

Stefan Stadlbauer, BSc

**Potentielle Donormoleküle  
für Bulk-Hetero-Junction Photovoltaikzellen**

**MASTERARBEIT**

zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science

Masterstudium Chemie

Eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuer

Univ.-Prof. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Frank Uhlig

Institut für Anorganische Chemie

Technische Universität Graz

Graz, Mai 2015

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

---

Datum

---

Unterschrift

Der Zufall begünstigt den vorbereiteten Geist.

*(Louis Pasteur)*

## **Danksagung**

Mein aufrichtiger Dank gilt meinem Betreuer Frank Uhlig für die Chance, meine Ideen bereits im Stadium der Aufgabenstellung mitberücksichtigt zu haben. Weiters bedanke ich mich bei ihm für die Finanzierung, die Betreuung und die bereitgestellte Infrastruktur.

Mein weiterer Dank gilt der österreichischen Bundesregierung, für die Gewährung einer Studienbeihilfe über den Zeitraum meines gesamten Studiums.

Ebenso gebührt mein Dank Roland Fischer, für die zahlreichen Diskussionen, Hilfestellungen und für die Sammlung von brauchbaren Röntgen-Streudaten gezüchteter Kristalle. Weiters bedanke ich mich bei Roland Fischer und Ana Torvisco für die Verfeinerung und Lösung der Kristallstrukturen.

Ein weiterer Dank gebührt den Kollegen Peter Zach, Sergey Borisov, Karin Bartel und Robert Saf für die Möglichkeit und die Unterstützung bei Lumineszenzmessungen und MALDI-TOF-Messungen.

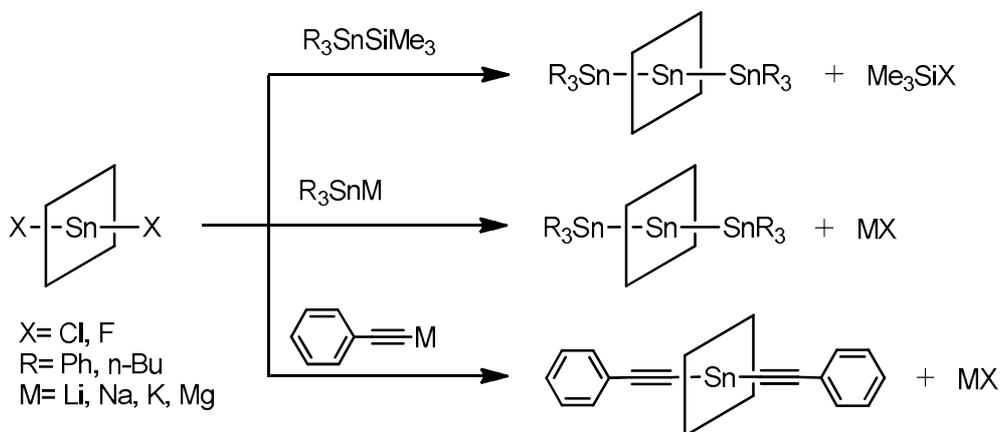
Ebenso bedanke ich mich bei den Kollegen der Arbeitsgruppe Uhlig, allen voran bei Stefan Müller, für zahlreiche Diskussionen und für die Einschulung auf den Geräten zur NMR-, ATR-FTIR- und UV/VIS-Messung.

Ein weiterer besonderer Dank gebührt meiner Familie für finanzielle, emotionale und aufbauende Unterstützung während meines gesamten Studiums.

Ein Dank auch an all jene, welche hier nicht erwähnt sind, jedoch wesentlich zum Fortschritt in meinem Studium beigetragen haben.

## Kurzzusammenfassung

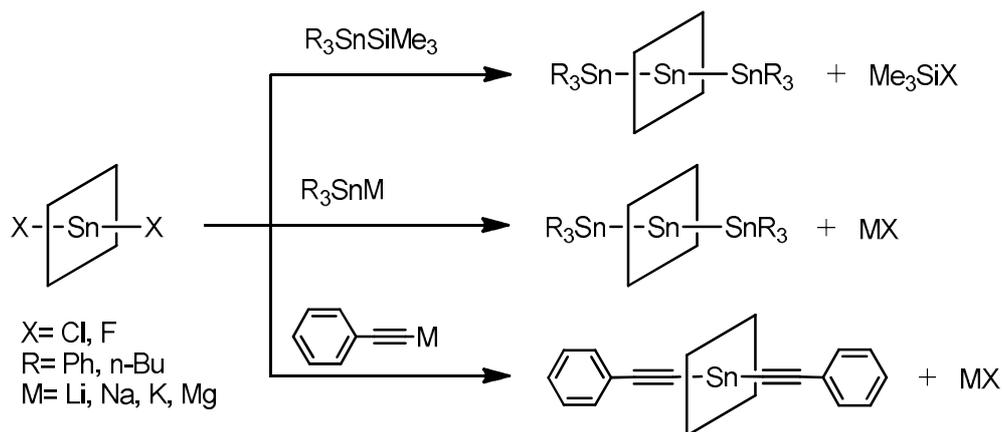
Diese Arbeit behandelt Versuche zur Synthese von Sn(IV)Porphyrinen mit axial koordinierten Liganden, welche über eine  $\sigma$ -/ $\pi$ - Delokalisierung verfügen. Die dabei untersuchten Reaktionsmethoden sind in der nachfolgenden Abbildung ersichtlich.



Des Weiteren wurde eine umfassende Charakterisierung eines gesuchten, gefundenen Sn(IV)Porphyrins mittels  $^1H$ -NMR-,  $^{119}Sn$ -NMR-, ATR-FTIR-, MALDI-TOF-MS-, UV/VIS-Spektroskopie und Röntgen-Einkristallstrukturanalyse durchgeführt. Die gefundene Einkristallstruktur weist auf besondere Bindungsverhältnisse zwischen dem Sn(IV) Atom und dem ersten C-Atom des axialen Liganden hin. Für einen weiteren Einsatz ähnlicher Porphyrine als Donormaterialien in Bulk-Hetero-Junction Photovoltaikzellen wurde dessen photophysikalisches Verhalten mittels Lumineszenzspektroskopie untersucht. Die gefundene Verbindung weist eine Quantenausbeute zur Populierung des langlebigen Triplett-Zustandes von  $> 0.90$  auf.

## Abstract

This thesis deals with attempts to synthesize Sn(IV)porphyrins with axially coordinated ligands. These ligands should have  $\sigma$ - $\pi$ - delocalisation. Investigated reactions can be seen in the following picture.



Extensive Characterisation was carried out for such a new porphyrin by  $^1H$ -NMR-,  $^{119}Sn$ -NMR-, ATR-FTIR-, MALDI-TOF-MS-, UV/VIS-Spektroskopie und single crystal X-Ray Diffraction. Special bond type could have been found for the bond between Sn(IV)-atom and the first axially connected carbon-atom. For further use of such porphyrins as donor-materials in bulk-hetero-junction photovoltaic cells, photophysical behavior was tested via luminescence spectroscopy. The new porphyrin populates the triplet-state with a quantum efficiency greater than 0.9 .

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung .....	1
1.1 Einleitung.....	1
1.2 Aufgabenstellung .....	5
2. Literaturüberblick.....	6
3. Darstellung der Ausgangssubstanzen .....	8
3.1 Darstellung und Charakterisierung der Sn(IV)Porphyrine .....	8
3.1.1 Darstellung der Sn(IV)Porphyrine .....	8
3.1.2 Charakterisierung der dargestellten Porphyrine .....	11
3.2 Darstellung und Charakterisierung der Me <sub>3</sub> Si–substituierten Ausgangsverbindungen	17
3.2.1 Darstellung der Me <sub>3</sub> Si–substituierten Ausgangsverbindungen .....	17
3.2.2 Charakterisierung der Me <sub>3</sub> Si–substituierten Ausgangsverbindungen .....	18
3.3 Darstellung und Charakterisierung der Ph <sub>3</sub> Sn–M Spezies.....	19
3.3.1 Darstellung der Ph <sub>3</sub> Sn-M Spezies.....	19
3.3.2 Charakterisierung der Ph <sub>3</sub> Sn-M Spezies .....	21
4. Versuche zur Darstellung der Zielverbindung.....	22
4.1 Versuche zur Darstellung der Zielverbindung über Me <sub>3</sub> Si-X Abspaltung .....	22
4.2 Versuche zur Darstellung der Zielverbindung über Wurtzkupplung.....	26
4.3 Darstellung der Verbindung (15) über die Ausscheidung von LiCl .....	29
4.4 Charakterisierung der Zielverbindung (15) .....	31
4.4.1 Charakterisierung mit <sup>119</sup> Sn-NMR .....	31
4.4.2 Charakterisierung mit <sup>1</sup> H-NMR .....	31
4.4.3 Charakterisierung mit ATR-FTIR.....	33
4.4.4 Charakterisierung mit UV/VIS.....	33
4.4.5 Charakterisierung mit MALDI-TOF-MS .....	35
4.4.6 Charakterisierung mit Röntgen-Einkristall-Strukturanalyse .....	36
4.4.7 Lumineszenz Eigenschaften von (15) .....	39
4.5 Reaktivität von (15).....	46
4.5.1 Reaktivität gegenüber H <sub>2</sub> O.....	46
4.5.2 Reaktivität gegenüber (8) .....	47
4.5.3 Reaktivität gegenüber (9) .....	48
5. Experimenteller Teil .....	49

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Analytik .....	49
5.2 Synthese.....	53
6. Referenzen.....	60
7. Anhang.....	62
7.1 Abkürzungsverzeichnis .....	62
7.2 Kristallstrukturdaten von (15) .....	63
7.3 ATR-FTIR Spektren zu (1), (2), (3), (4), (15).....	70

# 1. Einleitung und Aufgabenstellung

## 1.1 Einleitung

Eine Prognose des weltweiten Energiemixes der Zukunft stellt dar, dass 2100 mehr als 80% der benötigten Energie aus erneuerbaren Energien bezogen werden sollten.<sup>[1]</sup> Solarstrom (aus Photovoltaik und solarthermischen Kraftwerken) soll dabei den größten Anteil mit 60% inne haben.

Die 2009 verabschiedete EU-Richtlinie 2009/28/EG (Erneuerbare-Energien-Richtlinie) zeigt einen Trend in diese Richtung.<sup>[2]</sup> Hierin sollte der Gesamtanteil erneuerbarer Energien am Gesamtenergieverbrauch der EU in 2020 größer gleich 20% betragen. Ausgehend von den 2005 bereits vorhandenen Anteilen genutzter erneuerbarer Energien wurden individuelle Zielwerte für die einzelnen Mitgliedsstaaten festgesetzt.<sup>[3]</sup> Einige Zielwerte ausgewählter Mitgliedsstaaten sind in Tabelle 1 angeführt.

**Tabelle 1** festgesetzte Zielwerte ausgewählter Mitgliedsstaaten

Mitgliedsstaat	Anteil von Energie aus erneuerbaren Quellen am Bruttoenergieverbrauch 2005	Zielwert für den Anteil von Energie aus erneuerbaren Quellen am Bruttoenergieverbrauch im Jahr 2020
Vereinigtes Königreich	1.3 %	15 %
Deutschland	5.8 %	18 %
Frankreich	10.3 %	23 %
Österreich	23.3 %	34 %
Schweden	39.8 %	49 %

Eine Technologie zur Erreichung obiger Zielwerte stellt die Photovoltaik (PV) dar. Besonders wichtig für einen breiteren Einsatz dieser Technologie ist, neben wirtschaftlichen Aspekten, die Erhöhung der Lebensdauer, sowie die Erforschung von Systemen mit höherem Wirkungsgrad.<sup>[4]</sup> Betrachtet man die Entwicklungen der Wirkungsgrade unterschiedlicher PV-Systeme des letzten Jahrzehnts (Abbildung 1), so fällt auf, dass vor allem in der Kategorie „Emerging PV“ rasante Wirkungsgradverbesserungen bei „Perovskite cells“ und bei „Organic cells“ erzielt werden konnten.<sup>[5]</sup>

# Best Research-Cell Efficiencies

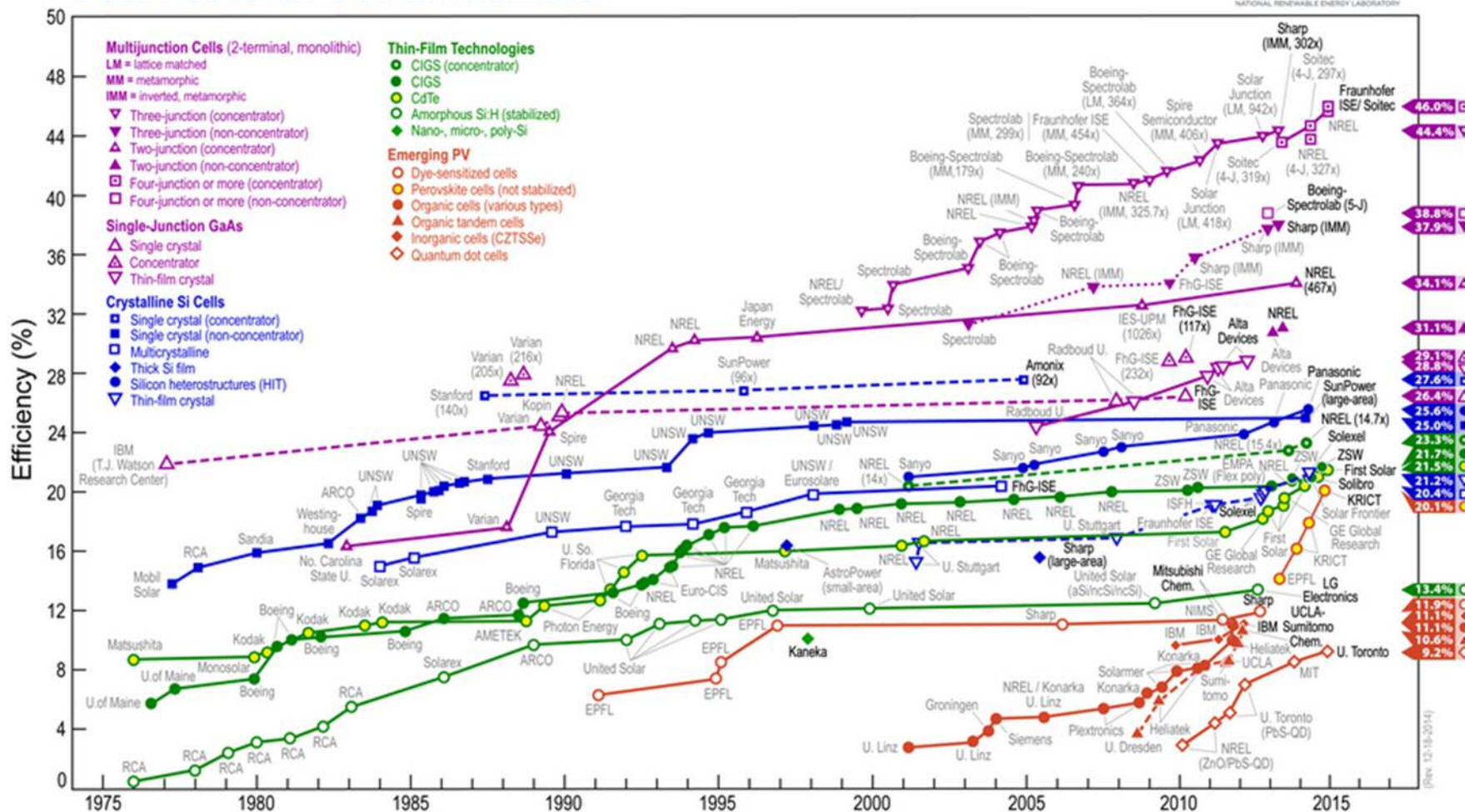


Abbildung 1 Entwicklung der Wirkungsgrade von Photovoltaikzellen der letzten 40 Jahre. "This plot is courtesy of the National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO." [5]

Richtet man den Blick auf die Verbesserung des Wirkungsgrades von Bulk Hetero Junction Photovoltaikzellen (BHJ-PV), so eröffnet sich, unter Berücksichtigung theoretischer chemisch-physikalischer Ansätze, ein breites Spektrum an Möglichkeiten. Zum besseren Verständnis der Materie und der daraus abgeleiteten Aufgabenstellung dieser Masterarbeit, werden daher nachfolgend besonderes die Literaturstellen von Y. Shao et al.<sup>[6]</sup> und P. Peumans et al.<sup>[7]</sup> zusammengefasst und näher erläutert. Gemäß dieser Literaturstellen sollten neuartige Materialien zur Effizienzsteigerung in BHJ-PV's drei wesentliche Eigenschaften besitzen:

- a.) hohe Lichtabsorption
- b.) rasche Excitonen-Dissoziation
- c.) effektive Ladungssammlung.

Daraus ergibt sich die Abhängigkeit des „Externen-Quanten-Wirkungsgrades  $\gamma_{total}$ “ einer BHJ-PV zu Gleichung 1.

$$\gamma_{total} = \gamma_{absorption} * \gamma_{dissociation} * \gamma_{collection} \quad (\text{Gleichung 1})$$

$\gamma_{absorption}$  ..... Effizienz der Lichtabsorption

$\gamma_{dissociation}$  ..... Anteil der generierten Excitonen, welche die Donor-Akzeptor Grenzfläche, vor ihrer Rekombination, erreichen

$\gamma_{collection}$  ..... Anteil der, an der Donor-Akzeptor Phasengrenze generierten, Ladungen die die Elektroden erreichen

Aus Gleichung 1 wird der multiplikative Zusammenhang der beteiligten Prozesse ersichtlich. Für hoch effiziente BHJ-PV ist es daher erforderlich, dass jeder einzelne der drei beteiligten Prozesse eine hohe Effizienz aufweist. Materialien mit breiten Absorptionsbanden und hohen Absorptionskoeffizienten sollten daher eine wichtige Ausgangsposition für hohe Wirkungsgrade darstellen ( $\gamma_{absorption}$ ). Der Einsatz von stark absorbierenden Porphyrinen als Donormaterialien in BHJ-PV führte jüngst zu den hohen Wirkungsgraden 7.23%<sup>[8]</sup> und 8.6%<sup>[9]</sup>. Dennoch ist neben einer hohen Absorption und einer damit verbundenen kleineren optischen Absorptionslänge auch die Excitonen-Dissoziation ein wichtiger Faktor ( $\gamma_{dissociation}$ ). Damit die angeregten Excitonen effektiv dissoziieren können, sollte deren Mobilität und die damit einhergehende Excitonen-Diffusionslänge möglichst hoch sein. Betrachtet man somit die Einflussfaktoren auf die Excitonen-Diffusionslänge, so können diese gemäß weiterführender Literatur<sup>[10]</sup> in zwei Gruppen unterteilt werden:

- a.) Exciton-Mobilität
- b.) Exciton-Lebensdauer

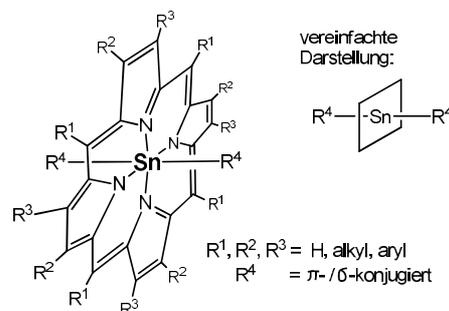
Eine hohe Mobilität der angeregten Excitonen könnte gewährleistet sein, wenn in BHJ-PV's Donor-Moleküle mit intramolekularer  $\sigma/\pi$ -Delokalisierung eingesetzt werden. Berücksichtigt man die Marcus Theorie, so lassen sich weitere positive Einflussfaktoren auf die Mobilität der angeregten Elektronen ableiten. Hierin hängt die Geschwindigkeitskonstante eines Elektronentransfers ( $k_{et}$ ) exponentiell von der beim Elektronentransfer auftretenden Reorganisationsenergie ( $\lambda$ ) ab. Ist die Reorganisationsenergie gering, so ist zumindest in Lösung ein schneller Elektronentransfer vom Donor zum Akzeptor zu erwarten.<sup>[11]</sup> Um die Exciton-Lebensdauer zu erhöhen, ist es wichtig, die Relaxation zwischen  $e^-$  und  $h^+$  zeitlich zu verzögern. Da Anregungen von  $e^-$  auf Grund der Impulserhaltung in den angeregten „Singlett“-Zustand erfolgen ( $^0S \rightarrow ^nS$ ), können diese wiederum sehr rasch in den „Singlett“-Grundzustand ( $^0S$ ) relaxieren (meist  $^1S \rightarrow ^0S$  via Fluoreszenz, oder strahlungslose Energieübertragung z.B. Rotationsverluste) und verkürzen somit die Exciton-Lebensdauer. Gelingt es jedoch, die angeregten  $e^-$  rasch in einen „Triplet“-Zustand zu überführen ( $^mS \rightarrow ^nT$ ), so ist eine höhere Lebensdauer der angeregten  $e^-$  zu erwarten, da Relaxationen vom „Triplet“ in den „Singlett“ Zustand „spin-verboden“ sind. Eine bewährte Methode zur Überführung angeregter „Singlett“-Zustände in angeregte „Triplet“-Zustände stellt der „intramolekulare heavy atom effect“ dar.<sup>[12]</sup> Der dritte Faktor aus Gleichung 1 betrifft die Ladungssammlung der  $e^-$  und  $h^+$  an den jeweiligen Elektroden ( $\gamma_{collection}$ ). Dieser Faktor ist abhängig von der Morphologie der BHJ-PV. Je besser und homogener Donor- und Akzeptorphase durchmischt sind, desto größer ist die Anzahl der getrennten Ladungen, welche die Elektroden erreichen können.

## 1.2 Aufgabenstellung

Wie in der Einleitung beschrieben, setzen geeignete Donor-Materialien u. a. die nachfolgenden Eigenschaften voraus:

- hoher molekularer Absorptionskoeffizient
- starre Molekülstruktur (verringert strahlungslose Energieverluste)
- geringe Reorganisationsenergie (der Molekülgeometrie beim Elektronentransfer)
- hohe Exciton-Mobilität
- hohe Exciton-Lebensdauer

Um diese Eigenschaften kombinieren zu können, liegt die Aufgabenstellung dieser Masterarbeit im Herausfinden eines Syntheseweges für Moleküle gemäß der nachfolgenden Abbildung 2.

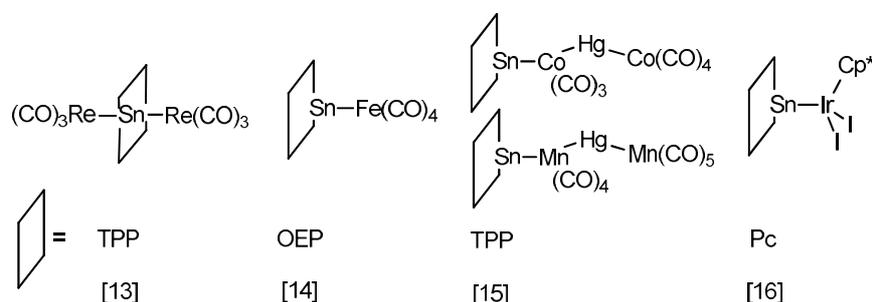


**Abbildung 2** Zielverbindung der Masterarbeit

Dabei wird als organisches Grundgerüst ein Porphyrin verwendet. Diese sind starre Moleküle und weisen starke Absorptionsbanden (Soret-Bande, Q-Banden) im visuellen Bereich auf. Als Porphyrin wurde meso-Tetraphenylporphyrin (TPP) (R<sup>1</sup> = Ph; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = H) gewählt, da dieses als TPPH<sub>2</sub> kommerziell günstig erhältlich ist und die azide meso-Position des Porphyrins mit dem organischen Rest R<sup>1</sup>=Ph substituiert ist. Im Zentrum des Porphyrins befindet sich das Metall Sn in der Oxidationsstufe (IV). Trotz der Bekanntheit von Sn(IV)Porphyrinen und denkbarer Vorteile dieser (Strukturvielfalt auf Grund axialer Position, höhere Quantenausbeuten für „Triplett“-Zustände auf Grund hoher Kernmassenzahl, Messbarkeit mittels <sup>119</sup>Sn-NMR) werden aktuell überwiegend nur Mg(II)Porphyrine<sup>[13]</sup> und Zn(II)Porphyrine<sup>[8],[9]</sup> als Donormaterialien in hoch effizienten BHJ-PV eingesetzt. Aus diesem Grund wurde es als weiteres Ziel festgelegt, die Vorteile von Sn(IV)Porphyrinen zu nutzen. Axial koordinierbare Liganden R<sup>4</sup> sollen über eine σ- bzw. π-Delokalisierung verfügen, wodurch eine hohe Mobilität von e<sup>-</sup> für einen Abtransport zum Akzeptor gewährleistet sein kann. Ebenso könnten axiale Liganden einen positiven Einfluss auf die Morphologie der Bulk-Hetero-Junction besitzen. Als mögliche Liganden R<sup>4</sup> werden daher Bu<sub>3</sub>Sn, Ph<sub>3</sub>Sn und Ph-C≡C untersucht.

## 2. Literaturüberblick

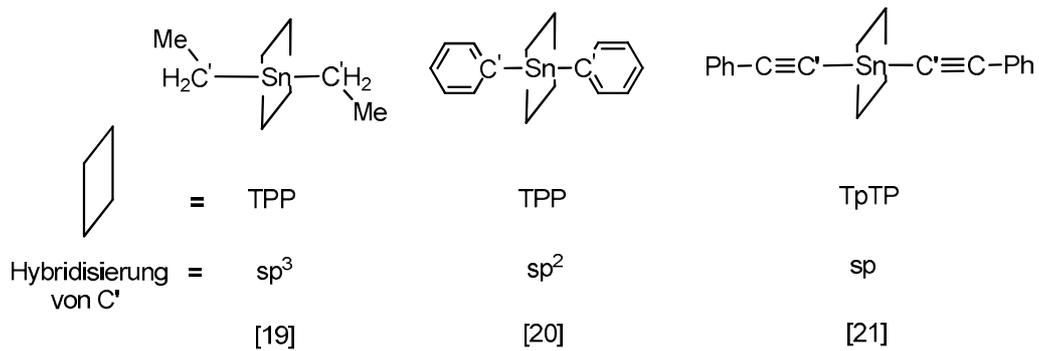
Zu unserem besten Wissen, sind bis dato keine Sn(IV)Porphyrine bekannt, in deren axialen Positionen metallische Hauptgruppenelemente direkt an das Sn(IV)-Atom geknüpft sind. Sehr wohl sind allerdings Verbindungen bekannt, in welchen Übergangsmetalle an das zentrale Sn-Atom geknüpft wurden.<sup>[14],[15],[16],[17]</sup> Auffällig an diesen Verbindungen ist, dass in den meisten Fällen (Fe, Mn, Co, Ir) das Sn-Atom nur einseitig koordiniert ist und dadurch nicht in der Porphyrin-Ebene liegt (siehe Abbildung 3).



**Abbildung 3** bekannte Sn-Porphyrine mit axial koordinierten Übergangsmetallen

Nur das von Kato et al.<sup>[14]</sup> berichtete, mit zwei  $\text{Re}(\text{CO})_3$  Gruppen, symmetrisch koordinierte Sn(IV)-Atom befindet sich in der Porphyrinebene. Kritisch zu hinterfragen bleibt jedoch im letzten Fall die direkte Sn-Re Bindung, da für die erwähnte Verbindung keine Kristallstruktur vorliegt, noch charakteristische Sn-Übergangsmetall Streckschwingungen im Bereich  $150$  bis  $250 \text{ cm}^{-1}$  gefunden wurden. Eine weitere bekannte Gruppe von Porphyrinen mit Metall-Metall Bindung am Porphyrinzentrum stellen Übergangsmetall-Porphyrine der siebten Nebengruppe dar. Für die Metalle  $\text{Co}^{[18]}$  und  $\text{Rh}^{[19]}$  gelang es jeweils einseitig eine  $\text{Ph}_3\text{Sn}$  Gruppe an das Übergangsmetall im Porphyrinzentrum zu binden. Für das Rh-Porphyrin war es zusätzlich möglich, eine  $\text{Et}_3\text{Si}$  Gruppe an das Zentralatom zu binden. Untermuert wurden diese Behauptungen durch Kristallstrukturen für  $\text{Co}(\text{OEP})\text{SnPh}_3$  und  $\text{Rh}(\text{OEP})\text{SiEt}_3$ .

Umfassender literaturbekannt sind Sn(IV)Porphyrine mit axial gebundenen organischen Liganden. Dabei wurden für sämtliche Hybridisierungszustände des am Sn(IV) gebundenen C-Atoms ( $\text{sp}^3$ <sup>[20]</sup>;  $\text{sp}^2$ <sup>[21]</sup>;  $\text{sp}$ <sup>[22]</sup>) erfolgreich Moleküle dargestellt (siehe Abbildung 4).



**Abbildung 4** bekannte Sn(IV)Porphyrine mit axial koordinierten organischen Liganden

Allgemein lässt sich hier festhalten, dass mit zunehmendem p-Charakter der Bindung zwischen dem Sn(IV) Atom und dem C-Atom die Licht-, Oxidations-, und Hydrolyseempfindlichkeit ansteigt.<sup>[23]</sup> Weiters besteht mit Alkyl-Grignard-Reagenzien (sp<sup>3</sup> Hybridisierung des C'-Atoms) das Problem der peripheren und damit reduktiven Alkylierung des Porphyrin-Ringgerüsts, an Stelle einer axialen Substitution am Sn(IV)-Atom.<sup>[24]</sup>

## 3. Darstellung der Ausgangssubstanzen

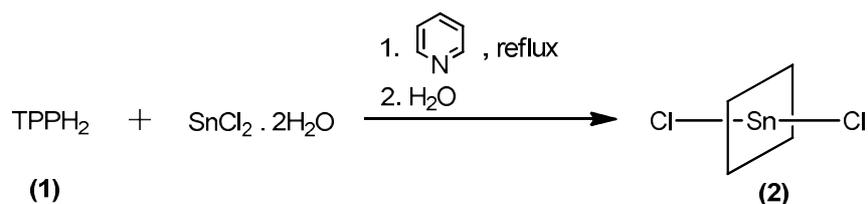
### 3.1 Darstellung und Charakterisierung der Sn(IV)Porphyrine

#### 3.1.1 Darstellung der Sn(IV)Porphyrine

Um die in der Aufgabenstellung erwähnten Moleküle darstellen und eindeutig charakterisieren zu können, wurden zuerst die Edukte dargestellt und charakterisiert. Eine Gruppe der Edukte stellen die Sn(IV)Porphyrine dar. Das eingesetzte tetra-Phenylporphyrin (TPP) wurde als freie Base (TPPH<sub>2</sub>) zugekauft und in einem ersten Schritt metalliert.

##### 3.1.1.1 Darstellung von Cl<sub>2</sub>SnTPP (2)

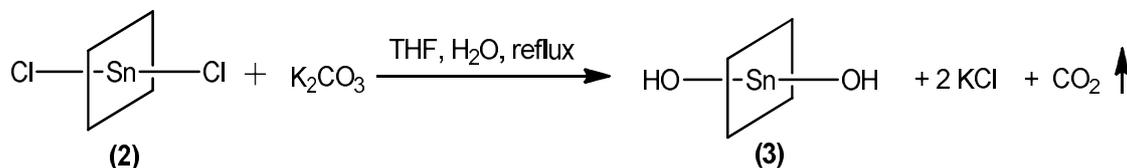
Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur<sup>[25]</sup> gemäß der nachfolgenden Reaktionsgleichung ausgehend von TPPH<sub>2</sub> und SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O.



Der Metallierungsmechanismus dieser Reaktion ist nicht aufgeklärt, allerdings konnte beobachtet werden, dass die Farbe der Reaktionslösung während dem Refluxieren von Violett auf Grün umschwenkt und sich erst nach der Wasserzugabe wieder in violett zurück verfärbt. Der Mechanismus dieser Reaktion könnte über die Zwischenstufen Sn(II)TPP **(5)** und Pyridiniumchlorid verlaufen. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, dass die Synthese von Sn(II)TPP auf sehr ähnliche Weise erfolgt. Mit der, in obiger Reaktionsgleichung, angeführten Methode konnte eine Ausbeute von 85% erzielt werden. Das so hergestellte Cl<sub>2</sub>SnTPP ist violett, relativ stabil und kann an der Luft gelagert werden. Es diente anschließend als Ausgangsverbindung für sämtliche weitere Sn(IV)Porphyrine. Charakteristische Daten von **(2)** sind in den Kapiteln 3.2 angeführt.

### 3.1.1.2 Darstellung von (OH)<sub>2</sub>SnTPP (3)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur<sup>[25]</sup> gemäß der nachfolgenden Reaktionsgleichung ausgehend von Cl<sub>2</sub>SnTPP und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



Die Ausbeute der Reaktion aus obiger Reaktionsgleichung beträgt 75%. Die Verbindung (3) ist violett, sehr stabil, kann an der Luft gelagert werden und stellt ein Hydrolyse-Produkt später erwähnter Porphyrine dar. Charakteristische Daten von (3) sind in den Kapiteln 3.2 angeführt.

### 3.1.1.3 Darstellung von F<sub>2</sub>SnTPP (4)

Der Synthese erfolgte auf 2 Arten. Der erste Weg erfolgte gemäß Adachi et al.<sup>[26]</sup> entsprechend der nachfolgenden Reaktionsgleichung, ausgehend von SnF<sub>2</sub> und TPPH<sub>2</sub>.



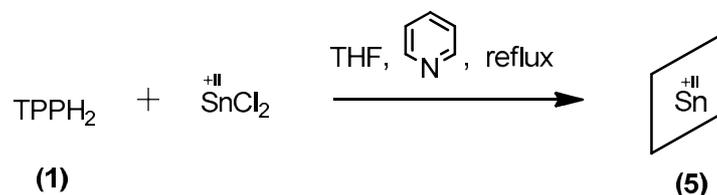
Die Ausbeute dieser Reaktion betrug nach 5h bei 150°C entsprechend <sup>1</sup>H-NMR lediglich 17% von Verbindung (4). Der restliche Teil des Porphyrins war unumgesetztes TPPH<sub>2</sub> (1). Aus diesem Grund wurde ein weiterer literaturbekannter Syntheseweg gemäß Arnold et al.<sup>[27]</sup> entsprechend nachfolgender Reaktionsgleichung gewählt.



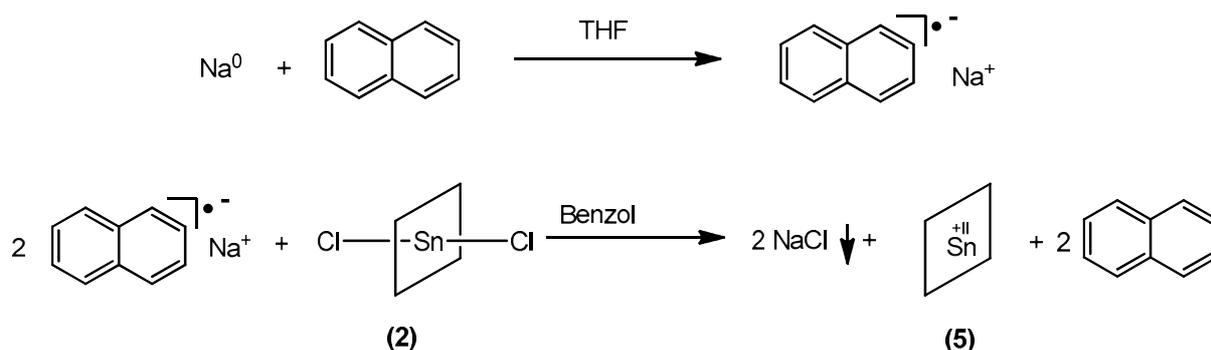
Die in der Literatur erwähnte Ausbeute von 80% konnte nicht erreicht werden, allerdings führte dieser Reaktionsweg zu einer vollständigen Umsetzung zu (4) gemäß <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>119</sup>Sn-NMR. F<sub>2</sub>SnTPP (4) ist violett, relativ stabil und kann ebenso an Luft gelagert werden. Charakteristische Daten von (4) sind in den Kapiteln 3.2 angeführt.

### 3.1.1.4 Darstellung von Sn(II)TPP (5)

Die Synthese erfolgte auf 2 Wege, wobei der erste Weg bereits literaturbekannt ist und gemäß nachfolgender Reaktionsgleichung erfolgt.<sup>[28]</sup>



Die angeführte Reaktion erfordert, über Essigsäureanhydrid, getrocknetes SnCl<sub>2</sub> und zusätzlich Molekularsieb in der Reaktionslösung. Ohne Chromatographie konnte keine vollständige Aufreinigung erzielt werden. Als Produkt erhält man ein Gemisch aus Cl<sub>2</sub>SnTPP und Sn(II)TPP. Zu reinem Sn(II)TPP gelangt man, wenn man das Cl<sub>2</sub>SnTPP mit dem Na Naphthylradikal-Anion reduziert.



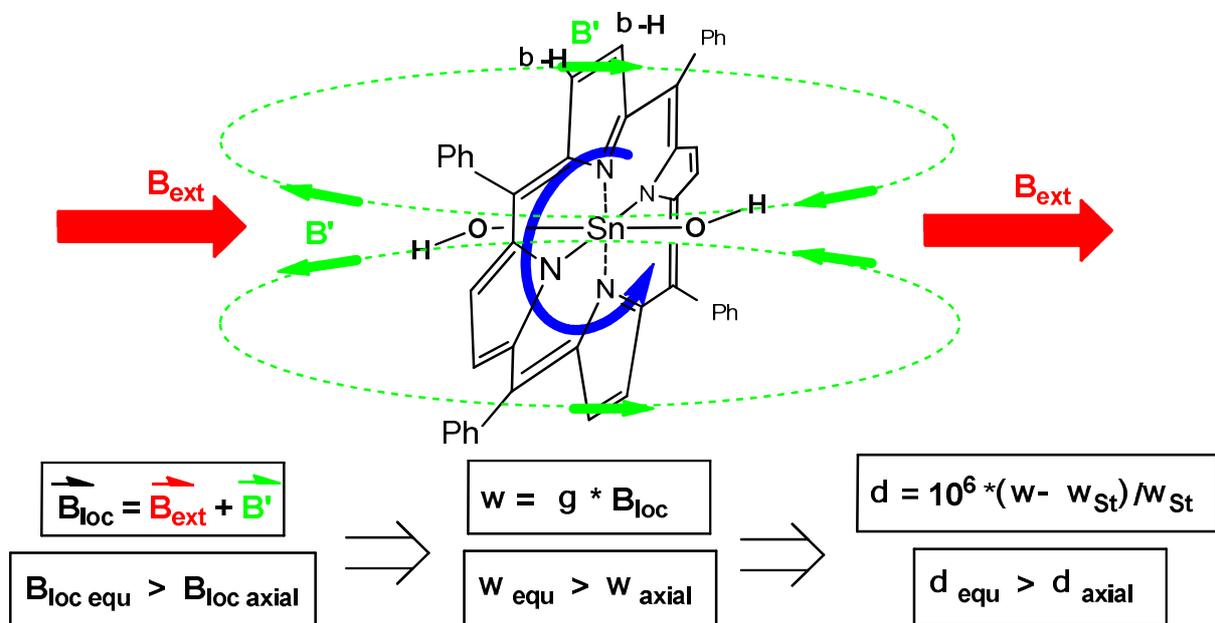
Nach der Aufarbeitung erhält man ein reines Produkt mit einer Ausbeute von 70%. Das erhaltene grüne Sn(II)TPP ist sehr oxidations- und hydrolyseempfindlich. Bei ungeeigneter Lagerung stellt sich rasch ein Farbumschlag von Grün nach Violett ein. Durch UV/VIS Messungen konnte gezeigt werden, dass eine Oxidation bei Anwesenheit von Licht deutlich schneller voranschreitet.

### 3.1.2 Charakterisierung der dargestellten Porphyrine

#### 3.1.2.1 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Die NMR-Signale messbarer Kerne in Porphyrinen zeigen je nach ihrer Lage im Porphyrin unterschiedliche Hochfeld- bzw. Tieffeldverschiebungen.<sup>[29]</sup> Die nachfolgende Abbildung 5 stellt dieses Verhalten für  $(\text{OH})_2\text{SnTPP}$  (**3**) dar. Sie zeigt schematisch, warum NMR-aktive Kerne im Zentrum des Porphyrins bzw. in, am Zentralatom gebundenen, Liganden (axiale Liganden) überwiegend hochfeldverschoben sind, Kerne am Außenring (äquatorial) jedoch eine Tieffeldverschiebung aufweisen.

Eine Erklärung dafür, lässt sich aus dem differentiellen Biot-Savart'schen Gesetz ableiten.<sup>[30]</sup> Ein, von einem externen Magnetfeld ( $B_{\text{ext}}$ ), induzierter diamagnetischer Ringstrom von Elektronen verursacht in seinem Zentrum ein Magnetfeld ( $B'$ ). Dieses Magnetfeld ( $B'$ ) wirkt gemäß der Lenz'schen Regel dem, den Ringstrom induzierenden, Magnetfeld ( $B_{\text{ext}}$ ) entgegen. Dies bedeutet weiter, dass das induzierte Magnetfeld an der Außenseite des Ringstromes in die gleiche Richtung wie das Magnetfeld  $B_{\text{ext}}$  wirken muss. Auf Grund der verschiedenen lokalen Magnetfelder ( $B_{\text{loc}}$ ) unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen von außerhalb und innerhalb des Ringstromes liegenden NMR-aktiven Kernen signifikant.



**Abbildung 5** Einfluss des diamagnetischen Ringstromes auf die chemische Verschiebung, B...magnetische Flussdichte [T], g...gyromagnetische Konstante [ $\text{s}^{-1} \text{T}^{-1}$ ], w...Resonanzfrequenz [ $\text{s}^{-1}$ ],  $w_{\text{St}}$ ...Resonanzfrequenz des Standard [ $\text{s}^{-1}$ ], d...chemische Verschiebung [ppm]

Aus diesem Ringstromeffekt ergeben sich, für das verwendete Tetraphenylporphyrin (TPP), charakteristische  $^1\text{H-NMR}$  Verschiebungen. Für  $^1\text{H-Kerne}$  am  $\beta\text{-C-Atom}$  ( $\beta\text{-H}$ ) erhält man tieffeld-verschobene Signale, für  $^1\text{H-Kerne}$  in der axialen Position des Porphyrins hingegen hochfeldverschobene chemische Verschiebungen. Die chemischen Verschiebungen der  $\beta\text{-H}$  Atome liegen im Bereich  $+8.8$  bis  $+9.4$  ppm<sup>[23]</sup> und dienen u.a. als Sonden für die Anzahl vorliegender Porphyrine bei NMR-spektroskopischer Untersuchung von Reaktionslösungen. Die Auswirkungen des Ringstromes auf  $^1\text{H-Kerne}$  in axialer Position sind stärker ausgeprägt, bewirken chemische Verschiebungen bis zu  $-8.1$  ppm und sind daher gut geeignet, Liganden in der axialen Position zu identifizieren.<sup>[23]</sup> Als generellen Trend lässt sich aus den bekannten chemischen Verschiebungen ableiten, dass der hochfeldverschobene Beitrag des Ringstromes größer wird, je näher der betrachtete  $^1\text{H-NMR}$  aktive Kern dem Zentrum des Porphyrins kommt.

Die chemische Verschiebung für das zentrale  $^{119}\text{Sn(IV)-Atom}$  liegt je nach axialen Liganden im Bereich  $-562$  bis  $-978$  ppm und stellt dadurch eine wichtige Sonde für die Bestimmung axialer Liganden dar. Chemische Verschiebungen für  $^{13}\text{C-Atome}$  des Sn(IV)Porphyringerüsts sind in der Literatur kaum vorhanden. Dies liegt vermutlich in der schlechten Löslichkeit der Porphyrine begründet. Charakteristische NMR-Verschiebungen der in 3.1 dargestellten Porphyrine sind in der nachfolgenden Tabelle 2 angeführt. Die  $^{119}\text{Sn-NMR}$  Verschiebung von **(5)** war bisweilen unbekannt.

**Tabelle 2** charakteristische NMR Verschiebungen in  $\text{CDCl}_3$ , in [ppm]

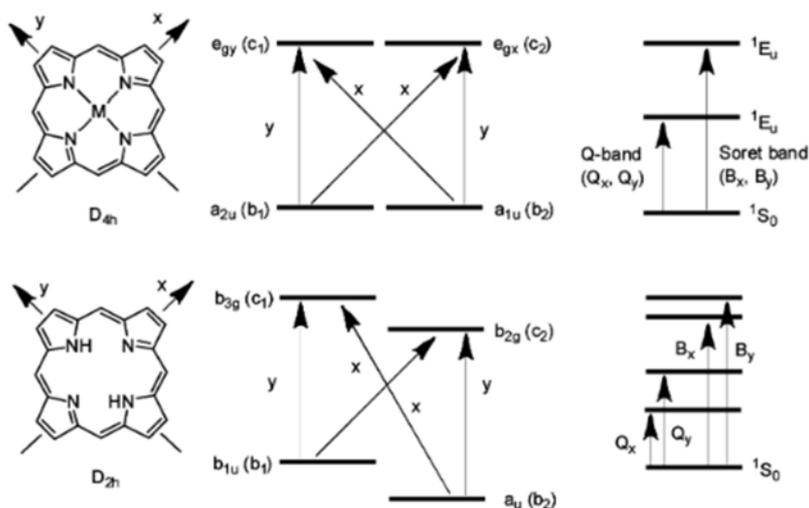
Nr.	Porphyrin	$\delta$ $^1\text{H}$				$\delta$ $^{119}\text{Sn}$	$\delta$ $^{19}\text{F}$
		$\beta\text{-H}$	o-H	m-H,p-H	axiale-H		
<b>(1)</b>	TPPH <sub>2</sub>	8.85	8.20	7.70-7.80	-2.70	-	-
<b>(2)</b>	Cl <sub>2</sub> SnTPP	9.22	8.33	7.80-7.89	-	-588.55	-
<b>(3)</b>	(OH) <sub>2</sub> SnTPP	9.14	8.34	7.79-7.89	-7.44	-567.99	-
<b>(4)</b>	F <sub>2</sub> SnTPP	9.23	8.36	7.80-7.90	-	-620.02	-143.76
<b>(5)</b>	Sn(II)TPP	9.02	8.25	7.75-7.85	-	-524.62	-

### 3.1.2.2 Charakterisierung mittels UV/VIS Spektroskopie

Das ausgedehnte konjugierte  $\pi$ -System eines Porphyrins führt zu elektronischen  $\pi\text{-}\pi^*$  Übergängen mit hohen Extinktionskoeffizienten. Eine verständliche Interpretation der intensivsten Peaks von Absorptionsspektren von Porphyrinen liefert das „Gouterman-4 Orbital Model“.<sup>[31],[32]</sup> Dabei werden sämtliche Absorptionsbanden den Übergängen zwischen 4 Molekülorbitalen zugeschrieben. Diese Orbitale sind: HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1. Betrachtet man die Situation eines Porphyrins mit der Symmetrie  $D_{4h}$ , so ergibt sich die in

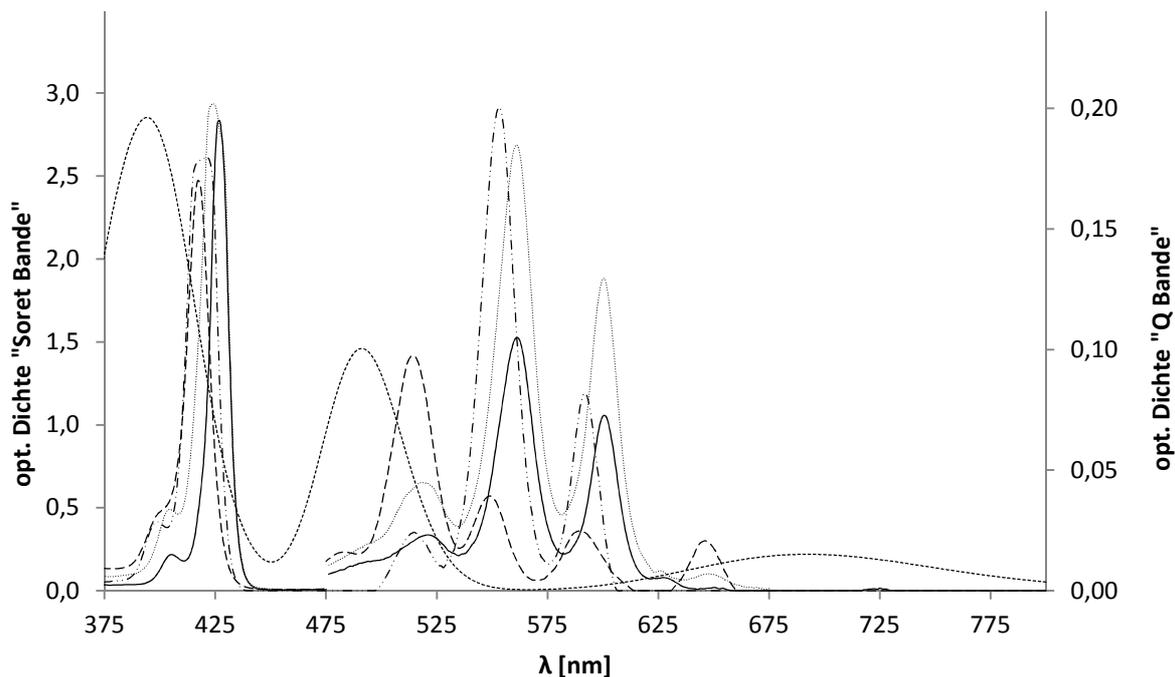
Abbildung 6 „oben“ dargestellte Orbitalanordnung. Die 4 eingezeichneten Übergänge sollten zu vier entarteten, jedoch unterschiedlich polarisierten, elektronischen Zuständen führen ( $a_{1u} \rightarrow e_{gy}$  and  $a_{2u} \rightarrow e_{gx}$  sind x-polarisiert). Diese vier, unterschiedlich polarisierten, iso-energetisch erscheinenden, angeregten Zustände werden jedoch über „configuration interaction“ gemischt und dabei energetisch aufgespalten. Man erhält zwei entartete energetisch niedrig liegende  ${}^1E_u$  Zustände mit geringer Oszillatorstärke ( $Q_x, Q_y$  – „Q Banden“) und zwei entartete energetisch höher liegende  ${}^1E_u$  Zustände mit hoher Oszillatorstärke ( $B_x, B_y$  – „Soret Bande“).<sup>[33]</sup> Das UV/VIS Spektrum eines Porphyrins mit  $D_{4h}$  Symmetrie sollte demnach zwei Absorptionsbanden zeigen. Die Annahme einer  $D_{4h}$  Symmetrie ist im verwendeten Tetraphenylporphyrin SnTPPX<sub>2</sub> nur dann gerechtfertigt, wenn eine planare Ringebeine vorliegt und die vier Phenylgruppen an der meso-Position sowie die beiden axialen Liganden X die  $D_{4h}$  Symmetrie unterstützen.

Liegt an Stelle der hohen  $D_{4h}$  Symmetrie die niedrigere Symmetrie (z.B.:  $D_{2h}$ ) vor, so ergibt sich (wie in der Abbildung 6 , „unten“ ersichtlich) eine weitere Aufspaltung der entarteten  ${}^1E_u$  Zustände und man erhält vier Absorptionsbanden.



**Abbildung 6** Vereinfachtes Gouterman 4 Orbital Model, Abbildung gemäß <sup>[33]</sup>

Axiale Substituenten, welche einen Einfluss auf die energetische Lage der am Übergang beteiligten Orbitale haben, verschieben das Absorptionsspektrum. Aus diesem Grund lassen die gemessenen Spektren Rückschlüsse auf die vorhandenen axialen Liganden zu. Vergleicht man den obigen theoretischen Ansatz mit den literaturbekannten und im Rahmen dieser Arbeit gemessenen UV/VIS Spektren (siehe Abbildung 7) dargestellter Porphyrine, so stellt man fest, dass bei den ausgewählten Spektren überwiegend 4 Absorptionsbanden zu sehen sind. Die Zuordnung einer niedrigeren Symmetrierasse als  $D_{4h}$  scheint in gelöster Form somit gerechtfertigt zu sein.



**Abbildung 7**, UV-VIS Absorptionen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  der Porphyrine, **(1)** (---), **(2)** (—), **(3)** (++++), **(4)** (-.-.-), **(5)** (- - -) in  $\text{C}_6\text{H}_6$

In der nachfolgenden Tabelle 3 sind die Absorptionsbanden und die Extinktionen der dargestellten Porphyrine angeführt. Diese stimmen gut mit den in der Literatur gefundenen Werten überein. <sup>[23]</sup> <sup>[34]</sup>

**Tabelle 3** charakteristische UV/VIS-Banden in  $\lambda$  nm ( $\epsilon \cdot 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

	Porphyrin	Soret - Bereich	Q-Bereich
<b>(1)</b>	TPPH <sub>2</sub>	417(2.47); 401(0.49)	514(0.097); 548(0.039); 590(0.025); 646(0.021)
<b>(2)</b>	Cl <sub>2</sub> SnTPP	427(2.84); 405(0.22)	520(0.023); 561(0.10); 600(0.07)
<b>(3)</b>	(OH) <sub>2</sub> SnTPP	425(2.94); 404(0.49)	518(0.04); 561(0.18); 600(0.13)
<b>(4)</b>	F <sub>2</sub> SnTPP	422(2.61); 399(0.42)	515(0.02); 553(0.20); 592(0.08)
<b>(5)</b>	Sn(II)TPP	374(1.15); 398(2.5)	492(1.46); 693(0.22)

Auffällig erscheinen hier die gemessenen Banden von **(5)**. Diese weichen grundlegend von den, für Sn(IV)-Porphyrine, üblichen Banden ab. Eine Erklärung dafür ist, dass das Sn in der Oxidationsstufe (+II) nicht in der Porphyrinebene sitzt, sich dadurch andere Symmetrien und somit auch andere Absorptionsspektren ergeben.<sup>[28]</sup> Des Weiteren besitzt das Sn(II) ein Elektronenpaar, wodurch Charge-Transfer-Übergänge vom Metall zum Porphyrin ( $P_z - e_g$ ) auftreten.<sup>[35]</sup> Es wird hier darauf hingewiesen, dass ein UV/VIS Spektrum von **(5)** auf Grund

der Oxidationsempfindlichkeit von Sn(II) nur in über  $K^0$  getrocknetem Benzol möglich war und nie vollständig rein erhalten wurde.

Betrachtet man die Porphyrine **(2)**, **(3)**, und **(4)**, so fällt auf, dass mit abnehmender Elektronegativität des axial substituierten Liganden die Aufspaltung der Orbitale abnimmt und sich sämtliche Banden bathochrom verschieben.

### 3.1.2.3 Charakterisierung mittels ATR-FTIR Spektroskopie

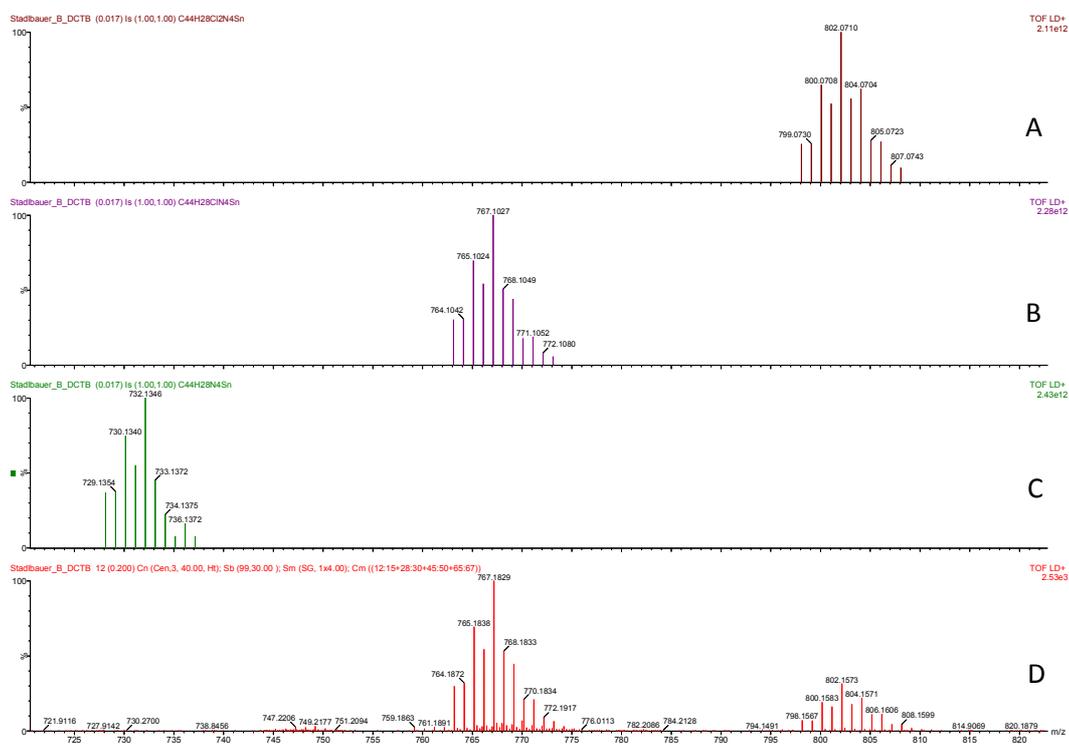
Die Vermessung der an Luft, zumindest kurzfristig, stabilen Porphyrine ermöglicht die Bestimmung bestimmter funktioneller Gruppen via ATR-FTIR Messung. Die Messung eignet sich auch zur schnellen Überprüfung der Reinheit von Porphyrinen, da die Lage (und u.U. die relativen Transmissionen) bestimmter Schwingungen des Porphyringerüsts molekulspezifische Eigenschaften sind. In der nachfolgenden Tabelle 4 sind die charakteristischsten Absorptionsbanden mit deren relativen Transmissionen von den Porphyrinen **(1)**, **(2)**, **(3)** und **(4)** angeführt. Die Messung von **(5)** konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Für eine zukünftige Messung sollte hierfür ein inerter Messaufbau angedacht werden. Die vollständigen gemessenen Spektren sind im Anhang ersichtlich. Charakteristische Banden von **(1)** stimmen sehr gut mit der Literatur überein.<sup>[36]</sup> Vergleicht man die literaturbekannten Banden<sup>[37]</sup> der funktionellen Gruppen von **(3)** ( $3.610$  und  $3.590\text{ cm}^{-1}$ ), so stellt man die gleiche Anzahl und Intensität der Banden, jedoch geringe Abweichungen bei der Lage der Banden von ca.  $10\text{ cm}^{-1}$  fest. Dieser Umstand könnte darauf zurückzuführen sein, dass in der Literatur **(3)** im Transmissionsmodus in „Nujol mull“ vermessen wurde.

**Tabelle 4** ATR-FTIR ausgewählte Signale und relative Transmissionen

	Porphyrin	funkt. Gruppen [ $\text{cm}^{-1}$ ]	ausgewählte Gerüstschwingungen [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<b>(1)</b>	TPPH <sub>2</sub>	3.306(1.00), 3.053(0.98), 3.016(0.99)	1.596(1.00), 966(0.76), 516(0.89), 498(0.96)
<b>(2)</b>	Cl <sub>2</sub> SnTPP	-	1.595(1.00), 558(0.99), 526(0.96)
<b>(3)</b>	(OH) <sub>2</sub> SnTPP	3.621(0.99), 3.601(1.00)	1.596(1.00), 557(0.70), 529(0.90)
<b>(4)</b>	F <sub>2</sub> SnTPP	-	1.593(1.00), 549(0.75), 534(0.69)
<b>(5)</b>	Sn(II)TPP	k.A	k.A

### 3.1.2.4 Charakterisierung mittels MALDI-TOF-MS

Verbindung **(2)** wurde für Vergleichszwecke mit später untersuchten Porphyrinen mit MALDI-TOF-MS untersucht. Dabei wurde die Laser-Ionisierung direkt ohne Matrix und mit den beiden gängigen Matrix-Materialien Dithranol ( $C_{14}H_{10}O_3$ ) und DCTB ( $C_{17}H_{18}N_2$ ) durchgeführt. Üblicherweise werden Matrixmaterialien eingesetzt, um schonendere Ionisierungen des Analyten zu erzielen. Es zeigte sich, dass die gefundenen Ionen den Molekülfragmenten  $(M)^+$ ,  $(M-Cl)^+$  und  $(M-2Cl)^+$  zuordenbar sind. Wobei der Molekülpeak  $(M)^+$  nur bei Verwendung der Matrix DCTB zu beobachten ist. Ein typisches MALDI-TOF-MS Spektrum mit der verwendeten Matrix DCTB ist in der Abbildung 8 ersichtlich. Bei Verwendung der Matrix Dithranol zeigt sich ein zusätzliches Signal bei  $(M-2Cl+C_{14}H_{10}O_3-H)^+$  welches auf die Reaktion des Porphyrins mit einem Dithranol hinweist.



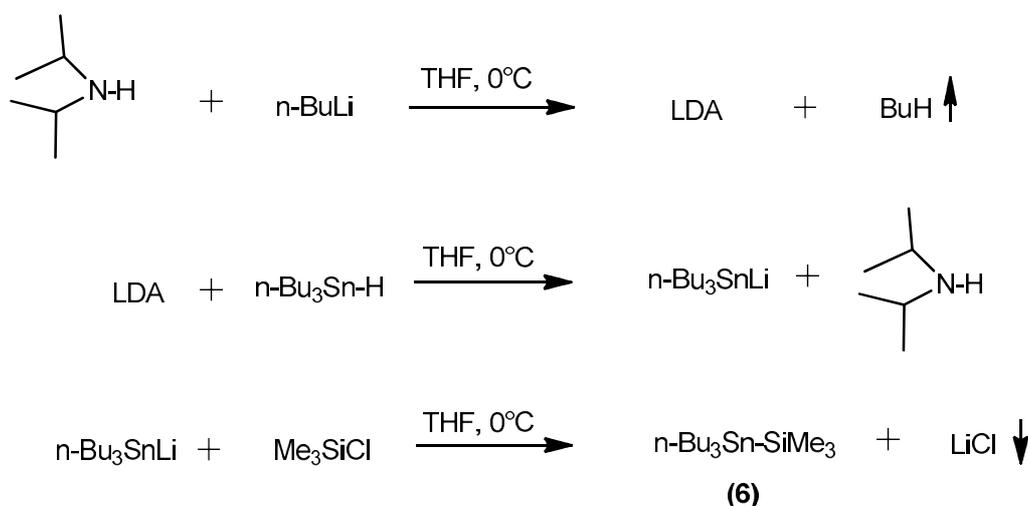
**Abbildung 8** MALDI-TOF-Spektrum von **(2)** in DCTB, gemessenes Spektrum: D, theoretische Isotopenmuster für  $(M)^+$ : A,  $(M-Cl)^+$ : B,  $(M-2Cl)^+$ : C

## 3.2 Darstellung und Charakterisierung der Me<sub>3</sub>Si-substituierten Ausgangsverbindungen

### 3.2.1 Darstellung der Me<sub>3</sub>Si-substituierten Ausgangsverbindungen

#### 3.2.1.1 Darstellung von n-Bu<sub>3</sub>SnSiMe<sub>3</sub>

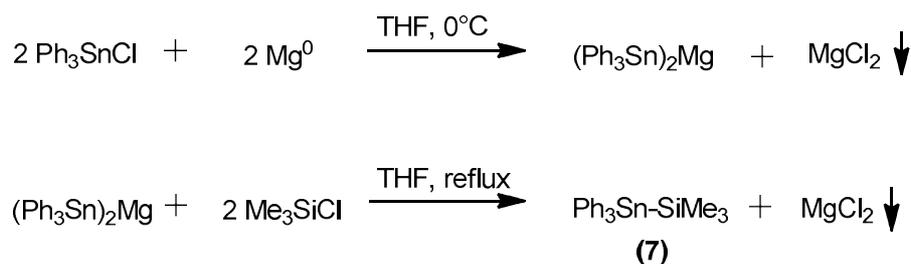
Die Reaktion erfolgte in Anlehnung an die Literatur<sup>[38]</sup> entsprechend der nachfolgenden Reaktionsgleichung.



Nach einer Aufreinigung durch Vakuumdestillation erhält man eine klare ölige Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 68%. Die Lagerung erfolgte im Schlenkkolben bei 5°C. Die Charakterisierung erfolgte über <sup>1</sup>H-, <sup>119</sup>Sn- und <sup>29</sup>Si- NMR-Spektroskopie. Die wichtigsten NMR-Parameter sind in Kapitel 3.2.2 angeführt.

#### 3.2.1.2 Darstellung von Ph<sub>3</sub>SnSiMe<sub>3</sub>

Die Reaktion erfolgte in Anlehnung an die Literatur<sup>[39]</sup> entsprechend der nachfolgenden Reaktionsgleichung.



Nach Umkristallisation in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhält man farblose Kristalle mit einer Ausbeute von 62%. Die Lagerung erfolgte in der Glovebox. Die Charakterisierung erfolgte über  $^1\text{H}$ -,  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{29}\text{Si}$ - NMR-Spektroskopie. Die wichtigsten NMR-Parameter sind in Kapitel 3.2.2 angeführt.

### 3.2.2 Charakterisierung der $\text{Me}_3\text{Si}$ -substituierten Ausgangsverbindungen

Die Charakterisierung erfolgte über NMR-Spektroskopie. In der nachfolgenden Tabelle 5 sind die charakteristischen NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten angeführt.

**Tabelle 5** charakteristische NMR- Daten  $\delta$  [ppm],  $^1\text{J}$  [Hz] für **(6)**, **(7)** in  $\text{CDCl}_3$

	Verbindung	$^1\text{H}$ , $\text{Me}_3\text{Si}$	$^{29}\text{Si}$	$^{119}\text{Sn}$	$^1\text{J}_{^{117}/^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si}}$
<b>(6)</b>	$\text{Bu}_3\text{SnSiMe}_3$	0.19	-10.58	-120.86	554.94 / 580.73
<b>(7)</b>	$\text{Ph}_3\text{SnSiMe}_3$	0.48	-5.99	-171.91	663.07 / 633.66

Es konnten keine literaturbekannten Angaben zu den  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR Signalen für **(6)** und **(7)** gefunden werden. Ein mögliches Oxidationsprodukt von **(6)**, ist  $n\text{-Bu}_3\text{SnOSiMe}_3$  und konnte nicht bei den literaturbekannten  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR Signalen von +76.4 ppm und +5.6 ppm gefunden werden.<sup>[40]</sup> Vergleicht man weiter die literaturbekannten<sup>[41, 42]</sup>  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR Signale der Gruppe  $(\text{Me}_3\text{Si})_n\text{Sn}(\text{R})_{4-n}$  (siehe Tabelle 6) mit **(6)** und **(7)**, so stellt man fest, dass die für **(6)** und **(7)** gefundenen Signale und Kopplungen gut in die Reihe dieser Gruppe passen.

**Tabelle 6** charakteristische NMR- Daten  $\delta$  [ppm],  $^1\text{J}$  [Hz] für  $(\text{Me}_3\text{Si})_n\text{Sn}(\text{R})_{4-n}$

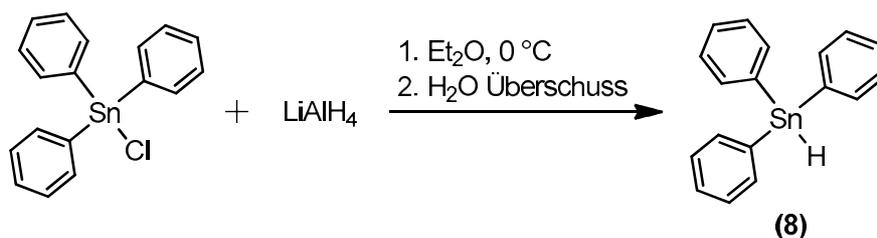
R	n	$^{29}\text{Si}$	$^{119}\text{Sn}$	$^1\text{J}_{^{117}/^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si}}$	Anm.
Ph	2	-7.0	-255.2	520/---	$\text{D}_2\text{O}$ -Kap. in Pentan
Me	2	-10.4	-274.4	525/---	$\text{C}_6\text{D}_6$
-	4	-9.74	-664.4	351/335	$\text{D}_2\text{O}$ -Kap. in DME

### 3.3 Darstellung und Charakterisierung der Ph<sub>3</sub>Sn–M Spezies

#### 3.3.1 Darstellung der Ph<sub>3</sub>Sn-M Spezies

##### 3.3.1.1 Darstellung von Ph<sub>3</sub>SnH (8)

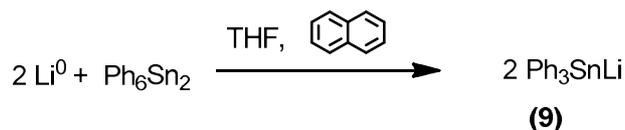
Die Darstellung von Ph<sub>3</sub>SnH erfolgte entsprechend der Literatur<sup>[43]</sup> ausgehend von Ph<sub>3</sub>SnCl gemäß der nachfolgenden Reaktionsgleichung.



Man erhält eine ölige, milchige Substanz mit hoher Ausbeute. Die Verbindung kristallisiert im Gefrierschrank aus und wurde dort im Schlenkcolben gelagert. Die Charakterisierung erfolgte über <sup>1</sup>H-, <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektroskopie. Die wichtigsten NMR-Parameter sind in Kapitel 3.3.2.1 angeführt.

##### 3.3.1.2 Darstellung von Ph<sub>3</sub>SnLi (9)

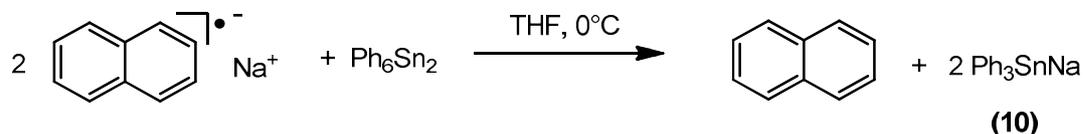
Die Darstellung von Ph<sub>3</sub>SnLi erfolgte in Anlehnung an die Literatur<sup>[44]</sup> gemäß der nachfolgenden Reaktionsgleichung.



Die Reaktion vollzieht sich über 1 Woche und färbt die Lösung bräunlich. <sup>1</sup>H-NMR und <sup>119</sup>Sn-NMR zeigen das Vorliegen einer reinen Substanz. Verbindung (9) wurde vor Gebrauch hergestellt und in gelöster Form in weiteren Reaktionen eingesetzt. Die Charakterisierung erfolgte über <sup>1</sup>H-, <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektroskopie. Die wichtigsten NMR-Parameter sind in Kapitel 3.3.2.2 angeführt.

### 3.3.1.2 Darstellung von $\text{Ph}_3\text{SnNa}$ (**10**)

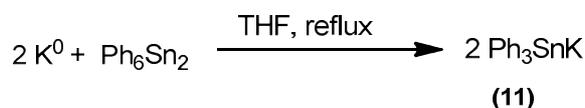
Die Darstellung von  $\text{Ph}_3\text{SnLi}$  erfolgte entsprechend der Literatur<sup>[44]</sup> gemäß der nachfolgenden Reaktionsgleichung.



Man erhält eine orange-gelbe Lösung, welche gemäß  $^1\text{H-NMR}$  und  $^{119}\text{Sn-NMR}$  neben Naphthalin in reiner Form vorliegt. Verbindung (**10**) wurde wie (**9**) vor Gebrauch hergestellt und direkt in gelöster Form weiterreagiert. Die wichtigsten NMR-Parameter sind in Kapitel 3.3.2.2 angeführt.

### 3.3.1.3 Darstellung von $\text{Ph}_3\text{SnK}$ (**11**)

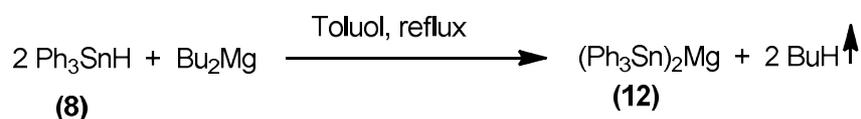
Der Versuch zur Darstellung von  $\text{Ph}_3\text{SnK}$  erfolgte entsprechend der nachfolgenden Reaktionsgleichung.



Die Reaktion führte zu einer gelben Lösung, welche gemäß  $^{119}\text{Sn-NMR}$  drei unterschiedliche Signale bei -93.79, -107.35 und -129.14 ppm im Verhältnis 1:4:2 aufweist. Die chemische Verschiebung bei -129.14 ppm könnte gemäß Literatur<sup>[45]</sup> auf  $\text{Ph}_4\text{Sn}$  zurückzuführen sein und weist auf eine bevorzugt Arylgruppen-Wanderung beim Erwärmen von Aryl-Sn Verbindungen hin. Die chemische Verschiebung bei -93.79 ppm konnte nicht eindeutig zugeordnet werden, liegt jedoch nahe der literaturbekannten<sup>[46]</sup> chemischen Verschiebung von -86 ppm für  $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{O}$ . Die wichtigsten NMR-Parameter für (**11**) sind in Kapitel 3.3.2.2 angeführt.

### 3.3.1.4 Darstellung von $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Mg}$ (**12**)

Der Versuch zur Darstellung von  $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Mg}$  erfolgte in Anlehnung an die Literatur<sup>[47]</sup> gemäß der nachfolgenden Reaktionsgleichung.



Die Reaktion führte zu einer gelben Lösung, welche gemäß  $^{119}\text{Sn}$ -NMR zwei unterschiedliche Signale bei -98.27 und -129.06 ppm aufzeigt. Wie für Verbindung **(11)** wird auch hier vermutet, dass die Erwärmung zur Phenylgruppenwanderung führt und  $\text{Ph}_4\text{Sn}$  (bei -129.06 ppm) als Nebenprodukt entsteht.

### 3.3.2 Charakterisierung der $\text{Ph}_3\text{Sn-M}$ Spezies

#### 3.3.2.1 Charakterisierung von $\text{Ph}_3\text{SnH}$ (**8**)

Die Charakterisierung erfolgte über  $^1\text{H}$ - u.  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie. Die gemessenen Parameter ( $^{119}\text{Sn}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -163.28,  $^1J_{^{117}/^{119}\text{Sn}^1\text{H}}$ : 1947/1860 Hz) stimmen sehr gut mit den in der Literatur gefundenen Werten<sup>[48]</sup> überein ( $^{119}\text{Sn}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): -162.8,  $^1J_{^{117}/^{119}\text{Sn}^1\text{H}}$ : 1934/1848 Hz).

#### 3.3.2.2 Charakterisierung von $(\text{Ph}_3\text{Sn}^-)_x\text{M}^{+x}$

Die Charakterisierung erfolgte über NMR-Spektroskopie. Die wichtigsten Parameter sind in der nachfolgenden Tabelle 7 angeführt.

**Tabelle 7** charakteristische  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Verschiebungen  $\delta$  für  $(\text{Ph}_3\text{Sn}^-)_x\text{M}^{+x}$  in [ppm]

	M	R	$^{119}\text{Sn}$	Anm.
<b>(9)</b>	Li	Ph	-103,52	THF mit $\text{D}_2\text{O}$ Kap.
<b>(10)</b>	Na	Ph	-104,4	THF mit $\text{D}_2\text{O}$ Kap.
<b>(11)</b>	K	Ph	-107,35	THF mit $\text{D}_2\text{O}$ Kap
<b>(12)</b>	Mg	Ph	-98,27/-94,54	Toluol/THF mit $\text{D}_2\text{O}$ Kap.

In der Literatur konnte Zugang zu den  $^{119}\text{Sn}$ -NMR chemischen Verschiebungen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  für **(9)** bei -105.3<sup>[49]</sup> und für **(10)** bei -105 ppm<sup>[50]</sup> gefunden werden.

Vergleicht man die gefundenen  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Verschiebungen aus Tabelle 7 mit den literaturbekannten<sup>[41]</sup> Verschiebungen der Gruppe  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sn}^-)_x\text{M}^{+x}$ , so stellt man eine ähnliche, jedoch nicht so stark ausgeprägte Reihung der chemischen Verschiebungen fest. Mit zunehmender Kernladungszahl des elektropositiven Metalls steigt die magnetische Abschirmung am Sn-Atom und steigt die Hochfeldverschiebung des NMR Signals des beteiligten  $^{119}\text{Sn}$ -Atoms.



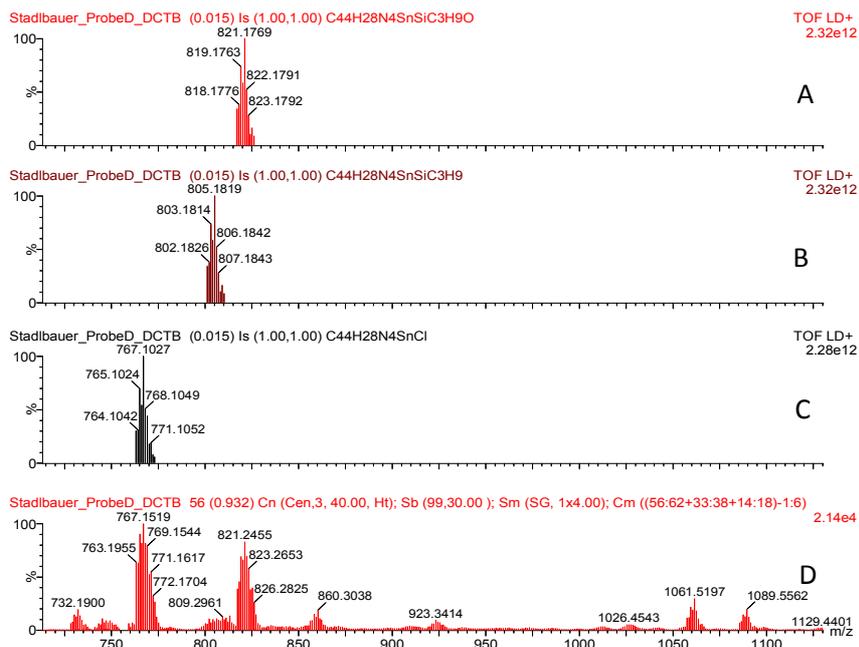
Lösungsmitteln Veränderungen auftreten. Demnach finden keine Reaktionen in Toluol und Chloroform statt. Da sich das Zentralatom Sn(IV) in den Verbindungen **(2)** und **(4)** bereits in der Koordinationszahl 6 befindet, erscheint es möglich, dass für eine erfolgreiche Reaktion zuerst ein Übergangszustand, *via* Elimination eines axialen Liganden X, gebildet werden muss. Da Eliminierungsreaktionen überwiegend nur in polaren Lösungsmitteln stattfinden, könnte die obige Annahme des Übergangszustandes, für die beobachteten Reaktionen zutreffend sein.

Betrachtet man die gefundenen  $^{119}\text{Sn}$ - NMR Verschiebungen, findet man neben nicht reproduzierbaren Signalen auch ein reproduzierbares Signal bei -613 ppm. Ein ebenso reproduzierbares hochfeldverschobenes Signal findet man im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum bei ca. -2.8 ppm. Wählt man sorgfältige Integrationsbedingungen und setzt die so gemessenen Integrale zwischen den Signalen bei -2.8 ppm und den beobachteten  $\beta$ - $^1\text{H}$  Signalen in Relation, so findet man ein ganzzahliges Vielfaches im Verhältnis 9:8 bzw. 18:8. Betrachtet man die gesammelten  $^{29}\text{Si}$ -NMR Verschiebungen, so stellt man keine reproduzierbaren Signale fest. Das erwartete  $^{29}\text{Si}$ -NMR Signal für  $\text{Me}_3\text{SiX}$  im Bereich +30 bis +32 ppm wurde nur zweimal gefunden.

Wären die Reaktionen wie in obiger Reaktionsgleichung verlaufen, so hätte man im  $^1\text{H}$ -NMR vermutlich ähnlich zu  $\text{Co(III)OEP}(\text{SnPh}_3)^{[18]}$  drei hochfeldverschobene Signale im Bereich +4 bis +6 ppm für die aromatischen H-Atome der  $\text{Ph}_3\text{Sn}$  Gruppe beobachten müssen. Des Weiteren hätten die Integrale dieser  $^1\text{H}$ -Signale mit einem der gefundenen  $\beta$ - $^1\text{H}$  Signale im Verhältnis 12:12:6:8 stehen müssen. Die gefundenen Signale bei -2.8 ppm weisen daher besser auf die Addition von  $\text{Me}_3\text{Si}$  Gruppen in der axialen Position hin. Der Vergleich mit den  $^1\text{H}$  Signalen der literaturbekannten  $^{[22]}$  Verbindung  $\text{Et}_2\text{SnTPP}$  zeigt, dass das gefundene Signal bei -2.8 ppm im Bereich des Signals der Methylgruppe in  $\text{Et}_2\text{SnTPP}$  (-3.58 ppm) liegt.

Zumindest für die Reaktion H (Tabelle 8) erscheint die Annahme einer axialen  $\text{Me}_3\text{Si}$  Gruppe gesichert, da hier neben den  $^1\text{H}$ -NMR Daten auch ein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Signal bei -45.48 ppm auftaucht, welches auf die Bildung von  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  hinweist. Zur weiteren Untersuchung, wurde die Reaktionslösung bis zur Trockene eingengt und vom festen Rückstand ein MALDI-TOF-MS vermessen.

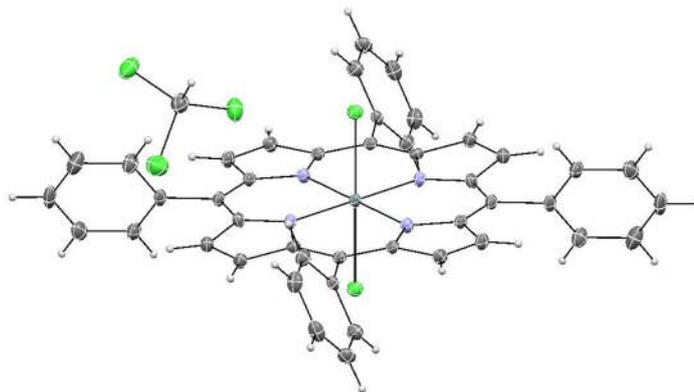
Das MALDI-TOF-MS Spektrum (gemessen in der Matrix DCTB ( $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$ )) des Rückstandes ist in Abbildung 9 dargestellt.



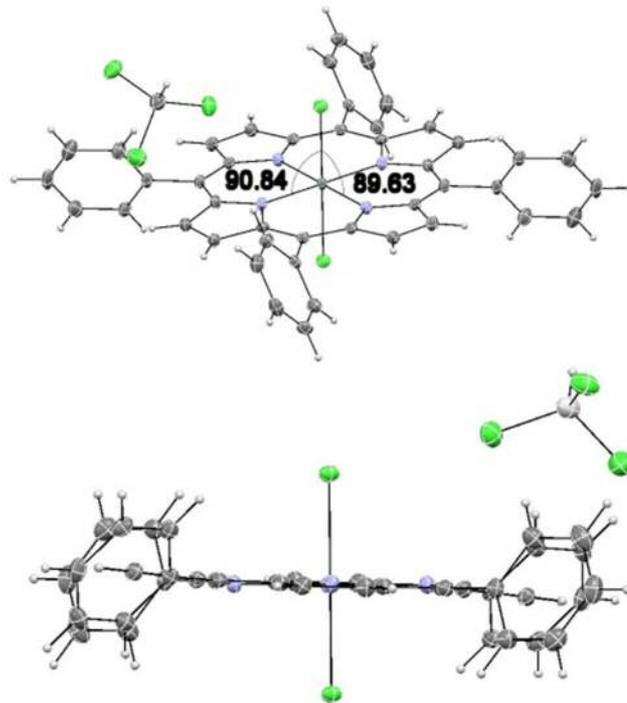
**Abbildung 9** MALDI-TOF-MS Spektrum der Reaktionslösung H, gemessenes Spektrum: D, theoretische Isotopenmuster für  $((\text{Me}_3\text{SiO})_1\text{SnTPP})^+$ : A,  $((\text{Me}_3\text{Si})_1\text{SnTPP})^+$ : B,  $(\text{Cl}_1\text{SnTPP})^+$ : C

Es zeigt ein Mehrkomponentengemisch, wobei die intensivsten Signale bei  $m/z = 767$  und  $821$  den beiden Ionen  $[\text{ClSnTPP}]^+$  und  $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{SnTPPO}]^+$  zugeordnet werden können. Das erwartete Signal für  $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{SnTPP}]^+$  bei  $m/z=805$  konnte nicht eindeutig gefunden werden. In diesem Bereich liegt vermutlich eine Überlagerung mehrerer Ionen vor (z.B.:  $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{SnTPP}]^+$  und  $[\text{Cl}_2\text{SnTPP}]^+$ ). Die Anwesenheit des Sauerstoffes im Signal von  $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{SnTPPO}]^+$  könnte auf eine Oxidation bei der Probenvorbereitung hinweisen, oder die Ursache einer Oxidation der Reaktionslösung sein.

Versuche um aus Reaktionslösungen Einkristalle zu züchten führten zu bläulichen prismatischen Kristallen, welche nach Einkristall-Strukturanalyse als  $\text{Cl}_2\text{SnTPP}$  identifiziert werden konnten. Die gemessene Kristallstruktur ist literaturbekannt<sup>[51]</sup> und in den nachfolgenden Abbildungen 10 und 11 ersichtlich.



**Abbildung 10** Kristallstruktur von  $\text{Cl}_2\text{SnTPP}$  (2)



**Abbildung 11** geometrische Gegebenheiten von **(2)**

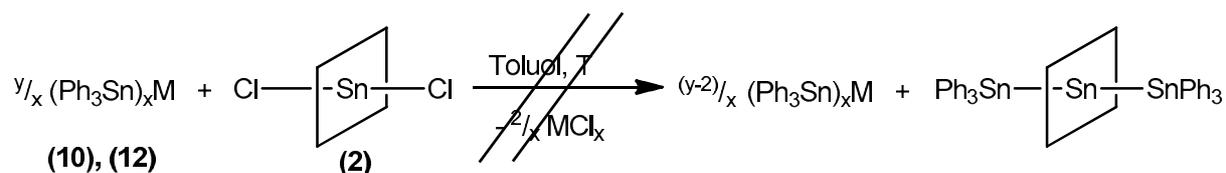
Die gesammelten Daten dieses Reaktionstypes weisen für  $^1\text{H-NMR}$  Signale reproduzierbare, für  $^{119}\text{Sn-NMR}$  Signale teilweise reproduzierbare und für  $^{29}\text{Si-NMR}$  Signale keine reproduzierbaren Ergebnisse auf. Schließt man aus den reproduzierbaren Daten auf eine ablaufende chemische Reaktion, so trifft die nachfolgende Reaktionsgleichung besser zu als die eingangs angedachte.



Eingehender untersuchen, sollte man die Reaktion G mit **(4)** als Edukt. Es konnte hierbei ein eindeutiger Nachweis für  $\text{Me}_3\text{SiF}$  als Abgangsgruppe mittels  $^1\text{H-}$ ,  $^{19}\text{F-}$  und  $^{29}\text{Si-NMR}$  erbracht werden.  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 0.19 (d,  $^3J_{\text{H}^{19}\text{F}}$  7.4 Hz),  $^{19}\text{F-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : -157.8(m,  $^3J_{\text{H}^{19}\text{F}}$  7.4 Hz),  $^{29}\text{Si-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 32.2(d,  $^1J_{\text{Si}^{29}\text{F}}$  97.6 Hz). Die Anwesenheit des hochfeldverschobenen  $^1\text{H-NMR}$  Signales bei -2.8 ppm, die im  $^{29}\text{Si-NMR}$  auftretenden Signale bei 13.02 und 9.68 ppm sowie die Vielzahl an  $^{119}\text{Sn-NMR}$  Signalen weisen jedoch auch hier auf eine eher unselektive Reaktion hin.

## 4.2 Versuche zur Darstellung der Zielverbindung über Wurtzkupplung

Als möglicher Weg zur Bindung eines  $R_3Sn$  Liganden an das zentrale Sn(IV) Atom des Porphyrins wurden „Wurtzkupplungsreaktionen“ untersucht. Wurtzkupplungsreaktionen weisen, auf Grund der hohen Bildungsenthalpie des dabei ausgefallenen Salzes, eine hohe Triebkraft auf. Hierzu wurde im ersten Schritt, wie in 3.3.1 beschrieben, das entsprechende Stannid  $R_3SnM$  hergestellt ( $M=Na, Mg$ ) und im zweiten Schritt weiter mit  $Cl_2SnTPP$  versucht entsprechend der nachfolgenden Reaktionsgleichung umzusetzen.



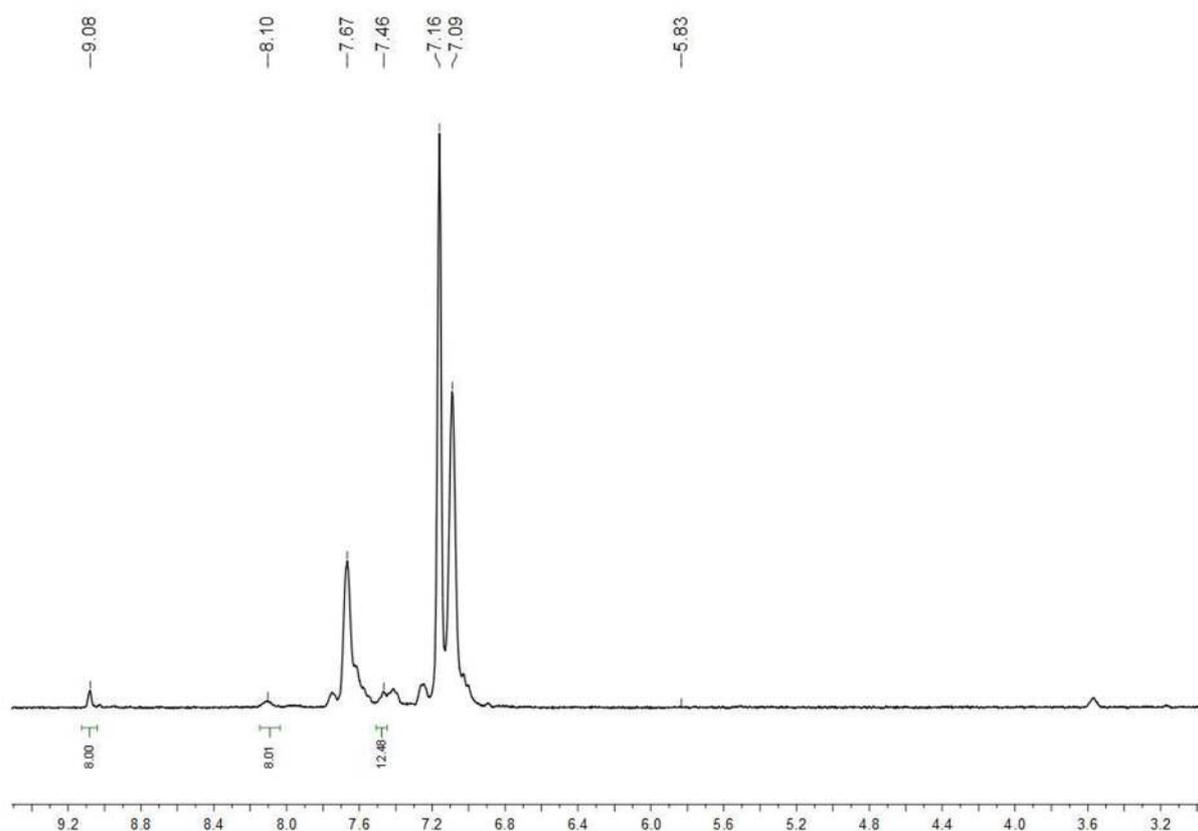
Im zweiten Schritt wurden dabei unterschiedliche Stöchiometrie, unterschiedliche Temperaturen, sowie eine unterschiedliche Zugabe-Reihenfolge untersucht. Analytisch untersucht wurden die jeweiligen Versuche mittels  $^1H$ -NMR und  $^{119}Sn$ -NMR Spektroskopie. In der nachfolgenden Tabelle 9 sind die genauen Parameter sowie die gefundenen  $^{119}Sn$ -NMR Signale angeführt.

**Tabelle 9** gefundene  $^{119}Sn$  NMR-shifts zu Wurtzkupplungsversuchen

	erstes Reagenz	zweites Reagenz	M	Y	Temperatur [°C]	Farbe	$^{119}Sn$ – NMR shifts [ppm]
I	(2)	(10)	Na	2	-40	grün	-141; -523
J	(2)	(10)	Na	2	0	grün	-141; -522
K	(2)	(12)	Mg	2	0	grün/blau	-142; -216; -229; -524
L	(10)	(2)	Na	2	0	grün/blau	-141; -229; -523
M	(10)	(2)	Na	4	0	grün/blau	-122 bis -136; -141; -229; -523
N	(10)	(2)	Na	2	25	grün	-141; (-523)

In der Tabelle 9 wird ersichtlich, dass sich in den durchgeführten Versuchen eine selektive Reaktion vollzieht, welche zu den zwei  $^{119}Sn$ -NMR Signalen von -141 und -523 ppm führt. Das Signal bei -141 ppm weist nach längerer Messung Satelliten mit einer Kopplungskonstante von ca. 4270 Hz auf. Wäre die Reaktion gemäß der obigen Reaktionsgleichung verlaufen, hätte man bei den beiden Signalen andere charakteristische Kopplungsmuster auf Grund der benachbarten  $^{119}Sn$  und  $^{117}Sn$  Kerne beobachten müssen. So hätte das  $^{119}Sn$  Signal bei -523 ppm  $^1J$  – Kopplungen zu  $^{119}Sn$  und  $^{117}Sn$ -Atomen der  $Ph_3Sn$  – Gruppe zeigen müssen. Ebenso hätte man für das zweite Signal bei -141 ppm

dieselbe  $^1\text{J}$  - Kopplung, sowie zusätzlich eine  $^2\text{J}$  - Kopplung zum  $^{117}\text{Sn}$  der gegenüberliegenden  $\text{Ph}_3\text{Sn}$  - Gruppe finden müssen. Weiters ist in der nachfolgenden Abbildung 12 ein typisches zur Reaktion gehörendes  $^1\text{H}$  - NMR Spektrum abgebildet. Dieses Spektrum wurde nach der Aufarbeitung aufgenommen. Dabei wurde das Lösungsmittel am Vakuum abkondensiert, der Rückstand in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen und im NMR vermessen.



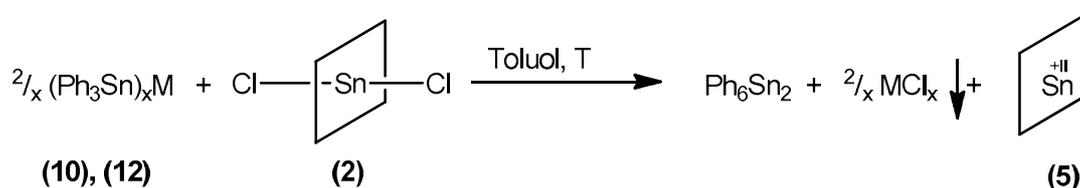
**Abbildung 12**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum einer aufgearbeiteten Reaktionslösung nach Wurtzkupplungsversuch in  $\text{C}_6\text{D}_6$

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt im Wesentlichen ein Porphyrin durch die Signale: 9.08 ppm ( $\beta$ -H, 8H); 8.10 ppm (o-H, 8H); 7.47 ppm (m-, p-H, 12H) und neben dem Lösungsmittel bei 7.16 ppm weitere 2 Signale bei 7.67 und 7.09 ppm. Augenscheinlich ist hier die schlechte Löslichkeit des Porphyrins in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , wodurch die übrigen Signale mächtig gegenüber dem Porphyrin erscheinen.

Hätte die Reaktion gemäß der obigen Reaktionsgleichung stattgefunden, so hätte man auf Grund des Ringstromeffektes des Porphyrins (Erklärung siehe 3.1.2.1) eine Hochfeldverschiebung vor allem der ortho-Wasserstoffatome am Aromaten der axial positionierten  $\text{Ph}_3\text{Sn}$  Gruppe in den Bereich +4 bis +6 ppm <sup>[18]</sup> beobachten müssen.

In diesem Bereich befindet sich allerdings nur ein Restlösungsmittelsignal von THF bei 3.57 ppm. Engt man die Reaktionslösung bis zur Trockene ein, nimmt den Rückstand in wenig Toluol auf und lagert bei -14 °C, so erhält man kleine klare Kristalle. Nach der Untersuchung eines Einkristalls im XRD erhält man eine Einheitszelle, welche sehr stark mit der bereits bekannten Einheitszelle von  $\text{Ph}_6\text{Sn}_2$  übereinstimmt. Ebenso stimmt die gefundene  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Verschiebung in  $\text{C}_6\text{D}_6$  von -141 ppm gut mit dem in der Literatur<sup>[52]</sup> erwähnten Wert für  $\text{Ph}_6\text{Sn}_2$  in  $\text{CDCl}_3$  von -143.6 ppm überein. Die gefundene  $^1J_{^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn}}$  Kopplungskonstante von 4.270 Hz weicht geringfügig von den Werten der Literatur (4.470 Hz) ab.<sup>[53]</sup> Misst man zur Überprüfung ein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum von kristallisiertem  $\text{Ph}_6\text{Sn}_2$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , so erhält man ein Signal bei -141.6 ppm ( $^1J_{^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn}}$  4260 Hz). Die gefundene  $^{119}\text{Sn}$  – NMR Verschiebung bei -523 ppm stimmt mit dem für **(5)** in 3.1.2.1 gemessenen Wert gut überein. Die gefundenen  $^1\text{H}$ -NMR Signale stimmen ebenso gut mit jenen von **(5)** überein.<sup>[28]</sup> Versuche, von **(5)** Einkristalle zu züchten schlugen fehl. Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR konnte gezeigt werden, dass **(5)** luftempfindlich ist. Nach 6h Messzeit in einer verschlossenen NMR-Probe tauchte neben dem Signal von **(5)** ein zusätzliches Signal im Sn(IV)Porphyrin-Bereich bei -557 ppm im Verhältnis 12:1 auf. Nach weiteren 5h Messzeit veränderte sich das Verhältnis auf 4:1. Ausschließen kann man hierbei die Bildung von **(3)**, da dieses gemäß Tabelle 10 eine chemische Verschiebung von -567 ppm aufweist. Signifikanter sichtbar wird die Empfindlichkeit von **(5)** in der um den Faktor 500 verdünnten Lösung zur UV/VIS Messung. Hier tritt bereits eine Umsetzung zu einem Sn(IV)-Porphyrin nach wenigen Minuten ein. Die Lösung verfärbt sich dabei von Grün nach Violett/Braun.

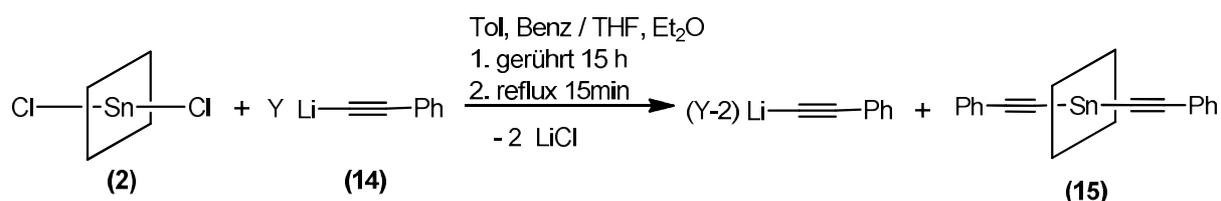
Fasst man die oben erwähnten Beobachtungen zusammen, so tritt an die Stelle der angedachten Wurtzkupplungsreaktion die in der nachfolgenden Reaktionsgleichung dargestellte selektive reduktive Eliminierung auf.



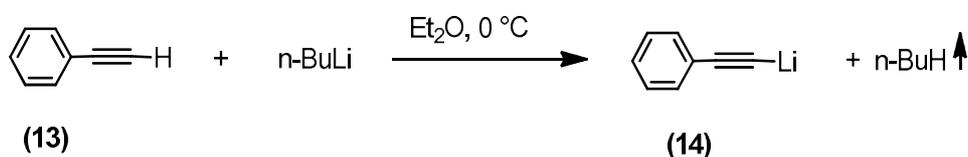
Als Ursache für eine nicht stattfindende Wurtzkupplung, könnte man annehmen, dass in einem ersten Schritt ein Metall-Halogen-Austausch zwischen **(10)** od. **(12)** mit **(2)** stattfindet und in einem zweiten Schritt eine reduktive Eliminierung von  $\text{MCl}_x$  zu **(5)** einsetzt.

### 4.3 Darstellung der Verbindung (15) über die Ausscheidung von LiCl

Da die Synthese der Zielverbindung mit  $\delta$ -delokalisierten axialen Liganden nicht bewerkstelligt werden konnte, wurde in einem weiteren Schritt die axiale Knüpfung von  $\pi$ -delokalisierten Liganden untersucht. Als Ligand wurde hierfür Phenylacetylid gewählt, da es Woo et al.<sup>[22]</sup> bereits 1998 gelang, zwei Phenylacetylide an die axiale Position eines Sn(IV)TpTP zu binden. Die durchgeführten Reaktionen erfolgten gemäß der nachfolgenden Reaktionsgleichung.



Verbindung (14) wurde dabei als 1 molare THF Lösung zugekauft, oder gemäß der nachfolgenden Reaktionsgleichung dargestellt.



Bei dieser Reaktion wurden unterschiedliche Stöchiometrie und Lösungsmittelgemische untersucht. Analytisch untersucht wurden die jeweiligen Versuche mittels  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Spektroskopie. In der nachfolgenden Tabelle 10 sind die genauen Parameter sowie die gefundenen  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Signale angeführt.

**Tabelle 10** gesammelte  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Signale

	LM	Y	Farbe	$^{119}\text{Sn}$ -NMR
O	Tol/THF	3.2	blau	-626
P	Tol/THF	2.9	blau	-626
Q	Tol/THF	2.1	violett/blau	-588, -627 <sup>a.)</sup>
R	Benz/THF	3.0	blau	-626
S	Benz/THF	2.1	violett/blau	-590, -627 <sup>a.)</sup>
T	Benz/Et <sub>2</sub> O	2.1	blau	(-626)

a.) unvollständige Umsetzung der Reaktion

Aus der Tabelle 10 wird ersichtlich, dass die Reaktion, bei Verwendung von THF, nur unter Einsatz eines stöchiometrischen Überschusses von **(14)** vollständig verläuft. Verwendet man jedoch Et<sub>2</sub>O, so verläuft die Reaktion bereits bei genauerer Stöchiometrie vollständig. Diese Beobachtung könnte auf die Löslichkeit von Li Salzen in THF zurückzuführen sein. Dadurch ist eine vollständige Verschiebung des Gleichgewichtes, durch Ausfällen von LiCl, auf die rechte Seite der Reaktionsgleichung nicht möglich. Stattdessen wird ein Überschuss an **(14)** benötigt um die Verschiebung nach rechts durchzuführen. Da die Löslichkeit von Li Salzen in Et<sub>2</sub>O nicht so ausgeprägt ist, genügt hier ein refluxieren der Reaktionslösung T für 15 min um LiCl bereits vollständig auszufällen. Diese Behauptung lässt sich, nach dem refluxieren, durch einen dichten weißen Niederschlag an der Kolbenwand nachvollziehen.

## 4.4 Charakterisierung der Zielverbindung (15)

### 4.4.1 Charakterisierung mit $^{119}\text{Sn}$ -NMR

Für die Verbindung (15) ergibt sich nach einer Messung von 9.000 scans in  $\text{C}_6\text{D}_6$  mit einer Realisationszeit  $d1=5$  sec ein scharfes Signal bei  $-625.57$  ppm. In der Literatur konnte kein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signal für vergleichbare Verbindungen gefunden werden.

### 4.4.2 Charakterisierung mit $^1\text{H}$ -NMR

Wie in 3.1.2.1 erläutert, ergeben sich auf Grund des diamagnetischen Ringstromes im Porphyrin im externen Magnetfeld, hochfeldverschobene  $^1\text{H}$ -NMR Signale für, sich in axialer Position befindlicher,  $^1\text{H}$ -Kerne. Dies trifft für (15) auf die o-, m- und p- $^1\text{H}$  Kerne der axialen Phenylacetylde zu. In der nachfolgenden Abbildung 13 ist ein typisches  $^1\text{H}$ -Spektrum von (15) dargestellt. Auffällig ist hier die geringe Löslichkeit, welche sich durch ein mächtiges  $\text{C}_6\text{D}_6$  Signal bei  $7.15$  ppm äußert.

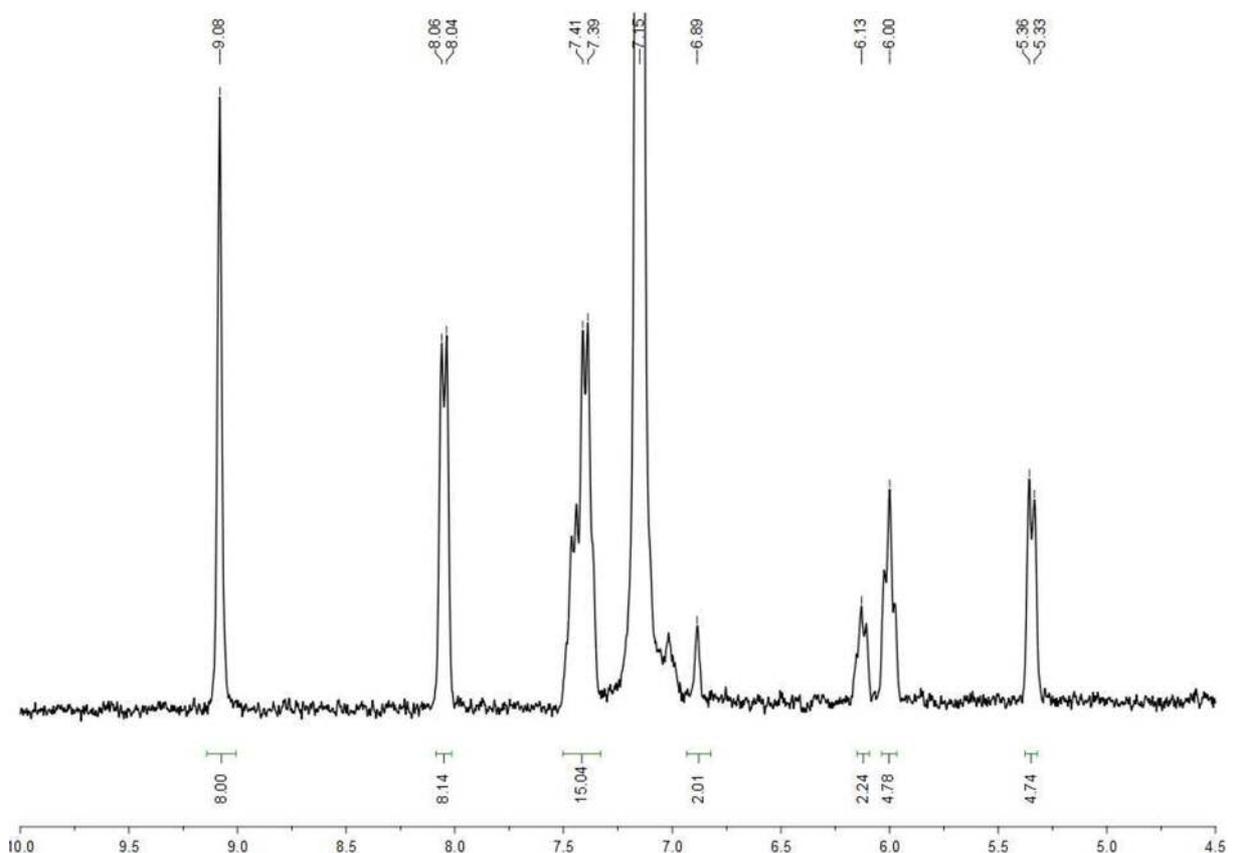
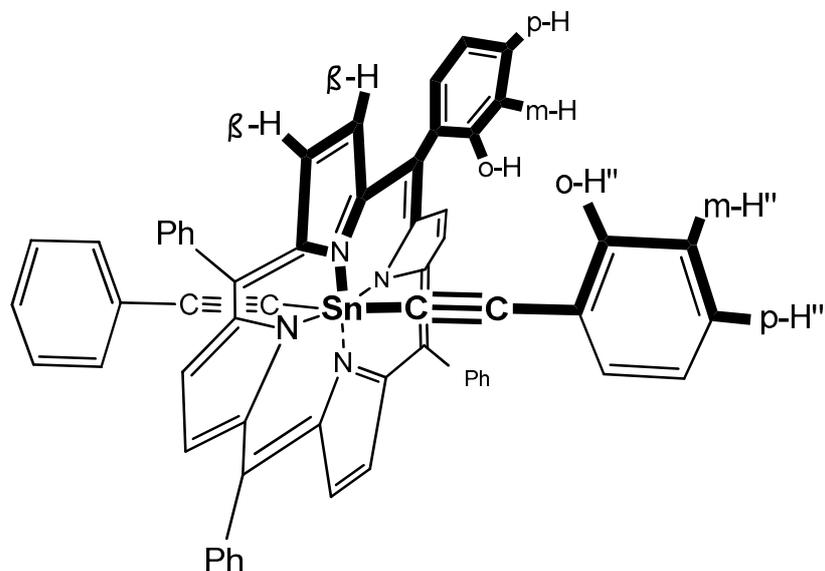


Abbildung 13  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von (15) in  $\text{C}_6\text{D}_6$

In der nachfolgenden Tabelle 11 sind die gesammelten  $^1\text{H-NMR}$  Daten zusammengefasst und entsprechend der Nomenklatur in Abbildung 14 zugeordnet.



**Abbildung 14** Nomenklatur der  $^1\text{H}$ -Atome von (15)

**Tabelle 11** Zuordnung der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale von (15) zu Abbildung 14

	$\delta$ [ppm]	Int. (soll)	Int. (ist)	Anmerkung
$\beta\text{-H}$	9.04	8	8.00	s
o-H	8.01	8	8.14	d, $^3J_{\text{H}^1\text{H}}$ 6.7 Hz
m-H, p-H	7.36	12	13.03	m
o-H''	6.09	2	2.24	tr, $^3J_{\text{H}^1\text{H}}$ 7.5 Hz
m-H''	5.96	4	4.78	dd, $^3J_{\text{H}^1\text{H}}$ 7.5 Hz, $^3J_{\text{H}^1\text{H}}$ 7.1 Hz
p-H''	5.30	4	4.74	d, $^3J_{\text{H}^1\text{H}}$ 7.1 Hz

Die hochfeldverschobenen  $^1\text{H-NMR}$  Signale stimmen sehr gut mit den literaturbekannten Signalen<sup>[22]</sup> von  $(\text{PhC}_2)_2\text{Sn(IV)TpTP}$  (5.38, 6.01 und 6.14 ppm) überein.

#### 4.4.3 Charakterisierung mit ATR-FTIR

Auf Grund der zumindest kurzfristigen Stabilität von **(15)** gegenüber der Atmosphäre, konnte ein ATR-FTIR Spektrum aufgenommen werden (siehe Tabelle 12).

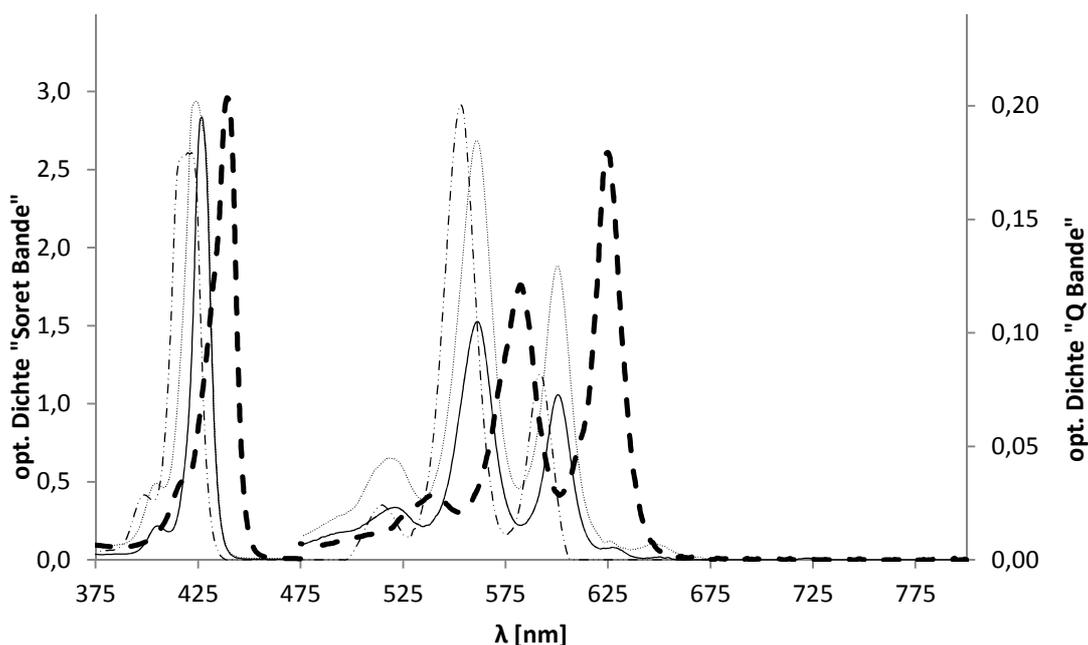
**Tabelle 12** ATR-FTIR Messungen im Vergleich zwischen **(1)**, **(2)**, **(15)**

Nr.	Porphyrin	funkt. Gruppen [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Gerüstschwingungen [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<b>(1)</b>	TPPH <sub>2</sub>	3.306(1.00), 3.053(0.98), 3.016(0.99)	1.596(1.00), 966(0.76), 516(0.89), 498(0.96)
<b>(2)</b>	Cl <sub>2</sub> SnTPP	-	1.595(1.00), 558(0.99), 526(0.96)
<b>(15)</b>	(PhC <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SnTPP	2.118(1.00)	1.592(1.00), 549(0.79), 532(0.91), 518(0.89),

Vergleicht man die asymmetrische Streckschwingung der axialen C≡C Bindung zwischen **(13)** 2.111  $\text{cm}^{-1}$  und **(15)** 2.118  $\text{cm}^{-1}$ , so bemerkt man eine leichte Verschiebung zu höheren Wellenzahlen. Um, trotz der in **(15)** höheren reduzierten Masse, zu einer höheren Wellenzahl zu gelangen, muss die Kraftkonstante der C≡C Bindung in **(15)** deutlich größer sein als in **(13)**.

#### 4.4.4 Charakterisierung mit UV/VIS

Die Charakterisierung von **(15)** im Photometer erfolgte unter Argon in verschraubbaren Quarzglasküvetten. Hierfür wurde in der Glovebox eine Verdünnungsreihe in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hergestellt. Das Absorptionsspektrum von **(15)** ist in der Abbildung 15 im Vergleich mit den Sn(IV)-Porphyrinen **(2)**, **(3)** und **(4)** dargestellt.



**Abbildung 15** UV-VIS Absorptionen dargestellter Porphyrine in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  
**(4)** (· · · · ·), **(3)** (+ + +), **(2)** (—), **(15)** (- - -)

In der nachfolgenden Tabelle 13 sind die gefundenen Absorptionsbanden und deren Extinktionskoeffizienten angeführt.

**Tabelle 13** Absorptionsbanden und Extinktionskoeffizienten von **(15)**

$\lambda$ [nm]	$\epsilon \cdot 10^4$ [l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]	$\sigma \cdot 10^4$ [l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ] (n=3)
416	6.0	0.1
438	30	3
541	0.37	-
580	1.3	0.1
622	1.8	0.1

Vergleicht man das UV-VIS Spektrum von **(15)** mit jenen der trans-halogensubstituierten Porphyrine, so bemerkt man eine bathochrome Verschiebung aller Absorptionsbanden. Ähnliche Verhalten zeigen, literaturbekannte<sup>[23]</sup> Sn(IV)-Porphyrine, deren trans-substituierte Liganden eine verwandte elektronische Struktur wie **(15)** aufweisen (Tabelle 14).

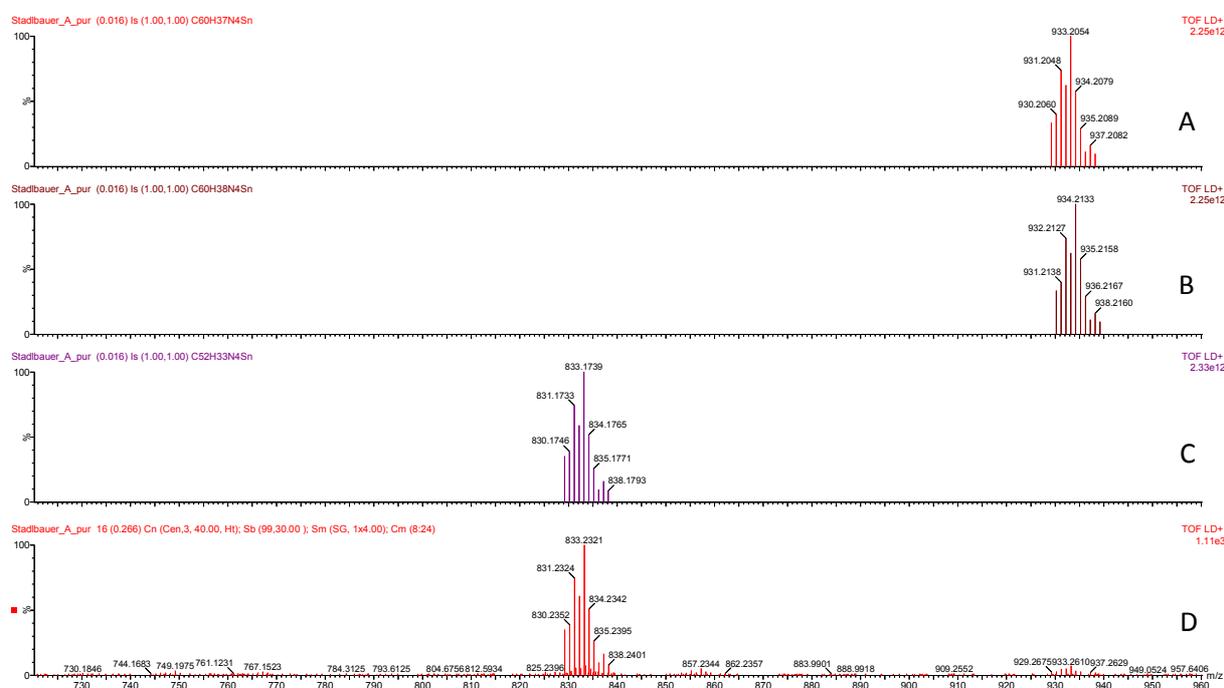
**Tabelle 14** Vergleich der UV-VIS Banden, zu **(15)** ähnlicher Sn(IV)Porphyrine, mit **(2)**, **(4)**

	Porphyrin	axialer-Ligand	Soret [nm]	Q' [nm]	Q'' [nm]	Anm.
<b>(2)</b>	TPP	F	419	553	591	
<b>(4)</b>	TPP	Cl	427	561	600	
<b>(15)</b>	TPP	PhC <sub>2</sub>	438	580	622	
	TpTP	PhC <sub>2</sub>	441	585	629	[22]
	TPP	Ph	450	600	646	[21]

Aus den Daten der Tabelle 14 kann daher geschlossen werden, dass mit abnehmender Elektronegativität der trans-substituierten Liganden die Orbitalaufspaltung zwischen HOMO's und LUMO's sinkt.

#### 4.4.5 Charakterisierung mit MALDI-TOF-MS

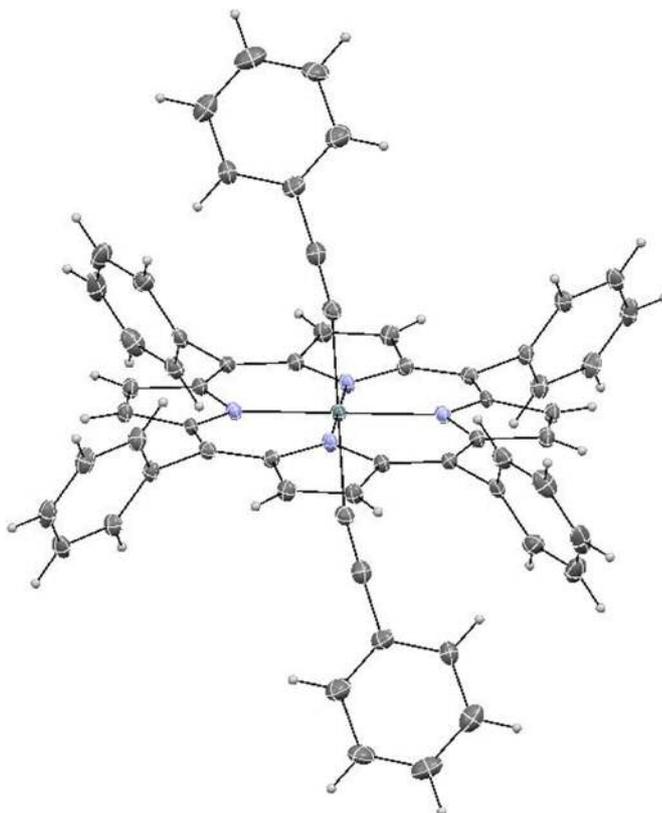
Die Analyse mit MALDI-TOF-MS erfolgte ohne Matrix bzw. mit den beiden Matrix-Materialien Dithranol (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>) und DCTB (C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>). Als Hauptsignal wurde in jeder der drei Messungen das Signal [M-PhC<sub>2</sub>]<sup>+</sup> erhalten. In der nachfolgenden Abbildung 16 ist das Massenspektrum der matrixfreien Messung abgebildet, da dieses zusätzlich eine Überlagerung der beiden Signale für [M]<sup>+</sup> und [M-H]<sup>+</sup> zeigt.



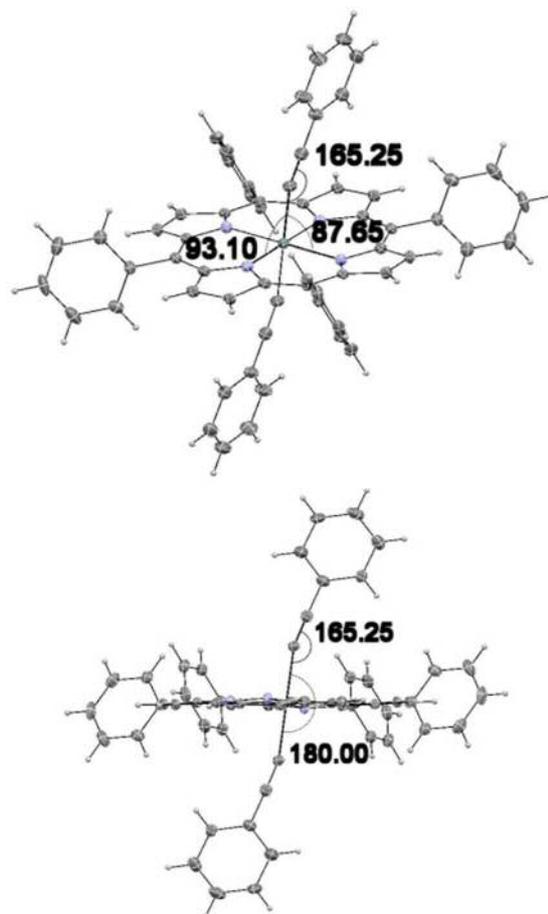
**Abbildung 16** MALDI-TOF-Spektrum von **(15)** matrixfrei, gemessenes Spektrum: D, theoretische Isotopenmuster für (M)<sup>+</sup>: A, (M-H)<sup>+</sup>: B, (M-PhC<sub>2</sub>)<sup>+</sup>: C

#### 4.4.6 Charakterisierung mit Röntgen-Einkristall-Strukturanalyse

Die Kristallzucht von **(15)** erfolgte unter Schutzgas in Chloroform und führte zu blauen prismatischen Plättchen. In den Abbildungen 17 und 18 ist die Kristallstruktur von **(15)** dargestellt.

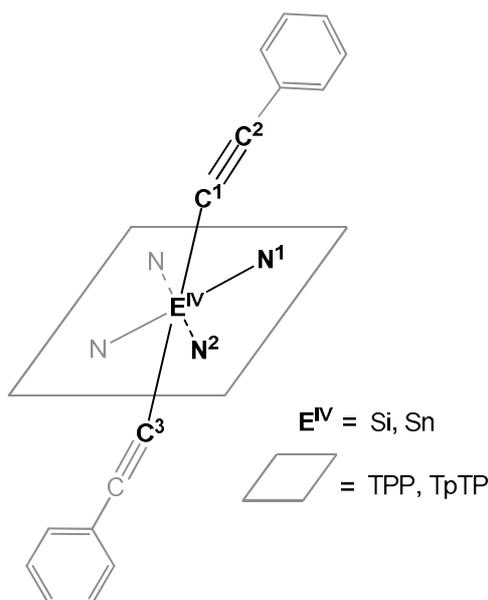


**Abbildung 17** Kristallstruktur von **(15)**



**Abbildung 18** geometrische Gegebenheiten von **(15)**

Verbindung **(15)** kristallisiert in einem monoklinen Kristallgitter der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z=2$ . Genauere kristallographische Daten von **(15)** sind im Anhang angeführt. In Abbildung 14 ist ersichtlich, dass das Porphyrin eine Ebene aufspannt und das Sn(IV)-Atom in der Ebene sitzt. Diese Tatsache ist typisch für die meisten Kristallstrukturen von Sn(IV)Porphyrinen. Weiters ist ersichtlich, dass die vier äquatorialen Phenylgruppen nicht orthogonal zur Porphyrinebene stehen, und die beiden axialen Liganden nicht mit einem Winkel von  $90^\circ$  aus der Porphyrinebene herausragen. Überdies weist auch die Bindung Sn-C $\equiv$ C an Stelle der für Acetyliden erwarteten  $180^\circ$  einen Winkel von ca.  $165^\circ$  auf. Die gefundenen Abweichungen von **(15)** vom VSEPR-Model und entsprechende Bindungslängen sind in der nachfolgenden Tabelle 15 aufgelistet und literaturbekannten Porphyrinen mit axialen Phenylacetyliden gegenübergestellt.<sup>[54],[22]</sup> In Abbildung 19 findet sich die Nomenklatur zur Beschriftung in Tabelle 15.



**Abbildung 19** Nomenklatur der in Tabelle 15 angeführten Beschriftung

**Tabelle 15** Gegenüberstellung kristallographischer Daten von **(15)** mit literaturbekannten strukturverwandten Porphyrinen

Literatur	[22]	[54]
Porphyrin	TPP	TpTP
$E^{IV}$	Sn	Si
$C^2 \equiv C^1 - E^{IV}$ [°]	165.25	170.1
$C^1 - E^{IV} - C^3$ [°]	180	180
$C^1 - E^{IV} - N^1$ [°]	87.65	87.45
$C^1 - E^{IV} - N^2$ [°]	93.10	92.55
$E^{IV} - C^1$ [Å]	2.159	2.167
$C^1 \equiv C^2$ [Å]	1.210	1.197

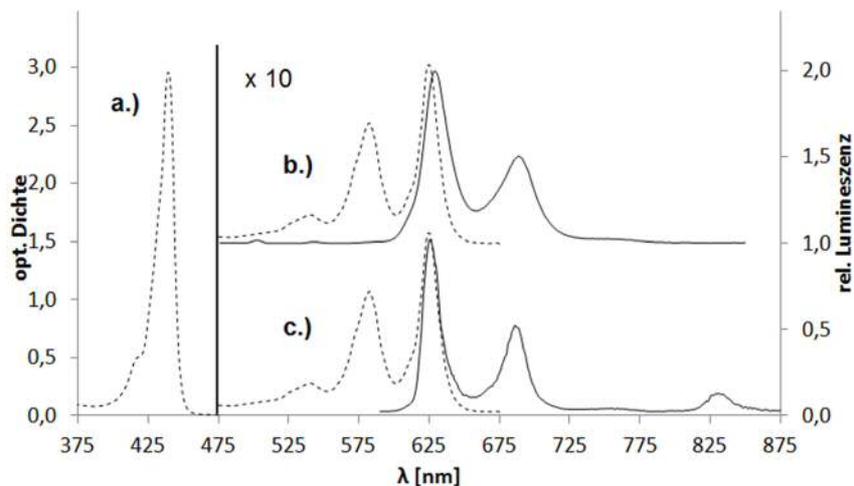
Der Vergleich der in Tabelle 15 aufgelisteten Daten zeigt, dass bei den angeführten Porphyrinen mit axialen Phenylacetyliden eine signifikante Abweichung von, gemäß VSEPR-Model erwarteten, Strukturen auftritt. Besonders stark ausgeprägt ist dieser Sachverhalt beim Bindungswinkel  $C^2 \equiv C^1 - E^{IV}$ , welcher erwartungsgemäß  $180^\circ$  betragen sollte. Auch die beiden Winkel  $C^1 - E^{IV} - N^1$  und  $C^1 - E^{IV} - N^2$  sollten gemäß VSEPR-Model jeweils  $90^\circ$  betragen. Literaturbekannt sind Abweichungen vom VSEPR-Model für Erdalkalimetall-Derivate. Umfassend untersucht wurden die Abweichungen für die Molekülgruppe  $[M(\text{donor})_n(\text{C} \equiv \text{C}-\text{R})_2]$  mit  $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ,  $\text{R} = \text{SiPh}_3, 4\text{-tBuC}_6\text{H}_4, \text{tBu}$  und  $\text{donor} = [18]\text{crown-6}, \text{THF}$  von Ruhlandt-Senge et al.<sup>[55],[56],[57]</sup> Mögliche Modelle zur Erklärung dieser Abweichungen wurden aufgezählt und sind nachfolgend kurz wiedergegeben: So geht ein Modell (M1) davon aus, dass die negativ polarisierten Liganden einen Dipol im Metall-Atom

induzieren, welcher durch eine Winkelabweichung der Liganden reduziert werden kann. Die höhere Polarisierbarkeit schwererer Atome würde Winkelabweichungen stärker ausprägen. Ein anderes Modell (M2) geht hierbei von der Beteiligung von leeren d-Orbitalen aus, welche zu (n-1)d ns Rehybridisierung mit veränderter Geometrie führt. Auch hier sollte eine steigende Ordnungszahl zu stärkerer geometrischer Abweichung führen. Ein weiteres Modell (M3) geht von einem Faktor genannt „chemical softness“ aus. Überschreitet der Unterschied zwischen der „chemical softness“ von Metall und Ligand einen bestimmten Wert, so tritt Winkelverzerrung ein. Ein weiteres Modell (M4) geht von einem „side-on overlap“ zwischen dem  $\pi$ -System vom Liganden und dem Metallzentrum aus. Diese Überlagerung müsste mit einer Abnahme der Bindungsordnung der  $C\equiv C$  Bindung einhergehen.

Ein Blick in die Tabelle 15 zeigt, dass mit kleiner werdendem Winkel  $C^2\equiv C^1-E^{IV}$  in  $^\circ$  die Bindungslänge von  $C^1\equiv C^2$  in  $\text{\AA}$  zunimmt. Ein eventuell auftretender „side-on overlap“ gemäß (M4) zwischen dem  $\pi$ -System vom axialen Liganden und dem Metallzentrum (oder der  $E^{IV}-N$  Bindung) und eine daraus resultierende Abnahme der Bindungsordnung, sowie Bindungslängenzunahme, der  $C^1\equiv C^2$  Bindung könnte somit eine Erklärung für die von  $180^\circ$  abweichende Größe des Winkels  $C^2\equiv C^1-E^{IV}$  sein. Um konkretere Aussagen für die Gruppe der Tetrele treffen zu können, sollte man Verbindung **(15)** mit  $E^{IV} = \text{Ge}$  als Zentralatom darstellen und untersuchen.

#### 4.4.7 Lumineszenz Eigenschaften von **(15)**

Wie für viele Porphyrine, sind auch für **(2)** und **(3)** Lumineszenz Eigenschaften literaturbekannt.<sup>[58],[59]</sup> Aus diesem Grund wurden auch für **(15)** Lumineszenz Messungen durchgeführt. Zu unserem besten Wissen sind die unten angeführten Lumineszenz Daten für **(15)** die erstmaligst angeführten, für Porphyrine mit axialen Acetylid Liganden. Dies liegt vermutlich darin begründet, dass **(15)** in den dafür erforderlichen stark verdünnten Lösungen (typischerweise 1-20  $\mu\text{mol/l}$ ) sehr schnell hydrolysiert. Für die unten angeführten Messungen kann eine Hydrolyse ausgeschlossen werden, da die Absorptionsspektren der Lösung vor und nach der Lumineszenz Messung ident waren. Die Lumineszenz Messungen wurden in einer glasartigen Matrix bei 77 K und in Lösung bei 293 K durchgeführt. Die gefundenen Lumineszenz Spektren sind in der nachfolgenden Abbildung 20 dem Absorptionsspektrum von **(15)** gegenübergestellt.

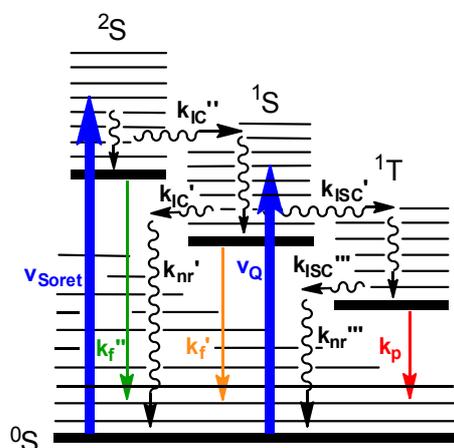


**Abbildung 20** Absorption und Emission von **(15)**

- a.) Extinktionsspektrum,  $c = 10 \mu\text{mol/l}$ , Benzol (---)  
 b.) Emissionsspektrum,  $c = 1 \mu\text{mol/l}$ , ex: 435 nm, 293 K, Benzol (—)  
 c.) Emissionsspektrum,  $c = 20 \mu\text{mol/l}$ , ex: 580 nm, 77 K, THF/Toluol 6:4 (—)

Regt man **(15)** in der Soretbande bei 435 nm an, so beobachtet man bei 293 K das in Abbildung 20 b.) dargestellte Emissionsspektrum mit 3 Emissionsbanden bei 502 nm, 625 nm und bei 680 nm. Die Anregung bei 580 nm bei 77 K zeigt die in Abbildung 20 c.) dargestellten drei Banden bei 625 nm, 680 nm und 830 nm.

Um den energetischen Verlauf der angeregten Elektronen in **(15)** besser nachzuvollziehen, werden die beobachteten Prozesse an Hand des in Abbildung 21 dargestellten vereinfachten Jablonski-Diagramms erläutert. Da für quantitative Bestimmungen, die Messungen bei 77 K (glasartige Matrix von THF und Toluol) herangezogen wurden, werden nachfolgend diffusionsabhängige Relaxationsprozesse (Quenching durch  $\text{O}_2$  und P-type verzögerte Fluoreszenz) sowie bestimmte thermische Prozesse (E-Type verzögerte Fluoreszenz) vernachlässigt.



**Abbildung 21** vereinfachtes Jablonski Diagramm für **(15)** (Vereinfachungen: keine zweite Soret- und Q-Bande, kein  $^n\text{T}$  – Zustand, keine  $\text{O}_2$ -Quenching-Prozesse, keine verzögerte Fluoreszenz)

Betrachtet man das Absorptionsspektrum aus Abbildung 20 so erkennt man im Wesentlichen vier Anregungsbanden (2x Soret, 2x Q). Vereinfacht sind in der Abbildung 21 jedoch nur die zwei blauen Anregungsbanden bei 435 nm (Soret-Bande) und bei 580 nm (Q-Bande) dargestellt.

Ausgehend von der Anregung in den  $^2S$ -Zustand treten die beiden Prozesse  $^2S \rightarrow ^0S$  - Fluoreszenz ( $k_f''$ ) und  $^2S \rightarrow ^1S$  - Interkombination ( $k_{IC}''$ ) mit anschließender thermischer Relaxation auf.

Die sehr schwache Bande bei 502 nm in Abbildung 20 bleibt, bei Veränderung der Anregungswellenlänge an derselben Position. Bei Messung eines Anregungsspektrums findet man die zugehörige Soret-Bande bei 438 nm. Sie stellt somit die  $^2S \rightarrow ^0S$  - Fluoreszenz ( $k_f''$ ) dar. Diese Beobachtung deckt sich mit den literaturbekannten Daten für **(3)**,  $(OH)_2SnTPP$ .<sup>[58],[59]</sup> In der Literatur wurden Anregungen bei 400 nm durchgeführt und Emissionen bei 433 nm beobachtet. Dieser Unterschied zur Emission von 502 nm lässt sich durch die bathochrome Verschiebung der Soret-Absorptionsbande in **(15)** verstehen. Die Quantenausbeute der Fluoreszenz ( $k_f''$ ) ist auf Grund der sehr hohen Geschwindigkeitskonstante für die  $^2S \rightarrow ^1S$  - Interkombination ( $k_{IC}''$ ) sehr niedrig. Diese Beobachtung gilt für viele  $d^0$  (z.B.: MgTPP),  $d^{10}$  (z.B.: ZnTPP, CdTPP) und Sn(IV)-Porphyrine und kann an Hand der bekannten Werte für  $Cl_2SnTPP$  ( $k_{IC}'' \sim 5 \cdot 10^{11} s^{-1}$ ,  $k_f'' \sim 4 \cdot 10^8 s^{-1}$  u.  $\phi_f'' \sim 0.0008$ , Raumtemperatur) nachvollzogen werden.<sup>[59]</sup>

Der überwiegende Teil der in den  $^2S$ -Zustand angeregten Energie wird somit via  $^2S \rightarrow ^1S$  - Interkombination ( $k_{IC}''$ ) in den angeregten  $^1S$  Zustand überführt. Dieser angeregte  $^1S$  Zustand kann ebenso durch eine Anregung in der Q-Bande (580 nm) direkt populiert werden. Im weiteren Verlauf ergeben sich die drei Relaxationswege  $^1S \rightarrow ^0S$  - Interkombination ( $k_{IC}'$ ),  $^1S \rightarrow ^0S$  - Fluoreszenz ( $k_f'$ ) und  $^1S \rightarrow ^nT$  - Intersystemcrossing ( $k_{ISC}'$ ) (hier, vereinfacht dargestellt mit  $n=1$ ).

Gemäß der Literatur <sup>[12],[58],[60],[61],[62]</sup> sind die stärksten Relaxationspfade von angeregten  $^1S$ -Zuständen die  $^1S \rightarrow ^0S$  - Fluoreszenz ( $k_f'$ ) und  $^1S \rightarrow ^1T$  - Intersystemcrossing ( $k_{ISC}'$ ), sodass Gleichung 2 gilt. Die Quantenausbeute ( $\phi_{IC}'$ ) für die Interkombination ( $k_{IC}'$ ) gilt als vernachlässigbar klein. Diesen Sachverhalt kann man verstehen, wenn man für die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten strahlungsloser Prozesse ( $k_{IC}$ ,  $k_{ISC}$ ,  $k_{nr}$ ), abgesehen vom Spinverbot eines Überganges unterschiedlicher Multiplizität, einen vereinfachten Ausdruck des „energy gap law“ heranzieht (Gleichung 3).<sup>[63]</sup> Dieses drückt aus, dass die Geschwindigkeitskonstante eines strahlungslosen Prozesses ( $k_{IC}$ ,  $k_{ISC}$ ,  $k_{nr}$ ) u.a. exponentiell abhängig ist von der Differenz der Energien der beteiligten Grundzustände. Da der Energieunterschied zwischen dem  $^1S$  und dem  $^0S$ -Zustand ( $> ca. 15.000 cm^{-1}$ ) deutlich

höher als der Unterschied zwischen dem  $^1S$  und dem  $^1T$ - Zustand ( $< \text{ca. } 4.000 \text{ cm}^{-1}$ ) beträgt, sollte demnach auch  $\phi_{IC}' \ll \phi_{ISC}'$  und somit Gleichung 2 gelten können. Das Spinverbot von Übergängen unterschiedlicher Multiplizität spielt auf Grund des „intramolekularen heavy-atom-effects“ mit zunehmender Ordnungszahl eines beteiligten Schweratoms eine abnehmende Rolle.<sup>[64]</sup> Dies kann an experimentellen Daten beobachtet werden.<sup>[65]</sup> (siehe hierzu auch Tabelle 16 und anschließende Interpretation)

$$1 \approx \phi_{f'} + \phi_{ISC'} \quad (\text{Gleichung 2})$$

$$k_{nr} \sim e^{-(E_i^0 - E_f^0) \cdot a} \quad (\text{Gleichung 3})$$

$k_{nr}$ ..... Geschwindigkeitskonstante strahlungsloser Übergänge [ $\text{s}^{-1}$ ]  
 $E_i^0$ ..... Energie d. ausgehenden elektron. Zustandes im Schwingungsgrundzustand  
 $E_f^0$ ..... Energie d. finalen elektron. Zustandes im Schwingungsgrundzustand

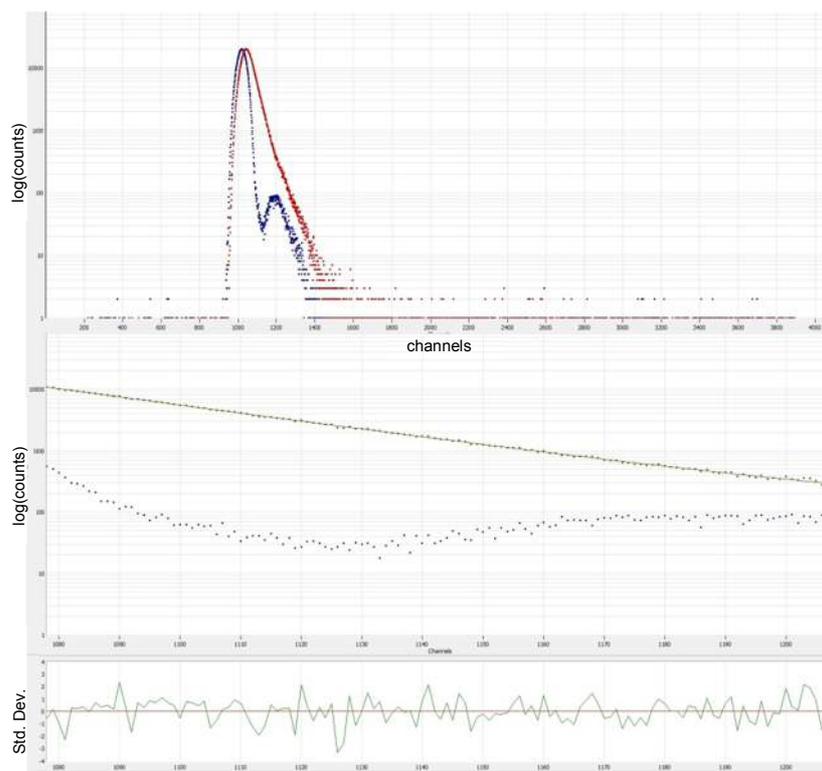
Die in Abbildung 20 c.) dargestellten Emissionsbanden bei 620 und 680 nm zeigen  $^1S \rightarrow ^0S$  - Fluoreszenz ( $k_f'$ ) mit einer Quantenausbeute ( $\phi_f'$ ) von 0.055 ( $\pm 0.008$ ) bei 77 K und einer Lebensdauer ( $\tau_f'$ ) von 0.90 ns. Die Berechnung der Quantenausbeute erfolgte gemäß der Literatur<sup>[66]</sup> entsprechend der Gleichung vier relativ zur Referenz Fluoreszenzrot 94720 (Perylenrot,  $\phi_f = 0.98$ ).

$$\frac{\phi_{fp}}{\phi_{fr}} = \frac{n_p^2}{n_r^2} * \frac{\int_{\lambda_{fp,0}}^{\lambda_{fp,max}} I_{em(\lambda_f, \lambda_{ex})}^p d\lambda_f}{\int_{\lambda_{fr,0}}^{\lambda_{fr,max}} I_{em(\lambda_f, \lambda_{ex})}^r d\lambda_f} * \frac{1 - 10^{-A_r(\lambda_{ex})}}{1 - 10^{-A_p(\lambda_{ex})}} \quad (\text{Gleichung 4})$$

$\phi_{fp}$  ..... Fluoreszenzquantenausbeute des Porphyrins  
 $\phi_{fr}$  ..... Fluoreszenzquantenausbeute der Referenz  
 $n_p$  ..... Brechungsindex des Porphyrin Lösungsmittels  
 $n_r$  ..... Brechungsindex des Referenzlösungsmittels  
 $I_{em(\lambda_f, \lambda_{ex})}^p$  ..... gemessene Fluoreszenzintensität des Porphyrins bei  $\lambda_f$   
 $I_{em(\lambda_f, \lambda_{ex})}^r$  ..... gemessene Fluoreszenzintensität der Referenz bei  $\lambda_f$   
 $A_r$  ..... Absorption der Referenz bei  $\lambda_{ex}$   
 $A_p$  ..... Absorption des Porphyrins bei  $\lambda_{ex}$

Laut Gleichung 2 beträgt die Quantenausbeute von  $^1S \rightarrow ^1T$  – Intersystemcrossing ( $\phi_{ISC}'$ ) mit  $\phi_f' = 0.055$  daher 0.945 ( $\pm 0.008$ ). Der überwiegende Teil der angeregten Energie populierte somit den  $^1T$  – Zustand. Vom  $^1T$  – Zustand aus, gibt es nun die beiden weiteren Relaxationsprozesse  $^1T \rightarrow ^0S$  – Phosphoreszenz( $k_p$ ) und  $^1T \rightarrow ^0S$  – Intersystemcrossing ( $k_{ISC}''$ ) mit thermischer Relaxation in den  $^0S$ -Zustand. Die Berechnung der Lebensdauer erfolgte über eine einfach-exponentielle Annäherung an den in Abbildung 22 dargestellten,

gemessenen zeitlichen Abfall der Fluoreszenzintensität. Die Messung erfolgte über zeit-aufgelöstes „Single Photon Counting“.



**Abbildung 22 oben:** rot: zeitlicher Abfall der Fluoreszenzintensität von **(15)** bei 77 K in THF:Toluol 6:4, ex: 432 nm, em: 625 nm, Kanalbreite: 27.4 [ps], blau: instrumentelle Streufunktion, *mittig:* einfach-exponentielle Annäherung über „nonlinear-least squares“  $\chi^2=0.978$ ,  $\tau=0.90$  [ns], *unten:* Streuung der Datenpunkte um exponentielle Annäherung

Die in Abbildung 20 c.) beobachtete Emissionsbande bei 830 nm zeigt  $^1T \rightarrow ^0S$  – Phosphoreszenz ( $k_p$ ) mit einer Quantenausbeute ( $\phi_p$ ) von  $0.0055(\pm 0.0008)$  bei 77 K. Die Berechnung der Quantenausbeute erfolgte gemäß Gleichung 4 gegen Fluoreszenzrot 94720.

In Tabelle 16 sind die für **(15)** gemessenen Lumineszenz Daten anderen in der Literatur bekannten Lumineszenz Daten von Tetraphenylporphyrinen gegenübergestellt.

**Tabelle 16** spektroskopische Daten zu Metalloporphyrinen

Porphyrin	$\phi_f'$	$\phi_p$	$\tau_f'$ [ns]	$\tau_p$ [ms]	Temp. [K]	Lös.-Mit.	Ref.
<b>(1)</b>	0.13	0.00004	13.6	6	p...77 [K] f...293 [K]	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	[61]
MgTPP	0.15	0.015	9.2	45	p...77 [K] f...293 [K]	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	[62]
ZnTPP	0.03	0.012	2.7	26	p...77 [K] f...293 [K]	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	[62]
CdTPP	0.0004	0.04	0.065	2.4	p...77 [K] f...293 [K]	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	[62]
HgTPP	<0.001	0.01	-	0.2	p...77 [K] f...293 [K]	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	[62]
Cl <sub>2</sub> GeTPP	0.081	-	4.7	-	293	EtOH	[67]
<b>(2)</b>	0.025	-	1.4	11.3	p...77 [K] f...293 [K]	MTHF	[59]
<b>(2)</b>	0.025	0.024	-	12 / 2	77 [K]	MTHF	[65]
<b>(3)</b>	<0.05	-	1.6	-	293	Toluol	[58]
<b>(15)</b>	0.055	0.0055	0.90		77 [K]	THF/Toluol	

Der Vergleich der Daten  $\phi_f'$  und  $\tau_f'$  der Porphyrine **(1)**, Cl<sub>2</sub>GeTPP und **(2)** zeigt, dass mit zunehmender Ordnungszahl des Zentralatoms die Fluoreszenzquantenausbeute sowie die Fluoreszenzlebensdauer abnehmen. Ähnliches<sup>[65]</sup> gilt für die Porphyrine der Gruppe Cl<sub>2</sub>SiOEP, Cl<sub>2</sub>GeOEP und Cl<sub>2</sub>SnOEP ( $\phi_f'$ : 0.2>0.074>0.0073). Wenn die Gleichung 2 Gültigkeit besitzt, steigt mit abnehmender  $\phi_f'$ , die  $\phi_{ISC}'$  und somit die Besetzung des <sup>1</sup>T-Zustandes. Vergleicht man  $\phi_f'$  von **(2)** mit **(15)**, so stellt man für **(15)** ungefähr die doppelte Fluoreszenzquantenausbeute fest. Das bedeutet, dass mit Gleichung 2  $\phi_{ISC}'$  für **(2)** 0.975 und für **(15)** 0.945 beträgt. In beiden Fällen liegt die Quantenausbeute der Besetzung des <sup>1</sup>T-Zustandes über 90% und stimmt daher mit üblichen Werten für Sn(IV)Porphyrine überein.<sup>[58]</sup> Diese Erkenntnis könnte vor allem gegenüber dem in aktuellen BHJ-PV eingesetzten MgTPP von Vorteil sein. Gegenüber ZnTPP lässt sich für **(15)** in Bezug auf die Lumineszenz Eigenschaften kein Vorteil ableiten, wohl aber in Hinblick auf die Strukturvielfalt in Sn(IV)Porphyrinen.

Geht man für **(15)** von einer Lebensdauer des <sup>1</sup>T-Zustandes  $\tau_p$  von ~10 ms aus, so können für **(15)** bei 77 K die Geschwindigkeitskonstanten für  $k_{ISC}''''$  und  $k_p$  berechnet werden. Hierfür werden nachfolgend die entsprechenden Gleichungen abgeleitet. Ausgehend von der Berechnung der Quantenausbeute der Phosphoreszenz<sup>[68]</sup> gilt:

$$\phi_p = \phi_{ISC}'' * \theta_p \quad (\text{Gleichung 5})$$

$$\theta_p = \frac{k_p}{k_{ISC}'''' + k_p} = \tau_p * k_p \quad (\text{Gleichung 6})$$

Setzt man Gleichung 2 und 6 in Gleichung 5 ein und formt um, so erhält man Gleichung 7:

$$k_p = \frac{\phi_p}{(1 - \phi_f') * \tau_p} \quad (\text{Gleichung 7})$$

Nach dem Einsetzen der in Tabelle 16 enthaltenen Werte für **(15)** in Gleichung 7 ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante  $k_p$  zu ~ 0.58 sec<sup>-1</sup>. Über Gleichung 6 kann die Geschwindigkeitskonstante  $k_{ISC}''''$  berechnet werden zu ~ 99 sec<sup>-1</sup>. Berechnet man die Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz  $k_f'$  über die Gleichung 8, so erhält man einen Wert von 61 \* 10<sup>6</sup> [sec<sup>-1</sup>].

$$\phi_{f'} = \frac{k_{f'}}{k_{ISC}'' + k_{f'}} = \tau_{f'} * k_{f'} \quad (\text{Gleichung 8})$$

In der Tabelle 17 sind gerundete Werte aller wesentlichen Geschwindigkeitskonstanten des elektronischen Relaxationsprozesses von **(15)** zusammengefasst.

**Tabelle 17** Geschwindigkeitskonstanten wichtiger Relaxationsprozesse

Relaxationsprozess	k	[s <sup>-1</sup> ]
Fluoreszenz <sup>1</sup> S – <sup>0</sup> S	k <sub>f</sub> '	0.061*10 <sup>9</sup>
Intersystem-Crossing <sup>1</sup> S – <sup>1</sup> T	k <sub>ISC</sub> '	1.3*10 <sup>9</sup>
Intersystem-Crossing <sup>1</sup> T – <sup>0</sup> S	k <sub>ISC</sub> ''''	99
Phosphoreszenz <sup>1</sup> T – <sup>0</sup> S	k <sub>p</sub>	0.58

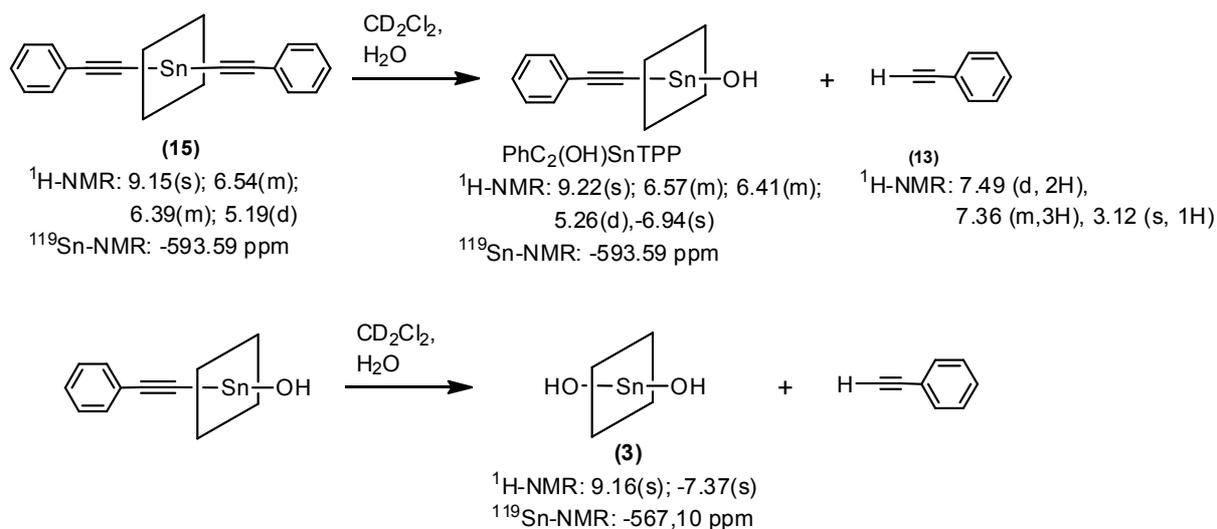
Aus den Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 17 wird ersichtlich, dass der hauptsächlich auftretende Relaxationsprozesse von <sup>1</sup>S Zuständen in **(15)** der strahlungslose Transfer (k<sub>ISC</sub>') in den <sup>1</sup>T-Zustand ist und von dort eine strahlungslose Relaxation (k<sub>ISC</sub>''') in den <sup>0</sup>S Zustand erfolgt.

Aus dem Vergleich der beiden Geschwindigkeitskonstanten k<sub>f</sub>' und k<sub>ISC</sub>'''' könnte abgeleitet werden, dass angeregte Elektronen im <sup>1</sup>T – Zustand effektiver (da langlebiger), über einen Elektronentransfer (k<sub>et</sub>) vom Donor (Porphyrin) zum Akzeptor übertragen werden können, als angeregte Elektronen im <sup>1</sup>S-Zustand. Eine hohe Population des <sup>1</sup>T – Zustandes (für **(2)**, **(3)** und **(15)** > 90%) gegenüber dem <sup>1</sup>S – Zustand könnte somit einen wichtigen Beitrag zur Erhöhung der Effizienz von BHJ PV-Zellen leisten.

## 4.5 Reaktivität von (15)

### 4.5.1 Reaktivität gegenüber H<sub>2</sub>O

Um die Empfindlichkeit von (15) gegenüber H<sub>2</sub>O zu testen, wurden 5 mg von (15) in 0.5 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit einem H<sub>2</sub>O Gehalt von ca. 700 ppm im <sup>1</sup>H-NMR und <sup>119</sup>Sn-NMR über einen Zeitraum von 36 h verfolgt. Die Hydrolyse erfolgt gemäß der nachfolgenden Reaktionsgleichung.



Dass (3) das endgültige Hydrolyseprodukt von (15) ist, konnte auch durch eine Kristallstruktur belegt werden. Die gemessene Kristallstruktur ist literaturbekannt<sup>[69]</sup> und ist in den nachfolgenden Abbildungen 23 und 24 dargestellt.

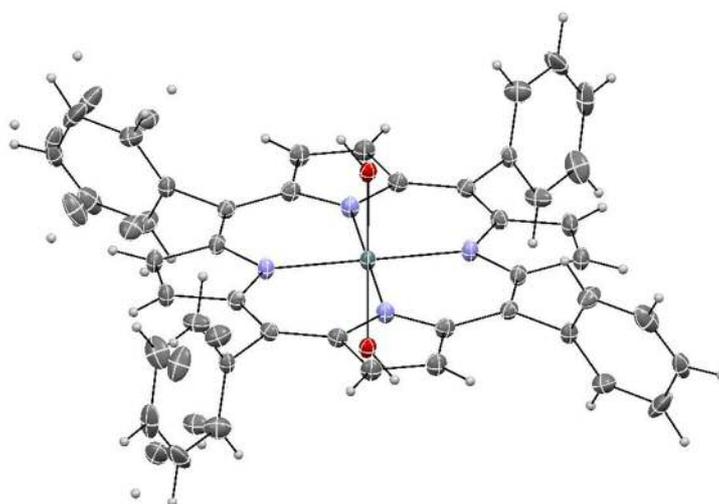
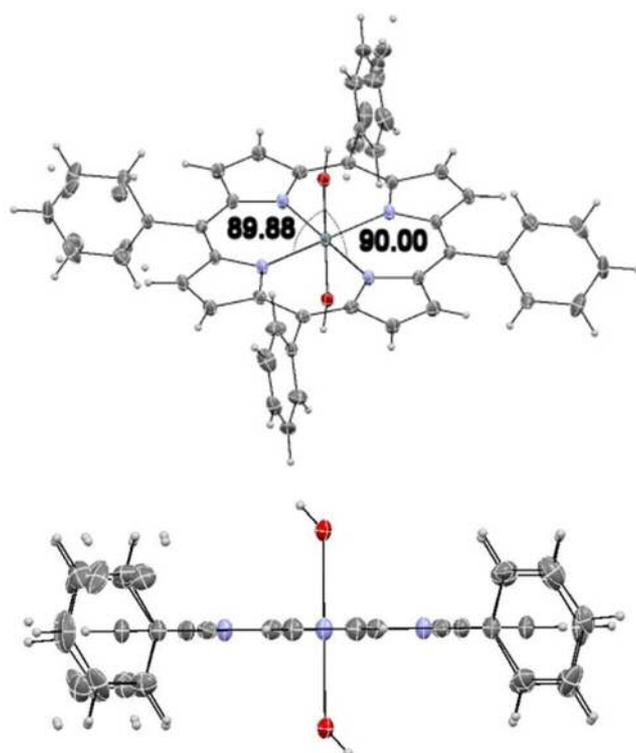


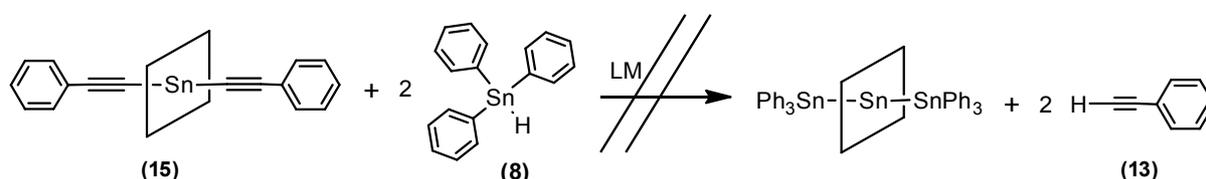
Abbildung 23 Kristallstruktur von (3) als Hydrolyseprodukt von (15)



**Abbildung 24** geometrische Gegebenheiten von **(3)**

#### 4.5.2 Reaktivität gegenüber (8)

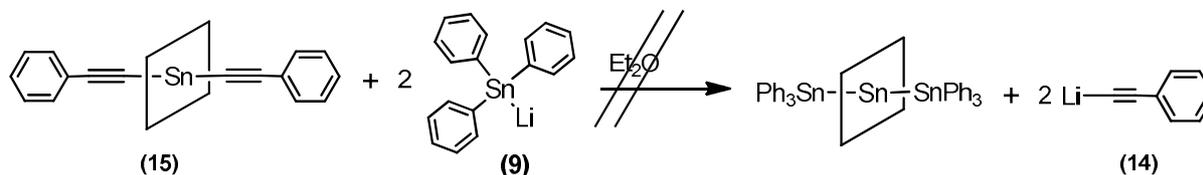
Es wurde versucht, **(15)** mit **(8)** in eine gewünschte Zielverbindung mit am Sn(IV)Porphyrin axial koordinierten  $\text{Ph}_3\text{Sn}$  Liganden entsprechend der nachfolgenden Reaktionsgleichung umzusetzen.



Hierbei wurden Reaktionen in Benzol und in 1,4-Dioxan durchgeführt. Keine der Reaktionen führte zu der gewünschten Umsetzung. In 1,4-Dioxan konnte nach 20 h Reaktionszeit neben den Edukten ein zusätzliches Signal im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR bei -141.8 ppm festgestellt werden. Das gleiche Signal erhält man, wenn man **(8)** in 1,4-Dioxan mit  $\text{C}_6\text{D}_6$  vermischt und ist vermutlich auf die dehydrogenierende Bildung von  $\text{Ph}_6\text{Sn}_2$  zurückzuführen.

#### 4.5.3 Reaktivität gegenüber (9)

Da die Reaktion mit (8) nicht funktionierte, wurde versucht, mit veränderter Polarität am Sn-Atom in (9) eine Reaktion einzuleiten.



Nach einer Reaktionszeit von 10 h konnten im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR zu den Edukten unterschiedliche Signale bei -84.15 (1.0), -168.67(0.5), -524.12(2.5) und -567.18(0.7) ppm erhalten werden. Diese Reaktion wurde zwar noch nicht ausreichend untersucht, lässt jedoch auf Grund des intensiven Signals bei -524.12 ppm vermuten, dass eine reduktive Eliminierung von (15) zu (5) stattfindet. Das gefundene Signal bei -168.67 ppm könnte auf Grund der Ähnlichkeit mit dem Signal für  $\text{Ph}_3\text{Sn-C}\equiv\text{C-H}$  (-171 ppm) auf die Bildung von  $\text{Ph}_3\text{Sn-C}\equiv\text{C-Ph}$  zurückzuführen sein. Das Signal bei -567.18 ppm ist vermutlich (3) zuzuordnen und weist auf eine partielle Hydrolyse von (5) hin. Im zugehörigen  $^1\text{H}$ -NMR taucht ein großes Signal bei 8.99 ppm auf, welches den  $\beta$ -H Atomen von (5) sehr ähnlich ist. Die Bildung von (14) konnte nicht nachgewiesen werden.

## **5. Experimenteller Teil**

### **5.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Analytik**

#### *Allgemeine Arbeitstechniken*

Sämtliche Arbeiten wurden unter N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Ausnahmen wurden im Text gesondert erwähnt. Das Schutzgas N<sub>2</sub> wurde aus der Hausleitung der Universität entnommen und gesondert, seriell über eine Molekularsiebsäule (3 Å) und eine P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Säule mit Farbindikator getrocknet und einem N<sub>2</sub>-Vakuum-Rechen zugeführt. Der Druck in der N<sub>2</sub> Leitung wurde auf 0.3 bar(ü) eingestellt. Das Vakuum wurde über eine Drehschieber-Vakuumpumpe vom Typ "322003 P 6 Z" der Firma „ILMVAC GmbH“ erzeugt. Diese Pumpe wurde über zwei Kühlfallen (flüssiger N<sub>2</sub>) mit dem Rechen verbunden. Das erreichte Höchstvakuum betrug 0,045 mbar. Als Apparatetechnik wurde überwiegend die Schlenktechnik angewendet. Sofern nicht anders erwähnt, wurden sämtliche Glasgeräte, vor ihrem Einsatz, im Vakuum drei mal ausgeheizt. Arbeiten in der Glovebox wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Da manche Verbindungen lichtempfindlich sind, wurden die Glasfront des Laborabzugs mit einer schwarzen Kunststoffolie abgedeckt und bei Bedarf Reaktionen im Dunklen durchgeführt.

#### *Trocknung von Lösungsmittel*

Die allgemeine Trocknung der Lösungsmittel Toluol, Benzol, Heptan, Pentan sowie deren Reinigung von O<sub>2</sub> erfolgte auf einer Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma „innovative Technology“. Das jeweilige Lösungsmittel wurde zuerst über eine Kupfersäule bei Raumtemperatur vom Sauerstoff und anschließend über eine ALOX Säule vom Wasser befreit. Für THF erfolgte die Reinigung über eine ALOX Säule und einer anschließenden Trocknung über LiAlH<sub>4</sub>. Für heikle Reaktionen wurde das Lösungsmittel zusätzlich vor der Verwendung entgast mit drei „Freeze-Pump-Thaw“ Zyklen (Dies kann bei Porphyrinen vor allem durch die Photooxidation eine wichtige Rolle einnehmen).

Die Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden separat getrocknet. Hierfür wurde die entsprechende Menge an Lösungsmittel für drei Tage unter Luftausschluss über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gerührt (500 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> über 35 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), anschließend aus diesem Gemenge ab destilliert und im Schlenkkolben über Molekularsieb (3 Å) gelagert.

Das Lösungsmittel  $\text{CHCl}_3$  wurde drei mal mit Wasser ausgeschüttelt (750 ml  $\text{CHCl}_3$  mit 3 x 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ), anschließend für drei Tage über  $\text{P}_2\text{O}_5$  refluxiert (750 ml  $\text{CHCl}_3$  über 25 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) und in einen Schlenkkolben mit Molekularsieb (3 Å) destilliert.

Das Lösungsmittel  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde getrocknet, indem es in einen Schlenk-Kolben mit zuvor hergestelltem  $\text{K}^0$ -Spiegel destilliert und gelagert wurde.

Das Lösungsmittel Pyridin wurde auf zwei Varianten versucht zu trocknen. In der ersten Variante wurden 500 ml Pyridin unter Luftausschluss für zwei Wochen über 30 g KOH Plättchen getrocknet und anschließend in einen Schlenk-Kolben destilliert. Bei der zweiten Variante wurden 1000 ml Pyridin mit 2.5 g  $\text{Na}^0$  versetzt und gelagert und diese schwarze Lösung vor Gebrauch anschließend in einen Schlenk-Kolben destilliert.

Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte mittels Karl-Fischer-Titration. Typische gemessene Wassergehalte sind in der nachfolgenden Tabelle 18 angeführt.

**Tabelle 18** Wassergehälter der verwendeten Lösungsmittel

Lösungsmittel	Wassergehalt [ppm]
Toluol	5.7
Benzol	6.4
THF	4.1
Heptan	4.8
Pentan	3.5
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	<NWG
$\text{CDCl}_3$	3.7
$\text{CHCl}_3$	<NWG
$\text{C}_6\text{D}_6$	<NWG
Pyridin (KOH)	130
Pyridin ( $\text{Na}^0$ )	17.6

#### ATR-FTIR

Sämtliche Messungen wurden rasch, an der Luft auf dem Gerät "ALPHA-P" der Firma „Bruker“ vermessen. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte mit dem Programm Spekwin32.<sup>[70]</sup> Die Angabe von gemessenen Banden erfolgt in  $\text{cm}^{-1}$ . Falls nicht anders erwähnt, wurde im Transmissionsmodus gemessen. Die Zuordnung der Intensität der jeweiligen Bande erfolgte gemäß:

$T \geq 0.9$ ...weak(w);  $T > 0.75$ ...medium(m);  $T \leq 0.75$ ...strong(s).

## UV/VIS

Sämtliche Messungen wurden in Quarzglas-Küvetten der Dicke 1 cm auf dem Gerät "Cary 60 UV-VIS" der Firma „Agilent Technologies“ durchgeführt. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte mit dem Programm Spekwin32. Verdünnungsreihen wurden so gewählt, dass die Absorption der stärksten Bande  $\leq 3.0$  betrug. Die Angabe von gemessenen Banden erfolgt in nm. Falls nicht anders erwähnt, wurde im Absorptionsmodus gemessen. Die Einheit der Absorption beträgt [1]. Die Angabe von Extinktionskoeffizienten erfolgt in  $10^4 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Als Lösungsmittel wurde trockenes Dichlormethan bzw. Benzol verwendet.

## Lumineszenz Messung

Die Messungen erfolgten auf dem Gerät „Fluorolog-3“ der Firma „Jobin Yvon Inc.“ Die Probenvorbereitung zur Lumineszenz Messung bei 293 K erfolgte in der Glovebox unter Argon in verschraubbaren Quarzglas-Küvetten der Dicke 1 cm. Als Lösungsmittel wurde über  $K^0$  getrocknetes Benzol verwendet. Die Probenvorbereitung zur Lumineszenz Messung bei 77 K erfolgte in der Glovebox unter Argon in einseitig abgeschmolzenen Glasröhren (Dm: 5mm, s: 0.75 mm, L: 220 mm). Verschlossen und versiegelt wurden die Glasrohre mit einem Kunststoffstopfen und Parafilm. Als Lösungsmittel wurde ein glasartig erstarrendes Gemisch aus THF und Toluol im Verhältnis 6:4 verwendet. Die Tieftemperaturmessung erfolgte mit dem Setup „FL-1013 Liquid Nitrogen Dewar Assembly.“ Zur Bestimmung der Quantenausbeuten wurde der Referenzstandard Fluoreszenzrot 94720 (Perylenrot,  $\phi_f = 0.98$ ) mit einem Transmissionsfilter (10%) vermessen.

Verdünnungsreihen wurden so gewählt, dass die Absorption der angeregten Bande  $\sim 0.15$  betrug. Gemessen wurden die folgenden Modi: Emission, Anregung. Die Auswertung der Messergebnisse für Quantenausbeuten erfolgte mit dem Programm „Origin 9.0 G“. Die Auswertung der Messergebnisse für Lebensdauern erfolgte mit dem Programm DAS 6.6.

## NMR

Alle Messungen wurden in NMR Röhrchen (Dm 5mm) auf dem Gerät „Varian Mercury 300“ der Firma Varian durchgeführt. Luftempfindliche Proben wurden unter Schutzgas abgefüllt, mit einem Stopfen versehen und die Verbindungsstelle mit einem Streifen aus „Parafilm“ abgedichtet. Sämtliche Messungen wurden ohne Spinner durchgeführt. Als referenzierbare Lösungsmittel wurden überwiegend  $C_6D_6$ ,  $D_2O$  (Kapillare) oder  $CDCl_3$  verwendet. Wenn nicht anders erwähnt, wurden sämtliche Hetero-Kerne  $^1H$ -entkoppelt vermessen.

Die Angabe von gemessenen Shifts erfolgt in ppm. Gemessen wurden die nachfolgenden Kerne gegen ihre jeweiligen Standards (Tabelle 19)

**Tabelle 19** Standardmessparameter für NMR-Messungen

Kern	Resonanzfrequenz [MHz]	Spektraler Bereich [ppm]	Pulswinkel PW [°] max. Relaxionszeit d1 [s]	Standard
<sup>1</sup> H	300.22	+11 bis -11ppm	PW: 45° / d1: 1s	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si
<sup>13</sup> C	75.74 (75.50)	+230 bis -100ppm	PW: 60° / d1: 120s	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si
<sup>19</sup> F	282.47	+30 bis -210ppm	PW: 45° / d1: 2s	FCCl <sub>3</sub>
<sup>29</sup> Si	59.65	+90 bis -240ppm	<sup>29</sup> Si[H]DEPT 19.5/ d1: 2s	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si
<sup>119</sup> Sn	111.92	+5 bis -888ppm	PW: 60° / d1: 5s	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Sn

### MALDI-TOF-MS

Die Probenvorbereitung erfolgte rasch an der Luft. Hierfür wurde die Probe in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und entweder mit oder ohne Matrix auf dem Target kristallisiert. Als Matrix wurden Dithranol bzw. DCTB verwendet. Die Ionisation wurde mit einem Laser bei 337 nm mit dem Gerät „MALDI micro MX“ der Firma „Waters“ eingeleitet. Aufgetrennt und detektiert wurden die Ionen mit einem TOF Massenanalysator inkl. Repeller. Die Beschleunigungsspannung betrug 12 kV und die Spannung am Reflectron betrug 5.2 kV. Zur Kalibration wurde eine Lösung aus NaTFA(1 mg/ml) mit PEG600(5 mg/ml) bzw. PEG1000(5 mg/ml) verwendet. Die Auswertung und Visualisierung der Daten erfolgt mittels der Software „MassLynx V4.1 SCN 639“.

### Röntgen-Einkristall-Strukturanalyse

Die Messung von Einkristallen erfolgte auf einem Bruker Apex II Diffraktometer mit einem CCD Flächendetektor unter Verwendung der Mo K $\alpha$  Strahlung ( $\lambda=0.71073$  Å). Absorptionskorrekturen wurden mit SADABS durchgeführt.<sup>[71],[72]</sup> Die Lösung der Struktur erfolgte entweder mit der Direktmethode oder der Patterson Methode in SHELXS, die Verfeinerung der Struktur wurde durchgeführt über „least-squares“ mit SHELXL.<sup>[73],[74]</sup> Die Raumgruppenzuordnung und die Strukturlösung wurden mit PLATON evaluiert.<sup>[75],[76]</sup> Das fehlgeordnete Lösungsmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in (**15**) wurde mit der „squeeze“ Option von PLATON aus der Verfeinerung entfernt.<sup>[77]</sup> Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden unter Zuhilfenahme von Standardbindungslängen und Bindungswinkel berechnet.

## Einkauf von Chemikalien

Zugekaufte Chemikalien und deren jeweilige Lagerung sind in der nachfolgenden Tabelle 20 ersichtlich.

**Tabelle 20** verwendete Chemikalien und deren Lagerung  
(A: an Luft im Chem.-Schränk, S: unter Schutzgas im Kühlschrank)

Chemikalie/Abkürzung	Summenformel	CAS Nummer	Zukauf von	Lagerung
Tetraphenylporphyrin ( <b>1</b> )	C <sub>44</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub>	917-23-7	abcr chemicals	A
Zinndichlorid Dihydrat	SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	10025-69-1	Riedel-de Haën	A
Triphenylzinnchlorid	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> SnCl	639-58-7	Sigma-Aldrich	A
Tributylzinnhydrid	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> Sn	688-73-3	Sigma-Aldrich	S
Trimethylsilylchlorid	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> SiCl	75-77-4	Sigma-Aldrich	S
Naphthalin	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	91-20-3	Merck	A
Kaliumcarbonat	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	584-08-7	Eigene Abfüllung	A
LAH	LiAlH <sub>4</sub>	16853-85-3	Sigma-Aldrich	A
Zinndifluorid	SnF <sub>2</sub>	7783-47-3	Fluka Chemika	A
Flusssäure	HF	7664-39-3	Merck	A
t-BuLi, 1.7 molar in Pentan	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	594-19-4	Sigma-Aldrich	S
Hexaphenyldistannan	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Sn <sub>2</sub>	1064-10-4	eigene Synthese	A
Lithium-Phenylacetylid, 1.0 molar in THF	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> Li	4440-01-1	Sigma-Aldrich	S
Phenylacetylen	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>	536-74-3	Sigma-Aldrich	S
Diisopropylamin	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	108-18-9	Acros organics	A
n-BuLi, 1.6 molar in Pentan	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	109-72-8	Sigma-Aldrich	S

## 5.2 Synthese

### Synthese von Cl<sub>2</sub>SnTPP (**2**)

Durchführung: 2.00 g Tetraphenylporphyrin TPPH<sub>2</sub> (3.25 mmol, 1.0 eq) wurden gemeinsam mit 1.47 g SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (6.51 mmol, 2,0 eq) und 400 ml handelsüblichem Pyridin in einen 1000 ml Zweihalskolben (2HK) eingebracht und für 3.5 h auf Rückfluss gebracht (Farbe der Lösung: grün/rot). Anschließend wurden der Lösung 400 ml H<sub>2</sub>O zugeführt und für 15 min am Eisbad gerührt (Farbe der Lösung: violett). Der Niederschlag wurde anschließend in einzelnen Fraktionen bei 2.000 upm und 5 min Laufzeit abzentrifugiert. Die gesammelten Fraktionen wurden vereint und mit 80 ml H<sub>2</sub>O, 80 ml 1molarer HCl und 80 ml H<sub>2</sub>O gewaschen. Der Filtrerrückstand wurde in 150 ml HCCl<sub>3</sub> aufgenommen, abfiltriert und am Wasserabscheider bis zur Trockene vom H<sub>2</sub>O befreit. Der getrocknete pulverige Rückstand wird aus THF umkristallisiert und abfiltriert. Man erhält violett glänzende Kristalle. Ausbeute: 2.15 g (75 %). <sup>1</sup>H-NMR(CDCI<sub>3</sub>): 9.22 (s, 8H), 8.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>1H1H</sub> 5.7 Hz, 8H), 7.80-7.89 (m, 12H);

$^{119}\text{Sn}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -588.55 (s); ATR-FTIR: 1595(w), 1468(w), 1441(w), 1343(w), 1299(w), 1237(w), 1206(w), 1174(m), 1068(m), 1023(m), 801(s), 747(s), 718(m), 703(m), 658(m), 563(w), 525(m), 435(m), 418(w); UV-VIS( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 406(0.21), 424(2.83)-Soret, 522(0.02)-Q, 561(0.10)-Q, 600(0.06)-Q; MALDI-TOF-MS(DCTB): 767.18 [(M-Cl) $^+$  req 767.10], 802.16 [(M) $^+$  req 802.07]

*Anmerkungen: Es werden nicht wirklich 2.0 eq  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt, sondern nur 1.0 eq. Betrachtet man das ATR-FTIR Spektrum dieser Ausgangssubstanz, so bemerkt man einen äußerst breiten/hohen Peak bei ca.  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Aus diesem Grund müsste man eher von einer Summenformel von  $\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_x$  mit  $x \gg 2$  ausgehen. Aus Versuchen ging hervor, dass die oben eingesetzte Menge im Hinblick auf stöchiometrisch erforderliche Menge und bestmögliche Aufarbeitung am geeignetsten ist.*

### Synthese von $(\text{OH})_2\text{SnTPP}$ (3)

Durchführung: 0.14 g (1.0 eq, 0.174 mmol)  $\text{Cl}_2\text{SnTPP}$  wurden gemeinsam mit 0.38 g (16 eq, 2.8 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in einen 250 ml Einhalskolben (1HK) eingewogen, 80 ml THF und 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  zugeführt und für drei h auf Rückfluss gekocht. Anschließend wurde am Rotavapor das THF entfernt und der wässrige Rückstand mit 60 ml DCM ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde zwei mal mit 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und abfiltriert. Die Lösung wurde am Rotavapor bis zur Trockene eingengt und der Rückstand aus THF umkristallisiert. Ausbeute: 0.07 g (53 %).  $^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ ): 9.14 (s, 8H), 8.34 (d,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}}$  5.7 Hz, 8H), 7.84 (m, 12H), -7.44(s, 2H);  $^{119}\text{Sn}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -567.99 (s); ATR-FTIR: 3622(w), 3602(w), 3049(w), 1647(w), 1595(w), 1575(w), 1508(w), 1468(w), 1438(w), 1345(w), 1297(w), 1238(w), 1208(w), 1177(m), 1072(m), 1036(w), 1019(s), 966(w), 831(m), 796(s), 752(s), 739(s), 718(m), 699(s), 658(m), 557(s), 528(m), 434(m); UV-VIS( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 404(0.54), 424(3.26)-Soret, 519(0.05)-Q, 561(0.21)-Q, 600(0.15)-Q

### Synthese von $\text{F}_2\text{SnTPP}$ (4)

Durchführung: 0.1 g  $(\text{OH})_2\text{SnTPP}$  (1.0 eq, 0.131 mmol) wurden in 50 ml DCM in einem Teflon-Becherglas gelöst, 13 ml 1molare Flussäure HF (100 eq, 13.0 mmol) über Spritze zugeführt und für 30 min gerührt. Anschließend wurde die Lösung über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, abfiltriert und die Lösung am Rotavapor bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde aus DCM umkristallisiert. Ausbeute: 0.02 g (20%).  $^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ ): 9.23 (s, 8H), 8.36(d,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}}$  5.6 Hz, 8H), 7.84 (m, 12H);  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -143,76 (s,  $^1J_{^{19}\text{F}^{119/117}\text{Sn}}$  1880/1796 Hz, 1F);  $^{119}\text{Sn}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -620.02 (tr,  $^1J_{^{119}\text{Sn}^{19}\text{F}}$  1880 Hz, 1Sn); ATR-FTIR: 1835(w), 1593(m), 1468(m), 1437(m), 1345(m), 1299(w), 1234(w), 1206(m), 1175(m), 1070(m), 1023(s), 799(s),

767(m), 768(m), 748(s), 717(s), 701(s), 659(s), 620(w), 549(s), 533(s), 435(m), 419(w), 401(w), 385(w); UV-VIS(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 398(0.41), 420(2.60)-Soret, 515(0.02)-Q, 553(0.20)-Q, 592(0.08)-Q

Anmerkung zum sicheren Umgang mit HF: Unfälle mit 38 %iger Flusssäure können tödliche Folgen haben. Aus Sicherheitsgründen wurde daher eine zweiprozentige Calciumgluconat Lösung bereitgestellt. Diese Lösung dient jedoch nur zum oberflächlichen Spülen von mit Flusssäure verätztem Handgewebe. Bei starken Verätzungen ist das Hautgewebe sogar mit 10 %iger Calciumgluconat Lösung zu unterspritzen.

### Synthese von Sn(II)TPP (5)

Die gezielte Synthese von Sn(II)TPP erfolgte über 2 Wege.

Erster Weg:

Durchführung: 0.50 g TPPH<sub>2</sub> (1.00 eq, 0.81 mmol) wurden gemeinsam mit zuvor getrockneten 0.164 g SnCl<sub>2</sub> (1.06 eq, 0.86 mmol) und 6 g Molekularsieb (3 Å) in einen 250 ml Schlenkkolben eingewogen. Anschließend wurden 100 ml THF und 2.5 ml Pyridin (38 eq, 30 mmol) zugeführt, und die Lösung über Nacht auf Rückfluss gekocht. Die Reaktionslösung wurde unter Schutzgas abfiltriert und das Filtrat am Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in 1.0 ml CDCl<sub>3</sub> aufgenommen und im NMR vermessen. Roh-Ausbeute: 0.76g (129 %). <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): 9.23 (s,8H), 9.02 (s, 5H), 8.36 (d, <sup>3</sup>J<sub>1H1H</sub> 5.8 Hz, 8 o-H), 8.25 (d, <sup>3</sup>J<sub>1H1H</sub> 3.2 Hz, 5 o-H), 7.85 (m, 12H), 7.79 (m, 8H); <sup>119</sup>Sn-NMR (CDCl<sub>3</sub>): -524.62 (s, 0.4 Sn, Sn(II)TPP), -588.95 (s, 1.0 Sn, Cl<sub>2</sub>SnTPP), UV-VIS(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): 374(1.15); 398(2.5)-Soret, 492(1.46)-Q; 693(0.22)-Q

Anmerkung zur Trocknung von SnCl<sub>2</sub>: 3.0 g SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O wurden gemeinsam mit 10 ml Essigsäureanhydrid für 1.5 h in einer verschlossenen Apparatur gerührt (VORSICHT: exotherm) und anschließend am Vakuum von der Essigsäure befreit. Der Rückstand wurde in 20 ml Et<sub>2</sub>O aufgenommen, unter Schutzgas abfiltriert und zweimal mit 20 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen. Der Rückstand wurde für zwei h am Membranpumpenvakuum getrocknet. ATR-FTIR: keine Banden mehr zwischen 1600 und 3800 cm<sup>-1</sup>.

Zweiter Weg:

Durchführung: 0.074 g Naphthalin (1.0 eq, 0.577 mmol) wurden gemeinsam mit 0.018 g Na<sup>0</sup>(1.36 eq, 0.783 mmol) und 9 ml THF in eine Apparatur eingebracht und bei Raumtemperatur gerührt. Parallel wurden in einen zweiten Kolben 0.069 g Cl<sub>2</sub>SnTPP (1.0 eq, 0.086 mmol) eingebracht und in 10 ml Benzol gelöst. Nach drei Stunden wurde eine

quantitative Radikalbestimmung der ersten Lösung mit 0.1 molarer HCl gegen Phenolphthalein durchgeführt. Eine übliche Radikalkonzentration nach drei h betrug 60 mmol/l. (Umsetzungsgrad: 70%).

3.0 ml (2.1 eq, 0.180 mmol) der frisch bestimmten Radikallösung wurden entnommen und über ein Septum solange zur  $\text{Cl}_2\text{SnTPP}$  Lösung zu getropft, bis deren violette Farbe durch eine tief grüne Farbe ersetzt war. Die Lösung wurde am Vakuum bis zur Trockene eingengt, in 15 ml Benzol aufgenommen und unter Schutzgas abfiltriert. Das Filtrat wurde erneut bis zur Trockene eingengt. Ausbeute: 0.041 g (59 %).  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 9.01 (s, 8H), 8.25 (d,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}}$  3.2 Hz, 8 o-H), 7.79 (m, 12H);  $^{119}\text{Sn-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : -524.62 (s, 1Sn) UV-VIS( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): 374(1.15); 398(2.5)-Soret, 492(1.46)-Q; 693(0.22)-Q

### Synthese von $\text{Me}_3\text{SiSnBu}_3$ (6)

Durchführung: 7.5 ml zuvor frisch destilliertes Diisopropylamin HDA (1.05 eq, 53 mmol) wurden mit 30 ml THF in einer ausgeheizten Apparatur vorgelegt und am Eisbad vorgekühlt. Anschließend wurden 37.5 ml n-BuLi (1.2 eq, 60 mmol) langsam zu getropft und für 15 min gerührt. Danach wurden 13.4 ml n-Bu<sub>3</sub>SnH (1.0 eq, 51 mmol) zu getropft. Nach einer Wartezeit von 30 min wurden weiters 6.7 ml Me<sub>3</sub>SiCl (1.04 eq, 52 mmol) zu getropft und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor (42 °C, 30 mbar) abgetrennt, der Rückstand in n-Pentan aufgenommen und über Celite abfiltriert. Das Produkt wurde durch eine Vakuumdestillation (65 °C, 0.19 mbar) gereinigt. Ausbeute: 12.5 g (68 %).  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 1.40-1.55 (m, 3CH<sub>2</sub>), 1.20-1.33 (m, 3CH<sub>2</sub>), 0.75-0.95 (m, 3CH<sub>2</sub>), 0.85 (tr,  $^3J_{\text{H}^1\text{H}}$  7.30Hz, 3CH<sub>3</sub>), 0.19 (s,  $^3J_{\text{H}^{117/119}\text{Sn}}$  ~26 Hz, 9H);  $^{119}\text{Sn-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : -120.86 (s,  $^1J_{\text{H}^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si}}$  580.25 Hz,  $^1J_{\text{H}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}}$  252.07 Hz,  $^2J_{\text{H}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}}$  48.13 Hz);  $^{29}\text{Si-NMR DEPT}(\text{CDCl}_3)$ : -10.58 (s,  $^1J_{\text{H}^{29}\text{Si}^{117/119}\text{Sn}}$  554.94/580.73 Hz,  $^1J_{\text{H}^{29}\text{Si}^{13}\text{C}}$  43.25 Hz).

### Synthese von $\text{Me}_3\text{SiSnPh}_3$ (7)

Durchführung: 1.10 g Mg<sup>0</sup> (1.5 eq, 45 mmol) wurden gemeinsam mit der Apparatur ausgeheizt, 125 ml THF darüber gelegt und 0.1 ml Dibromethan zugeführt. Die Lösung würde auf 0 °C gekühlt, anschließend wurden 12.14 g Ph<sub>3</sub>SnCl (1.03 eq, 31 mmol) über einen Pulvertrichter eingebracht und für eine Stunde gerührt. Nach der Bildung von weißem Niederschlag wurde über Septum mit der Zugabe von 3.8 ml Me<sub>3</sub>SiCl (1.0 eq, 30 mmol) begonnen, für 30 min auf Rückfluss gekocht und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde am Rotavapor vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in Pentan aufgenommen und über Celite abfiltriert. Das Produkt wurde vom

Pentan befreit und aus Dichlormethan DCM umkristallisiert. Ausbeute: 7.9 g (62 %).  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 7.50 (m,  $^3J_{\text{H}117/119\text{Sn}} \sim 42.6$  Hz, 6 o-H), 7.34 (m, 6 m-H, 3 p-H), 0.48 (s,  $^3J_{\text{H}117/119\text{Sn}} \sim 33$  Hz, 9H);  $^{119}\text{Sn-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : -171.91 (s,  $^1J_{119\text{Sn}29\text{Si}} 663$  Hz);  $^{29}\text{Si-NMR DEPT}(\text{CDCl}_3)$ : -5.99 (s,  $^1J_{29\text{Si}117/119\text{Sn}} 663.07/633.66$  Hz).

#### Synthese von $\text{Ph}_3\text{SnH}$ (8)

Durchführung: 0.54 g LAH (1 eq, 14.2 mmol) zerkleinerter Tabletten wurden in einen 3HK eingebracht und 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  darüber gelegt. In einen aufgesetzten Tropftrichter wurden 5.49 g (1 eq, 14.2 mmol)  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  eingebracht und in 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst. Die Lösung wurde bei 0 °C zu getropft. Anschließend wurden 100 ml zuvor entgastes destilliertes  $\text{H}_2\text{O}$  in den Tropftrichter eingebracht und vorsichtig zu getropft. Nach vollendetem Quentschen wurden die organische Phase in einen separaten Kolben mit  $\text{CaCl}_2$  kanüliert und für 15 min gerührt. Nach dem Abfiltrieren unter Schutzgas, wurde die organische Phase vom Lösungsmittel befreit und eine ölige milchige Substanz erhalten, welche im Kühlschrank auskristallisiert. Ausbeute: 4.89 g (98%).  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 7.78 (s,  $^3J_{\text{H}117/119\text{Sn}} 49.3/51.7\text{Hz}$ , 6H), 7.54 (m, 9H), 7.03 (s,  $^3J_{\text{H}117/119\text{Sn}} 1860/1947$  Hz, 1H);  $^{119}\text{Sn-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : -163.28 (s, 1Sn)

#### Synthese von $\text{Ph}_3\text{SnLi}$ (9)

Durchführung: 0.375 g  $\text{Ph}_6\text{Sn}_2$  (1 eq, 0.536 mmol) wurden gemeinsam mit 0.010g  $\text{Li}^0$  (2.6 eq, 1.44 mmol) in einen ausgeheizten Schlenk eingewogen, mit 0.007g Naphthalin (0.1 eq, 0.55 mmol) und 10 ml THF versehen und für 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Es stellte sich eine gelb/braune Lösung ein. Die Lösung wurde direkt weiter verwendet.  $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O Kap. in THF})$ : 7.62 (d,  $^3J_{\text{H}1\text{H}} 6.2\text{Hz}$ , 6H), 7.02 (dd,  $^3J_{\text{H}1\text{H}} 6.2\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{H}1\text{H}} 6.9\text{Hz}$ , 6H), 7.62 (tr,  $^3J_{\text{H}1\text{H}} 6.9\text{Hz}$ , 3H);  $^{119}\text{Sn-NMR}(\text{D}_2\text{O Kap. in THF})$ : -103.52 ppm.

#### Synthese von $\text{Ph}_3\text{SnNa}$ (10)

Durchführung: 0.150 g  $\text{Ph}_6\text{Sn}_2$  (1.0 eq, 0.214 mmol) wurden in 20 ml THF gelöst und 7 ml einer zuvor hergestellten grünen  $\text{Na}[\text{naph}]$  – Lösung (61.5 mmol/l) in THF (siehe Synthese von (5)) wurden langsam über Septum zu getropft. Die Lösung verfärbte sich gelb. Und wurde als solche weiter verwendet.  $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O Kap. in THF})$ : 7.59 (d,  $^3J_{\text{H}1\text{H}} 5.5\text{Hz}$ , 6H), 7.12 (m, 9H);  $^{119}\text{Sn-NMR}(\text{D}_2\text{O Kap. in THF})$ : -104.4 ppm

### Synthese von Ph<sub>3</sub>SnK (11)

Durchführung: 0.048 g K<sup>0</sup> (2.1 eq, 1.23 mmol) und 0.410 g Ph<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub> ( 1.0 eq, 0.586 mmol) wurden in der Glovebox in einen Schlenk eingewogen, mit 20 ml THF versehen und für zwei h auf Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde gelb. <sup>1</sup>H-NMR(D<sub>2</sub>O Kap. in THF): 7.726 (d, <sup>3</sup>J<sub>1H1H</sub> 5.2Hz, 6H), 7.51 (m, 9H); <sup>119</sup>Sn-NMR (D<sub>2</sub>O Kap. in THF): -93.79(1Sn), **-107.35(4Sn)**, -129.14(2Sn)

### Synthese von (Ph<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Mg (12)

Durchführung: In einen Schlenkkolben wurden 10 ml Toluol vorgelegt und darin 0.20 ml Ph<sub>3</sub>SnH (**8**) (2.0 eq, 0.78 mmol) und 0.82 ml einer 0.5 molaren n-Bu<sub>2</sub>Mg Lösung (1.05 eq, 0.40 mmol) gelöst. Die Lösung wurde für zwei h auf Rückfluss gebracht. Die Lösung verfärbte sich gelb. <sup>119</sup>Sn-NMR (D<sub>2</sub>O Kap. in THF): **-98.27(1Sn)**, -129.06(1Sn)

### Syntheseversuche zu Me<sub>3</sub>SiCl-Abspaltung:

Durchführung: In einer typischen Reaktion wurden ca. 0.050 g (**2**) (1.0 eq, 0.062 mmol) in der Glovebox mit 0.053 g (**7**) (1.0 eq, 0.125 mmol) gemeinsam eingewogen, in ca. 10 ml des entsprechenden Lösungsmittels aufgenommen und in Alufolie eingepackt. Zur Reaktionskontrolle mittels NMR wurden jeweils 3 ml der Reaktionslösung entnommen, in einen ausgeheizten Schlenk überführt, am Ölpumpenvakuum getrocknet, in 0.6 ml deuteriertem Lösungsmittel aufgenommen und im NMR vermessen.

### Syntheseversuche zu Wurtzkupplung:

Durchführung: In einer typischen Reaktion wurden ca. 0.050 g (**2**) (1.0 eq, 0.062 mmol) in der Glovebox in einen Schlenk eingewogen und in ca. 10 ml Toluol bzw. Benzol gelöst. Anschließend wurde der Schlenkkolben in Alufolie eingewickelt und mit der zuvor hergestellten Stannidlösung [(**9**), (**10**), (**11**), (**12**)] gemeinsam auf die entsprechende Temperatur gebracht. Die stöchiometrisch (mit einem Überschussfaktor von 1.05) entsprechende Menge der Stannidlösung (2.1 eq, 0.130 mmol) wurde über ein Septum im Dunklen über einen Zeitraum von 20 Minuten langsam zu getropft. Anschließend wurde das Septum entfernt und für zwei Stunden bei der entsprechenden Temperatur gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung am Ölpumpenvakuum aufkonzentriert und eine NMR Probe vorbereitet.

### Synthese von Ph<sub>2</sub>C<sub>4</sub>SnTPP (15)

Die Synthese erfolgte über zwei Wege.

Erster Weg:

Durchführung: 0.14 ml PhC<sub>2</sub>H (4.0 eq, 1.24 mmol) wurden in 32 ml Et<sub>2</sub>O in einem 100 ml Schlenkkolben gelöst und auf 0 °C vorgekühlt. Anschließend wurden 0.75 ml n-BuLi (4.0 eq, 1.24 mmol) über ein Septum mit Druckentlastung langsam zu getropft. Anschließend wurde die dunkelgelbe Lösung für 30 min bei Raumtemperatur weitergerührt. 0.25 g Cl<sub>2</sub>SnTPP (1.0 eq, 0.31 mmol) wurden in einen 250 ml 2HK eingewogen und in 130 ml Benzol gelöst und auf ca. 5 °C vorgekühlt. 16.2 ml (2.02 eq, 0.63 mmol) der zuvor hergestellten gelben PhC<sub>2</sub>Li (**13**) Lösung wurden vorsichtig über Spritze zu getropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die grüne Lösung wurde für 15 min auf Rückfluss gebracht und anschließend heiß abfiltriert. Das blaue/grüne Filtrat wurde bis zur Hälfte vom Lösungsmittel befreit, mit 200 ml Heptan versehen und bei -20 °C gelagert. Das Produkt wurde abfiltriert und am Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,18 g (61%). mp: ≥ 280°C (Zersetzung); <sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 9.04 (s, 8H), 8.01(d, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>1</sub>H</sub> 6.7 Hz, 8H), 7.36 (m, 12H), 6.09(tr, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>1</sub>H</sub> 7.5 Hz, 2H), 5.96(dd, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>1</sub>H</sub> 7.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>1</sub>H</sub> 7.1 Hz, 4H), 5.30(d, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>1</sub>H</sub> 7.1 Hz, 4H); <sup>119</sup>Sn-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): -625.70 (s); ATR-FTIR: 2.119(w), 1.823(w), 1592(m), 1.572(w), 1507(w), 1486(m), 1460 (m), 1440(m), 1342(w), 1290(w), 1234(w), 1205(m), 1174(m), 1156(w), 1067(m), 1037(w), 1019(s), 913(w), 864(w), 841(w), 797(s), 788(m), 747(s), 716(m), 699(s), 689(s), 659(m), 619(w), 546(s), 523(m), 464(w), 432(m), 412(w), 404(w), 396(w), 380(w); UV-VIS(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 341(ε: 2.6 ±0.1), 416(ε: 6.0 ±0.1), 438(ε: 30 ±3)-Soret, 580(ε: 1.3 ±0.1)-Q, 622(ε: 1.8 ±0.1)-Q, 625(ε: 1.7 ±0.1)-Q; MALDI-TOF-MS(DCTB): 732.10 [(M-Ph<sub>2</sub>C<sub>4</sub>)<sup>+</sup> req 732.13], 833.14 [(M-PhC<sub>2</sub>)<sup>+</sup> req 833.17], 934.16 [(M)<sup>+</sup> req 934.21];

Zweiter Weg:

Im zweiten Syntheseweg wurde der erste Reaktionsschritt eingespart, indem eine 1.0 molare PhC<sub>2</sub>Li Lösung in THF gekauft wurde. Die Trennung von LiCl vom Produkt gestaltete sich hierbei aufwendiger. Beim Einstellen einer ca. 1 mM Lösung des Filtrerrückstandes in DCM, konnte durch fraktionierte Kristallisation bei -20 °C eine Trennung des LiCl.xTHF erfolgen.

## 6. Referenzen

- [1] Bundesverband Solarwirtschaft, Veränderung des weltweiten Energiemixes bis 2100, (2010), (verfügbar auf: [www.solarwirtschaft.de](http://www.solarwirtschaft.de))
- [2] Europäisches Parlament und Rat, RICHTLINIE 2009/28/EG, (2009)
- [3] Europäisches Parlament und Rat, RICHTLINIE 2009/28/EG Anhang I, (2009)
- [4] C. J. Brabec, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 83 (2004) 273–292.
- [5] National Renewable Energy Laboratory, Best Research-Cell Efficiencies, (2015), (verfügbar auf: [www.nrel.gov/ncpv/](http://www.nrel.gov/ncpv/))
- [6] Y. Shao, Y. Yang, *Adv. Mat.* 17 (2005) 2841-2844.
- [7] P. Peumans, S. Uchida, S. R. Forrest, *Nature* 425 (2003) 158-162.
- [8] X. Peng et al. H. Qin, *J Energy Environ Sci* (2014) 1397.
- [9] Y. H. Chao, C. S. Hsu et al., *J Adv Mat* 26 (2014) 5205.
- [10] P. Schilinsky, C. Waldauf, C. J. Brabec, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 3885.
- [11] R. A. Marcus, *Rev. Mod. Phys* 65 (1993) 599-610.
- [12] E. A. Borisevich K. N. Solovyov, *Physics-Uspekhi* 48 (2005) 231-253.
- [13] J. Hatano, Y Matsuo, *J Mater Chem* 22 (2012) 19258.
- [14] S. Kato, I. Noda, M. Mizuta, Y. Itoh, *Angew. Chem.* 84 (1979) 91.
- [15] K. M. Kadish, R. Guilard, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4336-4343.
- [16] S. Onaka, Y. Kondo, M. Yamashita, Y. Tatematsu, Y. Kato, T. Ito, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1070-1076
- [17] D. V. Konarev, S. I. Troyanov, A. V. Kuzmin, Y. Nakano, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *Organometallics* 34 (2015) 879–889.
- [18] Y. Cao, J. L. Petersen, A. M. Stolzenberg, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 5173-5179.
- [19] T. Mizutani, T. Uesaka, H. Ogoshi, *Organometallics* 14 (1995) 341-346.
- [20] C. Cloutour, C. Debaig-Valade, C. Gacherieu, J.C. Pommier, *J. Organomet. Chem.* 269 (1984) 239-247.
- [21] D. Y. Dawson, J. C. Sangalang, J. Arnold, *JACS* 118 (1996) 6082-6083.
- [22] J. Chen, L. K. Woo, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 3269-3275.
- [23] D. P. Arnold, J. Blok, *Coordination Chemistry Reviews* 248 (2004) 299-319.
- [24] C. Cloutour, D. Lafargue, J.C. Pommier, *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) 327.
- [25] M. J. Crossley, P. Thordarson, R. A. S. Wu, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* 18 (2001) 2294-2302.
- [26] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, C. Adachi, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4802-4806.
- [27] D.P. Arnold, E. A. Morrison, J.V. Hanna., *Polyhedron* 10 (1990) 1331-1336.
- [28] J.M. Barbe, C. Ratti, P. Richard, C. Lecomte, R. Gerardin, R. Guilard, *Inorganica Chimica Acta* 29 (1990) 4126-4130.
- [29] D.P. Arnold, *J. Chem. Educ.* 64 (1988) 1111-1112.
- [30] S. Pelloni, A. Ligabue, P. Lazeretti, *Org. Lett.* 6 (2004) 24.
- [31] M. Gouterman, *J. Mol. Spec.* 6 (1961) 138-163.
- [32] M. Gouterman, *J. Mol. Spec.* 11 (1963) 108-127.
- [33] V. N. Nemykin, R. G. Hadt, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 12062-12066.
- [34] Y. -H. Zhang, W. -J. Ruan, Z. -Y. Li, Y. Wu, J. -Y. Zheng, *Chemical Physics* 315 (2005) 201-213.
- [35] A. M. Schaffer, M. Gouterman, *Theoret. Chim. Acta* 18 (1970) 1-13.
- [36] Y. Feng, S. Chen, W. Guo, Y. Zhang, G. Liu, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 602 (2007) 115-122.
- [37] D. P. Arnold, *Polyhedron* 5 (1986) 1957-1963.
- [38] S. Kobayashi, A. Ando, H. Kuroda, S. Ejima, A. Masuyama, I. Ryu, *Tetrahedron* 67 (2011) 9087-9092.
- [39] C. Tamborski, E.J. Soloski, *JACS* 83 3734.
- [40] R. A. Ugarte, H. K. Sharma, A. L.C. Morris, K. H. Pannell, *JACS* 134 (2012) 848-851.
- [41] R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, F. Uhlig, *Inorganica Chimica Acta* 358 (2005) 3174–3182.

- [42] R. Fischer, T. Schollmeier, M. Schürmann, F. Uhlig, *Appl. Organometal. Chem.* 19 (2005) 523-529.
- [43] H. G. Kuivila, O. F. Beumel, *JACS* 83 (1961) 1246-1250.
- [44] D. Blake, G. E. Coates, J. M. Tat, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* (1961) 618-622.
- [45] M. Charisse, V. Gauthey, M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* 448 (1993) 47-53.
- [46] A. Davies, M. Gielen, K. Pannel, E.R.T. Tiekink, *Tin Chemistry - Fundamentals, Frontiers and Applications*, Wiley-VCH (2005) 32
- [47] A. Torvisco, K. Ruhlandt-Senge, *J Organomet Chem* 45 (2013) 1-28.
- [48] C. Zeppek, J. Pichler, A. Torvisco, M. Flock, F. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* 740 (2013) 41-49.
- [49] M. Saito, Y. Okamoto, M. Yoshioka, *Appl. Organometal. Chem.* 19 (2005) 894-897.
- [50] C. C. Cummins, C. Huang, T. J. Miller, M. W. Reintinger, J. M. Stauber, I. Tannou, D. Tofan, A. Toubaei, A. Velian, G. Wu, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 3678-3687.
- [51] D. M. Collins, W. R. Scheidt, J. L. Hoard, *JACS* 94 (1972) 6689-6696.
- [52] H. Eckert, D. Z. Denney, R. H. Herber, *Inorganica Chimica Acta* 122 (1986) 45-53.
- [53] T. N. Mitchell, G. Walter, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* (1977) 1842-1847.
- [54] J. Y. Zheng, K. Konishi, T. Aida, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 2591-2594.
- [55] M. A. Guino-o, J. S. Alexander, M. L. McKee, H. Hope, U. B. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 11842-11852.
- [56] D.C. Green, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem.* 111 (1999) 365-367.
- [57] D.C. Green, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 354-357.
- [58] K. P. Ghiggino, N. K. Giri, J. Hanrieder, J. D. Martell, J. Müller, M. F. Paige, B. Robotham, J. Szmytkowski, R. P. Steer, *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 7833-7840.
- [59] M. Maiti, B. R. Danger, R.P. Steer, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 11318-11326.
- [60] V.L. Ermolaev, E.B. Sveschnikova, *Acta Phys. Pol.* 34 (1968) 771.
- [61] A. Harriman, *J.C.S. Faraday I* 76 (1980) 1978-1985.
- [62] A. Harriman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 77 (1981) 1281-1291.
- [63] R. Englman, J. Jortner, *J. Molecular Physics* 18 (1970) 145-164.
- [64] K. N. Solovyov, E. A. Borisevich, *Physics-USpekhi* 3 (2005) 231-253.
- [65] M. Gouterman, F. P. Schwarz, P. D. Smith, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 676-690.
- [66] Bernd Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH (2001) 161
- [67] J. H. Ha, S. I. Yoo, G. Y. Jung, I. R. Paeng, Y. R. Kim, *Journal of Molecular Structure* 606 (2002) 189-195.
- [68] C. C. Hsu, C. C. Lin, P. T. Chou, C. H. Lai, C. W. Hsu, C. H. Lin, Y. Chi, *JACS* 134 (2012) 7715-7724.
- [69] G. Smith, D. Arnold, C. H. L. Kennard, T. C. W. Mak, *Polyhedron* 10 (1991) 509-516.
- [70] F. Menges, *Spekwin32 - Software für optische Spektroskopie*, Version 1.71.6.1, (2012)
- [71] Bruker, (2012)
- [72] R. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A* 51 (1995) 33-38.
- [73] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* 46 (1990) 467-473.
- [74] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* 64 (2008) 112-122.
- [75] A. L. Spek, *Journal of Applied Crystallography* 36 (2003) 7-13.
- [76] A. L. Spek, *Acta Crystallographica Section D* 65 (2009) 148-155.
- [77] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallographica Section A* 46 (1990) 194-201.

## **7. Anhang**

### **7.1 Abkürzungsverzeichnis**

ATR-FTIR	abgeschwächte Totalreflektion-fouriertransformierte Infrarotspektroskopie
BHJ-PV	Bulk-Hetero-Junction Photovoltaik
Bu	n-Buthyl
Benz	Benzol
DCM	Dichlormethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
Et	Ethyl
e <sup>-</sup>	Elektron
HDA	Diisopropylamin
1HK	Einhalskolben
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
h <sup>+</sup>	positiv geladene Löcher (engl. holes)
k <sub>IC</sub>	Geschwindigkeitskonstante „Interner Konversion“
k <sub>ISC</sub>	Geschwindigkeitskonstante „Intersystem Crossing
k <sub>nr</sub>	Geschwindigkeitskonstante thermischer Relaxation
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MALDI-TOF	Matrix unterstützte LASER Desorptionsionisation-Flugzeit
MS	Massenspektroskopie
mp	Schmelzpunkt
Na[naph]	Natrium Naphthylradikalanion
NMR	Nuklear Magnet Resonanz
OEP	β-okta Ethylporphyrin
Ph	Phenyl
PV	Photovoltaik
<sup>n</sup> S	n-ter Singulett - Zustand
<sup>n</sup> T	n-ter Triplett – Zustand
Pc	Phthalocyanin
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Toluol
TPP	meso-tetra Phenylporphyrin
TPPH <sub>2</sub>	freie Base von TPP
TpTP	meso-tetra para-Tolylporphyrin
VSEPR	Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung
X	Halogen
XRD	Röntgenstreuung

## 7.2 Kristallstrukturdaten von (15)

### Computing details

Data collection: Bruker *APEX2*; cell refinement: Bruker *S SAINT*; data reduction: Bruker *S SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL2014* (Sheldrick 2014); molecular graphics: Bruker *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: Bruker *SHELXTL*.

### (at382\_a\_sq)

#### Crystal data

$C_{60}H_{38}N_4Sn$	$F(000) = 952$
$M_r = 933.63$	$D_x = 1.318 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/n$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 12.0819 (7) \text{ \AA}$	Cell parameters from 9216 reflections
$b = 10.5785 (6) \text{ \AA}$	$\theta = 2.6\text{--}30.5^\circ$
$c = 18.4943 (10) \text{ \AA}$	$\mu = 0.59 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 95.358 (3)^\circ$	$T = 100 \text{ K}$
$V = 2353.4 (2) \text{ \AA}^3$	Plate, blue
$Z = 2$	$0.09 \times 0.09 \times 0.01 \text{ mm}$

#### Data collection

Bruker APEX-II CCD diffractometer	7206 independent reflections
Radiation source: Incoatec microfocus sealed tube	5412 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Multilayer monochromator	$R_{\text{int}} = 0.054$
$\phi$ and $\omega$ scans	$\theta_{\text{max}} = 30.6^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 2.2^\circ$
Absorption correction: multi-scan, <i>SADABS</i>	$h = -17 \rightarrow 17$
$T_{\text{min}} = 0.652$ , $T_{\text{max}} = 0.741$	$k = -15 \rightarrow 15$
98891 measured reflections	$l = -26 \rightarrow 26$

#### Refinement

Refinement on $F^2$	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.045$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.105$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 9.4904P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.15$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.005$
7206 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 1.17 \text{ e \AA}^{-3}$
296 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -1.92 \text{ e \AA}^{-3}$

## Special details

*Geometry.* All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

## Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.6108 (2)	0.7662 (3)	0.49833 (14)	0.0144 (5)
C2	0.6790 (2)	0.8505 (3)	0.54532 (15)	0.0165 (5)
H2	0.7145	0.9253	0.5311	0.020*
C3	0.6826 (2)	0.8023 (3)	0.61390 (15)	0.0173 (5)
H3	0.7212	0.8379	0.6562	0.021*
C4	0.6177 (2)	0.6879 (3)	0.61094 (14)	0.0137 (5)
C5	0.6066 (2)	0.6048 (3)	0.66994 (14)	0.0138 (5)
C6	0.5547 (2)	0.4865 (3)	0.66762 (13)	0.0138 (5)
C7	0.5355 (2)	0.4079 (3)	0.72962 (14)	0.0160 (5)
H7	0.5578	0.4267	0.7791	0.019*
C8	0.4797 (2)	0.3026 (3)	0.70434 (15)	0.0170 (5)
H8	0.4564	0.2347	0.7329	0.020*
C9	0.4626 (2)	0.3127 (3)	0.62613 (14)	0.0144 (5)
C20	0.6606 (2)	0.6470 (3)	0.74222 (14)	0.0154 (5)
C21	0.6225 (3)	0.7525 (3)	0.77747 (15)	0.0197 (6)
H21	0.5603	0.7985	0.7561	0.024*
C22	0.6758 (3)	0.7907 (3)	0.84421 (16)	0.0220 (6)
H22	0.6500	0.8630	0.8680	0.026*
C23	0.7659 (3)	0.7238 (3)	0.87567 (16)	0.0238 (6)
H23	0.8014	0.7496	0.9213	0.029*
C24	0.8048 (3)	0.6189 (3)	0.84078 (16)	0.0202 (6)
H24	0.8675	0.5737	0.8621	0.024*
C25	0.7514 (2)	0.5801 (3)	0.77429 (15)	0.0174 (5)
H25	0.7774	0.5075	0.7508	0.021*
C38	0.5928 (2)	0.7759 (3)	0.42189 (14)	0.0141 (5)
C39	0.6420 (2)	0.8892 (3)	0.38789 (15)	0.0157 (5)
C40	0.7278 (2)	0.8756 (3)	0.34282 (16)	0.0218 (6)
H40	0.7538	0.7935	0.3322	0.026*
C41	0.7754 (3)	0.9813 (4)	0.31335 (17)	0.0297 (8)
H41	0.8335	0.9711	0.2825	0.036*
C42	0.7383 (3)	1.1015 (3)	0.32891 (19)	0.0308 (8)

H42	0.7709	1.1735	0.3087	0.037*
C43	0.6536 (3)	1.1165 (3)	0.37389 (19)	0.0271 (7)
H43	0.6284	1.1988	0.3849	0.032*
C44	0.6057 (2)	1.0103 (3)	0.40288 (15)	0.0195 (5)
H44	0.5473	1.0208	0.4334	0.023*
C53	0.3354 (2)	0.5638 (3)	0.51877 (15)	0.0173 (5)
C54	0.2444 (3)	0.5769 (3)	0.54002 (16)	0.0212 (6)
C55	0.1370 (3)	0.5916 (3)	0.56759 (17)	0.0221 (6)
C56	0.0502 (3)	0.6546 (4)	0.5283 (2)	0.0304 (7)
H56	0.0606	0.6894	0.4821	0.037*
C57	-0.0534 (3)	0.6672 (3)	0.5569 (2)	0.0297 (7)
H57	-0.1128	0.7099	0.5299	0.036*
C58	-0.0679 (3)	0.6181 (4)	0.6232 (2)	0.0334 (8)
H58	-0.1376	0.6272	0.6425	0.040*
C59	0.0185 (3)	0.5543 (3)	0.66327 (19)	0.0287 (7)
H59	0.0073	0.5194	0.7093	0.034*
C60	0.1218 (3)	0.5420 (3)	0.63528 (16)	0.0209 (6)
H60	0.1812	0.4997	0.6626	0.025*
N1	0.57402 (19)	0.6710 (2)	0.54046 (12)	0.0140 (4)
N2	0.51038 (19)	0.4233 (2)	0.60638 (12)	0.0138 (4)
Sn1	0.5000	0.5000	0.5000	0.01195 (6)

*Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )*

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
C1	0.0145 (12)	0.0162 (12)	0.0123 (11)	-0.0002 (10)	0.0001 (9)	-0.0002 (10)
C2	0.0172 (13)	0.0156 (12)	0.0163 (13)	-0.0039 (10)	-0.0012 (10)	0.0003 (10)
C3	0.0196 (13)	0.0165 (13)	0.0155 (12)	-0.0029 (11)	0.0004 (10)	-0.0020 (10)
C4	0.0138 (12)	0.0159 (12)	0.0113 (11)	-0.0015 (10)	0.0010 (9)	-0.0016 (9)
C5	0.0144 (12)	0.0150 (12)	0.0117 (11)	0.0003 (10)	-0.0006 (9)	-0.0020 (9)
C6	0.0131 (11)	0.0203 (13)	0.0076 (10)	0.0007 (10)	-0.0013 (8)	0.0003 (10)
C7	0.0187 (13)	0.0189 (13)	0.0104 (11)	-0.0009 (11)	0.0009 (9)	-0.0001 (10)
C8	0.0194 (13)	0.0196 (13)	0.0118 (12)	-0.0008 (11)	0.0009 (10)	0.0010 (10)
C9	0.0142 (12)	0.0174 (12)	0.0113 (11)	-0.0003 (10)	-0.0002 (9)	0.0001 (10)
C20	0.0184 (13)	0.0174 (12)	0.0103 (11)	-0.0032 (10)	0.0006 (9)	-0.0010 (9)
C21	0.0264 (15)	0.0187 (13)	0.0139 (12)	0.0004 (11)	0.0016 (11)	-0.0011 (10)
C22	0.0318 (16)	0.0205 (14)	0.0140 (13)	-0.0030 (12)	0.0043 (11)	-0.0048 (11)
C23	0.0332 (17)	0.0248 (15)	0.0129 (13)	-0.0129 (13)	0.0003 (12)	-0.0008 (11)
C24	0.0202 (14)	0.0219 (14)	0.0172 (13)	-0.0068 (11)	-0.0051 (11)	0.0033 (11)
C25	0.0212 (14)	0.0158 (12)	0.0150 (12)	-0.0021 (11)	-0.0003 (10)	-0.0008 (10)
C38	0.0124 (12)	0.0168 (12)	0.0130 (12)	0.0001 (10)	0.0004 (9)	0.0023 (10)

C39	0.0149 (12)	0.0172 (12)	0.0138 (12)	-0.0027 (10)	-0.0036 (10)	0.0036 (10)
C40	0.0170 (14)	0.0293 (16)	0.0189 (14)	-0.0032 (12)	-0.0001 (11)	-0.0027 (12)
C41	0.0266 (16)	0.043 (2)	0.0196 (14)	-0.0155 (15)	0.0039 (12)	0.0026 (14)
C42	0.0322 (18)	0.0313 (17)	0.0272 (16)	-0.0190 (15)	-0.0068 (14)	0.0151 (14)
C43	0.0315 (17)	0.0161 (14)	0.0315 (17)	-0.0031 (13)	-0.0081 (14)	0.0036 (12)
C44	0.0198 (13)	0.0208 (14)	0.0170 (12)	-0.0022 (12)	-0.0036 (10)	0.0001 (11)
C53	0.0174 (13)	0.0197 (13)	0.0145 (12)	0.0017 (11)	-0.0006 (10)	-0.0017 (10)
C54	0.0243 (15)	0.0206 (14)	0.0184 (13)	0.0000 (12)	0.0005 (11)	0.0001 (11)
C55	0.0206 (14)	0.0240 (15)	0.0223 (14)	-0.0003 (12)	0.0053 (11)	-0.0022 (12)
C56	0.0266 (17)	0.0342 (18)	0.0318 (17)	0.0067 (14)	0.0102 (13)	0.0062 (15)
C57	0.0191 (15)	0.0326 (18)	0.0375 (19)	0.0098 (13)	0.0038 (13)	0.0064 (15)
C58	0.0266 (17)	0.0331 (18)	0.043 (2)	-0.0002 (15)	0.0155 (15)	-0.0049 (16)
C59	0.0357 (18)	0.0265 (16)	0.0254 (16)	-0.0038 (14)	0.0106 (14)	-0.0021 (13)
C60	0.0247 (15)	0.0213 (13)	0.0162 (13)	0.0007 (12)	-0.0008 (11)	0.0013 (11)
N1	0.0157 (11)	0.0152 (10)	0.0103 (10)	-0.0021 (9)	-0.0018 (8)	-0.0004 (8)
N2	0.0144 (11)	0.0153 (10)	0.0113 (10)	0.0011 (9)	-0.0009 (8)	0.0002 (8)
Sn1	0.01263 (12)	0.01326 (11)	0.00964 (11)	-0.00046 (10)	-0.00071 (8)	-0.00015 (10)

*Geometric parameters (Å, °) for (at382\_a\_sq)*

C1—N1	1.373 (3)	C38—C39	1.502 (4)
C1—C38	1.414 (4)	C39—C44	1.390 (4)
C1—C2	1.447 (4)	C39—C40	1.397 (4)
C2—C3	1.364 (4)	C40—C41	1.392 (5)
C3—C4	1.440 (4)	C41—C42	1.388 (5)
C4—N1	1.371 (3)	C42—C43	1.387 (5)
C5—C6	1.399 (4)	C43—C44	1.394 (4)
C6—C7	1.452 (4)	C53—C54	1.209 (4)
C7—C8	1.362 (4)	C53—Sn1	2.159 (3)
C8—C9	1.446 (4)	C55—C60	1.385 (4)
C9—N2	1.369 (4)	C56—C57	1.409 (5)
C20—C25	1.391 (4)	C57—C58	1.358 (5)
C21—C22	1.397 (4)	C58—C59	1.397 (5)
C22—C23	1.381 (5)	C59—C60	1.401 (5)
C24—C25	1.396 (4)	N2—Sn1	2.121 (2)
C38—C9 <sup>i</sup>	1.416 (4)	Sn1—C53 <sup>i</sup>	2.159 (3)
N1—C1—C38	126.4 (2)	C40—C41—C42	120.1 (3)
N1—C1—C2	107.9 (2)	C40—C41—H41	120.0
C38—C1—C2	125.6 (3)	C42—C41—H41	120.0
C3—C2—C1	107.2 (2)	C41—C42—C43	120.0 (3)

C3—C2—H2	126.4	C41—C42—H42	120.0
C1—C2—H2	126.4	C43—C42—H42	120.0
C2—C3—C4	108.0 (2)	C44—C43—C42	119.6 (3)
C2—C3—H3	126.0	C44—C43—H43	120.2
C4—C3—H3	126.0	C42—C43—H43	120.2
N1—C4—C5	126.5 (2)	C39—C44—C43	121.0 (3)
N1—C4—C3	107.8 (2)	C39—C44—H44	119.5
C5—C4—C3	125.6 (2)	C43—C44—H44	119.5
C6—C5—C4	127.3 (2)	C54—C53—Sn1	165.3 (3)
C6—C5—C20	116.8 (2)	C53—C54—C55	178.3 (3)
C4—C5—C20	115.9 (2)	C60—C55—C56	119.8 (3)
N2—C6—C5	126.7 (2)	C60—C55—C54	118.5 (3)
N2—C6—C7	107.0 (2)	C56—C55—C54	121.7 (3)
C5—C6—C7	126.3 (2)	C55—C56—C57	120.2 (3)
C8—C7—C6	107.9 (2)	C55—C56—H56	119.9
C8—C7—H7	126.1	C57—C56—H56	119.9
C6—C7—H7	126.1	C58—C57—C56	119.8 (3)
C7—C8—C9	107.6 (2)	C58—C57—H57	120.1
C7—C8—H8	126.2	C56—C57—H57	120.1
C9—C8—H8	126.2	C57—C58—C59	120.7 (3)
N2—C9—C38 <sup>i</sup>	125.8 (2)	C57—C58—H58	119.7
N2—C9—C8	107.8 (2)	C59—C58—H58	119.7
C38 <sup>i</sup> —C9—C8	126.4 (3)	C58—C59—C60	119.8 (3)
C25—C20—C21	119.4 (3)	C58—C59—H59	120.1
C25—C20—C5	119.3 (2)	C60—C59—H59	120.1
C21—C20—C5	121.4 (3)	C55—C60—C59	119.7 (3)
C20—C21—C22	120.0 (3)	C55—C60—H60	120.1
C20—C21—H21	120.0	C59—C60—H60	120.1
C22—C21—H21	120.0	C4—N1—C1	109.1 (2)
C23—C22—C21	120.3 (3)	C4—N1—Sn1	123.95 (18)
C23—C22—H22	119.9	C1—N1—Sn1	124.99 (17)
C21—C22—H22	119.9	C9—N2—C6	109.6 (2)
C22—C23—C24	120.1 (3)	C9—N2—Sn1	125.77 (18)
C22—C23—H23	119.9	C6—N2—Sn1	124.12 (18)
C24—C23—H23	119.9	N1—Sn1—N1 <sup>i</sup>	180.00 (11)
C23—C24—C25	119.8 (3)	N1—Sn1—N2 <sup>i</sup>	89.28 (9)
C23—C24—H24	120.1	N1 <sup>i</sup> —Sn1—N2 <sup>i</sup>	90.72 (9)
C25—C24—H24	120.1	N1—Sn1—N2	90.72 (9)
C20—C25—C24	120.4 (3)	N1 <sup>i</sup> —Sn1—N2	89.28 (9)
C20—C25—H25	119.8	N2 <sup>i</sup> —Sn1—N2	180.0
C24—C25—H25	119.8	N1—Sn1—C53	92.36 (10)

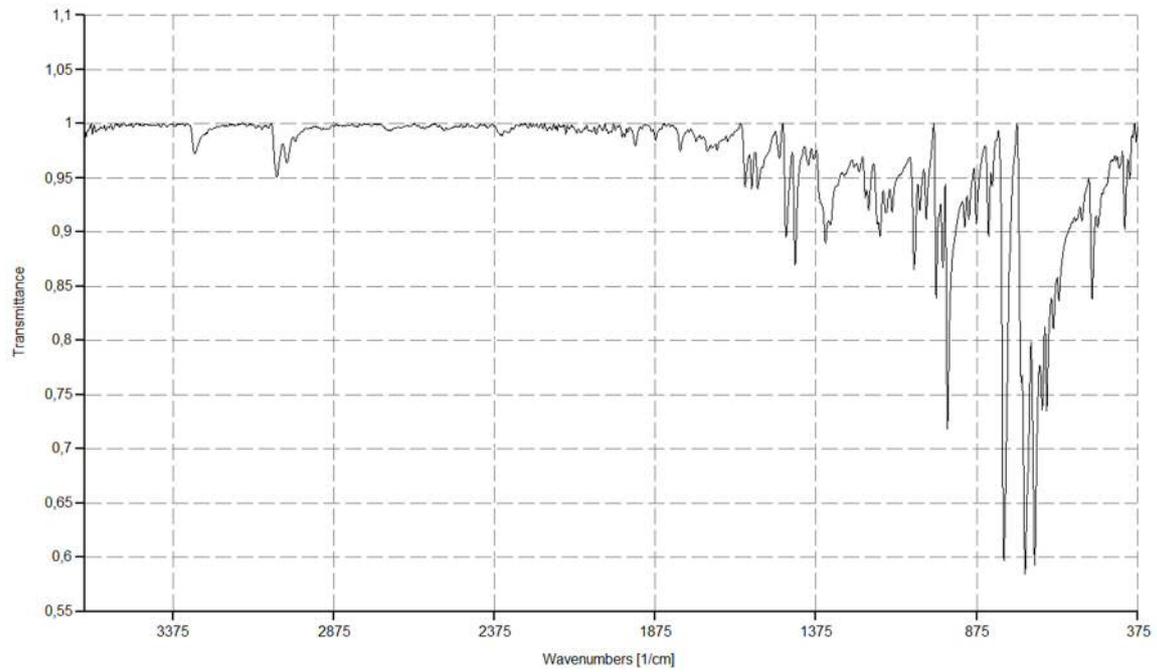
C1—C38—C9 <sup>i</sup>	126.8 (3)	N1 <sup>i</sup> —Sn1—C53	87.64 (10)
C1—C38—C39	116.5 (2)	N2 <sup>i</sup> —Sn1—C53	93.10 (10)
C9 <sup>i</sup> —C38—C39	116.6 (2)	N2—Sn1—C53	86.90 (10)
C44—C39—C40	118.7 (3)	N1—Sn1—C53 <sup>i</sup>	87.64 (10)
C44—C39—C38	120.5 (3)	N1 <sup>i</sup> —Sn1—C53 <sup>i</sup>	92.36 (10)
C40—C39—C38	120.8 (3)	N2 <sup>i</sup> —Sn1—C53 <sup>i</sup>	86.90 (10)
C41—C40—C39	120.5 (3)	N2—Sn1—C53 <sup>i</sup>	93.10 (10)
C41—C40—H40	119.8	C53—Sn1—C53 <sup>i</sup>	180.0
C39—C40—H40	119.8		
N1—C1—C2—C3	1.0 (3)	C9 <sup>i</sup> —C38—C39—C44	118.5 (3)
C38—C1—C2—C3	-174.7 (3)	C1—C38—C39—C40	113.6 (3)
C1—C2—C3—C4	0.2 (3)	C9 <sup>i</sup> —C38—C39—C40	-63.9 (4)
C2—C3—C4—N1	-1.3 (3)	C44—C39—C40—C41	-0.3 (4)
C2—C3—C4—C5	175.5 (3)	C38—C39—C40—C41	-177.9 (3)
N1—C4—C5—C6	3.8 (5)	C39—C40—C41—C42	0.4 (5)
C3—C4—C5—C6	-172.4 (3)	C40—C41—C42—C43	0.0 (5)
N1—C4—C5—C20	-178.8 (3)	C41—C42—C43—C44	-0.4 (5)
C3—C4—C5—C20	5.1 (4)	C40—C39—C44—C43	-0.2 (4)
C4—C5—C6—N2	4.8 (5)	C38—C39—C44—C43	177.5 (3)
C20—C5—C6—N2	-172.7 (3)	C42—C43—C44—C39	0.5 (4)
C4—C5—C6—C7	-174.0 (3)	C60—C55—C56—C57	-0.6 (5)
C20—C5—C6—C7	8.5 (4)	C54—C55—C56—C57	-180.0 (3)
N2—C6—C7—C8	-0.9 (3)	C55—C56—C57—C58	0.4 (6)
C5—C6—C7—C8	178.1 (3)	C56—C57—C58—C59	-0.5 (6)
C6—C7—C8—C9	-0.1 (3)	C57—C58—C59—C60	0.8 (6)
C7—C8—C9—N2	1.0 (3)	C56—C55—C60—C59	0.8 (5)
C7—C8—C9—C38 <sup>i</sup>	-179.4 (3)	C54—C55—C60—C59	-179.8 (3)
C6—C5—C20—C25	65.1 (4)	C58—C59—C60—C55	-0.9 (5)
C4—C5—C20—C25	-112.7 (3)	C5—C4—N1—C1	-174.8 (3)
C6—C5—C20—C21	-115.7 (3)	C3—C4—N1—C1	2.0 (3)
C4—C5—C20—C21	66.6 (4)	C5—C4—N1—Sn1	-10.1 (4)
C25—C20—C21—C22	0.3 (4)	C3—C4—N1—Sn1	166.65 (18)
C5—C20—C21—C22	-178.9 (3)	C38—C1—N1—C4	173.8 (3)
C20—C21—C22—C23	-0.4 (5)	C2—C1—N1—C4	-1.8 (3)
C21—C22—C23—C24	0.7 (5)	C38—C1—N1—Sn1	9.3 (4)
C22—C23—C24—C25	-1.0 (5)	C2—C1—N1—Sn1	-166.35 (18)
C21—C20—C25—C24	-0.7 (4)	C38 <sup>i</sup> —C9—N2—C6	178.8 (3)
C5—C20—C25—C24	178.6 (3)	C8—C9—N2—C6	-1.6 (3)
C23—C24—C25—C20	1.0 (4)	C38 <sup>i</sup> —C9—N2—Sn1	6.5 (4)
N1—C1—C38—C9 <sup>i</sup>	-2.7 (5)	C8—C9—N2—Sn1	-173.86 (18)

C2—C1—C38—C9 <sup>i</sup>	172.2 (3)	C5—C6—N2—C9	-177.5 (3)
N1—C1—C38—C39	-179.8 (3)	C7—C6—N2—C9	1.5 (3)
C2—C1—C38—C39	-4.9 (4)	C5—C6—N2—Sn1	-5.1 (4)
C1—C38—C39—C44	-64.1 (3)	C7—C6—N2—Sn1	173.96 (17)

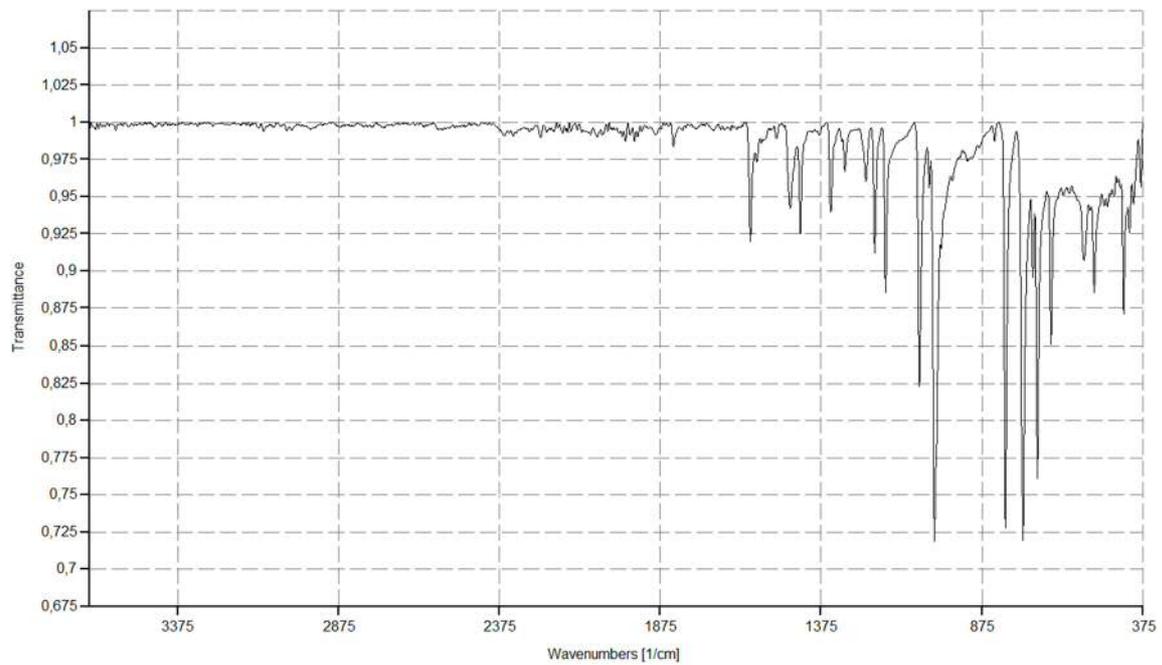
Symmetry code: (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

Document origin: *publCIF* [Westrip, S. P. (2010). *J. Apply. Cryst.*, **43**, 920-925].

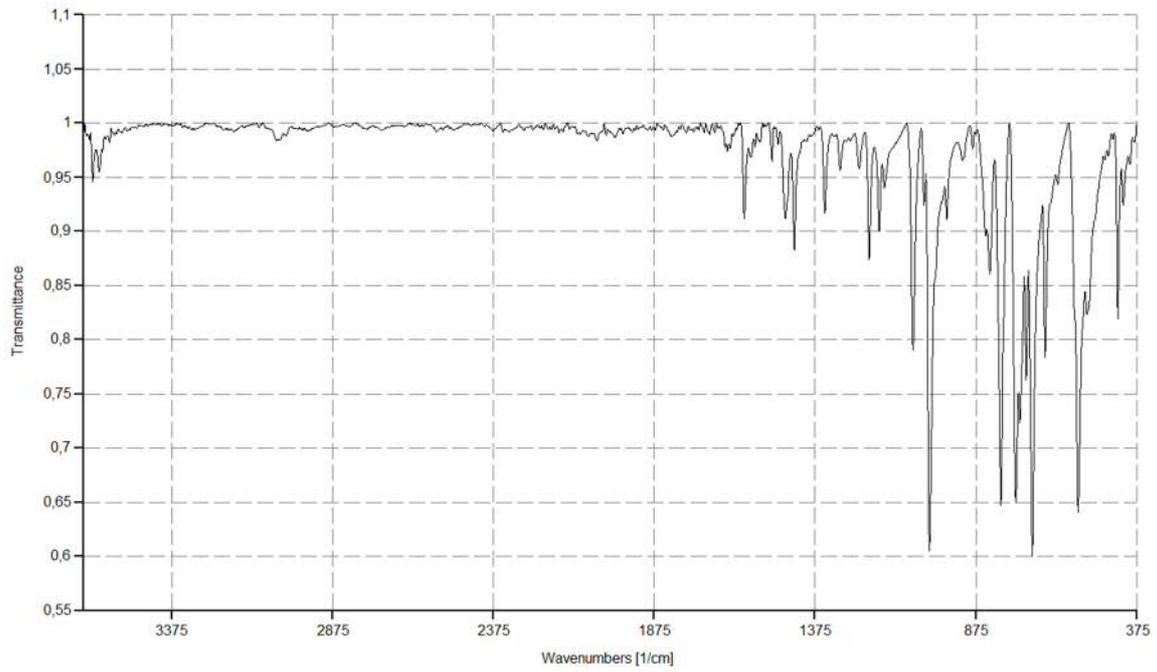
### 7.3 ATR-FTIR Spektren zu (1), (2), (3), (4), (15)



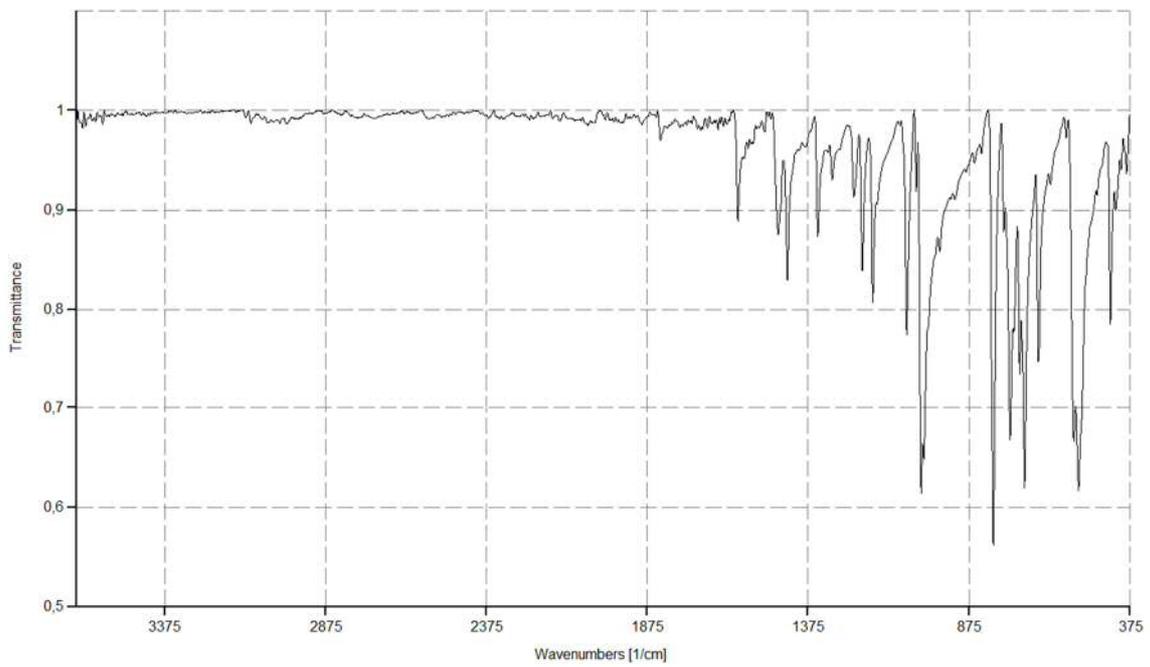
**Abbildung 25** ATR-FTIR Spektrum von (1)



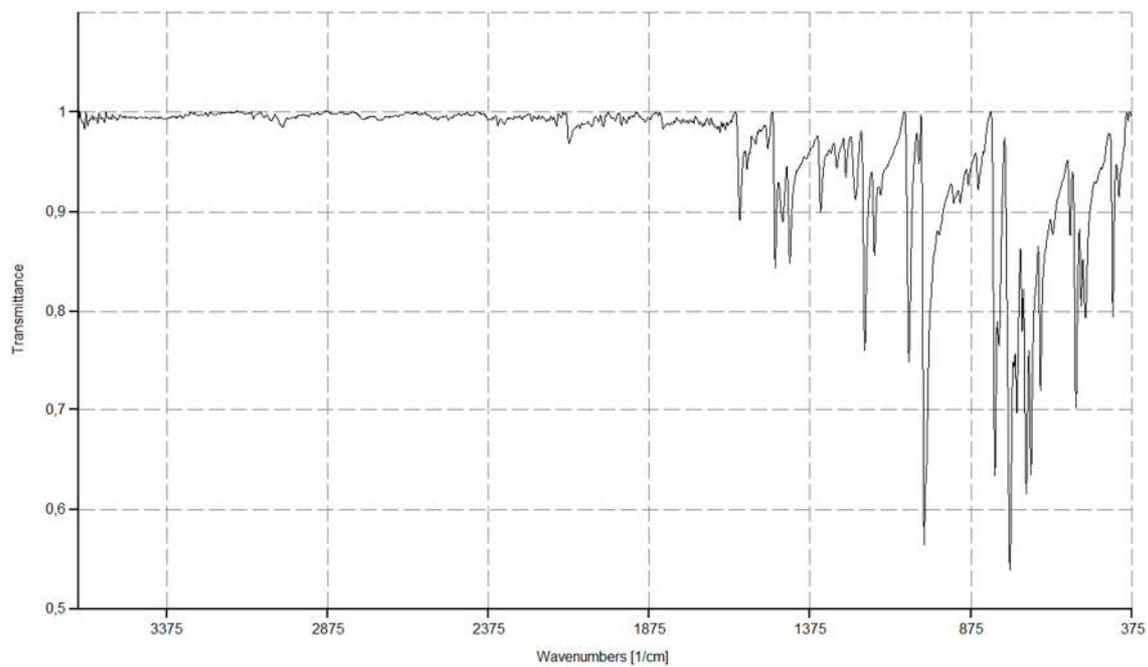
**Abbildung 26** ATR-FTIR Spektrum von (2)



**Abbildung 27** ATR-FTIR Spektrum von **(3)**



**Abbildung 28** ATR-FTIR Spektrum von **(4)**



**Abbildung 29** ATR-FTIR Spektrum von **(15)**