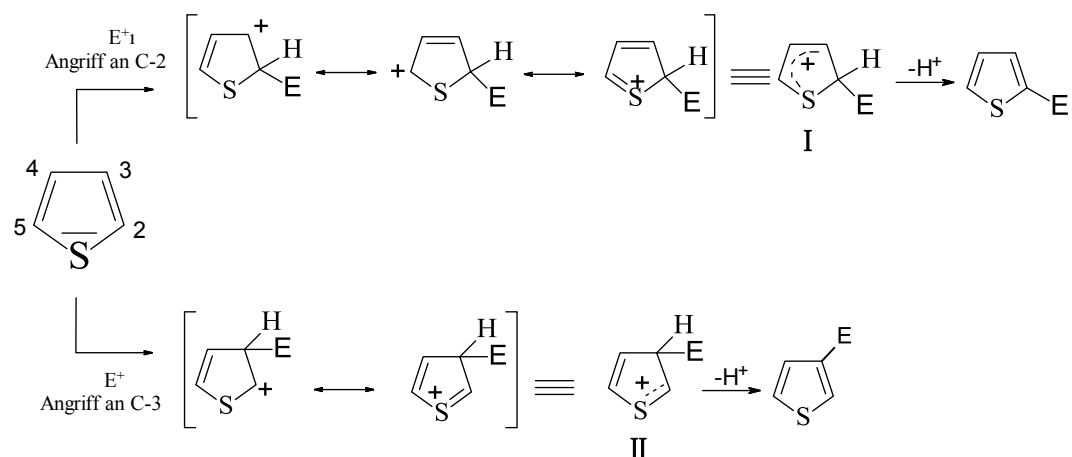


Abbildung 14: Elektrophile Substitutionsreaktion am Thiophen. Die Substitution ist in 2-Position I durch die Ausbildung von drei mesomeren Grenzstrukturen gegenüber der Substitution in 3-Position II bevorzugt.

Metallierung

Thiophen lässt sich mit *n*-Butyllithium in Diethylether oder THF sehr leicht selektiv in 2-Position metallieren. Der lithiierte Heteroaromat I lässt sich mit verschiedenen Organohalogenverbindungen zu II umsetzen (Abbildung 15).⁴⁴ Lithiierung von 2-substituierten Thiophenen führt zu einer Metallierung der 5-Position.

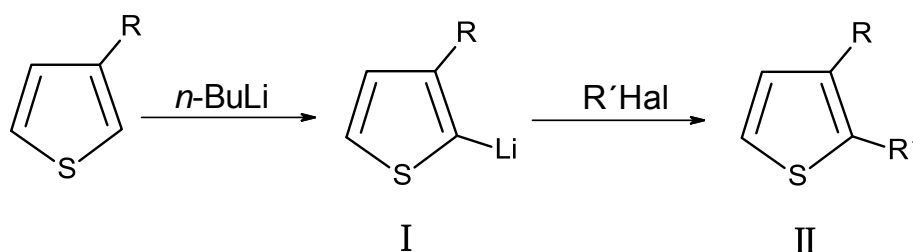


Abbildung 15: Metallierung von Thiophen an 2-Position und anschließende Substitution des metallierten Aromaten I.

Halogenierung

Mit elementarem Brom können aromatische Verbindungen unter der Katalyse von Lewis-Säuren leicht bromiert werden. In der Praxis verwendet man meistens das entsprechende Aluminium(III)- bzw. Eisen(III)-halogenid. Bei reaktionsfähigen Aromaten, wie Thiophen, benötigt man allerdings keinen Katalysator. Ohne Zusatz einer Lewis-Säure greift das Halogenmolekül den Ring direkt an. Die Verwendung von *N*-Bromsuccinimid (NBS) führt zu einer geringen Stationärkonzentration von

⁴⁴ A. J. Carpenter, D. J. Chadwick, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26, 1777.

elementarem Brom, was einer Mehrfachbromierung vorbeugt. Ein weiterer Vorteil von NBS ist die leichte Handhabbarkeit. Es lässt sich einfach dosieren und kann am Anfang der Reaktion in der benötigten Menge der Reaktionsmischung zugegeben werden. Analog verläuft die Chlorierung mit N-Chlorsuccinimid (NCS).

3.4 Organischer Feldeffekttransistor (OFET)

Der Feldeffekttransistor bildet das fundamentalste Bauelement der modernen Elektronik und findet z.B. als elektrisch steuerbarer Schalter und als Basiselement in Verstärkerschaltungen Anwendung. Der erste organische Feldeffekttransistor auf Basis von organischen Halbleitern wird im Jahre 1986 von Tsumura et al. unter Verwendung von Polythiophen als die aktive organische Halbleiterschicht aufgebaut.⁴⁵ In einem organischen Feldeffekt-Transistor (Abbildung 16) kann man den Strom, der durch einen Halbleiter zwischen zwei Elektroden (Source und Drain, also Quelle und Senke) fließt, durch ein elektrisches Feld steuern, das als Spannung an einer dritten Elektrode angelegt wird.

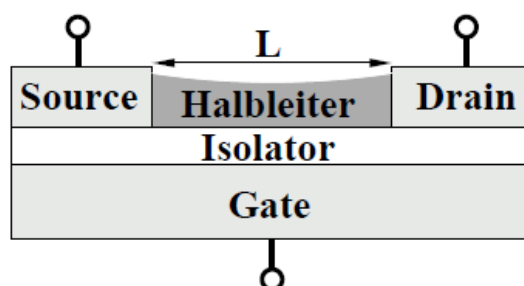


Abbildung 16: Prinzipieller Aufbau eines organischen Feldeffekttransistors (OFET).

Die Gate-Elektrode ist durch eine dünne dielektrische Schicht, (z.B. aus SiO_2), vom organischen Halbleiter isoliert. Die Gatespannung V_G wird zwischen Gate und Source angelegt. Sie führt durch den Feldeffekt zu einer Akkumulation von Ladungsträgern in einem sehr dünnen, leitfähigen Kanal in der Grenzschicht zwischen organischem Halbleiter und Isolator. Eine positive Gatespannung induziert negative Ladungen

⁴⁵ A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 49, 1210.

(Elektronen), und eine negative Gatespannung induziert positive Ladungen (Löcher) im Kanal. Nach Anlegen einer Drainspannung V_{DS} kann dann ein Strom I_{DS} zwischen Source- und Drainelektrode fließen. Die Stromstärke hängt von der Gatespannung V_G ab, die die Zahl der freien Ladungsträger im Kanal bestimmt, sowie von der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{FET} innerhalb des Halbleiters und der Kapazität C_i des Isolatormaterials. Ohne angelegte Gatespannung fließt kein oder nur ein sehr geringer Strom zwischen Source- und Drainelektrode. Dies ist der „Aus – Zustand“.⁴⁶

Ein OFET wird durch die folgenden charakteristischen Kenngrößen beschrieben:

- Schwellspannung (V_T): Spannung V_D , bei der der Feldeffekt einsetzt.
- On/Off-Verhältnis (I_{On}/I_{Off}): Verhältnis der Ströme zwischen dem eingeschalteten und dem ausgeschalteten Zustand des OFETs, idealerweise 10^4 .
- Ladungsträgerbeweglichkeit Mobilität (μ_{FET}): Maß für die Beweglichkeit der Ladungsträger.

Für die Bestimmung dieser Kenngrößen werden zwei verschiedene Arten von Strom-Spannungskennlinien herangezogen. Eine Auftragung des Source-Drain-Stromes $I_{S,D}$ über die Drain-Spannung V_D bei unterschiedlichen Gatespannungen V_G liefert die Ausgangskennlinien. Wird der Source-Drain-Strom über die Gatespannung bei konstanter Drain-Spannung aufgetragen, so wird die Transferkennlinie erhalten. Die Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{FET} kann entweder im linearen Bereich oder im Sättigungsbereich der Kennlinie berechnet werden. Üblicherweise wird μ_{FET} aber im Sättigungsbereich bestimmt, wenn $V_{DS} > V_G - V_T$. V_T die sog. Schwellspannung ist, die oftmals benötigt wird, um bereits vorhandene Ladungsträger zu entfernen oder fehlende Ladungsträger auszugleichen. Die Mobilität der Ladungsträger kann dann aus der Steigung der Auftragung der Wurzel des gesättigten Drainstroms I_{DS} gegen V_G berechnet werden:

$$I_{DS} = (W/2L)\mu_{FET}C_i(V_G - V_T)^2 \quad (\text{Gl. 1})$$

C_i = Kapazität des Gate-Isolators pro Flächeneinheit

⁴⁶ M. Schwoerer, H. C. Wolf, Organische Molekulare Festkörper, Wiley-VCH, 2005

Für ihre kommerzielle Anwendung müssen OFETs eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit, idealerweise mit $\mu_{\text{FET}} > 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, ein On/Off-Verhältnis größer 10^4 und eine geringe Schwellspannung von 0 V besitzen. Als Nachteil haben sich bei bisherigen organischen Halbleitern ihre kurze Lebensdauer, aufgrund ihrer Instabilität gegenüber Luft, und die hohe Schwellspannung gezeigt. Um geringe Schwellspannungen U_T zu erhalten, ist es wichtig, möglichst reine Materialien darzustellen, die frei von Defekten und Dotierungen sind, und ideal aufeinander angepasste Dielektrika und Halbleitermaterialien zu verwenden.^{47,48,49}

Abbildung 17 zeigt schematisch die verschiedenen Arbeitsbereiche eines OFETs. Wenn $V_{\text{DS}} \ll V_{\text{GS}} - V_{\text{S}}$ und $V_{\text{GS}} > V_{\text{S}}$ ist, so arbeitet der OFET im linearen Bereich (V_{S} = Schwellspannung, siehe weiter unten). Sobald $V_{\text{DS}} = V_{\text{GS}} - V_{\text{S}}$ ist, knickt die Kennlinie ab und geht bei $V_{\text{DS}} > V_{\text{GS}} - V_{\text{S}}$ in den Sättigungsbereich über. Gleichzeitig breitet sich im Kanal eine Verarmungszone von fehlenden Ladungsträgern aus. Je höher die Drainspannung eingeregelt wird, desto weiter wandert der Abschnürpunkt, der den Anfang der Verarmungszone kennzeichnet, in den Kanal, und die Verarmungszone wird größer.

$$\text{An / Aus -Verhältnis} = \frac{I_{\text{DS}}(\text{an})}{I_{\text{DS}}(\text{aus})} \quad (\text{Gl.2})$$

⁴⁷ H. E. Katz, L. Torsi, A. Dodabalapur, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 2235

⁴⁸ K. T. Nielsen, K. Bechgaard, F. C. Krebs, *Macromolecules* **2005**, 38, 658

⁴⁹ J. Ficker, A. Ullmann, W. Fix, H. Rost, W. Clemens, *J. App. Phy.*, **2003**, 94, 2638

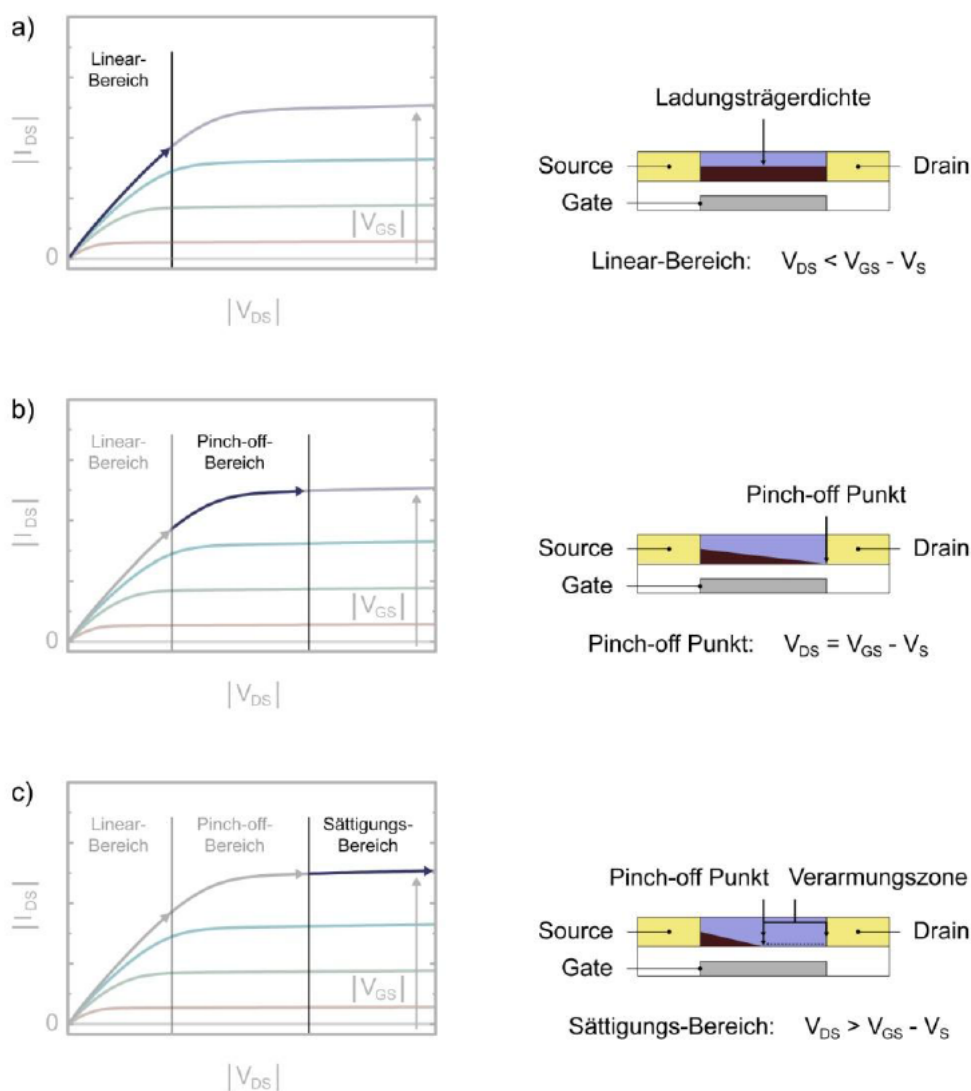


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Funktionsregime unipolarer organischer Feldeffekt-Transistoren anhand der Output-Charakteristik. Die Output-Kennlinie unipolarer OFETs setzt sich aus dem a) Linear-, dem b) Pinch-off- und dem c) Sättigungsbereich zusammen. Im linken Abbildungsteil ist die typische Form der einzelnen Output-Komponenten hervorgehoben. Ein vereinfachtes Schema der zugehörigen Ladungsträgerdichte im Transportkanal befindet sich in der rechten Bildhälfte. In der gesamten Abbildung ist der organische Halbleiterfilm hellblau und das Dielektrikum weiß dargestellt.⁵⁰

⁵⁰ Abbildung entnommen aus [Reichert] und konzeptionell angelehnt an J. Zaumseil und H. Sirringhaus, Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1296

3.5 Spektroskopische Methoden

3.5.1 Das Franck-Condon-Prinzip und Absorptionskurven

Bei der Messung der Absorption im UV/Vis-Bereich erhält man typischerweise breite Absorptionsbanden statt einzelner scharfer Linien, die sich jeweils nur über einen sehr schmalen Wellenlängenbereich erstrecken. Die Breite der Absorptionsbanden resultiert aus den Schwingungsübergängen, von denen die elektronischen Übergänge begleitet werden.⁵¹

Aufgrund des Franck-Condon-Prinzips findet die elektronische Anregung viel schneller statt als eine Molekülschwingung, so dass die Bewegung der Atomkerne infolge der Schwingung während der Zeit, die für die elektronische Anregung benötigt wird, vernachlässigt werden kann. Mit anderen Worten: Während der elektronischen Anregung bleibt der Kernabstand praktisch konstant. Bezogen auf das Energiediagramm in Abbildung 18 a erfolgt daher ein so genannter vertikaler Übergang, der durch den gestrichelten Pfeil angedeutet wird. Abbildung 10 zeigt schematisch das UV/Vis-Spektrum (mit Schwingungsfeinstruktur), das aus dem Energiediagramm in Abbildung 18 b resultiert. In diesem Spektrum besitzt der 0-3-Übergang für die Anregung vom Schwingungszustand $v=0$ im elektronischen Grundzustand in den Schwingungszustand $v=3$ des elektronisch angeregten Zustands die größte Intensität. Beachten Sie, dass auch die anderen Übergänge, einschließlich des 0-0-Übergangs mit signifikanter Wahrscheinlichkeit stattfinden und zu einer merklichen Absorption führen.

⁵¹ S. Hotta, H. S. Nalwa (Editor), Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 2, John Wiley & Sons, Chichester, U.K., 1997

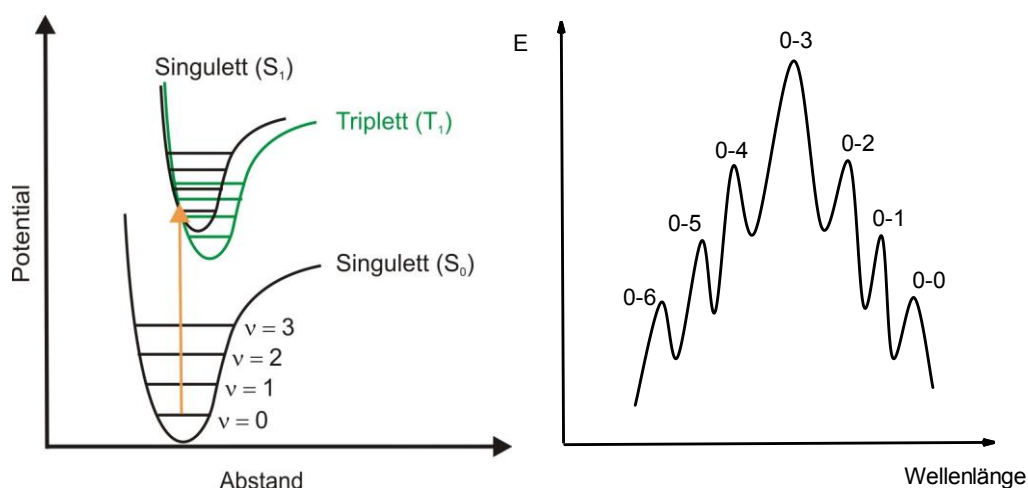


Abbildung 18: a) Darstellung des Franck-Condon-Prinzips (links) und b) Die Intensitätsverteilung der gemäß dem Franck-Condon-Prinzip vertikalen Übergänge in die verschiedenen Schwingungszustände des elektronisch angeregten Zustands aus (rechts).⁵²

Mit steigender Temperatur kann die Schwingungsfeinstruktur einer UV/Vis-Bande verloren gehen, da bei höherer Temperatur mehr Schwingungszustände im elektronisch angeregten Zustand besetzt werden können. Infolgedessen wächst die Anzahl der Schwingungsbanden, welche die elektronische Bande überlagern, und die Feinstruktur der Band kann durch die umfangreichere Überlappung der Einzelbanden verschleiert werden. Breite UV/Vis-Banden mit geringer oder fehlender Feinstruktur werden aber auch bei gemäßigten Temperaturen häufig beobachtet.

3.5.2 UV/Vis-Spektroskopie auf organischen Molekülen

Bei organischen Molekülen resultieren die hier zur Diskussion stehenden elektronischen Molekülzustände vorwiegend aus den 2s- und 2p-Zuständen der Kohlenstoffatome. Die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Atomen des Moleküls lassen sich durch bindende σ - und bindende π -Zustände sowie durch die zugehörigen antibindenden σ^* - und π^* -Zustände beschreiben. In Verbindungen mit Heteroatomen (wie N, O, S oder Halogenen) gibt es auch elektronische Zustände, die nicht an den Bindungen beteiligt sind und mit einem freien Elektronenpaar besetzt

⁵² J. Scharff, Dissertation, 2014, Universität Kassel

sind (nichtbindende Zustände, n-Zustände). Betrachtungen über die Stärke der Wechselwirkungen in den verschiedenen Zuständen ergeben ein einfaches, qualitativ gut verwendbares Energieniveauschema (Abbildung 19).^{53,54}

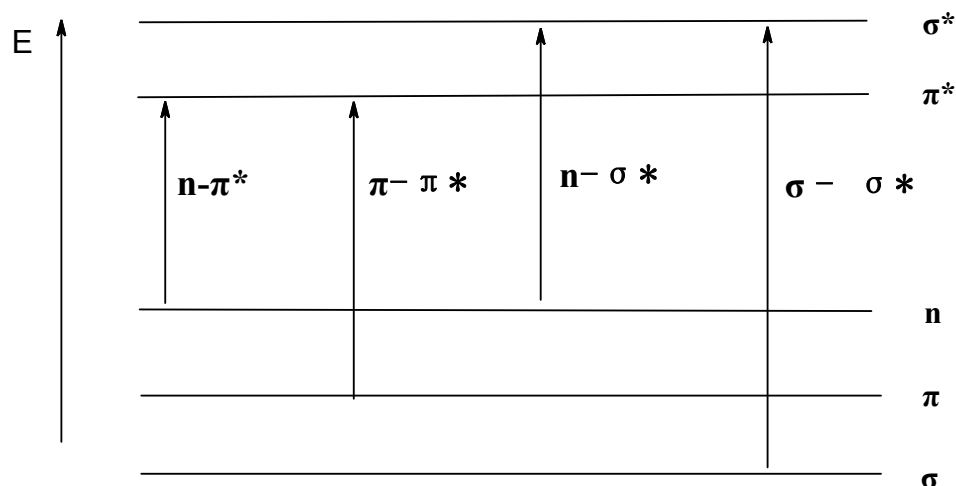


Abbildung 19: Relative Lage elektronischer Zustände organischer Moleküle und ausgewählte elektronische Übergänge in der Reihenfolge steigender Übergangsenergie. Die Abbildung ist konzeptionell angelehnt an.⁵⁵

$n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge

$n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge findet man nur, wenn freie Elektronenpaare vorhanden sind. Diese besetzen häufig das HOMO. Die Übergänge haben dann die geringste Übergangsenergie. (Abbildung 19) Sie sind meistens sehr schwach (Grund: räumlich unterschiedliche Bereiche der n- und der π -Orbitale). Typische ϵ -Werte (ϵ = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient) liegen zwischen 5 und 200 $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Die energetischen Lagen sowie die Stärken der Absorptionsbanden von $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen hängen relativ stark von der Polarität des Lösungsmittels ab.

⁵³ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", G.Thieme Verlag, Stuttgart **1984**

⁵⁴ R. Demuth, F. Kober: "Grundlagen der Spektroskopie", Diesterweg Salle, Verlag Sauerländer **1977**, S. 65

⁵⁵ J. B. Lambert, Spektroskopie Strukturaufklärung in der Organischen Chemie, Pearson Deutschland GmbH **2012**

$\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge

$\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge findet man bei allen Molekülen, bei denen π -Elektronen an der Bindung beteiligt sind. Enthält das Molekül keine freien Elektronenpaare, dann sind die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge diejenigen mit geringster Übergangsenergie (HOMO-LUMO-Gap). Die energetischen Lagen der Absorptionsbanden verschieben sich mit wachsender Konjugationslänge der Moleküle zu einer kleineren Energie. Im Allgemeinen findet man pro Molekül mehrere $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. Die ϵ -Werte liegen in dem weiten ϵ -Bereich von 10^1 bis 10^5 L mol⁻¹ cm⁻¹.

$n \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge

$n \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge findet man bei gesättigten Molekülen mit Heteroatomen, die freie Elektronenpaare besitzen. Die Übergangsenergien liegen meistens über 40000 cm⁻¹ (250 nm). Die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten sind etwas höher als die der $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge werden insbesondere bei gesättigten Kohlenwasserstoffen gefunden, wobei die Übergangsenergien vorwiegend im Vakuum-UV-Gebiet liegen (unter ≈ 190 nm). Diese Übergänge können nur mit speziellen Spektralphotometern (evakuierter Strahlengang) beobachtet werden. Die ϵ -Werte liegen in den gleichen Größenordnungen wie die der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge.

$\sigma \rightarrow \pi^*$ -Übergänge.

Die relativ schwachen hochenergetischen $\sigma \rightarrow \pi^*$ -Übergänge liegen meistens unter den sehr starken $\pi \rightarrow \pi^*$ - und $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergängen verborgen.

In Abbildung 20 sind die Energiebereiche der oben diskutierten Elektronenübergänge in übersichtlicher Form zusammengestellt. Die hier diskutierte sehr einfache Beschreibung der elektronischen Molekülzustände durch σ -, π - und n -Zustände haben den Charakter einer Abschirmfeld-Näherung. Jedes Elektron "bewegt" sich im Molekül unabhängig von den anderen Elektronen (Einelektronen-Näherung). In dieser Näherung sind insbesondere die expliziten Wechselwirkungen der Elektronen untereinander, die Spins der Elektronen sowie die Wechselwirkungen mit den Molekülschwingungen vernachlässigt.

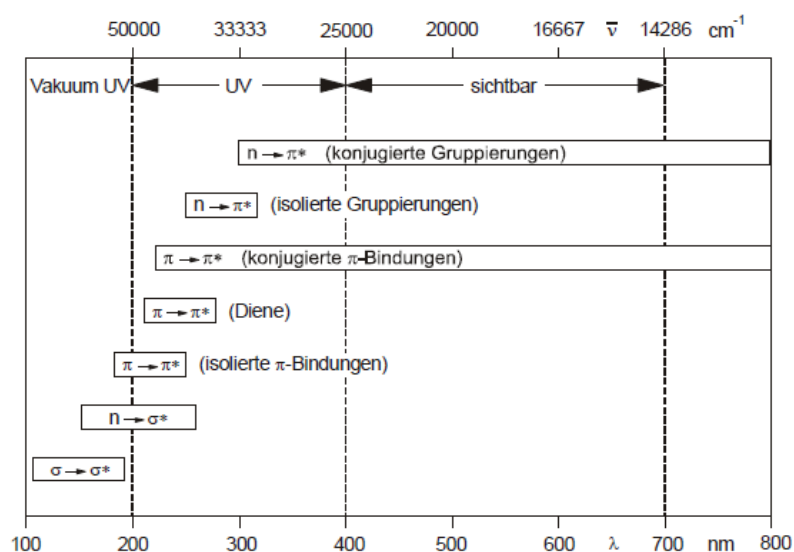


Abbildung 20: Absorptionsbereiche der verschiedenen Elektronenübergangstypen. Die Abbildung ist konzeptionell angelehnt an.⁵⁶

3.5.3 Lösungsmittelseffekte und Verschiebung von λ_{max}

In Übereinstimmung mit einer einfachen elektrostatischen Theorie ist eine Stabilisierung solcher polarer angeregter Zustände vor allem durch polare Lösungsmittelmoleküle zu erwarten. Da der angeregte Zustand von dieser Stabilisierung stärker betroffen ist als der Grundzustand, führt sie zu einer Verringerung der Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem elektronisch angeregten Zustand und infolgedessen zu einer so genannten bathochromen Verschiebung oder Rotverschiebung der Absorptionsbande. Nur im unwahrscheinlichen Fall eines im Vergleich zum angeregten Zustand stärker polaren Grundzustands ist mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels eine so genannte hypsochrome Verschiebung oder Blauverschiebung der Absorptionsbande zu erwarten.

⁵⁶ H. G. O. Becker: "Einführung in die Photochemie", G. Thieme Verlag, Stuttgart 1983

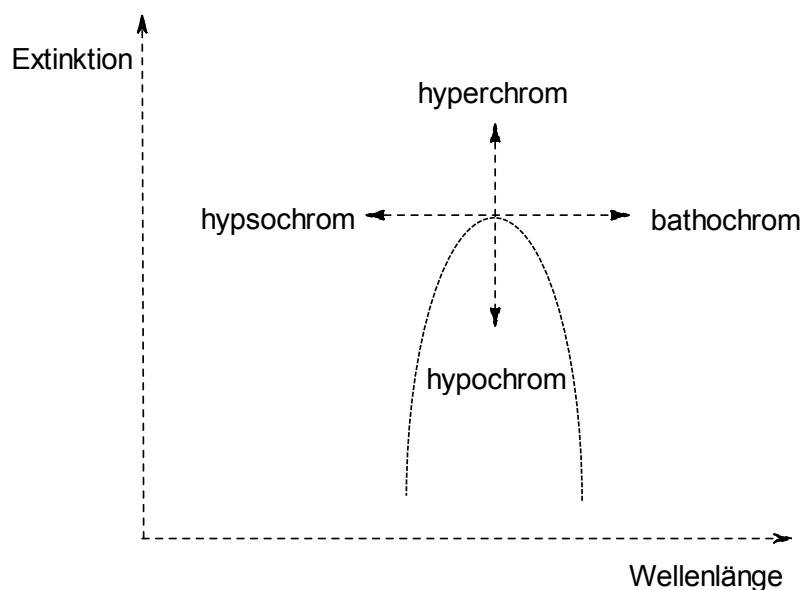


Abbildung 21: Terminologie zur Beschreibung von Veränderungen der Position und der Intensität von Absorptionsbanden in UV/Vis-Spektren. Die Abbildung ist konzeptionell angelehnt an.⁵⁵

Neben dem Begriff Chromophor werden im Zusammenhang mit der UV/Vis-Spektroskopie mehrere verwandte Begriffe verwendet. Als Auxochrome (Farbverstärker) werden Substituenten bezeichnet, die freie Elektronenpaare ausweisen. Wenn die direkt mit einem π -Elektronenchromophor verknüpft sind, führen Auxochrome im Allgemeinen zu einer Verschiebung der Absorptionsbande in Richtung größerer Wellenlängen (geringerer Anregungsenergien), also zu einer *bathochromen* Verschiebung oder *Rotverschiebung* (Abbildung 21). Die Verlagerung einer Absorptionsbande in Richtung kleinerer Wellenlängen (höherer Anregungsenergien) bezeichnet man dagegen, wie bereits erwähnt, als *hypsochrome* Verschiebung oder *Blauverschiebung*. Mit zunehmender Größe eines konjugierten Systems steigt in der Regel auch der molare Extinktionskoeffizient und somit die Intensität der zugehörigen Absorptionsbande an. Dieses Verhalten wachsender Intensität nennt man Hyperchromie. Bei einer abnehmenden Intensität einer Absorptionsbande spricht man dagegen von einer Hypochromie.

3.5.4 Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Bei der Fluoreszenz tritt ein Übergang aus dem Singulett des angeregten Zustandes (S_1) in das Singulett des Grundzustandes (S_0) ein. Da dieser einen spinerlaubten Vorgang unter Erhalt der Spinmultiplizität darstellt, zeichnet er sich durch eine extrem kurze Dauer von nur etwa 10^{-7} - 10^{-10} Sekunden aus. Die Fluoreszenz stellt also einen spontanen Prozess dar, der unmittelbar nach der Absorption eintritt. Generell zeigen Moleküle, die eine geringe natürliche Lebensdauer des angeregten Zustandes aufweisen, bevorzugt Fluoreszenz, denn je weniger Zeit ein Molekül besitzt, auf die übertragene Energie zu reagieren, um so geringer ist die Wahrscheinlichkeit der Abgabe der aufgenommenen Energie über andere Wege. In der bereits beschriebenen strahlungslosen Relaxation liegt die Ursache der Stokes-Verschiebung. Diese hat zur Folge, dass die Emissionswellenlänge im Vergleich zur Absorptionswellenlänge immer bathochrom, d.h. zu größeren Wellenlängen, verschoben ist, da Energie durch Abgabe von thermischer Energie an die Umgebung verloren geht. Die Breite der Fluoreszenzbande ist dadurch erklärbar, dass die Emission vom untersten Schwingungsniveau des S_1 -Zustands nicht nur in das unterste Schwingungsniveau des S_0 -Zustands erfolgt, sondern in die verschiedenen Schwingungszustände des S_0 -Zustands. Die Form der Fluoreszenzbande bildet demnach unter Berücksichtigung des Franck-Condon-Prinzips die Übergangswahrscheinlichkeiten in die unterschiedlichen Schwingungsniveaus des S_0 -Zustands ab.⁵⁷

Im Falle der Phosphoreszenz findet im ersten Schritt (Abbildung 22), wie bei der Fluoreszenz, eine Absorption elektromagnetischer Strahlung statt, welche die Elektronen vom S_0 -Niveau senkrecht in ein geeignetes Schwingungsniveau des S_1 -Zustandes hebt. Es findet anschließend ebenfalls wieder die *Vibronische Relaxation* (VR) statt, bei der das Molekül strahlungslos relaxiert. Während dieses Vorganges kommt es hier jedoch zusätzlich zu einem *Inter System Crossing* (ISC), bei dem eine nach den Auswahlregeln spinverbotene Umwandlung des Singulettzustandes in einen

⁵⁷ W.Nachtigall, Bionik: Grundlagen und Beispiele für Ingenieure und Naturwissenschaftler, Springer, Berlin, 1998

Triplettzustand T_1 stattfindet. Diese Umwandlung hat ihre Ursache im Allgemeinen in einer hohen *Spin-Bahn-Kopplung*, z. B. eines 4d - oder 5d-Nebengruppenmetalls. Das Energieniveau des nun triplettangeregten Moleküls sinkt anschließend weiter durch eine VR strahlungslos in den Schwingungsgrundzustand des entsprechenden Triplett Niveaus. Da der strahlungsbehaftete Abfall in den Singulettgrundzustand S_0 ebenfalls einen spinverbotenen Übergang darstellt, kann dieser nicht spontan stattfinden. Der Zustand verbleibt auf dem niedrigsten Schwingungsniveau des T_1 -Zustandes bis ein zufälliges Ereignis (Stoß oder Ähnliches) die Spinumkehr und damit die Lichtemission ermöglicht. Dieser Vorgang kann bis zu mehreren Tagen dauern.

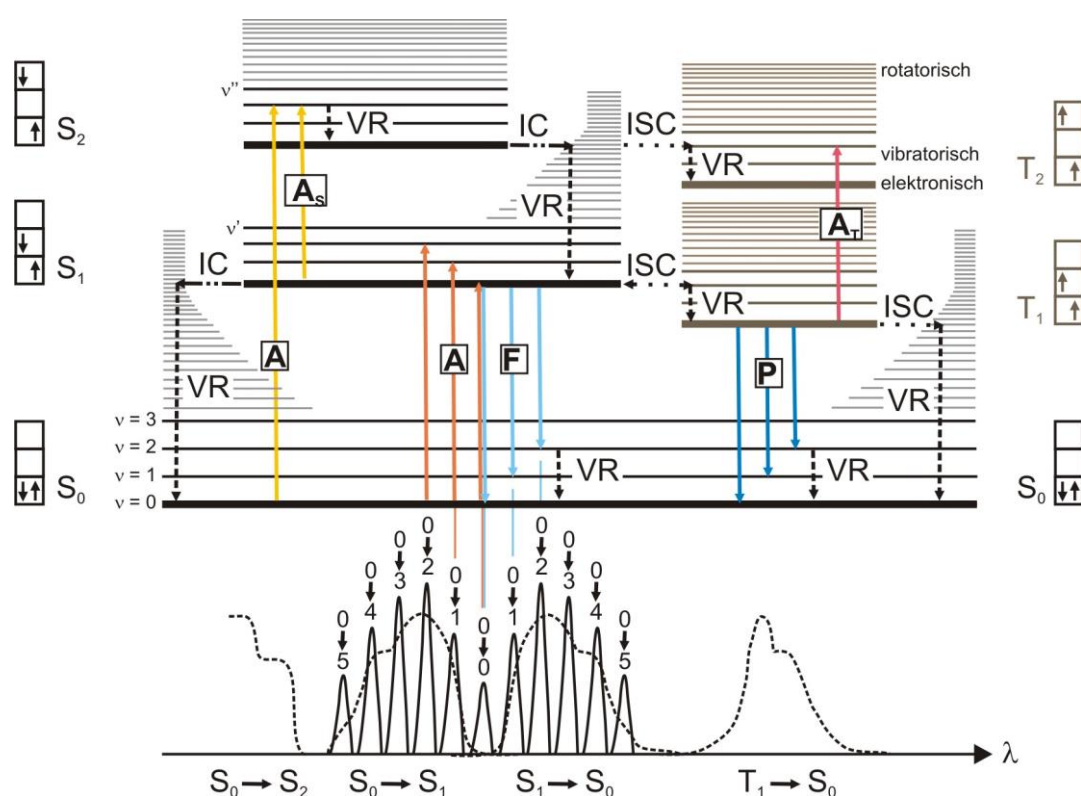


Abbildung 22: Jablonski-Diagramm: Absorptions- (A) und Emissionsprozesse (F = Fluoreszenz, P = Phosphoreszenz) sind durch gerade Pfeile, strahlungslose Prozesse durch Wellenlinienpfeile angedeutet (IC = Innere Umwandlung, ISC = Interkombinationsübergänge, VR = Schwingungsrelaxation).⁵²

3.5.5 Fluoreszenzquantenausbeute

Ein Maß für die Effizienz eines photoinduzierten Ladungstransfers stellt die Fluoreszenzquantenausbeute dar. Sie soll einen vergleichbaren Wert für die Ausbeute des Radikationenpaares, welches während des photoinduzierten Ladungstransfers

geschaffen wird, liefern. Eine der Möglichkeiten, die Fluoreszenzquantenausbeute zu bestimmen, kann über das Quenching der Fluoreszenz geschehen. Generell ist die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F das Verhältnis der Anzahl durch Fluoreszenz emittierter Photonen zur Anzahl der absorbierten Photonen.

$$\Phi_F = \frac{\text{durch Fluoreszenz emittierte Photonen}}{\text{absorbierte Photonen}} \quad (\text{Gl. 3})$$

Da in dieser Arbeit keine absoluten Quantenausbeuten gemessen werden, sondern relative Fluoreszenzquantenausbeuten, kann Gleichung 4 zur Bestimmung verwendet werden. Sie setzt allerdings eine bekannte Absorption und Quantenausbeute einer Referenzsubstanz voraus.

$$\Phi_{\text{Probe}} = \frac{\Phi_{\text{Referenz}} * S_{\text{Probe}} * A_{\text{Referenz}}}{S_{\text{Referenz}} * A_{\text{Probe}}} \quad (\text{Gl. 4})$$

Φ = Quantenausbeute der Probe- bzw. Referenzsubstanz in %

A = Absorption der Probe- bzw. Referenzsubstanz bei der Anregungswellenlänge

S = Fläche unter der Fluoreszenzbande von Probe- bzw. Referenzsubstanz

Als Referenzverbindung wird in dieser Arbeit Spirosexiphenyl verwendet, für welches eine Quantenausbeute von 95% angegeben ist.¹²

3.6 Elektrochemische Eigenschaften, Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie ist eine wirkungsvolle Methode, um schnell und zuverlässig Informationen über die Lage von Redoxpotentialen und deren Reversibilität zu gewinnen. Die Bestimmung der elektrochemischen Potentiale, bei denen die Verbindungen Elektronen abgeben (Oxidation) bzw. aufnehmen (Reduktion) erfolgt in dieser Arbeit in Lösung mittels Cyclovoltammetrie (CV). Als Kompromiss zwischen einem ausreichend großen Potentialfenster und ausreichender Löslichkeit der Verbindungen haben sich Dichlormethan (DCM) für die Oxidationsmessungen und Tetrahydrofuran (THF) für die Reduktionsmessungen bewährt und werden der Vergleichbarkeit wegen für alle Verbindungen verwendet. Die Gleichgewichtspotentiale werden üblicherweise gegen das Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+)-Halbstufenpotential gemessen, das sich mit 4,8 eV unterhalb des

Vakuumsniveau befindet. ⁵⁸ Aus der gemessenen Strom-Spannungskurve (Cyclovoltammogramm) lassen sich HOMO- und LUMO-Lage einer Verbindung berechnen.

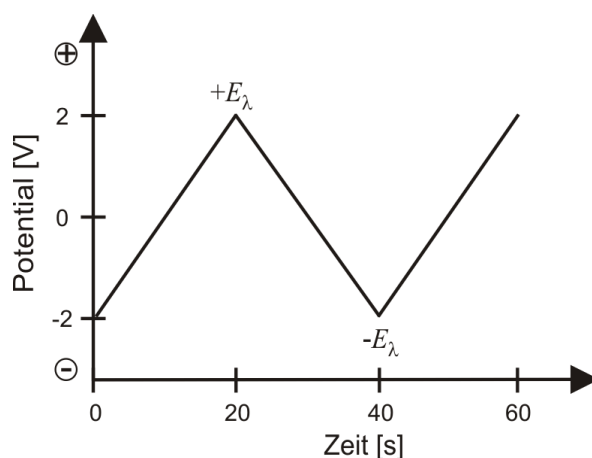


Abbildung 23: Dreieckiges Steuersignal einer beliebigen CV-Messung mit gekennzeichneten Umkehrpotentialen ($+E_\lambda$ und $-E_\lambda$) nach. ⁵⁹

Der Arbeitselektrode wird ein sich zeitlich linear änderndes Potential $E_{(t)}$ aufgeprägt, das nach Erreichen eines Umkehrpotentials E_λ bzw. $-E_\lambda$ wiederum zeitlich linear zum Ausgangswert E_i zurückgeführt wird (Abbildung 23). Die Vorschubgeschwindigkeit (V) ist eine der wichtigsten Variablen der Cyclovoltammetrie und liegt meist im Bereich von 20 mV/s bis 250 mV/s.

$$V = \frac{dE}{dt} \quad (\text{Gl.5})$$

Die Lage der Peaks auf der Potentialachse ist über die Nernst-Gleichung mit dem Normalpotential (E_0) des Redoxprozesses verknüpft. Die Peakhöhe und Peakform gibt eine Information über die Konzentration der Reaktanten bzw. die Zahl der Elektronen, die in diesem Ladungstransferprozess übertragen werden. Die wichtigsten Kenngrößen der Cyclovoltammetrie sind das kathodische (E_{pc}) und anodische (E_{pa}) Spitzenpotential, und das aus diesen beiden Werten ermittelbare Halbstufenpotential ($E_{1/2}$) (Abbildung 24).

⁵⁸ A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals And Applications*, John Wiley, **2001**

⁵⁹ Abbildung entnommen aus [Scharff] und konzeptionell angelehnt an C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**

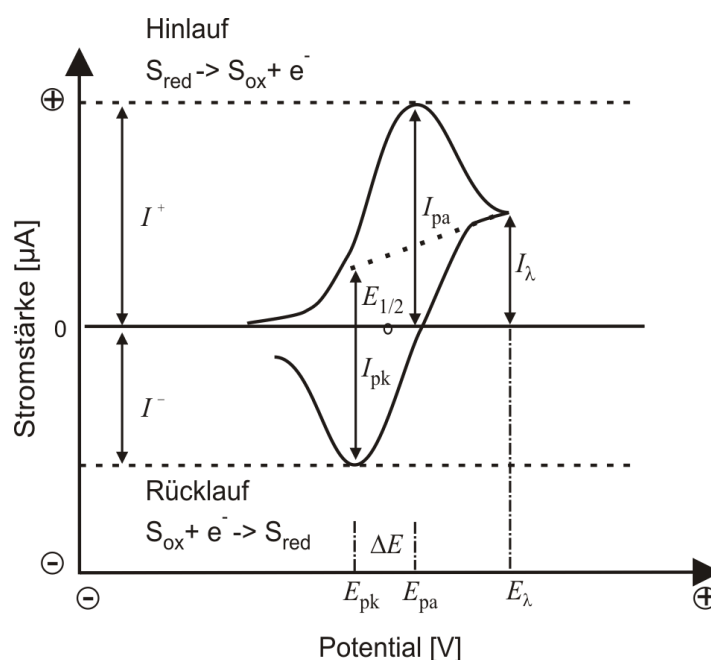


Abbildung 24: Strom-Potential-Kurve (Cyclovoltammogramm), die aus einer oxidativen bzw. anodischen CV-Messung resultiert. Kapazitive Ströme werden nicht berücksichtigt. Im Rücklauf ist der kathodische Strom I_{pk} gegen eine neue Nulllinie zu bestimmen. Die exakte Bestimmung kann durch Extrapolation aus der Cottrell-Gleichung erfolgen. Hier wird aber eine Näherung als gepunktete Linie dargestellt. I^+ und I^- sind äußere Ströme, die den Bezug zur ursprünglichen Nulllinie herstellen. Das Verhältnis dieser Peakströme (I^- / I^+) differiert vom Wert eins, wobei die Abweichung groß wird, wenn die Differenz zwischen Halbstufenpotential bzw. Nernst-Potential $E_{1/2}$ und Umkehrpotential E_λ klein ist. Zudem ist der Betrag (I^- / I^+) unabhängig von der Geschwindigkeit. Die signifikanten Punkte sind markiert und werden im Text genauer erläutert.⁵²

Idealfall Reversibler Ladungsdurchtritt

- Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ ist unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit
 - $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = \frac{59}{n} mV$ n = Die Zahl der übertragenen Elektronen.
 - $\frac{I_{pa}}{I_{pk}} = 1$
 - Der Strom ist proportional der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit
- $$I_{pa} \approx I_{pk} \approx \sqrt{v}$$

Quasi-reversibler Ladungsdurchtritt

- Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ ist abhängig von der Vorschubgeschwindigkeit v .
- $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} \geq \frac{59}{n} mV$

- $\frac{I_{pa}}{I_{pk}} = 1$
- $I_{pa} \approx I_{pk} \propto \sqrt{v}$

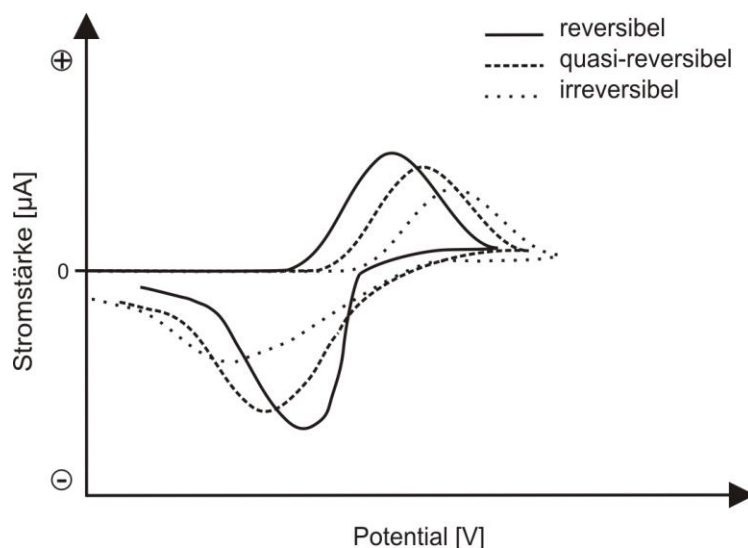


Abbildung 25: Typische Cyclovoltammogramme bei reversiblen, quasi-reversiblen und irreversiblen Redoxprozessen.⁵²

Aus cyclovoltammetrisch bestimmten Redoxpotentialen kann man die Energie der Grenzorbitale (HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital und LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital) berechnen. Bei der Reduktion wird ein Elektron vom Molekül aufgenommen, damit bildet sich ein Radikalanion. Das aufgenommene Elektron kann nur das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) besetzen, das in das SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital) übergeht. Aus dem Potentialwert der Elektronenaufnahme (Reduktion) kann man den absoluten Wert der Energie des LUMOs unter Annahme der Tatsache, dass der Energiewert des internen Standards Ferrocen/Ferricinium (Fc/Fc^+) 4,8 eV⁶⁰ unterhalb des Vakuumsniveaus liegt, berechnen.

$$E_{LUMO} \approx -(E_{1/2}^{red} + 4,8 \text{ eV}) \quad (\text{Gl. 6})$$

⁶⁰ J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Adv. Mat.*, **1995**, 7, 551

Bei der Oxidation wird ein Elektron vom Molekül abgegeben. Damit bildet sich ein Radikalkation. Das Molekül gibt ein Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) ab. Damit ist das HOMO nur zur Hälfte besetzt und geht in das SOMO über. Aus dem Potentialwert der Elektronenabgabe (Oxidation) kann man den absoluten Wert der Energie des HOMOs berechnen.

$$E_{HOMO} \approx -(E_{1/2}^{ox} + 4,8 \text{ eV}) \quad (\text{Gl. 7})$$

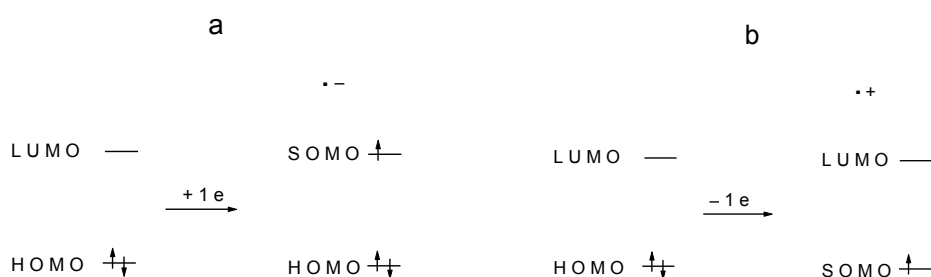


Abbildung 26: Elektronentransfer an Grenzorbitalen a) bei der Reduktion, b) bei der Oxidation.⁶¹

Die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO entspricht dann dem elektrochemischen HOMO-LUMO-Gap (E_G^{CV}).

$$E_G^{CV} = -(E_{1/2}^{ox} - E_{1/2}^{red}) \quad (\text{Gl. 8})$$

Bei irreversiblen Reaktionen und bei elektrochemischen Polymerisationen ist kein Halbstufenpotential ermittelbar. Werden die Energiewerte von HOMO oder LUMO behelfsmäßig über die Peakpotentiale oder die Onsetwerte ermittelt, so ist mit erheblichen Unsicherheiten zu rechnen.

⁶¹ A. Scheffler, Dissertation, Universität Kassel, 2011

3.7 Thermoanalytische Methoden

3.7.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK, engl. DSC)

Für die Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK) wird auch im deutschen Sprachgebrauch meistens die englische Abkürzung DSC verwendet, die für Differential Scanning Calorimetry steht. Bei der DSC wird die Änderung der Differenz in der Wärmeflussrate zu der Probe und zu einer Referenzprobe gemessen, während beide Proben einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen werden (Abbildung 27).⁶²

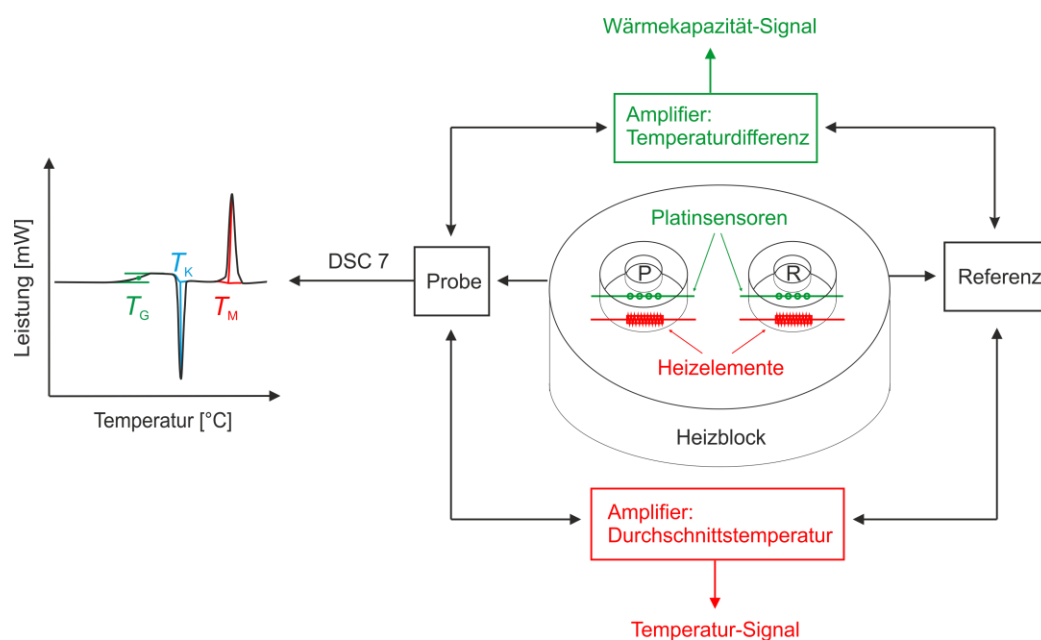


Abbildung 27: Schematische Darstellung der leistungs-kompensierten DSC 7 mit DSC-Modul von Perkin-Elmer inklusive exemplarischem Thermogramm in der positiven, endothermen Darstellung mit den drei signifikanten Größen Glasübergangs- (T_G), Kristallisations- (T_K) und Schmelztemperatur (T_M).⁵²

Tritt in der Probe ein thermisches Ereignis auf, wird die Heizleistung entsprechend angepasst, so dass Probe und Referenz wieder die gleiche Temperatur aufweisen. Die Änderung der Heizleistung wird detektiert und gegen die Temperatur oder Zeit aufgezeichnet.

⁶² G. W. H. Höhne, W. Hemminger, H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, 2nd revised and enlarged ed., Springer, 2003.

Die DSC-Apparatur besteht im Wesentlichen aus einem thermostatisierten Metallblock, in den zwei separierte Mikroöfen mit je einem Temperatursensor eingesetzt sind, die unabhängig voneinander geheizt werden können. In einen dieser Mikroöfen wird das Probepfännchen, in den anderen ein Referenzpfännchen gesetzt. Das Probepfännchen wird mit ca. 5-10 mg der Substanz befüllt und anschließend verkapselt. Der Unterschied zwischen Probe und Referenz sollte möglichst gering sein. In der Praxis wird als Referenzpfännchen meistens ein leeres Pfännchen verwendet. Nun wird ein Temperaturprogramm durchlaufen, bei dem die Temperatur meistens mit einer konstanten Heizrate zwischen 5 und 20 Kelvin bis zur gewünschten Maximaltemperatur erhöht und anschließend wieder erniedrigt wird. Wenn Probe und Referenz gleich sind, oder kein thermisches Ereignis stattfindet, wird keine Heizleistungsdifferenz aufgezeichnet. Wenn aber die Probe einen endo- oder exothermen Phasenübergang oder eine chemische Reaktion durchläuft, dann ändert sich die Heizleistung des Probe-Ofens, um die Temperatur der Referenz anzupassen. Bei endothermen Prozessen, wie z.B. dem Schmelzvorgang, wird mehr Heizleistung für den Ausgleich der Temperaturdifferenz benötigt, bei exothermen Prozessen, wie dem Kristallisationsvorgang wird weniger Heizleistung benötigt.

In der graphischen Wiedergabe der Heizleistung, dem Thermogramm, wird die Änderung der Heizleistung durch positive oder negative Signale dargestellt. Die Auftragung der Signale ist in der Literatur nicht einheitlich. In dieser Arbeit werden endotherme Signale auf der Skala nach oben aufgetragen und exotherme nach unten.

Bei der Bestimmung der Schmelzpunkte ist zu beachten, dass das Material je nach Herstellung unterschiedliche Schmelzpunkte aufweisen kann, teilweise sogar während der gleichen Messung. Außerdem spielt auch der thermische Kontakt der Probe mit dem Pfännchen eine wichtige Rolle.

Da die Proben oft inhomogen vorliegen, ist der thermische Kontakt zum Pfännchenboden und damit zum Temperatursensor nicht optimal, was häufig in nicht interpretierbaren Signalen im Thermogramm führt. Werden die Proben aber in einem ersten Aufheizzyklus aufgeschmolzen und danach wieder abgekühlt, so erhält man einen besseren thermischen Kontakt der Probe zum Pfännchen. Wenn möglich sollten

daher die thermischen Effekte nicht aus der ersten Aufheizung bestimmt werden. In der Praxis ist es aber oft nicht anders möglich, da einige thermische Effekte nur in der ersten Aufheizung messbar sind.

Sowohl Schmelzpunkt als auch Glasübergangstemperatur sind unter anderem von der Heizrate und der Probenmenge abhängig. Bei den Schmelz- und Kristallisationstemperaturen wird daher die Angabe der onset-Werte empfohlen, die weniger von Heizrate und Substanzmenge abhängig sind, als die Peak-Maximumwerte (Abbildung 27). Der Wert bestimmt sich aus dem Schnittpunkt der Tangente an die ansteigende Peakflanke mit der linear extrapolierten Basislinie.^{63,64}

Der Einfluss der Kühlrate ist mindestens ebenso wichtig wie der Einfluss der Heizrate und kann die Morphologie der Probe für den zweiten Heizzyklus beeinflussen. Bei Polymeren werden oft gleiche Heiz- und Kühlraten (meist 10 K/min) verwendet, da sie meistens eine hohe Neigung zur Glasbildung aufweisen und daher die Probe auch bei geringen Abkühlraten amorph erstarrt. Bei niedermolekularen Verbindungen kristallisiert die Probe häufig bei unzureichenden Kühlraten aus und ein Glasübergang ist in einem zweiten Aufheizzyklus entsprechend nicht messbar. Daher ist bei niedermolekularen Verbindungen die Kühlrate meistens deutlich höher als die Heizrate. Auch in dieser Arbeit wird die maximale Kühlrate des Geräts verwendet, um die Glasbildung zu ermöglichen.

Ist die Probe beim Abkühlvorgang amorph erstarrt, dann ist im zweiten Aufheizzyklus ein Glasübergang in Form einer endothermen Verschiebung der Basislinie, bzw. als endotherme Stufe erkennbar. Analog zum Schmelzpeak kann ein extrapoliertes onset-Wert (T_g) angegeben werden. Am gebräuchlichsten ist jedoch die Angabe der Halbstufentemperatur $T_{g,1/2}$. Zu deren Bestimmung werden Tangenten an die Basislinie vor und nach der Stufe gelegt, die möglichst parallel ausgerichtet sein sollten. $T_{g,1/2}$ ist dann die Temperatur an der Stelle, wo die DSC-Kurve die Hälfte des Abstands der beiden Tangenten schneidet.

⁶³ G. W. H. Höhne, H. K. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin, W. Hemminger, *Thermochimica Acta* **1990**, 160, 1.

⁶⁴ H. K. Cammenga, M. Eppler, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1284.

3.7.2 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Eine weitere wichtige thermoanalytische Methode ist die Thermogravimetrische Analyse (TGA). Bei der TGA wird die Massen-Änderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen.^{65,66} Im Idealfall lässt sich aus der Massenabnahme auf die Natur des abgespaltenen Fragments schließen. Mit Hilfe der TGA kann man außerdem ermitteln, ob noch Lösungsmittel in der Probensubstanz enthalten ist, bis zu welcher Temperatur ohne Zersetzung getrocknet werden kann und ob es unter Atmosphärendruck bereits zur Sublimation kommt (Abbildung 28).

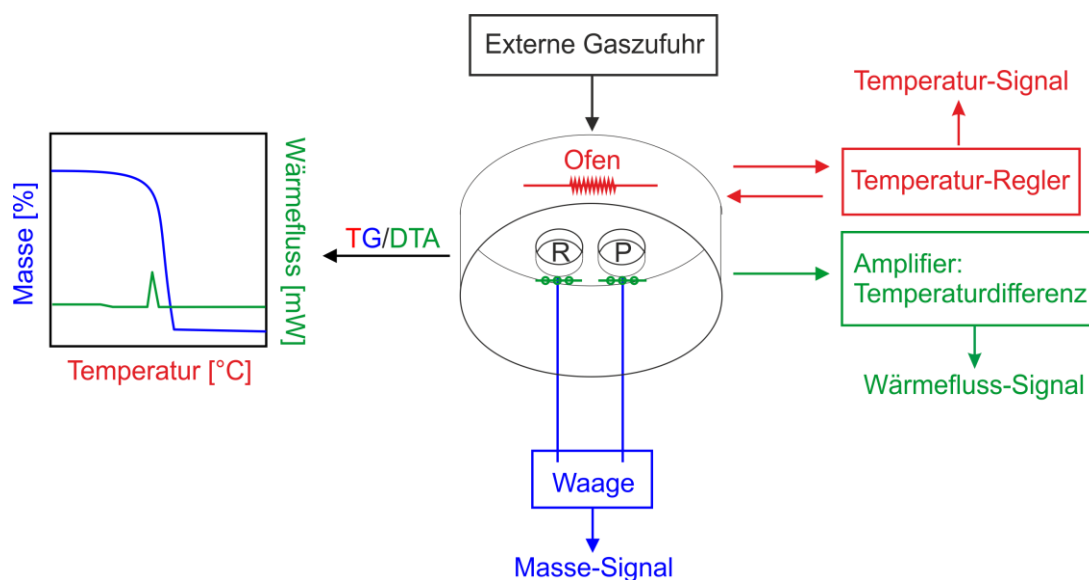


Abbildung 28: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer Perkin-Elmer TG/DTA.⁵²

Bei der Messung wird die Probentemperatur (genauer: die Ofentemperatur) mit konstanter Heizrate (üblicherweise 5°C pro Minute) erhöht. Dabei kann die Probe beim Verdampfen, Sublimieren oder bei Zersetzungsreaktionen flüchtige Komponenten an die Umgebung abgeben. Die Umgebung ist bei thermogravimetrischen Untersuchungen normalerweise ein inertes Gas (z.B. N₂ oder Ar), das die Probe laminar umströmt. Von der Probe abgegebene Reaktionsprodukte

⁶⁵ W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, Methoden der Thermischen Analyse, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, **1989**

⁶⁶ W. Wendlandt, Thermal Methods of Analysis, Chemical Analysis, Vol. 19, Wiley, **1974**

werden durch die Gasströmung so rasch entfernt, dass kein Rückstrom und damit keine Rückreaktion auftritt, wie es in einer stehenden Atmosphäre der Fall sein könnte.

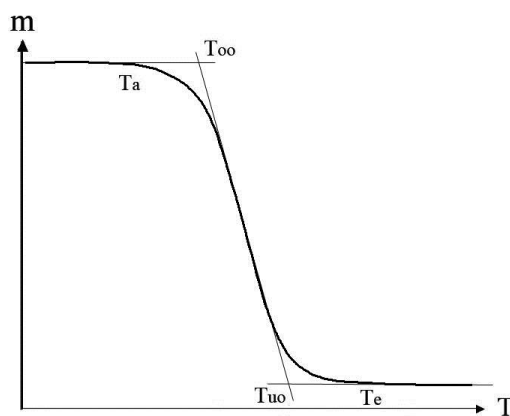


Abbildung 29: Ermittlung charakteristischer Temperaturen aus einer TGA-Stufe. T_a und T_e sind die Temperaturen der ersten und letzten Massenänderung. T_{oo} und T_{uo} sind die extrapolierten Anfangs- und Endtemperaturen der Stufe (Onsetwerte).

TGA-Kurven (Thermogramme) liefern demnach Informationen über die Temperaturbeständigkeit einer Probe und die Temperaturbereiche, in denen Reaktionen ablaufen. Außerdem kann in einigen Fällen aus der Massenabnahme auf die abgespaltenen Gruppen zurückgeschlossen werden. In der Literatur wird oft der so genannte 5%-Wert angegeben. Das ist die Temperatur, bei der die eingewogene Masse um 5% abgenommen hat. Der 5%-Wert sagt allerdings oft wenig über die Temperaturstabilität aus, da sich organische Verbindungen auch schon bei geringerem Massenverlust vollständig zersetzt bzw. umgewandelt haben können.

4. Präparativer Teil

4.1 Wichtige Reaktionen

Zu den wichtigsten Synthesemethoden dieser Arbeit zählt die palladiumkatalysierte Kreuzkupplung von Verbindungen mit sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-Atomen (Aryl-, Vinyl-), durch die es erst möglich ist, große Spiroverbindungen darzustellen. Bei einem der Kupplungspartner handelt es sich um ein Halogenid, bei dem anderen um eine metallorganische Verbindung (Abbildung 30).

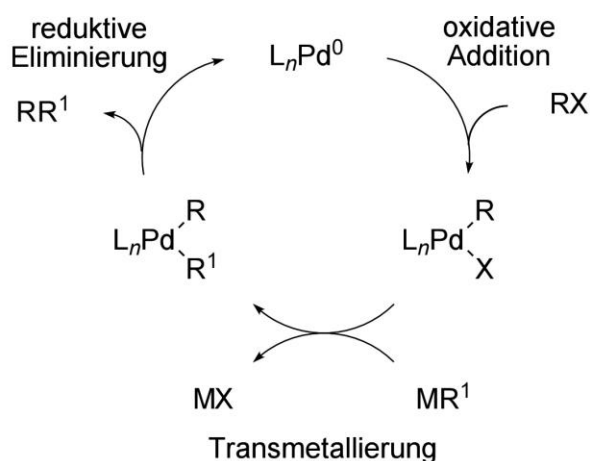


Abbildung 30: Vereinfachte Darstellung des Mechanismus von palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen.

Palladiumkatalysatoren tolerieren viele funktionelle Gruppen und sind in der Regel nur mäßig empfindlich gegenüber Sauerstoff, Wasser und Säuren. Nickelkatalysatoren hingegen vermögen auch weniger reaktive Edukte zu kuppeln, was allerdings mit einer geringeren Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen erkauft werden muss oder aber eine aufwändige Schutzgruppenchemie erfordert.

4.1.1 Suzuki-Reaktion

Bei der Suzuki-Kupplung werden zur C-C-Bindungsknüpfung bororganische Verbindungen eingesetzt. Da die Kohlenstoff-Bor-Bindung selbst nur schwach

nukleophil ist, erhöht man die Nukleophilie durch die Koordination von geeigneten Basen. Das erleichtert den Transfer der organischen Gruppe vom Bor zum benachbarten positiven Zentrum.⁶⁷

Suzuki-Kupplungen gehören, aufgrund ihrer Toleranz für eine Vielzahl an funktionellen Gruppen, der geringen Toxizität der Reaktanden und ihrer Luft- und Feuchtigkeitsstabilität zu den wichtigsten Methoden zum Aufbau von Biarylen. Der Mechanismus der Suzuki-Kupplung sowie aller Kreuzkupplungen verläuft über einen ähnlichen Katalysezyklus. Abbildung 31 zeigt den Mechanismus, der in drei Schritte gegliedert ist: oxidative Addition, Transmetallierung und reduktive Eliminierung.

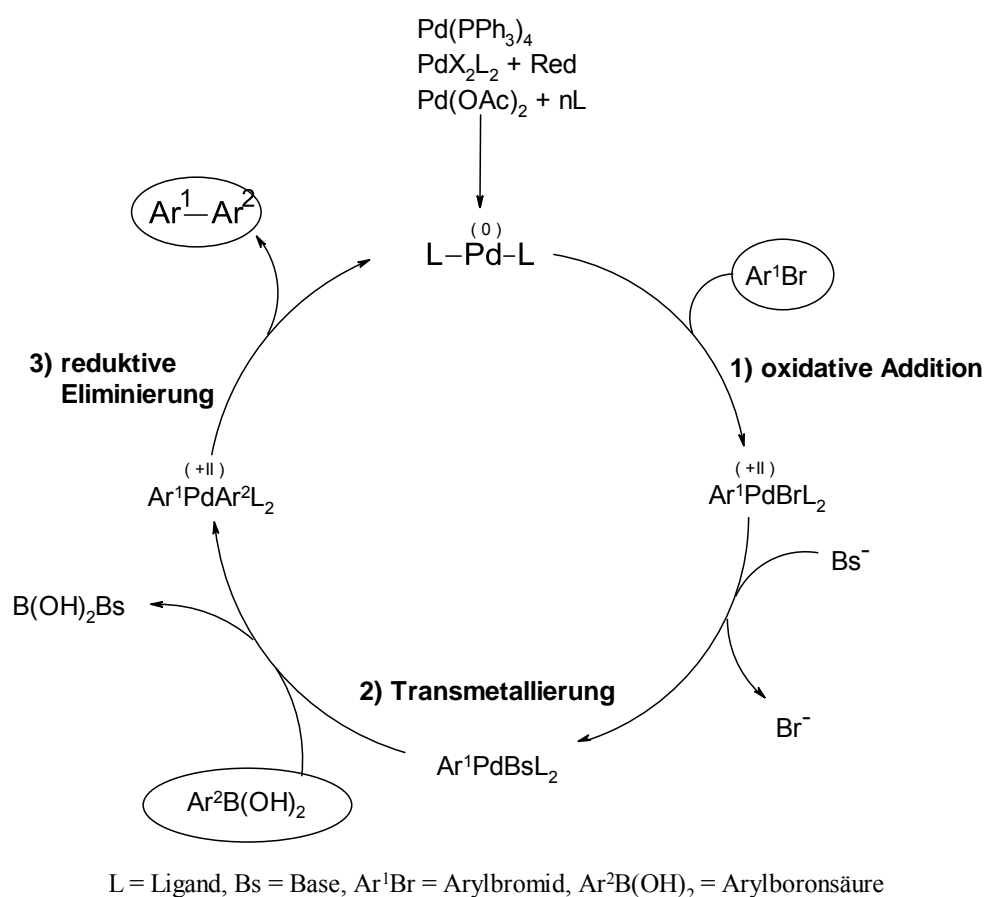


Abbildung 31: Katalysezyklus der Suzuki-Kupplung.

Im ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt addiert sich das Halogenid an den Pd(0)-Katalysator, unter Ausbildung einer Pd (II)-Spezies. Im nächsten Schritt wird der

⁶⁷ T. Onak, Organoborane Chemistry, Academic Press, New York, 1975

entstandene Komplex zur Transmetallierung vorbereitet. Das $\text{Ar}^1\text{PdBrL}_2$ wird durch die Base substituiert. Der entstehende Komplex Ar^1PdBL_2 reagiert weiter mit der Arylboronsäure ($\text{Ar}^2\text{B}(\text{OH})_2$) zu $\text{Ar}^1\text{PdAr}^2\text{L}_2$. Der letzte Schritt ist die reduktive Eliminierung des Produktes unter Freisetzung des Katalysators.

Als Basen werden für die Kupplung von Arylboronsäuren mit Arylhalogeniden bevorzugt Natrium- oder Kaliumcarbonat, Hydroxide und Alkoholate eingesetzt. Aufgrund der geringen Löslichkeit einiger Basen in organischen Lösungsmitteln wird bei der Suzuki-Reaktion oft mit einem Zweiphasengemisch aus Wasser und Toluol gearbeitet, dem Tetrahydrofuran als Lösungsvermittler zugesetzt wird.⁶⁸

4.1.2 Hartwig-Buchwald-Aminierung

Die Hartwig-Buchwald-Kupplung (Abbildung 32) ist (ebenso wie die Suzuki-Kupplung) eine Übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktion, mit welcher sich ein Arylhalogenid oder -triflat mit einem primären oder sekundären Amin verknüpfen läßt.

Der Mechanismus der Hartwig-Buchwald-Kupplung verläuft dabei weitestgehend analog dem Katalysezyklus der palladiumkatalysierten Suzuki-Kupplung. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist allerdings nicht die oxidative Bildung des Organometall(II)-halogenidkomplexes, sondern die reduktive Eliminierung des gekuppelten Amins.^{69,70} Üblicherweise werden starke Basen wie z.B. Natrium-*tert*-butylat verwendet, um das bei der Anlagerung an den Katalysatorkomplex frei werdende Proton des Amins aufzunehmen. Zum Aufbau von Arylaminen wird wegen der hohen katalytischen Aktivität oft das Katalysator/Ligand-System $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{P}(t\text{-Bu})_3$ genutzt. $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ als elektronenschiebender, elektronenreicher und sterisch anspruchsvoller Ligand scheint speziell den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der reduktiven Eliminierung zu beschleunigen.⁷¹

⁶⁸ N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457

⁶⁹ D. Baranano, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 2937

⁷⁰ J. F. Hartwig, S. Richards, D. Baranano, F. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3626

⁷¹ T. Yamamoto, M. Nishiyama, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 2367

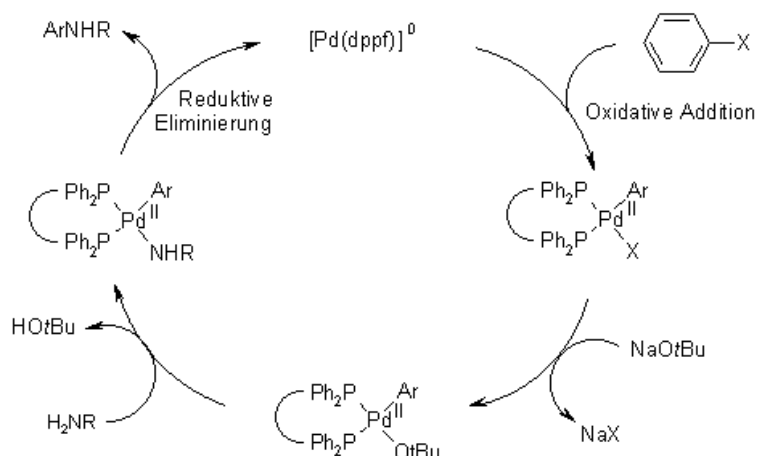


Abbildung 32: Katalysezyklus der Hartwig-Buchwald-Kupplung.

4.1.3 Wohl-Ziegler-Reaktion

Die Wohl-Ziegler-Reaktion (Abbildung 33) stellt eine radikalische Bromierung von Alkenen in Allylstellung dar. Da die Bromierung eines Alkens zur elektrophilen Addition an der Doppelbindung führt, dürfen nur geringe Mengen Brom vorhanden sein. Dies wird durch eine Komproportionierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) erreicht. Die Reaktion läuft nach dem Mechanismus einer radikalischen Substitution ab und wird in unpolaren Lösungsmitteln (z. B. Tetrachlormethan) durchgeführt. Das Lösungsmittel bietet den Vorteil, dass das entstehende Succinimid darin nicht löslich ist und somit leicht abgetrennt werden kann. Wird die Reaktion in polaren Solvenzien durchgeführt, erfolgt eine normale Bromaddition.⁷²

⁷² Reinhard Brückner, Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden, Spektrum-Lehrbuch, Heidelberg/Berlin 1996 1. Auflage

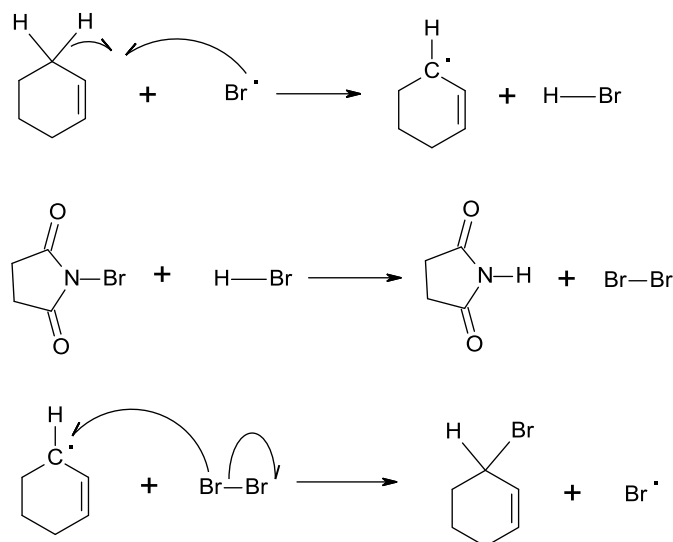


Abbildung 33: Reaktionsmechanismus der Wohl-Ziegler-Reaktion.

4.2 Oligothiophene

Oligothiophene werden in vielfältiger Art und Weise in der organischen Elektronik eingesetzt. Das ist darin begründet, dass die Chemie mit dem Thiophenring gut etabliert ist und dass sich Kreuz-Kupplungen auch erfolgreich einsetzen lassen, wodurch unzählige strukturelle oder elektronische Variationen leicht zugänglich sind. Eine gezielte Optimierung chemischer und physikalischer Eigenschaften (elektronisch, optisch, Redoxverhalten, Stabilität der Oxidationsstufen) ist möglich. Hinzu kommt, dass die Polarisierbarkeit des Schwefelatoms konjugierte Ketten stabilisiert und den Ladungstransfer unterstützt.⁷³

Das Augenmerk richtete sich seit dem Erfolg von Oligothiophenen als Lochleiter in organischen Feldeffekt-Transistoren (OFET)⁷⁴ sehr auf diese Materialklasse. Der synthetische Zugang, die physikalischen Eigenschaften und die Stabilität dieser Verbindungen sind sehr gut untersucht worden. 1989 können Garnier et al.⁷⁵ und Fichou et al.⁷⁶ Sexithiophen erstmalig in einem OFET einsetzen. Im Jahr 2003 wird

⁷³ A. Mishra, C. Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 1141

⁷⁴ S. Nagamatsu, K. Kaneto, R. Azumin, M. Matsumoto, Y. Yoshida, K. Yase, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 9374

⁷⁵ G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, F. Garnier, *Solid State Commun.*, **1989**, 72, 381

⁷⁶ F. Garnier, G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, *Adv. Mater.*, **1990**, 2, 592

Dihexylsexithiophen von M. Halik et al.⁷⁷ synthetisiert und die Ladungsträgerbeweglichkeit gemessen. Die höchsten gemessenen Mobilitäten liegen bei $1.1 \text{ cm}^2/\text{V s}$. Die Thiopheneinheiten sind meist in 2,5-Position miteinander verknüpft. Andere Verknüpfungsmuster sind bislang weniger bekannt. Aufgebaut werden die Oligothiophene meist über Kreuz-Kupplungen wie die Kumada-, Suzuki-, Stille-, Sonogashira- oder Negishi-Kupplung.

Die Synthese von Oligothiophenen wird in vielen Literaturstellen über zwei unterschiedliche Routen beschrieben.⁷⁸ Zum einen werden zahlreiche Methoden zur direkten Knüpfung von $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)$ -Einfachbindungen zwischen zwei Thiopheneinheiten entwickelt. Diese Kupplungsreaktionen werden meistens durch Übergangsmetallkomplexe katalysiert. Daneben können Thiophene auch durch Ringschlussreaktionen aus verschiedenen acyclischen Vorstufen hergestellt werden.

4.2.1 Oxidative C-C-Kupplungsreaktion

Bei der oxidativen Kupplung werden durch das Oxidationsmittel Eisen(III)-chlorid (FeCl_3) Radikalkationen erzeugt. Die Dimerisierung erfolgt dann wieder durch Rekombination. Barbarella⁷⁹ et al. können auf diese Weise regiospezifisch Oligo(3-alkylsulfanyl)-thiophene herstellen. Die Regioselektivität entsteht hier durch unterschiedliche Orbitalkoeffizienten, die durch den Substituenten in 3-Position erzeugt wird. Eine sehr weit verbreitete Variante besteht in der Verwendung von Kupfer(II)-chlorid (CuCl_2) als Oxidationsmittel. Dabei werden zunächst in-situ Thienyllithiumverbindungen durch starke Basen wie Lithiumdiisopropylamid (LDA) oder *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) hergestellt und diese dann mit einer äquimolaren Menge

⁷⁷ M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 917

⁷⁸ P. Bäuerle, The synthesis of oligothiophenes, in *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, (Ed.: D. Fichou), VCH-Wiley, Weinheim, **1999**.

⁷⁹ G. Barbarella, M. Zambianchi, R. Toro, M. Colonna, D. Iarossi, F. Goldoni, A. Bongini, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 8285

an CuCl_2 versetzt (Abbildung 34).⁸⁰

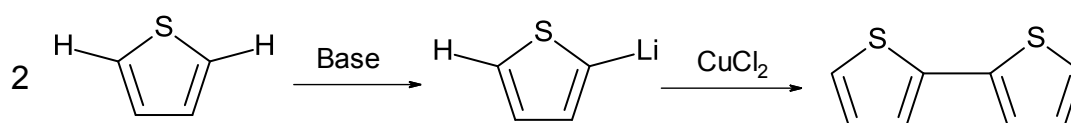


Abbildung 34: Oxidative Kupplung mit CuCl_2 .

4.2.2 Reduktive C-C-Kupplungsreaktion

Die Methode der Nickel-katalysierten, reduktiven Kupplung wird von Colon⁸¹ et al. entwickelt. Dabei findet, wie in Abbildung 35 dargestellt, eine gezielte Homokupplung von bromierten Oligothiophenen zu symmetrischen, geradzahligen Dimeren statt.⁷²

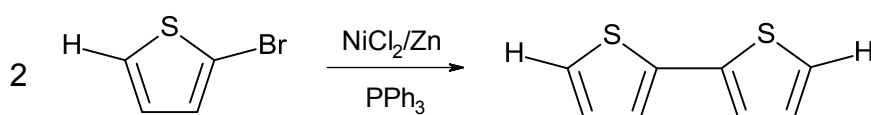


Abbildung 35: Nickel-katalysierte reduktive, Kupplung von bromierten Oligothiophenen.

4.2.3 Cyclisierung von 1,4-Diketonen (Thionierung von Ketonen mit Lawessons Reagenz)

Der abschließende Ringschluss kann mit Lawessons Reagenz durchgeführt werden. Lawessons Reagenz hat sich als äußerst nützlich für die Herstellung von Thiocarbonylverbindungen aus Carbonylverbindungen erwiesen. Es ist reaktiver als Phosphor (V)-sulfid (P_4S_{10}), und bei höherer Temperatur ausreichend in organischen Lösungsmitteln löslich. Der Mechanismus der Thionierung eines 1,4-Diketons ist dem der Wittig-Reaktion sehr ähnlich.⁸²

⁸⁰ J. Kagan, S. K. Arora, *Heterocycles*, **1983**, 20, 1937

⁸¹ I. Colon, D. R. Kelsey, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 2627

⁸² D. M. Perrine, D. M. Bush, E. P. Kornak, M. Zhang, Y. H. Cho, J. Kagan, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 5095

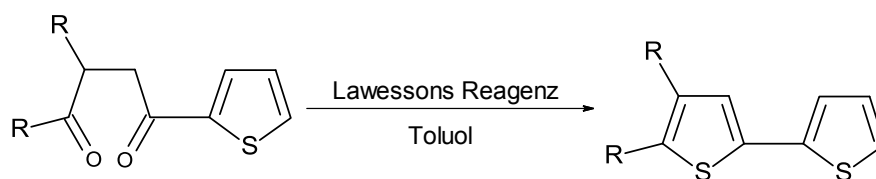


Abbildung 36: Synthese der Oligothiophene mit Lawessons Reagenz (R=Thienyl).

4.3 Eigene Ergebnisse der Synthese von Spirobi[dithienogermolen]

4.3.1 Synthese von 2,2'-Dithiophen (1)

2,2'-Dithiophen wird durch oxidative Kupplung über eine monozentrische Organokupferverbindung hergestellt. Lithium wird zuerst durch einen Wasserstoff-Metallaustausch mittels BuLi am Thiophen eingeführt. Durch einen Metallierungs-Transmetallierungs-Weg entsteht der Kupfer-Thiophen-Komplex. Durch zwei Einelektronenübergänge werden im folgenden Reaktionsschritt die beiden Thiophen-Einheiten oxidativ gekuppelt (Abbildung 37). Die Anwendung der doppelten Menge Kupfersalz soll die Ausbeute von 54%⁸³ auf 87%⁸⁴ erhöhen.

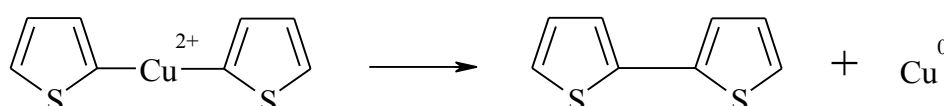


Abbildung 37: Monozentrischer Kupfer-Thiophen-Komplex und Ligandenkupplung.

Eine Zugabe von starken σ -Donoren wie N,N',N,N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) bewirkt eine Spaltung des *n*-BuLi-Oligomers und die Komplexbildung des Li⁺-Kations eine Polarisierung der Li-C-Bindung (Abbildung 38). Durch Zusatz von TMEDA und der doppelten Menge an Thiophen konnte bei Lithiierungstemperaturen um 0°C die Ausbeute auf 70% gesteigert werden.⁸⁵

⁸³ T. Kauffmann, *Angew. Chem.*, **1974**, 86, 321

⁸⁴ T. Washino, M. Yoshikura, S. Obata, *Agric. Biol. Chem.* EN 50, **1986**, 3, 565

⁸⁵ C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, Teubner, **1988**

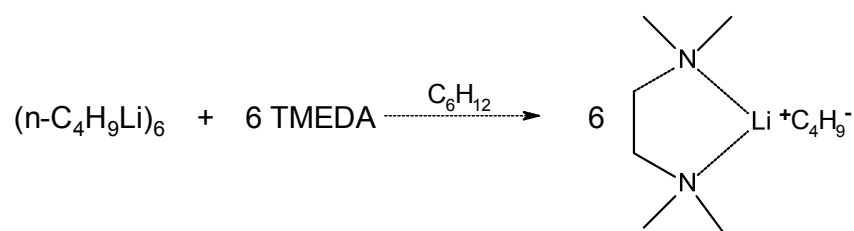


Abbildung 38: Spaltung des *n*-BuLi-Oligomers durch Zugabe von TMEDA.

4.3.2 Synthese von 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-dithiophen (2)

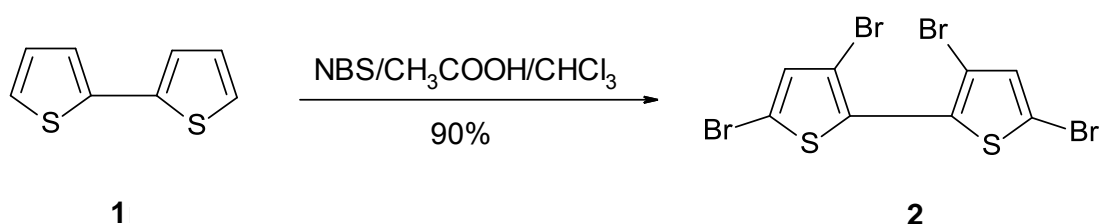


Abbildung 39: Synthese von 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-dithiophen (2).

Die Tetrabromierung von **1** läuft mit vier Äquivalenten *N*-Bromsuccinimid (NBS) in Chloroform/Essigsäure bei RT bzw. unter leichtem Erwärmen nahezu vollständig ab. Nach Zugabe der ersten zwei Äquivalente NBS erfolgt die Bromierung selektiv an der 5,5'-Position und erst nach Zugabe von einem weiteren Äquivalent NBS die Bromierung in der 3,3'-Position. Nach zwei Stunden fällt viel Niederschlag in der Lösung aus. Der Niederschlag löst sich wieder, wenn die Temperatur auf 40 °C stieg. Nach Kühlung fallen in der Reaktionsmischung weiße, nadelförmige Kristalle aus.

4.3.3 Synthese von 3,3'-Dibrom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen (3)

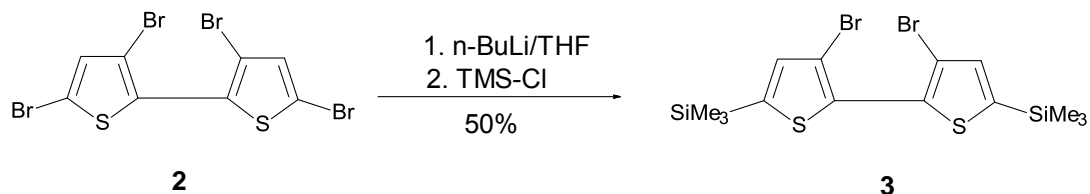


Abbildung 40: Darstellung von (3) über (2) mittels Trimethylsilyl Substituent an den 5,5'-Positionen.

Aufgrund der geringen Löslichkeit von Edukt **2** in Diethylether wird THF in dieser Reaktion als Lösungsmittel eingesetzt. 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-dithiophen **2** wird

durch einen Halogen/Lithiumaustausch mit zwei Äquivalenten *n*-BuLi in THF zunächst selektiv das Brom an den aktiveren 5,5'-Positionen durch Lithium ersetzt. Die Zugabe von *n*-BuLi erfolgte bei -70°C, um den unerwünschten Austausch an der 3,3'-Positionen zu vermeiden. Um einen möglichst vollständigen Austausch an den 5,5'-Positionen zu erhalten, lässt man die Temperatur nach beendeter *n*-BuLi-Zugabe auf -5°C steigen und rührt 6 Stunden bei dieser Temperatur weiter. Im nächsten Reaktionsschritt wird das 5,5'-Dilithium-3,3'-dibrom-2,2'-dithiophen mit Chlortrimethylsilan zu 3,3'-Dibrom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen **3** umgesetzt. Eine Ausbeute von 50% nach chromatographischer Trennung kann erzielt werden.

Um zu vermeiden, dass die Bromatome an den 3,3'-Positionen durch TMS-Gruppen ersetzt werden, darf in der Reaktion kein Überschuss an Chlortrimethylsilan verwendet werden. Das bewirkt deshalb keine vollständige Reaktion. Das Rohprodukt bestand aus unvollständig reagiertem Edukt **2** und Produkt **3**, welche sehr ähnliche R_f -Werte (**2** ($R_f = 0.75$), **3** ($R_f = 0.73$)) mittels Hexan als Laufmittel besitzen.

4.3.4 Synthese von 2,2',6,6'-Tetrakis-(trimethylsilyl)4,4'-spirobi[dithienogermol] (**4**)

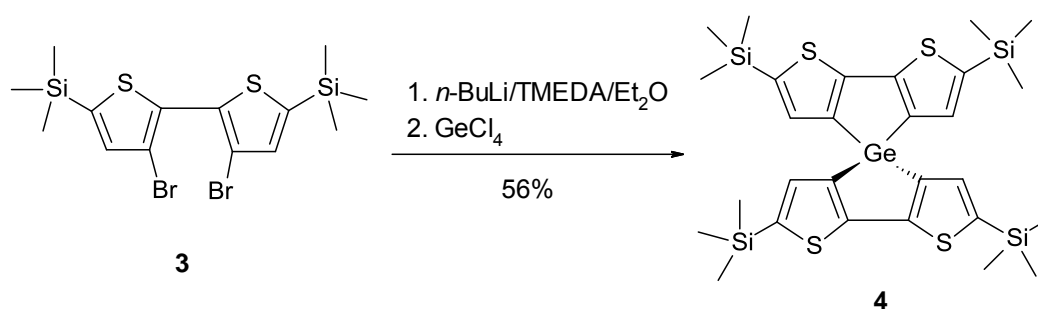


Abbildung 41: Darstellung von Spirobi[dithienogermol] (**4**) analog Ohshita²⁶.

Die aktiven 5,5'-Positionen werden mit TMS-Gruppen geschützt. Am 3,3'-Dibrom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen **3** werden durch einen Halogen-Lithium-Austausch mit zwei Äquivalenten *n*-BuLi in Diethylether selektiv die Bromatome an den 3,3'-Positionen durch Lithiumatome ersetzt. Zwei Äquivalente 3,3'-Dilithium-5,5'-trimethylsilyl-2,2'-bithiophen werden mit GeCl₄ gekuppelt und es entsteht das 2,2',6,6'-Tetrakis-(trimethylsilyl)-4,4'-spirobi[dithienogermol] **4**.

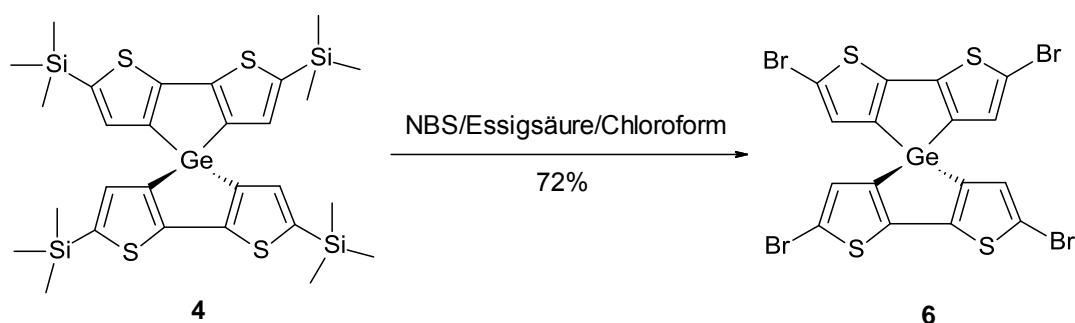
4.3.5 Synthese von 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[dithienogermol] (**6**)

Abbildung 42: Darstellung von (**6**) über radikalische Wege mittels NBS.

Es wird zuerst ein Versuch zum Austausch von TMS gegen Brom durchgeführt. Die Bromierung mit NBS analog Barrett und Neil⁸⁶ ist nicht erfolgreich. Jedoch kann über 90% des Edukts zurückgewonnen werden. Beim zweiten Versuch wird Essigsäure eingesetzt. Edukt **4** reagiert mit vier Äquivalenten NBS in Chloroform/Essigsäure bei RT ab. NBS reagierte mit Essigsäure zu Br₂ unter Bildung von Succinimid. Eine weitere Möglichkeit bot Radikalkettenabbruch ähnlich der Wohl-Ziegler-Reaktion. Nach zwei Stunden ist viel gelblicher Niederschlag in der Lösung ausgefallen, weil Produkt **6** eine schlechte Löslichkeit in Chloroform besitzt. Die Ausbeute bei dieser Reaktion beträgt 72%. **6** wird in den weiteren Synthesen als Edukt eingesetzt.

4.3.6 Synthese von 2,2',6,6'-Tetraphenyl-4,4'-spirobi[dithienogermol] (**10**)

Im Jahr 2004 werden von Katz⁸⁷ et al. Phenylen-Thiophen-Oligomere synthetisiert. Sie stellten Feldeffekttransistoren mit 5,5'-Bis(4-hexylphenyl)-2,2'-bithiophen (6PTTP6) her und bestimmen die Ladungsträgerbeweglichkeit zu 0.1 cm² V⁻¹ s⁻¹. Diese Materialien können auch durch Substitution an den Endpositionen in n-Kanal- oder ambipolare Transistoren umgewandelt werden.

Vierfach bromiertes Dithienogermol **6** soll zunächst durch die Einführung von vier gleichen Substituenten an die 2,2',6,6'-Positionen symmetrisch funktionalisiert

⁸⁶ A. G. M. Barrett, I. A. Neil, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 1815.

⁸⁷ H. E. Katz, T. Siegrist, P. Gopalan, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 8567

werden. Wegen der geringeren Giftigkeit wird die Suzuki-Reaktion als bevorzugte Kupplungsreaktion ausgewählt. Die phenylsubstituierten Spirobi[dithienogermole] lassen sich mit den analogen Spirocyclopentadithiophenen vergleichen. Das zu Verbindung **10** analoge Spirocyclopentadithiophen ist 4P-SCPDT, das von J. Londenberg synthetisiert wird.³⁰

Zur Synthese von **10** wird über eine Suzuki-Kupplung die erhältliche Phenylboronsäure mit 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[dithienogermol] **6** zur Reaktion gebracht. Dabei werden 10 mol% Pd(PPh₃)₄ pro Kupplung eingesetzt. Nach etwa 6 Stunden ist die Reaktion beendet und das DC zeigt bei Entwicklung mit Hexan/Dichlormethan (6:4) im unteren Drittel der Platte einen intensiven gelben Fleck mit langem Schwanz und blauer Fluoreszenz (unter 254 und 366 nm). Das Rohprodukt wird über Säulenchromatographie mit Hexan/Dichlormethan (3:2) eluiert und man erhält ein hellgelbes, feines Pulver **8**. Das Produkt **8** wird über Massenspektrometrie (MALDI) analysiert (Abbildung 43) und ein großes Signal der Masse ($m/z=2166$ g/mol) bestimmt. Dieser Massewert entspricht nicht dem gewünschten Produkt **10** (705 g/mol). Eine Charakterisierung mittels ¹H- und ¹³C-NMR ist nicht möglich.

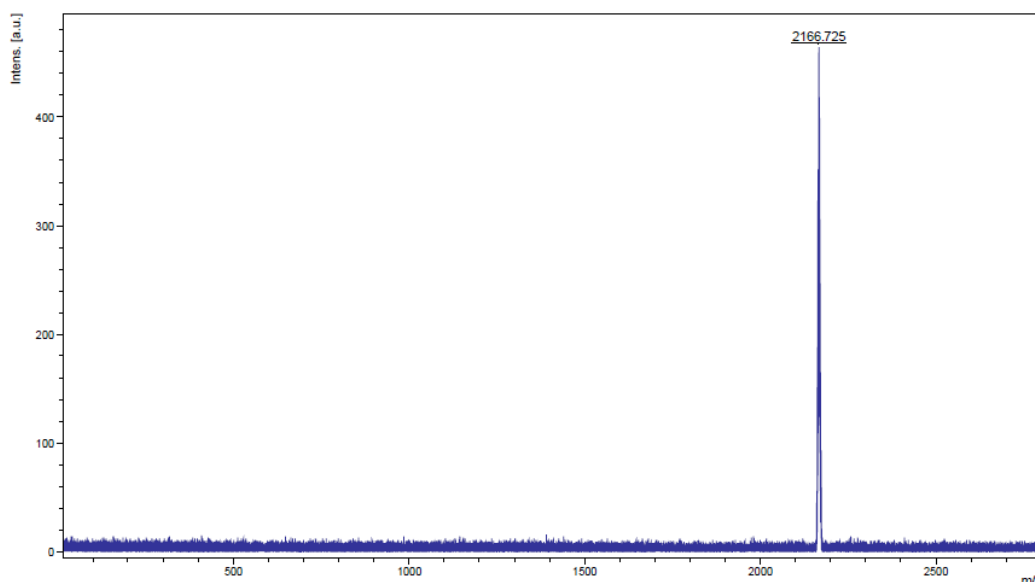


Abbildung 43: MALDI-MS von Produkt **8**.

Die weitere Charakterisierung erfolgt mittels Röntgenkristallstrukturanalyse (Abbildung 44). Dazu wird Produkt **8** in wenig heißem DCM gelöst und lässt das

Lösungsmittel sehr langsam verdunsten, so dass sich nach einigen Tagen hellgelbe, kugelige Kristalle bilden, die für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind. Die Röntgenkristallstruktur zeigt, dass die Verbindung **8** ein zyklisches Trimer darstellt. Im Molekülzentrum ist ein alternierender Germanium-Sauerstoff-Heteroatom-Sechs-Ring. Jedes Germaniumatom verbindet zwei 5,5'-Diphenyl-2,2'-dithiophen-Gruppen

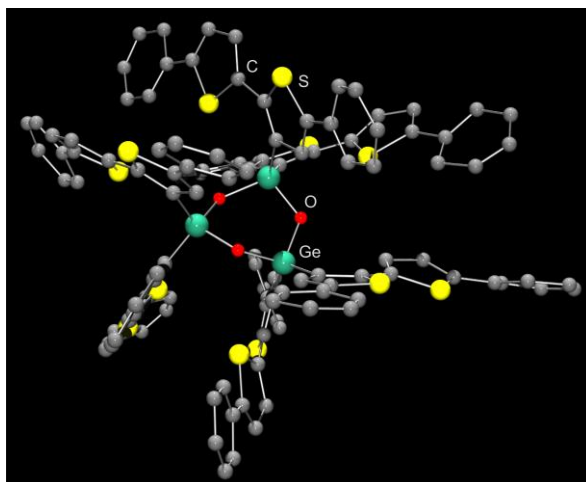


Abbildung 44: Röntgenkristallstruktur von Hexa(5,5'-diphenyl-2,2'-dithiophenyl)cyclotrigermoxan **8**.

Die Reaktion erfolgt unter den Bedingungen der Palladium-katalysierten Suzuki-Kupplung. Dabei werden die Bromatome des Edukts **6** durch Phenylgruppen an den Position 2,2',6,6' ersetzt. Die Spiro-Funktionalität ist nicht mehr vorhanden. Zwei Germanium-Kohlenstoff-Bindungen werden gespalten und Sauerstoff-Germanium-Bindungen werden gebildet. Dadurch entsteht die Konfiguration eines Germanium-Sauerstoff-Heteroatom-Ringes.

Woher kommen die Sauerstoff-Atome? Es gibt drei Möglichkeiten: von der Phenylboronsäure, vom Wasser oder der Base (K_2CO_3). Um den Reaktionsmechanismus zu klären, werden folgende Versuche gemacht:

Zuerst werden die Sauerstoffatome aus der Phenylboronsäure getestet. Die Hydroxygruppe greift am Germaniumatom an und bricht die Verbindung zwischen Germanium und Kohlenstoff. Aus diesem Grund werden in Versuch 1 die OH-Gruppen der Phenylboronsäure durch Pinacol geschützt und der erhaltene Phenylboronsäure-Pinacolester in der Reaktion eingesetzt. Nach etwa 6 Stunden ist

die Reaktion beendet und das DC zeigt mit Hexan/Dichlormethan (3:2) im unteren Drittel der Platte einen intensiven, gelben Fleck. Der Fleck wird von der DC-Platte abgekratzt und die Masse bestimmt (MALDI). Das größte Signal entspricht der Masse von Produkt **8**.

In Versuch 2 wird Kaliumcarbonat durch Caesiumfluorid (CsF) ersetzt und es wird mit Phenylboronsäure, H₂O, Pd(PPh₃)₄ umgesetzt. Nach 6 Stunden werden fast 90% Edukt zurückgewonnen. Die Reaktion ist nicht erfolgreich.

Der Versuch 3 wird ohne Wasser durchgeführt (Abbildung 45). Nach 6 Stunden ist die Reaktion beendet und das DC zeigt mit Hexan im unteren Drittel der Platte einen intensiven, gelben Fleck mit hellgrüner Fluoreszenz (unter 254 und 366 nm). Das Rohprodukt wird bei der säulenchromatographischen Aufreinigung mit Hexan/Dichlormethan (9:1) eluiert und man erhält ein gelbes Pulver. Löste man dieses gelbe Pulver in wenig heißem DCM/Hexan-Gemisch und lässt das Lösungsmittel dann sehr langsam verdunsten, fallen nach einigen Tagen orange-gelbe Kristallnadeln aus. Diese könnten mittels ¹H- und ¹³C-NMR, Massenspektrometrie (MALDI) und Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Es handelt sich um Produkt **10**.

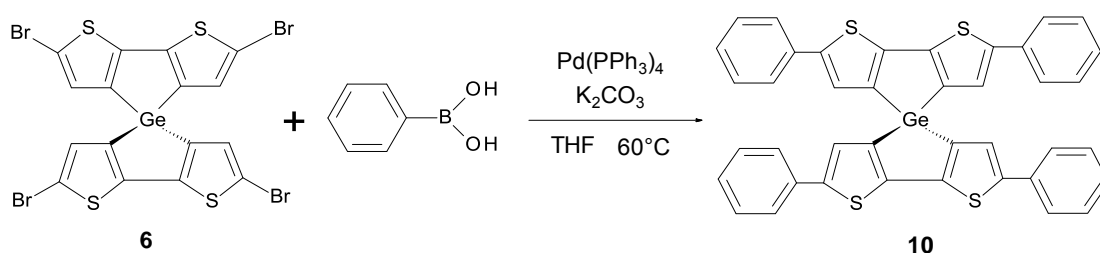


Abbildung 45: Darstellung von (**10**) über (**6**) mittels Tetrakis(triphenylphosphine)palladium, Phenylboronsäure, Kaliumcarbonat und ohne Wasser.

Abschließend wird im Versuch 4 das Produkt **10** mit Wasser in THF bei 60°C erhitzt. Nach 4 Stunden kann anhand einer DC-Platte nur Verbindung **10** nachgewiesen werden. Dann wird Kaliumcarbonat zugegeben und weitere zwei Stunden bei 60°C gerührt. Die Farbe des Reaktionsgemisches verändert sich nach hellgelb und eine

erneute DC-Untersuchung zeigt einen intensiven gelben Fleck des Produkts **8** (Abbildung 46).

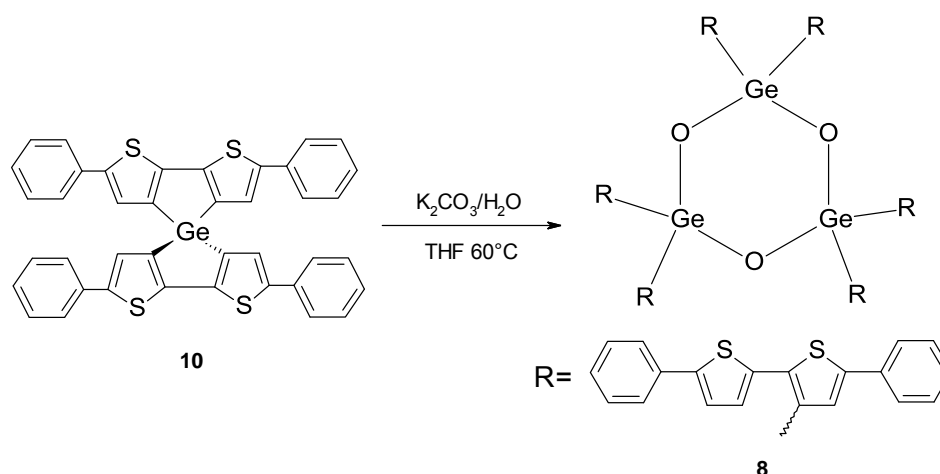


Abbildung 46: Darstellung von (**8**) über (**10**) mittels Kaliumcarbonat und Wasser.

Um mehr Ausbeute zu bekommen, wird im Versuch 5 wie bei der Reaktion oben weitere 4 Stunden bei 80°C erwärmt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie erhält man nur das Fragment 5,5'-Diphenyl-2,2'-dithiophen und kein Produkt **8**. Diese Reaktion ist demnach temperaturempfindlich, weil die Bindungsenergie der Germanium-Kohlenstoff-Bindung niedriger als die der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist.

4.3.7 Synthese von Hexa(5,5'-diphenyl-2,2'-dithiophenyl)cyclotrimeroxan (**8**)

Wie bereits in Kapitel 4.3.7 angesprochen ist Wasser eine Schlüsselsubstanz in der Reaktion. Im Jahr 1985 veröffentlichten Barton und Hussmann⁸⁸ einen Report über Cyclotrisiloxan. 1,1-Dichlortetramethyldisilan wird durch Hydrolyse mit Wasser zum 1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetrakis(trimethylsilyl)-cyclotetrasiloxan (**13**) umgesetzt (Abbildung 47). Die Reaktionsmischung wird weiter erwärmt und das Produkt Cyclotrisiloxan gebildet. Es besteht ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Cyclotetrasiloxan und Cyclotrisiloxan.

⁸⁸ T. J. Barton, G. P. Hussmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 7581

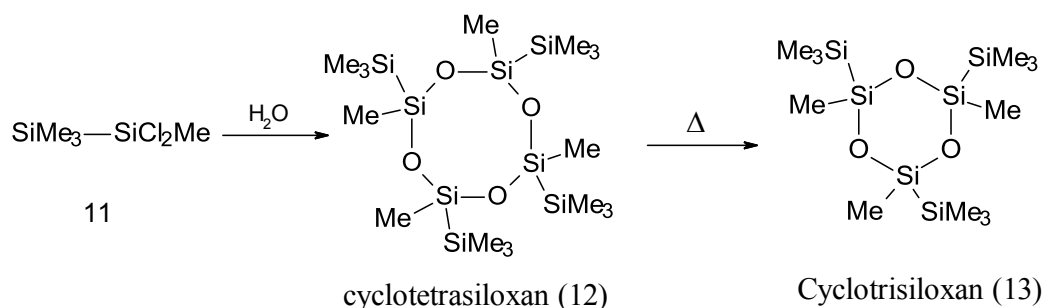


Abbildung 47: Darstellung von (13) über (11) mittels Wasser nach [89].

Eine gezielte Synthese der sechsgliedrigen Heterocyclen $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ ist prinzipiell möglich durch Umsetzung eines Gemisches des Dichlortetraphenyldigerman $(\text{ClPh}_2\text{Ge---GePh}_2\text{Cl})$ und Dichlor(diphenyl)german $(\text{Ph}_2\text{GeCl}_2)$ mit Natronlauge^{89,90} (Abbildung 48). Neben- und Hauptprodukte sind alternierende 6-, bzw. 8-Ringe, deren Ausbeute zueinander temperaturabhängig ist.⁹¹

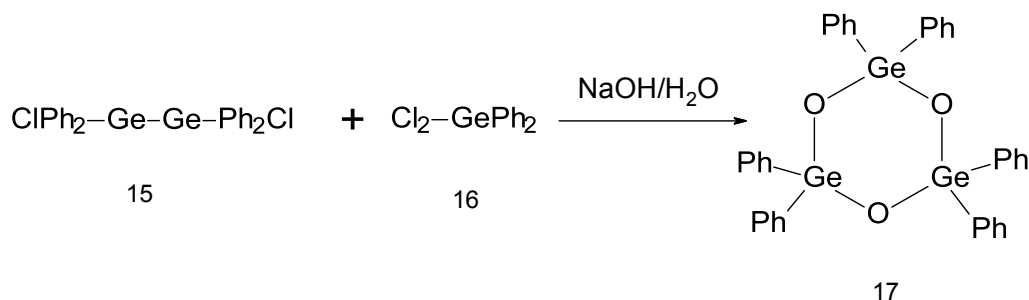


Abbildung 48: Darstellung von (17) über (15, 16) mittels Wasser und Natriumhydroxid Nach [91].

Der „vermutete“ Reaktionsmechanismus von Produkt 8 wird in Abbildung 49 gezeigt und dargestellt. Der erste Schritt ist eine Suzuki-Kupplung unter Bildung des gewünschten Produkts 10. Dieses ist aber nur ein Zwischenprodukt in der Reaktion. Es wird von Wasser und Kaliumcarbonat hydrolysiert. So entstehen zuerst vier $(\text{ROH})_2\text{Ge}$ Einheiten, die unter Abspaltung von vier Wassermolekülen zu einem achtegliedrigen Heterozyklus $\text{R}_8\text{O}_4\text{Ge}_4$ (7) weiter reagierten. Durch weiteres Erhitzen wird aus einem „metastabilen“ Zwischenprodukt 7 die stabile Verbindung 8 erhalten.⁹¹

⁸⁹ M. Dräger, K. Häberle, *J. Org. Chem.*, **1985**, 280, 183

⁹⁰ H. Puff, S. Franken, W. Schuh, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 256, 23

⁹¹ J. Beckmann, D. Dakternieks, A. E. K. Lin, K. F. Lim, K. Jurkschat, *J. Mol. Stru.:Theochem*, **2006**, 761, 177

Zwischen dem Sechs- und dem Acht-Heterocyclenring besteht ein thermodynamisches Gleichgewicht. Dieses wird von entropischen Faktoren bestimmt. Außerdem sind die Ringgrößen und der Raumbedarf abhängig von den Substituenten R. Kleine Substituenten R begünstigen größere Ringe und ein gleichzeitiges Auftreten von Oligomeren und Polymeren als Nebenprodukte wird beachtet. Kleine Ringe weisen eine niedrige Zustandsenergie auf und sind thermodynamisch stabiler bei hoher Temperatur.

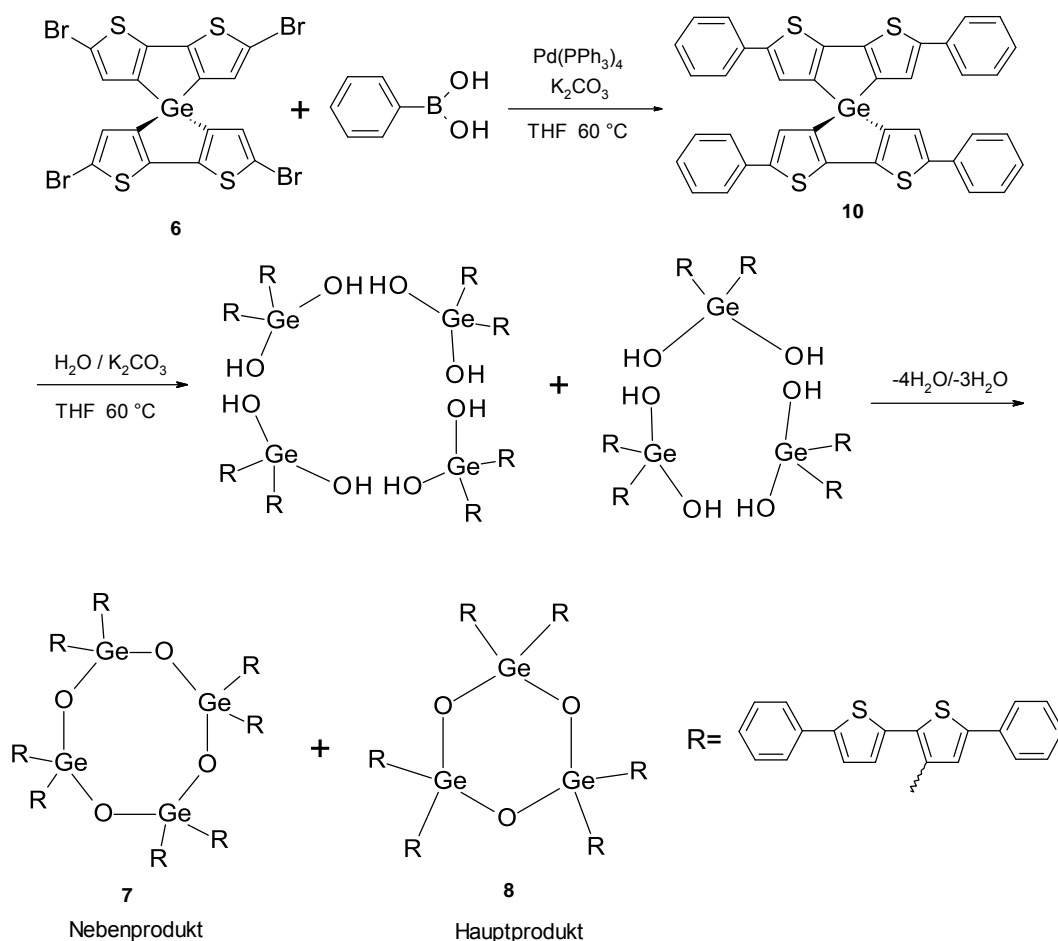


Abbildung 49: Reaktionsmechanismus von Hexa(5,5'-diphenyl-2,2'-dithienophenyl)cyclotrigermoxan.

4.3.8 Synthese von 2,2',6,6'-Tetrakis(biphenyl-4-yl)4,4'-spirobi[dithienogermol] (**18**)

Die Synthese des 2,2',6,6'-Tetrakis-(biphenyl-4-yl)-4,4'-spirobi[dithienogermol] (**18**) (Abbildung 50) erfolgt analog zur Synthese von **10** durch Suzuki-Kupplung der

kommerziell erhältlichen Biphenyl-4-yl-boronsäure mit 4Br-Spirobi[dithienogermol] **6**. Nach etwa 10 Stunden ist die Reaktion beendet und die DC-Kontrolle (Laufmittel: Hexan / DCM, 9:1) zeigt einen gelben Hauptfleck mit grüner Fluoreszenz. Über dem Hauptfleck befinden sich noch schwache, gelbe Flecken mit grüner Fluoreszenz, bei denen es sich um geringe Mengen teilgekuppelter Produkte handelt. Die zwei Flecken werden von der DC-Platte abgekratzt und es wird jeweils eine massenspektroskopische Messung durchgeführt. Das größte Signal entspricht der Masse von **18** ($m/z=1010$ g/mol) und es gibt auch ein Signal, das der Dreifachkupplung **19** (Brom fehlt, $m/z = 868$ g/mol) entspricht. Das Produkt **18** scheint empfindlich zu sein, da die gelbe Farbe sowohl auf der DC-Platte unter Lichteinwirkung schnell in ein dunkles Braun übergeht. Vermutlich das Produkt sich teilweise in der Säule zersetzt.

Wegen der schweren Löslichkeit von **18** in den meisten verfügbaren Lösungsmitteln ist die Aufreinigung auf chromatographischem Weg problematisch.

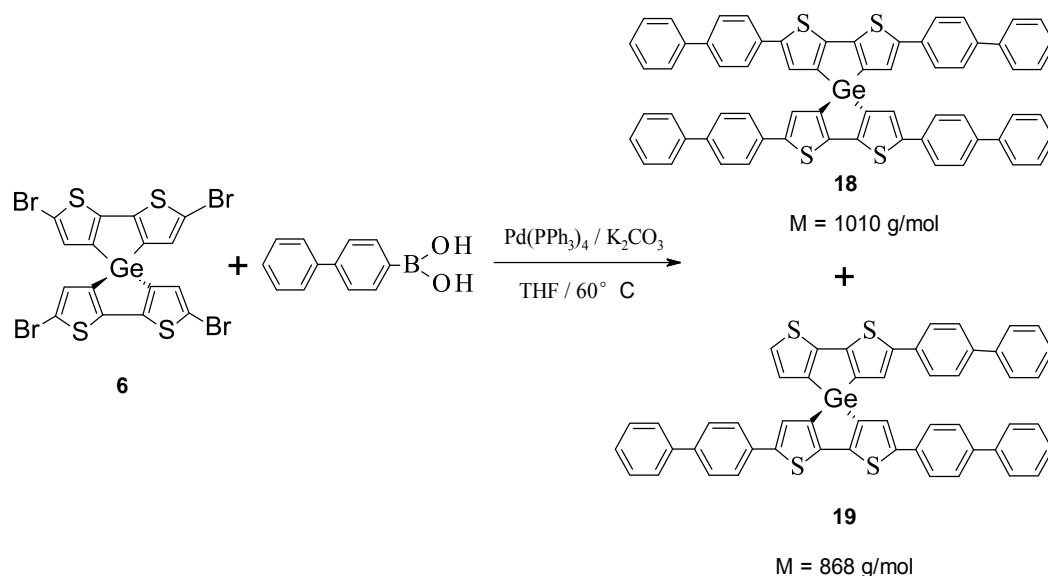


Abbildung 50: Darstellung von (**18**) und (**19**) über (**6**) mittels Suzuki-Kupplung.

4.3.9 Synthese von 4,4'-Spirobi[dithienogermol] (**24**) mit Bu₄NF

Die Spaltung der Trimethylsilyl(TMS)-Gruppen wird in einer Tetrabutylammonium-fluorid (Bu₄NF) Lösung durchgeführt (Abbildung 51). Diese Methode wird von Y.

Miyata et al.⁹² im Jahr 2005 beschrieben. Die Desilylierung erfolgt in THF mit vier äquivalenten Mengen an Bu₄NF. Die Fluorid-Ionen entfernen zuerst die TMS-Gruppen und die Protonierung mit Wasser führt schließlich zum Produkt **24**. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung erhält man ein weißes Pulver. Dieses Pulver wird mit Hilfe von Massenspektrometrie (MALDI) analysiert und man erhält ein großes Signal (m/z=1257). Vermutlich wird die Germanium-Kohlenstoff-Bindung gespalten und eine Bindung mit dem Sauerstoffatom geknüpft, so dass sich Germanium-Sauerstoff-Ringe bilden. Da eine Kristallisation nicht zum Erfolg führt, kann der erhaltene Stoff nicht mit einer Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

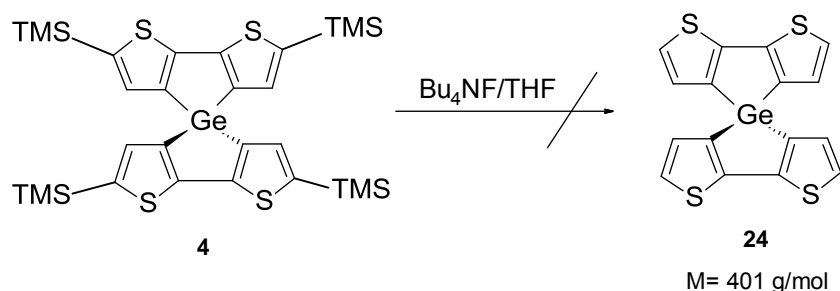


Abbildung 51: Synthesversuch von 4,4'-Spirobi[dithienogermol] (**24**).

4.3.10 Synthese von 4,4'-Spirobi[dithienogermol] (**24**)

Wie bereits in Kapitel 4.3.9 angesprochen ist die direkte Desilylierung mit Tetrabutylammoniumfluorid (Bu₄NF)-Lösung nicht erfolgreich. Deshalb soll eine Debromierung zum Produkt **24** führen (Abbildung 52). Ausgehend von **6** kann durch einem Brom-Lithium-Austausch mit *n*-BuLi in THF selektiv in der 3,3',6,6'-Position lithiiert werden. Bricht man die Reaktion mit NH₄Cl-Lösung ab, so entsteht das vollständig protonierte 4,4'-Spirobi[dithienogermol] **24** in einer Ausbeute von 50%. Die Kristallisation aus DMF ergibt röntgenkristallstrukturanalytisch charakterisierbare Kristalle.

⁹² Y. Miyata, T. Nishinaga, K. Komatsu, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 1147

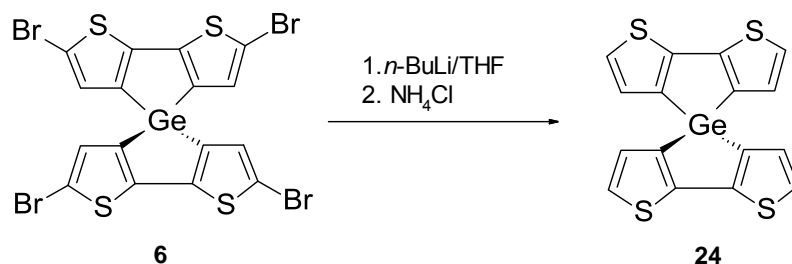


Abbildung 52: Darstellung von (24) über (6) mittels *n*-Butyllithium und Ammoniumchlorid Debromierung

4.3.11 Synthese von 4,4'-Spirobi[dithienogermol-2,2'-diyl]bis-3(2-cyanobut-2-enedinitril) (46)

Unsubstituierte Thiophene sind bekanntermaßen leicht oxidierbar. Die Reduzierbarkeit ist vergleichsweise schlecht, da Thiophen wegen des Elektronenreichtums wenige Bestrebungen zeigt, weitere Elektronen aufzunehmen. Bringt man hingegen Endgruppen an, die die Elektronendichte im Thiophen verringern, so wird es deutlich einfacher, Elektronen zu injizieren. Dem Ziel wird durch Anbringung von Tricyanovinyl-Endgruppen (TCV) gefolgt (Abbildung 53). Wäre der Substituent in der Lage, reversibel Elektronen aufzunehmen und zu delokalisieren, könnten die Eigenschaften der resultierenden Spiroverbindung bezüglich der Reduktion noch weiter optimiert werden.⁹³

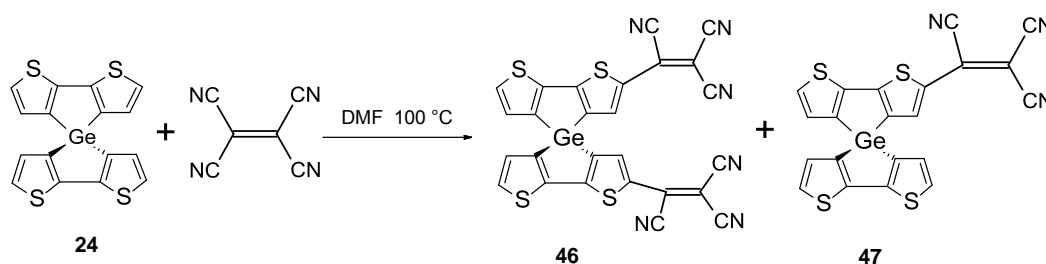


Abbildung 53: Synthese von 2TCV-Spirobi[dithienogermol] (46).

Nach etwa zwei Stunden bei 40°C zeigt eine Analyse des Rohprodukts auf einer DC-Platte (Laufmittel: DCM/Hexan = 7:3) zwei etwa gleich große violette Flecke. Nach weiteren 8 Stunden bei 100 °C ist der obere Fleck nur noch schwach erkennbar und der untere sehr intensiv. Mittels Säulenchromatographie werden die beiden

⁹³ J. Casado, M. C. R. Delgado, M. C. R. Merchán, V. Hernández, J. T. L. Navarrete, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5458

Substanzen getrennt. Bei der unpolareren Substanz, die nur in sehr geringer Ausbeute entstanden ist, handelte es sich um das einfach gekuppelte Produkt **47**. Vermutlich wird die Elektronendichte in der entsprechenden Spirohälfte bereits durch die Anbringung einer TCV-Gruppe soweit erniedrigt, dass es nicht zu einer zweiten Kupplung in der gleichen Spirohälfte kann. **46** wird deutlich einfacher und sehr selektiv durch direkte Reaktion von **24** mit einem Überschuss Tetracyanovinyl in trockenem DMF bei 100°C in einer Ausbeute von 67% dargestellt. Eine ähnliche Reaktion wird von Ohshita et al.⁹⁴ bei dem siliziumüberbrückten 2,2'-Dithiophen in einer Ausbeute von 85% und von Londenberg³⁷ bei 2TVC-SCPDT in einer Ausbeute von 87% durchgeführt. Löst man **46** in wenig heißem DCM (intensiv rote Farbe) und lässt das Lösungsmittel dann sehr langsam verdunsten, bilden sich dunkelgrüne Kristalle mit metallischem Glanz, die für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind.

4.3.12 Synthese von 2,2',6,6'-Tetrakis(4-methoxy-phenyl)4,4'-spirobi[dithienogrol] (**51**)

Untersuchungen von Seo et al. haben gezeigt, dass sich bei 4-Methoxytriphenylamin die hohe Tendenz zeigt, Radikalkationen zu stabilisieren und ihre Dimerisierung zu verhindern.⁹⁵ Außerdem hat die Einführung von Methoxygruppen eine Auswirkung auf die Lochbeweglichkeit, was sich in einer um den Faktor sieben erhöhten Beweglichkeit eines *para*-substituierten Methoxyderivates von TPD im Vergleich zu TPD selbst widerspiegelte.⁹⁶

Aus diesen Gründen ist eine weitere Variante die Suzuki-Kupplung von 4-Methoxyphenylboronsäure mit 4Br-Spirobi[dithienogermol] **6** interessant. Nach 10 Stunden ist die Reaktion beendet und die Dünnschichtchromatographie (Laufmittel: Hexan/DCM=9:1) zeigt einen gelben Hauptfleck mit blauer Fluoreszenz. Mittels

⁹⁴ J. Ohshita, K. H. Lee, M. Hashimoto, Y. Kunugi, Y. Harima, K. Yamashita, A. Kunai, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 1891

⁹⁵ E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 3498.

⁹⁶ J. S. Facci, M. Stolka, *Phil. Mag. B*, **1986**, 54, 1.

Säulenchromatographie wird Produkt **51** isoliert und ein feines Pulver erhalten. Durch Lösen in DCM und langsames Auskristallisieren lassen sich orangegelbe Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erzeugen. Es wird eine Ausbeute von 58% erzielt.

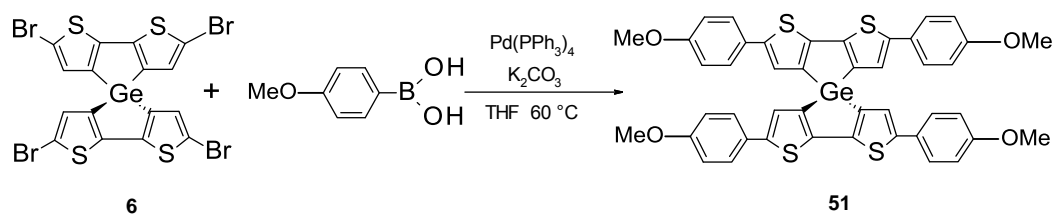


Abbildung 54: Darstellung von **51** aus **6** mittels Suzuki-Kupplung.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Spektroskopische Charakterisierung

Über die spektroskopische Charakterisierung der Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften können Aussagen über Unterschiede der Gleichgewichtsgeometrien des angeregten und des Grundzustandes, das optische HOMO-LUMO-Gap und die Lebensdauer des angeregten Zustandes gewonnen werden. Die im Folgenden charakterisierten Verbindungen werden in DCM (spektroskopische Qualität) bei einer Konzentration von 10^{-6} mol/L vermessen, um Konzentrationsquenching bei den Fluoreszenzmessungen zu vermeiden.

5.1.1 Vergleich von Spiro-Germol (**24**) und SCPDT (**52**)

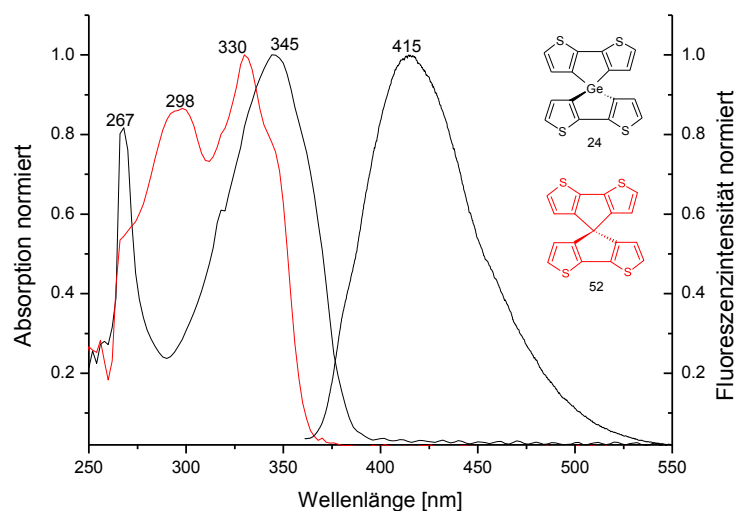


Abbildung 55: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **24** und **52**. Der Messwert der Verbindung **52** von J. Londenberg.

Abbildung 55 zeigt das Absorptionsspektrum sowie das Emissionsspektrum von Spiro-Germol **24** in Lösung. Eine schmale Absorptionsbande liegt bei 267 nm und die längstwellige breite Bande bei 345 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $19000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Im Vergleich zu **52** sind die Banden um 31 nm ($298 \text{ nm} \rightarrow 267 \text{ nm}$) hypsochrom und 15 nm ($330 \text{ nm} \rightarrow 345 \text{ nm}$) bathochrom verschoben. Exemplarisch

wird am Wendepunkt der abfallenden Flanke der längstwelligen Absorption eine Tangente gezeichnet. Der Schnittpunkt mit der Abszisse wird optisches Onset (λ_{Onset}) genannt und entspricht der Energie zwischen HOMO und LUMO. Durch Umrechnung erhält man die Energie des optischen HOMO-LUMO-Gaps E_g^{opt} . Aus $E = h \cdot c / \lambda$ folgt $E_g^{\text{opt}} [\text{eV}] = 1240 / \lambda_{\text{Onset}} [\text{nm}]$. Das optische Onset von **24** und **52** kann bei 382 nm und 361 nm bestimmt werden, was einem optischen HOMO-LUMO-Gap von 3,25 eV und 3,43 eV entspricht. In Verbindung **24** ist das C-Atom im Spirokern von **52** durch ein Germanium-Atom ersetzt worden, dessen optisches HOMO-LUMO-Gap mit 3,25 eV hingegen um 0,18 eV kleiner als das von **52** ist. Das ungewöhnliche optische Verhalten von Germolen wird durch ihr tiefes LUMO-Energieniveau verursacht. Das liegt daran, daß die Interaktion zwischen dem σ^* -Orbital des Germaniums und dem π^* -Orbital der Butadien-Einheit das LUMO-Energieniveau absenkt.

Das Fluoreszenzspektrum **24** zeigt eine breite Bande bei 415 nm ohne Schwingungsfeinstruktur mit einer Stokes-Verschiebung von 70 nm. Man erhält eine Fluoreszenzquantenausbeute von 3%. Die Referenzsubstanz SCPDT **52** weist keine Fluoreszenz in diesem Bereich auf.

5.1.2 Vergleich von Spiro-4P-Germol (**10**) und Spiro-4P-CPDT (**79**)

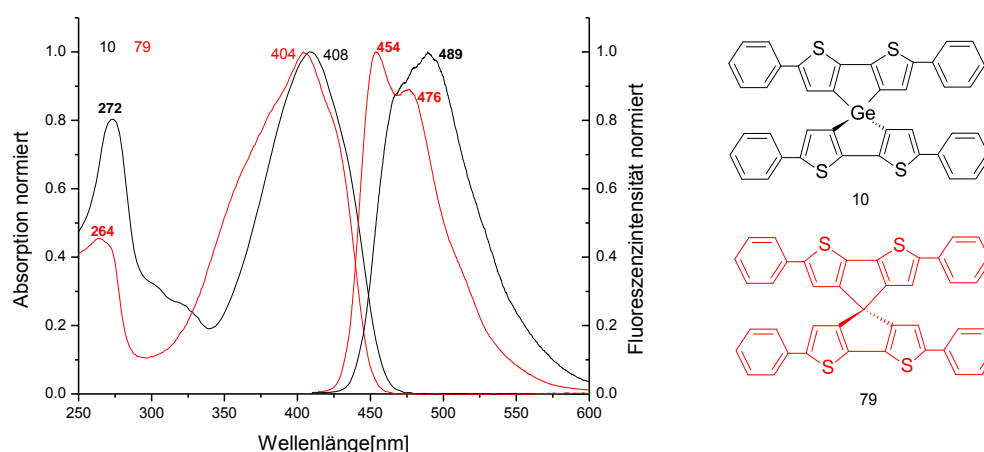


Abbildung 56: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **10** und **79**. Der Messwert der Verbindung **79** von J. Londenberg.

Abbildung 56 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Spiro-4P-Germol **10** und Spiro-4P-CPDT **79**. Das Absorptionsspektrum von **10** zeigt ein breites Band bei 408 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $93600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und ein schwächeres Maximum bei 272 nm. Im Vergleich zu 4P-SCPDT **79** sind die Absorptionsmaxima um 4 nm bathochrom verschoben ($404 \text{ nm} \rightarrow 408 \text{ nm}$) und eine kleinere Bande um 8 nm bathochrom verschoben ($264 \text{ nm} \rightarrow 272 \text{ nm}$). **79** zeigt einen Extinktionskoeffizienten von $65600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, der um 30% kleiner ist als der von **10**. Der optische Onset von **10** liegt bei 461 nm, was einem optischen HOMO-LUMO-Gap von 2,69 eV entspricht. Das optische Onset von **79** liegt bei 455 nm und ist damit mit 2,73 eV um 0,04 eV größer. Wie bei **24** wird das ungewöhnliche optische Verhalten des Germols von seinem tiefen LUMO-Energieniveau verursacht. Das liegt daran, dass die Interaktion zwischen dem σ^* -Orbital des Germaniums und dem π^* -Orbital der Butadien-Einheit das LUMO-Energieniveau absenkt. Das Fluoreszenzspektrum von **79** zeigt ein Maximum bei 454 nm mit einer Schulter bei 476 nm. Die Maxima von Absorption und Emission sind um 50 nm gegeneinander verschoben. **10** zeigt eine breite Fluoreszenzbande ohne Schwingungsfeinstruktur bei 489 nm, die im Vergleich zu **79** um 35 nm bathochrom verschoben ($454 \text{ nm} \rightarrow 489 \text{ nm}$) ist und eine 81 nm Stokes-Verschiebung besitzt. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **10** beträgt 81%. Dieses Ergebnis zeigt, dass **10** eine deutlich höhere Quantenausbeute als **79** (17%)³⁷ und 5,5'-Diphenyl-2,2'-bithiophen (13%)⁹⁷ aufweist.

Bei der Verbindung **10** wird keine Schwingungsfeinstruktur beobachtet. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, daß die Verdrillung (Torsionswinkel) der Phenylringe bei **10** und **79** einen großen Einfluss hat.

⁹⁷ S. Hotta, S. A. Lee, T. Tamaki, *J. Heterocycl. Chem.*, **2000**, 37, 25.

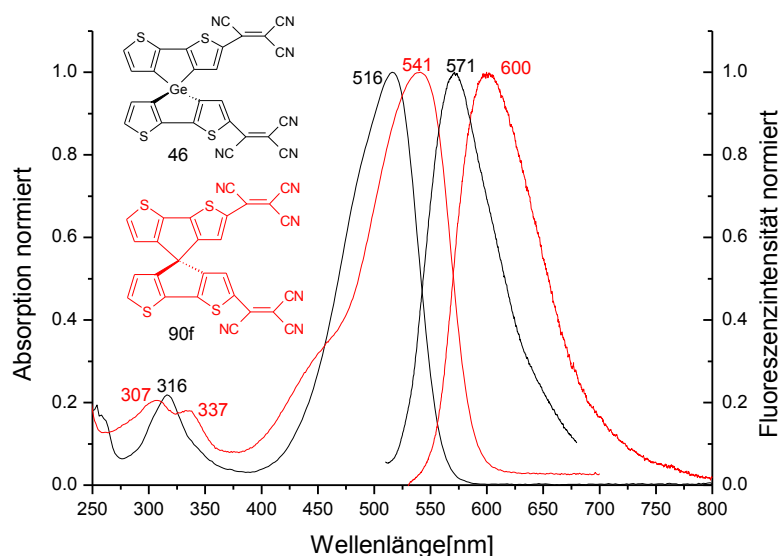
5.1.3 Vergleich von Spiro-2TCV-Germol (**46**) und Spiro-2TCV-CPDT (**90**)

Abbildung 57: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **46** und **90**. Der Messwert der Verbindung **90** von J. Londenberg.

Abbildung 57 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Verbindungen **46** und **90**. Beide Moleküle unterscheiden sich nur durch den Ersatz des C-Atoms im Spirokern der Verbindung **90** durch ein Ge-Atom in **46**. Letztere zeigt ein breites Absorptionsmaximum bei 516 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $12500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Im Vergleich zu 2TCV-SCPDT **90** (Extinktionskoeffizient $80300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ist das Absorptionsmaximum um 25 nm hypsochrom verschoben (541 nm \rightarrow 516 nm). **90** zeigt eine kleine Absorptionsbande bei 307 nm mit einer Schulter bei 337 nm. Durch Überlappung dieser zwei Banden entsteht bei der Verbindung **46** eine neue Bande bei 316 nm. Vergleicht man **46** mit dem unsubstituierten **24**, so wird der enorme Einfluss der Tricyanovinyl-Endgruppen auf das Absorptionsspektrum durch die bathochrome Verschiebung um 171 nm deutlich.

Das optische Onset von **46** liegt bei 556 nm, was einem optischen HOMO-LUMO-Gap von 2,23 eV entspricht. Das optische HOMO-LUMO-Gap von **90** ist mit 2,11 eV hingegen um 0,12 eV kleiner als das von **46**. Das Maximum der Fluoreszenzbande von **90** liegt bei 600 nm mit einer Stokes-Verschiebung von 59 nm. **46** zeigt eine im Vergleich zu **90** um 29 nm hypochrom verschobene Bande (600 nm

→ 571 nm) mit einer Stokes-Verschiebung von 45 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **46** beträgt 45%. Dieses Ergebnis zeigt, dass **46** eine deutlich höhere Quantenausbeute als **90** (<1%)³⁷ aufweist.

5.1.4 Ergebnisse zu Spiro-4Br-Germol (**6**) und Spiro-4TMS-Germol (**4**)

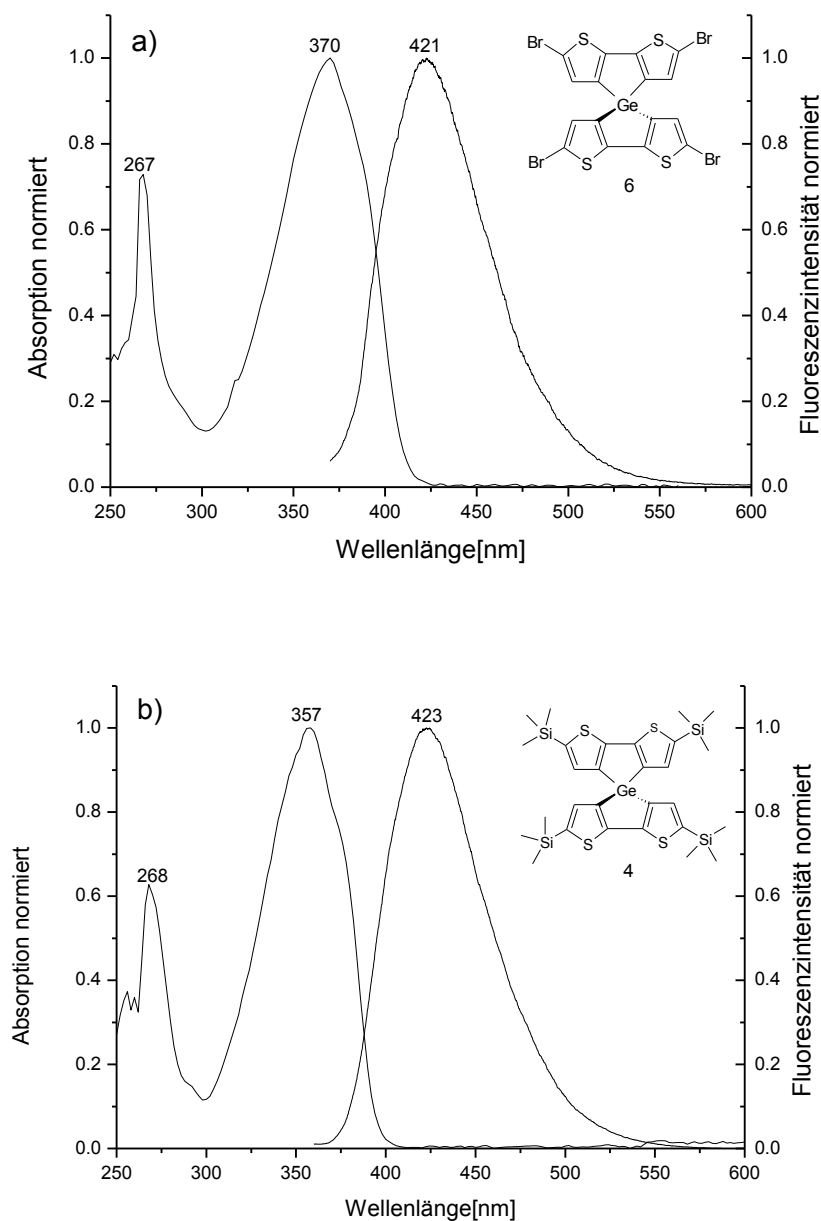


Abbildung 58: a) Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **6** b) Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **4**.

In Abbildung 58 a) zeigt das Absorptionsspektrum von Spiro-4Br-Germol **6** eine breite Bande bei 370 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $35700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und eine kleine schmale Bande bei 267 nm. Im Vergleich zu Spiro-Germol **24** (Abbildung 55) ist die breite Bande um 25 nm bathochrom verschoben, was auf die Vergrößerung des chromophoren Systems durch die zusätzlichen Brom-Endgruppen zurückzuführen ist. Die Bande bei 267 nm findet man genau wie bei **24**. Das optische Onset von **6** kann bei 410 nm bestimmt werden, was einem optischen HOMO-LUMO-Gap von 3,02 eV entspricht. Das optische HOMO-LUMO-Gap von **24** ist mit 3,25 eV hingegen um 0,23 eV größer als **6**. Das Maximum des Fluoreszenzspektrums weist eine Stokes-Verschiebung von 51 nm auf und bildet eine breite Bande (ohne Schwingungsfeinstruktur) mit einem Maximum bei 454 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 7%. Dieses Ergebnis zeigt, dass **6** eine höhere Quantenausbeute als **24** aufweist.

In Abbildung 58 b) zeigt das Absorptionsspektrum von Trimethylsilyl substituiertem Germol **4** eine breite Bande bei 357 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $35600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und eine kleine schmale Bande bei 268 nm. Die Verbindung **4** hat eine geringfügige bathochrome Verschiebung um 12 nm gegenüber der unsubstituierten Verbindung **24**. Der Effekt ist wesentlich geringer als bei der Phenyl- und Tricyanovinyl-Substitution. Das optische Onset von **4** kann bei 394 nm bestimmt werden, was einem optischen HOMO-LUMO-Gap von 3,15 eV entspricht. Das optische HOMO-LUMO-Gap von **24** mit 3,25 eV ist hingegen um 0,10 eV größer als von **4**. Die Fluoreszenzquantenausbeute ist 23%. Dieses Ergebnis zeigt, dass **4** eine höhere Quantenausbeute als **24** (3%) und **6** (7%) aufweist.

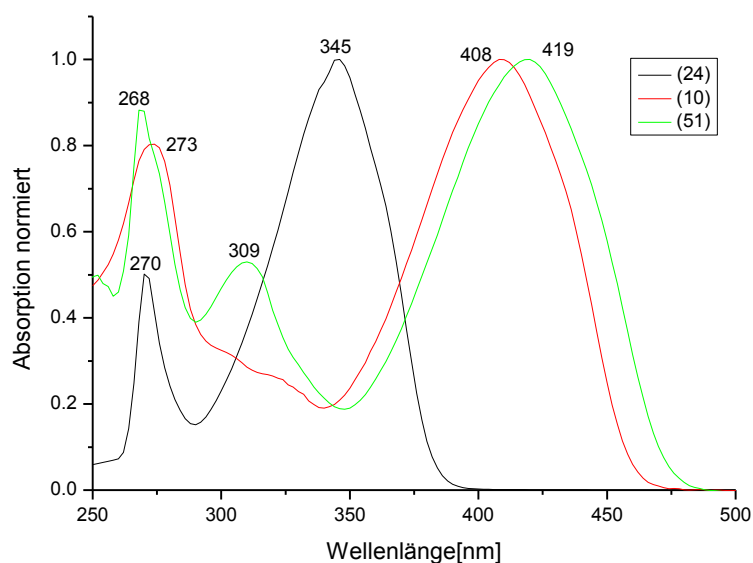
5.1.5 Vergleich von Spiro-Germol (**10**) (**24**) und (**51**)

Abbildung 59: Absorptionsspektren von **10**, **24** und **51**.

Die Absorptionsspektren von Spiro-4P-Germol **10** und Spiro-4*p*-Methoxyphenyl-Germol **51** weisen alle eine ähnliche Form auf wie die Spektren von Spiro-Germol **24** in (Abbildung 59). Das *p*-Methoxyphenyl substituierte Spiro-Germol **51** zeigt drei Absorptionsmaxima bei 268 nm, 309 nm und 419 nm. Im Vergleich zum unsubstituierten Spiro-Germol **24** ist die längstwellige Absorption um 74 nm bathochrom verschoben (345 nm→419 nm). **51** zeigt einen Extinktionskoeffizienten von $82300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (bei 419 nm), der um 77% größer ist als der von **24**. Im weiteren Vergleich ist die vom Phenylring substituierten Spiro-Germol **10** längstwellige Absorption um 63 nm bathochrom verschoben (345 nm→408 nm) und der Extinktionskoeffizient von $93600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (bei 408 nm) um 80% größer als der von **24**. Das optische Onset von **51** liegt bei 474 nm, was einem optischen HOMO-LUMO-Gap von 2,62 eV entspricht, welches um 0,63 eV kleiner als **24** (3,25 eV) und um 0,07 eV kleiner als **10** (2,69 eV) ist.

5.1.6 Zusammenfassung der spektroskopischen Ergebnisse

Substanz	Absorptionsmaxima [nm]	Emissionsmaxima [nm]	Abs. Koeffizient [10 ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹]	E _g ^{opt} [eV]	Φ %
4	268, 357	423 (λ ₀ =340)	3,56 (bei 357 nm)	3,15	23
6	267, 370	421 (λ ₀ =350)	3,57 (bei 370 nm)	3,02	7
8	360	-	23,98	2,87	-
10	272, 409	489 (λ ₀ =360)	9,36 (bei 409 nm)	2,69	81
24	267, 345	415 (λ ₀ =340)	1,9 (bei 345 nm)	3,25	3
46	316, 516	571 (λ ₀ =480)	1,25 (bei 516 nm)	2,23	45
51	268, 309, 419	489, 502 (λ ₀ =400)	8,23 (bei 419 nm)	2,62	41
52 ¹⁾	298, 330	-	2,06 (bei 330 nm)	3,43	-
79 ¹⁾	264, 404	454, 476	6,56 (bei 404 nm)	2,73	17
90 ¹⁾	307, 333, 541	600	8,03 (bei 541 nm)	2,11	<1

Tabelle 1: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den spektroskopischen Messungen. ¹⁾ Zum Vergleich sind die auf Spiro-CPDT basierenden Verbindungen ebenfalls aufgeführt. (Messwert von J. Londenberg) ²⁾ Anregungswellenlänge λ₀.

Die spektroskopischen Eigenschaften der Spiro-Germol-Verbindungen wurden durch UV-VIS- und fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen in Dichlormethan ermittelt. Die Absorptions- und Emissionsbanden des **6**, **10**, **24** sind im Vergleich mit denen der C-homoanalogen ähnlichen Strukturen (4Br-SCPDT, 4P-SCPDT, SCPDT) um 5-15 nm bathochrom verschoben, was auf eine Orbitalwechselwirkung zwischen dem Spirogermaniumatom und den Butadien-Einheiten des Rings zurückzuführen ist. Als einzige Ausnahme ist die Bande des Spiro-2TCV-Germols **46** um 29 nm hypsochrom verschoben.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten von **10** und **46** in Dichlormethan liegen mit ca. 81% und 45% im Vergleich zu den ähnlichen Verbindungen (4P-SCPDT, 2TCV-SCPDT) mit 17% und unter 1% viel höher.

Die symmetrischen Spiro-Germol Verbindungen **4**, **6**, **10**, **24**, und **51** sowie die unsymmetrische Verbindung **46** sind relativ leicht in THF, Dichlormethan und Aceton löslich. Die Farben im Lösungsmittel haben sich nicht viel geändert im Vergleich zum festen Zustand. Eine Ausnahme stellt Spiro-2TCV-Germol **46** dar. Löst man **46** in wenig heißem DCM (intensiv rote Farbe Abbildung 60) und lässt das Lösungsmittel dann sehr langsam verdunsten, bilden sich dunkelgrüne Kristalle mit metallischem Glanz.

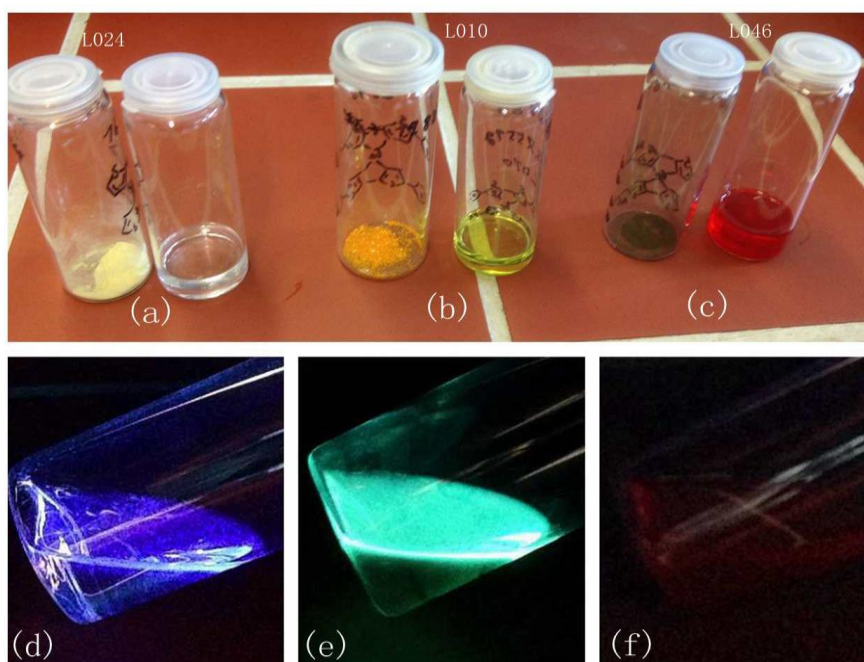


Abbildung 60: Bilder der Feststoffproben und Lösungen unter Beleuchtung mit UV-Licht L024 (d), L010 (e), L046 (F).

5.2 Thermoanalytische Charakterisierung (TGA)

Bei der Thermogravimetrischen Analyse (TGA), oft auch kurz als Thermogravimetrie (TG) bezeichnet, wird die Massenänderung der Probe bei Durchlaufen eines Temperaturprogramms in Abhängigkeit der Temperatur und der Zeit bestimmt.

Die Messungen können unter Inertgas, Luft, Sauerstoff oder im Vakuum durchgeführt werden. Damit kann die thermische Stabilität unter verschiedenen Umgebungsbedingungen nachvollzogen werden. Am Punkt der Zersetzung beginnt eine Gewichtsabnahme infolge des Abdampfens von Zersetzungsprodukten. Zur Definition der Zersetzungstemperatur wird in dieser Arbeit ein Gewichtsverlust von 5% festgelegt. Die TGA-Messungen werden mit einer Heizrate von 5 K/min im Stickstoffstrom (200 mL/min) durchgeführt. Bei 850°C wird der prozentuale Massenrückstandswert unter Stickstoff bestimmt, danach wird auf Luft umgeschaltet, um den Rückstand zu verbrennen. Bei Germaniumatom-haltigen Verbindungen ist selbst nach der Verbrennung oft noch ein poröser Rückstand vorhanden, wobei es sich sehr wahrscheinlich um Germaniumdioxid handelt.

Ein wesentlicher Aspekt für die in dieser Arbeit konzipierten und synthetisierten Verbindungen ist die Klärung der Frage des stabilisierenden Einflusses des Spirozentrums in Form des Germaniumatoms im Vergleich zu dem in Form eines Kohlenstoffatoms.

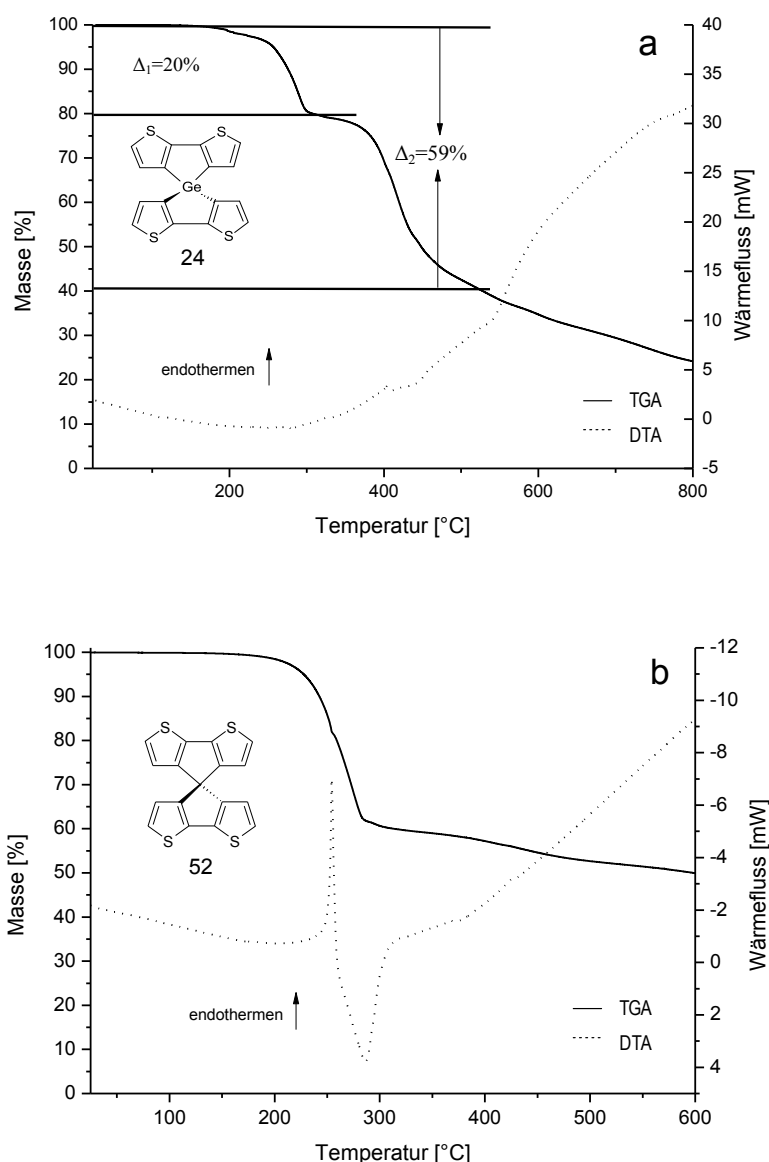
5.2.1 Vergleich von Spiro-Germol (**24**) und SCPDT (**52**)

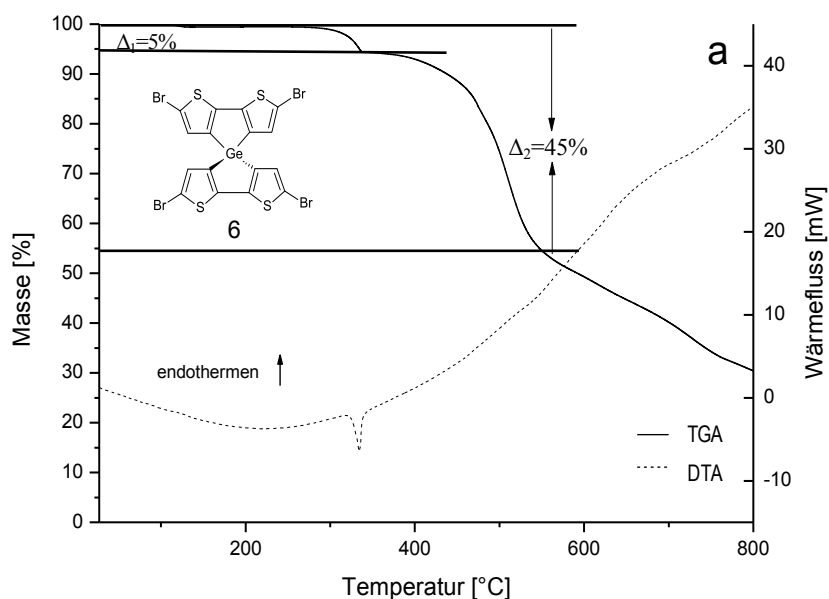
Abbildung 61: a) TGA- und DTA-Kurve von **24**. b) TGA- und DTA-Kurve von **52**. Der Messwert der Verbindung **52** von J. Londenberg.

Abbildung 61a zeigt die TGA-Kurve und die parallel dazu aufgenommene DTA-Kurve der unsubstituierten Spiro-Germol **24**. Ab etwa 180°C kommt es zu einer Massenabnahme, die bei 258°C einen 5% Massenabnahme-Wert erreicht und im Vergleich zu **52** ($T_{5\%}=228^\circ\text{C}$) um 30°C steigt. Gleichzeitig zeigt die DTA-Kurve einen endothermen Schmelzvorgang an, für den ein Maximum bei 405°C beobachtet. Weil bei diesem Schmelzpunkt die Masse um 30% abgenommen hat, wird es wahrscheinlich bereits zu Zersetzungen in der Schmelze gekommen sein. Zwischen

etwa 180°C und 460°C zeigen sich in der TGA-Kurve zwei direkt aufeinanderfolgende Stufen zu einer Massenabnahme von 20% und 59%, wobei bei **52** in diesem Bereich nur eine Stufe zu 45% Massenabnahme vorhanden ist. Die Probe **24** aus dem Abgasrohr nach der Messung wird NMR-spektroskopisch bzw. massenspektrometrisch analysiert. Die Spektren zeigen durch unterschiedliche Signale als **24**, dass der Stoff bereits zersetzt wird. Der Geruch der zersetzten Probe weist darauf hin, dass sich Sulfide (z.B. Thioether oder Germaniumsulfid) gebildet haben. Im Vergleich zum **24** ist die C-homoanaloge Verbindung thermisch instabiler. (Abbildung 61 b) Normalerweise lässt ein höheres Molekulargewicht auch einen höheren Schmelzpunkt erwarten, der aber in dem Fall nicht so deutlich, und nur um 30°C ($T_{5\%}$ -Wert) steigt, denn das Molekulargewicht von Spiro-Germol **24** liegt mit 401 g/mol über dem des SCPDT **52** mit 341 g/mol.

Da sich beide Substanzen **24** und **52** unterhalb des Schmelzpunkts zersetzen, ist es nicht möglich, die Proben vollständig in den amorphen Zustand zu überführen. Aus diesem Grund kann die Glasübergangstemperatur T_g auch aus den separat aufgenommenen DSC-Kurven nicht entnommen werden.

5.2.2 Vergleich von Spiro-4Br-Germol (**6**) und Spiro-4Br-CPDT (**36**)



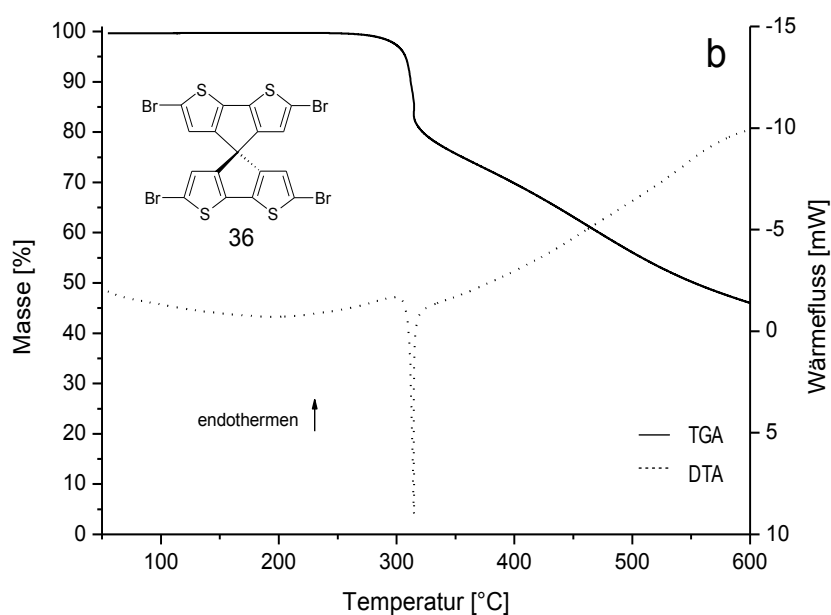


Abbildung 62: a) TGA- und DTA-Kurve von **6**. b) TGA- und DTA-Kurve von **36**. Der Messwert der Verbindung **36** von J. Londenberg.

Anhand der in Abbildung 62 a) dargestellten TGA-Kurve von vierfach bromsubstituierten Germol **6** lässt sich eine Massenabnahme von 5% bei 334°C bestimmen. Die Zersetzungstemperatur $T_{5\%}$ liegt damit in einem um 76°C höheren Wert als bei **24** (258°C), was auf die vergrößerte Molmasse durch die Einführung der zusätzlichen Brom-Gruppen zurückgeführt werden kann. Die Brom-Endgruppen des Germols **6** haben im Vergleich zu dem unsubstituierten Germol **24** einen kleinen Einfluss auf die Temperaturstabilität.

Eine 5,5'-Dibrom-2,2'-dithiopheneinheit besitzt ein Molekulargewicht von 322 g/mol, so ergibt sich theoretisch ein Abspaltungswert von 44,9%. Der experimentell gefundene Abspaltungswert stimmt damit im Rahmen der Messgenauigkeit mit den Werten 45% bei 530°C überein. Es könnte Spiro-Germol **6** in den 5- und 5'-Position (zwischen Germaniumatom und Kohlenstoffatom) zuerst abgespalten werden.

Eine andere Möglichkeit ist, dass vier Brom-Einheiten (316 g/mol) abgespalten werden. Diesem Molekulargewichtswert entspricht eine Massenabnahme um 44%.

Abbildung 62 b) zeigt die TGA- und DTA-Kurve von Spiro-4Br-CPDT **36**. Ab etwa 267°C kommt es zu einer Massenabnahme, die durch ein deutliches exothermes

DTA-Maximum bei 314°C begleitet wird. Bei 308°C hat das Gewicht der Probe um 5% abgenommen und ist im Vergleich zu Spiro-4Br-Germol **6** um 26°C niedriger. Zwei Bromeinheiten besitzen ein Molekulargewicht von 159,8 g/mol, dadurch ergibt sich ein theoretischer Abspaltungswert von 24,3%. Der experimentell gefundene Abspaltungswert liegt jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit von 21,3% bei 324°C. Bei **36** ist demnach die gemessene Stufe kleiner als die berechnete. Das kann bedeuten, dass es sich bei dieser Stufe um einen Mischvorgang aus Debromierung (-2Br) und Sublimation handelt.

5.2.3 Vergleich von Spiro-4P-Germol (**10**) und Spiro-4P-CPDT (**79**)

TGA-Messungen werden nicht ausschließlich durchgeführt, um die Zersetzungstemperatur und die Masse des Rückstands zu bestimmen. Sie werden auch vorgenommen, um die Substanzen auf Lösungsmiteleinchlüsse zu untersuchen, bzw. nachzuweisen, dass die Proben für die Analytik vollständig frei von Lösungsmitteln sind, da Lösungsmittelreste die Messergebnisse verfälschen können.

Als Beispiel ist in Abbildung 63 a die TGA- und DTA-Kurve einer Probe von vierfach phenylsubstituiertem Spiro-4P-Germol **10** gezeigt. Anhand der TGA-Kurve zeigt sich eine Massenabnahme um 2% zwischen 200°C und 400°C, die durch die Entfernung der Lösungsmittel (DCM/Hexan) verursacht wird. Dabei zeigt sich, dass Lösungsmittel bei **10** sehr fest eingebaut werden. Eine normale Trocknung an der Luft oder im Vakuum von 40 Minuten (200-400°C bei 5 K/min) ist oft nicht ausreichend. Häufig ist eine Trocknung bei 200°C erforderlich, um selbst niedrigsiedende Lösungsmittel wie Dichlormethan zu entfernen. Die Beobachtung, dass das Lösungsmittel in der TGA leichter zu entfernen ist, als im Röhrenofen unter Vakuum, ist wahrscheinlich wieder auf den Stickstoffstrom durch die Oberfläche der Proben zurückzuführen. Der Einschluss von Lösungsmitteln wird auch durch NMR-Analysen und bei Kristallen durch Röntgenkristallstrukturanalysen bestätigt.

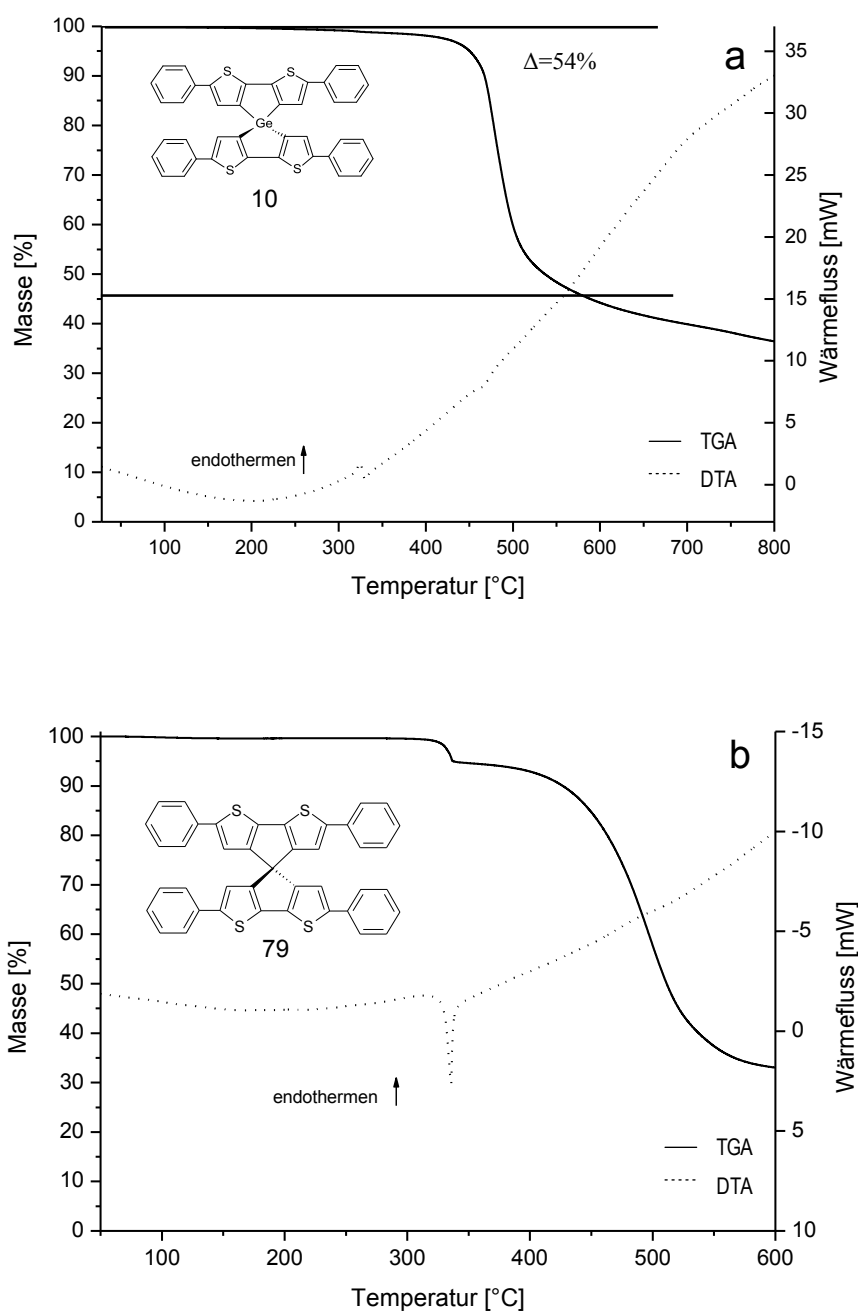


Abbildung 63: a) TGA- und DTA-Kurve von **10**. b) TGA- und DTA-Kurve von **79**. Der Messwert der Verbindung **79** von J. Londenberg.

Bei 450°C hat das Gewicht von Spiro-4P-Germol **10** um 5% abgenommen. Die Zersetzungstemperatur $T_{5\%}$ liegt damit auf einem um 192°C höheren Wert als Spiro-Germol **24** (258°C), was auf die vergrößerte Molmasse durch die Einführung der zusätzlichen Phenylringe zurückgeführt werden kann. Man findet nach der ersten

Stufe bei 570°C eine Massenabnahme um 54%, was dem Wert des 5,5'-Diphenyl-2,2'-dithiophen mit einer Germanium-haltigen Einheit (Abbildung 64) entspricht. Die DTA-Kurve zeigt einen endothermen Schmelzvorgang bei 324°C und ein exothermes Maximum bei 466°C an.

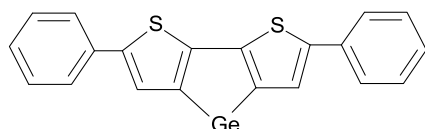
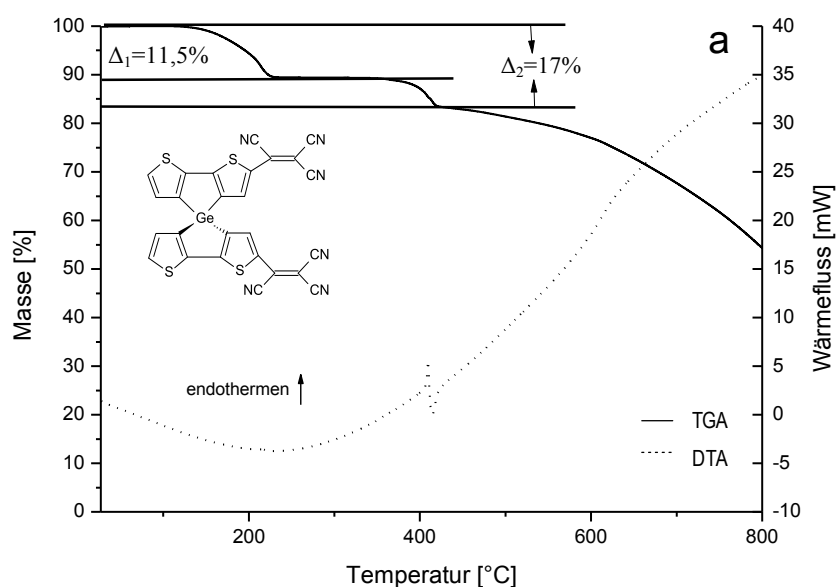


Abbildung 64: 5,5'-Diphenyl-2,2'-dithiophen mit Germaniumatom.

Abbildung 64 b zeigt die TGA- und DTA-Kurven des vierfach phenylsubstituierten SCPDT **79**. Ab etwa 312°C kommt es zu einer Massenabnahme, die nach der ersten Stufe bei 337°C einen 5% Massenabnahme-Wert erreicht und die im Vergleich zu **10** ($T_{5\%}=450^\circ\text{C}$) um 113°C niedriger ist. Diese Stufe tritt nicht bei Spiro-4P-Germol **10** auf. Die DTA-Kurve zeigt bei 336°C ein exothermes Signal.

5.2.4 Vergleich von Spiro-2TCV-Germol (**46**) und Spiro-2TCV-CPDT (**90**)



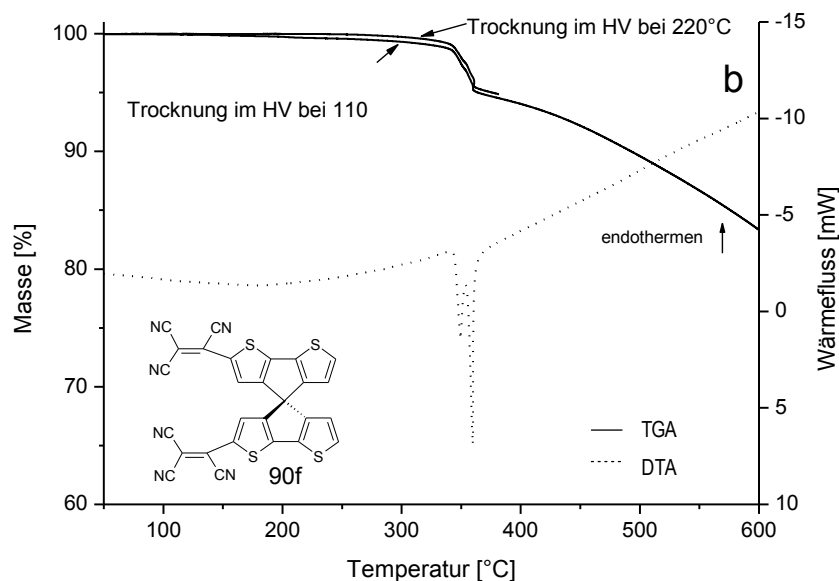


Abbildung 65: a) TGA- und DTA-Kurve von **46**. b) TGA- und DTA-Kurve von **90**. Der Messwert der Verbindung **90** von J. Londenberg.

Im TGA-Thermogramm von zweifach tricyanoethylensubstituiertem Spiro-Germol **46** (Abbildung 65a) sieht man ab 120°C eine Massenabnahme. Man findet nach der ersten Stufe bei 226°C eine Massenabnahme um 11,5%, was dem Wert einer dreifachen Cyanoeinheit (78 g/mol, 12%) entspricht. Eine Tricyanoethyleneinheit besitzt ein Molekulargewicht von 103 g/mol, so lässt sich theoretisch ein Abspaltungswert von 17% berechnen. Der experimentell gefundene Abspaltungswert nach der zweiten Stufe stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit 17% bei 419°C. Die damit übereinstimmende DTA-Kurve zeigt einen deutlichen endothermen Schmelzvorgang bei 408°C und ein exothermes Maximum bei 414°C. Da bei dem ermittelten Schmelzpunkt die Masse bereits um 15% abgenommen hat, wird es wahrscheinlich bereits zu Zersetzungen in der Schmelze gekommen sein.

Abbildung 65 b zeigt die TGA- und DTA-Kurve von **90** mit einer Massenabnahme ab etwa 120°C. Es liegt nach der ersten Stufe bei 360°C eine Massenabnahme um 5% vor, was dem Wert einer Cyanoeinheit (26 g/mol, 5%) entspricht. Die Zersetzungstemperatur $T_{5\%}$ von **90** liegt damit auf einem um 167°C höheren Wert als **46** (193°C). Die parallel aufgenommene DTA-Kurve zeigt bei 350°C und bei 360°C

zwei deutlichen exothermen Zersetzungssignalen. Im Vergleich zum **46** ist die C-homoanaloge Verbindung thermisch stabiler (Abbildung 65 b).

Da sich beide Substanzen **46** und **90** vor dem Schmelzpunkt zersetzen, ist es nicht möglich, die Proben vollständig in den amorphen Zustand zu überführen. Aus diesem Grund kann die Glasübergangstemperatur T_g auch aus den separat aufgenommenen DSC-Kurven nicht entnommen werden.

5.2.5 Ergebnisse zu Spiro-4TMS-Germol (**4**) und Spiro-4MP-Germol (**51**)

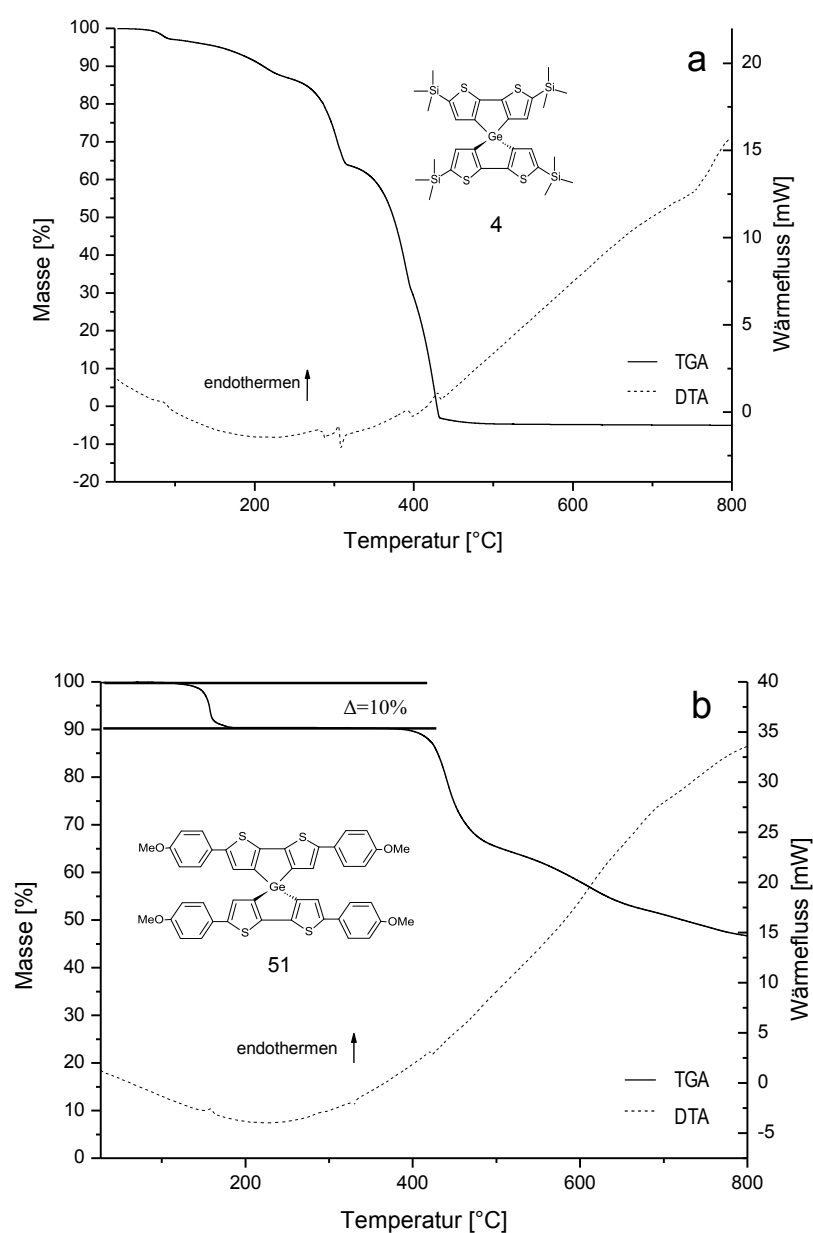


Abbildung 66: a) TGA- und DTA-Kurve von **4**. b) TGA- und DTA-Kurve von **51**.

Abbildung 66a) zeigt die TGA- und DTA-Kurve von trimethylsilylsubstituiertem Spiro-Germol **4**. Ab etwa 55 °C nimmt die Masse laut TGA-Kurve ab, wobei sich keine eindeutige Stufe herausbildet. Die Verbindung **4** besitzt die geringste Zersetzungstemperatur bei 141°C von allen gemessenen Substanzen. Normalerweise lässt ein höheres Molekulargewicht auch einen höheren Schmelzpunkt erwarten. Aber dies ist nicht der Fall, denn das Molekulargewicht von **4** liegt mit 689 g/mol über dem des **24** mit 401 g/mol. Ein Vergleich der T_{5%}-Werte ist sehr schwierig, da hier neben der Zersetzung auch Sublimation stattfinden kann. Die begleitende DTA-Kurve zeigt einen deutlichen endothermen Schmelzvorgang bei 429°C und drei exotherme Signale bei 288°C, 308°C und 397°C.

Abbildung 66 b) zeigt die TGA- und DTA-Kurve von *para*-Methoxyphenylsubstituiertem Spiro-Germol **51**. Ab etwa 111°C nimmt die Masse laut TGA-Kurve ab und eine Massenabnahme von 5% ist bei 153°C erreicht. Es liegt nach der ersten Stufe bei 174°C eine Massenabnahme von 10% vor, die dem Wert der dreifachen Methoxyeinheit (93 g/mol, 11%) entspricht. Die begleitende DTA-Kurve zeigt zwei endotherme Schmelzvorgänge bei 157°C und 420°C, sowie ein exothermes Signal bei 328°C.

Spiro-4MP-Germol **51** besitzt vier Methoxyphenyl-Gruppen in den 2,2', 6,6'-Positionen. Im Vergleich ergibt sich für mit Spiro-4MP-Germol **51** eine geringere thermische Stabilität als Spiro-4P-Germol **10**.

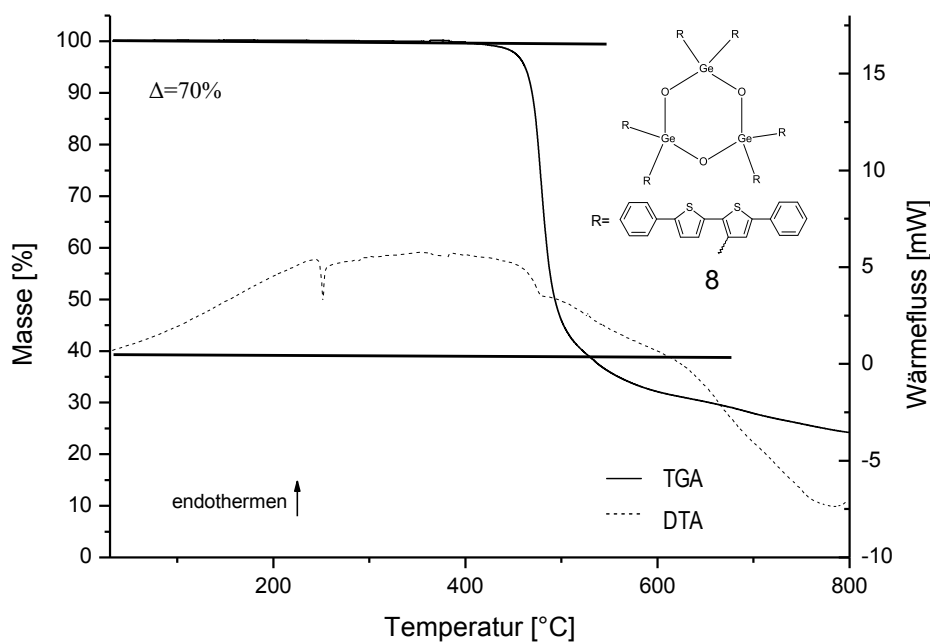
5.2.6 Ergebnisse zu Cyclotrigermoxan (**8**)

Abbildung 67: TGA- und DTA-Kurve von Cyclotrigermoxan **8**.

Bei dieser Verbindung ist die Spiro-Funktionalität nicht mehr vorhanden. Es befindet sich ein alternierender Germanium-Sauerstoff-Heteroatom-Sechs-Ring im Zentrum mit sechs 5,5'-Diphenyl-2,2'-dithiophen Einheiten, die an die Germanium-Atome gebunden sind. Aufgrund der starken Si-O Bindungsenergie (108 kcal/mol)⁹⁸ zeigt Cyclotrisiloxan hohe thermische Stabilität und eine Zersetzungstemperatur höher als 400°C.⁹⁹ Anhand TGA-Messung (Abbildung 67) zeigt die Masse ab etwa 410°C eine Massenabnahme, die bei 462°C einen 5% Massenabnahme-Wert erreicht und im Vergleich zu **10** ($T_{5\%}=450^{\circ}\text{C}$) um 12°C steigt. Gleichzeitig zeigt die DTA-Kurve zwei exotherme Signale bei 251°C und 479°C. Dieser exotherme Prozess ist beispielsweise eine Umlagerung oder ein Artefakt durch das Bewegen des Probepfännchens. Im Temperaturbereich zwischen 424°C und 530°C wird ein Massenverlust von 60% (\approx fünffmal 5,5'-Diphenyl-2,2'-Dithiophen- Einheit) beobachtet.

⁹⁸ H. L. Li, *Organosilicon Polymers Chemistry*, Science Press Publications, Beijing **1998**.

⁹⁹ Y. J. Gao, W. Jiang, Y. Guan, A. Zheng, *Polym. Eng. Sci.*, **2010**, 12, 2440

Das Molekulargewicht von Cyclotrigermoxan **8** liegt bei 2170 g/mol. Ein höheres Molekulargewicht lässt auch einen höheren Schmelzpunkt erwarten. Aber in diesem Fall lässt sich für **8** kein Schmelzpunkt und keine Glasübergangstemperatur ermitteln.

5.2.7 Zusammenfassung der thermoanalytischen Ergebnisse

Substanz	T_a [°C]	T_{oo} [°C]	T_{uo} [°C] (Massenverlust)	T_m [°C]	5%-Wert [°C]
4	55	64	93 (3%)	-	152
6	246	297	337 (6%)	-	334
8	410	429	577 (67%)	-	462
10	200	418	597 (66%)	324	450
24	180	192	304 (20%)	-	258
46	120	144	226 (11%)	409	193
51	110	132	176 (10%)	-	153
36¹⁾	267	305	320 (20%)	-	308
52¹⁾	180	230	286 (60%)	250	228
79¹⁾	312	330	337 (5%)	-	337
90¹⁾	250	336	368 (5%)	-	368

Tabelle 2: Ergebnisse der thermoanalytischen Messungen. T_a: Beginn der Massenabnahme. T_{oo}: Oberer Onset der ersten TGA-Stufe. T_{uo}: Unterer Onset der ersten TGA-Stufe. T_m: Schmelzpunkt. ¹⁾ Messwert von J. Londenberg.

Die erwartete hohe morphologische und thermische Stabilität der Spiro-Germol-Verbindungen können durch DSC- und TGA-Messungen nicht verifiziert werden. Alle Spiro-Germol Verbindungen zeigen keine Glasübergangstemperaturen T_g. Da der Glaszustand nicht beobachtet wird, kann es in diesem Fall vor dem Schmelzpunkt bereits zur Zersetzung gekommen sein. Wahrscheinlich bestimmen die Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen die Temperaturstabilität des Spiro-Germols, weil in der Probe ein Geruch nach Sulfiden gefunden wird. Die Verbindungen weisen T_{Zer} Zersetzungstemperaturen (5% Massenverlust) zwischen 152 bis 462°C auf. Diese Werte liegen höher als die der

entsprechenden ähnlichen SCPDT-Verbindung. Besonders hohe Werte werden bei Spiro-4P-Germol **10** gemessen ($T_{\text{Zer}}=450^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{m}}=324^{\circ}\text{C}$). Im Vergleich zu der von Londenberg hergestellten ähnlichen Verbindung Spiro-4P-CPDT **79** ($T_{\text{Zer}}=368^{\circ}\text{C}$, keine T_{m} -Wert) besitzt (**10**) um 82°C höhere 5%-Werte.

5.3 Elektrochemische Charakterisierung – Cyclovoltammetrie

Zur Messung des elektrochemischen Elektronentransfers in Lösung ist die Cyclovoltammetrie besonders gut geeignet. Mit einem geringen Probenbedarf und einer relativ einfachen experimentellen Anordnung lassen sich in kurzer Zeit über Lage und Aussehen der Strom-Spannungskurve (Cyclovoltammogramm) Aussagen zu Redoxpotentialen, der Lage des HOMO und des LUMO, Substituenten-Einflüssen, sowie der elektronischen Kommunikation zwischen Akzeptorgruppen treffen.^{100,101} Da elektrochemische Untersuchungen in Lösung durchgeführt werden, spielt dabei nicht nur die Löslichkeit der Substanzen eine wichtige Rolle, sondern auch das Lösungsmittel. Einerseits ist nicht jedes Lösungsmittel für elektrochemische Messungen der organischen Verbindungen geeignet. Es sollte eine hohe Zersetzungsspannung aufweisen und stabil sein, um einen breiten Potentialbereich zu bieten und nicht mit der zu untersuchenden Substanz reagieren. Außerdem sollte verwendetes Leitsalz im Lösungsmittel dissoziierbar sein. Andererseits ist die Löslichkeit der Verbindungen in geeigneten Lösungsmitteln nicht immer ausreichend.^{102,103}

Acetonitril (MeCN) ist das beste Lösungsmittel für elektrochemische Messungen, da es das größte Messfenster besitzt (Abbildung 68). In MeCN sollte man sowohl Oxidationen als auch Reduktionen messen können. Das wäre arbeits- und vor allem substanzsparend. Außerdem ist die Berechnung des HOMO-LUMO-Gaps präziser, wenn beide Redoxprozesse, zumindest aber die ersten Redoxstufen, in ein- und

¹⁰⁰ C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, 4, **2005**

¹⁰¹ V. S. Bagotsky, *Fundamentals of Electrochemistry*, Wiley-Interscience, 2, **2006**

¹⁰² C. Reichardt, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 119

¹⁰³ J. Mortensen, J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 64.

demselben Lösungsmittel gemessen werden. Allerdings sind die untersuchten Spiro-Germol Verbindungen in MeCN schwer und sogar nahezu unlöslich. Als Kompromiss zwischen einem ausreichend großen Potentialfenster und ausreichender Löslichkeit der Verbindungen haben sich Dichlormethan (DCM) für die Oxidationsmessungen und Tetrahydrofuran (THF) für die Reduktionsmessungen bewährt und werden der Vergleichbarkeit wegen für alle Verbindungen verwendet. Die Potentiale sind gegen Ferrocen/Ferricinium (Fc/Fc⁺) referenziert.

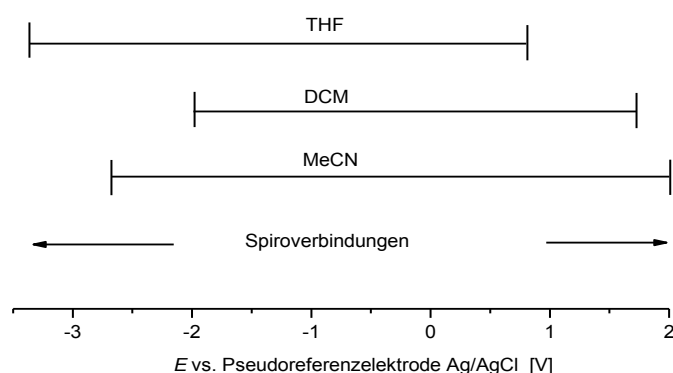


Abbildung 68: Potentialbereiche einiger Lösungsmittel und der untersuchten Spiroverbindungen.

In dieser Dissertation werden Spiro-Germole (**4**, **10**, **24**, **46**, **51**) und das Cyclotrigermoxan **8** mittels Cyclo- und Square Wave Voltammetrie untersucht. Oft werden neben den Cyclovoltammogrammen auch die SW-Voltammogramme dargestellt, da sie in Fragen der Reversibilität oder der Anzahl der übertragenen Elektronen sehr hilfreich und manchmal sogar aufschlussreicher sind. Spiro-Germol Verbindungen sollten tiefere LUMO-Energieniveaus haben (bzw. leichter reduzierbar sein), weil die Interaktion zwischen dem σ^* -Orbital des Germaniums und dem π^* -Orbital der Butadien-Einheit das LUMO-Energieniveau absenkt.

5.3.1 Ergebnisse zu Spiro-Germol (**24**) und SCPDT (**52**)

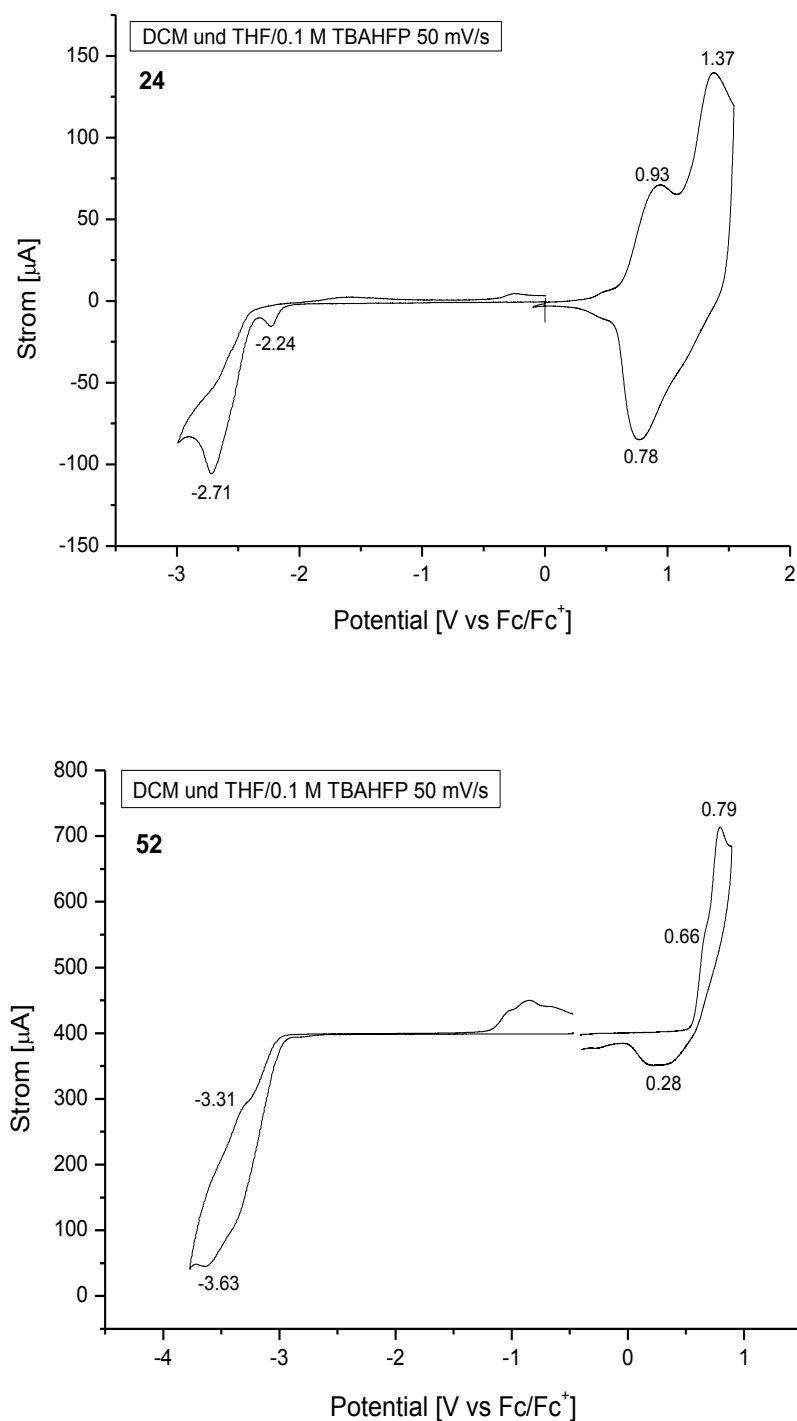


Abbildung 69: Cyclovoltammogramm von **24** und **52** in THF (reduktive Seite) und DCM (oxidative Seite). Der Messwert der Verbindung **52** von J. Londenberg.

Das Cyclovoltammogramm des unsubstituierten Spiro-Germols **24** in THF zeigt auf der reduktiven Seite zwei irreversible Peakpotentiale bei -2,24 V und -2,71 V

(Abbildung 69). Auf dem Rückweg wird kein Gegenpeak erhalten. Begründet wird dies durch das Ablaufen von Folgereaktionen. Die gebildete Radikalanionspezies reagiert sehr schnell ab, was eine elektrochemische Irreversibilität der Verbindung **24** unter den gegebenen Messbedingungen zur Folge hat. Die oxidative Seite in DCM zeigt einen reversiblen Elektronenübergang mit einem Halbstufenpotential bei 0,85 V. Ferner ist noch ein irreversibles Signal bei 1,37 V sichtbar. Führt man die Messung bei positiven Potentialen mehrfach in DCM durch, analog zum unsubstituierten SCPDT **52** so wächst auf der Elektrode ein in DCM unlösliches, kupferrot metallisch glänzendes Polymer (vermutlich Polyspiro-Germol). Die Polymerbildung wird auch durch stetig zunehmende Ströme bei Mehrfachzyklen erkannt. Bei den beiden Substanzen **24** und **52** wird eine oxidative Polymerisation beobachtet, weil die Positionen an den Stellen 2,2',6,6' nicht geschützt oder substituiert sind. Bei den substituierten Spiro-Germol-Verbindungen (z.B. **4**, **6**, **51**) treten diese Probleme nicht auf.

Das Cyclovoltammogramm von SCPDT **52** zeigt auf der reduktiven Seite ein breites Signal bei -3,63 V und -3,31 V. Es könnte sich eigentlich auch um zwei Elektronenübergänge handeln. Da sie im sehr negativen Bereich an der Grenze des Messfensters liegen, sind sie schwer zu interpretieren. Auf der oxidativen Seite sind drei irreversible Signale bei 0,28 V, 0,66 V und 0,79 V. Auf dem Rückweg wird kein Gegenpeak erhalten. Gründe dafür sind Folgereaktionen, die die gebildete Radikalkationenspezies eingehen. Die Folgereaktionen werden bei kleinen Scanraten r dadurch begünstigt, dass die Radikalspezies mehr Zeit zum Abreagieren bekommt. Im Vergleich zu SCPDT **52** ist Spiro-Germol **24** deutlich leichter reduzierbar und schwerer oxidierbar.

5.3.2 Ergebnisse zu Spiro-4P-Germol (**10**) und Spiro-4P-CPDT (**79**)

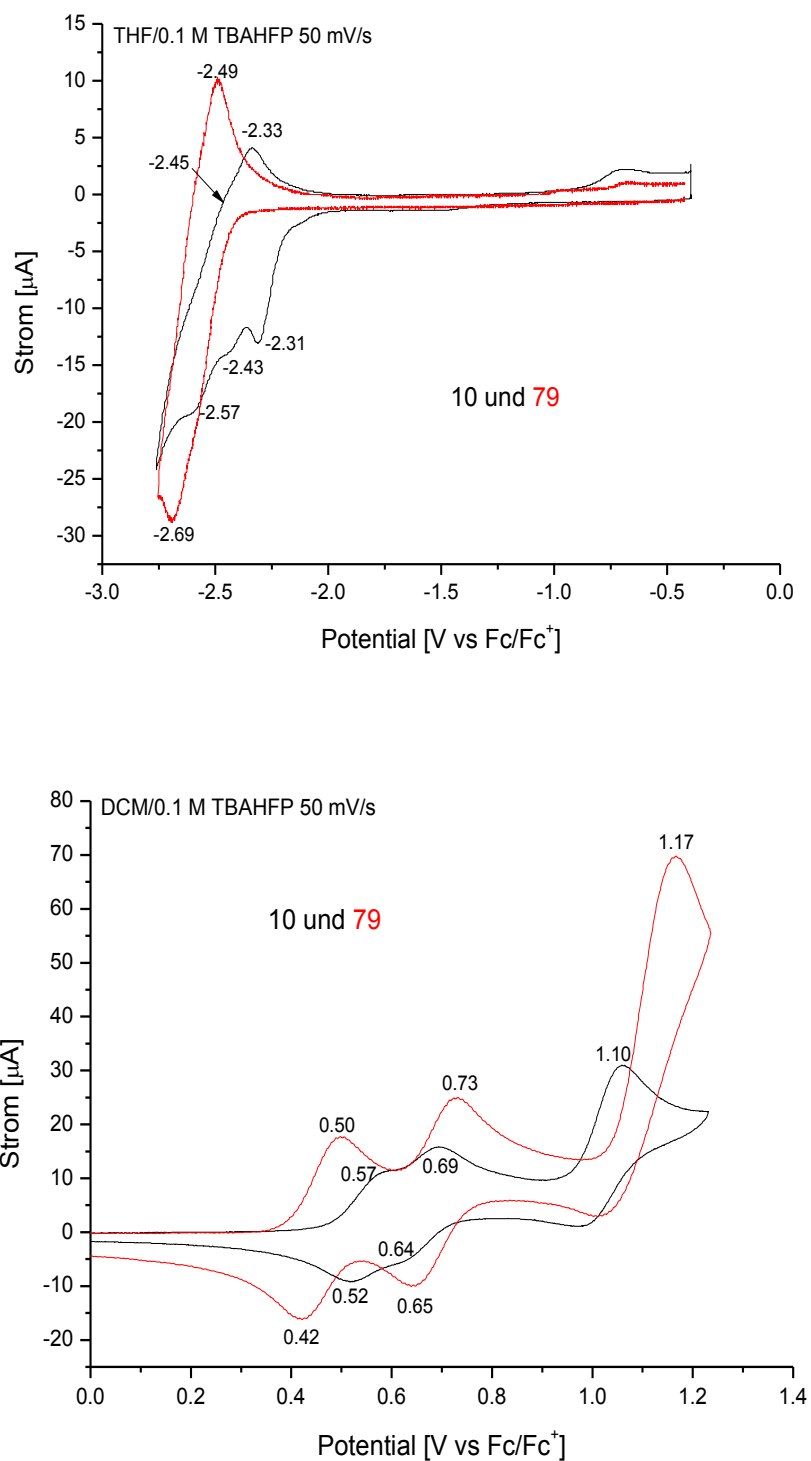


Abbildung 70: Cyclovoltammogramm von **10** und **79** in THF (reduktive Seite) und DCM (oxidative Seite). Der Messwert der Verbindung **79** von J. Londenberg.

Das Cyclovoltammogramm des vierfach phenylsubstituierten Spiro-Germol **10** in THF zeigt auf der reduktiven Seite ein verbreitertes Signal, das aus mehreren Elektronenübergängen besteht (Abbildung 70). Der Peak bei -2,31V wird als Präadsorptionssignal gedeutet. Die Halbstufenpotentiale der der Verbindung zugeordneten Signale befinden sich bei -2,38 V und -2,51 V. Spiro-4P-CPDT **79** zeigt zwei überlappende Elektronenübergänge. Da diese Kurve keine deutlichen Signale besitzt, können die Halbstufenpotentiale bei -2,53 V und -2,65 V nur geschätzt werden. Im Vergleich zu **10** sind die Signale deutlich zu negativen Potentialen verschoben.

Auf der oxidativen Seite zeigt **10** in DCM zwei quasireversible Signale und Halbstufenpotentiale aus Einelektronenübergängen bei 0,55 V und 0,67 V. Die zwei Signale überlappen sich und besitzen keine deutliche Separation. Zwischen dem ersten und dem zweiten Oxidations-Signal beträgt der Abstand nur etwa 0,12 V. Verbindung **10** könnte ein Bis(Radikaldikation) bilden, indem die Oxidation in der oberen und unteren Hälfte des Spiros gleichzeitig erfolgt und sich somit nur ein konzertierter Zweielektronenübergang zeigt. Bei 1,10 V ist schließlich noch ein irreversibles Signal sichtbar. **79** in DCM sieht ähnlich wie **10** aus, aber zeigt jedoch eine deutliche Separation der ersten und der zweiten Oxidation um 0,23 V. Die Halbstufenpotentiale befinden sich bei 0,46V und 0,69 V. Das erste Signal von **79** ist im Vergleich zur Messung um 0,09 V zu negativen Potentialen verschoben, das zweite Signal ist um 0,02 V zu positiven Potentialen verschoben und das dritte Signal ist um 0,07 V ebenfalls zu positiven Potentialen verschoben. **79** bildet nach der Oxidation ein chinoides System aus (Abbildung 71), das durch den erhöhten Doppelbindungscharakter zwischen den Phenyl-Substituenten und dem Spirokern zu einer Planarisierung der oxidierten Hälfte führt. Durch die veränderte räumliche Anordnung von oxidierte zu neutraler Hälfte kommt es zu einer Störung der Symmetrie des Moleküls. Das könnte dazu führen, dass die Übergangsdipolmomente des oberen und des unteren π -Systems miteinander in Wechselwirkung treten können, was wiederum zu einer Erschwerung der Oxidation der neutralen Hälfte führen würde.

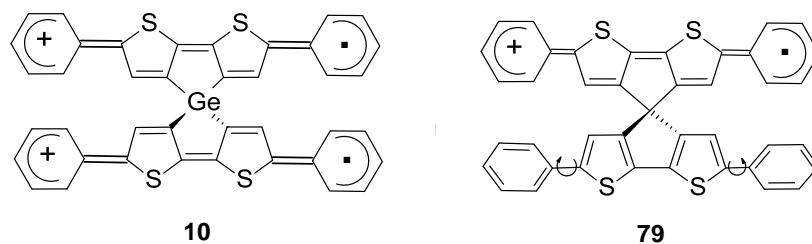


Abbildung 71: Schematische Darstellung von **10** (delokalisiertes Radikaldikation) und **79** (delokalisiertes Radikalkation) unter Ausbildung einer chinoiden Struktur.

Mögliche Gründe für die Nähe von erstem und zweitem Halbstufenpotential von **10** könnten ein Verringerung der Torsionswinkel der Phenylringe oder eine kleine Coulombabstoßung aufgrund längerer Bindungslängen im Vergleich zu **79** sein.

Die Ermittlung der Anordnung der Phenylsubstituenten in Spiro-Germol **10** und SCPDT **79** erfolgt mittels Röntgenkristall-Strukturanalyse. Die Kristallstruktur zeigt, dass die Phenylringe in Bezug zur Ebene der jeweiligen Spiro-Hälfte um 20° bis 30° bei **79** und 3° bis 4° bei **10** verdreht sind. Im Einkristall von Spiro-4P-Germol **10** werden für die Ge-C-Bindungen Längen im Bereich zwischen $1,93$ - $1,98$ Å gefunden. Diese Werte sind deutlich höher als C-C-Bindungen Längen im Bereich zwischen $1,34$ - $1,54$ Å.

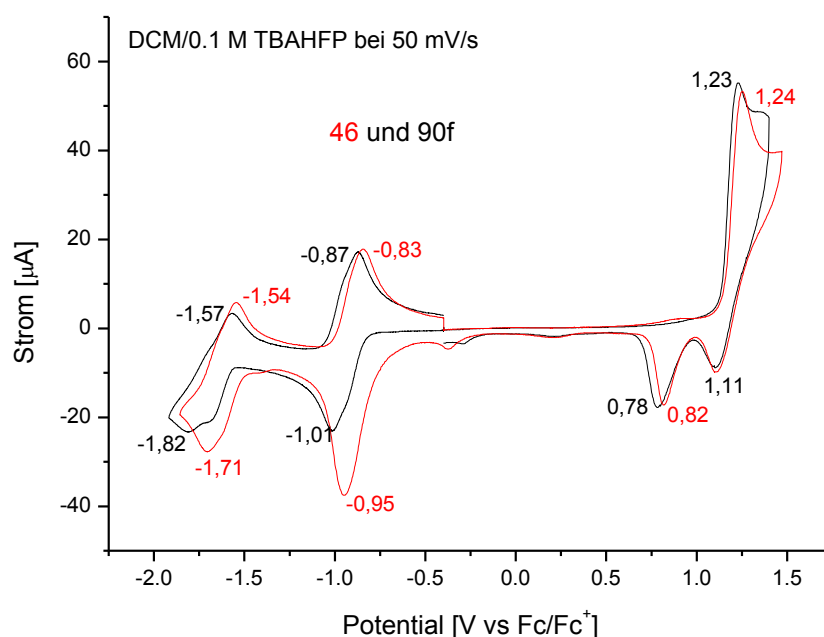
5.3.3 Ergebnisse zu Spiro-2TCV-Germol (**46**) und Spiro-2TCV-CPDT (**90**)

Abbildung 72: Cyclovoltammogramm von **46** und **90** in DCM. Der Messwert der Verbindung **90** von J. Londenberg.

Das Cyclovoltammogramm des zweifach tricyanovinylensubstituierten Spiro-Germol **46** in DCM zeigt auf der reduktiven Seite drei Elektronenübergänge und auf der oxidativen Seite drei irreversible Signale (Abbildung 72). **46** kann vollständig in DCM bestimmt werden, da die Tricyanovinyl-Einheiten die Reduktion sehr stark zu positiven Potentialen verschieben. Das erste Halbstufenpotential auf der reduktiven Seite liegt bei -0,89 V. Es handelt sich um einen reversiblen Zweielektronenübergang. Das zweite Signal ist ein reversibler Einelektronenübergang mit einem Halbstufenpotential bei -1,63 V. Auf der oxidativen Seite ist ein irreversibles Signal bei 1,24 V sichtbar und zwei weitere irreversible Peakpotentiale bei 1,11 V und 0,82 V. Führt man die Messung bei positiven Potentialen mehrfach in DCM durch, so wächst auf der Elektrode ein in DCM unlösliches schwarzrot glänzendes Polymer. Wie erwartet führen die Tricyanovinylengruppen zu einer deutlich erleichterten Reduzierbarkeit. Im Vergleich zum nicht substituierten Spiro-Germol **24** verschiebt sich der erste reduktive Elektronenübergang um mehr als 1,35 V in den positiven Bereich und ist darüber hinaus reversibel.

Vergleicht man **46** und **90**, so ist nur der Spiro-Kern durch das Germanium-Atom ersetzt. Bei der Germanium-Verbindung **46** fällt die Verschiebung zu positiven Potentialen aber relativ gering aus. **46** und **90** haben fast die gleiche Oxidations- und Reduktionsfähigkeit. Das weist darauf hin, dass der Germanium Spiro-Kern keinen wesentlichen Einfluss auf die Lage der Redoxpotentiale hat.

5.3.4 Ergebnisse zu Spiro-4TMS-Germol (**4**)

Das Cyclovoltammogramm von Spiro-4TMS-Germol **4** zeigt auf der reduktiven Seite ein breites Signal (Abbildung 73). Es könnte sich um einen Elektronenübergang handeln. Da es im sehr negativen Bereich an der Grenze des Messfensters liegt, wird das Halbstufenpotential bei -3,07 V vermutet. Ein weiteres Signal liegt bei -2,55 V (Präadsorptionssignal). Auf der oxidativen Seite zeigt **4** in DCM zwei reversible Signale. Die zwei Halbstufenpotentiale können bei 0,62 V und 0,78 V lokalisiert werden. Die beiden Signale könnten von einem Einelektronenübergang oder einem Zweielektronenübergang stammen. Da das untersuchte Spiro-Germol **4** aus zwei identischen Hälften aufgebaut ist, besteht prinzipiell die Möglichkeit, dass zwei Oxidationen in der gleichen Hälfte stattfinden oder auch, dass die zweite Oxidation in der zweiten ungeladenen Hälfte stattfindet.

Über den Einfluss der TMS-Gruppen auf die Halbstufenpotentiale kann anhand der erhaltenen Daten nur wenig ausgesagt werden. Während **24** auf der Oxidationseite nur ein reversibles Signal besitzt und bei Mehrfachzyklen polymerisiert (Abbildung 73), zeigt das TMS-Derivat **4** zwei reversible Oxidationspotentiale. Im Vergleich der Verbindungen ist das TMS-Derivat **4** leichter oxidierbar als **24**. Die endständigen TMS-Gruppen blockieren zum einem die freien 2,2',6,6'-Positionen des Thiophens, scheinen aber weiterhin auch zu einer Stabilisierung des Radikalkations zu führen.

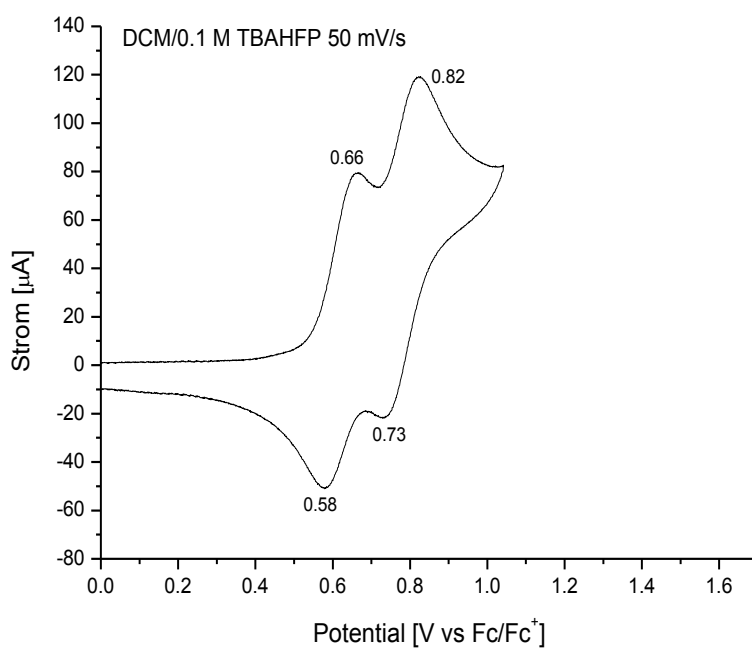
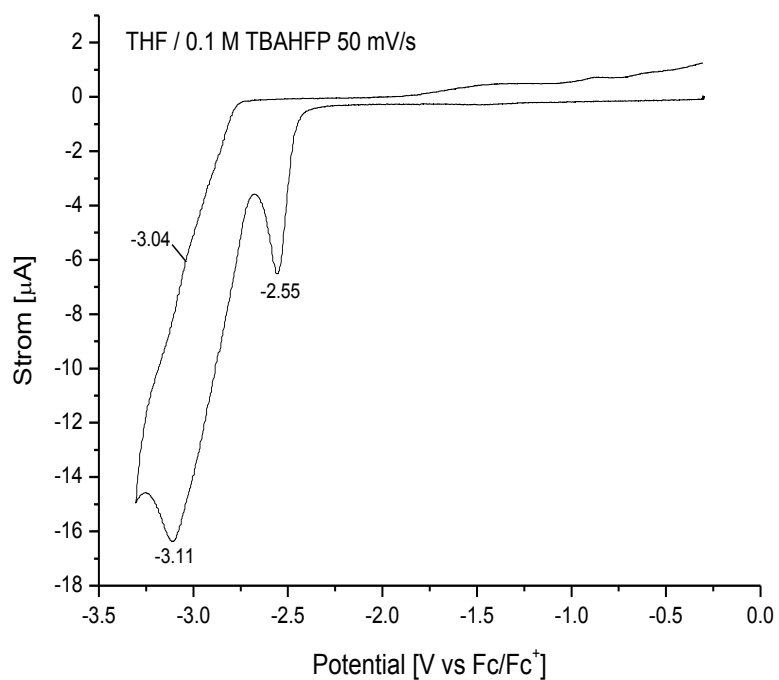


Abbildung 73: Cyclovoltammogramm von 4 in THF (reduktive Seite) und DCM (oxidative Seite).

5.3.5 Ergebnisse zu Spiro-4-Methoxyphenyl-Germol (**51**)

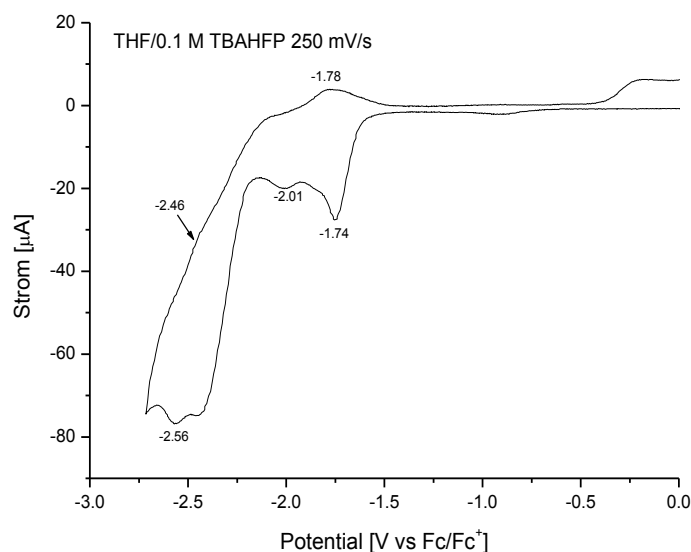


Abbildung 74: Spiro-4P-Methoxyphenyl-Germol **51** in THF Cyclovoltammogramm $v=250$ mV/s.

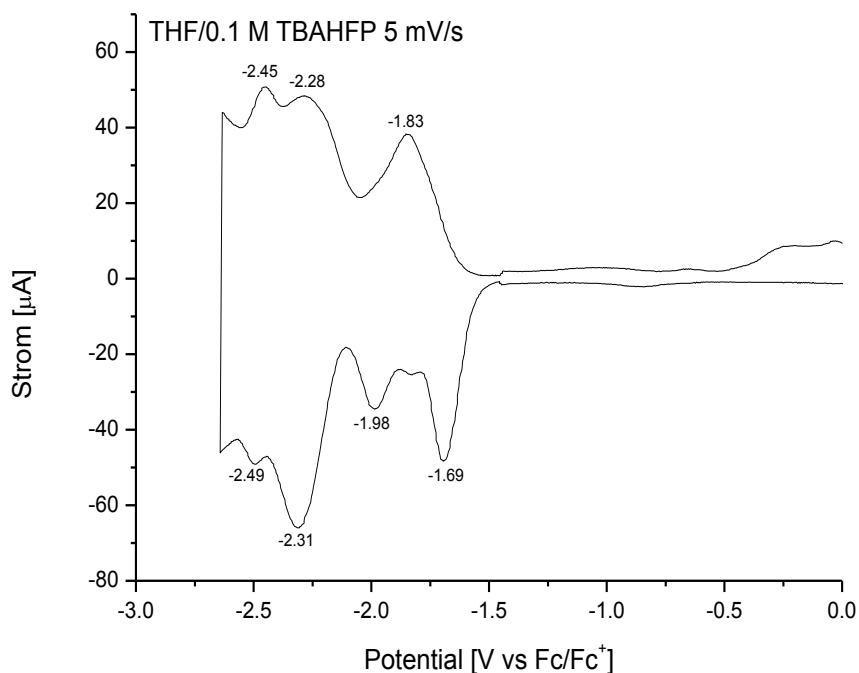


Abbildung 75: Spiro-4P-Methoxyphenyl-Germol **51** in THF Squarewave-Voltammetrie (SW) $v=5$ mV/s

Das Cyclovoltammogramm von Spiro-4-Methoxyphenyl-Germol **51** zeigt auf den ersten Blick mehr irreversible Signale auf der reduktiven Seite (Abbildung 74). Dennoch weist es einen quasireversiblen Einelektronenübergang zwischen -2,56 V

und -2,46 V auf. In der Squarewave-Voltammetrie (Abbildung 75) kann man diese quasireversiblen Signale gut erkennen. Die Halbstufenpotentiale befinden sich bei -2,51 V. Es handelt sich also eigentlich um noch zwei reversible Einelektronenübergänge. Die weiteren zwei Signale überlappen sich beide bei -1,78 V und sehen wie ein typisches Adsorptionssignal aus. Das Auftreten des Adsorptionssignals ist wahrscheinlich auf die niedrigere Löslichkeit des entstehenden Produkts (Tetraanion) zurückzuführen.

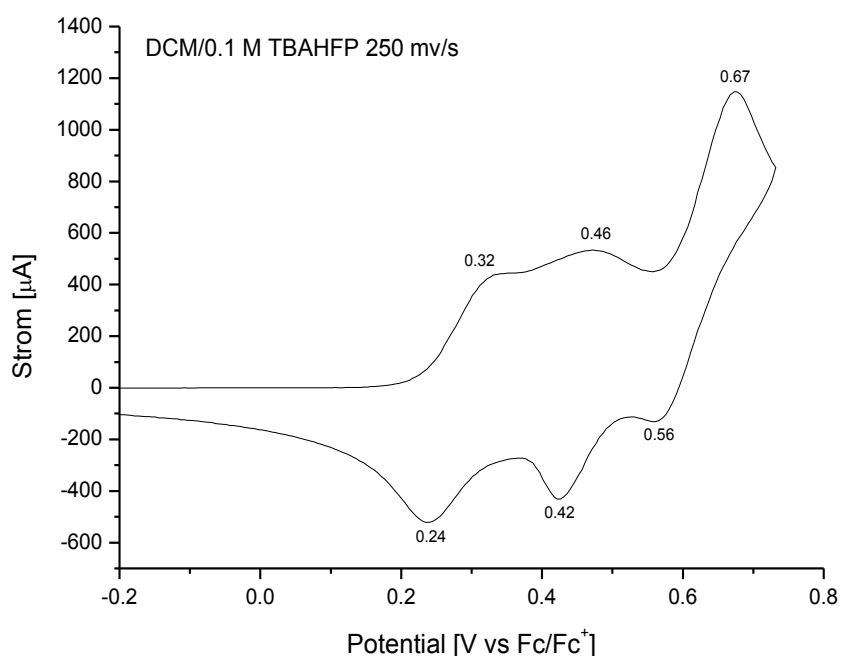


Abbildung 76: Spiro-4P-Methoxyphenyl-Germol **51** in DCM links-Cyclovoltammogramm $v=250 \text{ mV/s}$.

Im Cyclovoltammogramm von Spiro-4-Methoxyphenyl-Germol **51** sind zwei gleichwertige quasireversible Signale und ein weiteres doppelt größeres irreversibles Signal zu sehen (Abbildung 76). Das erste und zweite Signal zeigen je einen 1-Elektronenübergang. Deren Halbstufenpotentiale befinden sich bei 0,23 V und 0,44 V. Aus dem Höhenvergleich der Signale folgt, dass dem dritten Signal ein 2-Elektronenübergang entsprechen könnte und insgesamt sechs Elektronen übertragen werden.

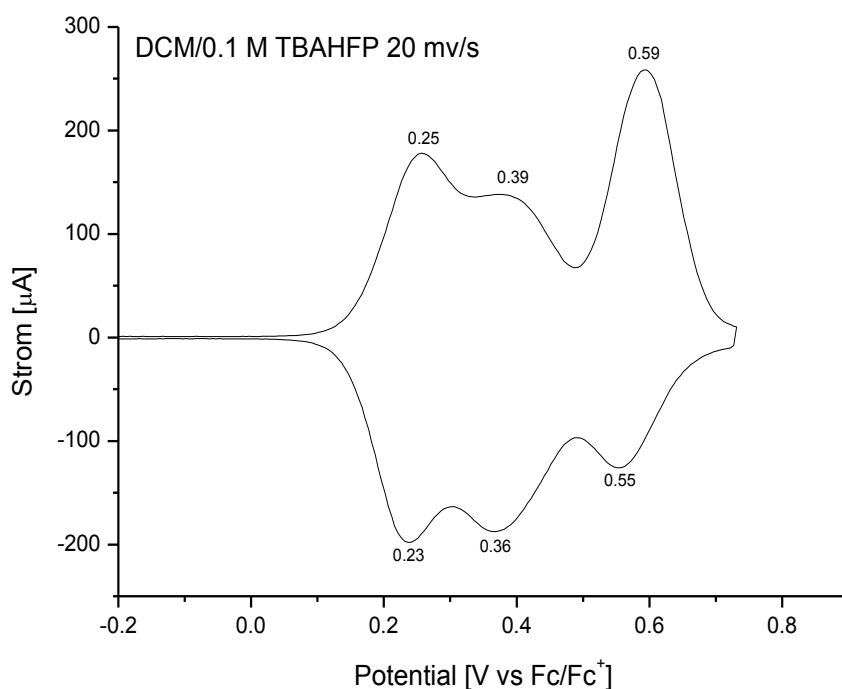


Abbildung 77: Spiro-4P-Methoxyphenyl-Germol **51** in DCM Squarewave-Voltammetrie (SW) $v=20$ mV/s und Maximalstrom von $100 \mu\text{A}$.

Bei der Cyclovoltammetrie können nur undeutlich die zwei reversiblen Hinpeaks differenziert werden. Bei zu kleinen Scanraten werden kurzlebige Radikationen nicht gut detektiert. Die Square-Wave-Messung mit einer Pulszeit von $0,02$ s hingegen zeigt (Abbildung 77) deutlich die zwei reversiblen Hinpeaks.

Die Untersuchung des *P*-methoxyphenylsubstituierten Produktes **51** zeigt eine erleichterte Oxidation und eine erschwerte Reduktion im Vergleich zur phenylsubstituierten Verbindung **10**.

5.3.6 Ergebnisse zu Cyclotrigermoxan (**8**)

Das Cyclovoltammogramm des Cyclotrigermoxan **8** in THF zeigt auf der reduktiven Seite ein verbreitertes Signal, das aus drei quasireversiblen Elektronenübergängen besteht (Abbildung 78). Die Halbstufenpotentiale befinden sich bei -1,98 V, -1,85 V (2-Elektronenübergang) und -1,72 V (2-Elektronenübergang). Aus dem Höhenvergleich der Signale folgt, dass dem zweiten Signal ein 2-Elektronenübergang entsprechen könnte und insgesamt vier Elektronen übertragen werden.

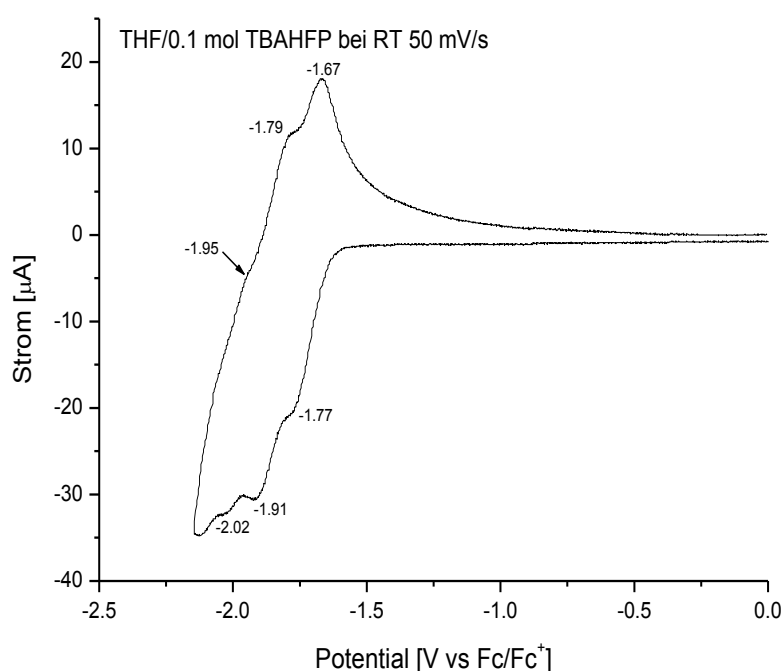


Abbildung 78: Mehrelektronenübergang bei der Reduktion von **8** in einer cyclovoltametrischen Messung in THF.

In der Squarewave-Voltammetrie (Abbildung 79) kann man vier reversible Signale gut erkennen. Von Mehrelektronenübergängen kann eigentlich kein exaktes Halbstufenpotential bestimmt werden. In vielen Fällen ist es aufgrund z.B. von Signalüberlappung auch nicht einfach zu erkennen, ob es sich bei den Signalen um Ein- oder Mehrelektronenübergänge handelt. Dadurch wird der Fehler der angegebenen Halbstufenpotentiale größer, was einen Vergleich der sehr ähnlichen Verbindungen weiter erschwert.

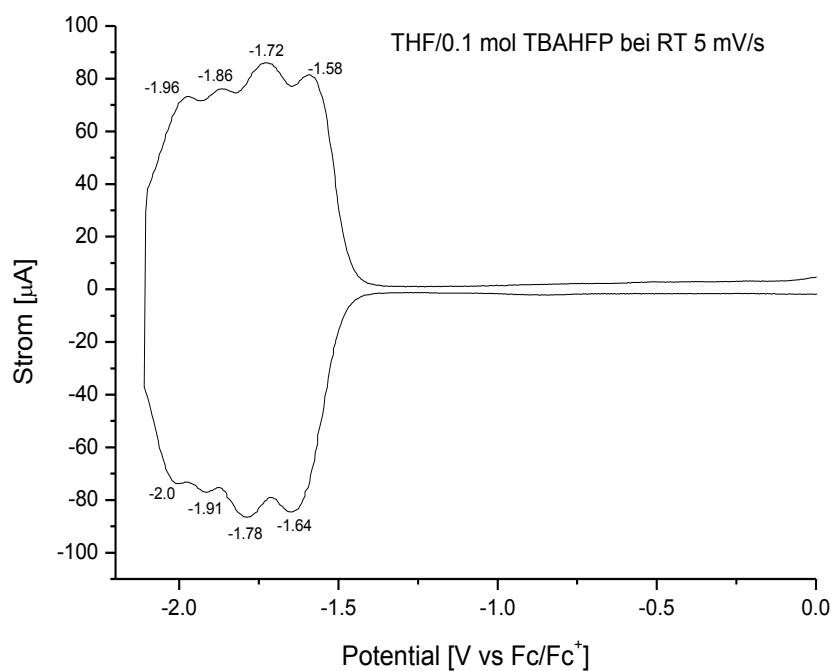


Abbildung 79: Mehrelektronenübergang bei der Reduktion von **8** in einer Squarewave-Voltammetrie-Messung in THF $v=5$ mV/s und Maximalstrom von $100 \mu\text{A}$.

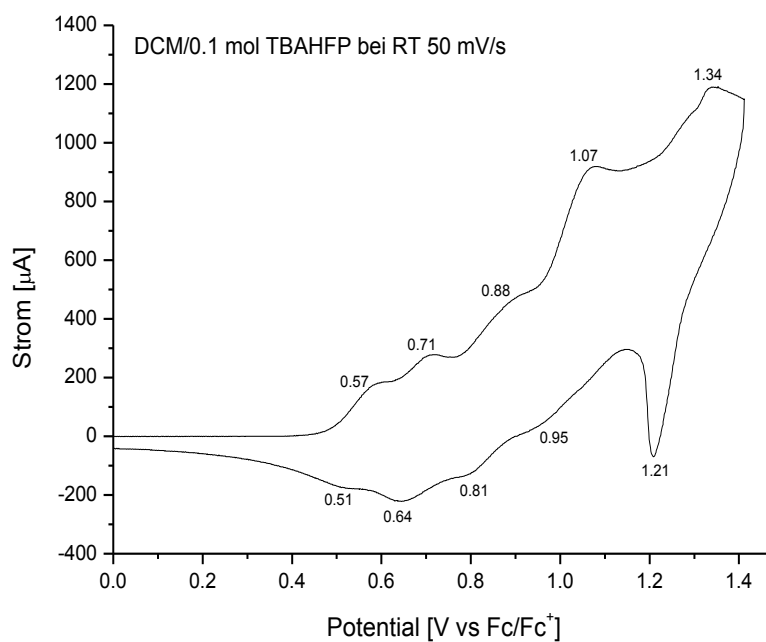


Abbildung 80: Mehrelektronenübergang bei der Oxidation von **8** in einer cyclovoltammetrischen Messung in DCM.

Auf der oxidativen Seite zeigt **8** in DCM vier quasireversible Signale (Abbildung 80). Die vier Halbstufenpotentiale können bei 0,54 V, 0,67 V, 0,84 V und 1,01 V lokalisiert werden. Aus dem Höhenvergleich der Signale folgt, dass dem ersten und zweiten Signal ein 1-Elektronenübergang und den zwei weiteren Signalen je ein 2-Elektronenübergang entspricht. Also werden insgesamt sechs Elektronen übertragen. Bei 1,21 V und 1,34 V liegen noch zwei irreversible Signale. Im SW-Voltammogramm (Abbildung 81) ist das Signal und dessen Reversibilität viel besser zu erkennen. Außerdem ist deutlich zu sehen, dass das dritte und vierte Signal breiter ist als das erste und zweite Signal. Diese Beobachtung bestätigt, dass sie nicht durch einen 1-Elektronenübergang hervorgerufen werden.

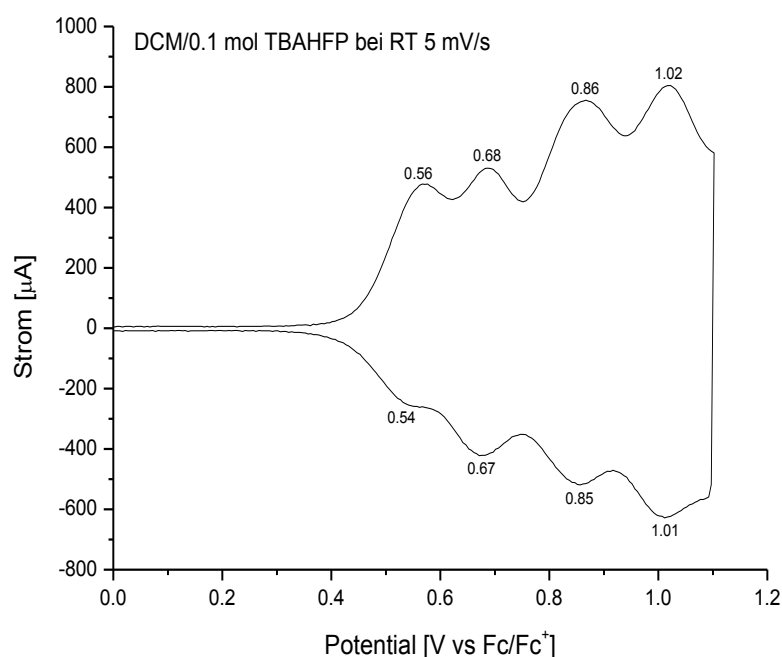


Abbildung 81: Mehrelektronenübergang bei der Oxidation von **8** in einer Squarewave-Voltammetrie-Messung in DCM $v=5$ mV/s.

Die ersten Oxidations- und Reduktions-Halbstufenpotentiale von **8** liegen bei 0,54 V und -1,72V. Im Vergleich zu Spiro-4P-Germol (**10**) weisen sie Verschiebungen von 0.01 V und 0.66 V auf. Cyclotrimeroxan **8** zeigt Mehrelektronenübergänge und eine leichtere Reduktionsfähigkeit als **10**, weil es mehr 5,5'-Diphenyl-2,2'-dithiophen-Einheiten als **10** besitzt.

5.3.7 Zusammenfassung der elektrochemischen Ergebnisse

Zusammenfassung der cyclovoltammetrisch ermittelten Daten. Als Leitsalz wird stets TBAHFP (0.1M) verwendet. Die Potentiale werden gegen das System Fc/Fc⁺ referenziert. Die Halbstufenpotentiale können nur für reversible Signale angegeben werden.

Substanz	Lösungs- mittel	E _{1/2} Oxidation [V vs. Fc/Fc ⁺]			E _{1/2} Reduktion [V vs. Fc/Fc ⁺]			HOMO [eV]	LUMO [eV]	E _G ^{CV} [eV]
4	THF	-	-	-	-3,07 ^{b)}	-2,55 ^{c)}	-		-1,10	4,32
	DCM	0,62	0,78	-	-	-	-	-5,42		
8	THF	-	-	-	-1,72	-1,85	-1,98	-	-3,08	2,26
	DCM	0,54, 0,67, 0,84, 1,01			-	-	-	-5,34	-	
10	THF	-	-	-	-2,38	-2,51	-2,31 ^{c)}	-	-2,42	2,93
	DCM	0,55	0,67	1,10	-	-	-	-5,35	-	
24	THF	-	-	-	-2,24 ^{c)}	-2,71 ^{c)}	-	-	(-2,56)	(3,09)
	DCM	0,85	1,37 ^{c)}	-	-	-	-	-5,65	-	
46	DCM			1,24 ^{c)}	-0,89	-1,63	-	(-6,04)	-3,91	(2,13)
51	THF	-	-	-	-2,51, -2,01 ^{c)} , -1,78 ^{c)} , -1,74 ^{c)}			-	-2,29	2,74
	DCM	0,23 ^{b)}	0,44 ^{b)}	0,67 ^{c)}	-	-	-	-5,03	-	
52 ^{a)}	THF	0,45 ^{c)}	-	-	-	-3,32 ^{c)}	-	(-5,25)	(-1,48)	(3,77)
79 ^{a)}	THF	0,48	-	-	-2,53 ^{b)}	-2,65 ^{b)}	-	-5,29	-2,27	3,02
	DCM	0,46	0,69	1,17 ^{c)}	-	-	-	-5,26	-	
90 ^{a)}	DCM	-	-	1,23 ^{c)}	-0,94	-1,62	-1,76	(-6,03)	-3,86	(2,17)

Tabelle 3: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den elektrochemischen Messungen. Eingeklammerte Werte werden aus irreversiblen Werten berechnet und sind nur zu Vergleichszwecken angegeben. ^{a)} Messwert von J. Londenberg ^{b)} Quasireversibel. ^{c)} Peak-Potential der irreversiblen Reaktion.

Alle Spiro-Germol-Verbindungen zeigen in den CV-Messungen tiefere LUMO-Energieniveaus (bzw. sind leichter reduzierbar), weil die Interaktion zwischen dem σ^* -Orbital des Germanium und dem π^* -Orbital der Butadien-Einheit das LUMO-Energieniveau absenkt. Bei den Verbindungen **10** und **46** befinden sich die LUMO-Lagen bei -2,42 eV und -3,91 eV. Im Vergleich zu den C-homoanalogen ähnlichen Verbindungen (4P-SCPDT und 2TCV-SCPDT) werden sie um 0,15 eV und

0,05 eV abgesenkt. Mittels CV-Messungen kann der Einfluss unterschiedlicher Substituenten auf die HOMO-LUMO-Lagen untersucht werden. Große Auswirkungen auf die HOMO-Lage von unsubstituiertem Spiro-Germol **24** (-5,65 eV) werden an den 2,2',6,6'-Positionen mit Phenyl-Substituenten **10** und Methoxyphenyl-Substituenten **51** nachgewiesen. Die HOMO-Lagen von **10** und **51** betragen -5,35 eV und -5,03 eV und sind damit im Vergleich zu **24** um 0,3 eV bzw. 0,62 eV gestiegen.

5.4 Elektrische Charakterisierung mittels OFET

Der Einfluss der Spiro-Germol Substanzen auf die energetische Lage der Orbitale wird bereits in den beiden zuvor diskutierten Kapiteln der Spektroskopie und der Elektrochemie aufgezeigt. In diesem Kapitel soll die elektronische Charakterisierung von Spiro-4P-Germol (**10**) und Spiro-2TCV-Germol (**46**) aufgezeigt werden. Die OFET-Messungen werden von Herrn T. Reichert und Frau C. Isenberg in unserem Arbeitskreis durchgeführt.

Wie in Kapitel 3.4 bereits beschrieben, eignet sich der Feldeffekttransistor-Aufbau sehr gut zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{FET} . Darüber hinaus wird deutlich, ob die Austrittsarbeit des verwendeten Kontaktmetalls zur Energie des HOMO bzw. LUMO des organischen Halbleiters passt. Weiterhin ist im Hinblick auf den Einsatz in Photosensoren oder Solarzellen von Interesse, ob das Material auf optische Anregung durch Änderung der elektrischen Eigenschaften reagiert.

5.4.1 OFET-Messungen an Spiro-4P-Germol (**10**)

Aufgrund der elektrochemischen Messungen und der berechneten LUMO-Lage von -2,42 eV, wird die Substanz Spiro-4P-Germol **10** ausgewählt, um als organische Halbleiterschicht in einem Transistor zu wirken. Alle diskutierten Aufnahmen werden an einer Transistorstruktur mit einer Kanallänge von 2,5 μm und Kanalbreite von 10 μm unter inerter Atmosphäre gemessen. Wie bereits in der Theorie zum OFET erwähnt, hat sich zur Auswertung von Transistoreigenschaften die Darstellung in der Output- und Transfer-Charakteristik bewährt.

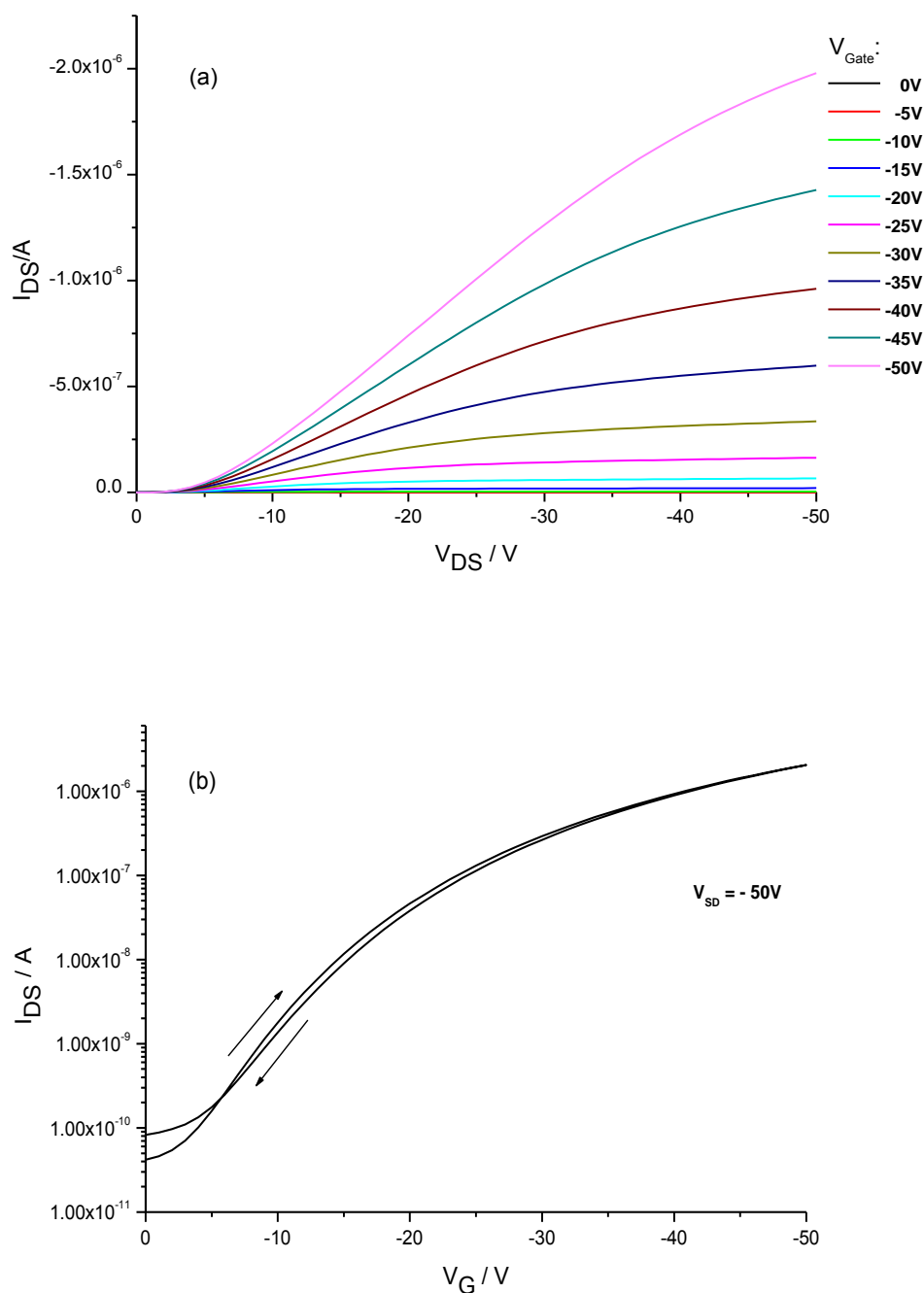


Abbildung 82: (a) Output-Darstellung eines frisch hergestellten OFET auf Basis von Spiro-4P-Germol (10). Die Gatespannung wird in Schritten von 5 V in einem Bereich von 0 V bis -50 V verändert. (b) Transfercharakteristik bei $V_{DS} = -50$ V. Die Gatespannung wird von 0 V nach -50 V (Vorwärtsrichtung) und von -50 V bis 0 V (Rückwärtsrichtung) gemessen.

In Abbildung 82 a ist die Ausgangscharakteristik, also ein Plot des Source-Drain-Stroms gegen die Source-Drain-Spannung des Transistors, bei verschiedenen

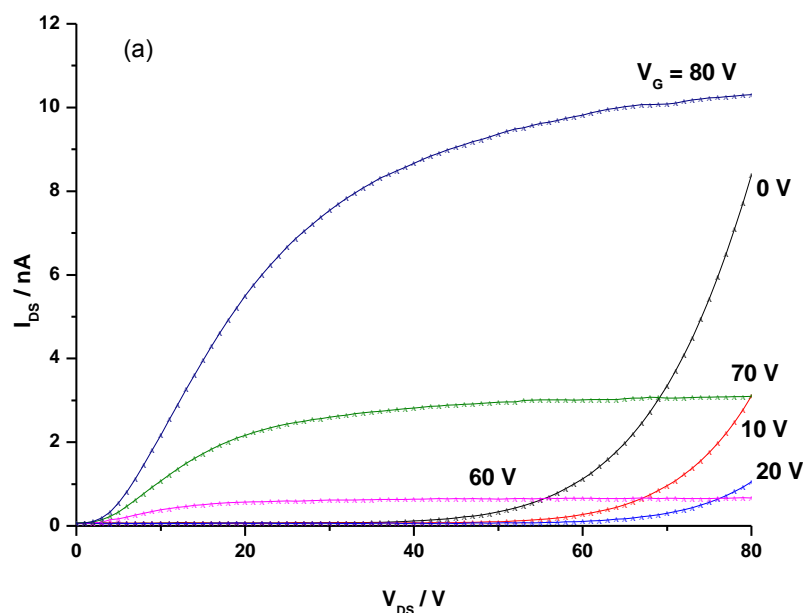
Gate-Spannungen dargestellt. Der Transistor besitzt ein Lochleiterverhalten (p-type-Charakter), da bei negativer Gate-Spannung Löcher in die Halbleiterschicht eingespeist werden. Es zeigt sich, dass ab einer Source-Drain-Spannung von -25 V der Transistor in den Sättigungsbereich übergeht. Bei Gate-Spannungen von -45 V und -50 V ist dieser Bereich nicht mehr eindeutig zu erkennen, sondern es überwiegt ein linearer Zusammenhang zwischen Strom und Spannung. Bei $V_{DS} = -50$ V lässt sich ein An/Aus-Verhältnis von $4,8 \cdot 10^4$ ermitteln. Abbildung 82 b zeigt die Transfer-Charakteristik des Transistors bei der Veränderung der Gatespannung von 0 bis -50 V (Vorwärtsmessung) und -50 V bis 0 V (Rückwärtsmessung). Bei dem Transistor tritt erst ab etwa $V_G = 0$ V ein Feldeffekt auf. Ein wichtiger Faktor ist die Ladungsträgerbeweglichkeit, welche durch eine Auftragung der Wurzel des Source-Drain-Stroms gegen die Gate-Spannung ausgewertet werden kann. Aus der linearen Extrapolation der Kurve lässt sich die Schwellspannung V_T ermitteln, die für die Vorwärtsmessung und Rückwärtsmessung annähernd bei -19 V liegt. Aus diesem Wert ergibt sich eine Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{FET} von $1,3 \cdot 10^{-4}$ cm²/Vs. Dies ist die höchste Lochbeweglichkeit, die bei Spiro-Germol-Molekülen im amorphen Film mit einem bottom-contact OFET gemessen wird. Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, dass die berechnete Ladungsträgermobilität durch den Kontaktwiderstand zwischen Elektrode und der organischen Schicht begrenzt wird. Durch Optimierung der Grenzfläche sollte noch eine deutlich höhere Ladungsträgerbeweglichkeit erreichbar sein. Eine Elektronenleitung (n-Typ) konnte allerdings unter den gegebenen Bedingungen nicht beobachtet werden. Das liegt aber maßgeblich an der großen Barriere zwischen dem LUMO von **10** (-2,42 eV) und der Austrittsarbeit von Gold (5,1 eV).³⁷

5.4.2 OFET-Messungen an Spiro-2TCV-Germol (**46**)

In der Elektrochemie wird für Spiro-2TCV-Germol **46** eine Einelektron-Reduktion bei -0,89 V und eine Zwei-Elektronen-Reduktion bei -1,63 V verzeichnet. Bei **46** handelt es sich um ein Donor-Akzeptor-System, das mit zwei TCV-Substituenten und

Thiophen versehen ist. Die TCV-Gruppen bewirken auf Grund eines negativen induktiven Effektes das Herabsetzen der LUMO-Lagen und die niedrige LUMO-Lage von $-3,91 \text{ eV}$ führt zu einer erleichterten Elektroneninjektion. Aktuelle Untersuchungen an Oligothiophenen mit Tricyanovinylendgruppen zeigen hervorragende Elektronenmobilitäten von 10^{-4} bis $10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.¹⁰⁴

Zur Realisierung ambipolarer OFETs müssen die Injektionsbarrieren für beide Ladungsträgersorten minimiert werden. Dies gelingt entweder mit unterschiedlichen Materialien für die Source- und Drain-Elektroden oder durch Integration spezieller Donor- und Akzeptor-Einheiten in den Leitungskanal.¹⁰⁵ Im ambipolaren Regime werden jedoch aus beiden Elektroden Ladungsträger injiziert. Nichtsdestotrotz wird hier in Analogie zu den unipolaren OFETs die Bezeichnung von Source und Drain beibehalten. Grundsätzlich gilt, dass in der Elektronenakkumulation ($U_G > 0 \text{ V}$) Elektronen aus der geerdeten Sourcelektrode injiziert werden, während im Bereich der Löcherakkumulation ($U_G < 0 \text{ V}$) die Elektronen aus dem Drainkontakt in den Transistorkanal injiziert werden.



¹⁰⁴ X. Cai, M. W. Burand, C. R. Newman, D. A. da Silva Filho, T. M. Pappenfus, M. M. Bader, J. L. Bredas, K. R. Mann, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 14590

¹⁰⁵ J. Zaumseil, H. Sirringhaus, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1296

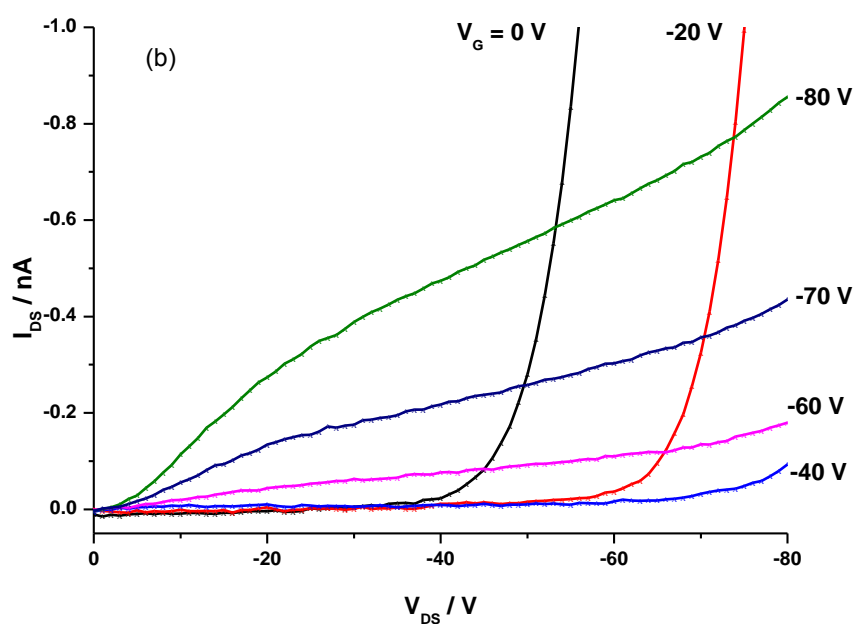


Abbildung 83: Output-Darstellung von Spiro-2TCV-Germol (46) a) für die Elektronenseite (n-Kanal) mit positiven Spannungen und b) für die Locherseite (p-Kanal) mit negativen Spannungen.

Um die Ladungsträgerbeweglichkeit zu testen, wird die Verbindung **46** als organische Halbleiterschicht in einem Transistor eingesetzt. Das organische Material wird dabei in Form einer ca. 100 nm dicken amorphen Schicht aufgedampft.

Anhand der typische Überkreuzungspunkte der Output-Kennlinien (Abbildung 83a) konnte bewiesen werden, dass die Verbindung **46** als OFET-Material einen ambipolaren Charakter aufweist. An die aus unipolaren Transistoren bekannten Linear- und Sättigungsbereichen schließt sich das ambipolaren Regime an. In diesem wird in die Drain-seitige Verarmungszone eine weitere Ladungsträgersorte injiziert und es resultiert der charakteristische superlineare Stromanstieg. Es zeigt sich im Sättigungsbereich der Ausgangskennlinien (Abbildung 83 (a) und (b)) ein starker Anstieg des Stromes sowohl für den n- als auch für den p-Kanal.

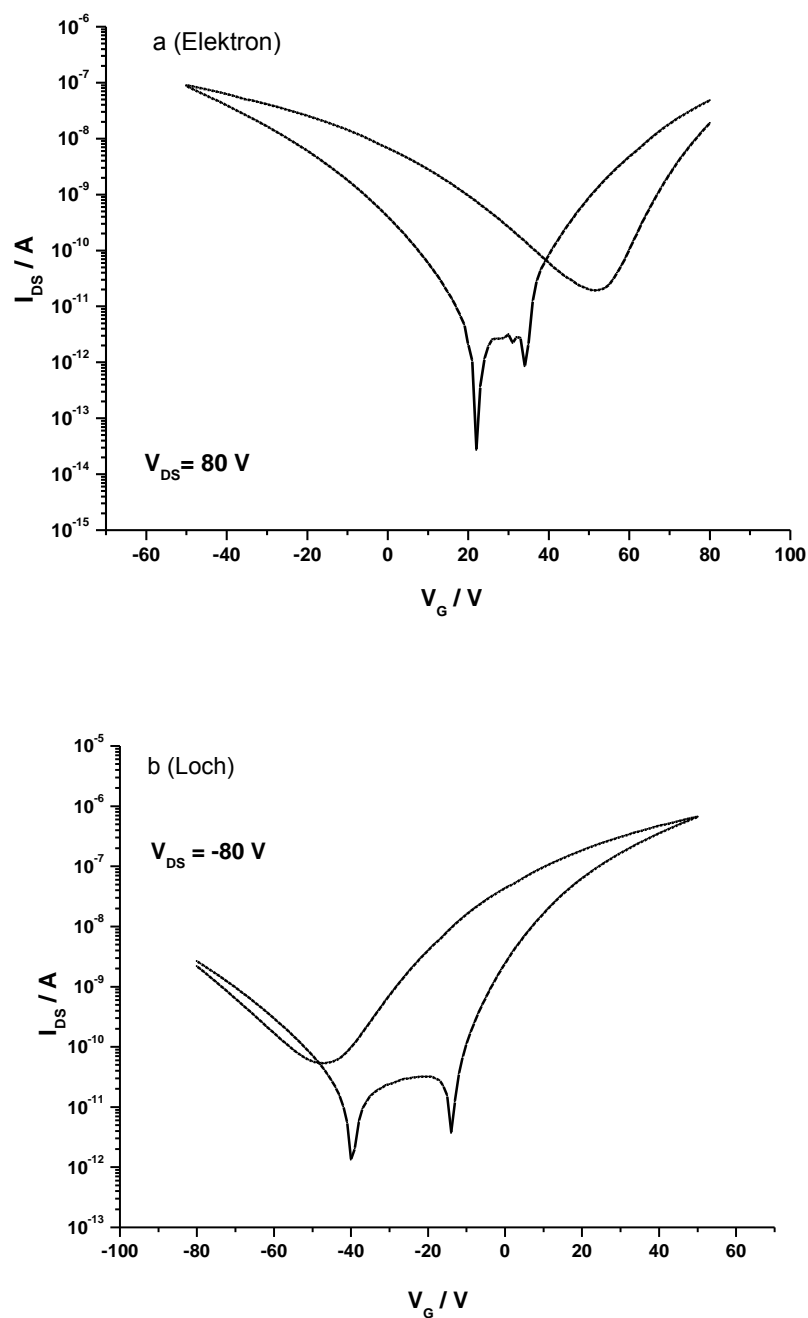


Abbildung 84: (a) Elektronen-Transfercharakteristik bei $V_{DS} = 80 \text{ V}$ und die Kanallänge $2,5 \mu\text{m}$. Die Gatespannung wird von 80 V nach -50 V (Vorwärtsrichtung) und von -50 V nach 80 V (Rückwärtsrichtung) gemessen. (b) Löcher-Transfercharakteristik bei $V_{DS} = -80 \text{ V}$ und die Kanallänge $2,5 \mu\text{m}$. Die Gatespannung wird von -80 V nach 50 V (Vorwärtsrichtung) und von 50 V nach -80 V (Rückwärtsrichtung) gemessen.

Die Verbindung **46** zeigt also typische ambipolare Transfercharakteristik (V-Form). So zeigen die Transferkennlinien (Abbildung 84 (a) und (b)) keinen Aus-Bereich, da

der ambipolare Anstieg in den Bereichen erfolgt, in welchen die unipolaren Transistoren ausgeschaltet sind.

Für positive Gatespannungen sind die Ströme um ca. drei Größenordnungen höher als für negative Gatespannungen (Abbildung 84 a). Die Schwellspannung liegt im Wert von $V_{th,e}=62,4$ V (Elektronenleitung) und $V_{th,l}=-58,96$ V (Lochleitung). Daraus ergibt sich eine Ladungsträgerbeweglichkeit μ_{FET} (Elektronenleitung) von $6,8 \cdot 10^{-7}$ cm^2/Vs und μ_{FET} (Lochleitung) $4,9 \cdot 10^{-8}$ cm^2/Vs .

Ambipolare OFETs bieten somit die Möglichkeit, durch geeignete Wahl der Betriebsspannungen V_{GS} und V_{DS} unipolare oder bipolare Transportbedingungen einzustellen.

5.4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse Elektrische Charakterisierung

Mit den Verbindungen **10** und **46** wird ein organischer Feldeffekttransistor aufgebaut und ihre Ladungsträgerbeweglichkeit gemessen. Spiro-4P-Germol **10** kann unzersetzt aufgedampft werden und zeigt sehr gute Feldeffekttransistor-Ergebnisse. So lässt sich ein unipolarer Ladungstransport mit Lochbeweglichkeit μ_{FET} von $1,3 \cdot 10^{-4}$ cm^2/Vs nachweisen. Im Vergleich mit der C-homoanalogen ähnlichen Struktur 4P-SCPDT ($2 \cdot 10^{-4}$ cm^2/Vs) ist es keine Verbesserung, trotzdem ist es die höchste Lochbeweglichkeit, die bei Spiro-Germol-Molekülen im amorphen Film mit einem bottom-contact OFET gemessen wird. Spiro-2TCV-Germol **46** zeigt ein ambipolares Leitungsverhalten, da es ein typisches Donor-Akzeptor-Molekül ist. Es ergeben sich Ladungsträgerbeweglichkeiten μ_{FET} (Elektronenleitung) von $6,8 \cdot 10^{-7}$ cm^2/Vs und μ_{FET} (Lochleitung) $4,9 \cdot 10^{-8}$ cm^2/Vs .

5.5 Kristallographische Charakterisierung

5.5.1 Einkristallvergleich zwischen Spiro-Germol (**24**) und SCPDT

SCPDT kristallisiert in einem tetragonalen Kristallsystem mit neun Molekülen pro Elementarzelle (Abbildung 85). Der Kristall enthält Tetrachlormethan als Lösungsmittel, das im Verhältnis 5:9 eingebaut ist. Im Spirofünfring werden für die C-C-Bindungen Längen im Bereich zwischen 1,37 Å und 1,53 Å gefunden. Der C-C-C-Winkel um das Spiroatom beträgt $100,8^\circ$. Die restlichen Winkel des Fünfrings variieren zwischen 109° und 110° . Die Spirohälften stehen in einem Winkel von nahezu 90° orthogonal zueinander.

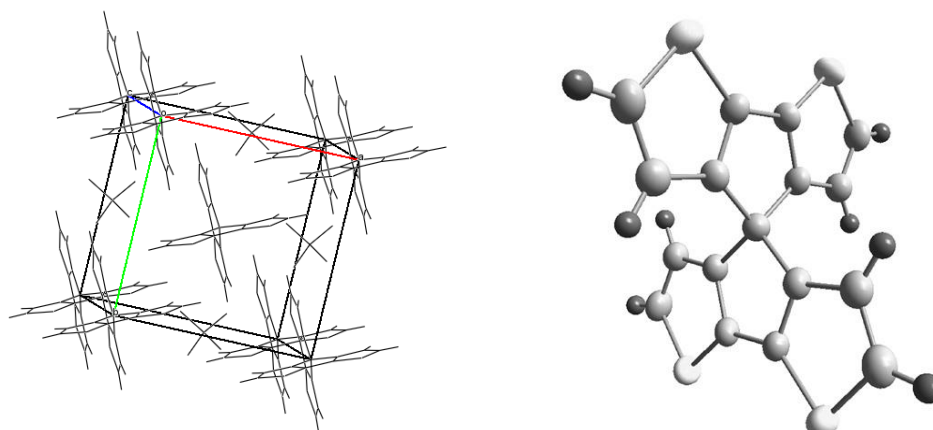


Abbildung 85: Tetragonale Elementarzelle mit eingeschlossenem CCl_4 und Einzelstruktur von SCPDT (**52**). Die Daten wurden aus der Literatur entnommen³⁷

Der Einkristall von Spiro-Germol **24** zeigt, anders als SCPDT, ein orthorhombisches Kristallsystem mit acht Molekülen pro Elementarzelle (Abbildung 86). Der Kristall von Spiro-Germol **24** enthält im Gegensatz zu dem von SCPDT keine eingelagerten Lösungsmittelmoleküle. Im Spirofünfring werden für die Ge-C-Bindungen Längen im Bereich zwischen 1,93-1,94 Å gemessen, die viel länger sind als die C-C-Bindungen, deren Längen im Bereich zwischen 1,37 Å und 1,53 Å liegen. Zudem beträgt der $\text{C}_1\text{-Ge}_1\text{-C}_8$ -Winkel im Inneren des Fünfrings $89,5^\circ$ und ist damit kleiner als die Winkel um die Kohlenstoffatome mit $100,8^\circ$. Die restlichen Winkel des Fünfrings $\text{Ge}_1\text{-C}_8\text{-C}_5$, $\text{C}_8\text{-C}_5\text{-C}_4$, $\text{C}_5\text{-C}_4\text{-C}_1$ und $\text{C}_4\text{-C}_1\text{-Ge}_1$ (Abbildung 86) variieren zwischen 108° und 118° .

Die Spirohälften von Spiro-Germol **24** sind in einem Winkel von 84° zueinander angeordnet. In Bezug auf SCPDT, das einen Spirowinkel von nahezu 90° besitzt, ergibt sich eine Differenz von 6° .

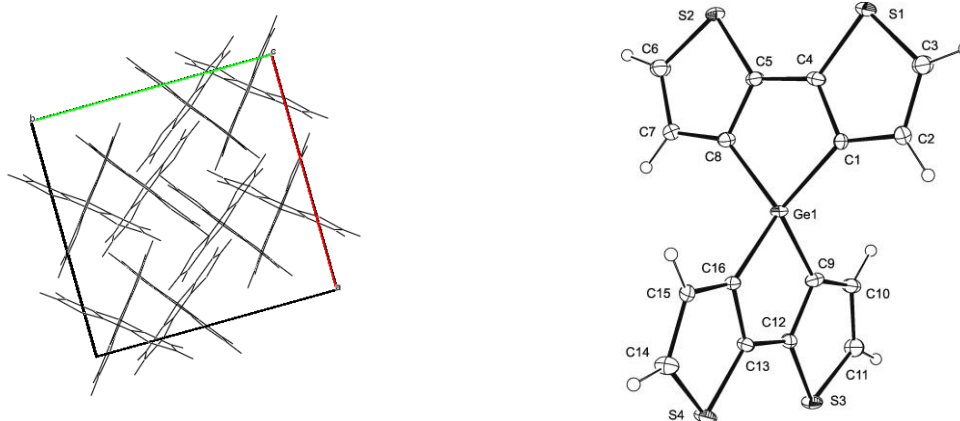


Abbildung 86: Elementarzellausschnitte der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse und Einkristall von Spiro-Germol **24**. Vermessen wird ein dreidimensionaler Einkristall, der durch Verdampfen aus dem Lösungsmittelgemisch *n*-Hexan-Dichlormethan im Verhältnis 7:3 resultierte.

5.5.2 Einkristallvergleich zwischen Spiro-4Br-Germol (**6**) und Spiro-4Br-CPDT

4Br-SCPDT kristallisiert in einem orthorhombischen Kristallsystem mit zweiundzwanzig Molekülen pro Elementarzelle (Abbildung 87). Die Kristalle sind aus dem Lösungsmittel Dimethylformamid gewachsen. Im Spirofünfring werden für die C-C-Bindungen Längen im Bereich zwischen $1,36 \text{ \AA}$ und $1,46 \text{ \AA}$ gefunden. Der C-C-C-Winkel um das Spiroatom ist $100,2^\circ$ groß. Die restlichen Winkel des Fünfrings variieren zwischen 106° und 112° . Die Spirohälften stehen in einem Winkel von nahezu 90° orthogonal zueinander.

Der Einkristall von Spiro-4Br-Germol **6** zeigt ein monoklines Kristallsystem mit vier Molekülen pro Elementarzelle (Abbildung 88). Der Kristall von Spiro-Germol **6** enthält keine eingelagerten Lösungsmittel-Moleküle ähnlich wie die C-homoanaloge Verbindung 4Br-SCPDT. Im Spirofünfring werden für die Ge-C-Bindungen Längen von ca. $1,94 \text{ \AA}$ gefunden. Zudem beträgt der $C_1\text{-Ge}_1\text{-C}_8$ -Winkel im Inneren des Fünfrings 90° und ist damit kleiner als die Winkel um die Kohlenstoffatome mit $100,2^\circ$. Die restlichen Winkel des Fünfrings $\text{Ge}_1\text{-C}_8\text{-C}_5$, $\text{C}_8\text{-C}_5\text{-C}_4$, $\text{C}_5\text{-C}_4\text{-C}_1$ und

$C_4-C_1-Ge_1$ variieren zwischen 106° und 118° . Die Spirohälften von Spiro-Germol **24** sind in einem Winkel von 83° zueinander angeordnet. In Bezug auf SCPDT, das einen Spirowinkel von nahezu 90° besitzt, ergibt sich eine Differenz von 7° .

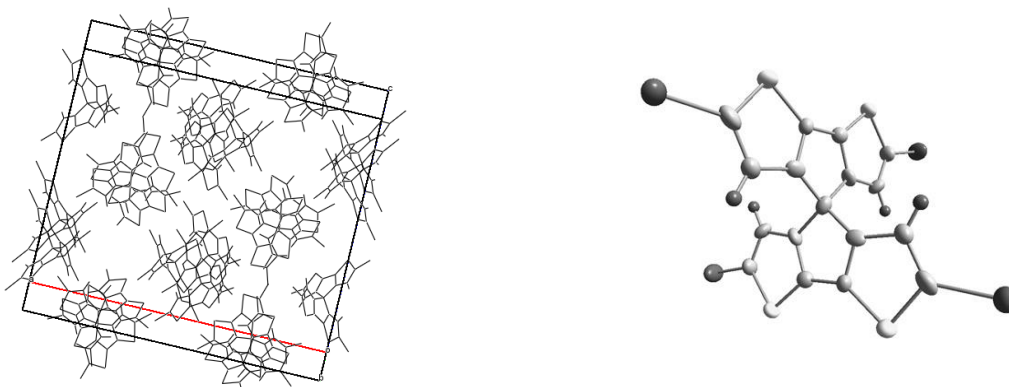


Abbildung 87: Orthorhombische Elementarzelle und Einzelstruktur von 4Br-SCPDT (**36**) aus der Kristallstrukturmessung. Die Daten wurden aus der Literatur entnommen³⁷

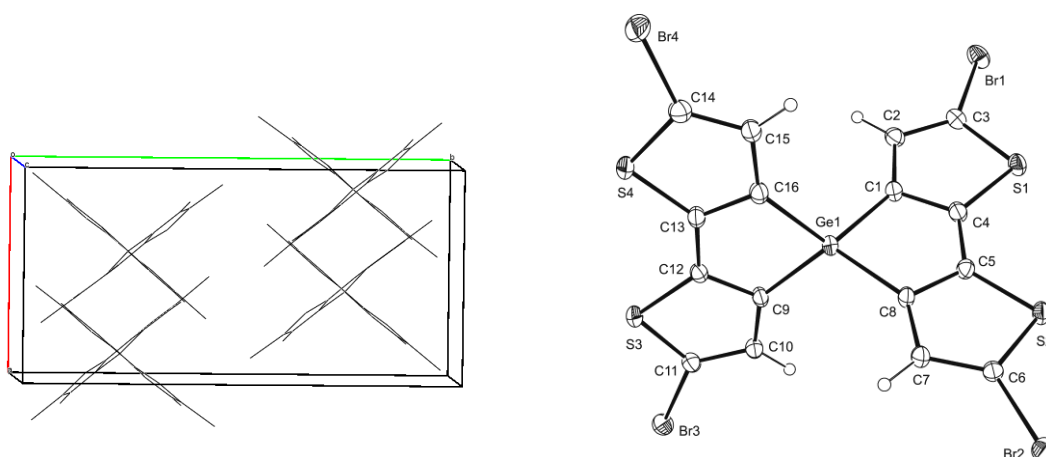


Abbildung 88: Elementarzellausschnitte der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse und Einkristall von Spiro-4Br-Germol **6**. Vermessen werden ein dreidimensionaler Einkristall, der durch Verdampfen aus dem Lösungsmittelgemisch *n*-Hexan-Dichlormethan im Verhältnis 7:3 resultierte.

5.5.3 Einkristallvergleich zwischen Spiro-4P-Germol (**10**) und Spiro-4P-CPDT

4P-SCPDT kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem mit vier Molekülen pro Elementarzelle (Abbildung 89). Die Kristalle sind im Lösungsmittel Dimethylsulfoxid gewachsen. Im Spirofünfring werden für die C-C-Bindungen Längen im Bereich zwischen $1,34 \text{ \AA}$ und $1,54 \text{ \AA}$ gefunden. Der C-C-C-Winkel um das Spiroatom ist

100,8° groß. Die restlichen Winkel des Fünfrings variieren zwischen 107° und 112°. Die Spirohälften stehen in einem Winkel von nahezu 90° orthogonal zueinander. Die Phenylringe sind in Bezug zur Ebene der jeweiligen Spirohälften um 20° bis 30° verdreht. Somit liegen die Phenyl-Einheit und die Spirohälfte nicht auf einer linearen Achse.

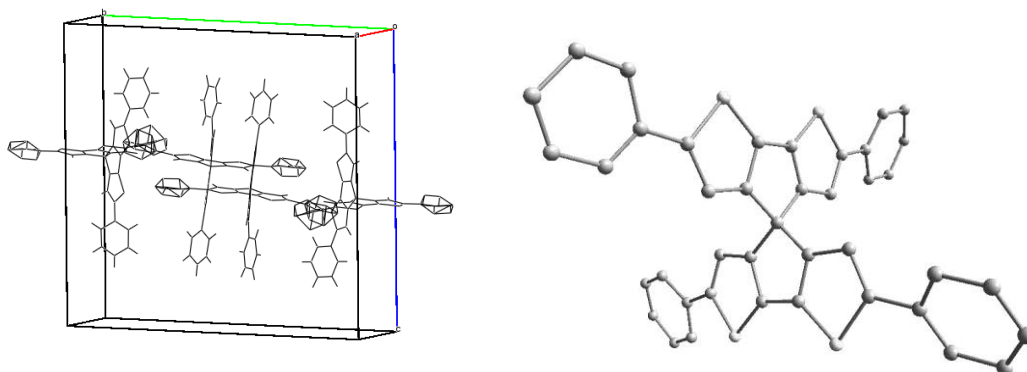


Abbildung 89: Monokline Elementarzelle und Einzelstruktur von 4P-SCPDT (**79**) aus der Kristallstrukturmessung. Die größten Hohlräume in der Kristallstruktur haben einen Durchmesser von ca. 9 Å. Die Daten wurden aus der Literatur³⁷ entnommen.

Der Einkristall von Spiro-4P-Germol **10** zeigt ein orthorhombisches Kristallsystem mit sechs Molekülen pro Elementarzelle (Abbildung 90). Der Kristall von **10** ist lösungsmittelfrei wie die C-homoanaloge Verbindung 4P-SCPDT. Im Spirofünfring werden für die Ge-C-Bindungen Längen im Bereich zwischen 1,93-1,98 Å gefunden. Zudem beträgt der C₁-Ge₁-C₈-Winkel im Inneren des Fünfrings 89,7° und ist damit kleiner als die Winkel um die Kohlenstoffatome. Die restlichen Winkel des Fünfrings Ge₁-C₈-C₅, C₈-C₅-C₄, C₅-C₄-C₁ und C₄-C₁-Ge₁ variieren zwischen 107° und 118°. Die Spirohälften von Spiro-4P-Germol **10** sind in einem Winkel von 84° zueinander angeordnet. In Bezug auf 4P-SCPDT, das einen Spirowinkel von nahezu 90° besitzt, ergibt sich eine Differenz von 6°. Die Phenylringe sind in Bezug zur Ebene der jeweiligen Spirohälften um 3° bis 4° verdreht. Die Abstände zwischen der Spirofünfring Ge₁-C₁-C₄-C₅-C₈ Ebene zu der molekularen des nächsten Nachbarn

betragen $3,6 \text{ \AA}$ (vgl. Graphit, $3,35 \text{ \AA}$ ¹⁰⁶). Es handelt sich hier vermutlich um eine Art von π - π -Stacking-Wechselwirkung.

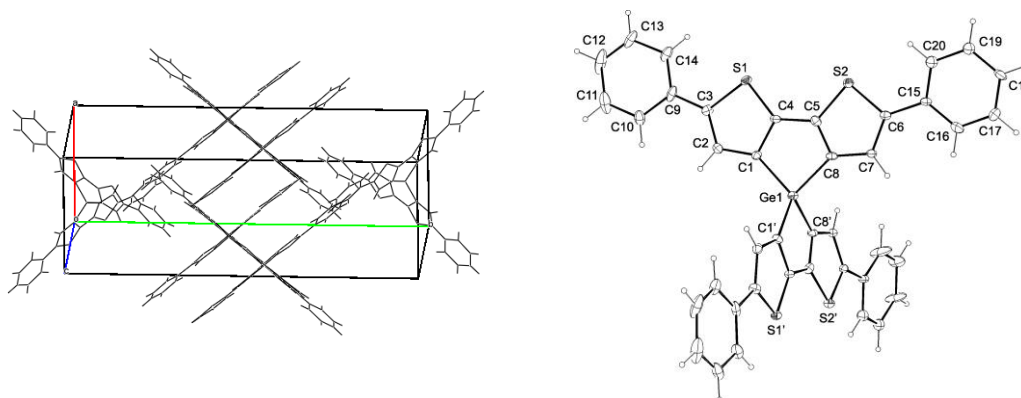


Abbildung 90: Elementarzellausschnitte der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse und Einkristall von Spiro-4P-Germol **10**. Vermessen werden ein dreidimensionaler Einkristall, der durch Verdampfen aus dem Lösungsmittelgemisch *n*-Hexan-Dichlormethan im Verhältnis 7:3 resultierte.

5.5.4 Einkristallvergleich zwischen Spiro-2TCV-Germol (**46**) und Spiro-2TCV-CPDT

2TCV-SCPDT kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem mit vier Molekülen pro Elementarzelle (Abbildung 91). Der Kristall enthält Dichlormethan (DCM) als Lösungsmittel, das im Verhältnis 1:1 eingebaut ist. Im Spirofünfring werden für die C-C-Bindungen Längen im Bereich zwischen $1,37 \text{ \AA}$ und $1,53 \text{ \AA}$ gefunden. Der C-C-C-Winkel um das Spiroatom beträgt $100,2^\circ$. Die restlichen Winkel des Fünfrings variieren zwischen 109° und 110° . Die Spirohälften stehen in einem Winkel von nahezu 90° orthogonal zueinander.

Der Einkristall von Spiro-2TCV-Germol **46** zeigt ein monoklines Kristallsystem mit vier Molekülen pro Elementarzelle (Abbildung 92). Der Kristall von Spiro-2TCV-Germol **46** enthält eingelagerte Lösungsmittel-Moleküle von Dichlormethan wie bei der C-homoanalogen Verbindung 2TCV-SCPDT. Im Spirofünfring werden für die Ge-C-Bindungen Längen im Bereich zwischen $1,92$ und $1,95 \text{ \AA}$ gefunden. Zudem beträgt der C_1 -Ge₁-C₈-Winkel im Inneren des Fünfrings 89° und ist damit deutlich kleiner als die Winkel um die Kohlenstoffatome ($100,2^\circ$). Die

¹⁰⁶ U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 6 ed., Teubner, **2008**.

restlichen Winkel des Fünfrings $\text{Ge}_1\text{-C}_8\text{-C}_5$, $\text{C}_8\text{-C}_5\text{-C}_4$, $\text{C}_5\text{-C}_4\text{-C}_1$ und $\text{C}_4\text{-C}_1\text{-Ge}_1$ variieren zwischen 107° und 118° . Die Spirohälften von Spiro-2TCV- Germol **46** sind in einem Winkel von 85° zueinander angeordnet. In Bezug auf SCPDT, das einen Spirowinkel von nahezu 90° besitzt, ergibt sich eine Differenz von 5° .

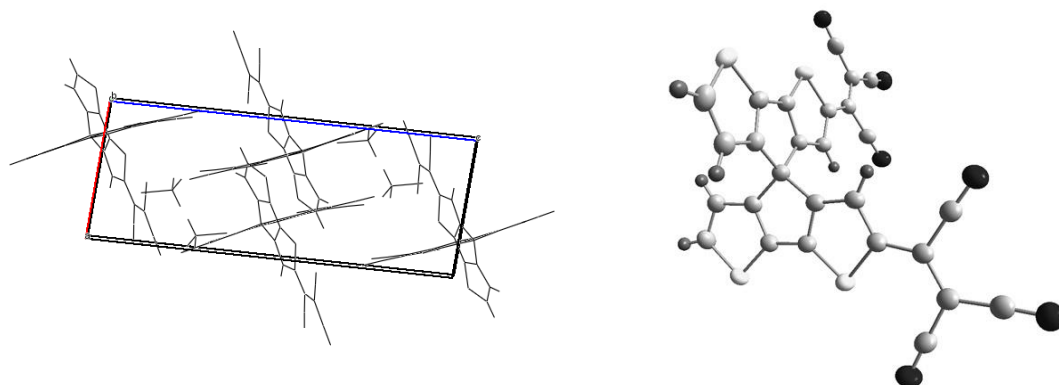


Abbildung 91: Monokline Elementarzelle mit Lösungsmittel (DCM) und Einzelstruktur von 2TCV-SCPDT (90) aus der Kristallstrukturmessung. Die Daten wurden aus der Literatur entnommen³⁷

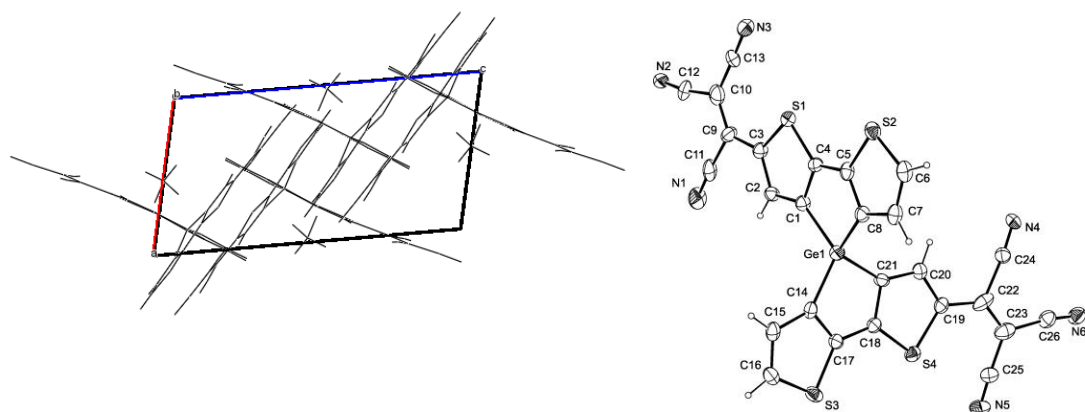


Abbildung 92: Elementarzellausschnitte der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse und Einkristall von Spiro-2TCV-Germol (**46**). Vermessen werden ein dreidimensionaler Einkristall, der durch Verdampfen aus dem Lösungsmittelgemisch *n*-Hexan-Dichlormethan im Verhältnis 7:3 resultierte.

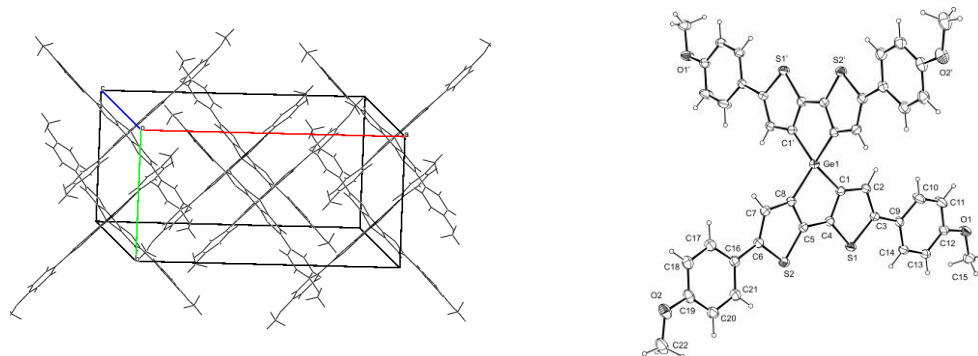
5.5.5 Elementarzelle und Einkristall von Spiro-4-Methoxyphenyl-Germol (**51**)

Abbildung 93: Elementarzellausschnitte der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse und Einkristall von Spiro-4-Methoxyphenyl-Germol (**51**). Vermessen werden ein dreidimensionaler Einkristall, der durch Verdampfen aus dem Lösungsmittelgemisch *n*-Hexan-Dichlormethan im Verhältnis 7:3 resultierte.

Der Einkristall von Spiro-4-Methoxyphenyl-Germol **51** zeigt ein monoklines Kristallsystem mit sechs Molekülen pro Elementarzelle (Abbildung 93). Der Kristall von **51** ist lösungsmittelfrei. Im Spirofünfring werden für die Ge-C-Bindungen Längen im Bereich zwischen 1,94-1,95 Å gefunden. Zudem beträgt der $C_1-Ge_1-C_8$ -Winkel im Inneren des Fünfrings $89,2^\circ$ und ist damit kleiner als die Winkel um die Kohlenstoffatome. Die restlichen Winkel des Fünfrings $Ge_1-C_8-C_5$, $C_8-C_5-C_4$, $C_5-C_4-C_1$ und $C_4-C_1-Ge_1$ variieren zwischen 107° und 117° . Die Spirohälften von Spiro-4-Methoxyphenyl-Germol **51** sind in einem Winkel von nahezu 89° zueinander angeordnet. Die Phenylringe sind in Bezug zur Ebene der jeweiligen Spirohälfte um 7° bis 12° verdreht.

5.5.6 Elementarzelle und Einkristall von Spiro-4TMS-Germol (**4**)

Der Einkristall von Spiro-4TMS-Germol **4** zeigt ein tetragonales Kristallsystem mit sechzehn Molekülen pro Elementarzelle (Abbildung 94). Er enthält zusätzlich eingelagerte Lösungsmittel-Moleküle von Dichlormethan. Im Spirofünfring werden für die Ge-C-Bindungen Längen im Bereich zwischen 1,95 und 1,96 Å gefunden. Zudem beträgt der $C_1-Ge_1-C_8$ -Winkel im Inneren des Fünfrings ca. 90° . Die restlichen Winkel des Fünfrings $Ge_1-C_8-C_5$, $C_8-C_5-C_4$, $C_5-C_4-C_1$ und $C_4-C_1-Ge_1$

variieren zwischen 106° und 118° . Die Spirohälften von Spiro-4TMS-Germol **4** sind in einem Winkel von 88° zueinander angeordnet.

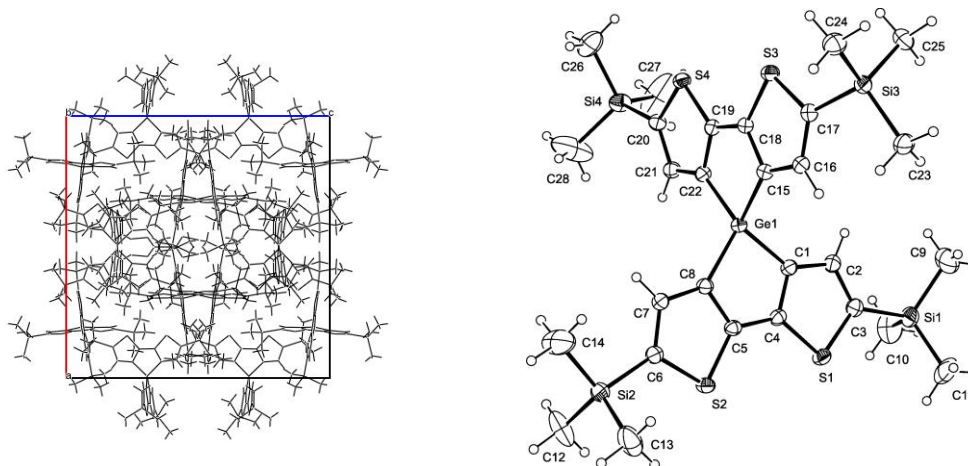


Abbildung 94: Elementarzellausschnitte der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse und Einkristall von Spiro-2TMS-Germol **4**. Vermessen werden ein dreidimensionaler Einkristall, der durch Verdampfen aus dem Lösungsmittelgemisch Dichlormethan-Dimethylformamid (DMF) im Verhältnis 1:1 resultierte.

5.5.7 Zusammenfassung der Kristallstrukturanalyse Ergebnisse

Die Kristallstrukturanalyse zeigt die strukturellen Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen den Spiro-Germolen **6**, **10**, **24**, **46** und C-homoanalogen 4Br-SCPDT, 4P-SCPDT, SCPDT, 2TCV-SCPDT. Im Spirofünfring wiesen die Ge-C-Bindungen mit Längen im Bereich zwischen $1,93$ und $1,96$ Å viel höhere Werte als die C-C-Bindungen auf. Der innere Winkel ist am Spirogermaniumatom mit nahezu 90° kleiner als der am Spirokohlenstoffatom mit ca. 100° . Der Spirowinkel, der Winkel zwischen den beiden Spirohälften von Spiro-Germol-Verbindungen, liegt im Bereich von 83° - 89° und ist so kleiner als bei beiden Spirokohlenstoffatom-Verbindungen (90°). Im Spiro-4P-Germol **10** werden die Phenylringe in Bezug zur Ebene der jeweiligen Spirohälfte um 3° bis 4° verdreht, das ist geringer als bei 4P-SCPDT (20° - 30°).

6. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese neuartiger Verbindungen auf der Basis von Spirobi[dithienogermolen]. Der Spirokern kann durch ein Germanium-Atom ersetzt und aktive Positionen (2,2' und 6,6') können mit Elektronendonator- bzw. Elektronenakzeptorgruppen substituiert werden. Die neuen Spiro-Germol Verbindungen werden spektroskopisch, thermoanalytisch und elektrochemisch charakterisiert sowie ihre kristallographischen Eigenschaften ermittelt. Sie werden für den Einsatz in optoelektronischen Bauelementen wie Feldeffekttransistoren (OFETs) getestet.

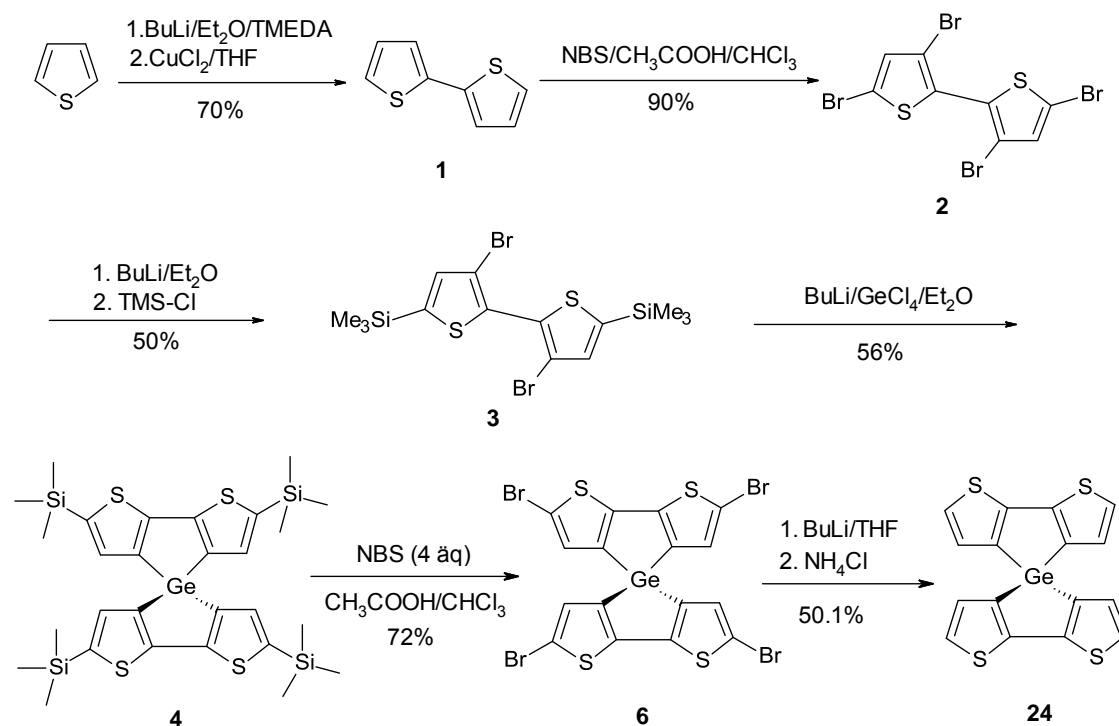


Abbildung 95: Totalsynthese von 4,4'-Spiro[dithienogermol] (**24**).

2,2'-Dithiophen (**1**) kann durch oxidative Kupplung über eine monozentrische Organokupferverbindung dargestellt werden, das dann im nächsten Schritt mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) vierfach zum 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-dithiophen (**2**) umgesetzt wird. Das bromierte 2,2'-Dithiophen wird über einen

Halogen-Lithium-Austausch an den aktiven 5,5'-Positionen lithiiert und durch Anbringung von TMS-Gruppen geschützt. Aus dem TMS-geschützten 3,3'-Dibrom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen (**3**) lässt sich nach Halogen-Lithium-Austausch an der 3,3'-Position und Reaktion mit Germanium(IV)-chlorid die Spiroverbindung 2,2',6,6'-Tetrakis-(trimethylsilylan)- 4,4'-spirobi[dithienogermol] (**4**) darstellen. Nach anschließender Bromierung mit 4 Äquivalent NBS entsteht 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[dithienogermol] (**6**). Daraus lässt sich über Lithiierung und durch Abbrechen der Reaktion mit NH_4Cl -Lösung das vollständig protonierte 4,4'-Spirobi[dithienogermol] (**24**) darstellen.

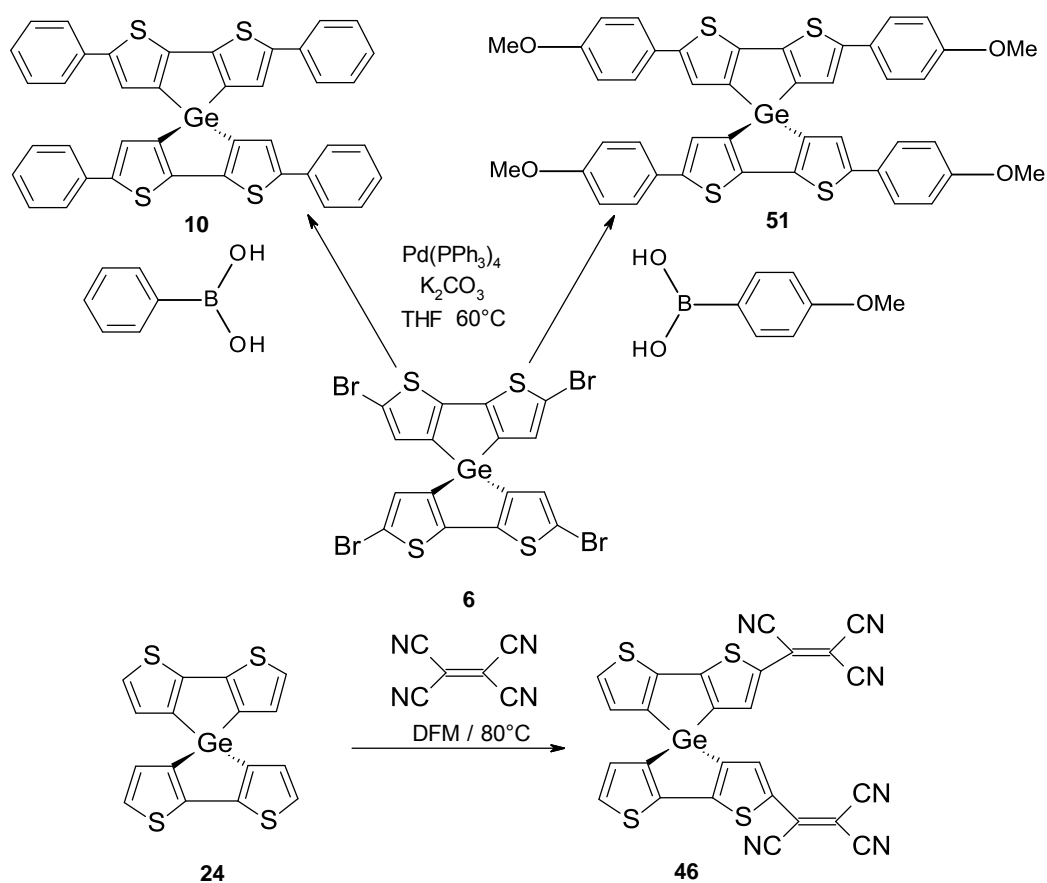


Abbildung 96: Synthese von funktionalisierten Spiroverbindungen **10**, **46** und **51**.

Im Rahmen dieser Arbeit werden sechs neue Spirobi[dithienogermole] (Verbindungen **4**, **6**, **10**, **24**, **46**, und **51**) und ein neues Cyclotrigermoxan **8** erstmalig synthetisiert und charakterisiert. Die Verbindungen **10**, **24**, **46** und **51** werden aus dem bisher noch nicht beschriebenen Spiro-4Br-Germol (**6**) hergestellt.

Als Nebenprodukt von Spiro-4P-Germol (**10**) wird Cyclotriggermoxan (**8**) erstmals hergestellt. Die Spiro-Germol-Verbindungen werden mit entsprechenden Spirobithiophenen von J. Londenberg verglichen.

Die phenylsubstituierten Verbindungen Spiro-4P-germol (**10**) und 4P-SCPDT (**79**) werden verglichen. Bei der Verbindung (**10**) befindet sich das LUMO-Energieniveau energetisch tiefer (d.h. die Verbindungen sind leichter reduzierbar), weil die Interaktion zwischen dem σ^* -Orbital des Germaniums und dem π^* -Orbital der Butadien-Einheit das LUMO-Energieniveau absenkt. Sehr gut sind die Ergebnisse der Feldeffekttransistor-Messungen an aufgedampftem (**10**). So lässt sich ein unipolarer Ladungstransport mit Lochbeweglichkeit μ_{FET} von $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ nachweisen.

Die tricyanovinylsubstituierten Verbindungen (**46**) und 2TCV-SCPDT (**90**) werden verglichen. Bei der Verbindung (**46**) befindet sich auch das LUMO-Energieniveau tiefer als bei 2TCV-SCPDT (**90**). Das erniedrigte HOMO- LUMO-Gap ist auch im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum durch die im Vergleich zu den C-homoanalogen ähnlichen Verbindung bathochrome bzw. bathofluore Verschiebung deutlich erkennbar. **46** zeigt ein ambipolares Leitungsverhalten, da es ein typisches Donor-Akzeptor-Molekül ist. Es ergeben sich Ladungsträgerbeweglichkeiten μ_{FET} (Elektronenleitung) von $6,8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und μ_{FET} (Lochleitung) $4,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Beim Cyclotriggermoxan (**8**) befindet sich ein alternierender Germanium-Sauerstoff Heteroatom-Sechs-Ring im Zentrum mit sechs 5,5'-Diphenyl-2,2'-dithiophen Einheiten, die an die Germanium-Atome gebunden sind. Die optischen, thermodynamischen und elektrochemischen Eigenschaften werden charakterisiert. Aufgrund der sechs 5,5'-Diphenyl-2,2'-dithiophen Einheiten, die additiv zur Extinktion beitragen, kann der hohe Extinktionskoeffizient von $239800 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ gut erklärt werden. Verbindung (**8**) zeigt in den CV-Messungen reversibles Verhalten, wobei sowohl bei der Reduktion als bei der Oxidation mehrere Elektronen übertragen werden, und es weist ein kleineres HOMO-LUMO-Gap (2,26 eV) auf.

7. Experimenteller Teil

7.1 Methoden und Geräte

Käufliche Edukte und Lösungsmittel werden bei Bedarf nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet.

Als Schutzgas für Reaktionen wird Stickstoff (5,0) der Firma Messer Griesheim (ohne Nachreinigung) verwendet. Für die Lagerung von empfindlichen Substanzen wird Argon (5,0), ebenfalls von Messer Griesheim, verwendet.

Dünnschichtchromatographische Analysen werden auf ALUGRAM SIL G/UV₂₅₄ DC-Aluminiumfolien der Firma Macherey-Nagel durchgeführt.

Säulenchromatographische Trennungen unter Druck (Flashchromatographie) werden mit Kieselgel 60 (0,040 – 0,063 und 0,015 – 0,040 mm) der Firma Merck bei ca. 1 bar durchgeführt.

Säulenchromatographische Trennungen unter Normaldruck werden mit Kieselgel (0,063 – 0,200 mm) der Firma Merck durchgeführt.

HPLC-Trennungen werden auf einer Anlage der Firma Knauer mit präparativer HPLCPumpe K-1800 (100 mL/min-Pumpenkopf) und schnellscannendem UV/Vis-Spektralphotometer K-2600 (vier, frei wählbare Detektionswellenlängen) durchgeführt, wobei die Empfindlichkeit auch über eine analytische (3 mm) bzw. präparative (0,5 mm) Durchflussmesszelle variiert werden kann.

Für analytische und semipräparative Trennungen werden eine Vertex Säule ($\varnothing = 20$ mm, h=250 mm) mit sphärischem Eurospher-100 Kieselgel (5 μ m) und Vorsäule ($\varnothing = 20$ mm, h=30 mm) mit gleichem Material verwendet.

Für präparative Trennungen wird teilweise eine größere Vertex Säule ($\varnothing = 40$ mm, $h=250$ mm) mit entsprechender Vorsäule eingesetzt.

Die Probenaufgabe erfolgte über einen Injektor mit 1-mL-Probenschleife oder bei Volumina größer 1 mL mittels einer Probenaufgabepumpe (K-120) mit 10 mL/min Pumpenkopf. Zur Auswertung wird die Software EuroChrom V3.01.02 verwendet.

NMR-Spektroskopie

¹H-NMR-Spektren werden auf einem Varian Unity INOVA 500 mit 5 mm Indirect-Detection Probenkopf bei 500 MHz im jeweils angegebenen Lösungsmittel vermessen und gegen das Lösungsmittel referenziert (Chloroform- d_1 ($CDCl_3$): $\delta = 7,24$ ppm; Dichlormethan- d_2 (CD_2Cl_2): $\delta=5,30$ ppm; Dimethylsulfoxid- d_6 , (DMSO- d_6) $\delta = 2,50$ ppm; Aceton- d_6 : $\delta = 2,05$ ppm).

¹³C-NMR-Spektren werden auf dem selben Gerät bei 125,77 MHz im jeweils angegebenen Lösungsmittel vermessen und gegen das Lösungsmittel referenziert ($CDCl_3$: $\delta = 77,00$ ppm; Dichlormethan- d_2 (CD_2Cl_2): $\delta = 53,70$ ppm; DMSO- d_6 : $\delta = 39,43$ ppm; Aceton- d_6 : $\delta = 30,83$ ppm)

Folgende Abkürzungen werden bei der Multiplizitätsangabe der Spektren verwendet: s = Singulett, bs = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, dd = Dublett von Dublett, dt = Dublett von Triplett, ps = pseudo Singulett, pd = pseudo Dublett, pt = pseudo Triplett, pq = pseudo Quartett, m = Multiplett.

Massenspektroskopie

MALDI-Massenspektren werden mit einem BiFlex IV von Bruker Daltonics aufgenommen. Es wird ein N_2 -Laser mit 337 nm Wellenlänge und 3 ns Pulsdauer verwendet. Als Matrix wird DCTB (2-[(2E)-3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methylprop-2-enyliden]malononitril) eingesetzt. Die Massenkalisierung erfolgte unmittelbar vor der Probenmessung an Polystyrol (Ag-Addukt).

ESI-Massenspektren werden auf einem Quadrupol-Ionenfallen-Massenspektrometer Finnigan LCQ Deca von ThermoQuest aufgenommen.

ESI-Exakte Massenbestimmungen werden auf einem Flugzeit-Massenspektrometer micrOTOF von Bruker Daltonics unter Verwendung einer ApolloTM "Ion Funnel" ESI-Ionenquelle vorgenommen. Die Massenkalisierung erfolgte unmittelbar vor der Probenmessung an Natriumformiat-Clustern oder mittels ESI-Tune-Mix-Standard.

Röntgenkristallstrukturanalysen werden auf einem Stoe & Cie IPDS-II Röntgendiffraktometer mit einem Eu-dotierten BaFCl-Flächendetektor aufgenommen. Bei allen Messungen wird Graphit-monochromatisierte *MoK*-Strahlung ($\lambda_0=0,71073$ Å) eingesetzt. Die Datensätze werden für Lorentz- und Polarisations-Effekte korrigiert. Eine numerische Absorptionskorrektur wird vorgenommen. Für die Strukturaufklärung mit direkten Methoden wird die Software SHELXS-97 verwendet, für die Verfeinerung wird SHELXL-97 nach der Methode „*full matrix least squares against F^2* “ eingesetzt. Wasserstoff-Atome werden nach dem *Riding*-Modell berechnet und nachträglich in das Modell eingefügt.

Für die Darstellung und Auswertung, z.B. der Winkel, wird die Software Mercury 1.4.2 verwendet. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % angegeben.

Details zu den Messbedingungen der jeweiligen Verbindung sind den Tabellen im Anhang zu entnehmen.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK, engl. DSC) wird an einem DSC 7 Thermal Analysis System von Perkin Elmer durchgeführt, mit Hilfe der Software Pyris-Thermal Analysis ausgewertet und mit Origin[®] 6.1 von OriginLab dargestellt. Die Heizrate beträgt 10 K min⁻¹, wenn nicht anders angegeben. Die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen erfolgte an den Kurven der zweiten Aufheizung nach schneller Abkühlung aus der Schmelze. Zur Angabe der Glasübergangstemperaturen wird die Halbstufentemperatur und zur Angabe der Schmelztemperaturen der Peak-Onset-Wert gewählt.

Zur Bestimmung der *Schmelzpunkte* der Edukte dient das Schmelzpunktsbestimmungsgerät B-540 von Büchi (max 410 °C). Bei größeren

Verbindungen und Endprodukten erfolgt die Bestimmung per DSC, oder per TG/DTA, falls Lösungsmittel in der Probe enthalten ist bzw. das Risiko von Zersetzung der Verbindung bestand. Die Werte aus den drei Methoden sind sehr gut vergleichbar.

Thermogravimetrische Untersuchungen liefern Auskünfte über Zersetzungstemperatur $T_{d,5\%}$, Lösungsmittelgehalt oder Sublimationsverhalten. Sie werden mit einer Pyris Diamond TG/DTA (Thermogravimetrie mit Differentieller Thermoanalyse) bei einer Heizrate von 5 K/min unter Schutzgas (Stickstoff, 200 mL/min) durchgeführt. Anschließend werden die Proben bei 850-900 °C unter Luft (200 mL/min) verbrannt und die gegebenenfalls verbleibende Rückstandsmasse bestimmt. Die Messungen werden mit der Software Pyris- Thermal Analysis ausgewertet und mit Origin® 6.1 von OriginLab dargestellt.

UV-Vis-Spektren werden mit einem Lambda 900 UV/Vis/NIR-Spektrometer von Perkin-Elmer in 1 cm Quarzküvetten der Firma Hellma gemessen. Als Lösungsmittel wird Dichlormethan für die Spektroskopie (Uvasol) der Firma Merck verwendet. Die Auswertung und Darstellung erfolgte mit Origin® 6.1 von OriginLab.

Fluoreszenz-Spektren werden mit einem F-4500 Fluoreszenzspektrometer von Hitachi aufgenommen.

IR-Spektren werden an einem FTS 40A von Biorad im ATR-Modus (abgeschwächte Totalreflexion) aufgenommen und mit der Software WinIR 3.01b von BioRAD ausgewertet.

Cyclovoltammetrische (CV) Messungen werden mit einem Potentiostat/Galvanostat der Firma EG & G Princeton Model 273 durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Pt-Scheibenelektrode, als Gegenelektrode eine glassy-Kohlenstoffelektrode und als Pseudo-Referenzelektrode eine Silberchloridelektrode. Die Messungen werden gegen Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) als internem Standard referenziert. Als

Lösungsmittel diene trockenes, stickstoffgespültes DCM bzw. THF mit 0,1 M n-Bu₄NPF₆ als Leitsalz. Es werden 5×10^{-4} und 1×10^{-3} molare Lösungen vermessen. Die Vorschubgeschwindigkeit beträgt (wenn nicht anders angegeben) 50 mV/s.

Feldeffekttransistoren (FETs)

Herstellung: Auf ein p-Si Substrat (Gate-Kontakt) wird hochreines SiO₂ als Gatedielektrikum mit einer Kapazität pro Flächeneinheit von 20 nF/cm² mittels thermischer Oxidation in einer trockenen Sauerstoffatmosphäre aufgebracht. Mittels Photolithographie werden Source- und Drainelektroden aus Gold mit Titan-Adhäsionsschicht so definiert, dass eine Kanallänge von 10 µm und eine Kanalbreite von 2 µm entstehen. Vor dem Aufbringen des organischen Materials wird das Substrat in Aceton gereinigt und mit Hexamethyldisilazan (HMDS) behandelt. Das organische Funktionsmaterial wird nun mittels thermischer Verdampfung bei einem Vakuum von 10⁻⁶ Torr (1 Torr = 133 Pa) und einer Substrattemperatur von 295 K mit einer Aufdampftrate von 0,05 nm/s bis zu einer Dicke von 50 nm aufgebracht. Alternativ wird das organische Material mittels Spincoating aus Chlorbenzol (Uvasol) aufgetragen.

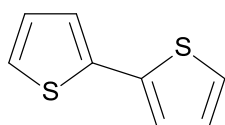
Messung: Die FET-Charakteristik wird unter Vakuum ($\sim 4 \cdot 10^{-3}$ mbar) mit einem Keithley 4200 Semiconductor Measurement System (ausgestattet mit einem Vorverstärker für Messungen bei niedrigen Stromstärken) vermessen. Die OPT-Messungen (Phototransistor) werden systembedingt unter Atmosphärenbedingungen durchgeführt. Der organische Film wird mit einer NSHU590E UV LED ($\lambda_{\max} = 370$ nm, FWHM = 11 nm) von Nichia beleuchtet. Die Messung der abgestrahlten Leistung erfolgt mit einem AP 30UV Photodetektor von Scientech.

AFM-Messungen werden mit einem Nanoscope Multimode III von Digital Instruments bei einer Scanfrequenz von 1 Hz durchgeführt. Als Messspitze wird ein leitfähiger Cantilever aus Silizium der NASCATEC GmbH mit einer Federkonstante von 30 N/m und einer Resonanzfrequenz von 287 kHz benutzt.

Elementaranalysen werden an der Universität Regensburg, Abteilung Zentrale Analytik, an einem "2400 CHN Elemental Analyzer" von Perkin Elmer durchgeführt. Die Analysenunsicherheit liegt bei maximal 0,3 Gewichts-%. Bei sehr kohlenstoffreichen und fluorhaltigen Proben kann der systematische Fehler etwas größer werden.

7.2 Synthesen

7.2.1 Synthese von 2,2'-Bithiophen (1)



In einem trockenen und mit Stickstoff gespülten Dreihalskolben mit Kältethermometer wird 200 mL (0,5 Mol) BuLi in Hexan vorgelegt und auf -70°C abgekühlt. Man tropft nun unter Rühren 75 mL (0,5 Mol) TMEDA hinzu. Während dessen fällt ein weißer Feststoff aus. Nach 30 Minuten wird bei -70°C 80 mL (1 Mol) Thiophen zugetropft und man lässt langsam auf 0°C aufwärmen und etwa vier Stunden bei dieser Temperatur weiterrühren.

In einem trockenen und mit Stickstoff gespülten Dreihalskolben mit KPG-Rührer wird 750 mL trockenes THF und 135 g (1 Mol) getrocknetes CuCl_2 gegeben (bei der Zugabe des CuCl_2 erwärmt sich das THF!). Die CuCl_2 / THF Suspension wird auf -50°C abgekühlt. Mittels Glassausgießer wird das gekühlte 2-Lithiumthiophen vorsichtig unter kräftigem Rühren im Stickstoffgegenstrom in die CuCl_2 / THF Suspension überführt (dabei die Temperatur nicht über -10°C steigen lassen). Die Mischung wird nach dem Aufwärmen zwei Stunden im Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen bricht man die Reaktion mit NH_4Cl -Lösung ab.

Am Vakuumrotationsverdampfer wird ausschließlich das Lösungsmittel abrotiert. Der im Kolben befindliche flüssige Rückstand wird mit Ether aufgenommen und mit Wasser mehrfach geschüttelt. Der zurückgebliebene feste Rückstand wird zerkleinert und mit Aceton im Ultraschallbad behandelt, mit Ether aufgenommen und ebenfalls mit Wasser mehrfach geschüttelt. Die organischen Extrakte werden vereinigt und mit

Na₂SO₄ getrocknet. Der Rückstand wird in etwa 2 L Hexan gelöst und an Kieselgel chromatographiert. Nach dem Abrotieren des Hexans, lässt man das gelbliche Öl im Kühlschrank auskristallisieren.

C₈H₆S₂ (166,27 g/Mol)

Ausbeute: 58 g (349mmol), 70 %

Rf-Wert: 0,36 (*n*-Hexan)

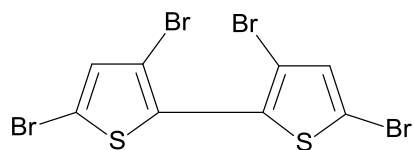
T_m: 31-32°C

Siedepunkt (1.5 mbar): 91-93°C

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 7,02 (dd, 2H, J = 4,88 Hz, 4-H, 4'-H), 7,16 (d, 2H, J = 3,42 Hz, 3-H, 3'-H) 7,18 (d, 2H, J = 4,88 Hz, 5-H, 5'-H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 123,7 (4-C, 4'-C), 124,3 (3-C, 3'-C), 127,7 (5-C, 5'-C), 137,3 (2-C, 2'-C)

7.2.2 Synthese von 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-dithiophen (2)



In einem trockenen und mit Stickstoff gespülten, abgedunkelten Dreihalskolben wird 12,55 g (75 mmol) 2,2'-Dithiophen in einer Mischung aus Essigsäure / Chloroform (141 mL / 188 mL) gelöst. Nun wird 29,6 g (0,16 Mol) NBS hinzugegeben. Die Lösung erwärmt sich und ein kristalliner Niederschlag fällt aus. Nach drei bis vier Stunden gibt man weitere 29,6 g (0,16 Mol) NBS hinzu und erwärmt auf 40°C. Der kristalline Niederschlag löst sich auf und die Lösung wird klar. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei 50°C gerührt.

Nach Kühlung der Reaktionsmischung fällt erneut eine kristalline Substanz aus. Sie wird über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Der Kristall wird abgesaugt und mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, danach mit wenig Aceton gespült. Die Mutterlauge wird mit jeweils dreimal mit NaHCO₃-Lösung und Wasser extrahiert.

Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abrotiert und im Vakuum bei 90°C (10⁻² mbar) getrocknet. Man erhält leicht gelbliche Kristalle.

C₈H₂Br₄S₂ (481,85 g/Mol)

Ausbeute: 32,5 g (67,5 mmol), 90%

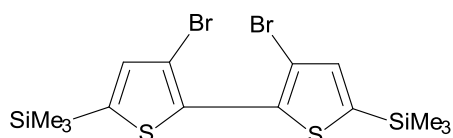
Rf-Wert: 0,75 (*n*-Hexan)

T_m: 135-137°C

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 7,05 (s, 2H, 4-H, 4'-H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 112,1 (3-C-Br, 3'-C-Br), 114,8 (5-C-Br, 5'-C-Br), 129,5 (2-C, 2'-C), 133 (4-C, 4'-C)

7.2.3 Synthese von 3,3'-Dibrom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen (**3**)



Ein trockener und mit Stickstoff gespülter Dreihalskolben wird mit Kältethermometer versehen. Es wird 400 mL trockenes THF vorgelegt und darin 17,7g (36,72 mmol) 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-dithiophen **2** gelöst. Mittels Kältebad (Ethanol / fl. Stickstoff) wird auf -70°C abgekühlt und 30,8 mL (77,11 mmol, 2,5 M in *n*-Hexan, 2,1 eq) BuLi mit einer Spritze langsam zugetropft. Es wird auf -35°C aufgewärmt und diese Temperatur sechs Stunden lang gehalten. Mittels Spritze wird bei -35°C 9,4 mL (73,64 mmol) Chlortrimethylsilan hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wird das Lösemittel aus dem Reaktionsgemisch entfernt, die Rückstände in 100 mL Chloroform und 50 mL *n*-Hexan gelöst und mehrmals mit entmineralisiertem Wasser gewaschen. Nach Entfernen des Lösemittels wird der Rückstand über eine Kieselgel-Säule mit *n*-Hexan als Laufmittel gefiltert. Das Hexan wird abrotiert und der Rückstand aus Ethanol im Kühlschrank umkristallisiert. Das Absaugen der Mutterlauge und das Spülen mit wenig Ethanol ergeben nach der Trocknung im Vakuum bei 60°C (10⁻² mbar) farblose Kristalle.

C₈H₈Br₂S₂Si₂ (384,26 g/mol)

Ausbeute: 7,1 g (18,4 mmol) (50%)

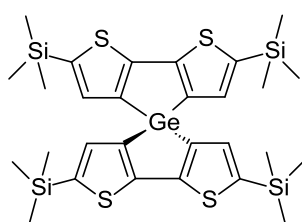
Rf-Wert: 0,73 (*n*-Hexan)

T_m: 86-88°C

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 0,01 (s, 18H, SiMe₃), 6,82 (s, 2H, 4-H, 4'-H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ [ppm] -0,39 (SiMe₃), 112,9 (3-C-Br, 3'-C-Br), 133,9 (5-C, 5'-C), 136,9 (4-C, 4'-C), 142,9 (2-C, 2'-C)

7.2.4 Synthese von 2,2',6,6'-Tetrakis-(trimethylsilyl)4,4'-spirobi[dithienogermol] (**4**)



Ein trockener und mit Stickstoff gespülter Dreihalskolben wird mit Kältethermometer versehen. Es wird 400 mL trockener Diethylether vorgelegt und darin 20,12 g (52,36 mmol) 3,3'-Dibrom-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-dithiophen **3** gelöst. Mittels Kältebad (Ethanol / fl. Stickstoff) wird auf -70°C abgekühlt und 52,4 mL (130,9 mmol, 2,5 M, in *n*-Hexan, 2,5 eq) *n*-BuLi mit einer Spritze langsam zugetropft. Es wird auf -5°C aufgewärmt und diese Temperatur zwei Stunden lang gehalten. Nun wird TMEDA (9,92 mL, 85,38 mmol) zugetropft und bei -5°C weitere zwei Stunden gehalten. Mittels Spritze wird bei -5°C 4,9 mL (42,69 mmol) Germaniumchlorid hinzugetropft. Über Nacht lässt man bei RT unter Stickstoff rühren. Die Reaktionsmischung wird mit ca. 250 mL Wasser hydrolysiert. Zur Aufarbeitung wird mit Diethylether extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt wird in Hexan gelöst und an Kieselgel chromatographiert. Das Hexan wird abrotiert und der Rückstand aus Hexan im Kühlschrank umkristallisiert. Die ausgefallenen weißen Kristalle werden abgesaugt und bei 60°C am Vakuum (bei 10⁻² mbar) getrocknet.

C₂₈H₄₀GeS₄Si₄ (689,82 g/mol)

Ausbeute: 8,23 g (11,93 mmol) (56%)

Rf-Wert: 0,52 (*n*-Hexan)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 0,01 (s, 36H, SiMe_3), 6,78 (s, 4H, 3-H, 5-H, 3'-H, 5'-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] -0,01 (SiMe_3), 136,8 (2-C-TMS, 6-C-TMS, 2'-C-TMS, 6'-C-TMS), 138,1 (3-C, 5-C, 3'-C, 5'-C), 142,2 (7a-C, 7b-C, 7a'-C, 7b'-C), 153,98 (3a-C, 4a-C, 3a'-C, 4a'-C)

MS (MALDI, positive Polarisierung): Isotopencluster um m/z (%) = 691 (100) $[\text{M}]^+$, 688 (54), 692 (48), 693 (47), 690 (46)

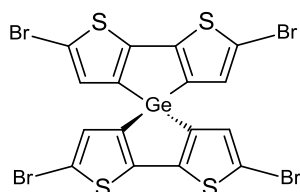
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 429 504 606 622 650 694 752 830 990 1153 1171 1248 1315 1369 1408 1455 cm^{-1}

Elementaranalyse: $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{GeS}_4$ (705,48 g/Mol)

berechnet (%): C 48,75 % H 5,84 %

gefunden (%): C 49,11 % H 6,09 %

7.2.5 Synthese von 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[dithienogermol] (6)



In einem trockenen und mit Stickstoff gespülten, abgedunkelten Dreihalskolben wird 1,0 g (1,45 mmol) 2,2',6,6'-Tetrakis-(trimethylsilan)-4,4'-spirobi[dithienogermol] **4** in einer Mischung aus Essigsäure / Chloroform (60 mL / 80 mL) gelöst. Nun wird 1,03 g (5,79 mmol) NBS hinzugegeben. Nach einer halben Stunde fällt gelblicher Niederschlag aus. Die Mischung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen.

Zur weiteren Aufarbeitung wird das Produktgemisch säulenchromatographisch an Kieselgel mit dem Eluenten *n*-Hexan/Dichlormethan (9:1) getrennt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen, wobei man ein gelbliches Pulver erhält. Der Feststoff wird aus Chloroform im Kühlschrank umkristallisiert. Die

ausgefallenen gelben Kristalle werden abgesaugt und bei 60°C am Vakuum (bei 10⁻² mbar) getrocknet.

C₁₆H₄Br₄GeS₄ (716,67 g/mol)

Ausbeute: 0,75 g (1,05 mmol), 72%

Rf-Wert: 0,78 (*n*-Hexan-Dichlormethan (9:1))

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 6,85 (s, 4H, 3-H, 5-H, 3'-H, 5'-H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 112,8 (2-C-Br, 6-C-Br, 2'-C-Br, 6'-C-Br), 132 (3-C, 5-C, 3'-C, 5'-C), 133,3 (7a-C, 7b-C, 7a'-C, 7b'-C), 148,7 (3a-C, 4a-C, 3a'-C, 4a'-C)

MS (MALDI, positive Polarisierung): Isotopencluster um m/z (%) = 717 (100) [M]⁺, 715 (97), 719 (63), 713 (57), 716 (28)

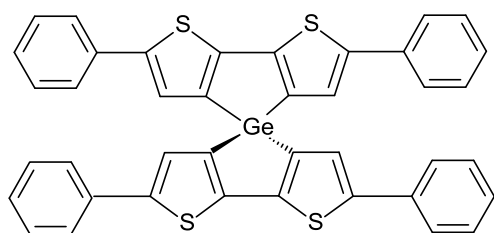
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 425 457 592 655 806 829 943 969 1142 1242 1269 1321 1367 1408 1457 cm⁻¹

Elementaranalyse: C₄₀H₂₄GeS₄ (705,48 g/Mol)

berechnet (%): C 26,81 % H 0,56 %

gefunden (%): C 26,19 % H 0,55 %

7.2.6 Synthese von 2,2',6,6'-Tetraphenyl-4,4'-spirobi[dithienogermol] (**10**)



Ein trockener, stickstoffgespülter Dreihalskolben mit Septum, Thermometer und Magnetrührstab wird mit 300 mg (0,419 mmol) 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[dithienogermol] **6**, 265 mg (2,18 mmol) Phenylboronsäure (Sigma-Aldrich), 194 mg (0,17 mmol, 10 Mol % pro Halogen) Pd(PPh₃)₄, 2,31 g (16,74 mmol) K₂CO₃, 12 mL trockenem, entgastem THF befüllt und sechsmal entgast. Es wird langsam auf 60°C (Badtemperatur) erwärmt und über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wird das THF aus dem Reaktionsgemisch entfernt, die Rückstände in 100 mL Chloroform gelöst und mehrmals mit entmineralisiertem Wasser gewaschen. Nach dem Entfernen des

Lösemittels wird der Rückstand in Dichlormethan gelöst und mit Dichlormethan/Hexan (1:9) an Kieselgel chromatographiert. Die Produktfraktion (Vorlauf verwerfen) wird am Rotationsverdampfer stark eingengt und mit Dichlormethan umkristallisiert. Die ausgefallenen orangen gelben Kristalle werden abgesaugt und bei 200°C am Vakuum (bei 10⁻² mbar) getrocknet.

C₄₀H₂₄GeS₄ (704,48 g/Mol)

Ausbeute: 150 mg (0,213 mmol), 50.8%

Rf-Wert: 0,31 (*n*-Hexan-Dichlormethan (9:1))

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 7,26 (s, 4H, 3-H, 3'-H, 5-H, 5'-H), 7,29 (t, 4H, J = 7.37 Hz, 4-H_{Ph}), 7,36 (t, 8H, J = 7,85 Hz, 3-H_{Ph}, 5-H_{Ph}), 7,58 (d, 8H, J = 7,93 Hz, 2-H_{Ph}, 6-H_{Ph})

¹³C-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 125,56 (CH), 125,82 (CH), 127,52 (CH), 128,96 (CH), 134,14 (C), 136,38 (C), 146,22 (C), 147,83(C)

MS (MALDI, positive Polarisierung): Isotopencluster um m/z (%) = 705 (100) [M]⁺, 703 (83), 704 (67), 706 (65), 701 (62)

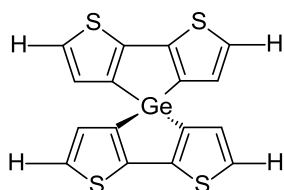
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 381 445 549 599 623 679 746 820 836 893 906 951 961 999 1029 1069 1148 1157 1170 1186 1198 1212 1332 1349 1376 1444 1471 1506 1591 cm⁻¹

Elementaranalyse: C₄₀H₂₄GeS₄ (705,48 g/Mol)

berechnet (%): C 68,10 % H 3,43 %

gefunden (%): C 68,18 % H 3,40 %

7.2.7 Synthese von 4,4'-spirobi[dithienogermol] (**24**)



Ein trockener, stickstoffgespülter Dreihalskolben mit Septum, Kältethermometer und Magnetrührstab wird mit 300 mg (0,42 mmol) 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[dithienogermol] **6** und 40 mL trockenem THF befüllt. Nach dem Abkühlen auf -70°C

gibt man per Spritze 0,8 mL (1,89 mmol, 2,5 M in *n*-Hexan, 4,5 eq) BuLi in *n*-Hexan zu und lässt über einen Zeitraum von vier Stunden auf - 20°C aufwärmen, wobei die Farbe der Reaktionsmischung nicht wechselte. Die Reaktion wird nun mit gesättigter NH₄Cl-Lösung abgebrochen und die Phasen getrennt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgetrennt, der Rückstand in Chloroform gelöst und mit Na₂S₂O₃-Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet und mittels Rotationsverdampfer abgedampft. Abschließend wird der Rückstand in Hexan/DCM = 2:8 gelöst und an Kieselgel chromatographiert. Nach dem Entfernen des Lösemittels ergeben sich braune Kristalle.

C₁₆H₈GeS₄ (401 g/mol)

Ausbeute: 84 mg (0,125 mmol), 50,1 %

Rf-Wert: 0,52 (*n*-Hexan-Dichlormethan (8:2))

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 7,26 (d, J = 4,9 Hz, 2-H, 6-H, 2'-H, 6'-H), 6,98 (d, J = 4.9 Hz, 3-H, 5-H, 3'-H, 5'-H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 125,92 (CH), 129,80 (CH), 135,62, 148,70

MS (MALDI, positive Polarisierung): Isotopencluster um m/z (%) = 402 (100) [M]⁺, 400 (72), 399 (47), 405 (37), 401 (35)

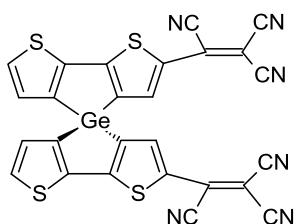
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 396 417 462 596 685 695 782 865 945 1086 1156 1175 1247 1348 1564 1754 3071 3094 cm⁻¹

Elementaranalyse: C₁₆H₈GeS₄ (401 g/mol)

berechnet (%): C 47,91 % H 2,01 %

gefunden (%): C 47,90 % H 2,04 %

7.2.8 Synthese von 4,4'-Spirobi[dithienogermol-2,2'-diyl]-bis-3-(2-cyano-but-2-enedinitril) (**46**)



Ein trockener, stickstoffgespülter Dreihalskolben mit Septum, Thermometer und Magnetrührstab wird mit 100 mg (0,25 mmol) 4,4'-Spirobi[dithienogermol] **24**, 128,09 mg (1 mmol) 2,3-Dicyano-but-2-endinitril (Tetracyanovinylen) und 10 ml trockenem DMF befüllt, zweimal entgast und auf 40°C erhitzt. Nach 2 Stunden erhöht man die Temperatur auf 100°C und rührt weitere 8 Stunden. Nach dem Abkühlen gießt man die Reaktionsmischung in 50 ml DCM und schüttelt dreimal mit Wasser aus (beim ersten Ausschütteln vorsichtig vorgehen, da sonst eine Suspension entsteht). Die organische Phase wird separiert und das DCM am Rotationsverdampfer abgezogen. Abschließend wird der Rückstand in Hexan/DCM = 3:7 gelöst und an Kieselgel über eine Säule abgetrennt. Man erhält 100 mg dunkelgrüne Kristalle.

$C_{26}H_6GeN_6S_4$ (603,3 g/mol)

Ausbeute: 100 mg (0,17 mmol), 66,5 %

Rf-Wert: 0,45 (*n*-Hexan-Dichlormethan (3:7))

1H -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] 7,16 (d, $J = 5,28$ Hz, 5-H, 5'-H), 7,75 (d, $J = 5,32$ Hz, 6-H, 6'-H), 7,95 (s, 3-H, 3'-H)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] 80,96, 112,30, 112,60, 112,88, 130,73, 132,01, 134,10, 135,79, 137,70, 141,48, 142,76, 147,06, 162,67

MS (MALDI, positive Polarisierung): Isotopencluster um m/z (%) = 604 (100) $[M]^{++}$, 602 (72), 603 (47), 600 (45), 605 (38)

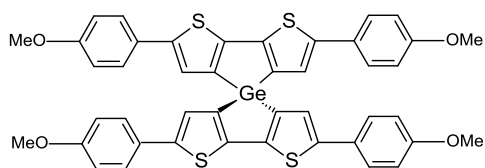
IR (ATR): = 415 475 500 525 556 600 655 673 710 738 760 785 807 870 952 990 1077 1152 1182 1217 1236 1267 1305 1336 1354 1379 1452 1507 2209 3088 cm^{-1}

Elementaranalyse: $C_{26}H_6GeN_6S_4$ (603,3 g/mol)

berechnet (%): C 51,76 % H 1,00 % N 13,93 %

gefunden (%): C 49,92 % H 1,09 % N 13,09 %

7.2.9 Synthese von 2,2',6,6'-Tetrakis-(4-methoxyphenyl)4,4'-spirobi[dithienogermol]
(51)



Ein trockener, stickstoffgespülter Dreihalskolben mit Septum, Thermometer und Magnetrührstab wird mit 150 mg (0,21 mmol) 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[dithienogermol] **6**, 152 mg (1 mmol) 4-Methoxyphenylboronsäure (Sigma-Aldrich), 98 mg (0,09 mmol, 10 Mol % pro Halogen) Pd(PPh₃)₄, 1,16 g (8,37 mmol) K₂CO₃, 20 mL trockenem, entgastem THF befüllt und sechsmal entgast. Es wird langsam auf 60°C (Badtemperatur) erwärmt und über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wird das THF aus dem Reaktionsgemisch entfernt, die Rückstände in 100 mL Chloroform gelöst und mehrmals mit entmineralisiertem Wasser gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösemittels wird der Rückstand in Dichlormethan gelöst und mit Dichlormethan/Hexan (1:1) an Kieselgel über eine Säule abgetrennt. Das Rohprodukt wird mit Dichlormethan umkristallisiert. Der ausgefallene, gelbe Feststoff wird abgesaugt, mit Hexan gespült und im Vakuum bei 10⁻² mbar und 200°C getrocknet. Aufgrund der geringen Produktmenge ist die Analytik nur teilweise durchführbar.

C₄₄H₃₂GeO₄S₄ (825,6 g/Mol)

Ausbeute: 100 mg (0,12 mmol), 57,9%

Rf-Wert: 0,33 (*n*-Hexan-Dichlormethan (1:1))

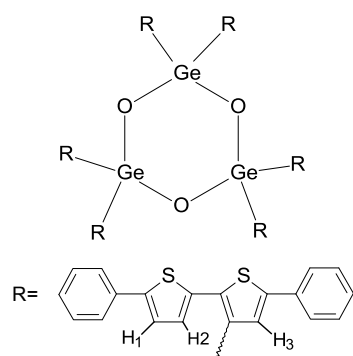
¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 3,82 (s, 12H, OCH₃), 6,89 (d, 8H, J = 8,89 Hz, 3-H_{Ph}, 5-H_{Ph}), 7,15 (s, 4H, 3'-H, 3''-H, 5'-H, 5''-H), 7,50 (d, 8H, J = 8,74 Hz, 2-H_{Ph}, 6-H_{Ph})

¹³C-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 28,93 (OCH₃), 113,62, 123,79, 125,97, 126,14, 135,48, 145,14, 146,10, 158,62

MS (MALDI, positive Polarisierung): Isotopencluster um m/z (%) = 826 (100) [M]⁺, 824 (70), 827 (50), 825 (47), 822 (45), 828 (42), 823 (19), 829 (15), 830 (6)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 440 462 545 577 604 632 682 735 786 802 822 861 953 962 1029 1109 1175 1245 1285 1311 1357 1439 1459 1474 1520 1568 1602 2833 2931 cm⁻¹

7.2.10 Synthese von Hexa(5,5'-diphenyl-2,2'-dithiophenyl)cyclotrigermoxan (**8**)



Ein trockener, stickstoffgespülter Dreihalskolben mit Septum, Thermometer und Magnetührstab wird mit 300 mg (0,42 mmol) 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi-[dithienogermol] **6**, 265 mg (2,18 mmol) Phenylboronsäure (Sigma-Aldrich), 194 mg (0,17 mmol, 10 Mol % pro Halogen) Pd(PPh₃)₄, 2,31 g (16,74 mmol) K₂CO₃, 12 mL trockenem, entgastem THF und 4 mL entgastem Wasser befüllt und sechsmal entgast. Es wird langsam auf 60°C (Badtemperatur) erwärmt und acht Stunden lang gerührt. Nach dem Abkühlen der klaren, grün-gelblichen Lösung pipettiert man die wässrige Phase ab und entfernt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird in Dichlormethan gelöst und heiß über mit Dichlormethan / Hexan (4:6) an Kieselgel über eine Säule abgetrennt. Das Rohprodukt wird mit Dichlormethan umkristallisiert. Der ausgefallene, hellgelbe Feststoff wird abgesaugt, mit Hexan gespült und im Vakuum bei 10⁻² mbar und 200°C getrocknet. Aufgrund der geringen Produktmenge ist die Analytik nur teilweise durchführbar.

C₁₂₀H₇₈Ge₃O₃S₁₂ (2170,5 g/mol)

Ausbeute: 340 mg (0,16 mmol), 37,4 %

Rf-Wert: 0,58 (*n*-Hexan-Dichlormethan (1:1))

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 6,68 (d, 6H, J = 8,69 Hz, H₂), 7,02 (M, 60H, H_{Ph}), 7,15 (s, 6H, H₃), 7,23 (d, 6H, J = 8,89 Hz, H₁)

MS (MALDI, positive Polarisierung): Isotopencluster um m/z (%) = 2166 (100) [M]⁴⁺, 2167 (88), 2168 (84), 2165 (77), 2164 (69), 2169 (65), 2170 (52), 2163 (37), 2171 (34), 2162 (32), 2172 (19), 2173 (11), 2161 (13), 2160 (4)

8 Anhang

8.1 Nomenklatur

In dieser Arbeit synthetisierte Spirogermaniumverbindungen setzen sich aus einem Germol-Baustein und Dithiophen zusammen. Die Bausteine sind nach IUPAC nummeriert. Die unterschiedliche Zählweise bei der Nummerierung in Bezug auf Ausgangs- und Endverbindung führt aus dem neu eingeführten, heterogenen Spirogermaniumzentrum. Bei symmetrischen Spirohälften erhalten beide Hälften dieselbe Nummerierung, die sich lediglich durch einen Apostroph unterscheidet.

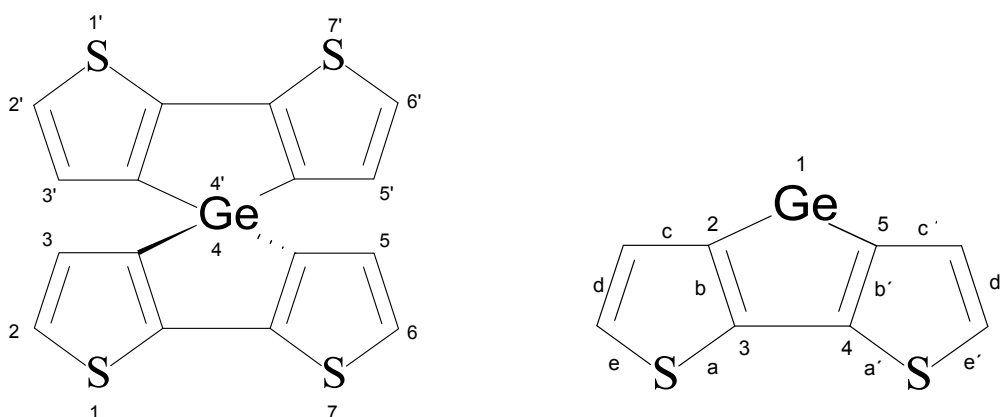


Abbildung 97: Nomenklaturerklärung von 4,4'-spirobi[dithienogermol] (24) mittels Germol-Bausteinen und IUPAC-Nummerierung.

8.2 Kristallstrukturdaten

8.2.1 2,2',6,6'-Tetrakis-(trimethylsilan)4,4'-spirobi[dithienogermol] (4)

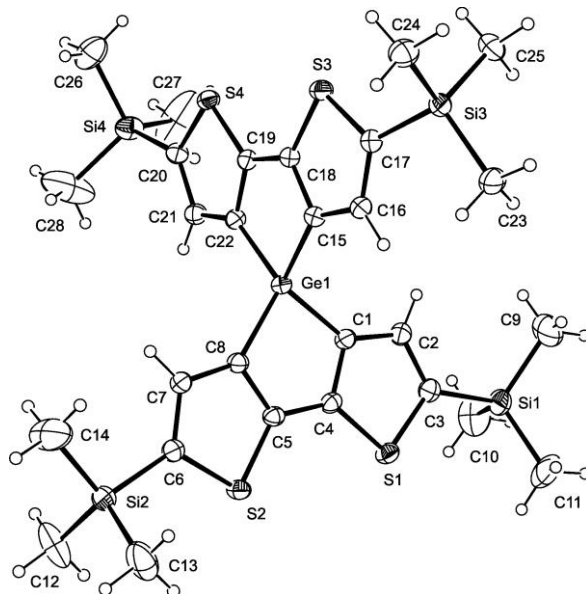


Table 1. Crystal data and structure refinement for i0965.

Identification code	i0965	
Empirical formula	C ₂₈ H ₄₀ Ge S ₄ Si ₄	
Formula weight	689.79	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	I 41/a	
Unit cell dimensions	a = 24.9026(8) Å	alpha = 90 deg.
	b = 24.9026(8) Å	beta = 90 deg.
	c = 24.9483(8) Å	gamma = 90 deg.
Volume	15471.4(9) Å ³	
Z	16	
Density (calculated)	1.185 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.147 mm ⁻¹	
F(000)	5760	
Crystal size	0.60 x 0.60 x 0.44 mm	
Theta range for data collection	1.64 to 25.23 deg.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, 0 ≤ k ≤ 29, 0 ≤ l ≤ 29	
Reflections collected	6901	
Independent reflections	6901 [R(int) = 0.0000]	
Reflections observed	6091	

Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.5096 and 0.2907
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6901 / 84 / 346
Goodness-of-fit on F ²	1.026
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0816
R indices (all data)	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0839
Largest diff. peak and hole	0.553 and -0.449 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (× 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² × 10³) for i0965. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1456(1)	8016(1)	671(1)	34(1)
C(2)	904(1)	8118(1)	763(1)	38(1)
C(3)	778(1)	8649(1)	846(1)	40(1)
C(4)	1759(1)	8483(1)	681(1)	33(1)
C(5)	2340(1)	8436(1)	598(1)	32(1)
C(6)	3339(1)	8442(1)	455(1)	36(1)
C(7)	3115(1)	7935(1)	449(1)	34(1)
C(8)	2548(1)	7924(1)	526(1)	33(1)
C(9)	-327(2)	8411(2)	1282(2)	98(2)
C(10)	-208(2)	9166(2)	326(2)	95(1)
C(11)	161(2)	9529(2)	1433(2)	89(1)
C(12)	4177(1)	9014(2)	-245(2)	96(1)
C(13)	4274(2)	9045(2)	964(2)	92(1)
C(14)	4447(2)	7992(2)	371(3)	130(2)
C(15)	1939(1)	6855(1)	1112(1)	34(1)
C(16)	1947(1)	6796(1)	1678(1)	37(1)
C(17)	1866(1)	6277(1)	1856(1)	37(1)
C(18)	1850(1)	6370(1)	851(1)	33(1)
C(19)	1794(1)	6383(1)	265(1)	32(1)
C(20)	1686(1)	6310(1)	-736(1)	36(1)
C(21)	1767(1)	6830(1)	-554(1)	36(1)
C(22)	1826(1)	6877(1)	9(1)	33(1)
C(23)	1764(1)	6665(1)	2993(1)	51(1)
C(24)	2258(1)	5548(1)	2794(1)	53(1)
C(25)	1066(1)	5727(1)	2570(1)	50(1)
C(26)	1772(2)	5367(2)	-1516(2)	87(1)

C(27)	865(2)	6154(3)	-1623(3)	167(3)
C(28)	2034(3)	6491(2)	-1874(2)	159(3)
Ge(1)	1951(1)	7418(1)	566(1)	32(1)
S(1)	1361(1)	9035(1)	811(1)	39(1)
S(2)	2834(1)	8920(1)	564(1)	37(1)
S(3)	1785(1)	5851(1)	1305(1)	39(1)
S(4)	1692(1)	5871(1)	-191(1)	36(1)
Si(1)	93(1)	8943(1)	970(1)	50(1)
Si(2)	4068(1)	8624(1)	380(1)	41(1)
Si(3)	1747(1)	6047(1)	2566(1)	37(1)
Si(4)	1568(1)	6081(1)	-1446(1)	51(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for i0965.

C(1)-C(4)	1.387(3)
C(1)-C(2)	1.417(3)
C(1)-Ge(1)	1.950(2)
C(2)-C(3)	1.375(3)
C(2)-H(2A)	0.9500
C(3)-S(1)	1.743(2)
C(3)-Si(1)	1.881(2)
C(4)-C(5)	1.467(3)
C(4)-S(1)	1.725(2)
C(5)-C(8)	1.387(3)
C(5)-S(2)	1.724(2)
C(6)-C(7)	1.379(3)
C(6)-S(2)	1.751(2)
C(6)-Si(2)	1.881(2)
C(7)-C(8)	1.424(3)
C(7)-H(7A)	0.9500
C(8)-Ge(1)	1.952(2)
C(9)-Si(1)	1.858(4)
C(9)-H(9A)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800
C(9)-H(9C)	0.9800
C(10)-Si(1)	1.858(4)
C(10)-H(10A)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800
C(11)-Si(1)	1.868(4)
C(11)-H(11A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800

C(11)-H(11C)	0.9800
C(12)-Si(2)	1.854(4)
C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800
C(12)-H(12C)	0.9800
C(13)-Si(2)	1.869(4)
C(13)-H(13A)	0.9800
C(13)-H(13B)	0.9800
C(13)-H(13C)	0.9800
C(14)-Si(2)	1.836(4)
C(14)-H(14A)	0.9800
C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800
C(15)-C(18)	1.388(3)
C(15)-C(16)	1.420(3)
C(15)-Ge(1)	1.954(2)
C(16)-C(17)	1.382(3)
C(16)-H(16A)	0.9500
C(17)-S(3)	1.748(2)
C(17)-Si(3)	1.886(2)
C(18)-C(19)	1.470(3)
C(18)-S(3)	1.726(2)
C(19)-C(22)	1.390(3)
C(19)-S(4)	1.727(2)
C(20)-C(21)	1.388(3)
C(20)-S(4)	1.744(2)
C(20)-Si(4)	1.885(2)
C(21)-C(22)	1.416(3)
C(21)-H(21A)	0.9500
C(22)-Ge(1)	1.961(2)
C(23)-Si(3)	1.872(3)
C(23)-H(23A)	0.9800
C(23)-H(23B)	0.9800
C(23)-H(23C)	0.9800
C(24)-Si(3)	1.865(3)
C(24)-H(24A)	0.9800
C(24)-H(24B)	0.9800
C(24)-H(24C)	0.9800
C(25)-Si(3)	1.875(3)
C(25)-H(25A)	0.9800
C(25)-H(25B)	0.9800
C(25)-H(25C)	0.9800
C(26)-Si(4)	1.858(4)
C(26)-H(26A)	0.9800

C(26)-H(26B)	0.9800
C(26)-H(26C)	0.9800
C(27)-Si(4)	1.814(4)
C(27)-H(27A)	0.9800
C(27)-H(27B)	0.9800
C(27)-H(27C)	0.9800
C(28)-Si(4)	1.878(5)
C(28)-H(28C)	0.9800
C(28)-H(28B)	0.9800
C(28)-H(28A)	0.9800
C(4)-C(1)-C(2)	111.9(2)
C(4)-C(1)-Ge(1)	107.43(16)
C(2)-C(1)-Ge(1)	140.58(18)
C(3)-C(2)-C(1)	114.8(2)
C(3)-C(2)-H(2A)	122.6
C(1)-C(2)-H(2A)	122.6
C(2)-C(3)-S(1)	109.36(17)
C(2)-C(3)-Si(1)	127.38(19)
S(1)-C(3)-Si(1)	123.25(14)
C(1)-C(4)-C(5)	117.8(2)
C(1)-C(4)-S(1)	111.07(17)
C(5)-C(4)-S(1)	131.15(17)
C(8)-C(5)-C(4)	117.49(19)
C(8)-C(5)-S(2)	111.62(17)
C(4)-C(5)-S(2)	130.88(17)
C(7)-C(6)-S(2)	109.44(18)
C(7)-C(6)-Si(2)	127.55(18)
S(2)-C(6)-Si(2)	123.00(13)
C(6)-C(7)-C(8)	114.6(2)
C(6)-C(7)-H(7A)	122.7
C(8)-C(7)-H(7A)	122.7
C(5)-C(8)-C(7)	111.72(19)
C(5)-C(8)-Ge(1)	107.55(16)
C(7)-C(8)-Ge(1)	140.73(17)
Si(1)-C(9)-H(9A)	109.5
Si(1)-C(9)-H(9B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
Si(1)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
Si(1)-C(10)-H(10A)	109.5
Si(1)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5

Si(1)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
Si(1)-C(11)-H(11A)	109.5
Si(1)-C(11)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
Si(1)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
Si(2)-C(12)-H(12A)	109.5
Si(2)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
Si(2)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
Si(2)-C(13)-H(13A)	109.5
Si(2)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
Si(2)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
Si(2)-C(14)-H(14A)	109.5
Si(2)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
Si(2)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(18)-C(15)-C(16)	112.1(2)
C(18)-C(15)-Ge(1)	107.49(17)
C(16)-C(15)-Ge(1)	140.07(17)
C(17)-C(16)-C(15)	114.6(2)
C(17)-C(16)-H(16A)	122.7
C(15)-C(16)-H(16A)	122.7
C(16)-C(17)-S(3)	109.31(17)
C(16)-C(17)-Si(3)	127.53(18)
S(3)-C(17)-Si(3)	122.49(13)
C(15)-C(18)-C(19)	117.6(2)
C(15)-C(18)-S(3)	111.12(17)
C(19)-C(18)-S(3)	131.18(16)
C(22)-C(19)-C(18)	118.06(19)
C(22)-C(19)-S(4)	111.07(17)
C(18)-C(19)-S(4)	130.88(17)
C(21)-C(20)-S(4)	109.26(18)
C(21)-C(20)-Si(4)	127.74(18)

S(4)-C(20)-Si(4)	122.98(13)
C(20)-C(21)-C(22)	114.5(2)
C(20)-C(21)-H(21A)	122.7
C(22)-C(21)-H(21A)	122.7
C(19)-C(22)-C(21)	112.2(2)
C(19)-C(22)-Ge(1)	106.95(16)
C(21)-C(22)-Ge(1)	140.87(17)
Si(3)-C(23)-H(23A)	109.5
Si(3)-C(23)-H(23B)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
Si(3)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
Si(3)-C(24)-H(24A)	109.5
Si(3)-C(24)-H(24B)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
Si(3)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5
Si(3)-C(25)-H(25A)	109.5
Si(3)-C(25)-H(25B)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
Si(3)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
Si(4)-C(26)-H(26A)	109.5
Si(4)-C(26)-H(26B)	109.5
H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5
Si(4)-C(26)-H(26C)	109.5
H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5
Si(4)-C(27)-H(27A)	109.5
Si(4)-C(27)-H(27B)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
Si(4)-C(27)-H(27C)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
Si(4)-C(28)-H(28C)	109.5
Si(4)-C(28)-H(28B)	109.5
H(28C)-C(28)-H(28B)	109.5
Si(4)-C(28)-H(28A)	109.5
H(28C)-C(28)-H(28A)	109.5
H(28B)-C(28)-H(28A)	109.5
C(1)-Ge(1)-C(8)	89.73(9)

C(1)-Ge(1)-C(15)	116.42(9)
C(8)-Ge(1)-C(15)	120.71(9)
C(1)-Ge(1)-C(22)	121.21(9)
C(8)-Ge(1)-C(22)	121.91(9)
C(15)-Ge(1)-C(22)	89.93(9)
C(4)-S(1)-C(3)	92.82(11)
C(5)-S(2)-C(6)	92.59(11)
C(18)-S(3)-C(17)	92.86(11)
C(19)-S(4)-C(20)	92.96(11)
C(10)-Si(1)-C(9)	110.4(2)
C(10)-Si(1)-C(11)	109.7(2)
C(9)-Si(1)-C(11)	110.5(2)
C(10)-Si(1)-C(3)	109.85(15)
C(9)-Si(1)-C(3)	107.48(14)
C(11)-Si(1)-C(3)	108.87(15)
C(14)-Si(2)-C(12)	111.4(3)
C(14)-Si(2)-C(13)	110.4(3)
C(12)-Si(2)-C(13)	108.8(2)
C(14)-Si(2)-C(6)	106.86(15)
C(12)-Si(2)-C(6)	110.56(14)
C(13)-Si(2)-C(6)	108.81(14)
C(24)-Si(3)-C(23)	111.10(14)
C(24)-Si(3)-C(25)	109.40(13)
C(23)-Si(3)-C(25)	111.55(13)
C(24)-Si(3)-C(17)	112.35(12)
C(23)-Si(3)-C(17)	106.31(11)
C(25)-Si(3)-C(17)	106.00(12)
C(27)-Si(4)-C(26)	109.7(3)
C(27)-Si(4)-C(28)	113.8(4)
C(26)-Si(4)-C(28)	107.3(3)
C(27)-Si(4)-C(20)	110.44(19)
C(26)-Si(4)-C(20)	109.53(15)
C(28)-Si(4)-C(20)	105.87(15)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for i0965. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	39(1)	30(1)	33(1)	-3(1)	1(1)	-1(1)

Anhang

C(2)	38(1)	39(1)	38(1)	-3(1)	3(1)	-1(1)
C(3)	37(1)	41(1)	40(1)	-1(1)	0(1)	3(1)
C(4)	41(1)	30(1)	29(1)	-1(1)	-1(1)	2(1)
C(5)	39(1)	28(1)	29(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)
C(6)	39(1)	35(1)	33(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C(7)	37(1)	32(1)	34(1)	-2(1)	2(1)	0(1)
C(8)	38(1)	29(1)	32(1)	1(1)	1(1)	-2(1)
C(9)	59(2)	78(2)	157(4)	23(3)	42(2)	14(2)
C(10)	63(2)	136(4)	87(3)	8(3)	-15(2)	30(2)
C(11)	88(3)	72(2)	107(3)	-29(2)	13(2)	26(2)
C(12)	53(2)	157(4)	78(3)	39(3)	11(2)	-17(2)
C(13)	68(2)	136(4)	72(3)	-32(2)	12(2)	-49(2)
C(14)	51(2)	62(2)	276(8)	-9(3)	8(3)	13(2)
C(15)	37(1)	30(1)	36(1)	-1(1)	5(1)	-3(1)
C(16)	41(1)	34(1)	34(1)	-4(1)	6(1)	-4(1)
C(17)	40(1)	35(1)	36(1)	-1(1)	5(1)	-1(1)
C(18)	35(1)	28(1)	34(1)	0(1)	5(1)	0(1)
C(19)	30(1)	30(1)	37(1)	-3(1)	4(1)	0(1)
C(20)	36(1)	35(1)	37(1)	1(1)	-2(1)	-2(1)
C(21)	36(1)	33(1)	37(1)	1(1)	-2(1)	0(1)
C(22)	32(1)	30(1)	36(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
C(23)	71(2)	44(1)	39(2)	-2(1)	7(1)	0(1)
C(24)	56(2)	47(2)	56(2)	5(1)	-3(1)	5(1)
C(25)	49(2)	53(2)	49(2)	12(1)	6(1)	-5(1)
C(26)	99(3)	82(2)	80(3)	-37(2)	-10(2)	9(2)
C(27)	102(4)	236(7)	162(5)	-123(5)	-86(4)	80(4)
C(28)	300(9)	134(4)	42(2)	7(2)	-9(3)	-120(5)
Ge(1)	37(1)	25(1)	35(1)	-2(1)	4(1)	-2(1)
S(1)	41(1)	30(1)	47(1)	-3(1)	-1(1)	5(1)
S(2)	38(1)	27(1)	44(1)	1(1)	-2(1)	-3(1)
S(3)	54(1)	28(1)	36(1)	0(1)	6(1)	-3(1)
S(4)	44(1)	28(1)	37(1)	-3(1)	1(1)	-3(1)
Si(1)	41(1)	49(1)	60(1)	0(1)	7(1)	10(1)
Si(2)	35(1)	43(1)	47(1)	-2(1)	1(1)	-3(1)
Si(3)	41(1)	35(1)	34(1)	3(1)	5(1)	1(1)
Si(4)	67(1)	47(1)	39(1)	-5(1)	-13(1)	-10(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for i0965.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	641	7841	766	46
H(7A)	3322	7619	397	41
H(9A)	-150	8278	1607	118
H(9B)	-373	8114	1028	118
H(9C)	-679	8559	1375	118
H(10A)	-242	8858	84	115
H(10B)	23	9438	161	115
H(10C)	-564	9320	394	115
H(11A)	351	9820	1249	107
H(11B)	364	9421	1752	107
H(11C)	-196	9653	1541	107
H(12A)	3970	9348	-229	115
H(12B)	4059	8801	-553	115
H(12C)	4559	9098	-281	115
H(13A)	4248	8833	1294	111
H(13B)	4037	9358	991	111
H(13C)	4645	9166	915	111
H(14A)	4378	7802	34	156
H(14B)	4333	7767	673	156
H(14C)	4831	8069	403	156
H(16A)	2002	7089	1914	44
H(21A)	1783	7131	-788	43
H(23A)	1469	6905	2889	61
H(23B)	2108	6851	2942	61
H(23C)	1724	6565	3370	61
H(24A)	2610	5722	2818	64
H(24B)	2275	5251	2536	64
H(24C)	2156	5408	3146	64
H(25A)	1055	5438	2303	60
H(25B)	793	5997	2483	60
H(25C)	993	5577	2926	60
H(26A)	1540	5142	-1292	105
H(26B)	2146	5326	-1400	105
H(26C)	1738	5257	-1891	105

H(27A)	762	6533	-1599	200
H(27B)	644	5942	-1376	200
H(27C)	808	6026	-1990	200
H(28C)	2088	6309	-2218	190
H(28B)	2380	6530	-1691	190
H(28A)	1877	6846	-1936	190

8.2.2 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-spirobi[dithienogermol] (6)

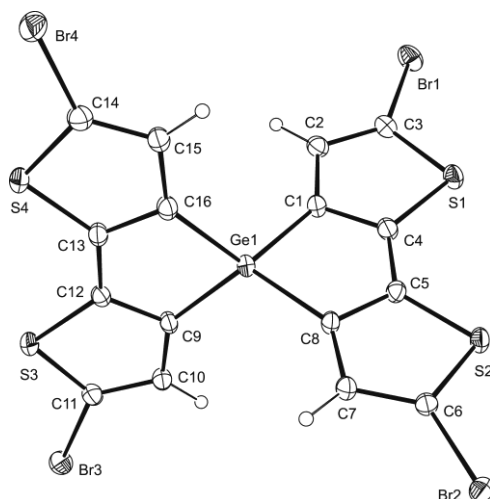


Table 1. Crystal data and structure refinement for i0847.

Identification code	i0847	
Empirical formula	C ₁₆ H ₄ Br ₄ Ge S ₄	
Formula weight	716.66	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 9.310(2) Å	alpha = 90 deg.
	b = 18.910(2) Å	beta = 93.302(16) deg.
	c = 11.513(2) Å	gamma = 90 deg.
Volume	2023.6(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.352 Mg/m ³	
Absorption coefficient	9.823 mm ⁻¹	
F(000)	1344	
Crystal size	0.400 x 0.243 x 0.100 mm	
Theta range for data collection	2.07 to 25.00 deg.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -22 ≤ k ≤ 22, -12 ≤ l ≤ 13	

Anhang

Reflections collected	10896
Independent reflections	3555 [R(int) = 0.0680]
Reflections observed	2886
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.5172 and 0.1625
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3555 / 0 / 226
Goodness-of-fit on F ²	0.939
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0727
R indices (all data)	R1 = 0.0427, wR2 = 0.0758
Largest diff. peak and hole	0.929 and -0.714 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for i0847. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	7990(4)	3076(2)	-69(3)	26(1)
C(2)	7061(5)	3669(2)	-157(4)	29(1)
C(3)	6802(5)	3875(3)	-1285(4)	30(1)
C(4)	8434(5)	2856(3)	-1138(4)	29(1)
C(5)	9443(4)	2274(2)	-1159(4)	25(1)
C(6)	11109(4)	1298(2)	-1418(4)	26(1)
C(7)	10942(5)	1432(2)	-262(4)	28(1)
C(8)	9966(4)	1995(2)	-115(3)	25(1)
C(9)	8091(5)	1952(2)	2266(3)	25(1)
C(10)	7140(5)	1374(3)	2350(4)	29(1)
C(11)	6927(5)	1211(3)	3474(4)	30(1)
C(12)	8569(4)	2212(2)	3333(3)	24(1)
C(13)	9572(5)	2795(2)	3373(3)	27(1)
C(14)	11140(5)	3825(3)	3633(4)	33(1)
C(15)	10966(5)	3641(2)	2486(4)	29(1)
C(16)	10070(5)	3040(3)	2342(4)	28(1)
S(1)	7695(1)	3366(1)	-2264(1)	30(1)
S(2)	10114(1)	1842(1)	-2337(1)	28(1)
S(3)	7876(1)	1737(1)	4463(1)	29(1)
S(4)	10225(1)	3285(1)	4546(1)	30(1)
Ge(1)	9040(1)	2507(1)	1102(1)	25(1)
Br(1)	5588(1)	4607(1)	-1827(1)	40(1)
Br(2)	12311(1)	613(1)	-2043(1)	30(1)
Br(3)	5783(1)	471(1)	4004(1)	37(1)
Br(4)	12226(1)	4576(1)	4281(1)	48(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for i0847.

C(1)-C(4)	1.385(6)
C(1)-C(2)	1.415(6)
C(1)-Ge(1)	1.945(4)
C(2)-C(3)	1.365(6)
C(2)-H(2A)	0.9500
C(3)-S(1)	1.731(5)
C(3)-Br(1)	1.871(5)
C(4)-C(5)	1.449(6)
C(4)-S(1)	1.726(5)
C(5)-C(8)	1.376(6)
C(5)-S(2)	1.730(4)
C(6)-C(7)	1.373(6)
C(6)-S(2)	1.710(4)
C(6)-Br(2)	1.881(4)
C(7)-C(8)	1.417(6)
C(7)-H(7A)	0.9500
C(8)-Ge(1)	1.944(4)
C(9)-C(12)	1.373(6)
C(9)-C(10)	1.413(6)
C(9)-Ge(1)	1.953(4)
C(10)-C(11)	1.355(6)
C(10)-H(10A)	0.9500
C(11)-S(3)	1.718(5)
C(11)-Br(3)	1.882(5)
C(12)-C(13)	1.444(6)
C(12)-S(3)	1.735(4)
C(13)-C(16)	1.379(6)
C(13)-S(4)	1.720(4)
C(14)-C(15)	1.366(6)
C(14)-S(4)	1.724(5)
C(14)-Br(4)	1.874(5)
C(15)-C(16)	1.414(7)
C(15)-H(15A)	0.9500
C(16)-Ge(1)	1.953(4)
C(4)-C(1)-C(2)	112.8(4)
C(4)-C(1)-Ge(1)	106.6(3)
C(2)-C(1)-Ge(1)	140.2(3)
C(3)-C(2)-C(1)	111.6(4)
C(3)-C(2)-H(2A)	124.2

C(1)-C(2)-H(2A)	124.2
C(2)-C(3)-S(1)	113.3(4)
C(2)-C(3)-Br(1)	126.8(4)
S(1)-C(3)-Br(1)	119.9(2)
C(1)-C(4)-C(5)	118.1(4)
C(1)-C(4)-S(1)	111.9(3)
C(5)-C(4)-S(1)	130.0(3)
C(8)-C(5)-C(4)	118.3(4)
C(8)-C(5)-S(2)	112.3(3)
C(4)-C(5)-S(2)	129.5(3)
C(7)-C(6)-S(2)	113.6(3)
C(7)-C(6)-Br(2)	127.0(3)
S(2)-C(6)-Br(2)	119.4(2)
C(6)-C(7)-C(8)	111.4(4)
C(6)-C(7)-H(7A)	124.3
C(8)-C(7)-H(7A)	124.3
C(5)-C(8)-C(7)	112.4(4)
C(5)-C(8)-Ge(1)	106.8(3)
C(7)-C(8)-Ge(1)	140.7(3)
C(12)-C(9)-C(10)	112.8(4)
C(12)-C(9)-Ge(1)	106.6(3)
C(10)-C(9)-Ge(1)	140.6(3)
C(11)-C(10)-C(9)	111.6(4)
C(11)-C(10)-H(10A)	124.2
C(9)-C(10)-H(10A)	124.2
C(10)-C(11)-S(3)	113.8(4)
C(10)-C(11)-Br(3)	126.6(4)
S(3)-C(11)-Br(3)	119.6(2)
C(9)-C(12)-C(13)	118.5(4)
C(9)-C(12)-S(3)	111.8(3)
C(13)-C(12)-S(3)	129.7(3)
C(16)-C(13)-C(12)	118.5(4)
C(16)-C(13)-S(4)	111.9(4)
C(12)-C(13)-S(4)	129.5(3)
C(15)-C(14)-S(4)	113.8(4)
C(15)-C(14)-Br(4)	127.5(4)
S(4)-C(14)-Br(4)	118.7(3)
C(14)-C(15)-C(16)	110.8(4)
C(14)-C(15)-H(15A)	124.6
C(16)-C(15)-H(15A)	124.6
C(13)-C(16)-C(15)	113.2(4)
C(13)-C(16)-Ge(1)	106.3(3)
C(15)-C(16)-Ge(1)	139.7(3)

C(4)-S(1)-C(3)	90.4(2)
C(6)-S(2)-C(5)	90.4(2)
C(11)-S(3)-C(12)	90.1(2)
C(13)-S(4)-C(14)	90.3(2)
C(1)-Ge(1)-C(8)	90.12(17)
C(1)-Ge(1)-C(16)	115.27(19)
C(8)-Ge(1)-C(16)	124.33(18)
C(1)-Ge(1)-C(9)	122.95(17)
C(8)-Ge(1)-C(9)	117.64(19)
C(16)-Ge(1)-C(9)	89.90(18)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for i0847. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	29(2)	29(3)	21(2)	2(2)	3(2)	0(2)
C(2)	31(2)	27(3)	29(2)	3(2)	2(2)	-3(2)
C(3)	30(2)	30(3)	29(2)	6(2)	1(2)	0(2)
C(4)	34(2)	29(3)	23(2)	3(2)	0(2)	-5(2)
C(5)	27(2)	26(2)	21(2)	-2(2)	1(2)	-4(2)
C(6)	28(2)	24(2)	25(2)	0(2)	1(2)	-4(2)
C(7)	36(2)	28(2)	20(2)	0(2)	-1(2)	-3(2)
C(8)	31(2)	27(2)	17(2)	-1(2)	1(2)	-2(2)
C(9)	29(2)	28(2)	18(2)	4(2)	1(2)	2(2)
C(10)	35(2)	30(3)	22(2)	1(2)	2(2)	4(2)
C(11)	35(2)	28(2)	26(2)	3(2)	5(2)	2(2)
C(12)	25(2)	26(2)	22(2)	3(2)	3(2)	4(2)
C(13)	32(2)	30(3)	19(2)	1(2)	2(2)	6(2)
C(14)	35(2)	31(3)	33(2)	1(2)	-1(2)	-2(2)
C(15)	31(2)	30(3)	25(2)	2(2)	2(2)	-1(2)
C(16)	30(2)	31(3)	22(2)	2(2)	0(2)	5(2)
S(1)	34(1)	35(1)	22(1)	5(1)	-2(1)	2(1)
S(2)	32(1)	34(1)	18(1)	0(1)	1(1)	2(1)
S(3)	37(1)	32(1)	19(1)	2(1)	4(1)	-1(1)
S(4)	38(1)	33(1)	19(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
Ge(1)	32(1)	27(1)	17(1)	2(1)	1(1)	1(1)
Br(1)	38(1)	41(1)	40(1)	13(1)	1(1)	9(1)
Br(2)	34(1)	30(1)	27(1)	-4(1)	2(1)	2(1)
Br(3)	45(1)	34(1)	35(1)	4(1)	12(1)	-6(1)

Br(4) 62(1) 46(1) 35(1) -4(1) -3(1) -23(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for i0847.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	6668	3895	490	35
H(7A)	11419	1179	360	34
H(10A)	6703	1130	1700	35
H(15A)	11391	3883	1870	35

8.2.3 2,2',6,6'-Tetraphenyl-4,4'-spirobi[dithienogermol] (10)

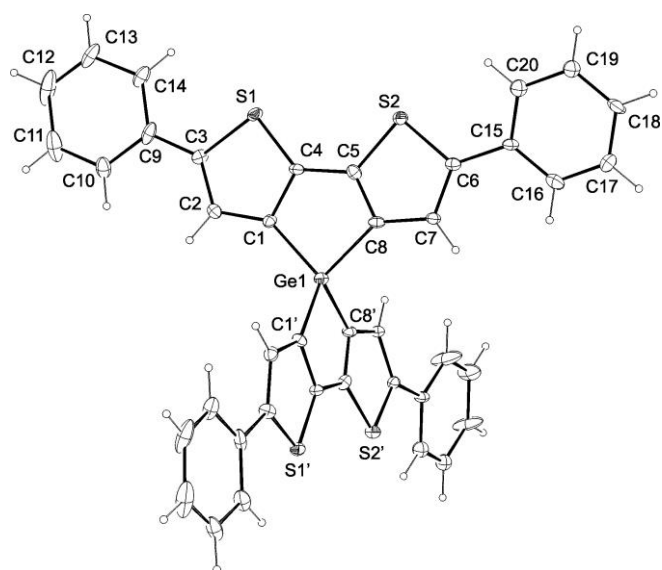


Table 1. Crystal data and structure refinement for i0940.

Identification code	i0940	
Empirical formula	C ₄₀ H ₂₄ Ge S ₄	
Formula weight	705.42	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 \AA	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P b c n	
Unit cell dimensions	a = 9.6509(6) \AA	alpha = 90 deg.

	b = 27.766(2) Å	beta = 90 deg.
	c = 12.0408(7) Å	gamma = 90 deg.
Volume	3226.6(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.452 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.238 mm ⁻¹	
F(000)	1440	
Crystal size	0.48 x 0.14 x 0.02 mm	
Theta range for data collection	1.47 to 25.00 deg.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -32 ≤ k ≤ 32, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	19681	
Independent reflections	2853 [R(int) = 0.1588]	
Reflections observed	2112	
Absorption correction	Integration	
Max. and min. transmission	0.9713 and 0.8212	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2853 / 264 / 192	
Goodness-of-fit on F ²	1.159	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1239, wR2 = 0.2715	
R indices (all data)	R1 = 0.1475, wR2 = 0.2815	
Largest diff. peak and hole	1.106 and -1.464 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates (× 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² × 10³) for i0940. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1304(11)	4770(4)	3430(9)	37(3)
C(2)	2279(12)	5157(4)	3437(10)	41(3)
C(3)	2945(10)	5244(4)	4428(10)	40(3)
C(4)	1241(12)	4558(4)	4499(9)	38(3)
C(5)	280(11)	4163(4)	4662(10)	40(3)
C(6)	-1250(11)	3464(4)	5128(9)	36(3)
C(7)	-1430(11)	3634(4)	4053(9)	34(2)
C(8)	-572(11)	4036(4)	3795(9)	34(2)
C(9)	3952(12)	5605(4)	4736(13)	53(3)
C(10)	4388(15)	5956(5)	3917(16)	68(4)
C(11)	5369(16)	6303(6)	4170(20)	90(6)
C(12)	5939(17)	6333(6)	5240(20)	104(7)
C(13)	5543(15)	5992(6)	6026(17)	77(5)

Anhang

C(14)	4558(13)	5637(5)	5777(14)	61(4)
C(15)	-1960(10)	3052(3)	5686(7)	40(3)
C(16)	-2960(12)	2791(4)	5114(6)	91(6)
C(17)	-3620(12)	2406(4)	5628(9)	84(5)
C(18)	-3282(15)	2282(5)	6714(9)	105(7)
C(19)	-2282(18)	2544(6)	7285(8)	215(11)
C(20)	-1621(14)	2929(5)	6772(8)	171(10)
Ge(1)	0	4424(1)	2500	36(1)
S(1)	2311(3)	4844(1)	5436(3)	43(1)
S(2)	-1(3)	3812(1)	5822(2)	41(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for i0940.

C(1)-C(4)	1.416(15)
C(1)-C(2)	1.428(15)
C(1)-Ge(1)	1.940(11)
C(2)-C(3)	1.377(16)
C(2)-H(2A)	0.9500
C(3)-C(9)	1.445(16)
C(3)-S(1)	1.755(12)
C(4)-C(5)	1.450(16)
C(4)-S(1)	1.723(12)
C(5)-C(8)	1.375(16)
C(5)-S(2)	1.726(12)
C(6)-C(7)	1.388(15)
C(6)-C(15)	1.493(13)
C(6)-S(2)	1.755(11)
C(7)-C(8)	1.424(16)
C(7)-H(7A)	0.9500
C(8)-Ge(1)	1.974(11)
C(9)-C(14)	1.39(2)
C(9)-C(10)	1.45(2)
C(10)-C(11)	1.39(2)
C(10)-H(10A)	0.9500
C(11)-C(12)	1.40(3)
C(11)-H(11A)	0.9500
C(12)-C(13)	1.39(3)
C(12)-H(12A)	0.9500
C(13)-C(14)	1.404(18)
C(13)-H(13A)	0.9500
C(14)-H(14A)	0.9500
C(15)-C(16)	1.3900
C(15)-C(20)	1.3900
C(16)-C(17)	1.3900
C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-C(18)	1.3900
C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(19)	1.3900
C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-C(20)	1.3900
C(19)-H(19)	0.9500
C(20)-H(20)	0.9500
Ge(1)-C(1)#1	1.940(11)
Ge(1)-C(8)#1	1.974(11)

C(4)-C(1)-C(2)	109.6(10)
C(4)-C(1)-Ge(1)	106.9(8)
C(2)-C(1)-Ge(1)	143.5(9)
C(3)-C(2)-C(1)	116.4(11)
C(3)-C(2)-H(2A)	121.8
C(1)-C(2)-H(2A)	121.8
C(2)-C(3)-C(9)	131.2(12)
C(2)-C(3)-S(1)	108.9(8)
C(9)-C(3)-S(1)	119.8(10)
C(1)-C(4)-C(5)	117.7(10)
C(1)-C(4)-S(1)	112.2(9)
C(5)-C(4)-S(1)	130.0(9)
C(8)-C(5)-C(4)	118.3(11)
C(8)-C(5)-S(2)	112.0(8)
C(4)-C(5)-S(2)	129.6(9)
C(7)-C(6)-C(15)	128.4(10)
C(7)-C(6)-S(2)	110.1(9)
C(15)-C(6)-S(2)	121.5(8)
C(6)-C(7)-C(8)	113.4(10)
C(6)-C(7)-H(7A)	123.3
C(8)-C(7)-H(7A)	123.3
C(5)-C(8)-C(7)	112.6(10)
C(5)-C(8)-Ge(1)	107.0(8)
C(7)-C(8)-Ge(1)	139.7(8)
C(14)-C(9)-C(3)	124.0(14)
C(14)-C(9)-C(10)	116.8(13)
C(3)-C(9)-C(10)	119.2(13)
C(11)-C(10)-C(9)	121.0(17)
C(11)-C(10)-H(10A)	119.5
C(9)-C(10)-H(10A)	119.5
C(10)-C(11)-C(12)	120.9(18)
C(10)-C(11)-H(11A)	119.5
C(12)-C(11)-H(11A)	119.5
C(13)-C(12)-C(11)	118.5(16)
C(13)-C(12)-H(12A)	120.8
C(11)-C(12)-H(12A)	120.8
C(12)-C(13)-C(14)	121.2(18)
C(12)-C(13)-H(13A)	119.4
C(14)-C(13)-H(13A)	119.4
C(9)-C(14)-C(13)	121.6(16)
C(9)-C(14)-H(14A)	119.2
C(13)-C(14)-H(14A)	119.2
C(16)-C(15)-C(20)	120.0

C(16)-C(15)-C(6)	119.7(7)
C(20)-C(15)-C(6)	120.3(7)
C(15)-C(16)-C(17)	120.0
C(15)-C(16)-H(16)	120.0
C(17)-C(16)-H(16)	120.0
C(18)-C(17)-C(16)	120.0
C(18)-C(17)-H(17)	120.0
C(16)-C(17)-H(17)	120.0
C(17)-C(18)-C(19)	120.0
C(17)-C(18)-H(18)	120.0
C(19)-C(18)-H(18)	120.0
C(20)-C(19)-C(18)	120.0
C(20)-C(19)-H(19)	120.0
C(18)-C(19)-H(19)	120.0
C(19)-C(20)-C(15)	120.0
C(19)-C(20)-H(20)	120.0
C(15)-C(20)-H(20)	120.0
C(1)-Ge(1)-C(1)#1	120.6(7)
C(1)-Ge(1)-C(8)#1	123.0(4)
C(1)#1-Ge(1)-C(8)#1	89.8(5)
C(1)-Ge(1)-C(8)	89.8(5)
C(1)#1-Ge(1)-C(8)	123.0(4)
C(8)#1-Ge(1)-C(8)	113.8(7)
C(4)-S(1)-C(3)	92.7(5)
C(5)-S(2)-C(6)	91.9(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,y,-z+1/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for i0940. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	37(6)	43(6)	32(6)	-8(5)	1(5)	-3(5)
C(2)	39(6)	45(6)	37(6)	2(5)	5(5)	1(5)
C(3)	20(5)	54(7)	46(7)	-1(6)	8(5)	-4(5)
C(4)	50(7)	38(6)	25(5)	-3(5)	-3(5)	4(5)
C(5)	34(6)	43(6)	42(6)	4(5)	2(5)	0(5)
C(6)	34(6)	41(6)	34(6)	-3(5)	-6(5)	5(5)

Anhang

C(7)	34(6)	36(6)	30(6)	-2(5)	-1(5)	0(5)
C(8)	36(6)	45(6)	22(5)	4(5)	0(5)	7(5)
C(9)	30(6)	38(6)	91(10)	-13(7)	-11(6)	4(5)
C(10)	51(8)	43(7)	110(12)	9(8)	-16(8)	0(6)
C(11)	52(9)	50(8)	167(17)	32(10)	-16(10)	-2(7)
C(12)	49(9)	52(9)	210(20)	-15(12)	-45(12)	3(7)
C(13)	46(8)	52(8)	132(14)	-35(9)	-23(9)	3(7)
C(14)	39(7)	51(8)	94(11)	-19(8)	-9(7)	8(6)
C(15)	46(6)	50(7)	24(6)	0(5)	-4(5)	1(5)
C(16)	131(14)	91(11)	52(9)	27(8)	-34(9)	-59(10)
C(17)	108(12)	78(10)	65(10)	14(9)	-31(9)	-48(10)
C(18)	132(14)	123(14)	61(10)	57(10)	-32(10)	-85(12)
C(19)	250(20)	250(20)	145(18)	106(17)	-71(18)	-187(18)
C(20)	209(19)	210(19)	94(13)	93(14)	-69(14)	-155(16)
Ge(1)	37(1)	41(1)	31(1)	0	-3(1)	0
S(1)	44(2)	42(2)	42(2)	-3(1)	-17(1)	0(1)
S(2)	46(2)	44(2)	34(2)	1(1)	-5(1)	-3(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for i0940.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	2458	5344	2792	49
H(7A)	-2063	3495	3540	40
H(10A)	3995	5947	3194	82
H(11A)	5659	6523	3615	108
H(12A)	6580	6580	5420	125
H(13A)	5948	6001	6745	92
H(14A)	4300	5412	6335	73
H(16)	-3191	2875	4373	110
H(17)	-4303	2227	5237	101
H(18)	-3733	2019	7065	126
H(19)	-2051	2460	8027	258
H(20)	-938	3108	7162	205

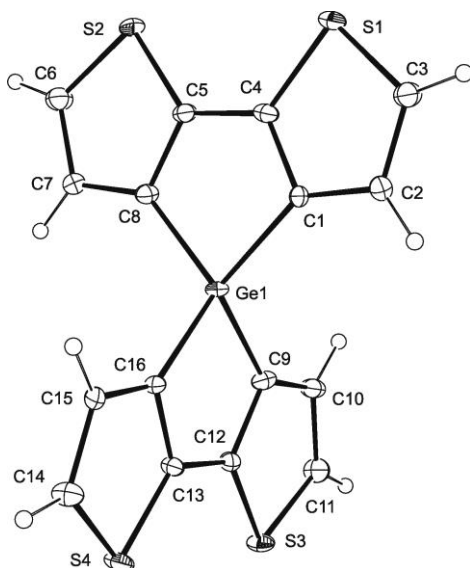
8.2.4 4,4'-spirobi[dithienogermol] (**24**)

Table 1. Crystal data and structure refinement for i0940a.

Identification code	i0940a	
Empirical formula	C ₁₆ H ₈ Ge S ₄	
Formula weight	401.05	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P b c a	
Unit cell dimensions	a = 11.8729(16) Å	alpha = 90 deg.
	b = 12.1427(14) Å	beta = 90 deg.
	c = 20.504(3) Å	gamma = 90 deg.
Volume	2956.0(7) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.802 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.624 mm ⁻¹	
F(000)	1600	
Crystal size	0.39 x 0.25 x 0.16 mm	
Theta range for data collection	1.99 to 25.00 deg.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -13 ≤ k ≤ 14, -24 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	9798	
Independent reflections	2544 [R(int) = 0.3347]	
Reflections observed	2307	
Absorption correction	Integration	
Max. and min. transmission	0.6555 and 0.4063	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2544 / 0 / 190	
Goodness-of-fit on F ²	1.512	

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.1062, wR2 = 0.1668
R indices (all data)	R1 = 0.1197, wR2 = 0.2194
Largest diff. peak and hole	1.963 and -1.852 e. \AA^{-3}

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for i0940a. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7132(5)	2056(4)	7020(3)	18(1)
C(2)	8092(5)	2748(5)	7061(3)	21(1)
C(3)	8352(5)	2982(5)	7693(3)	26(1)
C(4)	6709(5)	1779(5)	7615(3)	20(1)
C(5)	5741(5)	1032(5)	7643(3)	19(1)
C(6)	4128(6)	-175(6)	7794(3)	27(1)
C(7)	4398(6)	-47(5)	7155(3)	24(1)
C(8)	5329(5)	661(5)	7065(3)	21(1)
C(9)	5436(5)	2134(5)	5699(2)	20(1)
C(10)	4668(5)	3020(5)	5618(3)	23(1)
C(11)	4357(5)	3172(5)	4982(3)	26(1)
C(12)	5666(5)	1627(5)	5116(2)	17(1)
C(13)	6435(5)	692(5)	5120(2)	19(1)
C(14)	7703(5)	-875(6)	5000(3)	26(1)
C(15)	7600(5)	-535(5)	5639(3)	20(1)
C(16)	6866(5)	366(5)	5709(2)	19(1)
S(1)	7453(1)	2367(1)	8238(1)	24(1)
S(2)	5005(1)	555(1)	8297(1)	23(1)
S(3)	4980(1)	2226(1)	4477(1)	24(1)
S(4)	6919(1)	-86(1)	4488(1)	25(1)
Ge(1)	6214(1)	1308(1)	6371(1)	18(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [deg] for i0940a.

C(1)-C(4)	1.362(7)
C(1)-C(2)	1.419(8)
C(1)-Ge(1)	1.945(6)
C(2)-C(3)	1.361(8)
C(2)-H(2A)	0.9500
C(3)-S(1)	1.717(6)

C(3)-H(3A)	0.9500
C(4)-C(5)	1.465(8)
C(4)-S(1)	1.709(5)
C(5)-C(8)	1.360(8)
C(5)-S(2)	1.702(5)
C(6)-C(7)	1.357(8)
C(6)-S(2)	1.713(7)
C(6)-H(6A)	0.9500
C(7)-C(8)	1.413(9)
C(7)-H(7A)	0.9500
C(8)-Ge(1)	1.935(6)
C(9)-C(12)	1.371(8)
C(9)-C(10)	1.420(9)
C(9)-Ge(1)	1.938(6)
C(10)-C(11)	1.369(8)
C(10)-H(10A)	0.9500
C(11)-S(3)	1.713(6)
C(11)-H(11A)	0.9500
C(12)-C(13)	1.457(8)
C(12)-S(3)	1.706(5)
C(13)-C(16)	1.370(8)
C(13)-S(4)	1.703(6)
C(14)-C(15)	1.379(8)
C(14)-S(4)	1.700(6)
C(14)-H(14A)	0.9500
C(15)-C(16)	1.406(8)
C(15)-H(15A)	0.9500
C(16)-Ge(1)	1.937(6)
C(4)-C(1)-C(2)	112.9(5)
C(4)-C(1)-Ge(1)	106.9(4)
C(2)-C(1)-Ge(1)	140.1(4)
C(3)-C(2)-C(1)	111.3(5)
C(3)-C(2)-H(2A)	124.4
C(1)-C(2)-H(2A)	124.4
C(2)-C(3)-S(1)	112.8(5)
C(2)-C(3)-H(3A)	123.6
S(1)-C(3)-H(3A)	123.6
C(1)-C(4)-C(5)	118.5(5)
C(1)-C(4)-S(1)	112.1(4)
C(5)-C(4)-S(1)	129.4(4)
C(8)-C(5)-C(4)	117.0(5)
C(8)-C(5)-S(2)	112.9(5)
C(4)-C(5)-S(2)	130.1(4)

C(7)-C(6)-S(2)	112.2(5)
C(7)-C(6)-H(6A)	123.9
S(2)-C(6)-H(6A)	123.9
C(6)-C(7)-C(8)	112.4(5)
C(6)-C(7)-H(7A)	123.8
C(8)-C(7)-H(7A)	123.8
C(5)-C(8)-C(7)	111.6(5)
C(5)-C(8)-Ge(1)	108.1(4)
C(7)-C(8)-Ge(1)	140.2(4)
C(12)-C(9)-C(10)	111.5(5)
C(12)-C(9)-Ge(1)	107.0(4)
C(10)-C(9)-Ge(1)	141.4(4)
C(11)-C(10)-C(9)	112.8(5)
C(11)-C(10)-H(10A)	123.6
C(9)-C(10)-H(10A)	123.6
C(10)-C(11)-S(3)	111.6(5)
C(10)-C(11)-H(11A)	124.2
S(3)-C(11)-H(11A)	124.2
C(9)-C(12)-C(13)	118.1(5)
C(9)-C(12)-S(3)	112.5(4)
C(13)-C(12)-S(3)	129.5(4)
C(16)-C(13)-C(12)	117.6(5)
C(16)-C(13)-S(4)	112.6(4)
C(12)-C(13)-S(4)	129.8(4)
C(15)-C(14)-S(4)	111.7(5)
C(15)-C(14)-H(14A)	124.2
S(4)-C(14)-H(14A)	124.2
C(14)-C(15)-C(16)	112.6(5)
C(14)-C(15)-H(15A)	123.7
C(16)-C(15)-H(15A)	123.7
C(13)-C(16)-C(15)	111.5(5)
C(13)-C(16)-Ge(1)	107.3(4)
C(15)-C(16)-Ge(1)	141.1(4)
C(4)-S(1)-C(3)	90.9(3)
C(5)-S(2)-C(6)	90.8(3)
C(12)-S(3)-C(11)	91.6(3)
C(13)-S(4)-C(14)	91.6(3)
C(16)-Ge(1)-C(8)	119.5(2)
C(16)-Ge(1)-C(9)	89.9(2)
C(8)-Ge(1)-C(9)	118.3(3)
C(16)-Ge(1)-C(1)	122.1(2)
C(8)-Ge(1)-C(1)	89.5(2)
C(9)-Ge(1)-C(1)	120.8(3)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for i0940a. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	27(3)	11(3)	16(2)	0(2)	0(2)	1(2)
C(2)	24(3)	17(3)	22(3)	-1(2)	-1(2)	-1(2)
C(3)	25(3)	31(3)	21(3)	2(2)	-1(2)	-5(3)
C(4)	23(3)	23(3)	13(2)	-2(2)	-2(2)	2(2)
C(5)	26(3)	18(3)	13(3)	1(2)	2(2)	5(2)
C(6)	29(3)	33(4)	21(3)	0(3)	1(2)	-5(3)
C(7)	33(4)	21(3)	18(3)	1(2)	2(2)	-3(2)
C(8)	25(3)	21(3)	15(2)	1(2)	-2(2)	1(2)
C(9)	20(3)	26(3)	14(2)	3(2)	1(2)	-1(2)
C(10)	26(3)	29(3)	15(2)	-2(2)	0(2)	-2(3)
C(11)	28(3)	24(3)	25(3)	1(2)	0(2)	8(2)
C(12)	21(3)	17(3)	14(2)	0(2)	-3(2)	0(2)
C(13)	23(3)	21(3)	13(3)	-3(2)	1(2)	-3(2)
C(14)	25(3)	32(3)	19(3)	-2(2)	0(2)	7(3)
C(15)	29(3)	14(3)	17(2)	1(2)	-3(2)	-1(2)
C(16)	28(3)	19(3)	11(2)	1(2)	-2(2)	-6(2)
S(1)	31(1)	29(1)	13(1)	-2(1)	-3(1)	-3(1)
S(2)	31(1)	26(1)	11(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
S(3)	28(1)	31(1)	12(1)	1(1)	-5(1)	3(1)
S(4)	33(1)	30(1)	12(1)	-5(1)	-2(1)	5(1)
Ge(1)	24(1)	21(1)	8(1)	1(1)	0(1)	-1(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for i0940a.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	8501	3014	6695	25
H(3A)	8965	3438	7818	31
H(6A)	3523	-619	7945	33
H(7A)	4005	-395	6808	28
H(10A)	4400	3460	5968	28
H(11A)	3858	3733	4837	31
H(14A)	8156	-1477	4863	31
H(15A)	7984	-872	5993	24

8.2.5 2,2'-bi(2-cyano-but-2-enedinitril)-4,4'-spirobi[dithienogermol] (46)

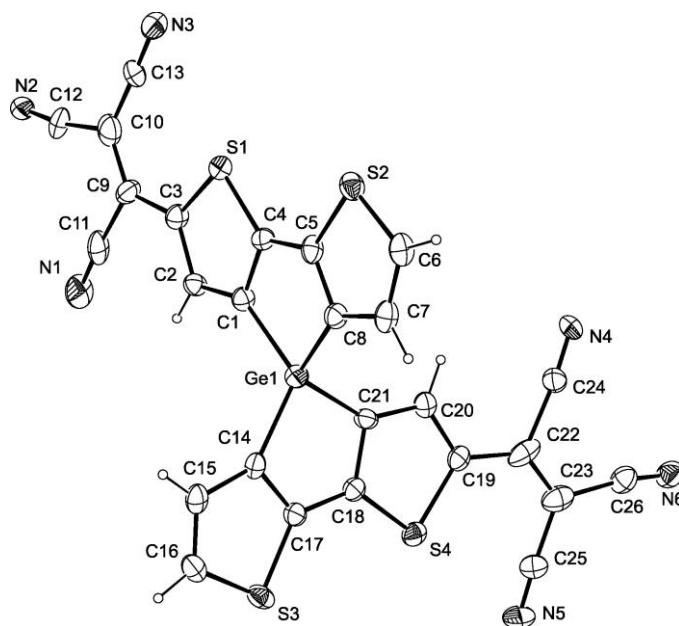


Table 1. Crystal data and structure refinement for i1057.

Identification code	i1057
Empirical formula	C ₂₇ H ₈ Cl ₂ Ge N ₆ S ₄
Formula weight	688.12
Temperature	143(2) K
Wavelength	0.71073 \AA
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n

Unit cell dimensions	a = 7.2908(10) Å	alpha = 90 deg.
	b = 27.976(2) Å	beta = 102.564(10) deg.
	c = 14.0772(17) Å	gamma = 90 deg.
Volume	2802.5(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.631 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.612 mm ⁻¹	
F(000)	1368	
Crystal size	0.08 x 0.08 x 0.02 mm	
Theta range for data collection	1.46 to 25.00 deg.	
Index ranges	-8<=h<=6, -32<=k<=33, -16<=l<=16	
Reflections collected	14624	
Independent reflections	4935 [R(int) = 0.1502]	
Reflections observed	1915	
Absorption correction	Integration	
Max. and min. transmission	0.9719 and 0.8174	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4935 / 0 / 361	
Goodness-of-fit on F ²	0.852	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0785, wR2 = 0.1734	
R indices (all data)	R1 = 0.1833, wR2 = 0.2109	
Largest diff. peak and hole	0.682 and -0.488 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for i1057. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2625(14)	1673(4)	8428(6)	64(3)
C(2)	4061(14)	1732(4)	7931(7)	62(3)
C(3)	4344(14)	2203(4)	7693(7)	68(3)
C(4)	1763(15)	2112(4)	8576(7)	65(3)
C(5)	173(14)	2081(4)	9045(7)	68(3)
C(6)	-2417(15)	2147(5)	9895(7)	79(3)
C(7)	-1887(17)	1682(5)	9787(7)	83(3)
C(8)	-366(15)	1641(4)	9314(7)	67(3)
C(9)	5770(20)	2345(5)	7165(8)	87(4)
C(10)	6260(20)	2773(6)	6940(8)	104(4)
C(11)	6960(20)	1918(6)	6888(8)	96(5)
C(12)	7789(18)	2793(5)	6390(7)	85(4)

C(13)	5450(20)	3190(5)	7191(8)	87(4)
C(14)	704(15)	568(4)	8399(7)	67(3)
C(15)	-245(15)	364(5)	7496(7)	76(3)
C(16)	-167(16)	-118(5)	7485(8)	80(3)
C(17)	1505(16)	206(4)	9061(8)	69(3)
C(18)	2549(14)	352(4)	10010(7)	66(3)
C(19)	4178(15)	530(4)	11696(8)	67(3)
C(20)	3704(14)	921(4)	11135(7)	67(3)
C(21)	2751(15)	843(4)	10180(7)	64(3)
C(22)	5082(17)	548(5)	12750(11)	99(5)
C(23)	5642(19)	203(5)	13333(11)	102(4)
C(24)	5293(17)	1066(5)	13189(8)	80(3)
C(25)	5482(17)	-286(5)	12993(9)	81(3)
C(26)	6457(19)	320(5)	14400(10)	90(4)
C(27)	5250(30)	3676(8)	10021(15)	211(12)
N(1)	7642(17)	1584(5)	6698(8)	115(4)
N(2)	8885(14)	2878(3)	5972(6)	77(3)
N(3)	4921(18)	3536(4)	7393(7)	99(3)
N(4)	5458(17)	1442(4)	13427(6)	97(3)
N(5)	5467(19)	-652(4)	12797(9)	115(4)
N(6)	7124(17)	342(4)	15174(8)	99(3)
S(1)	2739(4)	2582(1)	8089(2)	71(1)
S(2)	-1115(4)	2541(1)	9392(2)	78(1)
S(3)	1069(4)	-358(1)	8557(2)	80(1)
S(4)	3480(4)	10(1)	10993(2)	72(1)
Ge(1)	1404(2)	1172(1)	9030(1)	68(1)
Cl(1)	6607(9)	4184(2)	9814(3)	178(2)
Cl(6)	6199(9)	3248(2)	10572(4)	172(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for i1057.

C(1)-C(2)	1.390(13)
C(1)-C(4)	1.414(13)
C(1)-Ge(1)	1.951(10)
C(2)-C(3)	1.385(13)
C(2)-H(2A)	0.9500
C(3)-C(9)	1.455(16)
C(3)-S(1)	1.759(11)
C(4)-C(5)	1.456(14)
C(4)-S(1)	1.710(10)
C(5)-C(8)	1.369(14)
C(5)-S(2)	1.726(11)

C(6)-C(7)	1.375(16)
C(6)-S(2)	1.706(12)
C(6)-H(6A)	0.9500
C(7)-C(8)	1.417(15)
C(7)-H(7A)	0.9500
C(8)-Ge(1)	1.942(11)
C(9)-C(10)	1.308(17)
C(9)-C(11)	1.58(2)
C(10)-C(13)	1.387(19)
C(10)-C(12)	1.49(2)
C(11)-N(1)	1.117(18)
C(12)-N(2)	1.116(13)
C(13)-N(3)	1.102(14)
C(14)-C(17)	1.414(14)
C(14)-C(15)	1.428(14)
C(14)-Ge(1)	1.925(11)
C(15)-C(16)	1.351(15)
C(15)-H(15A)	0.9500
C(16)-S(3)	1.717(13)
C(16)-H(16A)	0.9500
C(17)-C(18)	1.445(14)
C(17)-S(3)	1.732(10)
C(18)-C(21)	1.396(13)
C(18)-S(4)	1.699(10)
C(19)-C(20)	1.350(14)
C(19)-C(22)	1.487(17)
C(19)-S(4)	1.773(11)
C(20)-C(21)	1.390(13)
C(20)-H(20A)	0.9500
C(21)-Ge(1)	1.934(10)
C(22)-C(23)	1.276(16)
C(22)-C(24)	1.569(18)
C(23)-C(25)	1.447(19)
C(23)-C(26)	1.53(2)
C(24)-N(4)	1.101(13)
C(25)-N(5)	1.059(14)
C(26)-N(6)	1.094(13)
C(27)-Cl(6)	1.510(15)
C(27)-Cl(1)	1.79(2)
C(27)-H(27A)	0.9900
C(27)-H(27B)	0.9900
C(2)-C(1)-C(4)	112.3(9)
C(2)-C(1)-Ge(1)	140.3(8)

C(4)-C(1)-Ge(1)	107.4(7)
C(3)-C(2)-C(1)	113.7(9)
C(3)-C(2)-H(2A)	123.1
C(1)-C(2)-H(2A)	123.1
C(2)-C(3)-C(9)	122.9(10)
C(2)-C(3)-S(1)	110.6(7)
C(9)-C(3)-S(1)	126.5(9)
C(1)-C(4)-C(5)	116.0(9)
C(1)-C(4)-S(1)	111.8(8)
C(5)-C(4)-S(1)	132.0(8)
C(8)-C(5)-C(4)	118.9(10)
C(8)-C(5)-S(2)	112.7(8)
C(4)-C(5)-S(2)	128.3(9)
C(7)-C(6)-S(2)	111.7(8)
C(7)-C(6)-H(6A)	124.1
S(2)-C(6)-H(6A)	124.1
C(6)-C(7)-C(8)	113.3(11)
C(6)-C(7)-H(7A)	123.3
C(8)-C(7)-H(7A)	123.3
C(5)-C(8)-C(7)	111.0(10)
C(5)-C(8)-Ge(1)	107.9(7)
C(7)-C(8)-Ge(1)	140.7(9)
C(10)-C(9)-C(3)	129.5(14)
C(10)-C(9)-C(11)	116.1(13)
C(3)-C(9)-C(11)	114.3(10)
C(9)-C(10)-C(13)	123.8(14)
C(9)-C(10)-C(12)	115.9(14)
C(13)-C(10)-C(12)	120.4(13)
N(1)-C(11)-C(9)	172.6(15)
N(2)-C(12)-C(10)	169.9(14)
N(3)-C(13)-C(10)	175.4(17)
C(17)-C(14)-C(15)	110.5(10)
C(17)-C(14)-Ge(1)	107.2(7)
C(15)-C(14)-Ge(1)	142.2(9)
C(16)-C(15)-C(14)	113.4(11)
C(16)-C(15)-H(15A)	123.3
C(14)-C(15)-H(15A)	123.3
C(15)-C(16)-S(3)	113.3(8)
C(15)-C(16)-H(16A)	123.3
S(3)-C(16)-H(16A)	123.3
C(14)-C(17)-C(18)	117.7(9)
C(14)-C(17)-S(3)	111.8(8)
C(18)-C(17)-S(3)	130.5(9)
C(21)-C(18)-C(17)	116.8(9)

C(21)-C(18)-S(4)	114.0(7)
C(17)-C(18)-S(4)	129.1(9)
C(20)-C(19)-C(22)	123.9(10)
C(20)-C(19)-S(4)	109.5(8)
C(22)-C(19)-S(4)	126.6(9)
C(19)-C(20)-C(21)	116.7(10)
C(19)-C(20)-H(20A)	121.7
C(21)-C(20)-H(20A)	121.7
C(20)-C(21)-C(18)	109.4(9)
C(20)-C(21)-Ge(1)	142.2(8)
C(18)-C(21)-Ge(1)	108.0(7)
C(23)-C(22)-C(19)	128.8(14)
C(23)-C(22)-C(24)	117.1(14)
C(19)-C(22)-C(24)	114.1(10)
C(22)-C(23)-C(25)	120.8(15)
C(22)-C(23)-C(26)	118.2(14)
C(25)-C(23)-C(26)	121.0(13)
N(4)-C(24)-C(22)	174.4(12)
N(5)-C(25)-C(23)	174.9(16)
N(6)-C(26)-C(23)	170.3(15)
Cl(6)-C(27)-Cl(1)	120.4(15)
Cl(6)-C(27)-H(27A)	107.2
Cl(1)-C(27)-H(27A)	107.2
Cl(6)-C(27)-H(27B)	107.2
Cl(1)-C(27)-H(27B)	107.2
H(27A)-C(27)-H(27B)	106.8
C(4)-S(1)-C(3)	91.5(5)
C(6)-S(2)-C(5)	91.2(6)
C(16)-S(3)-C(17)	91.0(6)
C(18)-S(4)-C(19)	90.4(6)
C(14)-Ge(1)-C(21)	90.2(4)
C(14)-Ge(1)-C(8)	124.5(5)
C(21)-Ge(1)-C(8)	112.9(4)
C(14)-Ge(1)-C(1)	122.0(4)
C(21)-Ge(1)-C(1)	120.6(4)
C(8)-Ge(1)-C(1)	89.4(4)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for i1057. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	59(7)	69(7)	64(6)	-1(5)	17(5)	-4(5)
C(2)	61(7)	59(7)	71(6)	-7(5)	23(5)	-3(5)
C(3)	61(7)	77(8)	68(6)	2(6)	20(5)	-10(6)
C(4)	78(8)	55(6)	63(6)	6(5)	20(5)	10(6)
C(5)	58(7)	91(8)	60(6)	4(5)	24(5)	17(6)
C(6)	46(6)	120(11)	77(7)	-7(7)	27(5)	1(7)
C(7)	70(8)	119(11)	59(6)	6(6)	10(6)	-4(8)
C(8)	66(7)	75(8)	67(6)	-1(5)	26(5)	-6(6)
C(9)	113(11)	75(9)	67(7)	13(6)	5(7)	-30(8)
C(10)	112(11)	130(13)	64(7)	-10(8)	6(7)	-19(10)
C(11)	79(10)	153(15)	67(7)	-12(8)	39(7)	-34(9)
C(12)	80(9)	123(11)	55(6)	20(6)	19(6)	-15(7)
C(13)	118(11)	84(10)	71(7)	-14(7)	44(7)	12(9)
C(14)	68(7)	82(8)	52(6)	5(5)	19(5)	-5(6)
C(15)	62(7)	109(10)	61(6)	-3(6)	22(5)	-22(7)
C(16)	72(8)	95(9)	82(7)	-29(7)	36(6)	-29(7)
C(17)	81(8)	66(7)	69(6)	-7(6)	33(5)	-12(6)
C(18)	66(7)	70(8)	67(6)	1(5)	27(5)	-10(6)
C(19)	60(7)	78(8)	70(7)	6(6)	29(5)	-3(6)
C(20)	59(7)	82(8)	62(6)	-4(6)	15(5)	-8(6)
C(21)	72(7)	50(6)	73(6)	-9(5)	23(5)	-10(5)
C(22)	71(8)	91(10)	156(13)	53(10)	68(9)	23(7)
C(23)	81(9)	88(10)	144(12)	19(10)	44(9)	-3(8)
C(24)	90(9)	78(9)	76(7)	-10(6)	27(6)	-20(7)
C(25)	76(8)	69(9)	95(8)	5(7)	13(6)	1(7)
C(26)	85(9)	96(10)	84(9)	15(7)	8(7)	-6(7)
C(27)	240(20)	220(20)	228(19)	164(18)	178(19)	148(19)
N(1)	106(9)	144(12)	120(9)	-3(8)	77(8)	17(8)
N(2)	94(7)	66(6)	78(6)	-2(5)	33(5)	-5(5)
N(3)	126(10)	90(8)	82(7)	11(6)	23(6)	-14(8)
N(4)	151(10)	74(7)	71(6)	-26(5)	34(6)	-25(7)
N(5)	158(12)	55(7)	131(9)	13(7)	29(8)	21(8)
N(6)	107(9)	95(8)	87(7)	14(6)	5(7)	-14(6)
S(1)	85(2)	65(2)	63(1)	4(1)	19(1)	2(2)
S(2)	80(2)	86(2)	71(2)	-4(2)	20(1)	16(2)
S(3)	79(2)	70(2)	102(2)	-28(2)	45(2)	-15(2)

Anhang

S(4)	71(2)	69(2)	84(2)	7(2)	36(1)	4(2)
Ge(1)	75(1)	63(1)	68(1)	-1(1)	22(1)	-6(1)
Cl(1)	256(7)	160(4)	113(3)	2(3)	30(3)	-92(4)
Cl(6)	228(6)	115(3)	212(5)	51(3)	137(4)	60(4)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for i1057.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	4782	1474	7769	75
H(6A)	-3390	2238	10211	95
H(7A)	-2481	1415	10008	100
H(15A)	-869	549	6956	91
H(16A)	-741	-306	6939	96
H(20A)	4007	1234	11381	81
H(27A)	4296	3791	10371	253
H(27B)	4564	3561	9377	253

8.2.6 2,2',6,6'-Tetrakis(4-methoxyphenyl)4,4'-spirobi[dithienogermol] (51)

Table 1. Crystal data and structure refinement for i1147.

Formula	C ₄₄ H ₃₂ Ge O ₄ S ₄
Formula Weight	825.59
Crystal System	Monoclinic
Space group	C2/c (No. 15)
a, b, c [Angstrom]	20.3529(19) 10.1797(7) 20.3891(18)
alpha, beta, gamma [deg]	90 92.644(7) 90
V [Ang ³]	4219.9(6)
Z	4
D(calc) [g/cm ³]	1.299
Mu(MoKa) [/mm]	0.963
F(000)	1696
Crystal Size [mm]	0.01 x 0.10 x 0.17
Temperature (K)	296
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	2.0, 24.9

Anhang

Dataset	-24: 23 ; 0: 12 ; 0: 23
Tot., Uniq. Data, R(int)	3637, 3637, 0.000
Observed data [$I > 2.0 \sigma(I)$]	2397
Nref, Npar	3637, 242
R, wR2, S	0.0321, 0.0631, 0.82
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0320P)^2]$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [$e/\text{Å}^3$]	-0.14, 0.28

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: i1147-sr

Atom	x	y	z	U(eq) [Å^2]
----	---	---	---	-----
Ge1	1	0.08454(4)	1/4	0.0539(1)
S1	0.87877(3)	-0.06949(8)	0.08751(3)	0.0639(2)
S2	0.99860(3)	0.18696(7)	0.04347(3)	0.0629(3)
O1	0.65608(10)	-0.5497(2)	0.14165(8)	0.0863(8)
O2	1.18717(11)	0.6804(2)	-0.06702(11)	0.0977(9)
C1	0.93298(11)	-0.0163(3)	0.20098(11)	0.0513(8)
C2	0.88484(11)	-0.1126(2)	0.21165(11)	0.0537(9)
C3	0.85025(11)	-0.1529(3)	0.15573(11)	0.0532(9)
C4	0.93569(11)	0.0169(2)	0.13577(11)	0.0524(8)
C5	0.98272(11)	0.1190(2)	0.11852(11)	0.0523(9)
C6	1.05781(12)	0.2931(2)	0.07892(12)	0.0573(8)
C7	1.06434(12)	0.2712(3)	0.14521(12)	0.0581(9)
C8	1.02191(12)	0.1733(3)	0.16874(11)	0.0532(9)
C9	0.79750(11)	-0.2509(3)	0.14978(11)	0.0542(9)
C10	0.77215(16)	-0.3075(4)	0.20535(13)	0.0924(13)

C11	0.72508(16)	-0.4042(4)	0.20120(13)	0.0972(13)
C12	0.70063(12)	-0.4488(3)	0.14083(12)	0.0624(10)
C13	0.72344(12)	-0.3922(3)	0.08503(11)	0.0598(9)
C14	0.77108(12)	-0.2953(3)	0.08989(11)	0.0589(9)
C15	0.62905(15)	-0.5979(3)	0.08163(13)	0.0815(11)
C16	1.09146(12)	0.3909(3)	0.03879(12)	0.0588(9)
C17	1.14611(13)	0.4603(3)	0.06445(14)	0.0712(11)
C18	1.17645(14)	0.5558(3)	0.02800(15)	0.0782(11)
C19	1.15367(15)	0.5837(3)	-0.03546(15)	0.0749(11)
C20	1.10012(15)	0.5157(3)	-0.06231(14)	0.0768(11)
C21	1.06957(13)	0.4198(3)	-0.02524(13)	0.0716(10)

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms (continued) for: i1147-sr

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
----	---	---	---	-----
C22	1.17254(18)	0.6986(4)	-0.13517(18)	0.1123(17)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for: i1147-sr

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang ²]
H2A	0.87710	-0.14610	0.25300	0.0650
H7A	1.09420	0.31690	0.17250	0.0700
H10A	0.78750	-0.27890	0.24660	0.1110

Anhang

H11A	0.70950	-0.44010	0.23940	0.1170
H13A	0.70680	-0.41900	0.04400	0.0720
H14A	0.78600	-0.25860	0.05150	0.0710
H15A	0.66370	-0.62910	0.05530	0.0980
H15B	0.60560	-0.52870	0.05870	0.0980
H15C	0.59940	-0.66860	0.08990	0.0980
H17A	1.16240	0.44210	0.10680	0.0860
H18A	1.21240	0.60140	0.04630	0.0940
H20A	1.08450	0.53380	-0.10490	0.0920
H21A	1.03370	0.37420	-0.04380	0.0860
H22A	1.18170	0.61890	-0.15820	0.1350
H22B	1.12690	0.72070	-0.14210	0.1350
H22C	1.19920	0.76840	-0.15120	0.1350

=====
 The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8 \cdot (\text{Pi}^2) \cdot U \cdot (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^2$ for Isotropic Atoms

Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters for: i1147-sr

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Ge1	0.0557(2)	0.0609(3)	0.0445(2)	0	-0.0031(2)	0
S1	0.0696(4)	0.0788(5)	0.0430(3)	0.0000(3)	0.0001(3)	-0.0178(4)
S2	0.0675(4)	0.0726(5)	0.0486(4)	0.0051(3)	0.0015(3)	-0.0096(4)
O1	0.1000(14)	0.1036(17)	0.0552(11)	0.0007(10)	0.0031(10)	-0.0463(13)

Anhang

O2	0.1108(16)	0.0794(15)	0.1057(17)	0.0227(13)	0.0358(14)	-0.0136(13)
C1	0.0514(14)	0.0570(16)	0.0452(14)	-0.0030(11)	-0.0003(10)	0.0032(12)
C2	0.0591(14)	0.0588(17)	0.0436(13)	0.0010(11)	0.0057(11)	0.0016(12)
C3	0.0530(14)	0.0650(17)	0.0418(14)	-0.0054(12)	0.0042(11)	0.0003(12)
C4	0.0522(14)	0.0564(16)	0.0488(14)	0.0001(12)	0.0037(11)	0.0040(12)
C5	0.0495(13)	0.0583(17)	0.0492(14)	0.0022(11)	0.0024(11)	0.0034(12)
C6	0.0537(13)	0.0604(16)	0.0578(15)	0.0044(14)	0.0031(11)	0.0049(14)
C7	0.0552(15)	0.0613(18)	0.0575(16)	0.0016(12)	-0.0003(12)	-0.0017(13)
C8	0.0540(14)	0.0568(17)	0.0484(13)	0.0012(12)	-0.0006(11)	0.0044(13)
C9	0.0540(14)	0.0619(17)	0.0473(14)	-0.0052(12)	0.0101(11)	-0.0022(12)
C10	0.106(2)	0.129(3)	0.0428(15)	-0.0141(17)	0.0105(15)	-0.054(2)
C11	0.115(2)	0.131(3)	0.0469(16)	-0.0050(17)	0.0168(15)	-0.066(2)
C12	0.0615(15)	0.073(2)	0.0531(15)	-0.0021(13)	0.0056(12)	-0.0154(14)
C13	0.0641(15)	0.0722(19)	0.0425(13)	-0.0001(12)	-0.0029(11)	-0.0050(14)
C14	0.0624(15)	0.0699(18)	0.0444(14)	0.0075(12)	0.0022(11)	-0.0103(14)
C15	0.090(2)	0.088(2)	0.0659(18)	-0.0018(16)	-0.0021(14)	-0.0260(18)
C16	0.0581(15)	0.0581(18)	0.0611(16)	0.0047(13)	0.0118(12)	0.0056(13)
C17	0.0726(18)	0.073(2)	0.0686(18)	0.0006(15)	0.0087(14)	-0.0039(15)
C18	0.0760(18)	0.075(2)	0.085(2)	-0.0023(17)	0.0179(16)	-0.0132(16)
C19	0.0792(19)	0.0587(18)	0.089(2)	0.0102(17)	0.0289(16)	0.0069(17)
C20	0.0778(19)	0.081(2)	0.0725(19)	0.0202(17)	0.0131(16)	0.0068(18)
C21	0.0652(16)	0.078(2)	0.0720(18)	0.0121(17)	0.0068(13)	-0.0023(16)

Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters (continued) for: i1147-sr

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
C22	0.110(3)	0.104(3)	0.127(3)	0.049(2)	0.050(2)	0.020(2)

=====
 The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where

$T = 8 \cdot (\pi^2) \cdot U \cdot (\sin(\theta)/\lambda)^2$ for Isotropic Atoms

$T = 2 \cdot (\pi^2) \cdot \sum_{ij} (h(i) \cdot h(j) \cdot U(i,j) \cdot A^*(i) \cdot A^*(j))$, for

Anisotropic Atoms. $A^*(i)$ are Reciprocal Axial Lengths and $h(i)$ are the Reflection Indices.

Table S5 - Bond Distances (Angstrom) for: i1147-sr

Ge1	-C1	1.946(3)	C12	-C13	1.375(4)
Ge1	-C8	1.957(2)	C13	-C14	1.384(4)
Ge1	-C1_a	1.946(3)	C16	-C17	1.399(4)
Ge1	-C8_a	1.957(2)	C16	-C21	1.391(4)
S1	-C3	1.751(3)	C17	-C18	1.386(4)
S1	-C4	1.726(2)	C18	-C19	1.384(4)
S2	-C5	1.723(2)	C19	-C20	1.383(4)
S2	-C6	1.750(2)	C20	-C21	1.398(4)
O1	-C12	1.371(3)	C2	-H2A	0.9300
O1	-C15	1.407(3)	C7	-H7A	0.9300
O2	-C19	1.374(4)	C10	-H10A	0.9300
O2	-C22	1.420(4)	C11	-H11A	0.9300
C1	-C2	1.410(3)	C13	-H13A	0.9300
C1	-C4	1.375(3)	C14	-H14A	0.9300

Anhang

C2	-C3	1.375(3)	C15	-H15A	0.9600
C3	-C9	1.467(4)	C15	-H15B	0.9600
C4	-C5	1.467(3)	C15	-H15C	0.9600
C5	-C8	1.384(3)	C17	-H17A	0.9300
C6	-C7	1.370(3)	C18	-H18A	0.9300
C6	-C16	1.477(4)	C20	-H20A	0.9300
C7	-C8	1.417(4)	C21	-H21A	0.9300
C9	-C10	1.391(4)	C22	-H22A	0.9600
C9	-C14	1.387(3)	C22	-H22B	0.9600
C10	-C11	1.374(5)	C22	-H22C	0.9600
C11	-C12	1.383(4)			

Table S6 - Bond Angles (Degrees) for: i1147-sr

C1	-Ge1	-C8	89.45(10)	Ge1	-C8	-C7	141.06(19)
C1	-Ge1	-C1_a	116.33(12)	C5	-C8	-C7	111.7(2)
C1	-Ge1	-C8_a	119.78(10)	C3	-C9	-C10	120.8(2)
C1_a	-Ge1	-C8	119.78(10)	C3	-C9	-C14	123.2(2)
C8	-Ge1	-C8_a	125.00(12)	C10	-C9	-C14	116.0(3)
C1_a	-Ge1	-C8_a	89.45(10)	C9	-C10	-C11	122.0(3)
C3	-S1	-C4	91.87(11)	C10	-C11	-C12	120.8(3)
C5	-S2	-C6	92.00(11)	O1	-C12	-C11	116.5(2)
C12	-O1	-C15	118.9(2)	O1	-C12	-C13	125.0(2)

Anhang

C19	-O2	-C22	117.8(3)	C11	-C12	-C13	118.5(3)
Ge1	-C1	-C2	139.74(18)	C12	-C13	-C14	120.1(2)
Ge1	-C1	-C4	107.96(18)	C9	-C14	-C13	122.5(2)
C2	-C1	-C4	112.3(2)	C6	-C16	-C17	121.0(2)
C1	-C2	-C3	114.4(2)	C6	-C16	-C21	121.7(2)
S1	-C3	-C2	109.77(19)	C17	-C16	-C21	117.3(3)
S1	-C3	-C9	122.16(17)	C16	-C17	-C18	121.3(3)
C2	-C3	-C9	128.1(2)	C17	-C18	-C19	120.5(3)
S1	-C4	-C1	111.72(17)	O2	-C19	-C18	115.7(3)
S1	-C4	-C5	130.75(17)	O2	-C19	-C20	124.9(3)
C1	-C4	-C5	117.5(2)	C18	-C19	-C20	119.4(3)
S2	-C5	-C4	130.43(17)	C19	-C20	-C21	119.9(3)
S2	-C5	-C8	111.80(17)	C16	-C21	-C20	121.6(3)
C4	-C5	-C8	117.8(2)	C1	-C2	-H2A	123.00
S2	-C6	-C7	109.91(18)	C3	-C2	-H2A	123.00
S2	-C6	-C16	121.03(18)	C6	-C7	-H7A	123.00
C7	-C6	-C16	129.0(2)	C8	-C7	-H7A	123.00
C6	-C7	-C8	114.6(2)	C9	-C10	-H10A	119.00
Ge1	-C8	-C5	107.22(18)	C11	-C10	-H10A	119.00

Table S6 - Bond Angles (Degrees) (continued) for: i1147-sr

C10	-C11	-H11A	120.00	C18	-C17	-H17A	119.00
C12	-C11	-H11A	120.00	C17	-C18	-H18A	120.00

C12	-C13	-H13A	120.00	C19	-C18	-H18A	120.00
C14	-C13	-H13A	120.00	C19	-C20	-H20A	120.00
C9	-C14	-H14A	119.00	C21	-C20	-H20A	120.00
C13	-C14	-H14A	119.00	C16	-C21	-H21A	119.00
O1	-C15	-H15A	110.00	C20	-C21	-H21A	119.00
O1	-C15	-H15B	109.00	O2	-C22	-H22A	109.00
O1	-C15	-H15C	109.00	O2	-C22	-H22B	109.00
H15A	-C15	-H15B	109.00	O2	-C22	-H22C	109.00
H15A	-C15	-H15C	110.00	H22A	-C22	-H22B	110.00
H15B	-C15	-H15C	109.00	H22A	-C22	-H22C	109.00
C16	-C17	-H17A	119.00	H22B	-C22	-H22C	110.00

Table S7 - Torsion Angles (Degrees) for: i1147-sr

C8	-Ge1	-C1	-C2	-178.9(3)
C1_a	-Ge1	-C1	-C2	57.8(3)
C8_a	-Ge1	-C1	-C2	-47.9(3)
C8	-Ge1	-C1	-C4	2.98(19)
C1_a	-Ge1	-C1	-C4	-120.35(18)
C8_a	-Ge1	-C1	-C4	133.93(17)
C8_a	-Ge1	-C8	-C5	-129.26(18)
C1	-Ge1	-C8	-C7	178.7(3)
C1_a	-Ge1	-C8	-C7	-60.9(4)

Anhang

C8_a	-Ge1	-C8	-C7	51.9(4)
C1	-Ge1	-C8	-C5	-2.41(19)
C1_a	-Ge1	-C8	-C5	117.96(18)
C4	-S1	-C3	-C9	-179.6(2)
C3	-S1	-C4	-C5	-177.8(2)
C3	-S1	-C4	-C1	-0.1(2)
C4	-S1	-C3	-C2	-0.2(2)
C5	-S2	-C6	-C16	-177.0(2)
C5	-S2	-C6	-C7	1.39(19)
C6	-S2	-C5	-C8	-1.08(19)
C6	-S2	-C5	-C4	178.8(2)
C15	-O1	-C12	-C11	179.3(3)
C15	-O1	-C12	-C13	-2.4(4)
C22	-O2	-C19	-C20	-10.1(4)
C22	-O2	-C19	-C18	170.4(3)
Ge1	-C1	-C4	-S1	179.04(12)
C2	-C1	-C4	-S1	0.3(3)
Ge1	-C1	-C2	-C3	-178.6(2)
C4	-C1	-C2	-C3	-0.5(3)

Table S7 - Torsion Angles (Degrees) (continued) for: i1147-sr

C2	-C1	-C4	-C5	178.4(2)
Ge1	-C1	-C4	-C5	-2.9(3)

C1	-C2	-C3	-S1	0.5(3)
C1	-C2	-C3	-C9	179.8(3)
C2	-C3	-C9	-C14	-172.2(3)
C2	-C3	-C9	-C10	6.1(4)
S1	-C3	-C9	-C10	-174.6(2)
S1	-C3	-C9	-C14	7.1(4)
S1	-C4	-C5	-C8	178.68(19)
C1	-C4	-C5	-C8	1.1(3)
C1	-C4	-C5	-S2	-178.74(19)
S1	-C4	-C5	-S2	-1.2(3)
C4	-C5	-C8	-C7	-179.4(2)
C4	-C5	-C8	-Ge1	1.4(3)
S2	-C5	-C8	-Ge1	-178.75(12)
S2	-C5	-C8	-C7	0.5(3)
C16	-C6	-C7	-C8	176.9(2)
C7	-C6	-C16	-C17	12.7(4)
C7	-C6	-C16	-C21	-166.0(3)
S2	-C6	-C7	-C8	-1.4(3)
S2	-C6	-C16	-C17	-169.2(2)
S2	-C6	-C16	-C21	12.1(4)
C6	-C7	-C8	-Ge1	179.5(2)
C6	-C7	-C8	-C5	0.6(3)

C10	-C9	-C14	-C13	-1.5(4)
C3	-C9	-C14	-C13	177.0(3)
C3	-C9	-C10	-C11	-176.7(3)
C14	-C9	-C10	-C11	1.8(5)

Table S7 - Torsion Angles (Degrees) (continued) for: i1147-sr

C9	-C10	-C11	-C12	-0.4(5)
C10	-C11	-C12	-C13	-1.4(5)
C10	-C11	-C12	-O1	177.1(3)
O1	-C12	-C13	-C14	-176.6(3)
C11	-C12	-C13	-C14	1.7(4)
C12	-C13	-C14	-C9	-0.2(4)
C6	-C16	-C21	-C20	177.7(3)
C17	-C16	-C21	-C20	-1.0(4)
C6	-C16	-C17	-C18	-177.5(3)
C21	-C16	-C17	-C18	1.2(4)
C16	-C17	-C18	-C19	-0.8(4)
C17	-C18	-C19	-C20	0.2(5)
C17	-C18	-C19	-O2	179.8(3)
O2	-C19	-C20	-C21	-179.5(3)
C18	-C19	-C20	-C21	0.0(5)
C19	-C20	-C21	-C16	0.4(4)

Table S8 - Contact Distances(Angstrom) for: i1147-sr

S1	.S2	3.7110(10)	C5	.H22B_c	2.8200
S2	.C15_b	3.670(3)	C7	.H17A	2.7900
S2	.C20_c	3.663(3)	C10	.H2A	2.8300
S2	.S1	3.7110(10)	C11	.H22A_g	3.0500
S1	.H13A_b	3.1300	C12	.H22A_g	2.9600
S1	.H14A	2.7700	C13	.H15B	2.8000
S1	.H15B_b	3.1700	C13	.H15A	2.7600
S2	.H15B_d	3.1000	C15	.H13A	2.5500
S2	.H21A	2.7300	C17	.H7A	2.8800
O1	.C2_e	3.206(3)	C20	.H22A	2.8300
O1	.H2A_e	2.4800	C20	.H22B	2.7200
C2	.O1_f	3.206(3)	C22	.H20A	2.5500
C7	.C12_d	3.569(4)	H2A	.C10	2.8300
C12	.C7_h	3.569(4)	H2A	.H10A	2.2700
C13	.C18_g	3.559(4)	H2A	.O1_f	2.4800
C13	.C19_g	3.363(4)	H7A	.C17	2.8800
C14	.C20_g	3.515(4)	H7A	.H17A	2.3500
C14	.C19_g	3.515(4)	H10A	.C2	2.7300
C15	.S2_b	3.670(3)	H10A	.H2A	2.2700
C18	.C13_g	3.559(4)	H11A	.C2_e	2.8200
C19	.C14_g	3.515(4)	H13A	.C15	2.5500

C19	.C13_g	3.363(4)	H13A	.H15A	2.3300
C20	.S2_c	3.663(3)	H13A	.H15B	2.3700
C20	.C14_g	3.515(4)	H13A	.S1_b	3.1300
C21	.C21_c	3.466(4)	H14A	.S1	2.7700
C2	.H10A	2.7300	H14A	.H14A_b	2.5100
C2	.H11A_f	2.8200	H15A	.C13	2.7600
C4	.H22B_c	2.9600	H15A	.H13A	2.3300

Table S8 - Contact Distances(Angstrom) (continued) for: i1147-sr

H15B	.C13	2.8000	H21A	.S2	2.7300
H15B	.H13A	2.3700	H22A	.C20	2.8300
H15B	.S2_h	3.1000	H22A	.H20A	2.4600
H15B	.S1_b	3.1700	H22A	.C11_g	3.0500
H17A	.C7	2.7900	H22A	.C12_g	2.9600
H17A	.H7A	2.3500	H22B	.C20	2.7200
H20A	.C22	2.5500	H22B	.H20A	2.2400
H20A	.H22A	2.4600	H22B	.C4_c	2.9600
H20A	.H22B	2.2400	H22B	.C5_c	2.8200

Table S9 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for: i1147-sr

C2	-- H2A .. O1	0.9300	2.4800	3.206(3)	135.00	6_655
C14	-- H14A .. S1	0.9300	2.7700	3.178(3)	107.00	.
C21	-- H21A .. S2	0.9300	2.7300	3.139(3)	108.00	.

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

$$a = [2755.00] = [2_755] = 2-x, y, 1/2-z$$

$$b = [7645.00] = [7_645] = 3/2-x, -1/2-y, -z$$

$$c = [3765.00] = [5_765] = 2-x, 1-y, -z$$

$$d = [5555.00] = [3_555] = 1/2+x, 1/2+y, z$$

$$e = [6645.00] = [4_645] = 3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$$

$$f = [6655.00] = [4_655] = 3/2-x, 1/2+y, 1/2-z$$

$$g = [3755.00] = [5_755] = 2-x, -y, -z$$

$$h = [5445.00] = [3_445] = -1/2+x, -1/2+y, z$$

8.3 Publikation und Posterbeiträge

Publikation

- L. Wu, T. P. I. Saragi, J. Lambrecht, C. Isenberg, T. Reichert, C. Bruhn, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck
Novel spiro-condensed dithienogermoles for organic electronics
Chemical Communications (In Bearbeitung)

Posterbeiträge

- L. Wu, T. P. I. Saragi, J. Lambrecht, C. Isenberg, T. Reichert, C. Bruhn, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck
Synthesis, properties and application of novel spiro-condensed dithienogermoles
15. Brazilian meeting on organic synthesis, Campos do Jordao (Brasilien)
10.-13.Nov. 2013

Danksagung

Als erstes möchte ich Herrn Prof. Dr. Josef Salbeck für die interessante Themenstellung, die persönlichkeitsfördernde Betreuung und das Erstellen des Gutachtens zu meiner Arbeit danken.

Herrn Prof. Dr. Thomas O. Fuhrmann-Lieker und Frau Dr. Heike Dithmar danke Ich für interessante Diskussionen und das Korrekturlesen meiner Doktorarbeit.

Frau Dr. Jessica A. Scharff und Herrn Dr. Achim Siebert danke ich für viele wertvolle, theoretische und praktische Tipps im Bereich der Synthesechemie.

Herrn Dr. Clemens Bruhn und Frau Astrid Pilz danke ich für spitzenmäßige Röntgenkristallstrukturen.

Herrn Dr. Sven Fürmeier, Frau Ute Ramus und Team danke ich für massenspektrometrische Untersuchungen.

Herrn Dr. Martin Maurer danke ich für die Ausführung der NMR-Messungen und seiner Hilfsbereitschaft bei der Lösung NMR-spektroskopischer Probleme.

Frau Birgit Diwisch, Frau Birgit Malzahn, Frau Sybille Funke und Frau Martina Frühling-Schwalm danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Herrn Dr. Michael Leibold danke ich für die DFT-Rechnungen.

Herrn Dipl. NanoSc. Michael Grimann danke ich für die erste Hilfe bei Fluoreszenzmessungen.

Herrn Dipl. Chem. Roman Ueberschaer und Frau Dr. Jessica A. Scharff danke ich für die DSC- und TGA-Messungen.

Herrn Dr. Thomas Reichert und Frau Dipl. NanoSc. Carolin Isenberg danke ich für die OFET-Messungen und die Unterstützung bei den Auswertungen.

Frau Dr. Ayna Scheffler und Herr Dipl. Chem. Thomas Ebert danke ich für die CV-Messungen und die Hilfe bei den Auswertungen.

Herrn Dr. Joscha Londenberg danke ich für seine Laborbuch und zahlreiche Literatur.

Auch bei allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Salbeck möchte ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und das gute Teamwork bedanken.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie und meiner Frau Linling Wu, die mich sehr unterstützt hat.