

Elisabeth Verwüster

**Theoriegeleitete Synthese und Charakterisierung
bidentat stabilisierter Germylene, Stannylene und
Plumbylene**

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades einer
Master of Science

der Studienrichtung Master Chemie
erreicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuerin: Assoc.Prof. DI Dr. techn. Michaela Flock
Institut für Anorganische Chemie

2012



Kurzfassung

Der Begriff des Tetrylens definiert eine carbenhomologe Verbindungsklasse mit einem schwereren Element ($E = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$) der vierten Hauptgruppe des Periodensystems als Zentralatom. Die elektronische Struktur bewirkt den Lewis-ambiphilen Charakter, wodurch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen der Tetrylene ermöglicht werden. Diese Interaktionen begründen die Diversität der Reaktionen, die diese Verbindungen eingehen können. Die Reaktivität setzt jedoch auch hohe Ansprüche an die Stabilisierungsmethoden um diese zu isolieren.

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Stabilisierung von Tetrylenen über Ligandensysteme, sowohl experimentell als auch computerchemisch untersucht. Diese Ligandensysteme sind in der Lage durch eingebaute Donoratome und einen sperrigen Substituenten, das Tetrelatom thermodynamisch sowie kinetisch zu stabilisieren. Als Elektronendonator findet Stickstoff bereits große Anwendung, wodurch die Motivation entstand, auch andere Donoratome wie Sauerstoff und Schwefel in das Ligandensystem einzubauen.

Die eingesetzten Ligandensysteme unterscheiden sich in den enthaltenen Donoratomen (N, S, O) sowie der Art der Koordination an das Tetrelatom. Die resultierenden Komplexe wurden durch quantenchemische Berechnungen, auf dem Niveau der Dichte-Funktional-Theorie mit einem *triple* - ζ Basissatz charakterisiert.

Die gesammelten theoretischen und experimentellen Daten ergaben, dass sich Sauerstoff oder Schwefel, eingebaut in einen Heterozyklus, weniger zur Stabilisierung von Tetrylenen eignet, als das bereits bekannte Iminopyridin-Ligandensystem.

Abstract

A tetrylene is defined as carbene homologue, containing the heavier elements of the fourteenth group ($E = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$). The electronic structure causes a lewis-ambiphilic character, which enables the tetrylene to undergo donor-acceptor-interactions. The high reactivity induces a variety of reactions, but also requires careful stabilization mechanisms.

In this work, the stabilization of tetrylenes was experimentally and theoretically investigated, using different bidentate ligand systems. These amino- and imino-ligand systems each contain nitrogen and oxygen, or nitrogen and sulfur. They enable a thermodynamical stabilization due to electron donor atoms, as well as kinetic stabilization by a bulky substituent.

With the amino ligands homo- and heteroleptic complexes have been synthesized and isolated. The imino ligands only form a few stable products, mostly adducts. The resulting complexes were characterized and theoretically studied using density functional theory together with *triple- ζ* basis sets.

The collected theoretical and experimental data leads to the conclusion, that stabilization using oxygen or sulfur as donor atoms, embedded in a heterocycle, are less suited to stabilize a tetrylene, compared to the well known amino- and iminopyridine ligand systems.

Danksagung

Diese Danksagung richtet sich an Alle, die mir durch freundschaftliche und familiäre Unterstützung im Laufe des Studiums, als auch durch wissenschaftliche Betreuung, Hilfestellung sowie Inspiration zur Seite gestanden sind.

Dank an meine Betreuerin Michaela Flock und Roland Fischer für diese vielseitige Masterarbeit, an die Arbeitsgruppe Uhlig für Kollegialität und Arbeitsklima, an das Institut für Anorganische Chemie für sämtliche Möglichkeiten Erfahrungen zu sammeln.

Danke an alle StudienkollegInnen, Freunde und Familie für einen so vielseitig bildenden Lebensabschnitt. Ihr habt mich geprägt.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	iv
Inhaltsverzeichnis	viii
Abkürzungsverzeichnis	ix
1 Einführung und Motivation	1
1.1 Literaturüberblick	2
1.1.1 Darstellung	2
1.1.2 Elektronischer Aufbau	3
1.1.3 Stabilisierungsmethoden	5
1.1.4 Kinetische Stabilisierung	6
1.1.5 Thermodynamische Stabilisierung	8
2 Theoretischer Überblick	15
2.1 Grundbegriffe der Quantenmechanik	15
2.1.1 Schrödingergleichung	15
2.1.2 Born-Oppenheimer-Näherung	16
2.1.3 Pauli-Ausschlussprinzip	18
2.1.4 Molekül-Orbital Theorie	19
2.1.5 Variationsprinzip	19
2.2 Methodenüberblick	20
2.3 Hartree-Fock Self-Consistent-Field Methode	21
2.4 Dichtefunktional-Theorie DFT	25
2.4.1 Hohenberg-Kohn Existenz Theorem	26
2.4.2 Hohenberg-Kohn Variations-Theorem	26
2.4.3 Kohn-Sham SCF-Methodik	27
2.4.4 Austausch-Korrelations Funktional	29

2.5	Basissätze	33
2.5.1	Form der Funktionen	34
2.5.2	Contracted Gauss Type Orbitals CGTO	35
2.5.3	Split-Valence	35
2.5.4	Polarisationsfunktionen	36
2.5.5	Diffuse Funktionen	36
2.5.6	Effective Core Potentials	37
2.6	Berechnung physikalischer und chemischer Eigenschaften	38
2.6.1	Geometrieoptimierung	38
2.6.2	IR-Spektroskopie	39
2.6.3	UV/VIS-Spektroskopie	41
2.6.4	NMR-Spektroskopie	42
2.6.5	Bader Analyse	43
2.6.6	Freie Reaktionsenergie	46
3	Ergebnisse	47
3.1	Aufgabenstellung	47
3.2	Synthese der iminofunktionalisierten Liganden (1, 2)	47
3.3	Synthese der aminofunktionalisierten Liganden (3, 4)	48
3.4	Umsetzung der aminofunktionalisierten Liganden	49
3.5	Ergebnisse der aminofunktionalisierten Liganden	51
3.5.1	Sauerstoff und Stickstoff als Donoratome (2,6-Diisopropyl- <i>N</i> -(furan-2ylmethyl)-anilin) DFMAr	52
3.5.2	Schwefel und Stickstoff als Donoratome (2,6-Diisopropyl- <i>N</i> -(thiophen-2ylmethyl)-anilin) DTMAr	73
3.6	Iminofunktionalisierte Liganden DFMA, DTMA	84
3.7	Umsetzung der iminofunktionalisierten Liganden	84
3.8	Ergebnisse der iminofunktionalisierten Liganden	86
3.8.1	Sauerstoff und Stickstoff als Donoratome (2,6-Diisopropyl- <i>N</i> -(furan-2ylmethylen)-anilin) DFMA	86
3.8.2	Schwefel und Stickstoff als Donoratome (2,6-Diisopropyl- <i>N</i> -(thiophen-2ylmethylen)-anilin) DTMA	97
3.9	Erweiterte Ligandensysteme	104
3.10	Vergleich mit einem bekannten Ligandensystem	105

3.10.1	Stickstoff als Donoratom (2,6-Diisopropyl- <i>N</i> -(pyridin-2-ylmethyl)-anilin) DPMA	105
3.11	Zusammenfassung	118
4	Experimenteller Teil	121
4.1	Allgemeine Arbeitsweise	121
4.2	Charakterisierungsmethoden	122
4.2.1	NMR-Spektroskopie	122
4.2.2	UV-VIS-Spektroskopie	122
4.2.3	FT-IR-Spektroskopie	122
4.2.4	Röntgenstrukturanalyse	123
4.2.5	Schmelzpunktbestimmung	123
4.3	Informationen zu den Berechnungen	124
4.3.1	Programme	124
4.3.2	Basissatz	124
4.3.3	Funktional	124
4.4	Darstellung der Liganden	126
4.4.1	2,6-Diisopropyl- <i>N</i> -(furan-2-ylmethyl)anilin (DFMAr) (Verbindung 3)	126
4.4.2	2,6-Diisopropyl- <i>N</i> -(thiophen-2-ylmethyl)anilin (DTMAr) (Verbindung 4)	127
4.4.3	2,6-Diisopropyl- <i>N</i> -(furan-2-ylmethyl)-anilin (DFMA) (Verbindung 1)	128
4.4.4	2,6-Diisopropyl- <i>N</i> -(thiophen-2-ylmethyl)-anilin (DTMA) (Verbindung 2)	129
4.5	Umsetzung der Liganden	130
4.5.1	Umsetzung von DFMAr (3) mit ECl ₂ (19, 20)	130
4.5.2	Umsetzung von DFMAr (3) mit E(N(TMS) ₂) ₂ (9, 10, 11)	134
4.5.3	Umsetzung von DTMAr (4) mit ECl ₂ (19, 20)	136
4.5.4	Umsetzung von DTMAr (4) mit E(N(TMS) ₂) ₂ (9, 10, 11)	139
4.5.5	Umsetzung von DFMA (1) mit ECl ₂ (19, 20)	141
4.5.6	Umsetzung von DFMA (1) mit E(N(TMS) ₂) ₂ (9, 10, 11)	142
4.5.7	Umsetzung von DTMA (2) mit ECl ₂ (19, 20)	145
4.5.8	Umsetzung von DTMA (2) mit E(N(TMS) ₂) ₂ (9, 10, 11)	146
4.5.9	Umsetzung von 2,6-Diisopropyl- <i>N</i> -(pyridin-2-ylmethyl)- -anilin, DPMA (94) mit E(N(TMS) ₂) ₂ (9, 10, 11)	149

Abbildungsverzeichnis	156
Tabellenverzeichnis	159
Literaturverzeichnis	I
A Geometrien	IX
A.1 DFMAr	IX
A.1.1 Germanium	X
A.1.2 Zinn	XIV
A.1.3 Blei	XXI
A.2 DTMAr	XXV
A.2.1 Germanium	XXVI
A.2.2 Zinn	XXXI
A.2.3 Blei	XXXVII
A.3 DFMA	XLII
A.3.1 Germanium	XLIII
A.3.2 Zinn	XLVIII
A.3.3 Blei	LII
A.4 DTMA	LVII
A.4.1 Germanium	LVII
A.4.2 Zinn	LXII
A.4.3 Blei	LXVI
A.5 DFEA	LXXI
A.5.1 Germanium	LXXI
A.5.2 Zinn	LXXIII
A.6 DTEA	LXXV
A.6.1 Germanium	LXXVI
A.6.2 Zinn	LXXVIII
A.7 DPMA	LXXX
A.7.1 Germanium	LXXXI
A.7.2 Zinn	LXXXV
A.7.3 Blei	XCI

Abkürzungsverzeichnis

Abb	Abbildung
B	Beckes B88 Funktional
Bmp	2,6-Ditert-butyl-4-methylphenyl
B3	Beckes 3-Parameter Hybridfunktional
CGTO	Contracted Gauss-Type Orbitals
Cq	quaternärer Kohlenstoff
DFEA	2,6-Diisopropyl-N-(furan-2-ylethylen)anilin
DFMA	2,6-Diisopropyl-N-(furan-2-ylmethylen)anilin
DFMAr	2,6-Diisopropyl-N-(furan-2-ylmethyl)anilin
DFT	Dichtefunktional-Theorie
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DTEA	2,6-Diisopropyl-N-(thiophen-2-ylethylen)anilin
DTMA	2,6-Diisopropyl-N-(thiophen-2-ylmethylen)anilin
DTMAr	2,6-Diisopropyl-N-(thiophen-2-ylmethyl)anilin
DPMA	2,6-Diisopropyl-N-(pyridin-2-ylmethylen)anilin
DZ	Double Zeta Basis
ECP	Effective Core Potential, Pseudopotential
eV	Elektronenvolt
GGA	Generalized Gradient Approximation
GTF	Gauss-Typ Funktion
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital, Höchstes besetztes Molekülorbital
I	Intensität
i-	ipso
IR	Infrarot

K	Kelvin
KS	Kohn-Sham
LDA	Lokale Dichte Approximation
LSDA	Lokale Spin Dichte Approximation
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital, Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
LYP	Korrelationsfunktional von Lee, Yang, Paar
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
m-	meta
MO	Molekülorbital
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Kernspinresonanz
N(TMS)₂	Bis-(trimethylsilyl)amid
o-	ortho
p-	para
ppm	Parts per Million, Teile einer Million
SCF	Self Consistent Field
STO	Slater-Typ Orbitale
T	Kinetische Energie (des Elektrons)
Tbt	2,4,6-Tris-(bis-(trimethylsilyl)methyl)phenyl
Tbp	2,4,6-Tris-(<i>tert</i> -butyl)phenyl
Tcp	2,4,6-Tris-(cyclohexyl)phenyl
Tip	2,4,6-Tris-(isopropyl)phenyl
Ttm	2,4,6-Tris-(trimethylsilyl)methyl)phenyl
Tpp	2,4,6-Tris(1-ethylpropyl)phenyl
TMS	Tetramethylsilan
TZ	Triple Zeta Basis
UV	Ultraviolett
V	potentielle Energie
VIS	visible, sichtbares Licht
VWN	LDA Funktional von Vosko, Wilk, Nusair
E	Energie, Energiefunktion
\widehat{H}	Hamiltonoperator
\widehat{T}	Operator der kinetischen Energie

\hat{V}	Operator der potentiellen Energie
ϕ	Wellenfunktion eines Molekülorbitals
ψ	Wellenfunktion eines Atomorbitals
Ψ	Gesamtwellenfunktion des Systems
χ	Spinorbitale
Ξ	Kern-Gesamtwellenfunktion des Systems
r	Ortskoordinaten, Abstand
ρ	Elektronendichte
∇	Differentialoperator
∇^2	Differentialoperator zweiter Ordnung

Kapitel 1

Einführung und Motivation

Der Begriff des Tetrylens definiert eine carbenhomologe Verbindungsklasse mit einem schwereren Element ($E = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$) der vierten Hauptgruppe des Periodensystems als Zentralatom. Die elektronische Struktur bewirkt den Lewis-ambiphilen Charakter, wodurch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen der Tetrylene ermöglicht werden. Diese Interaktionen begründen die Diversität der Reaktionen, die diese Verbindungen eingehen können. Die Reaktivität setzt jedoch auch hohe Ansprüche an die Stabilisierungsmethoden, um diese zu isolieren.

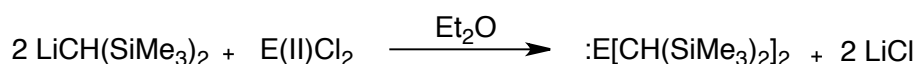
Zur Stabilisierung der gebildeten Komplexe wurden in dieser Arbeit zwei Wege beschrieben. Benachbarte Elektronenpaar-Donoren, die durch Einbindung in einen Heterozyklus so angeordnet sind, dass sie mit dem leeren p-Orbital des Tetrelatoms interagieren, sowie die Verwendung voluminöser Substituenten, die das reaktive Zentrum E durch sterische Abschirmung stabilisieren. Als Elektronendonator findet Stickstoff bereits große Anwendung, wodurch die Motivation entstand auch andere Donoratome wie Sauerstoff und Schwefel in das Ligandensystem einzubauen. Die Auswirkungen der unterschiedlichen Elektronendonoren auf die Stabilität der gebildeten Komplexe wird im Laufe dieser Arbeit untersucht.

Die resultierenden Komplexe wurden durch quantenchemische Rechnungen charakterisiert. Die Modifikation zur Optimierung der verwendeten Ligandensysteme wurden rechnerisch überprüft und gegebenenfalls synthetisch realisiert.

1.1. Literaturüberblick

1.1.1. Darstellung

Die Existenz der Carbene wurde bereits 1957 von R. Breslow postuliert.¹ Doch noch vor der Isolierung des ersten Carbens durch Arduengo et. al.,² gelang es Lappert et. al. 1973 das erste stabile Tetrylen in Form eines Stannylens zu erhalten.³ Die Stabilität der Dihalogenide des Germaniums,⁴ Zinns und Bleis⁵ erleichterte die Darstellung der ersten Germylene, Stannylene⁶ und Plumbylene (siehe Reaktionsgleichung 1.1).⁷



[E(II)Cl₂ = GeCl₂.Dioxan, GeI₂, SnCl₂, PbCl₂]

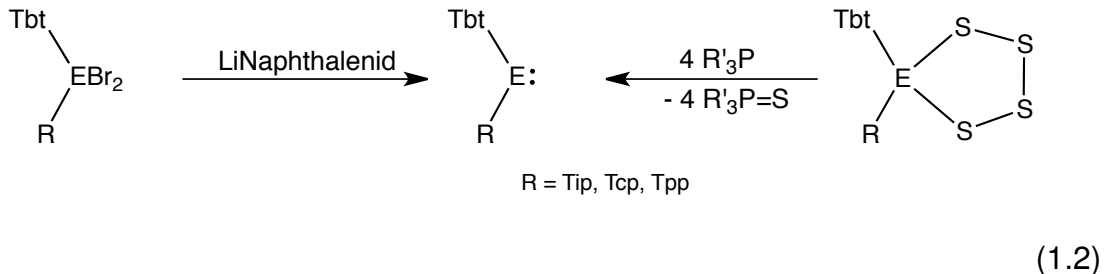
(1.1)

Publizierte Arbeiten behandeln meist die Synthese und Stabilisierung, da die hohe Reaktivität das gezielte Einsetzen dieser Verbindungen in Folgereaktionen erschwert. Bekannte Reaktionen der Tetrylene umfassen Insertionsreaktionen, Cycloadditionen, Reduktionen, Oxidationen sowie Koordinationsreaktionen.

Alternativ können Tetrylene durch Reduktion einer E(IV)-Spezies mittels photochemischer reduktiver Eliminierung eines Disilens von R₂E(SiR'₃)₂, oder durch Reduktion des entsprechenden Dihalides R₂EX₂ (X = Cl, Br, I) mittels Lithiumnaphthalinid, KC₈ oder elementarem Li, K, Na dargestellt werden. Ein anderer Weg führt über eine Substitutionsreaktion eines E(II)halides mit einem geeigneten Nukleophil wie AlkylLi oder ArylLi⁸ (siehe Reaktionsgleichung 1.1).

Okazaki et. al. erschlossen zwei relativ neue Wege über tetravalente Organotetrelverbindungen, die zu einer Reihe an sterisch stark beanspruchten Tetrylenen führen.^{9,10} Bei den voluminösen Substituenten handelt es sich um Tip (2,4,6-Tris-(isopropyl)phenyl), Tcp (2,4,6-Tris-(cyclohexyl)phenyl), Tbt (2,4,6-Tris-(bis-(trimethylsilyl)methyl)phenyl)

sowie Tpp (2,4,6-Tris-(1-ethylpropyl)phenyl)) Gruppen. Die Darstellung erfolgt über reduktive Debrominierung und vollständige Entschwefelung eines Tetrathiatetrylens (Reaktionsgleichung 1.2).



1.1.2. Elektronischer Aufbau

Die Elektronenkonfiguration der Tetrelatome zeigt vier Valenzelektronen. Bei Ausbildung zweier kovalenter Bindungen können die Besetzungsmöglichkeiten der restlichen zwei Valenzelektronen zu einem Singulett Zustand, also zwei Elektronen in einem Orbital mit gepaarten Spins, oder zu einem der Triplett Zustände, zwei Elektronen in unterschiedlichen Orbitalen mit ungepaarten Spins, führen. Mögliche Konfigurationen der Orbitale wären unter anderem eine sp^3 Hybridisierung zu vier äquivalenten Hybridorbitalen, oder eine sp^2 Hybridisierung zu drei äquivalenten Hybridorbitalen und einem unbesetzten p-Orbital.

Der Energieunterschied zwischen dem sp^2 Hybridorbital und dem leeren p-Orbital nimmt in der Gruppe nach unten hin zu, wodurch eine Triplett Konfiguration zunehmend erschwert wird, da die nötige Energie um eines der Elektronen in das leere p-Orbital zu heben zu groß wäre. Für die schwereren Tetrylene ist der Triplett Zustand dadurch kaum bis nicht zu erreichen, sie liegen im Grundzustand als Singulett vor.

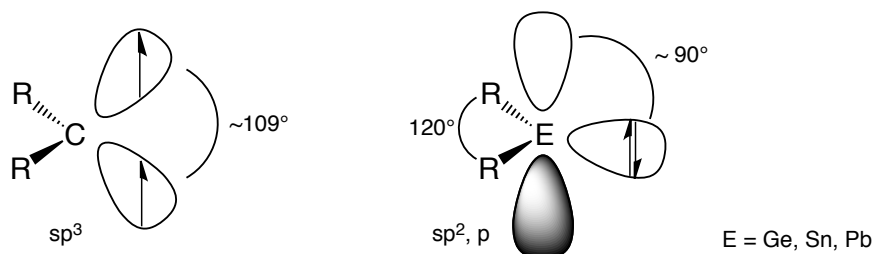


Abbildung 1.1.: Mögliche Konfigurationen der divalenten Verbindungen der vierten Hauptgruppe

Die Carbene sind somit die einzigen divalenten Verbindungen der vierten Hauptgruppe, die als Triplett im Grundzustand vorliegen können. Diese elektronischen Konfigurationen begründen mitunter unterschiedliches chemisches Verhalten sowie Geometrie und können auch dadurch charakterisiert werden.

Durch das freie Elektronenpaar sowie das leere p-Orbital können Tetrylene als Lewis Base und Säure agieren. Diese Reaktivität begründet die Motivation verschiedenster Stabilisierungsarten, um diese Verbindungen gezielt in Folgereaktionen einzusetzen. Die Stabilisierung kann kinetischer oder thermodynamischer Natur sein, um intra- und intermolekulare Reaktionen zu vermeiden.⁸

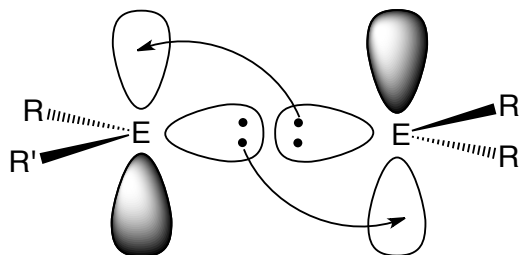


Abbildung 1.2.: Dimerisierung durch wechselseitiges Donor- und Akzeptor-Verhalten

Dimerbildung durch wechselseitiges Donor-Akzeptor-Verhalten tritt bei zu geringer kinetischer und/oder thermodynamischer Stabilisierung auf (Abbildung 1.2). Die entstehende Bindung kann wie im Falle des Distannens⁶ $[\text{Sn}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2]_2$ einen Doppelbindungscharakter besitzen. Die Energie der π -Bindung nimmt in der vierten Hauptgruppe nach unten hin ab. Dies äußert sich in den sinkenden Längendifferenzen der E-E Einfachbindung zur E=E Doppelbindung.

Im Falle des Germaniums liegt noch ein deutlicher Unterschied der Bindungslängen zwischen Doppel- und Einfachbindung vor (2.35^{11} bzw. 2.44^{12}). Die Sn=Sn Doppelbindung (2.77\AA^6) ist jedoch kaum kürzer als die Sn-Sn Einfachbindung (2.80\AA^{12}) und die Pb=Pb Doppelbindung (3.54\AA^{13}) ist sogar länger als die entsprechende Einfachbindung (2.88\AA^{14}). Dies lässt am Doppelbindungscharakter¹⁵ dieser Bindung zweifeln.

Im Gegensatz zu den planaren Alkenen ist die Struktur der schwereren Dimere gewinkelt, mit einem RE=ER Torsionswinkel zwischen 30° und 40° (Abbildung 1.3). Die Unterschiede der Geometrie verdeutlichen die Unterschiede des elektronischen Aufbaus der schwereren Dimere im Vergleich zu Alkenen.

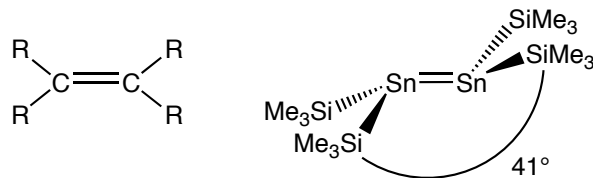
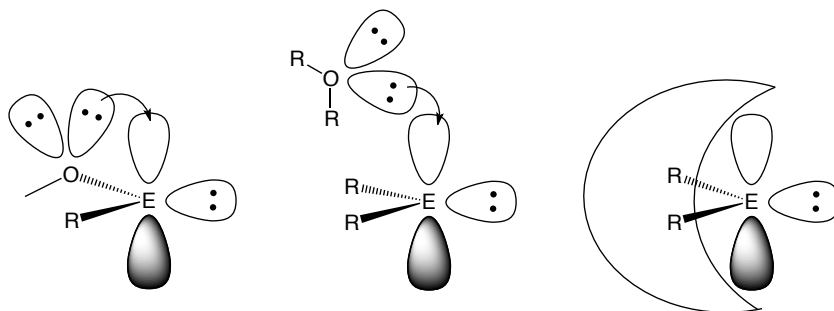


Abbildung 1.3.: Unterschied der planaren Alkene und des verdrillten Distannens

1.1.3. Stabilisierungsmethoden

Die Stabilisierung der Tetrylene spielt eine wichtige Rolle um diese Verbindungen gezielt in Folgereaktionen einzusetzen und kann über unterschiedliche Wege erfolgen. Die kinetische Stabilisierung findet aufgrund von sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten statt, die das reaktive Zentrum ausreichend abschirmen. Thermodynamische Stabilisierung wird durch Elektronen donierende Substituenten ermöglicht. Diese können intra- oder intermolekular an das reaktive Zentrum koordinieren (Abbildung 1.4). Eine Mischung beider Stabilisierungsmethoden findet ebenso große Anwendung.



E = Ge, Sn, Pb

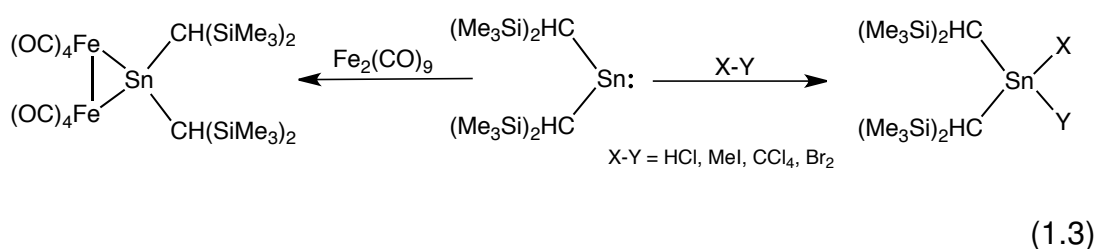
Abbildung 1.4.: Thermodynamische Stabilisierung durch intra- bzw. intermolekular koordinierende Elektronendonoren (jeweils links und mittig) und kinetische Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten (rechts)

1.1.4. Kinetische Stabilisierung

Seit 1959 ist bekannt, dass bivalente Germanium-Verbindungen mit Wasserstoff :GeH_2 oder kleineren organischen Substituenten :GeR_2 als Monomer instabil sind und in Lösung zu Dimerisierung bis Polymerisierung neigen.¹⁶ Die sterische Abschirmung des Germylens nimmt daher eine wichtige Rolle in der Verhinderung der Polymerisation ein.¹⁷

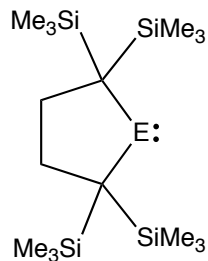
Analog zu Diorgano-Germanium Verbindungen sind die Diorgano-Zinn Verbindungen mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten nur in ihrer polymeren Form stabil.¹⁸ Die Verbindungen der Plumbylene sind weniger vertreten als die der Germylene bzw. Stannylene. Sie treten meist als Intermediate bei der Herstellung von Plumbanen R_4Pb auf und neigen bei Abwesenheit entsprechend stabilisierender Substituenten ebenfalls zu Polymerisation und/oder Disproportionierung.¹⁹

1976 beschrieben Lappert et. al. die Synthese und Charakterisierung des ersten stabilen Dialkyl-Germylens und -Stannylens $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH})_2\text{E}$ (Reaktionsgleichung 1.1), welche in Lösung als Monomer, kristallin als Dimere vorliegen.^{6,20} Durch oxidative Addition und Insertionsreaktionen dieses Dialkylstannylens konnte eine Auswahl an neuen Organozinnverbindungen hergestellt werden^{6,20-22} (Reaktionsgleichung 1.3).



Kira et. al. synthetisierten cyclische Strukturen eines Dialkyl-Silylens -Germylens und -Stannylens (Abbildung 1.5).²³⁻²⁵ Diese Verbindungen weisen keine lösungsmittelabhängigen Unterschiede in den UV-VIS Spektren auf. Die sonst verursachte Blauverschiebung aufgrund des $n\pi^*$ -Überganges durch Koordination der Lösungsmittelmoleküle an das Zentralatom bleibt aus. Somit formt das zyklische Tetrylen keine stabilen Komplexe mit Elektronen donierenden Lösungsmittel, aufgrund der sterischen Abschirmung

des Zentralatoms. Das ^{119}Sn -NMR Signal (2323 ppm) des Stannylens, sowie das ^{29}Si -NMR Signal (567.4 ppm) des Silylens zeigen jeweils die tiefstliegende, jemals veröffentlichte chemische Verschiebung der entsprechenden Messbereiche.



E = Si, Ge, Sn

Abbildung 1.5.: Zyklische Alkyl-Silylen, -Germylen und -Stannylene²³⁻²⁵

Bekannte Diaryltetraylene stellen die Verbindungen von Okazaki et. al. dar, in welchen die Stabilisierung durch extrem sterisch anspruchsvolle Tip, Tbt, Tcp, Tpp (beschrieben zu Beginn des Kapitels Literaturüberblick) und Ttm (2,4,6-Tris-(trimethylsilyl)methyl)phenyl) Gruppen^{26,27} erfolgt. Jutzi et. al. und Weidenbruch et. al. erhielten jeweils das durch Tbp (2,4,6-Tris-(*tert*-butyl)phenyl)-Gruppen stabilisierte Aryl-Stannylene²⁸ und -Germylene²⁹ (Abbildung 1.6). Ein ebenso sterisch stark beanspruchtes Stannylene, welches zwei *m*-Terphenyl-Liganden (2,6-Mes₂C₆H₃) trägt und in Lösung und Festkörper als Monomer vorliegt, konnte von Power et. al. synthetisiert und charakterisiert werden.³⁰

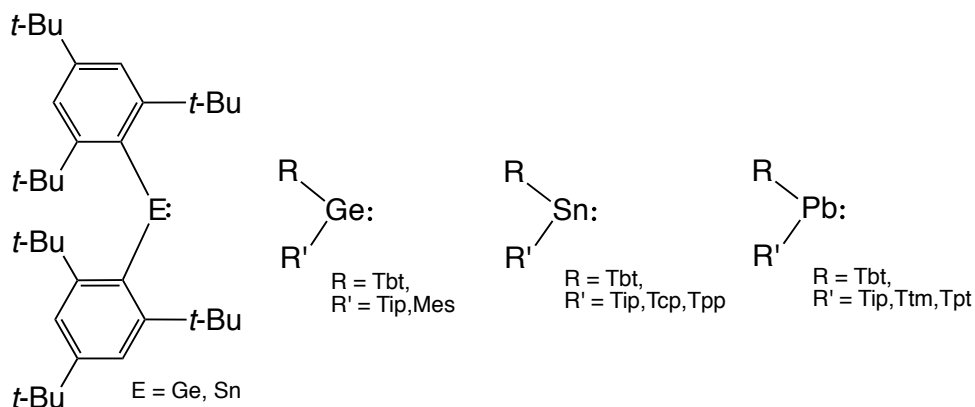


Abbildung 1.6.: Durch sperrige Arylsubstituenten stabilisierte Germylene, Stannylene und Plumbylene^{9,26-29,31,32}

Diaryltetrylene reagieren empfindlich auf die Größe der abschirmenden Substituenten. Als Beispiel dient hier das Diarylgermylen, welches bereits ab einem Austausch der Tip- zu Mes-Gruppen zu $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{GeMes}_2$ dimerisiert.^{33,34}

1.1.5. Thermodynamische Stabilisierung

1.1.5.1. Stabilisierung durch Elektronendonoren

Als Übergang der kinetischen Stabilisierung zur thermodynamischen eignen sich die Tetrylene von Bender et. al., da diese zwei sperrige Arylsubstituenten tragen, die zusätzlich durch Fluoratome thermodynamisch stabilisierende Koordinationen zum Zentralatom aufbauen können (Abbildung 1.7).

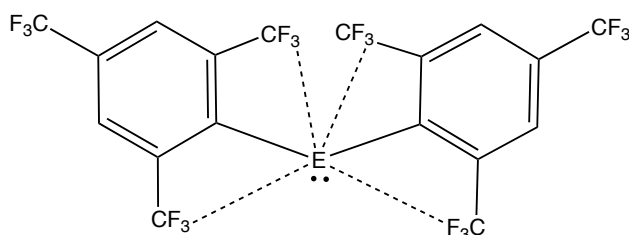


Abbildung 1.7.: Bis(2,4,6-tris(trifluormethyl)-phenyl)-Germylen³⁵ -Stannylen³⁶ und Plumbylen³⁷

Wie bereits beschrieben, kann die thermodynamische Stabilisierung über Elektronendonoren in α -Position oder über Koordination eines am Ligandensystem befindlichen Elektronendonoratoms stattfinden. In allen Fällen werden die Grenzorbitale der Zentralatome von den freien Elektronenpaaren der Heteroatome beeinflusst, wodurch es zu Änderungen der Reaktivität und Struktur im Vergleich zu den ungestörten Singulett-Verbindungen kommt.

1.1.5.1.1. Intramolekulare Stabilisierung

Stickstoff in α -Position: Die erste auf diesem Wege stabilisierte Verbindung wurde von Arduengo et. al. dargestellt. Mit Hilfe von Stickstoffatomen, die das Carbenatom in α, α' -Position stabilisierten, sowie zusätzlicher kinetischer Stabilisierung durch sperrige Adamantylreste, konnte diese Verbindung isoliert werden.² Weitere Untersuchungen zur Stabilisierung der N-heterozyklischen Carbene ergaben, dass der Hauptbeitrag nicht von den sperrigen Substituenten, sondern von der Anordnung der Stickstoffe im Heterozyklus stammt.

Die Planarität des Fünfrings gewährleistet optimale Donierung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome aufgrund der guten Überlappung mit dem p-Orbital des Zentralatoms. Dadurch bildet dieser Imidazol-Heterocyclus ein erfolgreiches Grundgerüst für eine Vielzahl an weiteren N-Heterozyklischen Carbenen^{38,39} und Tetrylenen⁴⁰⁻⁴² (Abbildung 1.8 (rechts)).

Auch vicinale Stickstoffatome, die nicht in einem Ringsystem eingebaut sind, bilden für Tetrylene ein erfolgreiches Stabilisierungskonzept. Diamino-substituierte Verbindungen der Germylene, Stannylene und Plumbylene sind bereits seit den 1970ern bekannt und gut erforscht. Verbindungen der Form $E(N(SiMe_3)_2)_2$ und $E(N(SiMe_3)(tert\text{-butyl})_2)$ ($E=Ge, Sn, Pb$) wurden von Lappert et. al. in stabiler Form 1974 erhalten⁷ (Abbildung 1.8 (links)).

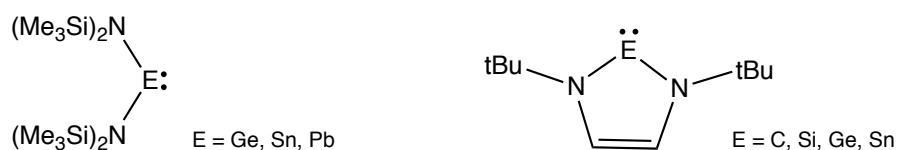


Abbildung 1.8.: Stabilisierung durch Elektronendonoren in α -Position

Schwefel oder Sauerstoff in α -Position: Erstmals wurden 1997 Tetrylene nicht nur mehr von Stickstoffatomen stabilisiert, sondern auch von anderen Donoratomen wie Schwefel, Phosphor oder Sauerstoff.^{43,44}

Aufgrund der Divalenz des Sauerstoffs bzw. des Schwefels, besitzen diese jeweils zwei freie Elektronenpaare. Die dadurch gebildete Geometrie der Orbitale bewirkt eine schlechtere Überlappung, wodurch zusätzliche kinetische Stabilisierung erforderlich ist. Ohne sterisch anspruchsvolle Substituenten sind Verbindungen dieser Art nicht stabil und neigen zu Zersetzung oder Dimerisierung.

Das Austauschen eines der beiden vicinalen Stickstoffatome gegen ein anderes Donoratom wie Sauerstoff führte ebenso zu isolierbaren Tetrylenen⁴⁵ (Abbildung 1.9 (links)). Wird das Zentralatom von nur einem Elektronendonator (Schwefel oder Sauerstoff) in α -Position benachbart, ist nicht mehr differenzierbar ob der Hauptbeitrag von der kinetischen oder der thermodynamischen Stabilisierung stammt^{46,47} (Abbildung 1.9 (mittig und rechts)).

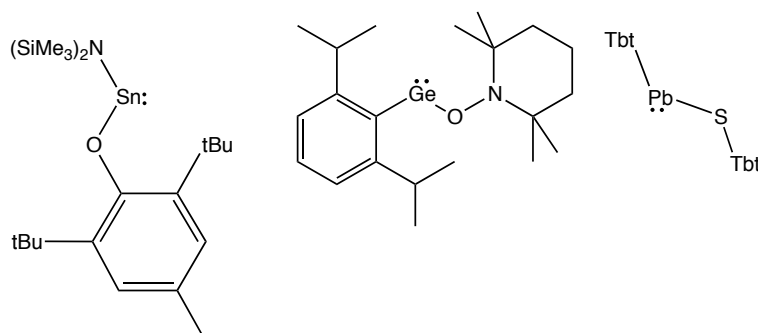


Abbildung 1.9.: Stabilisierung durch unterschiedliche vicinale Donoratome⁴⁵(links), Sauerstoff als Donoratom in α -Position⁴⁶(mittig), Schwefel als Donoratom in α -Position⁴⁷(rechts)

Einige Diaryloxy-substituierte stabile Verbindungen konnten ebenso isoliert werden (Abbildung 1.10). Als Beispiele dienen das Dialkoxyplumbylen⁸ (mittig) und einige Diaryloxy-Stannylene und Germylene mit sperrigen Substituenten.^{8,48}

Thioaryl-substituierte Verbindungen sind ebenso bekannt (Abbildung 1.10 (rechts)). In den meisten Fällen handelt es sich dabei um dimere oder

oligomere Strukturen. 1983 konnten jedoch durch Einführung sterisch anspruchsvollerer Substituenten auch Monomere der Ge- Sn- und Pb-Verbindungen erhalten werden.⁴⁹

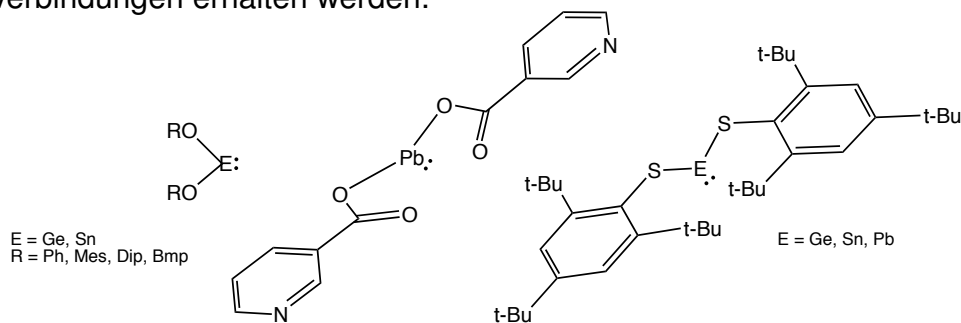


Abbildung 1.10.: Vicinaler Sauerstoff und sperrige Substituenten^{8,48} (links), vicinaler Sauerstoff und intramolekulare Koordination⁸ (mittig), vicinaler Schwefel und sperrige Substituenten⁴⁹ (rechts)

Donoratome an Substituenten: Auch die Koordination von Donoratomen, die an Substituenten gebunden sind, bilden ein erfolgreiches Stabilisierungskonzept (Abbildung 1.11). Oft handelt es sich dabei um Amino- oder Iminofunktionalitäten,^{50–52} aber auch Sauerstoff als Donoratom⁵³ ist zu erwähnen.

Aufgrund der freien Drehbarkeit der Reste der abgebildeten Verbindungen, wird die Koordination des Donoratoms nicht forciert wie im Falle der heterozyklischen Carbene und Tetrylene, sondern basiert auf *freiwilliger* Donor-Akzeptor Wechselwirkung. Die Herausforderung bei der Ligandensynthese ist die geeignete Geometrie der Substituenten, um optimale Überlappung der Orbitale des Donoratoms und des Zentralatoms zu gewährleisten.

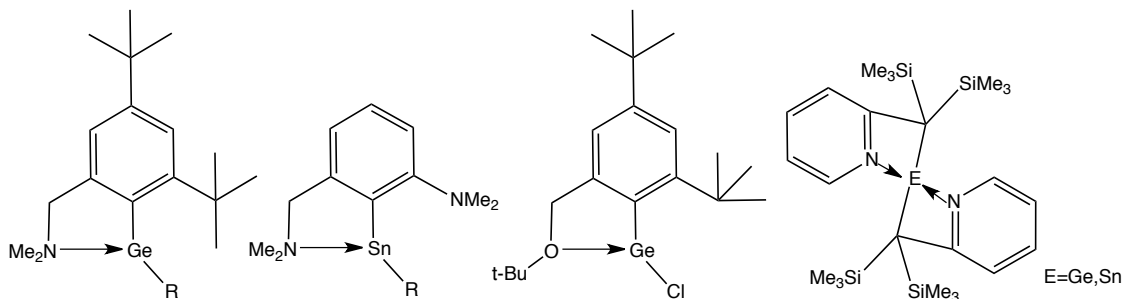


Abbildung 1.11.: Koordination einer Aminofunktionalität an ein Germylen⁵⁰ (links außen) und an ein Stannylene⁵¹ (links), Sauerstoff-koordiniertes Germylen⁵³ (rechts), Pyridin-koordiniertes Germylen und -Stannylene^{8,52} (rechts außen)

1.1.5.1.2. Intermolekulare Stabilisierung

Die zusätzliche Stabilisierung von Tetrylenen durch intermolekular koordinierende Elektronendonoren sind ebenso häufig vertreten. Bei den koordinierenden Molekülen kann es sich um Carbene, Lösungsmittelmoleküle wie THF sowie z.B. um Pyridin enthaltende Verbindungen handeln. Als Beispiel hierfür dienen dihalogenierte Tetrylene. Stickstoff als Elektronendonor kann entweder direkt koordinieren, wie am Beispiel des Iminopyridins DPMA (Abbildung 1.12 (rechts)), oder ermöglicht Carbenstrukturen den Singulett Zustand, worauf diese selbst als Donor agieren können (Abbildung 1.12 (links und mittig)).

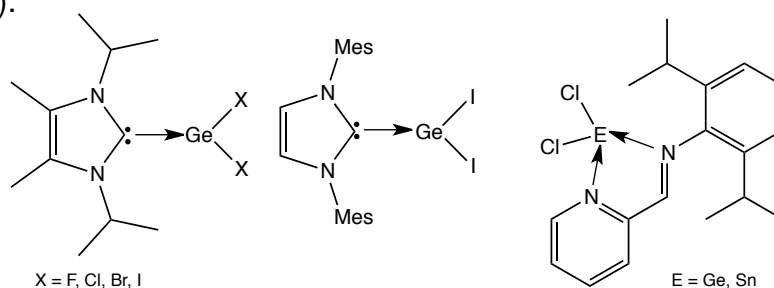


Abbildung 1.12.: Stabilisierung von dihalogenierten Germylenen und Stannylenen mittels Koordination von Carbenen⁵⁴⁻⁵⁶ (beide links), und Iminopyridinen⁵⁷ (beide rechts)

Die Koordination von Lösungsmittelmolekülen an das Zentralatom trägt ebenso zur Stabilität der Komplexe bei, wodurch diese oft in der Molekülstruktur der Festphase zu finden sind (Abbildung 1.13 (links)). Eine wichtige Rolle spielt die intermolekulare Koordination im Falle des Germaniumchlorids, da dieses ohne koordinierendes Dioxan nicht stabil wäre (Abbildung 1.13 (rechts)). Dies würde zu einer erheblichen Einschränkung der Synthese weiterer Germylene führen.

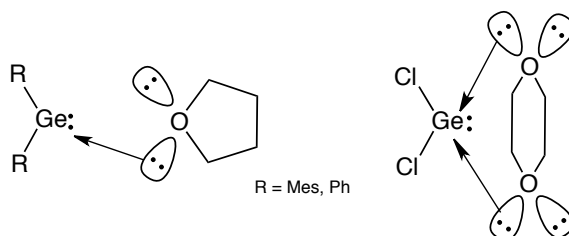


Abbildung 1.13.: THF-koordiniertes Germaniumchlorid⁶⁰ (rechts), Germylen^{58,59} (links), Dioxan-koordiniertes Germaniumchlorid⁶⁰ (rechts)

1.1.5.2. Stabilisierung durch Elektronenakzeptoren

Begründet durch den Lewis-ambiphilen Charakter können Tetrylene nicht nur Elektronen aufnehmen, sondern auch ihr freies Elektronenpaar donieren. Für diesen Fall dienen die mit Übergangsmetallen geformten Komplexe als Beispiele. Tetrylene ER_2 agieren nicht nur als ausgezeichnete σ -Donoren, sondern auch als π -Akzeptoren, wie die Komplexe $Pd(Sn(N(SiMe_3)_2)_3)^{61}$ (Abbildung 1.14 (links)) und $Cr(CO)_5((MR_2)THF)$ mit ($MR_2 = GeMe_2, SnMe_2$ oder $Sn-tBu_2$) (Abbildung 1.14 (rechts)) veranschaulichen. Letztere stellen gleichzeitig die ersten erhaltenen Übergangsmetallkomplexe mit schwereren Tetrelatomen dar.^{62,63}

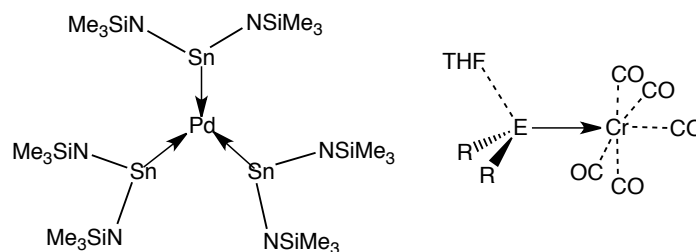


Abbildung 1.14.: Dreifach Stannylen-koordiniertes Palladium $Pd(Sn(N(SiMe_3)_2)_3)^{61}$ (links), die ersten Tetrylen- Übergangsmetallkomplexe $Cr(CO)_5((MR_2)THF)$ mit ($MR_2 = GeMe_2, SnMe_2$ oder $Sn-tBu_2$)^{62,63} (rechts)

Kapitel 2

Theoretischer Überblick

Als hilfreiche Referenzen des folgenden Kapitels sind Attila Szabo's und Neil S. Ostlund's *Modern Quantum Chemistry*,⁶⁴ Christopher J. Cramer's *Essentials of Computational Chemistry*⁶⁵ sowie Peter W. Atkins's und Julio de Paula's *Physikalische Chemie*⁶⁶ zu nennen.

Aufgrund zahlreicher Experimente Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts (u.a. UV/VIS Linienspektrum, Strahlung schwarzer Körper) die zeigten, dass ein Teilchen keine beliebigen Energiewerte annehmen kann, begann die Entwicklung der Quantenmechanik.

2.1. Grundbegriffe der Quantenmechanik

2.1.1. Schrödingergleichung

1926 verfasste Erwin Schrödinger eine Gleichung mit der die Wellenfunktion eines Systems berechnet werden kann.⁶⁷ Diese Wellenfunktion ψ beschreibt den quantenmechanischen Zustand eines Systems, ihr Betragsquadrat die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines darin enthaltenen Teilchens.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.1)$$

\hat{H} ist der Hamilton Operator, durch dessen Wirken auf die Wellenfunktion ψ die Energie E des Systems bzw. Teilchens errechnet werden kann. In einem Mehrelektronen-System hat er die grundlegende Form,

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{i,k}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{i,j}} + \sum_{k<l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{k,l}} \quad (2.2)$$

wobei i und j verschiedene Elektronen bezeichnen, sowie k und l unterschiedliche Kerne. \hbar ist eine gebräuchliche Umwandlung des Planck'schen Wirkungsquantums ($\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05457 \times 10^{-34} J_s$). Die ersten Terme bezeichnen die kinetische Energie der Elektronen sowie der Kerne. Die letzteren Terme beschreiben die potentielle Energie, die Coulomb-Anziehung zwischen Elektron und Kern sowie die jeweilige Abstoßung zwischen Elektron und Kern untereinander.

Bei Betrachtung der Schrödingergleichung (2.1) ist das Grundkonzept eines Eigenwertproblems zu erkennen. Die Energie ist der Eigenwert des Hamilton Operators, die Wellenfunktion die Eigenfunktion der Energie. Jeder Energiewert entspricht einer anderen Wellenfunktion. Da für kaum ein System die exakte Wellenfunktion bekannt ist, wurden Verfahren entwickelt, um diese komplexen Funktionen näherungsweise zu lösen. Eine wichtige Vereinfachung bietet die Born-Oppenheimer-Näherung.

2.1.2. Born-Oppenheimer-Näherung

Beim Lösen der elektronischen Schrödingergleichung werden die viel schwereren Kerne als statisch betrachtet. Es wird ihnen eine bestimmte Lage zugeschrieben, um die elektronische Schrödingergleichung zu lösen. Der resultierende elektronische Hamilton Operator lautet

$$\hat{H}_{el} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{i,k}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{i,j}} \quad (2.3)$$

Diese Näherung ermöglicht es, fixe Kern-Elektron Abstände zu wählen und die Gleichung damit zu lösen. Durch die Variation dieser gewählten Bindungsabstände, wird eine Potentialkurve erhalten. Von dieser Potentialkurve ist der Gleichgewichtsbindungsabstand R_e (Kernabstand am Minimum der Energie) und die Dissoziationsenergie D_0 abzulesen. Die nicht zu vernachlässigende Kern-Kern-Abstoßung wird für jede Geometrie als konstanter Parameter V_N miteinbezogen. Die Schrödingergleichung für dieses vereinfachte System lautet,

$$(\hat{H}_{el} + V_N)\Psi(q_i; q_k) = E_{el}\Psi(q_i; q_k) \quad (2.4)$$

wobei q_i die Elektronenkoordinaten darstellen und q_k die Kernkoordinaten, die als fixe Parameter wirken. Der Eigenwert dieser Schrödingergleichung ist die elektronische Energie. Die gesamte potentielle Energie des Systems, die auch die konstante Kern-Kern-Abstoßung beinhalten muss, lautet

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{k < l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{k,l}} \quad (2.5)$$

Hat man die elektronische Schrödingergleichung gelöst, so ist es möglich auch die der Kerne zu lösen, indem man die Koordinaten der sich viel schneller bewegendenden Elektronen mittelt. Diese gemittelten Koordinaten ersetzen den alten Ausdruck.

Dadurch wird die isolierte Betrachtung der Kernbewegungen ermöglicht. Durch die Variation von mehr als einem Parameter (Kern-Elektron Abstand, Kern-Kern Abstand) erhält man eine Potentialfläche. Eine solche *Potential Energy Surface* (PES) ist essentiell für die Bestimmung von Gleichgewichts-Geometrien und Übergangszuständen.

$$(\hat{H}_{nuc})\Xi(q_k) = E_{nuc}\Xi(q_k) \quad (2.6)$$

Die Kern Schrödingergleichung (2.6) ermöglicht die Beschreibung der Vibrationen, Rotationen und Translationen eines Moleküls, mit $\Xi(q_k)$ als Kern-Wellenfunktion in Abhängigkeit der Kernkoordinaten q_k (siehe Kapitel 2.6.2).

Eine weitere Bedingung zur Beschreibung eines quantenmechanischen Systems ist das Pauli-Prinzip (Pauli-Ausschlussprinzip), welches weitere Kriterien an die Eigenschaften der beschreibenden Wellenfunktionen stellt.

2.1.3. Pauli-Ausschlussprinzip

Werden in einer Wellenfunktion zwei identische Fermionen vertauscht, muss die Wellenfunktion ihr Vorzeichen ändern (antisymmetrisch sein), siehe 2.7. Würde sie ihr Vorzeichen nicht ändern, das Pauli-Prinzip also nicht gelten, so würde die Wellenfunktion zwei Elektronen beschreiben, die sich gleichzeitig am gleichen Ort aufhalten, was unmöglich wäre. Fermionen, also auch Elektronen die den gleichen Raum, das gleiche Orbital belegen, müssen sich in einer Quantenzahl unterscheiden (Formulierung des Elektronenspins).

$$\psi(i, j) = -\psi(j, i) \quad (2.7)$$

Um ein bestimmtes System zu beschreiben, existiert eine Vielzahl an Möglichkeiten N Elektronen in N Orbitalen zu platzieren. Diese Möglichkeiten werden in einer Matrix zusammengefasst.

Diese zeigt N Elektronen die N Spinorbitale χ (Produkt einer Spin-Eigenfunktion und einem Orbital, um Spin miteinzubeziehen) besetzen, ohne festzulegen, welches sich in welchem befindet. Vertauschen einer Spalte mit einer Zeile, würde das gleiche bedeuten, wie die Koordinaten zweier Elektronen zu vertauschen, was zur Änderung des Vorzeichens der Determinante führen muss. Zwei Elektronen am selben Ort bzw. im selben Atomorbital käme zwei gleichen Spalten gleich, wodurch die Determinante Null wäre. Dadurch wird das Pauli Ausschlussprinzip erfüllt.

$$\Psi_{SD} = \frac{N!}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(1) & \chi_j(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_i(2) & \chi_j(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(N) & \chi_j(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix} = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N| \quad (2.8)$$

Die simpelste antisymmetrische Wellenfunktion, die den Grundzustand eines Systems beschreiben kann, wird durch eine solche Slater-Determinante ausgedrückt.

Mit den, das Pauli-Prinzip berücksichtigenden antisymmetrischen Wellenfunktionen, kann nun mithilfe der nächsten Theorie, ein System anhand einer Kombination dieser Wellenfunktionen, beschrieben werden.

2.1.4. Molekül-Orbital Theorie

Die Molekül-Orbital Theorie erlaubt dem Elektron, keinen bestimmten Ort im Molekül einnehmen zu müssen. Es ist über das gesamte Molekül delokalisiert.

Ein Molekülorbital entspricht einem Atomorbital (beides Einelektronenwellenfunktionen), erstreckt sich aber über das ganze Molekül. Es kann näherungsweise durch Linearkombination von Atomorbitalen (*Linear Combination of Atomic Orbitals*, LCAO) beschrieben werden.

$$\phi = \sum_i c_i \psi_i \quad (2.9)$$

Die Werte der Koeffizienten c_i sind durch die Bedingung der Orthonormalität (normiert und orthogonal aufeinander: $\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0$) eingeschränkt. Um die Energie des Systems zu erhalten, müssen diese Koeffizienten berechnet werden. Dies geschieht mithilfe des Variationsprinzips.

2.1.5. Variationsprinzip

Das Variationsprinzip dient der Berechnung der Koeffizienten der LCAO. Die N Funktionen ψ_i , die als Linearkombination das Molekülorbital beschreiben, formen den Basissatz (siehe Kapitel 2.5).

Die Energie des Orbitals kann durch den Erwartungswert des Hamilton Operators berechnet werden.

$$E = \frac{\int \phi \hat{H} \phi^* dr}{\int \phi \phi^* d\tau} = \frac{\int (\sum_i c_i \psi_i) \hat{H} (\sum_j c_j \psi_j) dr}{\int (\sum_i c_i \psi_i) (\sum_j c_j \psi_j) dr} \quad (2.10)$$

Die Integrale können durch die Koeffizienten ausgedrückt (2.10) und die entstehenden N Gleichungen in Matrixschreibweise zusammengefasst werden (2.11).

$$E = \frac{\sum_{i,j} c_i c_j H_{i,j}}{\sum_{i,j} c_i c_j S_{i,j}} \quad (2.11)$$

$H_{i,j}$ wird als Resonanzintegral und $S_{i,j}$ als Überlappungsintegral bezeichnet. Die Koeffizienten werden so variiert, dass die Energie E einen minimalen Wert annimmt. Um dieses Minimum zu finden, wird die Ableitung des Erwartungswertes nach den Koeffizienten gebildet und anschließend gleich Null gesetzt. Die erhaltenen Gleichungen werden Säkulargleichungen genannt.

$$\sum_{i=1} c_i (H_{ki} - ES_{ki}) = 0 \quad (2.12)$$

Diese N Gleichungen für N Sets an Koeffizienten, die N Energien ergeben, können anhand einer Matrix zusammengefasst werden. Um die Koeffizienten zu erhalten, die die geringstmögliche Energie ergeben, wird die Determinante der aufgestellten Matrix Null gesetzt (2.13).

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1N} - ES_{1N} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2N} - ES_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} - ES_{N1} & H_{N2} - ES_{N2} & \cdots & H_{NN} - ES_{NN} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.13)$$

Die erhaltenen Koeffizienten ergeben die optimale Wellenfunktion für den gewählten Basissatz. Die durch dieses Rechenverfahren erhaltenen Molekülorbitale mit niedrigster Energie, beschreiben den Grundzustand des Systems. Diese Energie kann jedoch die Energie des realen Systems im Grundzustand niemals unterschreiten.

2.2. Methodenüberblick

Die Hauptmotivation Chemie am Computer zu betreiben, ist wohl chemische und physikalische Eigenschaften zuverlässig zu beschreiben und somit Vorhersagen treffen zu können. Verschiedenste Methoden sind bekannt, um die Schrödingergleichung zu lösen. Eine der bekanntesten Methoden stellt die

Hartree-Fock Self-Consistent Field Methode (HF-SCF) dar, die ein wichtiges Grundgerüst weiterer Verfahren bildet und im Rahmen dieser Arbeit deshalb näher beschrieben wird.

Diese basiert auf der Berechnung der optimalen Wellenfunktion unter Miteinbezug einiger Näherungen. Weiterentwicklungen dieser sind unter anderem semiempirische Verfahren, die eine Vereinfachung der HF-Methode darstellen, sowie post-HF Verfahren, die als extrem rechenaufwendig gelten.

Ein anderer Ansatz wurde von der Dichtefunktional-Theorie DFT gewählt, die sich der Elektronendichte annimmt, um damit die Energie des Systems zu erhalten. Diese wird heutzutage als eine der effizientesten (Preis-Leistungs-Verhältnis) Methoden bezeichnet und gilt als Standardmethode für quantenchemische Berechnungen. Aus diesem Grund ist die Dichtefunktional-Theorie die Hauptmethode auch dieser Arbeit.

2.3. Hartree-Fock Self-Consistent-Field Methode

Die HF-Methode ist ein grundlegendes Verfahren, um die Grundzustandswellenfunktion eines Mehrelektronen-Systems zu erhalten. Diese Methode half die Computerchemie weiterzuentwickeln und zu etablieren.

Die Molekülorbitale werden durch N Funktionen eines Basissatzes beschrieben (siehe Variationsprinzip). Sie können mit je zwei Elektronen befüllt werden (im Falle eines closed-shell Systems), wodurch das Festlegen der Antisymmetrie, zur Erfüllung des Pauli Prinzips (beschrieben in Kapitel 2.1.3) folgt.

2.3.0.1. Die Hartree-Fock Gleichung

Durch Miteinbezug des Variationsprinzips, ist die optimale Wellenfunktion diejenige mit der geringsten Energie. Diese muss die Hartree-Fock Gleichung ergeben.

$$f_i \phi_{i,j} = \varepsilon \phi_{j,i} \quad (2.14)$$

Der Einelektronen-Operator f_i ist der Fock-Operator, der von allen Einelektronwellenfunktionen abhängt.

$$f_i = h_i + V_i\{j\} \quad (2.15)$$

Mit dem Einelektron-Hamilton-Operator h_i

$$h_i = -\frac{\hbar}{2m_e}\nabla_i^2 - \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad (2.16)$$

dem Hartree-Fock-Potential

$$V_i\{j\} = \{2J_j - K_j\} \quad (2.17)$$

dem Coulomb Operator J

$$J_{ji} = \int \phi_j \phi_j \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_i dr_{ij} \quad (2.18)$$

und dem Austausch-Operator K

$$K_{ji} = \int \phi_j \phi_i \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_j dr_{ij} \quad (2.19)$$

Die Elektron-Elektron-Abstoßung (Coulomb-Abstoßung bei gleichem Spin 2.18) sowie die Austausch Effekte auf die Coulomb Abstoßung (2.19) werden durch das Hartree-Fock-Potential $V_i\{j\}$ (2.17) zusammengefasst berücksichtigt.

Dies ist eine der fundamentalen Annahmen der HF-Theorie, die ein gemitteltes Potential aller Elektronen, die auf das fixierte i te Elektron wirken, beschreibt. Das Problem alle Möglichkeiten der Abstoßung aller Elektronen in die Berechnung miteinzubeziehen, wird durch diese Mittelung eliminiert.

2.3.0.2. Das SCF (*Self-Consistent-Field*) Verfahren

Um die Hartree-Fock Gleichung (2.14) zu lösen, wird ein iteratives Verfahren gewählt, da eine Startgröße benötigt wird, die es erst zu errechnen gilt. Das Verfahren des Selbst Konsistenten Feldes SCF *self consistent field* wurde von D.R. Hartree entwickelt und später von V. Fock verbessert.

Nach der Wahl eines geeigneten Satzes an N Basisfunktionen (Basissatz), die zur Beschreibung der Atomorbitale dienen und einer passenden Startgeometrie, erfolgt die Lösung der HF Gleichung, mithilfe des beschriebenen Variationsprinzips. Hierzu werden die Molekülorbitale ϕ als Linearkombination von Atomorbitalen ψ_i ausgedrückt (siehe 2.9) und die Koeffizienten mithilfe des Variationsprinzips berechnet.

Die N Integrale zur Berechnung der Koeffizienten werden wieder in Matrix-Form ausgedrückt, was zu einem Satz an Gleichungen führt, den Roothaan-Gleichungen,

$$FC = SC\varepsilon \quad (2.20)$$

wobei F die Matrix, gebildet aus dem Fock-Operator und den N Basisfunktionen, ist. S beschreibt die Überlappungsmatrix und C die Matrix der Koeffizienten.

$$F_{ij} = \int \psi_i f_i \psi_j dr \quad S_{ij} = \int \psi_i \psi_j dr \quad (2.21)$$

Die zu bestimmenden Koeffizienten werden durch diese Matrizen in Form der Säkulargleichungen ausgedrückt. Analog dem Variationsprinzip liefert die Sekulärdeterminante die optimale Energie, mit welcher die Hartree-Fock Gleichung gelöst werden kann.

$$\begin{vmatrix} F_{11} - ES_{11} & F_{11} - ES_{11} & \cdots & F_{11} - ES_{1N} \\ F_{21} - ES_{21} & F_{21} - ES_{21} & \cdots & F_{21} - ES_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{N1} - ES_{N1} & F_{N1} - ES_{N1} & \cdots & F_{NN} - ES_{NN} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.22)$$

Jede Lösung der Roothaan Gleichungen (2.21) ergibt einen neuen Satz an Orbitalen. Mit diesem neuen Satz wird ein weiterer Rechenzyklus gestartet, um wiederum eine verbesserte Energie und daraus verbesserte Orbitale zu erhalten usw.

Dies wird so lange wiederholt, bis Konvergenz erreicht wird, also sich das errechnete Feld aus den Mittelungen der Elektronenkoordinaten (2.17) nicht mehr ändert. Dieses Vorgehen ist der Ursprung des Ausdrucks selbstkonsistentes Feld (SCF) für dieses Verfahren.

Die N Orbitale mit der geringsten Energie sind die besetzten Orbitale. Die Slater-Determinante (2.8) dieser Orbitale gibt die HF-Grundzustandswellenfunktion und bildet die beste Variationsprinzip-Näherung zum Grundzustand des realen Systems. Die restlichen Orbitale sind virtuelle oder unbesetzte Orbitale. Mit den optimalen Molekülorbitalen werden nun die Coulomb-, J_{ij} , und die Austausch-, K_{ij} , Integrale berechnet, um damit die Hartree-Fock Gleichung (2.14) zu lösen.

Benützt man einen Basissatz aus K Funktionen, so wird eine Anzahl an $2K$ Orbitalen erhalten (K Spin α und K Spin β). Je größer der Basissatz desto aufwendiger die Rechnung, desto besser können die Orbitale beschrieben werden, womit die errechnete Energie sinkt. Immer größere Basissätze verringern die HF-Energie E_0 , bis zu einem gewissen Limit, dem HF-Limit. In der Praxis liegen alle errechneten Energiewerte mit einer endlichen Anzahl an Basisfunktionen über diesem HF-Limit.

Verbesserungen der HF-Methode erstreben das Erreichen des HF-Limits unter anderem mithilfe der Verwendung eines nahezu infiniten Basissatzes. So kann nach

$$E_{corr} = E - E_{HF} \quad (2.23)$$

die in der HF-Theorie vernachlässigte Elektron-Korrelations-Energie berechnet und Abweichungen der Berechnungen von chemischen Eigenschaften vermindert werden. Es werden somit alle Fock- und Überlappungsintegrale tatsächlich berechnet, wodurch ein sehr hoher Rechenaufwand erzeugt wird. Es stellt sich die Herausforderung viele tausende Integrale so effizient wie möglich zu lösen.

2.4. Dichtefunktional-Theorie DFT

Die Dichte-Funktional-Theorie beschreitet einen anderen, simpleren Weg um die Schrödingergleichung zu lösen, als die beschriebene Molekülorbital-Theorie. Es wird anstatt der Wellenfunktion eine physikalische Observable verwendet, welche die vom Hamilton-Operator geforderten Eigenschaften besitzt.

Dieser ist abhängig von den Koordinaten und der Anzahl der Kerne, sowie der Anzahl der Elektronen des Systems. Die Wahl der Elektronendichte als diese Observable leuchtet ein, da sie alle diese Angaben erfüllt. Durch Integration der Elektronendichte über den gesamten Raum wird die Anzahl aller Elektronen erhalten (Gleichung 2.24). Die Position der Kerne wird durch die Maxima bei Differenzierung nach dr beschrieben.

$$N = \int \rho(r) dr \quad (2.24)$$

Die Steigung des Abfalls dieser Maxima gibt die Kernladungszahl Z_A . Da jeder Kern in einem Elektronendichtemaximum liegt, kann diese durch die Anzahl der Elektronen in einer sphärisch gemittelten Elektronendichte $\bar{\rho}$, abhängig vom radialen Abstands r_A zum Kern A , errechnet werden.

$$\left. \frac{\partial \bar{\rho}(r_A)}{\partial r_A} \right|_{r_A=0} = -2Z_A \rho(r_A) \quad (2.25)$$

Bei bekannter Elektronendichte kann die Energie des Systems erhalten werden. Der Begriff Funktional stammt daher, dass die Energie des Systems hier eine Funktion der Elektronendichte ist $E = E[\rho]$, die Elektronendichte ist wiederum eine Funktion des Ortes $\rho = \rho(r)$. Eine Funktion einer Funktion wird in der Mathematik als Funktional bezeichnet.

Ein früherer Versuch die Energie mithilfe der Elektronendichte auszudrücken, gelang in der Thomas-Fermi-DFT, wobei diese durch einen rein klassischen Ansatz noch zu fehlerhaft war. Mithilfe von Slater, Bloch und Dirac wurde ein neues Modell, das Thomas-Fermi-Dirac-Modell entworfen, welches ebenso nicht im modernen Gebrauch erscheint, aber eine Verbesserung des ersten Versuchs darstellt. Diese frühen Entwürfe stießen in der

Festphasen-Molekül-Berechnung auf großes Interesse aufgrund der Simplizität gegenüber den auf Wellenfunktionen basierenden Methoden. Die eher geringe Anwendung in der Chemie endete mit den Theoremen, die Kohn und Hohenberg, 1964 postulierten.

2.4.1. Hohenberg-Kohn Existenz Theorem

Dieses Theorem beschreibt einen Zusammenhang zwischen der Energie und der Grundzustands-Elektronendichte eines Systems. Um diese Korrelation zu bestätigen, muss die Elektronendichte die Bedingungen des Hamilton-Operators erfüllen, also die Anzahl der Elektronen sowie Anzahl und Position der Kerne enthalten.

Die Position und Anzahl der Kerne wird gemeinsam als *externes Potential* v bezeichnet, mit welchem die Elektronen wechselwirken. Wie bereits beschrieben, erfüllt die Elektronendichte alle Bedingungen, wodurch es möglich ist, die Energie eines Systems zu berechnen.

Nach der Schrödingergleichung kann dadurch auch die Wellenfunktion des Systems, ausgehend von der Elektronendichte erhalten werden. Dass das Betragsquadrat der Wellenfunktion die Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeit, also eine Elektronen-Dichteverteilung gibt, verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Wellenfunktion und Elektronendichte. Die daraus resultierende Austauschbarkeit ($\Psi \leftrightarrow \rho(r)$) ermöglicht eine Methode alleine basierend auf der Elektronendichte.

2.4.2. Hohenberg-Kohn Variations-Theorem

Analog zur Molekülorbital-Theorie wird ein Mittel zur Optimierung der eingesetzten Größe benötigt. Mit diesem Theorem wurde bewiesen, dass die Elektronendichte ebenso dem Variationsprinzip unterliegt.

Die Start-Elektronendichteverteilung ρ erfüllt das erste Existenz-Theorem, indem sie den Bedingungen des Hamilton-Operators unterliegt.

$$E_v^{HK}[\rho] \geq E_v^{HK}[\rho_0] = E_0 \quad (2.26)$$

ρ_0 bezeichnet die ideale Grundzustands-Elektronendichteverteilung, die die geringste Energie (Grundzustandsenergie) liefert. Bei Variation der Elektronendichteverteilung wird ein Verlauf von E_v^{HK} erhalten, das Hohenberg-Kohn Energiefunktional. An dessen Minimum befindet sich die ideale Elektronendichteverteilung und Grundzustands-Energie, $E_0 = E_v^{HK}[\rho_0]$. Die mathematische Form dieses Funktionals zu ermitteln, ist das Kern-Problem der DFT, das durch Näherungen zu lösen versucht wird. Diese Näherungen erreichen jedoch bereits sehr gute Ergebnisse.

2.4.3. Kohn-Sham SCF-Methodik

Die Schwierigkeit beim Lösen der Schrödingergleichung liegt in der Beschreibung der Elektron-Elektron Interaktion des korrekten Hamilton-Operators. 1965 setzten Kohn-Sham den Hamilton-Operator eines nicht interagierenden Elektronensystems ein.

Dieser kann als Summe der Eielektronen-Operatoren beschrieben werden. Seine Eigenfunktionen sind Slater-Determinanten der Eielektron-Eigenfunktionen mit Eigenwerten, die sich aus der Summe der Eielektron-Eigenwerte zusammensetzen. Als Startpunkt wird nun ein fiktives System von nicht interagierenden Elektronen (*ni*) gewählt, welches die gleiche Elektronendichte wie ein reales System besitzt (Elektronendichten sind bei nicht interagierenden Systemen und realen Systemen gleich). Die exakte Energie des Grundzustandes eines n -Elektronen-Moleküls lautet:

$$E[\rho(r)] = T_{ni}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee} + \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)] \quad (2.27)$$

Hierbei ist $\rho(r)$ die Elektronendichte am Punkt r , T_{ni} die kinetische Energie der nicht interagierenden Elektronen, V_{ne} die potenzielle Energie der Kern-Elektron Anziehung, V_{ee} die potenzielle Energie der Elektron-Elektron Abstoßung, ΔT die Elektron-Interaktions-Korrektur der kinetischen Energie und ΔV_{ee} die nicht klassische Korrektur der Elektron-Elektron-Abstoßung.

Die letzten beiden Korrekturterme werden auch als Austausch-Korrelations-Energie E_{XC} , die alle Effekte aufgrund des Spins berücksichtigt, zusammengefasst. Um die Elektronendichte in Form von Orbitalen

auszudrücken, wird die Elektronendichteverteilung der Slaterdeterminante der antisymmetrischen exakten Wellenfunktion verwendet (siehe Pauli-Ausschlussprinzip 2.1.3).

$$\rho = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \chi_i \rangle \quad (2.28)$$

Diese (Spin-) Orbitale χ wiederum, werden aus den Kohn-Sham Gleichungen ermittelt (2.29). Die Orbitale, die die geringste Energie ergeben, erfüllen die Kohn-Sham Eigenwertgleichung.

$$h_i^{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (2.29)$$

Mit h_i^{KS} dem Kohn-Sham Einelektronen-Operator:

$$h_i^{KS} = \underbrace{-\frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\text{kin. En.}} - \underbrace{\sum_k^N \frac{Z_k}{r_i - r_k}}_{\text{El. Kern. Anz.}} + \int \underbrace{\frac{\rho(r')}{r_i - r'}}_{\text{El. El. Abst.}} dr' + \underbrace{V_{XC}}_{\text{Aust. Korr.}} \quad (2.30)$$

und V_{XC} dem Austausch-Korrelations-Potential:

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (2.31)$$

Das Austausch-Korrelations-Potential V_{XC} ist die Funktionalableitung der Austausch-Korrelations-Energie E_{XC} .

Die Bestimmung der KS-Orbitale erfolgt analog dem Verfahren der Hartree-Fock-Theorie mithilfe des Variations-Prinzips, als iteratives Verfahren.

Die ersten Schritte bestehen darin, eine geeignete Geometrie und einen geeigneten Basissatz zu wählen, um die KS-Orbitale zu erstellen. Die Koeffizienten der Linearkombination der gewählten Funktionen des Basissatzes werden durch Lösen der Matrix der Säkulargleichungen erhalten. Anschließend kann die Elektronendichte anhand der neu erhaltenen KS-Orbitale ausgedrückt werden.

Mithilfe dieser Orbitale können die Integrale der kinetischen Energie, die Kern-Elektron-Anziehungs-Integrale sowie das Coulomb-Abstoßungs-Potential

berechnet werden. Einzig zu lösen, bleibt das Austausch-Korrelations Potential V_{XC} , sowie dessen Energie E_{XC} , beide sind jedoch bis heute unbekannte Größen und können nur angenähert werden. Hierfür existieren einige Möglichkeiten, auf welche folgend näher eingegangen wird.

Nach erfolgreicher Berechnung dieser Größen (V_{XC} , E_{XC}) werden die Kohn-Sham-Säkulargleichungen gelöst und neue Orbitale erhalten. Mit diesen Orbitalen wird eine bessere Näherung für die Elektronendichte berechnet, mittels Gleichung 2.29 und mit der vorherigen Elektronendichte verglichen. Dieser Prozess wird bis zur Konvergenz wiederholt. Nachdem diese erreicht wurde, wird die Energie anhand Gleichung 2.27 berechnet.

2.4.4. Austausch-Korrelations Funktional

E_{XC} bezieht nicht nur die Austausch-Korrelation mit ein, sondern auch den Unterschied der klassischen Elektron-Elektron-Abstoßung zur quantenmechanischen, sowie den Unterschied zwischen der kinetischen Energie eines nicht interagierenden Systems an Elektronen und der eines realen Systems. Die funktionale Abhängigkeit der Austausch-Korrelations-Energie von der Elektronendichte wird als Interaktion der Elektronendichte mit einer Austausch-Korrelations-Energiedichte ε_{XC} beschrieben, die wiederum von der Elektronendichte abhängt.

Zur Berechnung des Austausch-Korrelations-Potentials (2.31) ist eine gute Abschätzung der Austausch-Korrelations-Energie essentiell, da dieser komplizierte Term meist nicht exakt berechnet wird. Für diese Näherung existieren einige Verfahren.

2.4.4.1. Local Density Approximation LDA

LDA bezieht sich auf die Berechnung des Austausch-Korrelations-Energie Funktionals $E_{XC}[\rho(r)]$, nur in Abhängigkeit der Elektronendichte ρ am Punkt r (local density) in einem uniformen Elektronengas. Dieses beschreibt ein fiktives System, gleichmäßig verteilter Ladung mit einer konstanten, von Null unterschiedlichen Dichte $\rho(r)$.

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (2.32)$$

ε_{XC} wird als die Summe einzelner Austausch- und Korrelations-Beiträge gehandelt. ε_X bezeichnet die Austausch Energiedichte und kann exakt nach Bloch's und Dirac's Gleichung berechnet werden ($\alpha = \frac{2}{3}$).

$$\varepsilon_X[\rho(r)] = -\frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{(1/3)} \rho^{(1/3)}(r) \quad (2.33)$$

Für die Korrelations-Energiedichte existieren kompliziertere Ansätze von Vosko, Wilk und Nusair, bekannt unter den Namen VWN und VWN5 unter Miteinbezug empirischer Konstanten.⁶⁸

Darauf begründet, wird die DFT auch oft in die Abteilung der semiempirischen Methoden geordnet. Die Integrale der Austausch- und Korrelations-Energiedichten zu lösen, birgt eine hohe mathematische Herausforderung und wird selten analytisch durchgeführt. Meist wird diese Integration numerisch in einem Gitter mit definierbarer Anzahl an Gitterpunkten berechnet (Monte Carlo).

2.4.4.1.1. Local Spin Density Approximation LSDA

Der LDA Ansatz kann erweitert werden zu einer Spin polarisierten Regelung, im Falle eines open shell Systems. In diesem Fall ist die Austauschdichte ein Funktional zweier Dichten $\rho^\alpha(r)$ und $\rho^\beta(r)$. Die α Spindichte wird einfach als die Hälfte der Gesamtdichte und der normierten Spinpolarisation ($\zeta + 1$) dargestellt

und die β Spindichte als die Differenz dieses Werts und der Gesamtdichte. Die normierte Spin Polarisation lautet

$$\zeta(r) = \frac{\rho^\alpha(r) - \rho^\beta(r)}{\rho(r)} \quad (2.34)$$

2.4.4.2. Generalized Gradient Approximation

Die Limitierungen der LSDA aufgrund der Annahme der räumlich gleichverteilten Dichte, kann durch Berücksichtigung der lokal sich ändernden Dichte, also des Gradienten (erste Ableitung der Elektronendichte), eliminiert werden. Dies wird durch die Gradienten-korrigierte, *Generalized Gradient Approximation* GGA, Methode beschrieben. Hierzu wird meist dem LSDA Funktional ein korrigierender Term beigefügt.

$$\varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho r] = \varepsilon_{XC}^{LSD}[\rho r] + \Delta\varepsilon_{XC} \left[\frac{|\Delta\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)} \right] \quad (2.35)$$

Das erste bekannte GGA Austausch-Funktional wurde von Becke⁶⁹ entwickelt, kurz B und beinhaltet einen empirisch optimierten Parameter, ebenso wie andere ähnliche Funktionale CAM,⁷⁰ FT97,⁷¹ O,⁷² PW.⁷³ Funktionale ohne empirisch optimierte Parameter sind B86,⁷⁴ LG,⁷⁵ PBE.⁷⁶

Weitere Entwicklung führte zu Funktionalen, die eine Korrektur der Korrelations-Energiedichte enthalten. Bekannte Beispiele sind B88,⁷⁷ P86⁷⁸ und PW91.⁷⁹ Eine Ausnahme bildet das Funktional LYP,⁸⁰ welches die Korrektur des LDA Funktionals vernachlässigt, die Korrelations- Energie dafür vollständig berechnet.

2.4.4.2.1. meta- Generalized Gradient Approximation

Ein weiterer Schritt in der Verbesserung der Funktionale ist die zweite Ableitung der Elektronendichte. Die numerische Stabilität der Berechnung der zweiten Ableitung (Laplace) bildet eine technische Herausforderung, die die verbesserte Leistung der meta-GGA Funktionale revidiert. Alternativ gibt es den numerisch weniger aufwendigen Formalismus unter Miteinbezug

der Abhängigkeit des Austausch-Korrelations-Potentials von der kinetischen Energiedichte τ .

$$\tau(r) = \sum_i^{\text{occupied}} \frac{1}{2} |\nabla \chi_i(r)|^2 \quad (2.36)$$

In welcher χ_i die gebildeten Kohn-Sham Orbitale darstellen. Das Austausch Funktional von Becke und Roussel (BR⁸¹) beinhaltet sowohl die Abhängigkeit dieser Größe, als auch des Laplace'schen der Elektronendichte. Analog beinhaltet das Korrelations Funktional von Proynov, Salahub und Chermette (Lap⁸²) ebenso beide Abhängigkeiten. Einige andere Entwicklungen jedoch ignorierten die Laplace Abhängigkeit, unter anderem B95,⁸³ B98,⁸⁴ ISM,⁸⁵ KCIS,⁸⁶ PKZB,⁸⁷ τ HCTH,⁸⁸ TPSS⁸⁹ und VSXC.⁹⁰

2.4.4.3. Adiabatic Connections Methods ACM (Hybridfunktionale)

Ein Makel der Dichtefunktional-Theorie ist die Vernachlässigung der Elektron-Elektron Interaktion des beschriebenen Systems. Das Hellmann-Feynman Theorem bietet eine Möglichkeit diese Interaktion miteinzubeziehen. Die Austausch-Korrelations-Energie kann laut *HF* auch ausgedrückt werden durch:

$$E_{XC} = \int_0^1 \langle \Psi(\lambda) | V_{XC}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle d\lambda \quad (2.37)$$

Wobei λ das Ausmaß an interelektronischer Interaktion, von Null (keine Interaktion, also die Energiedichteverteilung des nicht interagierenden Hamilton Operators, berechnet durch die Slater Determinante der KS Orbitale) bis maximal Eins (die exakte interelektronische Interaktion) darstellt.

Die Austausch-Korrelations-Energie kann nun als Kombination der exakt zu berechnenden Austausch-Energie, des nicht interagierenden Systems (Erklärung der Namensgebung: Berechnung über den Erwartungswert analog zur HF-Methode, aber mit KS Orbitalen) E_X^{HF} und der mithilfe eines gewählten DFT Funktionals ungefähr berechneten E_{XC} , unter Miteinbeziehung eines empirisch ermittelten Parameters a , ausgedrückt werden.

Aufgrund der Verbindung der DFT Austausch-Korrelations-Energie und HF-Austauschenergie werden diese Funktionale auch Hybridfunktionale genannt.

$$E_{XC} = (1 - a)E_{XC}^{DFT} + aE_X^{HF} \quad (2.38)$$

Diese Methode liefert eine Verbindung des Systems, ohne Berücksichtigung der interelektronischen Interaktion mit einem realen System (*Adiabatic Connection Method*). Der Parameter a alleine führte noch nicht zu der erwünschten Verbesserung. Durch Einführung weiterer Parameter, wie am Beispiel der drei Parameter Funktionale von Becke (B3PW91⁹¹) oder Stevens (B3LYP mit VWN3⁶⁸ als Korrelations-Funktional), konnten die erhofften Erfolge erzielt werden. Das B3LYP⁹² Funktional stellt bis heute eines der gängigsten dar ($a = 0.1161$, $b = 0.9262$, $c = 0.8133$).

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^B + (1 - c)E_C^{LSDA} + cE_C^{LYP} \quad (2.39)$$

Weitere bekannte Beispiele hierfür sind O3LYP⁹³ (VWN5 Korrelations-Funktional) und X3LYP⁹⁴ (Kombination der B- und PW- Austausch-Funktionale). Einparameter - Funktionale, die den Einfluss des HF-Austausch- Funktionals variieren sind B1PW91⁹⁵ und B1LYP,⁹⁵ sowie B1B95,⁸³ *m*PW1PW91^{79,96} und PBE1PBE (auch PBE0⁹⁷). PBE0 unterstreicht, dass *kein* empirisch ermittelter Parameter enthalten ist, sondern dieser aus der Störungstheorie stammt.

2.5. Basissätze

Basisfunktionen finden ihre Anwendung in der bestmöglichen Beschreibung von Atomorbitalen. Eine infinite Anzahl an Basisfunktionen würde eine geringe Energie mit sich bringen, geht aber ebenso mit enormem Rechenaufwand einher. Darum liegt das Augenmerk auf der Effizienz dieser Funktionen, Orbitale so gut wie möglich, bei geringst möglichem Rechenaufwand zu beschreiben.

Als letzte Komponente tritt die chemische Sinnhaftigkeit hinzu, also große Amplituden an Orten hoher Wahrscheinlichkeitsdichte und umgekehrt. Diese Kriterien bilden die Grundlage der Entwicklung eines Basissatzes.

2.5.1. Form der Funktionen

Die Slater-Type-Orbitale sind Orbitale, die durch eine Slater-Funktion beschrieben werden. Sie verfügen über eine gute Repräsentation wasserstoffähnlicher Orbitale. Die Vier-Zentren Integrale, die es zu lösen gilt, können nur numerisch aber nicht analytisch, im Falle der STO's errechnet werden. Dies beeinträchtigt die Qualität dieser Funktionen enorm. Die generelle Form eines Slater Typ Orbitals lautet:

$$\phi = N r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.40)$$

N steht hier für eine Normierungskonstante, r ist der Abstand des Elektrons vom Kern und ζ eine Korrekturkonstante der effektiven Kernladung.

Als Alternative gelten die Gauss-Type-Orbitale (GTO), die Boys 1950 postulierte,⁹⁸ um die Vier-Zentren Integrale auch analytisch zu lösen. Hierzu wurde der radiale Abfall der STO's (e^{-r}) dem einer Gaussfunktion angepasst (e^{-r^2}).

$$\phi = N r^{n-1} e^{-\zeta r^2} \quad (2.41)$$

Der Vorteil liegt darin, dass das Produkt zweier Gaussfunktionen wieder eine Gaussfunktion ergibt, deren Zentrum zwischen denen der beitragenden Funktionen liegt. Dadurch werden aus den Vier-Zentren Integralen, Zwei-Zentren Integrale.

$$(AB | CD) = \int X(1) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) Y(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.42)$$

X entspricht dem Produkt AB und Y analog dem Produkt CD . Diese Integrale sind schneller zu lösen, wobei ein größerer Basissatz verwendet werden muss, um die kernnahe falsche Form der Orbitale auszugleichen. Dies geschieht durch die Verwendung kontrahierter Gaussfunktionen (Contracted Gauss Type Orbitals, CGTO).

2.5.2. Contracted Gauss Type Orbitals CGTO

Um die Effizienz der GTOs mit der besseren Form der STOs zu kombinieren, wurden mehrere primitive GTO Funktionen, mittels Linearkombination zur Annäherung an die Form eines STOs, zu CGTOs gebündelt.

Hehre, Steward und Pople nahmen sich 1969 dieser Aufgabe an, um für eine große Anzahl an Atomen passende Basissätze zu schaffen.⁹⁹ STO- M G steht für STO, simuliert durch die Anzahl M an Gaussfunktionen. Die optimale Kombination gelang bei einer Anzahl M an drei Gaussfunktionen (STO-3G). Der STO-3G Basissatz wird auch als *single* - ζ , oder Minimalbasissatz bezeichnet, da für jedes zu beschreibende Orbital nur eine Funktion verwendet wird.

Wird ein Atomorbital von mehr als nur einer Funktion beschrieben, so wird der Basissatz als *double*- ζ oder *triple*- ζ , jeweils für zwei oder drei Funktionen pro AO bezeichnet. Hier werden die zuvor kontrahierten Gaussfunktionen wieder dekontrahiert, um die Flexibilität des Basissatzes zu erhöhen.

Durch immer größere Basissätze kann das HF-Limit zwar weiter angenähert werden, aber die Basissatzgrenze z.B. für Geometrieoptimierungen (Basissatzgröße ab der keine ernstzunehmende Verbesserung zu erkennen ist) liegt bei einem *triple* - ζ Basissatz.

2.5.3. Split-Valence

Der Nachteil dieser bisher beschriebenen kernnahen Orbitale liegt darin, dass sie von der chemischen Umgebung kaum beeinflusst werden. Für die chemisch korrekte Beschreibung sind somit Funktionen nötig, die das flexible Verhalten von Valenzorbitalen simulieren können. Diese Aufgabe führte zu den Split-Valence Basissätzen.

Kernorbitale werden hier wieder durch einzelne CGTOs beschrieben, die Valenzorbitale jedoch durch mehrere, passend gewählte Funktionen. Weit verbreitet sind die Basissätze von Pople et. al. wie 3-21G, 4-31G, 6-31G und 6-311G. Die erste Zahl bezieht sich auf die Anzahl der kontrahierten

Gaussfunktionen für den kernnahen Bereich, die Nummer nach dem Bindestrich zeigt die Anzahl an primitiven Funktionen, die für die Beschreibung der Valenzorbitale verwendet werden. Ist an dieser Stelle mehr als eine Nummer zu finden, so bezieht sich diese auf eine *double* – ζ -Basis bei zwei Nummern, oder *triple* – ζ bei drei.

Ein anderer Ansatz, um die segmentierte Kontraktion zu erhalten, ist das Konzept der *general contraction* von Raffenetti.¹⁰⁰ Hier wird ein Set an primitiven Funktionen für alle kontrahierten Basisfunktionen, aber mit unterschiedlichen Koeffizienten verwendet. Beispiele hierfür sind der cc-pVDZ und der cc-pVTZ Basissatz (correlation-consistent polarized Valence Double/Triple Zeta) von Dunning et. al.¹⁰¹

2.5.4. Polarisationsfunktionen

Zur korrekten Beschreibung von Molekülorbitalen, um chemisch realistische Geometrieoptimierungen zu erreichen, wird eine höhere mathematische Flexibilität der Funktionen benötigt. Dafür wird den gebräuchlichen AO-GTOs eine zusätzliche Polarisationsfunktion beigefügt.

Es werden Funktionen, einer um Eins erhöhten Drehimpulsquantenzahl l addiert. Im Falle des Wasserstoffs werden somit p-Orbitale beschreibende GTO Funktionen addiert, bei Elementen der ersten Reihe entsprechend d-GTOs. Es besteht ein grober Zusammenhang zwischen dem Grad der Dekontraktion und dem Polarisationsfunktions-Zusatz. Bei jedem Dekontraktions-Schritt wird eine weitere Polarisationsfunktion höherer Quantenzahl l beigefügt. Gekennzeichnet werden diese durch einen angeführten Stern (6-31G*) oder z.B. einem -d (6-31G(d)).

2.5.5. Diffuse Funktionen

Um Moleküle korrekt zu beschreiben, die schwach gebundene, von der übrigen Elektronendichte entfernte Elektronen besitzen, wie in Anionen, angeregten Zuständen oder Elementen hoher Elektronegativität, werden

eigene diffuse Basisfunktionen benötigt. Diese beschreiben die dadurch steigende Ausdehnung des Orbitals in den Raum.

Hierbei handelt es sich um Funktionen, die vor allem den Raum weiter entfernt vom Atom berücksichtigen (kleine ζ Werte für weniger steilen Abfall bei Entfernung vom Kern). Pople kennzeichnete seine Basissätze mit einem + (6-31+G(d)). Ein + bezeichnet die Erweiterung durch eine s- und ein Set an p-Funktionen, ein zweites + kennzeichnet nur eine weitere s-Funktion am Wasserstoffatom.

Dunning's cc-pVnZ Basissätze, die allen Atomen weitere diffuse Funktionen zuordnen, werden mit dem Kürzel 'aug' versehen.

2.5.6. Effective Core Potentials

Schwere Elemente der unteren Reihen, stellen eine Herausforderung für die Computerchemie dar, alleine aufgrund der größeren Anzahl an Elektronen. Obwohl es sich bei den meisten der vielen Elektronen in schweren Elementen um Kernelektronen handelt, steigt die benötigte Anzahl an Basisfunktionen stark.

Hellmann schlug 1935 das Konzept des effektiven Kern-Potentials vor (effective core potential ECP¹⁰²), welches Kern und kernnahe Elektronen anhand einer analytischen Funktion ausreichend genau beschreibt und somit Kern- und Valenz-Elektronen trennt. Dadurch ist eine effizientere Berechnung auch schwerer Elemente möglich.

Kernnahe Elektronen erreichen beinahe Lichtgeschwindigkeit, dementsprechend wird die Berücksichtigung, der dadurch hervorgerufenen relativistischen Effekte immer wichtiger, je schwerer das Element ist. Die ECPs bieten durch die, kernnahe Elektronen beschreibende Funktion eine gute Möglichkeit der Einbindung der relativistischen Effekte, ohne dabei die restlichen Elektronen berücksichtigen zu müssen. Wobei nicht alle ECPs diesen Zusatz enthalten.

ECPs können sowohl alle Elektronen, außer den Valenzelektronen beinhalten (*large core* ECPs), oder nur bis zur vorletzten Schale reichen (*small core*

ECPs). ECP enthaltende Basissätze werden meist mit einem vorgestellten ecp gekennzeichnet.

2.6. Berechnung physikalischer und chemischer Eigenschaften

2.6.1. Geometrieoptimierung

Der Optimierungs Algorithmus ist ein mathematisches Problem der Minimumsfindung einer beliebigen Funktion vieler Variablen. Die Variablen stellen hier die geometrischen Freiheitsgrade dar.

Ein simpler Ansatz, die Problematik der Geometrie-Optimierung zu lösen ist, verschiedenste Geometrien auszuprobieren, bis man sich sicher ist, die mit der geringsten Energie gefunden zu haben. Dies wäre im Falle eines zweiatomigen linearen Moleküls, die Variation des einzigen Freiheitsgrades ($3N-5$), der Bindungslänge. Für jede Variation wird die entsprechenden Energie berechnet, wobei das Minimum, der durch Auftragen der Energie vs. Bindungslänge entstehenden Parabel, die optimierte Geometrie darstellt.

Der Weg im multidimensionalen Fall ist es, nicht nur entlang einer Koordinate zu agieren, sondern entlang der Richtung der größten negativen Steigung, bezogen auf die Energie, um alle Koordinaten miteinzubeziehen. Diese Richtung verläuft entgegen dem Gradienten-Vektor $g(q)$, wobei q ein n -dimensionaler Koordinatenvektor ist und n die Anzahl der Freiheitsgrade $3N - 6$ angibt.

Anhand schrittweiser Variation der Freiheitsgrade entlang ihrer Wirkung, wird der Gradient aus der Differenz der Energien der Ausgangsstruktur und der geänderten Struktur ermittelt. Dieser wird für die partielle Differenzierung verwendet, um die Extrema zu bestimmen. An einem stationären Punkt (Minima) konvergiert der Gradient, also die Energiedifferenz ΔE , gegen Null.

2.6.2. IR-Spektroskopie

Anhand einer definierten PES (Potential Energy Surface, siehe Kapitel 2.1.2) lautet die Schrödingergleichung der Kernbewegungen wie bereits beschrieben (2.6), mit dem Hamilton Operator

$$\hat{H}_{nuc} = - \sum_k^N \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 + V(q_k) \quad (2.43)$$

mit N der Anzahl an Atomen, m_k der atomaren Masse und $V(q)$ der potentiellen Energie der PES (*Potential Energy Surface*), als Funktion der $3N$ Koordinaten q_k . Durch Lösen dieser Kern-Schrödingergleichung öffnet man den Bereich der Schwingungsspektroskopie.

Aufgrund der Unbestimmtheitsrelation müssen mehratomige Moleküle auch am absoluten Nullpunkt um ihre Ruhelage schwingen. Diese Schwingungen enthalten die Summe der potentiellen und kinetischen Energie, die die Energie des Nullpunkts um einen gewissen Betrag übersteigen. Kann diese Energie berechnet werden, so erhält man die Nullpunktsenergie (*Zero Point Energy* ZPE).

Schwingungen sind aussagekräftige Charakteristika, da diese stark lokalisiert sind und die molekulare Umgebung sie nicht allzu stark beeinflusst. Aufgründdessen wird schon seit langer Zeit Strukturaufklärung mittels Schwingungsspektroskopie betrieben. Die Anregung erfolgt im Infrarot-Bereich, was zur Namensgebung dieser Form der Schwingungsspektroskopie führt, der Infrarot-Spektroskopie.

Die Übergänge des Grundzustands zum ersten angeregten Zustand sind aus der spektroskopischen Sicht die relevantesten, weswegen sich die Berechnung aus Gründen der Simplifizierung auf diese beschränkt.

2.6.2.1. Näherung durch den Harmonischen Oszillator

Die potentielle Energie einer harmonischen Schwingung $V = \frac{1}{2}kx^2$ hat die Form einer Parabel. Der Harmonische Oszillator besitzt ein parabolisches

Potential, das Näherungsweise zur Beschreibung dieser Schwingungen geeignet ist. Die Schrödingergleichung hierfür lautet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi + \frac{1}{2} kx^2 \psi = E\psi \quad (2.44)$$

Die Form dieser Eigenfunktionen ist im allgemeinen ein Produkt eines hermiteschen Polynoms und einer Gauss-Funktion, deren Eigenwert definiert ist durch:

$$E = (n + 1/2)\hbar\omega \quad \omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \nu \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (2.45)$$

Übergänge sind nur zwischen $\Delta n = \pm 1$ Energieniveaus erlaubt, die weiters durch regelmäßige Abstände $\hbar\omega$ definiert sind. Bei einem Übergang beträgt die Frequenz der Absorption somit den Wert $\nu = \omega$. Um diesen Wert zu erhalten muss die Kraftkonstante k berechnet werden. Hierfür kann die potentielle Energie in Form einer Taylor Reihe bis zum zweiten Glied ausgedrückt werden.

$$\left[-\sum_k^{3N} \frac{1}{2m_k} \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{1}{2} (x - x_{eq})^* H (x - x_{eq}) \right] \Xi(x) = E\Xi(x) \quad (2.46)$$

Mit x als Vektor der atomaren Koordinaten, x_{eq} als Definition der Gleichgewichtsstruktur und H der Hess'schen Matrix (erhalten durch die zweite Ableitung der Energie nach q_k). Um den obigen Ausdruck zu vereinfachen, wird das Koordinatensystem in massenabhängige Raumkoordinaten q transformiert, um die $3N$ -dimensionale Gleichung durch Separation in $3N$ eindimensionale Gleichungen der Form

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} k(r - r_{eq})^2 \right] \Xi(r) = E\Xi(r) \quad (2.47)$$

zu teilen. Diese unterscheiden sich durch die reduzierte Masse μ und Kraftkonstante k .

Das Koordinatensystem q erstreckt sich über alle $3N$ Koordinaten und enthält dadurch drei Translations- und drei Rotations-Moden. Jede Komponente von q , die einer Schwingung entspricht, wird als Normalmode bezeichnet. Die Eigenwerte, die diesen Normalmoden entsprechen, besitzen Werte sehr

knapp um Null und können dadurch angeben, wie gut die optimierte Struktur einem Minimum entspricht.

Befindet sich eine Struktur nicht im Minimum, sondern einem anderen stationären Punkt (in der Taylor Reihe können diese Punkte nicht unterschieden werden), so entstehen eine oder mehr Normalmoden, deren Kraftkonstanten negativ sind. Diese negativen Kraftkonstanten zeigen die Bewegung in Richtung niedrigerer Energie auf.

Da die Frequenz aus der Wurzel der Kraftkonstante (2.45) erhalten wird, entstehen dadurch imaginäre Frequenzen. Diese können die Art des stationären Punktes beschreiben. Nur positive Frequenzen zeigen ein lokales Minimum, eine Imaginär-Frequenz zeigt einen Übergangszustand (Sattelpunkt) und mehrere Imaginär-Frequenzen deuten auf Sattelpunkte zweiter, dritter ... Ordnung.

2.6.3. UV/VIS-Spektroskopie

Um UV/VIS-Spektren berechnen zu können, muss der zeitabhängige angeregte Zustand des Systems beschrieben werden, also ein strahlungsinduzierter Übergang zwischen elektronischen Zuständen. Dies geschieht anhand der zeitabhängigen Dichtefunktional Theorie (TDDFT). Die Grundidee besteht darin die zeitabhängige Störungstheorie erster Ordnung anzuwenden.

$$\rho(r, t) = \rho^0(r) + \partial\rho(r, t) \quad (2.48)$$

Hierbei wird die Elektronendichte des Grundzustandes von einem zeitabhängigen oszillierenden elektrischen Feld gestört. Durch Variation dessen Frequenz findet eine Resonanz statt, sobald die Frequenz dem Energieunterschied zweier Niveaus entspricht. Hiermit ist es möglich die Anregungsenergien des Systems zu ermitteln.

Anschließend werden die Schwingungs-Elektronendichte-Verteilungen und die FC-Faktoren (Frank Condon) berechnet. Diese FC-Faktoren treffen eine Aussage über die Überlappung der Schwingungs-Elektronendichteverteilungen des Grundzustandes, mit der des angeregten

Systems. Die Wahrscheinlichkeit eines strahlungsinduzierten Überganges vom Grundzustand in ein angeregtes Niveau steigt bei größerer Überlappung.

Die errechneten Anregungsenergien entsprechen dünnen Linien, die weiters mit einer Gauss- oder Lorentz-Verteilungsfunktion überlagert werden, um ein realistischeres Spektrum wiederzugeben.

2.6.4. NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance) ist eine der aussagekräftigsten Methoden, im Verhältnis zu den benötigten Bedingungen, zur Charakterisierung chemischer Substanzen. Es ist naheliegend dieses Instrument auch theoretisch anzuwenden.

Die berechnete Größe ist hier der Energieunterschied eines Systems, mit und ohne Einfluss eines äußeren magnetischen Feldes. Die Bahnbewegung der Elektronen ruft ein eigenes internes Magnetfeld hervor, das mit dem äußeren in Wechselwirkung tritt. Dadurch kommt es zu einer Störung der kinetischen Energie des Systems.

Bei Störung des Systems, durch ein magnetisches Feld beschreibt die erste Ableitung der Energie, das permanente magnetische Moment und die zweite Ableitung, also Störung zweiter Ordnung, die magnetische Suszeptibilität. Die magnetische Abschirmung ist proportional zur zweiten Ableitung der Energie (also zur magnetischen Suszeptibilität). Um diese gestörte kinetische Energie zu berechnen, muss ein Koordinatensystem definiert werden, dessen Ursprung als *gauge origin* bezeichnet wird.

Da das äußere magnetische Feld ortsunabhängig ist, sind es auch die magnetischen Eigenschaften, also die zu berechnende chemische Abschirmung. Um dieses Problem zu lösen, gibt es zwei Möglichkeiten. Unter Verwendung sogenannter GIAO's (*Gauge Including Atomic Orbitals*¹⁰³) als Basissatz, können alle Matrix Elemente die diese Basisfunktionen enthalten, als vom *gauge origin* unabhängig gesehen werden.

Eine andere Variante ist die Methode der *individual gauge for localized orbitals* (IGLO¹⁰⁴), in welcher unterschiedliche Ursprünge für jedes Molekülorbital verwendet werden, um die bei großer Entfernung des Ursprungs vom Orbital, auftretenden Fehler zu eliminieren.

Die chemische Verschiebung δ , die in ppm (parts per million) angegeben wird, wird aus der Abweichung der magnetischen Abschirmung des berechneten Systems, von der eines Referenzsystem erhalten (Gleichung 2.49). Die magnetische Abschirmung des Referenzsystems (Tetramethylsilan für ¹H, ¹³C und ²⁹Si) wird dafür als Nullpunkt der chemischen Verschiebung, für das zu berechnende Molekül gewählt.

$$\delta = \frac{\Delta\nu[\text{Hz}]}{\nu_0[\text{Hz}]} 10^6 \quad (2.49)$$

2.6.5. Bader Analyse

2.6.5.1. Theorie

Die Frage was ein Atom in einem Molekül definiert, ist ein beliebter Diskussionstart in der Welt der Chemie. PAN¹⁰⁵ (Robert G. Parr, Paul W. Ayers und Roman F. Nalewajski) behaupten, das Atom in einem Molekül sei ein nur durch den Intellekt fassbares Konzept, jedoch nicht durch die Sinne. Man könne Atome in einem Molekül nicht direkt beobachten oder ausreichend viele ihrer Eigenschaften messen, um sie unausweichlich zu definieren.

R.F.W. Bader konterte daraufhin, dass die Erfahrung der experimentellen Chemiker dafür spricht, dass sich die Eigenschaften der Moleküle aus den Eigenschaften der einzelne Atome ableiten und somit genau diese gemessen werden können¹⁰⁶. Was ist nun ein Atom in einem Molekül und was passiert bei Formung einer Bindung, eines Moleküls? Um nun diese Fragestellungen zu lösen, muss eine messbare Größe gefunden werden, die alle Eigenschaften der Atome und somit der Moleküle, beeinflusst. Die Elektronendichte.

Sie bestimmt die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Moleküls, bezüglich der Struktur, Reaktivität, Stabilität etc... Definiert ist sie

durch die Anzahl an Elektronen pro Volumeneinheit, sie ist somit ein Skalarfeld, eine Funktion, die jedem Punkt eines Raumes eine reelle Zahl (Skalar) zuordnet. Das sich über den gesamten Raum erstreckende Integral der Elektronendichte muss der Anzahl der Elektronen N im System entsprechen (2.24). Sie ist entweder experimentell durch Röntgenstrukturanalyse, oder quantenmechanisch durch ab initio Rechnungen zu ermitteln.

Der Output einer quantenmechanischen Rechnung gibt eine kontinuierliche Elektronendichte und keine klare Verteilung der Elektronen über die Bereiche bzw. Atome im Molekül. Mithilfe der Bader Analyse ist es möglich, Informationen über die Lokalisierung der Atome in einem Molekül und der Bindungsverhältnisse zu erhalten.

2.6.5.2. Topologie der Elektronendichte

Zur Erstellung der Topologie der Elektronendichte wird an jedem Punkt eines definierten Gitters der Gradient der Elektronendichte $\nabla\rho(r)$ bestimmt. Ein Gradient beschreibt ein Vektorfeld, das in die Richtung des steilsten Anstieges zeigt. Nach Translation in diese Richtung wird der Gradient an dieser Stelle erneut ermittelt. Durch kontinuierliches Wiederholen dieser Schritte, erhält man eine Bahnkurve der abgeleiteten Elektronendichte $\nabla\rho(r)$.

Ein Set solcher Kurven ergibt das Gradient-Vektor-Feld und bestimmt die Extrema der Elektronendichte am Molekül. Mithilfe der zweiten Ableitung durch den Laplace Operator ∇^2 werden diese Extrema als Maxima, Minima und Sattelpunkte charakterisiert, wodurch eine vollständige Topologie der Elektronendichte am Molekül gegeben ist.

Der Raum des Moleküls ist nun in atomare Regionen unterteilt. Diese Subsysteme sind separiert durch Zero-Flux Flächen bzw. Inter Atomic Surfaces (IAS). Ein Atom kann dadurch als Region realen Raumes, gebunden durch Zero-Flux-Flächen, definiert werden. An diesen Flächen findet kein Fluss im Gradient-Vektor-Feld der Elektronendichte statt, also wird die Fläche nicht

von Bahnkurven der $\nabla\rho(r)$ Elektronendichte durchquert. Der Gradient hat hier keine Komponente normal zur IAS.

$$\nabla\rho(r_{IAS})n(r_{IAS}) = 0 \quad (2.50)$$

Die Ableitung der Elektronendichte ist für jeden Punkt r_{IAS} auf der IAS Null, an dem der Einheitsvektor $n(r_{IAS})$ normal auf die IAS am Punkt r_{IAS} steht.

2.6.5.3. Information der zweiten Ableitung der Elektronendichte

Der Laplacian der Elektronendichte, also die zweite Ableitung, veranschaulicht einige Eigenschaften der berechneten Struktur. Sie bestätigt die Schalenstruktur eines Atoms, sowie das VSEPR Modell der lokalen freien Elektronenpaare. Eine lokale Ladungskonzentration ($\nabla^2\rho < 0$) beschreibt eine Lewis Base also ein Nukleophil, auch als *lump* bezeichnet, eine Verarmung der Ladung ($\nabla^2\rho > 0$), beschreibt hingegen eine Lewis Säure, also ein Elektrophil, *hole*. Eine chemische Reaktion beinhaltet somit die Kombination eines *lump*, der Base und eins *hole* als Säure.

Kritische Punkte der Elektronendichte sind Maxima, Minima und Sattelpunkte, diese sind eingeteilt in vier Signaturen.

NCP ... Nuclear Critical Point
BCP ... Bond Critical Point
RCP ... Ring Critical Point
CCP ... Cage Critical Point

Der Nuclear Critical Point, NCP taucht auf, wenn alle Krümmungen negativ sind und die Elektronendichte einem lokalen Maximum entspricht. Diese Position wird als die des Kerns interpretiert.

Bei Bond Critical Points BCPs liegt ρ an einem Sattelpunkt (zwei negative Krümmungen, BCP liegt im Maximum). Ist eine Bindung zwischen zwei Atomen vorhanden, so sind diese durch eine Gradientenlinie verbunden. Der BCP liegt auf dieser Gradientenlinie an der Grenzfläche der beiden atomaren Regionen. Jede Bindung muss einen BCP zeigen. Die Gradientenlinie, die

die Kerne verbindet, wird auch Bindungspfad genannt, welcher jedoch keine Bindung bedingt.

Der RCP beschreibt ebenso einen Sattelpunkt (zwei positive Krümmungen, RCP liegt im Minimum) und wird in der Mitte eines Rings platziert. Das lokale Minimum der Elektronendichte wird durch den CCP besetzt, welcher inmitten einer Käfigstruktur zu setzen ist.

2.6.6. Freie Reaktionsenergie

Die berechneten freien Reaktionsenergien möglicher Produkte können Aufschluss über Reaktionsmechanismen und Trends in einem vergleichbaren Rahmen bieten. Diese wurden nach Gleichung 2.51 erhalten.

$$\Delta G_{298} = \sum_{\text{Produkte}} G_{298} - \sum_{\text{Edukte}} G_{298} \quad (2.51)$$

Die freie Reaktionsenergie wird aus der Differenz der freien Gibbs Energien der Produkte und Edukte erhalten.

$$G_{298} = H - T\Delta S \quad (2.52)$$

Kapitel 3

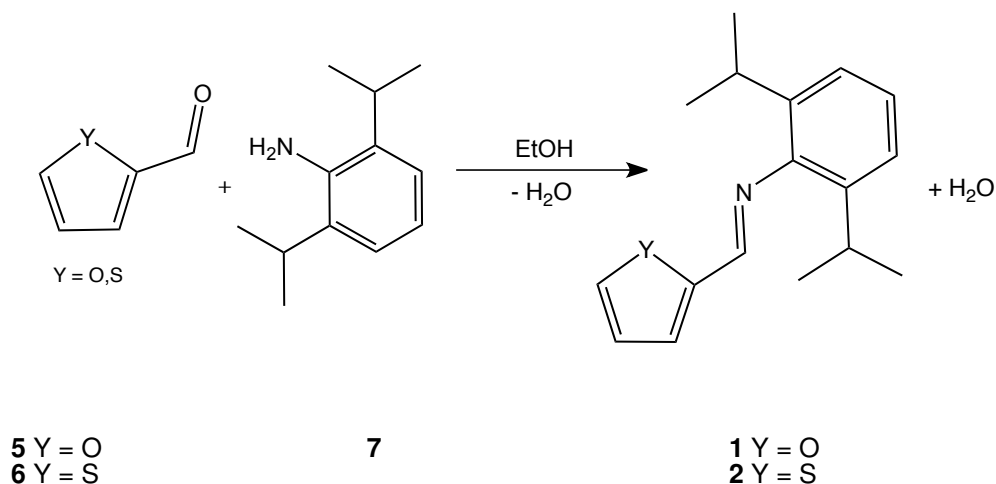
Ergebnisse

3.1. Aufgabenstellung

Es wurden Ligandensysteme mit unterschiedlicher Kombination an Donoratomen (Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel) in Reaktionen mit ECl_2 und $E(N(TMS)_2)_2$ ($E = Ge, Sn, Pb$) eingesetzt, um deren Auswirkungen auf die Stabilität der sich bildenden Tetrylenkomplexe experimentell sowie computerchemisch zu untersuchen.

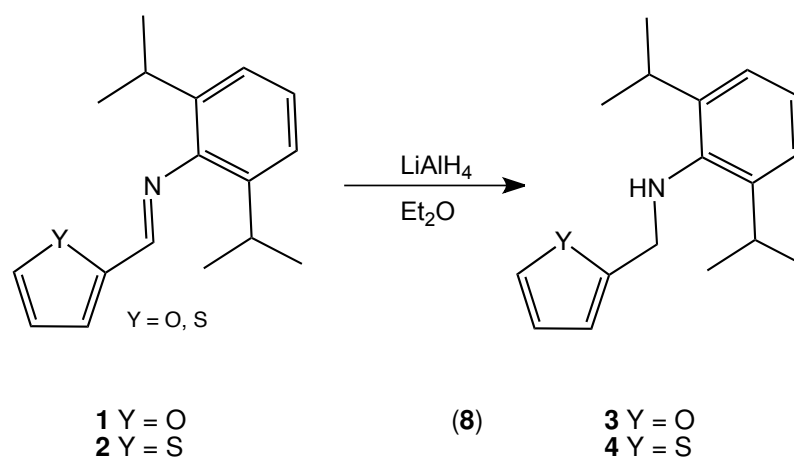
3.2. Synthese der iminofunktionalisierten Liganden (1, 2)

Die iminofunktionalisierten Liganden 2,6-Diisopropyl-*N*-(furan-2ylmethyl)-anilin DFMA ($Y = O$, **1**) und 2,6-Diisopropyl-*N*-(thiophen-2ylmethyl)-anilin DTMA ($Y = S$, **2**) wurden mittels nukleophiler Substitution der Aldehyd Funktionalität der entsprechenden Carboxyaldehyde (**5**, **6**) durch das primäre Amin Diisorpopyl-anilin (**7**) unter Wasserabspaltung dargestellt. Die Reaktionen konnten ohne Schutzgasatmosphäre in Ethanol durchgeführt werden.



3.3. Synthese der aminofunktionalisierten Liganden (3, 4)

Die aminofunktionalisierten Liganden 2,6-Diisopropyl-N-(furan-2-ylmethyl)anilin DFMAr (Y = O, **3**) und 2,6-Diisopropyl-N-(thiophen-2-ylmethyl)anilin DTMAr (Y = S, **4**) wurden über Hydrierung der Iminofunktionalisierten Analoga (**1**, **2**) mittels LiAlH_4 (**8**) erhalten.



Durch die mögliche Interaktion mit den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs bzw. Schwefels, könnte eine zusätzliche thermodynamische Stabilisierung des Tetrelatoms gewährleistet werden. Der sperrige Dipp-Substituent bedingt zusätzlich eine Abschirmung des reaktiven Zentrums.

3.4. Umsetzung der aminofunktionalisierten Liganden

Die aminofunktionalisierten Liganden (**3**, **4**) wurden in einer Metallierungs-Reaktion mit den Amido-Tetrylenkomplexen $\text{Ge}(\text{N}(\text{TMS})_2)_2$ (**9**), $\text{Sn}(\text{N}(\text{TMS})_2)_2$ (**10**) und $\text{Pb}(\text{N}(\text{TMS})_2)_2$ (**11**) äquimolar in einer Glovebox bei Raumtemperatur umgesetzt.

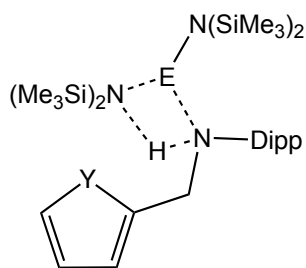
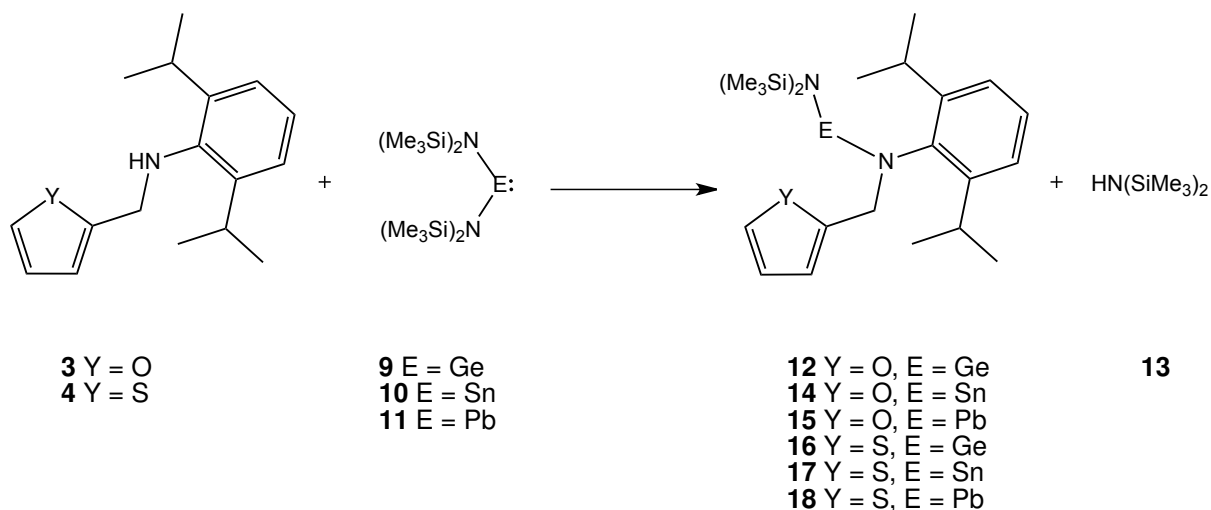
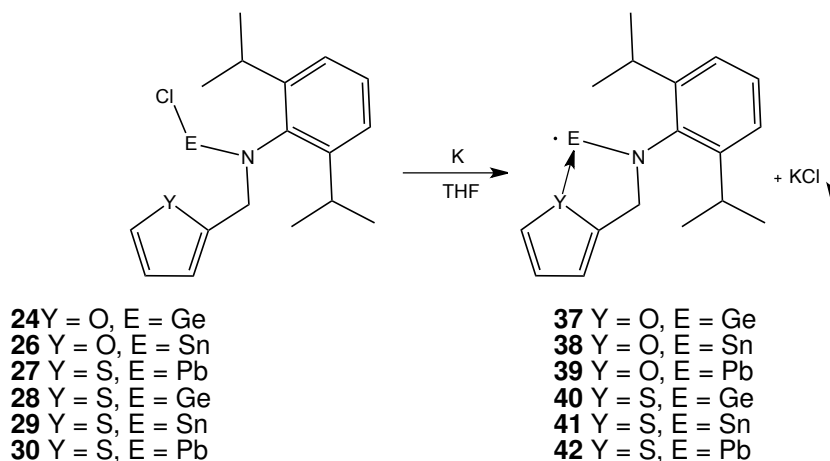


Abbildung 3.1.: Viergliedriger Übergangszustand bei Reaktion der aminofunktionalisierten Liganden mit $\text{E}(\text{N}(\text{TMS})_2)_2$ (**9**, **10**, **11**)

Der entscheidende Schritt dieser Metallierung wird durch die Acidität des Amino-Wasserstoffs bestimmt. Über den Aufbau einer kovalenten Bindung des Amino-Stickstoffs an das Tetrylatom und gleichzeitiger Abstraktion des Amino-Wasserstoffs durch den Stickstoff eines Trimethylsilylamido-Armes kommt es zu einem viergliedrigen Übergangszustand (Abbildung 3.1). Nach Bildung der kovalente Bindung zwischen dem Amino-Stickstoff und dem Tetrylatom, geht das Amino-Proton mit einem der Trimethylsilylamido-Arme, als Trimethylsilylamin (**13**) ab.



radikalische Spezies (**37**, **38**, **39**, **40**, **41**, **42**) kann zu einer Dimerisierung oder weiteren interessanten Produkten führen. Die erhaltenen NMR Spektren deuteten auf eine Vielzahl von Reaktionsprodukten.



3.5. Ergebnisse der aminofunktionalisierten Liganden

Einhergehend mit allen Reaktionen konnte eine generelle Farbveränderung der Reaktionslösungen beobachtet werden. Diese wurden bei -30°C in Stickstoffatmosphäre gelagert und mittels NMR Spektroskopie untersucht, um Reaktionsprodukte zu identifizieren.

Edukte und Produkte der Reaktionen wurden zusätzlich durch quantenchemische Berechnungen analysiert. Hiermit stehen berechnete Geometrien der Verbindungen sowie deren spektroskopische Daten für Vergleiche zu experimentell erhaltenen Spektren und gegebenenfalls Kristallstrukturen zur Verfügung. Durch Vergleiche der experimentell und rechnerisch ermittelten spektroskopischen Daten, wird eine Hilfestellung zur Interpretation möglicher Reaktionsprodukte gegeben. Die Details der Berechnung spektroskopischer Eigenschaften sind im experimentellen Teil dieser Arbeit (Kapitel 4) zu finden.

Die Geometrien und Charakteristika der zu untersuchenden Moleküle, wurden in Gasphase ohne Lösungsmiteleinfluss berechnet. Dies begründet zum Teil Abweichungen der theoretisch und experimentell ermittelten Werte.

3.5.1. Sauerstoff und Stickstoff als Donoratome (2,6-Diisopropyl-*N*-(furan-2ylmethyl)-anilin) DFMAr

3.5.1.1. Elektronische Eigenschaften der DFMAr-stabilisierten Tetrylene

Die berechneten freien Reaktionsenergien ΔG_{298} und Singulett-Triplett Energieunterschiede ΔE_{ST} zeigen die allgemein höhere Stabilität der Germylene gegenüber den Stannylenen. Generell stellen die chlorierten Tetrylenkomplexe (**24**, **26**) und homoleptischen Tetrylenkomplexe (**43**, **32**) die stabilsten Verbindungen dar.

Ein Unterschied zeigt sich jedoch in der Energie-Differenz innerhalb der Germylene bzw. Stannylene. Die stabilen Germylene (**43**, **24**) unterscheiden sich energetisch kaum voneinander, wohingegen das Stannylenchlorid (**26**) klar die stabilere Verbindung gegenüber dem homoleptischen Stannylen (**32**) darstellt.

In beiden Tetrylenkomplex-Gruppen ist deutlich die Instabilität der Tetrylen-Radikale (**37**, **38**) sowie der Trimethylsilyl-Amido stabilisierten Tetrylenkomplexe (**12**, **14**) zu erkennen. Die freien Reaktionsenergien dieser Verbindungen zeigen kaum exothermes (**12**) bis endothermes Verhalten (**37**, **38**, **14**).

Tabelle 3.1.: Freie Reaktionsenergien ΔG_{298} , Singulett-Triplett Energieunterschiede ΔE_{ST} , sowie HOMO-LUMO-Energieunterschiede $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ der DFMAr-stabilisierten Tetrylene

Verbindung	ΔG_{298} [kJ/mol]	ΔE_{ST} [kJ/mol]	$\Delta E_{LUMO-HOMO}$ [eV]
37 DFMArGe•	32.59	136.89	2.50
24 DFMArGeCl	-65.96	219.15	4.80
12 DFMArGeN(TMS) ₂	-1.79	315.87	4.62
43 DFMArGeDFMAr	-70.74	211.57	4.78
38 DFMArSn•	2.89	121.36	3.88
26 DFMArSnCl	-35.36	179.65	4.30
14 DFMArSnN(TMS) ₂	11.84	283.69	4.25
32 DFMArSnDFMAr	-11.81	182.96	4.19

3.5.1.2. Geometrien der DFMAr-stabilisierten Tetrylene

Die berechneten Bindungslängen zwischen dem Tetrelatom und dem Amino-Stickstoff, bestätigen den bekannten Trend der Bindungslängenzunahme, bei steigender Ordnungszahl innerhalb der vierten Hauptgruppe.

Die Interaktion zwischen dem Tetrelatom und Sauerstoff betreffend, ist zu beobachten, dass eine Koordination nur in Ausnahmefällen wie in Verbindung **14**, oder bei Abgang des verbliebenen Substituenten zustandekommt (**37**, **38**) (Abbildung 3.3). Eben diese Verbindungen sind jedoch, aufgrund der endothermen Reaktionsenergie die instabilsten.

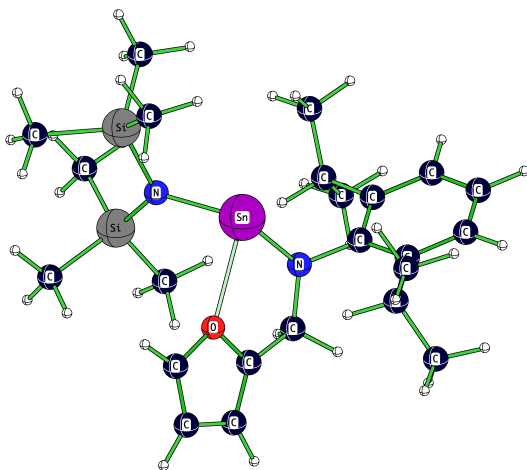


Abbildung 3.2.: Optimierte Geometrie des heteroleptischen Stannylen DFMArSnN(TMS)₂ (**14**)

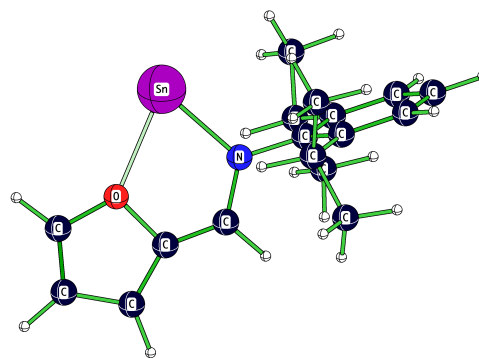


Abbildung 3.3.: Optimierte Geometrie des Stannylen-Radikals DFMArSn• (**38**)

Der Heterozyklus dreht sich entweder vom gebundenen Tetrelatom weg, wie am Beispiel der Molekülstrukturen der Festphase des homoleptischen Germylens (**43**) und -Stannylen (**32**) (Abbildung 3.4), oder liegt unterhalb des gebundenen Tetrelatoms, mit einem Diederwinkel von ca. 80° (**24**, Abbildung 3.5). Eine Wechselwirkung des Tetrelatoms mit dem π -System des Furanringes, ist auf Grund des Abstandes von mehr als 300 pm unrealistisch.

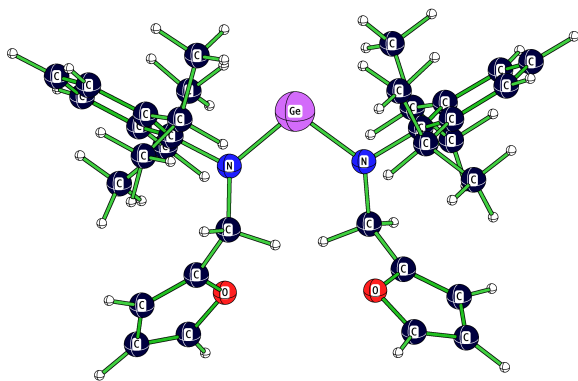


Abbildung 3.4.: Optimierte Geometrie des homoleptischen Germylens DFMArGeDFMAr (**43**)

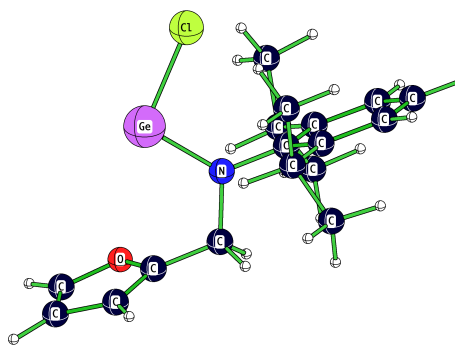


Abbildung 3.5.: Optimierte Geometrie der Verbindung DFMArGeCl (**24**)

Die durchschnittlich kürzesten (und damit stabilsten) Stickstoff-Tetrelatom-Bindungen weisen die chlorierten Tetrylenkomplexe (**24**, **26**, **27**) auf. Die kürzeren E-N Bindungen sowie die exothermen freien Reaktionsenergien bestätigen die größte Stabilität dieser Verbindungen.

Die Instabilität der endothermen Amido-Tetrylenkomplexe (**12**, **14**), wird durch die längsten N-E Bindungslängen unterstrichen. Die homoleptischen Tetrylenkomplexe (**43**, **32**, **33**) weisen auf Grund des ähnlichen sterischen Anspruches, vergleichbare N-E Bindungslängen auf. Sie sind jedoch energetisch um einiges stabiler.

Bezogen auf die N-E-N Bindungswinkel ist der Trend der Vergrößerung des Winkels, bei abnehmenden Elektronegativität des Zentralatoms innerhalb der vierten Hauptgruppe, weniger deutlich.¹⁰⁷ Bei reiner Betrachtung der Amido-Tetrylenkomplexe (**12**, **14**, **15**), ist jedoch ein ähnlicher Trend zu beobachten wie er bereits, bezogen auf schwere Carbenanaloge, in der Literatur beschrieben wurde. Demnach kommt es bei abnehmender Elektronegativität des Zentralatoms, zu einer Bindungswinkelvergrößerung (108.4° (**12**) $<$ 111.8° (**14**)), jedoch reversiert die Bleiverbindung diesen Trend und zeigt einen kleineren Bindungswinkel (107.5°). Es wird vermutet, dass dieses Verhalten auf relativistische Effekte zurückzuführen ist, die das 6s Orbital des Bleiatoms kontrahieren, dadurch zu einer Elektronendichteerhöhung nahe des Kernes führen, wodurch es zu einer Bindungswinkelverkleinerung kommt.¹⁰⁸

Die Auswirkung der Elektronegativität der Substituenten auf den N-E-N Bindungswinkel ist jedoch klar ersichtlich. Die homoleptischen-Tetrylenkomplexe (**43**, **32**, **33**) weisen jeweils einen größeren Bindungswinkel als die entsprechenden Amido-Tetrylenkomplexe (**12**, **14**, **15**) auf. Dies kann jedoch auch auf die sterisch anspruchsvolleren Trimethylsilylgruppen zurückzuführen sein.

Tabelle 3.2.: Berechnete Strukturparameter der DFMAr-stabilisierten Tetrylene

Verbindung	N-E [ppm]	O-E [ppm]	∠N-E-N [°]
37 DFMArGe•	194.1	223.8	-
24 DFMArGeCl	184.9	-	-
12 DFMArGeN(TMS) ₂	187.1	-	108.4
43 DFMArGeDFMAr	187.1	-	105.0
38 DFMArSn•	215.0	240.1	-
26 DFMArSnCl	206.3	-	-
14 DFMArSnN(TMS) ₂	211.6	262.0	111.8
32 DFMArSnDFMAr	203.1	-	97.8
39 DFMArPb•	224.2	251.4	-
27 DFMArPbCl	215.3	-	-
15 DFMArPbN(TMS) ₂	219.2	-	107.5
33 DFMArPbDFMAr	217.5	-	102.4

3.5.1.3. Grenzorbitale der DFMAr-stabilisierten Tetrylene

Die freien Elektronenpaare des Stickstoffs und Sauerstoffs, die es dem Liganden ermöglichen als Elektronendonator zu agieren, entsprechen dem HOMO (Abbildung 3.7) und HOMO-4. Dadurch lässt sich der Trend bestätigen, dass eine Komplexierung eher aufgrund der Donorwirkung des energetisch höher gelegenen freien Elektronenpaars des Stickstoffs erfolgt. Das energetisch niedrigst gelegene unbesetzte Orbital (LUMO) ist am Phenylring des Dipp-Restes lokalisiert, nur Restelektronendichte ist am Furanring zu sehen. (Abbildung 3.6).

Nach der Komplexierung des Tetrylens ist das LUMO nicht mehr am Phenylring sondern am Tetrelatom lokalisiert. Die Elektronendichte des HOMO befindet sich ebenso am freien Elektronenpaar des Tetrelatoms und am Phenylring, breitet sich jedoch auch gering auf den Furanring aus (Abbildung 3.9).

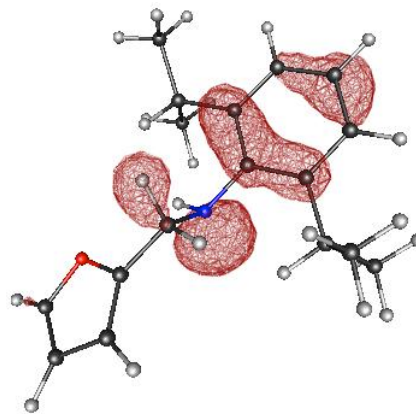
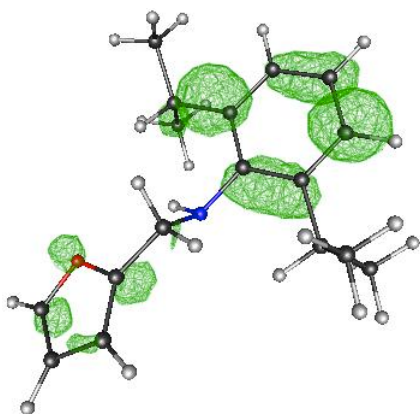


Abbildung 3.6.: LUMO des DFMAr Liganden Abbildung 3.7.: Freies Elektronenpaar am Stickstoff des Liganden im HOMO

Wird das Tetrelatom durch zwei heteroleptische Stickstoffdonoren komplexiert, wie im Falle der Amido-Tetrylenkomplexe (**12**, **14**), so ist das HOMO als auch das LUMO am Tetrelatom lokalisiert. Zusätzlich ist Elektronendichte des HOMO auch am freien Elektronenpaar eines der beiden Stickstoffatome zu finden (Abbildung 3.8).

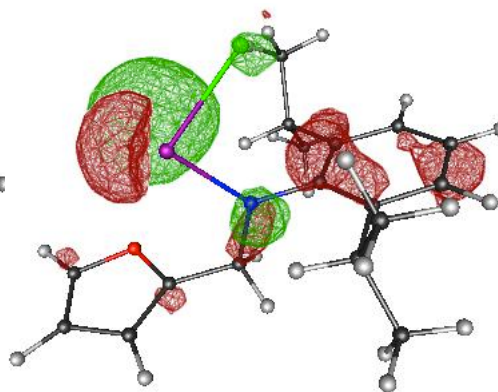
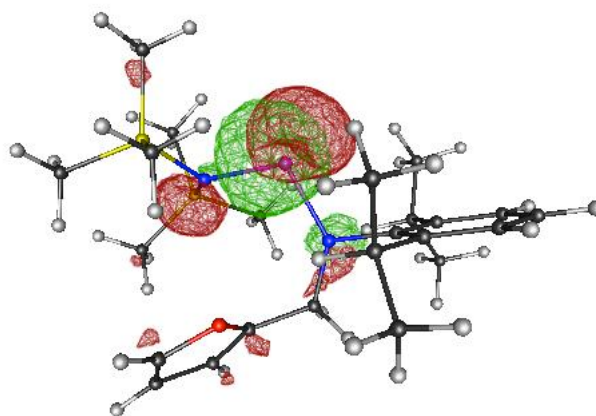


Abbildung 3.8.: HOMO (rot) und LUMO (grün) des Amido-Germylens (**12**)

Abbildung 3.9.: HOMO (rot) und LUMO (grün) des Stannylchlorids (**26**)

Im Falle der homoleptischen Tetrylenkomplexe (**43**, **32**), sitzt die Elektronendichte des HOMO auf beiden Stickstoffatomen und am Tetrelatom. Des Weiteren ist die Zunahme an Elektronendichte an beiden Furan-Heterozyklen zu beobachten, welche dadurch als weitere reaktive Zentren agieren können (Abbildung 3.10).

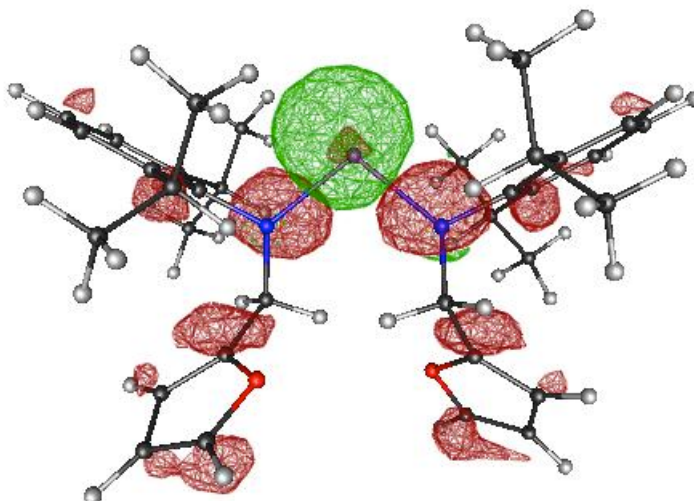


Abbildung 3.10.: HOMO (rot) und LUMO (grün) des homoleptischen Stannylens (**32**)

3.5.1.4. UV/VIS Spektren der DFMAR-stabilisierten Tetrylene

Die UV/VIS Absorptionsmaxima aller Verbindungen der berechneten DFMAR-Tetrylenkomplexe, liegen in einem nicht sichtbaren Wellenlängenbereich. Auch die langwelligsten Übergänge (meist die HOMO-LUMO Übergänge) finden in einem zu kurzwelligen Bereich statt, um eine Farbgebung zu bewirken. Nur die Stannylene (**26**, **14**, **32**) absorbieren auch an der Grenze zu 400nm.

Der Vergleich der berechneten sowie experimentell ermittelten Spektren, zeigt eine Verschiebung der berechneten Banden zu kleineren Wellenlängen. Ansonsten stimmen die Absorptionsverläufe gut überein. In Abbildung 3.15 ist das gemessene und berechnete UV/VIS Spektrum des reinen Liganden abgebildet. Der langwelligste Peak wird durch den HOMO-LUMO Übergang verursacht. Der entsprechenden Markierung folgend, sind die beteiligten Molekülorbitale zu sehen.

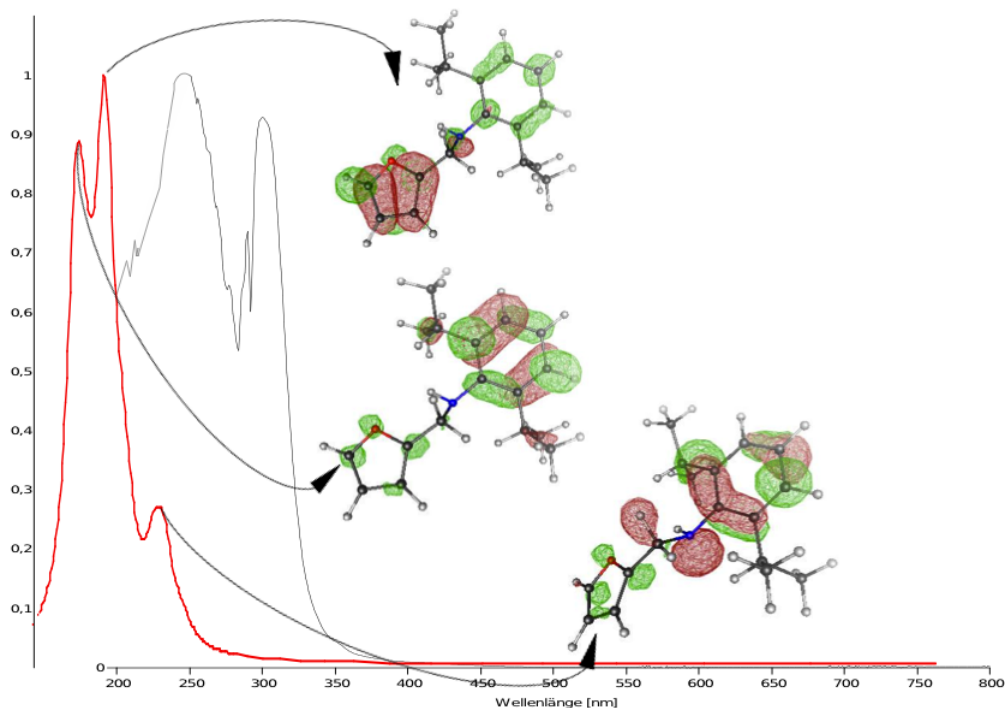


Abbildung 3.11.: Vergleich des berechneten (rot) und gemessenen (schwarz) UV/VIS Spektrums des Liganden DFMAr (**3**), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))

Das Absorptionsmaximum dieses und allen folgenden UV/VIS Spektren, der DFMAr-stabilisierten Tetrylene, wird von Übergängen gebildet die das π -System des Furanringes miteinbeziehen.

Der HOMO-LUMO Übergang bildet in allen berechneten sowie experimentell ermittelten Spektren einen deutlichen Peak. Generell finden die Übergänge der experimentell und rechnerisch ermittelten UV/VIS-Spektren der Tetrylenkomplexe, bei größeren Wellenlängen statt, als die des reinen Liganden (Abbildung 3.15). Dies wird durch die, bei Komplexierung veränderte elektronische Umgebung bewirkt.

Durch elektronenziehende Gruppen wird der negative induktive Effekt, -I-Effekt verursacht, der das HOMO in seiner Energie absenkt. Da das HOMO in diesen Verbindungen immer an einem freien Elektronenpaar (Stickstoff oder Tetrelatom) lokalisiert ist, verschiebt sich die Absorptionswellenlänge des $n\pi^*$ - und $\pi\pi^*$ -Überganges zu kleineren Werten, als Folge des steigenden HOMO-LUMO Energieunterschiedes.

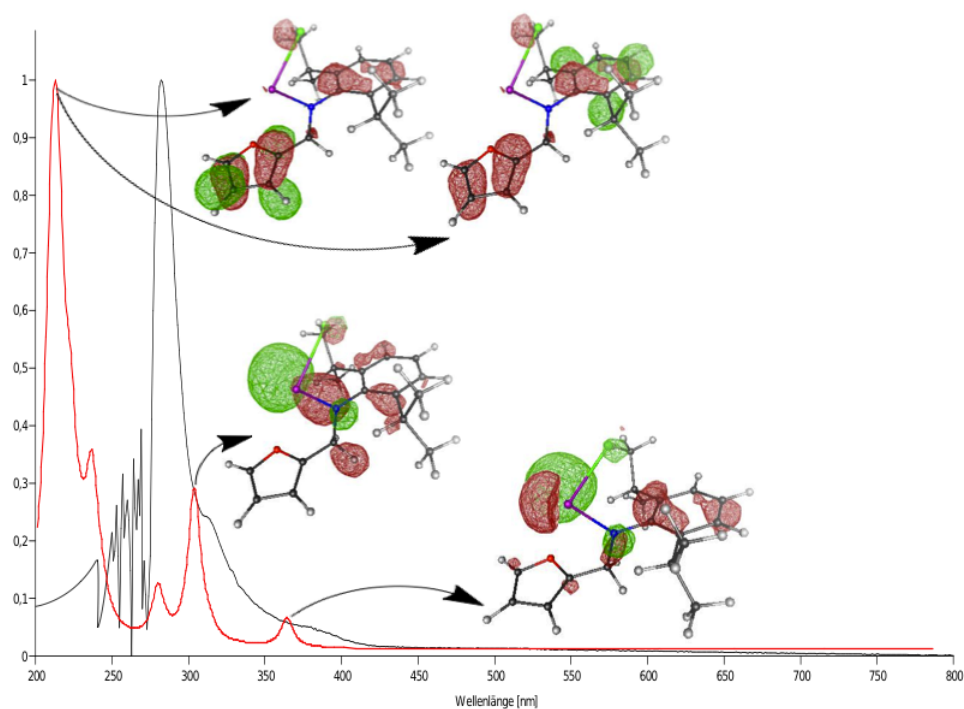


Abbildung 3.12.: Vergleich des berechneten (rot) und gemessenen (schwarz) UV/VIS Spektrums der Verbindung DFMArSnCl (**26**), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))

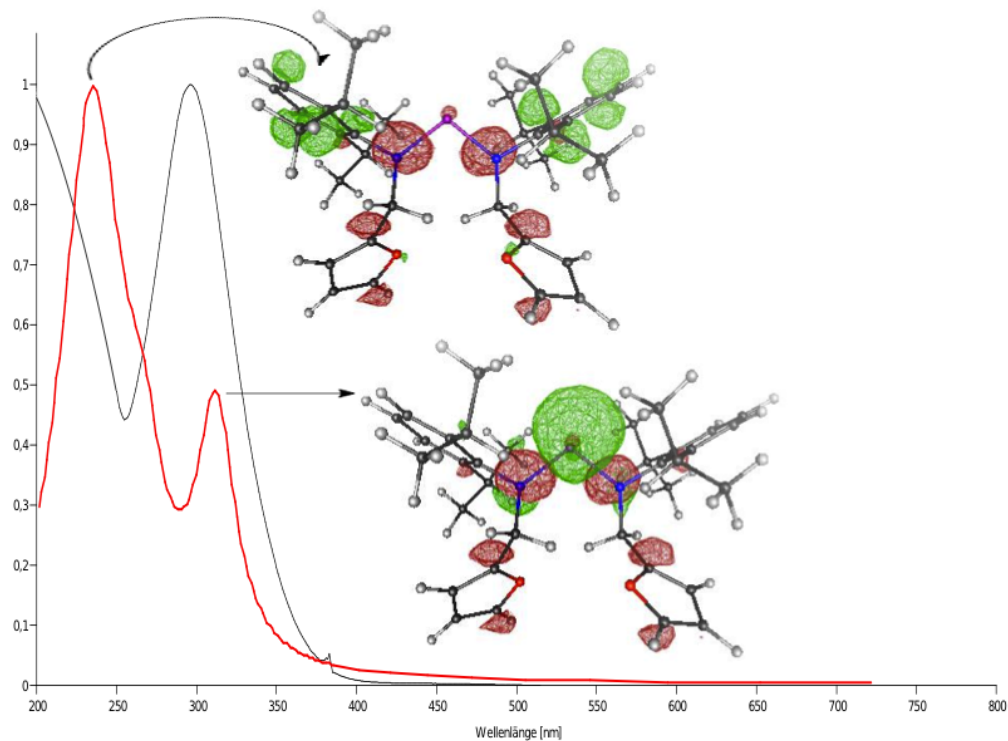


Abbildung 3.13.: Vergleich des berechneten (rot) und gemessenen (schwarz) UV/VIS Spektrums der Verbindung DFMArGeDFMAr (**43**), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))

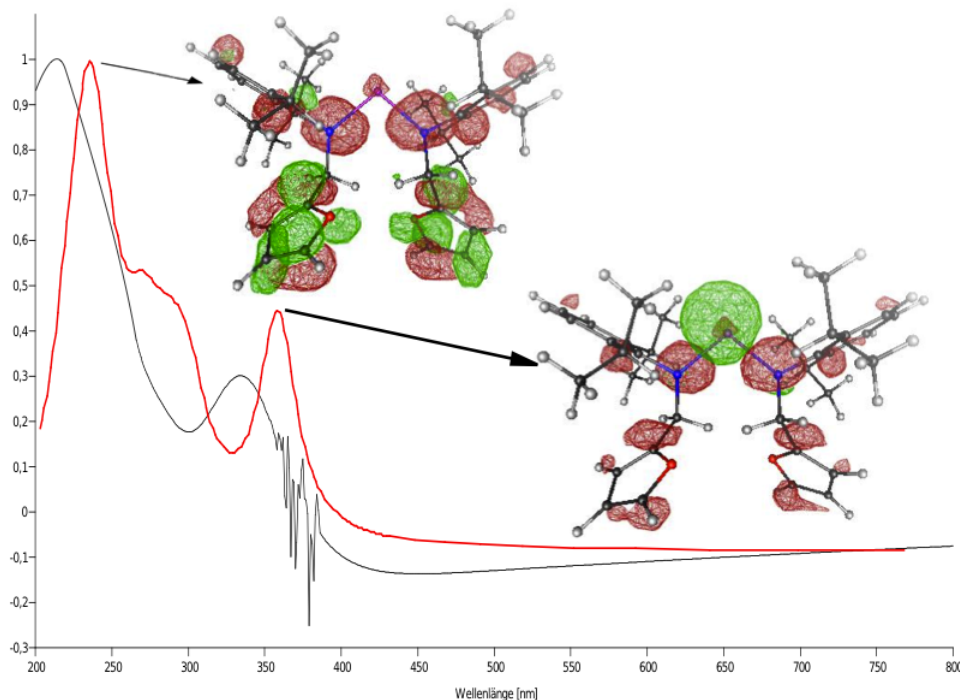


Abbildung 3.14.: Vergleich des berechneten (rot) und gemessenen (schwarz) UV/VIS Spektrums der Verbindung DFMArSnDFMAr (**32**), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))

Diesem Trend nach, weisen innerhalb der Germylene das Germylenchlorid und das homoleptischen Germylen (**24**, **43**) den größten -I Effekt auf. Die berechneten HOMO-LUMO Energieunterschiede unterstreichen diese Beobachtung. Innerhalb der Stannylene ist diese Tendenz weniger ausgeprägt.

Tabelle 3.3.: Berechnete Übergänge der UV/VIS Spektroskopie der DFMAr-stabilisierten Tetrylene (das Symbol \diamond bezeichnet das Absorptionsmaximum) mit zugehöriger Oszillatorstärke f_{osc} in atomaren Einheiten

Verbindung	$\pi\pi^*$	f_{osc}	$\pi\pi^*$	f_{osc}	$n\pi^*$	f_{osc}	nn^*	f_{osc}	exp. [nm]
	[nm]	[a.u.]	[nm]	[a.u.]	[nm]	[a.u.]	[nm]	[a.u.]	
	Phenyl		Furan						
3 DFMAr	170	0.34	192 \diamond	0.26	230	0.08	246	0.018	245 \diamond , 300, 425
24 DFMArGeCl	236	0.0004	203 \diamond	0.25	226	0.12	324	0.012	
12 DFMArGeN(TMS) ₂	205	0.003	213 \diamond	0.04	288	0.005	345	0.03	
43 DFMArGeDFMAr	230	0.024	254	0.002	238 \diamond	0.07	315	0.12	296
26 DFMArSnCl	211	0.13	215 \diamond	0.17	237	0.06	364	0.02	284 \diamond , 310, 380
14 DFMArSnN(TMS) ₂	229	0.03	220 \diamond	0.013	273	0.03	374	0.04	
32 DFMArSnDFMAr	224	0.044	237 \diamond	0.08	246	0.03	362	0.12	238 \diamond , 335

3.5.1.5. IR Spektren der DFMAr-stabilisierten Tetrylene

Die experimentell sowie rechnerisch ermittelten IR-Spektren zeigen ähnliche Verläufe der Absorptionsmaxima, jedoch besteht eine klare Verschiebung der berechneten Spektren zu kleineren Wellenzahlen gegenüber den experimentell ermittelten. Eine Identifikations- und Interpretationshilfe anhand berechneter Spektren ist dennoch möglich.

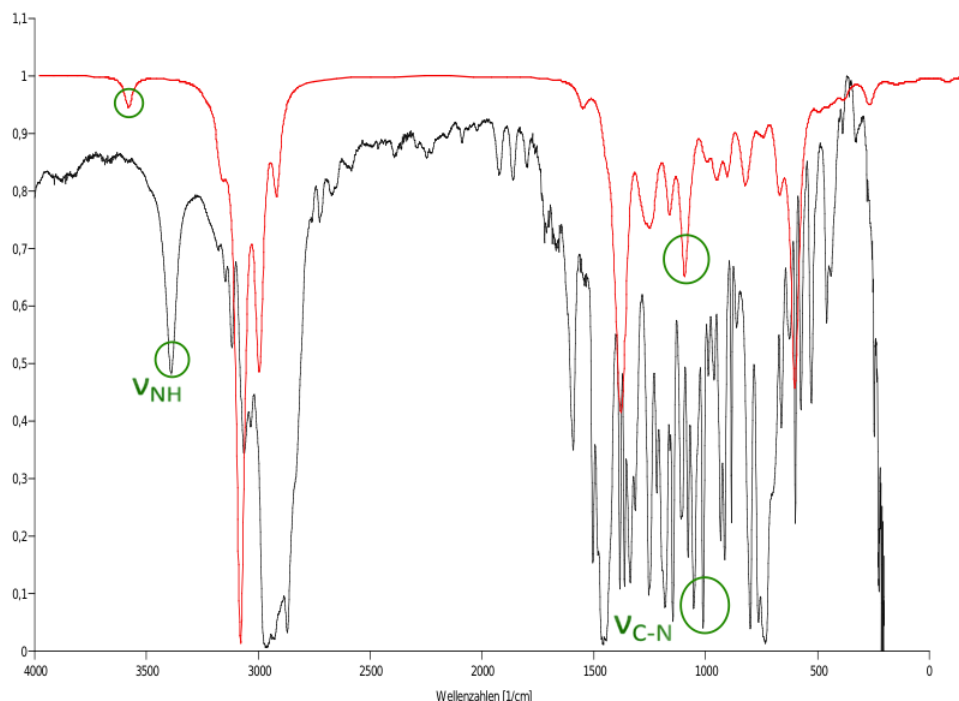


Abbildung 3.15.: Vergleich des berechneten (rot) und gemessenen (schwarz) IR Spektrums des Liganden DFMAr (**3**)

Die Banden mit den größten Intensitäten, stellen meist die CH-Schwingungsbanden des Dipp-Restes im Bereich von 3000 cm^{-1} , sowie die symmetrische C-N Streckschwingung der Aminofunktion im Bereich von 1100 cm^{-1} dar (grün umkreist). Letztere wurde als vergleichbare Eigenschaft gewählt, da sich die entsprechende Wellenzahl in Abhängigkeit der Koordination des Liganden ändert.

Im Spektrum des reinen Liganden (Abbildung 3.15) ist die asymmetrische Amino N-H Streckschwingung im Bereich von 3500 cm^{-1} deutlich zu erkennen (grün umkreist, links). Das Verschwinden bzw. Vorhandensein dieser Schwingung kann als Reaktionskontrolle verwendet werden.

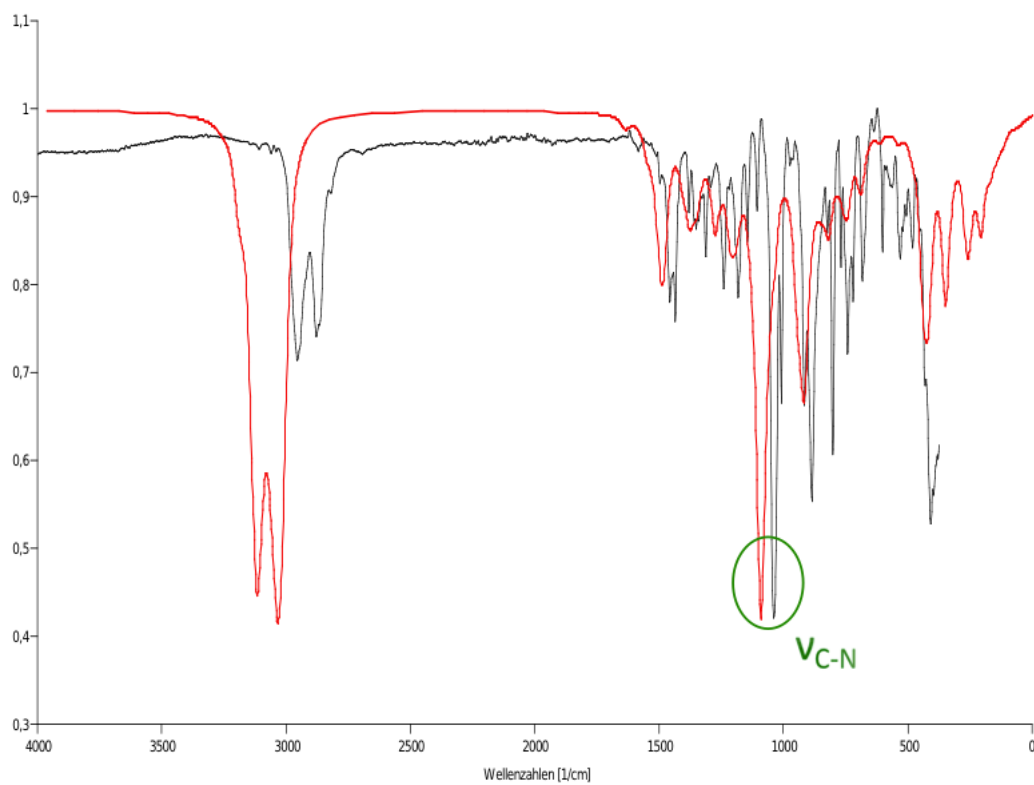


Abbildung 3.16.: Vergleich des berechneten (rot) und gemessenen (schwarz) IR Spektrums der Verbindung DFMArSnCl (**26**)

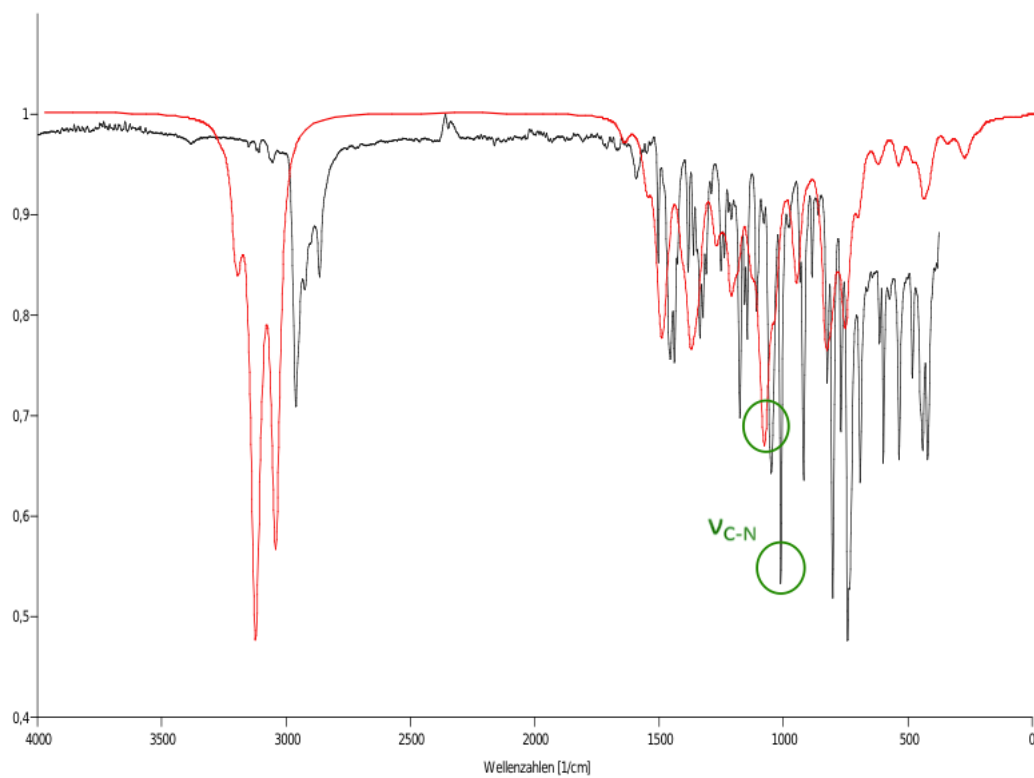


Abbildung 3.17.: Vergleich des berechneten (rot) und gemessenen (schwarz) IR Spektrums der Verbindung DFMArGeDFMAr (**43**)

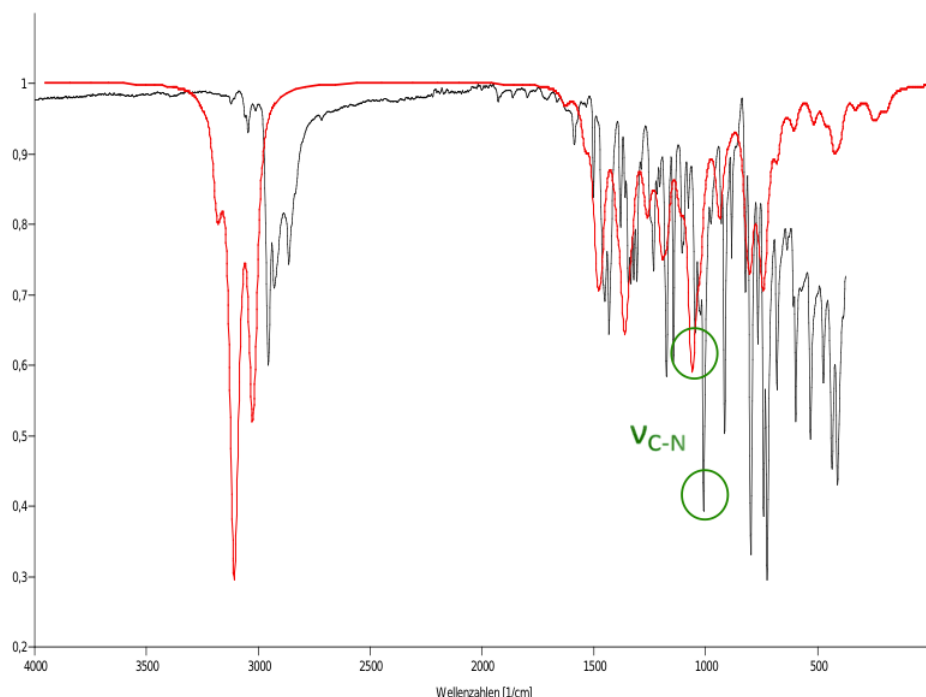


Abbildung 3.18.: Vergleich des berechneten (rot) und gemessenen (schwarz) IR Spektrums der Verbindung DFMArSnDFMAr (**32**)

Die experimentell und rechnerisch ermittelten Daten der C-N Streckschwingung, lassen eine leichte Verschiebung der Banden zu höheren Wellenzahlen bei Bindung des Liganden erkennen. Die Unterscheidung, um welche Art des Tetrylens es sich handelt, ist leider nicht möglich. In allen Fällen stellt die C-N Streckschwingung jedoch eine klar identifizierbaren Bande dar.

Der Vergleich der C-N Streckschwingung und der entsprechenden Bindungslänge zeigt, dass die Verschiebung der Bande zu höheren Wellenzahlen mit einer Bindungslängenverkürzung einhergeht. Die C-N Bindung des Liganden wird somit bei Komplexierung etwas verstärkt.

Tabelle 3.4.: Vergleich der Banden der symmetrischen C-N Streckschwingung und der C-N Bindungslängen, DFMAr-stablisierter Tetrylene

Verbindung	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	C-N pm
	[cm ⁻¹] calc.	[cm ⁻¹] exp.	
3 DFMAr	1095	1000	146.5
24 DFMArGeCl	1100	-	146.6
12 DFMArGeN(TMS) ₂	1109	-	146.1
43 DFMArGeDFMAr	1086	1010	146.1
26 DFMArSnCl	1100	1050	146.2
14 DFMArSnN(TMS) ₂	1106	-	144.3
32 DFMArSnDFMAr	1125	1005	145.9

3.5.1.6. NMR Spektren der DFMAr-stabilisierten Tetrylene

Der Einfluss der Substituenten auf die magnetische Abschirmung des vermessenen Kerns, ist gut durch eine Verschiebung des ipso- ^{13}C -Shifts zu erkennen. Elektronenziehende Substituenten schwächen die Abschirmung der benachbarten Atome ab, wodurch es zu einer Tieffeldverschiebung kommt. Bei Elektronenschiebenden Substituenten wird die Abschirmung verstärkt und der Effekt einer Hochfeldverschiebung tritt ein. Im Allgemeinen verursacht die Bindung des DFMAr eine Tieffeldverschiebung des Amin-Kohlenstoff ^{13}C -Shifts, eine Reaktionskontrolle ist daher gut möglich.

Ein einheitlicher Trend zwischen den berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen ist nicht zu erkennen. Die Vernachlässigung der Lösungsmittelleffekte bei den berechneten Verschiebungen kann diese Unterschiede begründen. Ebenso liegen in Lösung mehr als nur ein Konformer vor, aufgrund der freien Drehbarkeit des Heterozyklus. Diese unterschiedlichen Konformere ergeben in Summe eine andere Abschirmung, als die eines einzigen Konformers.

Die ^{119}Sn -Shifts werden stärker durch die Substituenten beeinflusst, wodurch deren Elektronegativität stärker gewichtet werden kann, als im Falle der ipso- ^{13}C -Shifts. Der am stärksten ins Tieffeld verschobene ^{119}Sn -Shift ist in Verbindung **14** zu finden. In dieser Verbindung koordiniert das Zinn auch an den Sauerstoff des Furanrings. Diese Wechselwirkungen mit zwei Stickstoffen und einem Sauerstoff führt durch die größere sterische Abschirmung zu einem stark tieffeldverschobenen Signal.

Das homoleptische Stannylene (**32**) weist nur zwei Koordinationen zu je einem Stickstoffatom auf, wodurch die abschirmende Wirkung geringer ausfällt. Das hochfeldverschobenste Signal ist bei dem Stannylenechlorid (**26**) zu beobachten, da hier im Vergleich zu den anderen Stannylenen eine viel geringere Abschirmung auftritt.

Tabelle 3.5.: Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten NMR spektroskopischen Daten der DFMAr-stabilisierten Tetrylene

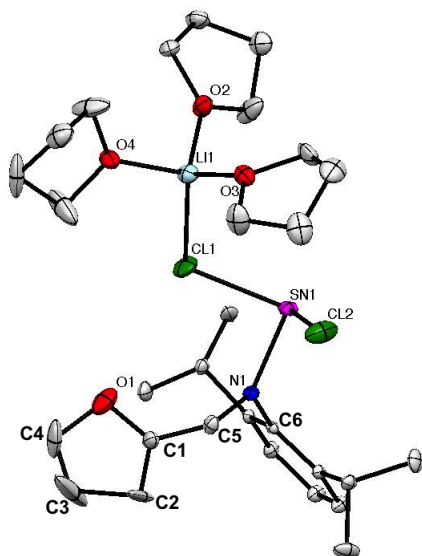
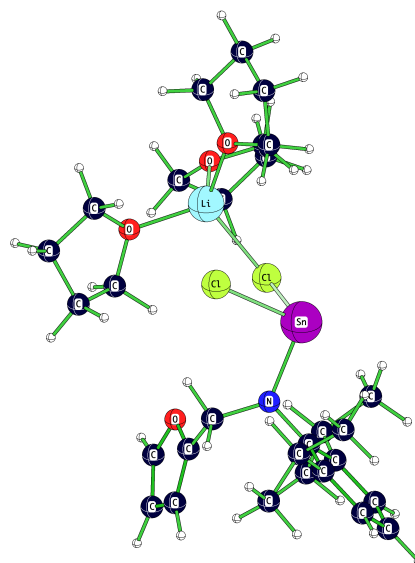
Verbindung	ipso- ¹³ C-Shift	ipso- ¹³ C-Shift	¹¹⁹ Sn-Shift
	[ppm] calc.	[ppm] exp.	[ppm] exp.
3 DFMAr	50.86	45.73	-
24 DFMArGeCl	55.67	50.72	-
12 DFMArGeN(TMS) ₂	58.35	48.18	-
43 DFMArGeDFMAr	54.78	50.93	-
26 DFMArSnCl	56.20	50.77	-11.45
14 DFMArSnN(TMS) ₂	58.52	50.38	499.26
32 DFMArSnDFMAr	54.73	52.51	311.58
15 DFMArPbN(TMS) ₂	-	58.52	-

3.5.1.7. Vergleich der erhaltenen Molekülstrukturen in Festphase und der optimierten Strukturen in Gasphase

3.5.1.7.1. DFMArSnCl (26)

Dieses DFMAr-stabilisiertes Stannylchlorid (**26**) wurde aus einer äquimolaren Reaktion des lithiierten Liganden DFMAr und SnCl₂ erhalten. Als treibende Kraft dieser Umsetzung gilt die Salzabspaltung von LiCl, welches jedoch durch elektrostatische Wechselwirkung weiterhin am Tetrylenkomplex lokalisiert ist. Die Bader Analyse der berechneten Struktur zeigte eine rein ionische Interaktion zwischen dem zweiten Chloratom und dem Lithium (Abbildung 3.29). Das Vorhandensein des THF-kordinierten LiCl in der Festphase der Molekülstruktur ist rein auf elektrostatische Wechselwirkung zurückzuführen.

Der Vergleich der Strukturparameter der berechneten und vermessenen Struktur der Verbindung ergibt eine gute Übereinstimmung der Werte. Ausnahmen sind die Bindungslängen des Furan-Rings, da dieser in der Kristallstruktur nicht optimal gelöst wurde. Der größere Atomabstand des Zinn zum zweiten Chloratom ist auf deren ionische Wechselwirkung zurückzuführen. Im Vergleich dazu liegt die Bindung Sn-Cl1, mit einer Länge von 245.5 pm (exp.) im Rahmen, der in der Literatur angeführten kovalenten Sn-Cl Bindungslängen von 233.5¹⁰⁹ - 251.2¹¹⁰ pm.

Abbildung 3.19.: Molekülstruktur in Festphase DFMArSnCl (**26**)Abbildung 3.20.: optimierte Struktur DFMArSnCl (**26**)

Struktur

Tabelle 3.6.: Vergleich der Bindungslängen [pm] der optimierten Struktur und der Molekülstruktur in Festphase DFMArSnCl (**26**)

Bindungen	exp. [pm]	calc. [pm]	Winkel	exp. [°]	calc. [°]
O1-C1	135.2	136.2	O1-C1-C5	127.3	118.1
C1-C2	135.8	135.8	C1-C5-N1	114.3	116.0
C2-C3	153.0	142.7	C5-N1-C6	116.6	115.8
C3-C4	119.7	135.3	C5-N1-Sn1	123.3	127.4
C4-O1	144.4	135.4	Cl1-Sn1-Cl2	92.8	88.2
C1-C5	147.3	148.9	Sn1-N1-C6	119.4	115.1
C5-N1	146.0	145.2	N1-Sn1-Cl2	91.7	98.7
N1-C6	140.6	142.2	N1-Sn1-Cl1	95.3	94.8
N1-Sn1	205.9	209.3	Sn1-Cl1	245.5	252.7
Sn1-Cl2	255.9	264.4			
Cl2-Li1	236.4	238.0			

3.5.1.7.2. DFMArGeDFMAr (43)

Die Bildung des homoleptischen Germylens (**43**) erfolgte über die Umsetzung von zwei Äquivalenten DFMAr mit einem Äquivalent GeCl_2 . Unter Salzabspaltung in Form von LiCl , wird das Germaniumatom von den zwei Stickstoffatomen kovalent gebunden. Die Berechnungen zeigen, dass der Stickstoff den dominanten Elektronendonator des Liganden, aufgrund seines freien Elektronenpaares im HOMO, darstellt. Es kann somit zusätzlich zur kovalenten Bindung, auch eine Donor- Akzeptor-Wechselwirkung des freien Elektronenpaares mit dem leeren p-Orbital des Tetrelatoms auftreten.

Die Furanringe wenden sich allerdings vom reaktiven Zentrum ab und beteiligen sich an keiner Koordination. Die berechneten Grenzorbitale dieser Struktur ergaben eine Lokalisation des HOMO auch an den π -Systemen der Furanringe. Dadurch wäre eine Koordination eines Elektronenakzeptors zwischen diesen möglich. Dies kann einerseits über Wechselwirkung mit den π -Systemen der Furanringe, als auch über Donierung der freien Elektronenpaare ermöglicht werden.

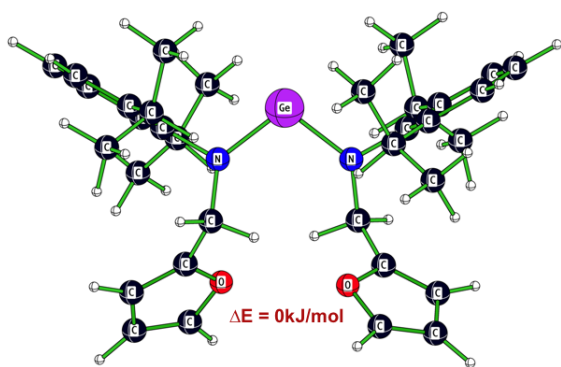


Abbildung 3.21.: Optimierte Struktur DFMArGeDFMAr (**43**)

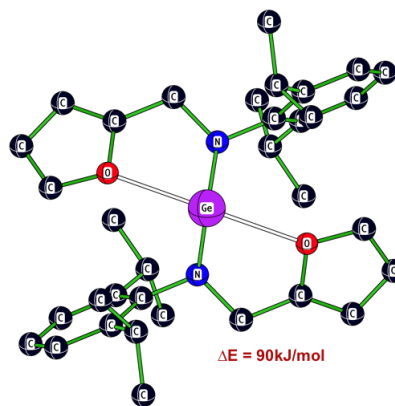


Abbildung 3.22.: Zweites Konformer der Verbindung DFMArGeDFMAr (reduzierte Darstellung)

Es wurde ein zusätzliches Konformer berechnet, in welchem es zu einer Koordination zwischen dem Tetrelatom und beiden Sauerstoffatomen kommt (Abbildung 3.22), dieses ist jedoch energetisch weniger günstig (um ca. 90kJ/mol) als die berechnete Geometrie der Molekülstruktur in Festphase (Abbildung 3.21). Dies kann auf einen zu großen sterischen Stress bei Ausbildung dieser Struktur zurückgeführt werden.

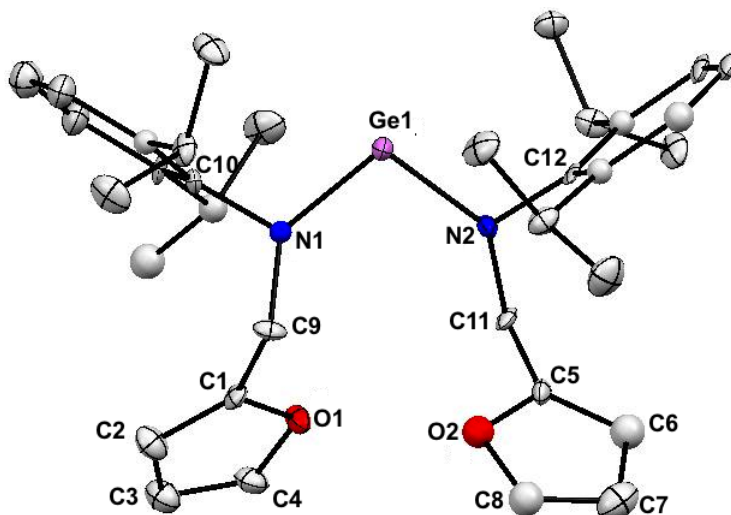


Abbildung 3.23.: Molekülstruktur in Festphase DFMArGeDFMAr (43)

Tabelle 3.7.: Vergleich der Bindungslängen [pm] der optimierten Struktur und der Molekülstruktur in Festphase DFMArGeDFMAr (43)

Bindungen	exp. [pm]	calc. [pm]	Winkel	exp. [°]	calc. [°]
O1-C1	137.9	136.2	N1-Ge1-N2	104.4	105.0
C1-C2	136.3	135.7	O1-C1-C9	116.8	117.9
C2-C3	144.6	142.7	C1-C9-N1	-66.1	-64.2
C3-C4	135.5	135.3	C9-N-C10	115.2	114.4
C4-O1	138.7	135.5	C9-N1-Ge1	130.9	130.9
O2-C5	137.7	136.2	Ge1-N1-C10	111.0	112.9
C5-C6	135.2	135.7	O2-C5-C11	118.3	117.9
C6-C7	144.2	142.7	C5-C11-N2	-66.4	-64.2
C7-C8	135.3	135.3	C11-N-C12	114.0	114.5
C8-O2	138.5	135.5	C11-N2-Ge1	130.9	131.0
C-C9	149.7	148.7	Ge1-N2-C12	111.6	112.8
C9-N1	147.2	146.1			
N1-C10	143.8	143.3			
C5-C11	148.6	148.8			
C11-N2	147.9	146.1			
N2-C12	145.6	143.3			
N1-Ge1	186.0	187.1			
N2-Ge1	184.8	187.1			

3.5.1.7.3. DFMArSnDFMAr (32)

Diese Verbindung wurde auf dem gleichen Weg erhalten wie das Germylen-Derivat (**43**). Erstaunlich ist die starke Ähnlichkeit beider Strukturen. Die Bindung des Zinnatoms an beide Stickstoffatome, sowie die große Distanz zu beiden Furan-Heterozyklen, ergibt demnach die favorisierte Geometrie des homoleptischen Tetrylens. Die Berechnung eines anderen Konformers, welches eine Wechselwirkung des Tetrelatoms zu den Sauerstoffatomen zeigt, ergibt analog dem Germylen-Derivat, eine energetisch weniger günstige Struktur (ca. 10kJ/mol).

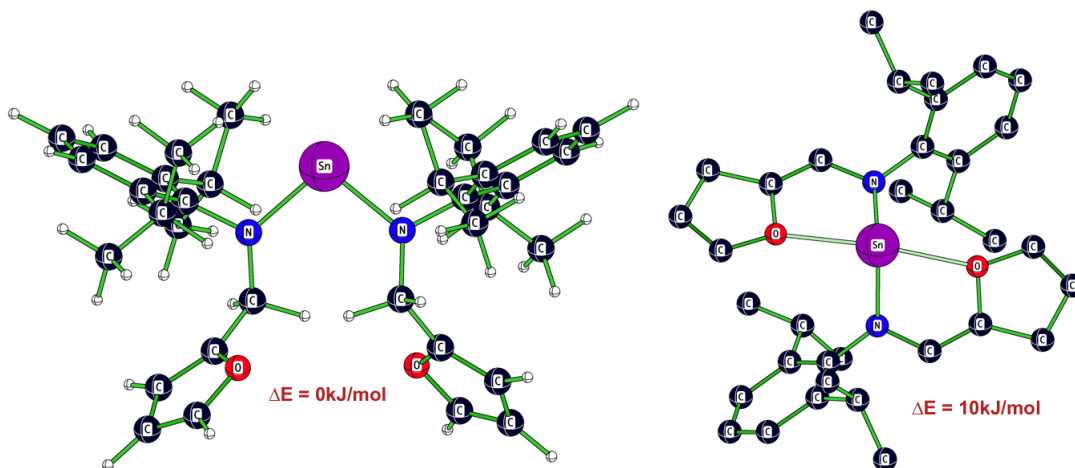


Abbildung 3.24.: Optimierte Struktur DFMArSnDFMAr (**32**)

Abbildung 3.25.: Zweites Konformer der Verbindung DFMArSnDFMAr (reduzierte Darstellung)

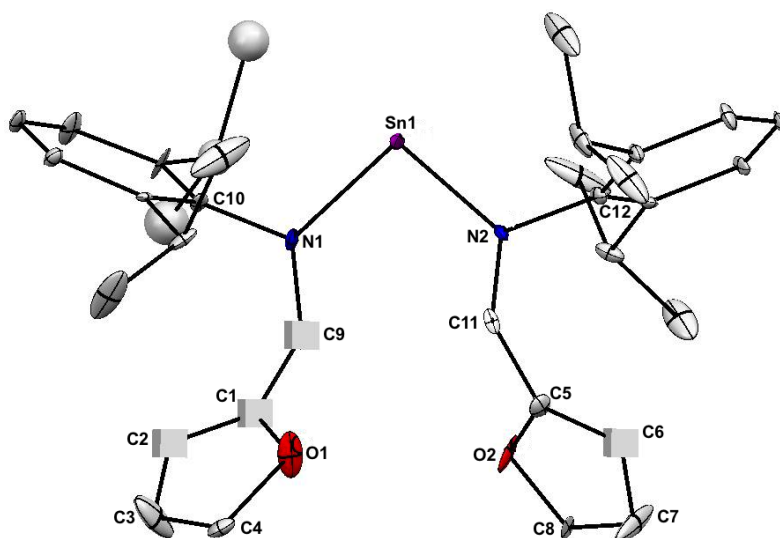


Abbildung 3.26.: Molekülstruktur in Festphase DFMArSnDFMAr (**32**)

Tabelle 3.8.: Vergleich der Bindungslängen [pm] der optimierten Struktur und der Molekülstruktur in Festphase DFMArSnDFMAr (**32**)

Bindungen	exp. [pm]	calc. [pm]	Winkel	exp. [°]	calc. [°]
O1-C1	133.4	136.2	N1-Sn-N2	97.8	102.4
C1-C2	130.0	135.7	O-C1-C9	123.5	117.8
C2-C3	138.3	142.7	C1-C9-N1	116.8	115.7
C3 - C4	130.3	135.3	C9-N-C10	113.6	114.9
C4 - O1	136.2	135.5	C9-N1-Sn	126.3	130.1
O2-C5	130.9	136.2	Sn-N1-C10	117.0	113.7
C5-C6	129.1	135.7	O-C5-C11	123.6	117.8
C6-C7	141.0	142.7	C5-C11-N2	117.3	115.7
C7 - C8	122.5	135.3	C11-N-C12	115.1	114.8
C8 - O2	147.5	135.5	C11-N2-Sn	127.7	130.2
C1 - C9	147.7	148.8	C9-N1	147.1	145.9
N1-C10	147.0	142.8			
C5 - C11	146.5	148.8			
C11-N2	147.5	142.8			
N2-C12	140.9	143.3			
N1-Sn	200.2	208.2			
N2-Sn	206.0	208.2			

3.5.1.8. Bader Analyse der berechneten Strukturen in Gasphase

Die Bader Analyse basiert auf der QTAIM Theorie und dient in dieser Arbeit zur Charakterisierung der Interaktionen zwischen Tetrylen und Ligand. Details zu dieser Methode und der Theorie dahinter sind im entsprechenden Kapitel des theoretischen Teils zu finden (2.6.5).

Es handelt sich bei den hier aufgeführten Größen, um den Elektronen Lokalisation-Index $L(A)$, welcher den prozentuellen Anteil der Anzahl der sich in der atomaren Region des Atoms befindenden Elektronen gibt, sowie $\Delta(A)$ welches die Anzahl an Elektronen des Atoms A gibt, die über atomare Regionen anderer Atome delokalisiert sind. Weiters ist der Delokalisations-Index $DI(A,B)$ zwischen zwei Atomen A und B angeführt.

Die Tetrelatome besitzen $\Delta(E)$ -Werte von knapp über Eins, es wird somit mindestens ein Elektron des Tetrelatoms über die atomare Region eines benachbarten Atoms delokalisiert. Dies deutet auf kovalent gebundene Substituenten. Weitere Delokalisierung von Elektronen des Tetrelatoms werden von deren prozentuellen Lokalisations-Indizes L knapp unter 100% ausgeschlossen. L der Stickstoffatome beträgt nur rund 60%, es findet hier

also eine Delokalisierung von über einem Drittel der Stickstoff-Elektronen auf andere atomare Regionen statt.

Die Delokalisierungs-Indizes zwischen den gebundenen Atomen treffen eine Aussage über den Charakter der Interaktion bzw. über die Verteilung der Elektronen zwischen den entsprechenden atomaren Regionen. Der DI steht in ungefährender Korrelation zur Bindungsordnung. Bei einem Wert $<$ Eins spricht man von einer ungleichen Verteilung der Elektronen. Bei einem Wert um Eins, wie im Falle der hier angeführten Delokalisierungs-Indizes handelt es sich um eine kovalente Bindung.

Auffällig sind die unterschiedlichen L- Δ - und DI-Werte innerhalb der Substituenten des Tetrelatoms. Diese deuten auf ein Ungleichgewicht in der Ausbildung der kovalenten Bindungen zum Tetrelatom. Eines der Atome bildet somit eine stärkere kovalente Bindungen aus als das andere. Diese Beobachtung wird von den unterschiedlichen experimentellen E-N Bindungslängen bestätigt.

Tabelle 3.9.: Berechnete Elektronen Lokalisations Indizes $L(A)$, Delokalisations Indizes $DI(A, B)$ und $\Delta(A)$ optimierter Geometrien der erhaltenen Kristallstrukturen

Verbindung	L(E) [%]	L(N1) [%]	L(N2) [%]	$\Delta(E)$ [e]	$\Delta(N1)$ [e]	$\Delta(N2)$ [e]	DI(E,N1) [e]	DI(E,N2) [e]
3 DFMAr	79.07							
43 DFMArGeDFMAr	96.35	63.05	76.45	1.1274	4.681	7.98	0.869	0.911
32 DFMArSnDFMAr	97.76	64.25	75.65	1.092	4.342	8.327	0.821	0.863
	L(E)	L(N)	L(Cl)	$\Delta(E)$	$\Delta(N)$	$\Delta(Cl)$	DI(E,N)	DI(E,Cl)
26 DFMArSnCl	97.79	65.24	84.86	1.08	3.988	10.764	0.747	0.989

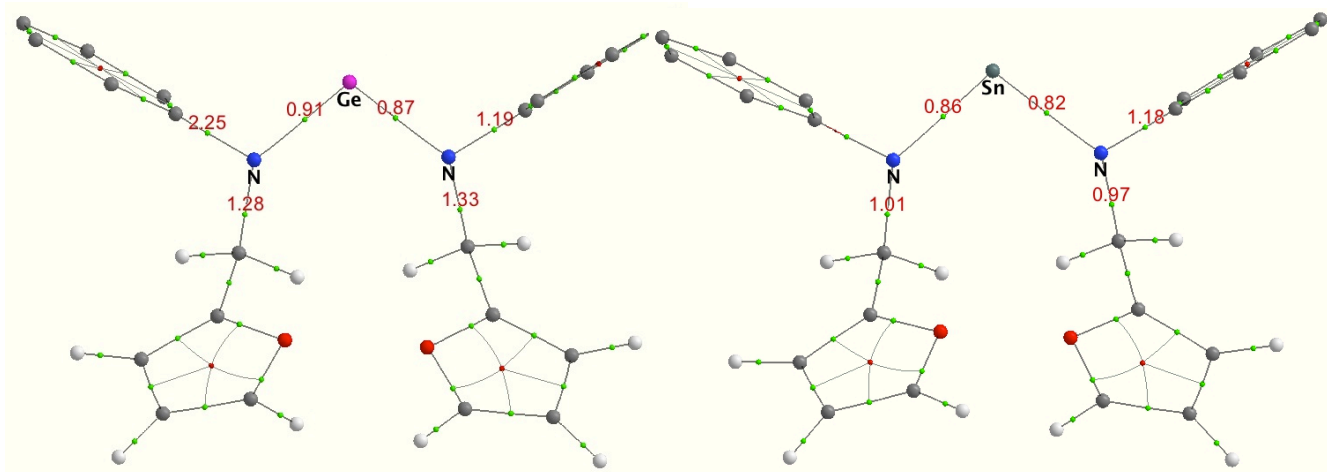


Abbildung 3.27.: Bader Analyse der berechneten Verbindung DFMArGeDFMAr (**43**), DI-Werte sind rot eingezeichnet

Abbildung 3.28.: Bader Analyse der berechneten Verbindung DFMArSnDFMAr (**32**), DI-Werte sind rot eingezeichnet

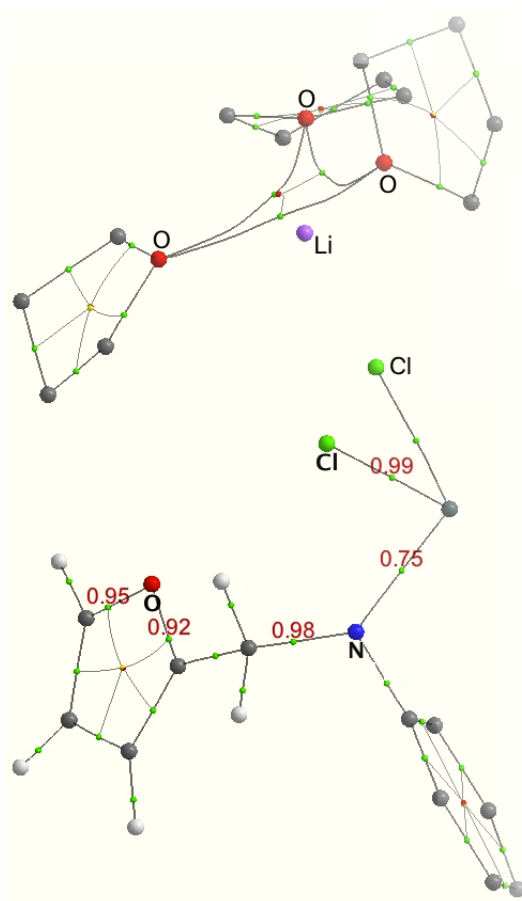


Abbildung 3.29.: Bader Analyse der berechneten Verbindung DFMArSnCl (**26**), DI-Werte sind rot eingezeichnet

3.5.2. Schwefel und Stickstoff als Donoratome (2,6-Diisopropyl-*N*-(thiophen-2ylmethyl)-anilin) DTMAr

3.5.2.1. Elektronische Eigenschaften der DTMAr-stabilisierten Tetrylene

Analog zu den DFMAr-stabilisierten Tetrylenen, weisen auch hier die Germylene eine höhere Stabilität bezogen auf ihre freie Reaktionsenergie ΔG_{298} auf. Ebenso stellen wieder jeweils die chlorierten Tetrylenkomplexe (**28**, **29**) die stabilsten Verbindungen dar.

Im Gegensatz zu den DFMAr-stabilisierten Tetrylenen, ist der Energieunterschied zwischen den stabilen Stannylenen kleiner, als der bei den Germylenen. Ein wiederzuerkennender Trend ist jedoch die geringe Stabilität, der endothermen bzw. kaum exothermen Amido-Tetrylenkomplexe (**16**, **17**) und radikalischen Tetrylenkomplexe (**40**, **41**).

Tabelle 3.10.: Freie Reaktionsenergien ΔG_{298} , Singulett-Triplett Energieunterschiede ΔE_{ST} , sowie HOMO-LUMO-Energieunterschiede $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ der DTMAr-stabilisierten Tetrylene

Verbindung	ΔG_{298} [kJ/mol]	ΔE_{ST} [kJ/mol]	$\Delta E_{LUMO-HOMO}$ [eV]
40 DTMArGe•	8.49	-	3.05
28 DTMArGeCl	-68.35	218.83	4.79
16 DTMArGeN(TMS) ₂	0.25	175.19	4.00
34 DTMArGeDTMAr	-57.01	303.85	4.98
41 DTMArSn•	-10.02	411.94	2.74
29 DTMArSnCl	-38.33	189.45	4.29
17 DTMArSnN(TMS) ₂	-2.42	259.75	4.22
35 DTMArSnDTMAr	-9.54	185.67	4.28

3.5.2.2. Geometrien der DTMAr-stabilisierten Tetrylene

Die Untersuchung der Bindungslängen der Tetrylene, die durch den DTMAr Liganden stabilisiert werden, ergeben den DFMAr-stabilisierten Tetrylenen analoge Ergebnisse. Auffällig sind jedoch die sehr eng beieinander liegenden N-E Bindungslängen der Monochloride (**28**, **29**, **30**).

Im Gegensatz zu den DFMAr-stabilisierten Tetrylenen kommt es zu keinerlei Koordination zwischen Schwefel und dem Tetrelatom. Der Thiophen-Heterozyklus zeigt ein dem Furan-Heterozyklus analoges Verhalten

bezüglich seiner Orientierung relativ zum Tetrelatom. Beide abgebildeten Konformere des chlorierten Tetrylens (**28**) bilden optimierte Minima, wobei die linke Konformation die energetisch etwas günstigere (ca. 5kJ/mol) darstellt (Abbildung 3.30, 3.31).

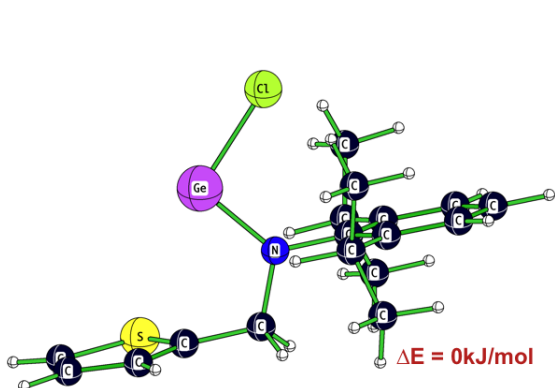


Abbildung 3.30.: Ausrichtung des Thiophenrings zum Germanium eines Konformers der Verbindung DTMArGeCl (**28**), als Beispiel einer möglichen Orientierung

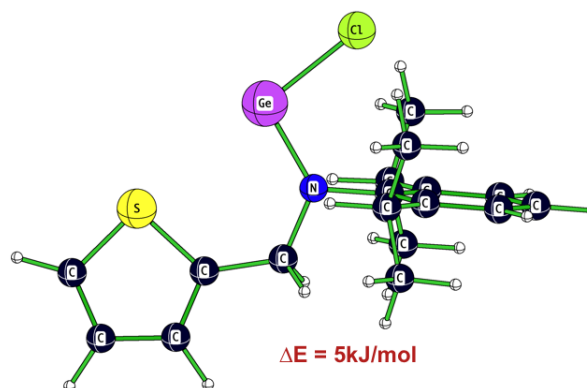


Abbildung 3.31.: Ausrichtung des Thiophenrings zum Germanium eines Konformers der Verbindung DTMArGeCl, als Beispiel einer möglichen Orientierung

Die N-E-N Bindungswinkelvergrößerung, durch weniger elektronegative Substituenten ist analog den DFMAr-stabilisierten Terylenen zu erkennen ($\angle_{\text{N-E-N}}$ (**16**, **17**, **18**) $>$ $\angle_{\text{N-E-N}}$ (**43**, **32**, **33**)). Der beschriebene Trend der N-E-N Bindungswinkel, der DFMAr-stabilisierten Amido-Tetrylenkomplexe ($\angle_{\text{N-E-N}}$ Ge(**12**) $<$ Sn(**14**) $>$ Pb(**15**)), kann hier nicht beobachtet werden.

Tabelle 3.11.: Berechnete Strukturparameter der DTMAr-stabilisierten Tetrylene

Verbindung	N-E [pm]	S-E [pm]	$\angle_{\text{N-E-N}}$ [°]
40 DTMArGe•	194.1	251.7	-
28 DTMArGeCl	146.0	-	-
16 DTMArGeN(TMS) ₂	188.1	-	110.9
34 DTMArGeDTMAr	188.1	-	106.5
41 DTMArSn•	216.9	273.3	-
29 DTMArSnCl	146.1	-	-
17 DTMArSnN(TMS) ₂	209.7	-	109.9
35 DTMArSnDTMAr	209.5	-	102.8
42 DTMArPb•	227.0	281.0	-
30 DTMArPbCl	145.7	-	-
18 DTMArPbN(TMS) ₂	220.0	-	111.5
36 DTMArPbDTMAr	217.9	-	104.1

3.5.2.3. Grenzorbitale der DTMAr-stabilisierten Tetrylene

Die freien Elektronenpaare des Stickstoffs und Schwefels, entsprechen dem HOMO (Abbildung 3.33) und HOMO-3. Auch hier spiegelt sich die Beobachtung wieder, dass eine Donorwirkung in erster Linie von dem Stickstoffatom ausgeht, da das freie Elektronenpaar des Schwefels im HOMO-3 schon energetisch stabil vorliegt. Das energetisch niedrigst gelegene unbesetzte Orbital (LUMO) ist anders als im bisher besprochenen Liganden DFMAr (**3**), nicht am Phenylring des Dipp-Restes, sondern am Thiophen-Hetrozyklus lokalisiert (Abbildung 3.32).

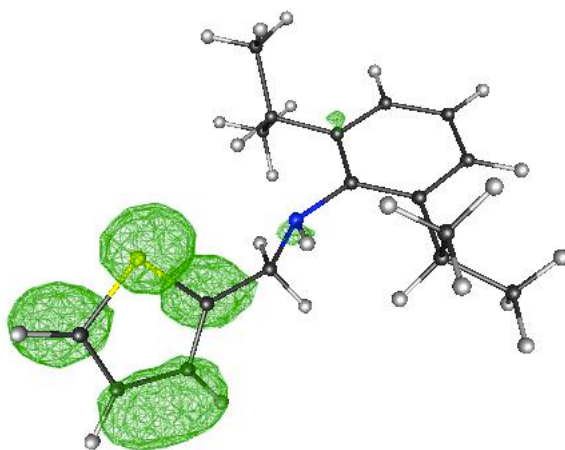


Abbildung 3.32.: LUMO des DTMAr Liganden

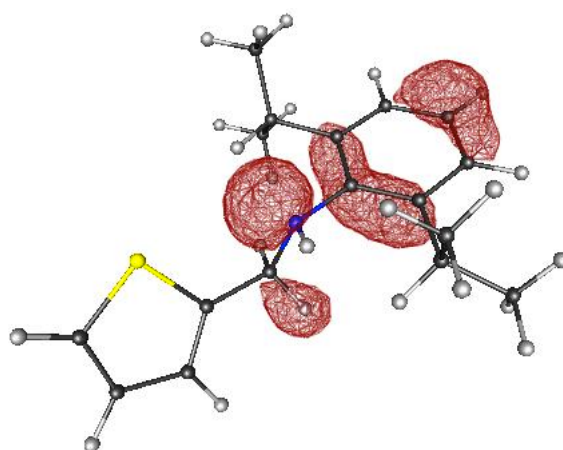


Abbildung 3.33.: Freies Elektronenpaar am Stickstoff des Liganden im HOMO

Nach der Komplexierung des Tetrylens ist das LUMO nicht mehr am Thiophen-Heterozyklus sondern am Tetrelatom lokalisiert. Bezüglich der Tetrylenchloride (**28**, **29**) wird das HOMO weiterhin vom π -System des Phenylrings und einem freien Elektronenpaar gebildet. Bei diesem handelt es sich jedoch um das freie Elektronenpaar des Tetrelatoms (Abbildung 3.34).

Anders als bei den DFMAr-stabilisierten Analoga, sind sowohl in den heteroleptischen Amido-Tetrylenkomplexen (**16**, **17**, Abbildung 3.35), als auch in den homoleptischen Tetrylenkomplexen (**34**, **35**, Abbildung 3.36), die energetisch höchst besetzten Molekülorbitale (HOMO) an den freien Elektronenpaaren der Stickstoffe lokalisiert und gering am freien Elektronenpaar des Tetrelatoms.

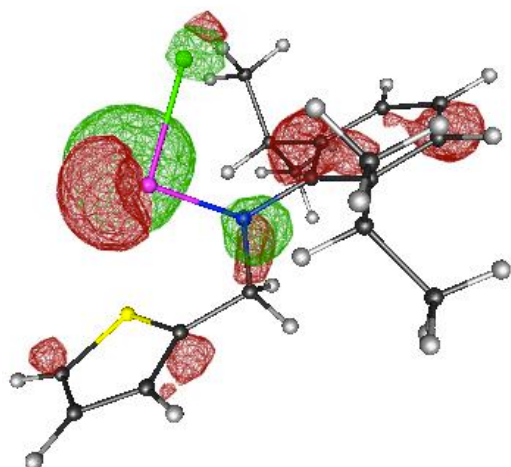


Abbildung 3.34.: HOMO (rot) und LUMO (grün) des Germylenchlorids (**28**)

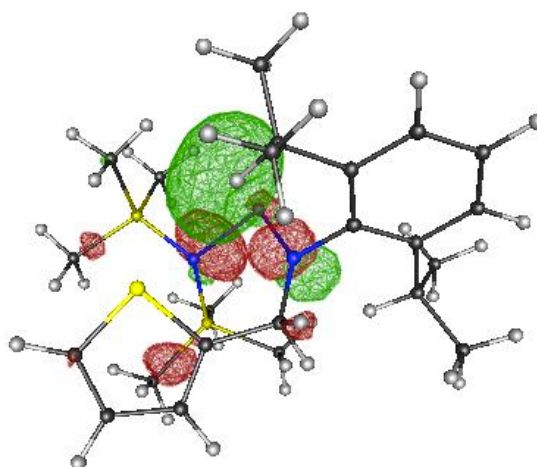


Abbildung 3.35.: HOMO (rot) und LUMO (grün) des Amido-Stannylens (**17**)

Im Falle des homoleptischen Germylens (**43**), sitzt das HOMO zwar größtenteils auf beiden Stickstoffatomen und dem Tetrelatom, jedoch ist Restelektronendichte auch an beiden Thiophen-Heterozyklen zu finden. Dies steht in Analogie zu den bisher behandelten DFMAr-homoleptischen-Tetrylenkomplexen.

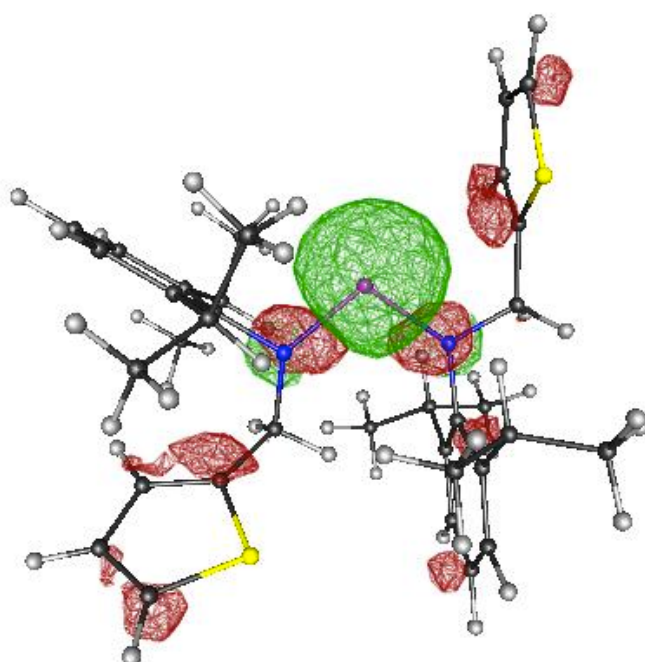


Abbildung 3.36.: HOMO (rot) und LUMO (grün) des homoleptischen Germylens (**34**)

3.5.2.4. UV/VIS Spektren der DTMAr-stabilisierten Tetrylene

Analog den DFMAr-stabilisierten Tetrylenen, befinden sich die Absorptionsmaxima der DTMAr-Tetrylenkomplexe ebenfalls eher im nicht sichtbaren Wellenlängenbereich, wobei die entsprechenden Stannylene (**29**, **17**, **35**) wieder an der Grenze zu 400 nm absorbieren. Die Absorptionen der Tetrylenkomplexe sind im Vergleich zum reinen Liganden, bei höheren Wellenlängen zu finden.

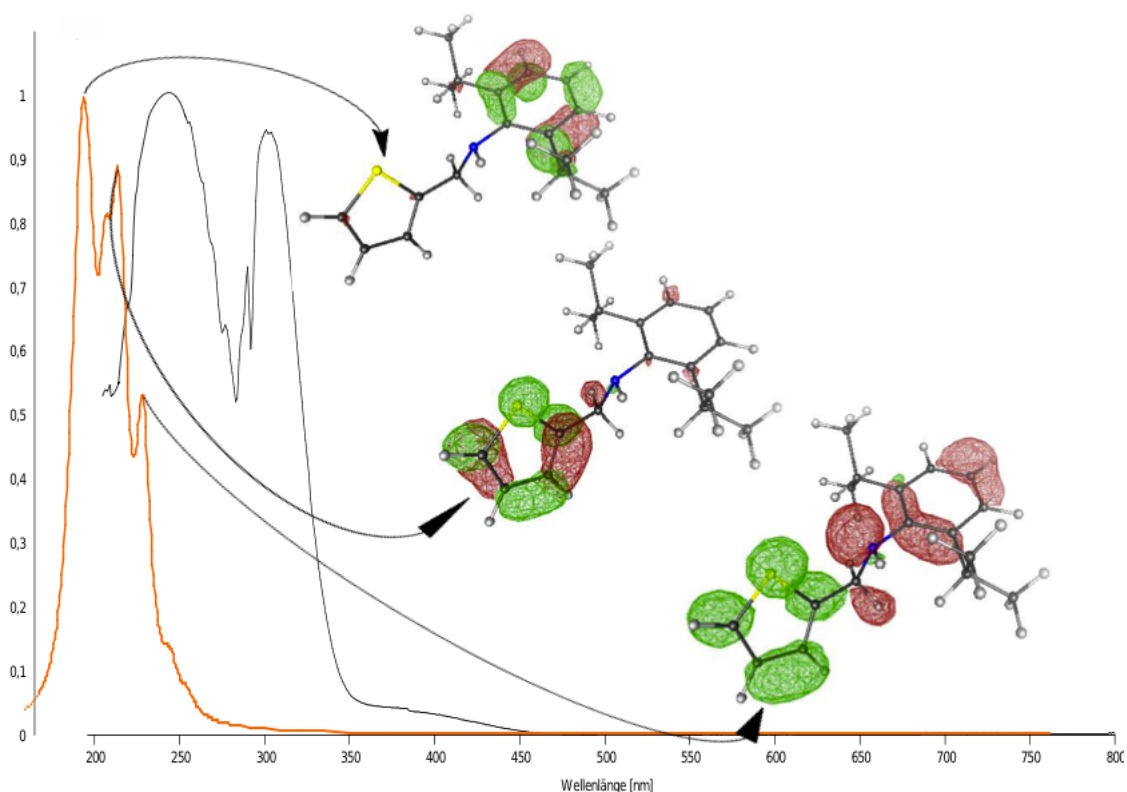


Abbildung 3.37.: Vergleich des berechneten (orange) und gemessenen (schwarz) UV/VIS Spektrums des Liganden DTMAR (**4**), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))

Die Auswirkung des -I-Effekts der Substituenten auf die Wellenlänge des $n\pi^*$ - und $\pi\pi^*$ -Überganges, verläuft analog den bereits besprochenen DFMAr-Tetrylenkomplexen. Auch wird dies durch die größeren HOMO-LUMO Energieunterschiede der chlorierten Tetrylenkomplexe (**28**, **29**) bestätigt (Abbildung 3.38). Der dominante $\pi\pi^*$ Übergang ist am Thiophenring lokalisiert und bildet meist das Absorptionsmaximum.

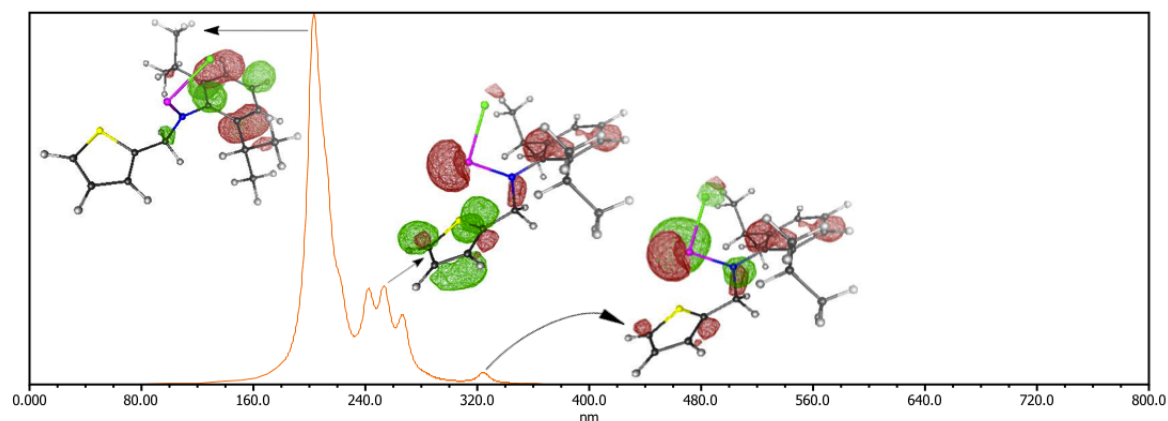


Abbildung 3.38.: Auf die Intensität eins normiertes, berechnetes UV Spektrums des Germylechlorids DTMArGeCl (**28**), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))

Tabelle 3.12.: Berechnete Übergänge der UV/VIS Spektroskopie der DTMAr-stabilisierten Tetrylene (das Symbol \diamond bezeichnet das Absorptionsmaximum) mit zugehöriger Oszillatorstärke f_{osc} in atomaren Einheiten

Verbindung	$\pi\pi^*$	f_{osc}	$\pi\pi^*$	f_{osc}	$n\pi^*$	f_{osc}	nn^*	f_{osc}	exp.
	[nm]	[a.u.]	[nm]	[a.u.]	[nm]	[a.u.]	[nm]	[a.u.]	
	Phenyl		Thiophen						
4 DTMAr	194 \diamond	0.15	213	0.12	229	0.13	255	0.008	250 \diamond , 300, 400
28 DTMArGeCl	213	0.08	203 \diamond	0.18	255	0.06	324	0.01	
16 DTMArGeN(TMS) ₂	234	0.007	240 \diamond	0.02	262	0.033	332	0.03	
34 DTMArGeDTMAr	231	0.02	235	0.04	268	0.016	302	0.02	
29 DTMArSnCl	214	0.02	225 \diamond	0.13	260	0.05	365	0.015	
17 DTMArSnN(TMS) ₂	234	0.006	248 \diamond	0.03	260	0.007	372	0.04	
35 DTMArSnDTMAr	243	0.007	248	0.004	288	0.009	350	0.06	

3.5.2.5. IR Spektren der DTMAr-stabilisierten Tetrylene

Ersichtlich aus den berechneten Infrarot Spektren, bringt die Bindung des Liganden eine Verschiebung der symmetrischen C-N Streckschwingung zu geringeren Wellenzahlen, im Gegensatz zu den DFMAr stabilisierten Tetrylenen. Dies deutet auf eine leichte Abschwächung der C-N Bindung bei der Bildung des Tetrylens. Diese Beobachtung wird durch die länger werdenden Bindungsabstände bestätigt.

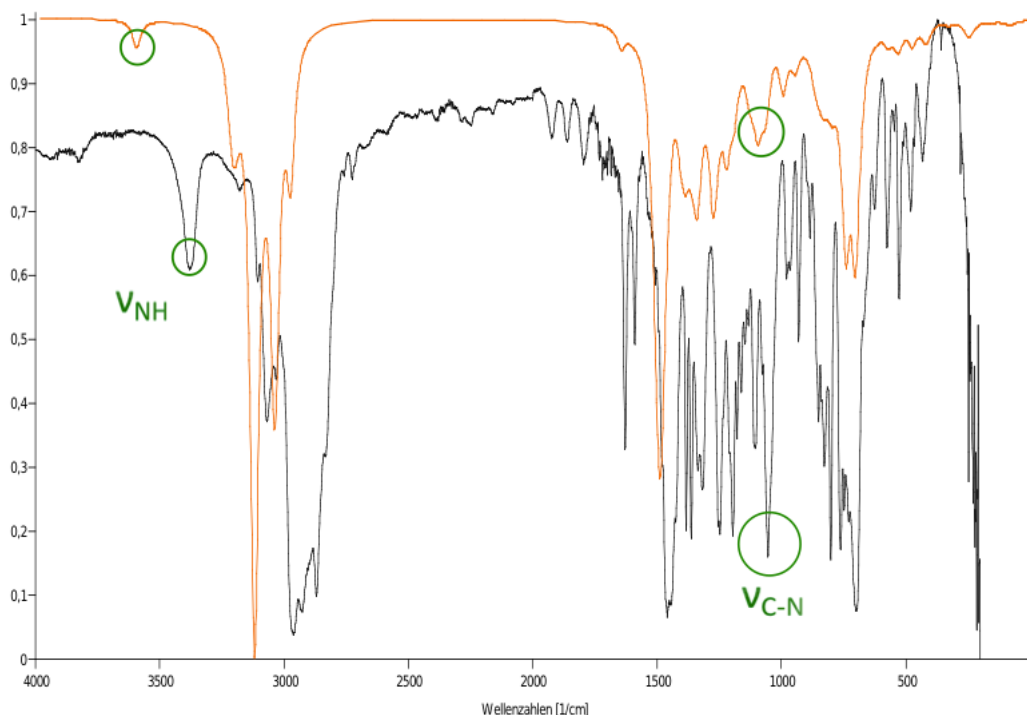


Abbildung 3.39.: Vergleich des berechneten (rot) und gemessenen (schwarz) IR Spektrums des Liganden DTMAr (**4**)

Analog den DFMAr-Verbindungen, stellen auch die C-N Streckschwingungen (grün umkreist) klar identifizierbare Banden dar, es kann jedoch nicht zwischen den einzelnen Verbindungen unterschieden werden. Eine Umsatzkontrolle ist ebenso anhand des Vorhandenseins bzw. Verschwindens der asymmetrischen N-H Streckschwingung (grün umkreist, links) des reinen Liganden möglich.

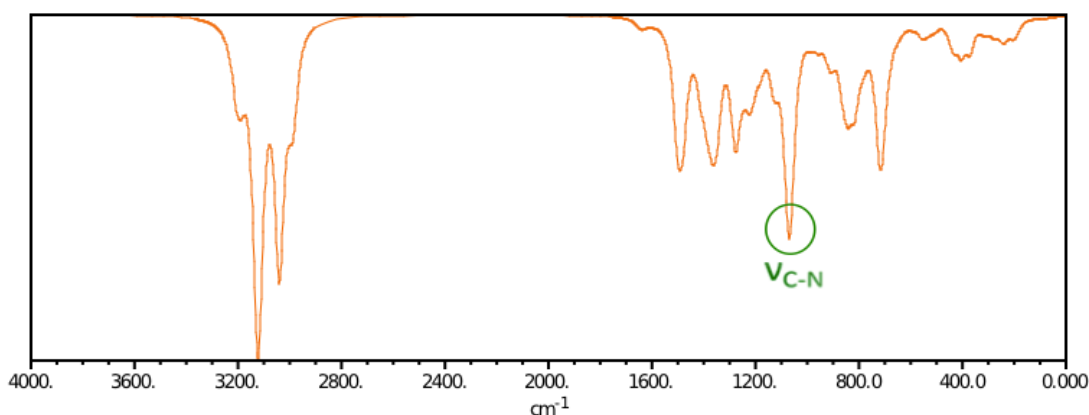


Abbildung 3.40.: Auf die Intensität eins normiertes, berechnetes IR Spektrum des homoleptisches Stannylens DTMArSnDTMAr (**35**)

Tabelle 3.13.: Vergleich der Banden der symmetrischen C-N Streckschwingung und der C-N Bindungslängen, DTMAr-stabilisierter Tetrylene

Verbindung	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	C-N
	[cm ⁻¹] calc.	[cm ⁻¹] exp.	pm calc.
4 DTMAr	1105	1100	145.8
28 DTMArGeCl	1096	-	146.6
16 DTMArGeN(TMS) ₂	1104	-	146.0
34 DTMArGeDTMAr	1078	-	146.8
29 DTMArSnCl	1094	-	146.1
17 DTMArSnN(TMS) ₂	1101	-	145.6
35 DTMArSnDTMAr	1069	-	146.3

3.5.2.6. NMR Spektren der DTMAr-stabilisierten Tetrylene

Aus der NMR Spektroskopie ist wie bereits beschrieben die Identifizierung eines Umsatzes möglich, da sich der ¹³C ipso-Shift mehr Richtung Tieffeld verschiebt, sobald das Tetrylen an den Liganden DTMAr gebunden ist.

Die Auswirkungen der Substituenten auf die ipso-¹³C-Shifts sowie die ¹¹⁹Sn-Shifts verläuft analog den DFMAr-stabilisierten Tetrylenen. Wie bereits erwähnt, kann die Vernachlässigung des Lösungsmiteleinflusses und das Beschränken auf nur ein Konformer der berechneten Werte, die Unterschiede zu den experimentell ermittelten chemischen Verschiebungen bewirken.

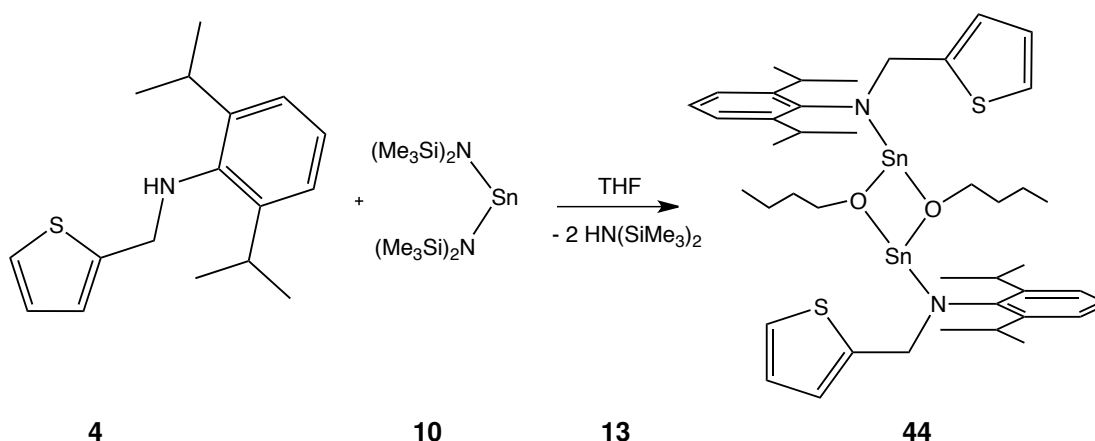
Tabelle 3.14.: Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten NMR spektroskopischen Daten der DTMAr-stabilisierten Tetrylene

Verbindung	ipso- ¹³ C-Shift	ipso- ¹³ C-Shift	¹¹⁹ Sn-Shift
	[ppm] calc.	[ppm] exp.	[ppm] exp.
4 DTMAr	54.71	50.51	-
28 DTMArGeCl	57.68	52.41	-
16 DTMArGeN(TMS) ₂	62.76	50.47	-
34 DTMArGeDTMAr	55.71	52.65	-
29 DTMArSnCl	58.06	52.06	-76.58
17 DTMArSnN(TMS) ₂	62.77	48.72	494.50
35 DTMArSnDTMAr	57.19	54.72	382.36
18 DTMArPbN(TMS) ₂	-	50.48	-

3.5.2.7. Vergleich der erhaltenen Molekülstrukturen in Festphase und der optimierten Strukturen in Gasphase

3.5.2.7.1. DTMArSnOOSnDimer (44)

Diese Verbindung wurde aus einer Reaktion des Liganden DTMAr (**4**) mit dem Amido-Stannylen (**10**) in THF erhalten. Erstaunlich ist hierbei die Formung eines Stannylen-Dimers bei äquimolarem Einsatz der Edukte.



Die Sn-Atome sind über Sauerstoffatome verbrückt, eine Sn-Sn Bindung ist jedoch bei einem Abstand von über 350 pm auszuschließen. Als Sauerstoffquelle agiert das Lösungsmittel THF, wie aus der Molekülstruktur der Festphase, deutlich ist. Das dafür benötigte Proton stammt möglicherweise von den, im Laufe der Reaktion, abgespaltenen $\text{HN}(\text{TMS})_2$ Gruppen (**13**).

Der Vergleich der Sn-N Bindungslängen (206.7 pm) mit den bisher erhaltenen Stannylen-Strukturen in Festphase (ca. 206 pm) bestätigt den weiterhin kovalenten Charakter dieser Bindung. Die Sn-O Bindungslängen von ca. 216 pm sind gut mit Bindungslängen ähnlich verbrückter Sn-O Systeme im Rahmen von 212 - 218¹¹¹ pm vergleichbar.

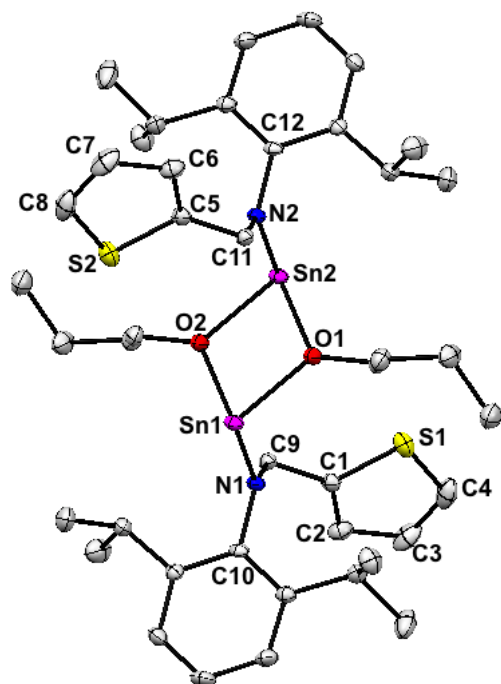
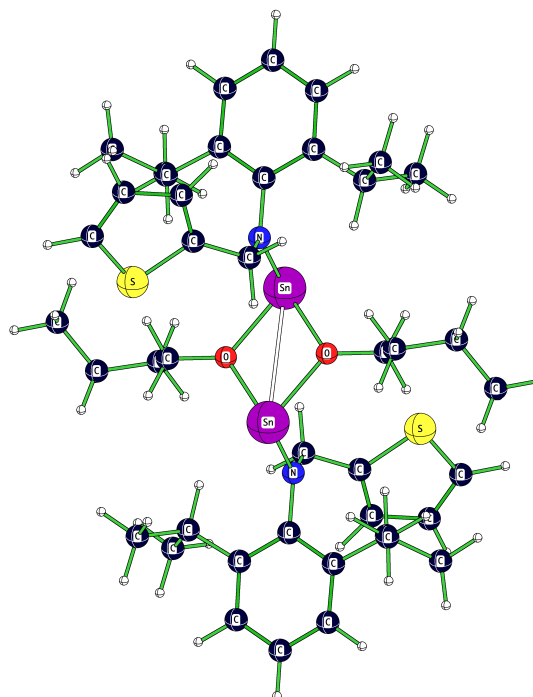
Abbildung 3.41.: Molekülstruktur in Festphase
DTMArSnOOSnDimer (44)Abbildung 3.42.: Optimierte Struktur
DTMArSnOOSnDimer (44)

Tabelle 3.15.: Vergleich der Bindungslängen [pm] der optimierten Struktur und der Molekülstruktur in Festphase DTMArSnOOSnDimer (44)

Bindungen	exp. [pm]	calc. [pm]	Winkel	exp. [°]	calc. [°]
S1-C1	172.8	173.8	S1-C1-C9	121.6	121.9
C1-C2	136.2	136.4	C1-C9-N1	116.2	115.7
C2-C3	143.3	142.0	C9-N1-C10	116.8	115.5
C3 - C4	136.0	136.0	C9-N1-Sn1	124.7	125.6
C4 - S1	171.8	172.5	S2-C5-C11	121.6	121.9
S2-C5	172.8	173.8	C5-C11-N2	116.2	115.7
C5-C6	136.2	136.4	C11-N2-C12	116.8	115.5
C6-C7	143.3	142.0	C11-N2-Sn2	124.7	125.6
C7 - C8	136.0	136.0	Sn1-Sn2-N2	96.4	97.2
C8 - S2	171.8	172.5	Sn2-Sn2-N1	96.4	97.3
C1 - C9	150.8	150.0			
C9-N1	146.3	145.7			
N1-C10	143.8	142.4			
C5 - C11	150.8	150.0			
C11-N2	146.3	145.7			
N2-C12	143.8	142.4			
N1-Sn1	206.7	208.7			
N2-Sn2	206.7	208.7			
Sn1-Sn2	353.7	358.5			
Sn1-O1	216.4	218.9			
Sn2-O1	215.9	218.5			
Sn1-O2	215.9	218.5			
Sn2-O2	216.4	218.9			

3.5.2.8. Bader Analyse der berechneten Strukturen in Gasphase

Die Bader Analyse zeigt, wie in den besprochenen Verbindungen zuvor $\Delta(Sn)$ -Werte des Tetrelatoms ≥ 1 . Eine kovalente Bindung der Zinnatome zu dem jeweiligen Stickstoffatom wird daher bestätigt.

Die Delokalisierungs-Indizes zwischen den Zinn- und Sauerstoffatomen zeigen eine ungleiche Verteilung der Elektronen, somit eine eher schwache kovalente Bindung. Aufgrund der fast gleichen Sn-O Bindungslängen, kann davon ausgegangen werden, dass der Zinn-Sauerstoff-Vierring auch in Lösung erhalten bleibt. Dieser stabile Vierring, wird somit von je einer "halben kovalenten" Bindung zwischen Zinn und jeweils zwei Sauerstoffatomen gebildet.

Tabelle 3.16.: Berechnete Elektronen Lokalisations-Indizes $L(A)$, Delokalisations-Indizes $DI(A, B)$ und $\Delta(A)$ optimierter Geometrien der erhaltenen Kristallstruktur der Verbindung DTMArSnOOSnDimer (**44**)

L(Sn1)	L(Sn2)	L(O1)	L(O2)		
97.88	97.88	87.35	87.35		
$\Delta(\text{Sn1})$	$\Delta(\text{Sn2})$	$\Delta(\text{O1})$	$\Delta(\text{O2})$		
1.031	1.031	1.168	1.168		
DI(Sn1,O1)	DI(Sn1,O2)	DI(Sn2,O1)	DI(Sn2,O2)	DI(Sn1,Sn2)	
0.446	0.444	0.444	0.446	0.0218	

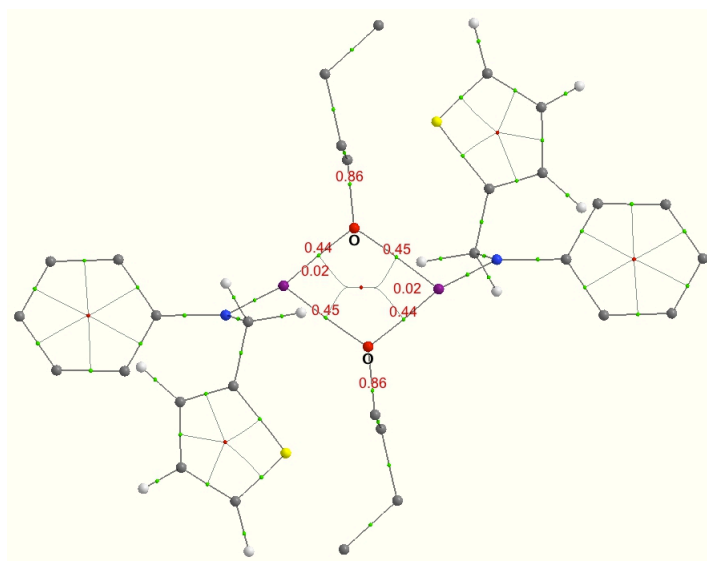


Abbildung 3.43.: Bader Analyse der berechneten Verbindung DTMArSnOOSnDimer (**44**), DI-Werte sind rot eingezeichnet

3.6. Iminofunktionalisierte Liganden DFMA, DTMA

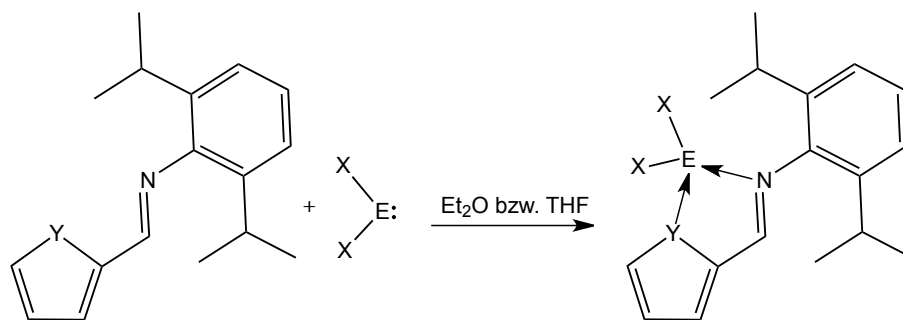
Wie bereits beschrieben wurde, beteiligen sich die Donoratome (Sauerstoff, Schwefel) der Heterozyklen der aminofunktionalisierten Liganden DFMAr (**3**) und DTMAr (**4**) nicht an einer Donor-Akzeptor Wechselwirkung zum Tetrelatom. Die Bindung der Liganden an das Tetrelatom erfolgt ausschließlich über die kovalente Bindung zwischen dem Tetrelatom und dem Stickstoff.

Als nächste Herausforderung stellt sich die Frage ob die gewählten Ligandensysteme auch ohne kovalente Bindung zum Tetrelatom in der Lage sind, stabile Verbindungen zu formen. Für diese Fragestellung wurden iminofunktionalisierte Analoga zu den bereits beschriebenen Liganden verwendet.

3.7. Umsetzung der iminofunktionalisierten Liganden

Analog zu den aminofunktionalisierten Liganden werden diese in Reaktionen mit ECl_2 sowie $\text{E}(\text{N}(\text{TMS})_2)_2$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) eingesetzt. Anders als bei DFMAr (**3**) und DTMAr (**4**), wird im Laufe der Reaktion keine kovalente Bindung zum Tetrelatom aufgebaut. Die Stabilisierung findet durch reine Donor-Akzeptor Wechselwirkung zwischen den Donoratomen und dem Tetrelatom statt.

Die Optimierung der Strukturen der Amido-Tetrylenkomplexe (**48, 49, 50, 54, 55, 56**) ergab keine stabile Singulett Struktur. Nur in der Triplett-Konfiguration wurde eine stabile Bindung erhalten. Diese Beobachtung kann die eher ergebnislosen Umsetzungen der Liganden mit den Tetrylenkomplexen (**9, 10, 11**) erklären.

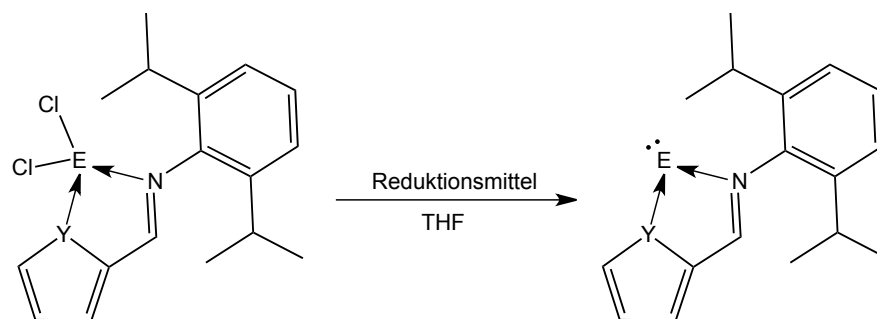


1 Y = O
2 Y = S

19 E = Ge, X = Cl
20 E = Sn, X = Cl
21 E = Pb, X = Cl
9 E = Ge, X = N(TMS)₂
10 E = Sn, X = N(TMS)₂
11 E = Pb, X = N(TMS)₂

45 Y = O, E = Ge, X = Cl
46 Y = O, E = Sn, X = Cl
47 Y = O, E = Pb, X = Cl
48 Y = O, E = Ge, X = N(TMS)₂
49 Y = O, E = Sn, X = N(TMS)₂
50 Y = O, E = Pb, X = N(TMS)₂
51 Y = S, E = Ge, X = Cl
52 Y = S, E = Sn, X = Cl
53 Y = S, E = Pb, X = Cl
54 Y = S, E = Ge, X = N(TMS)₂
55 Y = S, E = Sn, X = N(TMS)₂
56 Y = S, E = Pb, X = N(TMS)₂

Als zweiter Schritt wurden Reduktionen der dichlorierten Verbindungen (**45**, **46**, **51**, **52**) durchgeführt, um die noch gebundenen Chloride abzuspalten und das Tetrelatom nur mithilfe der zwei Donoratome des Liganden DFMA bzw. DTMA zu stabilisieren. Es wurden Reduktionsmittel verschiedener Stärke eingesetzt, wie K-/L-Selektrit, MgH₂ sowie elementares Kalium und Lithium. Nach beendeter Reduktion, wurde jedoch festgestellt, dass die Stabilisierung des Tetrelatoms durch die freien Elektronenpaare des Liganden (DFMA und DTMA) in allen Fällen zu schwach ist und sich das Metall elementar abscheidet.



45 Y = O, E = Ge
46 Y = O, E = Sn
51 Y = S, E = Ge
52 Y = S, E = Sn

K-/L- Selekitrit
MgH₂
K/Li

57 Y = O, E = Ge
58 Y = O, E = Sn
59 Y = S, E = Ge
60 Y = S, E = Sn

3.8. Ergebnisse der iminofunktionalisierten Liganden

3.8.1. Sauerstoff und Stickstoff als Donoratome

(2,6-Diisopropyl-*N*-(furan-2ylmethyl)-anilin) DFMA

3.8.1.1. Elektronische Eigenschaften der DFMA-stabilisierten Tetrylene

Obwohl während der praktischen Arbeit nur eine Strukturen isoliert werden konnte, zeigen die Berechnungen, dass die entsprechenden Tetrylenkomplexe thermodynamisch stabile Verbindungen darstellen.

Die Verbindungen weisen analog zu den durch aminofunktionalisierte Ligandensysteme stabilisierten Tetrylenkomplexe, eine höhere Stabilität der Germylene gegenüber den Stannylene auf. Das reduzierte Germyle (57, 61) und Stannyle (58, 62) sind laut ihrer exothermen Reaktionsenergie die stabilsten Verbindungen. Wie schon zuvor, erweisen sich auch die Chloride (45, 46) als stabil.

Tabelle 3.17.: Freie Reaktionsenergien ΔG_{298} , Singulett-Triplett Energieunterschiede ΔE_{ST} , sowie HOMO-LUMO-Energieunterschiede $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ der DFMA-stabilisierten Tetrylene

Verbindung	ΔG_{298} [kJ/mol]	ΔE_{ST} [kJ/mol]	$\Delta E_{LUMO-HOMO}$ [eV]
57 DFMAGe	-45.89	8.95	2.62
45 DFMAGeCl ₂	-30.56	204.25	4.03
61 DFMAGeCl•	-84.68	242.05	2.51
58 DFMA _{Sn}	-38.15	0.56	2.22
46 DFMA _{Sn} Cl ₂	-33.33	206.82	3.99
62 DFMA _{Sn} Cl•	-66.82	231.04	2.09

3.8.1.2. Geometrien der DFMA-stabilisierten Tetrylene

Der Heterozyklus koordiniert auch in diesem Ligandensystem nicht zum Tetrelatom (Abbildung 3.45). Das Donoratom Sauerstoff interagiert nur bei vollständiger Reduktion der Substituenten des eingesetzten Tetrylens (**57**, **58**, **63**) (Abbildung 3.44). Gleichzeitig weisen diese Verbindungen die kürzesten N-E Abstände auf.

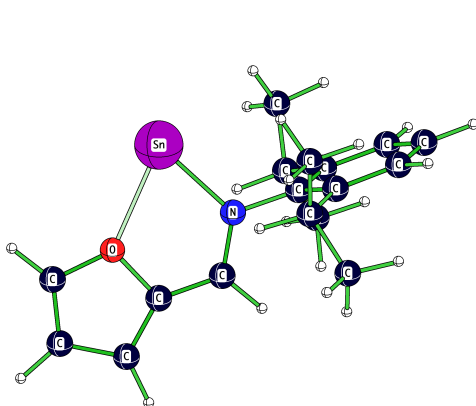


Abbildung 3.44.: Optimierte Struktur der Verbindung DFMASn (**58**)

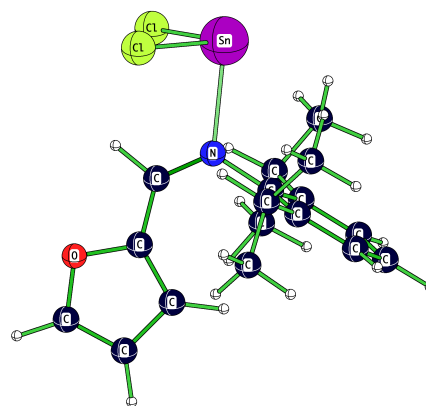


Abbildung 3.45.: Optimierte Struktur der Verbindung DFMASnCl₂ (**46**)

Als Gegensatz weisen die Chloride (**45**, **46**, **47**), die mitunter längsten N-E Bindungen auf. Dies verdeutlicht die eher losen Adukt-Wechselwirkungen zwischen dem Donoratom Stickstoff und dem Tetrelatom. Im Falle der Verbindung **45**, ist diese stark genug, um das Stabilisierungsmittel Dioxan zu verdrängen.

Tabelle 3.18.: Strukturelle Parameter der DFMA-stabilisierten Tetrylene

Verbindung	N-E [pm]	O-E [pm]
57 DFMAGe	186.9	214.1
61 DFMAGeCl•	192.9	-
45 DFMAGeCl ₂	216.1	-
48 DFMAGe(N(TMS) ₂) ₂	191.0	-
58 DFMASn	210.5	239.1
62 DFMASnCl•	219.5	-
46 DFMASnCl ₂	235.5	-
49 DFMASn(N(TMS) ₂) ₂	211.6	-
63 DFMAPb	221.3	255.1
64 DFMAPbCl•	234.4	-
47 DFMAPbCl ₂	246.6	-
50 DFMAPb(N(TMS) ₂) ₂	288.9	-

3.8.1.3. Grenzorbitale der DFMA-stabilisierten Tetrylene

Die freien Elektronenpaare des Stickstoffs und Sauerstoffs, des iminofunktionalisierten Liganden DFMA (**1**), entsprechen dem HOMO (Abbildung 3.47) und dem HOMO-4. Im Vergleich zu den aminofunktionalisierten Liganden liegt das Molekülorbital, welches eines der freien Elektronenpaare am Sauerstoff beschreibt, energetisch noch tiefer. Dadurch wird der dominante Donorcharakter des Stickstoffatoms verstärkt. Das LUMO wird teils vom π -Systems des Furanrings, hauptsächlich jedoch vom π -System der Iminofunktionalität gebildet (Abbildung 3.46).

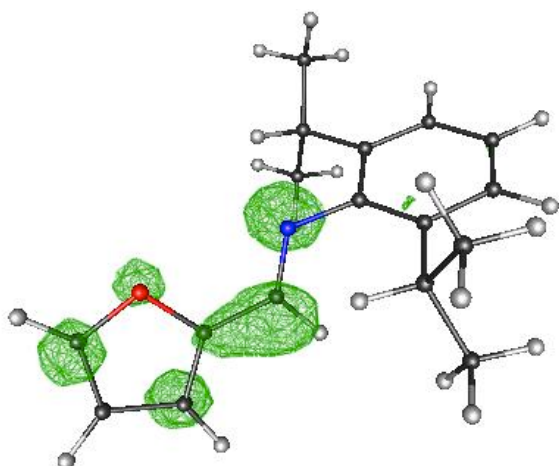


Abbildung 3.46.: LUMO des Liganden DFMA

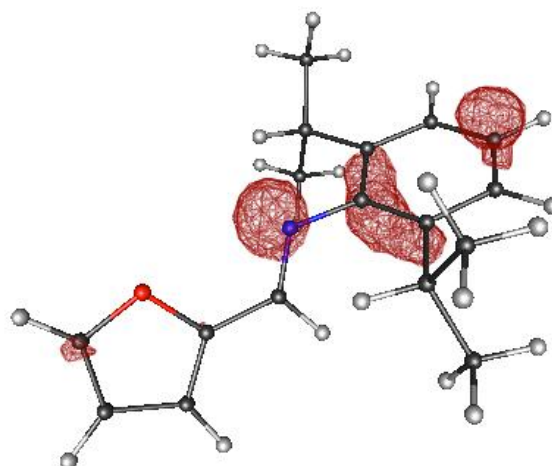


Abbildung 3.47.: Freies Elektronenpaar des Stickstoff im HOMO

Nach erfolgter Reaktion bleibt das LUMO im Falle der Dichloro-Tetrylenkomplexe weiterhin an der Doppelbindung, sowie am π -System des Furanrings lokalisiert. Das HOMO, welches sich über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs sowie über den Phenyling ausbreitet (analog den aminofunktionalisierten Liganden (**3**, **4**)), wird nun durch das freie Elektronenpaar des Tetrelatoms sowie durch die freien Elektronenpaare der Chloride gebildet. Anders als bei den zuvor behandelten aminofunktionalisierten Liganden, entspricht der $n\pi^*$ Übergang der UV/VIS Spektren auch dem HOMO-LUMO Übergang.

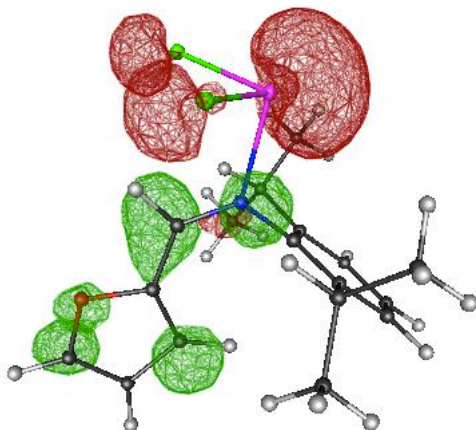


Abbildung 3.48.: HOMO (rot) und LUMO (grün) des Dichloro-Germylens (**45**)

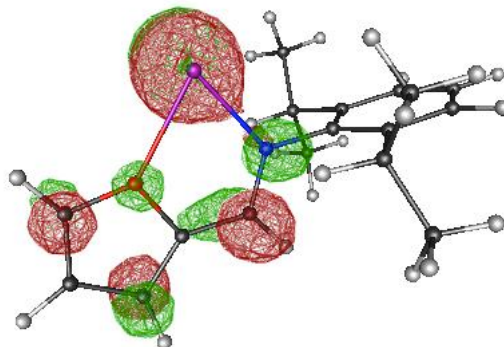


Abbildung 3.49.: Das HOMO (rot) und LUMO (grün) des Stannylens (**58**)

Bei vollständiger Abspaltung der Chloride, breitet sich die Elektronendichteverteilung des HOMO auch über den Bereich des π -Systems des Furanringes aus. Gleichzeitig ist das LUMO auch am Tetrelatom lokalisiert. In diesen Verbindungen besetzen HOMO und LUMO beinahe die selben Positionen.

3.8.1.4. UV/VIS Spektren der DFMA-stabilisierten Tetrylene

Anders als bei den aminofunktionalisierten Ligandensystemen, liegen die Absorptionen der durch DFMA-stabilisierten Tetrylene, durchgehend auch im sichtbaren Wellenlängenbereich. Dies wird durch die, im Vergleich zu den bisher behandelten Tetrylenkomplexen (DFMAr und DTMAr stabilisiert), geringeren HOMO-LUMO Energieunterschiede hervorgerufen.

Der -I-Effekt zeigt sich deutlich in der Verschiebung der Wellenlänge der $n\pi^*$ -Übergänge (HOMO-LUMO) der reduzierten Tetrylenkomplexe (**57**, **58**), im Vergleich zu den dichlorierten Tetrylenkomplexe (**45**, **46**). Der größere HOMO-LUMO Energieunterschied dieser Tetrylenkomplexe führt zu Absorptionen bei geringerer Wellenlänge. Generell liegen jedoch alle Absorptionen der $n\pi^*$ -Übergänge, der Tetrylenkomplexe bei höheren Wellenlängen als die des reinen Liganden.

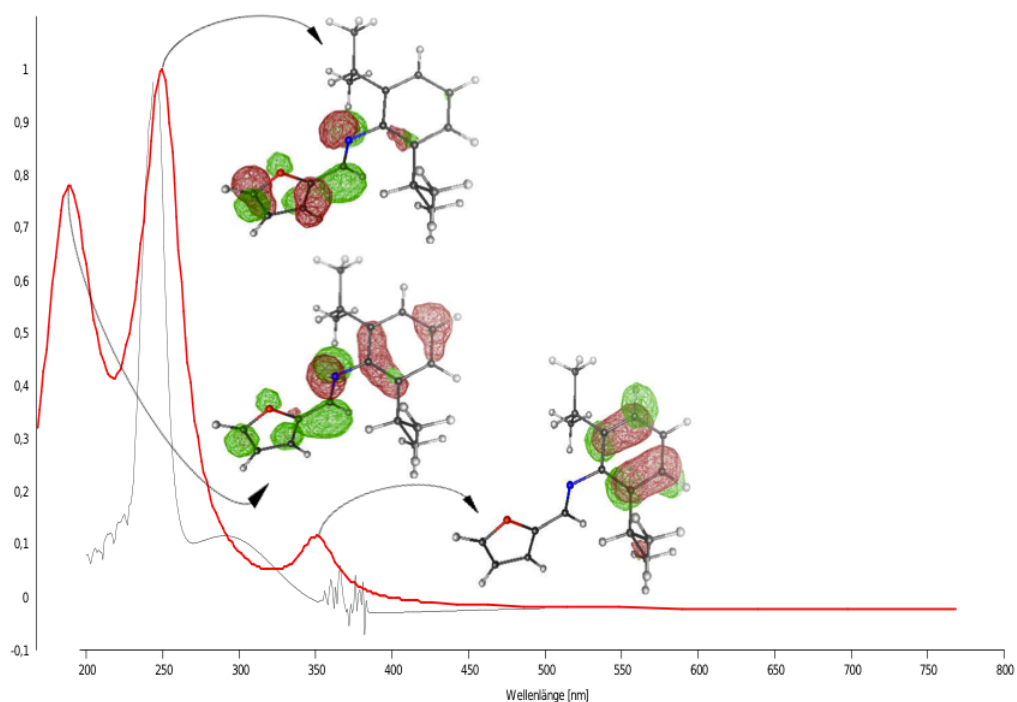


Abbildung 3.50.: Vergleich des berechneten (rot) und gemessenen (schwarz) UV/VIS Spektrums des Liganden DFMA (**1**), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))

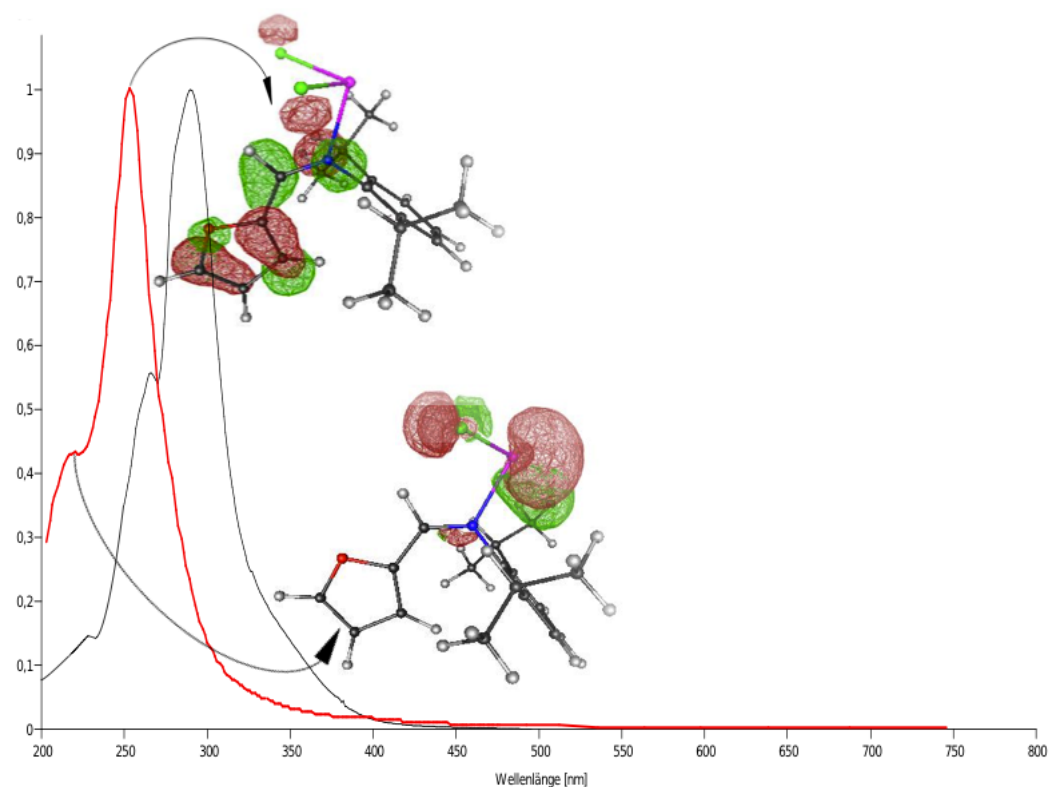


Abbildung 3.51.: Vergleich des berechneten (rot) und gemessenen (schwarz) UV/VIS Spektrums der Verbindung DFMAGeCl₂ (**45**), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))

Anders als bei den Tetrylenkomplexen die durch aminofunktionalisierte Liganden (DFMAr **3**, DTMAr **4**) stabilisiert werden, entspricht hier der HOMO-LUMO Übergang immer dem $n\pi^*$ Übergang.

Tabelle 3.19.: Berechnete und (gegebenenfalls) experimentell ermittelte Übergänge der UV/VIS Spektroskopie der DFMA-stabilisierten Tetrylene (das Symbol \diamond bezeichnet das Absorptionsmaximum) mit zugehöriger Oszillatorstärke f_{osc} in atomaren Einheiten

Verbindung	$\pi\pi^*$	fosc	$\pi\pi^*$	fosc	$n\pi^*$	fosc	exp.
	[nm]	[a.u.]	[nm]	[a.u.]	[nm]	[a.u.]	
	Phenyl		Furan				
1 DFMA	191	0.16	250 \diamond	0.85	350	0.11	246 \diamond , 285
57 DFMAGe	226	0.00002	242	0.20	420 \diamond	0.40	
45 DFMAGeCl ₂	205	0.0004	255 \diamond	0.63	404	0.002	265, 285 \diamond , 450
58 DFMASn	233	0.0002	256	0.18	461 \diamond	0.44	
46 DFMASnCl ₂	234	0.009	257 \diamond	0.66	403	0.003	

3.8.1.5. IR Spektren der DFMA-stabilisierten Tetrylene

Bezogen auf die Infrarot Spektroskopie, verursacht die Koordination des Liganden an das Tetrylen eine Verschiebung der Wellenzahl der symmetrischen C=N Streckschwingung zu kleineren Werten. Eine Umsatzkontrolle ist daher gut möglich. Ebenso ist zu erkennen, dass durch Wechselwirkung des Sauerstoffs mit dem Tetrelatom die Banden im Bereich von 1700 cm^{-1} erscheinen (**57**, **58**), bei ausbleibender Wechselwirkung, diese in Bereichen weit unterhalb (1557 cm^{-1}) auftreten (**45**, **46**) siehe Abbildung 3.53.

Einhergehend mit der Komplexierung des Liganden, kommt es zu einer allgemeinen C=N Bindungslängenvergrößerung. Die Komplexierung verursacht eine generelle Schwächung der C=N Bindung, weswegen diese Streckschwingungen auch bei geringeren Wellenzahlen (geringerer Energie) auftreten. Die stärkste C=N Bindungsschwächung tritt bei den reduzierten Tetrylenkomplexen (**57**, **58**) auf.

Die fast unveränderte C=N Bindungslänge der chlorierten Tetrylenkomplexe (**45**, **46**), wird durch die eher lose Wechselwirkung des Imino-Stickstoffes mit dem Tetrelatom bewirkt.

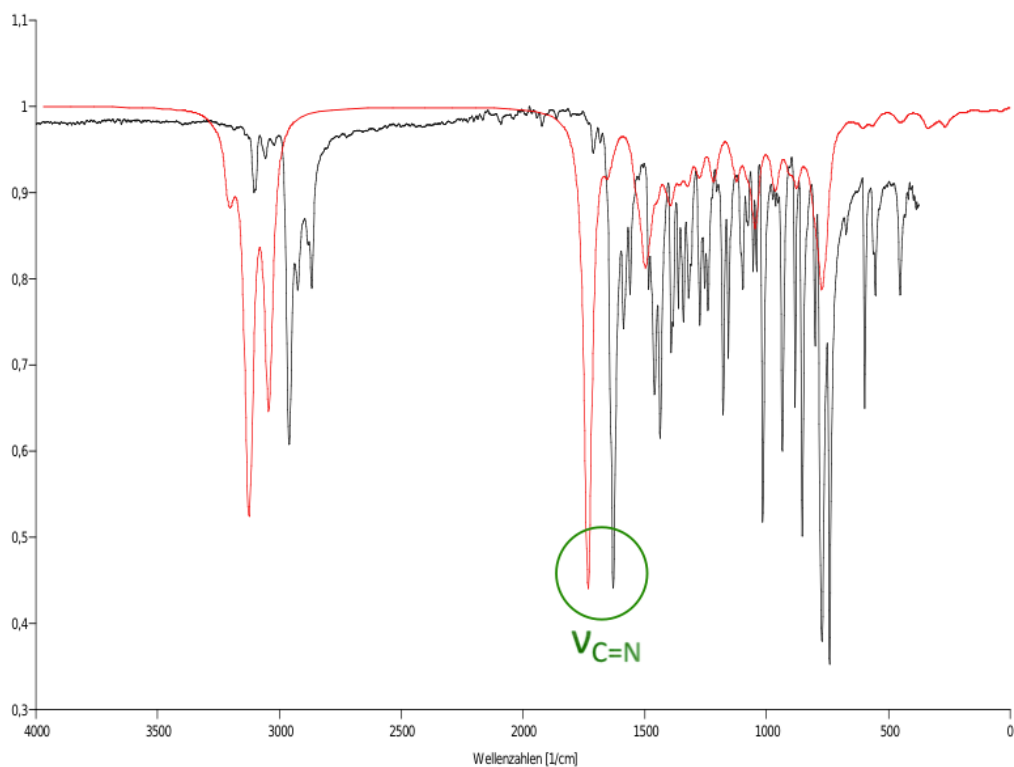


Abbildung 3.52.: Vergleich des berechneten (rot) und experimentell ermittelten (schwarz) IR Spektrums des Liganden DFMA (1)

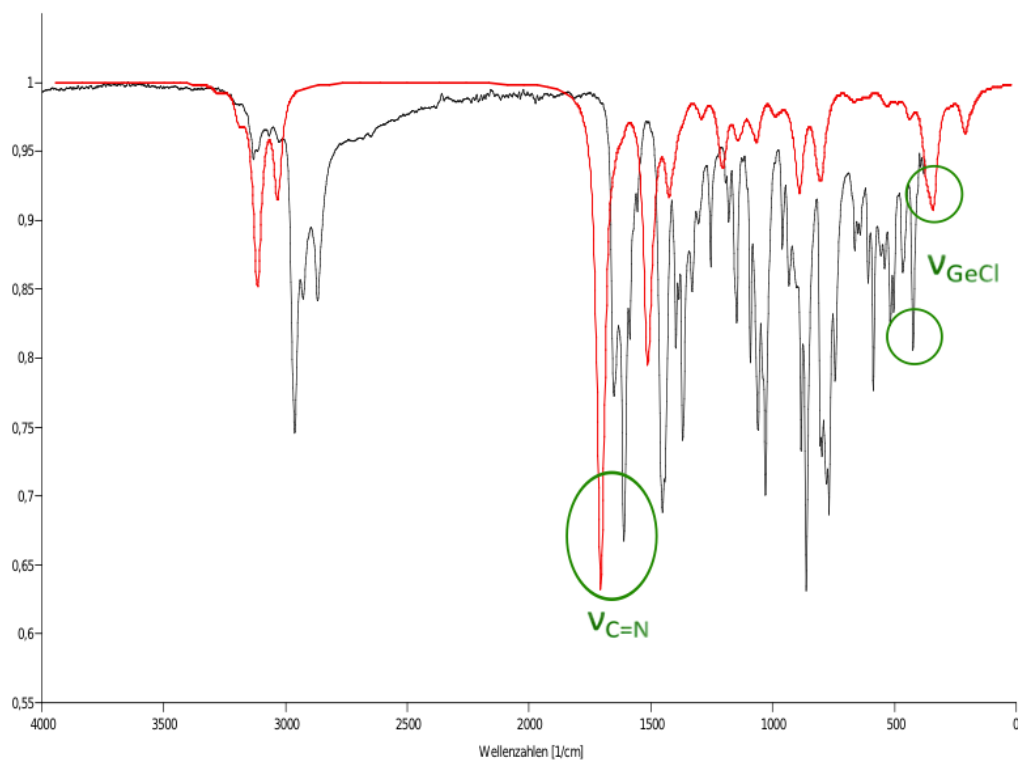


Abbildung 3.53.: Vergleich des berechneten (rot) und experimentell ermittelten (schwarz) IR Spektrums des Dichloro-Germynes DFMA $GeCl_2$ (45)

Die zusätzlich umkreisten Banden im experimentellen als auch berechneten Spektrum, entsprechen den symmetrischen Ge-Cl Streckschwingungen (330 cm^{-1}), wobei die Identifikation dieser speziellen Bande im vermessenen Spektrum weniger deutlich ausfällt.

Tabelle 3.20.: Vergleich der Banden der symmetrischen C=N Streckschwingung und der C=N Bindungslängen, DFMA-stabilisierter Tetrylene

Verbindung	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	C=N
	[cm^{-1}] calc.	[cm^{-1}] exp.	pm calc.
1 DFMA	1733	1630	127.0
57 DFMAGe	1557	-	135.4
45 DFMAGeCl ₂	1700	1650	128.2
58 DFMASn	1556	-	134.0
46 DFMASnCl ₂	1700	-	128.2

3.8.1.6. NMR Spektren der DFMA-stabilisierten Tetrylene

Im Gegensatz zu den DFMAr bzw. DTMAr stabilisierten Tetrylenen, ist eine bessere Korrelation der berechneten sowie experimentell ermittelten ipso-¹³C-Shifts der Tetrylenkomplexe zu erkennen. Die chlorierten Tetrylenkomplexe (**45**, **46**) weisen die tieffeldverschobensten Signale (experimentell und rechnerisch) auf.

Diese stärkere Tieffeldverschiebung des ipso-¹³C-Shifts, ist auf das Vorhandensein von zwei elektronenziehenden Substituenten zurückzuführen und dem gleichzeitig sterisch geringeren Anspruch. Das ¹¹⁹Sn-Signal reagiert deutlich stärker auf die elektronische Umgebung. Es zeigt eine Verschiebung in das Hochfeld, da es von den freien Elektronenpaaren der Chloride stark elektronisch abgeschirmt wird.

Tabelle 3.21.: Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten NMR spektroskopischen Daten der DFMA-stabilisierten Tetrylene

Verbindung	ipso- ¹³ C-Shift	ipso- ¹³ C-Shift	¹¹⁹ Sn-Shift
	[ppm] calc.	[ppm] exp.	[ppm] exp.
1 DFMA	154.66	150.33	-
57 DFMAGe	99.29	-	-
45 DFMAGeCl ₂	165.03	155.62	-
58 DFMASn	108.42	-	-
46 DFMASnCl ₂	166.04	152.40	-210.03

3.8.1.7. Vergleich der erhaltenen Molekülstrukturen in Festphase und der optimierten Strukturen in Gasphase

3.8.1.7.1. DFMA (1)

Die optimierte Geometrie des berechneten Liganden stimmt gut mit der experimentell erhaltenen Molekülstruktur der Festphase überein.

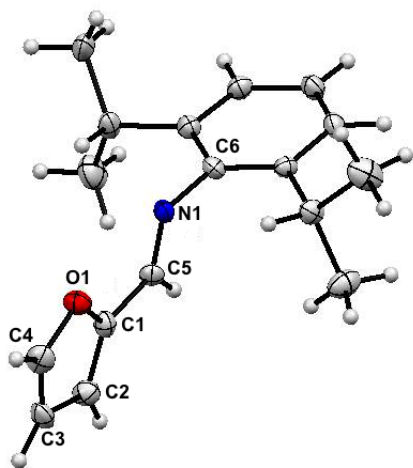


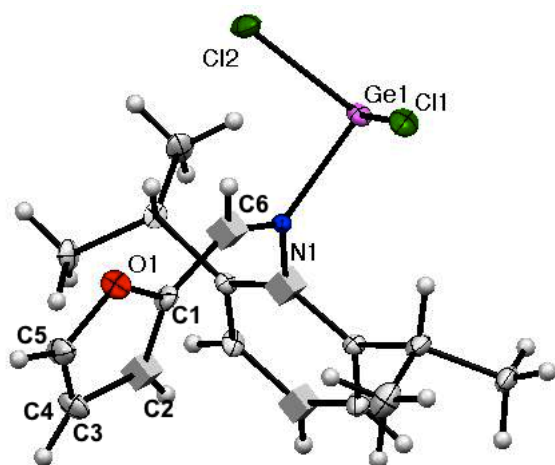
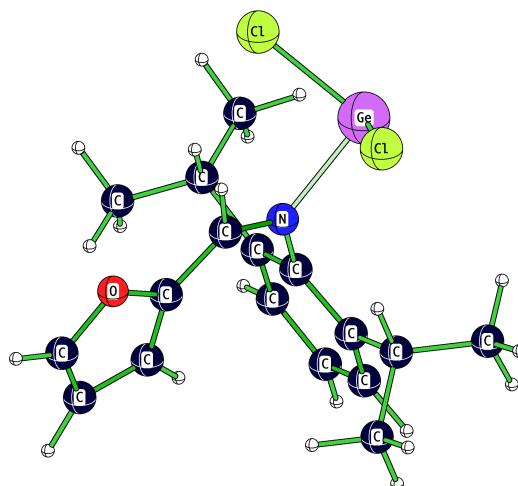
Abbildung 3.54.: Molekülstruktur in Festphase DFMA (1)

Tabelle 3.22.: Vergleich der Bindungslängen [pm] der optimierten Struktur und der Molekülstruktur in Festphase DFMA (1)

Bindungen	exp. [pm]	calc. [pm]
O1-C1	135.6	135.6
C1-C2	135.3	136.7
C2-C3	142.3	141.9
C3-C4	134.9	135.8
C4-O1	134.4	134.6
C1-C5	145.0	144.0
C5-N1	127.4	127.0
N1-C6	145.2	140.3
Winkel exp. [°]	calc. [°]	
O1-C1-C5	118.0	120.0
C1-C5-N1	121.7	123.6
C5-N1-C6	116.3	119.6

3.8.1.7.2. DFMA₂GeCl₂ (45)

Die in Abbildung 3.55 gezeigte Kristallstruktur wurde aus der Reaktion des DFMA mit einem Äquivalent GeCl₂•Dioxan (**19**) erhalten. Der Vergleich zur optimierten Geometrie (Abbildung 3.56) zeigt eine gute Übereinstimmung der Strukturparameter. Einzige Ausnahme bildet die N-Ge Bindung, die aufgrund der losen Wechselwirkung des Stickstoffs zum Germanium, in der Berechnung einen größeren Wert (ca. 6 pm) als in der Kristallstruktur aufweist.

Abbildung 3.55.: Molekülstruktur in Festphase
DFMAGeCl₂ (45)Abbildung 3.56.: optimierte Struktur
DFMAGeCl₂ (45)Tabelle 3.23.: Vergleich der Bindungslängen [pm] der optimierten Struktur und der Molekülstruktur in Festphase DFMAGeCl₂ (45)

Bindungen	exp. [pm]	calc. [pm]
O-C1	139.5	136.9
C1-C2	134.3	137.3
C2-C3	142.4	141.1
C3 - C4	132.8	136.3
C4 - O	136.0	133.5
C1 - C5	144.6	142.7
C5-N	129.5	128.2
N-C6	144.6	142.7
N-Ge	210.8	216.1
Ge-Cl1	227.8	227.0
Ge-Cl2	228.4	227.0
Winkel	exp. [°]	calc. [°]
O-C1-C5	111.9	114.1
C1-C5-N	127.0	128.4
C5-N-C6	121.9	122.9
C5-N-Ge	122.2	120.9
Cl-Ge-Cl	96.7	97.7
Ge-N-C6	115.6	116.3
N-Ge-Cl1	91.4	90.7
N-Ge-Cl2	91.4	90.8

3.8.1.8. Bader Analyse der berechneten Strukturen in Gasphase

Der Imino-Stickstoff bildet das Haupt-Donoratom für das Germanium-Adukt. Die Bindung zwischen dem Germanium zu beiden Chloriden besitzt annähernd kovalenten Charakter, wohingegen die Stickstoff-Germanium Bindung einen relativ geringen Delokalisierungs-Index aufweist und somit auf eine schwache Adukt-Wechselwirkung deutet.

Tabelle 3.24.: Berechnete Elektronen Lokalisations Indizes $L(A)$, Delokalisations Indizes $DI(A, B)$ und $\Delta(A)$ optimierter Geometrien der erhaltenen Kristallstrukturen

1 DFMA	L(Ge)	L(N)	L(Cl1)	L(Cl2)
	-	79.69	-	-
45 DFMAGeCl ₂	L(Ge)	L(N)	L(Cl1)	L(Cl2)
	96.47	77.86	96.76	96.77
	$\Delta(E)$	$\Delta(N1)$	$\Delta(Cl1)$	$\Delta(Cl2)$
	1.093	1.827	0.571	0.569
	DI(Ge,N)	DI(Ge,Cl1)	DI(Ge,Cl2)	
	0.464	0.786	0.785	

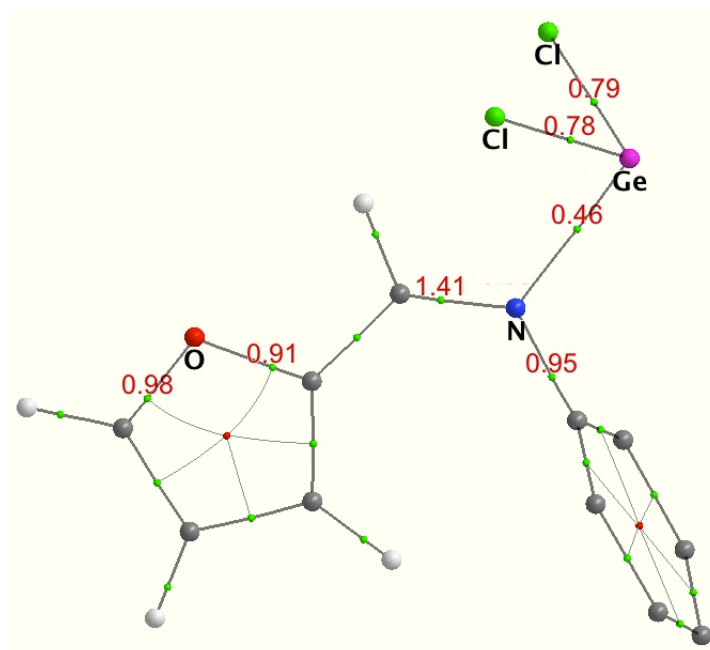


Abbildung 3.57.: Bader Analyse der Verbindung DFMAGeCl₂ (45), DI-Werte sind rot eingezeichnet

3.8.2. Schwefel und Stickstoff als Donoratome (2,6-Diisopropyl-*N*-(thiophen-2ylmethyl)-anilin) DTMA

3.8.2.1. Elektronische Eigenschaften der DTMA-stabilisierten Tetrylene

Werden die Tetrylene durch DTMA stabilisiert, so zeigt sich das gleiche Bild wie im Falle der Stabilisierung durch DFMA. Die berechneten Verbindungen zeigen exotherme Reaktionsenergien, wobei die reduzierten Tetrylenkomplexe (**59**, **60**, **65**, **66**) die stabilsten Verbindungen darstellen. Auffällig ist hier jedoch die höhere Stabilität der Stannylene gegenüber den Germylenen.

Tabelle 3.25.: Freie Reaktionsenergien ΔG_{298} , Singulett-Triplett Energieunterschiede ΔE_{ST} , sowie HOMO-LUMO-Energieunterschiede $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ der DTMA-stabilisierten Tetrylene

Verbindung	ΔG_{298} [kJ/mol]	ΔE_{ST} [kJ/mol]	$\Delta E_{LUMO-HOMO}$ [eV]
59 DTMAGe	-45.26	3.13	2.59
51 DTMAGeCl ₂	-20.22	198.89	3.93
65 DTMAGeCl•	-92.28	248.86	2.41
60 DTMASn	-47.83	1.60	2.28
52 DTMASnCl ₂	-25.91	207.37	3.87
66 DTMASnCl•	-67.38	229.54	1.99

3.8.2.2. Geometrien der DTMA-stabilisierten Tetrylene

Bei Betrachtung der strukturellen Daten dieser Verbindungen ist eine starke Analogie zu den DFMA-stabilisierten Tetrylenen zu erkennen. Die chlorierten Tetrylenkomplexe weisen die meist längste N-E Bindung auf (Abbildung 3.59). Der Thiophen-Heterozyklus wendet sich analog dem Furan-Heterozyklus vom Tetrelatom ab und bildet nur bei vollständiger Reduktion des eingesetzten Tetrylens eine Koordination aus (Abbildung 3.58).

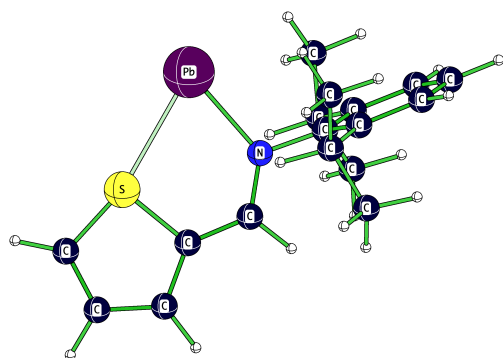
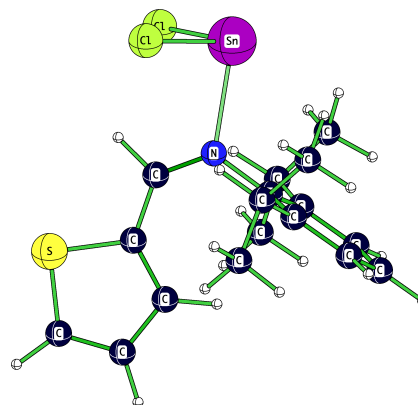
Abbildung 3.58.: Berechnete Struktur der Verbindung DTMAPb **67**Abbildung 3.59.: Berechnete Struktur der Verbindung DTMAPbCl₂ **52**

Tabelle 3.26.: Berechnete Strukturparameter der DTMA-stabilisierten Tetrylene

Verbindung	N-E [pm]	S-E [pm]
2 DTMA	-	-
59 DTMAGe	189.9	248.8
65 DTMAGeCl•	193.0	-
51 DTMAGeCl ₂	215.9	-
54 DTMAGe(N(TMS) ₂) ₂	191.6	-
60 DTMASn	213.3	272.3
66 DTMASnCl •	219.4	-
52 DTMASnCl ₂	235.1	-
55 DTMASn(N(TMS) ₂) ₂	212.1	-
67 DTMAPb	223.7	279.2
68 DTMAPbCl•	144.1	-
53 DTMAPbCl ₂	246.2	-
56 DTMAPb(N(TMS) ₂) ₂	287.0	-

3.8.2.3. Grenzorbitale der DTMA-stabilisierten Tetrylene

Die freien Elektronenpaare des Stickstoffs und Schwefels, des iminofunktionalisierten Liganden DTMA (**2**), entsprechen dem HOMO (Abbildung 3.61) und dem HOMO-3. Das Molekülorbital welches eines der freien Elektronenpaare des Schwefels beschreibt ist analog zu den aminofunktionalisierten Liganden im HOMO-3 lokalisiert, demnach bildet auch hier der Stickstoff den dominanten Elektronendonator. Das LUMO befindet sich teils am π -Systems des Thiophenrings, hauptsächlich an der Doppelbindung der Iminofunktionalität, doch auch als Restelextronendichte am Stickstoff (Abbildung 3.60).

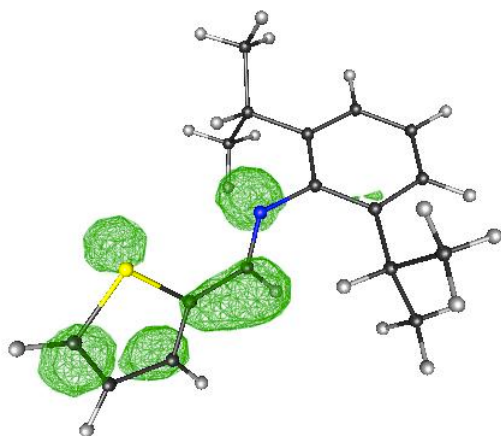


Abbildung 3.60.: LUMO des DTMA Liganden

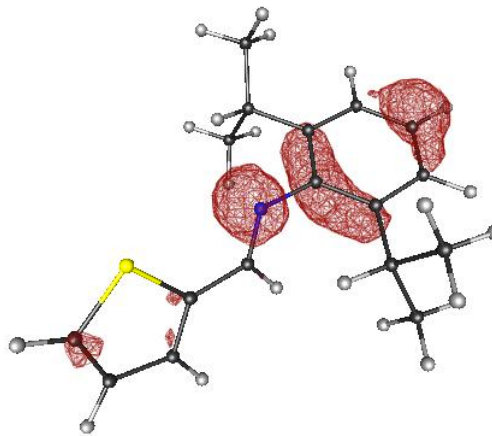


Abbildung 3.61.: Freies Elektronenpaar des Stickstoffs im HOMO

Nach erfolgter Reaktion bleibt das LUMO, im Falle der chlorierten Tetrylenkomplexe unverändert. Das HOMO wird (analog dem HOMO des DFMA Liganden) von dem freien Elektronenpaar des Tetrelatoms und den freien Elektronenpaaren der Chloride gebildet (Abbildung 3.62).

In den reduzierten Tetrylenkomplexen (**59**, **60**), wird das HOMO vom π -Systems des Thiophenringes und dem freien Elektronenpaar des Tetrelatoms gebildet. Die Verteilung der Molekülorbitale verläuft ähnlich den DFMA-Analoga.

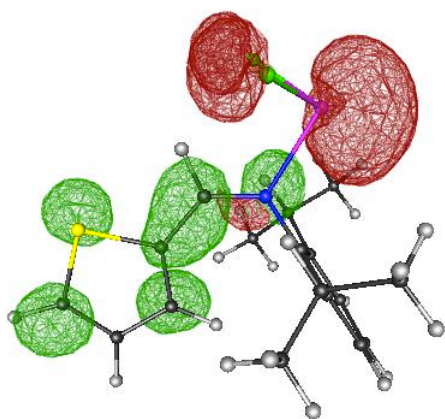


Abbildung 3.62.: HOMO (rot) und LUMO (grün) des Dichloro-Germylens (**51**)

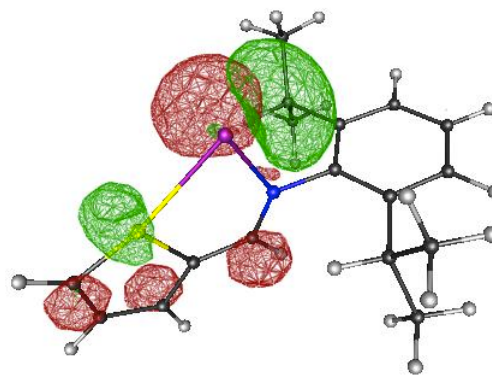


Abbildung 3.63.: HOMO (rot) und LUMO (grün) des Stannylens (**60**)

3.8.2.4. UV/VIS Spektren der DTMA-stabilisierten Tetrylene

Anders als bei den DFMA-stabilisierten Tetrylenen zeigen sich hier die $n\pi^*$ - und teils $\pi\pi^*$ -Übergänge in sichtbaren Wellenlängenbereichen. Die $n\pi^*$ -Übergänge in den UV/VIS Spektren entsprechen nur im Falle der chlorierten Tetrylenkomplexe auch den HOMO-LUMO Übergängen. Die extrem langwelligenen nn^* -Übergänge (HOMO-LUMO) der reduzierten Tetrylenkomplexe (**59**, **60**) werden von einer sehr geringen Oszillatorstärke begleitet, die die Wahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs mindert.

Die Korrelation der HOMO-LUMO Energieunterschiede zu den Absorptionswellenlängen der $n\pi^*$ Übergänge, zeigt sich recht deutlich. Die Absorptionswellenlängen des $n\pi^*$ Übergangs der chlorierten Tetrylenkomplexe (**51**, **52**) sind in den meisten Fällen um einiges geringer, als die $n\pi^*$ - bzw. nn^* -Übergänge der reduzierten Tetrylenkomplexe (**59**, **60**).

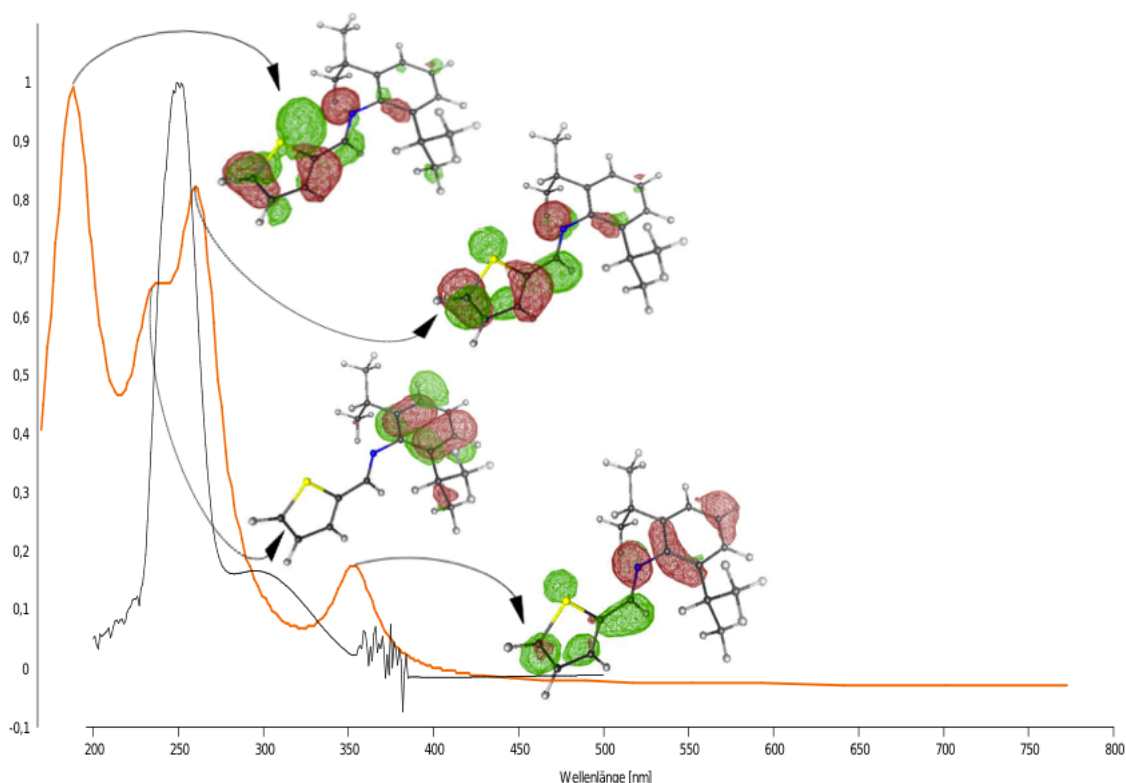


Abbildung 3.64.: Vergleich des berechneten (orange) und experimentell (schwarz) ermittelten UV Spektrens des Liganden DTMA (**2**), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))

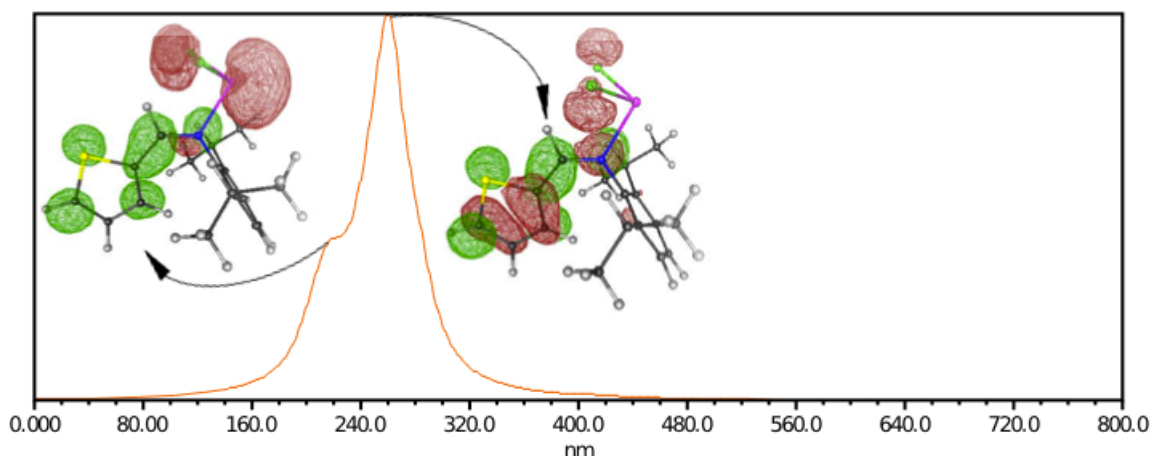


Abbildung 3.65.: Auf die Intensität eins normiertes, berechnetes UV Spektrums des Dichloro-Germylens DTMAGeCl₂ (**51**), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))

Tabelle 3.27.: Berechnete Übergänge der UV/VIS Spektroskopie der DTMA-stabilisierten Tetrylene (das Symbol \diamond bezeichnet das Absorptionsmaximum) mit zugehöriger Oszillatorstärke f_{osc} in atomaren Einheiten

Verbindung	$\pi\pi^*$	f_{osc}	$\pi\pi^*$	f_{osc}	$n\pi^*$	f_{osc}	nn^*	f_{osc}	exp. [nm]
	[nm]	[a.u.]	[nm]	[a.u.]	[nm]	[a.u.]	[nm]	[a.u.]	
	Phenyl		Thiophen						
2 DTMA	240	0.095	260	0.51	355	0.13	-	-	250, 300
59 DTMAGe	226	$6 \cdot 10^{-5}$	300	0.05	373/392	0.23	894	$6 \cdot 10^{-4}$	
51 DTMAGeCl ₂	230	0.011	260 \diamond	0.46	413	0.0017	-	-	
60 DTMASn	236	$6 \cdot 10^{-5}$	255	0.26	420 \diamond	0.44	1075	$1 \cdot 10^{-4}$	
52 DTMASnCl ₂	240	0.0197	260 \diamond	0.44	412	0.0023	-	-	

3.8.2.5. IR Spektren der DTMA-stabilisierten Tetrylene

Ähnlich wie bei den DFMA-stabilisierten Tetrylenen, liegen die C=N Streckschwingungsbanden der Komplexe bei kleineren Wellenzahlen als die des reinen Liganden. Die chlorierten Tetrylenkomplexe (**51**, **52**) absorbieren jedoch in einem ähnlichen Wellenzahlbereich. Die Korrelation der C=N Bindungslänge mit der Wellenzahl der symmetrischen C=N Streckschwingung ist, analog den DFMA-stabilisierten Tetrylenen gut zu erkennen und folgt dem gleichen Trend.

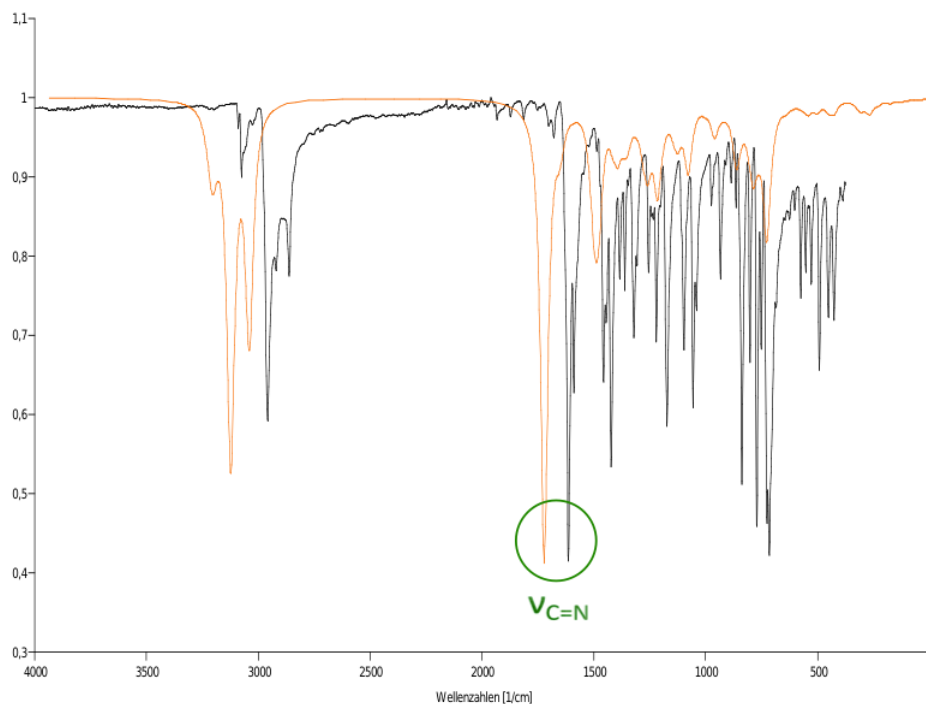


Abbildung 3.66.: Vergleich des berechneten (orange) und experimentell ermittelten (schwarz) IR Spektrums des Liganden DTMA (2)

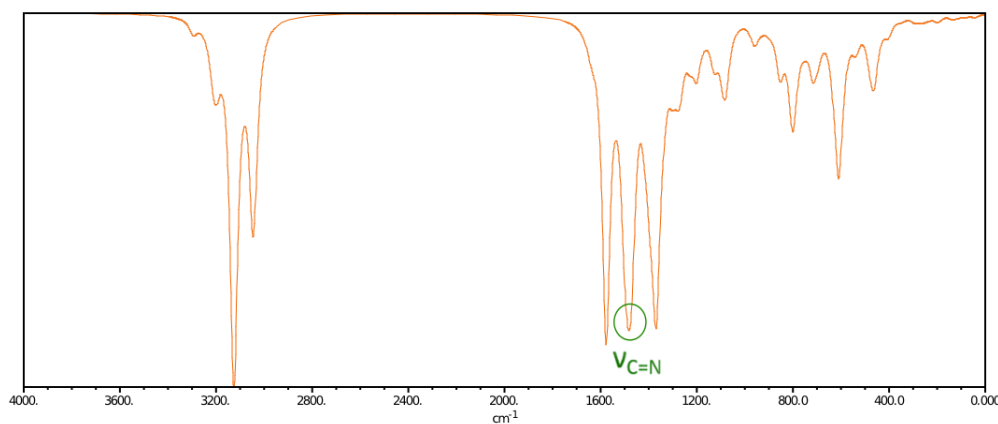


Abbildung 3.67.: Auf die Intensität eins normiertes, berechnetes IR Spektrums des reduzierten Stannylens DTMASn (60)

Tabelle 3.28.: Vergleich der Banden der symmetrischen C=N Streckschwingung und der C=N Bindungslängen, DTMA-stabilisierter Tetrylene

Verbindung	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	C=N
	[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	
	calc.	exp.	calc.
2 DTMA	1722	1720	127.0
59 DTMAGe	1586	-	134.7
51 DTMAGeCl ₂	1693	-	128.2
60 DTMASn	1579	-	133.7
52 DTMASnCl ₂	1693	-	128.3

3.8.2.6. NMR Spektren der DTMA-stabilisierten Tetrylene

Die chemischen Verschiebungen der vermessenen Kerne verhalten sich, in Abhängigkeit der Substituenten analog den bereits besprochenen Verbindungen der DFMA-stabilisierten Tetrylene.

Tabelle 3.29.: Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten NMR spektroskopischen Daten der DTMA-stabilisierten Tetrylene

Verbindung	ipso- ¹³ C-Shift	ipso- ¹³ C-Shift	¹¹⁹ Sn-Shift
	[ppm] calc.	[ppm] exp.	ppm exp.
2 DTMA	160.76	155.00	-
59 DTMAGe	121.42	-	-
51 DTMAGeCl ₂	168.38	162.76	-
60 DTMASn	133.77	-	-
52 DTMASnCl ₂	166.04	155.43	-210.77

3.8.2.7. Vergleich der erhaltenen Molekülstrukturen in Festphase und der optimierten Strukturen in Gasphase

3.8.2.7.1. DTMA (2)

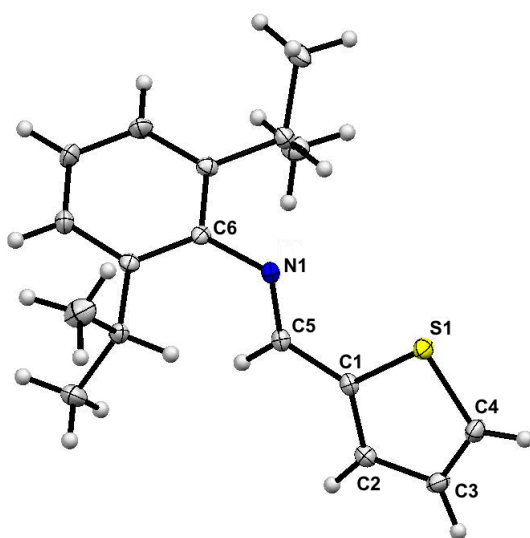


Abbildung 3.68.: Molekülstruktur in Festphase DTMA (2)

Tabelle 3.30.: Vergleich der Bindungslängen [pm] der optimierten Struktur und der Molekülstruktur in Festphase DTMA (2)

Bindungen	exp. [pm]	calc. [pm]
S1-C1	172.7	173.5
C1-C2	137.2	137.2
C2-C3	141.7	141.3
C3-C4	136.1	136.4
C4-S1	171.6	172.1
C1-C5	145.2	144.3
C5-N1	127.6	127.0
N1-C6	143.0	140.4
Winkel	exp. [°]	calc. [°]
S1-C1-C5	122.0	121.9
C1-C5-N1	123.4	122.8
C5-N1-C6	117.6	120.2

3.9. Erweiterte Ligandensysteme

Aufgrund der Erkenntnis, dass es zu keiner Koordination des Tetrelatoms zum Donoratom des Heterozyklus kommt, wurden Berechnungen zur Ligandenoptimierung durchgeführt. Als möglichen Grund der Vernachlässigung der Heterozyklus-Koordinationsstelle, kann der sterische Stress, des sich bei Koordination bildenden Fünfrings, genannt werden.

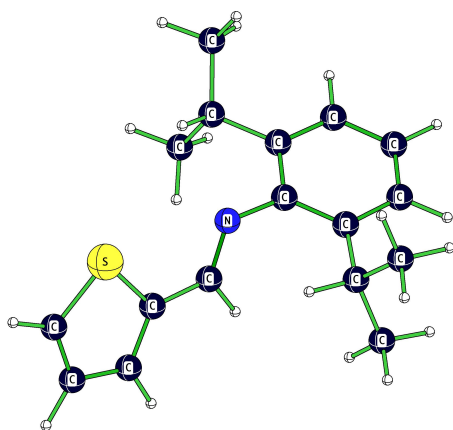


Abbildung 3.69.: 2,6-Diisopropyl-*N*-(thiophen-2ylmethyl)-anilin
DTMA (**2**)

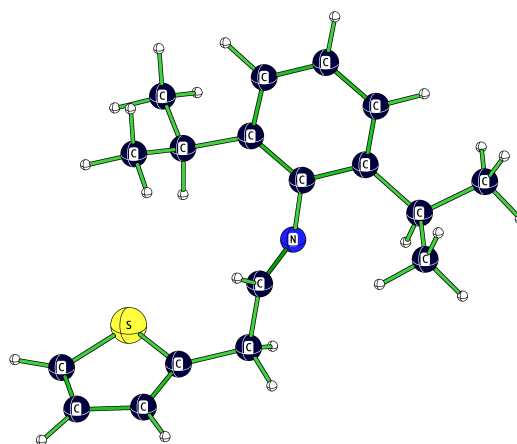


Abbildung 3.70.: 2,6-Diisopropyl-*N*-(thiophen-2ylethyl)-anilin
DTEA (**70**)

Demnach wurden Derivate der iminofunktionalisierten Liganden entworfen (DFEA **69**, DTEA **70** Abbildung 3.70), welche einen Sechsring bei Koordination bilden würden. Der funktionelle Seitenarm des Heterozyklus wurde somit um ein Kohlenstoffglied erweitert.

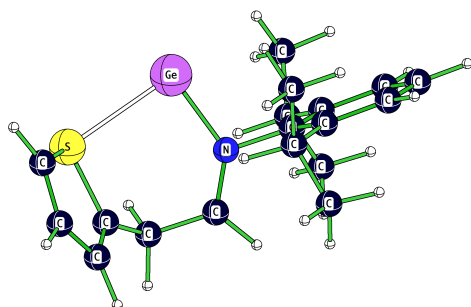


Abbildung 3.71.: reduziertes Germylen (**73**) des erweiterten Ligandensystems DTEA

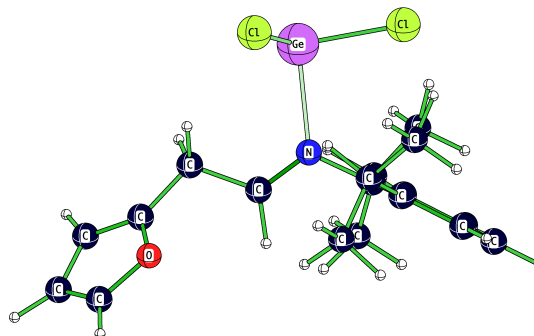


Abbildung 3.72.: Germylendichlorid (**75**) des erweiterten Ligandensystems DFEA

Die Werte der freien Reaktionsenergie ΔG_{298} der reduzierten Tetrylenkomplexe (**71**, **72**, **73**, **74**), zeigen eine stärker exotherme Reaktionsenergie als die DFMA- bzw. DTMA- Analoga (Abbildung 3.71). Doch auch mit den erweiterten Ligandensystemen DFEA und DTEA, konnte im Falle der chlorierten Tetrylenkomplexe, keine Koordination an das zweite Donoratom Sauerstoff oder Schwefel erzielt werden (Abbildung 3.72).

Die Bindungslängen des Tetrelatoms zu den Donoratomen der DFEA-/DTEA-Tetrylenkomplexe, sind generell um einige pm länger als die der unmodifizierten Ligandensysteme DFMA/DTMA.

Tabelle 3.31.: Vergleich der freien Reaktionsenergien, sowie Bindungsabstände des Tetrelatoms (E = Ge, Sn, Pb) zu dem Donoratom (N, Y = S, O), der erweiterten (DYEA) und unveränderten (DYMA) Liganden

Verbindung	ΔG_{298}	ΔG_{298}	N-E	Y-E	N-E	Y-E
	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[pm]	[pm]	[pm]	[pm]
	DYEA	DYMA	DYEA	DYEA	DYMA	DYMA
71 DFEAGe	-118.47	-45.89	190.5	237.4	186.9	214.1
75 DFEAGeCl ₂	0.12	-30.56	225.7	-	216.1	-
72 DFEASn	-106.63	-38.15	215.7	256.2	210.5	239.1
76 DFEASnCl ₂	-22.97	-33.33	240.8	-	235.5	-
73 DTEAGe	-111.62	-45.26	192.4	267.8	189.9	248.8
77 DTEAGeCl ₂	-66.38	-20.22	226.4	-	215.9	-
74 DTEASn	-100.28	-47.83	216.6	301.2	213.3	272.3
78 DTEASnCl ₂	-20.87	-25.91	241.2	-	235.1	-

3.10. Vergleich mit einem bekannten Ligandensystem

3.10.1. Stickstoff als Donoratom

(2,6-Diisopropyl-N-(pyridin-2ylmethyl)-anilin)

DPMA

3.10.1.1. Elektronische Eigenschaften der DPMA-stabilisierten Tetrylene

Da die Aufgabenstellung dieser Arbeit, die Untersuchung der Stabilisierungsmöglichkeiten von Tetrylenen mithilfe unterschiedlicher Donoratome ist, werden die gesammelten Ergebnisse mit einem bereits bewährten Ligandensystem, welches ausschließlich Stickstoff als Donoratome enthält, verglichen.^{57, 112}

Im Gegensatz zu den DFMA- bzw. DTMA-stabilisierten Tetrylenen, besitzen die reduzierten Tetrylenkomplexe (**79**, **80**, **81**, **82**) das am stärksten exotherme Verhalten. Analog aller bisher besprochenen Verbindungen bilden auch hier die Germylene stabilere Komplexe gegenüber den Stannylene.

Als Unterschied ist jedoch die größere exotherme Reaktionsenergie der reduzierten Tetrylenkomplexe, im Vergleich zu den DFMA-, DTMA-Analoga zu erkennen. Bei einer Stabilisierung eines Tetrylens durch zwei Donoratome, wird das Ligandensystem mit zwei Stickstoffatomen, gegenüber der Schwefel-Stickstoff- und Sauerstoff-Stickstoff-Variante bevorzugt.

Vergleicht man die Dichloro-Tetrylenkomplexe innerhalb der drei Ligand-Variationen so befinden sich diese im selben Bereich der freien Reaktionsenergien.

Tabelle 3.32.: Freie Reaktionsenergien ΔG_{298} , Singulett-Triplett Energieunterschiede ΔE_{ST} , sowie HOMO-LUMO-Energieunterschiede $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ der DPMA-stabilisierten Tetrylene

Verbindung	ΔG_{298} [kJ/mol]	ΔE_{ST} [kJ/mol]	$\Delta E_{LUMO-HOMO}$ [eV]
79 DPMAGe	-145.99	165.26	3.61
81 DPMAGeCl•	-187.58	316.19	3.40
83 DPMAGeCl ₂	-36.64	72.02	3.40
80 DPMASn	-110.52	85.23	2.93
82 DPMASnCl•	-155.71	237.94	4.05
84 DPMASnCl ₂	-49.46	75.84	3.16
85 DPMASnDPMA	-52.60	114.53	3.25

3.10.1.2. Geometrien der DPMA-stabilisierten Tetrylene

Die DPMA-stabilisierten Tetrylene weisen ein, dem schon besprochenen Verhalten analoges auf. Auffällig ist, dass es in jeder berechneten Verbindung zu einer Koordination zum Pyridin-Stickstoff kommt. Dies beschreibt den wohl deutlichsten Unterschied zu den bisherigen Liganden DFMAr, DTMAr, DFMA und DTMA. Die weitere Koordination des Tetrelatom an den Pyridin-Stickstoff, ergibt die längsten N_{pyr}-E Bindungen im Falle der chlorierten Tetrylenkomplexe (**83**, **84**, **90**) und des homoleptischen Stannylens (**85**).

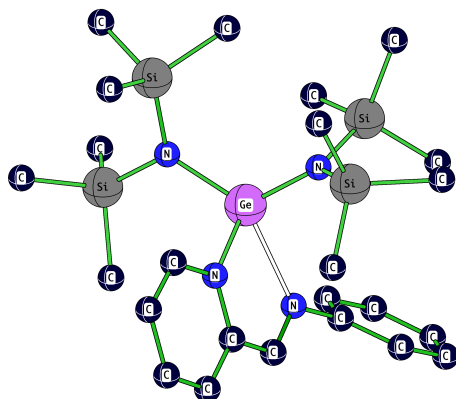


Abbildung 3.73.: optimierte Struktur der Verbindung DPMAGeNTMS₂ (**86**), (reduzierte Abbildung für bessere Übersicht)

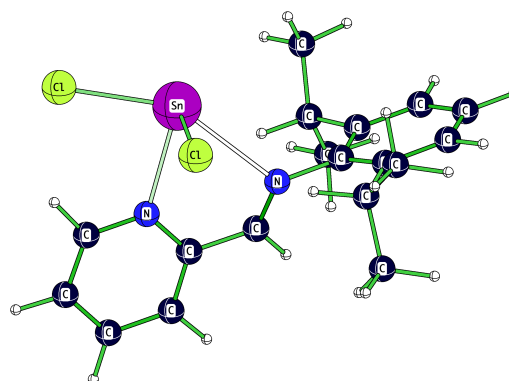


Abbildung 3.74.: optimierte Struktur der Verbindung DPMA SnCl₂ (**84**)

Tabelle 3.33.: Strukturelle Parameter der DPMA-stabilisierten Tetrylene

Verbindung	N-E länge	Npyr-E
79 DPMAGe	188.2	191.4
81 DPMAGeCl•	199.7	203.2
83 DPMAGeCl ₂	270.3	225.0
86 DPMAGe(N(TMS) ₂) ₂	248.4	198.5
80 DPMA Sn	210.0	213.7
82 DPMA SnCl•	219.9	223.9
84 DPMA SnCl ₂	274.7	244.1
87 DPMA Sn(N(TMS) ₂) ₂	239.8	220.7
85 DPMA Sn DPMA	-	251.3
88 DPMA Pb	219.4	223.9
89 DPMA PbCl•	229.9	234.4
90 DPMA PbCl ₂	288.9	257.3
91 DPMA Pb(N(TMS) ₂) ₂	248.9	234.4

3.10.1.3. Grenzorbitale der DPMA-stabilisierten Tetrylene

Die freien Elektronenpaare der Stickstoffe des DPMA entsprechen dem HOMO an der Iminofunktion (Abbildung 3.76) und dem HOMO-5 am Stickstoff des Pyridinrings. Die Hauptkoordination geht also vom reaktiveren freien Elektronenpaar der Iminofunktion aus. Analog den zuvor behandelten iminofunktionalisierten Liganden, ist das HOMO am freien Elektronenpaar des Stickstoffes sowie am π -System des Phenylrings lokalisiert. Das LUMO erstreckt sich über das π -System des Pyridinrings und die Iminodoppelbindung. Weitere Elektronendichte ist auch am Imino-Stickstoff zu finden (Abbildung 3.75).

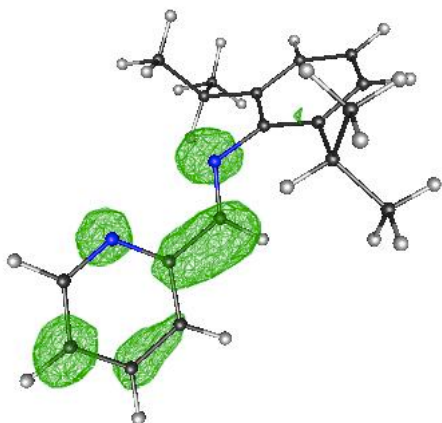


Abbildung 3.75.: LUMO des DPMA Liganden

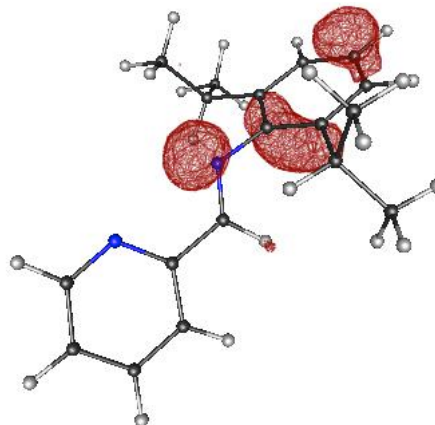


Abbildung 3.76.: Freies Elektronenpaar des Stickstoffes im HOMO

Nach der Koordination des Liganden zum Tetrylen, verbleibt das LUMO unverändert. Das HOMO wird im Falle der reduzierten Tetrylenkomplexe (**79**, **80**) von den freien Elektronenpaaren beider Stickstoffe sowie des Tetrelatoms gebildet. Weiters ist auch Elektronendichte des HOMO am Pyridinring lokalisiert (Abbildung 3.77). Bezüglich der chlorierten Tetrylenkomplexe (**83**, **83**) ist das HOMO nur am freien Elektronenpaar des Tetrelatoms sowie an den freien Elektronenpaaren beider Chloride lokalisiert (Abbildung 3.78).

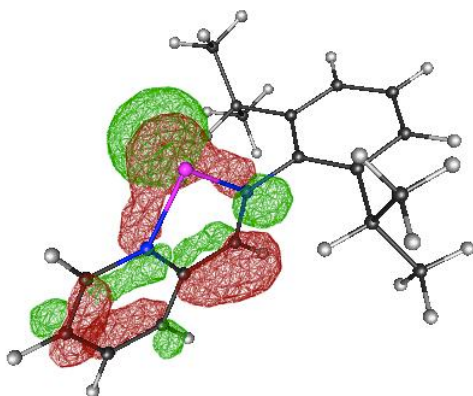


Abbildung 3.77.: HOMO (rot) und LUMO (grün) des Germylens (**79**)

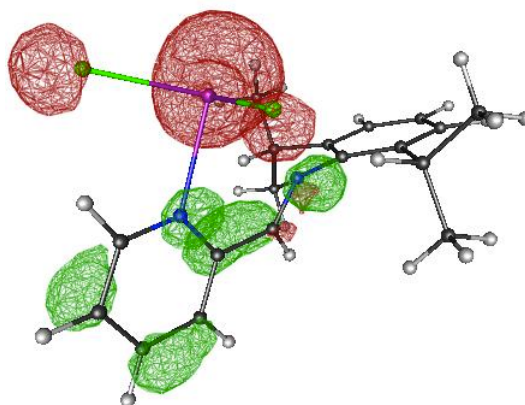


Abbildung 3.78.: HOMO (rot) und LUMO (grün) des Dichloro-Stannylens (**84**)

Die Visualisierung der Grenzorbitale der erhaltenen Kristallstruktur, ergibt eine strenge Lokalisation des HOMO am Tetrelatom. Das LUMO breitet sich symmetrisch über beide Imino-Doppelbindungen als auch über die Pyridin-Heterozyklen aus. Analog den DFMA- und DTMA-stabilisierten

Tetrylenen, bilden auch hier in den UV/VIS Spektren die $n\pi^*$ Übergänge die HOMO-LUMO Übergänge.

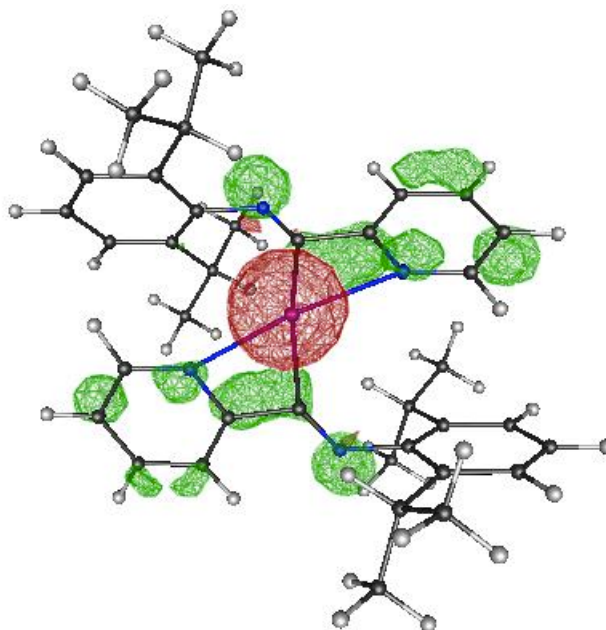


Abbildung 3.79.: HOMO (rot) und LUMO (grün) des homoleptischen Stannylen DPMA-Sn-DPMA (**85**)

3.10.1.4. UV/VIS Spektren der DPMA-stabilisierten Tetrylene

Analog den DTMA-stabilisierten Tetrylenen finden HOMO-LUMO Übergänge größtenteils auch im sichtbaren Wellenlängenbereich statt. Es zeigt sich im Vergleich zu den bisher behandelten Tetrylenkomplexen kein erkennbarer Trend bezogen auf die Absorptionswellenlänge des $n\pi^*$ Überganges.

Die berechneten Absorptionsintensitäten der Verbindung (**85**) lagen teilweise unterhalb des Grenzwertes von 0.01 und wurden demnach nicht im Output der UV/VIS Berechnung angeführt. Betroffene Absorptionen mit zu geringer Intensität werden mit einem Querstrich gekennzeichnet.

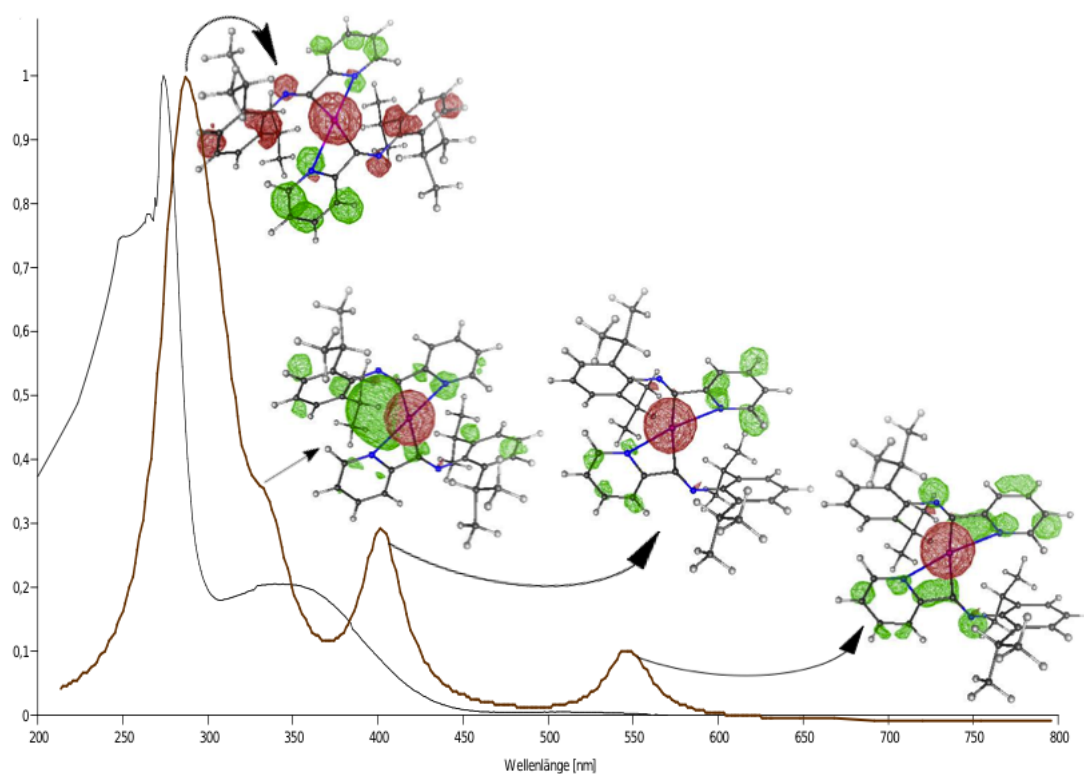


Abbildung 3.80.: Vergleich des berechneten (braun) und experimentell ermittelten (schwarz) UV Spektrums der Verbindung DPMASnDPMA (**85**), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))

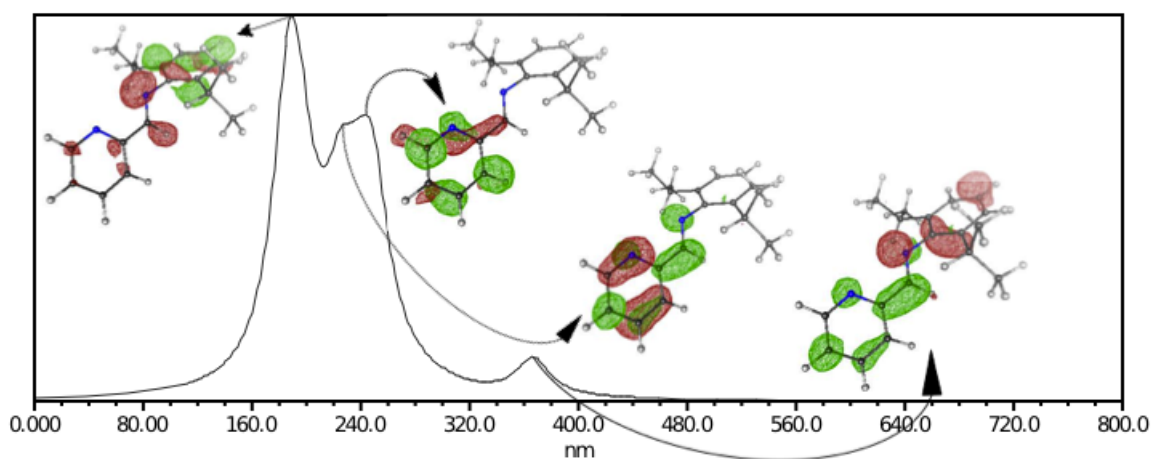


Abbildung 3.81.: Auf die Intensität eins normiertes, berechnetes UV Spektrums des Liganden DPMA (**94**), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))

Tabelle 3.34.: Berechnete und (gegebenenfalls) experimentell ermittelte Übergänge der UV/VIS Spektroskopie der DPMA-stabilisierten Tetrylene (das Symbol \diamond bezeichnet das Absorptionsmaximum) mit zugehöriger Oszillatorstärke f_{osc} in atomaren Einheiten

Verbindung	$\pi\pi^*$	fosc	$\pi\pi^*$	fosc	$n\pi^*$	fosc	exp.
	[nm]		[a.u.]		[nm]		
	Phenyl		Pyridin				
94 DPMA	190 \diamond	0.19	243	0.014	367	0.08	
79 DPMAGe	212 \diamond	0.21	250	0.09	353	0.27	
83 DPMAGeCl ₂	225	0.02	269 \diamond	0.07	498	0.05	
80 DPMA Sn	235 \diamond	0.005	264	0.05	410	0.25	
84 DPMA SnCl ₂	247	0.07	255 \diamond	0.12	540	0.05	
85 DPMA SnDPMA	-	-	-	-	550	0.003	275 \diamond , 350, 510

3.10.1.5. IR Spektren der DPMA-stabilisierten Tetrylene

Die Infrarot Absorptionsbanden folgen dem bereits besprochenem Trend. Die Wellenzahl der C=N Streckschwingung des reinen Liganden nimmt den größten Wert an, knapp gefolgt von den chlorierten Tetrylenkomplexen (**83**, **84**) und dem homoleptischen Stannylen (**85**, Abbildung 3.83). Auch die Korrelation der Wellenzahl der Absorption zu den C=N Bindungslängen verläuft analog den schon besprochenen Verbindungen.

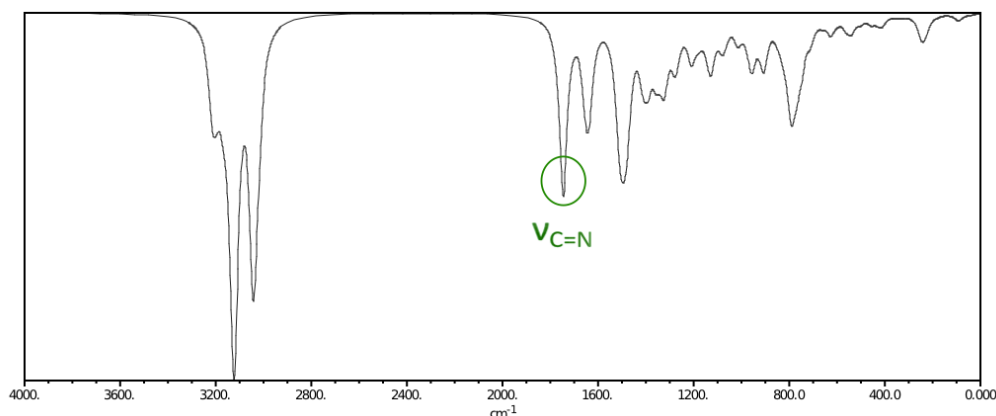


Abbildung 3.82.: Auf die Intensität eins normiertes, berechnetes IR Spektrums des Liganden DPMA (**94**)

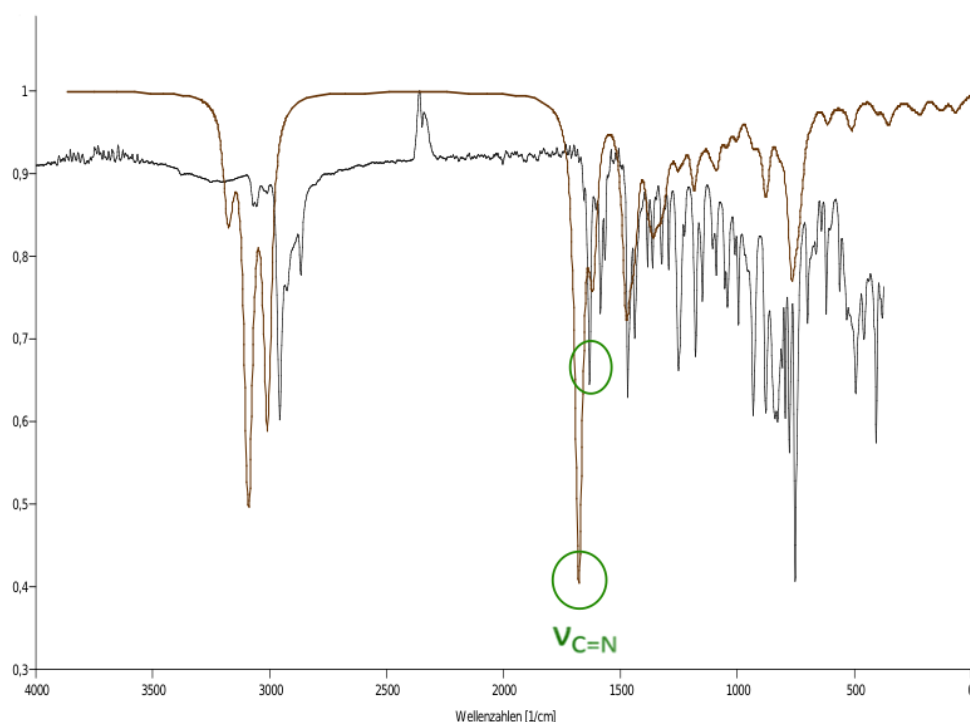


Abbildung 3.83.: Vergleich des berechneten und experimentell ermittelten IR Spektrums der Verbindung DPMA-SnDPMA **85**

Tabelle 3.35.: Vergleich der Banden der C=N Streckschwingung und der C=N Bindungslängen, DPMA-stabilsierter Tetrylene

Verbindung	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	C=N pm calc.
	[cm ⁻¹] calc.	[cm ⁻¹] exp.	
94 DPMA	1748	-	126.4
83 DPMAGeCl ₂	1729	-	126.5
79 DPMAGe	1599	-	136.4
84 DPMA-SnCl ₂	1725	-	126.7
80 DPMA-Sn	1590	-	135.5
85 DPMA-SnDPMA	1711	1625	126.9

3.10.1.6. NMR Spektren der DPMA-stabilisierten Tetrylene

Im Gegensatz zu den bisher behandelten Liganden, findet hier eine Hochfeldverschiebung der berechneten ipso-¹³C-Shifts bei Komplexierung statt. Eine Ausnahme bildet die berechnete Kristallstruktur DPMA-SnDPMA (**85**), die die tiefste chemische Verschiebung, aufgrund der Bindung des Imino-Kohlenstoffs zum Zentralatom Zinn, zeigt.

Innerhalb der DPMA-stabilisierten Tetrylene weisen die reduzierten Tetrylenkomplexe (**79**, **80**) die geringste Abschirmung und somit die hochfeldverschobensten Signale auf. Dies kann durch den positiven mesomeren Effekt (+M Effekt), der durch die Iminofunktionalität und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffes verstärkt wird, erklärt werden.

Tabelle 3.36.: Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten NMR spektroskopischen Daten der DPMA-stabilisierten Tetrylene

Verbindung	ipso- ¹³ C-Shift	ipso- ¹³ C-Shift
	[ppm] calc.	[ppm] exp.
94 DPMA	166.60	
83 DPMAGeCl ₂	162.08	
79 DPMAGe	122.87	
84 DPMASnCl ₂	164.06	
80 DPMASn	127.15	
85 DPMASnDPMA	219.19/218.38	171.71/176.59

3.10.1.7. Vergleich der erhaltenen Molekülstrukturen in Festphase und der optimierten Strukturen in Gasphase

3.10.1.7.1. DPMASnDPMA (**85**)

Die in Abbildung 3.10.1.8 gezeigte Kristallstruktur wurde aus der äquimolaren Reaktion des Liganden DPMA mit einem Sn(N(TMS)₂)₂ erhalten. Dies deutet auf eine erhöhte Stabilität des homoleptischen Stannylens, im Vergleich zum heteroleptischen Amido-Stannylens. Besonders auffällig ist hier die Bildung einer kovalenten Bindung des Zinnatoms zu beiden Imino-Kohlenstoffatomen der Liganden. Der Imino-Stickstoff bildet nicht mehr die Hauptkoordinationsstelle, sondern bindet dativ an das Zinn. Diese Art der Komplexierung konnte nur in dieser Verbindung beobachtet werden. Sie stellt eine neue Möglichkeit der Bindung solcher Liganden an das Tetrelatom dar. Die Sn-C Bindungslängen stehen mit ca. 233 pm in gutem Einklang, mit den in der Literatur gefundenen kovalenten Sn-C Bindungslängen (213.1 - 303.4¹¹³).

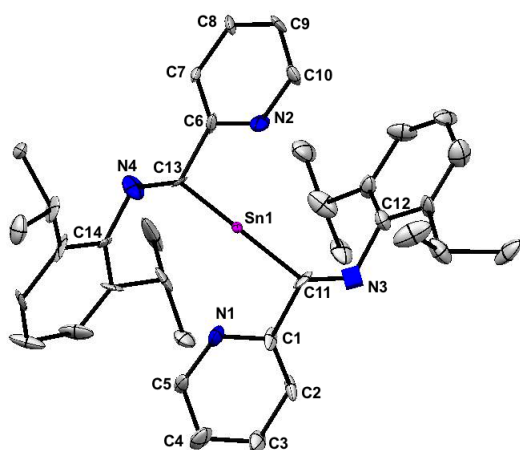


Abbildung 3.84.: Molekülstruktur in Festphase DPMASnDPMA (85)

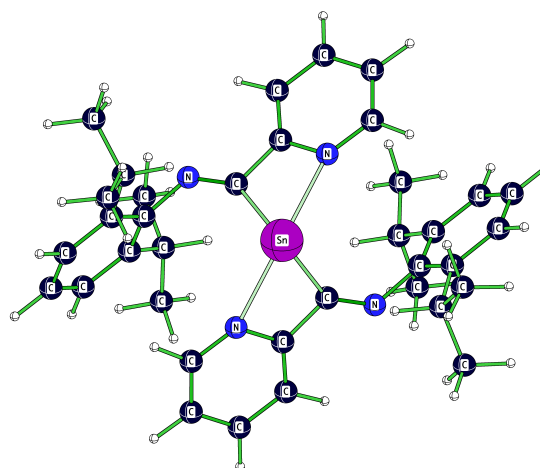


Abbildung 3.85.: optimierte Struktur DPMASnDPMA (85)

Tabelle 3.37.: Vergleich der Bindungslängen [pm] der optimierten Struktur und der Molekülstruktur in Festphase DPMASnDPMA (85)

Bindungen	exp. [pm]	calc. [pm]	Winkel	exp. [°]	calc. [°]
N1-C1	136.4	134.0	N1-Sn-N2	138.1	133.9
C1-C2	140.8	138.8	C11-Sn-C13	99.6	97.9
C2-C3	141.4	138.6	N1-C1-C11	111.2	110.0
C3 - C4	138.2	138.9	C1-C11-N3	118.6	119.2
C4 - C5	135.9	138.7	C1-N1-Sn	91.1	93.2
C5-N1	140.1	132.7	Sn-C11-C1	102.8	99.2
N2-C6	136.8	134.0	N2-C6-C13	108.2	110.1
C6-C7	135.7	138.8	C6-C13-N4	117.7	119.1
C7-C8	144.9	138.6	C6-N2-Sn	93.4	92.9
C8 - C9	138.7	139.0	Sn-C13-C6	102.4	99.3
C9 - C10	136.9	138.7			
C10-N2	136.3	132.7			
C1 - C11	141.3	148.1			
C11-N3	132.7	126.9			
N3-C12	147.8	140.5			
C6 - C13	147.8	148.1			
C13-N4	131.6	126.9			
N4-C14	143.7	140.4			
N1-Sn	262.0	250.9			
N2-Sn	261.2	251.6			
C11-Sn	232.6	227.9			
C13-Sn	233.4	227.9			

Anhand der Berechnung des Übergangszustandes konnte ein möglicher Mechanismus der Bildung dieses homoleptischen Stannylens erstellt werden (Abbildung 3.86).

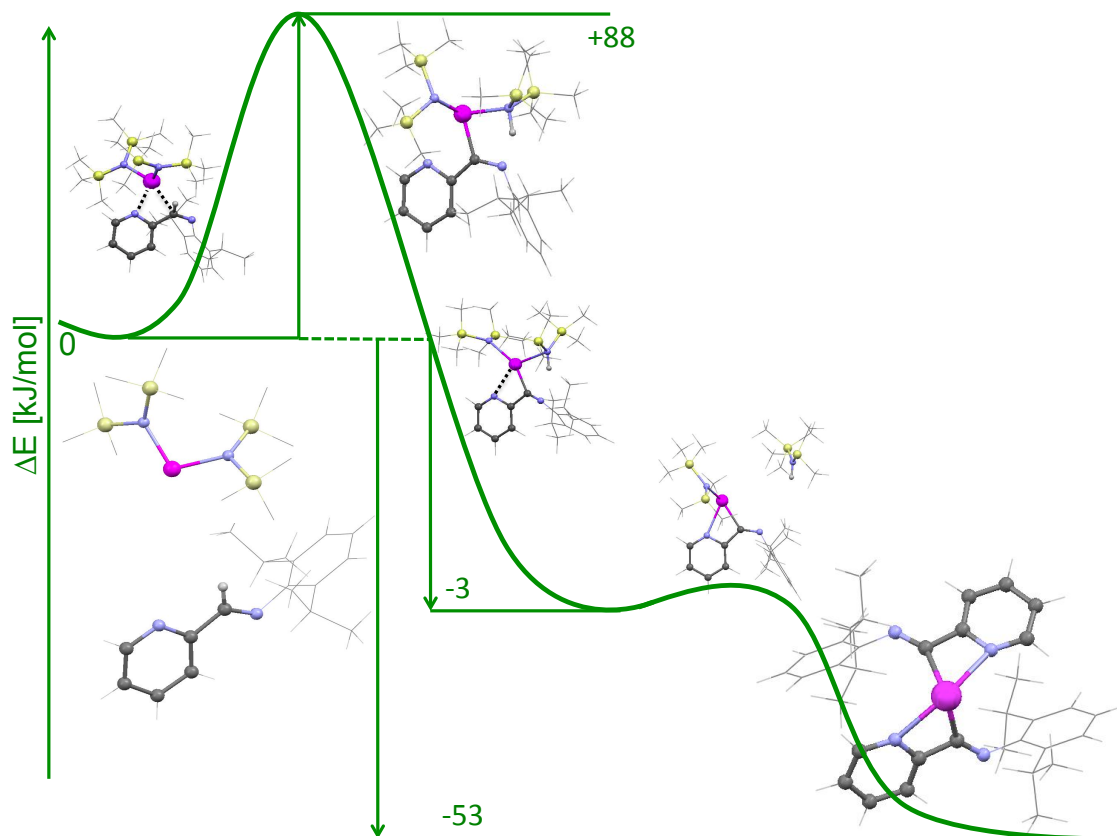


Abbildung 3.86.: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung der Verbindung (85)

Als energetischer Nullpunkt gilt die Summe der Energien (in kJ/mol) des Liganden DPMA und des Amido-Stannylens (**10**). Die in die Kurve eingetragenen Werte entsprechen den relativ zum Nullpunkt erhaltenen Energien. Aus diesen geht der große Energiegewinn hervor, welcher die treibende Kraft hinter der Bildung des homoleptischen Liganden darstellt.

Einhergehend mit dem Fortschritt der Bildung des homoleptischen Stannylens, kann eine Verlängerung der Sn-N Bindung eines der Trimethylsilyl-Arme beobachtet werden. Die treibende Kraft des Energiegewinns folgt aus der Abspaltung eines dieser Trimethylsilyl-Arme. Betrachtet man den abgebildeten Mechanismus, so ist zu erkennen, dass der Stickstoff des sich abspaltenden Trimethylsilyl-Armes, das Proton, der sich bildenden HC-Sn Bindung an sich zieht.

Aufgrund dieser Abstraktion entsteht der viergliedrige Übergangszustand zwischen Zinn, Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff. Dieser

Übergangszustand führt zum Abgang einer $\text{HN}(\text{TMS})_2$ Gruppe (**13**) und gleichzeitig zur Bildung einer kovalenten Bindung zwischen Zinn und Kohlenstoff. Damit einer dieser Trimethylsilyl-Arme in Form von $\text{HN}(\text{TMS})_2$ abgehen kann, muss der Wasserstoff am Kohlenstoff eine gewisse Acidität aufweisen.

Diese wurde einmal ohne und einmal mit Einfluss eines Lösungsmittels berechnet. Mithilfe des COSMO Modells (Conductor like Screening Model) kann ein Lösungsmittelcontinuum um das Molekül simuliert und anhand einer isodesmischen Reaktion die Acidität der entsprechenden Bindung berechnet werden.

Tabelle 3.38.: Berechnung der Acidität

Verbindung	COSMO	Gasphase
	pK_a	$\Delta_{\text{acid}}G$ [kcal/mol]
85 DPMASnDPMA	32.8	367
92 Pyrazin Position 2	-	383 ¹¹⁴
93 1-Methylpyrrol Position 2	39.6 ¹¹⁴	387 ¹¹⁴
13 $\text{HN}(\text{TMS})_2$	25.8 ¹¹⁵	-

Im Vergleich zu den in der Literatur gefundenen, vergleichbaren Daten, ergeben die Berechnungen eine geringe, dennoch vorhandene Acidität. Verwunderlich ist die höhere Acidität der Abgangsgruppe $\text{HN}(\text{TMS})_2$, welche eine Rückreaktion hervorrufen würde. Doch durch den großen Energiegewinn bei weiterem Verlauf des vorgeschlagenen Mechanismus, verlagert sich das Gleichgewicht der Reaktion auf Seiten der Bildung des homoleptischen Stannylens.

3.10.1.8. Bader Analyse der berechneten Strukturen in Gasphase

Die Elektronendelokalisierung DI zwischen dem Zinnatom und Stickstoff bzw. Kohlenstoff zeigt, dass im Unterschied zu den bereits besprochenen Verbindungen, die stärkere Wechselwirkung zwischen dem Zinnatom und dem Kohlenstoff herrscht. Der Delokalisationsindex $\text{DI}(\text{Sn},\text{C})$ deutet auf eine ungleiche Verteilung der Ladung, die eine kovalente Bindung beschreibt. Die Stickstoffe der Pyridin-Heterozyklen formen eine dative Bindung zum Zentralatom, was durch die längeren Atomabstände unterstrichen wird.

Im Vergleich zum reinen DPMA ist die Abnahme an Elektronendichte an beiden Stickstoffatomen und die Zunahme an Elektronendichte beider, zu Zinn gebundenen Kohlenstoffatome zu erkennen. Die Elektronendichteabnahme der Stickstoffe erklärt sich durch deren Donorwirkung gegenüber dem Zentralatom Zinn. Die Elektronendichtezunahme beider Kohlenstoffatome wird durch die kovalente Bindung zum Zinn begründet.

Tabelle 3.39.: Berechnete Elektronen Lokalisations-Indizes $L(A)$, Delokalisations-Indizes $DI(A, B)$ und $\Delta(A)$ optimierter Geometrien der erhaltenen Kristallstrukturen

94 DPMA	L(Sn)	L(N1)	L(N2)	L(C1)	L(C2)
	-	80.10	80.10	64.17	64.17
85 DPMASnDPMA	L(Sn)	L(N1)	L(N2)	L(C1)	L(C2)
	97.56	70.23	70.48	67.32	67.32
	$\Delta(\text{Sn})$	$\Delta(\text{N1})$	$\Delta(\text{N2})$	$\Delta(\text{C1})$	$\Delta(\text{C2})$
	1.202	8.708	8.29	1.833	1.833
	DI(Sn,N1)	DI(Sn,N2)	DI(Sn,C1)	DI(Sn,C2)	
	0.313	0.305	0.645	0.644	

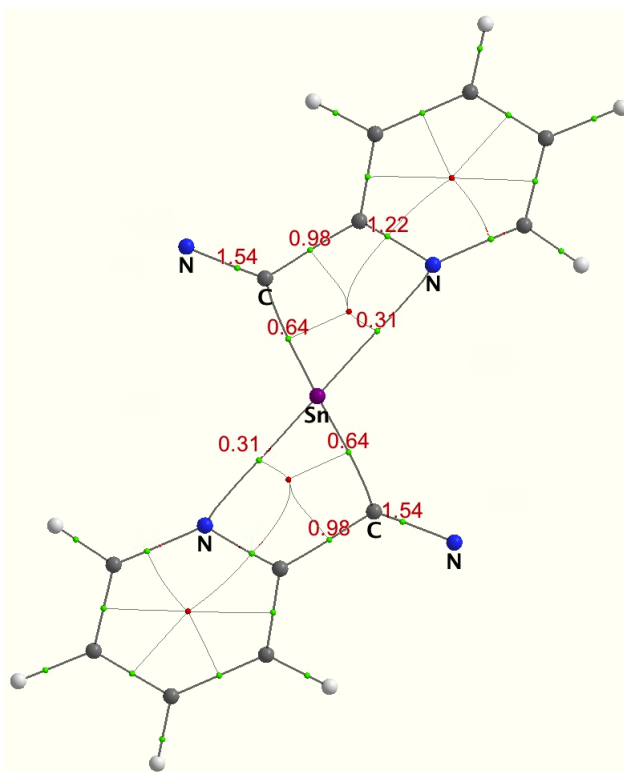


Abbildung 3.87.: Bader Analyse der Verbindung DPMASnDPMA (**85**), DI-Werte sind rot eingezeichnet

3.11. Zusammenfassung

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Stabilisierung von Tetrylenen über verschiedene Ligandensysteme, sowohl experimentell als auch computerchemisch untersucht. Die eingesetzten bidentaten Ligandensysteme, 2,6-Diisopropyl-*N*-(furan-2ylmethyl)-anilin, DFMAr, 2,6-Diisopropyl-*N*-(thiophen-2ylmethyl)-anilin, DTMAr, 2,6-Diisopropyl-*N*-(furan-2ylmethylen)-anilin, DFMA, 2,6-Diisopropyl-*N*-(thiophen-2ylmethylen)-anilin, DTMA und 2,6-Diisopropyl-*N*-(pyridin-2ylmethylen)-anilin, DPMA besitzen je ein Stickstoffatom und eine zusätzliche heterozyklische Koordinationsstelle, die wahlweise ein O-, S- oder N-Atom in Form eines Furan-, Thiophen- oder Pyridin-Rings enthält.

Die Liganden DFMAr und DTMAr binden das Tetrelatom kovalent an den Amino-Stickstoff und bieten das Donoratom des Heterozyklus (S,O) als Koordinationsstelle. Im Laufe der Umsetzungen und Berechnungen, kam es zu keiner Koordination des Tetrelatoms zu Sauerstoff oder Schwefel des entsprechenden Heterozyklus. Die Berechnungen zeigen, dass diese Koordination zwar möglich, aber energetisch ungünstig ist. Die erhaltenen Kristallstrukturen stammen überwiegend aus Umsetzungen des DFMAr-Liganden.

Mit den analogen iminofunktionalisierten Liganden DFMA, DTMA wurden Adukte mit den Tetrylenchloriden ECl_2 ($E = Ge, Sn$) erhalten. Umsetzungen mit $E(N(TMS)_2)_2$ waren erfolglos.

Sterischer Stress durch zu kurze Spacer, kann als mögliches Hindernis für die Koordination des Tetrelatoms an den Sauerstoff oder Schwefel genannt werden. Um dies zu untersuchen, wurden die iminofunktionalisierten Ligandensysteme um ein zusätzliches Kohlenstoffsegment erweitert. Doch auch in Berechnungen mit den erweiterten Ligandensystemen DFEA und DTEA, konnte keine Koordination zu Sauerstoff bzw. Schwefel beobachtet werden.

Berechnungen ergaben, dass bei Reduktion der chlorierten Tetrylenkomplexe aller Ligandensysteme, eine Koordination des Tetrelatoms zum Heterozyklus

aufgebaut wird. Diese Verbindungen weisen je nach Ligandensystem, teils schwach endotherme bis exotherme Reaktionsenergien auf. Es wurden Reduktionsversuche mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln durchgeführt, diese führten jedoch nicht zu den erwünschten Resultaten.

Hervorzuheben ist, dass bei Einsatz des bereits bekannten iminofunktionalisierten Ligandensystems DPMA, das ausschließlich Stickstoff als Donoratome enthält, es in allen berechneten Verbindungen zu einer Koordination an das Donoratom im Heterozyklus kommt. Im Laufe der Umsetzungen von DPMA, wurde in der Reaktion mit einem heteroleptischen Stannylen, die Bildung eines homoleptischen Stannylens beobachtet. Das Interessante an dieser Verbindung ist die Bildung einer kovalenten Zinn-Kohlenstoff-Bindung und die rein dative Zinn-Stickstoff-Wechselwirkung. Die Komplexierung des Ligandensystems über eine kovalente Tetrelatom-Kohlenstoff-Bindung, konnte nur in dieser Verbindung beobachtet werden. Sie stellt eine neue Möglichkeit der Bindung an solch ein Ligandensystem dar. Hierfür konnte ein Bildungsmechanismus vorgeschlagen werden.

Die gesammelten theoretischen und experimentellen Daten ergaben, dass sich Sauerstoff oder Schwefel, eingebaut in einen Heterozyklus, weniger zur Stabilisierung von Tetrylenen eignen, als das bereits bekannte Amino- bzw. Iminopyridin-Ligandensystem.

Ein Ausblick kann im Falle der homoleptischen DFMAr- bzw. DTMAr-stabilisierten Tetrylene gegeben werden, deren Heterozyklen als verbleibende reaktive Stellen für die Bildung heteronukleare Komplexe, durch Einbinden eines Kations genutzt werden könnten (Abbildung 3.88).

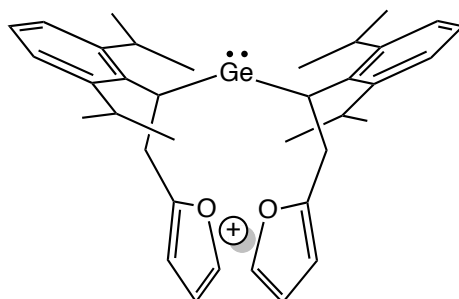


Abbildung 3.88.: Heteronuklearer Komplex durch Einbinden eines Kations zwischen die Heterozyklen eines homoleptischen Germylens

Kapitel 4

Experimenteller Teil

4.1. Allgemeine Arbeitsweise

Alle Synthesen wurden aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit, unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Schutzgas wurde Stickstoff eingesetzt, welcher zuvor in einem Trockenturm mit Molekularsieb (3 Å) und Phosphorpentoxid getrocknet wurde. Üblicherweise erfolgten die Umsetzungen in einer Glovebox der Firma *mBRAUN UNIlab*, die ebenso Stickstoff als Schutzgas enthielt. Bei Temperatur-Regulierungsbedarf wurden Reaktionen auch außerhalb der Glovebox mittels Schlenk-Technik durchgeführt. Eingesetzte Chemikalien und Ausgangsstoffe wurden bei *Sigma Aldrich* erworben und in der handelsüblichen Qualität, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor dem Einsatz mit einer Lösungsmitteltrocknungsanlage Fa. *Innovative Technology* über Molekularsieb oder Kupferkolonnen getrocknet. Um eine inerte Atmosphäre zu schaffen, wurden die verwendeten Glasapparaturen jeweils dreimal unter Vakuum, mit einer Heatgun oder einem Bunsenbrenner ausgeheizt und nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit Stickstoff gespült. Die Schliffe wurden immer mit Ramsey-Fett Fa. *Leybold* abgedichtet.

4.2. Charakterisierungsmethoden

4.2.1. NMR-Spektroskopie

Die jeweiligen Spektren (^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{119}Sn) wurden an einem *Varian Mercury 300*-Spektrometer gemessen. Zur Reaktionskontrolle wurden die Proben aus der Reaktionslösung (THF oder Et_2O als Lösungsmittel), entnommen und mit einer D_2O -Kapillare zur Referenzierung versehen. Die kristallinen Proben wurden in C_6D_6 oder CDCl_3 zur internen Referenzierung gelöst. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm *MestRe-C*.¹¹⁶ Alle NMR-Messungen - so nicht anders vermerkt - wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Tabelle 4.1.: Messfrequenzen und Standards der NMR-Messungen

Kern	Messfrequenzen [MHz]	Standard
^1H	300.22	SiMe_4
^{13}C	75.50	SiMe_4
^{29}Si	59.64	SiMe_4
^{119}Sn	112.16	SnMe_4

4.2.2. UV-VIS-Spektroskopie

Die UV-VIS Spektren wurden auf einem Gerät der Firma *Perkin Elmer (Lamda 35)* aufgenommen. Die Proben wurden in der Glovebox in absolutem Pentan gelöst und in einer abgedichteten Quarzküvette bei Raumtemperatur vermessen. Als Blindprobe wurde absolutes Pentan in einer Quarzküvette verwendet. Die Auswertung der UV-VIS-Spektren erfolgte mit dem Programm *Spekwin32*.¹¹⁷

4.2.3. FT-IR-Spektroskopie

Die kristallinen Proben wurden in der Glovebox in Vials abgefüllt und am ATR-Gerät *Bruker Alpha* vermessen. Um rasche Hydrolyse und Oxidation zu verhindern, wurde der ATR-Aufsatz mit Stickstoff gespült. Die erhaltenen Spektren wurden mit dem Programm *Spekwin32*¹¹⁷ ausgewertet.

4.2.4. Röntgenstrukturanalyse

Hydrolyse- und/oder oxidationsempfindliche Kristalle, die für die Untersuchung mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie geeignet sind, wurden unter Stickstoffatmosphäre (im N₂ Gegenstrom oder in einer Glovebox) dem enthaltenden Gefäß entnommen und sofort mit einer Schicht an trockenem Silikonöl überzogen. Ein passender Kristall wurde danach unter dem Mikroskop ausgewählt und auf eine Haftstelle gesetzt.

Die Probe wurde anschließend im Diffraktometer unter einem kalten Stickstoffstrom platziert, welcher durch ein *Oxford Cryosystem* Kryometer gewährleistet wird. Die Datensammlung erfolgte auf einem *BRUKER APEX II*-Diffraktometer unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$) und eines CDD-Detektor (Charge Coupled Device). Empirische Absorptionskorrekturen wurden mittels SADABS durchgeführt. Die Strukturen wurden entweder durch direkte Methoden oder die Patterson-Methode (SHELXS) gelöst und anhand des *full-matrix least squares*-Verfahrens (SHELXL) verfeinert. Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden in berechnete Positionen platziert, die den Standard-Bindungslängen und -Bindungswinkeln entsprechen.

4.2.5. Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunktbestimmungen wurden mit einem *Stuart Scientific SMP 10* (bis 300°) durchgeführt.

4.3. Informationen zu den Berechnungen

4.3.1. Programme

Geometrieoptimierungen, Frequenzberechnungen sowie Absorptionsberechnungen wurden anhand der Dichtefunktional-Theorie, unter Verwendung des Programms ORCA 2.8¹¹⁸ durchgeführt. Infrarot und UV/VIS Spektren wurden mit dem Programm *Gabedit*¹¹⁹ erstellt. Die Bader Analyse erfolgte mit dem *AIMAll* Paket.¹²⁰ Zur Orbitalvisualisierung wurde das Programm *gOpenMol*¹²¹ verwendet.

Die Koordinaten, der im Zuge dieser Arbeit optimierten Geometrien sind auf einem beigelegten Datenspeicher zu finden.

4.3.2. Basissatz

Für die Berechnung der chemischen Abschirmung und Bader Analyse, wurde der IGLO-II Basissatz¹²² verwendet, um auch die kernnahen Elektronen besser zu berücksichtigen. Die Optimierungen, Frequenzberechnungen sowie Absorptionsberechnungen wurden mit dem TZVP (*triple ζ -Valenz-plus-Polarisationsfunktionen*) Basissatz durchgeführt.

Der gewählte Basissatz musste für die Diversität der Atome (H, C, O, S, N, Ge, Sn, Pb) verfügbar sein sowie die benötigten Orbitale effizient beschreiben. Um Geometrien, die Blei enthalten, zu optimieren, wurde ein Pseudopotential enthaltender Basissatz (ECP{def2-TZVP}) verwendet. Diese beschreiben die höhere Anzahl an kernnahen Elektronen und berücksichtigen relativistische Effekte.

4.3.3. Funktional

Um die zahlreichen Ansprüche an das Funktional zu erfüllen, wurde als erstes Kriterium die Beschränkung auf ein Hybridfunktional gesetzt. Um das passendste Hybridfunktional zu ermitteln, wurden Testrechnungen angestellt

und die optimierten Geometrien mit der entsprechenden Molekülstruktur der Festphase der Verbindung DPMASnCl_2 **84** verglichen (Abbildung 4.1).

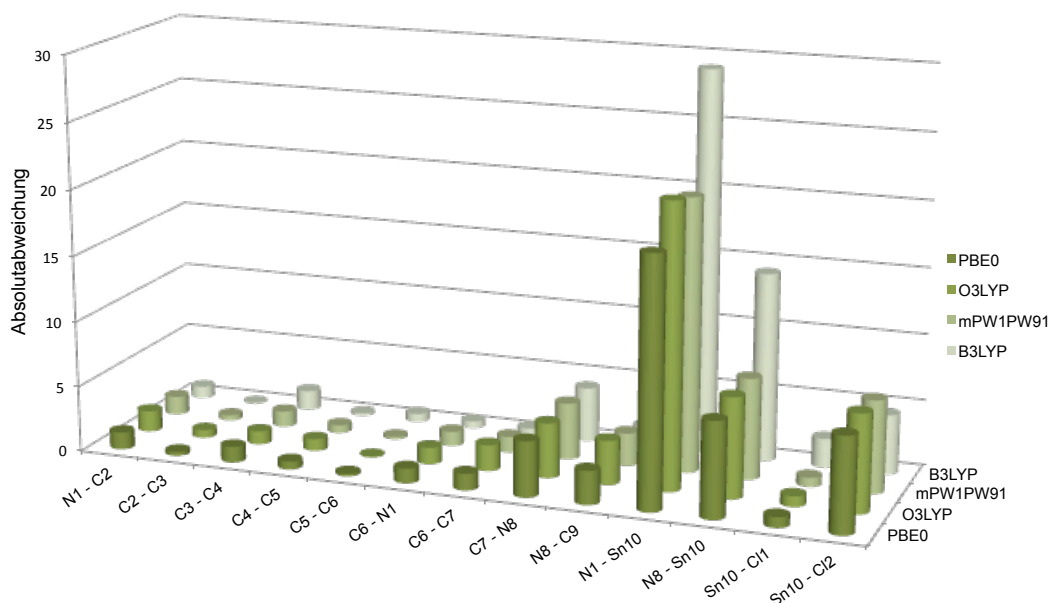


Abbildung 4.1.: Funktionalauswahl, durch Vergleich der optimierten Geometrien in Gasphase mit der Molekülstruktur der Verbindung DPMASnCl_2 **84** in Festphase

Abbildung 4.1 zeigt die jeweils absoluten Abweichungen, der Bindungslängen der optimierten Geometrien von der Molekülstruktur in Festphase. Werte und Gesamtabweichungen sind in Tabelle 4.2 angeführt. Die beste Übereinstimmung sowie geringste Gesamtabweichung, gelang mit dem PBE0^{97} Funktional, welches auch unter PBE1PBE bekannt ist.

Abbildung 4.2.: Absolute Abweichungen der Bindungslängen der optimierten Strukturen von der Molekülstruktur in Festphase

Bindung	PBE0	O3LYP	mPW1PW91	B3LYP
N1 - C2	1.3	1.6	1.4	0.9
C2 - C3	0.3	0.6	0.2	0.1
C3 - C4	1.2	1.0	1.2	1.5
C4 - C5	0.6	0.9	0.6	0.2
C5 - C6	0.2	0.1	0.2	0.6
C6 - N1	1.1	1.3	1.1	0.5
C6 - C7	1.3	2.0	1.2	0.5
C7 - N8	4.2	4.2	4.3	4.1
N8 - C9	2.6	3.3	2.5	1.6
N1 - Sn10	18.7	21.4	20.6	29.1
N8 - Sn10	7.2	7.6	7.6	14.3
Sn10 - Cl1	0.8	0.8	0.7	2.2
Sn10 - Cl2	7.2	7.4	7.0	4.5

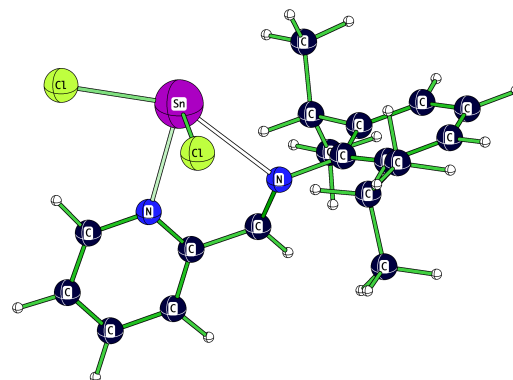
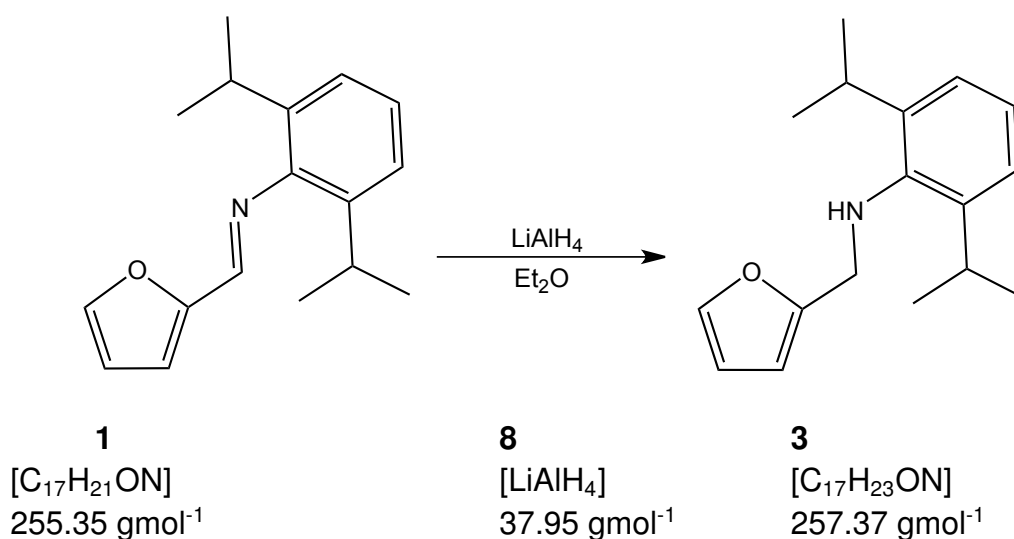


Abbildung 4.3.: Mit PBE0 optimierte Geometrie des Stannylens DPMASnCl_2 **84**

4.4. Darstellung der Liganden

4.4.1. 2,6-Diisopropyl-*N*-(furan-2-ylmethyl)anilin (DFMAr) (Verbindung 3)



In einem Dreihalskolben versehen mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Durchgangshahn, wurden LiAlH₄-Presslinge (**8**, 0.89g, 23.50mmol, 0.60eq) in 180mL trockenem Et₂O gelöst. Nach vollständigem Lösen der LiAlH₄-Presslinge, wurde DFMA (**1**, 10g, 39.16mmol, 1.00eq) im Tropftrichter in 40mL trockenem Et₂O gelöst. Die Tropfgeschwindigkeit wurde entsprechend geregelt, um die Reaktionslösung siedend zu halten.

Nach vollständiger Zugabe verfärbte sich die anfangs milchig-weiße Lösung orange-trüb. Es wurde eine Stunde refluxiert und zur Erhöhung der Ausbeute anschließend weitere 10% der eingesetzten Menge LiAlH₄ (**8**, 0.089g, 2.35mmol, 0.06eq) zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung eine Stunde refluxiert und anschließend bei Raumtemperatur für 17 Stunden (über Nacht) gerührt.

Die Reaktionslösung wurde unter Eisbadkühlung mit H₂O (0.90mL, 46.99mmol, 1.20eq) gequencht, wobei eine starke Gasentwicklung zu beobachten war. Die organische Phase wurde mittels Pipette vom gebildeten Aluminiumsalz-Niederschlag abgenommen. Dieser wurde dreimal mit Et₂O

nachgewaschen. Die orange, etwas trübe Lösung wurde über Na_2SO_4 getrocknet und über eine Zelith-Schicht filtriert, um restliche Salze abzutrennen. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und als Produkt ein oranges, klares Öl erhalten.

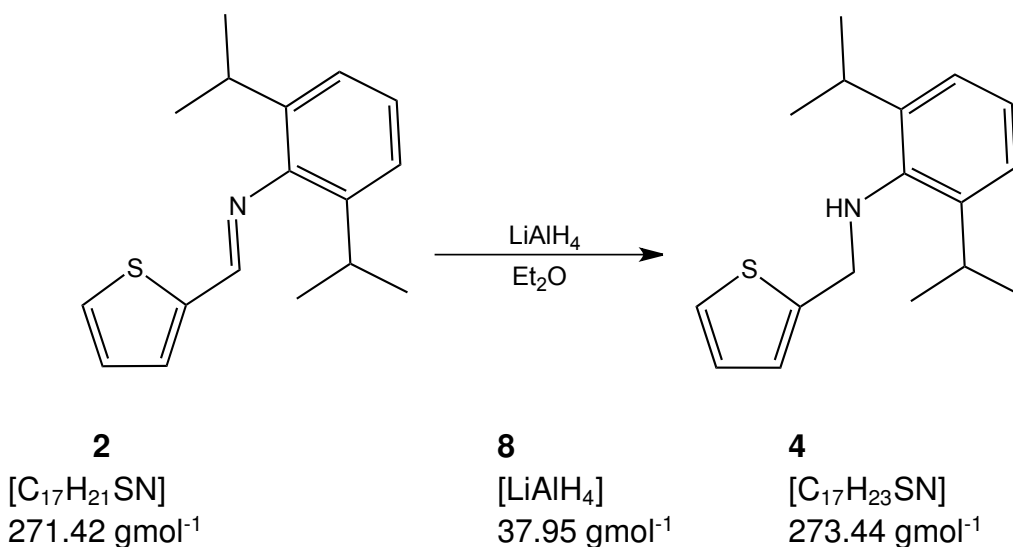
Ausbeute: 9.50g (95 %)

UV/VIS-Absorptionsmaxima: 245, 300, 425 nm

$^1\text{H-NMR}$ (δ , 25°C, 300.22 MHz, CDCl_3) 1.15 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.19 (sep, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.96 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 6.09 (d, 1H, Furan Cq-CH), 6.23 (t, 1H, Furan CH-CH-CH), 7.02 (m, 3H, *m*-,*p*-Dipp), 7.32 (d, 1H, Furan O-CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ , 25°C, 75.50 MHz, CDCl_3) 21.56 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.05 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 45.73 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 104.13 (Furan, Cq-CH), 107.67 (Furan, CH-CH-CH), 121.00 (*m*-Dipp, CH), 121.85 (*p*-Dipp, CH), 139.06 (*o*-Dipp, Cq), 139.86 (Furan, O-Cq), 140.20 (*i*-Dipp, Cq), 151.41 (Furan, CH-O) ppm.

4.4.2. 2,6-Diisopropyl-*N*-(thiophen-2-ylmethyl)anilin (DTMAr) (Verbindung 4)



Die Synthese zu DTMAr wurde mit folgenden Einsatzmengen analog der DFMAr Herstellung durchgeführt: LiAlH_4 -Presslinge (**8**, 0.84g, 22.11mmol, 0.60eq), DTMA (**2**, 10g, 36.84mmol, 1.00eq), (weitere 10% der eingesetzten

Menge LiAlH_4 (**8**, 0.084g, 2.21mmol, 0.06eq), H_2O (0.80mL, 44.21mmol, 1.20eq).

Als Produkt wurde ein gelbes, klares Öl erhalten.

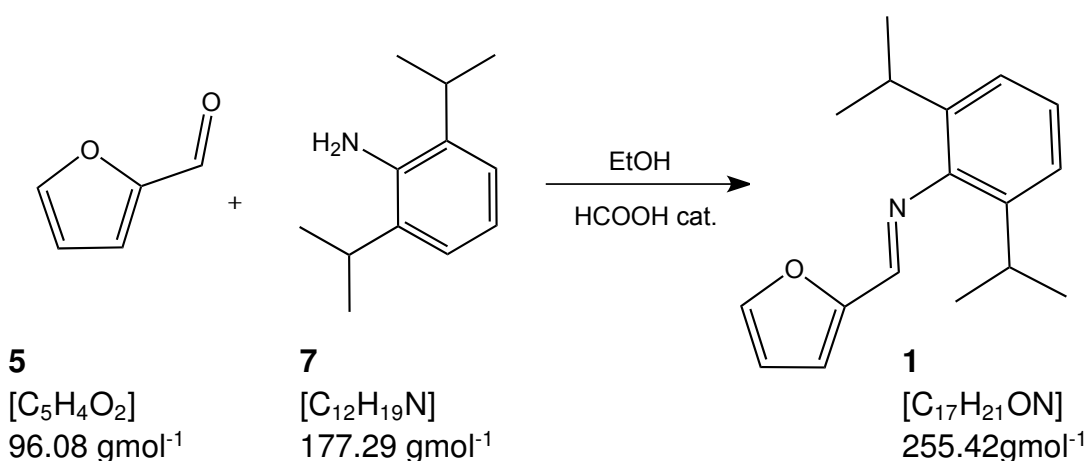
Ausbeute: 9.00g (90 %)

UV/VIS-Absorptionsmaxima: 250, 300, 400 nm

$^1\text{H-NMR}$ (δ , 25 °C, 300.22 MHz, C_6D_6) 1.12 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.25 (sep, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.11 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 6.70 (m, 3H, *m*-,*p*-Dipp), 6.83 (d, 1H, Thiophen Cq-CH), 6.85 (t, 1H, Thiophen, CH-CH-CH), 7.12 (d, 1H, Thiophen S-CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ , 25 °C, 75.50 MHz, C_6D_6) 24.05 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.71 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 50.51 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 123.58 (*m*-Dipp, CH), 124.29 (*p*-Dipp, CH), 124.42 (Thiophen, Cq-CH), 124.54 (Thiophen, CH-CH-CH), 126.51 (Thiophen, CH-S), 142.33 (*i*-Dipp, Cq), 142.82 (*o*-Dipp, Cq), 143.58 (Thiophen, Cq-S) ppm.

4.4.3. 2,6-Diisopropyl-*N*-(furan-2-ylmethyl)-anilin (DFMA) (Verbindung 1)



Die Reaktion konnte ohne Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. In einen Dreihalskolben, versehen mit Rückflusskühler, wurde eine Mischung aus Diisopropylanilin (**7**, 42.55mL, 39.99g, 225.56mmol, 1.00eq) und 200mL EtOH vorgelegt. Eine katalytische Menge an HCOOH (**95**, 2.00mL,

2.44g, 53.01mmol, 0.22eq) wurde beigemischt und zu diesem Gemisch Furancarboxyaldehyd (**5**, 18.68mL, 21.67g, 225.56mmol, 1.00eq) mittels Spritze zugetropft.

Nach beendeter Zugabe wurde die rote Reaktionslösung für acht Stunden auf Rückfluss erhitzt und anschließend für vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die braune Lösung wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und aus Pentan zu hellbraunen Kristallen kristallisiert.

Ausbeute: 43.21g (75 %)

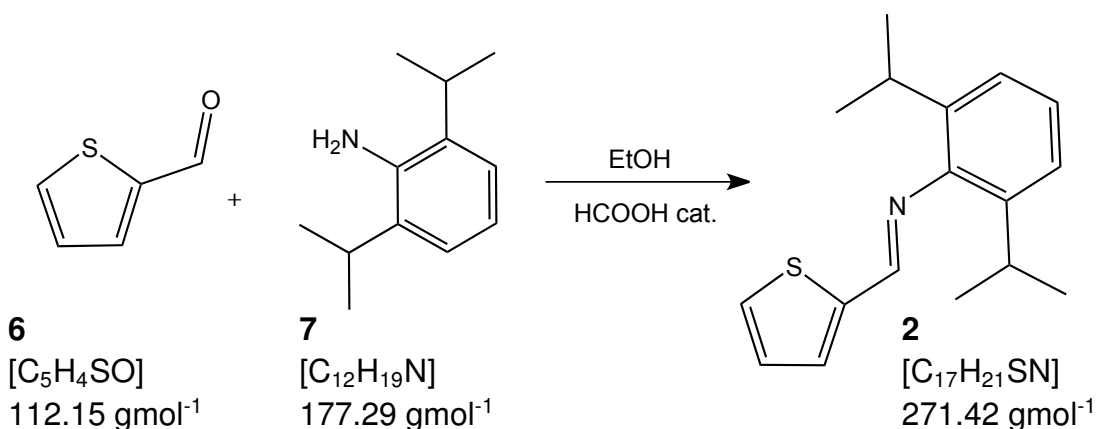
UV/VIS-Absorptionsmaxima: 246, 285 nm

Schmelzpunkt: 51 °C

¹H-NMR (δ , 25 °C, 300.22 MHz, CDCl₃) 1.17 (d, 12H, CH(CH₃)₂), 3.01 (sep, 2H, CH(CH₃)₂), 6.59 (t, 1H, Furan CH-CH-CH), 6.95 (d, 1H, Furan Cq-CH), 7.14 (m, 3H, *m*-,*p*-Dipp), 7.64 (d, 1H, Furan O-CH), 7.98 (s, 1H, CH=N) ppm.

¹³C-NMR (δ , 25 °C, 75.50 MHz, CDCl₃) 23.62 (CH(CH₃)₂), 27.82 (CH(CH₃)₂), 111.98 (Furan, CH-CH-CH), 115.46 (Furan, Cq-CH), 122.99 (*m*-Dipp, CH), 124.29 (*p*-Dipp, CH), 137.83 (*o*-Dipp, Cq), 145.56 (Furan, CH-O), 148.85 (*i*-Dipp, Cq), 150.33 (CH=N), 151.61 (Furan, Cq-O) ppm.

4.4.4. 2,6-Diisopropyl-*N*-(thiophen-2-ylmethyl)anilin (DTMA) (Verbindung **2**)



Die Synthese zu DTMA wurde mit folgenden Einsatzmengen analog der DFMA Herstellung durchgeführt: Diisopropylanilin (**7**, 42.55mL, 39.99g,

225.56mmol, 1.00eq), HCOOC (**95**, 2.00mL, 2.44g, 53.01mmol, 0.22eq), Thiophencarboxyaldehyd (**6**, 21.08mL, 25.29g, 225.56mmol, 1.00eq).

Aus einer olivgrünen Lösung wurden aus EtOH grün-gelbe Kristalle kristallisiert.

Ausbeute: 55.20g (90 %)

UV/VIS-Absorptionsmaxima.: 250, 300 nm

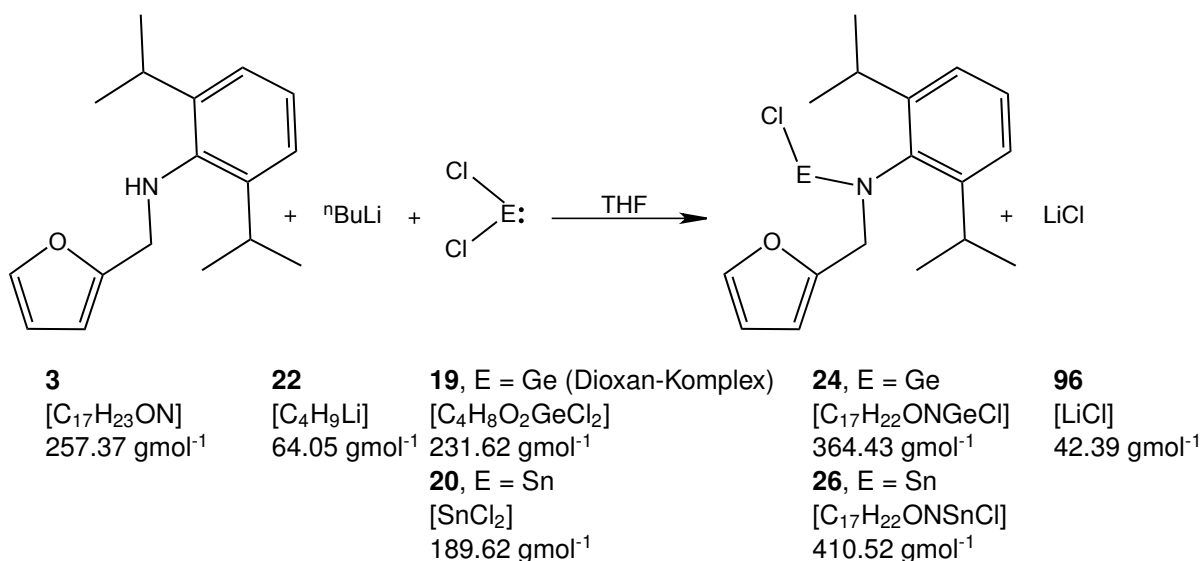
Schmelzpunkt: 52 °C

¹H-NMR (δ , 25 °C, 300.22 MHz, CDCl₃) 1.18 (d, 12H, CH(CH₃)₂), 3.02 (sep, 2H, CH(CH₃)₂), 7.15 (m, 3H, *m*-,*p*-Dipp), 7.17 (t, 1H, Thiophen CH-CH-CH), 7.45 (d, 1H, Thiophen C_q-CH), 7.54 (d, 1H, Thiophen S-CH), 8.28 (s, 1H, CH=N) ppm.

¹³C-NMR (δ , 25 °C, 75.50 MHz, CDCl₃) 23.49 (CH(CH₃)₂), 27.99 (CH(CH₃)₂), 122.99 (*m*-Dipp, CH), 124.28 (*p*-Dipp, CH), 127.69 (Thiophen, CH-CH-CH), 130.22 (Thiophen, C_q-CH), 131.69 (Thiophen, CH-S), 137.91 (*o*-Dipp, C_q), 142.54 (*i*-Dipp, C_q), 148.53 (Thiophen, S-C_q), 155.00 (CH=N) ppm.

4.5. Umsetzung der Liganden

4.5.1. Umsetzung von DFMAr (**3**) mit ECl₂ (**19**, **20**)



In einen Schlenk, gefüllt mit 10mL trockenem THF, wurde DFMAr (**3**, 0.50g, 1.94mmol, 1.00eq) mittels Spritze über ein Septum zugegeben. Die orange Lösung wurde auf -80°C gekühlt und langsam *n*-Buthyllithium (**22**, 2.5M, 0.78mL, 1.94mmol, 1.00eq) mittels Spritze über ein Septum zugetropft. Während der Lithiierung bildete sich ein weißer Niederschlag. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung für weitere drei Stunden bei -80°C gerührt.

Währenddessen wurde in einem Schlenk ECl_2 in trockenem THF gelöst ($\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ (**19**, 0.45g 1.94mmol, 1.00eq), SnCl_2 (**20**, 0.37g, 1.94mmol, 1.00eq)). Das in THF gelöste Metallchlorid wurde bei -80°C langsam in die Reaktionslösung kanüliert und anschließend für weitere zwei Stunden bei -80°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur gebracht und weiter gerührt.

Nach 18 Stunden wurde die klare Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt und mit trockenem Pentan versetzt. Die klare Lösung wurde von dem LiCl-Niederschlag abdekantiert und bei -30°C aufbewahrt. Die orangebraune Lösung des DFMAr verfärbte sich bei Lithiierung und anschließender Zugabe des Metallchlorids **19** pink-orange bzw. bei **20** hell bernsteinfarben. Es wurden für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete (orange) Kristalle der Verbindung ?? erhalten.

Charakterisierung von **DFMArGeCl** (Verbindung **24**)

$^1\text{H-NMR}$ (δ , 25°C, 300.22 MHz, THF/ D_2O) 3.7 (sep, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.37 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 7.58 (t, 1H, Furan CH-CH-CH), 7.67 (m, 3H, *m*-,*p*-Dipp), 7.86 (d, 1H, Furan), 7.93 (d, 1H, Furan) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ , 25°C, 75.50 MHz, THF/ D_2O) 25.88 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.36 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.19 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) 30.14 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 50.72 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 108.72 (Furan, *Cq*-CH), 110.50 (Furan, CH-CH-CH), 123.56 (*m*-Dipp, CH), 123.91 (*p*-Dipp, CH), 141.98 (*o*-Dipp, *Cq*), 142.37 (Furan, *O-Cq*), 142.70 (*i*-Dipp, *Cq*), 151.41 (Furan, CH-O) ppm.

Charakterisierung von **DFMArSnCl** (Verbindung **26**)

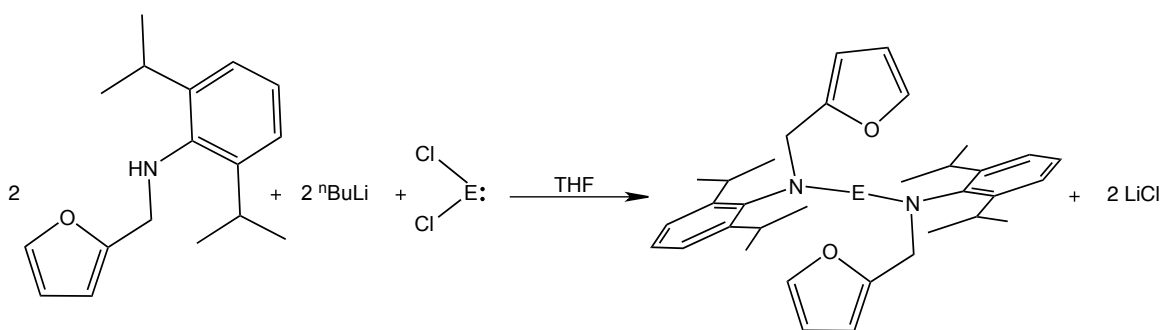
$^1\text{H-NMR}$ (δ , 25°C, 300.22 MHz, C_6D_6) 1.17 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.25 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.75 (sep, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.07 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 5.90 (d, 1H, Furan), 5.95 (t, 1H, Furan), 7.01 (d, 1H, Furan), 7.12 (m, 3H, *m*-,*p*-Dipp) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ , 25°C, 75.50 MHz, C_6D_6) 24.17 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.19 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.47 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 50.77 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 107.79 (Furan, Cq-CH), 110.09 (Furan, CH-CH-CH), 123.57 (*m*-Dipp, CH), 125.53 (*p*-Dipp, CH), 141.04 (*o*-Dipp, Cq), 141.42 (Furan, O-Cq), 149.22 (*i*-Dipp, Cq), 156.36 (Furan, CH-O) ppm.

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (δ , 25°C, 112.16 MHz, THF/ D_2O) -11.45 ppm.

Schmelzpunkt: 60°C

UV/VIS-Absorptionsmaxima: 284, 310, 380 nm



3 [$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{ON}$] 257.37 g mol^{-1}	22 [$\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$] 64.05 g mol^{-1}	19 , E = Ge (Dioxan-Komplex) [$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{GeCl}_2$] 231.62 g mol^{-1}	43 , E = Ge [$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{N}_2\text{Ge}$] 585.33 g mol^{-1}	96 [LiCl] 42.39 g mol^{-1}
		20 , E = Sn [SnCl_2] 189.62 g mol^{-1}	32 , E = Sn [$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{N}_2\text{Sn}$] 631.43 g mol^{-1}	

Die 2:1 Umsetzungen von DFMAr wurde mit folgenden Einsatzmengen analog der equimolaren Umsetzungen durchgeführt: DFMAr (**3**, 0.50g, 1.94mmol, 1.00eq) mittels Spritze über ein Septum zugegeben, *n*-Buthyllithium (**22**, 2.5M, 0.78mL, 1.94mmol, 1.00eq), $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ (**19**, 0.23g, 0.97mmol, 0.50eq), SnCl_2 (**20**, 0.18, 0.97mmol, 0.50eq).

Die orangebraune Lösung des DFMAr verfärbte sich bei Lithiierung und anschließender Zugabe des Metallchlorids **19** pink-orange bzw. bei **20**

hell bernsteinfarben. Es wurden für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindungen **43** (weiß) und **32** (orange) erhalten.

Charakterisierung von **DFMArGeDFMAr** (Verbindung **43**)

¹H-NMR (δ , 25 °C, 300.22 MHz, C₆D₆) 1.12 (d, 12H, CH(CH₃)₂), 1.28 (d, 12H, CH(CH₃)₂), 3.51 (sep, 4H, CH(CH₃)₂), 4.71 (s, 4H, CH₂-N), 5.60 (d, 2H, Furan), 5.80 (t, 2H, Furan), 6.91 (d, 2H, Furan), 7.10 (m, 6H, Dipp) ppm.

¹³C-NMR (δ , 25 °C, 75.50 MHz, C₆D₆) 24.13 (CH(CH₃)₂), 25.82 (CH(CH₃)₂), 27.94 (CH(CH₃)₂), 50.93 (CH₂-N), 108.58 (Furan, Cq-CH), 109.97 (Furan, CH-CH-CH), 123.66 (*m*-Dipp, CH), 126.74 (*p*-Dipp, CH), 141.76 (*o*-Dipp, Cq), 142.62 (Furan, O-Cq), 147.89 (*i*-Dipp, Cq), 153.34 (Furan, CH-O) ppm.

Schmelzpunkt: 137 °C

UV/VIS Absorptionsmaximum: 296 nm

Charakterisierung von **DFMArSnDFMAr** (Verbindung **32**)

¹H-NMR (δ , 25 °C, 300.22 MHz, C₆D₆) 1.15 (d, 12H, CH(CH₃)₂), 1.25 (d, 12H, CH(CH₃)₂), 3.60 (sep, 4H, CH(CH₃)₂), 4.67 (s, 4H, CH₂-N), 5.67 (d, 2H, Furan), 5.86 (t, 2H, Furan), 6.94 (d, 2H, Furan), 7.11 (m, 6H, Dipp) ppm.

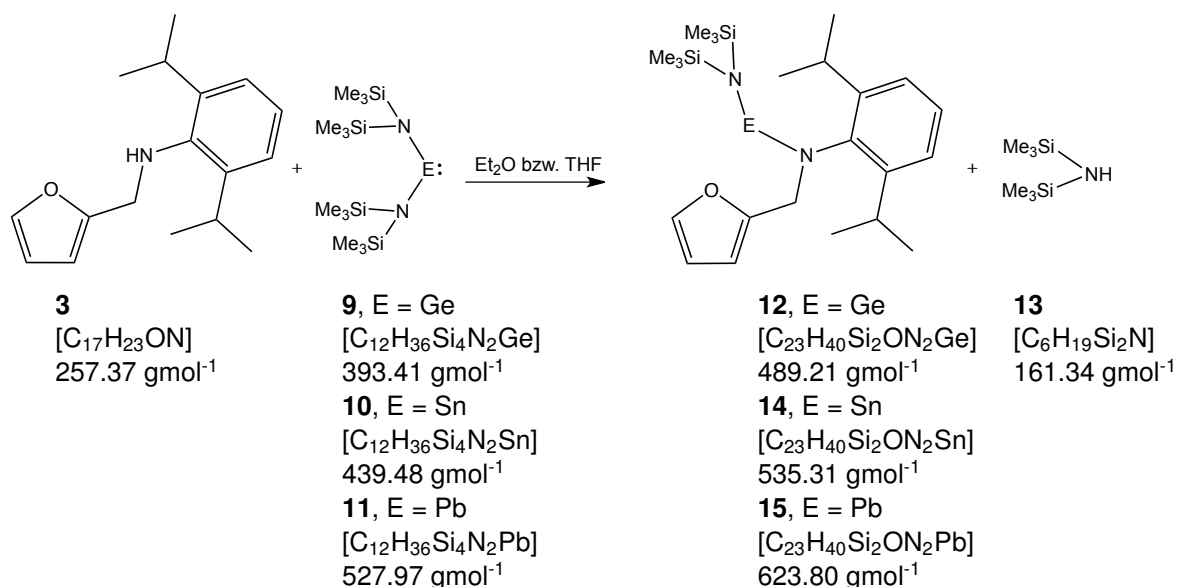
¹³C-NMR (δ , 25 °C, 75.50 MHz, C₆D₆) 24.46 (CH(CH₃)₂), 26.21 (CH(CH₃)₂), 27.59 (CH(CH₃)₂), 52.51 (CH₂-N), 108.00 (Furan, Cq-CH), 110.04 (Furan, CH-CH-CH), 123.61 (*m*-Dipp, CH), 125.91 (*p*-Dipp, CH), 141.41 (*o*-Dipp, Cq), 145.15 (Furan, O-Cq), 147.66 (*i*-Dipp, Cq), 154.80 (Furan, CH-O) ppm.

¹¹⁹Sn-NMR (δ , 25 °C, 112.16 MHz, C₆D₆) 311.58 ppm.

Schmelzpunkt: 120 °C

UV/VIS-Absorptionsmaxima: 238, 335 nm

4.5.2. Umsetzung von DFMAr (**3**) mit $E(N(TMS)_2)_2$ (**9**, **10**, **11**)



DFMAr (**3**, 0.05g, 0.19mmol, 1.00eq) wurde in THF bzw. Et_2O gelöst und mit $Sn(N(TMS)_2)_2$ (**10** in Et_2O , 0.09g, 0.19mmol, 1.00eq) bzw. $Pb(N(TMS)_2)_2$ (**11** in Et_2O , 0.096g, 0.19mmol, 1.00eq) versetzt. Für die Reaktion mit $Ge(N(TMS)_2)_2$ (Verbindung **9**) wurde dieses in situ aus $GeCl_2 \cdot \text{Dioxan}$ (**19**, 0.045g, 0.19mmol, 1.00eq) und $Li(N(TMS)_2)_2$ (**97**, 0.07g, 0.37mmol, 2.00eq) in THF hergestellt und nach 24 Stunden Reaktionszeit mit DFMAr (**3**, 0.05g, 0.19mmol, 1.00eq) versetzt.

Eine Verfärbung der orangebraunen Reaktionsgemische stellte sich sofort ein (Verbindung **14**: gelb, Verbindung **15**: orange, Verbindung **12**: orange). Die Reaktionslösungen wurden bei -30°C aufbewahrt.

Charakterisierung von **DFMArGe(N(TMS)₂)₂** (Verbindung **12**)

¹H-NMR (δ , 25°C , 300.22 MHz, THF/ D_2O) 0.21($HN(TMS)_2$), 0.38 ($DFMAr-Ge(N(TMS)_2)_2$), 1.16 (d, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.33 (d, 6H, $CH(CH_3)_2$), 5.13 (s, 2H, CH_2-N), 7.09 - 7.18 (m, 3H, *m-,p*-Dipp), 7.26 (d, 1H, Furan), 7.45 (t, 1H, Furan $CH-CH-CH$), 7.57 (d, 1H, Furan) ppm.

¹³C-NMR (δ , 25°C , 75.50 MHz, THF/ D_2O) 1.88 ($HN(TMS)_2$), 3.60 ($DFMAr-Ge(N(TMS)_2)_2$), 23.15 ($CH(CH_3)_2$), 23.84 ($CH(CH_3)_2$), 26.55

(CH(CH₃)₂), 27.55 (CH(CH₃)₂), 48.18 (CH₂-N), 109.15 (Furan, Cq-CH), 110.03 (Furan, CH-CH-CH), 122.77 (*m*-Dipp, CH), 123.19 (*p*-Dipp, CH), 123.94 (*o*-Dipp, Cq), 126.52 (Furan, O-Cq), 141.74 (*i*-Dipp, Cq), 147.54 (Furan, CH-O) ppm.

²⁹Si-NMR (δ, 25 °C, 112.16 MHz, THF/D₂O) -1.30 ppm.

Charakterisierung von **DFMArSn(N(TMS)₂)₂** (Verbindung **14**)

¹H-NMR (δ, 25 °C, 300.22 MHz, Et₂O, D₂O) 0.60 (HN(TMS)₂) 0.85 (DFMAr-Sn(N(TMS)₂)₂), 3.71 (sep, 2H, CH(CH₃)₂), 5.66 (s, 2H, CH₂-N), 6.17 (d, 1H, Furan), 6.64 (t, 1H, Furan, CH-CH-CH), 7.59 (m, 3H, *m*-,*p*-Dipp), 7.86 (d, 1H, Furan) ppm.

¹³C-NMR (δ, 25 °C, 75.50 MHz, Et₂O, D₂O) 2.21 (HN(TMS)₂), 4.27 (DFMAr-Sn(N(TMS)₂)₂), 23.64 (CH(CH₃)₂), 27.36 (C aliph.), 27.70 (CH(CH₃)₂), 50.38 (CH₂-N) 108.69 (Furan, Cq-CH), 110.18 (Furan, CH-CH-CH), 123.47 (*m*-Dipp, CH), 126.04 (*p*-Dipp, CH), 142.06 (*o*-Dipp, Cq), 143.42 (Furan, O-Cq), 147.57 (*i*-Dipp, Cq), 154.75 (Furan, CH-O) ppm.

²⁹Si-NMR (δ, 25 °C, 112.16 MHz, Et₂O, D₂O) -2.81 ppm.

¹¹⁹Sn-NMR (δ, 25 °C, 112.16 MHz, Et₂O, D₂O) 499.26 ppm.

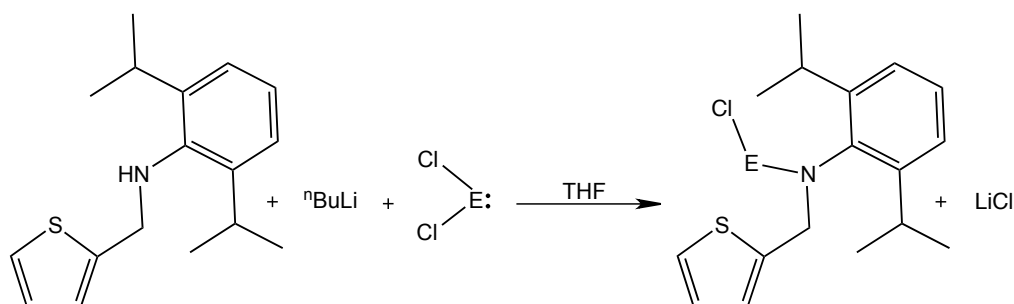
Charakterisierung von **DFMArPb(N(TMS)₂)₂** (Verbindung **15**)

¹H-NMR (δ, 25 °C, 300.22 MHz, THF/D₂O) 0.21 (HN(TMS)₂), 0.38 (DFMAr-Pb(N(TMS)₂)₂), 1.18 (d, 6H, CH(CH₃)₂), 1.26 (d, 6H, CH(CH₃)₂), 5.79 (s, 2H, CH₂-N), 7.08 - 7.18 (m, 3H, *m*-,*p*-Dipp), 7.26 (d, 1H, Furan), 7.29 (t, 1H, Furan CH-CH-CH), 7.44 (d, 1H, Furan) ppm.

¹³C-NMR (δ, 25 °C, 75.50 MHz, THF/D₂O) 1.86 (HN(TMS)₂), 3.68 (DFMAr-Pb(N(TMS)₂)₂), 23.77 (CH(CH₃)₂), 23.84 (CH(CH₃)₂), 26.74 (CH(CH₃)₂), 27.53 (CH(CH₃)₂), 54.51 (CH₂-N), 107.58 (Furan, Cq-CH), 109.68 (Furan, CH-CH-CH), 122.90 (*m*-Dipp, CH), 123.19 (*p*-Dipp, CH), 123.94 (*o*-Dipp, Cq), 124.81 (Furan, O-Cq), 141.60 (*i*-Dipp, Cq), 148.13 (Furan, CH-O) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (δ , 25 °C, 112.16 MHz, Et₂O, D₂O) 1.63 ppm.

4.5.3. Umsetzung von DTMAr (4) mit ECl₂ (19, 20)



4	22	19 , E = Ge (Dioxan-Komplex)	28 , E = Ge	96
[C ₁₇ H ₂₃ SN]	[C ₄ H ₉ Li]	[C ₄ H ₈ O ₂ GeCl ₂]	[C ₁₇ H ₂₂ SNGeCl]	[LiCl]
273.44 g mol ⁻¹	64.05 g mol ⁻¹	231.62 g mol ⁻¹	380.49 g mol ⁻¹	42.39 g mol ⁻¹
		20 , E = Sn	29 , E = Sn	
		[SnCl ₂]	[C ₁₇ H ₂₂ SNSnCl]	
		189.62 g mol ⁻¹	426.59 g mol ⁻¹	

Die Umsetzungen von DTMAr wurde mit folgenden Einsatzmengen analog den DFMAr Umsetzungen durchgeführt: DTMAr (**4**, 0.50g, 1.83mmol, 1.00eq), *n*-Buthyllithium (**22**, 2.5M, 0.73mL, 1.83mmol, 1.00eq), GeCl₂•Dioxan (**19**, 0.42g 1.83mmol, 1.00eq), SnCl₂(**20**, 0.35g, 1.83mmol, 1.00eq).

Die gelbe Lösung des DTMAr verfärbte sich bei Lithiierung und anschließender Zugabe des Metallchlorids **19** orange, bzw. bei **20** rot.

Charakterisierung von DTMArGeCl (Verbindung **28**)

$^1\text{H-NMR}$ (δ , 25 °C, 300.22 MHz, THF/D₂O) 0.79 (d, 6H, CH(CH₃)₂), 1.24(d, 6H, CH(CH₃)₂), 2.99 (sep, 2H, CH(CH₃)₂), 4.92 (s, 2H, CH₂-N), 6.66 (t, 1H, Thiophen CH-CH-CH), 6.71 (d, 1H, Thiophen), 6.78 (d, 1H, Thiophen), 7.01 (m, 3H, *m*-,*p*-Dipp) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ , 25 °C, 75.50 MHz, THF/D₂O) 23.661 (CH(CH₃)₂), 23.98 (CH(CH₃)₂), 28.29 (CH(CH₃)₂), 29.76 (CH(CH₃)₂), 52.41 (CH₂-N), 125.81 (*m*-Dipp, CH), 126.08 (*p*-Dipp, CH), 126.73 (Thiophen, CH-CH-CH), 127.01

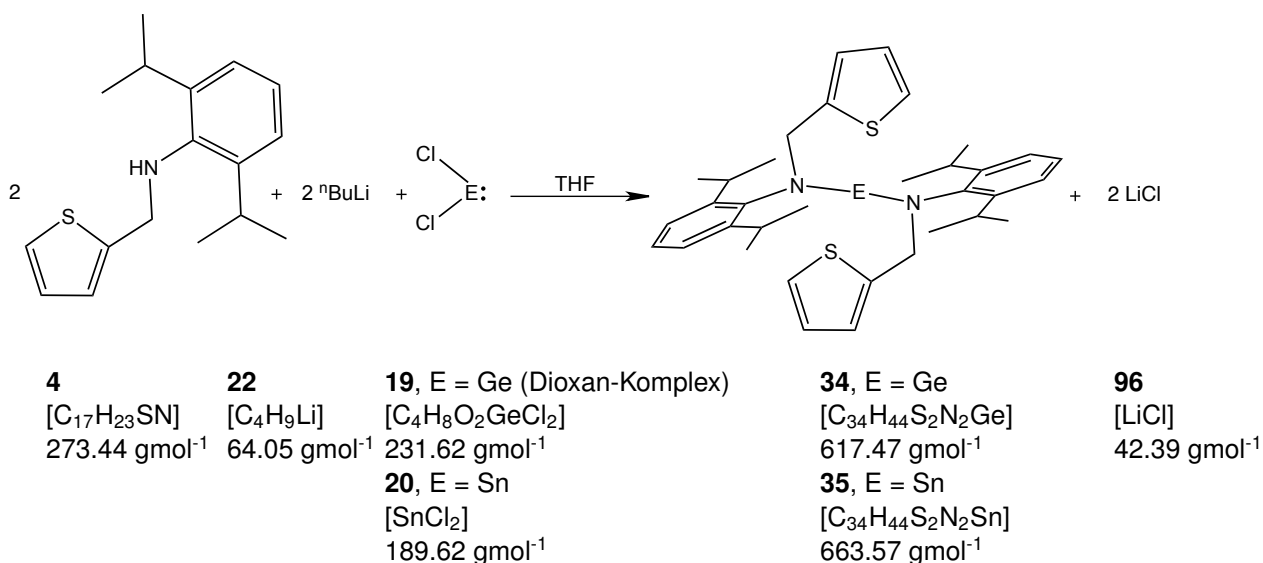
(Thiophen, Cq-CH), 140.54 (Thiophen, CH-S), 142.16 (*o*-Dipp, Cq), 146.57 (*i*-Dipp, Cq), 147.66 (Thiophen, Cq-S) ppm.

Charakterisierung von **DTMArSnCl** (Verbindung **29**)

¹H-NMR (δ , 25 °C, 300.22 MHz, THF/D₂O) 3.50(sep, 2H, CH(CH₃)₂), 5.37 (s, 2H, CH₂-N), 7.05 (d, 1H, Thiophen), 7.15 (t, 1H, Thiophen CH-CH-CH), 7.36-7.49 (m, 3H, *m*-,*p*-Dipp), 7.66 (d, 1H, Thiophen), ppm.

¹³C-NMR (δ , 25 °C, 75.50 MHz, THF/D₂O) 22.94 (CH(CH₃)₂), 23.82 (CH(CH₃)₂), 29.39 (CH(CH₃)₂), 30.05 (CH(CH₃)₂), 52.06 (CH₂-N), 123.26 (*m*-Dipp, CH), 123.82 (*p*-Dipp, CH), 124.60 (Thiophen, CH-CH-CH), 124.76 (Thiophen, Cq-CH), 126.02 (Thiophen, CH-S), 143.45 (*o*-Dipp, Cq), 146.09 (*i*-Dipp, Cq), 149.66 (Thiophen, Cq-S) ppm.

¹¹⁹Sn-NMR (δ , 25 °C, 112.16 MHz, THF/D₂O) (-25.98), -76.58 ppm.



Die 2:1 Umsetzungen von DTMAr wurde mit folgenden Einsatzmengen analog den 2:1 DFMAr Umsetzungen durchgeführt: DTMAr (**4**, 0.50g, 1.83mmol, 1.00eq), *n*-Buthyllithium (**22**, 2.5M, 0.73mL, 1.83mmol, 1.00eq), GeCl₂•Dioxan (**19**, 0.21g, 0.92mmol, 0.50eq), SnCl₂(**20**, 0.17, 0.92mmol, 0.50eq).

Die gelbe Lösung des DTMAr verfärbte sich bei Lithiierung und anschließender Zugabe des Metallchlorids **19** orange, bzw. bei **20** rot.

Charakterisierung von **DTMArGeDTMAr** (Verbindung **34**)

¹H-NMR (δ , 25 °C, 300.22 MHz, THF/D₂O) 1.37 (d, 12H, CH(CH₃)₂), 1.41 (d, 12H, CH(CH₃)₂), 3.51 (sep, 4H, CH(CH₃)₂), 5.12 (s, 4H, CH₂-N), 6.91 (d, 2H, Thiophen), 7.20 (t, 1H, Thiophen CH-CH-CH), 7.41 (d, 2H, Thiophen), 7.62 (m, 6H, Dipp) ppm.

¹³C-NMR (δ , 25 °C, 75.50 MHz, THF/D₂O) 22.62 (CH(CH₃)₂), 23.19 (CH(CH₃)₂), 28.62 (CH(CH₃)₂), 30.09 (CH(CH₃)₂), 52.65 (CH₂-N), 123.88 (*m*-Dipp, CH), 125.29 (*p*-Dipp, CH), 126.27 (CH-CH-CH thiophen), 126.92 (CH-CH-CH thiophen), 127.26 (CH-S thiophen), 142.48 (*o*-Dipp, Cq), 143.44 (*i*-Dipp, Cq), 147.96 (Cq-S thiophen) ppm.

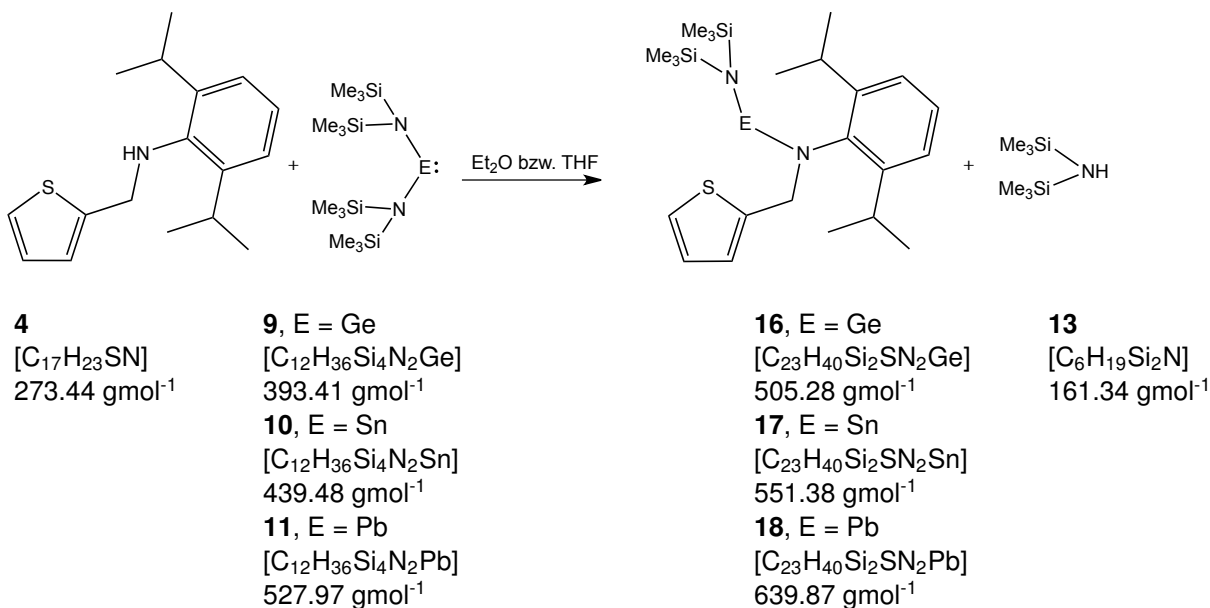
Charakterisierung von **DTMArSnDTMAr** (Verbindung **35**)

¹H-NMR (δ , 25 °C, 300.22 MHz, THF/D₂O) 1.13 (d, 12H, CH(CH₃)₂), 1.25 (d, 12H, CH(CH₃)₂), 3.20-3.26 (2xsep, 4H, CH(CH₃)₂), 4.82 (s, 4H, CH₂-N), 6.42 (d, 2H, Thiophen), 6.53 (t, 1H, Thiophen CH-CH-CH), 6.68 (d, 2H, Thiophen), 7.12 (m, 6H, Dipp) ppm.

¹³C-NMR (δ , 25 °C, 75.50 MHz, THF/D₂O) 24.02 (CH(CH₃)₂), 24.50 (CH(CH₃)₂), 27.90 (CH(CH₃)₂), 29.81 (CH(CH₃)₂), 54.72 (CH₂-N), 123.75 (*m*-Dipp, CH), 124.56 (*p*-Dipp, CH), 125.98 (Thiophen, CH-CH-CH), 126.61 (Thiophen, Cq-CH), 126.64 (Thiophen, CH-S), 144.40 (*o*-Dipp, Cq), 145.17 (*i*-Dipp, Cq), 147.74 (Thiophen, Cq-S) ppm.

¹¹⁹Sn-NMR (δ , 25 °C, 112.16 MHz, THF/D₂O) 382.36, (251,72) ppm.

4.5.4. Umsetzung von DTMAr (**4**) mit $E(N(TMS)_2)_2$ (**9**, **10**, **11**)



Die Umsetzungen von DTMAr wurde mit folgenden Einsatzmengen analog den DFMAr Umsetzungen durchgeführt: DTMAr (**4**, 0.05g, 0.18mmol, 1.00eq), $Sn(N(TMS)_2)_2$ (**10** in Et_2O , 0.08g, 0.18mmol, 1.00eq), $Pb(N(TMS)_2)_2$ (**11** in Et_2O , 0.097g, 0.18mmol, 1.00eq), $[GeCl_2 \cdot \text{Dioxan}]$ (**19**, 0.04g, 0.18mmol, 1.00eq), $Li(N(TMS)_2)_2$ (**97**, 0.06g, 0.37mmol, 2.00eq), DTMAr (**4**, 0.05g, 0.19mmol, 1.00eq)].

Eine Verfärbung der zu Beginn gelben Reaktionsgemische stellte sich sofort ein (Verbindung **17**: orange, Verbindung **18**: orange, Verbindung **16**: orangerot) Die Reaktionslösungen wurden bei $-30^\circ C$ aufbewahrt.

Charakterisierung von **DTMArGe(N(TMS)₂)₂** (Verbindung **16**)

¹H-NMR (δ , $25^\circ C$, 300.22 MHz, THF/D₂O) 0.19(HN(TMS)₂), 0.36 (DTMAr-Ge(N(TMS)₂)₂), 1.28-1.35 (d, 12H, CH(CH₃)₂), 4.35 (s, 2H, CH₂-N), 7.19 (m, 3H, *m*-,*p*-Dipp), 7.21 (t, 1H, Thiophen CH-CH-CH), 7.38 (d, 1H, Thiophen), 7.40 (d, 1H, Thiophen) ppm.

¹³C-NMR (δ , $25^\circ C$, 75.50 MHz, THF/D₂O) 1.89 (HN(TMS)₂), 4.59 (DTMAr-Ge(N(TMS)₂)₂), 22.89 (CH(CH₃)₂), 23.87 (CH(CH₃)₂), 27.61 (CH(CH₃)₂), 29.79 (CH(CH₃)₂), 50.47 (CH₂-N), 122.68 (*m*-Dipp, CH), 123.24 (*p*-Dipp, CH), 124.16 (Thiophen, CH-CH-CH), 124.34 (Thiophen, Cq-CH),

126.29 (Thiophen, CH-S), 142.66 (*o*-Dipp, Cq), 143.29 (*i*-Dipp, Cq), 144.02 (Thiophen, Cq-S) ppm.

²⁹Si-NMR (δ , 25 °C, 112.16 MHz, THF/D₂O) -1.88 ppm.

Charakterisierung von **DTMArSn(N(TMS)₂)₂** (Verbindung **17**)

¹H-NMR (δ , 25 °C, 300.22 MHz, Et₂O, D₂O) 0.28 (HN(TMS)₂) 0.55 (DTMAr-Sn(N(TMS)₂)₂), 6.54 (d, 1H, Thiophen), 6.92 (t, 1H, Thiophen CH-CH-CH), 7.14 (d, 1H, Thiophen), 7.29 (m, 3H, *m*-,*p*-Dipp) ppm.

¹³C-NMR (δ , 25 °C, 75.50 MHz, Et₂O, D₂O) 1.87 (DTMAr-Sn(N(TMS)₂)₂), 22.98 (CH(CH₃)₂), 24.17 (C aliph.), 27.03 (CH(CH₃)₂), 27.75 (CH(CH₃)₂), 48.72 (CH₂-N) 123.21(*m*-Dipp, CH), 124.55 (*p*-Dipp, CH), 125.89 (Thiophen, CH-CH-CH), 126.15 (Thiophen, Cq-CH), 127.09 (Thiophen, CH-S), 131.59 (*o*-Dipp, Cq), 142.83 (*i*-Dipp, Cq), 147.50 (Thiophen, Cq-S) ppm.

²⁹Si-NMR (δ , 25 °C, 112.16 MHz, Et₂O, D₂O) -2.84 ppm.

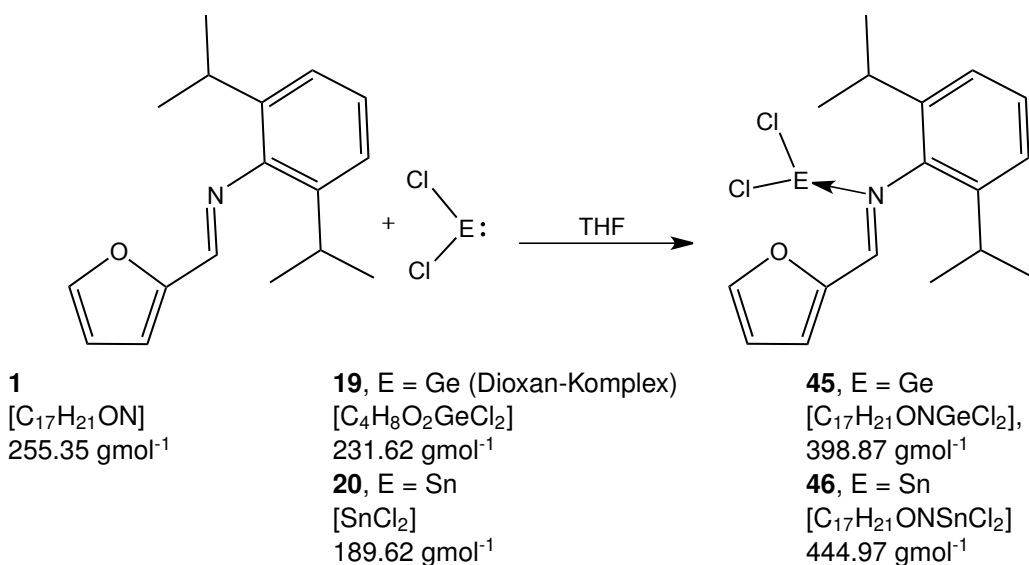
¹¹⁹Sn-NMR (δ , 25 °C, 112.16 MHz, Et₂O, D₂O) 494.50 ppm.

Charakterisierung von **DTMArPb(N(TMS)₂)₂** (Verbindung **18**)

¹H-NMR (δ , 25 °C, 300.22 MHz, THF/D₂O) 0.20 (HN(TMS)₂), 0.40 (DTMAr-Pb(N(TMS)₂)₂), 1.09 (d, 4H, CH(CH₃)₂), 1.25 (d, 4H, CH(CH₃)₂), 1.30 (d, 4H, CH(CH₃)₂), 4.36 (s, 2H, CH₂-N), 6.64 (d, 1H, Thiophen), 6.87 (t, 1H, Thiophen CH-CH-CH), 7.20 (m, 3H, *m*-,*p*-Dipp), 7.42 (d, 1H, Thiophen) ppm.

¹³C-NMR (δ , 25 °C, 75.50 MHz, THF/D₂O) 1.87 (HN(TMS)₂), 3.89 (DTMAr-Pb(N(TMS)₂)₂), 23.46 (CH(CH₃)₂), 23.86 (CH(CH₃)₂), 27.04 (CH(CH₃)₂), 27.62 (CH(CH₃)₂), 50.48 (CH₂-N), 107.58 (*m*-Dipp, CH), 109.68 (*p*-Dipp, CH), 122.90 (Thiophen, CH-CH-CH), 123.19 (Thiophen, Cq-CH), 123.94 (Thiophen, CH-S), 124.81 (*o*-Dipp, Cq), 141.60 (*i*-Dipp, Cq), 148.13 (Thiophen, Cq-S) ppm.

²⁹Si-NMR (δ , 25 °C, 112.16 MHz, THF/D₂O) -2.48 ppm.

4.5.5. Umsetzung von DFMA (1) mit ECl₂ (19, 20)

DFMA (**1**, 0.25g, 0.98mmol, 1.00eq) wurde in THF gelöst und mit GeCl₂•Dioxan (**19**, 0.23g, 0.98mol, 1.00eq) bzw. SnCl₂ (**20**, 0.19g, 0.98mmol, 1.00eq) versetzt. Nach einigen Stunden des Rührens, kam es zu einer Aufhellung der rotbraunen Lösungen (rote Lösung bei Verbindung **45**, orange Lösung bei Verbindung **46**). Die Reaktionslösungen wurden bei -30°C aufbewahrt. Es wurden für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete (orange) Kristalle der Verbindung DFMAGeCl₂ **45** erhalten.

Charakterisierung von DFMAGeCl₂ (Verbindung **45**)

¹H-NMR (δ, 25°C, 300.22 MHz, C₆D₆) 0.74 (d, 6H, CH(CH₃)₂), 1.18(d, 6H, CH(CH₃)₂), 3.04 (sep, 2H, CH(CH₃)₂), 5.37 (t, 1H, Furan, CH-CH-CH), 5.69 (d, 1H, Furan), 6.35 (d, 1H, Furan), 6.99 (m, 3H, *m-,p*-Dipp), 9.38 (s, 1H, CH=N) ppm.

¹³C-NMR (δ, 25°C, 75.50 MHz, C₆D₆) 23.49 (CH(CH₃)₂), 24.75 (CH(CH₃)₂), 28.52 (CH(CH₃)₂), 109.99 (Furan, CH-CH-CH), 113.15 (Furan, Cq-CH), 124.73 (*m*-Dipp, CH), 127.02 (*p*-Dipp, CH), 128.57 (*o*-Dipp, Cq), 140.80 (Furan, CH-O), 143.62 (*i*-Dipp, Cq), 149.72 (Furan, Cq-O), 155.62 (CH=N) ppm.

Schmelzpunkt: 120°C

UV/VIS-Absorptionsmaxima: 265, 285, 450 nm

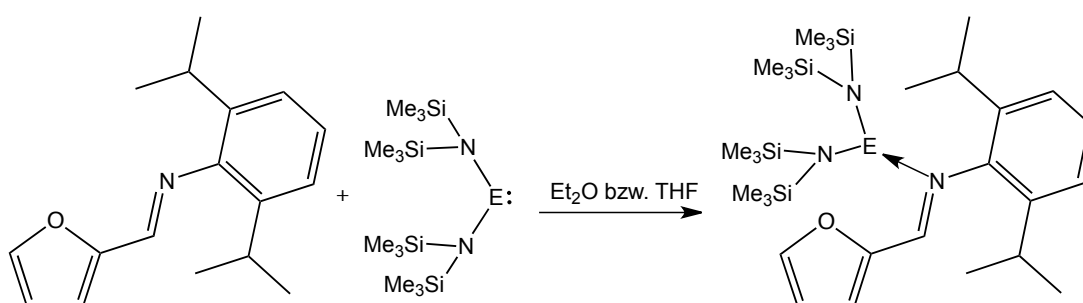
Charakterisierung von **DFMASnCl₂** (Verbindung **46**)

¹H-NMR (δ , 25 °C, 300.22 MHz, THF/D₂O) 1.19-1.25 (d, 12H, CH(CH₃)₂), 3.07(sep, 2H, CH(CH₃)₂), 6.69 (t, 1H, Furan CH-CH-CH), 7.13 (d, 1H, Furan), 7.18 (m, 3H, *m*-,*p*-Dipp), 7.83 (d, 1H, Furan), 8.12 (s, 1H, CH=N) ppm.

¹³C-NMR (δ , 25 °C, 75.50 MHz, THF/D₂O) 22.96 (CH(CH₃)₂), 23.60 (CH(CH₃)₂), 27.79 (CH(CH₃)₂), 27.97 (CH(CH₃)₂), 111.92 (Furan, CH-CH-CH), 114.38 (Furan, C_q-CH), 122.67 (*m*-Dipp, CH), 123.88 (*p*-Dipp, CH), 137.19 (*o*-Dipp, C_q), 147.70 (Furan, CH-O), 149.49 (*i*-Dipp, C_q), 150.57 (Furan, C_q-O), 152.40 (CH=N) ppm.

¹¹⁹Sn-NMR (δ , 25 °C, 112.16 MHz, THF/D₂O) -210.03 ppm.

4.5.6. Umsetzung von DFMA (**1**) mit E(N(TMS)₂)₂ (**9**, **10**, **11**)



1
[C₁₇H₂₁ON]
255.35 gmol⁻¹

9, E = Ge
[C₁₂H₃₆Si₄N₂Ge]
393.41 gmol⁻¹

10, E = Sn
[C₁₂H₃₆Si₄N₂Sn]
439.48 gmol⁻¹

11, E = Pb
[C₁₂H₃₆Si₄N₂Pb]
527.97 gmol⁻¹

48, E = Ge
[C₂₉H₅₇Si₄ON₃Ge]
648.76 gmol⁻¹

49, E = Sn
[C₂₉H₅₇Si₄ON₃Sn]
694.83 gmol⁻¹

50, E = Pb
[C₂₉H₅₇Si₄ON₃Pb]
783.32 gmol⁻¹

DFMA (**1**, 0.25g, 0.98mmol, 1.00eq) wurde in THF bzw. Et₂O gelöst und mit Sn(N(TMS)₂)₂ (**10** in Et₂O, 0.43g, 0.98mmol, 1.00eq) bzw. Pb(N(TMS)₂)₂ (**11** in THF, 0.52g, 0.98mmol, 1.00eq) versetzt. Für die Reaktion mit

Ge(N(TMS)₂)₂ (Verbindung **9**) wurde dies in situ aus GeCl₂•Dioxan (**19**, 0.05g, 0.22mmol, 1.00eq) und Li(N(TMS)₂)₂ (**97**, 0.07g, 0.44mmol, 2.00eq) in THF hergestellt und nach 24 Stunden Reaktionszeit mit DFMA (**1**, 0.055g, 0.22mmol, 1.00eq) versetzt. Eine Verfärbung der zu Beginn hellbraun gefärbten Reaktionsgemische, stellte sich sofort ein (Verbindung **49**: dunkelrot, Verbindung **50**: dunkelrot-grün ("Kernöl-Effekt"), Verbindung **48**: orangerot). Die Reaktionslösungen wurden bei -30 °C aufbewahrt.

Charakterisierung von **DFMAGe(N(TMS)₂)₂** (Verbindung **48**)

¹H-NMR (δ, 25 °C, 300.22 MHz, THF/D₂O) 0.20 (DFMA-Ge(N(TMS)₂)₂), 1.08 (d, 6H, CH(CH₃)₂), 1.36 (d, 6H, CH(CH₃)₂), 3.11 (sep, 2H, CH(CH₃)₂), 6.76 (t, 1H, Furan, CH-CH-CH), 7.23 (m, 3H, *m*-,*p*-Dipp), 8.02 (d, 1H, Furan), 8.15 (d, 1H, Furan), 9.28 (s, 1H, CH=N) ppm.

¹³C-NMR (δ, 25 °C, 75.50 MHz, THF/D₂O) 1.87 (DFMA-Sn(N(TMS)₂)₂), 22.97 (CH(CH₃)₂), 23.24 (CH(CH₃)₂), 24.28 (C aliph.), 27.85 (CH(CH₃)₂), 28.49 (CH(CH₃)₂), 113.91 (Furan, CH-CH-CH), 116.84 (Furan, C_q-CH), 123.90 (*m*-Dipp, CH), 127.79 (*p*-Dipp, CH), 139.93 (*o*-Dipp, C_q), 145.75 (Furan, CH-O), 150.66 (*i*-Dipp, C_q), 152.47 (Furan C_q-O), 154.73 (CH=N) ppm.

²⁹Si-NMR (δ, 25 °C, 112.16 MHz, THF/D₂O) -2.06 ppm.

Charakterisierung von **DFMASn(N(TMS)₂)₂** (Verbindung **49**)

¹H-NMR (δ, 25 °C, 300.22 MHz, Et₂O, D₂O) 0.40 (DFMA-Sn(N(TMS)₂)₂), 3.33 (sep, 2H, CH(CH₃)₂), 3.50 (sep, 2H, CH(CH₃)₂), 6.85 (t, 1H, Furan, CH-CH-CH), 7.33 (d, 1H, Furan), 7.40 (m, 3H, *m*-,*p*-Dipp), 7.94 (d, 1H, Furan), 8.33 (s, 1H, CH=N) ppm.

¹³C-NMR (δ, 25 °C, 75.50 MHz, Et₂O, D₂O) 2.24 (DFMA-Sn(N(TMS)₂)₂), 23.32 (CH(CH₃)₂), 23.73 (CH(CH₃)₂), 27.98 (CH(CH₃)₂), 28.26 (CH(CH₃)₂), 111.95 (Furan, CH-CH-CH), 113.50 (Furan, C_q-CH-CH), 122.84 (*m*-Dipp, CH), 123.91 (*p*-Dipp, CH), 137.31 (*o*-Dipp, C_q), 145.38 (Furan, CH-O), 149.60 (*i*-Dipp, C_q), 150.64 (Furan, C_q-O), 152.79 (CH=N) ppm.

²⁹Si-NMR (δ , 25 °C, 112.16 MHz, Et₂O, D₂O) -2.26 ppm

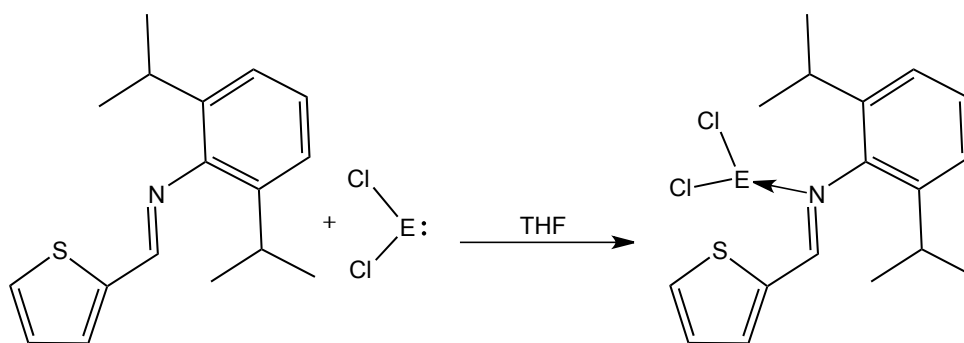
¹¹⁹Sn-NMR (δ , 25 °C, 112.16 MHz, Et₂O, D₂O) 770.50 ppm.

Charakterisierung von **DFMAPb(N(TMS)₂)₂** (Verbindung **50**)

¹H-NMR (δ , 25 °C, 300.22 MHz, THF/D₂O) 0.14 (DFMA-Pb(N(TMS)₂)₂), 1.23 (d, 12H, CH(CH₃)₂), 3.07 (sep, 2H, CH(CH₃)₂), 6.68 (t, 1H, Furan CH-CH-CH), 7.12 (d, 1H, Furan), 7.17 (m, 3H, *m*-,*p*-Dipp), 7.80 (d, 1H, Furan), 8.11 (s, 1H, CH=N) ppm.

¹³C-NMR (δ , 25 °C, 75.50 MHz, THF/D₂O) 1.89 (Ligand-Pb(N(TMS)₂)₂), 22.97 (CH(CH₃)₂), 27.79 (CH(CH₃)₂), 111.87 (Furan, CH-CH-CH), 114.18 (Furan, C_q-CH), 122.65 (*m*-Dipp, CH), 123.85 (*p*-Dipp, CH), 137.17 (*o*-Dipp, C_q), 145.60 (Furan, CH-O), 149.51 (*i*-Dipp, C_q), 150.55 (Furan, C_q-O), 152.45 (CH=N) ppm.

²⁹Si-NMR (δ , 25 °C, 112.16 MHz, Et₂O, D₂O) 1.62 ppm

4.5.7. Umsetzung von DTMA (2) mit ECl₂ (19, 20)

2
[C₁₇H₂₁SN]
271.42 g·mol⁻¹

19, E = Ge (Dioxan-Komplex)
[C₄H₈O₂GeCl₂]
231.62 g·mol⁻¹
20, E = Sn
[SnCl₂]
189.62 g·mol⁻¹

51, E = Ge
[C₁₇H₂₁SNGeCl₂],
414.94 g·mol⁻¹
52, E = Sn
[C₁₇H₂₁SNSnCl₂]
461.04 g·mol⁻¹

DTMA (**2**, 0.25g, 0.92mmol, 1.00eq) wurde in THF gelöst und mit GeCl₂·Dioxan (**19**, 0.21g, 0.92mol, 1.00eq) bzw. SnCl₂ (**20**, 0.18g, 0.98mmol, 1.00eq) versetzt. Es konnte keine signifikante Farbveränderung der hellgrün-gelben Lösungen beobachtet werden. Die Reaktionslösungen wurden bei -30 °C aufbewahrt.

Charakterisierung von **DTMAGeCl₂** (Verbindung **51**)

¹H-NMR (δ, 25 °C, 300.22 MHz, THF/D₂O) 1.08 (d, 6H, CH(CH₃)₂), 1.30 (d, 6H, CH(CH₃)₂), 3.07 (sep, 2H, CH(CH₃)₂), 7.34 (t, 1H, Thiophen CH-CH-CH), 7.52 (m, 3H, *m*-,*p*-Dipp), 7.72 (d, 1H, Thiophen), 8.40 (d, 1H, Thiophen), 9.69 (s, 1H, CH=N) ppm.

¹³C-NMR (δ, 25 °C, 75.50 MHz, THF/D₂O) 22.88 (CH(CH₃)₂), 25.05 (CH(CH₃)₂), 27.96 (CH(CH₃)₂), 28.51 (CH(CH₃)₂), 122.66 (*m*-Dipp, CH), 125.59 (*p*-Dipp, CH), 128.15 (Thiophen, CH-CH-CH), 130.30 (Thiophen, Cq-CH), 131.92 (Thiophen, CH-S), 137.39 (*o*-Dipp, Cq), 141.74 (*i*-Dipp, Cq), 155.38 (Thiophen, S-Cq), 162.76 (CH=N) ppm.

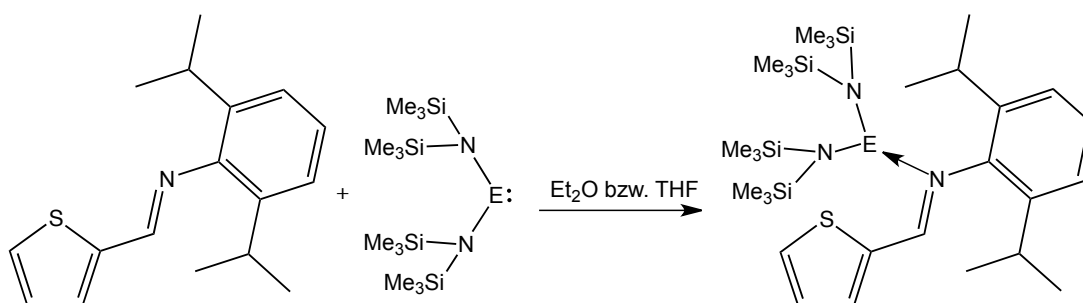
Charakterisierung von **DTMASnCl₂** (Verbindung **52**)

$^1\text{H-NMR}$ (δ , 25 °C, 300.22 MHz, THF/D₂O) 1.21-1.25 (d, 12H, CH(CH₃)₂), 3.07 (sep, 2H, CH(CH₃)₂), 7.11 (t, 1H, Thiophen CH-CH-CH), 7.16 (m, 3H, *m*-,*p*-Dipp), 7.59 (d, 1H, Thiophen), 7.71 (d, 1H, Thiophen), 8.39 (s, 1H, CH=N) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ , 25 °C, 75.50 MHz, THF/D₂O) 22.89 (CH(CH₃)₂), 24.26 (CH(CH₃)₂), 27.96 (CH(CH₃)₂), 122.66 (*m*-Dipp, CH), 123.92 (*p*-Dipp, CH), 127.56 (Thiophen, CH-CH-CH), 130.28 (Thiophen, C_q-CH), 131.91 (Thiophen, CH-S), 137.37 (*o*-Dipp, C_q), 142.92 (*i*-Dipp, C_q), 149.05 (Thiophen, S-C_q), 155.34 (CH=N) ppm.

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (δ , 25 °C, 112.16 MHz, THF/D₂O) -210.77 ppm.

4.5.8. Umsetzung von DTMA (2) mit E(N(TMS)₂)₂ (9, 10, 11)



2
[C₁₇H₂₁SN]
271.42 gmol⁻¹

9, E = Ge
[C₁₂H₃₆Si₄N₂Ge]
393.41 gmol⁻¹

10, E = Sn
[C₁₂H₃₆Si₄N₂Sn]
439.48 gmol⁻¹

11, E = Pb
[C₁₂H₃₆Si₄N₂Pb]
527.97 gmol⁻¹

54, E = Ge
[C₂₉H₅₇Si₄SN₃Ge]
664.83 gmol⁻¹

55, E = Sn
[C₂₉H₅₇Si₄SN₃Sn]
710.90 gmol⁻¹

56, E = Pb
[C₂₉H₅₇Si₄SN₃Pb]
799.39 gmol⁻¹

Die Umsetzungen von DTMA wurde mit folgenden Einsatzmengen analog den DFMA Umsetzungen durchgeführt: DTMA (**2**, 0.25g, 0.92mmol, 1.00eq), Sn(N(TMS)₂)₂ (**10** in Et₂O, 0.41g, 0.92mmol, 1.00eq), Pb(N(TMS)₂)₂ (**11**, 0.48g, 0.92mmol, 1.00eq), [GeCl₂•Dioxan (**19**, 0.05g, 0.22mmol, 1.00eq), Li(N(TMS)₂)₂ (**97**, 0.07g, 0.44mmol, 2.00eq) DTMA (**2**, 0.058g, 0.22mmol, 1.00eq)].

Eine Verfärbung der, zu Beginn hellgrün-gelb gefärbten Reaktionsgemische stellte sich sofort ein (Verbindung **55**: orange, Verbindung **56**: grün-orange, Verbindung **54**: orangerot). Die Reaktionslösungen wurden bei -30°C aufbewahrt.

Charakterisierung von **DTMAGe(N(TMS)₂)₂** (Verbindung **54**)

¹H-NMR (δ , 25 °C, 300.22 MHz, THF/D₂O) -0,12 (DTMA-Ge(N(TMS)₂)₂), 1.14 (d, 6H, CH(CH₃)₂), 1.36 (d, 6H, CH(CH₃)₂), 3.14 (sep, 2H, CH(CH₃)₂), 7.40 (t, 1H, Thiophen CH-CH-CH), 7.56 (m, 3H, *m*-,*p*-Dipp), 8.11 (d, 1H, Thiophen), 8.29 (d, 1H, Thiophen), 9.68 (s, 1H, CH=N) ppm.

¹³C-NMR (δ , 25 °C, 75.50 MHz, THF/D₂O) 1.87 (DTMA-Ge(N(TMS)₂)₂), 22.89 (CH(CH₃)₂), 25.01 (CH(CH₃)₂), 28.01 (CH(CH₃)₂), 28.53 (CH(CH₃)₂), 125.51 (*m*-Dipp, CH), 128.00 (*p*-Dipp, CH), 128.99 (Thiophen, CH-CH-CH), 140.53 (Thiophen, C_q-CH), 141.63 (*o*-Dipp, C_q), 143.02 (*i*-Dipp, C_q), 143.56 (Thiophen, S-C_q), 162.16 (CH=N) ppm.

²⁹Si-NMR (δ , 25 °C, 112.16 MHz, THF/D₂O) -1.89 ppm

Charakterisierung von **DTMASn(N(TMS)₂)₂** (Verbindung **55**)

¹H-NMR (δ , 25 °C, 300.22 MHz, Et₂O, D₂O) 0.33 (DTMA-Sn(N(TMS)₂)₂), 3.27 (sep, 2H, CH(CH₃)₂), 7.28 (t, 1H, Thiophen CH-CH-CH), 7.32 (m, 3H, *m*-,*p*-Dipp), 7.65 (d, 1H, Thiophen), 7.73 (d, 1H, Thiophen), 8.50 (s, 1H, CH=N) ppm.

¹³C-NMR (δ , 25 °C, 75.50 MHz, Et₂O, D₂O) 2.24 (DTMA-Sn(N(TMS)₂)₂), 23.20 (CH(CH₃)₂), 24.31 (CH(CH₃)₂), 28.09 (CH(CH₃)₂), 28.45 (CH(CH₃)₂), 122.80 (*m*-Dipp, CH), 124.20 (*p*-Dipp, CH), 127.42 (Thiophen, CH-CH-CH), 130.15 (Thiophen, C_q-CH), 131.43 (Thiophen, CH-S), 137.43 (*o*-Dipp, C_q), 143.17 (*i*-Dipp, C_q), 149.10 (Thiophen, S-C_q), 154.76 (CH=N) ppm.

²⁹Si-NMR (δ , 25 °C, 112.16 MHz, Et₂O, D₂O) -2.26 ppm.

¹¹⁹Sn-NMR (δ , 25 °C, 112.16 MHz, Et₂O, D₂O) 740.65 ppm.

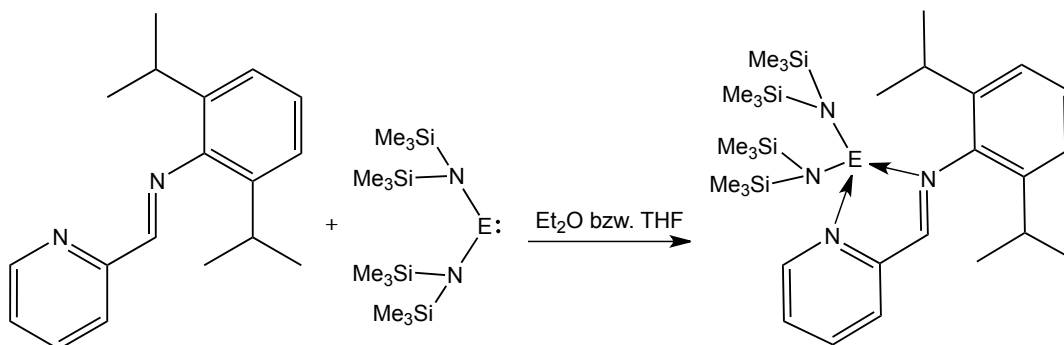
Charakterisierung von **DTMAPb(N(TMS)₂)₂** (Verbindung **56**)

¹H-NMR (δ , 25 °C, 300.22 MHz, THF/D₂O) 0.13 (DTMA-Pb(N(TMS)₂)₂), 1.22 (d, 12H, CH(CH₃)₂), 3.07 (sep, 2H, CH(CH₃)₂), 7.06 - 7.23 (t, 1H, Thiophen CH-CH-CH; m, 3H, *m*-,*p*-Dipp), 7.57 (d, 1H, Thiophen), 7.70 (d, 1H, Thiophen), 8.39 (s, 1H, CH=N) ppm.

¹³C-NMR (δ , 25 °C, 75.50 MHz, THF/D₂O) 1.90 (DTMA-Pb(N(TMS)₂)₂), 22.07 (CH(CH₃)₂), 22.89 (CH(CH₃)₂), 27.95 (CH(CH₃)₂), 28.81 (CH(CH₃)₂), 122.63 (*m*-Dipp, CH), 123.90 (*p*-Dipp, CH), 127.50 (Thiophen, CH-CH-CH), 130.20 (Thiophen, C_q-CH), 131.80 (Thiophen, CH-S), 137.35 (*o*-Dipp, C_q), 142.95 (*i*-Dipp, C_q), 149.06 (Thiophen, S-C_q), 155.30 (CH=N) ppm.

²⁹Si-NMR (δ , 25 °C, 112.16 MHz, Et₂O, D₂O) -2.49, -1.06 ppm.

4.5.9. Umsetzung von 2,6-Diisopropyl-*N*-(pyridin-2ylmethyl)-anilin, DPMA (**94**) mit $E(N(TMS)_2)_2$ (**9**, **10**, **11**)



94
[C₁₈H₂₂N₂]
266.83 gmol⁻¹

9, E = Ge
[C₁₂H₃₆Si₄N₂Ge]
393.41 gmol⁻¹
10, E = Sn
[C₁₂H₃₆Si₄N₂Sn]
439.48 gmol⁻¹
11, E = Pb
[C₁₂H₃₆Si₄N₂Pb]
527.97 gmol⁻¹

86, E = Ge
[C₃₀H₅₈Si₄N₄Ge]
660.24 gmol⁻¹
87, E = Sn
[C₃₀H₅₈Si₄N₄Sn]
706.31 gmol⁻¹
91, E = Pb
[C₃₀H₅₈Si₄N₄Pb]
794.80 gmol⁻¹

DPMA (**94**, 0.25g, 0.94mmol, 1.00eq) wurde in THF gelöst und mit $Sn(N(TMS)_2)_2$ (**10**, 0.41g, 0.94mmol, 1.00eq) bzw. $Pb(N(TMS)_2)_2$ (**11**, 0.50g, 0.94mmol, 1.00eq) versetzt. Eine Verfärbung der braunen Reaktionsgemische stellte sich nach ca. fünf Minuten ein (Verbindung **85**: rotbraun, Verbindung **91**: dunkelgrün) Die Reaktionslösungen wurden bei -30°C aufbewahrt. Es wurden für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete (rote) Kristalle der Verbindungen **85** erhalten.

Charakterisierung von **DPMASnDPMA** (Verbindung **85**)

¹H-NMR (δ , 25°C, 300.22 MHz, THF/D₂O) 1.11 (d, 24H, CH(CH₃)₂), 3.10 (sep, 4H, CH(CH₃)₂), 6.32 (t, 1H, pyridin), 6.60 (t, 1H, pyridin), 6.73 (t, 1H, pyridin), 6.95 (t, 1H, pyridin), 7.02-7.20 (m, 6H, Dipp), 7.24 (d, 1H, pyridin), 7.56 (d, 1H, pyridin), 8.23 (d, 1H, pyridin), 8.42 (d, 1H, pyridin) ppm.

¹³C-NMR (δ , 25°C, 75.50 MHz, THF/D₂O) 23.17 (CH(CH₃)₂), 28.07 (CH(CH₃)₂), 120.50/122.98 (*p*-Dipp, CH), 122.85/123.12 (*m*-Dipp, CH),

124.60 (pyridin, N-CH-CH) 124.73 (pyridin, N-CH-CH), 135.89/136.46 (pyridin, Cq-CH-CH), 137.07 (*o*-Dipp, Cq), 145.71/148.88 (*i*-Dipp, Cq), 147.35/149.54 (pyridin, CH-N), 154.80/154.89 (pyridin, N-Cq), 171.71/176.59 (Sn-C=N) ppm.

Schmelzpunkt: 160 °C

UV/VIS-Absorptionsmaxima: 275, 350, 510 nm

Charakterisierung von **DPMAPb(N(TMS)₂)₂** (Verbindung **91**)

¹H-NMR (δ , 25 °C, 300.22 MHz, THF/D₂O) 0.13 (DPMA-Pb(N(TMS)₂)₂), 1.27 (d, 12H, CH(CH₃)₂), 3.04 (sep, 2H, CH(CH₃)₂), 7.18 (m, 3H, *m*-,*p*-Dipp), 7.45 (t, 1H pyridin), 7.90 (t, 1H, pyridin), 8.12 (d, 1H, pyridin), 8.35 (s, 1H, CH=N), 8.73 (d, 1H, pyridin) ppm.

¹³C-NMR (δ , 25 °C, 75.50 MHz, THF/D₂O) 1.91 (Ligand-Pb(N(TMS)₂)₂), 22.92 (CH(CH₃)₂), 27.90 (CH(CH₃)₂), 120.54 (*p*-Dipp, CH), 122.74 (*m*-Dipp, CH), 124.19 (pyridin, N-CH-CH) 125.16 (pyridin, N-CH-CH), 136.34 (pyridin, Cq-CH-CH), 136.83 (*o*-Dipp, Cq), 148.82 (*i*-Dipp, Cq), 149.62 (pyridin, CH-N), 154.59 (pyridin, N-Cq), 163.70 (C=N) ppm.

²⁹Si-NMR (δ , 25 °C, 112.16 MHz, THF/D₂O) -2.48 ppm.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Mögliche Konfigurationen der divalenten Verbindungen der vierten Hauptgruppe	3
1.2	Dimerisierung durch wechselseitiges Donor- und Akzeptor-Verhalten	4
1.3	Unterschied der planaren Alkene und des verdrillten Distannens	5
1.4	Thermodynamische Stabilisierung durch intra- bzw. intermolekular koordinierende Elektronendonoren (jeweils links und mittig) und kinetische Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten (rechts)	5
1.5	Zyklische Alkyl-Silylen, -Germylen und -Stannylen ²³⁻²⁵	7
1.6	Durch sperrige Arylsubstituenten stabilisierte Germylene, Stannylene und Plumbylene ^{9,26-29,31,32}	7
1.7	Bis(2,4,6-tris(trifluormethyl)-phenyl)-Germylen ³⁵ -Stannylen ³⁶ und Plumbylen ³⁷	8
1.8	Stabilisierung durch Elektronendonoren in α -Position	9
1.9	Stabilisierung durch unterschiedliche vicinale Donoratome ⁴⁵ (links), Sauerstoff als Donoratom in α -Position ⁴⁶ (mittig), Schwefel als Donoratom in α -Position ⁴⁷ (rechts)	10
1.10	Vicinaler Sauerstoff und sperrige Substituenten ^{8,48} (links), vicinaler Sauerstoff und intramolekulare Koordination ⁸ (mittig), vicinaler Schwefel und sperrige Substituenten ⁴⁹ (rechts)	11
1.11	Koordination einer Aminofunktionalität an ein Germylen ⁵⁰ (links außen) und an ein Stannylen ⁵¹ (links), Sauerstoff-koordiniertes Germylen ⁵³ (rechts), Pyridin-koordiniertes Germylen und -Stannylen ^{8,52} (rechts außen)	11
1.12	Stabilisierung von dihalogenierten Germylenen und Stannylenen mittels Koordination von Carbenen ⁵⁴⁻⁵⁶ (beide links), und Iminopyridinen ⁵⁷ (beide rechts)	12
1.13	THF-koordiniertes Germylen ^{58,59} (links), Dioxan-koordiniertes Germaniumchlorid ⁶⁰ (rechts)	12

1.14 Dreifach Stannylen-kordiniertes Palladium $\text{Pd}(\text{Sn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3)^{61}$ (links), die ersten Tetrylen- Übergangsmetallkomplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5((\text{MR}_2)\text{THF})$ mit $(\text{MR}_2 = \text{GeMe}_2, \text{SnMe}_2 \text{ oder } \text{Sn-tBu}_2)^{62,63}$ (rechts)	13
3.1 Viergliedriger Übergangszustand bei Reaktion der aminofunktionalisierten Liganden mit $\text{E}(\text{N}(\text{TMS})_2)_2$ (9, 10, 11)	49
3.2 Optimierte Geometrie des heteroleptischen Stannylens $\text{DFMArSnN}(\text{TMS})_2$ (14)	53
3.3 Optimierte Geometrie des Stannylen-Radikals $\text{DFMArSn}\cdot$ (38)	53
3.4 Optimierte Geometrie des homoleptischen Germylens DFMArGeDFMAr (43)	54
3.5 Optimierte Geometrie der Verbindung DFMArGeCl (24)	54
3.6 LUMO des DFMAr Liganden	56
3.7 Freies Elektronenpaar am Stickstoff des Liganden im HOMO	56
3.8 HOMO (rot) und LUMO (grün) des Amido-Germylens (12)	56
3.9 HOMO (rot) und LUMO (grün) des Stannylenchlorids (26)	56
3.10 HOMO (rot) und LUMO (grün) des homoleptischen Stannylens (32)	57
3.11 Vergleich des berechneten (rot) und gemessenen (schwarz) UV/VIS Spektrums des Liganden DFMAr (3), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))	58
3.12 Vergleich des berechneten (rot) und gemessenen (schwarz) UV/VIS Spektrums der Verbindung DFMArSnCl (26), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))	59
3.13 Vergleich des berechneten (rot) und gemessenen (schwarz) UV/VIS Spektrums der Verbindung DFMArGeDFMAr (43), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))	59
3.14 Vergleich des berechneten (rot) und gemessenen (schwarz) UV/VIS Spektrums der Verbindung DFMArSnDFMAr (32), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))	60
3.15 Vergleich des berechneten (rot) und gemessenen (schwarz) IR Spektrums des Liganden DFMAr (3)	61

3.16 Vergleich des berechneten (rot) und gemessenen (schwarz) IR Spektrums der Verbindung DFMArSnCl (26)	62
3.17 Vergleich des berechneten (rot) und gemessenen (schwarz) IR Spektrums der Verbindung DFMArGeDFMAr (43)	62
3.18 Vergleich des berechneten (rot) und gemessenen (schwarz) IR Spektrums der Verbindung DFMArSnDFMAr (32)	63
3.19 Molekülstruktur in Festphase DFMArSnCl (26)	66
3.20 optimierte Struktur DFMArSnCl (26)	66
3.21 Optimierte Struktur DFMArGeDFMAr (43)	67
3.22 Zweites Konformer der Verbindung DFMArGeDFMAr (reduzierte Darstellung)	67
3.23 Molekülstruktur in Festphase DFMArGeDFMAr (43)	68
3.24 Optimierte Struktur DFMArSnDFMAr (32)	69
3.25 Zweites Konformer der Verbindung DFMArSnDFMAr (reduzierte Darstellung)	69
3.26 Molekülstruktur in Festphase DFMArSnDFMAr (32)	69
3.27 Bader Analyse der berechneten Verbindung DFMArGeDFMAr (43), DI-Werte sind rot eingezeichnet	72
3.28 Bader Analyse der berechneten Verbindung DFMArSnDFMAr (32), DI-Werte sind rot eingezeichnet	72
3.29 Bader Analyse der berechneten Verbindung DFMArSnCl (26), DI-Werte sind rot eingezeichnet	72
3.30 Ausrichtung des Thiophenrings zum Germanium eines Konformers der Verbindung DTMArGeCl (28), als Beispiel einer möglichen Orientierung	74
3.31 Ausrichtung des Thiophenrings zum Germanium eines Konformers der Verbindung DTMArGeCl, als Beispiel einer möglichen Orientierung	74
3.32 LUMO des DTMAr Liganden	75
3.33 Freies Elektronenpaar am Stickstoff des Liganden im HOMO	75
3.34 HOMO (rot) und LUMO (grün) des Germynchlorids (28)	76
3.35 HOMO (rot) und LUMO (grün) des Amido-Stannylens (17)	76
3.36 HOMO (rot) und LUMO (grün) des homoleptischen Germyns (34)	76

3.37 Vergleich des berechneten (orange) und gemessenen (schwarz) UV/VIS Spektrums des Liganden DTMAr (4), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))	77
3.38 Auf die Intensität eins normiertes, berechnetes UV Spektrums des Germynchlorids DTMArGeCl (28), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))	78
3.39 Vergleich des berechneten (rot) und gemessenen (schwarz) IR Spektrums des Liganden DTMAr (4)	79
3.40 Auf die Intensität eins normiertes, berechnetes IR Spektrum des homoleptisches Stannylens DTMArSnDTMAr (35)	79
3.41 Molekülstruktur in Festphase DTMArSnOOSnDimer (44)	82
3.42 Optimierte Struktur DTMArSnOOSnDimer (44)	82
3.43 Bader Analyse der berechneten Verbindung DTMArSnOOSnDimer (44), DI-Werte sind rot eingezeichnet	83
3.44 Optimierte Struktur der Verbindung DFMArSn (58)	87
3.45 Optimierte Struktur der Verbindung DFMArSnCl ₂ (46)	87
3.46 LUMO des Liganden DFMA	88
3.47 Freies Elektronenpaar des Stickstoff im HOMO	88
3.48 HOMO (rot) und LUMO (grün) des Dichloro-Germyns (45)	89
3.49 Das HOMO (rot) und LUMO (grün) des Stannylens (58)	89
3.50 Vergleich des berechneten (rot) und gemessenen (schwarz) UV/VIS Spektrums des Liganden DFMA (1), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))	90
3.51 Vergleich des berechneten (rot) und gemessenen (schwarz) UV/VIS Spektrums der Verbindung DFMArGeCl ₂ (45), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))	90
3.52 Vergleich des berechneten (rot) und experimentell ermittelten (schwarz) IR Spektrums des Liganden DFMA (1)	92
3.53 Vergleich des berechneten (rot) und experimentell ermittelten (schwarz) IR Spektrums des Dichloro-Germyns DFMArGeCl ₂ (45)	92
3.54 Molekülstruktur in Festphase DFMA (1)	94

3.55 Molekülstruktur in Festphase DFMAGeCl ₂ (45)	95
3.56 optimierte Struktur DFMAGeCl ₂ (45)	95
3.57 Bader Analyse der Verbindung DFMAGeCl ₂ (45), DI-Werte sind rot eingezeichnet	96
3.58 Berechnete Struktur der Verbindung DTMAPb 67	98
3.59 Berechnete Struktur der Verbindung DTMAPbCl ₂ 52	98
3.60 LUMO des DTMA Liganden	99
3.61 Freies Elektronenpaar des Stickstoffs im HOMO	99
3.62 HOMO (rot) und LUMO (grün) des Dichloro-Germylens (51) . . .	99
3.63 HOMO (rot) und LUMO (grün) des Stannylens (60)	99
3.64 Vergleich des berechneten (orange) und experimentell (schwarz) ermittelten UV Spektrums des Liganden DTMA (2), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))	100
3.65 Auf die Intensität eins normiertes, berechnetes UV Spektrums des Dichloro-Germylens DTMAGeCl ₂ (51), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))	101
3.66 Vergleich des berechneten (orange) und experimentell ermittelten (schwarz) IR Spektrums des Liganden DTMA (2) . . .	102
3.67 Auf die Intensität eins normiertes, berechnetes IR Spektrums des reduzierten Stannylens DTMASn (60)	102
3.68 Molekülstruktur in Festphase DTMA (2)	103
3.69 2,6-Diisopropyl- <i>N</i> -(thiophen-2ylmethyl)-anilin) DTMA (2) . . .	104
3.70 2,6-Diisopropyl- <i>N</i> -(thiophen-2ylethyl)-anilin) DTEA (70) . . .	104
3.71 reduziertes Germylen (73) des erweiterten Ligandensystems DTEA	104
3.72 Germylendichlorid (75) des erweiterten Ligandensystems DFEA	104
3.73 optimierte Struktur der Verbindung DPMAGeNTMS ₂ (86), (reduzierte Abbildung für bessere Übersicht)	107
3.74 optimierte Struktur der Verbindung DPMASnCl ₂ (84)	107
3.75 LUMO des DPMA Liganden	108
3.76 Freies Elektronenpaar des Stickstoffes im HOMO	108
3.77 HOMO (rot) und LUMO (grün) des Germylens (79)	108
3.78 HOMO (rot) und LUMO (grün) des Dichloro-Stannylens (84) . . .	108

3.79 HOMO (rot) und LUMO (grün) des homoleptischen Stannylens DPMASnDPMA (85)	109
3.80 Vergleich des berechneten (braun) und experimentell ermittelten (schwarz) UV Spektrums der Verbindung DPMASnDPMA (85), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))	110
3.81 Auf die Intensität eins normiertes, berechnetes UV Spektrums des Liganden DPMA (94), inklusive einer Darstellung der am Übergang beteiligten Molekülorbitale (besetzt (rot), unbesetzt (grün))	110
3.82 Auf die Intensität eins normiertes, berechnetes IR Spektrums des Liganden DPMA (94)	111
3.83 Vergleich des berechneten und experimentell ermittelten IR Spektrums der Verbindung DPMASnDPMA 85	112
3.84 Molekülstruktur in Festphase DPMASnDPMA (85)	114
3.85 optimierte Struktur DPMASnDPMA (85)	114
3.86 Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung der Verbindung (85)	115
3.87 Bader Analyse der Verbindung DPMASnDPMA (85), DI-Werte sind rot eingezeichnet	117
3.88 Heteronuklearer Komplex durch Einbinden eines Kations zwischen die Heterozyklen eines homoleptischen Germylens . .	119
4.1 Funktionalauswahl, durch Vergleich der optimierten Geometrien in Gasphase mit der Molekülstruktur der Verbindung DPMASnCl ₂ 84 in Festphase	125
4.2 Absolute Abweichungen der Bindungslängen der optimierten Strukturen von der Molekülstruktur in Festphase	125
4.3 Mit PBE0 optimierte Geometrie des Stannylens DPMASnCl ₂ 84 .	125

Tabellenverzeichnis

3.1	Freie Reaktionsenergien ΔG_{298} , Singulett-Triplett Energieunterschiede ΔE_{ST} , sowie HOMO-LUMO-Energieunterschiede $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ der DFMAr-stabilisierten Tetrylene	52
3.2	Berechnete Strukturparameter der DFMAr-stabilisierten Tetrylene	55
3.3	Berechnete Übergänge der UV/VIS Spektroskopie der DFMAr-stabilisierten Tetrylene (das Symbol \diamond bezeichnet das Absorptionsmaximum) mit zugehöriger Oszillatorstärke f_{osc} in atomaren Einheiten	60
3.4	Vergleich der Banden der symmetrischen C-N Streckschwingung und der C-N Bindungslängen, DFMAr-stabilsierter Tetrylene . .	63
3.5	Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten NMR spektroskopischen Daten der DFMAr-stabilisierten Tetrylene . .	65
3.6	Vergleich der Bindungslängen [pm] der optimierten Struktur und der Molekülstruktur in Festphase DFMArSnCl (26)	66
3.7	Vergleich der Bindungslängen [pm] der optimierten Struktur und der Molekülstruktur in Festphase DFMArGeDFMAr (43)	68
3.8	Vergleich der Bindungslängen [pm] der optimierten Struktur und der Molekülstruktur in Festphase DFMArSnDFMAr (32)	70
3.9	Berechnete Elektronen Lokalisations Indizes $L(A)$, Delocalisations Indizes $DI(A, B)$ und $\Delta(A)$ optimierter Geometrien der erhaltenen Kristallstrukturen	71
3.10	Freie Reaktionsenergien ΔG_{298} , Singulett-Triplett Energieunterschiede ΔE_{ST} , sowie HOMO-LUMO-Energieunterschiede $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ der DTMAr-stabilisierten Tetrylene	73
3.11	Berechnete Strukturparameter der DTMAr-stabilisierten Tetrylene	74
3.12	Berechnete Übergänge der UV/VIS Spektroskopie der DTMAr-stabilisierten Tetrylene (das Symbol \diamond bezeichnet das Absorptionsmaximum) mit zugehöriger Oszillatorstärke f_{osc} in atomaren Einheiten	78

3.13 Vergleich der Banden der symmetrischen C-N Streckschwingung und der C-N Bindungslängen, DTMAr-stabilisierter Tetrylene . . .	80
3.14 Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten NMR spektroskopischen Daten der DTMAr-stabilisierten Tetrylene . . .	80
3.15 Vergleich der Bindungslängen [pm] der optimierten Struktur und der Molekülstruktur in Festphase DTMArSnOOSnDimer (44) . . .	82
3.16 Berechnete Elektronen Lokalisations-Indizes $L(A)$, Delokalisations-Indizes $DI(A, B)$ und $\Delta(A)$ optimierter Geometrien der erhaltenen Kristallstruktur der Verbindung DTMArSnOOSnDimer (44)	83
3.17 Freie Reaktionsenergien ΔG_{298} , Singulett-Triplett Energieunterschiede ΔE_{ST} , sowie HOMO-LUMO-Energieunterschiede $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ der DFMA-stabilisierten Tetrylene	86
3.18 Strukturelle Parameter der DFMA-stabilisierten Tetrylene	87
3.19 Berechnete und (gegebenenfalls) experimentell ermittelte Übergänge der UV/VIS Spektroskopie der DFMA-stabilisierten Tetrylene (das Symbol \diamond bezeichnet das Absorptionsmaximum) mit zugehöriger Oszillatorstärke f_{osc} in atomaren Einheiten	91
3.20 Vergleich der Banden der symmetrischen C=N Streckschwingung und der C=N Bindungslängen, DFMA-stabilisierter Tetrylene	93
3.21 Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten NMR spektroskopischen Daten der DFMA-stabilisierten Tetrylene	93
3.22 Vergleich der Bindungslängen [pm] der optimierten Struktur und der Molekülstruktur in Festphase DFMA (1)	94
3.23 Vergleich der Bindungslängen [pm] der optimierten Struktur und der Molekülstruktur in Festphase DFMAGeCl ₂ (45)	95
3.24 Berechnete Elektronen Lokalisations Indizes $L(A)$, Delokalisations Indizes $DI(A, B)$ und $\Delta(A)$ optimierter Geometrien der erhaltenen Kristallstrukturen	96
3.25 Freie Reaktionsenergien ΔG_{298} , Singulett-Triplett Energieunterschiede ΔE_{ST} , sowie HOMO-LUMO-Energieunterschiede $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ der DTMA-stabilisierten Tetrylene	97
3.26 Berechnete Strukturparameter der DTMA-stabilisierten Tetrylene	98

3.27	Berechnete Übergänge der UV/VIS Spektroskopie der DTMA-stabilisierten Tetrylene (das Symbol \diamond bezeichnet das Absorptionsmaximum) mit zugehöriger Oszillatorstärke f_{osc} in atomaren Einheiten	101
3.28	Vergleich der Banden der symmetrischen C=N Streckschwingung und der C=N Bindungslängen, DTMA-stabilisierter Tetrylene . . .	102
3.29	Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten NMR spektroskopischen Daten der DTMA-stabilisierten Tetrylene . . .	103
3.30	Vergleich der Bindungslängen [pm] der optimierten Struktur und der Molekülstruktur in Festphase DTMA (2)	103
3.31	Vergleich der freien Reaktionsenergien, sowie Bindungsabstände des Tetrelatoms (E = Ge, Sn, Pb) zu dem Donoratom (N, Y = S, O), der erweiterten (DYEA) und unveränderten (DYMA) Liganden	105
3.32	Freie Reaktionsenergien ΔG_{298} , Singulett-Triplett Energieunterschiede ΔE_{ST} , sowie HOMO-LUMO-Energieunterschiede $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ der DPMA-stabilisierten Tetrylene	106
3.33	Strukturelle Parameter der DPMA-stabilisierten Tetrylene	107
3.34	Berechnete und (gegebenenfalls) experimentell ermittelte Übergänge der UV/VIS Spektroskopie der DPMA-stabilisierten Tetrylene (das Symbol \diamond bezeichnet das Absorptionsmaximum) mit zugehöriger Oszillatorstärke f_{osc} in atomaren Einheiten	111
3.35	Vergleich der Banden der C=N Streckschwingung und der C=N Bindungslängen, DPMA-stabilisierter Tetrylene	112
3.36	Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten NMR spektroskopischen Daten der DPMA-stabilisierten Tetrylene . . .	113
3.37	Vergleich der Bindungslängen [pm] der optimierten Struktur und der Molekülstruktur in Festphase DPMASnDPMA (85)	114
3.38	Berechnung der Acidität	116
3.39	Berechnete Elektronen Lokalisations-Indizes $L(A)$, Delokalisations-Indizes $DI(A, B)$ und $\Delta(A)$ optimierter Geometrien der erhaltenen Kristallstrukturen	117
4.1	NMR-Messfrequenzen	122

*

Literaturverzeichnis

- [1] Breslow, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79(7), 1762–1763.
- [2] Arduengo, A.; Harlow, R.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113(1), 361–363.
- [3] Davidson, P. J.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1973**, 317.
- [4] Kolesnikow, S.; Schirjaew, W.; Nefedov, O. *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim.*, **1966**, 584.
- [5] Brauer, G. *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*. Enke, Stuttgart, **1954**.
- [6] Goldberg, D.; Harris, D.; Lappert, M.; Thomas, K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1976**, 261.
- [7] Harris, D.; Lappert, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1974**, 895.
- [8] Mizuhata, Y.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 3479–3511.
- [9] Kano, N.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Organometallics*, **1997**, 16, 2748.
- [10] Saito, M.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Chem. Lett.*, **1996**, 265.
- [11] Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Miles, S. J.; Thorne, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1984**, 480.
- [12] Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press, **1984**.
- [13] Klinkhammer, K.; Fässler, T.; Grützmacher, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 124.
- [14] Skinner, H. A.; Sutton, L. E. *Trans. Faraday Soc.*, **1940**, 36, 1209.

- [15] Power, P. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, PP 2939–2951.
- [16] Amberger, E. *Angew. Chem.*, **1959**, 71, 372.
- [17] Neumann, W.; Kühlein, K. *Liebigs Ann. Chem.*, **1959**, 1, 683.
- [18] Nefedov, O.; Manakov, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1966**, 5(12), 1021–1038.
- [19] Harison, P. *Pergamon*, **1995**, 2, 305.
- [20] Davidson, P.; Harris, D.; Lappert, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 2268.
- [21] Cotton, J.; Davidson, P.; Lappert, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1976**, 2275.
- [22] Cotton, J.; Davidson, P.; Lappert, M.; Donaldson, J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1976**, 2286.
- [23] Kira, M.; Ishida, S.; Iwamoto, T.; Kabuto, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9722.
- [24] Kira, M.; Ishida, S.; Iwamoto, T.; Ichinohe, M.; Kabuto, C.; Ignatovich, L.; Sakurai, H. *Chem. Lett.*, **1999**, 263.
- [25] Kira, M.; Yauchibara, R.; Hirano, R.; Kabuto, C.; Sakurai, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7785.
- [26] Tokitoh, N.; Saito, M.; Okazaki, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 2065.
- [27] Saito, M.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Organometallics*, **1996**, 15, 4531.
- [28] Weidenbruch, M.; Schlaefke, J.; Schaefer, A.; Peters, K.; Schnering, H.; Marsmann, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 1846.
- [29] Jutzi, P.; Schmidt, H.; Neumann, B.; Stammler, H. *Organometallics*, **1996**, 15, 741.
- [30] Simons, R.; Pu, L.; Olmstead, M.; Power, P. *Organometallics*, **1997**, 16, 1920.
- [31] Tokitoh, N.; Matsumoto, T.; Manmaru, K.; Okazaki, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8855.

- [32] Kano, N.; Shibata, K.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Organometallics*, **1999**, *18*, 2999.
- [33] Hurn, K.; Rugar, P.; Payne, N.; Baines, K. *Organometallics*, **2007**, *26*, 5569.
- [34] Tsumuraya, T.; Sato, S.; Ando, W. *Organometallics*, **1988**, *7*, 2015.
- [35] IV, J. B.; Holl, M.; Kamp, J. *Organometallics*, **1997**, *16*, 2743.
- [36] Takeda, N. *PhD Thesis*, **1996**.
- [37] Brooker, S.; Buijink, J.; Edelmann, F. *Organometallics*, **1991**, *10*, 25.
- [38] Arduengo, A.; Dias, H.; Harlow, R.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*(14), 5530.
- [39] Herrmann, W. A.; Böhm, V. P. W.; Gstöttmayr, C. W. K.; Grosche, M.; Reisinger, C.; Weskam, T. *J. Organomet. Chem.*, **2001**, PP 617 – 618.
- [40] Herrmann, W.; Denk, M.; Bohm, J.; Scherer, W.; Klingan, F.; Bock, H.; Solouki, B.; Wagner, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, 1485.
- [41] Denk, M.; Lennon, R.; Hayashi, R.; West, R.; Belyakov, A. V.; Verne, H. P.; Haaland, A.; Wagner, M.; Metzler, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 2691.
- [42] Gans-Eichler, T.; Gudat, D.; Nieger, K. M. M. *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 1162.
- [43] Arduengo, A.; Goerlich, J.; Marshall, W. *Liebigs Annalen*, **1997**, *2*, 365–374.
- [44] Alder, R.; Butts, C.; ; Orpen, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*(44), 11526.
- [45] Braunschweig, H.; Chorley, R.; Hitchcock, P.; Lappert, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 1311.
- [46] Spikes, G.; Peng, Y.; Fettinger, J.; Steiner, J.; Power, P. *Chem. Commun.*, **2005**, 6041.
- [47] Kano, N.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Organometallics*, **1997**, *16*, 4237.
- [48] Cetinkaya, B.; Gumrukcu, I.; Lappert, M.; Atwood, L.; Rogers, R.; Zaworotko, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 2088.

- [49] Hitchcock, P.; Lappert, M.; Samways, B.; Weinberg, E. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1983**, 1492.
- [50] Schmidt, H.; Keitemeyer, S.; Neumann, B.; Stammler, H.; Schoeller, W.; Jutzi, P. *Organometallics*, **1998**, *17*, 2149.
- [51] Cardin, C.; Cardin, D.; Constantine, S.; Todd, A.; Teat, S.; Coles, S. *Organometallics*, **1998**, *17*, 2144.
- [52] Zhang, S.; Conlin, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 4272.
- [53] Jutzi, P.; Keitemeyer, S.; Neumann, B.; Stammler, A.; Stammler, H. *Organometallics*, **2001**, *20*, 42.
- [54] Rupar, P.; Jennings, M.; Baines, K. *Organometallics*, **2008**, *27*, 5043.
- [55] Rupar, P.; Staroverov, V.; Ragogna, P.; Baines, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 15138.
- [56] A.J.Arduengo; Dias, H.; Calabrese, J.; Davidson, F. *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 1541.
- [57] Flock, J. PhD thesis, Technische Universität Graz, **2012**.
- [58] Neumann, W. *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 311.
- [59] Barrau, J.; Rima, G. *Coordination Chemistry Reviews*, **1998**, *180*, 593.
- [60] Kolesnikow, S. P. .; Schirjaew, W.; Nefedov, O. M. *Sir. chim.*, **1966**, 584.
- [61] Hitchcock, P.; Lappert, M.; Misra, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1985**, 863.
- [62] Marks, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 7090.
- [63] Brice, M.; Cotton, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 4529.
- [64] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, **1996**.
- [65] Cramer, C. *Essentials of Computational Chemistry, Theories an Models*. John Wiley Sons, **2004**.
- [66] Atkins, P. W.; de Paula, J. *Physikalische Chemie*. WILEY-VCH Verlag, **2006**.

- [67] Schroedinger, E. *Annalen der Physik*, **1926**, 79, 361 – 376.
- [68] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.*, **1980**, 58(8), 1200.
- [69] Becke, A. *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098.
- [70] Laming, G.; Termath, V.; Handy, N. *J. Chem. Phys.*, **1993**, 99, 8765.
- [71] Filatov, M.; Theil, W. *Mol. Phys.*, **1997**, 91, 847.
- [72] Handy, N.; Cohen, A. J. *Mol. Phys.*, **2001**, 99, 403.
- [73] Perdew, J.; Wang, Y. *Phys. Rev. B*, **1986**, 33(8800).
- [74] Becke, A. *J. Chem. Phys.*, **1986**, 84, 4524.
- [75] Lacks, D.; Gordon, R. *Phys. Rev. A*, **1993**, 47, 4681.
- [76] Perdew, J.; Burke, K.; Enzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865.
- [77] Becke, A. *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88, 1053.
- [78] Perdew, J. *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 8822.
- [79] Perdew, J. *Electronic Structure of Solids 91*. Akademie Verlag: Berlin, **1991**.
- [80] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785.
- [81] Becke, A.; Roussel, M. *Phys. Rev. A*, **1989**, 39, 3761.
- [82] Proynov, E.; Sirois, S.; Salahub, D. *Int. J. Quantum Chem.*, **1997**, 64, 427.
- [83] Becke, A. *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104, 1040.
- [84] Schmider, H.; Becke, A. *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 9624.
- [85] Imamura, Y.; Scuseria, G.; Martin, R. *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116, 6458.
- [86] Krieger, J.; Chen, J.; Iafrate, G.; Savin, A. in *Electron Correlations and Material Properties*, Gonis, A.; Kioussis, N., Eds., 463. Plenum: New York, 1999.
- [87] Perdew, J.; Kurth, S.; Zupan, A.; Blaha, P. *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 82, 2544.

- [88] Boese, A.; Handy, N. *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, 9559.
- [89] Tao, J.; Perdew, J.; Staroverov, V.; Scuseria, G. *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, *91*, 146401.
- [90] van Voorhis, T.; Scuseria, G. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*, 400.
- [91] Becke, A. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648.
- [92] Stephens, P.; Devlin, F.; Chabalowski, C.; Frisch, M. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 623.
- [93] Hoe, W.-M.; Cohen, A.; Handy, N. *Chem. Lett.*, **2001**, *341*, 319.
- [94] Xu, X.; Goddard, W. *Proc. Natl. Acad. Sci*, **2004**, *101*, 2673.
- [95] Adamo, C.; Barone, V. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *274*, 242.
- [96] Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 664.
- [97] Adamo, C.; Cossi, M.; Barone, V. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1999**, *493*, 145.
- [98] Boys, S. *Proc. R. Soc. London Ser.*, **1950**, *A 200*, 542.
- [99] Hehre, W.; Steward, R.; Pople, J. *J. Chem. Phys.*, **1969**, *51*, 2657.
- [100] Raffinetti, R. *J. Chem. Phys.*, **1973**, *58*, 4452.
- [101] Dunning, T. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 1007.
- [102] Hellmann, H. *J. Chem. Phys.*, **1935**, *3*, 61.
- [103] London, F. *J. Phys. Radium*, **1937**, *8*, 397.
- [104] Schindler, M.; Kutzelnigg, W. *J. Chem. Phys.*, **1982**, *76*, 1919.
- [105] Parr, R. G.; Ayers, P. W.; Nalewajski, R. F. *J. Phys. Chem.*, **2005**, *109*, 3957 – 3959.
- [106] Matta, C. F.; Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem.*, **2006**, *110*, 6365 – 6371.
- [107] Gillespie, R.; Hargittai, I. *The VSEPR Model of Molecular Geometry*. Allyn and Bacon, **1991**.

- [108] Hargittai, M.; Schultz, G.; Hargittai, I. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **2001**, *50*(11), 1903–1915.
- [109] Bojan, R. V.; de Luzuriaga, J. M. L.; Monge, M.; Olmos, M. E. *J. Organometal. Chem.*, **2010**, *695*, 2385–2393.
- [110] Lina, T.-P.; Gualcob, P.; Ladeirac, S.; Amgouneb, A.; Bourissoub, D.; Gabbai, F. P. *Comptes Rendus Chimie*, **2010**, *13*, 1168–1172.
- [111] Zhang, J.-J.; Hu, S.-M.; Wu, X.-T.; Du, W.-X.; Fu, R.-B.; Wang, L.-S. *Inorg. Chem. Comm.*, **2003**, *6*, 744–747.
- [112] Suljanovic, A. *Design and Synthesis of Polysilazanes*. PhD thesis, Technische Universität Graz, **2011**.
- [113] Matulis, V.; Halauko, Y.; Ivashkevich, O.; Gaponik, P. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **2009**, *909*, 19–24.
- [114] W.P.Leung; W.H.Kwok; L.H.Weng; L.T.Low; Z.Y.Zhou; T.C.Mak. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**.
- [115] Hoffmann, R. *J. Am. Soc.*, **1968**, *90*, 1475.
- [116] Cobas, J. C.; Sardina, F. J. Mestre-c. software package for desktop computers. concepts magn. reson., 19a: 80–96. doi: 10.1002/cmr.a.10089, 2003.
- [117] Menges, F. Spekwin32 - software für optische spektroskopie, version 1.71.6, 2011.
- [118] Neese, F. Orca-an ab initio, density functional and semiempirical program package, version 2.6. university of bonn, 2008.
- [119] Allouche, A. R. Gabedit a graphical user interface for computational chemistry softwares, 2011.
- [120] Keith, T. A. Aimall (version 12.06.03),tk gristmill software, overland park ks, usa, 2012.
- [121] Laaksonen, L. gopenmol-a graphics program for the analysis and display of molecular dynamics trajectories. j. mol. graph. 10: 33-34, 1992.
- [122] Schindler, M.; Fleischer, U.; Kutzelnigg, W. *The IGLO-Method: Ab Initio Calculation and Interpretation of NMR Chemical Shifts and Magnetic Susceptibilities*, volume 23. Springer Verlag, Heidelberg, **1990**.

Anhang A

Geometrien

A.1. DFMAr

DFMAr

42

E = -790.926214563

C	-2.320671	1.614368	-0.895228
O	-1.081787	1.065145	-0.937263
C	-0.973473	0.227546	0.130239
C	-2.125854	0.245787	0.843788
C	-3.004031	1.153121	0.176573
C	0.316149	-0.483922	0.280300
N	0.575361	-1.372142	-0.855236
C	1.819779	-2.056541	-0.807409
C	2.931888	-1.591323	-1.537631
C	4.121711	-2.308540	-1.470969
C	4.231257	-3.444796	-0.685610
C	3.133612	-3.891320	0.028006
C	1.914767	-3.221973	-0.028954
C	2.819239	-0.358179	-2.412860
C	4.127929	0.408876	-2.571506
C	0.715475	-3.782283	0.707174
C	0.371545	-5.188354	0.214976
C	0.918161	-3.775170	2.221731
C	2.251627	-0.719536	-3.789903
H	0.268767	-1.076726	1.195249
H	4.985791	-1.965821	-2.028017
H	3.218192	-4.790781	0.629281
H	5.171933	-3.982301	-0.634927
H	-0.135780	-3.142436	0.463524
H	1.153568	-2.775189	2.594811
H	0.017028	-4.125527	2.733570
H	1.741207	-4.434028	2.512984
H	0.204590	-5.195648	-0.864205
H	1.173141	-5.899071	0.436003
H	-0.536830	-5.552143	0.703447
H	2.113185	0.327059	-1.929378
H	1.294639	-1.243759	-3.719776
H	2.103290	0.177576	-4.397465
H	2.942869	-1.380480	-4.320550

H	4.577513	0.640801	-1.603503
H	4.858424	-0.152050	-3.160152
H	3.946558	1.350316	-3.096057
H	-2.327899	-0.322073	1.738273
H	-4.009820	1.420983	0.458531
H	-2.558982	2.302738	-1.689074
H	0.477080	-0.849555	-1.713928
H	1.128419	0.249104	0.417908

A.1.1. Germanium

DFMArGe

42

E = -2867.014705966

0 2

C	1.970406	0.437277	2.093708
C	2.296802	1.716156	2.582628
C	1.675904	2.866609	2.061904
C	0.741741	2.713607	1.041060
C	0.420366	1.461649	0.546112
C	1.032021	0.336314	1.070969
N	3.237819	1.846158	3.637551
Ge	2.627311	1.801550	5.478972
O	4.848144	2.008195	5.662612
C	5.455393	2.035446	4.371663
C	6.940303	2.138983	4.540154
C	7.062600	2.104361	6.042857
C	5.860767	2.034383	6.593451
C	4.574948	1.945343	3.370503
C	2.017810	4.252774	2.565245
C	0.791391	4.972632	3.124450
C	2.629267	-0.814306	2.634455
C	1.604924	-1.809921	3.174173
C	2.692403	5.087566	1.475831
C	3.523487	-1.466821	1.580297
H	1.074523	5.949184	3.526284
H	0.033980	5.137844	2.352910
H	0.331609	4.396567	3.931142
H	2.729568	4.131889	3.384854
H	2.983215	6.065804	1.868380
H	2.020865	5.254511	0.628933
H	3.590457	4.594367	1.096292
H	0.259080	3.591849	0.625358
H	-0.308631	1.362215	-0.251272
H	0.775175	-0.642267	0.678828
H	3.262623	-0.511024	3.470878
H	0.942561	-2.176788	2.385266
H	2.110113	-2.675678	3.611088
H	0.985264	-1.354532	3.950444
H	4.284459	-0.771683	1.217037
H	2.940916	-1.801586	0.717145
H	4.033084	-2.340032	1.997336
H	4.902702	1.951800	2.336108
H	7.482829	1.310369	4.068794

H	7.993058	2.141520	6.588465
H	5.540122	1.999377	7.623150
H	7.356487	3.067471	4.127282

DFM_{Ar}GeCl

45

E = -3327.187079800

C	6.667955	1.138131	6.119573
O	5.804421	0.845685	5.121234
C	5.521437	2.011415	4.475545
C	6.211616	3.029477	5.052316
C	6.957705	2.460479	6.125415
Ge	2.754892	1.879938	5.552308
Cl	0.541795	1.708387	5.360583
C	4.571100	1.943486	3.339175
N	3.168735	1.827183	3.750787
C	2.275901	1.690641	2.644691
C	1.960159	0.409116	2.161187
C	1.105008	0.305694	1.068478
C	0.578029	1.429996	0.459197
C	0.902867	2.685365	0.940935
C	1.752564	2.842333	2.031752
C	2.504739	-0.854438	2.794095
C	3.311021	-1.686588	1.796704
C	2.070714	4.238486	2.523802
C	2.761657	5.075737	1.446495
C	0.818513	4.946654	3.042594
C	1.386279	-1.688925	3.419409
H	1.076083	5.926663	3.454050
H	0.093967	5.104476	2.238845
H	0.329681	4.360261	3.823101
H	2.762290	4.140587	3.364582
H	3.043890	6.054302	1.844419
H	2.101963	5.245233	0.591534
H	3.664886	4.586337	1.073141
H	0.485339	3.564662	0.462232
H	-0.087712	1.327562	-0.390982
H	0.845294	-0.677103	0.689292
H	3.181464	-0.556366	3.598454
H	0.690881	-2.049200	2.656269
H	1.800640	-2.562716	3.930376
H	0.814203	-1.104217	4.142582
H	4.122862	-1.106166	1.350727
H	2.681189	-2.053151	0.981639
H	3.748790	-2.557066	2.292584
H	4.703772	2.845844	2.730950
H	6.187012	4.064258	4.747067
H	7.621410	2.968601	6.806943
H	6.985973	0.307336	6.727375
H	4.830105	1.090033	2.699828

DFM_{Ar}GeN(TMS)₂

69

E = -3739.915403659

C	0.995407	2.239199	2.286554
C	1.764949	1.253217	2.813050
O	2.017687	0.314488	1.866764
C	1.380752	0.701411	0.734418
C	0.743009	1.877862	0.929164
C	2.484676	1.157955	4.106962
N	2.454369	-0.124259	4.805615
Ge	1.268438	-1.561234	4.976448
N	-0.322677	-1.139759	4.027911
Si	-0.776434	-2.492962	2.971558
C	0.764129	-3.101335	2.059183
C	3.669025	-0.363923	5.541910
C	4.735878	-1.044003	4.922669
C	5.897800	-1.269893	5.655555
C	6.020840	-0.836398	6.963186
C	4.971733	-0.160791	7.559439
C	3.790413	0.090176	6.867431
C	4.659416	-1.551775	3.498262
C	5.752130	-0.946135	2.618949
C	2.669837	0.828176	7.567218
C	3.117107	2.192562	8.089763
Si	-1.541362	-0.013261	4.629583
C	-2.982071	-0.937548	5.438823
C	-0.789428	1.087596	5.967023
C	-2.275747	1.102035	3.296968
C	2.069231	-0.016766	8.691112
C	4.709861	-3.078579	3.454746
C	-1.464358	-3.958664	3.948023
C	-2.047301	-1.970387	1.679943
H	4.589312	-3.437473	2.428855
H	5.665127	-3.456217	3.830585
H	3.917644	-3.517784	4.066113
H	3.698775	-1.240451	3.086272
H	5.635821	-1.281424	1.584875
H	6.749754	-1.245594	2.952920
H	5.712544	0.145866	2.626222
H	6.722445	-1.800994	5.191526
H	6.934019	-1.025882	7.517300
H	5.069383	0.178414	8.585297
H	1.884341	0.997134	6.829976
H	2.809751	-0.222448	9.469041
H	1.228519	0.504596	9.158408
H	1.711250	-0.978714	8.315452
H	3.543287	2.805123	7.291369
H	3.874091	2.094939	8.873150
H	2.268145	2.732507	8.518269
H	3.539950	1.395678	3.918725
H	0.649936	3.120073	2.804918
H	0.159675	2.419008	0.200813
H	1.474969	0.039252	-0.110479
H	0.485840	-3.880124	1.342423
H	1.249206	-2.288738	1.514628
H	1.503203	-3.538723	2.738067
H	-1.685630	-4.794684	3.277654
H	-0.737700	-4.306182	4.687978
H	-2.382649	-3.700408	4.480341

H	-2.195237	-2.797361	0.978511
H	-3.019581	-1.734339	2.117598
H	-1.705605	-1.100700	1.113905
H	-3.691745	-0.219235	5.861246
H	-3.530921	-1.555407	4.723135
H	-2.637006	-1.587604	6.247540
H	-2.855396	1.899330	3.773269
H	-1.495039	1.560724	2.689170
H	-2.947741	0.557206	2.631305
H	-1.562995	1.760148	6.349679
H	-0.414162	0.509193	6.815592
H	0.024007	1.706916	5.583765
H	2.109589	1.971857	4.743069

DFMArGeDFMAr

83

E = -3657.414178130

C	7.611801	7.410332	4.525402
C	8.204660	7.300190	3.119653
C	8.084635	5.871265	2.594677
C	9.630263	7.810569	3.098350
C	10.636998	7.038054	3.672118
C	11.949653	7.471573	3.697534
C	12.272034	8.705474	3.160566
C	9.261957	7.699173	-0.862531
C	11.299928	9.519486	2.588140
C	11.702502	10.892095	2.085820
C	12.177160	11.778209	3.238361
C	12.762558	10.817409	0.987977
C	9.967768	9.059890	2.544323
N	8.949777	9.879098	1.957103
C	8.961021	9.902194	0.496429
C	8.561610	8.635717	-0.173760
O	7.243029	8.295619	-0.158817
C	7.115230	7.134922	-0.846115
C	8.319546	6.722041	-1.302729
Ge	8.126880	11.015568	3.194489
N	6.659037	11.738849	2.287413
C	5.862711	11.214787	1.180274
C	5.712207	12.116060	0.006467
O	6.793336	12.295478	-0.802145
C	6.414304	13.117781	-1.810496
C	5.116039	13.469696	-1.669319
C	4.659584	12.818184	-0.484160
C	6.046295	12.820926	2.998585
C	4.997716	12.562532	3.905354
C	4.512715	11.158385	4.207075
C	4.801759	10.778372	5.660353
C	3.028850	10.981699	3.886023
C	4.417365	13.630101	4.582446
C	4.862908	14.926871	4.394564
C	5.907472	15.169862	3.521978
C	6.512004	14.136203	2.810972
C	7.667939	14.456296	1.885199
C	7.341485	15.587124	0.912458

C	8.930703	14.778108	2.685530
H	3.611107	13.440008	5.283820
H	4.400815	15.746070	4.934577
H	6.262153	16.185839	3.386484
H	5.078864	10.467858	3.577689
H	2.722262	9.944836	4.050195
H	2.405675	11.614799	4.522980
H	2.807156	11.240780	2.847505
H	4.503069	9.744001	5.853430
H	5.865782	10.875119	5.888727
H	4.252034	11.419509	6.354344
H	7.865044	13.560589	1.294280
H	8.162594	15.722298	0.202748
H	6.434972	15.371186	0.343716
H	7.200173	16.540273	1.429720
H	9.772883	14.974262	2.015315
H	8.783774	15.664333	3.309798
H	9.206686	13.953169	3.348709
H	7.643868	8.438845	4.895929
H	6.569972	7.076865	4.531803
H	8.168364	6.790122	5.234054
H	8.512899	5.779244	1.595028
H	8.587666	5.153642	3.248632
H	7.032358	5.578466	2.541063
H	12.408092	12.784640	2.878927
H	11.412672	11.859504	4.014947
H	13.080721	11.372961	3.702049
H	12.985782	11.815792	0.602447
H	13.697402	10.393931	1.365113
H	12.433474	10.195673	0.151820
H	7.622094	7.944467	2.458709
H	10.813717	11.366274	1.664024
H	10.386490	6.075539	4.104888
H	12.720555	6.852595	4.143629
H	13.299323	9.052642	3.202648
H	10.327203	7.706714	-1.033591
H	8.515080	5.831554	-1.879184
H	6.117172	6.735850	-0.918701
H	9.974526	10.125027	0.140722
H	8.326308	10.718894	0.148742
H	4.845026	11.001254	1.528357
H	6.284591	10.260865	0.859283
H	3.674477	12.867262	-0.047078
H	4.551945	14.113509	-2.325816
H	7.173563	13.356179	-2.536893

A.1.2. Zinn

DFMArSn

42

E = -6815.304560189

0 2

C	5.942980	2.212332	6.596838
O	4.900977	1.981115	5.726938

C	5.423687	2.100718	4.401623
C	6.892446	2.390595	4.488222
C	7.089123	2.451112	5.980828
Sn	2.536500	1.561256	5.714660
N	3.208120	1.687889	3.675978
C	4.524499	1.950330	3.423542
C	2.288057	1.624701	2.598823
C	1.918380	0.372183	2.072378
C	0.996719	0.331059	1.030013
C	0.445171	1.490381	0.513784
C	0.809972	2.717070	1.041217
C	1.722942	2.809571	2.087569
C	2.524867	-0.916667	2.586175
C	3.411996	-1.568749	1.525774
C	2.097319	4.170073	2.636498
C	2.875761	4.989344	1.606455
C	0.875534	4.940382	3.134791
C	1.461483	-1.892986	3.084205
H	1.181567	5.890806	3.580372
H	0.179321	5.164823	2.321890
H	0.334362	4.370599	3.894139
H	2.751792	4.003285	3.494968
H	3.180321	5.950167	2.030487
H	2.267356	5.192718	0.720671
H	3.775520	4.463928	1.277284
H	0.373555	3.623253	0.634046
H	-0.268563	1.438119	-0.301627
H	0.709260	-0.628092	0.611738
H	3.159543	-0.656082	3.436018
H	0.797255	-2.213820	2.277077
H	1.931111	-2.787655	3.501952
H	0.845048	-1.441742	3.866012
H	4.200666	-0.888633	1.194932
H	2.831646	-1.858120	0.644885
H	3.885931	-2.470387	1.923929
H	4.846464	2.035079	2.389086
H	7.513932	1.606642	4.036451
H	8.027711	2.652850	6.473913
H	5.686559	2.164497	7.644223
H	7.170971	3.335168	4.004539

DFMArSnCl

43

$$E = -7275.465988086$$

C	6.234015	3.030155	5.022654
C	5.538140	2.015317	4.445960
O	5.816538	0.848163	5.095069
C	6.685763	1.137811	6.090628
C	6.981141	2.458552	6.094312
C	4.582647	1.949288	3.313652
N	3.190140	1.824794	3.739667
Sn	2.711088	1.869055	5.746214
Cl	0.322969	1.694420	5.406016
C	2.288168	1.690228	2.644764
C	1.755055	2.841428	2.035458

C	0.885409	2.686569	0.960431
C	0.546936	1.431988	0.485948
C	1.083081	0.307287	1.086326
C	1.958092	0.409893	2.163124
C	2.087099	4.237174	2.519149
C	2.755671	5.074177	1.427814
C	2.513895	-0.854832	2.783694
C	3.294667	-1.690999	1.769657
C	1.409129	-1.685780	3.437306
C	0.848828	4.948258	3.067085
H	1.117744	5.926348	3.476356
H	0.108447	5.111169	2.279023
H	0.371273	4.360451	3.853894
H	2.798288	4.134450	3.343011
H	3.049178	6.051856	1.820068
H	2.077567	5.246293	0.587816
H	3.649048	4.582632	1.034169
H	0.461763	3.566816	0.488593
H	-0.134834	1.330764	-0.351613
H	0.814223	-0.675332	0.712753
H	3.211566	-0.554017	3.569121
H	0.697333	-2.048696	2.690650
H	1.832757	-2.558187	3.943406
H	0.848972	-1.098175	4.167829
H	4.096425	-1.112171	1.303925
H	2.645382	-2.058384	0.970342
H	3.742828	-2.561301	2.256810
H	4.715872	2.855363	2.708314
H	6.216471	4.064045	4.713815
H	7.650001	2.964047	6.772794
H	7.003200	0.306147	6.697592
H	4.849121	1.101347	2.667690

DFM_{Ar}SnCl₂·LiCl₂·3THF

84

E = -8439.981719958

C	9.357358	16.108158	2.903965
O	9.191825	14.719753	3.210805
C	9.445717	14.487963	4.612075
C	9.608276	15.865459	5.233531
C	10.144355	16.686678	4.064693
Li	8.703098	13.365078	1.846725
O	6.927033	13.616405	1.015792
C	6.169290	12.484111	0.541767
C	4.759880	12.696645	1.056649
C	4.643357	14.216789	1.033240
C	6.032506	14.641153	1.479074
O	10.071849	13.874102	0.428531
C	11.448635	13.593600	0.747559
C	12.076756	13.016205	-0.516967
C	10.863904	12.487356	-1.278211
C	9.822916	13.534171	-0.939543
Cl	9.237715	11.058470	2.089171
Sn	8.306804	10.239382	4.423870
Cl	6.645443	12.141258	4.338212

N	6.955045	8.795446	3.738115
C	7.198073	7.473883	4.202909
C	8.071707	6.623347	3.494172
C	8.311937	5.340666	3.980362
C	7.705701	4.883307	5.135893
C	6.856589	5.722474	5.836599
C	6.598517	7.017015	5.398390
C	8.774961	7.078919	2.233142
C	8.534572	6.128789	1.061688
C	5.719910	7.914411	6.246740
C	6.362266	8.187029	7.607734
C	5.657343	9.022029	3.127314
C	5.432667	8.363143	1.810524
C	4.676865	7.299713	1.432245
C	4.834007	7.162644	0.020104
C	5.675655	8.153346	-0.355933
O	6.046621	8.892454	0.716486
C	10.272744	7.264075	2.477225
C	4.311295	7.346351	6.419832
H	6.096145	8.449117	-1.302774
H	4.328448	6.403328	6.973886
H	3.680314	8.045853	6.975908
H	3.836554	7.152882	5.454721
H	7.358426	8.622205	7.493602
H	5.750792	8.883986	8.188446
H	6.466983	7.266424	8.188725
H	5.637919	8.874580	5.732438
H	8.358256	8.051600	1.966627
H	8.971720	5.142072	1.241502
H	7.467455	5.996248	0.872488
H	8.993830	6.528362	0.152847
H	10.749191	6.316796	2.748927
H	10.462271	7.973744	3.287631
H	10.763880	7.646556	1.578079
H	5.516101	10.101055	3.016414
H	4.845151	8.670793	3.780195
H	4.083340	6.683762	2.090008
H	4.385145	6.423414	-0.624921
H	9.858462	16.183297	1.937123
H	9.989459	17.760663	4.180537
H	10.275682	15.852179	6.096211
H	10.362747	13.895479	4.696073
H	8.613157	13.913182	5.018397
H	8.640374	16.255264	5.559284
H	11.214691	16.506149	3.927758
H	8.369896	16.579815	2.826553
H	9.937987	14.429719	-1.564048
H	8.792424	13.185933	-1.013747
H	11.036353	12.394132	-2.351566
H	10.556155	11.516796	-0.882681
H	11.930092	14.518536	1.076279
H	11.456994	12.872703	1.569365
H	12.574868	13.799727	-1.094898
H	12.811491	12.242889	-0.290660
H	6.351870	15.596055	1.054141
H	6.101515	14.688294	2.570906
H	4.438242	14.572416	0.019456
H	3.865257	14.600290	1.694340

H	4.679145	12.326742	2.081242
H	4.014031	12.192846	0.440853
H	6.197009	12.486131	-0.555142
H	6.643313	11.574129	0.908237
H	8.988307	4.686501	3.439106
H	7.900484	3.878484	5.495252
H	6.398757	5.369664	6.755532

DFM_{Ar}SnN(TMS)₂

69

E = -7688.183900565

C	2.574773	2.834500	1.522733
C	2.406120	1.735610	2.398069
C	1.694190	0.600819	1.956163
C	1.180480	0.579051	0.661641
C	1.362728	1.643931	-0.200762
C	2.056553	2.760703	0.234666
N	2.914273	1.781295	3.725473
C	4.350266	1.682511	3.833459
C	4.909175	2.538648	4.923696
O	4.008116	3.075958	5.798755
C	4.700424	3.796969	6.730208
C	6.020619	3.725128	6.462337
C	6.157407	2.912644	5.293912
Sn	1.528103	2.611896	5.090950
N	1.341930	1.431893	6.839165
Si	2.371422	0.165712	7.518192
C	3.702595	-0.453257	6.335249
C	1.492621	-0.606126	2.846508
C	0.014365	-0.857014	3.137456
C	3.270732	4.109241	1.955150
C	2.311211	5.299445	1.932142
C	2.152636	-1.854720	2.261693
C	4.511496	4.400868	1.112583
Si	-0.184410	1.782090	7.678164
C	-1.558673	0.614800	7.111401
C	-0.038663	1.679967	9.562243
C	-0.796223	3.546325	7.347002
C	3.306913	0.774508	9.047022
C	1.363268	-1.370928	7.981700
H	2.809902	6.201578	2.297790
H	1.955989	5.503354	0.918435
H	1.437442	5.114092	2.561073
H	3.592007	3.974593	2.990493
H	5.028463	5.289022	1.486793
H	4.247671	4.587106	0.067578
H	5.216541	3.565408	1.128904
H	2.184057	3.602920	-0.438117
H	0.961000	1.608339	-1.207510
H	0.633224	-0.294736	0.321912
H	1.986748	-0.377657	3.792542
H	-0.539138	-1.087857	2.222694
H	-0.106473	-1.701161	3.822443
H	-0.457033	0.017829	3.593440
H	3.216032	-1.689380	2.073866

H	1.689676	-2.145382	1.314435
H	2.054394	-2.698861	2.950446
H	4.819982	1.995236	2.892576
H	7.073819	2.642348	4.793496
H	6.810012	4.198142	7.025007
H	4.108683	4.282196	7.487420
H	-1.644383	3.729395	8.015412
H	-0.033677	4.298060	7.569293
H	-1.141414	3.711927	6.324959
H	-2.495378	0.840691	7.629899
H	-1.735368	0.726455	6.037643
H	-1.312637	-0.432639	7.299580
H	-1.020665	1.903111	9.991209
H	0.266929	0.701718	9.935744
H	0.665309	2.424323	9.942792
H	2.034923	-2.125017	8.403789
H	0.579051	-1.180214	8.716795
H	0.893480	-1.802474	7.093818
H	3.970079	-0.015442	9.413622
H	3.930577	1.636167	8.791749
H	2.645137	1.063875	9.864377
H	4.136454	-1.356180	6.775819
H	3.316147	-0.717386	5.350162
H	4.512213	0.268281	6.213641
H	4.683388	0.645637	4.000058

DFMArSnDFMAr

83

E = -7605.683363174

C	11.444530	10.808104	11.035908
H	11.695666	9.081371	12.332387
C	11.766187	9.533758	11.355671
H	11.066072	11.642614	11.602501
C	12.210101	8.925510	10.142951
H	12.547507	7.910508	10.003745
C	12.128794	9.874848	9.176466
O	11.658158	11.032843	9.716787
C	12.482732	9.876871	7.730662
H	13.063169	8.960730	7.562107
H	13.159085	10.710307	7.526031
N	11.358178	9.939228	6.804112
C	10.560458	8.755671	6.750747
C	11.032818	7.616292	6.062536
C	12.360182	7.607792	5.329836
H	12.831805	8.579829	5.489582
C	12.155916	7.451312	3.822556
H	11.503366	8.233892	3.427401
H	13.113249	7.506201	3.296919
H	11.698486	6.487552	3.581652
C	13.305639	6.531881	5.861848
H	14.274839	6.589645	5.359456
H	12.903858	5.529475	5.689058
H	13.472175	6.638548	6.936516
C	10.236093	6.477594	6.012789
H	10.593885	5.600570	5.483143

C	8.985642	6.449242	6.605751
H	8.375309	5.554079	6.550753
C	8.516751	7.573650	7.258970
H	7.532248	7.552952	7.713285
C	9.284472	8.732753	7.349932
C	8.711641	9.934235	8.073945
C	7.576955	10.572166	7.270721
H	6.744333	9.874318	7.143263
H	7.906758	10.868360	6.270606
H	7.195214	11.461763	7.780345
C	8.243056	9.590328	9.486409
H	9.515809	10.666981	8.165097
H	7.396979	8.897026	9.474658
H	9.046541	9.136129	10.069448
H	7.915735	10.495517	10.005623
Sn	10.954212	11.285921	5.268703
N	12.013288	12.976271	5.865621
H	11.901719	14.340912	7.468206
H	12.095200	12.660977	7.928873
C	12.415910	13.409185	7.199545
C	13.868483	13.678805	7.378725
O	14.712891	12.611089	7.412758
C	15.964168	13.089445	7.616452
H	16.749445	12.353342	7.666731
C	15.944108	14.438407	7.713641
H	16.794780	15.081395	7.876578
C	14.578248	14.822106	7.556548
H	14.171791	15.821378	7.572204
C	15.607312	13.396094	3.884511
H	15.821795	13.927375	2.952622
H	15.772029	14.086329	4.713924
H	16.333087	12.582551	3.970509
C	14.186036	12.837452	3.903322
H	14.064647	12.280986	4.834209
C	13.974545	11.868575	2.739343
C	13.137818	13.930619	3.899082
C	13.187283	14.907426	2.907580
C	12.252659	15.924061	2.850977
H	12.312061	16.679042	2.073939
C	11.235451	15.966673	3.788240
H	10.491659	16.755422	3.730482
C	11.134270	15.005867	4.788707
C	9.939638	16.367450	6.547386
H	9.121401	16.358620	7.273155
H	9.796199	17.235427	5.897913
H	10.875429	16.516735	7.092147
C	8.634714	14.878029	4.997101
H	8.460666	15.686341	4.281596
H	7.796460	14.867668	5.699872
H	10.054524	14.237034	6.441788
C	9.957196	15.069320	5.741148
H	8.624695	13.937100	4.441260
C	12.103878	13.981577	4.855662
H	14.077693	12.380460	1.778070
H	14.709748	11.059005	2.769996
H	12.976037	11.420906	2.760599
H	13.978804	14.871268	2.166125

A.1.3. Blei

DFMArPb

42

E = -983.175516871

0 2

C	5.981144	2.308108	6.608232
O	4.930746	2.001120	5.777464
C	5.393179	2.180762	4.438617
C	6.838786	2.585361	4.475591
C	7.084241	2.647326	5.960170
Pb	2.497068	1.371387	5.791748
N	3.213199	1.577843	3.677294
C	4.500551	1.973987	3.462940
C	2.300186	1.563599	2.599075
C	1.890689	0.328897	2.055662
C	0.968587	0.325766	1.013045
C	0.457457	1.505866	0.502536
C	0.861763	2.715093	1.041884
C	1.771024	2.769889	2.093562
C	2.464771	-0.982697	2.548834
C	3.321767	-1.647731	1.471716
C	2.167452	4.114159	2.667545
C	2.983939	4.930944	1.665523
C	0.954442	4.907425	3.151987
C	1.380823	-1.936105	3.047268
H	1.274732	5.840225	3.624339
H	0.284712	5.167510	2.327663
H	0.378729	4.337398	3.885396
H	2.800319	3.922051	3.536723
H	3.296813	5.881192	2.107153
H	2.398660	5.155492	0.769241
H	3.880651	4.392906	1.349005
H	0.455525	3.638376	0.641458
H	-0.254610	1.483898	-0.315671
H	0.653428	-0.620371	0.584750
H	3.117906	-0.747185	3.392041
H	0.699718	-2.229586	2.243698
H	1.829434	-2.848053	3.450662
H	0.781848	-1.478434	3.839344
H	4.124600	-0.984880	1.140393
H	2.724198	-1.911074	0.594201
H	3.775513	-2.566303	1.854519
H	4.826424	2.117233	2.434532
H	7.503313	1.857581	3.991800
H	8.019818	2.918749	6.424676
H	5.770056	2.228328	7.664180
H	7.024263	3.553058	3.992501

DFMArPbCl

43

E = -1443.332744656

C	6.234412	3.041309	5.014019
---	----------	----------	----------

C	5.546827	2.020350	4.438111
O	5.796075	0.865635	5.122365
C	6.644996	1.168244	6.133254
C	6.949969	2.486637	6.117020
C	4.605660	1.941775	3.293602
N	3.215050	1.815826	3.712826
Pb	2.741696	1.847477	5.812969
Cl	0.274219	1.675754	5.510293
C	2.309448	1.685459	2.625882
C	1.769258	2.837945	2.022045
C	0.886643	2.687894	0.957087
C	0.541036	1.435451	0.482093
C	1.080220	0.308583	1.075808
C	1.967798	0.407297	2.142465
C	2.104435	4.231325	2.509857
C	2.747975	5.081900	1.414119
C	2.521192	-0.860001	2.759173
C	3.272220	-1.713426	1.737401
C	1.418221	-1.671537	3.440121
C	0.872964	4.929684	3.088619
H	1.142855	5.906066	3.501921
H	0.116525	5.094912	2.316425
H	0.413521	4.330633	3.878090
H	2.831673	4.122262	3.318760
H	3.044127	6.057676	1.809525
H	2.053790	5.258611	0.588234
H	3.636120	4.597833	0.999906
H	0.458944	3.570327	0.492696
H	-0.150560	1.337453	-0.347828
H	0.804206	-0.672788	0.703809
H	3.236776	-0.560215	3.528907
H	0.688153	-2.030389	2.709214
H	1.839028	-2.546173	3.945207
H	0.878270	-1.070166	4.174978
H	4.071671	-1.147602	1.252186
H	2.603617	-2.078977	0.953234
H	3.719012	-2.585871	2.222285
H	4.749060	2.845461	2.684692
H	6.234723	4.068100	4.682010
H	7.607897	3.000660	6.799925
H	6.942921	0.345737	6.762380
H	4.888454	1.091278	2.655600

DFMArPbN(TMS)₂

69

E = -1856.051232483

C	4.449960	3.937059	6.083438
C	3.371412	3.021579	6.004090
C	3.530369	1.836443	5.252075
C	4.736413	1.604516	4.595240
C	5.789886	2.493851	4.676388
C	5.638734	3.648535	5.422612
N	2.158686	3.286196	6.689296
C	2.237717	3.136244	8.139978
C	2.346601	1.741136	8.647722

O	1.248575	0.947160	8.514790
C	1.540682	-0.246642	9.085250
C	2.799118	-0.237881	9.581567
C	3.324498	1.058361	9.295120
Pb	0.105598	3.752867	6.078128
N	0.116509	4.051879	3.896015
Si	-1.164546	3.227088	3.037356
C	-1.765521	1.770505	4.098409
C	2.448202	0.785485	5.127761
C	1.964002	0.665677	3.684205
C	4.363098	5.240799	6.853506
C	4.718686	6.445839	5.980782
C	2.910757	-0.571962	5.656449
C	5.263458	5.229022	8.091416
Si	1.066332	5.372851	3.248174
C	2.737136	4.795590	2.594879
C	0.192922	6.303147	1.848732
C	1.309398	6.644210	4.636033
C	-2.683028	4.315985	2.730884
C	-0.598705	2.540910	1.369520
H	4.514754	7.377486	6.517076
H	5.779741	6.446440	5.718904
H	4.148132	6.452604	5.052132
H	3.325266	5.360029	7.176733
H	5.142734	6.152039	8.666272
H	6.315372	5.154692	7.799921
H	5.049897	4.386119	8.752346
H	6.463408	4.351863	5.484855
H	6.722390	2.290821	4.161387
H	4.853137	0.695209	4.014713
H	1.607853	1.105614	5.748865
H	2.768943	0.323421	3.027424
H	1.146656	-0.058598	3.607773
H	1.613473	1.628973	3.310580
H	3.255619	-0.500990	6.689198
H	3.729473	-0.975044	5.053433
H	2.089025	-1.293349	5.618806
H	3.082820	3.692517	8.557078
H	4.305449	1.435894	9.537822
H	3.294020	-1.052563	10.086580
H	0.761132	-0.989972	9.053386
H	1.923433	7.484307	4.298921
H	0.342412	7.052366	4.946921
H	1.806940	6.223718	5.515465
H	3.332069	5.641203	2.236092
H	3.313183	4.271118	3.361080
H	2.595031	4.107292	1.756461
H	0.850811	7.102901	1.494077
H	-0.035781	5.666810	0.990725
H	-0.737129	6.764051	2.188869
H	-1.434724	2.044697	0.866722
H	-0.240592	3.333190	0.707516
H	0.206115	1.812083	1.487559
H	-3.499217	3.723808	2.305276
H	-3.042711	4.757840	3.664556
H	-2.466626	5.130365	2.036330
H	-2.486482	1.178322	3.526259
H	-0.951492	1.097474	4.383456

H	-2.284078	2.095709	5.006602
H	1.337609	3.582409	8.587406

DFMArPbDFMAr

83

E = -1773.541688813

C	11.290492	10.874614	11.045932
H	11.484620	9.183853	12.398287
C	11.594987	9.608804	11.412981
H	10.894895	11.725928	11.574613
C	12.084922	8.966564	10.235836
H	12.424859	7.947571	10.138012
C	12.045804	9.889298	9.241201
O	11.557280	11.062570	9.730619
C	12.442557	9.851046	7.806062
H	13.038935	8.936971	7.682833
H	13.116733	10.686712	7.599468
N	11.344118	9.882927	6.852112
C	10.572200	8.692874	6.765582
C	11.083005	7.559745	6.090483
C	12.441773	7.571692	5.418264
H	12.888573	8.551389	5.600700
C	12.310885	7.412534	3.903313
H	11.661255	8.181202	3.476308
H	13.289818	7.486799	3.421405
H	11.883865	6.440814	3.640242
C	13.378603	6.510006	5.991978
H	14.368491	6.581370	5.533240
H	12.999055	5.501773	5.802781
H	13.495402	6.620053	7.072766
C	10.299942	6.414704	5.995607
H	10.689637	5.544729	5.476407
C	9.024236	6.369227	6.531734
H	8.425216	5.469265	6.441985
C	8.517162	7.484226	7.172902
H	7.514531	7.449979	7.585475
C	9.270067	8.648444	7.308945
C	8.659853	9.836203	8.024717
C	7.542139	10.470039	7.194750
H	6.720484	9.765655	7.036120
H	7.894173	10.778222	6.205404
H	7.136409	11.351712	7.699532
C	8.150622	9.473727	9.418440
H	9.453467	10.575954	8.147050
H	7.317627	8.765865	9.373659
H	8.943165	9.028822	10.023072
H	7.791706	10.368836	9.934262
Pb	10.916000	11.292905	5.253110
N	12.034965	13.053695	5.869245
H	12.013224	14.415430	7.484637
H	12.153283	12.723903	7.924854
C	12.481962	13.466141	7.191807
C	13.949539	13.675497	7.335776
O	14.748766	12.573053	7.335168
C	16.025423	12.996589	7.499247

H	16.779914	12.227567	7.520096
C	16.066048	14.344430	7.604717
H	16.948211	14.949646	7.743186
C	14.712971	14.786562	7.495752
H	14.349852	15.801875	7.531411
C	15.549691	13.418898	3.763497
H	15.737363	13.947767	2.824382
H	15.745241	14.108849	4.586299
H	16.272248	12.600403	3.828106
C	14.125084	12.871995	3.829792
H	14.026909	12.324004	4.768579
C	13.873207	11.896432	2.679577
C	13.087432	13.974935	3.852548
C	13.102652	14.935824	2.844627
C	12.182511	15.966979	2.818053
H	12.215585	16.710318	2.028315
C	11.212977	16.037689	3.803423
H	10.480022	16.838309	3.770962
C	11.145598	15.092194	4.820721
C	10.060829	16.487241	6.624397
H	9.276715	16.500158	7.386961
H	9.905978	17.353808	5.975481
H	11.023345	16.620061	7.124527
C	8.656011	15.014098	5.149787
H	8.461855	15.821748	4.438748
H	7.852246	15.021756	5.891815
H	10.133956	14.353482	6.526780
C	10.016645	15.183999	5.827368
H	8.600271	14.071996	4.597761
C	12.100032	14.049651	4.858370
H	13.954575	12.399037	1.711384
H	14.600067	11.079019	2.696119
H	12.871172	11.458028	2.727900
H	13.858428	14.878407	2.067654

A.2. DTMAr

DTMAr

42

E = -1113.826233950091

C	-3.458818	0.517561	-0.341116
S	-2.371766	-0.800874	-0.581281
C	-1.048085	0.106325	0.081889
C	-1.452852	1.355902	0.446740
C	-2.833090	1.592370	0.208899
C	0.299992	-0.511934	0.237804
N	0.645420	-1.333218	-0.916021
C	1.868450	-2.049295	-0.826345
C	3.025091	-1.581265	-1.481515
C	4.195567	-2.325748	-1.384158
C	4.242503	-3.493249	-0.639616
C	3.100835	-3.942743	-0.001048
C	1.899098	-3.246850	-0.092750
C	2.982389	-0.311205	-2.309308

C	4.313162	0.431438	-2.372488
C	0.653741	-3.817534	0.553873
C	0.305716	-5.185111	-0.035163
C	0.780515	-3.899498	2.074175
C	2.474135	-0.600565	-3.726073
H	0.319369	-1.154277	1.123640
H	5.092920	-1.980745	-1.884071
H	3.136306	-4.866536	0.567132
H	5.168455	-4.052627	-0.562572
H	-0.173852	-3.148221	0.309357
H	1.017914	-2.927641	2.514157
H	-0.153612	-4.253182	2.519638
H	1.571998	-4.594672	2.368226
H	0.188224	-5.126388	-1.119429
H	1.083074	-5.924026	0.179498
H	-0.630950	-5.555764	0.390474
H	2.269438	0.369932	-1.828924
H	1.503193	-1.103468	-3.724744
H	2.377130	0.323759	-4.302212
H	3.174918	-1.256741	-4.249924
H	4.720426	0.611255	-1.375209
H	5.058942	-0.120898	-2.949681
H	4.177269	1.397893	-2.864230
H	-0.779643	2.088283	0.875627
H	-3.333329	2.526511	0.429404
H	-4.490970	0.427223	-0.644619
H	0.602058	-0.775207	-1.756944
H	1.028285	0.292790	0.425673

A.2.1. Germanium

DTMArGe

42

E = -3189.924416124

C	5.986577	1.064775	6.569336
S	4.732558	2.332583	6.213753
C	5.355463	2.429682	4.548305
C	6.807490	2.073517	4.542540
C	6.965326	1.085056	5.674155
Ge	2.329679	2.176473	5.480381
N	3.132359	2.182634	3.713259
C	4.469719	2.294700	3.538467
C	2.303035	1.898056	2.589939
C	2.144454	0.567925	2.159949
C	1.310957	0.319597	1.073790
C	0.646368	1.348712	0.428966
C	0.806760	2.651681	0.866635
C	1.629794	2.952099	1.948618
C	2.850889	-0.586313	2.839508
C	3.837359	-1.270994	1.893963
C	1.783697	4.389755	2.398585
C	2.359866	5.269240	1.288902
C	0.461508	4.956617	2.915318
C	1.855608	-1.591266	3.415827

H	0.599658	5.979217	3.276460
H	-0.298226	4.979536	2.128291
H	0.069877	4.356544	3.740537
H	2.491634	4.397497	3.230527
H	2.519309	6.287103	1.654803
H	1.684429	5.327563	0.430717
H	3.317751	4.883082	0.933356
H	0.282088	3.453888	0.358684
H	0.001930	1.133815	-0.416746
H	1.179118	-0.700180	0.726691
H	3.421094	-0.176745	3.675940
H	1.253513	-2.055305	2.629687
H	2.382582	-2.390147	3.945142
H	1.175915	-1.107914	4.121719
H	4.570429	-0.562476	1.500154
H	3.324526	-1.724389	1.041115
H	4.378578	-2.064934	2.416263
H	4.842175	2.232683	2.516601
H	7.100320	1.648095	3.578670
H	7.861717	0.482538	5.775507
H	5.927356	0.495855	7.486790
H	7.472616	2.929257	4.732193

DTMArGeCl

43

E = -3650.085693062

C	1.756375	2.842696	2.026007
C	2.265065	1.677828	2.625959
C	1.925083	0.405746	2.133649
C	1.061922	0.324835	1.045633
C	0.549755	1.462653	0.448780
C	0.897679	2.708349	0.939159
N	3.169934	1.787449	3.724992
C	4.569165	1.876858	3.296460
C	5.534259	1.879177	4.434836
S	6.052652	0.400023	5.183838
C	6.986245	1.254375	6.351464
C	6.911321	2.600541	6.167301
C	6.084071	2.954497	5.071166
C	2.452215	-0.871512	2.753569
C	1.323632	-1.697448	3.371940
C	2.098550	4.229625	2.527879
C	0.860369	4.951222	3.061910
Ge	2.761877	1.856374	5.531025
Cl	0.544238	1.691526	5.332443
C	3.248547	-1.704230	1.748737
C	2.794150	5.066571	1.453363
H	1.134925	5.923713	3.480191
H	0.132946	5.126662	2.264538
H	0.368190	4.364834	3.840315
H	2.794805	4.113899	3.362607
H	3.092169	6.037813	1.857698
H	2.131446	5.252602	0.604193
H	3.688242	4.568013	1.070252
H	0.491340	3.598217	0.470413

H	-0.122573	1.378216	-0.398177
H	0.783783	-0.650510	0.660334
H	3.130782	-0.589036	3.562237
H	0.623579	-2.042218	2.606025
H	1.727220	-2.580753	3.875075
H	0.759889	-1.111251	4.100333
H	4.067763	-1.130184	1.307768
H	2.614051	-2.054190	0.930100
H	3.674774	-2.585520	2.235634
H	4.717381	2.796231	2.715673
H	5.892581	3.974905	4.761193
H	7.432447	3.315081	6.790612
H	7.543853	0.709901	7.098852
H	4.784391	1.044838	2.615310

DTMArGeN(TMS)₂

69

E = -4062.812479926

C	6.334535	2.107858	6.776752
C	5.275636	2.645055	6.018681
C	4.764212	1.934943	4.916670
C	5.328127	0.706553	4.584706
C	6.371654	0.175174	5.320243
C	6.865624	0.875597	6.405582
N	4.707671	3.920296	6.381327
C	3.556483	3.761547	7.265338
C	3.287045	4.836111	8.266622
S	4.526129	5.497930	9.285414
C	3.371791	6.381427	10.215204
C	2.104836	6.164914	9.773052
C	2.060237	5.282313	8.661293
C	3.630615	2.474497	4.071721
C	4.112524	2.839488	2.667940
C	6.924309	2.824564	7.972281
C	8.388031	3.194231	7.735337
Ge	5.642642	5.296575	5.503483
N	4.806227	6.968797	5.789835
Si	3.185314	7.455835	5.278636
C	2.212448	5.966067	4.651208
C	2.447734	1.509100	4.009850
C	6.765038	2.011408	9.256668
Si	6.053613	8.211646	6.059692
C	6.923207	8.687977	4.451392
C	5.332974	9.762238	6.857640
C	7.365075	7.542293	7.246548
C	2.187106	8.298748	6.638783
C	3.283953	8.654384	3.814215
H	8.778767	3.770565	8.579031
H	9.011006	2.302372	7.624691
H	8.501038	3.794263	6.829019
H	6.369939	3.755201	8.100104
H	7.135406	2.579025	10.114902
H	7.327479	1.075235	9.209994
H	5.718153	1.761683	9.444721
H	7.687498	0.458737	6.978806

H	6.800599	-0.782602	5.047218
H	4.943337	0.158620	3.730849
H	3.282878	3.392783	4.545336
H	4.476924	1.957776	2.133414
H	3.297865	3.273150	2.080523
H	4.932184	3.562513	2.706639
H	2.096015	1.245238	5.010005
H	2.710997	0.580933	3.495723
H	1.615176	1.962362	3.464524
H	3.704836	2.823132	7.814673
H	1.143812	4.981430	8.168202
H	1.231905	6.628416	10.213646
H	3.703124	7.020297	11.020098
H	8.086435	8.332840	7.476084
H	6.914515	7.211509	8.185197
H	7.926176	6.703164	6.825393
H	7.711762	9.421783	4.643309
H	7.386380	7.810920	3.990515
H	6.227875	9.117981	3.726957
H	6.155761	10.450148	7.075569
H	4.625369	10.290164	6.214771
H	4.833082	9.524638	7.799141
H	2.272302	8.911528	3.485964
H	3.791577	9.589310	4.062859
H	3.807563	8.202367	2.967600
H	1.138107	8.363874	6.332397
H	2.234034	7.737709	7.573154
H	2.539457	9.313435	6.830221
H	1.237562	6.310370	4.294616
H	2.714451	5.481345	3.809542
H	2.033688	5.222697	5.429151
H	2.629815	3.614153	6.690647

DTM_{Ar}GeDTM_{Ar}

83

E = -4303.205676137

C	-1.937389	0.225535	1.962475
C	-0.748070	0.759037	1.555164
S	-0.328964	2.116150	2.554591
C	-1.761978	1.948621	3.495408
C	-2.518449	0.901797	3.065256
C	0.152713	0.274035	0.457821
N	-0.180284	0.725038	-0.897198
C	-1.526617	0.426630	-1.297956
C	-2.496176	1.447082	-1.311839
C	-3.794504	1.133408	-1.704206
C	-4.145389	-0.154219	-2.066790
C	-3.185211	-1.150051	-2.061688
C	-1.870375	-0.881699	-1.693645
C	-2.161192	2.876419	-0.942850
C	-3.122586	3.457863	0.090644
C	-0.850006	-1.999785	-1.775382
C	-1.195948	-3.165720	-0.851074
Ge	0.833131	1.203104	-2.404280
N	2.607707	1.419011	-1.809816

C	3.648766	1.693866	-2.810655
C	3.143542	1.956431	-4.190053
S	2.554377	3.521195	-4.659698
C	2.167341	2.963556	-6.242912
C	2.486277	1.650756	-6.402557
C	3.047403	1.080309	-5.231292
C	3.145251	1.407047	-0.492803
C	3.193818	2.606345	0.246383
C	3.680239	2.568215	1.550082
C	4.146760	1.391337	2.109008
C	4.153414	0.231340	1.353729
C	3.669623	0.216140	0.048896
C	2.779527	3.935993	-0.351957
C	1.629351	4.593891	0.406084
C	3.744109	-1.065462	-0.756009
C	5.197961	-1.420035	-1.077460
C	3.060474	-2.242333	-0.061555
C	3.973652	4.888246	-0.441364
C	-2.105127	3.760660	-2.189551
C	-0.676900	-2.482458	-3.216073
H	0.104642	-3.246313	-3.272945
H	-1.600633	-2.922170	-3.601545
H	-0.400544	-1.657840	-3.877506
H	0.112091	-1.592962	-1.456933
H	-0.413983	-3.929876	-0.886064
H	-2.135793	-3.640931	-1.145965
H	-1.302844	-2.839396	0.186635
H	-3.458087	-2.154864	-2.367727
H	-5.164120	-0.379841	-2.363493
H	-4.546852	1.915000	-1.722777
H	-1.165777	2.862714	-0.496300
H	-3.081160	3.803332	-2.682189
H	-1.818107	4.782329	-1.923457
H	-1.383162	3.381346	-2.918135
H	-3.173316	2.830466	0.982520
H	-4.135020	3.563341	-0.309581
H	-2.788159	4.453794	0.393731
H	0.115553	-0.823506	0.496076
H	-3.458426	0.619539	3.521349
H	-1.956717	2.626362	4.313030
H	-2.387315	-0.631012	1.476004
H	4.342023	0.844088	-2.869597
H	2.329522	1.108879	-7.326114
H	1.737188	3.641400	-6.964742
H	3.363603	0.047126	-5.153937
H	4.545314	-0.683260	1.786690
H	4.517114	1.380641	3.127949
H	3.702087	3.481673	2.135495
H	3.687874	5.812072	-0.951457
H	4.339874	5.157663	0.553198
H	4.807425	4.441567	-0.988856
H	1.347650	5.534427	-0.075253
H	0.748621	3.950463	0.436150
H	1.907828	4.820932	1.438784
H	3.220036	-0.884133	-1.698403
H	3.085767	-3.127964	-0.702829
H	3.563307	-2.502447	0.873806
H	2.017837	-2.023000	0.173342

H	5.245589	-2.304023	-1.719941
H	5.712447	-0.600401	-1.584697
H	5.756147	-1.641538	-0.163246
H	2.429639	3.739003	-1.368087
H	4.245713	2.548659	-2.469025
H	1.181287	0.558502	0.672529

A.2.2. Zinn

DTM_{ArSn}

42

E = -7138.210222817

C	6.081613	1.236118	6.645528
S	4.846934	2.480339	6.229732
C	5.367818	2.401497	4.523847
C	6.812156	2.005144	4.486663
C	7.006984	1.128613	5.700225
Sn	2.193077	2.107621	5.691506
N	3.108397	2.168732	3.725738
C	4.445179	2.214794	3.553920
C	2.278597	1.890911	2.604419
C	2.117779	0.565907	2.154514
C	1.279062	0.330377	1.069041
C	0.605025	1.364821	0.443601
C	0.762092	2.661476	0.901004
C	1.591342	2.949027	1.981420
C	2.832562	-0.598354	2.808822
C	3.854375	-1.227367	1.861467
C	1.758206	4.383685	2.436676
C	2.430605	5.232979	1.357475
C	0.429807	5.001563	2.869586
C	1.850485	-1.648005	3.325166
H	0.585546	6.018216	3.240313
H	-0.279071	5.056449	2.038078
H	-0.036426	4.418888	3.668131
H	2.417210	4.371399	3.307725
H	2.596517	6.250981	1.720571
H	1.812159	5.295877	0.457685
H	3.397428	4.814579	1.068973
H	0.232845	3.469698	0.407376
H	-0.042597	1.159498	-0.402051
H	1.149647	-0.684844	0.707991
H	3.375198	-0.207394	3.672373
H	1.281598	-2.102921	2.509834
H	2.386231	-2.449068	3.842139
H	1.139120	-1.208851	4.029025
H	4.581138	-0.490789	1.510438
H	3.367693	-1.656254	0.980947
H	4.399829	-2.030753	2.364746
H	4.813117	2.065710	2.537565
H	7.046868	1.481353	3.555991
H	7.887112	0.505617	5.817228
H	6.058820	0.764966	7.618080
H	7.505781	2.856879	4.559790

DTMArSnCl

43

E = -7598.365124858

C	1.923938	0.408171	2.136494
C	2.281594	1.679400	2.623056
C	1.758601	2.843152	2.029289
C	0.872695	2.709942	0.964550
C	0.508574	1.464683	0.484956
C	1.034086	0.327052	1.070445
N	3.202294	1.788202	3.704651
Sn	2.745328	1.864535	5.720562
Cl	0.352997	1.669365	5.384696
C	2.118004	4.230074	2.518721
C	0.898686	4.954041	3.091664
C	2.465339	-0.869583	2.742651
C	1.353045	-1.695541	3.389777
C	4.590289	1.877736	3.256846
C	5.557494	1.877727	4.393526
C	6.102897	2.950891	5.038452
C	6.914130	2.594783	6.146741
C	6.979546	1.248995	6.335356
S	6.057781	0.396902	5.155346
C	2.781999	5.066525	1.424106
C	3.236829	-1.703165	1.719403
H	1.187491	5.924782	3.504917
H	0.148924	5.133967	2.316389
H	0.424140	4.366417	3.880533
H	2.840952	4.109979	3.329998
H	3.094826	6.036952	1.819485
H	2.094143	5.254923	0.595622
H	3.662527	4.565422	1.013936
H	0.456757	3.600271	0.504848
H	-0.185382	1.380545	-0.344457
H	0.744408	-0.648448	0.693778
H	3.164630	-0.583627	3.532427
H	0.636959	-2.044960	2.640939
H	1.768957	-2.576530	3.887326
H	0.801081	-1.108059	4.126449
H	4.044901	-1.128869	1.258669
H	2.582489	-2.053033	0.916441
H	3.674828	-2.584626	2.195774
H	4.744040	2.798471	2.676678
H	5.923910	3.971553	4.721675
H	7.430723	3.308144	6.775217
H	7.525463	0.703918	7.090881
H	4.808185	1.047329	2.572472

DTMArSnN(TMS)₂

69

E = -8011.086505976

C	2.291398	2.863388	1.554109
---	----------	----------	----------

C	2.388638	1.646180	2.261255
C	2.245459	0.424303	1.572993
C	1.996703	0.441497	0.203553
C	1.891399	1.632341	-0.491323
C	2.039797	2.829370	0.185289
N	2.636219	1.656393	3.676519
C	4.052692	1.531722	3.987958
C	4.524331	2.188318	5.243068
S	4.084230	3.816876	5.652830
C	5.144719	3.823383	7.013697
C	5.810272	2.644232	7.132216
C	5.452718	1.712681	6.120563
C	2.353133	-0.910607	2.278689
C	1.035313	-1.683557	2.225483
C	2.448337	4.208945	2.229251
C	1.169216	5.040412	2.134699
Sn	0.818048	1.700943	4.720175
N	1.165930	1.428026	6.781214
Si	1.813046	-0.047303	7.486840
C	2.430025	-1.191086	6.113986
C	3.500586	-1.754824	1.724893
C	3.645221	4.982786	1.678174
Si	0.222698	2.560045	7.757039
C	-1.591368	2.039397	7.885556
C	0.917053	2.758198	9.501142
C	0.260217	4.270122	6.943123
C	3.238741	0.250269	8.685880
C	0.472610	-1.005963	8.421810
H	1.282237	5.981243	2.680031
H	0.928191	5.284219	1.096367
H	0.314481	4.503447	2.554309
H	2.638660	4.018343	3.286415
H	3.780034	5.918312	2.227515
H	3.508116	5.233460	0.622673
H	4.568540	4.404484	1.765150
H	1.956062	3.763371	-0.360727
H	1.694002	1.627927	-1.557888
H	1.879958	-0.497946	-0.327029
H	2.570209	-0.704194	3.327426
H	0.762198	-1.933111	1.196725
H	1.114471	-2.619404	2.785366
H	0.212841	-1.100118	2.649042
H	4.449202	-1.213768	1.766553
H	3.324801	-2.033505	0.682361
H	3.608408	-2.678013	2.300681
H	4.614492	1.962010	3.147789
H	5.874291	0.718082	6.040950
H	6.522166	2.438253	7.921271
H	5.201135	4.694270	7.649609
H	-0.258883	4.992612	7.580560
H	1.286445	4.618658	6.803054
H	-0.242794	4.288698	5.970668
H	-2.167025	2.769921	8.461919
H	-2.046375	1.964464	6.893478
H	-1.695044	1.067105	8.372607
H	0.346128	3.534762	10.019241
H	0.839598	1.843694	10.094201
H	1.965164	3.064200	9.477550

H	0.882420	-1.947095	8.800561
H	0.086674	-0.450101	9.280071
H	-0.371217	-1.244173	7.768876
H	3.710491	-0.703672	8.941637
H	3.995009	0.900507	8.242770
H	2.897708	0.710229	9.614889
H	2.820682	-2.110851	6.558793
H	1.630205	-1.482590	5.425790
H	3.238982	-0.737325	5.537377
H	4.369691	0.477229	4.037435

DTMArSnDTMAr

83

E = -8251.477556739

C	-0.159039	1.670967	2.517758
C	-0.639722	0.783835	1.598229
S	-2.225785	0.241630	2.056931
C	-2.218087	1.221797	3.473605
C	-1.059562	1.928888	3.583343
C	0.062857	0.239720	0.389476
N	-0.276750	0.859335	-0.889539
C	-1.657056	0.762112	-1.256171
C	-2.493724	1.893905	-1.161483
C	-3.827417	1.781053	-1.543834
C	-4.347268	0.583698	-2.000054
C	-3.522514	-0.522694	-2.098298
C	-2.178232	-0.455007	-1.746723
C	-1.982238	3.232613	-0.671239
C	-2.819629	3.797351	0.474308
C	-1.314528	-1.685778	-1.940950
C	-1.782979	-2.856198	-1.077113
Sn	0.886711	1.458071	-2.514482
S	3.294626	-0.151554	-4.778021
C	3.608851	1.423908	-4.108459
C	3.461620	2.383375	-5.066079
C	3.084477	1.868682	-6.334609
C	2.951246	0.515864	-6.330756
C	3.958323	1.600557	-2.668616
N	2.845186	1.340420	-1.754088
C	3.278590	1.268820	-0.403966
C	3.335907	2.434620	0.388387
C	3.741507	2.327875	1.716330
C	4.106091	1.109368	2.261664
C	4.088888	-0.024698	1.468065
C	3.692859	0.031357	0.135319
C	3.009638	3.804592	-0.171581
C	1.853694	4.477157	0.565757
C	3.739639	-1.227593	-0.706422
C	5.181302	-1.696616	-0.912621
C	2.895111	-2.359057	-0.122187
C	4.243969	4.708180	-0.171887
C	-1.892937	4.240079	-1.817986
C	-1.249836	-2.091101	-3.414071
H	-0.578737	-2.944528	-3.546943
H	-2.234373	-2.379485	-3.791507

H	-0.884936	-1.269710	-4.036196
H	-0.298630	-1.425925	-1.635300
H	-1.106512	-3.709025	-1.184145
H	-2.782659	-3.187714	-1.371087
H	-1.825464	-2.584202	-0.019522
H	-3.927647	-1.457211	-2.473080
H	-5.391392	0.513880	-2.285311
H	-4.473368	2.650244	-1.476199
H	-0.975371	3.060884	-0.287860
H	-2.881494	4.440851	-2.241693
H	-1.481173	5.190287	-1.465768
H	-1.258891	3.872518	-2.630253
H	-2.876111	3.095824	1.308207
H	-3.839536	4.029700	0.155110
H	-2.373744	4.726126	0.841268
H	1.133794	0.362337	0.557168
H	-0.852185	2.606103	4.402161
H	-3.072482	1.227497	4.134211
H	0.828833	2.107720	2.437470
H	4.342939	2.625182	-2.550387
H	2.916449	2.480212	-7.211434
H	2.675596	-0.133195	-7.148308
H	3.611152	3.436496	-4.860935
H	4.394290	-0.975606	1.892698
H	4.414881	1.045503	3.299153
H	3.781665	3.220554	2.332892
H	4.018401	5.665897	-0.649358
H	4.580181	4.917543	0.847379
H	5.078439	4.247685	-0.706045
H	1.611569	5.438033	0.103260
H	0.955060	3.857398	0.552993
H	2.108113	4.671920	1.611592
H	3.321130	-0.970892	-1.682642
H	2.920326	-3.230936	-0.781775
H	3.270826	-2.675590	0.854584
H	1.853232	-2.060249	0.004758
H	5.211141	-2.561786	-1.581047
H	5.805033	-0.911056	-1.346156
H	5.637611	-1.992291	0.036388
H	2.701258	3.662463	-1.210884
H	4.793040	0.936755	-2.407577
H	-0.126975	-0.842352	0.346631

DTM_{Ar}SnOOSnDimer

112

E = -14742.331840454

Sn	8.766254	6.959939	5.936782
S	10.363221	3.151680	3.297449
O	9.652708	5.141250	6.762674
N	9.204009	6.506937	3.947325
C	8.320953	7.007179	2.947846
C	7.170310	6.277136	2.584663
C	6.327657	6.787116	1.600039
H	5.440946	6.227365	1.320124
C	6.597459	7.986251	0.968317

H	5.933533	8.360145	0.196128
C	7.714936	8.711693	1.340837
H	7.912401	9.666555	0.863858
C	8.576205	8.252562	2.331595
C	6.799819	4.969148	3.250320
H	7.643125	4.687192	3.883614
C	5.569145	5.144288	4.140873
H	4.698563	5.448615	3.552634
H	5.730616	5.910174	4.904943
H	5.318350	4.205695	4.643719
C	6.584147	3.840232	2.245562
H	5.725119	4.033886	1.597247
H	6.391584	2.900183	2.770982
H	7.462881	3.701046	1.613326
C	9.731949	9.136664	2.752841
H	10.280147	8.603357	3.532401
C	10.698005	9.421074	1.603530
H	11.076147	8.497368	1.159205
H	11.554284	10.004124	1.954822
H	10.212323	9.994614	0.809138
C	9.226159	10.442609	3.368707
H	8.666876	11.034731	2.639291
H	10.063195	11.053370	3.720461
H	8.561394	10.250830	4.215217
C	10.469780	5.978826	3.456938
H	11.113361	5.778683	4.318096
H	10.996346	6.730352	2.850847
C	10.375561	4.746471	2.606764
C	10.297667	4.670445	1.247012
H	10.290629	5.551336	0.617144
C	10.224680	3.341070	0.752771
H	10.159243	3.087888	-0.297740
C	10.248732	2.410530	1.744422
H	10.212867	1.334765	1.657227
C	9.035771	3.860247	6.800862
H	9.781620	3.124227	7.130731
H	8.744939	3.576092	5.784478
C	7.842511	3.824878	7.739053
H	7.059623	4.491352	7.355356
H	8.153050	4.235300	8.704764
C	7.271308	2.424317	7.942273
H	8.060094	1.769236	8.331648
H	6.508354	2.473670	8.725473
C	6.662585	1.801928	6.692764
H	5.871042	2.438075	6.285706
H	6.221302	0.827825	6.915542
H	7.404057	1.651183	5.904377
Sn	11.714863	5.526531	7.386744
S	10.115245	9.335519	10.022427
O	10.829055	7.344787	6.559105
N	11.274965	5.979951	9.375645
C	12.157114	5.480251	10.376262
C	13.307087	6.210761	10.740562
C	14.148727	5.701358	11.726374
H	15.034925	6.261473	12.007178
C	13.878628	4.502267	12.358053
H	14.541784	4.128795	13.131110
C	12.761847	3.776337	11.984402

H	12.564197	2.821499	12.461350
C	11.901596	4.234896	10.992483
C	13.677975	7.518628	10.074890
H	12.835379	7.800056	9.440424
C	14.909796	7.343525	9.185921
H	15.779734	7.039590	9.775313
H	14.749442	6.577352	8.421900
H	15.160981	8.282023	8.683089
C	13.892010	8.647971	11.079503
H	14.750255	8.454820	11.729002
H	14.084965	9.587893	10.553993
H	13.012414	8.787129	11.710550
C	10.746756	3.350214	10.570019
H	10.199192	3.883199	9.789804
C	9.779505	3.065439	11.718229
H	9.400444	3.989013	12.162035
H	8.923895	2.481980	11.365984
H	10.264502	2.492156	12.513228
C	11.253912	2.044469	9.954858
H	11.812685	1.452731	10.684978
H	10.417592	1.433231	9.602225
H	11.919537	2.236491	9.109079
C	10.008712	6.508236	9.864572
H	9.365859	6.707679	9.002712
H	9.481772	5.756997	10.470716
C	10.101789	7.741141	10.714064
C	10.177503	7.818003	12.073890
H	10.183523	6.937492	12.704298
C	10.249681	9.147679	12.567447
H	10.313426	9.401500	13.617909
C	10.227224	10.077609	11.575193
H	10.262971	11.153426	11.661787
C	11.446921	8.625260	6.518551
H	10.701350	9.361354	6.188210
H	11.738850	8.910698	7.534260
C	12.639335	8.658315	5.579191
H	13.422137	7.991924	5.963202
H	12.327547	8.246512	4.614455
C	13.211287	10.058139	5.373061
H	12.422520	10.713116	4.983463
H	13.973359	10.006984	4.589118
C	13.821770	10.682158	6.620896
H	14.613361	10.046177	7.028116
H	14.263423	11.655619	6.396047
H	13.081251	10.834651	7.409844

A.2.3. Blei

DTMArPb

42

E = -1306.082013476

C	5.956981	2.989135	6.660962
S	5.040533	1.508651	6.224321
C	5.450049	1.776053	4.505288

C	6.742856	2.532029	4.436705
C	6.777346	3.371387	5.689717
Pb	2.280271	1.216472	5.784367
N	3.204269	1.364163	3.715658
C	4.493600	1.714330	3.551327
C	2.319228	1.452758	2.613258
C	1.860546	0.265925	2.008657
C	0.966860	0.356723	0.945927
C	0.527193	1.583918	0.481487
C	0.977420	2.745099	1.085331
C	1.865920	2.707254	2.155729
C	2.354530	-1.092456	2.459843
C	3.220911	-1.747024	1.383504
C	2.318459	4.005587	2.792218
C	3.200626	4.814350	1.840302
C	1.138300	4.844629	3.279962
C	1.209446	-2.014365	2.873794
H	1.496595	5.739844	3.795680
H	0.503904	5.172187	2.451961
H	0.515378	4.279108	3.977225
H	2.919000	3.750050	3.668193
H	3.553884	5.728609	2.325418
H	2.649120	5.104781	0.941634
H	4.073598	4.241071	1.518869
H	0.626079	3.704759	0.720239
H	-0.165589	1.636370	-0.351628
H	0.614992	-0.551477	0.467639
H	2.985207	-0.927177	3.336263
H	0.546650	-2.239728	2.033512
H	1.600853	-2.963665	3.249102
H	0.602271	-1.564657	3.664184
H	4.067369	-1.110479	1.115650
H	2.646264	-1.938555	0.472695
H	3.614748	-2.703625	1.737820
H	4.799402	1.988707	2.539174
H	7.634448	1.884741	4.431000
H	7.480758	4.187983	5.811265
H	5.870497	3.394357	7.659516
H	6.787089	3.141291	3.529522

DTMArPbCl

43

$$E = -1766.232231906$$

C	6.115317	2.954094	5.029299
C	5.565438	1.881358	4.387979
S	6.018276	0.403923	5.188171
C	6.929092	1.258839	6.376892
C	6.894497	2.601792	6.163106
C	4.612495	1.878183	3.237427
N	3.226413	1.785478	3.677008
Pb	2.780285	1.866169	5.788167
Cl	0.307870	1.657952	5.496418
C	2.302485	1.678034	2.603630
C	1.771013	2.841233	2.012914
C	0.874321	2.709800	0.957228

C	0.506194	1.465403	0.478326
C	1.035509	0.327481	1.059890
C	1.935732	0.407771	2.117132
C	2.129216	4.227081	2.505833
C	2.764215	5.080344	1.407311
C	2.475458	-0.870834	2.722372
C	3.219974	-1.722061	1.694112
C	1.364771	-1.677426	3.396529
C	0.914375	4.932971	3.110233
H	1.200406	5.902963	3.527826
H	0.148185	5.112556	2.351071
H	0.460078	4.331561	3.900983
H	2.868903	4.103324	3.301363
H	3.076219	6.049832	1.806055
H	2.059305	5.271306	0.593793
H	3.640934	4.590606	0.975840
H	0.453609	3.600865	0.502981
H	-0.195525	1.382188	-0.344683
H	0.741147	-0.647825	0.685973
H	3.190957	-0.583488	3.497104
H	0.631554	-2.023769	2.662857
H	1.777498	-2.559857	3.894674
H	0.831913	-1.076003	4.136320
H	4.025768	-1.160049	1.214657
H	2.548619	-2.072595	0.905529
H	3.656910	-2.604110	2.170695
H	4.779277	2.800251	2.660254
H	5.964528	3.972073	4.689796
H	7.411502	3.316293	6.790167
H	7.448764	0.716112	7.152398
H	4.847597	1.048595	2.555656

DTM₂ArPbN(TMS)₂

69

E = -2178.947735064

C	2.198437	2.928077	1.510538
C	2.353368	1.717051	2.222318
C	2.186683	0.489983	1.544498
C	1.847633	0.496131	0.194101
C	1.678619	1.681354	-0.498155
C	1.856626	2.884212	0.162067
N	2.659262	1.742085	3.617326
C	4.080784	1.666117	3.895040
C	4.526624	2.314474	5.164652
S	3.891940	3.847195	5.677905
C	4.990553	3.923551	7.006689
C	5.804605	2.835753	7.041577
C	5.535656	1.917620	5.990497
Pb	0.779883	1.696306	4.760730
N	1.141972	1.276212	6.899701
Si	1.965703	-0.141531	7.510740
C	2.605370	-1.178109	6.064079
C	2.377899	-0.838441	2.244749
C	1.090535	-1.661582	2.268140
C	2.392951	4.276685	2.169783

C	1.098220	5.088424	2.191433
C	3.521449	-1.643055	1.627058
C	3.521790	5.071627	1.515149
Si	0.146440	2.293785	7.922732
C	-1.595801	1.592694	8.165805
C	0.909150	2.590499	9.625600
C	-0.057980	3.994239	7.101055
C	3.432438	0.259886	8.629407
C	0.790752	-1.253702	8.500813
H	1.245076	6.034258	2.720093
H	0.758122	5.322119	1.178744
H	0.291914	4.542694	2.689228
H	2.680357	4.086623	3.204804
H	3.695162	6.005225	2.057221
H	3.284005	5.328290	0.479143
H	4.456330	4.505277	1.510606
H	1.727336	3.814244	-0.382363
H	1.410782	1.668134	-1.549013
H	1.713687	-0.447774	-0.324766
H	2.647819	-0.619695	3.278772
H	0.766649	-1.924389	1.257563
H	1.237082	-2.592334	2.822960
H	0.269483	-1.111752	2.738033
H	4.449852	-1.067085	1.613742
H	3.296141	-1.931160	0.596671
H	3.696601	-2.559474	2.197379
H	4.617592	2.146324	3.063290
H	6.075700	0.989364	5.849146
H	6.562359	2.682091	7.799309
H	4.956283	4.759737	7.689019
H	-0.583000	4.669855	7.783551
H	0.911805	4.443776	6.870324
H	-0.651458	3.963547	6.180879
H	-2.210295	2.267349	8.769785
H	-2.098076	1.455799	7.203376
H	-1.568902	0.621619	8.665626
H	0.287043	3.296370	10.184554
H	0.976029	1.672643	10.215194
H	1.912953	3.012608	9.539169
H	1.310699	-2.163055	8.817465
H	0.419349	-0.760442	9.402826
H	-0.073805	-1.551509	7.901400
H	3.986629	-0.654530	8.863497
H	4.114570	0.960483	8.143568
H	3.108859	0.702949	9.573364
H	3.116563	-2.066828	6.444775
H	1.794665	-1.525511	5.415789
H	3.322622	-0.620078	5.457743
H	4.451467	0.626578	3.914550

DTMArPbDTMAr

83

$$E = -2419.336279796$$

C	10.696569	10.648886	11.609113
H	10.892006	8.666334	12.425475

XL

C	11.044501	9.334937	11.587878
H	10.240923	11.211681	12.409778
C	11.625375	8.941896	10.352221
H	11.967915	7.937088	10.137793
C	11.716593	9.953412	9.442825
S	11.075843	11.423885	10.114307
C	12.282966	9.893215	8.054256
H	12.889267	8.978073	8.015065
H	12.983194	10.719414	7.908624
N	11.309141	9.906100	6.975479
C	10.595607	8.688620	6.794545
C	11.232687	7.580059	6.188449
C	12.657374	7.653112	5.675535
H	13.042852	8.646256	5.915224
C	12.702419	7.508901	4.153977
H	12.078876	8.260532	3.662762
H	13.726211	7.622749	3.786327
H	12.341654	6.527027	3.836266
C	13.566551	6.621263	6.340320
H	14.596728	6.736125	5.992206
H	13.250016	5.601308	6.104018
H	13.562357	6.723638	7.428407
C	10.518251	6.401224	6.008281
H	11.004841	5.549180	5.543887
C	9.191397	6.298736	6.389608
H	8.648501	5.372063	6.236886
C	8.561904	7.391747	6.954698
H	7.518864	7.313983	7.243400
C	9.239054	8.589801	7.170886
C	8.486402	9.749722	7.788116
C	7.415181	10.286222	6.837155
H	6.655044	9.527759	6.629000
H	7.838630	10.588269	5.874377
H	6.911876	11.154033	7.273473
C	7.871281	9.386755	9.138088
H	9.213672	10.543666	7.965390
H	7.103353	8.613947	9.036275
H	8.631517	9.022786	9.831346
H	7.397274	10.264729	9.585557
Pb	10.984838	11.298769	5.331917
N	12.163219	13.048598	5.877582
H	12.379021	14.423957	7.459727
H	12.489925	12.739980	7.911120
C	12.774992	13.453132	7.133068
C	14.268255	13.602913	7.110755
S	15.334167	12.229549	7.106325
C	16.734615	13.237122	7.085190
H	17.719419	12.794649	7.077604
C	16.397001	14.554316	7.082087
H	17.125094	15.355149	7.070291
C	14.991383	14.759141	7.096007
H	14.524155	15.736485	7.095174
C	15.384738	13.423743	3.384107
H	15.484805	14.022840	2.474303
H	15.675722	14.044645	4.233334
H	16.093329	12.593892	3.312276
C	13.963554	12.890581	3.553319
H	13.951244	12.283173	4.460059

C	13.581860	11.996407	2.372651
C	12.955447	14.002947	3.751959
C	12.854171	14.994644	2.778527
C	11.952838	16.035188	2.898480
H	11.895696	16.801964	2.132917
C	11.114853	16.083690	3.999227
H	10.391183	16.889028	4.081340
C	11.165716	15.109609	4.989347
C	10.296975	16.466916	6.937365
H	9.612224	16.457178	7.789622
H	10.056788	17.343425	6.329039
H	11.311880	16.601274	7.319156
C	8.735788	15.008101	5.614326
H	8.454991	15.824552	4.943216
H	8.026757	14.999649	6.447019
H	10.369884	14.336856	6.794140
C	10.166717	15.177021	6.127591
H	8.618504	14.073872	5.058209
C	12.108892	14.060923	4.879927
H	13.586688	12.558034	1.433968
H	14.288503	11.167940	2.270637
H	12.578906	11.573831	2.488453
H	13.502965	14.952276	1.909384

A.3. DFMA

DFMA

40

E = -789.714811031

0 1

C	0.381475	-0.432780	-0.152244
H	1.254317	0.052648	0.303999
N	0.452757	-1.566744	-0.719478
C	1.694419	-2.212036	-0.825427
C	2.773098	-1.651155	-1.535614
C	1.791331	-3.500800	-0.261675
C	3.960065	-2.378792	-1.602052
C	2.998940	-4.177645	-0.349606
C	4.085684	-3.619929	-1.006874
H	4.803919	-1.962032	-2.142365
H	3.092715	-5.161783	0.094981
H	5.023318	-4.161619	-1.068060
C	0.603113	-4.086027	0.469072
C	0.624245	-3.689437	1.946771
C	0.485971	-5.598619	0.321670
H	-0.285480	-3.630325	0.019955
H	0.648573	-2.603912	2.069504
H	-0.263837	-4.067376	2.461935
H	1.506010	-4.102709	2.445790
H	0.507745	-5.901803	-0.727407
H	1.289400	-6.126332	0.843253
H	-0.456679	-5.943878	0.754411
C	2.678405	-0.335800	-2.285891
C	2.936674	-0.531186	-3.780428

C	3.617360	0.722190	-1.708654
H	1.657666	0.038963	-2.190170
H	2.258198	-1.275267	-4.202974
H	2.791626	0.409573	-4.318764
H	3.960031	-0.865695	-3.970623
H	3.415140	0.905462	-0.650253
H	4.662499	0.410717	-1.792101
H	3.508641	1.668622	-2.245660
C	-0.837645	0.323272	-0.032864
C	-1.069795	1.538713	0.548287
O	-1.991287	-0.161390	-0.556268
C	-2.450340	1.812891	0.370008
H	-0.334578	2.155736	1.041485
C	-2.952428	0.746466	-0.304914
H	-2.998537	2.681932	0.697025
H	-3.938123	0.500012	-0.664245

A.3.1. Germanium

DFMAGe

41

E = -2866.423500594

0	1		
O	4.777904	1.960623	5.620326
C	5.460487	2.019781	4.389364
C	6.809301	2.156092	4.663690
C	6.946292	2.179577	6.068794
C	5.720400	2.061719	6.634923
C	4.588992	1.925609	3.314258
N	3.277705	1.799283	3.626311
Ge	2.659994	1.749308	5.389678
C	2.318672	1.689080	2.568194
C	1.728791	2.856038	2.057640
C	0.774593	2.717056	1.052964
C	0.423113	1.470385	0.565512
C	1.027542	0.333946	1.073889
C	1.986721	0.415566	2.079447
C	2.103169	4.237251	2.552187
C	2.683807	5.094027	1.426415
C	2.644389	-0.847849	2.593682
C	3.439070	-1.545757	1.489863
C	0.915868	4.935207	3.215104
C	1.624793	-1.797679	3.219738
H	1.215984	5.913928	3.598525
H	0.096655	5.090662	2.507700
H	0.531848	4.347745	4.052823
H	2.878796	4.116864	3.311696
H	3.010229	6.061560	1.816576
H	1.944374	5.284699	0.643741
H	3.545218	4.608001	0.962714
H	0.300032	3.603099	0.645676
H	-0.323343	1.384006	-0.216958
H	0.750935	-0.639060	0.682418
H	3.347739	-0.558728	3.377475

H	0.891613	-2.142039	2.485119
H	2.126435	-2.679630	3.626933
H	1.083034	-1.311432	4.034589
H	4.189479	-0.879315	1.058110
H	2.787012	-1.884914	0.680189
H	3.955207	-2.422462	1.890333
H	4.911147	1.950232	2.283853
H	7.593640	2.230027	3.929040
H	7.869274	2.276074	6.620333
H	5.340778	2.031915	7.640076

DFMAGeCl

42

E = -3326.565658053

02

C	15.272688	9.883826	1.609033
C	15.412169	11.179785	2.130750
C	16.281611	11.462898	3.196180
C	17.003353	10.405754	3.743519
C	16.873272	9.117876	3.252805
C	16.018206	8.864406	2.194180
N	14.671455	12.255394	1.531407
Ge	15.659128	13.073571	0.090643
Cl	14.114434	14.611374	-0.437521
C	16.448388	12.856979	3.764599
C	16.097179	12.909907	5.251043
C	14.345587	9.564669	0.453989
C	13.287645	8.532987	0.845065
C	13.456044	12.563997	1.993348
C	12.750007	11.955920	3.047251
C	12.948308	10.929211	3.957395
C	11.784542	10.865228	4.755323
C	10.950070	11.838302	4.300106
O	11.509305	12.505698	3.274454
C	17.862718	13.383521	3.519160
C	15.133525	9.103933	-0.772031
H	9.965666	12.162662	4.594347
H	11.587899	10.183858	5.568226
H	13.823708	10.306857	4.035437
H	12.957356	13.385270	1.490222
H	15.754712	13.517968	3.240506
H	17.959644	14.404625	3.897182
H	18.104712	13.391076	2.453401
H	18.609049	12.766843	4.027560
H	16.163793	13.938222	5.616075
H	15.082280	12.550783	5.433961
H	16.783707	12.303453	5.847841
H	17.680691	10.597310	4.568783
H	17.443994	8.308654	3.694866
H	15.927018	7.853903	1.811063
H	13.821263	10.483358	0.182242
H	15.863071	9.856792	-1.080881
H	15.675486	8.175876	-0.570073
H	14.457720	8.920335	-1.611447
H	12.593688	8.372097	0.015779

H	13.739205	7.567492	1.088609
H	12.710350	8.864446	1.711235

DFMAGeCl₂

56

E = -4018.950542357

0 1

Ge	15.191671	9.754788	1.519495
Cl	15.148875	11.855124	2.379803
Cl	16.723874	8.874324	2.943846
C	11.438920	6.508681	1.399411
H	11.448771	5.435312	1.243099
C	12.523047	7.112242	2.030087
C	10.355255	8.628397	1.118705
H	9.518447	9.208638	0.745602
C	11.401732	10.796554	1.855965
H	12.278864	11.105450	2.428153
C	12.474898	8.501940	2.215329
C	11.413324	9.286220	1.739202
C	10.360270	7.253654	0.953908
H	9.527513	6.763123	0.461525
C	10.165702	11.308829	2.593536
H	9.247557	11.087876	2.042089
H	10.224303	12.393257	2.714431
H	10.076963	10.863165	3.586832
C	11.522623	11.443554	0.475636
H	12.423015	11.107061	-0.043611
H	11.578251	12.530604	0.572188
H	10.660985	11.200569	-0.152980
C	14.393728	5.617696	1.282312
H	13.730186	4.910528	0.775890
H	15.279302	5.069577	1.612674
H	14.711671	6.363163	0.550053
C	13.702285	6.273296	2.478111
H	14.435091	6.931883	2.949472
C	13.292473	5.224851	3.512613
H	12.820651	5.683106	4.384727
H	14.170115	4.671231	3.854993
H	12.589048	4.500870	3.090038
C	13.643324	9.383741	4.091712
H	14.541854	9.886072	4.449634
C	11.446402	8.465960	5.147216
H	10.904141	8.062542	4.307886
C	12.056546	9.094610	7.182885
H	12.198869	9.333736	8.224660
C	11.046844	8.483961	6.500833
H	10.131873	8.097818	6.920751
C	12.678944	9.069579	5.096010
N	13.586232	9.149773	2.832928
O	13.043660	9.452597	6.358547
O	7.132632	4.011190	5.227623
C	7.693511	4.793394	4.193165
H	7.842661	4.177421	3.293148
H	6.990313	5.591221	3.951462
C	8.214352	3.273291	5.760099

H	8.452266	2.424206	5.101450
H	7.912522	2.881636	6.731679
C	9.040331	5.289170	4.732073
H	8.936764	6.285878	5.164719
H	9.793150	5.345472	3.943650
C	9.390040	4.253160	5.819884
H	10.343923	3.755276	5.637034
H	9.447015	4.725507	6.801972

DFMAGe(N(TMS)₂)₂

95

E = -4612.098987981

0 3

C	15.478579	15.911546	2.489381
C	14.151441	15.421232	2.509868
C	13.327565	15.665793	3.625798
C	13.841410	16.387190	4.700349
C	15.144889	16.843826	4.703251
C	15.948230	16.599031	3.603814
N	13.649605	14.662842	1.404557
Ge	12.356467	15.489781	0.267039
N	13.120663	15.867480	-1.408008
C	11.909515	15.146352	3.730843
C	11.759796	14.165987	4.894478
C	16.423198	15.742851	1.312970
C	17.568731	14.778948	1.628408
C	14.276555	13.486734	1.053008
C	14.926486	12.608281	1.917744
C	15.177262	12.543637	3.285090
C	15.882713	11.338429	3.509187
C	16.028542	10.736497	2.300052
O	15.459608	11.484020	1.322136
N	10.739080	14.555651	0.086938
C	10.900774	16.287283	3.843722
C	17.011032	17.082111	0.862683
H	16.487152	9.815065	1.982702
H	16.242508	10.961184	4.453847
H	14.908509	13.288907	4.014715
H	14.171915	13.161376	0.026409
H	11.691620	14.595371	2.814206
H	9.877879	15.900645	3.855082
H	10.994838	16.981137	3.004629
H	11.047625	16.858108	4.764970
H	10.742053	13.768396	4.934081
H	12.447587	13.323466	4.795211
H	11.960638	14.652856	5.852772
H	13.207286	16.578252	5.559765
H	15.533307	17.391353	5.555109
H	16.968630	16.965485	3.602337
H	15.849565	15.330428	0.479993
H	16.239644	17.823238	0.650427
H	17.675104	17.501829	1.623116
H	17.609351	16.941248	-0.041903
H	18.200060	14.641961	0.745710
H	18.198666	15.180456	2.428376

H	17.205839	13.803008	1.946983
Si	13.522121	17.578158	-1.698299
Si	13.571505	14.652597	-2.627374
Si	9.476570	15.571940	-0.678378
Si	10.229671	12.950590	0.687944
C	7.721376	15.174808	-0.099628
C	9.699186	17.386613	-0.205887
C	9.510413	15.412039	-2.555728
H	8.870811	17.958863	-0.636449
H	9.662729	17.511486	0.879599
H	10.623998	17.833388	-0.568025
H	7.055387	15.825272	-0.675673
H	7.396908	14.147673	-0.267023
H	7.582103	15.416218	0.956145
H	8.748325	16.056402	-3.003652
H	10.481678	15.711726	-2.952668
H	9.310964	14.386304	-2.876090
C	9.043515	13.077121	2.157085
C	9.365988	12.004521	-0.706390
C	11.616016	11.828090	1.277005
H	8.948694	12.085592	2.610623
H	9.428853	13.754232	2.921766
H	8.044366	13.411811	1.881340
H	11.128875	10.898520	1.590826
H	12.340427	11.568387	0.505245
H	12.163036	12.217760	2.135617
H	8.913240	11.100698	-0.286889
H	8.574963	12.565656	-1.205628
H	10.088656	11.693249	-1.463299
C	15.253533	17.779741	-2.427991
C	12.328234	18.392602	-2.917683
C	13.464957	18.566439	-0.087801
C	13.241437	15.277894	-4.382257
C	15.404802	14.206641	-2.528095
C	12.570368	13.068385	-2.447166
H	12.570638	19.456988	-2.999618
H	12.409932	17.956992	-3.915421
H	11.285941	18.312458	-2.603604
H	13.899044	19.553173	-0.279974
H	12.449679	18.724561	0.280903
H	14.039797	18.102430	0.717085
H	15.459662	18.848878	-2.538641
H	16.022012	17.356931	-1.779919
H	15.351687	17.327571	-3.417019
H	12.895724	12.373613	-3.227719
H	12.702609	12.565726	-1.488121
H	11.505616	13.261505	-2.582213
H	13.515863	14.481701	-5.081661
H	12.186147	15.509751	-4.543666
H	13.828611	16.158597	-4.647882
H	15.632502	13.438850	-3.274259
H	16.041253	15.069648	-2.732564
H	15.683826	13.811233	-1.548946

A.3.2. Zinn

DFMASn

41

E = -6814.706293786

O	4.910117	1.970465	5.587730
C	5.492519	2.036209	4.315881
C	6.856780	2.188720	4.477872
C	7.107547	2.215535	5.867076
C	5.925360	2.083096	6.517149
C	4.580942	1.935443	3.267721
N	3.280607	1.793315	3.559714
Sn	2.534178	1.712180	5.526252
C	2.353075	1.688657	2.475277
C	1.771126	2.857158	1.955660
C	0.843770	2.723249	0.925560
C	0.504658	1.479886	0.421640
C	1.097374	0.341901	0.939470
C	2.030878	0.418097	1.969489
C	2.137118	4.238281	2.457737
C	2.827294	5.057451	1.365859
C	2.681097	-0.849591	2.484135
C	3.531406	-1.511492	1.399636
C	0.921485	4.980811	3.011002
C	1.650786	-1.827577	3.044742
H	1.220357	5.954667	3.407591
H	0.167978	5.154018	2.237657
H	0.451817	4.416986	3.820876
H	2.844757	4.113323	3.280549
H	3.137531	6.029455	1.758406
H	2.158501	5.237822	0.519718
H	3.715393	4.546441	0.987096
H	0.380380	3.611885	0.510876
H	-0.220695	1.397654	-0.380846
H	0.832233	-0.629274	0.535534
H	3.345111	-0.569574	3.304933
H	0.951894	-2.163501	2.273919
H	2.148325	-2.712577	3.450463
H	1.071555	-1.369135	3.850087
H	4.290868	-0.826306	1.015612
H	2.918359	-1.837860	0.554824
H	4.040942	-2.391932	1.800634
H	4.911458	1.972048	2.237308
H	7.577192	2.270922	3.680714
H	8.068414	2.323452	6.346546
H	5.628409	2.049359	7.550465

DFMASnCl

42

E = -7274.850243293

O	2		
C	15.280282	9.877643	1.608937
C	15.413557	11.174511	2.132380

C	16.296260	11.460656	3.187355
C	17.028419	10.406624	3.726694
C	16.901382	9.118293	3.236822
C	16.037848	8.862441	2.185880
N	14.668804	12.245668	1.540619
Sn	15.766890	13.221027	-0.090274
Cl	13.968313	14.843203	-0.413507
C	16.461111	12.853941	3.759484
C	16.061532	12.910226	5.233868
C	14.343853	9.550920	0.463060
C	13.275218	8.539218	0.878061
C	13.471892	12.550589	1.992181
C	12.751795	11.941868	3.048004
C	12.945637	10.920511	3.958006
C	11.777125	10.856944	4.749701
C	10.946466	11.829505	4.285281
O	11.511658	12.492540	3.263910
C	17.887133	13.367896	3.562585
C	15.116890	9.056637	-0.759153
H	9.959858	12.154133	4.572294
H	11.575379	10.177713	5.562978
H	13.822181	10.299930	4.041017
H	12.972199	13.376255	1.491125
H	15.793544	13.522921	3.211677
H	17.977621	14.389681	3.940314
H	18.164580	13.371927	2.505460
H	18.612170	12.748951	4.098156
H	16.131747	13.936594	5.603897
H	15.036138	12.565874	5.383582
H	16.719399	12.291068	5.849707
H	17.713139	10.602149	4.544953
H	17.480957	8.311877	3.672295
H	15.949442	7.852229	1.801083
H	13.831701	10.471921	0.175915
H	15.852441	9.795081	-1.088187
H	15.648659	8.125526	-0.544875
H	14.432186	8.866336	-1.589754
H	12.576657	8.368394	0.054629
H	13.718472	7.574647	1.140004
H	12.704113	8.893049	1.739468

DFMASnCl₂

56

$$E = -7967.242822068$$

Sn	15.284398	9.882737	1.354359
Cl	15.072922	12.079588	2.415025
Cl	16.884586	8.979354	2.972013
C	11.468825	6.445990	1.446692
H	11.499873	5.371565	1.300363
C	12.548718	7.079229	2.054883
C	10.332621	8.537730	1.166697
H	9.476151	9.095684	0.804119
C	11.341319	10.735129	1.870450
H	12.227763	11.069625	2.413648
C	12.474272	8.469722	2.227062

C	11.385823	9.224560	1.763526
C	10.366335	7.162179	1.012239
H	9.536938	6.648592	0.538097
C	10.117639	11.222075	2.644976
H	9.188104	10.971215	2.126320
H	10.151550	12.308710	2.754987
H	10.074302	10.783273	3.644139
C	11.400031	11.376877	0.483614
H	12.286033	11.053441	-0.068678
H	11.439517	12.465152	0.572623
H	10.521183	11.114932	-0.112789
C	14.439375	5.613057	1.296630
H	13.783098	4.885577	0.810063
H	15.341310	5.088016	1.620016
H	14.729719	6.353831	0.548005
C	13.752475	6.270460	2.494121
H	14.477593	6.950207	2.947594
C	13.380734	5.226924	3.548113
H	12.911086	5.686950	4.420304
H	14.274928	4.697160	3.885304
H	12.687086	4.482877	3.144842
C	13.667443	9.389245	4.066312
H	14.560951	9.914533	4.403789
C	11.514538	8.434546	5.180096
H	10.956853	8.020782	4.356271
C	12.163237	9.080847	7.198227
H	12.327038	9.326049	8.235389
C	11.147089	8.451986	6.543120
H	10.248438	8.053146	6.985910
C	12.735455	9.057373	5.096996
N	13.584381	9.149120	2.809829
O	13.124203	9.451142	6.348613
O	7.050898	4.181123	5.114610
C	7.690754	4.919322	4.094104
H	7.835725	4.286783	3.204779
H	7.043470	5.753580	3.821101
C	8.068715	3.384221	5.686860
H	8.273248	2.514853	5.043582
H	7.713895	3.022276	6.652003
C	9.043343	5.342612	4.676975
H	8.976008	6.342930	5.108416
H	9.822639	5.360937	3.912950
C	9.301522	4.289929	5.773992
H	10.226108	3.732556	5.614321
H	9.365323	4.760464	6.756552

DFMASn(N(TMS)₂)₂

95

E = -8560.374656976

0 3

C	15.561195	15.871040	2.631646
C	14.245988	15.352762	2.652708
C	13.424382	15.559296	3.778590
C	13.936046	16.262575	4.866452
C	15.230685	16.745113	4.867551

L

C	16.029022	16.544192	3.754801
N	13.750981	14.626921	1.527276
Sn	12.321181	15.610095	0.315746
N	13.172625	15.986513	-1.552012
C	12.014056	15.015814	3.877872
C	11.894236	13.974333	4.990219
C	16.485865	15.740250	1.436796
C	17.682527	14.837099	1.737381
C	14.346403	13.437818	1.172208
C	15.016333	12.553353	2.016576
C	15.323463	12.489718	3.373425
C	16.025055	11.277879	3.572032
C	16.115201	10.671081	2.359882
O	15.514138	11.421523	1.403628
N	10.515204	14.596553	0.069034
C	10.989211	16.133394	4.062090
C	16.979245	17.105797	0.956106
H	16.550771	9.743907	2.027178
H	16.419049	10.899571	4.502574
H	15.090629	13.237766	4.112432
H	14.214631	13.108000	0.149239
H	11.790358	14.503726	2.938668
H	9.973347	15.729372	4.073520
H	11.052817	16.869919	3.256046
H	11.144403	16.663456	5.005786
H	10.882058	13.561834	5.022907
H	12.592063	13.148620	4.836393
H	12.103693	14.414884	5.968995
H	13.307639	16.420708	5.736770
H	15.615890	17.279221	5.729297
H	17.041408	16.933036	3.751105
H	15.916937	15.286346	0.623136
H	16.153950	17.784170	0.734145
H	17.613507	17.588798	1.704696
H	17.579333	16.989577	0.049140
H	18.298175	14.714066	0.841698
H	18.313195	15.276189	2.516672
H	17.367302	13.850567	2.076847
Si	13.553795	17.675873	-1.924317
Si	13.630463	14.705972	-2.686814
Si	9.287820	15.586828	-0.755426
Si	10.036919	12.998210	0.683029
C	7.533178	15.308269	-0.110535
C	9.612468	17.426076	-0.453726
C	9.299178	15.285468	-2.617274
H	8.801593	17.999850	-0.914485
H	9.618510	17.660518	0.614222
H	10.542756	17.790899	-0.891945
H	6.863732	15.942690	-0.699934
H	7.173471	14.282384	-0.200534
H	7.442630	15.613943	0.934422
H	8.548128	15.908997	-3.110834
H	10.274719	15.536401	-3.040695
H	9.081109	14.242471	-2.859293
C	8.903045	13.123464	2.191191
C	9.142759	12.039647	-0.682939
C	11.475654	11.913199	1.220531
H	8.690216	12.116966	2.564004

H	9.389936	13.678747	2.996133
H	7.950357	13.607419	1.976409
H	11.039077	10.985009	1.603268
H	12.145114	11.640374	0.404169
H	12.079771	12.342764	2.020416
H	8.812308	11.076309	-0.283271
H	8.262703	12.549197	-1.078570
H	9.821757	11.838886	-1.515000
C	15.312902	17.872838	-2.584929
C	12.381637	18.405976	-3.216170
C	13.413199	18.753849	-0.374531
C	13.316031	15.221990	-4.479335
C	15.456028	14.247622	-2.528711
C	12.608202	13.146682	-2.404275
H	12.588507	19.473982	-3.337465
H	12.505830	17.930874	-4.191104
H	11.333244	18.301143	-2.927338
H	13.778502	19.755147	-0.626006
H	12.385958	18.868044	-0.020575
H	14.017735	18.387700	0.459009
H	15.509686	18.933749	-2.767231
H	16.052570	17.511668	-1.867920
H	15.468009	17.346920	-3.529774
H	12.901809	12.405068	-3.153545
H	12.761289	12.688038	-1.425230
H	11.541245	13.345518	-2.516920
H	13.580627	14.383883	-5.131794
H	12.263547	15.459212	-4.652356
H	13.914522	16.079411	-4.793530
H	15.698058	13.435361	-3.221035
H	16.104879	15.093540	-2.765147
H	15.704782	13.909396	-1.519817

A.3.3. Blei

DFMAPb

41

E = -982.576385852

0 1

O	4.945823	1.976622	5.636482
C	5.469928	2.038499	4.348724
C	6.839323	2.195457	4.442960
C	7.154797	2.229162	5.818939
C	5.997131	2.095484	6.512880
C	4.540197	1.933740	3.309613
N	3.246734	1.786748	3.581904
Pb	2.411235	1.691503	5.629020
C	2.334217	1.684592	2.490049
C	1.755267	2.853817	1.965751
C	0.836296	2.722039	0.928041
C	0.501906	1.480004	0.417408
C	1.090495	0.341280	0.938425
C	2.016027	0.415184	1.975806
C	2.122293	4.233762	2.470316

C	2.866012	5.030951	1.397423
C	2.666947	-0.852620	2.489107
C	3.551671	-1.488781	1.416671
C	0.900863	5.002670	2.971048
C	1.636689	-1.852160	3.009880
H	1.203335	5.972425	3.375004
H	0.181300	5.187976	2.168685
H	0.388947	4.452414	3.764435
H	2.795590	4.104518	3.320923
H	3.174543	6.003511	1.790085
H	2.232767	5.208995	0.523814
H	3.760829	4.503560	1.059023
H	0.377539	3.611719	0.510318
H	-0.216292	1.399460	-0.391619
H	0.830146	-0.628936	0.528919
H	3.305818	-0.576224	3.330939
H	0.963195	-2.189499	2.217463
H	2.136512	-2.734645	3.418305
H	1.029885	-1.412362	3.805395
H	4.312989	-0.789795	1.062597
H	2.963326	-1.807349	0.551424
H	4.060436	-2.370434	1.816198
H	4.883445	1.974300	2.281137
H	7.520688	2.275745	3.611676
H	8.134717	2.341558	6.256600
H	5.748757	2.065277	7.559618

DFMAPbCl

42

E = -1442.721562179

0 2

C	15.287208	9.868420	1.612908
C	15.410913	11.164591	2.142570
C	16.300446	11.451217	3.192720
C	17.044935	10.400381	3.721132
C	16.925381	9.112926	3.226473
C	16.056993	8.856656	2.179392
N	14.665692	12.229799	1.555809
Pb	15.807898	13.294053	-0.192493
Cl	13.908076	14.932824	-0.455536
C	16.458637	12.844304	3.767927
C	16.059975	12.895379	5.242871
C	14.346112	9.541945	0.470361
C	13.278581	8.530679	0.889650
C	13.481580	12.544129	1.992954
C	12.744952	11.944128	3.052851
C	12.929500	10.925370	3.962383
C	11.757603	10.870580	4.751173
C	10.936506	11.848342	4.281262
O	11.510536	12.504570	3.261801
C	17.881600	13.366935	3.572674
C	15.112293	9.046369	-0.755556
H	9.951214	12.181003	4.563751
H	11.548142	10.194242	5.564875
H	13.802237	10.299427	4.047869

H	12.990077	13.373155	1.484720
H	15.788624	13.511369	3.220795
H	17.966393	14.388226	3.953012
H	18.158538	13.376560	2.515329
H	18.610890	12.750874	4.105826
H	16.125987	13.920793	5.616383
H	15.036219	12.546261	5.392724
H	16.720837	12.276725	5.856141
H	17.733285	10.597702	4.536040
H	17.514060	8.308983	3.654128
H	15.973476	7.847746	1.789761
H	13.834313	10.463459	0.184270
H	15.846507	9.784323	-1.089176
H	15.644735	8.114915	-0.544598
H	14.423429	8.857204	-1.582948
H	12.576521	8.359042	0.069323
H	13.723069	7.566485	1.151103
H	12.710677	8.885027	1.752977

DFMAPbCl₂

43

E = -1902.859303357

Pb	15.177532	9.900695	1.413137
Cl	14.941963	12.197911	2.415897
Cl	16.807813	8.966330	3.087395
N	17.138735	10.754132	0.186327
C	18.035850	11.415618	0.814786
H	17.875027	11.568720	1.882413
C	19.239846	11.991191	0.293020
O	20.000234	12.641732	1.225356
C	21.074607	13.126612	0.595408
H	21.776848	13.670712	1.206533
C	21.045483	12.814045	-0.729879
H	21.784612	13.080200	-1.468635
C	19.856790	12.077330	-0.930265
H	19.493750	11.659458	-1.854890
C	17.220486	10.477292	-1.205503
C	16.593809	11.353573	-2.105850
C	15.858844	12.595672	-1.642807
C	14.370231	12.512102	-1.981780
H	13.840864	13.377386	-1.575599
H	14.207148	12.492243	-3.063071
H	13.912930	11.612873	-1.560973
H	15.936991	12.656036	-0.554713
C	16.475944	13.870845	-2.217352
H	15.959635	14.749808	-1.823433
H	17.533288	13.956029	-1.956528
H	16.394503	13.898045	-3.307880
C	16.655807	11.042102	-3.460803
H	16.186984	11.706965	-4.178351
C	17.295704	9.897589	-3.906740
H	17.332034	9.673608	-4.967317
C	17.874820	9.031103	-2.994823
H	18.356734	8.126374	-3.349052
C	17.844105	9.292157	-1.628260

C	18.456591	8.306968	-0.652809
H	18.349452	8.709504	0.356909
C	17.710604	6.972403	-0.682991
H	16.646827	7.104217	-0.470699
H	17.798012	6.488751	-1.660179
H	18.120121	6.294066	0.069117
C	19.948857	8.100118	-0.908885
H	20.497146	9.043667	-0.866017
H	20.128484	7.650803	-1.889826
H	20.370522	7.429668	-0.155928

DFMAPb(N(TMS)₂)₂

95

E = -2728.219469832

0 3

C	16.661956	15.883544	3.179142
C	15.219758	15.854060	3.270143
C	14.562827	16.642647	4.294264
C	15.327163	17.347561	5.196523
C	16.718420	17.325879	5.130474
C	17.359125	16.609071	4.128351
N	14.393039	15.161972	2.493657
Pb	11.401844	15.176291	0.286960
N	12.575913	16.046349	-1.387219
C	13.056188	16.625884	4.385512
C	12.583014	15.413255	5.192387
C	17.448728	15.184741	2.093282
C	18.266038	14.024142	2.661148
C	14.655601	14.241696	1.515496
C	14.716280	12.876572	1.785271
C	14.707677	12.135179	2.960630
C	14.819398	10.779146	2.578944
C	14.892361	10.760175	1.221656
O	14.829842	12.018652	0.718745
N	9.801876	13.974977	-0.674046
C	12.464689	17.911941	4.951876
C	18.337303	16.161702	1.322320
H	14.984929	9.967766	0.497682
H	14.844533	9.916716	3.226885
H	14.627256	12.536108	3.958325
H	14.644316	14.584835	0.483001
H	12.685391	16.494702	3.365040
H	11.375798	17.887787	4.859896
H	12.829128	18.794268	4.420696
H	12.691507	18.037167	6.014743
H	11.490534	15.384141	5.231223
H	12.930523	14.482644	4.740583
H	12.956873	15.460344	6.219149
H	14.843604	17.930291	5.971583
H	17.303536	17.882572	5.854377
H	18.442790	16.629483	4.080318
H	16.741892	14.761433	1.379376
H	17.756457	16.990808	0.912480
H	19.124855	16.581878	1.953727
H	18.824197	15.644639	0.491654

H	18.809420	13.517702	1.859093
H	18.999527	14.376801	3.392359
H	17.624081	13.288981	3.151017
Si	13.039842	17.711703	-1.110412
Si	13.170947	15.115121	-2.748544
Si	8.740958	14.601410	-1.917959
Si	9.471440	12.476925	0.173064
C	6.912390	14.422254	-1.449066
C	9.045284	16.454124	-2.151906
C	8.961943	13.723772	-3.580153
H	8.410449	16.837652	-2.955863
H	8.787832	17.011589	-1.244659
H	10.083973	16.674517	-2.406872
H	6.288373	14.865593	-2.231252
H	6.607376	13.378272	-1.340239
H	6.690882	14.937404	-0.510716
H	8.360865	14.211306	-4.353545
H	10.002480	13.725108	-3.910260
H	8.638516	12.682112	-3.513549
C	8.130781	12.658437	1.498057
C	8.961414	11.085318	-1.001668
C	11.042353	11.900824	1.066574
H	7.989113	11.717041	2.037776
H	8.409241	13.424025	2.228440
H	7.169580	12.946100	1.066636
H	10.860398	10.921733	1.520415
H	11.887272	11.786395	0.381750
H	11.350466	12.563800	1.881674
H	8.834078	10.154221	-0.441126
H	8.015690	11.296232	-1.507325
H	9.723297	10.918658	-1.767255
C	14.780176	17.899962	-0.388275
C	12.944767	18.759360	-2.681567
C	11.856411	18.500388	0.150596
C	12.350619	15.594162	-4.385708
C	15.036867	15.353908	-2.996643
C	12.895239	13.271794	-2.441952
H	13.159159	19.805503	-2.442367
H	13.669616	18.438308	-3.433866
H	11.949002	18.712133	-3.130101
H	12.094589	19.564416	0.245827
H	10.810599	18.432558	-0.165483
H	11.948328	18.070167	1.153044
H	15.016963	18.956917	-0.232000
H	14.854938	17.395621	0.578602
H	15.540528	17.478846	-1.049244
H	13.229232	12.700128	-3.313378
H	13.471469	12.915585	-1.582001
H	11.841841	13.041179	-2.269455
H	12.673531	14.916235	-5.181749
H	11.261217	15.549005	-4.327314
H	12.625303	16.609387	-4.680434
H	15.380131	14.720081	-3.820307
H	15.295278	16.385693	-3.248916
H	15.602940	15.071811	-2.104324

A.4. DTMA

DTMA

40

E = -1112.617509594

C	-3.230912	0.998542	-0.281782
S	-2.349751	-0.382823	-0.808213
C	-0.890540	0.238080	-0.103517
C	-1.108184	1.452348	0.496323
C	-2.448727	1.887984	0.395055
C	0.358979	-0.479110	-0.181751
N	0.467978	-1.609485	-0.750736
C	1.719232	-2.239437	-0.836575
C	2.796829	-1.666723	-1.538117
C	3.992457	-2.380844	-1.594159
C	4.127199	-3.619547	-0.995981
C	3.043328	-4.186691	-0.342183
C	1.827911	-3.522811	-0.263480
C	2.694456	-0.350309	-2.285047
C	3.618632	0.714087	-1.695589
C	0.644294	-4.114825	0.469008
C	0.545430	-5.630238	0.339212
C	0.655433	-3.700425	1.941992
C	2.965603	-0.536963	-3.778324
H	1.213092	0.019041	0.297370
H	4.835788	-1.955330	-2.128380
H	3.146057	-5.167573	0.107541
H	5.070857	-4.151412	-1.050242
H	-0.249060	-3.676265	0.012070
H	0.666267	-2.613317	2.052278
H	-0.229697	-4.083107	2.458595
H	1.540636	-4.097077	2.448316
H	0.574224	-5.945765	-0.706055
H	1.353344	-6.141794	0.869737
H	-0.394549	-5.981164	0.773134
H	1.669741	0.014959	-2.195437
H	2.296603	-1.284807	-4.209269
H	2.816330	0.404957	-4.313449
H	3.993177	-0.861887	-3.962179
H	3.406776	0.889057	-0.637662
H	4.667563	0.414148	-1.773564
H	3.503377	1.662283	-2.228090
H	-0.322871	2.009449	0.992171
H	-2.817551	2.819056	0.804214
H	-4.285139	1.077876	-0.503698

A.4.1. Germanium

DTMAGe

41

E = -3189.324012221

H	1.179551	5.937563	3.386666
---	----------	----------	----------

C	0.888554	4.964784	2.982062
H	0.136269	5.138107	2.207601
H	0.420886	4.390617	3.785711
C	2.111168	4.235992	2.425608
H	2.818419	4.108141	3.248010
C	2.799547	5.068930	1.343067
H	3.108291	6.035946	1.748414
H	2.130749	5.259856	0.499398
H	3.688771	4.564539	0.958315
H	0.390054	3.614316	0.439115
C	0.846738	2.725990	0.861368
C	1.753612	2.858292	1.909268
C	2.324678	1.686858	2.434281
C	2.014315	0.415488	1.923019
C	1.101399	0.341562	0.875050
C	0.519818	1.482211	0.349587
H	-0.190367	1.401427	-0.466494
H	0.843097	-0.628062	0.463471
C	2.655697	-0.850172	2.452200
H	3.312024	-0.568164	3.278275
C	1.615567	-1.822043	3.005437
H	0.927369	-2.162421	2.227027
H	2.106262	-2.704754	3.423851
H	1.025788	-1.356392	3.798750
C	3.516681	-1.518626	1.380173
H	4.281282	-0.836762	1.000602
H	2.912594	-1.849838	0.530934
H	4.020954	-2.396689	1.792297
N	3.234854	1.789914	3.538635
C	4.551106	1.929076	3.287365
H	4.883323	1.965631	2.256663
C	5.432716	2.023298	4.352679
C	6.813109	2.178821	4.521466
H	7.500663	2.257595	3.691143
C	7.192128	2.220877	5.862587
H	8.219899	2.336245	6.185735
C	6.171195	2.107809	6.784371
H	6.195265	2.107638	7.860686
S	4.677614	1.934519	5.933160
Ge	2.313487	1.697359	5.196725

DTMAGeCl

42

E = -3649.464056460

0 2

C	15.277226	9.889336	1.612955
C	15.430081	11.186360	2.128687
C	16.296299	11.464199	3.198052
C	17.003947	10.401407	3.752940
C	16.862884	9.113206	3.266232
C	16.008808	8.864391	2.205753
N	14.719927	12.269213	1.506189
Ge	15.764513	13.020619	0.068289
Cl	14.265077	14.554878	-0.586423
C	16.471228	12.857533	3.765795

C	16.099417	12.914755	5.247186
C	14.346635	9.574421	0.459501
C	13.275064	8.560242	0.859195
C	13.499251	12.624363	1.924232
C	12.716832	12.065809	2.955520
C	12.917066	11.041814	3.879368
C	11.817092	10.838207	4.730014
C	10.771221	11.683818	4.481310
S	11.113470	12.760237	3.184857
C	17.894011	13.369534	3.539859
C	15.127129	9.094583	-0.763855
H	9.819388	11.733566	4.988195
H	11.796161	10.086390	5.508831
H	13.826943	10.463884	3.936429
H	13.067737	13.449598	1.365747
H	15.791397	13.524839	3.231656
H	17.996022	14.389539	3.919552
H	18.151008	13.374811	2.477564
H	18.627310	12.745649	4.058238
H	16.173123	13.942113	5.613597
H	15.077744	12.568106	5.415808
H	16.770306	12.299814	5.853019
H	17.678917	10.588942	4.581071
H	17.423666	8.299871	3.713380
H	15.907412	7.853174	1.827113
H	13.833618	10.497620	0.181761
H	15.867656	9.834674	-1.077952
H	15.655844	8.160117	-0.556503
H	14.448308	8.915526	-1.601775
H	12.578711	8.402206	0.031369
H	13.713737	7.590815	1.110375
H	12.702462	8.906938	1.722502

DTMAGeCl₂

43

E = -4109.592666084

Ge	15.370427	9.910919	1.213685
Cl	14.967118	11.910279	2.214852
Cl	16.678899	9.019383	2.842749
N	17.105875	10.725283	0.219514
C	17.976579	11.396816	0.879185
H	17.753831	11.508962	1.941045
C	19.188440	12.014455	0.421513
S	20.139729	12.859514	1.615883
C	21.307259	13.290735	0.449126
H	22.169376	13.873498	0.739094
C	20.995600	12.816162	-0.797511
H	21.613938	12.985752	-1.668769
C	19.793069	12.090197	-0.818277
H	19.377725	11.636161	-1.706278
C	17.203602	10.463333	-1.179262
C	16.600218	11.356053	-2.077845
C	15.848067	12.588622	-1.618643
C	14.369088	12.494722	-1.995531
H	13.823547	13.354694	-1.599279

H	14.234607	12.480567	-3.081055
H	13.911799	11.589913	-1.588634
H	15.896999	12.636517	-0.528558
C	16.470265	13.873457	-2.165513
H	15.936160	14.744461	-1.777606
H	17.519921	13.965784	-1.876978
H	16.416455	13.910800	-3.257380
C	16.700969	11.068687	-3.435964
H	16.251430	11.745715	-4.154285
C	17.352971	9.932086	-3.883749
H	17.419410	9.727631	-4.946902
C	17.902695	9.046711	-2.972376
H	18.390690	8.146326	-3.328820
C	17.832829	9.283160	-1.602726
C	18.414512	8.277905	-0.630184
H	18.274991	8.658350	0.383859
C	17.667387	6.946460	-0.712709
H	16.599037	7.079283	-0.528420
H	17.784176	6.484090	-1.697309
H	18.054477	6.250495	0.035211
C	19.914247	8.078436	-0.844386
H	20.460547	9.020605	-0.759518
H	20.125331	7.655227	-1.830517
H	20.312269	7.388447	-0.096271

DTMAGe(N(TMS)₂)₂

95

E = -4934.998995827

0 3

C	15.478721	15.896228	2.485412
C	14.150972	15.407639	2.501419
C	13.322136	15.657605	3.612748
C	13.831245	16.382876	4.686620
C	15.135013	16.838516	4.694117
C	15.943094	16.587724	3.599934
N	13.647715	14.656198	1.391925
Ge	12.349939	15.497436	0.260759
N	13.115650	15.875470	-1.412983
C	11.903650	15.138753	3.715758
C	11.753541	14.158128	4.879272
C	16.433490	15.722837	1.317939
C	17.585110	14.773698	1.655071
C	14.266999	13.488657	1.005446
C	14.944103	12.581796	1.816640
C	15.170743	12.529251	3.197935
C	15.877659	11.384514	3.602628
C	16.214086	10.546443	2.576244
S	15.659630	11.154884	1.051517
N	10.731196	14.567428	0.080665
C	10.895026	16.279770	3.828816
C	17.011806	17.062902	0.857631
H	16.752391	9.612445	2.620625
H	16.138084	11.179487	4.633699
H	14.846980	13.306091	3.874746
H	14.130362	13.217974	-0.034422

H	11.685646	14.587663	2.799258
H	9.872053	15.893473	3.839045
H	10.989921	16.974550	2.990579
H	11.041118	16.849639	4.750722
H	10.735974	13.760140	4.918371
H	12.441616	13.315754	4.780925
H	11.953842	14.645424	5.837424
H	13.193018	16.577805	5.542066
H	15.519808	17.389383	5.545436
H	16.964182	16.952135	3.602052
H	15.871797	15.295712	0.484292
H	16.235109	17.794066	0.631027
H	17.665100	17.497206	1.619208
H	17.619223	16.917947	-0.040223
H	18.226661	14.633653	0.780358
H	18.202848	15.190202	2.456854
H	17.228342	13.797035	1.978397
Si	13.525649	17.586106	-1.696136
Si	13.555098	14.665318	-2.642027
Si	9.469576	15.589035	-0.680042
Si	10.219277	12.961685	0.680247
C	7.715492	15.197017	-0.095636
C	9.700510	17.402534	-0.207180
C	9.497897	15.431045	-2.557508
H	8.874543	17.978238	-0.637764
H	9.664603	17.527980	0.878236
H	10.627017	17.845446	-0.569734
H	7.049297	15.851711	-0.666592
H	7.386717	14.171573	-0.264950
H	7.581908	15.435331	0.961584
H	8.735122	16.076766	-3.002260
H	10.468206	15.730458	-2.957102
H	9.296317	14.406005	-2.878635
C	9.035324	13.087029	2.151146
C	9.350636	12.020702	-0.713948
C	11.607285	11.838346	1.261626
H	8.940003	12.094438	2.602214
H	9.421341	13.761913	2.917270
H	8.036247	13.422975	1.876722
H	11.121543	10.911559	1.585415
H	12.321707	11.570366	0.483209
H	12.167187	12.228169	2.111696
H	8.902508	11.113986	-0.295769
H	8.555281	12.582161	-1.205887
H	10.069620	11.714361	-1.476292
C	15.257164	17.782142	-2.426428
C	12.334898	18.411043	-2.911200
C	13.471992	18.566492	-0.080670
C	13.221349	15.300949	-4.392041
C	15.388143	14.213269	-2.556806
C	12.547822	13.083923	-2.468446
H	12.579585	19.475415	-2.985988
H	12.417098	17.981711	-3.911583
H	11.292057	18.331128	-2.598951
H	13.912308	19.551424	-0.267900
H	12.457000	18.729387	0.286794
H	14.042765	18.096086	0.723384
H	15.471129	18.850770	-2.526420

H	16.023926	17.346672	-1.784831
H	15.349438	17.339835	-3.420468
H	12.867312	12.393694	-3.255428
H	12.678131	12.572157	-1.514020
H	11.483756	13.283558	-2.599571
H	13.487271	14.505638	-5.095739
H	12.167193	15.541044	-4.548376
H	13.814179	16.178289	-4.656132
H	15.605668	13.438824	-3.299077
H	16.024383	15.072810	-2.776055
H	15.680086	13.826241	-1.578181

A.4.2. Zinn

DTMASn

41

E = -7137.607936645

H	1.154746	5.972031	3.333721
C	0.857656	5.003185	2.924066
H	0.159059	5.190747	2.103940
H	0.323925	4.456320	3.705292
C	2.087845	4.229047	2.454582
H	2.740542	4.097803	3.320658
C	2.862282	5.021303	1.399697
H	3.167167	5.991415	1.800671
H	2.251192	5.203599	0.511440
H	3.761957	4.488968	1.082672
H	0.390283	3.614484	0.449382
C	0.838413	2.723739	0.875805
C	1.728444	2.851297	1.938773
C	2.292959	1.678327	2.470954
C	1.988408	0.409731	1.946056
C	1.092133	0.340875	0.883226
C	0.518019	1.482951	0.353268
H	-0.178523	1.405909	-0.474781
H	0.841557	-0.626978	0.462686
C	2.628652	-0.858952	2.470109
H	3.243824	-0.586809	3.330715
C	1.587739	-1.866155	2.953819
H	0.939393	-2.200868	2.139767
H	2.080122	-2.749092	3.369703
H	0.956049	-1.434917	3.734575
C	3.546208	-1.482531	1.417797
H	4.313439	-0.777622	1.089433
H	2.983503	-1.798588	0.534819
H	4.048276	-2.363793	1.826023
N	3.176351	1.776729	3.594431
C	4.484740	1.920993	3.361466
H	4.830094	1.959800	2.332565
C	5.392588	2.024745	4.409145
C	6.779287	2.190253	4.486090
H	7.407122	2.265381	3.609047
C	7.249597	2.248367	5.797605
H	8.295187	2.373788	6.051391

C	6.285744	2.135285	6.777148
H	6.381357	2.147304	7.849945
S	4.739938	1.945860	6.035943
Sn	2.099830	1.665846	5.432119

DTMASnCl

42

E = -7597.748762406

O 2

C	15.286990	9.878347	1.604865
C	15.428276	11.177212	2.121332
C	16.303365	11.461073	3.183312
C	17.017792	10.402879	3.737864
C	16.881870	9.112629	3.255527
C	16.027131	8.859040	2.196907
N	14.709530	12.253525	1.508604
Sn	15.865050	13.183838	-0.108357
Cl	14.116064	14.847290	-0.487997
C	16.475714	12.856086	3.749076
C	16.043179	12.927540	5.213468
C	14.356524	9.553160	0.453760
C	13.263444	8.570142	0.874091
C	13.508711	12.600196	1.921861
C	12.719562	12.046196	2.963924
C	12.915294	11.017645	3.877082
C	11.822581	10.828474	4.740793
C	10.790308	11.695340	4.505741
S	11.138160	12.768300	3.213584
C	17.912468	13.349482	3.580512
C	15.130998	9.024803	-0.753147
H	9.844634	11.760538	5.022543
H	11.795610	10.073811	5.516398
H	13.817127	10.425373	3.917558
H	13.075123	13.434325	1.373239
H	15.829496	13.530171	3.182330
H	18.007798	14.373349	3.951398
H	18.214047	13.340543	2.529977
H	18.617366	12.726430	4.137698
H	16.122968	13.954525	5.579952
H	15.008543	12.602308	5.340724
H	16.675703	12.299930	5.847011
H	17.695471	10.596505	4.562429
H	17.447706	8.302970	3.702829
H	15.931474	7.847112	1.818359
H	13.865727	10.479706	0.147911
H	15.885873	9.742269	-1.085168
H	15.640459	8.085655	-0.520805
H	14.450757	8.837162	-1.587962
H	12.571947	8.396772	0.045225
H	13.685231	7.602821	1.160127
H	12.688574	8.951641	1.721060

DTMASnCl₂

43

E = -8057.884962816

Sn	15.210185	9.851964	1.297986
Cl	14.941190	12.052775	2.341100
Cl	16.753770	8.973391	2.986348
N	17.098652	10.725202	0.203059
C	17.969043	11.390500	0.869865
H	17.744615	11.502452	1.931515
C	19.186953	12.005080	0.420541
S	20.137251	12.839391	1.622910
C	21.311203	13.271793	0.463009
H	22.174900	13.848885	0.759511
C	21.002193	12.805731	-0.787350
H	21.624422	12.977353	-1.655453
C	19.796405	12.085094	-0.816391
H	19.382637	11.637856	-1.708526
C	17.206145	10.466267	-1.194247
C	16.600567	11.355933	-2.094457
C	15.846602	12.587192	-1.633920
C	14.367423	12.493809	-2.010227
H	13.820858	13.350986	-1.609426
H	14.232037	12.483983	-3.095586
H	13.910033	11.586126	-1.608824
H	15.897954	12.635082	-0.543717
C	16.467715	13.873569	-2.178251
H	15.933100	14.743525	-1.788757
H	17.517117	13.965510	-1.888932
H	16.414293	13.912301	-3.270070
C	16.699778	11.066686	-3.452211
H	16.247779	11.741561	-4.171075
C	17.353842	9.930816	-3.899031
H	17.419082	9.724420	-4.961834
C	17.908199	9.049184	-2.986673
H	18.398842	8.149841	-3.342289
C	17.840060	9.288145	-1.617401
C	18.425155	8.286401	-0.642769
H	18.291068	8.671779	0.370344
C	17.677966	6.954325	-0.717036
H	16.609040	7.086655	-0.533407
H	17.792926	6.487176	-1.699524
H	18.065418	6.262144	0.034185
C	19.923978	8.084579	-0.860695
H	20.470912	9.026792	-0.781932
H	20.131441	7.656419	-1.845454
H	20.323814	7.397981	-0.110450

DTMASn(N(TMS)₂)₂

95

E = -8883.274762609

O 3

C	15.561294	15.858754	2.625605
C	14.244137	15.345832	2.643348
C	13.418940	15.558691	3.765700
C	13.929158	16.262177	4.853761
C	15.225911	16.738987	4.858878

C	16.027331	16.531815	3.749888
N	13.745060	14.629574	1.513939
Sn	12.309551	15.623191	0.308619
N	13.165764	15.999814	-1.556364
C	12.006616	15.019779	3.862511
C	11.882838	13.978591	4.974878
C	16.492963	15.723375	1.436672
C	17.686765	14.819716	1.747002
C	14.327974	13.447320	1.123456
C	15.018490	12.530649	1.913290
C	15.304111	12.478440	3.284686
C	16.009570	11.324081	3.663040
C	16.288882	10.477135	2.626721
S	15.679555	11.089263	1.124748
N	10.509637	14.602380	0.059587
C	10.984716	16.140165	4.046035
C	16.990373	17.087806	0.956348
H	16.813145	9.534507	2.652026
H	16.310493	11.118814	4.682997
H	15.020535	13.260445	3.973312
H	14.160111	13.172673	0.088166
H	11.782033	14.507847	2.923374
H	9.967723	15.739002	4.055693
H	11.051530	16.877413	3.240879
H	11.139565	16.669111	4.990383
H	10.869602	13.568784	5.007056
H	12.578479	13.150837	4.822274
H	12.092907	14.419169	5.953460
H	13.297883	16.425019	5.721078
H	15.610303	17.273354	5.720806
H	17.041665	16.915383	3.749662
H	15.929560	15.268524	0.619637
H	16.167021	17.767415	0.730773
H	17.622361	17.570258	1.707167
H	17.594082	16.969852	0.052081
H	18.311027	14.698757	0.857093
H	18.309678	15.257559	2.533188
H	17.368273	13.831879	2.079380
Si	13.564769	17.688552	-1.915928
Si	13.613189	14.723659	-2.700784
Si	9.277390	15.591232	-0.760124
Si	10.031738	13.004414	0.677724
C	7.528726	15.323792	-0.095182
C	9.613366	17.431510	-0.477276
C	9.267282	15.276312	-2.619486
H	8.804106	18.004436	-0.941964
H	9.623184	17.677843	0.587972
H	10.544028	17.787303	-0.922359
H	6.856648	15.963201	-0.676199
H	7.162023	14.300174	-0.184152
H	7.450945	15.627219	0.951385
H	8.509766	15.895926	-3.107990
H	10.237307	15.525168	-3.056812
H	9.047624	14.231566	-2.852066
C	8.904902	13.130513	2.190783
C	9.128571	12.048734	-0.684036
C	11.472416	11.918083	1.206171
H	8.700105	12.124276	2.568693

H	9.391485	13.692252	2.991286
H	7.948358	13.607631	1.977891
H	11.037833	10.990353	1.592181
H	12.134896	11.642205	0.384871
H	12.084232	12.344495	2.001719
H	8.807497	11.082077	-0.284726
H	8.241273	12.555361	-1.067104
H	9.799048	11.854935	-1.524596
C	15.328118	17.874472	-2.567363
C	12.406477	18.439165	-3.208505
C	13.424152	18.755079	-0.358194
C	13.304513	15.255171	-4.489520
C	15.436389	14.252084	-2.550147
C	12.580405	13.167945	-2.434870
H	12.627532	19.505027	-3.323120
H	12.529007	17.967829	-4.185430
H	11.355525	18.345986	-2.924995
H	13.796301	19.756241	-0.599876
H	12.395555	18.872242	-0.008776
H	14.022599	18.379526	0.475626
H	15.537115	18.935746	-2.733250
H	16.062215	17.494534	-1.854538
H	15.478934	17.361509	-3.519987
H	12.879086	12.429858	-3.185640
H	12.717279	12.701459	-1.457309
H	11.515779	13.372401	-2.558765
H	13.560335	14.418407	-5.147157
H	12.255053	15.505723	-4.661906
H	13.913725	16.107455	-4.797040
H	15.667728	13.434171	-3.239382
H	16.088771	15.092194	-2.797364
H	15.693251	13.919708	-1.541492

A.4.3. Blei

DTMAPb

41

E = -1305.480816258

H	1.158395	5.982784	3.314357
C	0.856595	5.016057	2.902960
H	0.173475	5.209584	2.071264
H	0.303318	4.478781	3.677315
C	2.084778	4.225477	2.457024
H	2.721599	4.091241	3.334485
C	2.884397	5.004599	1.411207
H	3.191363	5.974686	1.810811
H	2.290129	5.185875	0.511273
H	3.784338	4.462003	1.112827
H	0.384025	3.613709	0.452606
C	0.829984	2.722086	0.879742
C	1.720951	2.848396	1.942026
C	2.285134	1.675588	2.476984
C	1.978833	0.407950	1.948754
C	1.081458	0.339849	0.886692

C	0.507990	1.482037	0.356096
H	-0.188624	1.405755	-0.471948
H	0.831139	-0.627792	0.465225
C	2.622084	-0.860549	2.470045
H	3.222025	-0.590415	3.342104
C	1.585615	-1.883559	2.929315
H	0.952916	-2.218977	2.103350
H	2.081607	-2.764503	3.345213
H	0.936949	-1.466880	3.704320
C	3.560089	-1.465590	1.424775
H	4.326202	-0.750934	1.115654
H	3.012520	-1.775175	0.529952
H	4.063255	-2.347772	1.829933
N	3.160146	1.772141	3.600634
C	4.462803	1.920061	3.382253
H	4.822874	1.960501	2.356547
C	5.375863	2.027892	4.429740
C	6.763492	2.191796	4.474002
H	7.370248	2.261277	3.581542
C	7.265271	2.255554	5.773774
H	8.316266	2.381468	6.003245
C	6.318516	2.147256	6.769990
H	6.439685	2.164601	7.840494
S	4.755779	1.959478	6.069019
Pb	2.033622	1.653444	5.530161

DTMAPbCl

42

E = -1765.620227858

C	15.294261	9.865476	1.609936
C	15.424595	11.163591	2.133218
C	16.307380	11.448975	3.189535
C	17.041339	10.395832	3.727628
C	16.917933	9.107238	3.236693
C	16.053810	8.851415	2.185979
N	14.708278	12.234059	1.522768
Pb	15.931385	13.230691	-0.202640
Cl	14.103062	14.934285	-0.536206
C	16.464845	12.842781	3.763335
C	16.042862	12.898049	5.231663
C	14.352645	9.539784	0.467606
C	13.272546	8.545529	0.895470
C	13.521066	12.596418	1.917581
C	12.711897	12.056888	2.962952
C	12.896616	11.031673	3.877280
C	11.799379	10.853835	4.738997
C	10.776910	11.729725	4.496018
S	11.139766	12.793695	3.202321
C	17.892409	13.359768	3.589063
C	15.113640	9.024065	-0.753082
H	9.829808	11.805495	5.008944
H	11.762825	10.102148	5.517062
H	13.794094	10.432576	3.921049
H	13.100726	13.433511	1.359042
H	15.805601	13.511483	3.205313

H	17.974576	14.381899	3.967775
H	18.185859	13.365694	2.536075
H	18.611565	12.743126	4.135110
H	16.110106	13.923332	5.605395
H	15.014127	12.556827	5.364781
H	16.689338	12.274995	5.855667
H	17.724738	10.592173	4.546932
H	17.499741	8.301781	3.670780
H	15.965696	7.841091	1.801016
H	13.851686	10.464533	0.173151
H	15.857332	9.749829	-1.092761
H	15.634501	8.087971	-0.533997
H	14.423089	8.836100	-1.579341
H	12.571294	8.371507	0.074941
H	13.705714	7.579999	1.170480
H	12.705603	8.917271	1.752105

DTMAPbCl₂

43

E = -2225.757868110

Pb	15.126037	9.822082	1.349859
Cl	14.844358	12.100227	2.386329
Cl	16.734139	8.888658	3.049340
N	17.100127	10.726857	0.188825
C	17.962685	11.387180	0.865998
H	17.730078	11.496088	1.926545
C	19.187720	12.003328	0.426883
S	20.136025	12.831104	1.633614
C	21.315610	13.265290	0.478036
H	22.179742	13.839236	0.779167
C	21.008408	12.803900	-0.773824
H	21.632937	12.976505	-1.640188
C	19.800232	12.085964	-0.807393
H	19.387668	11.642535	-1.702009
C	17.208135	10.467456	-1.203495
C	16.593343	11.350796	-2.105519
C	15.856546	12.592237	-1.643627
C	14.374470	12.522756	-2.012472
H	13.843209	13.387259	-1.607059
H	14.231989	12.516408	-3.096898
H	13.903006	11.622192	-1.610632
H	15.913840	12.640255	-0.553712
C	16.493755	13.868842	-2.192768
H	15.973274	14.747516	-1.803569
H	17.545106	13.945934	-1.906684
H	16.437695	13.905097	-3.284620
C	16.671799	11.048698	-3.461714
H	16.212948	11.719466	-4.180220
C	17.315546	9.906512	-3.907991
H	17.364414	9.689953	-4.969608
C	17.882499	9.033025	-2.995205
H	18.368318	8.130507	-3.349771
C	17.835368	9.284568	-1.627417
C	18.439357	8.295112	-0.651296
H	18.307068	8.684849	0.360405

C	17.712574	6.951286	-0.710726
H	16.642605	7.066834	-0.520988
H	17.827841	6.477323	-1.689860
H	18.114515	6.271382	0.043987
C	19.939189	8.112085	-0.880152
H	20.473534	9.062086	-0.810286
H	20.144070	7.682405	-1.864909
H	20.354785	7.434859	-0.129916

DTMAPb(N(TMS)₂)₂

95

E = -3051.119401429

C	16.641934	15.922627	3.295595
C	15.201030	15.805050	3.280658
C	14.427103	16.512270	4.282302
C	15.081901	17.224185	5.261815
C	16.473097	17.286489	5.296027
C	17.224982	16.648950	4.318157
N	14.478183	15.095292	2.420845
Pb	11.449900	15.261112	0.228877
N	12.573475	16.048224	-1.516450
C	12.921416	16.408813	4.261045
C	12.459802	15.137793	4.980123
C	17.544841	15.308879	2.249688
C	18.368289	14.161694	2.835533
C	14.868944	14.244789	1.423282
C	15.009268	12.872996	1.623512
C	14.939099	12.142976	2.814105
C	15.157104	10.767422	2.634735
C	15.399882	10.415234	1.335723
S	15.362462	11.788303	0.280185
N	9.778947	14.077519	-0.617402
C	12.217041	17.634019	4.832998
C	18.443353	16.356278	1.592283
H	15.599935	9.434213	0.933087
H	15.137023	10.046553	3.442422
H	14.729258	12.607929	3.768098
H	14.892450	14.660609	0.417334
H	12.633143	16.304367	3.211107
H	11.141069	17.554937	4.657271
H	12.568237	18.558252	4.368122
H	12.357135	17.723346	5.914341
H	11.370201	15.051054	4.938946
H	12.887994	14.247418	4.516622
H	12.757484	15.156942	6.032574
H	14.510670	17.747238	6.019440
H	16.970925	17.846729	6.080053
H	18.306105	16.733704	4.350241
H	16.919117	14.885432	1.463804
H	17.857873	17.175022	1.167934
H	19.157799	16.784634	2.300594
H	19.019123	15.896856	0.784722
H	18.996626	13.714525	2.060827
H	19.023978	14.515339	3.637010
H	17.724931	13.378676	3.241366

Si	13.153789	17.682582	-1.269486
Si	13.042546	15.084953	-2.905554
Si	8.655682	14.719250	-1.796634
Si	9.484565	12.593106	0.266985
C	6.857493	14.578525	-1.213091
C	8.988421	16.564107	-2.056002
C	8.756430	13.835225	-3.466400
H	8.317450	16.960501	-2.823482
H	8.798168	17.131110	-1.138052
H	10.015422	16.758368	-2.373510
H	6.193922	15.034898	-1.954030
H	6.538942	13.540684	-1.084605
H	6.708155	15.097146	-0.262636
H	8.092744	14.314468	-4.192494
H	9.767866	13.844591	-3.876683
H	8.447873	12.791245	-3.370460
C	8.218023	12.801987	1.659125
C	8.901814	11.192301	-0.861311
C	11.098012	12.021688	1.085640
H	8.099844	11.868363	2.217737
H	8.540048	13.574875	2.363631
H	7.236761	13.090561	1.276335
H	10.931458	11.055651	1.572365
H	11.905684	11.879554	0.361663
H	11.455368	12.699572	1.868238
H	8.794259	10.268844	-0.284222
H	7.933237	11.407954	-1.319654
H	9.621362	11.008835	-1.663124
C	14.918536	17.756731	-0.585424
C	13.093542	18.719086	-2.849443
C	12.053691	18.564229	0.005409
C	12.162304	15.616023	-4.494744
C	14.903997	15.216879	-3.247533
C	12.678618	13.259806	-2.587135
H	13.390005	19.748581	-2.626701
H	13.771585	18.340376	-3.618149
H	12.084675	18.741038	-3.269243
H	12.361299	19.611959	0.078185
H	10.999075	18.557173	-0.287544
H	12.139725	18.144413	1.012960
H	15.239451	18.796027	-0.465707
H	14.973033	17.277784	0.395919
H	15.631030	17.258577	-1.246469
H	12.935005	12.672231	-3.474109
H	13.277660	12.868411	-1.758681
H	11.625408	13.086814	-2.357760
H	12.395029	14.920452	-5.306944
H	11.077273	15.638883	-4.372544
H	12.482138	16.612578	-4.806890
H	15.165231	14.581994	-4.099979
H	15.214137	16.236069	-3.492013
H	15.495243	14.879547	-2.391575

A.5. DFEA

DFEA

43

```
E = -828.988533968
C      0.213560      3.613189      2.151095
C      1.242835      3.308107      1.328332
O      0.856410      2.394887      0.405494
C     -0.452025      2.110110      0.639698
C     -0.892620      2.829224      1.703022
C     -1.091459      1.112837     -0.253713
C     -0.506622     -0.262342     -0.115480
N     -0.225963     -0.967594     -1.123260
C      0.269049     -2.276059     -0.951924
C      1.551256     -2.547041     -1.467090
C      2.063583     -3.829569     -1.332165
C      1.321942     -4.837541     -0.734629
C      0.045347     -4.567931     -0.279286
C     -0.512228     -3.294489     -0.378143
C      2.355708     -1.435287     -2.103574
C      3.219291     -1.906547     -3.268497
C     -1.940616     -3.082093      0.085604
C     -2.080328     -3.258519      1.596982
C      3.209328     -0.712163     -1.059623
C     -2.911164     -3.997695     -0.659648
H     -0.340039     -0.618194      0.911462
H     -1.028668      1.412089     -1.303888
H      3.056671     -4.049524     -1.706311
H     -0.540400     -5.367138      0.163060
H      1.735922     -5.835273     -0.637751
H      1.629268     -0.713793     -2.492059
H      2.632405     -2.460433     -4.004996
H      3.669420     -1.046368     -3.770574
H      4.039452     -2.549912     -2.936945
H      2.597813     -0.303986     -0.251896
H      3.938574     -1.397414     -0.616685
H      3.756907      0.116915     -1.516882
H     -2.226571     -2.056637     -0.155944
H     -1.426212     -2.575473      2.143963
H     -3.110613     -3.072533      1.913962
H     -1.818140     -4.275719      1.900500
H     -2.829328     -3.861955     -1.740623
H     -2.719386     -5.051508     -0.439226
H     -3.942006     -3.781437     -0.364440
H      0.234957      4.309995      2.974241
H     -1.889417      2.807654      2.115396
H     -2.153414      1.068699      0.013073
H      2.266281      3.638288      1.264794
```

A.5.1. Germanium

DFEAGe

44

E = -2905.676530509

C	0.455764	3.895775	-0.106643
C	0.193742	3.115365	-1.220923
C	-0.413364	1.869450	-1.101169
C	-0.760240	1.431738	0.187199
C	-0.521590	2.212104	1.329736
C	0.102111	3.446091	1.152577
N	-1.358198	0.138052	0.355289
Ge	-0.053044	-1.232735	0.571443
O	-1.753357	-2.658149	-0.273426
C	-1.704573	-3.680709	-1.183885
C	-0.716534	1.054525	-2.339569
C	-1.743402	1.762981	-3.224381
C	-0.918063	1.767133	2.722466
C	0.296469	1.643164	3.641166
C	0.551628	0.726558	-3.123963
C	-1.964156	2.705458	3.325273
C	-2.679830	0.058532	0.418355
C	-3.269860	-1.216940	0.883790
C	-3.070804	-2.341422	-0.063007
C	-3.845146	-3.152987	-0.821203
C	-2.960393	-4.018675	-1.539520
H	-3.277921	0.935758	0.204228
H	-2.724590	-1.496753	1.820446
H	0.469802	3.479071	-2.204854
H	0.310501	4.064330	2.019076
H	0.937005	4.860859	-0.222245
H	-1.149646	0.107621	-2.009962
H	1.260668	0.179069	-2.498991
H	0.310404	0.106278	-3.991714
H	1.044285	1.631455	-3.491188
H	-2.662412	1.978597	-2.674500
H	-1.353694	2.709741	-3.608329
H	-2.001036	1.136443	-4.082667
H	-1.363150	0.772686	2.638757
H	-2.846856	2.777286	2.686107
H	-2.281872	2.340370	4.305596
H	-1.565577	3.714785	3.460843
H	1.028041	0.941301	3.233552
H	0.793668	2.606764	3.784245
H	-0.008626	1.277645	4.625280
H	-3.232867	-4.796510	-2.235746
H	-4.922681	-3.138414	-0.866815
H	-4.333309	-1.110757	1.098615
H	-0.721682	-4.021433	-1.459339

DFEAGeCl₂

46
E = -3826.393881289

C	-0.764998	2.327886	1.363775
C	-0.437797	1.397976	0.342882
C	0.128057	1.792397	-0.898675
C	0.289576	3.173713	-1.124804
C	-0.065172	4.119494	-0.152617
C	-0.577195	3.695963	1.081583

N	-0.652796	-0.010588	0.579138
Ge	0.848017	-1.214176	1.759628
Cl	1.346226	-2.527842	-0.058773
C	0.550528	0.774534	-1.959851
C	-0.446395	0.746427	-3.139966
C	-1.284758	1.892058	2.735010
C	-0.340960	2.352570	3.867447
C	-1.775377	-0.533968	0.216376
C	-2.108830	-1.996461	0.377355
C	-3.380149	-2.398067	-0.298159
O	-3.483201	-2.095403	-1.633841
C	-4.698124	-2.551283	-2.065375
C	-5.380156	-3.146702	-1.031035
C	-4.523725	-3.044133	0.120927
C	1.997214	1.007435	-2.442404
C	-2.735580	2.363369	2.976043
H	-2.538683	0.122024	-0.256702
H	-1.234998	-2.585894	-0.000081
H	0.712317	3.516259	-2.083412
H	-0.834100	4.445764	1.848361
H	0.073589	5.195227	-0.352895
H	0.542200	-0.231527	-1.489753
H	2.699930	1.012552	-1.581449
H	2.303198	0.188804	-3.131202
H	2.109452	1.967572	-2.995191
H	-1.471375	0.468785	-2.806803
H	-0.512969	1.739816	-3.639701
H	-0.125989	0.000704	-3.901810
H	-1.293254	0.779356	2.759369
H	-3.426635	1.985700	2.189626
H	-3.106355	2.002339	3.961785
H	-2.805077	3.474954	2.976411
H	0.695301	1.992829	3.688494
H	-0.309192	3.462355	3.951376
H	-0.686592	1.952175	4.847162
H	-6.377212	-3.602025	-1.079904
H	-4.728242	-3.410141	1.135035
H	-2.180698	-2.242421	1.462459
H	-4.922447	-2.369548	-3.122807
Cl	2.459103	0.356170	1.557537

A.5.2. Zinn

DFEASn

44

E	= -6853.963777037		
C	0.421407	3.922639	-0.120288
C	0.177721	3.115103	-1.219026
C	-0.397881	1.857050	-1.076589
C	-0.734825	1.431218	0.218793
C	-0.510678	2.238404	1.346190
C	0.080403	3.484841	1.146201
N	-1.300051	0.128775	0.410355
Sn	0.145795	-1.442379	0.716761

O	-1.777540	-2.743979	-0.364287
C	-1.811612	-3.726917	-1.317133
C	-0.679113	1.013483	-2.301181
C	-1.758711	1.656696	-3.172866
C	-0.894734	1.812404	2.749002
C	0.315800	1.770198	3.680078
C	0.588833	0.742005	-3.106857
C	-1.988197	2.716159	3.319887
C	-2.609257	0.023386	0.455478
C	-3.200998	-1.265747	0.881017
C	-3.068793	-2.353132	-0.117801
C	-3.906419	-3.080439	-0.894631
C	-3.091827	-3.969122	-1.664337
H	-3.226265	0.893791	0.253985
H	-2.620329	-1.590691	1.784577
H	0.444274	3.467174	-2.209765
H	0.272644	4.123313	2.001798
H	0.877368	4.897560	-0.253647
H	-1.054429	0.047978	-1.954684
H	1.337823	0.240290	-2.490048
H	0.363224	0.096986	-3.960594
H	1.026134	1.665259	-3.497295
H	-2.678995	1.826489	-2.608845
H	-1.427723	2.621047	-3.568298
H	-1.996156	1.011185	-4.022872
H	-1.291849	0.795885	2.692039
H	-2.870612	2.726791	2.675991
H	-2.292829	2.366521	4.310004
H	-1.639309	3.747407	3.424492
H	1.086446	1.097232	3.296230
H	0.763735	2.759849	3.805422
H	0.020336	1.411630	4.669650
H	-3.424644	-4.695477	-2.389272
H	-4.981112	-2.991962	-0.921671
H	-4.254055	-1.150629	1.140773
H	-0.857388	-4.116773	-1.626737

DFEASnCl₂

46

E = -7774.253673040

C	-0.881526	2.149263	1.186649
C	-0.378895	1.319472	0.177828
C	0.344286	1.812659	-0.914781
C	0.497077	3.192397	-1.008115
C	-0.022352	4.041458	-0.046480
C	-0.697979	3.520717	1.043261
N	-0.585363	-0.099046	0.293755
Sn	0.888727	-1.385093	1.697412
Cl	1.523831	-2.672002	-0.288266
C	0.940518	0.902794	-1.969231
C	0.111764	0.937156	-3.254907
C	-1.614554	1.604528	2.395871
C	-0.987838	2.087848	3.703009
C	-1.582762	-0.605202	-0.308173
C	-1.942895	-2.054577	-0.288664

C	-3.408362	-2.252915	-0.143496
O	-4.186469	-1.869728	-1.188789
C	-5.472761	-2.133513	-0.848568
C	-5.531353	-2.675151	0.388834
C	-4.182784	-2.749441	0.852766
C	2.402863	1.236232	-2.256648
C	-3.104827	1.940299	2.339460
H	-2.238394	0.049880	-0.888985
H	-1.586438	-2.498688	-1.227543
H	1.045359	3.607636	-1.846214
H	-1.087183	4.190953	1.802024
H	0.112059	5.113648	-0.139820
H	0.925483	-0.119519	-1.584050
H	2.991670	1.225349	-1.338385
H	2.823177	0.494465	-2.940272
H	2.512802	2.216626	-2.728489
H	-0.926549	0.640637	-3.081462
H	0.096800	1.944211	-3.682150
H	0.536769	0.260610	-4.000682
H	-1.527402	0.513990	2.383919
H	-3.571943	1.548575	1.432159
H	-3.627977	1.515700	3.200389
H	-3.260658	3.022664	2.350848
H	0.077977	1.852144	3.742136
H	-1.095248	3.169085	3.823981
H	-1.477820	1.611371	4.556008
H	-6.421855	-2.987904	0.910309
H	-3.835520	-3.130424	1.800367
H	-1.425642	-2.581639	0.513840
H	-6.215441	-1.883684	-1.587904
Cl	2.593301	0.323186	1.517817

A.6. DTEA

DTEA

43

E = -1151.887396601

C	0.969175	3.920837	1.173696
C	1.383269	3.930447	-0.121241
S	0.610325	2.694049	-1.042208
C	-0.291131	2.149318	0.339417
C	0.014308	2.902746	1.434349
C	-1.211672	0.974772	0.249065
C	-0.471974	-0.329438	0.197687
N	-0.671083	-1.170410	-0.721880
C	0.053300	-2.381400	-0.739643
C	1.429124	-2.412126	-1.024603
C	2.058678	-3.655078	-1.062590
C	1.363113	-4.828215	-0.837378
C	-0.000671	-4.779775	-0.590683
C	-0.678557	-3.569290	-0.552159
C	2.235595	-1.166541	-1.334448
C	2.858477	-1.237552	-2.728685
C	-2.162869	-3.498893	-0.265815

C	-2.422541	-3.394153	1.238321
C	3.304249	-0.904155	-0.274444
C	-2.951725	-4.657432	-0.865299
H	0.250059	-0.508863	1.007477
H	-1.869356	1.033204	-0.621443
H	3.121172	-3.700300	-1.278715
H	-0.546411	-5.703269	-0.433110
H	1.878268	-5.782147	-0.866050
H	1.558123	-0.310656	-1.334369
H	2.096860	-1.408862	-3.492243
H	3.373055	-0.301397	-2.962842
H	3.592264	-2.045233	-2.800391
H	2.865400	-0.808464	0.721407
H	4.033686	-1.718742	-0.236223
H	3.846633	0.019407	-0.496563
H	-2.521603	-2.573680	-0.728521
H	-1.906505	-2.536502	1.676371
H	-3.492148	-3.286702	1.441392
H	-2.068657	-4.291694	1.754078
H	-2.745628	-4.772448	-1.931859
H	-2.723274	-5.606519	-0.371906
H	-4.024214	-4.483195	-0.742635
H	1.328867	4.619338	1.917953
H	-0.439356	2.734240	2.403535
H	-1.845204	0.979080	1.144136
H	2.089335	4.595526	-0.595513

A.6.1. Germanium

DTEAGe

44

E = -3228.576140743

C	-2.797329	-3.714065	-1.866475
C	-1.636557	-4.063990	-1.259746
S	-1.471934	-3.252063	0.268741
C	-2.956925	-2.363802	0.023677
C	-3.534189	-2.725513	-1.152041
C	-3.266818	-1.255066	0.980493
C	-2.668283	0.030752	0.553905
N	-1.355703	0.112180	0.450857
Ge	0.098465	-1.124501	0.689734
C	-0.783940	1.414513	0.235924
C	-0.483967	1.821968	-1.074176
C	0.096951	3.074233	-1.245234
C	0.377261	3.888738	-0.160320
C	0.069732	3.468006	1.120828
C	-0.524841	2.228355	1.350394
C	-0.812374	0.968907	-2.280214
C	0.433850	0.646506	-3.101148
C	-0.877576	1.816757	2.764849
C	-1.950288	2.734258	3.353143
C	-1.884459	1.633787	-3.144787
C	0.355626	1.772044	3.665336
H	-3.269705	0.912768	0.365923

H	-2.815972	-1.523191	1.960794
H	0.337685	3.415805	-2.246183
H	0.292488	4.113521	1.963391
H	0.837633	4.858350	-0.316176
H	-1.212883	0.021666	-1.913020
H	1.175421	0.129237	-2.488415
H	0.174647	-0.001778	-3.942763
H	0.894444	1.550779	-3.509197
H	-2.788039	1.844805	-2.567886
H	-1.529325	2.578562	-3.565699
H	-2.158385	0.980640	-3.977930
H	-1.282474	0.802724	2.723133
H	-2.846661	2.748025	2.729094
H	-2.235938	2.392740	4.351730
H	-1.590051	3.762827	3.444606
H	1.106570	1.087098	3.265017
H	0.814694	2.758912	3.771819
H	0.081108	1.424764	4.665072
H	-3.130501	-4.151627	-2.799399
H	-4.458966	-2.290372	-1.508477
H	-4.346734	-1.155406	1.104784
H	-0.900153	-4.791366	-1.563956

DTEAGeCl₂

46

E = -4149.345198422

C	0.191015	1.938035	-1.040572
C	-0.488232	1.546881	0.144943
C	-0.951659	2.488707	1.103506
C	-0.771664	3.855611	0.804749
C	-0.144364	4.270592	-0.376992
C	0.337840	3.316534	-1.284718
N	-0.675533	0.138199	0.387906
Ge	1.016853	-1.147189	1.169845
Cl	2.313565	0.641143	1.653811
C	-1.581884	2.080217	2.436317
C	-0.722160	2.560540	3.626876
C	0.727401	0.914170	-2.042635
C	-0.142911	0.869983	-3.318658
C	-1.835763	-0.386316	0.177121
C	-2.164692	-1.834423	0.439774
C	-3.394417	-2.325064	-0.272824
C	-4.611537	-2.710484	0.266675
C	-5.566803	-3.114926	-0.720091
C	-5.070514	-3.028858	-2.006875
S	-3.430603	-2.461979	-2.019015
Cl	-0.058980	-1.396739	3.182988
C	-3.041870	2.567742	2.557724
C	2.215965	1.146518	-2.373601
H	-2.656653	0.261975	-0.202624
H	-1.270877	-2.460476	0.202491
H	0.843528	3.652263	-2.204958
H	-1.125209	4.612174	1.524728
H	-0.016250	5.345809	-0.586926
H	0.660908	-0.090086	-1.566831

H	2.827160	1.156117	-1.445635
H	2.595062	0.335134	-3.034932
H	2.378081	2.110002	-2.906972
H	-1.203158	0.626037	-3.084338
H	-0.134030	1.852268	-3.843232
H	0.237771	0.100510	-4.027775
H	-1.589130	0.971600	2.494632
H	-3.677269	2.181119	1.729137
H	-3.486821	2.223917	3.518651
H	-3.107232	3.679642	2.537577
H	0.315435	2.174043	3.542174
H	-0.678352	3.672005	3.684898
H	-1.150522	2.185882	4.583552
H	-6.585113	-3.460335	-0.485898
H	-4.810600	-2.703466	1.350445
H	-2.296449	-1.953286	1.542396
H	-5.570906	-3.275299	-2.953354

A.6.2. Zinn

DTEASn

44

E = -7176.862807404

C	-2.632498	-3.671852	-1.934758
C	-1.862112	-4.386354	-1.077546
S	-1.843010	-3.674780	0.500159
C	-2.886336	-2.367150	-0.022826
C	-3.206827	-2.516050	-1.335173
C	-3.249853	-1.272765	0.940014
C	-2.692117	0.042385	0.560941
N	-1.389661	0.130731	0.453789
Sn	0.121498	-1.401001	0.700649
C	-0.804651	1.421067	0.242364
C	-0.509114	1.832746	-1.068019
C	0.092127	3.076055	-1.238730
C	0.394879	3.882100	-0.154506
C	0.091071	3.459328	1.127209
C	-0.517914	2.227445	1.356809
C	-0.868569	0.995407	-2.276900
C	0.349519	0.696162	-3.146964
C	-0.869189	1.818193	2.772641
C	-1.960532	2.721730	3.348950
C	-1.975352	1.665561	-3.092725
C	0.357355	1.798975	3.682440
H	-3.309585	0.930467	0.470157
H	-2.796335	-1.543208	1.922227
H	0.328965	3.417566	-2.240678
H	0.329013	4.098164	1.970716
H	0.868120	4.845466	-0.310158
H	-1.246506	0.037572	-1.911566
H	1.116553	0.172976	-2.571607
H	0.064618	0.058625	-3.988479
H	0.789539	1.609146	-3.557986
H	-2.861821	1.854953	-2.482644

H	-1.643448	2.623439	-3.503144
H	-2.268718	1.028499	-3.932005
H	-1.256126	0.796813	2.735956
H	-2.854801	2.715932	2.721530
H	-2.244800	2.384647	4.349492
H	-1.617736	3.757102	3.431322
H	1.123523	1.125028	3.292221
H	0.798946	2.793597	3.789283
H	0.080954	1.450385	4.681137
H	-2.785571	-3.950677	-2.969557
H	-3.835736	-1.811274	-1.865028
H	-4.333488	-1.222389	1.066874
H	-1.307953	-5.293626	-1.261981

DTEASnCl₂

46

E = -8097.152928173

C	0.112933	1.883199	-1.018127
C	-0.495787	1.526518	0.191494
C	-0.883274	2.474101	1.147032
C	-0.702721	3.816437	0.824727
C	-0.142816	4.199395	-0.380693
C	0.267327	3.237870	-1.288352
N	-0.696802	0.130144	0.463311
Sn	1.125209	-1.238959	1.251476
Cl	2.399566	0.738439	1.814610
C	-1.460660	2.096327	2.495768
C	-0.642474	2.694427	3.639575
C	0.568589	0.848690	-2.026547
C	-0.384945	0.787914	-3.220476
C	-1.865962	-0.344376	0.312140
C	-2.241180	-1.762508	0.591548
C	-3.332538	-2.260090	-0.296366
C	-4.608766	-2.595622	0.043843
C	-5.391956	-3.024139	-1.060289
C	-4.701437	-3.007565	-2.231170
S	-3.078863	-2.470423	-2.002087
Cl	-0.085045	-1.444647	3.376941
C	-2.931649	2.498978	2.604467
C	2.008273	1.081173	-2.478693
H	-2.667183	0.315322	-0.033672
H	-1.354282	-2.403557	0.539112
H	0.721074	3.545158	-2.223838
H	-0.999462	4.574523	1.541004
H	-0.012593	5.251550	-0.609206
H	0.541468	-0.131898	-1.540024
H	2.685128	1.140646	-1.623731
H	2.336791	0.261849	-3.123618
H	2.106574	2.006360	-3.052334
H	-1.406948	0.555585	-2.910139
H	-0.408655	1.747265	-3.745171
H	-0.063955	0.021683	-3.931356
H	-1.396607	1.012143	2.608474
H	-3.540252	2.038607	1.821271
H	-3.338781	2.195559	3.572706

H	-3.051114	3.582810	2.517158
H	0.405988	2.401990	3.562292
H	-0.696529	3.786901	3.647743
H	-1.025965	2.335212	4.597962
H	-6.424849	-3.336640	-0.983820
H	-4.976952	-2.541694	1.061161
H	-2.576952	-1.813662	1.634457
H	-5.042533	-3.284551	-3.217103

A.7. DPMA

DPMA

42

E = -807.937952812

C	3.416349	0.489026	-1.167838
C	2.516407	-0.039171	-0.243055
C	4.207669	-0.896680	1.013328
C	5.183754	-0.408794	0.148119
C	4.774669	0.300584	-0.967542
H	3.049726	1.037491	-2.029054
H	4.495531	-1.457607	1.898771
H	6.233200	-0.585631	0.352479
H	5.497517	0.700268	-1.669898
N	2.908151	-0.723333	0.835320
C	1.075325	0.171457	-0.469499
H	0.825742	0.737137	-1.378662
N	0.180182	-0.270374	0.305630
C	-1.172860	-0.010049	0.034068
C	-1.699576	1.292325	0.058126
C	-2.004491	-1.130900	-0.175805
C	-3.065398	1.448432	-0.179078
C	-3.350472	-0.915366	-0.427498
H	-3.492121	2.446301	-0.164642
H	-3.999452	-1.761023	-0.621622
H	-4.940618	0.515888	-0.628019
C	-1.414996	-2.525403	-0.107307
C	-2.224193	-3.573457	-0.861147
C	-1.217381	-2.942711	1.352762
H	-0.422978	-2.483051	-0.567218
H	-2.410242	-3.278316	-1.896765
H	-1.681287	-4.521938	-0.871826
H	-3.189443	-3.763426	-0.382995
H	-0.572253	-2.234407	1.874182
H	-2.180203	-2.989016	1.869694
H	-0.754141	-3.932214	1.407562
C	-0.868023	2.517663	0.383985
C	-1.390757	3.228896	1.632620
C	-0.792710	3.484043	-0.797659
H	0.148470	2.191155	0.610536
H	-1.423127	2.549638	2.487156
H	-0.743937	4.072305	1.889988
H	-2.399601	3.620632	1.478281
H	-0.384636	2.999589	-1.688522
H	-1.783189	3.866160	-1.059363

H	-0.158976	4.341484	-0.554681
C	-3.884393	0.366553	-0.432349

A.7.1. Germanium

DPMAGe

43

E = -2884.727491504

C	0.113344	0.261408	-0.505145
C	-0.097124	-0.996144	-1.092213
C	-0.526266	-1.121263	-2.423392
C	-0.721256	0.042173	-3.162294
C	-0.505849	1.290509	-2.604451
C	-0.094635	1.394165	-1.287256
N	0.144559	-2.174384	-0.324234
C	-0.874117	-2.730318	0.393233
C	-0.536719	-3.865815	1.084096
C	-1.374838	-4.663073	1.914586
C	-0.879093	-5.764902	2.527815
C	0.491232	-6.121223	2.335238
C	1.272751	-5.351793	1.543798
N	0.801578	-4.232308	0.910659
Ge	1.799399	-3.064916	-0.231803
C	-0.767600	-2.469674	-3.069863
C	-2.196873	-2.598658	-3.594249
C	0.564875	0.413830	0.932488
C	-0.408191	1.267518	1.744552
C	0.249625	-2.739591	-4.177648
C	1.983827	0.977267	1.008912
H	-0.660950	2.185349	-3.197348
H	-1.857593	-2.279904	0.392516
H	0.069085	2.375585	-0.855020
H	-1.047068	-0.032464	-4.194165
H	0.580750	-0.582044	1.380286
H	-0.095669	1.305293	2.791537
H	-1.421246	0.859805	1.706812
H	-0.448472	2.295949	1.375162
H	-0.629278	-3.233512	-2.301696
H	-2.409085	-4.363265	2.038158
H	-2.928017	-2.421257	-2.802377
H	-2.365009	-3.603143	-3.992450
H	-2.396366	-1.887208	-4.399925
H	0.910590	-6.997280	2.812223
H	2.317616	-5.583217	1.368163
H	-1.512012	-6.375978	3.160371
H	2.035684	1.978929	0.573103
H	2.691195	0.341764	0.470858
H	2.312971	1.047371	2.049318
H	0.159651	-2.008374	-4.986291
H	0.093900	-3.733253	-4.607529
H	1.272083	-2.692199	-3.795332

DPMAGeCl

44

E = -3344.829543124

C	-2.159459	-4.096019	-5.248293
C	-0.883587	-3.519859	-5.123362
C	0.243976	-4.100582	-5.730501
C	0.064636	-5.278156	-6.450648
C	-1.184464	-5.857895	-6.586444
C	-2.283942	-5.265984	-5.991432
N	-0.744358	-2.312139	-4.383102
C	-0.180573	-2.312066	-3.173156
C	-0.089838	-1.083781	-2.509059
C	0.454102	-0.865273	-1.226240
C	0.462843	0.398401	-0.703868
C	-0.071882	1.470251	-1.450140
C	-0.592992	1.208733	-2.690637
N	-0.609568	-0.025069	-3.213943
Ge	-1.341169	-0.523981	-5.043223
Cl	0.579926	0.045548	-6.133784
C	1.629833	-3.496581	-5.626024
C	2.550267	-4.373553	-4.775552
C	-3.385360	-3.508110	-4.579372
C	-3.971407	-4.472611	-3.548059
C	2.243613	-3.241247	-7.001187
C	-4.440507	-3.086519	-5.600503
H	-1.300983	-6.772851	-7.156762
H	0.167270	-3.236148	-2.724870
H	-3.260969	-5.725556	-6.097850
H	0.923068	-5.744061	-6.921828
H	-3.072789	-2.610372	-4.040257
H	-4.816297	-4.009983	-3.030497
H	-3.226827	-4.755772	-2.800344
H	-4.333978	-5.389663	-4.020262
H	1.537892	-2.525146	-5.138384
H	0.858726	-1.706400	-0.676110
H	2.140808	-4.540680	-3.776011
H	3.530881	-3.902737	-4.665690
H	2.700341	-5.353413	-5.237504
H	-0.073333	2.480697	-1.064223
H	-1.011091	1.994520	-3.310718
H	0.880344	0.578458	0.279702
H	-4.809825	-3.944514	-6.168245
H	-4.036251	-2.361777	-6.311285
H	-5.295828	-2.626655	-5.098116
H	2.410060	-4.172096	-7.550588
H	3.210918	-2.743789	-6.891929
H	1.601512	-2.594609	-7.601193

DPMAGeCl₂

45

E = -3804.918014618

C	1.034346	1.325281	1.434362
C	0.444282	1.445727	0.164438
C	0.237761	2.698304	-0.442236
C	0.575804	3.836069	0.276531
C	1.133589	3.743638	1.542745

C	1.368991	2.501680	2.102367
N	0.105442	0.306237	-0.594587
C	-0.796331	-0.486505	-0.194867
C	-1.108630	-1.702337	-0.947176
C	-2.295873	-2.379379	-0.696922
C	-2.618703	-3.488829	-1.459435
C	-1.735089	-3.896193	-2.443607
C	-0.549208	-3.197953	-2.610931
N	-0.238740	-2.129779	-1.880118
C	-0.398830	2.779414	-1.811600
C	-1.922466	2.859227	-1.695079
C	1.383608	-0.006600	2.070362
C	0.609390	-0.236691	3.367591
C	0.135555	3.927242	-2.659129
C	2.889686	-0.130384	2.302164
Ge	1.805457	-1.205792	-2.054218
Cl	1.176852	-0.057396	-3.891086
Cl	2.599280	-3.075625	-3.158843
H	1.397500	4.643491	2.087015
H	-1.391301	-0.303009	0.706998
H	1.831138	2.437990	3.081461
H	0.409628	4.812023	-0.164124
H	1.110007	-0.803811	1.375985
H	0.850087	-1.216959	3.788945
H	-0.471192	-0.189757	3.207056
H	0.862186	0.517145	4.117847
H	-0.151697	1.848182	-2.330895
H	-2.959674	-2.017843	0.079558
H	-2.330779	2.014537	-1.134465
H	-2.382812	2.858629	-2.686523
H	-2.225541	3.776391	-1.180748
H	-1.941868	-4.752652	-3.072629
H	0.197021	-3.501035	-3.337684
H	-3.546782	-4.022381	-1.289950
H	3.246866	0.610932	3.021407
H	3.441863	0.008367	1.370795
H	3.133103	-1.120679	2.696876
H	-0.164507	4.903365	-2.267293
H	-0.259654	3.850317	-3.674378
H	1.225454	3.902679	-2.721532

DPMAGe(N(TMS)₂)₂

97

E = -4630.347321486

C	1.374261	-3.894946	-4.979303
C	0.033265	-3.476415	-5.152186
C	-0.819187	-4.191891	-6.025613
C	-0.322027	-5.296993	-6.702175
C	0.986122	-5.718892	-6.529341
C	1.813993	-5.019997	-5.672342
N	-0.479992	-2.340318	-4.509686
C	-0.383031	-2.198531	-3.208916
C	-0.750002	-1.001157	-2.576096
N	-1.167193	0.062197	-3.353503
C	-1.568175	1.205284	-2.747758

C	-1.543743	1.380246	-1.396294
C	-1.092506	0.312547	-0.578294
C	-0.709850	-0.854266	-1.172287
Ge	-1.314340	-0.146369	-5.321782
N	-2.883783	0.974130	-5.492558
Si	-3.091049	2.567040	-6.242497
C	-1.727082	3.059539	-7.435878
C	-2.283049	-3.828942	-6.136737
C	-3.076382	-4.536419	-5.034837
C	2.371958	-3.172753	-4.092933
C	2.675346	-3.971039	-2.823439
N	0.256536	0.590652	-6.063778
Si	0.496385	0.086030	-7.760532
C	-1.134060	-0.527853	-8.498763
Si	1.558311	1.467493	-5.227583
C	1.302869	3.338148	-5.334976
C	1.780509	1.051907	-3.400584
C	3.256765	1.081148	-5.972190
C	-2.895729	-4.132054	-7.499645
C	3.676214	-2.855487	-4.825085
C	1.116212	1.497389	-8.860852
C	1.710052	-1.345591	-7.944059
Si	-4.367023	0.139592	-4.965025
C	-4.028473	-1.205459	-3.682238
C	-5.559713	1.316300	-4.081388
C	-5.242921	-0.689448	-6.418790
C	-4.664151	2.673472	-7.295166
C	-3.172841	3.914925	-4.912025
H	1.356448	-6.588178	-7.061268
H	-0.033428	-3.013658	-2.576182
H	-0.974004	-5.849314	-7.368955
H	2.839633	-5.348091	-5.542768
H	-2.359231	-2.749541	-5.964269
H	-4.129259	-4.241934	-5.063059
H	-2.684038	-4.299164	-4.043762
H	-3.021817	-5.621487	-5.166875
H	1.929690	-2.220330	-3.795423
H	-0.372355	-1.699796	-0.583305
H	1.772906	-4.188258	-2.247239
H	3.368321	-3.422213	-2.178966
H	3.138333	-4.929920	-3.073121
H	-1.873323	2.319423	-0.972090
H	-1.931706	1.975489	-3.414378
H	-1.061100	0.420044	0.499558
H	-2.979260	-5.207551	-7.678009
H	-2.312440	-3.699589	-8.315648
H	-3.907350	-3.722112	-7.553502
H	4.247087	-3.761019	-5.045659
H	4.309754	-2.215462	-4.204443
H	3.488434	-2.343489	-5.769927
H	-0.989007	-0.641192	-9.578334
H	-1.413841	-1.506374	-8.103376
H	-1.972611	0.153092	-8.342959
H	1.700212	-1.685530	-8.984707
H	2.734869	-1.062574	-7.699543
H	1.424987	-2.191498	-7.314673
H	1.411063	1.069287	-9.824014
H	0.343819	2.243309	-9.048293

H	1.988015	2.014388	-8.456936
H	3.979765	1.742365	-5.484429
H	3.553149	0.053361	-5.751184
H	3.345174	1.238635	-7.047191
H	2.752782	1.460300	-3.106184
H	1.028534	1.495591	-2.748150
H	1.803641	-0.023462	-3.217252
H	2.098645	3.847586	-4.782929
H	1.327868	3.700145	-6.365576
H	0.349793	3.644673	-4.895560
H	-6.102084	-1.267849	-6.066140
H	-5.600421	0.032410	-7.154631
H	-4.560504	-1.375360	-6.928174
H	-4.966885	-1.747321	-3.526123
H	-3.276354	-1.937783	-3.979250
H	-3.728433	-0.781128	-2.722265
H	-6.447196	0.746353	-3.788315
H	-5.101734	1.700316	-3.166049
H	-5.896486	2.166250	-4.675011
H	-1.861872	4.117147	-7.683308
H	-0.731230	2.928711	-7.020247
H	-1.794148	2.491387	-8.365001
H	-3.427978	4.873844	-5.373602
H	-3.923066	3.701171	-4.147864
H	-2.207787	4.046303	-4.413427
H	-4.718159	3.686725	-7.705794
H	-4.607524	1.982418	-8.140382
H	-5.597659	2.484340	-6.765280

A.7.2. Zinn

DPMASn

43

E = -6832.997605686

C	0.147770	0.267279	-0.520098
C	-0.042687	-0.992255	-1.112262
C	-0.500382	-1.113605	-2.435438
C	-0.742352	0.050861	-3.158555
C	-0.546344	1.299709	-2.595005
C	-0.108447	1.401030	-1.286402
N	0.252385	-2.169669	-0.364457
C	-0.737408	-2.742722	0.362851
C	-0.435368	-3.887854	1.068870
C	-1.350975	-4.615256	1.881019
C	-0.953113	-5.735448	2.533271
C	0.395564	-6.178265	2.396582
C	1.248078	-5.467969	1.618869
N	0.879540	-4.335836	0.949167
Sn	2.118881	-3.129985	-0.306704
C	-0.730778	-2.460485	-3.089230
C	-2.179645	-2.625223	-3.545832
C	0.617362	0.421973	0.911361
C	-0.400225	1.186474	1.757665
C	0.237965	-2.687593	-4.248491

C	1.992821	1.085731	0.978404
H	-0.738780	2.195471	-3.175349
H	-1.726135	-2.299172	0.374810
H	0.038385	2.382422	-0.847633
H	-1.090810	-0.023671	-4.183109
H	0.712958	-0.579523	1.336178
H	-0.070502	1.231616	2.799163
H	-1.380180	0.704174	1.731688
H	-0.525178	2.214256	1.405394
H	-0.533091	-3.228775	-2.338794
H	-2.367712	-4.247335	1.959842
H	-2.875618	-2.481621	-2.716350
H	-2.337958	-3.628289	-3.951845
H	-2.438912	-1.907373	-4.328643
H	0.745498	-7.069426	2.900914
H	2.281333	-5.773439	1.489893
H	-1.647936	-6.291671	3.151217
H	1.966344	2.098441	0.567029
H	2.735269	0.516022	0.414081
H	2.334494	1.155006	2.014808
H	0.087907	-1.950963	-5.042945
H	0.090898	-3.680889	-4.682546
H	1.276664	-2.614626	-3.916377

DPMASnCl

44

E = -7293.114345587

C	0.246187	0.318349	-0.626667
C	0.212123	-0.912636	-1.219506
C	-0.210315	-1.036650	-2.561462
N	-0.589680	0.085767	-3.257898
C	-0.547571	1.286186	-2.661610
C	-0.142992	1.457221	-1.362979
Sn	-1.172363	-0.305119	-5.383665
C	-0.289577	-2.254759	-3.252646
N	-0.703354	-2.272165	-4.520197
C	-0.860074	-3.518151	-5.193048
C	0.251082	-4.125789	-5.801972
C	0.058906	-5.338778	-6.457404
C	-1.189494	-5.932044	-6.524182
C	-2.274532	-5.315220	-5.927061
C	-2.135826	-4.105424	-5.253316
C	1.635225	-3.512770	-5.751902
C	2.223386	-3.316944	-7.147804
C	-3.345686	-3.480395	-4.589208
C	-4.456724	-3.181377	-5.594776
C	-3.861685	-4.354246	-3.445407
C	2.573628	-4.344665	-4.876786
Cl	1.106193	0.204698	-6.138340
H	-1.316847	-6.876832	-7.040875
H	-0.037112	-3.184713	-2.751794
H	-3.251284	-5.784998	-5.979641
H	0.906759	-5.824426	-6.928123
H	-3.030450	-2.529338	-4.153085
H	-4.703027	-3.869381	-2.942533

H	-3.081229	-4.539342	-2.703526
H	-4.207239	-5.324209	-3.813032
H	1.547431	-2.522377	-5.302713
H	0.507992	-1.804967	-0.680451
H	2.182411	-4.456805	-3.862430
H	3.555119	-3.867653	-4.810843
H	2.716021	-5.347474	-5.289814
H	-0.123611	2.447020	-0.927033
H	-0.851371	2.131796	-3.270274
H	0.572574	0.420723	0.401538
H	-4.838828	-4.097625	-6.052375
H	-4.101723	-2.530515	-6.397591
H	-5.295504	-2.683940	-5.100372
H	2.392948	-4.271514	-7.653991
H	3.183856	-2.800075	-7.080078
H	1.564262	-2.710275	-7.771665

DPMASnCl₂

45

E = -7753.214594828

N	0.132782	0.310626	-0.612735
N	-0.209060	-2.147360	-1.864627
C	0.254520	2.710057	-0.440171
C	0.461247	1.453344	0.155407
C	1.037155	1.322393	1.431022
C	1.121842	3.739604	1.566482
H	1.373907	4.635046	2.123506
C	-0.780627	-0.473973	-0.218952
H	-1.386672	-0.267865	0.669818
C	1.355893	2.493017	2.116435
H	1.804460	2.421386	3.101183
C	0.579702	3.841954	0.294924
H	0.412955	4.821341	-0.137891
C	1.377607	-0.013994	2.063200
H	1.146678	-0.804651	1.345972
C	-1.082917	-1.709886	-0.942155
C	0.548247	-0.271640	3.320705
H	0.786209	-1.251809	3.743735
H	-0.524718	-0.241202	3.112280
H	0.753455	0.479726	4.087864
C	-0.368742	2.810920	-1.813902
H	-0.148041	1.876986	-2.338487
C	-2.254285	-2.400964	-0.660101
H	-2.922998	-2.026543	0.105991
C	-1.889930	2.933383	-1.709351
H	-2.325788	2.098166	-1.155088
H	-2.340531	2.947452	-2.705023
H	-2.172387	3.857026	-1.194850
C	-1.663390	-3.972523	-2.347594
H	-1.850360	-4.859158	-2.939912
C	-0.496108	-3.250510	-2.551046
H	0.251781	-3.559535	-3.275186
C	-2.553938	-3.546773	-1.378470
H	-3.468726	-4.094758	-1.184556
C	2.872503	-0.123273	2.364119

H	3.185482	0.605236	3.116098
H	3.467032	0.042913	1.463793
H	3.109543	-1.118901	2.749041
C	0.208089	3.943329	-2.654722
H	-0.068052	4.928148	-2.266857
H	-0.175706	3.875437	-3.674821
H	1.297597	3.887358	-2.704029
Sn	1.930009	-1.021670	-2.207438
Cl	0.888614	0.120511	-4.100737
Cl	2.596489	-3.020700	-3.547454

DPMASn(N(TMS)₂)₂

97

E = -8578.636112022

0 3

C	1.348251	-3.870708	-4.990587
C	-0.004857	-3.488406	-5.133622
C	-0.860130	-4.221495	-5.987385
C	-0.343037	-5.298633	-6.695318
C	0.981861	-5.678870	-6.562604
C	1.806900	-4.971298	-5.710089
N	-0.525853	-2.363620	-4.460734
C	-0.434435	-2.261904	-3.144365
C	-0.801831	-1.078991	-2.485741
N	-1.220001	-0.020612	-3.256313
C	-1.627773	1.114394	-2.657566
C	-1.610094	1.288158	-1.300572
C	-1.157629	0.221881	-0.488693
C	-0.766504	-0.944961	-1.079388
Sn	-1.321642	-0.324510	-5.439423
N	-3.039501	0.990432	-5.480381
Si	-3.174262	2.575868	-6.240349
C	-1.803740	2.920715	-7.481346
C	-2.342739	-3.923939	-6.046601
C	-3.065995	-4.665112	-4.919686
C	2.334215	-3.145799	-4.093738
C	2.664627	-3.972997	-2.849503
N	0.453977	0.516456	-6.191297
Si	0.747651	0.098648	-7.891609
C	-0.819723	-0.590652	-8.707376
Si	1.657365	1.464154	-5.306823
C	1.306379	3.319284	-5.425689
C	1.785623	1.048847	-3.468576
C	3.411996	1.180056	-5.964662
C	-2.989514	-4.234866	-7.391198
C	3.624395	-2.773116	-4.823209
C	1.286312	1.589711	-8.927027
C	2.043871	-1.257189	-8.107687
Si	-4.520279	0.201245	-4.923186
C	-4.175845	-1.199783	-3.695895
C	-5.634706	1.395123	-3.962649
C	-5.493107	-0.567208	-6.351089
C	-4.776207	2.805219	-7.228788
C	-3.105498	3.941535	-4.926625
H	1.366680	-6.526580	-7.118647

H	-0.086780	-3.101251	-2.547091
H	-0.993868	-5.863585	-7.352402
H	2.843613	-5.271863	-5.604860
H	-2.466939	-2.849771	-5.870497
H	-4.132593	-4.423297	-4.917471
H	-2.656542	-4.401623	-3.941870
H	-2.961404	-5.747025	-5.047520
H	1.869335	-2.214612	-3.765938
H	-0.428211	-1.789131	-0.489199
H	1.771066	-4.231842	-2.276593
H	3.344628	-3.424136	-2.191554
H	3.152955	-4.910800	-3.128777
H	-1.944939	2.223796	-0.872840
H	-1.994647	1.882783	-3.326790
H	-1.130142	0.327737	0.589801
H	-3.032591	-5.309717	-7.586731
H	-2.455339	-3.761122	-8.217899
H	-4.018933	-3.868005	-7.400799
H	4.212799	-3.656657	-5.083582
H	4.248856	-2.144454	-4.182151
H	3.417001	-2.226977	-5.743920
H	-0.625759	-0.656387	-9.783801
H	-1.055968	-1.599765	-8.360445
H	-1.705352	0.034283	-8.572243
H	2.103441	-1.533665	-9.165021
H	3.039828	-0.944255	-7.790472
H	1.768127	-2.152763	-7.544925
H	1.535035	1.242958	-9.934836
H	0.488920	2.329828	-9.015152
H	2.169506	2.092718	-8.529072
H	4.079531	1.864396	-5.431764
H	3.750800	0.162650	-5.755959
H	3.537022	1.369090	-7.031574
H	2.722651	1.483570	-3.106188
H	0.979243	1.466637	-2.865382
H	1.827710	-0.026663	-3.285250
H	2.061287	3.877850	-4.863969
H	1.328963	3.673494	-6.459374
H	0.328830	3.574699	-5.008179
H	-6.368692	-1.105175	-5.975728
H	-5.837528	0.181592	-7.066388
H	-4.864459	-1.280658	-6.892007
H	-5.125238	-1.712849	-3.511341
H	-3.469952	-1.956773	-4.046668
H	-3.813970	-0.821256	-2.738201
H	-6.533157	0.860616	-3.638744
H	-5.121729	1.751195	-3.065188
H	-5.957881	2.265729	-4.534517
H	-1.849172	3.975001	-7.770722
H	-0.813637	2.721794	-7.074415
H	-1.929363	2.322760	-8.386536
H	-3.269069	4.919989	-5.388794
H	-3.868861	3.803914	-4.156716
H	-2.130219	3.977138	-4.431962
H	-4.774566	3.819075	-7.641438
H	-4.814264	2.108986	-8.070479
H	-5.693453	2.688429	-6.650414

DPMASnDPMA

83

E = -7639.721818042

Sn	3.671475	-0.452222	7.302439
N	5.603501	-2.176870	9.447262
N	5.006430	1.455481	8.237353
N	4.278815	-2.660128	6.258940
N	5.790009	0.657592	4.936609
C	5.012422	-1.972166	8.343318
C	6.866959	-0.556844	10.709482
C	5.538651	-4.320842	7.422429
H	6.091725	-4.591138	8.313609
C	3.261516	-1.820580	11.118667
H	3.094940	-1.946096	10.045683
C	4.119852	-3.485945	5.232415
H	3.570695	-3.103775	4.378563
C	4.655606	-0.101650	12.351550
H	3.808050	0.076683	13.003114
C	4.529217	-1.007323	11.301024
C	5.645383	-1.213929	10.467885
C	4.973466	-3.055892	7.334861
C	3.450328	-3.216279	11.718448
H	4.313111	-3.719683	11.276763
H	2.564896	-3.834974	11.543525
H	3.611879	-3.149707	12.798458
C	4.647814	-4.768771	5.243333
H	4.501115	-5.420002	4.390388
C	6.937542	0.338560	11.768864
H	7.864138	0.867149	11.960052
C	8.068602	-0.855762	9.836653
H	7.698375	-1.007642	8.818185
C	5.368455	-5.187909	6.355128
H	5.794607	-6.184822	6.384947
C	5.843380	0.570345	12.588204
H	5.917884	1.271486	13.412625
C	9.092074	0.271521	9.785845
H	8.634345	1.222082	9.500727
H	9.866600	0.036038	9.051782
H	9.593873	0.410299	10.748150
C	2.011344	-1.156469	11.682139
H	2.033245	-1.099719	12.774137
H	1.129130	-1.740018	11.407461
H	1.878724	-0.145644	11.288795
C	8.730557	-2.162562	10.282252
H	9.117333	-2.065167	11.300825
H	9.566417	-2.416806	9.624014
H	8.014107	-2.986002	10.265719
C	4.892490	-1.988467	1.825194
H	4.676354	-2.663061	1.003785
C	7.710580	-1.315388	4.307838
H	7.511174	-1.075472	5.356744
C	3.980566	-1.008488	2.178783
H	3.054675	-0.921268	1.621760
C	6.387114	-1.240063	3.572874
C	5.440007	-0.262214	3.934551
C	4.229117	-0.127314	3.229387
C	6.085897	-2.098338	2.523531

XC

H	6.797142	-2.866837	2.243089
C	8.672742	-0.252944	3.770385
H	9.611209	-0.260542	4.332212
H	8.232713	0.742886	3.845323
H	8.905115	-0.446673	2.719120
C	8.360725	-2.693349	4.272919
H	7.676839	-3.471791	4.619980
H	9.241448	-2.703694	4.919861
H	8.698623	-2.959414	3.267305
C	1.808622	0.672468	3.248233
H	1.613779	0.545636	2.179842
H	1.168204	1.486748	3.596873
H	1.499784	-0.240321	3.763373
C	3.268387	1.007493	3.529080
H	3.340451	1.237087	4.594345
C	3.697421	2.262406	2.764424
H	3.639097	2.093743	1.684734
H	4.726332	2.536520	3.007676
H	3.049172	3.108139	3.012534
C	6.569330	2.695339	6.927021
H	7.081370	2.808992	5.979450
C	6.080443	3.343039	9.182104
H	6.222019	3.992352	10.037491
C	5.671310	1.649765	7.089793
C	5.284674	0.618136	6.100010
C	5.202959	2.271960	9.264565
H	4.657176	2.051618	10.175676
C	6.772044	3.553690	7.995581
H	7.465936	4.383155	7.908820

A.7.3. Blei

DPMAPb

43

E = -1000.857279198

C	0.150561	0.273274	-0.526175
C	-0.034746	-0.989713	-1.115315
C	-0.498405	-1.110978	-2.437871
C	-0.748571	0.051939	-3.160362
C	-0.556886	1.302487	-2.598575
C	-0.113939	1.405576	-1.291736
N	0.273425	-2.161916	-0.371955
C	-0.702412	-2.741532	0.356452
C	-0.417129	-3.892643	1.069954
C	-1.365110	-4.587370	1.873315
C	-1.010596	-5.714646	2.540853
C	0.325265	-6.195266	2.426630
C	1.206324	-5.509336	1.653808
N	0.882448	-4.375761	0.972964
Pb	2.230011	-3.153921	-0.333205
C	-0.729593	-2.459084	-3.088906
C	-2.187688	-2.638307	-3.509314
C	0.617320	0.430335	0.905921
C	-0.426343	1.151676	1.758856

C	0.211321	-2.675719	-4.272828
C	1.968751	1.140403	0.982606
H	-0.756260	2.197110	-3.178318
H	-1.693665	-2.300089	0.376281
H	0.028138	2.387836	-0.852929
H	-1.102407	-0.024863	-4.183056
H	0.746831	-0.572118	1.319561
H	-0.098332	1.201663	2.800781
H	-1.388103	0.634467	1.729347
H	-0.588441	2.176434	1.412534
H	-0.504398	-3.225503	-2.344275
H	-2.372145	-4.189811	1.934262
H	-2.863094	-2.506493	-2.661175
H	-2.345899	-3.641066	-3.916389
H	-2.474689	-1.918777	-4.281056
H	0.644686	-7.092479	2.940633
H	2.232418	-5.846717	1.543377
H	-1.730739	-6.245376	3.152283
H	1.909012	2.157554	0.585893
H	2.730764	0.604943	0.410525
H	2.307919	1.206816	2.020042
H	0.032531	-1.942431	-5.064259
H	0.065649	-3.671477	-4.701896
H	1.257605	-2.589369	-3.968078

DPMAPbCl

44

E = -1460.978849586

C	-2.183988	-4.146407	-5.250640
C	-0.924421	-3.531015	-5.130072
C	0.220803	-4.106639	-5.712649
C	0.075560	-5.311419	-6.394537
C	-1.156979	-5.928514	-6.519832
C	-2.275648	-5.343542	-5.953557
N	-0.830970	-2.292658	-4.444994
C	-0.278397	-2.238287	-3.235873
C	-0.138263	-1.019716	-2.551166
C	0.433063	-0.924019	-1.260668
C	0.547708	0.293042	-0.650395
C	0.095303	1.450261	-1.319206
C	-0.452609	1.304037	-2.568760
N	-0.582144	0.118642	-3.179629
Pb	-1.420263	-0.256696	-5.336762
Cl	0.812251	0.212305	-6.414137
C	1.588524	-3.459580	-5.624286
C	2.519026	-4.259133	-4.710896
C	-3.427989	-3.555199	-4.619153
C	-4.028916	-4.496343	-3.575276
C	2.220024	-3.265477	-7.001497
C	-4.468781	-3.169858	-5.669962
H	-1.245370	-6.864886	-7.059433
H	0.062048	-3.154167	-2.758793
H	-3.240553	-5.830479	-6.051646
H	0.948798	-5.770159	-6.845457
H	-3.126756	-2.644914	-4.094101

H	-4.889624	-4.029331	-3.088458
H	-3.297341	-4.750604	-2.805135
H	-4.371452	-5.429747	-4.030022
H	1.462137	-2.465067	-5.193478
H	0.777169	-1.829762	-0.774769
H	2.100183	-4.374309	-3.708049
H	3.486213	-3.757784	-4.618932
H	2.698325	-5.261307	-5.110912
H	0.177372	2.432266	-0.872851
H	-0.805429	2.168472	-3.123164
H	0.986733	0.370337	0.337276
H	-4.824792	-4.047397	-6.215792
H	-4.058347	-2.472298	-6.405712
H	-5.335425	-2.696736	-5.199949
H	2.431428	-4.220480	-7.490774
H	3.165633	-2.725878	-6.905044
H	1.569897	-2.678594	-7.652349

DPMAPbCl₂

45

E = -1921.090444264

C	-2.564661	-3.572763	-1.274149
C	-2.248267	-2.405084	-0.596824
C	-1.086119	-1.722194	-0.931306
N	-0.248012	-2.171380	-1.877156
C	-0.551504	-3.290076	-2.524803
C	-1.703095	-4.021302	-2.256918
Pb	1.795521	-0.840314	-2.697394
Cl	2.457540	-2.994936	-3.940957
C	-0.766475	-0.476169	-0.224200
N	0.187210	0.277300	-0.573773
C	0.487793	1.435509	0.183110
C	0.282383	2.684583	-0.429619
C	0.602464	3.826814	0.292282
C	1.132822	3.743588	1.570074
C	1.356393	2.504801	2.141640
C	1.045176	1.324980	1.468595
C	-0.337869	2.771054	-1.805727
C	0.244775	3.887479	-2.664080
C	1.357666	-0.004639	2.128829
C	2.838073	-0.117646	2.493247
C	0.476950	-0.243421	3.354683
C	-1.858563	2.904616	-1.705533
Cl	0.192711	0.082860	-4.416888
H	1.379857	4.647037	2.116214
H	-1.415898	-0.230903	0.624668
H	1.788286	2.446978	3.134754
H	0.437603	4.799765	-0.155803
H	1.148062	-0.801835	1.412605
H	0.693597	-1.218137	3.801331
H	-0.585887	-0.213175	3.100471
H	0.652277	0.519057	4.118381
H	-0.134669	1.828879	-2.322675
H	-2.895114	-2.014578	0.180174
H	-2.299797	2.081818	-1.137247

H	-2.306143	2.901982	-2.702333
H	-2.135367	3.838879	-1.207473
H	-1.902530	-4.926585	-2.816171
H	0.165747	-3.606283	-3.277993
H	-3.470174	-4.118840	-1.035909
H	3.121217	0.612180	3.255523
H	3.474224	0.046189	1.620998
H	3.056120	-1.112261	2.891682
H	-0.037241	4.878792	-2.297845
H	-0.129797	3.796705	-3.685729
H	1.335427	3.836815	-2.701421

DPMAPb(N(TMS)₂)₂

97

E = -2746.468083025

C	-0.664333	-1.019127	-1.045835
C	-0.715708	-1.078352	-2.460571
N	-1.077483	0.041368	-3.167752
C	-1.462295	1.143066	-2.506265
C	-1.444567	1.245316	-1.138563
C	-1.013113	0.126846	-0.391118
C	-0.432612	-2.263977	-3.158191
N	-0.547063	-2.372534	-4.474843
Pb	-1.255320	-0.213837	-5.490726
N	0.655226	0.665026	-6.291269
Si	1.718294	1.644894	-5.297355
C	3.177902	2.330574	-6.293038
C	-0.065504	-3.493030	-5.165423
C	1.265994	-3.952445	-5.013957
C	1.681099	-5.040605	-5.776714
C	0.841111	-5.664093	-6.679518
C	-0.461152	-5.213178	-6.818640
C	-0.938554	-4.146591	-6.069797
C	2.262183	-3.338587	-4.046940
C	3.609745	-3.024873	-4.695505
C	-2.404281	-3.772777	-6.137987
C	-3.056115	-4.035838	-7.490340
N	-3.179057	1.111955	-5.379381
Si	-4.591913	0.248374	-4.773085
C	-5.543740	-0.657949	-6.134191
Si	-3.325358	2.559398	-6.378853
C	-3.291883	4.067946	-5.238088
C	-1.909805	2.710743	-7.610605
C	-4.910343	2.636945	-7.414069
C	-3.174847	-4.488775	-5.025353
C	2.476744	-4.249256	-2.834983
Si	1.034160	0.071973	-7.900878
C	2.529079	-1.084027	-7.946318
C	-0.410000	-0.959446	-8.574552
C	1.340672	1.459566	-9.149919
C	0.814179	3.160524	-4.616404
C	2.448376	0.681302	-3.846193
C	-4.143005	-1.042316	-3.470827
C	-5.748017	1.482161	-3.918562
H	1.195555	-6.503021	-7.268117

H	-0.138577	-3.131129	-2.570540
H	-1.123903	-5.714520	-7.514182
H	2.697295	-5.402391	-5.664113
H	-2.484154	-2.698139	-5.940703
H	-4.225996	-4.186872	-5.025030
H	-2.755643	-4.263724	-4.042632
H	-3.130112	-5.572107	-5.171860
H	1.852860	-2.392041	-3.690311
H	-0.354951	-1.904596	-0.501823
H	1.539898	-4.484945	-2.324720
H	3.150036	-3.777603	-2.113368
H	2.924838	-5.198738	-3.141036
H	-1.758698	2.162931	-0.659099
H	-1.817753	1.958666	-3.126295
H	-0.974340	0.173125	0.691430
H	-3.144787	-5.105400	-7.697947
H	-2.496910	-3.575894	-8.308422
H	-4.069127	-3.626156	-7.500631
H	4.130731	-3.931349	-5.014049
H	4.257276	-2.515067	-3.976717
H	3.495857	-2.379715	-5.567380
H	-0.152392	-1.274027	-9.590915
H	-0.571242	-1.875196	-7.996585
H	-1.353461	-0.410498	-8.638710
H	2.778754	-1.328998	-8.983085
H	3.416580	-0.642346	-7.487680
H	2.306562	-2.019195	-7.427347
H	1.395330	1.031348	-10.155684
H	0.535662	2.197790	-9.140950
H	2.281688	1.979912	-8.962617
H	3.847832	2.844671	-5.595954
H	3.759900	1.556196	-6.796864
H	2.853997	3.058718	-7.039214
H	3.084176	1.333770	-3.239658
H	1.673023	0.271183	-3.195684
H	3.063459	-0.147487	-4.206326
H	1.502779	3.763805	-4.016549
H	0.439635	3.787688	-5.429504
H	-0.027284	2.896458	-3.973555
H	-6.381718	-1.217286	-5.707278
H	-5.943736	0.028893	-6.882356
H	-4.894304	-1.371465	-6.649532
H	-5.056760	-1.581592	-3.202301
H	-3.419949	-1.787488	-3.812791
H	-3.747264	-0.583855	-2.562713
H	-6.610290	0.945131	-3.511360
H	-5.235006	1.971975	-3.087314
H	-6.125820	2.255959	-4.589154
H	-1.957253	3.696229	-8.084361
H	-0.929204	2.600560	-7.145276
H	-1.993480	1.962038	-8.403168
H	-3.424768	4.986890	-5.817192
H	-4.087003	4.023346	-4.489769
H	-2.336081	4.139555	-4.712494
H	-4.919987	3.584185	-7.963040
H	-4.943762	1.829612	-8.150264
H	-5.825606	2.592956	-6.821160