

# Chirale lumineszierende Germolverbindungen

## Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Eberhard Karls Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

M.Sc. Tilmann Ernst Oberle  
aus Kirchheim unter Teck

Tübingen

2020

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

30.06.2020

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Lars Wesemann

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Michael Seitz

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2017 bis Juni 2020 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. Lars Wesemann angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer und Doktorvater Prof. Dr. Lars Wesemann danke ich für die Unterstützung während der gesamten Doktorarbeit. Mir ist bewusst, dass das stets entgegengebrachte Vertrauen, der fachliche Beistand sowie die hervorragenden Arbeitsbedingungen keine Selbstverständlichkeit waren.



## Danksagung

.



*Meiner Familie*

„Wer nichts als Chemie versteht, versteht auch die nicht recht.“

Georg Christoph Lichtenberg (1742 – 1799)



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1	Motivation und Vorarbeiten .....	1
1.2	Organische Leuchtdioden (OLEDs) .....	6
1.3	Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF).....	7
1.4	Enantiomerenreine Emitter und Dissymmetriefaktoren .....	12
<b>2</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>17</b>
2.1	Zirkonazyklopentadien-Vorstufen .....	19
2.2	1,1-Dichlorotetraarylgermole.....	23
2.3	BINOL-Verbindungen.....	29
2.3.1	Verbindung (R)-12 .....	30
2.3.2	Verbindung (R)/(S)-13.....	33
2.3.3	Verbindungen (R)-14 und (R)-15 .....	38
2.3.4	Verbindung (R)-16 .....	41
2.4	Binaphthylverbindung ( $\pm$ )-17.....	45
2.5	Weitere chirale Substituenten .....	51
2.5.1	Diaminozyklohexylverbindungen (R,R)-18 und (R,R)-19 .....	51
2.5.2	TADDOL-Verbindung (S,S)-20 .....	56
2.5.3	Verbindungen (S)-4 und (S,S)-21 .....	59
<b>3</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>68</b>
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>71</b>
4.1	Allgemeines .....	71
4.1.1	Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien .....	71
4.1.2	Einkristallröntgendiffraktometrie.....	72
4.1.3	NMR-Spektroskopie.....	72
4.1.4	Elementaranalyse .....	73
4.1.5	Optische Spektroskopie.....	73
4.1.6	Massenspektrometrie .....	74
4.1.7	Flash-Säulenchromatographie .....	74
4.1.8	Drehwert-Bestimmung.....	75
4.1.9	DFT-Rechnungen .....	75
4.2	Synthesevorschriften.....	77
4.2.1	Verbindung 1 .....	77
4.2.2	Verbindung 2 .....	78

4.2.3	Verbindung (S)-3.....	79
4.2.4	Verbindung (S)-4.....	80
4.2.5	Verbindung 5 .....	81
4.2.6	Verbindung 6 .....	82
4.2.7	Verbindung 7 .....	83
4.2.8	Verbindung 8 .....	84
4.2.9	Verbindung 9 .....	85
4.2.10	Verbindung 10.....	86
4.2.11	Verbindung 11 .....	87
4.2.12	Verbindung (R)-12 .....	88
4.2.13	Verbindung (R)/(S)-13.....	89
4.2.14	Verbindung (R)-14 .....	90
4.2.15	Verbindung (R)-15 .....	91
4.2.16	Verbindung (R)-16 .....	92
4.2.17	Verbindung ( $\pm$ )-17 .....	93
4.2.18	Verbindung (R,R)-18 .....	94
4.2.19	Verbindung (R,R)-19 .....	95
4.2.20	Verbindung (S,S)-20.....	96
4.2.21	Verbindung (S,S)-21.....	97
<b>5</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>100</b>
5.1	Verbindungsverzeichnis .....	100
5.2	Abkürzungsverzeichnis .....	103
5.3	Kristallographische Daten.....	104
5.4	Fotografien ausgewählter Verbindungen unter UV-Licht .....	107
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>109</b>

## Vorbemerkungen

Ausgewählte Verbindungen in der vorliegenden Arbeit sind Bestandteil von Bachelorarbeiten, die unter Anleitung des Autors verfasst wurden. Dazu gehören

- Jonas Malzacher, *Synthese und Charakterisierung von CF<sub>3</sub>-substituierten Fünfring-Germaniumverbindungen für die Anwendung in organischen lichtemittierenden Dioden*. Bachelorarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2017**.
- Niklas Banczyk, *Darstellung von chiralen OLED-Emittern auf Germaniumbasis*. Bachelorarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2018**.
- Johanna Manegold, *Darstellung von 1,1-Dichloro-3,4-dimesityl-2,5-bis(4-(trifluormethyl)phenyl)-germol*, Bachelorarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2019**.

Die entsprechenden Verbindungen sind in den jeweiligen Abschnitten gekennzeichnet. Es sei darauf hingewiesen, dass alle Verbindungen vom Autor nach Abschluss der Bachelorarbeiten erneut synthetisiert worden sind. Im Experimentalteil sind daher die z.T. optimierten Synthesen notiert.



# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation und Vorarbeiten

Ziel dieser Doktorarbeit ist die Synthese und Charakterisierung neuer Leuchtmittel auf der Basis von Organogermaniumverbindungen. Ein Großteil der gängigen lumineszenten Moleküle in optoelektronischen Bauteilen beinhaltet die teuren und seltenen Übergangsmetalle Platin und Iridium.<sup>[1-3]</sup> Seit mehreren Jahren gibt es daher Bestrebungen, rein organische Leuchtstoffe zu entwickeln oder die Metalle durch günstigere Alternativen zu ersetzen.<sup>[4, 5]</sup> In letzterem Fall konzentriert sich die Forschung hauptsächlich auf häufiger vorkommende Nebengruppemetalle wie z.B. Kupfer<sup>[6, 7]</sup> oder Silber<sup>[8]</sup>. In der Arbeitsgruppe *Wesemann* gab es mehrere Dissertationen, die sich mit lumineszierenden Münzmetallkomplexen beschäftigt haben. Dazu zählen die Arbeiten von Matthias Kleih<sup>[9]</sup>, Holger Scheel<sup>[10]</sup>, Michael Luick<sup>[11]</sup>, Armin Auch<sup>[12]</sup> und Laura Schwarz<sup>[13]</sup>. Ausgehend von diesen Arbeiten und dem gewonnenen Know-How über lumineszierende Metallkomplexe ist der Ansatz der vorliegenden Arbeit, den Schritt von den Übergangsmetallen hin zu Hauptgruppenverbindungen zu gehen.

**Tabelle 1:** Überblick über das Vorkommen und den aktuellen Weltmarktpreis (Stand: März 2020) einiger ausgewählter Elemente.

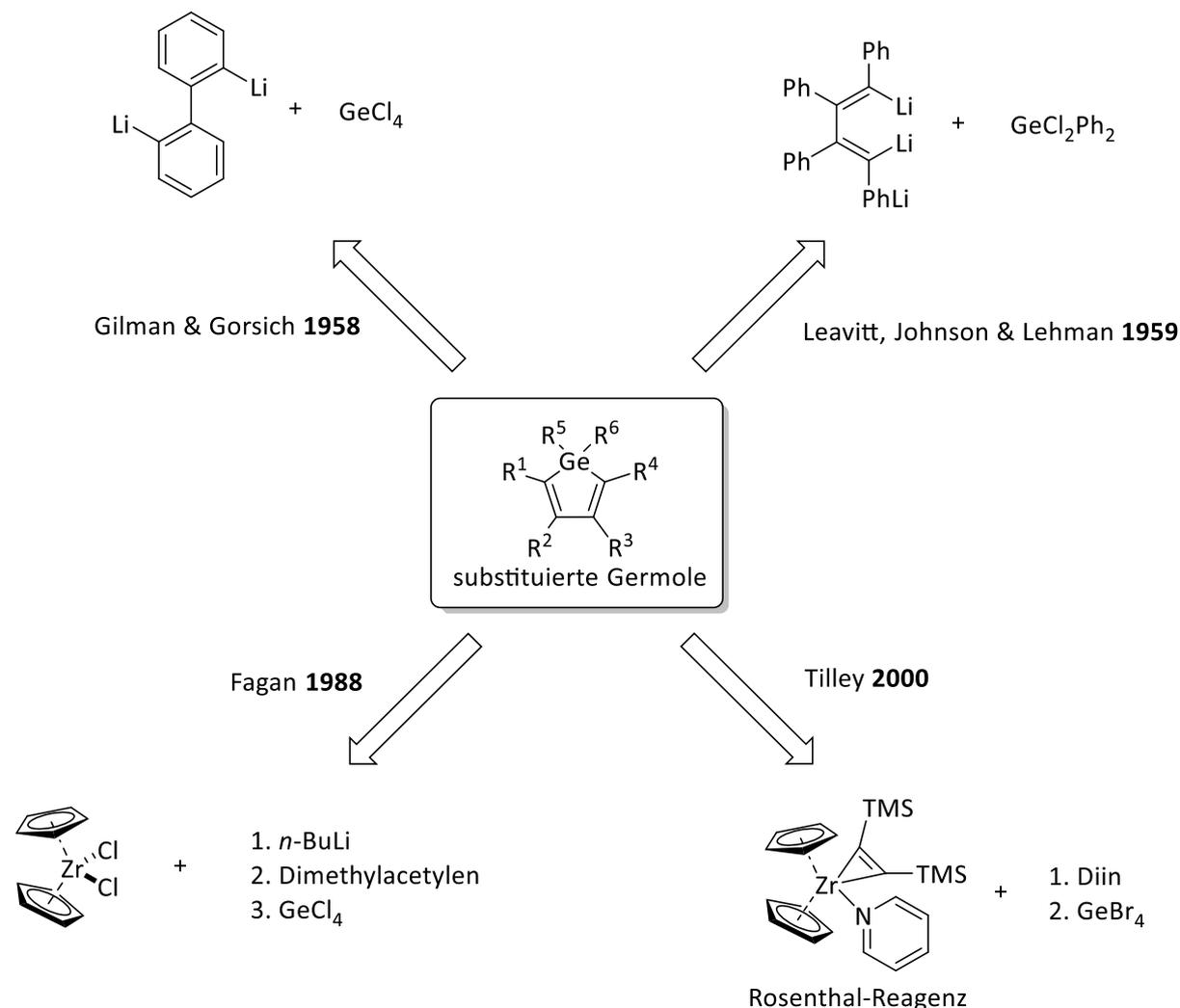
Element	Vorkommen in der Erdkruste [mg/kg] <sup>[14]</sup>	Preis [€/Gramm]
Kupfer	55	0.004 <sup>[15]</sup>
Silber	0.07	0.37 <sup>[16]</sup>
Platin	0.01	19 <sup>[17]</sup>
Iridium	0.001	46 <sup>[18]</sup>
Germanium	1.5	1.9 <sup>[19]</sup>

Durch Vergleich der Daten in **Tabelle 1** wird ersichtlich, dass die Forschung an lumineszierenden Germaniumverbindungen ein eher akademisches Unterfangen ist. Das Hauptgruppenelement Germanium kommt deutlich häufiger in der Erdkruste vor als die Nebengruppenmetalle Platin, Iridium oder auch Silber.<sup>[14]</sup> Die aktuellen Weltmarktpreise (Stand: März 2020) zeigen jedoch, dass im Vergleich zu Silber oder Kupfer ein Einsatz im industriellen Maßstab – zumindest bislang – nicht konkurrenzfähig ist, sofern man lediglich die reinen Elementpreise betrachtet.<sup>[15-19]</sup>

In jüngerer Zeit gab es dennoch vermehrt Anstrengungen, aus zunächst akademischem Interesse, die optoelektronischen Eigenschaften metallorganischer Hauptgruppenverbindungen gezielt zu designen.<sup>[20, 21]</sup> Die zugrundeliegende Motivation ist dabei oft ähnlich: Können etablierte Übergangsmetallverbindungen durch Hauptgruppenelementverbindungen ersetzt werden? Welche Schwierigkeiten, aber auch Vorteile und Möglichkeiten ergeben sich daraus?

## Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Schwerpunkt auf ungesättigte Fünfringverbindungen gelegt, welche ein Germaniumatom beinhalten. Erste Publikationen dieser sogenannten Germole gehen auf *Gilman & Gorsich*<sup>[22]</sup> sowie *Leavitt, Johnson & Lehman*<sup>[23, 24]</sup> Ende der 1950er Jahre zurück (vgl. **Schema 1**). Dabei wurde 2,2'-Dilithiobiphenyl bzw. 1,4-Dilithio-1,2,3,4-tetraphenylbutadien mit Germaniumchloriden umgesetzt.



**Schema 1:** Ausgewählte synthetische Zugänge zu Germolen nach *Gilman & Gorsich* **1958**<sup>[22]</sup>, *Leavitt, Johnson & Lehman* **1959**<sup>[23, 24]</sup>, *Fagan* **1988**<sup>[25, 26]</sup> sowie *Tilley* **2000**<sup>[27]</sup>.

Nachdem dies über Jahrzehnte die einzige Darstellungsmethode blieb, wurden eine große Anzahl weiterer Germolderivate erst ab 1988 dank der Arbeiten von *Fagan* zugänglich. Er etablierte die Transmetallierung von Zirkonazyklopentadienvorstufen.<sup>[25, 26]</sup> Durch oxidative Kupplung zweier Acetylene an das sog. Negishi-Reagenz ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + 2 \text{ eq. } n\text{-BuLi}$  oder  $\text{Mg}$ )<sup>[28]</sup> konnten Zirkoniumkomplexe synthetisiert werden, welche anschließend mit  $\text{GeCl}_4$  zum 1,1-Dichloroermol umgesetzt wurden.

Einen ähnlichen Ansatz wählte *Tilley* im Jahre 2000, welcher zur Darstellung der Zirkoniumzyklen jedoch das sog. Rosenthal-Reagenz ( $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{pyridin})(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$ )<sup>[29]</sup> verwendete.<sup>[27]</sup>

Letzteres ist im Vergleich zum *in situ* hergestellten Negishi-Reagenz ein kristalliner Feststoff und daher gut handhab- und lagerbar. Insbesondere kleinere Ansätze im NMR-Maßstab können somit durchgeführt werden. Die Ausbeuten sind zudem oft höher und die Reaktionszeiten kürzer im Vergleich zur Fagan/Negishi-Route.<sup>[30]</sup>

Da sich die vorliegende Arbeit hauptsächlich mit Tetraphenylgermolen beschäftigt, wird an dieser Stelle ein kurzer historischer Abriss über diese Verbindungen skizziert (vgl. **Schema 2**). Im Laufe der letzten Jahrzehnte wurde eine Vielzahl an Tetraphenylgermolen publiziert, die am Germaniumatom substituiert sind: *Weiss et al.* veröffentlichten bereits 1993 die Molekülstruktur des Dimethyltetraphenylgermols, welches sie durch Transmetallierung der entsprechenden Zirkoniumvorstufe dargestellt hatten.<sup>[31]</sup> Eine alternative Synthese derselben Verbindung wurde 1998 von *Mochida et al.* beschrieben. Die Arbeitsgruppe erhielt die Verbindung durch Photolyse von 1,2-Digermazyclohexa-3,5-dien unter Abspaltung des entsprechenden Dialkylgermylens.<sup>[32]</sup>



**Schema 2:** Auswahl verschiedener literaturbekannter Tetraphenylgermole nach *Weiss 1993*<sup>[31]</sup>, *Mochida 1998*<sup>[32]</sup>, *West 1996*<sup>[33]</sup>, *Mitzel 2000*<sup>[34]</sup>, *Curtis 1969*<sup>[35]</sup>, *Robinson 2000*<sup>[36]</sup>, *Nefedov 2004*<sup>[37]</sup>, *Mullin 2005*<sup>[38]</sup> und *Trogler 2005*<sup>[39]</sup>.

Die Aromatizität mono- und dianionischer Germole als höhere Homologe des Zyklopentadienid-Anions (-Dianions) war Gegenstand intensiver Untersuchungen.<sup>[40]</sup> Die Arbeitsgruppe *West* konnte im Jahre 1996 durch Isolation des Dilithiumsalzes des Tetraphenylgermols nachweisen, dass dieses deutlichen aromatischen Charakter aufweist.<sup>[33]</sup> Die vermutlich wichtigste Ausgangsverbindung für weitere Derivatisierungen (wie auch in der vorliegenden Arbeit) ist das 1,1-Dichlorotetraphenylgermol. Obwohl bereits 1969 von *Curtis et al.* beschrieben, wurde die zugehörige Molekülstruktur erst im Jahre 2000 von *Robinson et al.* veröffentlicht.<sup>[35, 36]</sup> Durch Umsetzung dieses Dichlorogermols mit Lithiumsalzen bzw. Grignard-Reagenzien konnten *Mitzel et al.* und *Nefedov et al.* die entsprechenden substituierten Germole darstellen.<sup>[34, 37]</sup> Die Molekülstruktur des Hexaphenylgermols wurde 2005 von *Mullin et al.* publiziert, obgleich die Verbindung schon 1959 von *Leavitt, Johnson & Lehman* beschrieben worden war.<sup>[23, 38]</sup> Die Verbindung wurde in den Folgejahren intensiv auf *aggregation induced emission* (AIE) untersucht.<sup>[41, 42]</sup>

## Einleitung

Dabei handelt es sich um ein Phänomen, dass Germole (und auch andere Verbindungstypen) im aggregierten Zustand verstärkte Lumineszenz zeigen.<sup>[43]</sup> Auf diesen Mechanismus wird in Abschnitt 2.5.3 detaillierter eingegangen. Germole können zudem auch polymerisiert werden: *Trogler et al.* charakterisierten dazu Dihydotetraphenylgermol und polymerisierten es durch übergangsmetallkatalysierte Dehydrierung unter Bildung von Germanium-Germanium-Bindungen.<sup>[39]</sup>

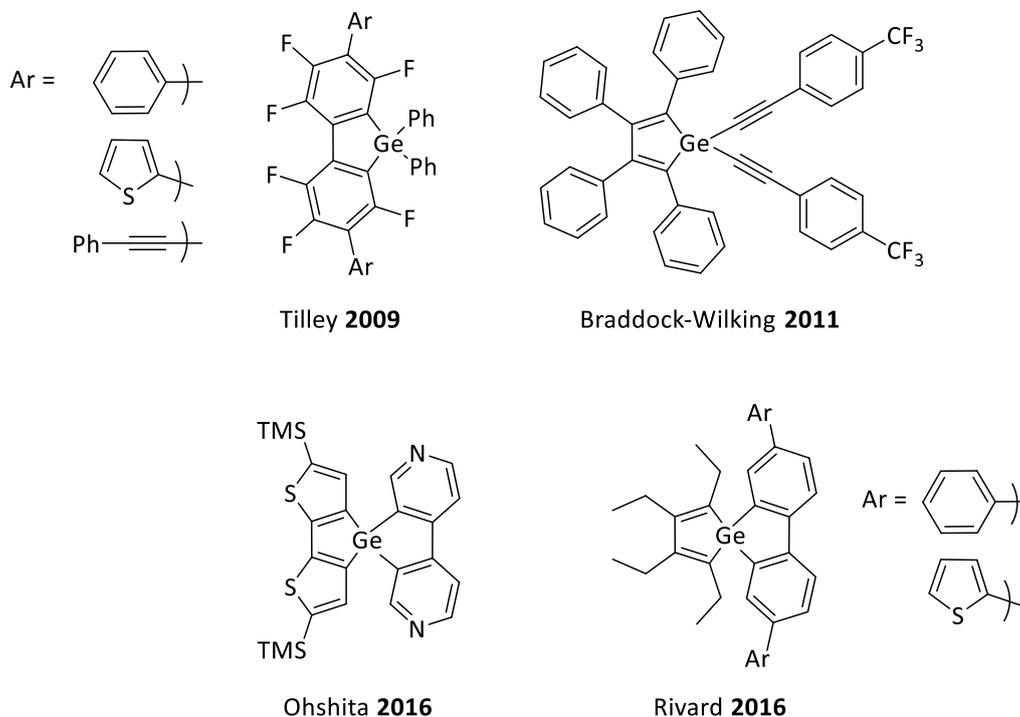
Die Synthese und Eigenschaften von Gruppe 14-Metallole waren Bestandteil mehrere Übersichtsartikel.<sup>[44-46]</sup> Im Folgenden sind die Ergebnisse dieser Publikationen zusammengefasst: Besonders in Silolen wird eine günstige Wechselwirkung des  $\pi^*$ -Butadienorbitals mit dem  $\sigma^*$ -Orbital der Silylenhälfte diskutiert und als  $\pi^*$ - $\sigma^*$ -Konjugation bezeichnet. Zu ähnlichen Ergebnissen kam auch die Arbeitsgruppe *Ohshita*, welche insbesondere Dithienogermole (mit zwei Thiopheneinheiten anellierte Germole) untersuchte.<sup>[47]</sup> Aufgrund dieser Konjugation ergibt sich ein energetisch tiefliegenderes LUMO im Vergleich zum Zyklopentadien.<sup>[48]</sup> Der daraus resultierende geringe HOMO-LUMO-Abstand ist die Ursache für die besonderen optischen Eigenschaften der Metallole.<sup>[49]</sup> Ein Vergleich zwischen 1,1-Dimethyl-2,5-diphenylmetallole (E = Si, Ge, Sn) zeigte, dass das zentrale Heteroatom dabei einen sehr geringen Einfluss auf das Absorptionsmaximum aufweist ( $\lambda_{\max, \text{Metallole}} = 230 \text{ \& } 370 \text{ nm}$ ), wenngleich alle Metallole eine Rotverschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximum im Vergleich zum Zyklopentadien zeigen ( $\lambda_{\max, \text{Zyklopentadien}} = 350 \text{ \& } 359 \text{ nm}$ ).<sup>[45]</sup> Die Struktur der Metallole (E = Si, Ge, Sn) ist in allen Fällen ähnlich: Der Fünfring ist planar, wobei das Butadienrückgrat einen Bisswinkel von 83 bis 94 ° zeigt. Das zentrale Heteroatom ist dadurch immer verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Phenylsubstituenten am Fünfring zeigen zudem eine propellerartige Anordnung.<sup>[45]</sup>

Neuere Arbeiten im Bereich lumineszierender Germole stammen u.a. aus den Arbeitsgruppen *Tilley*<sup>[50]</sup>, *Braddock-Wilking*<sup>[51]</sup>, *Ohshita*<sup>[52]</sup> und *Rivard*<sup>[53]</sup> (vgl. **Schema 3**). *Tilley et al.* substituierten Octafluoro-9-heterofluorene durch nucleophile aromatische Substitution an den 2,7-Positionen mit entsprechendem Phenyllithium, Thienyllithium oder Lithiumphenylacetylid.<sup>[50]</sup>

*Braddock-Wilking et al.* bauten das 1,1-Dichlorotetraphenylgermol nach der Leavitt, Johnson & Lehman-Methode (vgl. **Schema 1**) auf und substituierten anschließend mit entsprechenden Lithiumacetylid. Die so erhaltenen Verbindungen wurden wie das Hexaphenylsilol von *Mullin et al.* eingehend auf *aggregation induced emission* untersucht.<sup>[51]</sup>

Die Arbeitsgruppe *Ohshita* konnte durch Substitution an den Thiopheneinheiten oder am Germaniumatom eines Dithienogermols die optischen und elektrochemischen Eigenschaften der Verbindungen gezielt beeinflussen. Die spirozyklische Verbindung zeigt zudem Ladungstransfer-Charakteristika.<sup>[52]</sup>

Rivard *et al.* veröffentlichten im Jahre 2016 ebenfalls spirozyklische Germolverbindungen. Dazu wurde 1,1-Dichlorotetraethylgermol mit Dilithiobiarylen umgesetzt. Weitere Funktionalisierungen mittels Stille-Kupplung ergaben die Zielverbindungen.<sup>[53]</sup>



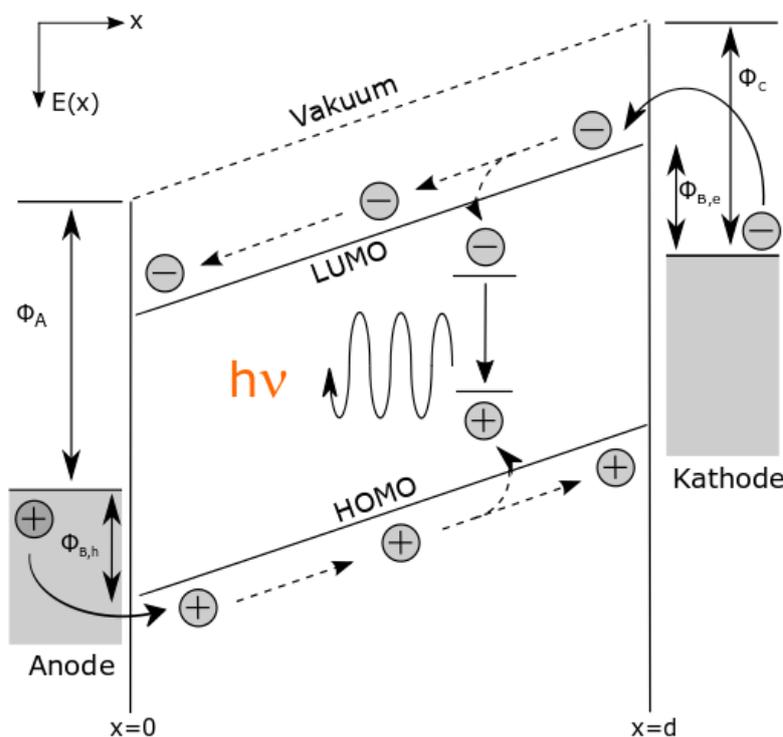
**Schema 3:** Ausgewählte Literaturbeispiele für lumineszierende Germolverbindungen nach *Tilley 2009*<sup>[50]</sup>, *Braddock-Wilking 2011*<sup>[51]</sup>, *Ohshita 2016*<sup>[52]</sup> und *Rivard 2016*<sup>[53]</sup>.

Um möglichst effizient leuchtende Moleküle zu erhalten, wurde der literaturbekannte Mechanismus der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz (*engl.* thermally activated delayed fluorescence, TADF)<sup>[5, 54]</sup> in der vorliegenden Arbeit als Zielvorgabe ausgewählt. Verbindungen, die gemäß dieses Mechanismus Licht ausstrahlen, zeigen interne Quantenausbeuten von bis zu 100%.<sup>[4]</sup> Die näheren Details des Mechanismus und des daraus abgeleiteten Moleküldesigns werden in Kapitel 1.3 beleuchtet.

Die im Rahmen dieser Doktorarbeit dargestellten Moleküle sind zudem chiral und liegen gemäß des gemessenen Drehwerts in einem Enantiomerenüberschuss vor. Aufgrund dieser Eigenschaft sind die Verbindungen dafür prädestiniert, Licht einer bestimmten Händigkeit auszustrahlen. Bei der Anwendung in beispielsweise einem Display ist dies von Vorteil, da so eine höhere Lichtauskopplung ermöglicht wird. Das zugrundeliegende Phänomen der zirkular polarisierten Lumineszenz (*engl.* circularly polarised luminescence, CPL) sowie der Zusammenhang mit Display-Anwendungen wird in Kapitel 1.4 erläutert.

## 1.2 Organische Leuchtdioden (OLEDs)

Die im Ergebnisteil diskutierten Verbindungen sind potentiell für den Einbau in organische Leuchtdioden (*engl.* organic light emitting diodes, OLEDs) geeignet. Obwohl der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Synthese und Charakterisierung der Organogermaniumverbindungen liegt, soll in diesem Abschnitt dennoch kurz auf den Aufbau einer OLED eingegangen werden. Eine Kenntnis der zugrundeliegenden Prozesse der Elektrolumineszenz ist notwendig, um die sich daraus ergebenden Anforderungen an den Emissionsmechanismus bei der Photolumineszenz (vgl. Kapitel 1.3) zu verstehen.



**Abbildung 1:** Funktionsweise einer Einschicht-OLED mit angelegter Spannung in Durchlassrichtung nach *Schwoerer/Wolf 2006*.<sup>[55]</sup>  $\phi_{A/K}$ : Austrittsarbeit der Anode/Kathode.  $\phi_{B,h/e}$ : Aktivierungsbarriere für die Injektion von Löchern/Elektronen.

Die folgenden Erklärungen zur Funktionsweise einer OLED sind dem Lehrbuch *Organic Molecular Solids* von *M. Schworer* und *H.C. Wolf* entnommen.<sup>[55]</sup>

Beim Anlegen einer äußeren Spannung an eine OLED, die größer als die Kontaktspannung des betrachteten Systems ist, kommt es zur Injektion von Ladungsträgern in die emittierende Schicht (vgl. **Abbildung 1**). Dabei werden an der Anode (Material mit hoher Austrittsarbeit, i.d.R. das transparente Indium-Zinn-Oxid) Löcher und an der Kathode (unedles Metall mit geringer Austrittsarbeit, z.B. Calcium, Magnesium oder Aluminium) Elektronen in das höchste besetzte (*engl.* highest occupied molecular orbital, HOMO) bzw. in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (*engl.* lowest unoccupied molecular

orbital, LUMO) injiziert. Bei diesem Prozess müssen die entsprechenden materialabhängigen Aktivierungsbarrieren überwunden werden. Aufgrund des elektrischen Feldes bewegen sich Elektron und Loch aufeinander zu und treffen im Idealfall in der emittierenden Schicht aufeinander. Es bilden sich Ladungstransfer-Exzitonen und daraus elektronisch angeregte Singulett- und Triplettzustände. Bei dieser Rekombination werden gemäß der Quantenstatistik zu 75 % angeregte Triplett- und zu 25 % angeregte Singulettzustände gebildet.<sup>[4]</sup> Reine Fluoreszenzemitter erzielen demnach maximale interne Quantenausbeuten von 25 %, da hier lediglich die Singulettexzitonen zur Lumineszenz beitragen. Um nun Fluoreszenz-Emitter mit Quantenausbeuten von bis zu 100 % zu erhalten, müssen die Triplettzustände in Singulettzustände überführt werden. Dieser Prozess wird in der Literatur wahlweise als *singlet harvesting*<sup>[56]</sup> oder thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz<sup>[5]</sup> bezeichnet. Die Grundlagen dieses Prozesses werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

### 1.3 Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF)

Der Begriff der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz (*engl.* thermally activated delayed fluorescence, TADF) im Kontext von Emittlern für organische Leuchtdioden wurde maßgeblich von der japanischen Arbeitsgruppe um *C. Adachi* geprägt.<sup>[5, 54]</sup> Unter dem Begriff versteht man einen speziellen Emissionsmechanismus bei lichtemittierenden Verbindungen, welcher interne Quantenausbeuten von bis zu 100 % ermöglicht.<sup>[4]</sup> Die photophysikalischen Grundlagen des Prozesses wurden bereits 1961 von *C.A. Parker* und *C.G. Hatchard* am Farbstoff Eosin in Lösung untersucht und fortan als *E-type delayed (thermal) fluorescence* bezeichnet.<sup>[57]</sup> Seitdem wurden zahlreiche verzögerte Fluoreszenz-Emitter verschiedenster Art publiziert: z.B. Palladium- und Platin-Porphyrinsysteme<sup>[58]</sup>, Anthrachinon<sup>[59]</sup>, aromatische Thioketone<sup>[60]</sup> oder C<sub>70</sub>-Fullerene<sup>[61]</sup>. Erst im Jahre 2009 wurde jedoch der erste verzögerte Fluoreszenz-Emitter in ein optoelektronisches Bauteil implementiert und als TADF-Emitter bezeichnet: *Adachi et al.* publizierten entsprechende Sn(IV)-Porphyrinkomplexe und untersuchten deren Elektrolumineszenz in OLED-Bauteilen.<sup>[62]</sup> Die vielversprechenden Ergebnisse darauffolgender Arbeiten in Bezug auf interne und externe Quantenausbeuten befeuerten die Forschung und eröffneten ein neues Feld.<sup>[5, 7, 63]</sup> Eine SciFinder®-Suchanfrage mit dem Stichwort ‚TADF‘ liefert 2068 Referenzen (Stand: Februar 2020).<sup>[64]</sup>

Anhand eines Jablonski-Diagramms (erstmalig publiziert von *A. Jablonski* im Jahre 1933) lassen sich die physikalischen Zusammenhänge der Photolumineszenz erklären.<sup>[65]</sup> Die folgenden Erläuterungen sind dem Buch *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente* von *D. Wöhrle, M. W. Tausch und W.-D. Stohrer* entnommen.<sup>[66]</sup>

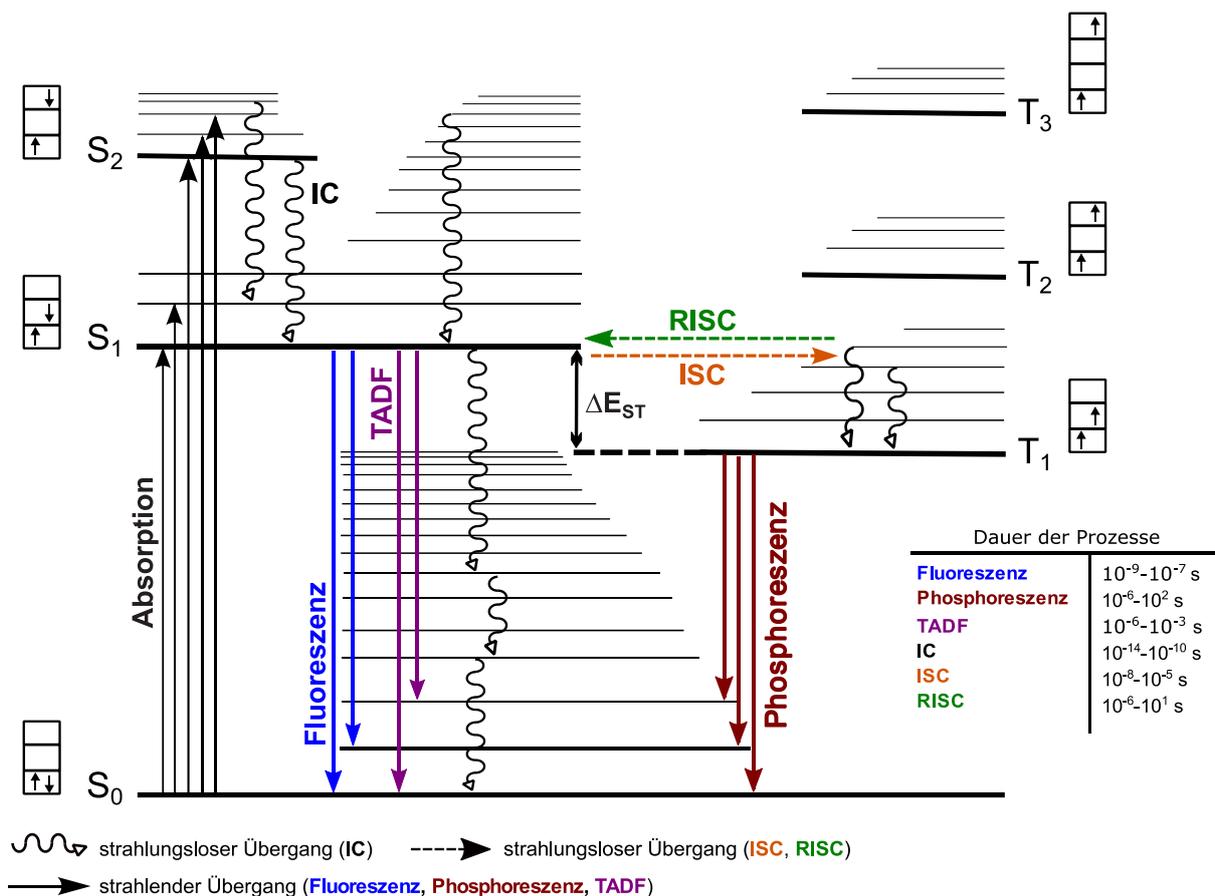
## Einleitung

Wird ein Molekül durch Absorption elektromagnetischer Strahlung geeigneter Frequenz angeregt, so geht es vom elektronischen Grundzustand  $S_0$  in den ersten angeregten Singulettzustand  $S_1$  oder ggf. auch in höhere Singulettzustände über.

Aus den höher angeregten Singulettzuständen ( $> S_1$ ) relaxiert das Molekül strahlungslos über innere Umwandlung (*engl.* internal conversion, IC) mit hohen Geschwindigkeiten (ca.  $10^{-14} - 10^{-10}$  s) in den ersten angeregten Singulettzustand  $S_1$ . Gemäß *Kashas Regel*<sup>[67]</sup> gehen alle Folgeprozesse von diesem Zustand  $S_1$  aus:

- strahlender Übergang zurück in den Grundzustand  $S_0$ : *Fluoreszenz*
- strahlungsloser Übergang: IC zurück in den Grundzustand  $S_0$
- strahlungsloser Übergang in den vibronisch angeregten  $T_1$ -Zustand: Interkombinationsübergang (*engl.* intersystem crossing, ISC)

Der letztgenannte Übergang ist mit einer Spinumkehr verbunden und bei Vernachlässigung der Spinbahnkopplung etwa eine Million Mal unwahrscheinlicher als ein äquivalenter Vorgang ohne Änderung der Multiplizität.<sup>[66]</sup>



**Abbildung 2:** Jablonski-Diagramm zur Erklärung der photophysikalischen Zusammenhänge. Entnommen und bearbeitet aus der Dissertation von L. Schwarz.<sup>[13]</sup> IC: internal conversion, (R)ISC: (reversed) intersystem crossing, TADF: thermally activated delayed fluorescence,  $\Delta E_{ST}$ : Energieabstand zw.  $S_1$  und  $T_1$ .

### 1.3 Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF)

Durch geeignetes Moleküldesign können die ISC-Übergangsraten jedoch erhöht werden. Metalle wie beispielsweise Platin<sup>[2]</sup> oder Iridium<sup>[3]</sup> begünstigen durch den Schweratomeffekt<sup>[68]</sup> die Spinbahnkopplung und sind somit integraler Bestandteil effizienter Triplett-Emitter. Der niedrigste angeregte Triplettzustand  $T_1$  relaxiert in diesem Fall unter abermaliger Spinumkehr durch Emission von Licht in den Grundzustand  $S_0$  (*Phosphoreszenz*).

Derartige Emitter erzielen Quantenausbeuten von bis zu 100 % und haben ihren Weg in die Anwendung gefunden.<sup>[69]</sup> Nichtsdestoweniger bleiben mehrere inhärente Nachteile bei diesen Phosphoreszenz-Emittern:

- die vergleichsweise hohen Kosten der Metalle (Platin: ca. 19 € pro Gramm<sup>[17]</sup>, Iridium: ca. 46 € pro Gramm<sup>[18]</sup> – Stand: März 2020)
- lange Lebenszeiten der angeregten Zustände und der damit verbundenen Schwierigkeit, Triplett-Triplett-Annihilationen zu vermeiden sowie Quenching-Prozesse durch Luft-Sauerstoff<sup>[70]</sup>
- relativ kurze Haltbarkeiten der blauen (*deep blue*) Emitter<sup>[71]</sup>

Aus diesen Gründen wird seit mehreren Jahren intensiv an Alternativen geforscht.<sup>[1]</sup> Als besonders vielversprechend stellte sich dabei der TADF-Mechanismus heraus: Anstatt Triplett-Zustände für die Lumineszenz zu nutzen, werden die Übergangsraten des rückwärtigen Interkombinationsübergangs (*engl.* reversed intersystem crossing, RISC) erhöht. Dies wird durch eine geeignete Molekülgeometrie<sup>[72, 73]</sup> erzielt, wodurch wiederum der Energieabstand zwischen  $S_1$  und  $T_1$  sehr klein wird ( $< 100 \text{ meV}$ <sup>[74]</sup>). Ist dieser Energieunterschied gering genug, so können die langlebigen Triplettzustände thermisch angeregt werden, über RISC in den Singulettzustand  $S_1$  übergehen und anschließend über verzögerte Fluoreszenz relaxieren.<sup>[4]</sup> Daraus ergibt sich der Name des Mechanismus: thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz. Die Herausforderung ist dabei, neben den  $\Delta E_{ST}$ -Werten auch strahlungslose Desaktivierungskanäle zu minimieren. Ist die Lebenszeit der angeregten Triplettzustände aufgrund hoher IC-Raten zu gering, kann keine vibronische Anregung samt anschließendem rückwärtigen Interkombinationsübergang erfolgen.<sup>[4]</sup>

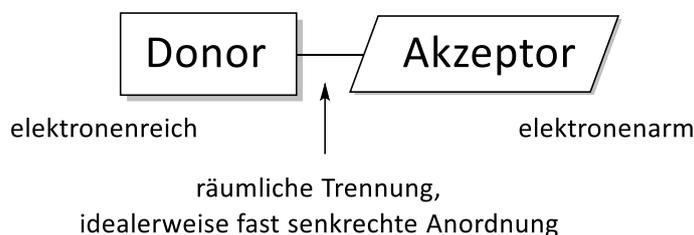
Die verschiedenen Prozesse können in einfacher Näherung über die Lebenszeiten der angeregten Zustände unterschieden werden: Prompte Fluoreszenz liegt in der Größenordnung Nanosekunden, wohingegen die verzögerte Fluoreszenz aufgrund des vorgelagerten RISC-Prozesses im Bereich von einstelligen Mikrosekunden liegt.<sup>[75]</sup> Typische Phosphoreszenzlebenszeiten liegen im Millisekundenbereich.<sup>[76]</sup> Durch Messung der Lebenszeiten der angeregten Zustände mittels zeitaufgelöster Spektroskopie können so Rückschlüsse auf den Emissionsmechanismus gezogen werden.

**Tabelle 2:** Dauer der strahlenden Prozesse. Die Werte stellen lediglich Größenordnungen dar und dienen zur Unterscheidung der entsprechenden Prozesse.<sup>[75, 76]</sup>

Fluoreszenz	TADF	Phosphoreszenz
$10^{-9}$ s	$10^{-6}$ s	$10^{-3} - 10$ s

Der TADF-Mechanismus wird zudem durch tiefe Temperaturen (z.B. bei 77 K, Kühlung mit flüssigem Stickstoff) eingefroren. In diesem Fall reicht die thermische Energie nicht mehr aus, um Tripletzustände vibronisch anzuregen. Es findet kein RISC statt und die Relaxation des angeregten Moleküls erfolgt über Phosphoreszenz und nicht wie bei RT über TADF. Durch Vergleich der Lebenszeiten bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen können so erste Hinweise auf den Emissionsmechanismus erhalten werden.<sup>[4]</sup>

Entscheidend für TADF-Emitter ist das Moleküldesign: Obwohl es eine Vielzahl an verschiedenen Emittlern (metallhaltig oder rein organisch) gibt<sup>[77]</sup>, hat sich in den letzten Jahren v.a. ein strukturelles Merkmal durchgesetzt: Typische TADF-Emitter weisen eine Donor- und eine Akzeptor-Einheit auf, die räumlich getrennt sind und idealerweise fast senkrecht aufeinander stehen.<sup>[72, 73]</sup> Dadurch ergibt sich eine Separation der Grenzorbitale, wodurch die Emission aus Ladungstransferzuständen realisiert werden kann.



**Schema 4:** Schematischer und stark vereinfachter Aufbau typischer TADF-Emitter.

Bei derartigen Molekülen werden Energieabstände zwischen  $S_1$  und  $T_1$  erhalten, die klein genug für den TADF-Mechanismus sind ( $< 100$  meV<sup>[74]</sup>).<sup>[78]</sup> Einen ersten Anhaltspunkt, ob HOMO und LUMO räumlich getrennt sind, liefern Geometrieoptimierungen mittels DFT-Rechnungen.<sup>[4]</sup> Diese wurden in der vorliegenden Arbeit für alle Zielverbindungen durchgeführt.

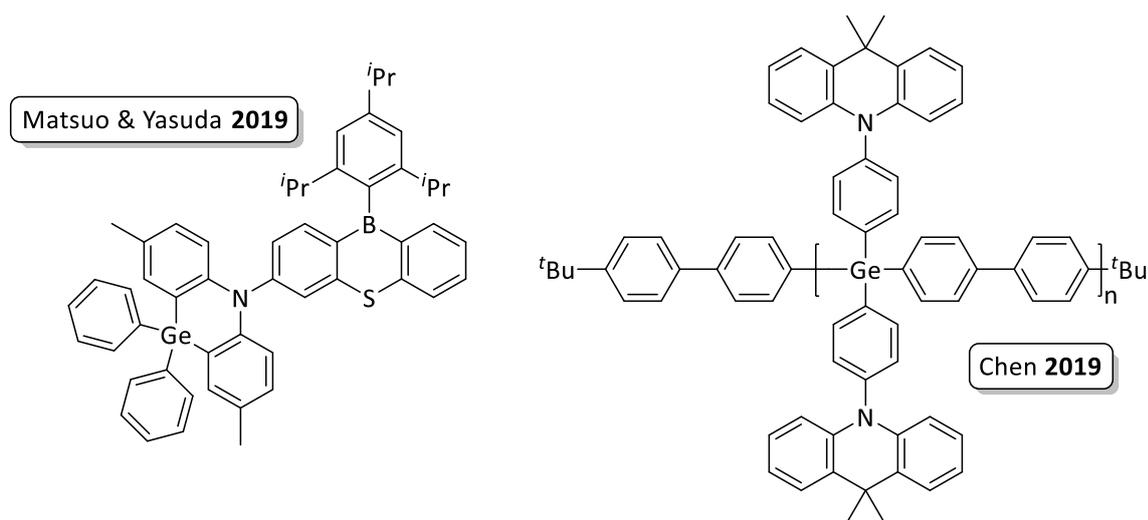
In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl an Übersichtsartikel zur thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz veröffentlicht.<sup>[72, 77-80]</sup> Die Forschung fokussiert sich dabei v.a. auf Cu(I)-Komplexe<sup>[81]</sup> und rein organische Verbindungen<sup>[77]</sup>.

Obwohl die strukturelle Vielfalt mittlerweile enorm ist, gibt es dennoch wiederkehrende funktionelle Gruppen bzw. Verbindungsklassen für die Donor- und Akzeptoreinheiten. Eine kleine Auswahl, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, ist in der folgenden Tabelle aufgelistet.

**Tabelle 3:** Überblick über die strukturellen Merkmale typischer Donor- und Akzeptoreinheiten in TADF-Molekülen.<sup>[72, 77-80]</sup> Die Reihenfolge der Auflistung ist dabei ohne Bedeutung, d.h. Einheiten in derselben Zeile bilden nicht zwangsweise ein Donor-Akzeptor-Paar.

Donoreinheiten	Akzeptoreinheiten
Carbazole	cyanosubstituierte Aromaten
Triphenylamine	N-Heterozyklen (v.a. Triazine, Pyrimidine, Bipyridine)
Phenoxazine/Phenothiazine	Benzophenone
Acridine/Acridane	Sulfoxide
Phosphanliganden	BN-Heterozyklen

Obwohl in den letzten Jahren große Fortschritte mit Verbindungen der schwereren Hauptgruppenmetalle (Ga–Se, In–Te, Bi & Pb) im Bereich optoelektronischer Anwendungen erzielt wurden, sind bislang nur sehr wenige germaniumhaltige TADF-Emitter bekannt.<sup>[21]</sup> In diesem Zusammenhang sind die Arbeiten von *Matsuo & Yasuda*<sup>[82]</sup> sowie *Chen*<sup>[83]</sup> zu nennen.



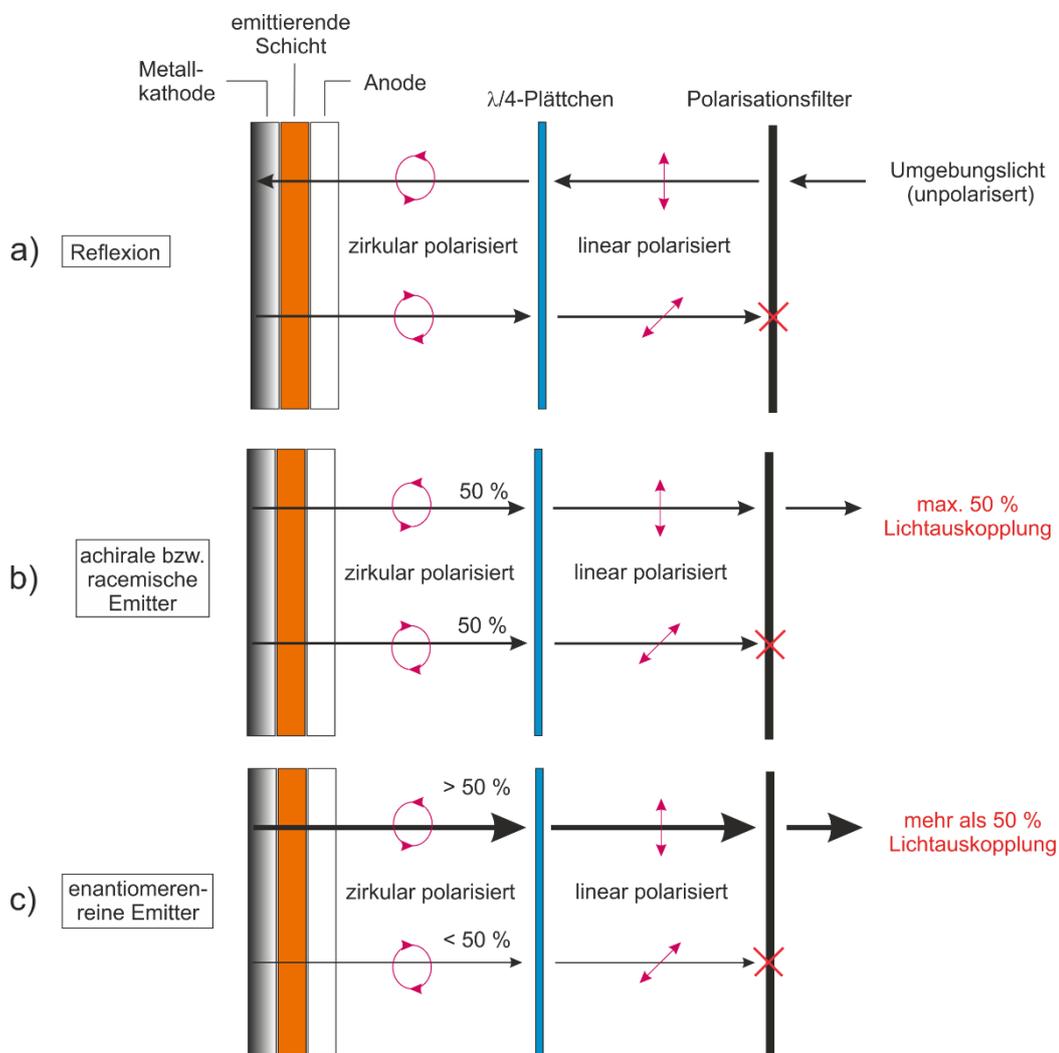
**Abbildung 3:** Germaniumhaltiger TADF-Emitter nach *Matsuo & Yasuda* 2019<sup>[82]</sup> und germaniumhaltiges Polymer (nach *Chen* 2019<sup>[83]</sup>), das als Host-Material für TADF-Emitter dient.

*Matsuo & Yasuda* veröffentlichten im Jahre 2019 einen TADF-Emitter, der aus einer Germanium-Acridan-Donoreinheit und einer Phenothiazin-Akzeptoreinheit aufgebaut ist. Die Verbindung erreicht eine Photolumineszenz-Quantenausbeute von 83 % bei einem Singulett-Triplett-Abstand von 110 meV.<sup>[82]</sup> *Chen et al.* publizierten ebenfalls 2019 ein germaniumhaltiges Polymer, welches zwei elektronendonierende Dimethylacridan-Einheiten aufweist. In der Publikation führen die Autoren aus, dass dieses Host-Material aufgrund des Schweratomeffekts des Germaniumatoms die RISC-Raten im TADF-Guest-Molekül (eine rein organische Dimethylacridan-Triazin-Verbindung) erhöht und somit die Lumineszenzeigenschaften verbessert.<sup>[83]</sup>

## 1.4 Enantiomerenreine Emittter und Dissymmetriefaktoren

Bei der Implementierung von OLEDs in Displays ist es von Vorteil, enantiomerenreine Emitttermoleküle zu verwenden: Diese können zirkular polarisierte Lumineszenz (*engl.* circularly polarised luminescence, CPL) zeigen und erzielen so höhere Lichtauskopplungen im Bauteil. Dieser Zusammenhang wird in diesem Abschnitt erläutert und ist einer Publikation von *Imagawa und Hirata et al.* aus dem Jahre 2015 entnommen.<sup>[84]</sup>

Neben mehreren Vorteilen von OLED-Displays gegenüber Flüssigkristall-Systemen (bessere Schwarzwerte, flexiblere Bauweise, schnellere Response-Zeiten)<sup>[85]</sup> zeigen erstere einen inhärenten Nachteil: Einfallendes Umgebungslicht (z.B. Sonnenlicht) wird an der Metallkathode reflektiert und das Bauteil zeigt stark spiegelnde Eigenschaften.



**Abbildung 4:** Schematischer Aufbau eines OLED-Displays mit Einschicht-OLED,  $\lambda/4$ -Plättchen und Polarisationsfilter nach *Imagawa & Hirata 2015*<sup>[84]</sup> a) Reflexionsunterdrückung. b) Problematik bei achiralen/racemischen Emitttern. c) Vorteil von enantiomerenreinen Emitttern.

Um dieses Problem zu minimieren, ist eine spezielle Display- Bauweise nötig. Vor die OLED wird ein Verzögerungsplättchen (auch  $\lambda/4$ -Plättchen genannt) sowie ein Polarisationsfilter vorgeschaltet (vgl.

**Abbildung 4).** Einfallendes unpolarisiertes Licht wird am Polarisationsfilter linear polarisiert und anschließend am  $\lambda/4$ -Plättchen in zirkulare Polarisierung umgewandelt. Nach Reflexion an der Kathode dreht sich die Polarisierungsrichtung um und anschließend wird am  $\lambda/4$ -Plättchen wieder linear polarisiert. Die ausgezeichnete Achse ist nun jedoch um  $90^\circ$  im Vergleich zum einfallenden Licht gedreht, sodass das Licht nicht mehr den Polarisationsfilter passieren kann (vgl. **Abbildung 4a**). Auf diese Weise wird unerwünschte Reflexion effektiv unterbunden.<sup>[86]</sup>

Bei achiralen bzw. racemischen Emittlern ergibt sich durch diese Bauweise jedoch ein gravierender Nachteil: Da derartige Emittler zu gleichen Anteilen rechts- und linksdrehendes Licht emittieren, kann lediglich 50 % des emittierten Lichts das Bauteil verlassen (vgl. **Abbildung 4b**).

Als Lösung bietet sich die Verwendung enantiomerenreiner Emittler an. Zeigen diese zirkular polarisierte Lumineszenz, emittieren sie Licht mit einem bevorzugten Drehsinn und Lichtauskopplungen von mehr als 50 % sind möglich (**Abbildung 4c**).<sup>[84]</sup>

Zur Charakterisierung derartiger chiraler Emittler wird der Dissymmetriefaktor  $g$  herangezogen. Dieser kann sowohl für die Absorption ( $g_{\text{abs}}$ ), als auch für die Emission bzw. Lumineszenz ( $g_{\text{lum}}$ ) bestimmt werden.<sup>[87]</sup>

$$g_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{2(I_L(\lambda) - I_R(\lambda))}{(I_L(\lambda) + I_R(\lambda))} \quad \text{bzw.} \quad g_{\text{lum}}(\lambda) = \frac{2(I_L(\lambda) - I_R(\lambda))}{(I_L(\lambda) + I_R(\lambda))}$$

Im Falle der Absorption steht der Zähler für die zweifache Signalintensität des Zirkulardichroismus-Spektrums bei gegebener Wellenlänge  $\lambda$ , bei der Lumineszenz für die zweifache Signalintensität des gemessenen CPL-Signals. Der Nenner entspricht der Signalintensität des Standard-Absorptionsspektrums (Standard-Emissionsspektrums) bei unpolarisiertem Licht. Die Dissymmetriefaktoren sind – in Analogie zum Enantiomerenüberschuss – ein Maß dafür, wie viel stärker eine bestimmte Händigkeit absorbiert bzw. emittiert wird. Per Definition liegen  $g_{\text{abs}}$  und  $g_{\text{lum}}$ -Werte zwischen  $-2$  und  $+2$ , die Extrema werden jedoch nur selten erzielt. Typische Werte für organische Moleküle, Polymere und biochemische Systeme liegen zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-3}$ .<sup>[88-90]</sup>

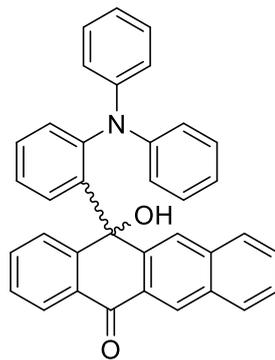
Obwohl  $g_{\text{abs}}$  und  $g_{\text{lum}}$  ähnlich definiert sind und ähnliche Phänomene beschreiben, muss ein wichtiger Unterschied immer beachtet werden: Die Absorption geht vom thermisch äquilibrierten elektronischen Grundzustand aus, wohingegen CPL auf den angeregten Zustand zurückzuführen ist. In einem kurzen Übersichtsartikel von 2018 führen *Mori et al.* aus, dass der Zusammenhang zwischen CD und CPL stark vom betrachteten System abhängt.

Bei einfachen Korrelationsuntersuchungen (Auftragung  $g_{\text{lum}}$  gegen  $g_{\text{abs}}$ ) kamen die Autoren zu dem Ergebnis, dass bei Biarylen der  $g_{\text{lum}}$ -Wert dem 0.93-fachen des  $g_{\text{abs}}$ -Werts entspricht (0.99 für Zyklophane,

## Einleitung

0.77 für Bor-Dipyrromethen-Systeme und 0.61 für Helicene). Als Faustregel wurde festgehalten: Je ähnlicher die Geometrie des angeregten Zustands im Vergleich zum Grundzustand, desto ähnlicher sind die  $g_{\text{lum}}$ - und  $g_{\text{abs}}$ -Werte. Dies gilt demnach insbesondere für rigide Systeme.<sup>[87]</sup>

Der erste chirale TADF-Emitter, der auch zirkular polarisierte Lumineszenz zeigt, wurde im Jahre 2015 von *Imagawa und Hirata* publiziert.<sup>[84]</sup> Die Strukturformel der Verbindung ist in **Schema 5** gezeigt. Die Verbindung zeigt einen  $g_{\text{lum}}$ -Wert von  $1.1 \cdot 10^{-3}$  und eine Photolumineszenz-Quantenausbeute von 26%.<sup>[84]</sup>



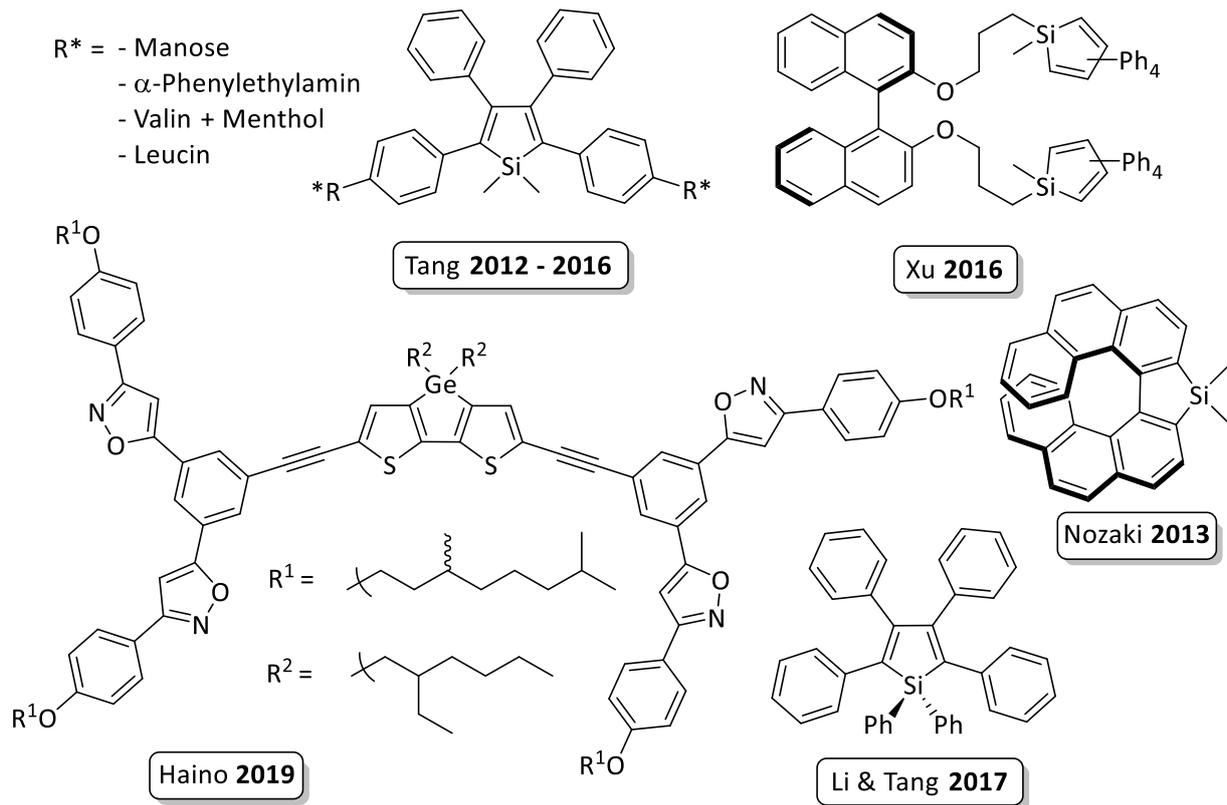
**Schema 5:** Erster chiraler TADF-Emitter, der zirkular polarisierte Lumineszenz zeigt (nach *Imagawa & Hirata 2015*<sup>[84]</sup>).

Obwohl es in der Zwischenzeit eine Vielzahl an organischen CPL-Emittern gibt (chirale Ketone, Helicene, Biaryle uvm.)<sup>[89]</sup>, ist das Feld der nicht rein-organischen Hauptgruppenverbindungen noch überschaubar. In einem Übersichtartikel von *Avarvari et al.* werden für Gruppe 14 hauptsächlich substituierte Tetraphenylsilole beschrieben.<sup>[91]</sup>

In diesem Zusammenhang ist v.a. die Arbeitsgruppe *Tang* zu nennen, die sich eingehend mit entsprechenden Verbindungen beschäftigt hat (vgl. **Schema 6**). Die Verbindungen sind dabei alle sehr ähnlich aufgebaut: Das 1,1-Dimethyltetraphenylsilol ist an den beiden  $\alpha$ -Ringen in der Peripherie mit chiralen Resten substituiert. Die chirale Substituenten umfassen dabei Manose<sup>[92]</sup>,  $\alpha$ -Phenylethylamin<sup>[93]</sup>, Valin & Menthol<sup>[94]</sup> sowie Leucin<sup>[95]</sup>. Die Emissionseigenschaften sind dabei extrem von Lösungsmittel und Aggregatzustand abhängig. Die Quantenausbeuten variieren beispielsweise für die Manose-Verbindung zwischen 0.6% in DCM und 81.3% im Festkörper.<sup>[92]</sup> Alle Verbindungen zeigen zudem ausgeprägte *aggregation induced emission* (vgl. auch Abschnitt 2.5.3).

Die chiralen Substituenten haben dabei gänzlich unterschiedliche Auswirkungen auf die Absorption und Lumineszenz. Während eine Lösung der reinen  $\alpha$ -Phenylethylamin-Verbindung weder CD noch CPL zeigt<sup>[93]</sup>, wurde für die Manose-Verbindung ein  $g_{\text{lum}}$ -Wert von bis zu  $-0.32$  gemessen.<sup>[92]</sup>

## 1.4 Enantiomerenreine Emittter und Dissymmetriefaktoren



**Schema 6:** Überblick über literaturbekannte Gruppe 14-CPL-Emitter nach Tang 2012-2016<sup>[92-95]</sup>, Xu 2016<sup>[96]</sup>, Haino 2019<sup>[97]</sup>, Nozaki 2013<sup>[98]</sup> und Li & Tang 2017<sup>[99]</sup>.

Xu *et al.* veröffentlichten 2016 eine 1,1'-Bi-2-naphthol-substituierte Tetraphenylsilolverbindung. Die Verbindung zeigt einen schwachen CD-Effekt und erst im aggregierten Zustand (ab 60 %-Wasseranteil in einer THF-Lösung) signifikante Lumineszenz. CPL wurde nicht beobachtet.<sup>[96]</sup>

Li & Tang konnten 2017 zeigen, dass achirales Hexaphenylsilol im Festkörper aggregationsinduzierten Zirkulardichroismus und CPL ( $g_{lum} = -0.0125$ ) aufweist. Die Autoren führen dies auf helikale Anordnungen in Form von chiralen Nanofäden und -röhren zurück, welche sich bei der Aggregation bilden.<sup>[99]</sup>

Nozaki *et al.* publizierten 2013 die Synthese eines Sila[7]helicens. Die racemische Verbindung wurde mittels präparativer HPLC an einer chiralen stationären Phase in ihre beiden Enantiomere aufgetrennt. Das Helicen zeigt einen  $g_{lum}$ -Wert von  $3.5 \cdot 10^{-3}$  bei einer Photolumineszenz-Quantenausbeute von 23 % (DCM).<sup>[98]</sup>

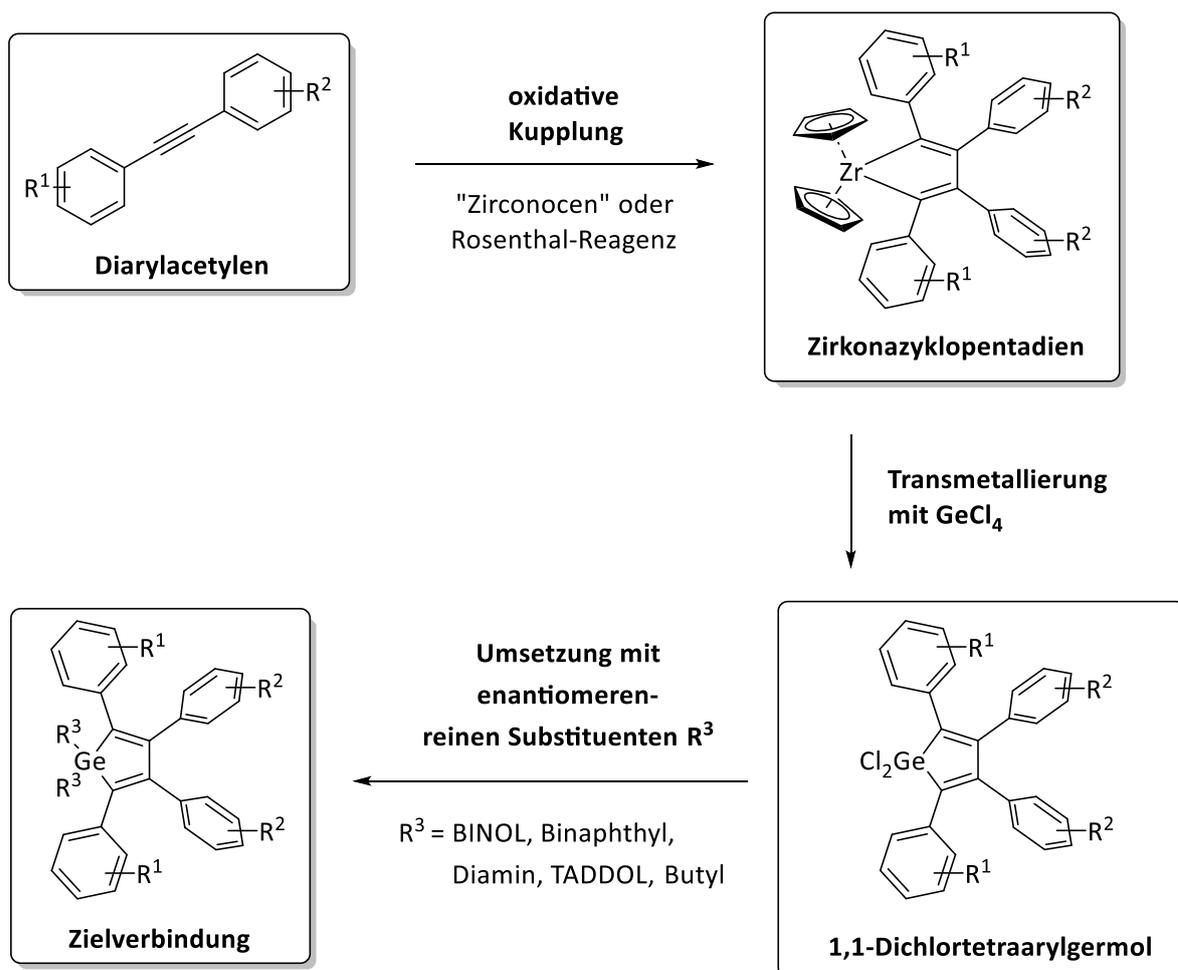
Die Arbeitsgruppe Haino veröffentlichte 2019 eine Dithienogermolverbindung, die im entsprechenden Lösungsmittel eine supramolekulare helikale Anordnung zeigt und einen  $g_{lum}$ -Wert von  $8 \cdot 10^{-4}$  bei einer Photolumineszenz-Quantenausbeute von 29 % (Methylzyklohexan) aufweist.<sup>[97]</sup> Auf die Verbindung wird in Abschnitt 2.5.3 detaillierter eingegangen.

## Einleitung

Zusammenfassend wurden in der vorliegenden Arbeit neuartige chirale lumineszierende Germol-  
verbindungen durch die beschriebenen Syntheserouten dargestellt und charakterisiert. Die spektro-  
skopischen Eigenschaften der Verbindungen wurden dabei insbesondere im Hinblick auf thermisch ak-  
tivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF) und zirkular polarisierte Lumineszenz (CPL) untersucht.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

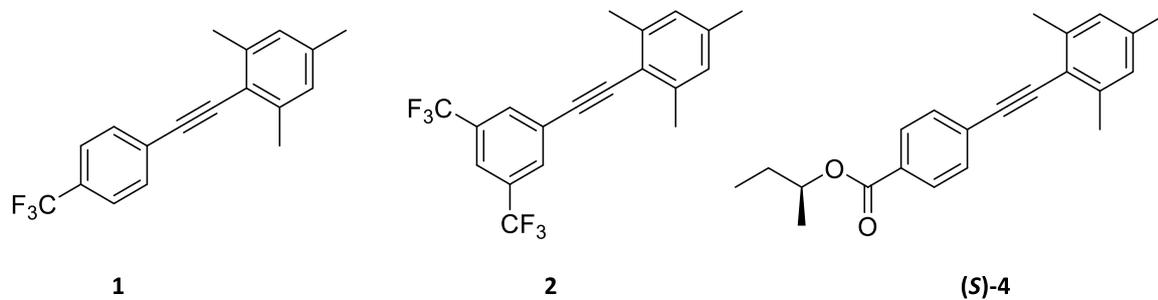
Die chiralen Zielverbindungen wurden nach der in **Schema 7** abgebildeten Syntheseroute dargestellt. Die Diarylacetylene als Ausgangsverbindungen wurden mittels Sonogashira-Kupplung aus den entsprechend substituierten Aryliodiden und Arylacetylenen dargestellt. Dabei wurde auf literaturbekannte Synthesen<sup>[100, 101]</sup> zurückgegriffen, welche auf weitere Substrate angepasst und optimiert wurden.



**Schema 7:** Syntheseroute zu den chiralen Zielverbindungen.

Im Rahmen dieser Arbeiten konnten die literaturunbekannten Acetylene 1,3,5-Trimethyl-2-((4-(trifluoromethyl)phenyl)ethynyl)benzol (**1**), 1,3,5-Trimethyl-2-((3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)ethynyl)benzol (**2**) und 4-((2,4,6-Trimethylphenyl)ethynyl)benzoesäuresecbutylester (**4**) erstmals synthetisiert und charakterisiert werden (vgl. **Schema 8**). Verbindung **1** ist Bestandteil der Bachelorarbeit von *Johanna Manegold*.<sup>[102]</sup> Die Diarylacetylene sind problemlos im Gramm-Maßstab darstellbar und können durch einfache Säulenchromatographie (i.d.R. genügte eine Elution mit reinem *n*-Hexan) aufgereinigt werden.

Die Acetylene wurden anschließend durch oxidative Kupplung<sup>[103]</sup> am Zirkonium zyklisiert. Diese Zirkonazyklopentadien-Vorstufen konnten kristallisiert und charakterisiert werden. Die anschließende Transmetallierung mit  $\text{GeCl}_4$  ergab 1,1-Dichlorotetraarylgermole, welche die eigentlichen Lumino-phore darstellen.

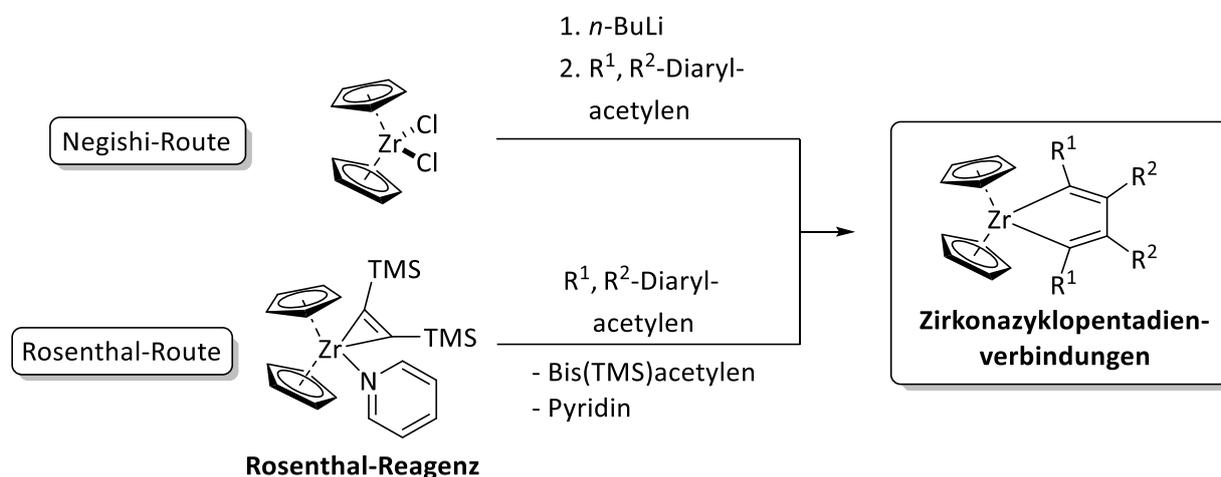


**Schema 8:** In dieser Arbeit neu dargestellte Diarylacetylene.

Die Zirkoniumverbindungen werden in Kapitel 2.1, die 1,1-Dichlorotetraarylgermole in Kapitel 2.2 detailliert diskutiert. Durch Umsetzung der 1,1-Dichlorotetraarylgermole mit enantiomerenreinen Substituenten konnten schließlich die chiralen Germol-Zielverbindungen dargestellt werden. Dabei wurde nach Substituenten unterschieden: 1,1'-Bi-2-naphtholderivate (BINOL) werden in Kapitel 2.3 diskutiert, die 1,1'-Binaphthylverbindung in Kapitel 2.4 und alle weitere chiralen Substituenten (Diaminozyklohexan, TADDOL, chiraler Ester/Butylrest) sind in Kapitel 2.5 zusammengefasst.

## 2.1 Zirkonazyklopentadien-Vorstufen

Wie in Kapitel 1.1 bereits erwähnt wurde, gibt es für die Darstellung von Germolen verschiedene Möglichkeiten. Im Folgenden sind die zwei Routen skizziert, die zur Synthese der Zirkonazyklopentadien-Vorstufen herangezogen wurden (vgl. **Schema 9**).



**Schema 9:** Syntheserouten zur Darstellung der Zirkonazyklopentadien-Verbindungen.

Die beiden Routen sind in dieser Arbeit nach ihren Entdeckern benannt. Die Negishi-Route geht auf Arbeiten von *Ei-ichi Negishi* aus dem Jahre 1986 zurück<sup>[28]</sup>, wohingegen das Rosenthal-Reagenz 1995 von *Uwe Rosenthal* veröffentlicht wurde<sup>[29]</sup>.

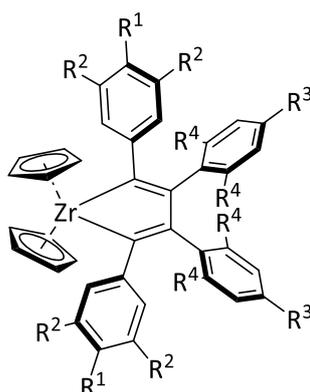
Die Negishi-Route ist tolerant gegenüber vielen substituierten Diarylacetylenen und ermöglicht zudem die regioselektive Zyklisierung (s.u.) asymmetrischer Acetylene.<sup>[104]</sup> Eine typische Vorschrift für die Synthese der Zirkonazyklopentadien-Vorstufen über die Negishi-Route sieht wie folgt aus:

Bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wird zunächst  $n\text{-BuLi}$  (4.54 mmol) und anschließend das Diarylacetylen (4.54 mmol) zu einer Lösung von Zirconocendichlorid (2.27 mmol) in 10 mL  $n\text{-Hexan}$  und 20 mL THF zugegeben. Die so erhaltene dunkelrote Lösung erwärmt sich über Nacht auf RT und das Produkt kann aus einer mit  $n\text{-Pentan}$  überschichteten konzentrierten DCM-Lösung bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert werden. Die kristallinen Ausbeuten beliefen sich dabei i.d.R. auf ca. 70%.

Demgegenüber hat die Rosenthal-Route den Vorteil, dass kleine NMR-Testansätze im Maßstab von 20 bis 50 mg gefahren werden können. Das Rosenthal-Reagenz ( $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{pyridin})(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$ )<sup>[29]</sup> und das Acetylen (2 eq.) werden dabei stöchiometrisch eingewogen und der Reaktionsfortschritt kann  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Die Zirkoniumverbindungen, welche i.d.R. quantitativ gebildet werden, können auf einfache Weise isoliert und kristallisiert werden, da die beiden Nebenprodukte Pyridin und Bis(trimethylsilyl)acetylen im Vakuum entfernt werden können.

Die anschließende Transmetallierung mit  $\text{GeCl}_4$  kann ebenfalls im Mikromaßstab erfolgen und zudem spektroskopisch verfolgt werden. Die Darstellung der (z.T. literaturbekannten) Zirkoniumzyklen über die Rosenthal-Route ist eng an Arbeiten von *Tilley et al.* angelehnt. Insbesondere die Regioselektivität und die Kinetik der oxidativen Kupplung am Zirkonium wurden detailliert von dieser Arbeitsgruppe untersucht. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass sterisch anspruchsvolle Substituenten (v.a. *ortho*-methylsubstituierte Phenylringe) die  $\beta$ -Position (s.u.) bevorzugen. Außerdem zeigen kinetische Untersuchungen, dass – im Gegensatz zur gängigen Annahme eines konzertierten Übergangszustands – ein schrittweiser Mechanismus wahrscheinlicher ist.<sup>[104-106]</sup>

Abhängig von den Substituenten am Acetylen dauert die vollständige Zyklisierung wenige Minuten bis hin zu mehreren Stunden. Die  $\text{CF}_3$ -substituierten Acetylene konnten in THF schneller und vollständiger zyklisiert werden als in Benzol oder Toluol. In Bezug auf die Reaktionszeit war bei der Negishi-Route das Erwärmen der Reaktionslösung über Nacht i.d.R. ausreichend. Bei der Rosenthalroute hat sich jedoch eine Temperaturerhöhung ( $60^\circ\text{C}$  bei THF, bis zu  $110^\circ\text{C}$  bei Toluol) im geschlossenen Gefäß als günstig erwiesen. Die Zirkoniumverbindungen können als kristalline Produkte im Gramm-Maßstab dargestellt werden und sind unter Luft- und Wasserausschluss lagerbar.

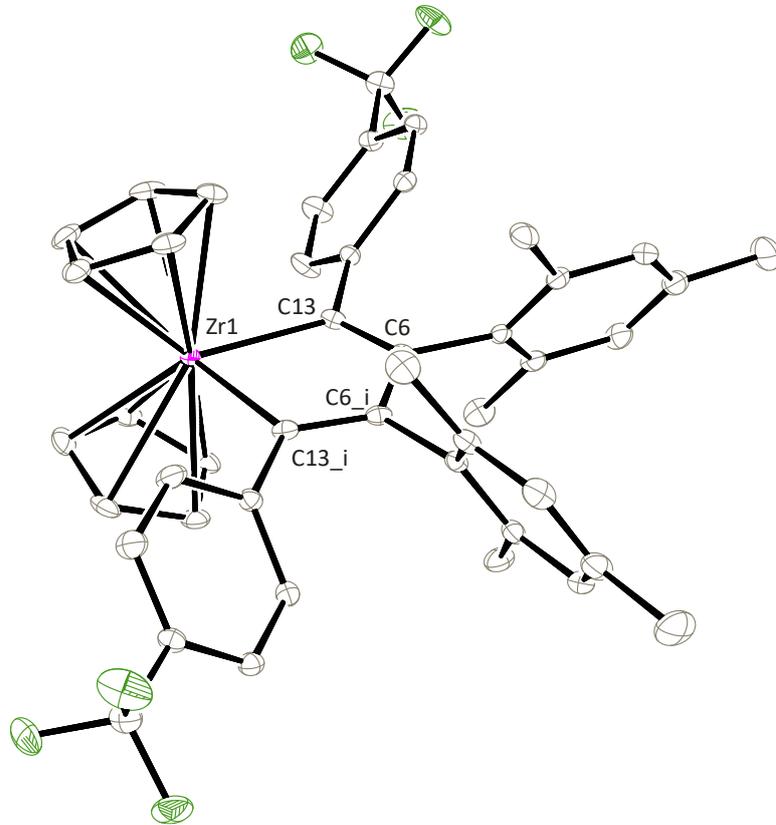


**Schema 10:** In dieser Arbeit dargestellte Zirkonazyklopentadien-Verbindungen (vgl. **Tabelle 4**). Die Phenylringe mit den Substituenten  $\text{R}^1$  &  $\text{R}^2$  werden in der vorliegenden Arbeit als  $\alpha$ -Ringe und die  $\text{R}^3$ - &  $\text{R}^4$ -substituierten Phenylringe als  $\beta$ -Ringe bezeichnet.

**Tabelle 4:** Überblick über die in dieser Arbeit dargestellten Zirkonazyklopentadien-Verbindungen (vgl. **Schema 10**). Verbindung **5** ist Bestandteil der Bachelorarbeit von *Johanna Manegold*.<sup>[102]</sup>

Syntheseroute	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	$\text{R}^4$	Verbindung
Negishi	H	H	H	H	literaturbekannt <sup>[107]</sup>
Negishi	$\text{CF}_3$	H	$\text{CF}_3$	H	nicht isoliert <sup>[108]</sup>
Negishi/Rosenthal	H	H	Methyl	Methyl	literaturbekannt <sup>[106]</sup>
Rosenthal	$\text{CF}_3$	H	Methyl	Methyl	<b>5</b>
Rosenthal	H	$\text{CF}_3$	Methyl	Methyl	<b>6</b>

**Molekülstruktur:** Da bereits bei den Zirkoniumverbindungen der Fünfring als wichtigstes Strukturmerkmal der Zielverbindungen durch oxidative Kupplung gebildet wurde, wird im Folgenden kurz auf die Struktur im Festkörper eingegangen. In **Abbildung 5** ist die Molekülstruktur der Zirkonazyklopentadienkomplexe exemplarisch an Verbindung **5** gezeigt.



**Abbildung 5:** Molekülstruktur (ORTEP) von Verbindung **5** bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Zr1–C13 2.274(2), C6–C13 1.364(3), C6–C6\_i 1.503(4) und Winkel [°]: C13–Zr1–C13\_i 76.09(12), Zr1–C13–C6 113.49(16), C13–C6–C13\_i 118.45(13). Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $\omega R_2 = 0.11$ .

Die Daten der Molekülstruktur zeigen, dass die Bindungslänge zwischen C6 & C13 mit 1.36 Å etwas länger als Standard- $C_{sp^2}=C_{sp^2}$ -Doppelbindungen (1.31–1.34 Å)<sup>[109]</sup> ist. Die C6–C6\_i-Einfachbindung ist mit 1.50 Å ebenfalls etwas länger als eine übliche konjugierte  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ -Einfachbindung (1.45–1.46 Å)<sup>[109]</sup>. Dies dürfte mit der verzerrten Fünfring-Geometrie zu erklären sein: Aufgrund des Zirkoniums sind die Innenwinkel Zr1–C13–C6 mit 113.49° und C13–C6–C13\_i mit 118.45° aufgeweitet im Vergleich zum idealen Pentagon (108°). Dementsprechend fällt der Bisswinkel des Butadienrückgrats am Zirkonium mit 76.09° deutlich kleiner aus. Alle angegebenen Werte liegen im Bereich literaturbekannter ähnlicher Systeme.<sup>[53, 106, 107]</sup> Die Regioselektivität entspricht den Ergebnissen von *Tilley et al.*, welche sehr ähnliche mesitylsubstituierte Zirkonazyklopentadien-Verbindungen untersucht haben.<sup>[106]</sup>

## Ergebnisse und Diskussion

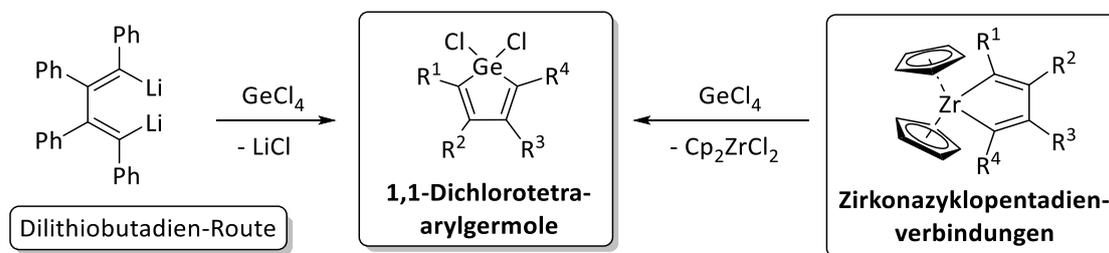
Die Struktur im Festkörper zeigt eine propellerartige Anordnung der Arylreste, wobei die Mesitylreste in  $\beta$ -Position stärker ( $65^\circ$ ) als die Arylreste in  $\alpha$ -Position ( $49^\circ$ ) gegen die Fünfringebene geneigt sind. Die zweifach  $\text{CF}_3$ -substituierte Zirkoniumverbindung **6** ist strukturell analog aufgebaut.

**NMR-Spektroskopie:** Im Falle der Rosenthal-Route kann die Zyklisierung mittels  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Der Reaktionsfortschritt ist an der Freisetzung von Bis(trimethylsilyl)acetylen (0.15 ppm in  $\text{C}_6\text{D}_6$  im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum) und Pyridin (u.a. 8.53 ppm in  $\text{C}_6\text{D}_6$   $^1\text{H}$  NMR-Spektrum) sowie an einem Farbumschlag zu dunkelrot gut erkennbar. Die Cp-Signale der Zirkoniumverbindungen zeigen ein scharfes Singulett im Bereich von etwa 6.35 bis 6.52 ppm in THF-d8. Ein weiteres Charakteristikum des Zirkonium-Fünfrings ist das Signal des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms (C-2, vgl.  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$  NMR-Daten im Experimententeil); es erscheint bei ca. 190 ppm. In Lösung ist zudem die freie Rotation der  $\beta$ -Ringe gegeben, da für die *ortho*-Methylgruppen der Mesitylreste im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum nur ein Signal erhalten wird.

Abschließend sei darauf hingewiesen, dass die Isolierung der Zirkoniumverbindungen nicht zwingend notwendig ist und die Umsetzung mit  $\text{GeCl}_4$  in demselben Ansatz durchgeführt werden kann.<sup>[31]</sup> Bei Einsatz der kristallinen Zirkoniumvorstufen wurden jedoch durchweg bessere Ausbeuten bei den Transmetallierungen erzielt

## 2.2 1,1-Dichlorotetraarylgermole

Zur Darstellung der 1,1-Dichlorotetraarylgermole wurden zwei unterschiedliche Routen gewählt. Die Vor- und Nachteile dieser Synthesewege werden in diesem Abschnitt diskutiert. Außerdem werden die strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften erläutert.



**Schema 11:** Syntheserouten zur Darstellung der 1,1-Dichlorotetraarylgermole.

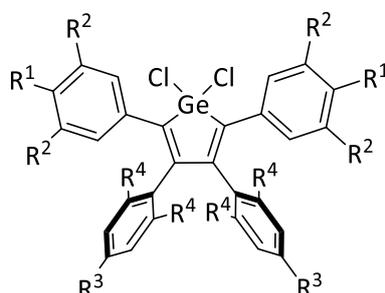
Die Dilithiobutadien-Route ist an eine Publikation von West<sup>[33]</sup> angelehnt und liefert in guten Ausbeuten (65 %) 1,1-Dichloro-2,3,4,5-tetraphenylgermol (**7**). Dabei wird Diphenylacetylen mit Lithium in Diethylether für 3.5 Stunden gerührt, wobei sich das Dilithiobutadien bildet. In der Kälte wird anschließend  $\text{GeCl}_4$  zugegeben, wobei nach vier Stunden Reaktionszeit bei RT das Germol isoliert werden kann. Essentiell bei der Synthese ist die Aufreinigung des Lithiums: Vor der Reaktion muss das Metall fein geraspelt und im Ultraschallbad mehrfach mit trockenem THF gewaschen werden. Außerdem sollte die Reaktionszeit exakt eingehalten werden, da ansonsten Nebenprodukte bei der Lithiumsalzbildung auftreten können. Zur Entfernung des Lithiumchlorids hat sich die Extraktion mit und anschließende Kristallisation aus DCM als günstig erwiesen. Die Syntheseroute liefert kristallines Germol im Grammmaßstab und beinhaltet keine Zirkoniumzwischenstufe. Sie ist jedoch ausschließlich auf Diphenylacetylen als Edukt limitiert. Alle Versuche, substituierte Arylalkine ( $\text{R} = \text{CF}_3$ , Methyl, Butylester) auf diese Weise zu zyklisieren, waren nicht erfolgreich. Abschließend sei darauf hingewiesen, dass für die erfolgreiche Durchführung der Dilithiobutadien-Route hohe Sorgfalt und ein gewisses Maß an Übung nötig sind.

Die Transmetallierung der Zirkoniumverbindungen zu den 1,1-Dichlorotetraarylgermolen mit  $\text{GeCl}_4$  als zweite Syntheseroute wurde in Anlehnung an literaturbekannte Synthesen<sup>[26, 53]</sup> durchgeführt und optimiert. Abhängig von den Substituenten dauert die Transmetallierung mit  $\text{GeCl}_4$  bis zu zwei Tage bei  $60^\circ\text{C}$ ; die Bildung des Germols ist jedoch dank des Farbumschlags der dunkelroten Zirkonazyklopentadien-Verbindungen zu den hellgelben Germolen sehr gut erkennbar. Eine typische Vorschrift für die Synthese der Germolverbindungen über die Zirkonazyklopentadien-Vorstufen sieht wie folgt aus: Zu einer Lösung der Zirkonazyklopentadien-Verbindung (0.94 mmol) in 5 mL THF wird bei RT zuerst

CuCl (90  $\mu\text{mol}$ ) und dann  $\text{GeCl}_4$  (4.71 mmol) zugegeben. Die tiefrote Lösung wird über Nacht bei 60 °C gerührt.

Das Zirconocendichlorid wird durch fraktionierte Kristallisation aus Toluol bei –25 °C abgetrennt. Das Germol wird anschließend aus einem 1:1-Gemisch aus DCM und Acetonitril bei –40 °C kristallisiert. Die kristallinen Ausbeuten belaufen sich auf lediglich 30 bis 50 % aufgrund der aufwendigen Abtrennung des stöchiometrisch anfallenden Zirconocendichlorids. Da die 1,1-Dichlorogermole hydrolyseempfindlich sind (vgl. Arbeiten von *Baines et al.*<sup>[110]</sup>), ist eine wässrige Aufarbeitung nicht möglich. Die Zugabe von 10 mol-% CuCl erhöhte signifikant den Umsatz der Transmetallierungen. Dies deckt sich mit Erkenntnissen von *Takahashi et al.* für analoge Stannolverbindungen, welche eine Transmetallierung vom Zirkonium zum Kupfer und anschließend erst zum Zinn postulieren.<sup>[111]</sup> Die Umsätze der Transmetallierungen waren in THF meist höher als in Benzol oder Toluol und Temperaturerhöhung begünstigte in allen Fällen die Bildung des Germols.

Mit Ausnahme des literaturbekannten 1,1-Dichlorotetraarylgermols<sup>[36]</sup> (**7**) wurden alle Tetraarylgermole mittels Einkristallröntgendiffraktometrie und NMR-Spektroskopie strukturell aufgeklärt und durch UV/Vis- und Lumineszenzspektroskopie charakterisiert. **Schema 12** und **Tabelle 5** geben einen Überblick über die in dieser Arbeit dargestellten 1,1-Dichlorotetraarylgermole.

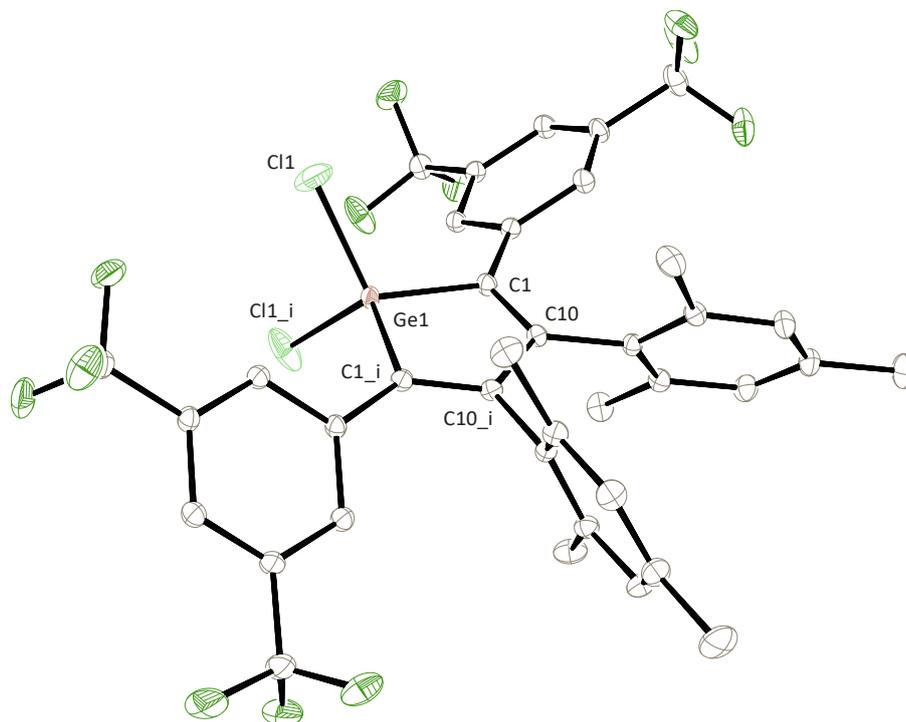


**Schema 12:** In dieser Arbeit dargestellte 1,1-Dichlorotetraarylgermole (vgl. **Tabelle 5**). Die Phenylringe mit den Substituenten  $\text{R}^1$  &  $\text{R}^2$  werden in der vorliegenden Arbeit als  $\alpha$ -Ringe und die  $\text{R}^3$ - &  $\text{R}^4$ -substituierten Phenylringe als  $\beta$ -Ringe bezeichnet.

**Tabelle 5:** Überblick über die in dieser Arbeit dargestellten Tetraarylgermole (vgl. **Schema 12**). Das 1,1-Dichlorotetraarylgermol ist literaturbekannt.<sup>[36]</sup> Die Verbindungen **9** & **11** sind Bestandteil der Bachelorarbeiten von *Johanna Manegold*<sup>[102]</sup> bzw. *Jonas Malzacher*<sup>[108]</sup>.

$\alpha$ -Ring		$\beta$ -Ring		Verbindung
$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	$\text{R}^4$	
H	H	H	H	<b>7</b> <sup>[36]</sup>
H	H	Methyl	Methyl	<b>8</b>
$\text{CF}_3$	H	Methyl	Methyl	<b>9</b>
H	$\text{CF}_3$	Methyl	Methyl	<b>10</b>
$\text{CF}_3$	H	$\text{CF}_3$	H	<b>11</b>

**Molekülstruktur:** Die Molekülstruktur der 1,1-Dichlorotetraarylgermole wird exemplarisch an Verbindung **10** diskutiert.



**Abbildung 6:** Molekülstruktur (ORTEP) von Verbindung **10** bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ge1–C1 1.9210(10), C1–C10 1.3572(14), C10–C10<sub>i</sub> 1.5358(19), Ge1–Cl1 2.1264(3) und Winkel [°]: C1–Ge1–C1<sub>i</sub> 92.90(6), C10–C1–Ge1 106.16(7), C1–C10–C10<sub>i</sub> 117.39(6), Cl1–Ge1–Cl1<sub>i</sub> 106.19(3). Raumgruppe *C*<sub>2</sub>/*c*,  $\omega R_2 = 0.08$ .

Der planare Germanium-Fünfring zeigt große strukturelle Ähnlichkeit zum Zirkonium-Fünfring. Die C10–C10-Doppelbindung ist mit 1.36 Å fast gleich lang. Die C10–C10<sub>i</sub>-Einfachbindung ist etwas länger und beträgt 1.54 Å. Bei allen 1,1-Dichlorotetraarylgermolen liegen die Ge1–C1-Bindungen bei 1.92 Å. Ein signifikanter Unterschied zeigt lediglich der Bisswinkel C1–Ge1–C1<sub>i</sub> des Zyklobutadiens: Dieser ist mit 92.90° deutlich größer als bei der Zirkoniumvorstufe (76.09°). Der C10–C1–Ge1 Innenwinkel ist mit 106.16° etwas kleiner, wodurch der C1–C10–C10<sub>i</sub>-Winkel mit 117.39° größer ausfällt (vgl. idealer Pentagonwinkel: 108°). Die Arylsubstituenten sind propellerartig am Fünfring angeordnet. Die Winkel betragen dabei 38° für die CF<sub>3</sub>-substituierten Ringe bzw. 67° für die Mesitylreste. Die 1,1-Dichlorotetraarylgermole **8**, **9** und **11** sind strukturell analog aufgebaut.

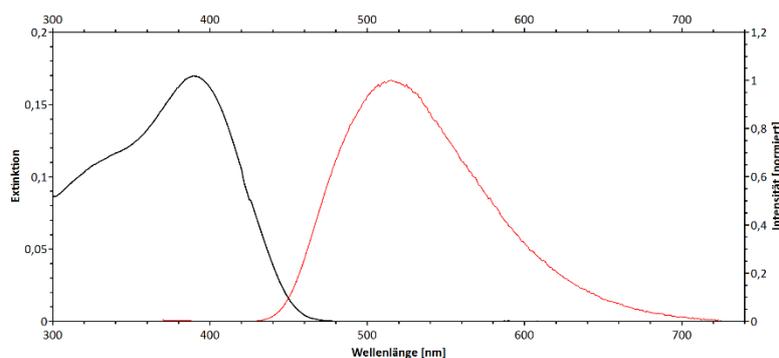
**NMR-Spektroskopie:** Die Bildung der 1,1-Dichlorotetraarylgermole ist <sup>1</sup>H NMR-spektroskopisch bei der Rosenthalroute gut verfolgbar. Die Freisetzung von Zirconocendichlorid ist am scharfen Singulett der Cp-Signale (6.53 ppm in THF-d<sub>8</sub> bzw. 5.87 ppm in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> im <sup>1</sup>H NMR) zu erkennen.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Bildung des Germanium-Fünfrings ist zudem auch im  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum ersichtlich: Das  $\beta$ -Kohlenstoffatom (C-1, vgl.  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum im Experimentalteil) im Ring weist eine starke Tieffeldverschiebung auf und zeigt eine Resonanz im Bereich von 150 ppm (vgl. auch *Baines et al.*<sup>[110]</sup>). Demgegenüber ist beim Zirkonium-Fünfring das am weitesten Tieffeld verschobene Signal das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom (C-2, vgl.  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum im Experimentalteil) mit einer Resonanz im Bereich von 190 ppm.

Laut  $^1\text{H}$  NMR-Spektren ist in Lösung die freie Rotation der  $\beta$ -Ringe gegeben: Für die ortho-Methylgruppen wird jeweils nur ein Signal erhalten.

**Optische Spektroskopie:** In diesem Abschnitt werden die spektroskopischen Charakteristika der 1,1-Dichlorotetraarylgermole diskutiert. In **Abbildung 7** ist das Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung **8** stellvertretend für die Germole gezeigt.



**Abbildung 7:** Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung **8** bei RT (Toluol).

In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich die langwelligsten Absorptionsmaxima diskutiert, da diese eine intensive ( $\epsilon = \text{ca. } 25.000 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ), klar erkennbare Bande zeigen. Laut Literatur liegen die Absorptionsmaxima am Kohlenstoffatom phenylierter Gruppe 14-Metalle zw. 350 und 380 nm und sind weitgehend unabhängig vom Heteroatom (E = Si, Ge, Sn).<sup>[45]</sup> Im Vergleich dazu ist das Absorptionsmaximum von Verbindung **8** mit 390 nm etwas rotverschoben. Das Emissionsspektrum zeigt eine strukturlose breite Bande mit einem Maximum bei 515 nm. Die Daten der 1,1-Dichlorotetraarylgermole **9**, **10** & **11** und des 1,1-Dichlortetraphenylgermols **7** sind in **Tabelle 6** zusammengefasst. Dabei lassen sich folgende Trends ablesen: Durch Substitution der Phenylreste mit elektronenziehenden  $\text{CF}_3$ -Gruppen wird sowohl das Absorptions- als auch das Emissionsmaximum blauverschoben (vgl. Verbindung **9**, **10** und **11** vs. 1,1-Dichlorotetraphenylgermol **7**). Dies gilt für die Substitution der  $\alpha$ - genauso wie die der  $\beta$ -Ringe.

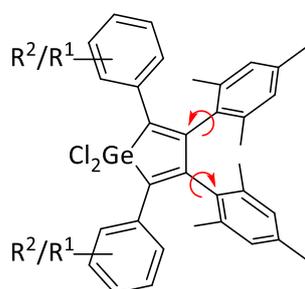
Demgegenüber wird durch die Substitution mit elektronenreicheren Mesitylresten in  $\beta$ -Position (ohne dass die  $\alpha$ -Phenylringe verändert werden) eine geringfügige Rotverschiebung (Absorptions- und Emissionsmaximum) beobachtet (vgl. Verbindung **8**).

**Tabelle 6:** Übersicht über die spektroskopischen Eigenschaften der 1,1-Dichlorotetraarylgermole.

Verbindung	Lösungsmittel	Absorptionsmaximum	Emissionsmaximum	$\phi_F$ (Toluol) <sup>a</sup>
<b>7</b> <sup>[33]</sup>	DCM	383 nm	510 nm	0.9 %
<b>8</b>	Toluol	390 nm	515 nm	47 %
<b>9</b>	THF	360 nm	490 nm	–
<b>10</b>	Toluol	351 nm	506 nm	–
<b>11</b>	DCM	367 nm	495 nm	–

<sup>a</sup>  $\phi_F$  = Fluoreszenz-Quantenausbeute

Exemplarisch wurden die Fluoreszenz-Quantenausbeuten für die beiden Germole **7** & **8** bestimmt. Die Substitution der  $\beta$ -Phenylringe durch Mesitylreste erhöhte dabei signifikant die Leuchtkraft. Die Quantenausbeute verzeichnete einen Anstieg von 0.9% auf 47%. Es liegt nahe, diesen Unterschied durch eine gehinderte Rotation der Mesitylringe zu erklären, da in der Literatur im Kontext von aggregationsinduzierter Emission vielfach *restricted intramolecular rotations* (RIR) diskutiert werden.<sup>[41]</sup>



**Schema 13:** Schematische Darstellung der Rotation der  $\beta$ -Mesitylringe in den 1,1-Dichlorotetraarylgermolen.

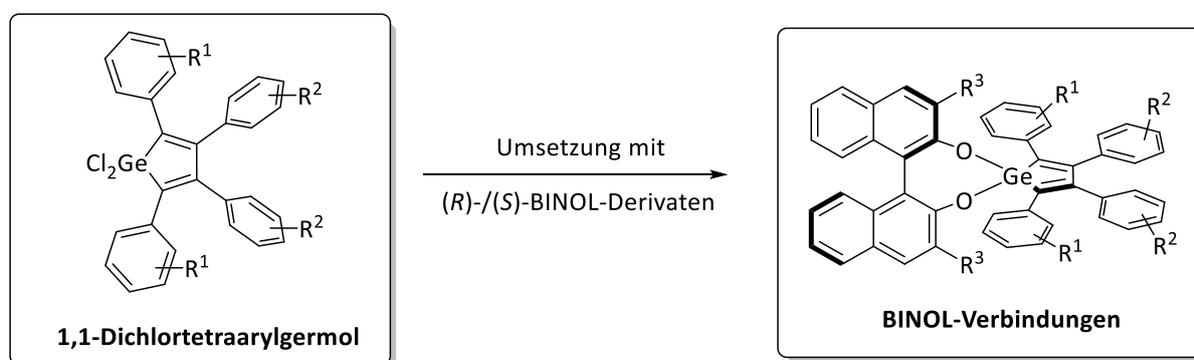
Bei Raumtemperatur wird für die *ortho*-Methylgruppen der  $C_2$ -symmetrischen 1,1-Dichlorotetraarylgermole **8**, **9** & **10** lediglich ein Signal im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum erhalten. Daraus lässt sich ableiten, dass die  $\beta$ -Ringe auf der NMR-Zeitskala in Lösung rotieren (vgl. dazu Kapitel 2.3.2 und 2.4). Die erhöhte Fluoreszenz-Quantenausbeute von Verbindung **8** ist demnach nicht auf eine gehinderte Rotation zurückzuführen, wie dies für ähnliche Systeme in der Literatur beschrieben ist.<sup>[41]</sup>



## 2.3 BINOL-Verbindungen

1,1'-Bi-2-naphthole (BINOLe) sind  $C_2$ -symmetrische Biarylverbindungen, bei denen die freie Rotation um eine C–C-Achse bei Raumtemperatur aufgrund sterisch anspruchsvoller ortho-Substituenten eingeschränkt bzw. verhindert ist. Diesen Spezialfall axialer Chiralität bezeichnet man als Atropisomerie.<sup>[112]</sup> BINOL-Verbindungen sind dank ihrer einfachen Synthese beider Enantiomere und damit günstigen Verfügbarkeit beliebte Liganden in der chiralen Katalyse.<sup>[113]</sup> Die vergleichsweise unkomplizierte Derivatisierung in den 3,3'-Positionen machen BINOLe zudem zu optimalen Edukten für chirale Verbindungen.

In **Schema 14** ist die Syntheseroute zu den chiralen BINOL-Zielverbindungen dargestellt. Die in Kapitel 2.2 diskutierten 1,1-Dichlorotetraarylgermole wurden dazu mit den Lithium- bzw. Kaliumsalzen enantiomerenreiner 1,1'-Bi-2-naphtholderivate umgesetzt.

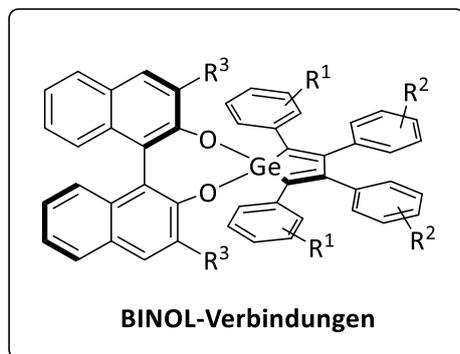


**Schema 14:** Syntheseroute zu den chiralen BINOL-Verbindungen.

Eine typische Vorschrift für die Synthese der BINOL-Verbindungen lautet wie folgt: Bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird *n*-BuLi (2.06 mmol) zu einer Lösung des BINOLs (1.03 mmol) in 5 mL Diethylether zugetropft. Die Suspension erwärmt sich über Nacht auf RT und alle flüchtigen Bestandteile werden am HV entfernt. Alternativ kann das Kaliumsalz des BINOLs mit Kaliumhydrid dargestellt und isoliert werden. Anschließend wird der Rückstand in THF (4 mL) gelöst und eine Lösung des 1,1-Dichlorotetraarylgermols in 4 mL THF wird bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  zugetropft. Das Produkt wird aus einer mit *n*-Pentan überschichteten Benzollösung bei RT kristallisiert. Die Umsetzungen sind laut  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopischen Untersuchungen vollständig, die kristallinen Ausbeuten belaufen sich je nach Lösungsmittel auf bis zu 70%.

**Schema 15** und **Tabelle 7** geben einen Überblick über die in dieser Arbeit dargestellten BINOL-Verbindungen. Neben der unsubstituierten Grundverbindung **12** ( $R^1 = R^2 = \text{H}$ ) wurden das  $\text{CF}_3$ -substituierte 1,1-Dichlorotetraarylgermol **11** sowie das mesitylsubstituierte Germol **8** mit trimethylsilyl- bzw. methoxysubstituierten BINOLen umgesetzt. Durch elektronische Differenzierung wurden somit laut DFT-Rechnungen räumlich getrennte Grenzorbitale erhalten, wobei das HOMO auf der BINOL- und das LUMO auf der Germol-Seite lokalisiert ist. Auf diese Weise wurden alle strukturellen Kriterien erfüllt,

die in Kapitel 1.3 an TADF-Emitter gestellt wurden. Durch Einsatz enantiomerenreiner BINOLe ist zudem die Möglichkeit gegeben, dass die Verbindungen CPL zeigen (vgl. Kapitel 1.4). Bei allen Zielverbindungen wurde ein Enantiomerenüberschuss durch Drehwertmessungen bestätigt.



**Schema 15:** In dieser Arbeit dargestellte BINOL-Verbindungen (vgl. **Tabelle 7**).

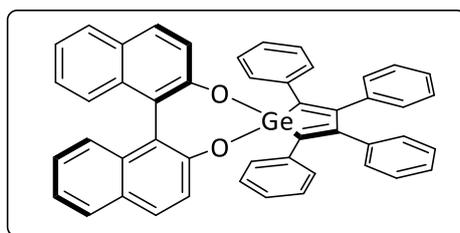
**Tabelle 7:** Überblick über die in dieser Arbeit dargestellten BINOL-Verbindungen (vgl. **Schema 15**).

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Verbindung
H	H	H	( <i>R</i> )- <b>12</b>
H	H	SiMe <sub>3</sub>	( <i>R</i> )/( <i>S</i> )- <b>13</b>
<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	OMe	( <i>R</i> )- <b>14</b>
<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	( <i>R</i> )- <b>15</b>
H	<i>o</i> / <i>p</i> -CH <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	( <i>R</i> )- <b>16</b>

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen BINOL-Verbindungen detailliert diskutiert, wobei auf die Synthese und die Eigenschaften (Molekülstruktur, DFT-Rechnungen und spektroskopische Charakteristika) eingegangen wird.

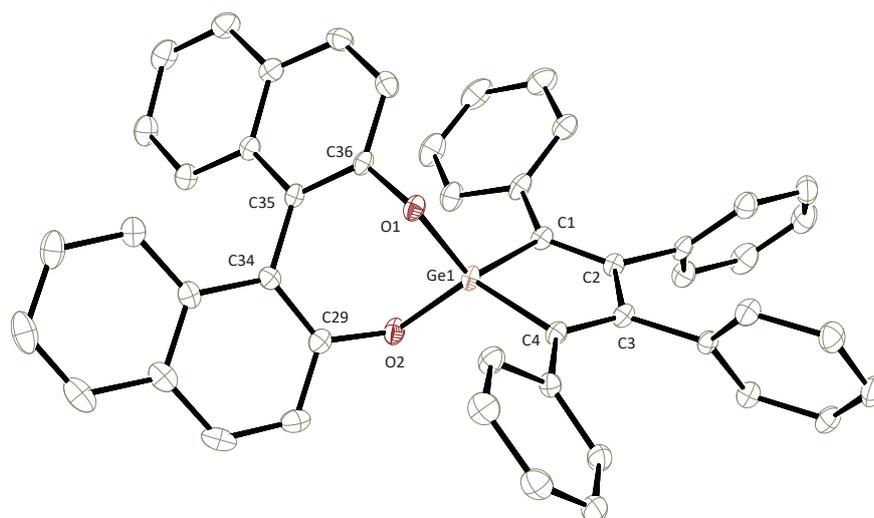
### 2.3.1 Verbindung (*R*)-**12**

**Synthese:** Verbindung **12** wurde durch Umsatz von kommerziell erhältlichem enantiomerenreinem (*R*)-BINOL mit *n*-BuLi und 1,1-Dichlorotetraphenylgermol (**7**) dargestellt. Einkristalle wurden aus einem *n*-Pentan/Benzol-Gemisch (5:1) bei RT erhalten (65% Ausbeute). Die Verbindung zeigt einen spezifischen Drehwert von  $-90 \frac{^\circ \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$  ( $c = 3.0 \text{ mg/mL}$ , Toluol).



**Schema 16:** Struktur von Verbindung (*R*)-**12**.

**Molekülstruktur:** Die unsubstituierte Verbindung **12** ( $R^1 = R^2 = \text{H}$ ) ist der Prototyp der BINOL-Verbindungen, daher wird im Folgenden detaillierter auf die Molekülstruktur (vgl. **Abbildung 8**) eingegangen.

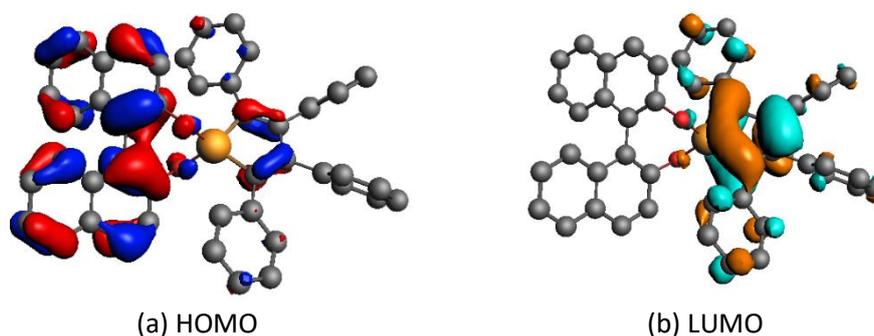


**Abbildung 8:** Molekülstruktur (ORTEP) von Verbindung (*R*)-**12** bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ge1–C1 1.9272(19), Ge1–C4 1.929(2), Ge1–O2 1.7790(14), Ge1–O1 1.7879(15), C1–C2 1.351(3), C2–C3 1.518(3), C3–C4 1.355(3) und Winkel [°]: C1–Ge1–C4 92.95(8), O2–Ge1–O1 101.80(6), O2–Ge1–C4 118.42(8), O2–Ge1–C1 113.55(7), C2–C1–Ge1 105.10(14), C1–C2–C3 118.76(16), C4–C3–C2 117.63(17), C3–C4–Ge1 105.54(14), C29–C34–C35–C36 56.02. Raumgruppe  $P2_1$ ,  $\omega R_2 = 0.07$ .

Die Molekülstruktur (vgl. **Abbildung 8**) zeigt die Geometrie von Verbindung **12** im Festkörper. Das zentrale Germaniumatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Da der Bisswinkel des Cyclopentadienrückgrats C1–Ge1–C4 92.95° beträgt, sind die restlichen Winkel um das Germaniumatom aufgeweitet im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel. Die beiden Binaphthol-Hälften sind deutlich gegeneinander verdrillt; der Torsionswinkel C29–C34–C35–C36 beträgt 56°. Auch bei dieser Verbindung sind die Phenylreste propellerartig am Cyclopentadienrückgrat angeordnet (vgl. Zirkoniumverbindung **5**, **Abbildung 5**, Seite 21 und 1,1-Dichlorotetraarylgermol **10**, **Abbildung 6**, Seite 25). Die beiden Phenylringe in  $\alpha$ -Position sind dabei um 37° und 39° gegenüber der planaren Fünfringe Ebene geneigt, die Phenylringe in  $\beta$ -Position um 64° bzw. 67°.

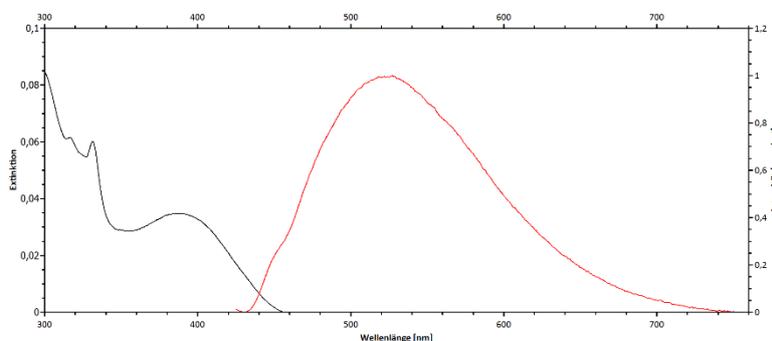
**NMR-Spektroskopie:** Die  $C_2$ -Symmetrie von Verbindung **12** ist auch in Lösung gegeben. Die allgemeinen Eigenschaften der BINOL-Verbindungen in Lösung werden bei Verbindung **13** detailliert diskutiert.

**DFT-Rechnungen:** In **Abbildung 9** sind die Ergebnisse der DFT-Rechnung gezeigt. Obwohl sich die beiden Molekülhälften bei dieser unsubstituierten Grundverbindung elektronisch nur wenig unterscheiden, sind die Grenzorbitale dennoch räumlich getrennt. Das HOMO liegt dabei hauptsächlich auf der BINOL-Seite, wohingegen das LUMO auf der Germolseite lokalisiert ist.



**Abbildung 9:** Geometrieoptimierung von Verbindung **12** auf B3LYP-D3/TZP-Niveau. Dargestellt sind zudem die beiden Grenzorbitale (Isovalue = 0.03).

**Optische Spektroskopie:** Verbindung **12** zeigt in Toluol ein Absorptionsmaximum bei 388 nm und ein Emissionsmaximum bei 524 nm. Ersteres hat sich im Vergleich zum 1,1-Dichlorotetraphenylgermol (**7**) kaum geändert, letzteres dagegen ist rotverschoben (vgl. 383 & 510 nm, vgl. **Tabelle 6**, Seite 27). Die Emissionsspektren wurden zudem in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen (nicht abgebildet). Die Maxima ändern sich dabei nur marginal, sodass experimentell keine Hinweise auf Ladungstransferübergänge gefunden wurden, obgleich die Elektronendichteverteilung im HOMO und LUMO der DFT-Rechnung dies nahelegen. Die Lumineszenzintensität ist qualitativ vergleichbar mit Verbindung **13**.



**Abbildung 10:** Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung **12** bei RT (Toluol).

Die Lebenszeiten der angeregten Zustände wurden in Lösung bei RT und bei 77 K bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 8** zusammengefasst.

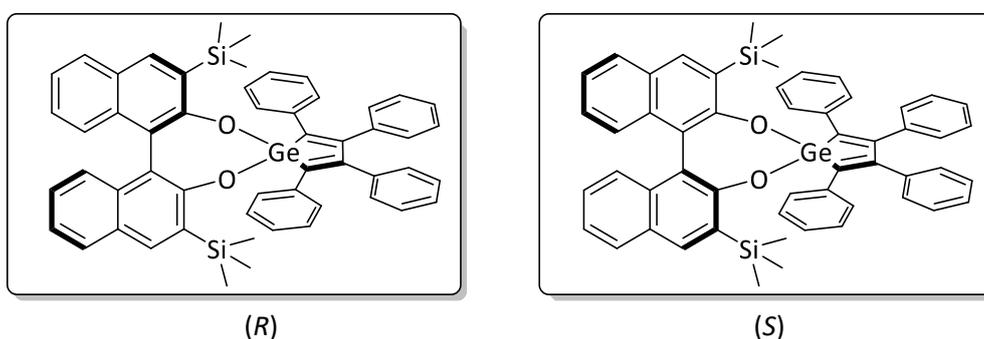
**Tabelle 8:** Lebenszeiten der angeregten Zustände von Verbindung **12** ( $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$ , 2-MeTHF).

Temperatur	Wellenlänge	Lebenszeiten
RT	470 nm	< 1 ns
77 K	500 nm	2.1 ns (25 %)
		5.9 ns (75 %)

In beiden Fällen sind die Lebenszeiten sehr kurz. Bei RT wurden Lebenszeiten unter einer Nanosekunde ermittelt. Bei 77 K ließen sich die gemessenen Zerfallskurven am besten biexponentiell anpassen. Dabei ergaben sich Lebenszeiten zu 2.12 und 5.91 ns im Verhältnis 1:3. Die sehr kurzen Lebenszeiten zeigen, dass Verbindung **12** eindeutig ein Fluoreszenzemitter ist und kein TADF zeigt.

### 2.3.2 Verbindung (*R*)/(*S*)-13

Obwohl die beiden Grenzorbitale bei Verbindung **12** räumlich getrennt sind, konnten dennoch keine Ladungstransfer-Übergänge beobachtet werden und die Lebenszeiten lassen auf kein TADF schließen. Aus diesem Grund wurden sukzessive Derivatisierungen am Grundgerüst vorgenommen. Um Ladungstransferübergänge zu erzielen, sollten die Molekülhälften stärker elektronisch differenziert werden. Es wurde versucht, durch elektronenschiebende Reste den Elektronendruck auf der HOMO-Seite (d.h. der BINOL-Seite) zu erhöhen und gleichzeitig auf der LUMO-Seite (d.h. der Germolseite) durch elektronenziehende Reste zu minimieren. In diesem Abschnitt wird die trimethylsilylsubstituierte Verbindung **13** diskutiert. Die methoxy- und CF<sub>3</sub>-substituierten BINOL-Verbindungen werden im darauffolgenden Abschnitt 2.3.3 diskutiert.

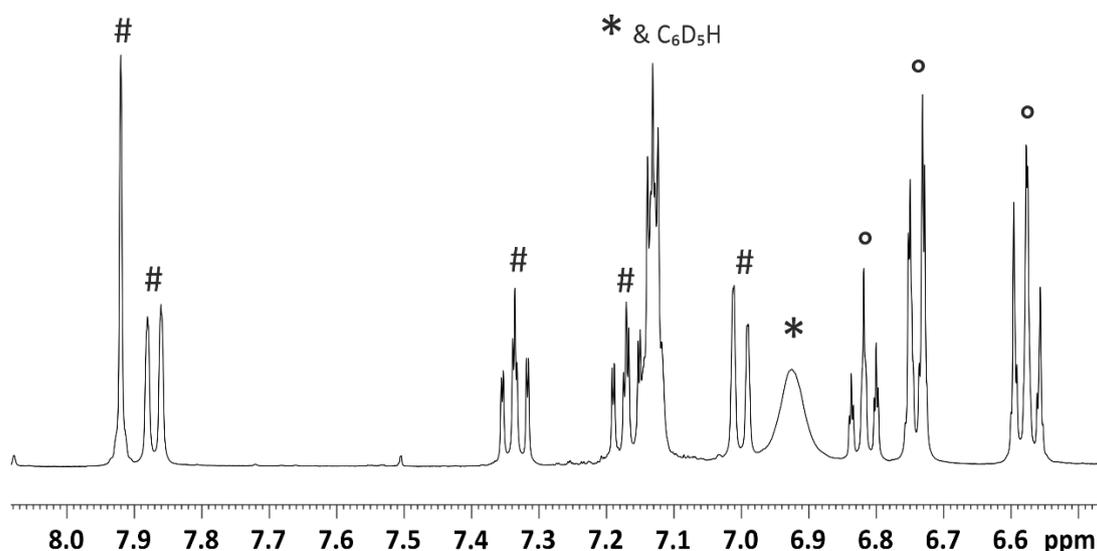


**Schema 17:** Strukturen von (*R*)- und (*S*)-**13**.

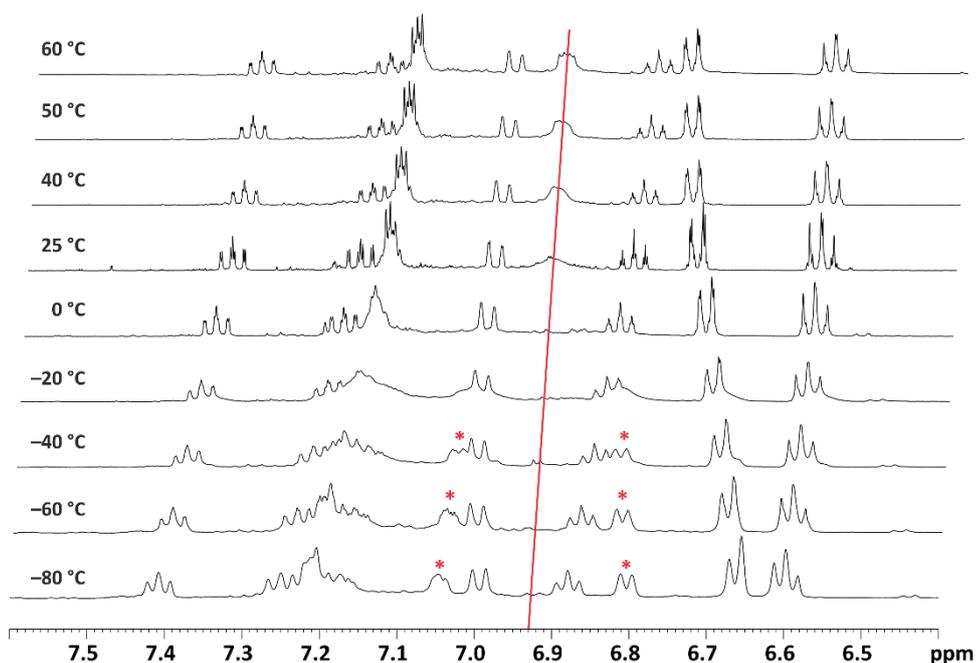
**Synthese:** Die Darstellung des substituierten BINOLs erfolgte nach einer literaturbekannten Vorschrift.<sup>[114]</sup> Dabei wurde das kommerziell verfügbare enantiomerenreine (*R*)- bzw. (*S*)-BINOL mit *N*-Isopropylisocyanat zum Urethan umgesetzt, dann mit Trimethylsilylchlorid versetzt und anschließend basisch das Urethan wieder gespalten. Die Derivatisierungen verlaufen dabei unter Retention. Die enantiomerenreine substituierten BINOLe wurden daraufhin mittels Kaliumhydrid in das Kaliumsalz überführt, welches isoliert werden kann. Der Umsatz mit 1,1-Dichlorotetraphenylgermol (**7**) war laut <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie vollständig, die kristallinen Ausbeuten (konzentrierte Toluollösung bei –40 °C) beliefen sich auf 46%. Die spezifischen Drehwerte betragen  $-145 \frac{^\circ \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$  für das (*R*)-Enantiomer bzw.  $+141 \frac{^\circ \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$  für das (*S*)-Enantiomer (jeweils  $c = 1.0 \text{ mg/mL}$ , Toluol).

**Molekülstruktur:** Die Struktur im Festkörper ist analog zu Verbindung **12**. Die kristallographischen Daten sind im Anhang (S. 104ff.) zu finden.

**NMR-Spektroskopie:** Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von Verbindung **13** zeigt eine Besonderheit im Bereich der Resonanzen der aromatischen Wasserstoffatome der Germolseite. Das breite Signal um 6.93 ppm (vgl. **Abbildung 11**) wurde mittels 2D-Spektren den *ortho*-Wasserstoffatomen des  $\beta$ -Rings zugeordnet. Im Gegensatz zu allen anderen Resonanzen zeigt dieses Signal eine deutlich größere Halbwertsbreite. Um zu untersuchen, ob es sich dabei um einen dynamischen Effekt handelt, wurden temperaturabhängige Spektren aufgenommen. In **Abbildung 12** ist zu erkennen, dass bei Temperaturerniedrigung die Intensität dieses Signals abnimmt und ab etwa  $-40^\circ\text{C}$  in zwei Signale aufspaltet (mit \* markierte Signale in **Abbildung 12**). Obwohl die Signalbreite aller Signale bei Temperaturerniedrigung zunimmt und die chemischen Verschiebungen sich verändern, ist die Aufspaltung ausschließlich bei den *ortho*-Wasserstoffatomen des  $\beta$ -Rings zu sehen. Diese Beobachtung lässt sich mit dem Rotationsvermögen des Rings erklären: Bei tiefer Temperatur wird die Rotation eingeschränkt, sodass die beiden *ortho*-Wasserstoffatome auf der NMR-Zeitskala nicht länger chemisch äquivalent sind und dementsprechend in zwei Signale aufspalten. Der gleiche Effekt ist bei den *meta*-Wasserstoffatomen (Multipllett bei 7.15 ppm) nicht so gut zu erkennen, da das Signal mit den Signalen der *para*-Wasserstoffatomen sowie mit BINOL-Signalen überlappt. Außerdem ist die Verschiebungsdifferenz zwischen den inäquivalenten *meta*-Wasserstoffatomen bei  $-20^\circ\text{C}$  geringer als bei den entsprechenden *ortho*-Signalen. Bei Temperaturerhöhung (Koaleszenzpunkt bei ca.  $0^\circ\text{C}$ ) ist die Rotation wieder schneller als die NMR-Zeitskala und es wird jeweils nur ein Signalsatz erhalten. Ähnliche Beobachtungen wurden für alle BINOL-Verbindungen **12**, **14**, **15** und **16** gemacht, wobei die Koaleszenz-Temperaturen geringfügig variieren. Die Signale der *ortho*-Wasserstoffatome sind dabei aufgrund großer Linienbreiten z.T. nur schwer im Spektrum zu erkennen.

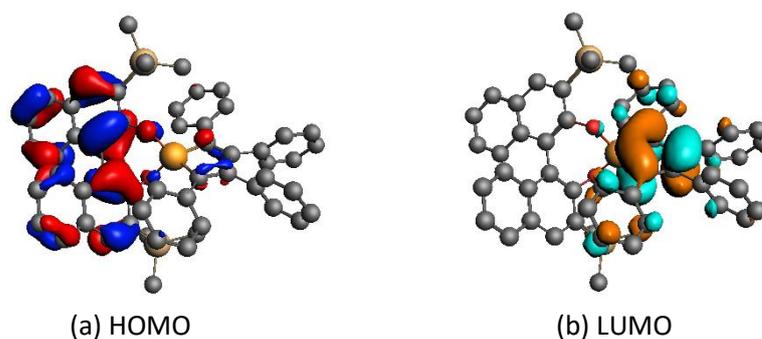


**Abbildung 11:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von Verbindung **13** bei RT. Die Signale sind folgendermaßen markiert: #  $\triangleq$  Wasserstoffatome des BINOLs, °  $\triangleq$  Wasserstoffatome des  $\alpha$ -Rings, \*  $\triangleq$  Wasserstoffatome des  $\beta$ -Rings.



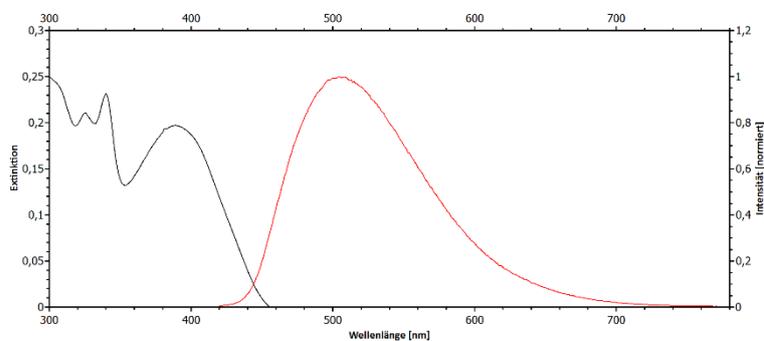
**Abbildung 12:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (500 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ) von Verbindung **13** bei verschiedenen Temperaturen. Die rote Hilfslinie und die Asteriske \* verdeutlichen die Aufspaltung des Signals bei 6.93 ppm.

**DFT-Rechnungen:** In **Abbildung 13** sind die Ergebnisse der DFT-Rechnung gezeigt. Die Grenzorbitale sind hier räumlich klar getrennt, wobei das HOMO wie bei Verbindung **12** auf der BINOL-Seite und das LUMO auf der Germolseite liegt.



**Abbildung 13:** Geometrieoptimierung von Verbindung **13** auf B3LYP-D3/TZP-Niveau. Dargestellt sind zudem die beiden Grenzorbitale (Isovalue = 0.03).

**Optische Spektroskopie:** Verbindung **13** zeigt in 2-MeTHF ein Absorptionsmaximum bei 388 nm und ein Emissionsmaximum bei 505 nm. Die Maxima haben sich demnach im Vergleich zum 1,1-Dichlorotetraphenylgermol **7** (vgl. **Tabelle 6**, Seite 27) nur geringfügig geändert. Die Substitution des BINOLs mit Trimethylsilylgruppen hat in dieser Hinsicht demnach keine Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften. Die Fluoreszenz-Quantenausbeute in Lösung (Toluol) beträgt  $\varphi_F = 0.8\%$  und hat sich somit ebenfalls wenig verändert im Vergleich zum 1,1-Dichlorotetraphenylgermol **7** ( $\varphi_F = 0.9\%$ , Toluol). Die eingeschränkte Rotation der  $\beta$ -Phenylringe (vgl. Abschnitt NMR-Spektroskopie) hat somit keinen positiven Einfluss auf die Lumineszenzintensität.



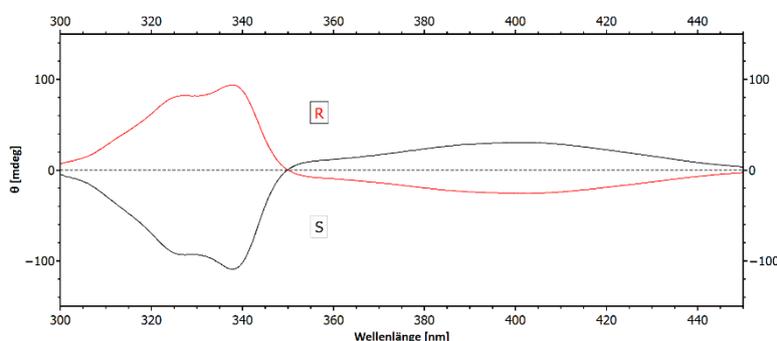
**Abbildung 14:** Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung **13** bei RT (2-MeTHF).

In **Tabelle 9** sind die Daten der Lebenszeiten der angeregten Zustände zusammengefasst. Auch bei Verbindung **13** sind die Lebenszeiten der angeregten Zustände sehr kurz. Bei RT lagen die Lebenszeiten unter einer Nanosekunde und sind daher mit dem vorhandenen Aufbau nicht genauer messbar. Bei 77 K ließen sich die gemessenen Zerfallskurven am besten triexponentiell anpassen. Alle drei Lebenszeiten liegen im einstelligen Nanosekundenbereich. Verbindung **13** ist damit ein reiner Fluoreszenzemitter und zeigt kein TADF trotz räumlich getrennter Grenzorbitale und annähernd senkrecht aufeinander stehenden Molekülhälften.

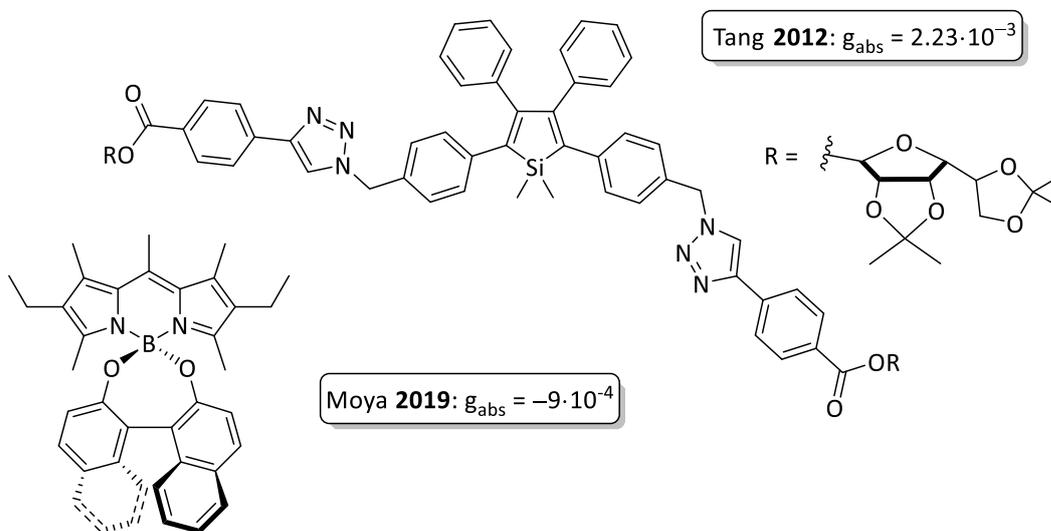
**Tabelle 9:** Lebenszeiten der angeregten Zustände von Verbindung **13** ( $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$ , 2-MeTHF).

Temperatur	Wellenlänge	Lebenszeiten
RT	500 nm	< 1 ns
77 K	498 nm	1.9 ns (21 %)
		4.8 ns (56 %)
		9.6 ns (23 %)

**CD-Spektroskopie:** In **Abbildung 15** sind die Spektren der beiden Enantiomere von Verbindung **13** zu sehen. Da es sich um spiegelbildliche Spektren handelt, liegt ein Enantiomerenpaar vor. Bei 400 nm ergibt sich ein  $g_{\text{abs}}$ -Wert von  $+1 \cdot 10^{-4}$ , bei 338 nm ein maximaler  $g_{\text{abs}}$ -Wert von  $-3 \cdot 10^{-4}$ .

**Abbildung 15:** CD-Spektren von (*R*)-/(*S*)-**13** bei RT (Toluol).  $g_{\text{abs}}(338 \text{ nm}) = -3 \cdot 10^{-4}$ ,  $g_{\text{abs}}(400 \text{ nm}) = +1 \cdot 10^{-4}$ .

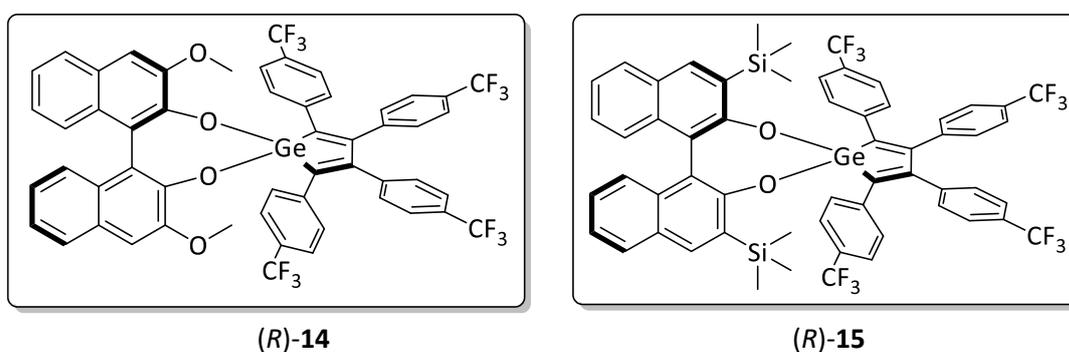
In der Literatur liegen die  $g_{\text{abs}}$ -Werte kleiner organischer Verbindungen in der Größenordnung von ca.  $10^{-3}$ .<sup>[115]</sup> In **Schema 18** sind zwei ausgewählte Beispiele dargestellt, die ein Silol bzw. ein BINOL enthalten und somit strukturelle Ähnlichkeiten zu Verbindung **13** aufweisen. Hierbei wurden  $g_{\text{abs}}$ -Werte von  $2.23 \cdot 10^{-3}$  bzw.  $-9 \cdot 10^{-4}$  publiziert.

**Schema 18:** Literaturbekannte Verbindungen und deren  $g_{\text{abs}}$ -Werte.<sup>[92, 116]</sup>

**CPL-Spektroskopie:** Die zirkular polarisierte Lumineszenz wurde von Prof. Lorenzo di Bari (Universität Pisa) untersucht. Ein CPL-Signal konnte nicht detektiert werden. Eine strukturell ähnliche Germolverbindung von *Haino et al.* zeigt einen  $g_{lum}$ -Wert von  $|8 \cdot 10^{-4}|$  (vgl. auch Kapitel 2.5.3).<sup>[97]</sup> Ein solch geringer Wert ist durch den vorhandenen Messaufbau nicht detektierbar. Der chirale BINOL-Rest hat demnach – wenn überhaupt – nur einen sehr geringen Einfluss auf die Lumineszenz.

### 2.3.3 Verbindungen (R)-14 und (R)-15

Da die beiden Verbindungen **14** und **15** strukturell sehr ähnlich sind und zudem ähnliche Eigenschaften aufweisen, werden sie in diesem Abschnitt gemeinsam diskutiert. Verbindung **15** ist Bestandteil der Bachelorarbeit von *Niklas Banczyk*.<sup>[117]</sup>

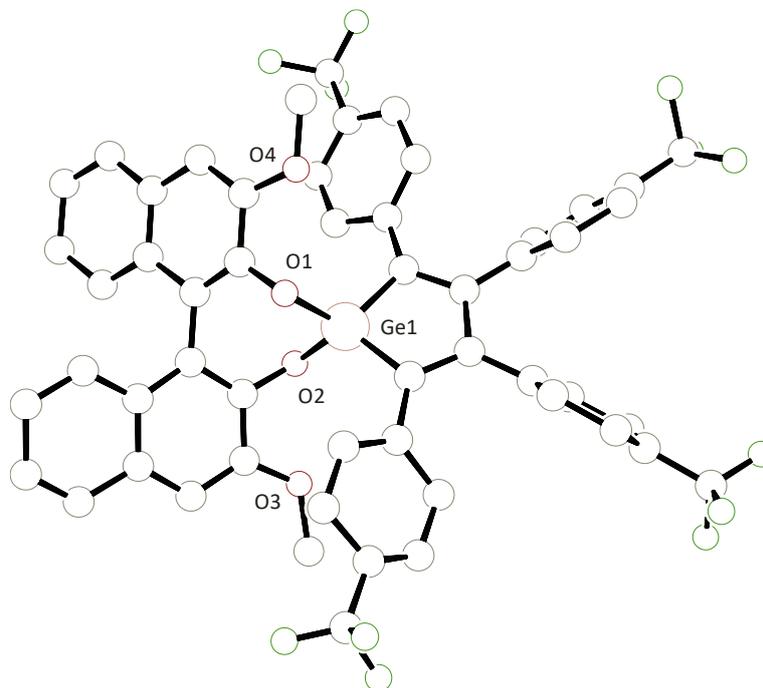


**Schema 19:** Strukturen der Verbindungen (R)-14 und (R)-15.

**Synthese:** Die Darstellung des TMS-substituierten BINOLs wurde bereits in Abschnitt 2.3.2 diskutiert. Das methoxysubstituierte (R)-BINOL wurde aus kommerziell erhältlichem methoxymethylgeschütztem enantiomerenreinen (R)-BINOL nach einer literaturbekannten Synthese dargestellt.<sup>[118]</sup> Dabei wurde das geschützte BINOL zunächst mit *n*-BuLi, Borsäuretrimethylester und Wasserstoffperoxid zum Diol umgesetzt, welches anschließend mit Methyljodid methyliert wurde. Die Entschützung erfolgte mit konzentrierter Salzsäure. Die substituierten BINOLE wurden anschließend mit Kaliumhydrid in die entsprechenden Kaliumsalze überführt und in THF mit 1,1-Dichlorotetra(4-trifluormethylphenyl)germol (**11**) bei RT umgesetzt. Die Extraktion des Produkts erfolgte mit *n*-Pentan.

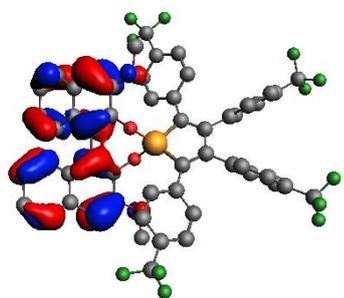
Die Ausbeuten beliefen sich auf 21 % (Verbindung (R)-14,  $[\alpha]_D^{20} = -77 \frac{^\circ \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$ ,  $c = 1.0 \text{ mg/mL}$  in Toluol) bzw. 73 % (Verbindung (R)-15,  $[\alpha]_D^{20} = -9 \frac{^\circ \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$ ,  $c = 1.0 \text{ mg/mL}$  in Toluol).

**Molekülstruktur:** In **Abbildung 16** ist die Molekülstruktur von Verbindung **14** gezeigt. Da die Kristallqualität unzureichend war, stellt die Abbildung lediglich einen Konnektivitätsbeweis dar und es können keine Bindungslängen oder –winkel diskutiert werden.

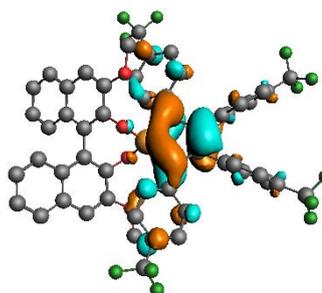


**Abbildung 16:** Molekülstruktur (Kugel-Stab-Darstellung) von Verbindung (*R*)-**14**. Aufgrund der unzureichenden Kristallqualität sind keine thermischen Ellipsoide abgebildet. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Raumgruppe  $P2_1$ .

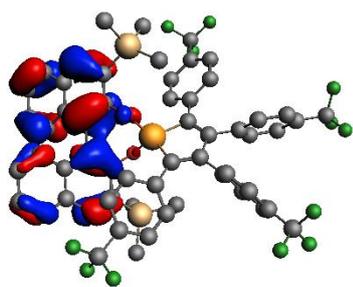
**DFT-Rechnungen:** In **Abbildung 17** sind die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen dargestellt. Bei beiden Verbindungen liegt das HOMO auf der BINOL-Seite, das LUMO auf der Germolseite. Die Grenzorbitale sind somit räumlich klar getrennt.



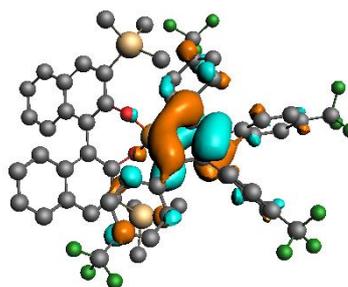
(a) Verbindung **14** HOMO



(b) Verbindung **14** LUMO



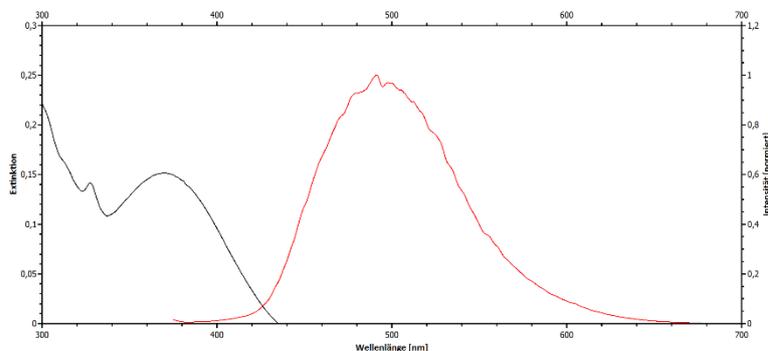
(c) Verbindung **15** HOMO



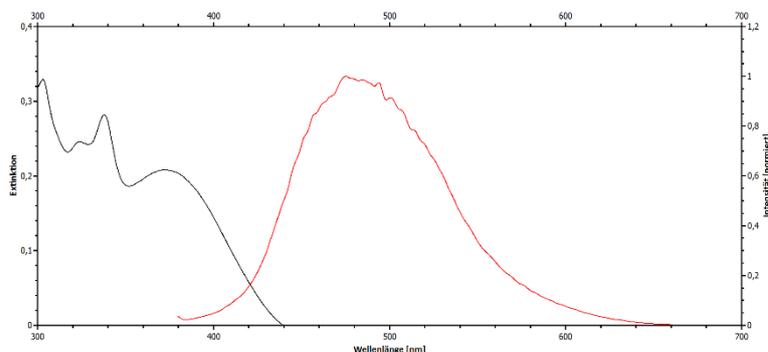
(d) Verbindung **15** LUMO

**Abbildung 17:** Geometrieoptimierung von Verbindung **14** oben (a) & (b) und Verbindung **15** unten (c) & (d) auf B3LYP-D3/TZP-Niveau. Dargestellt sind zudem die jeweiligen Grenzorbitale (Isovalue = 0.03).

**Optische Spektroskopie:** Die Absorptionsmaxima der beiden Verbindungen sind mit 369 nm (**14**) und 373 nm (**15**) fast identisch. Auch im Vergleich zum 1,1-Dichlorotetraarylgermol-Edukt **11** haben sich diese nur geringfügig verändert (367 nm, vgl. **Tabelle 6**, Seite 27). Die Emissionsmaxima unterscheiden sich dagegen deutlicher. Bei Verbindung **14** liegt dieses bei 495 nm, bei Verbindung **15** bei 482 nm. Im Vergleich zum Edukt (495 nm) hat die Substitution mit Trimethylsilylgruppen demnach einen Einfluss auf das Emissionsmaximum – im Gegensatz zu den Methoxy-Gruppen. Die Lumineszenzintensitäten beider Verbindungen sind qualitativ vergleichbar mit Verbindung **13**.



**Abbildung 18:** Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung **14** bei RT (2-MeTHF).



**Abbildung 19:** Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung **15** bei RT (2-MeTHF).

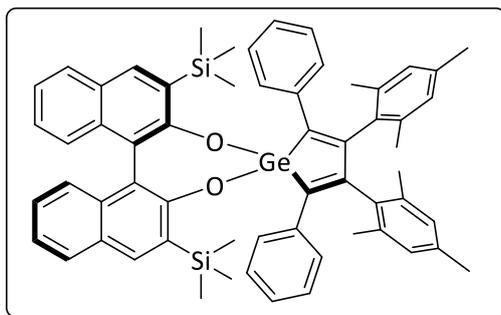
**Tabelle 10:** Lebenszeiten der angeregten Zustände der Verbindungen **14** & **15** ( $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$ , 2-MeTHF).

Verbindung	Temperatur	Wellenlänge	Lebenszeiten
<b>14</b>	RT	500 nm	< 1 ns
	77 K	520 nm	4.1 ns (19 %) 7.9 ns (81 %)
<b>15</b>	RT	500 nm	< 1 ns
	77 K	520 nm	2.1 ns (25 %) 6.4 ns (75 %)

Obwohl bei den Verbindungen **14** & **15** die Grenzorbitale räumlich getrennt sind und die Molekülhälften annähernd senkrecht aufeinander stehen, zeigen auch diese kein TADF. Die Lebenszeiten der angeregten Zustände liegen bei beiden Verbindungen sowohl bei RT als auch in der Kälte im niedrigen Nanosekundenbereich. Es handelt sich somit um reine Fluoreszenzemitter.

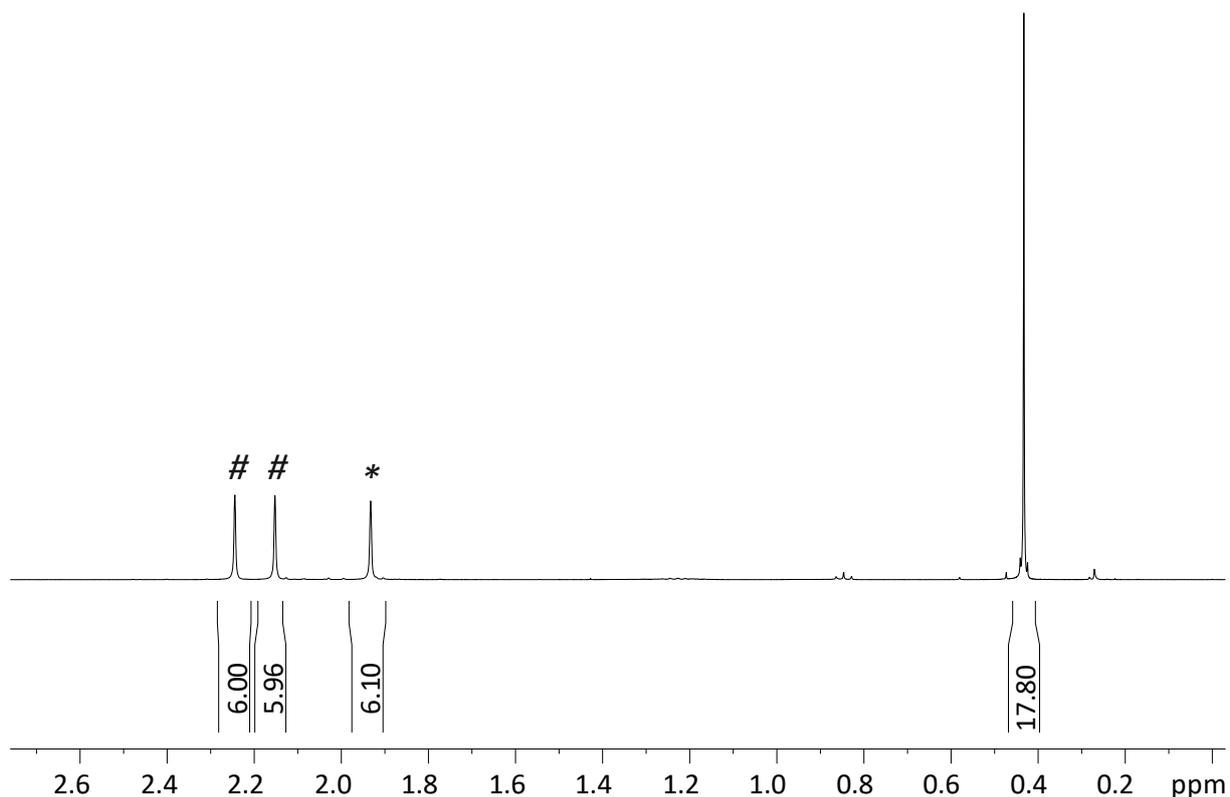
### 2.3.4 Verbindung (R)-16

Da die Lumineszenzeigenschaften der BINOL-Verbindungen nur schwach ausgeprägt sind (Fluoreszenz-Quantenausbeuten in Lösung: ca. 1%), wurde versucht, die Leuchteigenschaften durch Strukturvariation zu verbessern. Wie bei Verbindung **13** (Abschnitt 2.3.2) detailliert diskutiert, ist die Rotation der  $\beta$ -Ringe am Germol-Fünfring in Lösung gehindert. Daher lag der Schritt nahe, die Rotation durch Substitution an den *ortho*-Positionen weiter einzuschränken. Dies wurde beim mesitylsubstituierten 1,1-Dichlorotetraarylgermol **8** versucht zu realisieren (vgl. auch Kapitel 2.2). Obwohl die Rotation der  $\beta$ -Mesitylringe auf der NMR-Zeitskala nicht eingeschränkt ist, zeigt diese Verbindung in Toluol eine Fluoreszenz-Quantenausbeute von  $\varphi_{\text{F}} = 47\%$  und ist damit das lumineszenteste Germol in dieser Arbeit. Die Eigenschaften der entsprechenden BINOL-substituierten Verbindung werden in diesem Abschnitt diskutiert.

**Schema 20:** Struktur von Verbindung (R)-16.

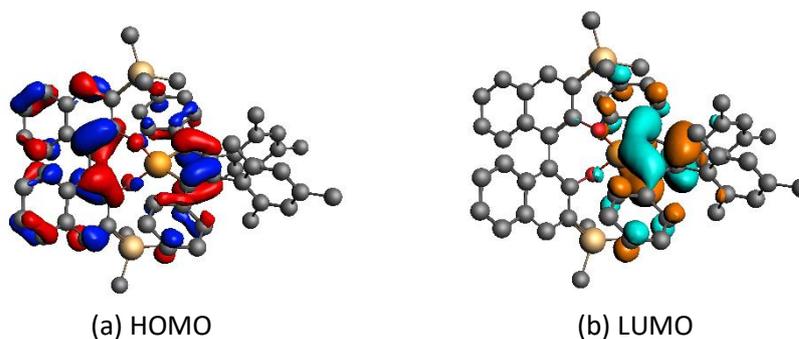
**Synthese:** Das Kaliumsalz des (*R*)-2,2'-Bistrimethylsilyl-1,1'-bi-2-naphthols wurde bei RT mit 1,1-Dichloro-2,5-diphenyl-3,4-bis(2,4,6-trimethylphenyl)germol (**8**) in THF umgesetzt. Die gelbe Suspension wurde filtriert und das Produkt mit *n*-Pentan extrahiert (Ausbeute: 71%,  $[\alpha]_D^{20} = -75 \frac{^\circ \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$ ,  $c = 1.0 \text{ mg/mL}$ , Toluol).

**NMR-Spektroskopie:** Verbindung **16** zeigt im aliphatischen Bereich drei Signale für die Methylgruppen der Mesitylringe (vgl. **Abbildung 11**). Da das Molekül  $C_2$ -symmetrisch ist, sind im Bereich aliphatischer Gruppen im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum ( $< 3 \text{ ppm}$ ) nur drei Signale zu erwarten, wenn die beiden *ortho*-Methylgruppen chemisch inäquivalent sind. Diese Eigenschaft ist nur gegeben, wenn die Mesitylringe im Vergleich zur NMR-Zeitskala nicht schnell rotieren. Im zeitlichen Mittel steht dann eine Methylgruppe über und die andere unterhalb der Fünfringebene des Germols. Durch Substitution des 1,1-Dichlorotetraarylgermol-Edukts **8** mit BINOL ist es also gelungen, die Rotation der  $\beta$ -Ringe in Verbindung **16** einzuschränken. Die Dynamik wurde zudem bei Verbindung **17** eingehender untersucht.



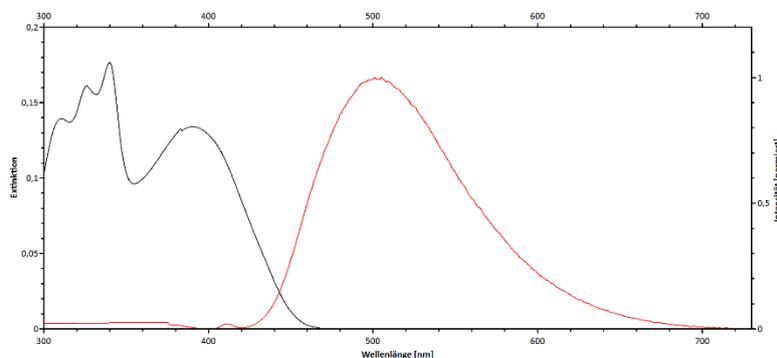
**Abbildung 20:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von Verbindung **16**. Die Signale sind folgendermaßen markiert: \*  $\hat{=}$  *para*-Methylgruppen, #  $\hat{=}$  *ortho*-Methylgruppen.

**DFT-Rechnungen:** Bei Verbindung **16** sind die Grenzorbitale nicht vollständig räumlich voneinander getrennt. Das HOMO erstreckt sich deutlich auch auf die Germolseite.



**Abbildung 21:** Geometrieoptimierung von Verbindung **16** auf B3LYP-D3/TZP-Niveau. Dargestellt sind zudem die beiden Grenzorbitale (Isovalue = 0.03).

**Optische Spektroskopie:** In **Abbildung 22** ist das Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung **16** dargestellt. Die Verbindung zeigt ein Absorptionsmaximum bei 390 nm und ein Emissionsmaximum bei 500 nm. Ersteres hat sich somit im Vergleich zum 1,1-Dichlorotetraarylgermol-Edukt **8** nicht verändert, letzteres jedoch ist 15 nm blauverschoben. Die Fluoreszenz-Quantenausbeute in Toluol beträgt lediglich  $\varphi_F = 2\%$ . Dementsprechend wird die Lumineszenz des Germol-Edukts **8** ( $\varphi_F = 47\%$ ) durch die Substitution mit dem silylierten BINOL signifikant verringert. Die eingeschränkte Rotation der  $\beta$ -Mesitylringe hat folglich keine günstige Auswirkung auf die Quantenausbeute, obgleich dies laut Literatur zu erwarten wäre.<sup>[41]</sup>



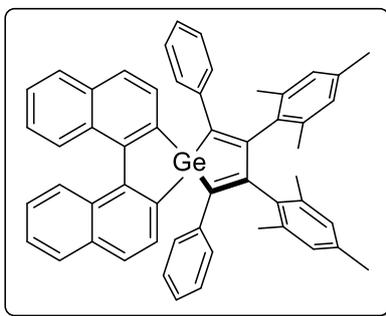
**Abbildung 22:** Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung **16** bei RT (Toluol).

Auch die Tetraphenylgermol-Derivate (**12** & **13**) zeigen keine signifikant stärkere Lumineszenz als das 1,1-Dichlorotetraphenylgermol **7** ( $\varphi_F = 0.9\%$ ), und das obwohl auch hier die Rotation der  $\beta$ -Phenylringe durch die Substitution eingeschränkt ist. Demnach gibt es mehrere Möglichkeiten für strahlungslose Relaxation innerhalb dieser Verbindungen. Da die BINOL-Verbindungen zudem allesamt reine Fluoreszenzemitter sind und kein TADF zeigen, wurden alternative chirale Liganden untersucht. Die Ergebnisse werden in den folgenden beiden Kapiteln 2.4 und 2.5 diskutiert.



## 2.4 Binaphthylverbindung ( $\pm$ )-17

Im Gegensatz zu den in Kapitel 2.3 beschriebenen BINOL-Verbindungen ist bei Verbindung **17** der chirale Substituent das 1,1'-Binaphthyl. Auch hier liegt axiale Chiralität aufgrund einer gehinderten Rotation um eine C–C-Achse vor. Der Binaphthylrest bindet jedoch direkt über die beiden *ortho*-Kohlenstoffatome an das Germaniumatom, sodass in der Zielverbindung vier Germanium-Kohlenstoff-Bindungen vorliegen. Es hat sich herausgestellt, dass diese Bindungen kinetisch inerte sind und im Gegensatz zu den Sauerstoff-Germanium-Bindungen (und auch den Chlor-Germanium-Bindungen) nicht unmittelbar bei Kontakt mit Wasser hydrolysieren. Die analoge Tetraphenylverbindung wurde bereits in der Masterarbeit des Autors diskutiert.<sup>[119]</sup>



Schema 21: Struktur von Verbindung ( $\pm$ )-17.

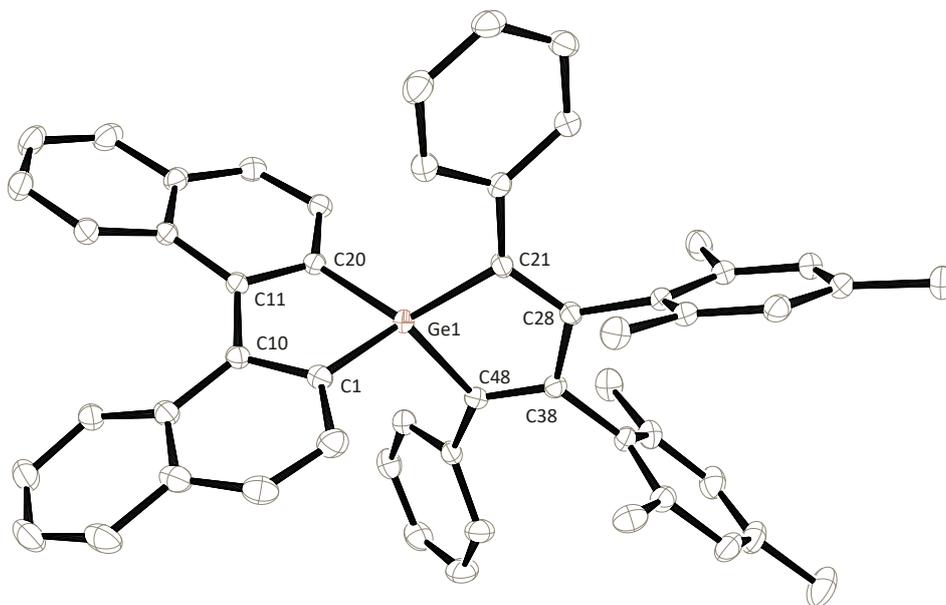
**Synthese:** Das kommerziell erhältliche enantiomerenreine 2,2'-Dibromo-1,1'-binaphthyledukt ((*R*)- und (*S*)-Enantiomer) wurde in der Kälte bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit *n*-BuLi lithiiert. Nach Umsatz mit 1,1-Dichloro-2,5-diphenyl-3,4-bis(2,4,6-trimethylphenyl)germol (**8**) in Diethylether bei  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnte das Produkt kristallin erhalten werden (Ausbeute: 29%).

Obwohl enantiomerenreines Edukt eingesetzt wurde und in der Literatur Lithierungen der Dibromobinaphthylverbindungen unter Retention bekannt sind, wurden ausschließlich Racemate isoliert.<sup>[120]</sup>

Durch die Inkorporierung des Germaniumatoms in das Binaphthylrückgrat wird der Abstand zwischen den beiden Naphthylhälften vergrößert. Auf diese Weise wird die Rotationsbarriere so weit gesenkt, dass sie bei RT überwunden und die Enantiomere ineinander überführt werden können. Als Resultat zeigt die Verbindung keine optische Aktivität. Dieses Phänomen ist für ähnliche Verbindungen in der Literatur bereits beschrieben worden und die Eigenschaften von Verbindung **17** bestätigen die Ergebnisse dieser Publikationen.<sup>[121-124]</sup>

**Molekülstruktur:** In **Abbildung 23** ist die Molekülstruktur von Verbindung **17** dargestellt. Das Germaniumatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die beiden Bisswinkel der Liganden betragen  $89.01^{\circ}$  (C20–Ge1–C1) und  $90.42^{\circ}$  (C48–Ge1–C21).

Die beiden Fünfringe stehen mit  $87^\circ$  annähernd senkrecht aufeinander. Die Germanium-Kohlenstoff-Bindungen liegen mit 1.93 bis 1.94 Å alle im Bereich ähnlicher literaturbekannter spirozyklischer Germaniumverbindungen.<sup>[53, 124, 125]</sup> Der Torsionswinkel C20–C11–C10–C1 ist mit  $19^\circ$  deutlich kleiner als bei der analogen BINOL-Verbindung **12** ( $56^\circ$ ). Dieser geringe Wert und die Aufweitung der Distanz zwischen den beiden Naphthylhälften decken sich mit der Tatsache, dass die Verbindung keine optische Aktivität zeigt und dass die Rotationsbarriere bei RT überwunden werden kann. Auch bei dieser Verbindung sind die Substituenten am Fünfring propellerartig angeordnet. Die Winkel betragen hierbei  $37^\circ$  und  $43^\circ$  für die beiden  $\alpha$ -Phenylringe bzw.  $69^\circ$  und  $71^\circ$  für die beiden  $\beta$ -Mesitylringe.

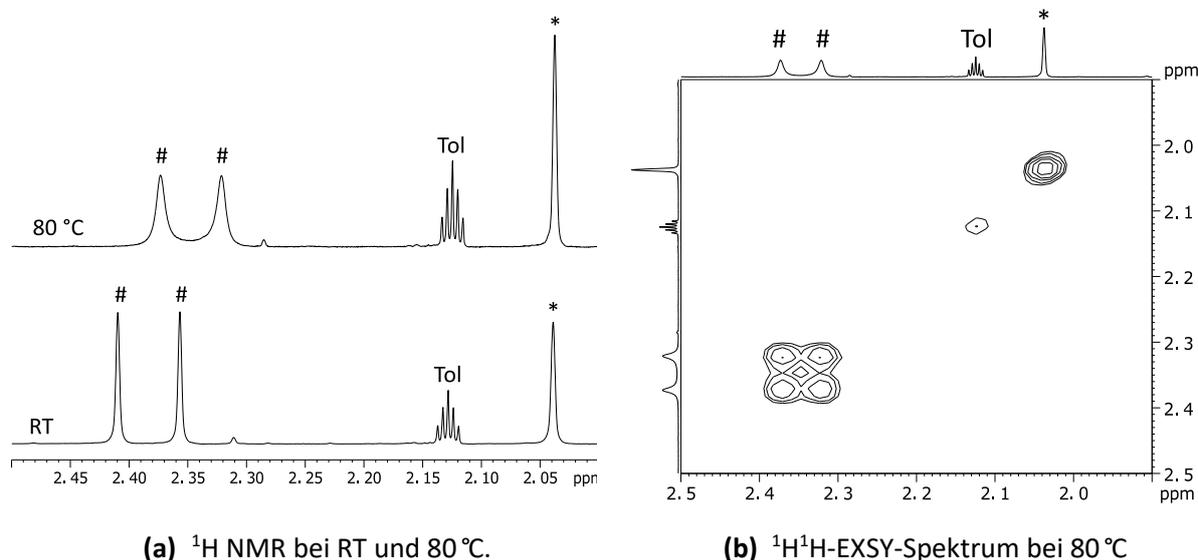


**Abbildung 23:** Molekülstruktur (ORTEP) von Verbindung **17** bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ge1–C1 1.935(3), Ge1–C20 1.932(3), Ge1–C48 1.940(4), Ge1–C21 1.943(3), C21–C28 1.357(3), C28–C38 1.522(3), C38–C48 1.356(3) und Winkel [°]: C20–Ge1–C1 89.01(11), C20–Ge1–C48 124.30(8), C1–Ge1–C48 113.07(15), C20–Ge1–C21 123.74(14), C1–Ge1–C21 118.83(9), C48–Ge1–C21 90.42(9), C10–C1–Ge1 109.20(13), C21–C28–C38 117.24(17), C48–C38–C28 116.85(17), C1–C10–C11 114.54(15), C20–C11–C10 115.26(15), C20–C11–C10–C1 18.91. Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $\omega R_2 = 0.10$ .

**NMR-Spektroskopie:** Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von Verbindung **17** zeigt im aliphatischen Bereich drei Signale für die Methylgruppen – analog zu Verbindung **16**. Um die Dynamik des Systems zu untersuchen, wurden Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen (RT und  $80^\circ\text{C}$ ). Im betrachteten Temperaturbereich ist keine freie Rotation der Ringe zu beobachten – in diesem Fall dürften nur noch zwei Resonanzen für die Methylgruppen zu sehen sein. In **Abbildung 24a** ist jedoch zu erkennen, dass bei Temperaturerhöhung die Halbwertsbreiten der beiden *ortho*-Methylgruppensignale (2.36 & 2.41 ppm, mit # markiert) zunehmen, zudem wandern die beiden Signale bei Temperaturerhöhung zunehmend aufeinander zu.

Gleichzeitig ist bei den *para*-Methylgruppen (2.04 ppm, mit \* markiert) keine Verbreiterung und keine signifikante Änderung der chemischen Verschiebung zu erkennen. Um die Rotation bei erhöhter Temperatur nachzuweisen, wurde ein Hochtemperatur-EXSY-Spektrum aufgenommen. Bei 80 °C (vgl. **Abbildung 24b**) ist eine eindeutige Korrelation zwischen den beiden *ortho*-Methylgruppensignalen (mit # markiert) zu erkennen. Da eine Wechselwirkung über den Raum zwischen den beiden *ortho*-Methylgruppen nicht möglich ist, kann diese Korrelation nur durch Rotation des  $\beta$ -Rings erklärt werden, wodurch die Methylgruppen ineinander überführt werden.

Mittels NMR-Spektroskopie wurde zudem die Hydrolyseeigenschaft von Verbindung **17** untersucht. Suspendiert man die Verbindung kurzzeitig in Wasser (ca. 10 Minuten) und nimmt anschließend erneut ein NMR-Spektrum auf, so ergab sich ein Hydrolysegrad von lediglich 9%. Die Verbindung ist somit kinetisch deutlich inerte als die BINOL-Verbindungen (vgl. Kapitel 2.3). Letztere hydrolysieren sehr schnell bei Kontakt mit Wasser.

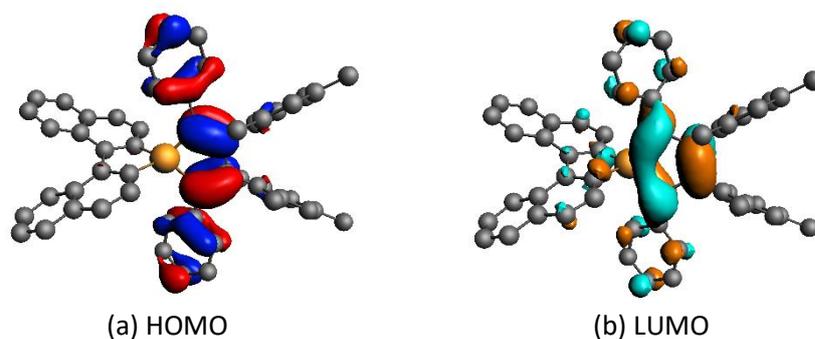


(a)  $^1\text{H}$  NMR bei RT und 80 °C.

(b)  $^1\text{H}^1\text{H}$ -EXSY-Spektrum bei 80 °C

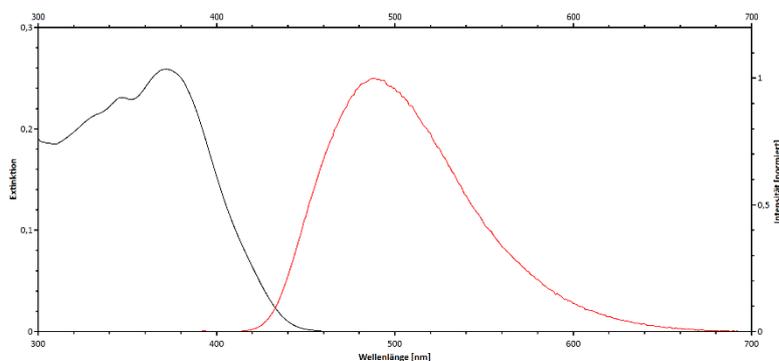
**Abbildung 24:** (a) Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (500 MHz, Tol-d8) von Verbindung **17** bei RT und 80 °C. (b) Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}^1\text{H}$ -EXSY-Spektrum (500 MHz, Tol-d8) bei 80 °C. Die Signale sind folgendermaßen markiert: \*  $\hat{=}$  *para*-Methylgruppen, #  $\hat{=}$  *ortho*-Methylgruppen.

**DFT-Rechnungen:** Die Ergebnisse der Strukturoptimierungen mittels DFT von Verbindung **17** zeigen, dass beide Grenzorbitale auf der Germolseite lokalisiert sind. Das LUMO erstreckt sich nur zu einem geringen Anteil auch auf die Binaphthylseite. Diese Ergebnisse waren zu erwarten, da sich die beiden Molekülhälften elektronisch kaum unterscheiden. Die Verbindung ist (in Anlehnung an die unsubstituierte BINOL-Verbindung **12**) ein Prototyp für das entsprechende Grundgerüst.



**Abbildung 25:** Geometrieoptimierung von Verbindung **17** auf B3LYP-D3/TZP-Niveau. Dargestellt sind zudem die beiden Grenzorbitale (Isovalue = 0.03).

**Optische Spektroskopie:** In **Abbildung 26** ist das Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung **17** gezeigt. Das Absorptionsmaximum liegt in Toluol bei 372 nm, das Emissionsmaximum bei 489 nm. Beide Maxima sind somit im Vergleich zum Dichlorogermol **8** deutlich blauverschoben (390 & 515 nm, vgl. **Tabelle 6**, Seite 27). In Toluol wurde eine Fluoreszenz-Quantenausbeute von  $\varphi_F = 25\%$  bestimmt. Obwohl die Quantenausbeute im Vergleich zum Dichlorogermol **8** ( $\varphi_F = 47\%$ ) somit abgenommen hat, ist Verbindung **17** dennoch signifikant lumineszenter als alle BINOL-Verbindungen ( $\varphi_F = \text{ca. } 1\%$ ). Speziell der Vergleich zw. Verbindung **17** und **16** (vgl. Abschnitt 2.3.4,  $\varphi_F = 2\%$ ) ist frappierend: Obwohl beide Verbindungen die gleiche Germolhälfte enthalten, sind die Quantenausbeuten dennoch sehr unterschiedlich. Der BINOL-Rest quencht demnach effektiv die Lumineszenz. Es liegt daher der Schluss nahe, dass die an das Germaniumatom gebundenen Sauerstoffatome und evtl. auch die Trimethylsilylgruppen einen negativen Einfluss auf die Lumineszenzeigenschaften aufweisen. Zudem ist auch denkbar, dass die Torsionsschwingung der Naphthylsysteme zueinander für das Quenching verantwortlich ist. In diesem Falle würde die Schwingungsfrequenz bei den Naphtholverbindungen die Lumineszenz effektiver quenchen als bei den Naphthylsystemen.



**Abbildung 26:** Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung **17** bei RT (Toluol).

**Tabelle 11:** Lebenszeiten der angeregten Zustände von Verbindung **17** ( $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$ , 2-MeTHF).

Temperatur	Wellenlänge	Lebenszeiten
RT	480 nm	< 1 ns
77 K	470 nm	1.8 ns (80 %) 3.2 ns (20 %)

Auch bei Verbindung **17** handelt es sich um einen reinen Fluoreszenzemitter. Die Lebenszeiten in Lösung liegen sowohl in der Kälte als auch bei RT unter 3 ns.

Abschließend wurde versucht, weitere Derivate mit Binaphthylrückgrat darzustellen. In diesem Zusammenhang wurden die literaturbekannten 3,3'-Bis(trimethylsilyl)-2,2'-dibromobinaphthyl<sup>[126]</sup> und 3,3'-Dicynao-2,2'-dibromobinaphthyl<sup>[127]</sup> synthetisiert. Die Umsetzung dieser substituierten Binaphthyle mit verschiedenen 1,1-Dichlorotetraarylgermolen war jedoch nicht erfolgreich



## 2.5 Weitere chirale Substituenten

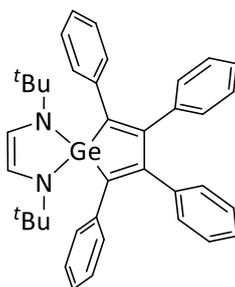
Da die bislang diskutierten Verbindungen allesamt weder TADF noch CPL zeigen und zudem in der Mehrheit sehr geringe Quantenausbeuten aufweisen, wurden alternative chirale Substituenten untersucht. In diesem Kapitel werden diejenigen Verbindungen diskutiert, die weder BINOLe noch einen Binaphthylsystem als chiralen Substituenten beinhalten. Folgende chirale Reste wurden stattdessen eingesetzt:

- 1,2-Diaminozyklohexan (Verbindungen **18** & **19**, Abschnitt 2.5.1)
- 2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraphenyldioxolan-4,5-dimethanol (Verbindung **20**, Abschnitt 2.5.2)
- chiraler Ester/chiraler Butylrest (Verbindungen **4** & **21**, Abschnitt 2.5.3)

Die Substituenten sind enantiomerenrein kommerziell erhältlich oder in wenigen Stufen synthetisch gut zugänglich und wurden mit den entsprechenden 1,1-Dichlorotetraarylgermolen (vgl. Kapitel 2.2, Seite 23ff.) umgesetzt.

### 2.5.1 Diaminozyklohexylverbindungen (*R,R*)-**18** und (*R,R*)-**19**

1,2-Diaminozyklohexane sind  $C_2$ -symmetrische Verbindungen mit zwei Stereozentren, wobei beide Enantiomere preiswert kommerziell erhältlich sind. Sie haben sich in einer großen Anzahl an Reaktionen als vielseitige Liganden bewährt und erfreuen sich deshalb großer Beliebtheit als Auxiliare in asymmetrischen Katalysereaktionen.<sup>[128]</sup> Literaturbeispiele für diaminosubstituierte Tetraarylgermole gibt es dagegen bislang nur wenige; es sei lediglich auf die Arbeiten von *West & Müller et al.* hingewiesen (vgl. **Schema 22**).

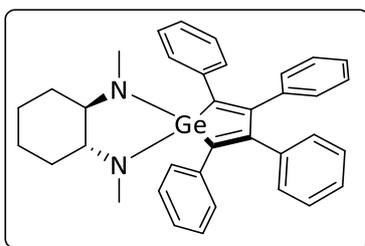


**Schema 22:** Struktur von N,N-Di(*tert*-butyl)ethylenediimin-Germol nach *West & Müller 2008*<sup>[129]</sup>.

In dieser Arbeit wurde das Dianion des Tetraphenylgermols mit N,N-Di(*tert*-butyl)ethylenediimin umgesetzt, wobei ein Mechanismus über intermediär gebildete Germolen (via Lithiumtransfer von Germol zu Diimin) diskutiert wird.<sup>[129]</sup> In der vorliegenden Arbeit wurden die Zielverbindungen **18** und **19** durch Umsetzung des enantiomerenreinen Diamins mit Triethylamin und den entsprechenden 1,1-Dichlorotetraarylgermolen dargestellt.

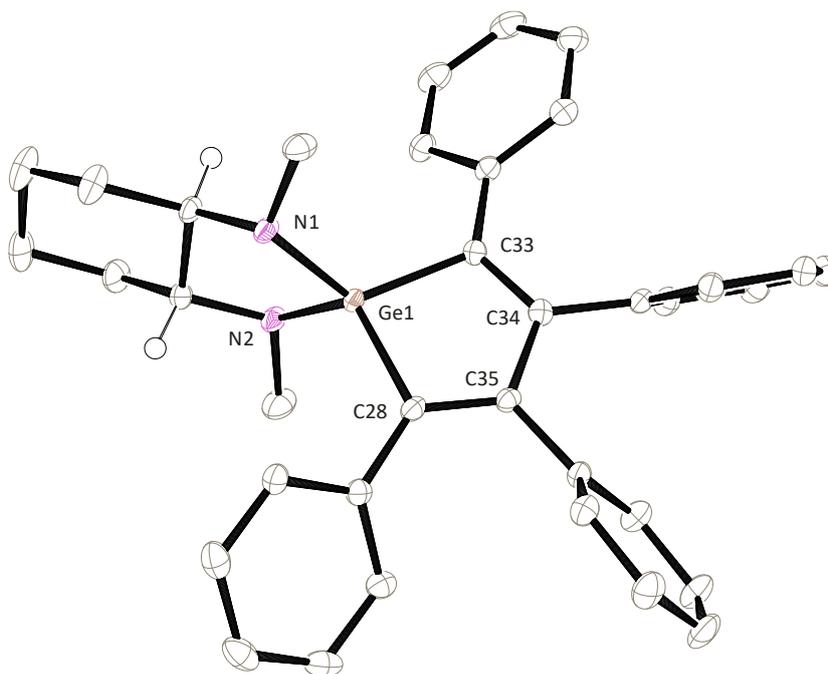
### Verbindung (*R,R*)-18

**Synthese:** Das kommerziell erhältliche enantiomerenreine (*R,R*)-*N,N*-Dimethylzyklohexandiamin wurde mit 1,1-Dichlorotetraphenylgermol (**7**) und Triethylamin in DCM umgesetzt. Nach einer Stunde wurde die Suspension filtriert und das Produkt kristallin aus einer konzentrierten Benzollösung erhalten (Ausbeute: 71 %,  $[\alpha]_D^{20} = +516 \frac{^\circ \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{dm}^3}$ ,  $c = 1.0 \text{ mg/mL}$  in Toluol).



**Schema 23:** Struktur von Verbindung (*R,R*)-18.

**Molekülstruktur:** Die Molekülstruktur von Verbindung **18** ist in **Abbildung 27** gezeigt. Auch in dieser Verbindung ist das zentrale Germaniumatom verzerrt tetraedrisch koordiniert.

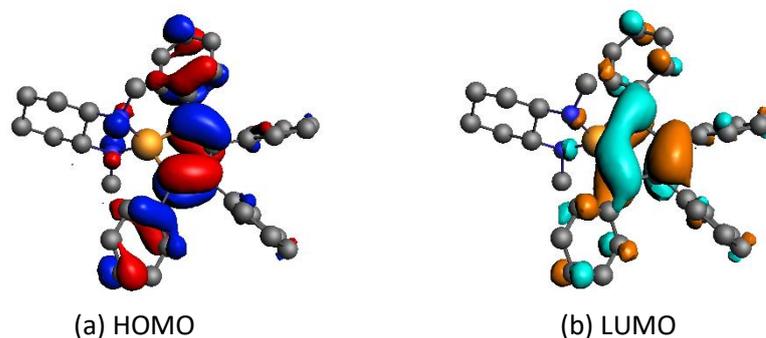


**Abbildung 27:** Molekülstruktur (ORTEP) von Verbindung (*R,R*)-18 bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Wasserstoffatome (mit Ausnahme derjenigen an den beiden stereogenen C-Atomen) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ge1–N1 1.8415(17), Ge1–N2 1.8415(17), Ge1–C28 1.9436(19), Ge1–C33 1.9502(19), C33–C34 1.358(3), C34–C35 1.521(3), C28–C35 1.355(3) und Winkel [°]: N2–Ge1–N1 92.68(7), C28–Ge1–C33 90.46(8), C33–C34–C35 117.56(16), C28–C35–C34 116.99(16), C35–C28–Ge1 107.80(14). Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $\omega R_2 = 0.07$ .

Der Bisswinkel des chiralen Diaminliganden beträgt  $92.68^\circ$  und liegt damit in der Größenordnung des C28–Ge1–C33-Winkels mit  $90.46^\circ$ . Die Ge–N-Bindungslängen liegen mit  $1.84 \text{ \AA}$  im Bereich von *Růžička et al.* publizierten Werten für ein boraguanidinat-stabilisiertes Germylen ( $1.85$  bis  $1.86 \text{ \AA}$ )<sup>[130]</sup> und einer von *Pérez-Carreño et al.* veröffentlichten diaminobenzol-substituierten Dimethylgermaniumverbindung ( $1.85 \text{ \AA}$ )<sup>[131]</sup>. Die Phenylringe sind auch hier im Festkörper propellerartig angeordnet und dabei um folgende Werte gegen die Fünfring-Ebene geneigt:  $34$  &  $46^\circ$  ( $\alpha$ -Ringe) bzw.  $57$  &  $64^\circ$  ( $\beta$ -Ringe). Spannt man jeweils eine Ebene zwischen N2–Ge1–N1 und C28–Ge1–C33 auf, so stehen diese in einem Winkel von  $87^\circ$  aufeinander.

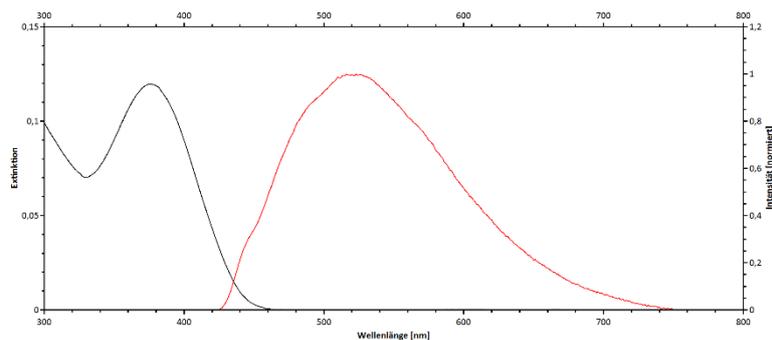
**NMR-Spektroskopie:** Verbindung **18** zeigt analog zu den BINOL-Verbindungen (vgl. Kapitel 2.3) verbreiterte Signale im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum für die *ortho*- und *meta*-Wasserstoffatome der  $\beta$ -Phenylringe. Die Substitution mit dem sterisch wenig anspruchsvollen Diaminozyklohexan scheint also die Rotation dieser Ringe bereits einzuschränken.

**DFT-Rechnungen:** Bei Verbindung **18** sind die Grenzorbitale nicht räumlich voneinander getrennt. Sowohl das HOMO als auch das LUMO befinden sich auf der Germolseite.



**Abbildung 28:** Geometrieoptimierung von Verbindung **18** auf B3LYP-D3/TZP-Niveau. Dargestellt sind zudem die beiden Grenzorbitale (Isovalue = 0.03).

**Optische Spektroskopie:** Verbindung **18** zeigt in Toluol ein Absorptionsmaximum bei  $375 \text{ nm}$  und ein Emissionsmaximum bei  $520 \text{ nm}$ . Ersteres ist somit blauverschoben, letzteres rotverschoben im Vergleich zum 1,1-Dichlorotetraphenylgermol **7** ( $383 \text{ nm}$  &  $510 \text{ nm}$ , vgl. **Tabelle 6**, Seite 27). Die Fluoreszenz-Quantenausbeute in Toluol beläuft sich auf  $\varphi_F = 0.7\%$ . Die Substitution des 1,1-Dichlorotetraphenylgermol-Edukts (**7**) mit dem Diamin wirkt sich folglich nicht günstig auf die Quantenausbeute aus.



**Abbildung 29:** Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung **18** bei RT (Toluol).

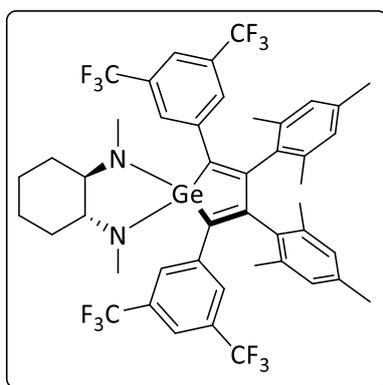
Die Messung der Lebenszeiten der angeregten Zustände bei RT zeigen, dass es sich bei Verbindung **18** um einen Fluoreszenzmitter handelt.

**Tabelle 12:** Lebenszeiten der angeregten Zustände von Verbindung **18** ( $\lambda_{exc} = 308 \text{ nm}$ , 2-MeTHF).

Temperatur	Wellenlänge	Lebenszeiten
RT	520 nm	< 1 ns

### Verbindung (*R,R*)-**19**

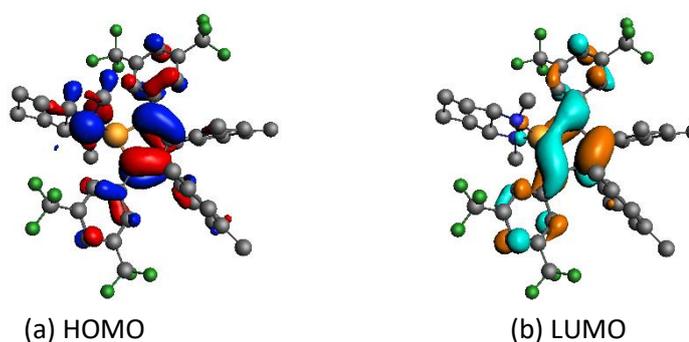
**Synthese:** Die Synthese erfolgte im NMR-Maßstab analog zu Verbindung **18**. Das kommerziell erhältliche enantiomerenreine (*R,R*)-*N,N*-Dimethylzyklohexandiamin wurde mit 1,1-Dichlorotetraarylgermol **10** und Triethylamin in Benzol umgesetzt. Nach einer Stunde wurde die Suspension filtriert und das Produkt quantitativ in Form eines gelben Pulvers erhalten ( $[\alpha]_D^{20} = +271 \frac{^\circ \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$ ,  $c = 1.0 \text{ mg/mL}$ , Toluol).



**Schema 24:** Struktur von Verbindung (*R,R*)-**19**.

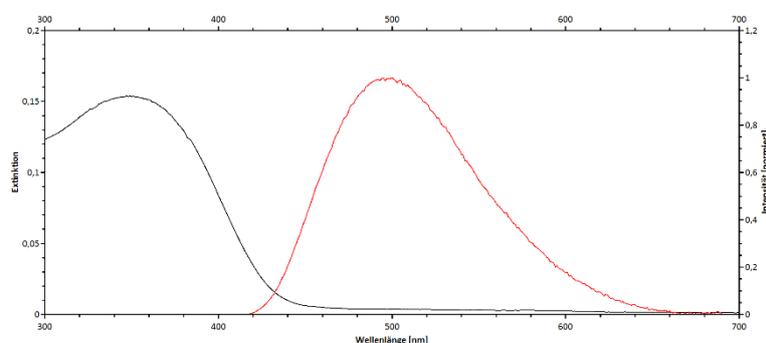
**NMR-Spektroskopie:** Verbindung **19** zeigt im aliphatischen Bereich des  $^1\text{H}$  NMR-Spektrums drei Signale für die Methylgruppen des Germols. Analog zu Verbindung **17** (vgl. Abschnitt 2.4, Seite 45) ist demnach das Rotationsvermögen der  $\beta$ -Mesitylringe eingeschränkt und die *ortho*-Methylgruppen sind nicht chemisch äquivalent. Entsprechend werden für die beiden *meta*-Wasserstoffatome der Mesitylringe ebenfalls zwei Signale erhalten. Die Verbindung zeigt im  $\{^1\text{H}\}^{19}\text{F}$  NMR-Spektrum ein Signal bei  $-62.9$  ppm.

**DFT-Rechnungen:** Trotz  $\text{CF}_3$ -Substitution am Germol sind die Grenzorbitale räumlich nicht getrennt. Zwar erstreckt sich das HOMO zum Teil auch auf die Diamin-Seite (ausgeprägter als bei Verbindung **18**), der Großteil liegt jedoch wie das LUMO auf der Germolseite.



**Abbildung 30:** Geometrieoptimierung von Verbindung **19** auf B3LYP-D3/TZP-Niveau. Dargestellt sind zudem die beiden Grenzorbitale (Isovalue = 0.03).

**Optische Spektroskopie:** Verbindung **19** zeigt in Toluol ein Absorptionsmaximum bei 347 nm und ein Emissionsmaximum bei 492 nm. Beide Maxima sind somit leicht blauverschoben im Vergleich zum 1,1-Dichlorotetraarylgermol **10** (351 & 506 nm, vgl. **Tabelle 6**, Seite 27). Die Lumineszenzintensität ist qualitativ vergleichbar mit Verbindung **18**. Dies zeigt, dass auch das 1,2-Diaminozyklohexan – ähnlich dem BINOL – die Lumineszenz des deutlich lumineszenteren 1,1-Dichlorogermol-Edukts **10** effektiv quencht.

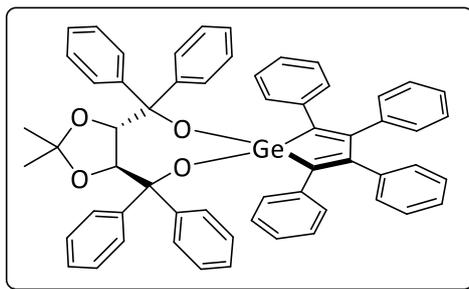


**Abbildung 31:** Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung **19** bei RT (Toluol).

### 2.5.2 TADDOL-Verbindung (*S,S*)-**20**

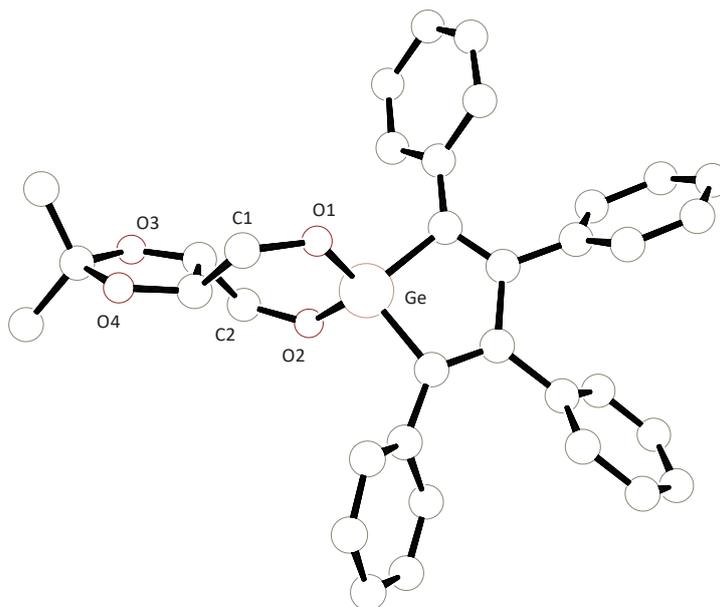
Da die BINOL-Verbindungen (vgl. Kapitel 2.3) in guten Ausbeuten zugänglich sind, jedoch nur schwache Lumineszenz in Lösung zeigen, lag der Schritt nahe, ein anderes Diol als chiralen Substituenten einzusetzen. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit das 2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -tetraphenyldioxolan-4,5-dimethanol (*kurz* TADDOL) eingesetzt. Die entsprechende Germolverbindung **20** wird in diesem Abschnitt diskutiert. TADDOLe werden durch den Umsatz von Weinsäureestern mit Phenylgrignards erhalten und sind auf diese Weise synthetisch leicht zugänglich und zudem einfach derivatisierbar.<sup>[132]</sup> Sie gehen auf Arbeiten von *D. Seebach et al.* zurück und sind integraler Bestandteil der asymmetrischen Synthese & Katalyse und dienen zudem zur Trennung von Racematen.<sup>[133]</sup>

**Synthese:** Das kommerziell erhältliche enantiomerenreine (*S,S*)-TADDOL wurde mittels Kaliumhydrid in das Kaliumsalz überführt und anschließend im NMR-Maßstab mit 1,1-Dichlortetraphenylgermol (**7**) in THF umgesetzt. Nach Filtration und Extraktion wurde das Produkt kristallin aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei RT erhalten (Ausbeute: 48 %,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +166 \frac{\text{°} \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$  ( $c = 1.0 \text{ mg/mL}$ , Toluol).



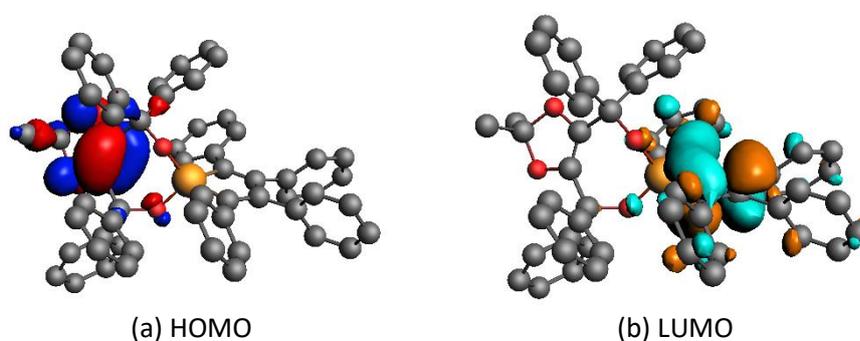
Schema 25: Struktur von Verbindung (*S,S*)-**20**.

**Molekülstruktur:** In **Abbildung 32** ist die Molekülstruktur von Verbindung **20** gezeigt. Da die Kristallqualität unzureichend war, stellt die Abbildung lediglich einen Konnektivitätsbeweis dar und es können keine Bindungslängen oder –winkel diskutiert werden.



**Abbildung 32:** Molekülstruktur (Kugel-Stab-Darstellung) von Verbindung **20**. Aufgrund der unzureichenden Kristallqualität sind keine thermischen Ellipsoide abgebildet. Wasserstoffatome sowie die Phenylgruppen an C1 und C2 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Raumgruppe  $P2_1$ .

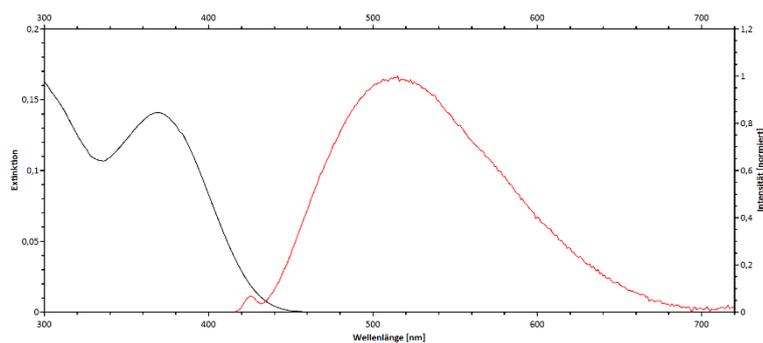
**DFT-Rechnungen:** Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen zeigen, dass die Grenzorbitale von Verbindung **20** räumlich getrennt sind. Das HOMO befindet sich dabei auf der TADDOL-Seite, das LUMO auf der Germolseite (vgl. **Abbildung 33**).



**Abbildung 33:** Geometrieoptimierung von Verbindung **20** auf B3LYP-D3/TZP-Niveau. Dargestellt sind zudem die beiden Grenzorbitale (Isovalue = 0.03).

**Optische Spektroskopie:** Das Absorptionsmaximum von Verbindung **20** liegt in Toluol bei 370 nm und das Emissionsmaximum bei 515 nm. Ersteres ist somit deutlich blauverschoben im Vergleich zum 1,1-Dichlorotetraphenylgermol **7** (383 & 510 nm, vgl. **Tabelle 6**, Seite 27), wohingegen sich das Emissionsmaximum nur geringfügig rotverschoben hat. Die Lumineszenzintensität ist qualitativ vergleichbar mit Verbindung **13** und zeigt keine signifikante Steigerung im Vergleich zum 1,1-Dichlorotetraphenyl-Edukt **7** ( $\varphi_F = 0.9\%$ ).

## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 34:** Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung **20** bei RT (Toluol).

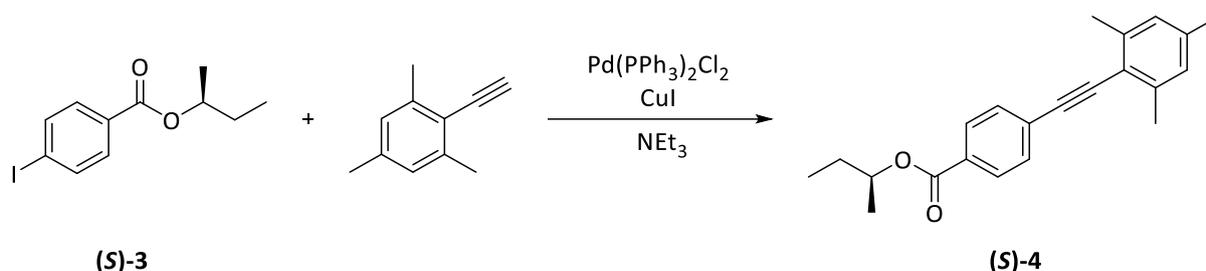
Obwohl bei Verbindung **20** die Grenzorbitale räumlich getrennt sind und die beiden Molekülhälften annähernd senkrecht aufeinander stehen (wie die vergleichbaren BINOL-Verbindungen), zeigen die Lebenszeiten der angeregten Zustände, dass es sich um einen Fluoreszenzemitter handelt (vgl. **Tabelle 13**).

**Tabelle 13:** Lebenszeiten der angeregten Zustände von Verbindung **20** ( $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$ , 2-MeTHF).

Temperatur	Wellenlänge	Lebenszeiten
RT	520 nm	< 1 ns

### 2.5.3 Verbindungen (S)-4 und (S,S)-21

Ein alternativer Ansatz zur Implementierung von Chiralität in die Zielverbindung war die Inkorporierung eines chiralen Esters in das Germolrückgrat. Die Idee dabei war, nicht erst durch Substitution mit einem chiralen Liganden ein chirales Molekül zu erhalten, sondern direkt das lumineszierende Germol chiral zu gestalten. Dabei wurde das mit einem chiralen Ester substituierte Biarylacetylen **4** synthetisiert und anschließend versucht, dies am Zirkonium zu zyklisieren bzw. in das Germol zu überführen.



**Schema 26:** Darstellung des chiralen Acetylens (S)-4.

Das chirale Aryliodid **3** ( $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +27 \frac{\text{°}\cdot\text{mL}}{\text{g}\cdot\text{dm}}$ ,  $c = 1.0 \text{ mg/mL}$ , Methanol) wurde durch Veresterung von 4-Iodbenzoylchlorid mit kommerziell erhältlichem enantiomerenreinen (S)-2-Butanol erhalten. Durch anschließende Sonogashira-Kupplung mit 2-Mesitylacetylen wurde das chirale Acetylen **(S)-4** (Ausbeute: 84 %,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +25 \frac{\text{°}\cdot\text{mL}}{\text{g}\cdot\text{dm}}$ ,  $c = 1.0 \text{ mg/mL}$ , Methanol) gewonnen. Anschließend wurde versucht, das Acetylen nach folgenden Methoden umzusetzen:

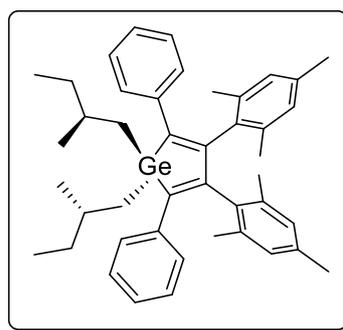
- Zyklisierung am Zirkonium via Negishi-Route (vgl. Abschnitt 2.1)
- Zyklisierung am Zirkonium mit dem Rosenthal-Reagenz (vgl. Abschnitt 2.1)
- Umsetzung mit Lithium in Diethylether, Bildung des entsprechenden Dilithio-Tetraarylbutadiens und anschließend Zugabe von  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$  (vgl. Abschnitt 2.2)

Keiner der angegebenen Routen führte jedoch zum Ziel und es konnte keine Methode gefunden werden, das chirale Acetylen in einen Fünfring zu überführen.

### Verbindung (S,S)-21

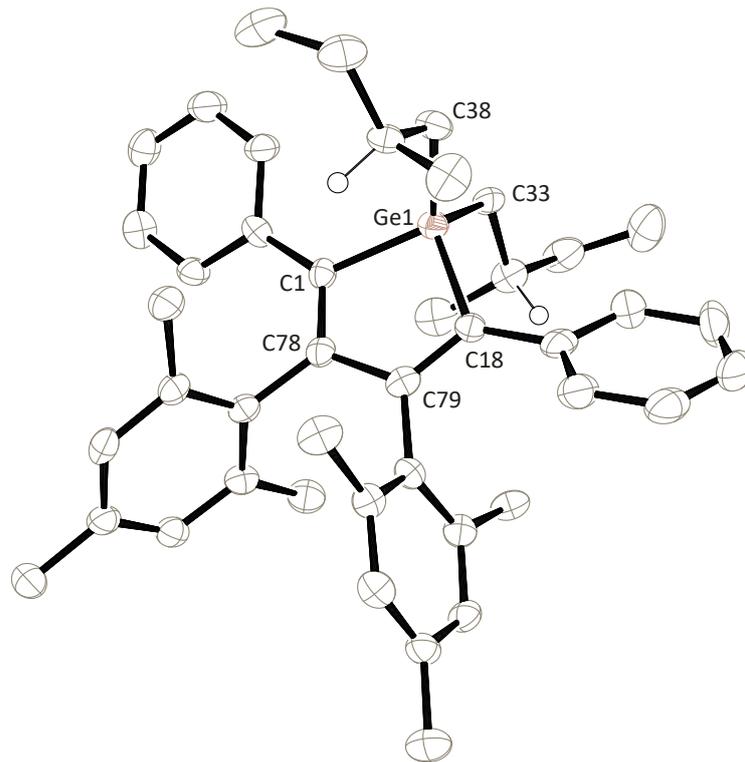
Bei Verbindung **21** war das Ziel, einen kinetisch inerten leuchtstarken CPL-Emitter zu erhalten. Da die bislang diskutierten Verbindungen allesamt keine verzögerte Fluoreszenz zeigen, wurde nicht länger versucht, durch zwei senkrecht aufeinander stehende Donor-Akzeptor-Einheiten (vgl. Abschnitt 1.3) einen TADF-Emitter zu erhalten. Stattdessen wurde das 1,1-Dichlorotetraarylgermol **8** mit zwei chiralen Butylresten substituiert und der Schwerpunkt auf die zirkular polarisierte Lumineszenz gelegt. Der synthetische Zugang zu derartigen Verbindungen wurde von *Jutzi et al.* bereits 1981 beschrieben: Durch Umsetzung von 1,1-Dichlorotetraphenylgermol mit Alkyl- und Arylgrignards konnten hydrolysebeständige Germolverbindungen gewonnen werden.<sup>[134]</sup>

**Synthese:** Das 1,1-Dichlorotetraarylgermol **8** wurde bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit dem Grignard-Reagenz des enantiomerenreinen (S)-Bromo-2-methylbutans in THF umgesetzt und über Nacht gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung konnte das Produkt kristallin aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung bei  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten werden (Ausbeute: 27 %,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +123 \frac{\text{ }^{\circ}\cdot\text{mL}}{\text{g}\cdot\text{dm}}$ ,  $c = 1.0\text{ mg/mL}$ , *n*-Pentan).



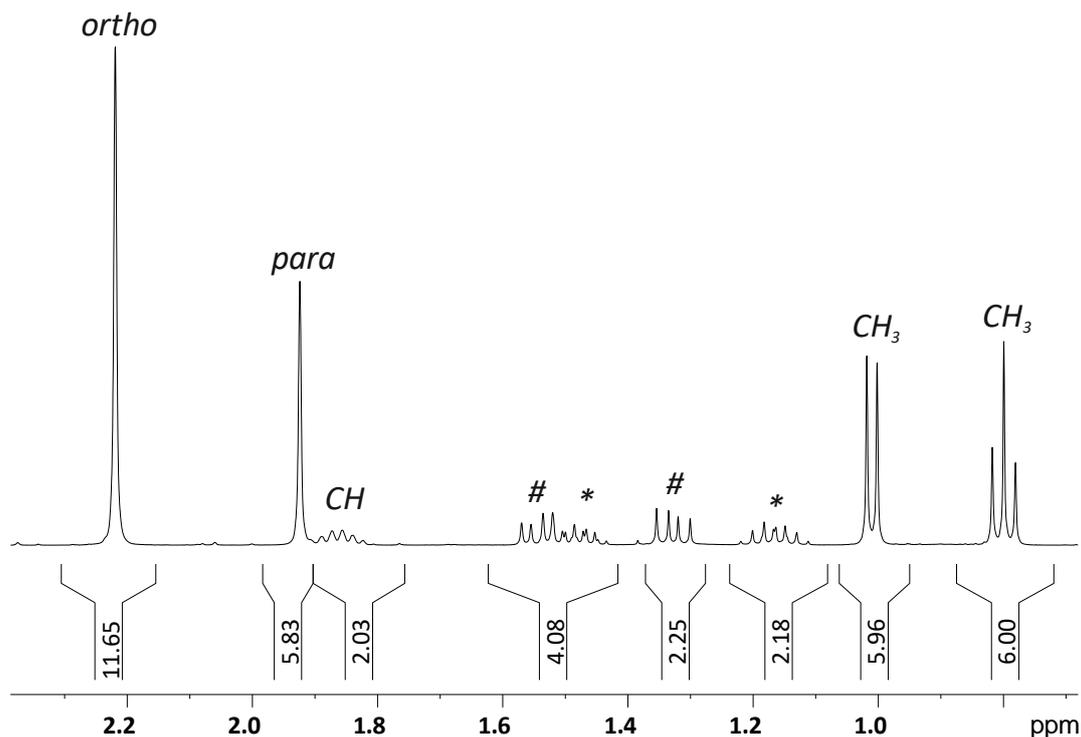
**Schema 27:** Struktur von Verbindung (S,S)-21.

**Molekülstruktur:** Die Molekülstruktur von Verbindung **21** ist in **Abbildung 35** dargestellt. Das zentrale Germaniumatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Mit Ausnahme des C18–Ge1–C1-Bisswinkels ( $89.7^{\circ}$ ) kommen die restlichen Winkel mit  $108$  bis  $115^{\circ}$  dem idealen Tetraederwinkel sehr nahe. Die Germanium-Kohlenstoff-Bindungen liegen mit  $1.94$  bis  $1.97\text{ \AA}$  alle im Rahmen literaturbekannter Werte.<sup>[135-137]</sup> Die propellerartig angeordneten Phenylsubstituenten sind um  $21$  bzw.  $37^{\circ}$  gegen die Fünfringebene geneigt; die Mesitylsubstituenten um  $71^{\circ}$ .



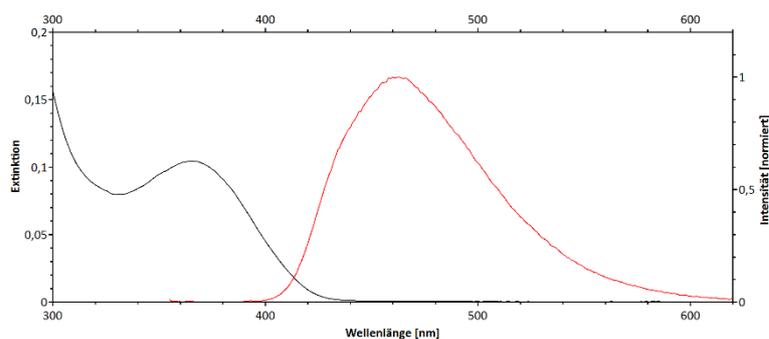
**Abbildung 35:** Molekülstruktur (ORTEP) von Verbindung (*S,S*)-**21** bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide. Wasserstoffatome (mit Ausnahme derjenigen an den beiden stereogenen C-Atomen) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ge1–C18 1.936(6), Ge1–C1 1.946(6), Ge1–C33 1.955(6), Ge1–C38 1.973(7), C1–C78 1.362(9), C18–C79 1.355(9), C78–C79 1.511(9) und Winkel [°]: C18–Ge1–C1 89.7(3), C33–Ge1–C38 111.9(3), C18–Ge1–C33 115.5(3), C1–Ge1–C33 113.5(3), C1–Ge1–C38 113.3(3), C78–C1–Ge1 108.6(5), C79–C18–Ge1 108.0(5), C18–C79–C78 117.9(6), C1–C78–C79 115.8(6). Raumgruppe  $P2_1$ ,  $\omega R_2 = 0.13$ .

**NMR-Spektroskopie:** Verbindung **21** zeigt im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum im aliphatischen Bereich für die *ortho*-Methylgruppen der Mesitylreste nur ein Signal (vgl. **Abbildung 36**). Dementsprechend wird die Rotation der Mesitylringe auf der NMR-Zeitskala nicht durch die Butylreste beeinträchtigt. Aufgrund des chiralen Zentrums sind die beiden Wasserstoffatome der  $\text{CH}_2$ -Gruppen im Butylrest diastereotop und zeigen jeweils zwei Signale.



**Abbildung 36:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von Verbindung (*S,S*)-**21**. Bei den mit \* und # markierten Signalen handelt es sich um die diastereotopen Wasserstoffatome der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des chiralen Butylrests.

**Optische Spektroskopie:** Verbindung **21** zeigt ein Absorptionsmaximum bei 366 nm und ein Emissionsmaximum bei 460 nm. Beide Maxima sind dementsprechend deutlich blauverschoben im Vergleich zum Dichlorogermol **8** (390 und 515 nm, vgl. **Tabelle 6**, Seite 27). Die Butylreste beeinflussen demnach signifikant die optischen Eigenschaften. In Toluol wurde bei RT eine Fluoreszenz-Quantenausbeute von  $\varphi_{\text{F}} = 41\%$  bestimmt. Verbindung **21** zeigt damit die höchste Quantenausbeute aller in dieser Arbeit dargestellten Zielverbindungen – und das obwohl die Mesitylreste in Lösung bei RT frei rotieren (vgl. Abschnitt NMR-Spektroskopie). Dies deckt sich mit den bisherigen Ergebnissen, dass das Rotationsvermögen der  $\beta$ -Mesitylreste keinen signifikanten Einfluss auf die Quantenausbeute aufweist. Für Germole mit  $\beta$ -Mesitylresten scheint vielmehr die Substitution am Germaniumatom entscheidend zu sein. Die Quantenausbeuten der Zielverbindungen sind signifikant höher, wenn weder ein Stickstoffatom (Verbindung **19**,  $\varphi_{\text{F}} = 0.7\%$ ) noch ein Sauerstoffatom (BINOL-Verbindungen,  $\varphi_{\text{F}} = \text{ca. } 1\%$ ) an das Germaniumatom gebunden sind. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen können bei der butylsubstituierten Verbindung **21** zudem auch keine Torsionsschwingungen zwischen den Naphthol- bzw. Naphthylhälften auftreten.



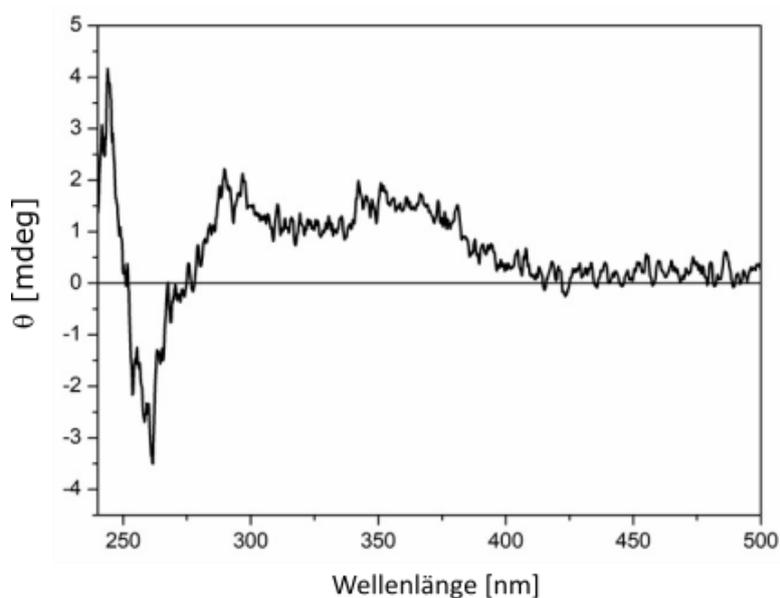
**Abbildung 37:** Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung **21** bei RT (Toluol).

**Tabelle 14:** Lebenszeiten der angeregten Zustände von Verbindung **21** ( $\lambda_{exc} = 308$  nm, 2-MeTHF).

Temperatur	Wellenlänge	Lebenszeiten
RT	455 nm	1.9 ns
77 K	454 nm	4.5 ns

Verbindung **21** ist ebenfalls ein Fluoreszenzemitter. Die Lebenszeiten der angeregten Zustände (vgl. **Tabelle 14**) liegen sowohl bei RT als auch in der Kälte im einstelligen Nanosekundenbereich.

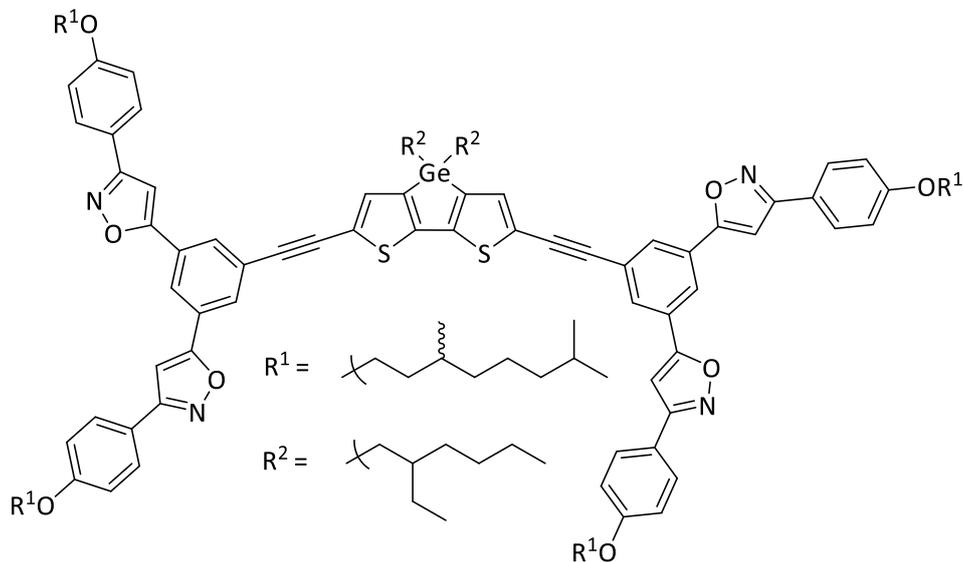
**CD- und CPL-Spektroskopie:** Die Zirkulardichroismus- sowie die zirkular polarisierte Lumineszenz-Eigenschaften wurden von Prof. Lorenzo di Bari (Universität Pisa) untersucht. Verbindung **21** zeigt nur ein sehr schwaches CD-Signal (vgl. **Abbildung 38**).



**Abbildung 38:** ECD-Spektrum (Elektronischer Zirkulardichroismus) von Verbindung **21**. Aufgenommen von Prof. Lorenzo di Bari, Universität Pisa.

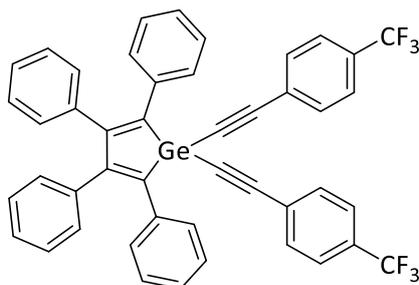
Die gemessenen Werte liegen deutlich unter denjenigen der BINOL-Verbindung **13** (vgl. **Abbildung 15**, Seite 37). Ein CPL-Signal konnte nicht detektiert werden. Die Butylreste haben demnach einen sehr geringen Einfluss auf die optischen Eigenschaften und die Übergänge sind praktisch nur durch das Germol festgelegt.

*Haino et al.* veröffentlichten im Jahre 2019 ein Dithienogermol (vgl. **Schema 28**), welches temperatur- und lösungsmittelabhängige CPL zeigt. Während in Chloroform bei RT ECD-Spektrum gemessen werden konnte, wurde in Methylzyklohexan ein CD-Signal detektiert. CPL wurde nur bei tiefen Temperaturen ( $< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) gemessen, wobei ein  $g_{\text{lum,max}}$ -Wert von  $|8 \cdot 10^{-4}|$  angegeben wird. In der Publikation führen die Autoren aus, dass erst bei einer speziellen supramolekularen Anordnung CD bzw. CPL durch die chiralen Seitenketten induziert wird, wobei diese helikale Anordnung temperatur- und lösungsmittelabhängig ist.<sup>[97]</sup>



**Schema 28:** Struktur des CPL-Germol-Emitters von *Haino et al.* 2019.<sup>[97]</sup>

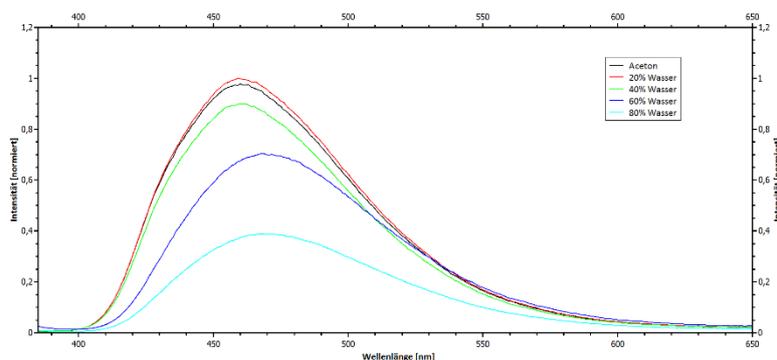
Auch *Braddock-Wilking et al.* fanden für ihre Verbindung (vgl. **Schema 29**) eine starke Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Aggregation. Die Verbindung zeigt eine 65-fache Steigerung der Fluoreszenz-Quantenausbeute bei Verdünnung einer Aceton-Lösung ( $\varphi_{\text{F}} = 0.4\%$ ) hin zu einer 90%-wässrigen Lösung ( $\varphi_{\text{F}} = 26\%$ ). Diesen Befund erklären die Autoren mit sog. *aggregation induced emission* (AIE), d.h. dass bei Aggregation der Luminophore strahlungslose Desaktivierungskanäle blockiert werden. Im Speziellen führen sie dies auf gehinderte intramolekulare Bewegungen und Rotationen zurück.<sup>[51]</sup>



**Schema 29:** Von *Braddock-Wilking et al.* **2011** veröffentlichtes Germol, an dem *aggregation induced emission* (AIE) untersucht wurde.<sup>[51]</sup>

Die durch Aggregation induzierte Emission ist ein weites Forschungsfeld, das seit etwa 20 Jahren intensiv untersucht wird und v.a. auf Arbeiten von *Tang et al.* zurückgeführt wird.<sup>[138]</sup> Die Bandbreite der untersuchten Verbindungstypen erstreckt sich dabei mittlerweile von einfachen Kohlenwasserstoffverbindungen, über heterozyklische und metallorganischen Molekülen bis hin zu Polymeren.<sup>[43]</sup> Die Arbeitsgruppe *Mullin* beschäftigte sich intensiv mit Gruppe 14-Metallolen: In diesen Verbindungen wird der AIE-Effekt hauptsächlich auf gehinderte intramolekulare Rotationen (*restricted intramolecular rotations*, RIR) zurückgeführt.<sup>[38, 41]</sup>

Die Aggregationseigenschaften von Verbindung **21** wurden daher nach der von *Braddock-Wilking et al.* beschriebenen Methode untersucht. Dabei wurde eine Lösung von Verbindung **21** in Aceton sukzessive mit Wasser verdünnt, um die Aggregation des unpolaren Moleküls in polarem Medium zu induzieren. Da die Verbindung (mit Ausnahme von Verbindung **17**) die einzige der in dieser Arbeit vorgestellten Moleküle ist, welche – zumindest kurzzeitig – hydrolysebeständig ist, bot es sich an, die Aggregationseigenschaften der Germolverbindungen exemplarisch an dieser zu untersuchen.



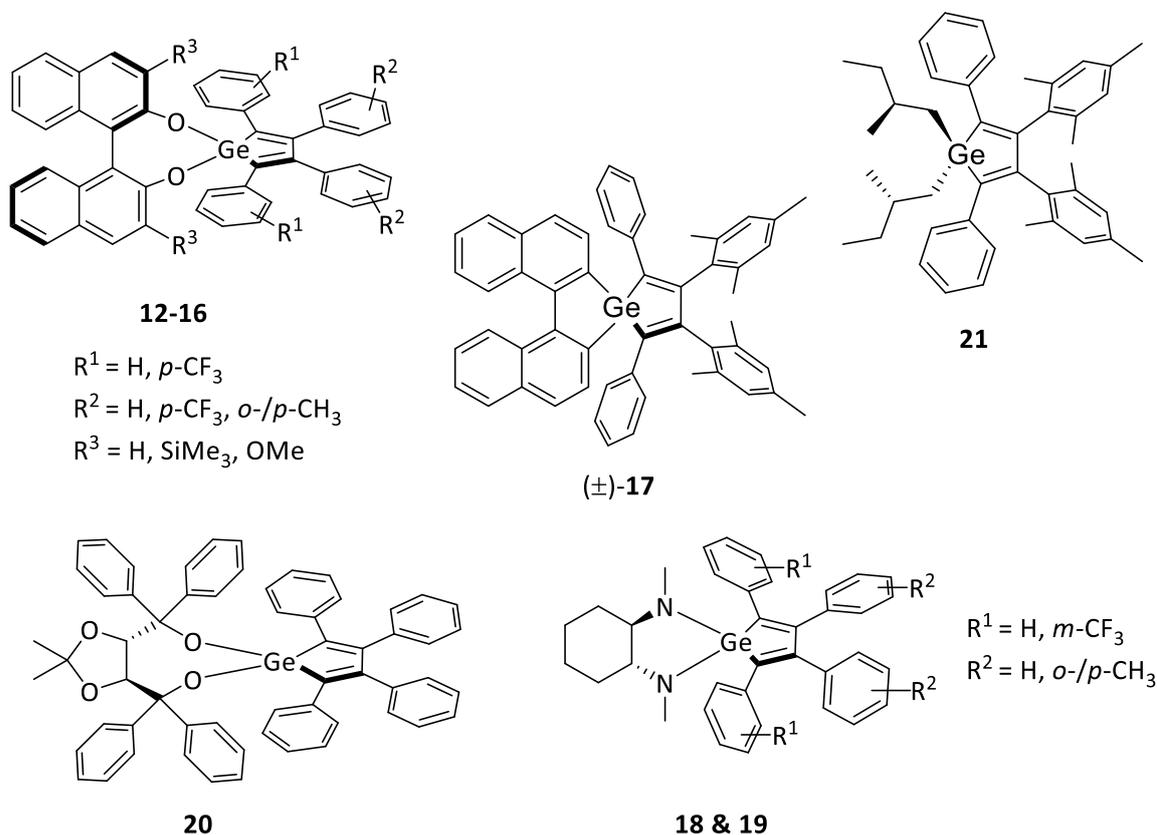
**Abbildung 39:** Emissionsspektren von Verbindung **21** bei RT. Die Acetonlösung wurde schrittweise mit Wasser verdünnt.

In **Abbildung 39** ist zu erkennen, dass das Emissionsmaximum von Verbindung **21** bei Zugabe von Wasser signifikant abnimmt und zudem eine leichte Rotverschiebung (von 460 zu 468 nm) zeigt. Dementsprechend wird die Abnahme der Lumineszenzintensität aufgrund der Verdünnung nicht durch AIE überkompensiert, wie dies bei der Verbindung von *Braddock-Wilking et al.* der Fall ist. Verbindung **21** zeigt demnach keine signifikante durch Aggregation induzierte Emission. Die Fluoreszenz-Quantenausbeute ist mit  $\varphi_F = 41\%$  in verdünnter Lösung bereits höher als die durch AIE erzielten Werte von Braddock-Wilking ( $\varphi_F = 26\%$ )<sup>[51]</sup> und Mullin (ca. 30%)<sup>[41]</sup> für vergleichbare Systeme.



### 3 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die folgenden chiralen Germolverbindungen dargestellt werden (vgl. **Schema 30**). Die Verbindungen wurden mittels NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgendiffraktometrie, Elementaranalysen, Massenspektrometrie und Drehwertmessungen charakterisiert.



**Schema 30:** Überblick über die in dieser Arbeit dargestellten chiralen Germolverbindungen.

Die optischen Eigenschaften der Verbindungen wurden mittels UV/Vis- und zeitaufgelöster Lumineszenzspektroskopie untersucht. Die Quantenausbeuten unterscheiden sich dabei signifikant zwischen den verschiedenen Verbindungsklassen. Während die BINOL-Verbindungen **12-16**, die TADDOL-Verbindung **20** und die 1,1-Diaminozyklohexylverbindungen **18 & 19** allesamt nur geringe Fluoreszenz-Quantenausbeuten zeigen ( $\varphi_F = \text{ca. } 1\%$ ), erzielt Verbindung **17** einen Wert von 25% und Verbindung **21** den in der vorliegenden Arbeit höchsten Wert von 41% für die Zielverbindungen. Die Substituenten am Germaniumatom haben dabei einen signifikanten Einfluss auf die Leuchtkraft. Zeigt das 1,1-Dichloro-2,5-diphenyl-3,4-dimesitylgermol **8** noch eine Fluoreszenz-Quantenausbeute von 47%, so sinkt dieser Wert durch Substitution der Chloratome mit trimethylsilyliertem BINOL (Verbindung **16**) auf 2%.

Demgegenüber verringert die Substitution desselben Edukts mit einem Binaphthylrest die Quantenausbeute nur auf 25 % (Verbindung **17**) und mit Butylresten (Verbindung **21**) sogar nur auf 41 %.

Die Struktur in Lösung wurde mittels VT-NMR-Spektroskopie aufgeklärt. Dabei hat sich gezeigt, dass mit Ausnahme der Butylreste (Verbindung **21**) alle chiralen Substituenten die Rotation der Ringe am  $\beta$ -Kohlenstoffatom des Germols einschränken. Die gehinderte Rotation wirkt sich dabei jedoch nicht förderlich auf die Lumineszenzintensität aus, wie es laut Literatur für ähnliche Verbindungen zu erwarten wäre.<sup>[41]</sup>

Die Verbindungen weisen mit Ausnahme von Verbindung **21** zwei fast senkrecht aufeinander stehende Molekülhälften auf, die über das zentrale verzerrt tetraedrisch koordinierte Germaniumatom verknüpft sind. DFT-Rechnungen konnten zeigen, dass bei der Mehrzahl der Moleküle die Grenzorbitale jeweils räumlich getrennt auf den Molekülhälften sind. Obwohl die Verbindungen damit die in der Literatur beschriebenen strukturellen Grundvoraussetzungen für TADF-Emitter aufweisen, konnte keine verzögerte Fluoreszenz beobachtet werden. Die Lebenszeiten der angeregten Zustände zeigen, dass alle Verbindungen reine Fluoreszenzemitter sind.

Die Umsetzung der Edukte mit enantiomerenreinen Substituenten führte zu Produkten, die gemäß Drehwert in einem Enantiomerenüberschuss vorliegen. Lediglich die Binaphthylverbindung **17** konnte ausschließlich als Racemat isoliert werden. Die Inkorporierung des Germols in die Binaphthylhälfte senkte bei dieser Verbindung den Diederwinkel zwischen den beiden Naphthylresten auf  $19^\circ$  und sorgte gleichzeitig für eine Aufweitung des Abstands der beiden Hälften zueinander. Auf diese Weise kann die Rotationsbarriere bei RT überwunden werden, sodass keine optische Aktivität mehr zu beobachten ist.

CD- und CPL-Messungen wurden von Prof. Lorenzo di Bari an der Universität Pisa (Italien) exemplarisch für die Verbindungen **13** und **21** durchgeführt. Während Verbindung **13** einen ausgeprägten Cotton-Effekt zeigt, konnte für beide Verbindungen keine zirkular polarisierte Lumineszenz gemessen werden. Bei beiden Verbindungen wirkte sich demnach die chirale Information in verdünnter Lösung nicht auf die Lumineszenz aus.

Abschließend wurde Verbindung **21** exemplarisch auf aggregationsinduzierte Emission (AIE) untersucht. Gemäß einer Literaturvorschrift sollte die Aggregation des unpolaren Moleküls durch sukzessive Verdünnung einer Aceton-Lösung mit Wasser induziert werden.<sup>[51]</sup> Die aufgenommenen Lumineszenzspektren lieferten dabei keinen Hinweis auf eine gesteigerte Lumineszenzintensität. Die Fluoreszenz-Quantenausbeute ist mit  $\phi_F = 41\%$  in verdünnter Lösung bereits höher als die durch AIE erzielten Werte von *Braddock-Wilking* ( $\phi_F = 26\%$ )<sup>[51]</sup> und *Mullin* (ca. 30%)<sup>[41]</sup> für vergleichbare Systeme.



## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeines

#### 4.1.1 Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Soweit nicht anderweitig angegeben, wurden sämtliche Synthesen unter Argon-Schutzgas mittels Schlenk-Technik oder in einem Handschuhkasten der Firma *MBraun* durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden durch ein *Solvent Purification System* der Firma *MBraun* vorgetrocknet. In **Tabelle 15** sind zudem diejenigen Lösungsmittel aufgelistet, welche zusätzlich absolutiert wurden.

**Tabelle 15:** Absolutierungsmethoden für ausgewählte Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Absolutierungsmethode
Acetonitril	Destillation über CaH <sub>2</sub>
Dichlormethan	Destillation über P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> oder CaH <sub>2</sub>
Diethylether	Destillation über NaK
Toluol	Destillation über NaK
Tetrahydrofuran	Destillation über Kalium
Triethylamin	Destillation über CaH <sub>2</sub>

Die kommerziell erhältlichen deuterierten Lösungsmittel Benzol-d<sub>6</sub> und THF-d<sub>8</sub> wurden über Kalium bzw. NaK destilliert. Das für die Tieftemperaturspektroskopie verwendete 2-Methyltetrahydrofuran wurde mittels ausgeheiztem Aluminiumoxid getrocknet. Sämtliche Lösungsmittel wurden mittels *freeze-pump-thaw* Methode drei Mal entgast und unter Argon-Atmosphäre in *Normag*<sup>®</sup>-Kolben über Molekularsieb (4 Å) gelagert.

Folgende Chemikalien wurden kommerziell bei *Merck* (ehemals *SigmaAldrich*), *abcr* oder *tci* erworben und ohne weitergehende Aufreinigung eingesetzt: 2-Iodmesitylen, 2-(4-Trifluormethyl)phenylacetylen, 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyliodid, 4-Iodbenzoylchlorid, (*S*)-2-Butanol, (*R*)/(*S*)-1,1'-Bi-2-naphthol, (*R*)-2,2'-Bis(methoxymethoxy)-1,1'-bi-2-naphthol, (±)-2,2-Dibromo-1,1'-binaphthyl, (*S,S*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraphenyldioxolan-4,5-dimethanol, (*R,R*)-*N,N*-Dimethylzyklohexandiamin, (*S*)-1-Bromo-2-methylbutan.

Nachstehende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Synthesen dargestellt: 2-Mesitylacetylen<sup>[101]</sup>, Rosenthal-Reagenz Cp<sub>2</sub>Zr(pyridin)(Me<sub>3</sub>SiC≡CSiMe<sub>3</sub>)<sup>[105]</sup>, Bis( $\eta^5$ -zyklopentadienyl)-2,5-diphenyl-3,4-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1-zirkonazyklopentadien<sup>[106]</sup>, 1,2-Bis(4-(trifluoromethyl)acetylen)<sup>[100]</sup>, 3,3'-Bis(trimethylsilyl)-1,1'-bi-2-naphthol<sup>[114]</sup>, 3,3'-Dimethoxy-1,1'-bi-2-naphthol<sup>[118]</sup>.

### 4.1.2 Einkristallröntgendiffraktometrie

Einkristallröntgendiffraktometrie-Messungen und die anschließende Datenaufbereitung (Strukturlösung & -verfeinerung) wurden von Dr. Hartmut Schubert am Institut für Anorganische Chemie im Arbeitskreis Wesemann durchgeführt. Die Kristalle wurden dabei an einem *Bruker Smart APEX II* Diffraktometer mit Mo-K $\alpha$ -Röntgenstrahlung vermessen. Als Monochromator diente Graphit. Die verwendeten Programme umfassten *Brukers APEX2 v2011.8-0* inkl. SADABS für die Absorptionskorrektur, SAINT für die Datenreduktion, SHELXS für die Strukturlösung sowie WinGX 1.70.01 & ShelXle als graphische Oberflächen für die Strukturverfeinerung mittels SHELXL.<sup>[139-141]</sup> Zur Darstellung der Molekülstrukturen und zur Erstellung der entsprechenden Bilddateien wurde das Programm *ORTEP3 for Windows v2014.1* verwendet.<sup>[142]</sup> Mit dem Programm *Mercury CSD 4.2.0* wurden spezielle Diederwinkel bzw. Ebenenschnittwinkel bestimmt.<sup>[143]</sup> Die kristallographischen Daten der jeweiligen Verbindungen sind im Anhang (S. 104ff.) aufgelistet.

### 4.1.3 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden am Institut für Anorganische Chemie sowie am Institut für Organische Chemie an folgenden Geräten aufgenommen:

- Bruker DRX-250 Spektrometer (5 mm ATM-Probenkopf)
- Bruker AVIII-300 NanoBay Spektrometer (5 mm BBFO-Probenkopf)
- Bruker AVII+400 Spektrometer (5 mm QNP Probenkopf)
- Bruker AVII+500 Spektrometer (5 mm TBO oder 5 mm BBO ATM Probenkopf mit VT-NMR-Einheit)
- Bruker Avance III HDX 700 mit 5 mm Prodigy ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}/^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ )-TCI-Cryo-Probenkopf
- 

Die Messungen am Bruker AVII+500 Spektrometer wurden dabei von Kristina Heß und Dr. Fatima Diab durchgeführt, am Bruker Avance III HDX 700 von Priska Kolb.

Die chemischen Verschiebungen sind in parts per million (ppm) relativ zu Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$ ) bzw.  $\text{CCl}_3\text{F}$  ( $^{19}\text{F}$ ) angegeben.<sup>[144]</sup> Die Spektren wurden beim Prozessieren nur dann nachträglich auf die Verschiebung des Restprotonensignals des deuterierten Lösungsmittels referenziert, wenn die Verschiebungsdifferenz größer als 0.1 ppm war (z.B. aufgrund eines fehlerhaften Lock-Signals). Bei der Auflistung der Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett. Das Kürzel br (breit) zeigt an, dass die Halbwertsbreite des Signals ungewöhnlich hoch ist. Kopplungen zwischen NMR-aktiven Kernen wurden mit der Abkürzung *J* angegeben, wobei die tiefgestellten Buchstaben die beiden beteiligten Kerne angeben und die hochgestellte Zahl die Anzahl an Bindungen, über die selbige koppeln. Die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Kernen erfolgte durch die Auswertung eindimensionaler  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-135-

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Spektren in Verbindung mit zweidimensionalen  $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-,  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC- und  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Experimenten.

#### 4.1.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden von Herrn Wolfgang Bock am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen mit einem *Vario Micro Cube Analyzer* gemessen.

#### 4.1.5 Optische Spektroskopie

UV/Vis-Spektren wurden an einem *PerkinElmer* Lambda 35 Zweistrahl-Spektrometer in Quarzglas-küvetten ( $d = 1 \text{ cm}$ ) aufgenommen. Dabei wurde darauf geachtet, dass die gemessenen Absorptionswerte stets unter dem Wert 1 lagen (Konzentrationen von ca.  $10^{-5} \text{ mol/L}$ ). Die Lumineszenzmessungen erfolgten an einem *PerkinElmer* LS 55 Fluoreszenz-Spektrometer bzw. an einem PTI Quantamaster QM4 Spectrofluorimeter bei Konzentrationen zw.  $10^{-5}$  und  $10^{-4} \text{ Mol pro Liter}$ . Die Lebenszeiten der angeregten Zustände wurden im Arbeitskreis Seitz am Institut für Anorganische Chemie von Prof. Michael Seitz und Dr. Wolfgang Leis an einem *Horiba* Fluorolog-3 DF Spectrofluorimeter mit einer gepulsten UV-LED (DeltaDiode-310,  $\lambda_{\text{exc}}=308 \pm 10 \text{ nm}$ , Pulsbreite ca.  $1 \text{ ns FWHM}$ ,  $P_{\text{avg}}=5 \mu\text{W}$ ) bestimmt. Die aufgenommenen Zerfallskurven wurden mit dem Software-Paket DAS analysis von *Horiba* angepasst. Tieftemperaturlebenszeiten wurden durch Abkühlen einer entsprechenden 2-Methyltetrahydrofuran-Lösung in NMR-Röhrchen (Durchmesser =  $5 \text{ mm}$ ) mit flüssigem Stickstoff gemessen. Hydrolyseempfindliche Verbindungen wurden in einem Handschuhkasten der Firma *MBraun* abgefüllt und luftdicht verschlossen. Lebenszeiten unter einer Nanosekunde konnten aufgrund der Pulsbreite der Anregungs-LED nicht zuverlässig bestimmt werden. Die entsprechenden Lebenszeiten sind daher mit „ $< 1 \text{ ns}$ “ gekennzeichnet.

Die CD-Spektren von Verbindung **13** wurden am Interfakultären Institut für Biochemie im Arbeitskreis von Prof. Thilo Stehle (Eberhard Karls Universität Tübingen) aufgenommen. Alle weiteren CD-Spektren sowie CPL-Spektren wurden von Dr. Francesco Zinna im Arbeitskreis von Prof. Lorenzo di Bari (Universität Pisa, Italien) an einem *Jasco* J-715 Spectropolarimeter (CD) bzw. an einem selbstgebauten Spectrofluoropolarimeter (CPL) gemessen.<sup>[145]</sup>

Quantenausbeuten wurden nach *Parker & Rees* gemäß folgender Gleichung bestimmt:

$$\varphi_X = \varphi_R \cdot \frac{\text{Grad}_X}{\text{Grad}_R} \cdot \frac{n_X^2}{n_R^2}$$

## Experimenteller Teil

Dabei stehen  $n$  für den Brechungsindex des entsprechenden Lösungsmittels (Toluol:  $n = 1.497$ , 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$ :  $n = 1.334$ ) und  $Grad$  für die linear gefittete Steigung der Auftragung integrierte Lumineszenzintensität versus Absorption bei der Anregungswellenlänge. Die Indices 'X' und 'R' stehen für Probe bzw. Referenz.<sup>[146]</sup>

Bei der Bestimmung der Fluoreszenz-Quantenausbeuten wurde zudem auf die Einhaltung der *HORIBA Jobin Yvon*-Richtlinien geachtet.<sup>[147]</sup> Dabei wurden die Absorptions- und Emissionsspektren von Konzentrationsreihen der entsprechenden Verbindung gemessen und in Relation zum externen Standard Chinin-Hemisulfat ( $\varphi_R = 54\%$ , 1%-ige Lösung in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )<sup>[148]</sup> gesetzt. Bei schwach lumineszierenden Proben ( $\varphi_F = \text{ca. } 1\%$ ) wurde für die Referenz zusätzlich ein Graufilter der Firma *Newport* (2.0 OD bei 632.8 nm) verwendet, sodass die Fluoreszenz und die Rayleigh-Streuung bei gleichen Spaltbreiten gemessen werden konnten. Die genauen Transmissionswerte des Graufilters in den entsprechenden spektralen Fenstern wurden mit einer Streuprobe ermittelt und anschließend bei den gemessenen Emissionsintensitäten berücksichtigt. Die Datenauswertung und -aufbereitung erfolgte mit den Programmen *Spectragryph v1.2.9* und *QtiPlot 0.9.8.9*.

### 4.1.6 Massenspektrometrie

Hochauflösende Massenspektren wurden am Institut für Organische Chemie (Abteilung Massenspektrometrie) von Dr. Dorothee Wistuba an einem *maxis 4G (Bruker Daltonik, Bremen)*-Spektrometer mit TOF Analysator durchgeführt. Die Ionisierung erfolgte mittels *atmospheric pressure chemical ionization* (APCI) oder *electrospray ionization* (ESI).

### 4.1.7 Flash-Säulenchromatographie

Die hydrolysebeständigen Verbindungen **1**, **2**, **3**, **4** und **21** sowie einige literaturbekannte Edukte wurden durch Flash-Säulenchromatographie aufgereinigt. Dabei wurde ein *Reveleris® X2*-System der Firma *Büchi* (ehemals *GRACE*) verwendet. Die Rohprodukte wurden mittels Dichlormethan oder Aceton auf Silica aufgezogen (*dry loading*, Verhältnis ca. 1:4) und anschließend mit erhöhtem Druck (i.d.R. ca. 3 bar) bei Lösungsmittelflussraten von ungefähr 50 mL/min über Silica eluiert. Das Verhältnis von Rohprodukt zu Silicamenge wurde je nach Trennproblem auf etwa 1:100 (d.h. 100 g-Säule auf 1 g Rohprodukt) angesetzt. Die Detektion der Fraktionen erfolgte mit UV-Detektoren. Als Laufmittel dienten *technical grade* Lösungsmittel; zumeist ein Gemisch aus *n*-Hexan und Ethylacetat. Die Säulen-Kartuschen wurden von der Firma *Dr. Maisch GmbH* erworben und nach Gebrauch mit kommerziell erhältlichem Silica ( $\varnothing = 0.04 - 0.063$  mm) wieder aufgefüllt.

#### 4.1.8 Drehwert-Bestimmung

Die Bestimmung der Drehwerte erfolgte an einem *PerkinElmer*-Polarimeter (Model 341) mit einer 1 dm-Küvette im Arbeitskreis von Prof. Thomas Ziegler am Institut für Organische Chemie an der Eberhard Karls Universität Tübingen. Die Lösungen wurden auf Konzentrationen von 1 mg/mL angesetzt (jeweils angegeben) und bei 20.0 °C mit der Wellenlänge der Natrium-D-Linie (589 nm) gemessen.

Bei hydrolyseempfindlichen Proben wurden die Lösungen in einem Handschuhkasten der Firma *MBraun* abgefüllt und die Küvette anschließend luftdicht verschlossen. Die gemessenen Drehwerte  $[\alpha]$  wurden gemäß folgender Gleichung (Biots Gesetz) in den spezifischen Drehwert  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  umgerechnet<sup>[149]</sup> ( $c$  = Konzentration in g/mL,  $d$  = Wegstrecke des polarisierten Lichts in der Lösung in dm, d.h. Küvettenlänge):

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{[\alpha]}{c \cdot d}$$

#### 4.1.9 DFT-Rechnungen

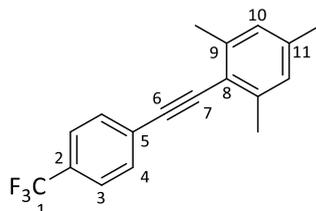
Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) wurden mit dem Programm ADF (*Amsterdam Density Functional 2017.105*)<sup>[150]</sup> mit Rechenressourcen des *Baden-Wuerttemberg HPC Cluster (bwForCluster) for Computational Chemistry* (grant no INST 40/467-1 FUGG, JUSTUS cluster) durchgeführt. Die Geometrieoptimierungen wurden dabei mit dem Hybridfunktional B3LYP<sup>[151]</sup> mit Dispersionskorrektur D3 nach *Grimme et al.*<sup>[152]</sup> sowie den Triple-Zeta Slater Type Basissätzen<sup>[153]</sup> TZP bzw. *all electron* TZ2P für das zentrale Germaniumatom berechnet. Auf relativistische Korrekturen wurde verzichtet. Dem Parameter der numerischen Integration wurde im Programm der Wert *good* zugewiesen.<sup>[154]</sup> Als Startgeometrien dienten – sofern vorhanden – die entsprechenden Molekülstrukturen. Auf die Darstellung von Wasserstoffatomen bei den optimierten Geometrien wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit in allen Fällen verzichtet.



## 4.2 Synthesevorschriften

*Anmerkung:* Die Nummerierung der Atome in den einzelnen Verbindungen dient lediglich zur Zuordnung der NMR-Signale und entspricht deshalb nicht der IUPAC-Nomenklatur.

### 4.2.1 Verbindung 1



**Durchführung:** Die generelle Vorschrift für die Sonogashira-Kupplung ist an Arbeiten von *Marder et al.* angelehnt.<sup>[100]</sup> In einem 50 mL-Schlenkkolben werden 2-Iodmesitylen (498 mg, 2.02 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (194 mg, 0.276 mmol) und CuI (53 mg, 0.28 mmol) vorgelegt und in 10 mL Triethylamin suspendiert. Zu dieser Suspension wird 2-(4-Trifluormethyl)phenylacetylen (313 mg, 1.84 mmol) langsam zugetropft. Die dunkelbraune Reaktionsmischung wird in einem geschlossenen Gefäß bei 80 °C für 48 Stunden erhitzt. Die Reaktionsmischung wird über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wird am HV entfernt und der Rückstand mit 15 mL ges. wässriger Salmiaklösung versetzt. Das Produkt wird mit DCM (3x50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der zurückbleibende braune Feststoff wird mittels Flash-Säulenchromatographie (*n*-Hexan) aufgereinigt. Das Produkt wird als farbloser Feststoff (419 mg, 1.45 mmol  $\cong$  79 %) erhalten. Verbindung 1 ist Bestandteil der Bachelorarbeit von *Johanna Manegold*.<sup>[102]</sup>

#### Analytik:

R<sub>f</sub> (*n*-Hexan) = 0.47

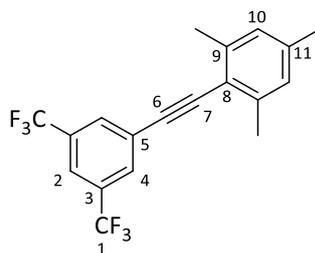
<sup>1</sup>H NMR (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  [ppm] = 2.07 (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2.44 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 6.72 (m, 2H, H-10), 7.22 (m, 4H, H-3 & H-4).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  [ppm] = 20.7 (*o*-CH<sub>3</sub>), 20.9 (*p*-CH<sub>3</sub>), 90.2 (C-7), 95.8 (C-6), 119.5 (C-8), 124.5 (q, <sup>1</sup>J<sub>19F-13C</sub> = 272.8 Hz, C-1), 125.1 (q, <sup>3</sup>J<sub>19F-13C</sub> = 3.7 Hz, C-3), 127.9 (C-10), 128.0 (C-5), 129.3 (q, <sup>2</sup>J<sub>19F-13C</sub> = 32.5 Hz, C-2), 131.4 (C-4), 138.3 (C-11), 140.2 (C-9).

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR (376.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  [ppm] = -62.5.

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub> (%): C 74.99, H 5.24; gefunden: C 74.61, H 4.79.

## 4.2.2 Verbindung 2



**Durchführung:** Die generelle Vorschrift für die Sonogashira-Kupplung ist an Arbeiten von *Marder et al.* angelehnt.<sup>[100]</sup> In einem 50 mL-Schlenkkolben werden Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (53 mg, 76 μmol) und CuI (15 mg, 76 μmol) vorgelegt und in 20 mL Triethylamin suspendiert. Zu dieser hellgelben Suspension wird zuerst 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyliodid (540 mg, 1.59 mmol) und dann 2-Mesitylacetylen<sup>[101]</sup> (263 mg, 1.82 mmol) langsam zugetropft. Dabei fällt sofort ein farbloser Feststoff aus. Die Suspension wird auf 70 °C erhitzt und für 17 Stunden im geschlossenen Gefäß bei dieser Temperatur gerührt. Die Suspension wird über Celite filtriert und am HV werden die flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wird mit 30 mL 2 M HCl versetzt und drei Mal mit je 30 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer werden die flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wird mittels Flash-Säulenchromatographie (100 g-Säule, *n*-Hexan) aufgereinigt. Das Produkt wird als farbloser Feststoff (526 mg, 1.48 mmol  $\triangleq$  93 %) erhalten.

### Analytik:

R<sub>f</sub> (*n*-Hexan) = 0.64

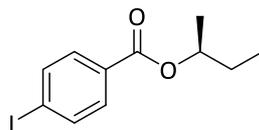
<sup>1</sup>H NMR (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  [ppm] = 2.06 (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2.37 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 6.69 (m, 2H, H-10), 7.55 (m, 1H, H-2), 7.68 (m, 2H, H-4).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  [ppm] = 20.6 (*o*-CH<sub>3</sub>), 20.9 (*p*-CH<sub>3</sub>), 91.3 (C-7), 93.8 (C-6), 118.8 (C-8), 120.8 (m, C-2), 123.0 (q, <sup>1</sup>J<sub>19F-13C</sub> = 273.1 Hz, C-1), 126.4 (C-5), 127.9 (C-10), 130.8 (m, C-4), 131.7 (q, <sup>2</sup>J<sub>19F-13C</sub> = 33.6 Hz, C-3), 138.8 (C-11), 140.4 (C-9).

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR (376.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  [ppm] = -63.0.

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>F<sub>6</sub> (%): C 64.05, H 3.96; gefunden: C 64.21, H 3.18.

### 4.2.3 Verbindung (S)-3



**Durchführung:** Die Synthese erfolgte in Anlehnung an Arbeiten von *Matsuyama et al.*<sup>[155]</sup> Im Eisbad wird eine Suspension von 4-Iodbenzoylchlorid (3.00 g, 11.3 mmol) in 15 mL trockenem Toluol mittels Tropftrichter langsam zu einer Lösung von (S)-2-Butanol ( $[\alpha]_D = +14 \frac{^\circ \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$ ,  $c = 1.0 \text{ mg/mL}$  in Methanol, 0.766 g, 10.3 mmol) in 7.60 g Pyridin langsam zutropft. Es fällt instantan ein farbloser Feststoff aus. Nach beendetem Zutropfen wird die Suspension im warmen Wasserbad für eine Stunde und anschließend über Nacht (15 Stunden) bei RT gerührt. Die Suspension wird auf 100 mL kaltes Wasser gegossen. Die Phasen werden im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase wird drei Mal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird durch Flash-Säulenchromatographie (65 g-Säule, 5 % Ethylacetat in *n*-Hexan) aufgereinigt. Der Ester wird als farbloses Öl (2.73 g, 8.99 mmol  $\cong$  87 %) erhalten.

**Analytik:**

$R_f$  (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) = 0.74

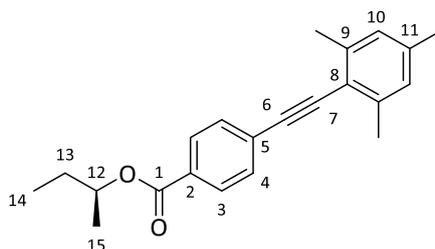
$^1\text{H NMR}$  (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 0.73 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$  &  $7.5 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.07 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28-1.42 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.42-1.58 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.96-5.07 (m, 1H, CH), 7.41-7.47 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 7.60-7.66 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} \text{NMR}$  (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 9.8, 19.5, 29.1, 73.0, 100.6, 130.9, 131.2, 137.9, 165.3.

**Spezifischer Drehwert**  $[\alpha]_D^{20} = +27 \frac{^\circ \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$  ( $c = 1.0 \text{ mg/mL}$ , Methanol)

**HR ESI-MS** für  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : berechnet  $m/z$ : 326.98525; gefunden:  $m/z$ : 326.98539.

#### 4.2.4 Verbindung (S)-4



**Durchführung:** Die generelle Vorschrift für die Sonogashira-Kupplung ist an Arbeiten von *Marder et al.* angelehnt.<sup>[100]</sup> Zu einer Suspension von Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (48 mg, 70 μmol) und CuI (13 mg, 70 μmol) in 50 mL trockenem Triethylamin wird bei RT erst (S)-4-Iod-Benzoesäure-*sec*-butylester (**3**) (438 mg, 1.44 mmol) und dann 2,4,6-Trimethylphenylacetylen<sup>[101]</sup> (238 mg, 1.65 mmol) zugegeben. Die gelbe Suspension wird bei 70 °C über Nacht (14 Stunden) im geschlossenen Gefäß gerührt. Es wird eine dunkelgrüne Suspension erhalten. Die Suspension wird über Celite filtriert und am HV werden die flüchtigen Bestandteile entfernt. Der dunkelgrüne Rückstand wird mit 50 mL 2 M HCl versetzt und drei Mal mit je 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer werden die flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wird mittels Flash-Säulenchromatographie (5 % Ethylacetat in *n*-Hexan) aufgereinigt. Es wird ein orangefarbenes Öl (440 mg) erhalten. Das Öl wird aus wenig *n*-Hexan heiß umkristallisiert. Über Nacht fällt ein orangefarbener Feststoff aus. Die gelbe Mutterlauge wird abgenommen, filtriert und am HV wird das *n*-Hexan entfernt, sodass ein schwach gelber Feststoff erhalten wird (370 mg, 1.15 mmol  $\cong$  80 %).

#### Analytik:

R<sub>f</sub> (*n*-Hexan) = 0.40

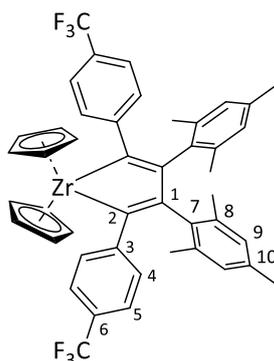
<sup>1</sup>H NMR (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ [ppm] = 0.76 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 3H, H-14), 1.11 (d, 6.3 Hz, 3H, H-15), 1.30-1.42 (m, 1H, H-13), 1.46-1.58 (m, 1H, H-13'), 2.07 (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2.44 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 5.05-5.14 (m, 1H, H-12), 6.71 (br s, 2H, H-10), 7.41-7.45 (m, 2H, H-4), 8.09-8.12 (m, 2H, H-3).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ [ppm] = 9.4 (C-14), 19.2 (C-15), 20.8 (*o*-CH<sub>3</sub>), 21.0 (*p*-CH<sub>3</sub>), 28.8 (C-13), 72.5 (C-12), 90.7 (C-7), 96.7 (C-6), 119.8 (C-8), 127.8 (C-10), 128.5 (C-5), 129.6 (C-3), 130.3 (C-2), 131.2 (C-4), 138.1 (C-11), 140.2 (C-9), 165.1 (C-1).

**Spezifischer Drehwert**  $[\alpha]_D^{20} = +25 \frac{^{\circ} \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$  (*c* = 1.0 mg/mL, Methanol)

**HR ESI-MS** für C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: berechnet m/z: 343.16685; gefunden: m/z: 343.16732.

## 4.2.5 Verbindung 5



**Durchführung:** 1,3,5-Trimethyl-2-((4-(trifluoromethyl)phenyl)ethynyl)benzol (**1**) (300 mg, 1.04 mmol) und das Rosenthal-Reagenz  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{pyridin})(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)^{[105]}$  (246 mg 0.521 mmol) werden in 5 mL Toluol gelöst und bei 110 °C über Nacht im geschlossenen Gefäß erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden am HV entfernt. Einkristalle werden erhalten, indem eine konzentrierte DCM-Lösung mit *n*-Pentan vorsichtig überschichtet und bei –25 °C im Kühlschrank gelagert wird. Das Produkt wird als kristalliner roter Feststoff (250 mg, 0.31 mmol  $\pm$  60 %) erhalten. Verbindung **5** ist Bestandteil der Bachelorarbeit von *Johanna Manegold*.<sup>[102]</sup>

**Analytik:**

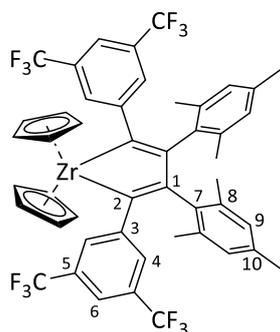
$^1\text{H NMR}$  (400.11 MHz, THF-d8)  $\delta$  [ppm] = 2.02 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2.17 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 6.40 (s, 4H, H-9), 6.47 (s, 10H, Cp), 6.92 (m, 8H, H-4 & H-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100.61 MHz, THF-d8)  $\delta$  [ppm] = 19.9 (*p*-CH<sub>3</sub>), 21.7 (*o*-CH<sub>3</sub>), 112.1 (Cp), 123.9 (q,  $^3J_{19\text{F}-13\text{C}}$  = 3.8 Hz, C-5), 124.3 (q,  $^2J_{19\text{F}-13\text{C}}$  = 31.9 Hz, C-6), 124.8 (q,  $^1J_{19\text{F}-13\text{C}}$  = 271.5 Hz, CF<sub>3</sub>), 126.6 (C-4), 127.0 (C-9), 134.4 (C-10), 136.3 (C-7), 137.0 (C-1), 146.3 (C-8), 151.1 (C-3), 194.7 (C-2).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR (376.48 MHz, THF-d8)  $\delta$  [ppm] = –62.6.

**HR APCI-MS** für C<sub>46</sub>H<sub>40</sub> F<sub>6</sub>Zr [M<sup>+</sup>]: berechnet m/z: 796.20758; gefunden: m/z: 796.20701.

## 4.2.6 Verbindung 6



**Durchführung:** 1,3,5-Trimethyl-2-((3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)ethynyl)benzol (**2**) (40 mg, 0.11 mmol) und das Rosenthal-Reagenz  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{pyridin})(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)^{[105]}$  (27 mg 0.056 mmol) werden in 0.5 mL Toluol gelöst und bei 110 °C über Nacht im geschlossenen Gefäß erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden am HV entfernt. Einkristalle werden erhalten, indem eine konzentrierte DCM-Lösung mit *n*-Pentan vorsichtig überschichtet und bei –35 °C im Kühlschrank gelagert wird. Das Produkt wird als kristalliner roter Feststoff (29 mg, 0.031 mmol  $\pm$  55 %) erhalten.

### Analytik:

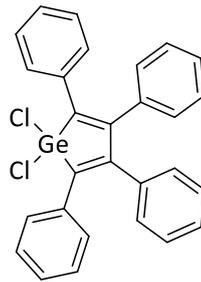
$^1\text{H NMR}$  (500.13 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  [ppm] = 2.00 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.12 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 6.42 (br s, 4H, H-9), 6.52 (s, 10H, Cp), 6.90 (br s, 4H, H-4), 7.40 (br s, 2H, H-6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.76 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  [ppm] = 20.6 (*p*- $\text{CH}_3$ ), 22.4 (*o*- $\text{CH}_3$ ), 113.4 (Cp), 117.2 (br, C-6), 124.5 (q,  $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 272.4$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 127.1 (C-4), 128.2 (C-9), 130.9 (q,  $^2J_{19\text{F}-13\text{C}} = 32.0$  Hz, C-5), 136.2 (C-10), 136.9 (C-7), 137.0 (C-1), 148.8 (C-8), 150.0 (C-3), 193.4 (C-2).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR (376.48 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  [ppm] = –63.8.

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{F}_{12}\text{Zr}$  (%): C 61.72, H 4.10; gefunden: C 61.16, H 3.64.

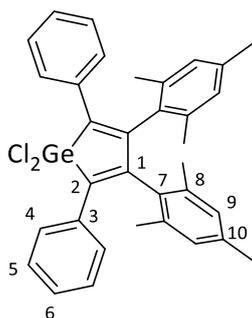
#### 4.2.7 Verbindung 7



**Durchführung:** Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift von *West et al.*<sup>[33]</sup> Ein ausgeheizter 100mL-Schlenkkolben mit Diphenylacetylen (2.00 g, 11.1 mmol) wird inertisiert und in den Handschuhkasten eingeschleust. Dort werden vorgereinigtes Lithium (im Ultraschallbad drei Mal mit wenig THF gewaschen) (0.154 g, 22.2 mmol) und 25 mL Diethylether zugegeben. Der Kolben wird wieder ausgeschleust und das Reaktionsgemisch bei RT gerührt. Bereits nach wenigen Minuten verfärbt sich das Reaktionsgemisch braun. Nach dreieinhalb Stunden wird eine braune Suspension mit gelbem Niederschlag erhalten. Die Suspension (inkl. Feststoff, jedoch ohne nicht-abreagiertem Lithium) wird mittels Spritze und Kanüle mit 80mm-Durchmesser in ein separates Schlenkrohr überführt. Die Suspension wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren und  $\text{GeCl}_4$  (1.29 mL, 11.1 mmol) wird auf einen Schlag zugegeben. Das Schlenkrohr wird fünf Minuten bei  $-196^\circ\text{C}$  gehalten und dann wird die Stickstoffkühlung entfernt. Innerhalb weniger Minuten färbt sich die Reaktion hellgelb und wird anschließend – sobald der Diethylether aufgetaut ist – vier Stunden bei RT gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden am HV entfernt und der Kolben wird in den Handschuhkasten eingeschleust. Das Produkt wird mit DCM (ca. 10 mL) extrahiert, filtriert und bei  $-35^\circ\text{C}$  in Form von hellgelben Nadeln (1.80 g, 3.60 mmol  $\cong$  65 %) kristallisiert.

Die gemessenen NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[33]</sup>

## 4.2.8 Verbindung 8



**Durchführung:** Bis(η<sup>5</sup>-zyklopentadienyl)-2,5-diphenyl-3,4-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-zirconacyclopentadien<sup>[106]</sup> (53 mg, 80 μmol), CuCl (6.4 mg, 65 μmol) und GeCl<sub>4</sub> (50 μL, 0.44 mmol) werden in einem Schlenkrohr in 2 mL THF gelöst. Die tiefrote Lösung wird über das Wochenende bei 60 °C im geschlossenen Gefäß gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden am HV entfernt und der Rückstand wird in wenig Toluol (ca. 1 mL) zum Kristallisieren bei -40 °C gelagert. Über Nacht fallen farblose Kristalle (Zirconocendichlorid) aus. Der Überstand wird mit einer Spritze abgenommen und der Rückstand wird am HV getrocknet. Der Rückstand wird drei Mal mit je zwei Milliliter Acetonitril extrahiert und am HV getrocknet. Es wird ein hellgelber Feststoff erhalten (35 mg, 60 μmol ≅ 75 %).

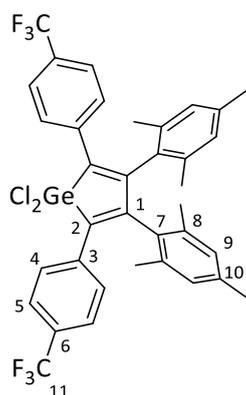
### Analytik:

<sup>1</sup>H NMR (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ [ppm] = 1.90 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2.02 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 6.47 (m, 4H, H-9), 6.81-6.88 (m, 2H, H-6), 6.91-6.99 (m, 4H, H-6), 7.47-7.54 (m, 4H, H-4).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.47 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ [ppm] = 21.0 (*p*-CH<sub>3</sub>), 21.1 (*o*-CH<sub>3</sub>), 128.5 (C-6), 129.0 (C-9), 129.1 (br, C-4 & C-5), 133.6 (C-7), 134.4 (C-2), 135.4 (C-3), 136.7 (C-8), 137.6 (C-10), 150.4 (C-1).

**HR APCI-MS** für C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>Ge [M<sup>+</sup>]: berechnet m/z: 584.10874; gefunden: m/z: 584.10921.

## 4.2.9 Verbindung 9



**Durchführung:** Bis( $\eta^5$ -zyklopentadienyl)-2,5-bis(4-trifluormethyl)phenyl-3,4-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-zirkonazyklopentadien (**5**) (115 mg, 0.144 mmol) und CuCl (1.5 mg, 15  $\mu$ mol) werden in 2 mL THF gelöst und mit GeCl<sub>4</sub> (0.170 mL, 1.46 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird über Nacht im geschlossenen Gefäß bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird am HV entfernt und der Rückstand in 3 mL Toluol gelöst. Das bei –40 °C auskristallisierte Zirconocendichlorid wird abgetrennt und die Mutterlauge filtriert und getrocknet. Das Produkt kristallisiert bei –35 °C aus einer mit Acetonitril überschichteten DCM-Lösung in Form von gelb-braunen Kristallen (37 mg, 51  $\mu$ mol  $\hat{=}$  33%). Verbindung **9** ist Bestandteil der Bachelorarbeit von *Johanna Manegold*.<sup>[102]</sup>

**Analytik:**

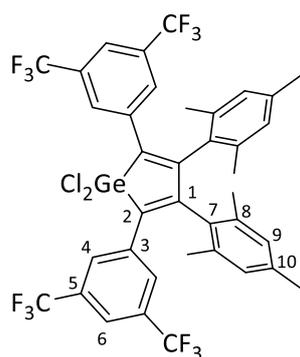
<sup>1</sup>H NMR (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  [ppm] = 1.88 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 1.90 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 6.44 (br s, 4H, H-9), 7.00-7.05 (m, 4H, H-5), 7.28-7.34 (m, 4H, H-4).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  [ppm] = 20.5 (*p*-CH<sub>3</sub>), 20.6 (*o*-CH<sub>3</sub>), 124.1 (q, <sup>1</sup>J<sub>19F-13C</sub> = 272.3 Hz, CF<sub>3</sub>), 125.6 (q, <sup>3</sup>J<sub>19F-13C</sub> = 3.8 Hz, C-5), 128.7 (C-4 & C-9), 129.7 (q, <sup>2</sup>J<sub>19F-13C</sub> = 32.9 Hz, C-6), 132.1 (C-7), 135.5 (C-1), 136.0 (C-8), 138.0 (C-3), 138.1 (C-10), 152.3 (C-2).

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR (376.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  [ppm] = –62.7.

LR APCI-MS für C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>Ge [M<sup>+</sup>]: berechnet m/z: 720.08, gefunden: m/z: 720.05.

## 4.2.10 Verbindung 10



**Durchführung:** Bis( $\eta^5$ -zyklopentadienyl)-2,5-bis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-3,4-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1-zirkonazyklopentadien (**6**) (200 mg, 0.214 mmol) und CuCl (4.2 mg, 42  $\mu$ mol) werden in 5 mL THF gelöst und bei RT mit GeCl<sub>4</sub> (122  $\mu$ L, 1.07 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird über Nacht im geschlossenen Gefäß bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird am HV entfernt und der Rückstand in wenig Toluol gelöst. Das bei –40 °C auskristallisierte Zirconocendichlorid wird abgetrennt und die Mutterlauge filtriert und getrocknet. Das hellgelbe Produkt kristallisiert bei –35 °C aus einer mit Acetonitril überschichteten DCM-Lösung (132 mg, 0.154 mmol  $\pm$  71 %).

### Analytik:

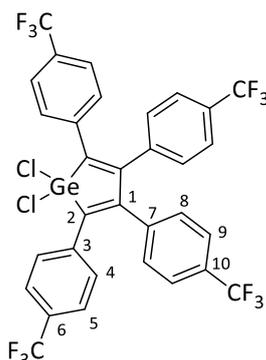
**<sup>1</sup>H NMR** (400.11 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  [ppm] = 1.79 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 1.85 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 6.38 (s, 4H, H-9), 7.50 (s, 2H, H-6), 7.77 (s, 4H, H-4).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  [ppm] = 20.3 (br, *o*-CH<sub>3</sub> & *p*-CH<sub>3</sub>), 121.5 (m, C-6), 123.1 (q, <sup>1</sup>J<sub>19F-13C</sub> = 272.9 Hz, CF<sub>3</sub>), 128.2 (m, C-4), 128.9 (C-9), 131.0 (C-7), 132.1 (q, <sup>2</sup>J<sub>19F-13C</sub> = 33.4 Hz, C-5), 132.3 (C-2), 135.7 (C-8), 136.8 (C-3), 138.9 (C-10), 154.5 (C-1).

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR** (376.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  [ppm] = –63.2.

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>12</sub>Ge (%): C 53.31, H 3.30; gefunden: C 53.07, H 3.35.

## 4.2.11 Verbindung 11



**Durchführung:** Zirconocendichlorid (0.475 g, 1.59 mmol) und 1,2-Bis(4-(trifluoromethyl)phenyl)acetylen<sup>[100]</sup> (1.00 g, 3.18 mmol) werden in ein Braunglas-Schlenkrohr eingewogen und in 30 mL THF gelöst. Bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird *n*-BuLi (2.00 mL, 3.18 mmol,  $c = 1.6\text{ mol/L}$  in *n*-Hexan) langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich über Nacht langsam auf RT. Im Eis-Kochsalz-Bad wird  $\text{GeCl}_4$  (0.730 mL, 6.36 mmol) langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich langsam auf RT und wird anschließend unter Rückfluss über das Wochenende erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden am HV entfernt und der Rückstand wird in 30 mL Toluol aufgenommen und über eine Fritte filtriert. Das braunrote Filtrat wird eingeeengt, bis ein Feststoff ausfällt. Bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  fällt Zirconocendichlorid aus. Der Überstand wird abgenommen und am HV getrocknet. Das Produkt wird bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Form von rotbraunen Kristallen aus Acetonitril erhalten (0.43 g, 0.56 mmol  $\cong 35\%$ ). Verbindung **11** ist Bestandteil der Bachelorarbeit von *Jonas Malzacher*.<sup>[108]</sup>

**Analytik:**

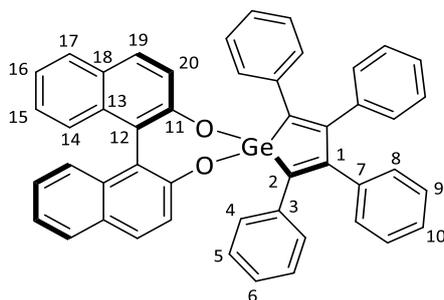
$^1\text{H NMR}$  (500.13 MHz, THF-d8)  $\delta$  [ppm] = 7.17 (m, 4H, H-8), 7.33 (m, 4H, H-4), 7.47 (m, 4H, H-9), 7.58 (m, 4H, H-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.76 MHz, THF-d8)  $\delta$  [ppm] = 124.9 (q,  $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 272.3\text{ Hz}$ , C-10-CF<sub>3</sub>), 125.0 (q,  $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 272.0\text{ Hz}$ , C-6-CF<sub>3</sub>), 126.2 (q,  $^3J_{19\text{F}-13\text{C}} = 3.7\text{ Hz}$ , C-9), 126.6 (q,  $^3J_{19\text{F}-13\text{C}} = 3.7\text{ Hz}$ , C-5), 130.5 (C-4), 130.7 (q,  $^2J_{19\text{F}-13\text{C}} = 32.5\text{ Hz}$ , C-6), 130.9 (q,  $^2J_{19\text{F}-13\text{C}} = 32.5\text{ Hz}$ , C-10), 131.2 (C-8), 134.4 (C-2), 139.0 (C-3), 140.5 (C-7), 151.4 (C-1).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR (376.48 MHz, THF-d8)  $\delta$  [ppm] =  $-63.64$ ,  $-63.63$ .

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{Ge}$  (%): C 49.79, H 2.09; gefunden: C 49.19, H 2.50.

## 4.2.12 Verbindung (R)-12



**Durchführung:** Bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird *n*-BuLi (1.29 mL, 2.06 mmol,  $c = 1.6\text{ mol/L}$  in *n*-Hexan) zu einer Lösung von (*R*)-BINOL (298 mg, 1.03 mmol) in 5 mL Diethylether langsam zugetropft. Bereits nach wenigen Tropfen fällt ein farbloser Feststoff aus. Die Suspension wird zwei Tage bei RT gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden am HV entfernt und der leicht braune Rückstand wird in 4 mL THF gelöst. Anschließend wird bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  1,1-Dichlorotetraphenylgermol (**7**) (515 mg, 1.03 mmol) gelöst in 4 mL THF langsam zugetropft. Die so erhaltene Lösung wird über Nacht bei RT gerührt. Das THF wird am HV entfernt und der hellgelbe Rückstand wird vier Mal mit je 2 mL Benzol extrahiert und über Celite filtriert. Das Filtrat wird auf etwa 5 mL eingengt (*etwas LiCl fällt nach*) und erneut über einen Spritzenfilter (PTFE, Porengröße =  $0.20\text{ }\mu\text{m}$ ) filtriert. Das Produkt fällt bei RT amorph aus der konzentrierten Benzol-Lösung aus. Einkristalle können aus einem *n*-Pentan/Benzol-Gemisch (5:1) bei RT erhalten werden (480 mg,  $0.673\text{ mmol} \cong 65\%$ ).

### Analytik:

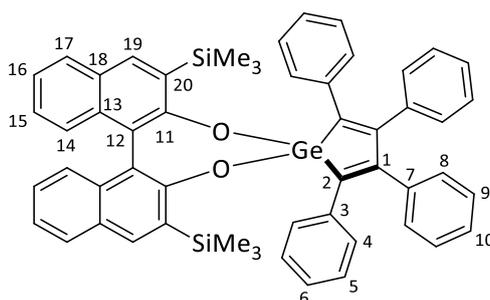
**$^1\text{H NMR}$**  (400.11 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  [ppm] = 6.64-6.71 (m, 4H, H-5), 6.75-6.80 (m, 4H, H-4), 6.88-6.94 (m, 2H, H-6), 6.94-7.00 (br s, 4H, H-8), 7.03 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8\text{ Hz}$ , 2H, H-20), 7.09-7.17 (m, 6H, H-9 & H-10), 7.19-7.23 (m, 4H, H-14 & H-15), 7.33-7.39 (m, 2H + Benzol, H-16), 7.59 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8\text{ Hz}$ , 2H, H-19), 7.84 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1\text{ Hz}$ , 2H, H-17).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (100.61 MHz THF- $d_8$ )  $\delta$  [ppm] = 122.2 (C-12), 122.3 (C-20), 123.7 (C-16), 125.6 (C-14), 126.5 (C-15), 126.7 (C-6), 127.1 (C-9 o. C-10), 127.6 (C-5), 127.9 (C-17), 128.1 (C-9 o. C-10), 128.7 (C-2), 129.3 (C-19), 129.5 (C-4 & C-8), 130.5 (C-18), 133.6 (C-13), 135.5 (C-3), 137.5 (C-7), 152.4 (C-1), 153.1 (C-11).

**Spezifischer Drehwert**  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -90\text{ } \frac{\text{ }^{\circ}\cdot\text{mL}}{\text{g}\cdot\text{dm}}$  ( $c = 3.0\text{ mg/mL}$ , Toluol).

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{GeO}_2 \cdot 2\text{ Benzol}$  (%): C 82.87, H 5.10; gefunden: C 82.04, H 5.18.

## 4.2.13 Verbindung (R)/(S)-13



**Durchführung:** (*R*)- bzw. (*S*)-3,3'-Bis(trimethylsilyl)-1,1-bi-2-naphthol<sup>[114]</sup> (150 mg, 0.348 mmol) wird in 3 mL THF gelöst und auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Kaliumhydrid (55.9 mg, 1.39 mmol) wird in fester Form zugegeben. Die Suspension wird über Nacht gerührt und dann über einen Spritzenfilter (PTFE, Porengröße =  $0.20\text{ }\mu\text{m}$ ) filtriert. Die gelbe Lösung wird am Hochvakuum getrocknet und mit etwas *n*-Pentan koevaporiert. Das so quantitativ erhaltene gelbe Kaliumsalz des (*R*)/(*S*)-3,3'-Bis(trimethylsilyl)-1,1-bi-2-naphthols (150 mg, 0.197 mmol) wird zusammen mit 1,1-Dichlorotetraphenylgermol (**7**) (98.6 mg, 0.197 mmol) eingewogen und in 3 mL THF gelöst. Die gelbe Lösung wird kurz kräftig geschüttelt und anschließend wird das THF am Hochvakuum entfernt (quantitativer Umsatz laut  $^1\text{H}$  NMR). Der Rückstand wird fünf Mal mit je 5 mL *n*-Hexan extrahiert, über einen Spritzenfilter (PTFE, Porengröße =  $0.20\text{ }\mu\text{m}$ ) filtriert und am HV eingeengt. Das Produkt wird als hellgelber Feststoff (137.3 mg, 0.160 mmol  $\pm$  46%) erhalten. Einkristalle wurden aus einer konzentrierten Toluollösung bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten.

**Analytik:**

$^1\text{H}$  NMR (400.11 MHz, THF-*d*8)  $\delta$  [ppm] = 0.32 (s +  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten:  $^2J_{^{29}\text{Si}-\text{H}} = 6.7\text{ Hz}$ , 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 6.54-6.62 (m, 4H, H-5), 6.71-6.77 (m, 4H, H-4), 6.79-6.85 (m, 2H, H-6), 6.87-6.97 (br m, 4H, H-8), 7.00 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2\text{ Hz}$ , 2H, H-14), 7.11-7.15 (m, 6H, H-9 & H-10), 7.15-7.20 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4\text{ Hz}$ , 2H, H-15), 7.30-7.38 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2\text{ Hz}$ , 2H, H-16), 7.87 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1\text{ Hz}$ , 2H, H-17), 7.92 (s, 2H, H-19).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100.61 MHz, THF-*d*8)  $\delta$  [ppm] =  $-0.9$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 120.8 (C-12), 123.4 (C-16), 126.1 (C-15), 126.2 (C-14), 126.6 (C-6), 127.0 (C-10), 127.4 (C-5), 128.0 (C-17), 128.1 (C-9), 129.2 (C-8), 129.2 (C-2), 129.8 (C-4), 130.3 (C-18), 132.2 (C-20), 135.2 (C-3), 135.3 (C-13), 136.4 (C-19), 138.0 (C-7), 152.2 (C-1), 157.5 (C-11).

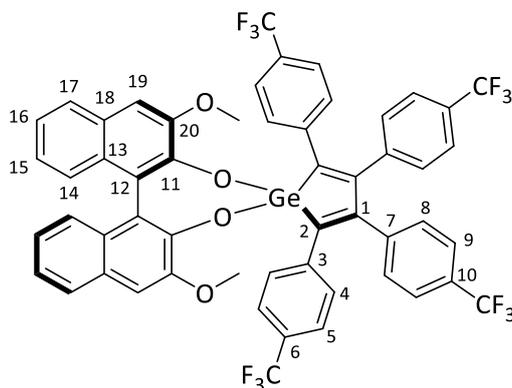
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR (59.63 MHz, THF-*d*8):  $\delta$  [ppm] =  $-4.8$ .

**Spezifischer Drehwert:** (*R*):  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -145 \frac{\text{ }^{\circ}\cdot\text{mL}}{\text{g}\cdot\text{dm}}$ , (*S*):  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +141 \frac{\text{ }^{\circ}\cdot\text{mL}}{\text{g}\cdot\text{dm}}$ , ( $c = 1.0\text{ mg/mL}$  in Toluol)

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{GeO}_2\text{Si}_2$  (%): C 75.61, H 5.64; gefunden: C 75.66, H 5.38.

**HR APCI-MS** für  $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{GeO}_2\text{Si}_2$  [ $\text{M}^+$ ]: berechnet  $m/z$ : 858.23991; gefunden:  $m/z$ : 858.24298.

#### 4.2.14 Verbindung (R)-14



**Durchführung:** Das Kaliumsalz des (*R*)-3,3'-Dimethoxy-1,1'-bi-2-naphthols<sup>[118]</sup> wurde analog zur Vorschrift von Verbindung **13** dargestellt. Anschließend wird es (18.9 mg, 44.7  $\mu\text{mol}$ ) zusammen mit 1,1-Dichloro-2,3,4,5-tetrakis(4-trifluormethyl)phenylgermol (**11**) (34.5 mg, 44.7  $\mu\text{mol}$ ) eingewogen und bei RT in 0.5 mL THF-d8 gelöst und kurz gerührt. Die orangefarbene Suspension wird über einen Spritzenfilter (PTFE, Porengröße = 0.20  $\mu\text{m}$ ) filtriert und das THF wird am Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird drei Mal mit je 2 mL *n*-Pentan extrahiert und über einen Spritzenfilter (PTFE, Porengröße = 0.20  $\mu\text{m}$ ) filtriert. Die vereinigten Extrakte werden am HV eingeeengt, bis ein Feststoff auszufallen beginnt. Einkristalle wurden aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei RT erhalten (10.0 mg, 9.4  $\mu\text{mol}$   $\cong$  21%).

#### Analytik:

**$^1\text{H NMR}$**  (400.11 MHz, THF-d8)  $\delta$  [ppm] = 3.39 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.95 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.2 Hz, 4H, H-4), 6.99 (s, 2H, H-19), 7.10-7.22 (m, 8H, H-5 & H-14 & H-15), 7.22-7.33 (br, 4H, H-8), 7.37-7.43 (m, 2H, H-16), 7.53 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz, 4H, H-9), 7.77 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz, 2H, H-17).

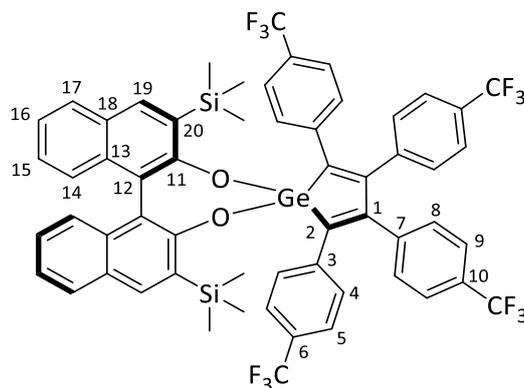
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (100.61 MHz, THF-d8)  $\delta$  [ppm] = 54.1 (OCH<sub>3</sub>), 106.5 (C-19), 123.4 (C-15), 123.8 (C-2), 124.0 (q,  $^1J_{19\text{F}-13\text{C}}$  = 272.3 Hz, C10-CF<sub>3</sub>), 124.1 (q,  $^1J_{19\text{F}-13\text{C}}$  = 272.3 Hz, C6-CF<sub>3</sub>), 124.6 (C-16), 124.7 (C-5), 125.1 (br, C-9), 126.3 (C-14), 126.7 (C-17), 128.0 (C-13), 128.6 (q,  $^2J_{19\text{F}-13\text{C}}$  = 32.6 Hz, C-10), 129.5 (q,  $^2J_{19\text{F}-13\text{C}}$  = 32.3 Hz, C-6), 129.6 (C-4), 129.9 (C-12), 130.3 (C-8), 131.2 (C-18), 139.2 (C-3), 140.4 (C-7), 144.0 (C-20), 151.5 (C-11), 151.9 (C-1).

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR** (376.48 MHz, THF-d8)  $\delta$  [ppm] = -63.55, -63.52.

**Spezifischer Drehwert**  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -77 \frac{\text{°}\cdot\text{mL}}{\text{g}\cdot\text{dm}}$  ( $c = 1.0 \text{ mg/mL}$ , Toluol)

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>54</sub>H<sub>32</sub>F<sub>12</sub>GeO<sub>4</sub> (%): C 62.04, H 3.09; gefunden: C 61.99, H 4.52.

## 4.2.15 Verbindung (R)-15



**Durchführung:** Das Kaliumsalz des (R)-3,3'-Bis(trimethylsilyl)-1,1'-bi-2-naphthols<sup>[114]</sup> (vgl. Synthese von Verbindung **13**) (20.0 mg, 39.5  $\mu$ mol) wird zusammen mit 1,1-Dichloro-2,3,4,5-tetrakis(4-trifluormethyl)phenylgermol (**11**) (30.5 mg, 39.5  $\mu$ mol) eingewogen und bei RT in 0.5 mL THF-d8 gelöst und geschüttelt. Die orangefarbene Suspension wird über einen Spritzenfilter (PTFE, Porengröße = 0.20  $\mu$ m) filtriert und das THF wird am Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird drei Mal mit je 2 mL *n*-Pentan extrahiert und über einen Spritzenfilter (PTFE, Porengröße = 0.20  $\mu$ m) filtriert. Das *n*-Pentan wird am HV entfernt, wodurch das Produkt als gelber Feststoff erhalten wird (33.3 mg, 28.9  $\mu$ mol  $\pm$  73%). Verbindung **15** ist Bestandteil der Bachelorarbeit von *Niklas Banczyk*.<sup>[117]</sup>

**Analytik:**

**<sup>1</sup>H NMR** (500.13 MHz, THF-d8)  $\delta$  [ppm] = 0.33 (s, 18H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 6.93-6.98 (m, 6H, H-4 & H-14), 6.99-7.03 (m, 4H, H-5), 7.03-7.18 (br, 4H, H-8), 7.21 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 2H, H-15), 7.36 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 2H, H-16), 7.49-7.58 (m, 4H, H-9), 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2H, H-17), 7.87 (s, 2H, H-19).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125.76 MHz, THF-d8)  $\delta$  [ppm] = -1.0 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 120.5 (C-12), 123.9 (q, <sup>1</sup>J<sub>19F-13C</sub> = 272.0 Hz, C6-CF<sub>3</sub>), 124.4 (q, <sup>1</sup>J<sub>19F-13C</sub> = 272.0 Hz, C10-CF<sub>3</sub>), 124.0 (C-16), 124.7 (br, C-5), 125.4 (br, C-9), 126.0 (C-14), 126.5 (C-15), 128.2 (C-17), 128.7 (q, <sup>2</sup>J<sub>19F-13C</sub> = 32.6 Hz, C-6), 129.6 (C-4), 129.7 (C-2), 129.8 (q, <sup>2</sup>J<sub>19F-13C</sub> = 32.6 Hz, C-10), 130.0 (C-8), 130.3 (C-18), 131.6 (C-20), 135.3 (C-13), 136.8 (C-19), 138.5 (C-3), 140.5 (C-7), 152.2 (C-1), 156.8 (C-11).

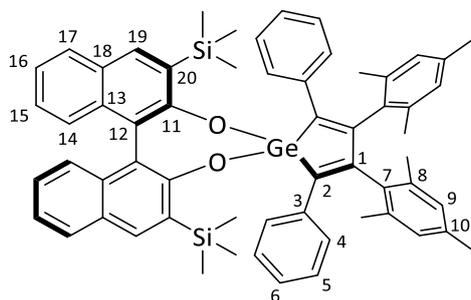
**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR** (376.48 MHz, THF-d8)  $\delta$  [ppm] = -63.58, -63.57.

**<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR** (49.69 MHz, THF-d8)  $\delta$  [ppm] = -5.7.

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>58</sub>H<sub>44</sub>F<sub>12</sub>GeO<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (%): C 61.66, H 3.93; gefunden: C 61.00, H 4.21.

**Spezifischer Drehwert**  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -9 \frac{\circ \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$  (*c* = 1.0 mg/mL, Toluol)

#### 4.2.16 Verbindung (R)-16



**Durchführung:** Das gelbe Kaliumsalz des (*R*)-2,2'-Bis(trimethylsilyl)-1,1'-bi-2-naphthols<sup>[114]</sup> (vgl. Synthese von Verbindung **13**) (26 mg, 51  $\mu$ mol) wird zusammen mit 1,1-Dichloro-2,5-diphenyl-3,4-bis(2,4,6-trimethylphenyl)germol (**8**) (30 mg, 51  $\mu$ mol) eingewogen und in 0.5 mL THF-d8 gelöst. Die gelbe Lösung wird kurz kräftig gerührt, wodurch eine Suspension erhalten wird. Anschließend wird das THF am Hochvakuum entfernt (quantitativer Umsatz laut  $^1\text{H}$  NMR). Der Rückstand wird in wenig *n*-Pentan aufgenommen und über einen Spritzenfilter (PTFE, Porengröße = 0.20  $\mu$ m) filtriert. Das Produkt kristallisiert als hellgelber Feststoff (34 mg, 36  $\mu$ mol  $\triangleq$  71 %) aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei RT.

#### Analytik:

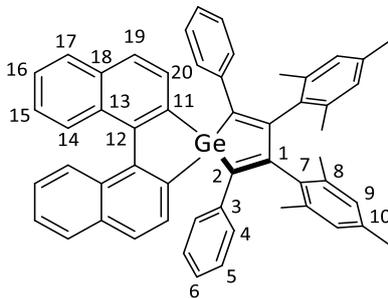
$^1\text{H}$  NMR (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 0.43 (s +  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten:  $^2J_{29\text{Si-H}} = 6.7$  Hz, 18H,  $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.93 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.15 (s, 6H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.24 (s, 6H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 6.39-6.45 (m, 4H, H-5), 6.48-6.54 (m, 4H, H-6 & H-9/9'), 6.60 (br s, 2H, H-9/9'), 6.92 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 2H, H-15), 7.11-7.17 (m, 6H +  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ , H-4 & H-16), 7.34 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 2H, H-14), 7.72 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 2H, H-17), 7.95 (s, 2H, H-19).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 0.0 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 20.6 (*p*- $\text{CH}_3$ ), 20.7 (*o*- $\text{CH}_3$ ), 21.3 (*o*- $\text{CH}_3$ ), 121.5 (C-12), 123.8 (C-16), 126.6 (C-15), 126.8 (C-14), 127.1 (C-6), 127.9 (C-5), 128.1 (C-17), 128.4 (C-9/9'), 128.6 (C-4), 128.8 (C-9/9'), 130.4 (C-18), 132.1 (C-2), 132.4 (C-20), 134.1 (C-7), 135.5 (C-13), 135.7 (C-8/8'), 136.1 (C-3), 136.9 (C-19), 137.1 (C-10), 137.7 (C-8/8'), 152.3 (C-1), 158.0 (C-11).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR (59.63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -4.1.

**Spezifischer Drehwert**  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -75 \frac{\text{°}\cdot\text{mL}}{\text{g}\cdot\text{dm}}$  ( $c = 1.0$  mg/mL, Toluol)

**HR APCI-MS** für  $\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{GeO}_2\text{Si}_2$  [M & M+H] $^+$ : berechnet m/z: 942.33539; gefunden: m/z: 942.33729.

4.2.17 Verbindung ( $\pm$ )-17

**Durchführung:** In einem Schlenkrohr wird *n*-BuLi (0.46 mL, 0.74 mmol, *c* = 1.6 mol/L in *n*-Hexan) zu einer Lösung aus ( $\pm$ )-2,2'-Dibromo-1,1'-binaphthyl (142 mg, 0.342 mmol) in 15 mL Diethylether bei  $-78^\circ\text{C}$  langsam zugetropft. Die so erhaltene Lösung erwärmt sich über Nacht langsam auf RT und wird dann zu einer hellgelben Lösung des 1,1-Dichloro-2,5-diphenyl-3,4-bis(2,4,6-trimethylphenyl)germols (**8**) (200 mg, 0.342 mmol) in 6 mL Diethylether bei  $-95^\circ\text{C}$  (Aceton-Stickstoffbad) hinzugeschlaucht. Die so erhaltene gelbe Lösung wird vier Stunden bei  $-95^\circ\text{C}$  gerührt und erwärmt sich dann über Nacht auf RT. Die hellgelbe Suspension wird anschließend über Nacht unter Reflux erhitzt. Die abgekühlte Suspension wird in den Handschuhkasten eingeschleust und über Celite filtriert. Die so erhaltene hellgelbe Lösung wird am HV getrocknet (mit *n*-Pentan koevaporieren). Der Rückstand wird in wenig Diethylether gelöst, über einen Spritzenfilter (PTFE, Porengröße =  $0.20\ \mu\text{m}$ ) filtriert und zum Kristallisieren bei RT gelagert. Das Produkt wird in Form hellgelber Einkristalle (76 mg,  $0.10\ \text{mmol} \triangleq 29\%$ ) erhalten. Um nicht umgesetztes Germol zu entfernen, kann das Produkt mit kaltem Diethylether ( $-35^\circ\text{C}$ ) gewaschen werden.

**Anmerkung:** Auch bei Einsatz von enantiomerenreinem Edukt entsteht dennoch das Racemat (vgl. Abschnitt 2.4, Seite 45).

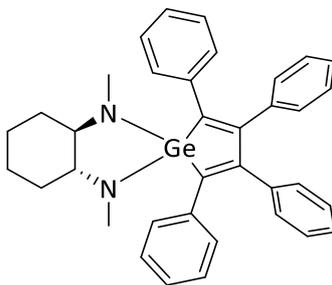
**Analytik:**

**$^1\text{H NMR}$**  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 1.98 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.33 (s, 6H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.38 (s, 6H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 6.43-6.47 (m, 2H, H-6), 6.49-6.53 (m, 4H, H-5), 6.60-6.64 (m, 4H, H-9), 7.00-7.03 (m, 4H, H-4), 7.10-7.16 (m, 2H +  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ , H-15), 7.20-7.24 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1\ \text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\ \text{Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2\ \text{Hz}$ , 2H, H-16), 7.65 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1\ \text{Hz}$ , 2H, H-17), 7.69 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7\ \text{Hz}$ , 2H, H-19), 8.08-8.13 (m, 4H, H-14 & H-20).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (125.76 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 20.7 (*p*- $\text{CH}_3$ ), 21.2 (*o*- $\text{CH}_3$ ), 21.3 (*o*- $\text{CH}_3$ ), 124.7 (C-15), 126.0 (C-16), 126.4 (C-6), 128.0 (C-14), 128.1 (C-5), 128.2 (C-4), 128.5 (C-9, C-9' & C-17), 129.3 (C-19 & C-20), 130.8 (C-13), 136.0 (C-18), 136.1 (C-7), 136.3 (C-10), 136.4 (C-8, C-8'), 138.0 (C-2 & C-11), 139.0 (C-3), 147.0 (C-12), 154.2 (C-1).

**HR APCI-MS** für  $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{Ge}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : berechnet  $m/z$ : 767.27276; gefunden:  $m/z$ : 767.27224.

#### 4.2.18 Verbindung (*R,R*)-18



**Durchführung:** In einem Schraubdeckelgläschen wird 1,1-Dichlorotetraphenylgermol (**7**) (352 mg, 0.703 mmol) und (*R,R*)-*N,N*-Dimethylzyklohexandiamin (100 mg, 0.703 mmol) eingewogen und in 3 mL DCM gelöst. Nach wenigen Sekunden Rühren ist eine Trübung zu erkennen. Nach Zugabe von Triethylamin (0.5 mL, 3.52 mmol) fällt ein Niederschlag aus. Die Suspension wird eineinhalb Stunden bei RT gerührt und dann über einen Spritzenfilter (PTFE, Porengröße = 0.20  $\mu\text{m}$ ) filtriert und am HV eingengt. Sobald ein Feststoff auszufallen beginnt, wird die Lösung bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  über Nacht kaltgestellt. Es kristallisiert ein farbloser Feststoff (Triethylammoniumhydrochlorid) aus. Die überstehende Lösung wird abgenommen und am HV werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wird mit wenig Benzol (2x 2 mL) extrahiert, über einen Spritzenfilter (PTFE, Porengröße = 0.20  $\mu\text{m}$ ) filtriert und eingengt. Das Benzol dampft bei RT langsam ab, wodurch sehr große gelbe Einkristalle erhalten werden. Die Kristalle werden mit kaltem *n*-Pentan (2x2 mL) gewaschen und am HV getrocknet (284 mg, 0.500 mmol  $\cong$  71%).

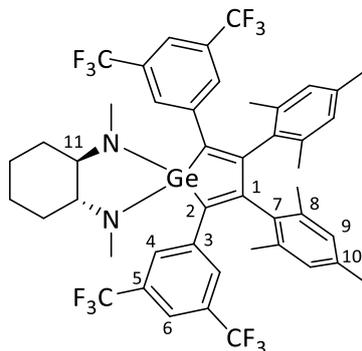
#### Analytik:

**$^1\text{H}$  NMR** (400.11 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 1.06-1.23 (m, 4H), 1.55-1.68 (m, 2H), 2.03-2.16 (m, 2H), 2.64 (s, 6H, N- $\text{CH}_3$ ), 2.68-2.79 (m, 2H, CH), 6.82-6.99 (m, 12H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 6.70-7.08 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 7.50-7.56 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 24.7 ( $\text{CH}_2$ ), 30.4 ( $\text{CH}_2$ ), 34.6 (N- $\text{CH}_3$ ), 69.9 (CH), 126.3 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 126.6 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 127.8 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 127.9 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 129.6 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 129.9 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 134.2 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 139.0 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 139.6 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 152.9 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ).

**Spezifischer Drehwert**  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +516 \frac{^{\circ} \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$  ( $c = 1.0 \text{ mg/mL}$ , Toluol)

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{GeN}_2$  (%): C 75.95, H 6.37, N 4.92; gefunden: C 75.23, H 6.38, N 4.98.

4.2.19 Verbindung (*R,R*)-19

**Durchführung:** In einem Schraubdeckelgläschen wird 1,1-Dichloro-2,5-diphenyl-3,4-bis(2,4,6-trimethylphenyl)germol (**10**) (30 mg, 0.035 mmol) und (*R,R*)-*N,N*-Dimethylzyklohexandiamin (4.9 mg, 35  $\mu$ mol) eingewogen und in 2 mL Benzol gelöst. Anschließend wird Triethylamin (24.5  $\mu$ L, 175  $\mu$ mol) zugegeben, wodurch eine hellgelbe Suspension erhalten wird. Die Suspension wird eine Stunde bei RT gerührt und dann über einen Spritzenfilter (PTFE, Porengröße = 0.20  $\mu$ m) filtriert und am HV werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Produkt wird quantitativ in Form eines gelben Pulvers erhalten.

**Analytik:**

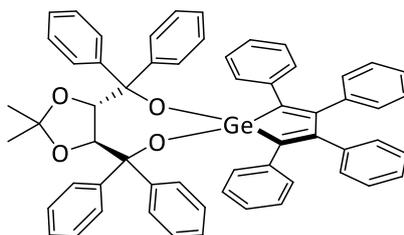
**$^1\text{H NMR}$**  (700.29 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 1.22-1.29 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.71 (br s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.95 (s, 6H, *o*-/*o*'- $\text{CH}_3$ ), 1.96 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 1.97 (s, 6H, *o*-/*o*'- $\text{CH}_3$ ), 2.11-2.20 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.56 (s, 6H, N- $\text{CH}_3$ ), 2.79 (br s, 2H, H-11), 6.50 (s, 2H, H-9/H-9'), 6.52 (s, 2H, H-9/H-9'), 7.53 (s, 2H, H-6), 7.98 (s, 4H, H-4).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (176.09 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 20.8 (*o*-/*o*'- $\text{CH}_3$ ), 20.9 (*p*- $\text{CH}_3$ ), 21.2 (*o*-/*o*'- $\text{CH}_3$ ), 25.0 ( $\text{CH}_2$ ), 30.7 ( $\text{CH}_2$ ), 34.2 (N- $\text{CH}_3$ ), 70.3 (C-11), 120.3 (br, C-6), 124.0 (q,  $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 272.7$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 128.6 (br, C-4), 129.1 (C-9/9'), 129.3 (C-9/9'), 131.8 (q,  $^2J_{19\text{F}-13\text{C}} = 32.9$  Hz, C-5), 133.8 (C-2 & C-5), 134.9 (C-10), 136.8 (C-8/8'), 138.2 (C-8/8'), 141.6 (C-3), 156.9 (C-1).

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR** (658.93 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = -62.9.

**Spezifischer Drehwert**  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +271 \frac{^\circ \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$  ( $c = 1.0$  mg/mL, Toluol)

#### 4.2.20 Verbindung (S,S)-20



**Durchführung:** In einem Gläschen werden (S,S)-TADDOL (150 mg, 0.319 mmol) sowie Kaliumhydrid (in Pulverform, 120 mg, 3.03 mmol) eingewogen, in 5 mL THF suspendiert und bei RT in der vorgekühlten Metallhülse (−35 °C) gerührt. Nach wenigen Minuten färbt sich die Suspension hellblau, dann gräulich. Die Suspension wird 48 Stunden bei RT gerührt und anschließend über einen Spritzenfilter (PTFE, Porengröße = 0.20 µm) filtriert. Es wird eine schwach gelblich-braune Lösung erhalten. Am HV werden die flüchtigen Bestandteile entfernt (mit etwas *n*-Pentan koevaporieren). Das Dikaliumsalz des TADDOLs wird als farbloser Feststoff erhalten (88.3 mg, 0.16 mmol  $\cong$  51 %).

Das Dikaliumsalz des (S,S)-TADDOLs (31.6 mg, 57.8 µmol) sowie 1,1-Dichlorotetraphenylgermol (**7**) (28.9 mg, 57.8 µmol) werden eingewogen und in 0.6 mL THF-d8 gelöst. Es fällt instantan ein Feststoff aus (quantitativer Umsatz laut  $^1\text{H}$  NMR). Die gelbe Suspension wird über einen Spritzenfilter (PTFE, Porengröße = 0.20 µm) filtriert und am HV wird das THF entfernt. Kristalle werden aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei RT erhalten (25 mg, 28.0 µmol  $\cong$  48 %).

#### Analytik:

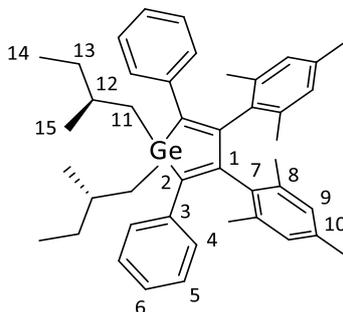
$^1\text{H}$  NMR (500.13 MHz, THF-d8)  $\delta$  [ppm] = 0.40 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 5.29 (s, 2H, CH), 6.37-6.41 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 6.79-6.86 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 6.93-7.11 (br m, 22H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 7.33-7.38 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 7.42-7.48 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 7.74-7.8 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.76 MHz, THF-d8)  $\delta$  [ppm] = 26.8 ( $\text{CH}_3$ ), 29.7, 82.4 (CH), 82.6, 114.3, 125.9, 126.2, 126.3, 126.7, 127.3, 127.5, 127.7, 128.0, 128.1, 129.3, 129.6, 129.9, 132.9, 137.4, 143.9, 148.8, 151.5.

**Spezifischer Drehwert**  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +166 \frac{^\circ \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$  ( $c = 1.0 \text{ mg/mL}$ , Toluol)

**HR APCI-MS** für  $\text{C}_{59}\text{H}_{48}\text{GeO}_4$  [ $\text{M} \ \& \ \text{M}+\text{H}$ ] $^+$ : berechnet  $m/z$ : 895.28527; gefunden:  $m/z$ : 895.28346.

## 4.2.21 Verbindung (S,S)-21



**Durchführung:** Herstellung der Grignard-Maßlösung: Magnesiumspäne (300 mg, 12.30 mmol) werden fein gemörsert, in einem Dreihalskolben vorgelegt, inertisiert und 5 mL THF werden zugegeben. Anschließend wird eine Lösung des (S)-1-Bromo-2-methylbutans (1.24 g, 8.23 mmol,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +4 \frac{\text{°} \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$  bei  $c = 1.0 \text{ mg/mL}$  in *n*-Pentan) in 3 mL THF langsam bei RT mittels Tropftrichter zugetropft. Zum Starten der Grignard-Reaktion wird auf 50 °C erhitzt. Anschließend wird die Alkylbromidlösung vollends zugetropft und mit einem Milliliter THF nachgespült. Die Suspension wird eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Die überstehende Lösung wird mittels Filterstick abgenommen. Bei vollständigem Umsatz wird somit eine Grignard-Lösung der Konzentration  $c = 0.91 \text{ mol/L}$  erhalten und die Lösung kann direkt weiter umgesetzt werden. Alternativ kann das Grignard-Reagenz aus einer konzentrierten THF-Lösung bei –35 °C kristallisiert werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen des Feststoffs haben gezeigt, dass im Mittel zwei THF-Moleküle an das Grignard-Reagenz gebunden sind.

1,1-Dichloro-2,5-diphenyl-3,4-bis(2,4,6-trimethylphenyl)germol (**8**) (64 mg, 0.11 mmol) wird in einem Milliliter THF gelöst und auf –35 °C abgekühlt. Zu dieser hellgelben Lösung wird eine farblose Lösung des (S)-1-Bromo-2-methylbutan-Grignards (0.30 mL,  $c = 0.91 \text{ mol/L}$  in THF, 0.27 mmol) langsam zuge-tropft. Es wird eine hellgelbe Lösung erhalten, die sich über Nacht in der Metallhülse unter ständigem Rühren langsam auf RT erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgte nicht unter Schutzgas. Die flüchtigen Bestandteile werden am HV entfernt und der Rückstand wird in 10 mL Toluol aufgenommen und auf 5 mL ges. wässrige Salmiak-Lösung gegossen. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird mit 5 mL Wasser gewaschen und anschließend über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und am HV werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Es wird ein hellgelbes hochviskoses Öl (60 mg) erhalten, welches durch Flash-Säulenchromatographie (*n*-Hexan, 4 g-Säule) aufgereinigt wird. Das Produkt wird als farb-loser Feststoff (17 mg,  $26 \text{ } \mu\text{mol} \cong 24\%$ ) erhalten. Einkristalle wurden aus einer konzentrierten *n*-He-xan-Lösung bei –25 °C erhalten.

*Anmerkung:* Falls das Produkt durch Säulenchromatographie aufgereinigt wird, empfiehlt sich eine hohe Flussrate bei kurzer Säule. Ist die Retentionszeit auf der Säule zu lange, zersetzt sich das Produkt. Die alleinige Kristallisation aus *n*-Hexan liefert zudem ebenfalls reines Produkt (jedoch in geringeren Ausbeuten).

**Analytik:**

**<sup>1</sup>H NMR** (500.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ [ppm] = 0.80 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 6H, H-14), 1.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6H, H-15), 1.11-1.23 (m, 2H, H-13/H13'), 1.30-1.37 (m, 2H, H-11/H11'), 1.44-1.52 (m, 2H, H-13/H13'), 1.52-1.59 (m, 2H, H-11/H11'), 1.82-1.91 (m, 2H, H-12), 1.93 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 6.54-6.57 (m, 4H, H-9), 6.83-6.88 (m, 2H, H-6), 6.99-7.05 (m, 4H, H-5), 7.17-7.22 (m, 4H, H-4).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125.76 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ [ppm] = 11.4 (C-14), 20.6 (*p*-CH<sub>3</sub>), 21.3 (*o*-CH<sub>3</sub>), 22.4 (C-15), 26.0 (C-11), 32.5 (C-13), 32.9 (C-12), 125.9 (C-6), 128.1 (C-5), 128.2 (C-4), 128.3 (C-9), 135.9 (C-7), 136.5 (C-10), 136.7 (C-8), 141.3 (C-3), 145.2 (C-2), 151.7 (C-1).

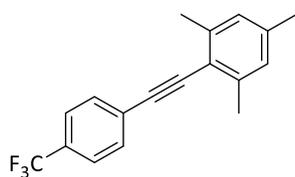
**Spezifischer Drehwert**  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +123 \frac{\text{°} \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$  (*c* = 1.0 mg/mL, *n*-Pentan)

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>44</sub>H<sub>54</sub>Ge (%): C 80.62, H 8.30; gefunden: C 80.26, H 8.82.

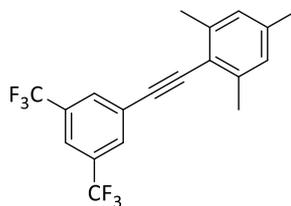


## 5 Anhang

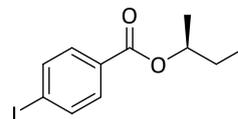
### 5.1 Verbindungsverzeichnis



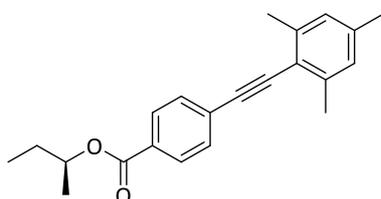
1



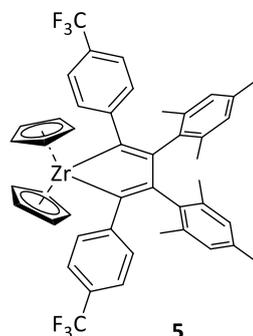
2



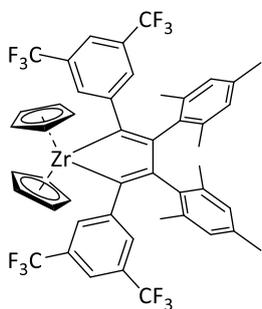
(S)-3



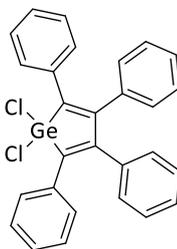
(S)-4



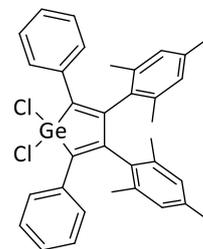
5



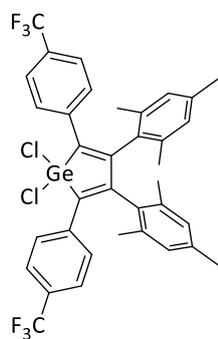
6



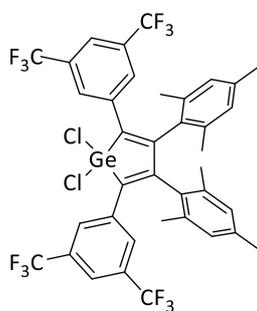
7



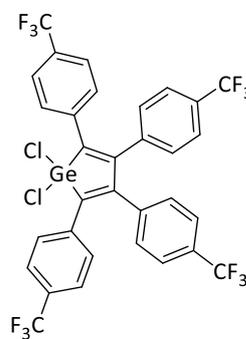
8



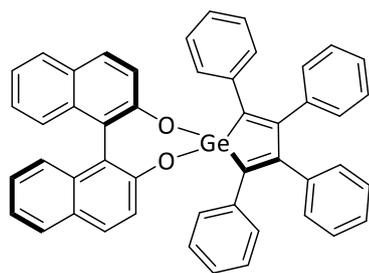
9



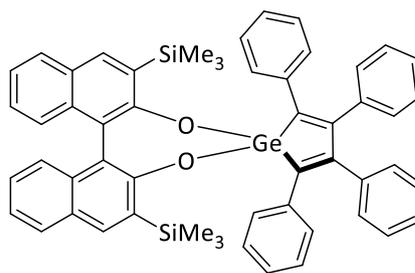
10



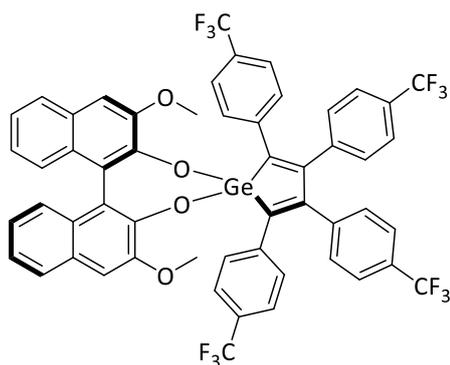
11



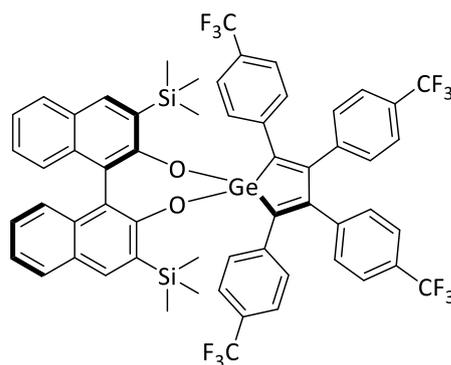
**(R)-12**



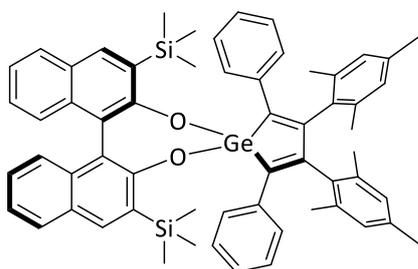
**(R)/(S)-13**



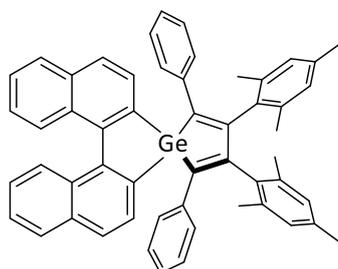
**(R)-14**



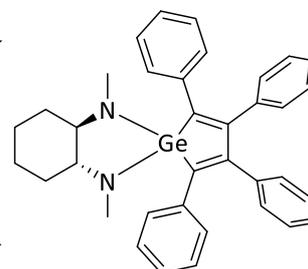
**(R)-15**



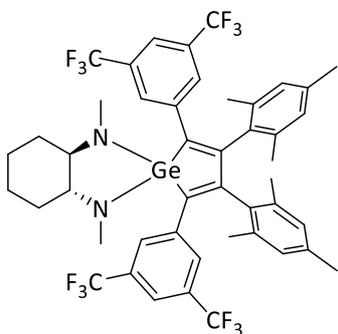
**(R)-16**



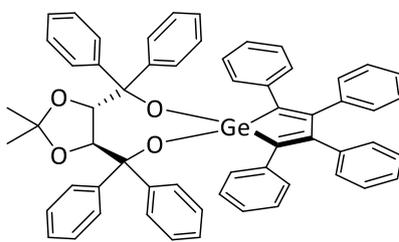
**(±)-17**



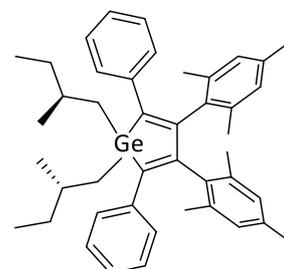
**(R,R)-18**



**(R,R)-19**



**(S,S)-20**



**(S,S)-21**



## 5.2 Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 16: Alphabetisches Abkürzungsverzeichnis.

$[\alpha]_D^{20}$	spezifischer Drehwert alpha bei 20 °C, gemessen mit Licht der Wellenlänge der Natrium-D-Linie (589 nm)
Å	Ångström, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 100 \text{ pm}$
AIE	<i>engl.</i> aggregation induced emission, durch Aggregation induzierte Emission
BINOL	1,1'-Bi-2-naphthol
c	<i>engl.</i> concentration, Konzentration
CD	<i>engl.</i> circular dichroism, Zirkulardichroismus
COSY	<i>engl.</i> correlated spectroscopy
Cp	Zyklopentadienid-Anion
CPL	<i>engl.</i> circularly polarised emission, zirkular polarisierte Emission
DCM	Dichlormethan
DEPT	<i>engl.</i> distortionless enhancement by polarization transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
eq	<i>engl.</i> equivalents, Äquivalente
EXSY	<i>engl.</i> exchange spectroscopy
HMBC	<i>engl.</i> heteronuclear multiple bond correlation
HOMO	<i>engl.</i> highest occupied molecular orbital, höchstes besetztes Molekülorbital
HSQC	<i>engl.</i> heteronuclear single quantum coherence
HV	Hochvakuum (ca. $10^{-3}$ mbar)
LUMO	<i>engl.</i> lowest unoccupied molecular orbital, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
Mesityl	2,4,6-Trimethylphenyl
2-MeTHF	2-Methyltetrahydrofuran
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	<i>engl.</i> nuclear magnetic resonance, Kernresonanz
OLED	<i>engl.</i> organic light emitting diode, organische Leuchtdiode
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
$\Phi_F$	Quantenausbeute der Fluoreszenz
PTFE	Polytetrafluorethylen
RT	Raumtemperatur, 25 °C
TADF	<i>engl.</i> thermally activated delayed fluorescence, thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz
TADDOL	2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraphenyldioxolan-4,5-dimethanol
techn.	technisch, <i>technical grade</i> Lösungsmittel, d.h. enthält Wasser und ggf. Stabilisatoren
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl

## 5.3 Kristallographische Daten

**Tabelle 17:** Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **5, 8, 9, 10** und **11**.

Verbindung	5	8	9	10	11
Empirische Formel	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> F <sub>3</sub> Zr <sub>0.50</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> Ge	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> ClF <sub>3</sub> Ge <sub>0.50</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>12</sub> Ge	C <sub>96</sub> H <sub>48</sub> Cl <sub>6</sub> F <sub>36</sub> Ge <sub>3</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	399.00	584.08	360.04	856.09	2315.81
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	4	4	8	4	2
a [Å]	8.3515(3)	10.0627(9)	20.1732(6)	13.7210(4)	14.9630(4)
b [Å]	15.4886(7)	8.7353(7)	20.4845(7)	12.8006(4)	17.6113(4)
c [Å]	15.8562(7)	32.852(3)	7.9908(3)	20.8813(8)	19.1084(5)
α [°]	90	90	90	90	108.6190(10)
β [°]	95.351(2)	94.872(5)	103.412(2)	95.939(2)	93.8080(10)
γ [°]	90	90	90	90	105.8300(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	2042.11(15)	2877.3(4)	3212.04(19)	3647.8(2)	4525.4(2)
D <sub>berechnet</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.298	1.348	1.489	1.559	1.700
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.326	1.272	1.180	1.076	1.290
F(000)	820	1208	1464	1720	2292
Kristallgröße [mm]	0.20×0.16×0.14	0.16×0.14×0.13	0.19×0.15×0.11	0.1×0.1×0.1	0.1×0.1×0.1
Thetabereich [°]	2.630 - 27.177	2.413 - 28.422	3.552 - 27.945	2.328 - 30.224	1.284 - 27.906
	-10≤h≤10	-13≤h≤13	-26≤h≤26	-19≤h≤19	-19≤h≤19
Indexbereich	-19≤k≤19	-11≤k≤11	-26≤k≤26	-18≤k≤18	-23≤k≤23
	-16≤l≤20	-40≤l≤43	-10≤l≤10	-29≤l≤29	-25≤l≤25
Gesammelte Reflexe	19079	62935	23703	78912	138107
Unabhängige Reflexe	4502	7202	3822	5426	21470
R <sub>int</sub>	0.0370	0.0494	0.0276	0.0197	0.0469
Vollständigkeit	0.994	0.997	0.995	0.999	1
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7455, 0.6597	0.7457, 0.6772	0.7456, 0.6479	0.7460, 0.6672	0.7456, 0.6850
Parameter/Restraints	243/0	340/0	207/0	243/0	1256/0
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0391, 0.1036	0.0600, 0.1059	0.0332, 0.0870	0.0257, 0.0771	0.0621, 0.1557
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0507, 0.1113	0.0746, 0.1105	0.0396, 0.0912	0.0267, 0.0790	0.1136, 0.1794
GooF bezogen auf F <sup>2</sup>	1.065	1.258	1.035	1.021	1.151
Δρ <sub>max,min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.750, -0.646	0.626, -0.942	1.275, -0.349	0.747, -0.565	3.226, -2.589
Flack-Parameter	–	–	–	–	–

**Tabelle 18:** Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **12**, **13**, **17**, **18** und **21**.

Verbindung	12	13	17	18	21
Empirische Formel	C <sub>60</sub> H <sub>44</sub> GeO <sub>2</sub>	C <sub>216</sub> H <sub>192</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Si <sub>8</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>44</sub> Ge	C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> GeN <sub>2</sub>	C <sub>88</sub> H <sub>108</sub> Ge <sub>2</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	869.54	3430.76	765.48	569.26	1310.92
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
Z	2	2	2	4	2
a [Å]	14.2299(5)	13.0944(2)	10.95(2)	9.7595(7)	13.9779(3)
b [Å]	10.2032(4)	21.9721(4)	11.18(2)	16.4230(12)	13.9823(3)
c [Å]	15.2605(5)	32.3903(6)	16.34(3)	18.6540(13)	19.2603(4)
α [°]	90	90	97.31(3)	90	108.6190(10)
β [°]	95.953(2)	99.2540(10)	100.02(2)	90	99.7390(10)
γ [°]	90	90	92.91(3)	90	105.8300(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	2203.73(14)	9197.8(3)	1948(7)	2989.9(4)	3710.04(14)
D <sub>berechnet</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.310	1.239	1.305	1.265	1.173
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.741	0.758	0.824	1.051	0.854
F(000)	904	3584	800	1192	1400
Kristallgröße [mm]	0.1×0.1×0.1	0.1×0.1×0.1	0.305×0.119×0.100	0.24×0.23×0.20	0.22×0.21×0.20
Thetabereich [°]	1.863 - 29.448	1.792 - 25.436	1.841 - 29.229	3.305 - 29.270	2.800 - 26.467
	-19≤h≤19	-15≤h≤15	-14≤h≤14	-13≤h≤13	-17≤h≤17
Indexbereich	-14≤k≤14	-26≤k≤26	-15≤k≤15	-22≤k≤22	-16≤k≤17
	-21≤l≤21	-38≤l≤39	-22≤l≤22	-24≤l≤25	-24≤l≤24
Gesammelte Reflexe	43484	79502	66790	33754	62896
Unabhängige Reflexe	11980	33501	10485	8134	14993
R <sub>int</sub>	0.0267	0.0799	0.0563	0.0283	0.0843
Vollständigkeit	1	0.999	0.999	0.995	0.997
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (max., min.)	0.7459, 0.6967	0.7452, 0.6583	0.7458, 0.6611	0.7458, 0.6922	0.7454, 0.6523
Parameter/Restraints	568/1	2189/37	502/0	354/0	839/26
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0274, 0.0673	0.0536, 0.0898	0.0371, 0.0913	0.0233, 0.0626	0.0557, 0.1084
R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0316, 0.0693	0.0971, 0.1031	0.0460, 0.0965	0.0253, 0.0675	0.0969, 0.1255
GooF bezogen auf F <sup>2</sup>	1.009	0.983	1.043	1.140	1.009
Δρ <sub>max,min</sub> [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.533, -0.217	0.725, -1.081	0.615, -0.325	0.337, -0.344	0.403, -0.676
Flack-Parameter	-0.007(2)	0.011(4)	-	-0.007(2)	0.004(7)



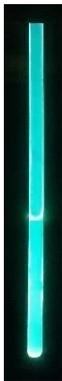
## 5.4 Fotografien ausgewählter Verbindungen unter UV-Licht



8



9



17



19



21

Abbildung 40: Fotografien ausgewählter Verbindungen unter UV-Licht ( $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ ).



## 6 Literaturverzeichnis

- [1] S. Reineke, *Nature Photonics* **2014**, *8*, 269-270. <https://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2014.78>.
- [2] K. Li, G. S. Ming Tong, Q. Wan, G. Cheng, W. Y. Tong, W. H. Ang, W. L. Kwong, C. M. Che, *Chem Sci* **2016**, *7*, 1653-1673. <https://dx.doi.org/10.1039/c5sc03766b>.
- [3] S. Kappaun, C. Slugovc, E. J. List, *Int J Mol Sci* **2008**, *9*, 1527-1547. <https://dx.doi.org/10.3390/ijms9081527>.
- [4] F. B. Dias, T. J. Penfold, A. P. Monkman, *Methods and Applications in Fluorescence* **2017**, *5*, 012001. <https://dx.doi.org/10.1088/2050-6120/aa537e>.
- [5] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234-238. <https://dx.doi.org/10.1038/nature11687>.
- [6] S. Shi, M. C. Jung, C. Coburn, A. Tadle, M. R. D. Sylvinson, P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18356. <https://dx.doi.org/10.1021/jacs.9b11526>.
- [7] M. J. Leitl, F. R. Kuchle, H. A. Mayer, L. Wesemann, H. Yersin, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 11823-11836. <https://dx.doi.org/10.1021/jp402975d>.
- [8] H. Yersin, M. Leitl, R. Czerwieniec, *TADF for singlet harvesting: next generation OLED materials based on brightly green and blue emitting Cu(I) and Ag(I) compounds*, SPIE, **2014**.
- [9] M. Kleih, *Kupferkomplexe mit bi-, tri- und tetradentaten anionischen Liganden und deren Anwendung als OLED-Emitter*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2013**.
- [10] H. Scheel, *Eigenschaften und Reaktivität dinuklearer Kupferkomplexe*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2014**.
- [11] M. Luick, *Lumineszierende Kupfer(I)-Komplexe mit bi- und tetradentaten Ligandensystemen*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2015**.
- [12] A. Auch, *Lumineszierende Münzmetallkomplexe für die Anwendung in optoelektronischen Bauteilen*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2016**.
- [13] L. Schwarz, *Chirale Kupfer(I)-basierte TADF-Emitter*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2019**.
- [14] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, in *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Anhang: Tafeln. Tafel II: Elemente., 102., stark umgearb. u. verb. Aufl. / von Nils Wiberg ed., de Gruyter, Berlin [u.a.], **2007**, S. 2144 ff.
- [15] Aktueller Kupferpreis, <https://www.finanzen.net/rohstoffe/kupferpreis>, Stand: 23.03.2020.
- [16] Aktueller Silberpreis, <https://www.finanzen.net/rohstoffe/silberpreis>, Stand: 23.03.2020.
- [17] Aktueller Platinpreis, <https://www.finanzen.net/rohstoffe/platinpreis>, Stand: 23.03.2020.
- [18] Aktueller Iridiumpreis, <https://www.gold.de/kurse/iridiumpreis/>, Stand: 23.03.2020.

- [19] Aktueller Germaniumpreis, <https://www.goldengates-tm.de/preisuebersicht-technologiemetalle/>, Stand: 23.03.2020.
- [20] F. P. Gabbai, E. Rivard, *Organometallics* **2017**, *36*, 2477-2478. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00500>.
- [21] S. M. Parke, M. P. Boone, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9485-9505. <https://dx.doi.org/10.1039/C6CC04023C>.
- [22] H. Gilman, R. D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1883-1886. <https://dx.doi.org/10.1021/ja01541a025>.
- [23] F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3163-3164. <https://dx.doi.org/10.1021/ja01521a083>.
- [24] F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, L. U. Matternas, D. S. Lehman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5099-5102. <https://dx.doi.org/10.1021/ja01504a021>.
- [25] P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2310-2312. <https://dx.doi.org/10.1021/ja00215a057>.
- [26] P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1880-1889. <https://dx.doi.org/10.1021/ja00084a031>.
- [27] B. L. Lucht, M. A. Buretea, T. D. Tilley, *Organometallics* **2000**, *19*, 3469-3475. <https://dx.doi.org/10.1021/om000191e>.
- [28] E.-i. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2829-2832. [https://dx.doi.org/10.1016/s0040-4039\(00\)84653-5](https://dx.doi.org/10.1016/s0040-4039(00)84653-5).
- [29] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 77-83. <https://dx.doi.org/10.1002/zaac.19956210114>.
- [30] S. Urrego-Riveros, Y. M. I. M. Ramirez, D. Duvinage, E. Lork, F. D. Sonnichsen, A. Staubitz, *Chemistry* **2019**, *25*, 13318-13328. <https://dx.doi.org/10.1002/chem.201902255>.
- [31] F. Meier-Brocks, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, 33-45. [https://dx.doi.org/10.1016/0022-328x\(93\)80324-5](https://dx.doi.org/10.1016/0022-328x(93)80324-5).
- [32] K. Mochida, M. Akazawa, M. Goto, A. Sekine, Y. Ohashi, Y. Nakadaira, *Organometallics* **1998**, *17*, 1782-1789. <https://dx.doi.org/10.1021/om970799w>.
- [33] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Muller, Y. Apeloig, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1996**, *35*, 1002-1004. <https://dx.doi.org/10.1002/anie.199610021>.
- [34] U. Losehand, N. W. Mitzel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1049-1052. <https://dx.doi.org/10.1039/A909547K>.
- [35] M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6011-6018. <https://dx.doi.org/10.1021/ja01050a013>.
- [36] S. D. Goodwin, P. R. Wei, B. C. Beck, J. R. Su, G. H. Robinson, *Main Group Chem.* **2000**, *3*, 137-141. <https://dx.doi.org/10.1080/13583140012331339109>.

- [37] A. V. Lalov, K. S. Nosov, M. P. Egorov, O. M. Nefedov, *Russ. Chem. Bull.* **2004**, *53*, 2334-2335. <https://dx.doi.org/10.1007/s11172-005-0124-8>.
- [38] H. J. Tracy, J. L. Mullin, W. T. Klooster, J. A. Martin, J. Haug, S. Wallace, I. Rudloe, K. Watts, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2003-2011. <https://dx.doi.org/10.1021/ic049034o>.
- [39] S. J. Toal, H. Sohn, L. N. Zakarov, W. S. Kassel, J. A. Golen, A. L. Rheingold, W. C. Trogler, *Organometallics* **2005**, *24*, 3081-3087. <https://dx.doi.org/10.1021/om0490886>.
- [40] M. Saito, M. Yoshioka, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 765-780. <https://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.08.004>.
- [41] J. L. Mullin, H. J. Tracy, J. R. Ford, S. R. Keenan, F. Fridman, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2007**, *17*, 201-213. <https://dx.doi.org/10.1007/s10904-006-9073-4>.
- [42] C.-M. Deng, Y.-L. Niu, Q. Peng, Z.-G. Shuai, *Acta Physico-Chimica Sinica* **2010**, *26*, 1051-1058.
- [43] Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361-5388. <https://dx.doi.org/10.1039/C1CS15113D>.
- [44] E. Colomer, R. J. P. Corriu, M. Lheureux, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 265-282. <https://dx.doi.org/10.1021/cr00099a009>.
- [45] J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 215-263. <https://dx.doi.org/10.1021/cr00099a008>.
- [46] W. Ma, C. Yu, T. Chen, L. Xu, W. X. Zhang, Z. Xi, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1160-1192. <https://dx.doi.org/10.1039/c6cs00525j>.
- [47] K.-H. Lee, J. Ohshita, D. Tanaka, Y. Tominaga, A. Kunai, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *710*, 53-58. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2012.03.012>.
- [48] S. Yamaguchi, K. Tamao, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3693-3702. <https://dx.doi.org/10.1039/A804491K>.
- [49] Y. Shigehiro, T. Kohei, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2327-2334. <https://dx.doi.org/10.1246/bcsj.69.2327>.
- [50] K. Geramita, J. McBee, T. D. Tilley, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 820-829. <https://dx.doi.org/10.1021/jo802171t>.
- [51] T. L. Bandrowsky, J. B. Carroll, J. Braddock-Wilking, *Organometallics* **2011**, *30*, 3559-3569. <https://dx.doi.org/10.1021/om200259n>.
- [52] K. Murakami, Y. Ooyama, H. Higashimura, J. Ohshita, *Organometallics* **2016**, *35*, 20-26. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00817>.
- [53] O. Shynkaruk, G. He, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Chemistry* **2016**, *22*, 248-257. <https://dx.doi.org/10.1002/chem.201503377>.
- [54] A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 083302. <https://dx.doi.org/10.1063/1.3558906>.

- [55] H. C. Schwörer, M. Wolf, in *Organic Molecular Solids*, Chapter 11, **2006**, pp. 365-390.
- [56] H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieńiec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2622-2652. <https://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.01.042>.
- [57] C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Transactions of the Faraday Society* **1961**, 57, 1894-1904. <https://dx.doi.org/10.1039/tf9615701894>.
- [58] J. B. Callis, M. Gouterman, Y. M. Jones, B. H. Henderson, *J. Mol. Spectrosc.* **1971**, 39, 410-420. [https://dx.doi.org/10.1016/0022-2852\(71\)90212-8](https://dx.doi.org/10.1016/0022-2852(71)90212-8).
- [59] S. A. Carlson, D. M. Hercules, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5611-5616. <https://dx.doi.org/10.1021/ja00751a003>.
- [60] A. Maciejewski, M. Szymanski, R. P. Steer, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 6314-6318. <https://dx.doi.org/10.1021/j100281a051>.
- [61] M. N. Berberan-Santos, J. M. M. Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9391-9394. <https://dx.doi.org/10.1021/ja961782s>.
- [62] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, C. Adachi, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4802-4806. <https://dx.doi.org/10.1002/adma.200900983>.
- [63] V. Jankus, P. Data, D. Graves, C. McGuinness, J. Santos, M. R. Bryce, F. B. Dias, A. P. Monkman, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 6178-6186. <https://dx.doi.org/10.1002/adfm.201400948>.
- [64] SciFinder-Suchanfrage mit dem Stichwort 'TADF', <https://scifinder.cas.org>, Stand: 07.02.2020.
- [65] A. Jablonski, *Nature* **1933**, 131, 839-840. <https://dx.doi.org/10.1038/131839b0>.
- [66] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, M. Tausch, in *Photochemie : Konzepte, Methoden, Experimente*, Kapitel 2.6: Die Desaktivierung eines durch Lichtabsorption gebildeten elektronisch angeregten Zustandes, Wiley-VCH, Weinheim [u.a.], **1998**, S. 63 ff.
- [67] M. Kasha, *Discussions of the Faraday Society* **1950**, 9, 14-19. <https://dx.doi.org/10.1039/df9500900014>.
- [68] J. C. Koziar, D. O. Cowan, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 11, 334-341. <https://dx.doi.org/10.1021/ar50129a003>.
- [69] R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2093-2126. <https://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2006.02.007>.
- [70] X. Yang, G. Zhou, W. Y. Wong, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 8484-8575. <https://dx.doi.org/10.1039/c5cs00424a>.
- [71] J. H. Lee, C. H. Chen, P. H. Lee, H. Y. Lin, M. K. Leung, T. L. Chiu, C. F. Lin, *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, 7, 5874-5888. <https://dx.doi.org/10.1039/c9tc00204a>.
- [72] X. Liang, Z. L. Tu, Y. X. Zheng, *Chemistry* **2019**, 25, 5623-5642. <https://dx.doi.org/10.1002/chem.201805952>.

- [73] F. B. Dias, J. Santos, D. R. Graves, P. Data, R. S. Nobuyasu, M. A. Fox, A. S. Batsanov, T. Palmeira, M. N. Berberan-Santos, M. R. Bryce, A. P. Monkman, *Adv Sci (Weinh)* **2016**, *3*, 1600080. <https://dx.doi.org/10.1002/advs.201600080>.
- [74] F. B. Dias, K. N. Bourdakos, V. Jankus, K. C. Moss, K. T. Kamtekar, V. Bhalla, J. Santos, M. R. Bryce, A. P. Monkman, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3707-3714. <https://dx.doi.org/10.1002/adma.201300753>.
- [75] D. Volz, *Journal of Photonics for Energy* **2016**, *6*, 020901. <https://dx.doi.org/10.1117/1.Jpe.6.020901>.
- [76] E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, in *Modern physical organic chemistry*, Chapter 16: Photochemistry, University Science Books, Sausalito, Calif., **2006**, S. 951.
- [77] Z. Yang, Z. Mao, Z. Xie, Y. Zhang, S. Liu, J. Zhao, J. Xu, Z. Chi, M. P. Aldred, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 915-1016. <https://dx.doi.org/10.1039/c6cs00368k>.
- [78] Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W. Huang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7931-7958. <https://dx.doi.org/10.1002/adma.201402532>.
- [79] X.-K. Chen, D. Kim, J.-L. Brédas, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2215-2224. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00174>.
- [80] X. Ban, F. Chen, Y. Liu, J. Pan, A. Zhu, W. Jiang, Y. Sun, *Chem Sci* **2019**, *10*, 3054-3064. <https://dx.doi.org/10.1039/c8sc05456h>.
- [81] M. J. Leidl, D. M. Zink, A. Schinabeck, T. Baumann, D. Volz, H. Yersin, *Top. Curr. Chem.* **2016**, *374*, 25. <https://dx.doi.org/10.1007/s41061-016-0019-1>.
- [82] K. Matsuo, T. Yasuda, *Chemical Science* **2019**, *10*, 10687-10697. <https://dx.doi.org/10.1039/c9sc04492b>.
- [83] M.-K. Hung, K.-W. Tsai, S. Sharma, J.-Y. Wu, S.-A. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 11317-11323. <https://dx.doi.org/10.1002/anie.201904433>.
- [84] T. Imagawa, S. Hirata, K. Totani, T. Watanabe, M. Vacha, *Chem Commun (Camb)* **2015**, *51*, 13268-13271. <https://dx.doi.org/10.1039/c5cc04105h>.
- [85] H.-W. Chen, J.-H. Lee, B.-Y. Lin, S. Chen, S.-T. Wu, *Light: Science & Applications* **2018**, *7*, 17168-17168. <https://dx.doi.org/10.1038/lsa.2017.168>.
- [86] B. C. Kim, Y. J. Lim, J. H. Song, J. H. Lee, K. U. Jeong, J. H. Lee, G. D. Lee, S. H. Lee, *Opt. Express* **2014**, *22 Suppl 7*, A1725-1730. <https://dx.doi.org/10.1364/OE.22.0A1725>.
- [87] H. Tanaka, Y. Inoue, T. Mori, *Chemphotochem* **2018**, *2*, 386-402. <https://dx.doi.org/10.1002/cptc.201800015>.
- [88] G. Longhi, E. Castiglioni, J. Koshoubu, G. Mazzeo, S. Abbate, *Chirality* **2016**, *28*, 696-707. <https://dx.doi.org/10.1002/chir.22647>.
- [89] E. M. Sánchez-Carnerero, A. R. Agarrabeitia, F. Moreno, B. L. Maroto, G. Muller, M. J. Ortiz, S. de la Moya, **2015**, *21*, 13488-13500. <https://dx.doi.org/10.1002/chem.201501178>.

- [90] F. Zinna, L. di Bari, *Chirality* **2015**, *27*, 1-13. <https://dx.doi.org/10.1002/chir.22382>.
- [91] F. Pop, N. Zigon, N. Avarvari, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8435-8478. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00770>.
- [92] J. Z. Liu, H. M. Su, L. M. Meng, Y. H. Zhao, C. M. Deng, J. C. Y. Ng, P. Lu, M. Faisal, J. W. Y. Lam, X. H. Huang, H. K. Wu, K. S. Wong, B. Z. Tang, *Chemical Science* **2012**, *3*, 2737-2747. <https://dx.doi.org/10.1039/c2sc20382k>.
- [93] J. C. Y. Ng, J. Liu, H. Su, Y. Hong, H. Li, J. W. Y. Lam, K. S. Wong, B. Z. Tang, *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 78-83. <https://dx.doi.org/10.1039/C3TC31633E>.
- [94] J. C. Y. Ng, H. Li, Q. Yuan, J. Liu, C. Liu, X. Fan, B. S. Li, B. Z. Tang, *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 4615-4621. <https://dx.doi.org/10.1039/C4TC00432A>.
- [95] H. X. Li, Shan; Su, Huimin; Shen, Bo; Cheng, Zhihui; Lam, Jacky W. Y.; Wong, Kam Sing; Wu, Hongkai; Li, Bing Shi; Tang, Ben Zhong, *Small* **2016**, *12*, 6593-6601. <https://dx.doi.org/10.1002/sml.201601542>.
- [96] H. Yang, K. Xiang, Y. Li, S. Li, C. Xu, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *801*, 96-100. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.10.017>.
- [97] K. Hirano, T. Ikeda, N. Fujii, T. Hirao, M. Nakamura, Y. Adachi, J. Ohshita, T. Haino, *Chem Commun (Camb)* **2019**, *55*, 10607-10610. <https://dx.doi.org/10.1039/c9cc05253d>.
- [98] H. Oyama, K. Nakano, T. Harada, R. Kuroda, M. Naito, K. Nobusawa, K. Nozaki, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2104-2107. <https://dx.doi.org/10.1021/ol4005036>.
- [99] S. Xue, L. Meng, R. Wen, L. Shi, J. W. Lam, Z. Tang, B. S. Li, B. Z. Tang, *RSC Advances* **2017**, *7*, 24841-24847. <https://dx.doi.org/10.1039/C7RA02495A>.
- [100] R. L. Thomas, F. E. S. Souza, T. B. Marder, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **2001**, 1650-1656. <https://dx.doi.org/10.1039/b010225n>.
- [101] K. Sugimoto, R. Hayashi, H. Nemoto, N. Toyooka, Y. Matsuya, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3510-3513. <https://dx.doi.org/10.1021/ol301474g>.
- [102] J. Manegold, *Darstellung von 1,1-Dichloro-3,4-dimesityl-2,5-bis(4-(trifluormethyl)phenyl)-germol*, Bachelorarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2019**.
- [103] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, R. Steudel, R. Beckhaus, F. Breher, D. Johrendt, M. Kaupp, H.-J. Lunk, U. Schatzschneider, in *Anorganische Chemie*, Kapitel 15.7: Reaktionen von Organometallverbindungen, De Gruyter, **2012**, S. 829ff.
- [104] S. A. Johnson, F. Q. Liu, M. C. Suh, S. Zurcher, M. Haufe, S. S. Mao, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4199-4211. <https://dx.doi.org/10.1021/ja0209161>.
- [105] A. D. Miller, J. L. McBee, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4992-4999. <https://dx.doi.org/10.1021/ja800025u>.
- [106] A. D. Miller, J. F. Tannaci, S. A. Johnson, H. Lee, J. L. McBee, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4917-4927. <https://dx.doi.org/10.1021/ja809896t>.

- [107] W. E. Hunter, J. L. Atwood, G. Fachinetti, C. Floriani, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *204*, 67-74. [https://dx.doi.org/10.1016/s0022-328x\(00\)82473-0](https://dx.doi.org/10.1016/s0022-328x(00)82473-0).
- [108] J. Malzacher, *Synthese und Charakterisierung von CF<sub>3</sub>-substituierten Fünfring-Germaniumverbindungen für die Anwendung in organischen lichtemittierenden Dioden*, Bachelorarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2017**.
- [109] E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, in *Modern physical organic chemistry*, Chapter 1.1: A review of basic bonding concepts, University Science Books, Sausalito, Calif., **2006**, S. 22.
- [110] M. C. J. Godelie, M. C.; Baines, K. M., *Main Group Met. Chem.* **2001**, *24*, 823-828. <https://dx.doi.org/10.1515/Mgmc.2001.24.12.823>.
- [111] Y. Ura, Y. Z. Li, Z. F. Xi, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2787-2790. [https://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039\(98\)00430-4](https://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039(98)00430-4).
- [112] E. Breitmaier, G. Jung, in *Organische Chemie: Grundlagen, Verbindungsklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur, Naturstoffe*, Kapitel 18.6: Enantiomere ohne asymmetrische C-Atome, 6., überarb. Aufl. ed., Thieme, Stuttgart; New York, **2009**, S. 281.
- [113] J. M. Brunel, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, Pr1-Pr45. <https://dx.doi.org/10.1021/cr078004a>.
- [114] M. Kauch, V. Snieckus, D. Hoppe, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7149-7158. <https://dx.doi.org/10.1021/jo0506938>.
- [115] M. Wakabayashi, S. Yokojima, T. Fukaminato, K. Shiino, M. Irie, S. Nakamura, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 5046-5057. <https://dx.doi.org/10.1021/jp409559t>.
- [116] J. Jimenez, F. Moreno, B. L. Maroto, T. A. Cabrerros, A. S. Huy, G. Muller, J. Banuelos, S. de la Moya, *Chem Commun (Camb)* **2019**, *55*, 1631-1634. <https://dx.doi.org/10.1039/c8cc09401b>.
- [117] N. Banczyk, *Darstellung von chiralen OLED-Emittern auf Germaniumbasis*, Bachelorarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2018**.
- [118] T. Ooi, M. Kameda, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5139-5151. <https://dx.doi.org/10.1021/ja021244h>.
- [119] T. Oberle, *Synthese und Charakterisierung chiraler Germaniumverbindungen für die Anwendung in organischen lichtemittierenden Dioden*, Masterarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2017**.
- [120] K. J. Brown, M. S. Berry, K. C. Waterman, D. Lingenfelter, J. R. Murdoch, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4717-4723. <https://dx.doi.org/10.1021/ja00329a014>.
- [121] K. Tani, T. Yamagata, H. Tashiro, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **1994**, *50*, 769-771. <https://dx.doi.org/10.1107/S0108270193010625>.
- [122] S. Fisser, *Synthese und Charakterisierung einer chiralen spirocyclischen Galliumverbindung*, Masterarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2019**.
- [123] S. Yasuike, T. Iida, K. Yamaguchi, H. Seki, J. Kurita, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 441-444. [https://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)01977-8](https://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039(00)01977-8).

- [124] A. G. Russell, N. S. Spencer, D. Philp, B. M. Kariuki, J. S. Snaith, *Organometallics* **2003**, *22*, 5589-5592. <https://dx.doi.org/10.1021/om030422s>.
- [125] A. V. Zabula, B. S. Dolinar, R. West, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 458-461. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.07.038>.
- [126] A. G. Schafer, J. M. Wieting, A. E. Mattson, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5228-5231. <https://dx.doi.org/10.1021/ol2021115>.
- [127] M. Widhalm, C. Aichinger, K. Mereiter, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2425-2429. <https://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2009.03.008>.
- [128] Y. L. Bennani, S. Hanessian, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3161-3196. <https://dx.doi.org/10.1021/cr9407577>.
- [129] I. S. Touloukhonova, V. I. Timokhin, D. N. Bunck, I. Guzei, R. West, T. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 2344-2349. <https://dx.doi.org/10.1002/ejic.200800083>.
- [130] J. Böserle, M. Alonso, R. Jambor, A. Růžička, L. Dostál, *RSC Advances* **2016**, *6*, 19377-19388. <https://dx.doi.org/10.1039/C6RA01187J>.
- [131] L. Álvarez-Rodríguez, J. Brugos, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 15107-15115. <https://dx.doi.org/10.1002/chem.201702629>.
- [132] D. Seebach, A. Pichota, A. K. Beck, A. B. Pinkerton, T. Litz, J. Karjalainen, V. Gramlich, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 55-58. <https://dx.doi.org/10.1021/ol990060d>.
- [133] D. Seebach, A. K. Beck, A. Heckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 92-138. [https://dx.doi.org/10.1002/1521-3773\(20010105\)40:1<92::AID-ANIE92>3.0.CO;2-K](https://dx.doi.org/10.1002/1521-3773(20010105)40:1<92::AID-ANIE92>3.0.CO;2-K).
- [134] P. Jutzi, A. Karl, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, 19-25. [https://dx.doi.org/10.1016/s0022-328x\(00\)84612-4](https://dx.doi.org/10.1016/s0022-328x(00)84612-4).
- [135] S. Yamaguchi, Y. Itami, K. Tamao, *Organometallics* **1998**, *17*, 4910-4916. <https://dx.doi.org/10.1021/om980393z>.
- [136] N. Allard, R. B. Aïch, D. Gendron, P.-L. T. Boudreault, C. Tessier, S. Alem, S.-C. Tse, Y. Tao, M. Leclerc, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2328-2333. <https://dx.doi.org/10.1021/ma9025866>.
- [137] G. C. Welch, R. C. Bakus, S. J. Teat, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2298-2305. <https://dx.doi.org/10.1021/ja310694t>.
- [138] J. Mei, N. L. C. Leung, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718-11940. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00263>.
- [139] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837-838. <https://dx.doi.org/doi:10.1107/S0021889899006020>.
- [140] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112-122. <https://dx.doi.org/doi:10.1107/S0108767307043930>.
- [141] C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284. <https://dx.doi.org/doi:10.1107/S0021889811043202>.

- [142] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849-854.  
<https://dx.doi.org/doi:10.1107/S0021889812029111>.
- [143] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226-235.  
<https://dx.doi.org/doi:10.1107/S1600576719014092>.
- [144] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. d. Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, **2001**, *73*, 1795.  
<https://dx.doi.org/10.1351/pac200173111795>.
- [145] F. Zinna, T. Bruhn, C. A. Guido, J. Ahrens, M. Bröring, L. Di Bari, G. Pescitelli, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 16089-16098. <https://dx.doi.org/10.1002/chem.201602684>.
- [146] C. A. Parker, W. T. Rees, *Analyst* **1960**, *85*, 587-600.  
<https://dx.doi.org/10.1039/AN9608500587>.
- [147] A Guide to Recording Fluorescence Quantum Yields - by HORIBA Jobin Yvon,  
[https://www.horiba.com/en\\_en/applications/materials/material-research/quantum-dots/recording-fluorescence-quantum-yields](https://www.horiba.com/en_en/applications/materials/material-research/quantum-dots/recording-fluorescence-quantum-yields), 18.03.2020.
- [148] W. H. Melhuish, *The Journal of Physical Chemistry* **1961**, *65*, 229-235.  
<https://dx.doi.org/10.1021/j100820a009>.
- [149] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, Kapitel X: Grundlagen der Molekülchemie. Abschnitt 4.1.: Stereochemische Isomerie (Stereoisomerie), 102., stark umgearb. u. verb. Aufl. / von Nils Wiberg ed., de Gruyter, Berlin [u.a.], **2007**, S. 408.
- [150] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931-967. <https://dx.doi.org/10.1002/jcc.1056>.
- [151] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 11623-11627. <https://dx.doi.org/10.1021/j100096a001>.
- [152] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 154104.  
<https://dx.doi.org/10.1063/1.3382344>.
- [153] E. Van Lenthe, E. J. Baerends, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1142-1156.  
<https://dx.doi.org/10.1002/jcc.10255>.
- [154] M. Franchini, P. H. T. Philipsen, L. Visscher, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1819-1827.  
<https://dx.doi.org/10.1002/jcc.23323>.
- [155] H. Matsuyama, T. Nakamura, N. Kamigata, *The Journal of Organic Chemistry* **1989**, *54*, 5218-5223. <https://dx.doi.org/10.1021/jo00283a010>.



Meine akademische Ausbildung an der Eberhard Karls Universität Tübingen verdanke ich:

G. Angelovski, R. Anwander, H. Bettinger, N. Bârsan, F. Böckler, B. Casu, T. Chassé, K. Eichele, R. Fink, G. Gauglitz, J. Glaser, S. Grond, S. Keppeler, M. Kramer, D. Kunz, S. Laufer, H. G. Mack, M. E. Maier, H. A. Mayer, A. J. Meixner, H.-J. Meyer, B. Nachtsheim, U. Nagel, A. Oprea, H. Peisert, T. Schäffer, A. Schnepf, E. Schweda, P. Sirsch, B. Speiser, U. Weimar, L. Wesemann, D. Wistuba, K.-P. Zeller und T. Ziegler.