

Rainer Zitz, BSc

Oligosilanylstibane - Synthese, Charakterisierung und Reaktivität

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science

Masterstudium Chemie

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Prof. Dr. Christoph Marschner

Institut für Anorganische Chemie

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

AFFIDAVIT

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.

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.

Datum / Date

Unterschrift / Signature

Danksagung

Bedanken möchte ich mich vor allem bei Fr. Dr. Judith Baumgartner und Hr. Prof. Christoph Marschner für die Möglichkeit meine Masterarbeit in ihrer Arbeitsgruppe durchzuführen, die interessante Aufgabenstellung, die zahlreichen Anregungen, die Kristallstrukturanalysen sowie die ausgezeichnete Betreuung.

Großer Dank gilt auch Hr. Prof. Hansjörg Weber für sein Engagement und die Unterstützung bei den NMR spektroskopischen Problem- und Fragestellungen sowie die dafür aufgebrauchte und nötige Geduld.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe und des Instituts für Anorganische Chemie danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die stete Diskussionsbereitschaft.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die persönliche Unterstützung und vor allem Nadja für die gewissenhafte Durchsicht dieser Arbeit.

Und zu guter Letzt danke ich dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF) für die finanzielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
2. THEORETISCHER TEIL	2
2.1. Silylierte Elemente der 13. Gruppe – Synthese und Diskussion	2
2.2. Silylierte Verbindungen der 15. Gruppe – Synthese und Diskussion	5
2.2.1. Einleitung	5
2.2.2. Lineare, zyklische & oligomere Oligosilanylphosphane und -stibane	12
2.2.3. Synthese bityklischer Oligosilanylstibane	21
2.2.4. Reaktivitäten und weitere Synthesen zyklischer Oligosilanylstibane sowie disilylierter Stibylanionen.....	24
2.2.4.1. Herstellung eines Stibylkations durch Hydridabstraktion	40
2.2.4.2. Ein potentielles Substrat zur Synthese ungesättigter Oligosilanylstibane	41
2.2.5. Übergangsmetallverbindungen der 4. Gruppe mit disilylierten Stibylliganden	44
2.3. ²⁹Si-NMR Spektroskopie	50
2.3.1. Einleitung	50
2.3.2. NMR Spektroskopie zyklischer Oligosilanylantimon, -gallium und -phosphor Verbindungen....	52
2.3.3. NMR spektroskopische Untersuchungen disilylierter Stibylanionen	56
2.3.4. Zuordnung von NMR-Signalen in komplexen Strukturen mit Hilfe 1D- & 2D-NMR Techniken..	59
2.4. UV/VIS Spektroskopie	63
3. ZUSAMMENFASSUNG	66
4. EXPERIMENTELLER TEIL	67
4.1. Allgemeine Arbeitstechniken	67
4.2. Analysenmethoden	68
4.2.1. NMR-Spektroskopie.....	68
4.2.2. Schmelzpunkt	68
4.2.3. Einkristallröntgenstrukturanalyse.....	68
4.2.4. UV-VIS Spektroskopie	69
4.3. Arbeitsvorschriften	70
4.3.1. Kalium-1,1-Dichlor-2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)trisilagallatanat (2).....	70
4.3.2. N,N-Diethylamin-2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)phosphadimethylcyclotetrasilan (3)	71
4.3.3. 1, 1'-Bis(2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)-1-stibadimethylcyclotetrasilanyl) (4)	72
4.3.4. 1-Brom-2,2,5,5-tetrakis(trimethylsilyl)-1-stibatetramethylcyclopentasilan (5)	73
4.3.5. Tetrakis[tris(trimethylsilyl)silyl]cyclotetrastibane ⁵ (8)	74
4.3.6. Tetrakis[tris(trimethylsilyl)silyl]cyclotetrastiban ⁵ (8)	75
4.3.7. Brombis[tris(trimethylsilyl)silyl]stiban (9)	76
4.3.8. Reaktion von 6-Magnesia-2,2,3,3,5,5-hexamethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]hexasilan mit SbCl ₃ (11).....	77
4.3.9. 7, 7'-Bis(1,4-bis(trimethylsilyl)-7-stibaocetamethyl[2.2.1]bicycloheptasilanyl (13).....	78
4.3.10. 2,2,5,5-Tetrakis(trimethylsilyl)-1-stibatetramethylcyclopentasilanyl magnesiumbromid*(OEt ₂) ₂	79
(14).....	79

4.3.11.	2,2,5,5-Tetrakis(trimethylsilyl)-1-tris(trimethylsilyl)silyl-1-stibatetramethylcyclopentasilan (15)	80
4.3.12.	1, 1'-Bis(2,2,5,5-tetrakis(trimethylsilyl)-1-stibatetramethylcyclopentasilanyl) (16)	81
4.3.13.	1-(<i>tert</i> -Butoxy)-2,2,5,5-tetrakis(trimethylsilyl)-1-stibatetramethylcyclopentasilan (17)	82
4.3.14.	1-Hydro-2,2,5,5-tetrakis(trimethylsilyl)-1-stibatetramethylcyclopentasilan (19)	83
4.3.15.	2,2,5,5-tetrakis(trimethylsilyl)-stibeniumtetramethylcyclopentasilan tetrakis(pentafluorphenyl)borat (19a)	84
4.3.16.	1,2,2,5,5-Pentakis(trimethylsilyl)-1-stibatetramethylcyclopentasilan (20)	85
4.3.17.	2,2,5,5-Tetrakis(trimethylsilyl)-1-stibatetramethylcyclopentasilan-1-yl-kalium*DME (21)	86
4.3.18.	2,5,5-Tris(trimethylsilyl)-2-[tris(trimethylsilyl)silyl]-1-stibatetramethylcyclopentasilan-1-yl-kalium*(Et ₂ O) ₃ (22)	87
4.3.19.	1-Brom-2,5,5-tris(trimethylsilyl)-2-[tris(trimethylsilyl)silyl]-1-stibatetramethylcyclopentasilan (22b)	88
4.3.20.	Bis(cyclopentadienyl)(2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)-1-stibatetramethylcyclopentasilan-1-yl)zirkonium chlorid (23)	90
4.3.21.	Bis(cyclopentadienyl)(2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)-1-stibatetramethylcyclopentasilan-1-yl)hafnium chlorid (24)	91

5. APPENDIX 93

5.1. Referenzen 93

5.2. Abkürzungsverzeichnis 95

5.3. Kristallographische Daten 96

5.4. Curriculum Vitae 103

1. Einleitung

Oligosilane, die mit Elementen der 13. oder 15. Gruppe verknüpft sind, stellen eine vergleichsweise kaum erforschte Verbindungsklasse dar, deren Zahl an Beispielen sich in einem sehr überschaubaren Bereich hält, vor allem in Bezug auf verzweigte Oligosilanylsubstituenten und den höheren Homologen der 13. bzw. 15. Gruppe: Gallium, Indium, Antimon sowie Bismuth. Entsprechend groß war die Motivation Beispiele dieser Verbindungsklasse zu synthetisieren und deren Reaktivitäten sowie Charakteristika zu untersuchen, weshalb diese eben aufgezählten Elemente hauptsächlich im Zuge der vorliegenden Arbeit Verwendung fanden.

Mit Hilfe von verschiedenen Silanylanionen bzw. Silanyldianionen und den jeweiligen Metallhalogeniden wurde versucht unter Salzeliminierung eine Silizium-Metall Bindungsbildung herbeizuführen und auf diesem Wege neuartige Verbindungen aufzubauen, die im Anschluss charakterisiert sowie deren Reaktivität untersucht werden sollten.

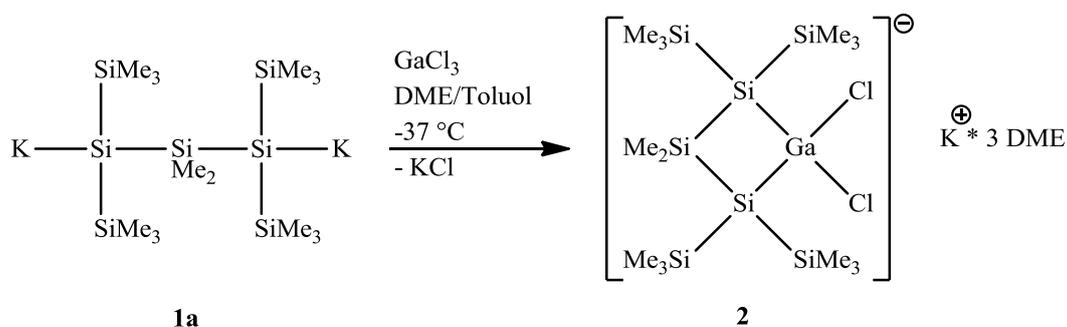
Bei der Charakterisierung standen vor allem NMR spektroskopische Methoden, Kristallstrukturanalysen und zum Teil UV-VIS spektroskopische Untersuchungen im Vordergrund.

2. Theoretischer Teil

2.1. Silylierte Elemente der 13. Gruppe – Synthese und Diskussion

Organogallium- und Organoindiumverbindungen, die über sperrige Silylsubstituenten verfügen, sind in der Literatur nur in geringem Maße zu finden. Allerdings wurden in der Vergangenheit durchaus erfolgreiche Synthesen durchgeführt, die in der Bildung von zwei- bzw. dreifach silylsubstituierten Gallium- & Indiumverbindungen resultieren.¹ So wurde z.B. eine fünfgliedrige, heterozyklische Verbindung des Typs Si₄E (E = Ga, In) durch Reaktion eines linearen α, ω – Dikaliumtetrasilandiids mit Gallium(III)chlorid sowie Indium(III)chlorid unter Eliminierung von Kaliumchlorid synthetisiert.²

Dieses Reaktionsprinzip wurde auch in dieser Arbeit zur Synthese der analogen viergliedrigen Verbindung verwendet:



Schema 2.1.1

Wie in Schema 2.1.1 dargestellt, führt die Reaktion des dreigliedrigen, linearen Silyldianions **1a** mit Gallium(III)chlorid unter Eliminierung von Kaliumchlorid zur Bildung einer viergliedrigen, anionischen und heterozyklischen Struktur (**2**). Obwohl im Zuge dieser Reaktion nur geringe Mengen an Nebenprodukten gebildet wurden, so ist doch die geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen sowie vor allem eine zielführende Methode zur Isolierung des Produktes ein entscheidender Faktor zur erfolgreichen Synthese von **2**: Während die Verwendung eines Lösungsmittelgemisch aus DME/Toluol (1:1) zur sauberen Bildung des gewünschten Produktes führte, kam es bei Gebrauch von reinem Toluol zur Bildung von Nebenprodukten. Zudem führte die Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum zu weiteren Reaktionen, die wiederum die Bildung eines vielfältigen Produktgemisches zur Folge hatten, wobei sofort ein weißer Niederschlag entstand. Wie in Abb. 2.1.1 gezeigt, komplexieren drei DME Moleküle das K⁺-Ion. Durch Anlegen eines Vakuums wurden vermutlich die komplexierenden Lösungsmittelmoleküle entfernt, woraufhin Kaliumchlorid eliminiert bzw. als weißer Niederschlag präzipitiert. Auf Grund der freigewordenen Koordinationsstelle und

der somit stark erhöhten Lewis-acidität am Gallium-Atom könnten die vorhin erwähnten Nebenreaktionen, die zu dem Produktgemisch führten, ausgelöst worden sein.

Bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen sowie passenden Lösungsmittelmengen konnte die Verbindung mittels vorsichtiger Überschichtung mit Pentan – nach abgeschlossener Reaktion – aus der Lösung, bei $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$, durch Bildung farbloser Kristalle isoliert werden.

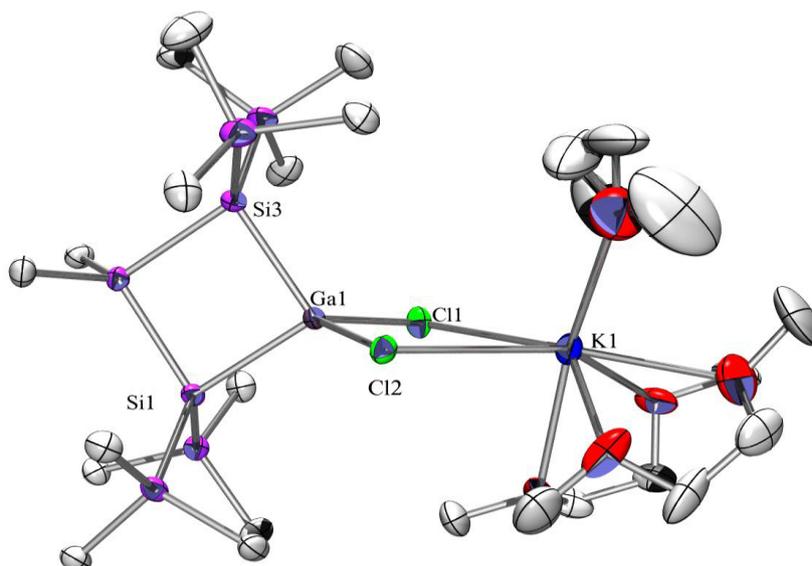
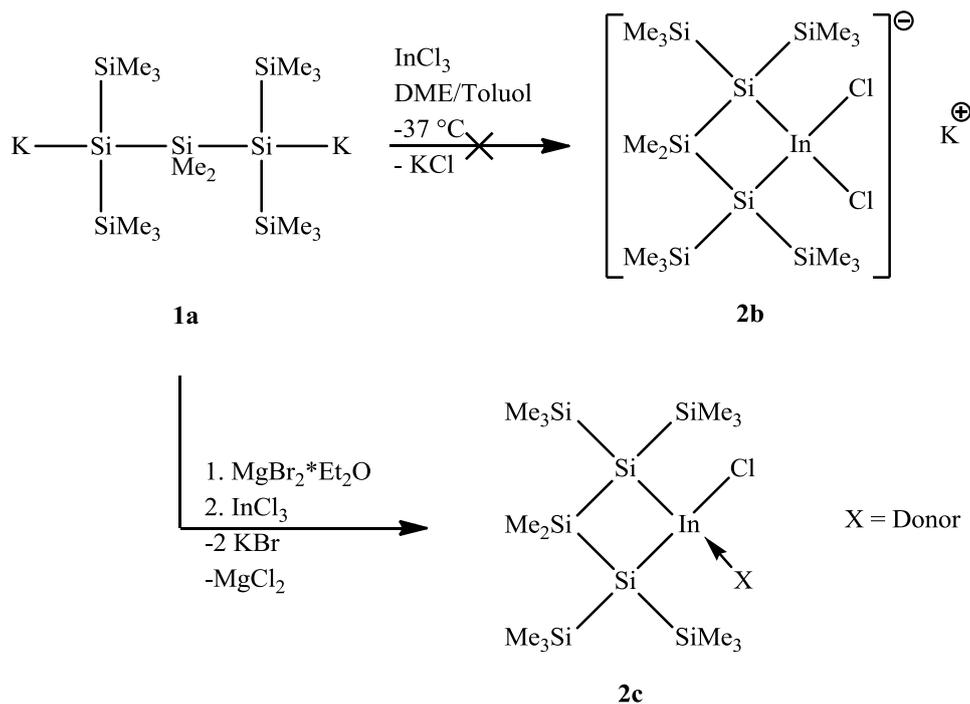


Abb. 2.1.1: Kristallstruktur von 2. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

Wie in Tab. 2.1.1 zusammengefasst, weist der viergliedrige Ring nahezu ideale, zu erwartenden Winkel auf, wobei auf Grund des Ga-Atoms der Si(3)-Ga(1)-Si(1) Winkel einen etwas größeren Wert als erwartet zeigt. Die Chloratome befinden sich ober- und unterhalb der Ringebene, um so die sterische Abstoßung zu minimieren und eine annähernd tetraedrische Struktur einzunehmen.

Tab. 2.1.1: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von 2.

Bindung	Bindungslänge [\AA] bzw. -winkel [$^{\circ}$]
Ga(1)-Cl(1)	2.2691(14)
Ga(1)-Si(3)	2.4189(14)
Cl(1)-Ga(1)-Cl(2)	100.66(5)
Cl(1)-Ga(1)-Si(3)	117.56(5)
Si(3)-Ga(1)-Si(1)	93.18(4)



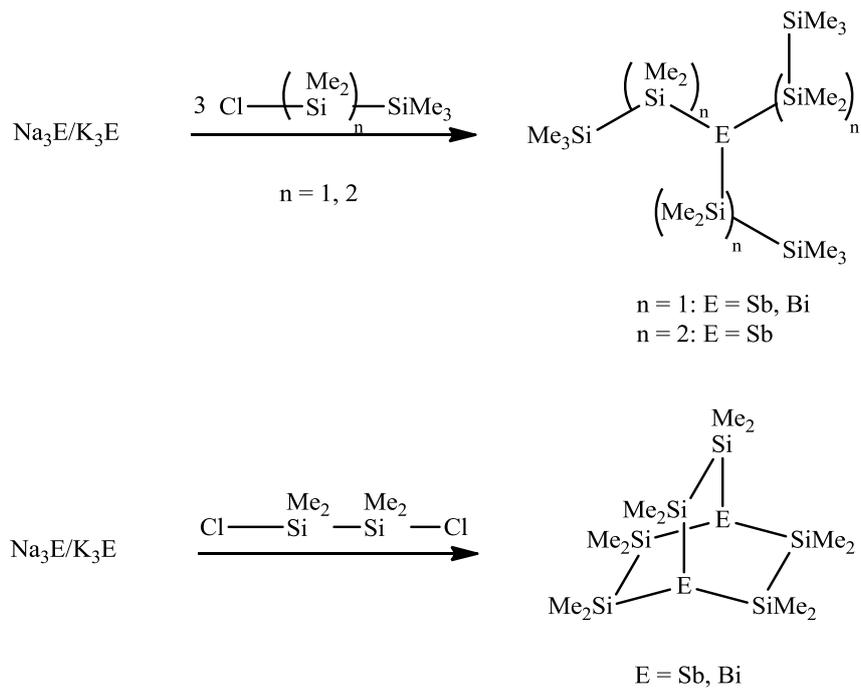
Schema 2.1.3

2.2. Silylierte Verbindungen der 15. Gruppe – Synthese und Diskussion

2.2.1. Einleitung

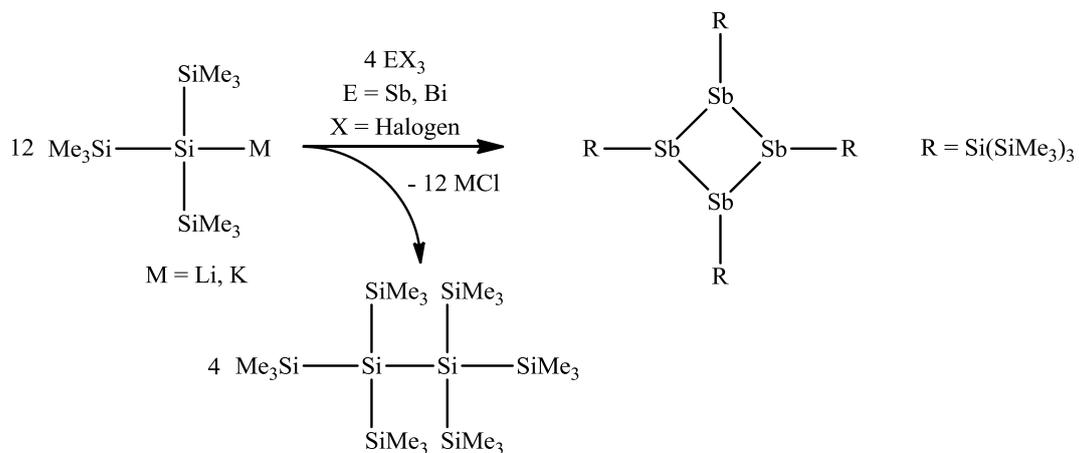
Silylierte Verbindungen der 15. Gruppe stellen eine vergleichsweise seltene Klasse dar, die nur wenige bereits synthetisierte und publizierte Verbindungen aufweist, vor allem in Bezug auf verzweigte Oligosilanylsubstituenten und die höheren Homologen der 15. Gruppe: Antimon und Bismuth.

In den meisten Fällen wurden zur Herstellung dieser Verbindungen Natrium- oder Kalium-Antimonide bzw. Bismuthide mit Dihalogensilanen zur Reaktion gebracht, wobei die jeweiligen Oligosilanylstibane/ -bismuthane unter Salzeliminierung entstanden (siehe Schema 2.2.1).^{3,4}



Schema 2.2.1

Eine alternative Methode zur Synthese von Organosilanylstibanen und -bismuthanen stellt die gegensätzliche Reaktion von Silylanionen mit den jeweiligen Halogenverbindungen der Gruppe 15 Elemente dar. Auf diese Art und Weise gelang es, hypersilylsubstituierte (Hypersilyl-Rest = $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$), tetramere, cyclische Verbindungen des Typs $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiE}]_4$ ($\text{E} = \text{Sb}$ oder Bi) zu synthetisieren, welche bislang zu den wenigen Beispielen dieser Verbindungsklasse gehören (siehe Schema 2.2.2).^{5,6}



Schema 2.2.2

Neben dem akademischen Interesse solcher Verbindungen, könnten diese auch eine wirtschaftliche Bedeutung als Ausgangssubstanzen für photoaktive Materialien haben, da sie möglicherweise mit Hilfe kontrollierter Zersetzung zu dünnen, photoaktiven Filmen führen könnten.⁵

Im Falle der Oligosilanylphosphane ist in der Literatur eine deutlich größere Anzahl an bekannten Verbindungen zu finden als bei den Oligosilanylverbindungen der höheren Homologen der 15. Gruppe. Zudem ist für die Oligosilanylphosphan-Synthese eine Reihe an nützlichen Substraten bekannt, die meist unter Salzeliminierung zu den gewünschten Verbindungen führen.

West und Mitarbeiter berichteten schon 1978 über die Reaktionen von PhPLi_2 mit Dichlorsilanen $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_n\text{Cl}$ ($n = 1-6$), die zum größten Teil zu heterozyklischen Oligosilanylphosphanen des Typs $\text{PhP}(\text{SiMe}_2)_n$ verschiedener Ringgröße führten. Lediglich in einem Fall (bei $n = 3$) wurde von der Entstehung einer polymeren Verbindung berichtet (siehe Abb. 2.2.1).⁷

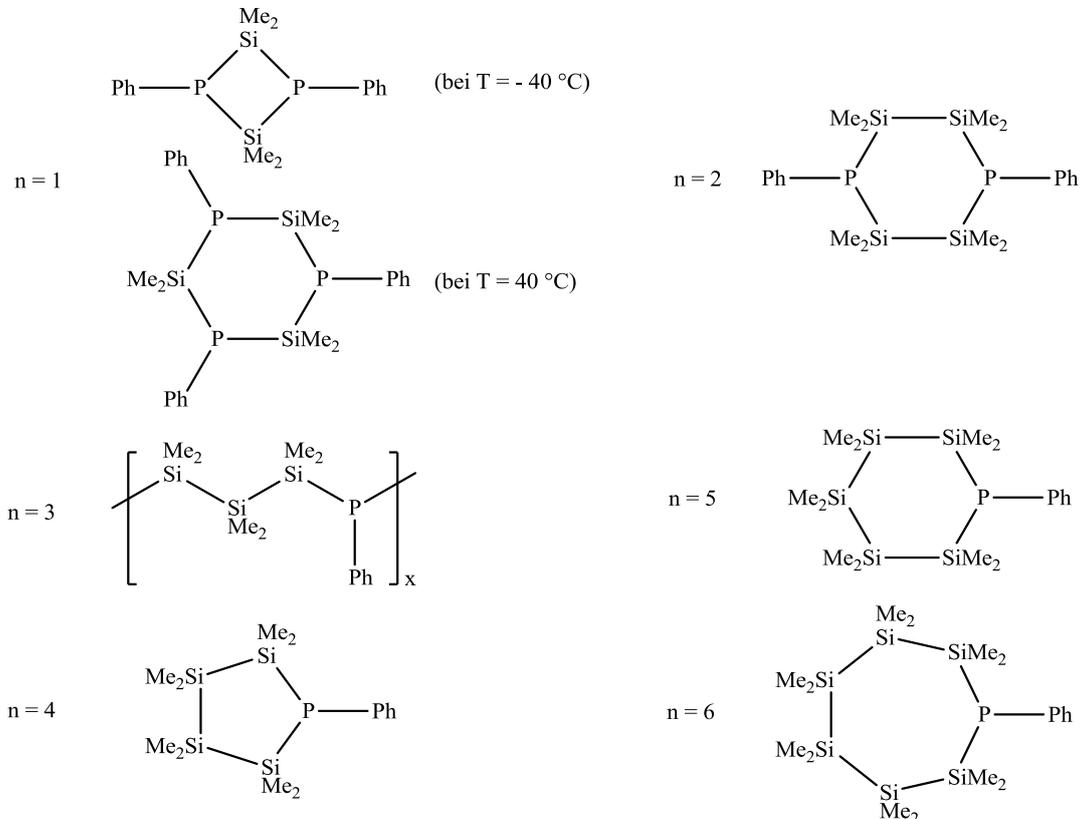


Abb. 2.2.1: 1978 von *West und Mitarbeitern* publizierte, heterozyklische Oligosilanylphosphane, die durch Reaktion von PhPLi_2 mit $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_n\text{Cl}$ entstehen.

In den Folgejahren wurden zur Synthese der Oligosilanylphosphane in vielen Fällen die jeweiligen Chlorsilane mit Na/K-Phosphid umgesetzt.

Dieses Reaktionsschema erlaubte es *Hassler* ab der späten 80er Jahre unter anderem Silylphosphane mit der allgemeinen Formel $\text{PSi}_3\text{Me}_{9-x}(\text{SiMe}_3)_x$ ($x = 1-6$) herzustellen.⁸ Außerdem zeigten *Hassler und Mitarbeiter*, dass es möglich ist Käfigstrukturen von Oligosilanylphosphanen (siehe Abb. 2.2.2 und Abb. 2.2.3) durch Reaktion entsprechender Chlorsilane mit Na/K-Phosphid aufzubauen. Des Weiteren gelang es ihnen eine anionische Käfigstruktur eines Oligosilanylphosphans zu synthetisieren und zu isolieren (siehe Abb. 2.2.3).^{9,10}

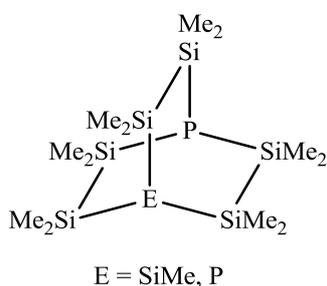


Abb. 2.2.2: Von Hassler und Mitarbeitern synthetisiertes, bizyklisches Oligosilanylphosphan

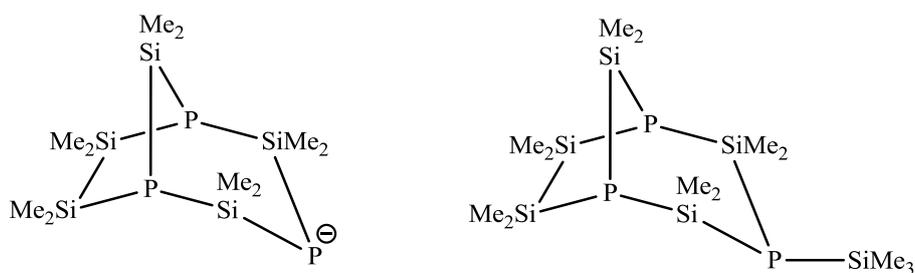
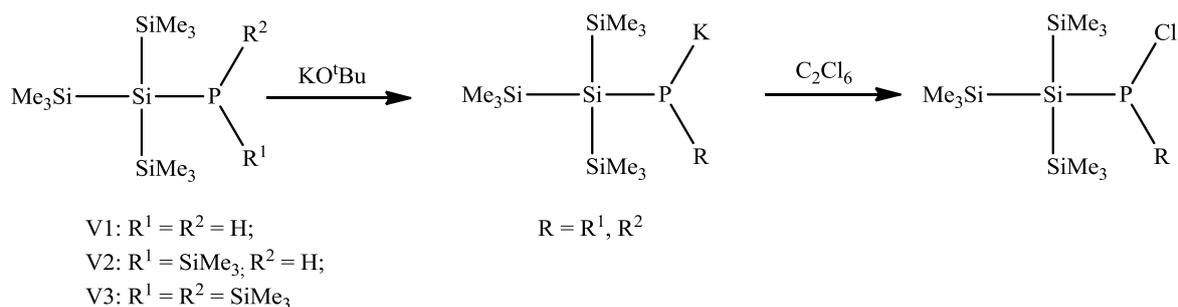


Abb. 2.2.3: Von Hassler und Mitarbeitern hergestellte anionische Käfigstruktur (links) und ein bizyklisches Oligosilanylphosphan (rechts)

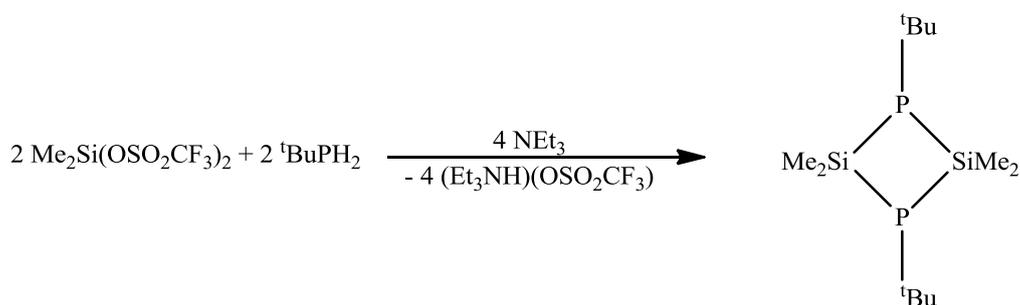
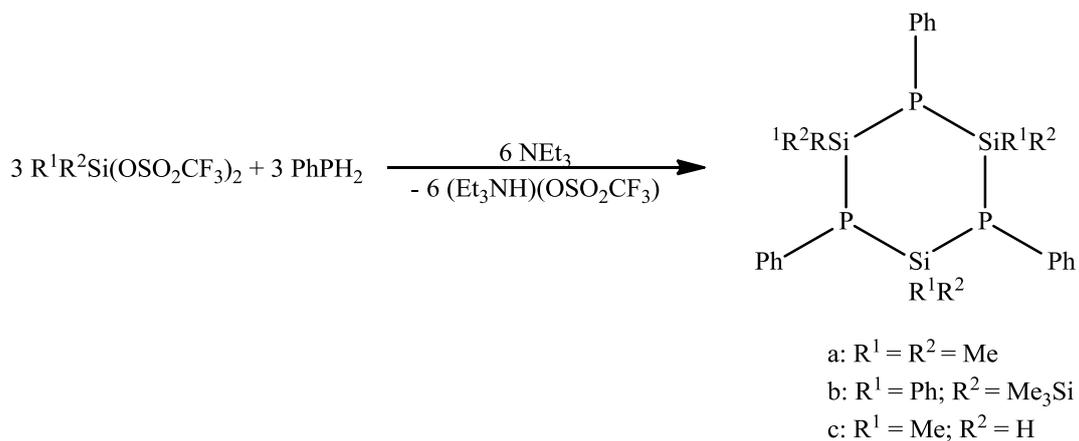
Durch die Arbeit von *Pritzkow und Mitarbeitern* wurde gezeigt, dass nicht nur Na/K-Phosphid ein geeignetes Substrat zum Aufbau Oligosilanylphosphan-Käfigstrukturen darstellt, sondern auch die Reaktion von $\text{Li}(\text{DME})\text{PH}_2$ mit ${}^t\text{BuSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$ zu einer solchen bizyklischen Verbindung führt: Hexasila-1,5-diphoshabicyclo[3.2.1]octan.¹¹

In einer weiteren Arbeit von *Hassler und Mitarbeitern* aus dem Jahre 2006 wurde ein Syntheseweg entwickelt, um Hypersilyl-substituierte Phosphan-Verbindungen ausgehend von LiPR_2 ($\text{R} = \text{H}, \text{SiMe}_3$) und Hypersilylchlorid herzustellen und diese in weiterer Folge zu funktionalisieren, wodurch Kaliumphosphide und halogenierte Oligosilanylphosphane erzeugt wurden. Die daraus resultierenden Oligosilanylphosphane konnten im Anschluss durch Reaktion mit KO^tBu zu Kaliumphosphiden umgesetzt werden, die wiederum mit Hilfe von Hexachlorethan chloriert wurden (siehe Schema 2.2.3).¹²



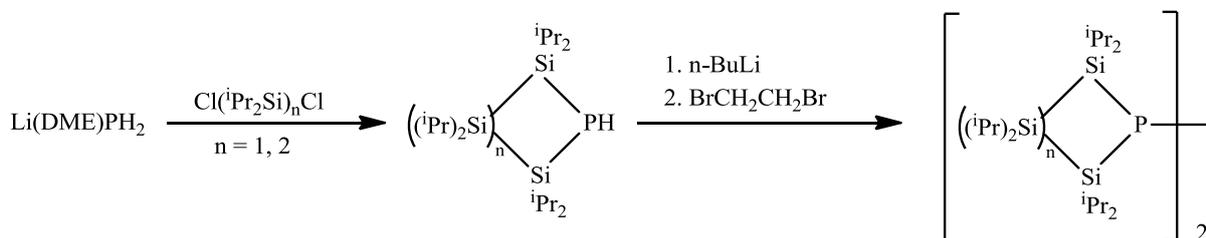
Schema 2.2.3

Einen weiteren Ansatz zur erfolgreichen Synthese silylierter, heterozyklischer Phosphorverbindungen, der in der Literatur zu finden ist liefert *Uhlig* mit den Reaktionen von Silylbis(triflaten) und primären Phosphanen in Gegenwart von Triethylamin, wobei in der Regel die Bildung sechsgliedriger Ringe beobachtet wurde. Lediglich bei sehr sperrigen Resten war die Bildung viergliedriger Ringe auf Grund des sterischen Anspruchs begünstigt (siehe Schema 2.2.4).¹³



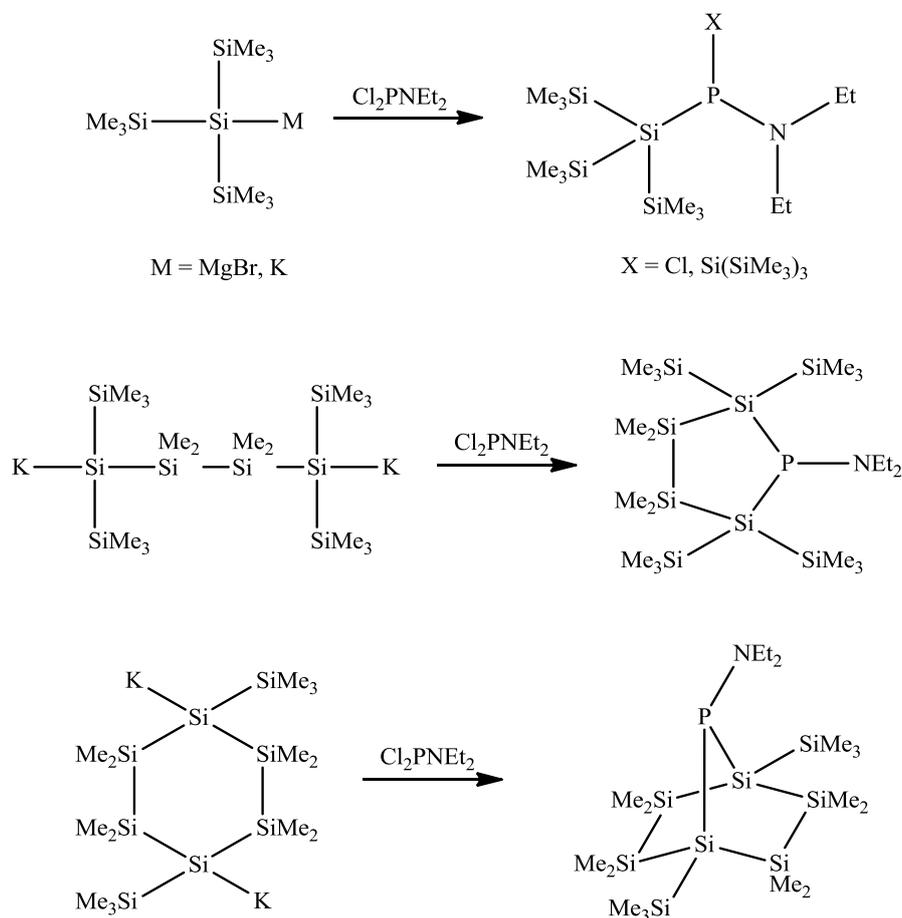
Schema 2.2.4

Wird $\text{Li}(\text{DME})\text{PH}_2$ mit einem Dichlorsilan umgesetzt, so berichten *Kathagen und Mitarbeiter* von der Bildung heterozyklischer Phosphane, die in weiterer Folge durch Reaktion mit $n\text{-BuLi}$ funktionalisiert werden können. Im Anschluss an die Lithiierung wurden durch zwei Ringeinheiten mit Hilfe von Dibromethan unter oxidativer Kopplung dimere Strukturen hergestellt, die über ein P-P Bindung verknüpft sind.¹⁴



Schema 2.2.5

Ein alternativer Syntheseweg zum Aufbau von Oligosilanylphosphanen, der 2004 im Arbeitskreis *Marschner-Baumgartner* vorgestellt wurde, ist durch die gegensätzliche Reaktion von Silylanionen mit Phosphorchloriden gegeben. Hierbei wirkt die Anwesenheit einer Diethylaminogruppe am Phosphorchlorid stark begünstigend für eine erfolgreiche Synthese. Die Umsetzung von Cl_2PNEt_2 mit Silylanionen lieferte unter Salzeliminierung die ersten Beispielverbindungen von bisoligosilylierter Phosphane. Neben der Herstellung dieser linearen Verbindungen konnten durch Reaktionen von α - ω -Dikaliumsilaniden mit Cl_2PNEt_2 gezeigt werden, dass sich dieser Reaktionsweg auch hervorragend zur Synthese heterozyklischer sowie bizyklischer Oligosilanylphosphane eignet (siehe Schema 2.2.6).¹⁵



Schema 2.2.6

2.2.2. Lineare, zyklische & oligomere Oligosilanylphosphane und -stibane

Die letztgenannte Methode wurde auch im Zuge dieser Arbeit verwendet, um Synthesen dieser Verbindungen durchzuführen. Hierzu wurden verschiedene Oligosilanylankationen mit Halogenverbindungen der Gruppe 15 Elemente umgesetzt, wobei unter Salzeliminierung eine Si-E-Bindungsbildung (E = P, Sb, Bi) stattfinden sollte.

Die Umsetzung des linearen, dreigliedrigen Dikaliumtrisilandiids **1a** mit N,N-Diethylaminodichlorphosphan führt nach sauberer Reaktion zum Trisilaphosphetan **3**, wobei es durch Salzeliminierung zur P-Si-Bindungsbildung und folglich auch zur Zyklisierung kam (siehe Schema 2.2.7 und Abb. 2.2.4). Wie schon in vorangegangenen Arbeiten gezeigt, ist bei Salzmetathesereaktionen, die mit Hilfe von Silylanionen und Phosphorhalogeniden durchgeführt werden, die Anwesenheit einer Diethylaminogruppe vorteilhaft.¹⁵ Analoge Resultate wurden auch in dieser Arbeit erzielt: Wie in Schema 2.2.7 dargestellt, führen die Reaktionen der Phosphorhalogenide, die über keine Diethylaminogruppe verfügen, nur zu Redoxreaktionsprodukten. So endet die Umsetzung von **1a** mit PCl_3 in einem Produktgemisch, dessen Bildung vermutlich auf Grund einer Metall-Halogen Austauschreaktion hervorgerufen wird. Bei einer solchen Nebenreaktion wird ein Alkalimetallatom am Siliziumatom durch ein Halogenatom des Phosphorhalogenids substituiert, woraufhin eine Oligosilanylverbindung mit einem endständigen Metall- und einem Halogenatom entsteht. Solch ein Intermediat wird durch eine intramolekulare Salzeliminierungsreaktion zu einem dreigliedrigen Si-Ring führen, der wiederum Folgereaktionen eingehen kann, was zu einem vielfältigen Produktgemisch führt.

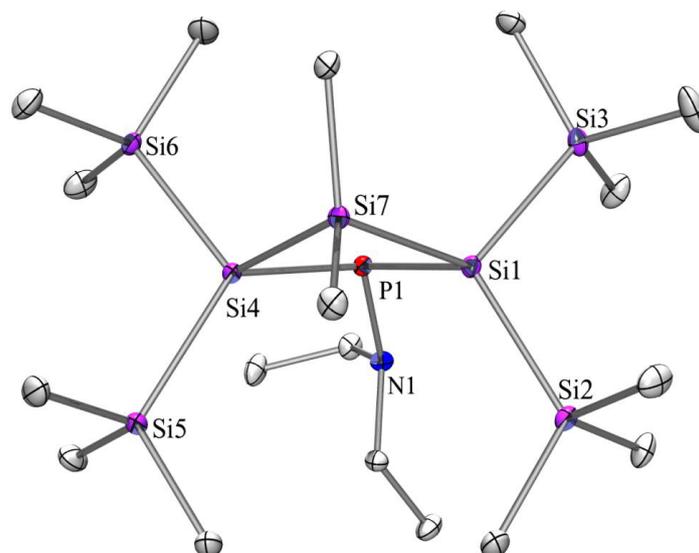


Abb. 2.2.4: Kristallstruktur von 3. Zur besseren Übersicht werden H-Atome nicht angezeigt.

Wie zu erwarten, befindet sich die N,N-Diethylaminogruppe von **3** außerhalb der Ringebene, was durch das freie Elektronenpaar am Phosphoratom verursacht wird. Die Bindungslängen zwischen P-N und P-Si sind vergleichbar mit jenen des analogen, fünfgliedrigen Rings,¹⁵ allerdings sind im Falle von **3** etwas spitzere Si(1)-P(1)-Si(4), P(1)-Si(1)-Si(7) sowie Si(1)-Si(7)-Si(4) Winkel zu finden, die sich aus der Bildung eines Vierrings im Vergleich zu einem Fünfring ergeben.

Tab. 2.2.1: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von 3.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
P(1)-N(1)	1.711(2)
P(1)-Si(1)	2.2836(11)
Si(4)-Si(7)	2.3618(11)
N(1)-P(1)-Si(1)	110.49(8)
N(1)-P(1)-Si(4)	118.67(8)
Si(1)-P(1)-Si(4)	90.89(4)
N(1)-P(1)-Si(4)-Si(6)	-115.33(9)
N(1)-P(1)-Si(4)-Si(5)	13.66(10)

Da die zuvor beschriebene Reaktion des Dikaliumtrisilandiids **1a** mit PCl_3 nur zu einem Produktgemisch führte, wurde anstatt des Kaliumatoms mit Hilfe eines Transmetallierungsschrittes ein Magnesiumatom eingeführt. Die auf diesem Wege erhaltene Oligosilanylmagnesiumverbindung sollte nun vor allem geringere Tendenz zu Metall-Halogen Austauschreaktionen zeigen, wodurch die unerwünschte, vorhin erwähnte Nebenreaktion verhindert bzw. eingedämmt werden sollte.

Allerdings zeigte auch das Magnesiumtetrasilandiid **2b** in der Reaktion mit PCl_3 ähnliches Verhalten. Erneut deuten die Ergebnisse auf den zuvor beschriebenen Reaktionsmechanismus hin, der zu Redoxreaktionen führt und die Bildung des in Schema 2.2.7 gezeigten Cyclotetrasilans zur Folge hat.

Ähnliche Resultate lieferten auch die Reaktionen des Bismuthbromids mit den Magnesiumsilaniden **1b** und **2b**: Abermals kommt es bei Reaktion der drei- bzw. viergliedrigen Mg-Verbindungen zur Bildung eines Produktgemisches sowie zur Entstehung des viergliedrigen Si-Rings. Beide Ergebnisse deuten neuerlich darauf hin, dass die Metall-Halogen Austauschreaktion auch im Falle des Bismuthbromids – wie schon bei PCl_3 – stattfindet und durch Verwendung von Mg-Silandiiden nicht verhindert werden kann.

Deutlich bessere Ergebnisse lieferten die Reaktionen der Magnesiumsilandiide mit Antimon(III)chlorid, wie in Schema 2.2.7 gezeigt. Während Umsetzungen von SbCl_3 mit den entsprechenden Kaliumsilandiiden (**1a**, **2a**) noch zu denselben – bereits beschriebenen – Nebenreaktionen und –produkten führten, konnte mit Hilfe der Magnesiumsilandiide **1b** und **2b** eine Metall-Halogen Austauschreaktion verhindert und somit neue, heterozyklische Verbindungen des Typs Si_3Sb sowie Si_4Sb synthetisiert werden:

Das Magnesiumtrisilandiid **1b** umgesetzt mit SbCl_3 resultiert in der Bildung eines viergliedrigen Zyklus. Allerdings zeigt dieser nicht die erwartete Struktur, in der ein Halogen-substituiertes Sb-Atom vorliegt, sondern offensichtlich die Tendenz zur Oligomerisierung, wodurch eine dimere Struktur (**4**) entsteht, deren Einheiten über eine Sb-Sb Bindung verknüpft sind. Diese Verbindung, dargestellt in Abb. 2.2.5, verfügt über einen Sb-Sb Bindungsabstand von 2.872 Å (siehe Tab. 2.2.2), was für eine solche Bindung einen beträchtlichen Wert darstellt, der die Obergrenze bisher bekannter Sb-Sb Bindungslängen in vergleichbaren Systemen bildet: Eine Suche in der Cambridge Crystallographic Database (Conquest 1.16) ergab 6 Treffer für Sb-Sb Einfachbindungen einer Si-Sb-Sb-Si

Bindungseinheit. Die Bindungslängen befinden sich in einem Bereich von 2.816-2.867 Å. Die durchschnittliche Bindungslänge liegt bei 2.854 Å. Verantwortlich für diesen überdurchschnittlich großen Bindungsabstand in **4** sind vermutlich die sperrigen Oligosilanylsubstituenten, die auf Grund ihrer Größe und der daraus folgenden sterischen Abstoßung eine weitere Annäherung der beiden Ringe nicht zulassen.

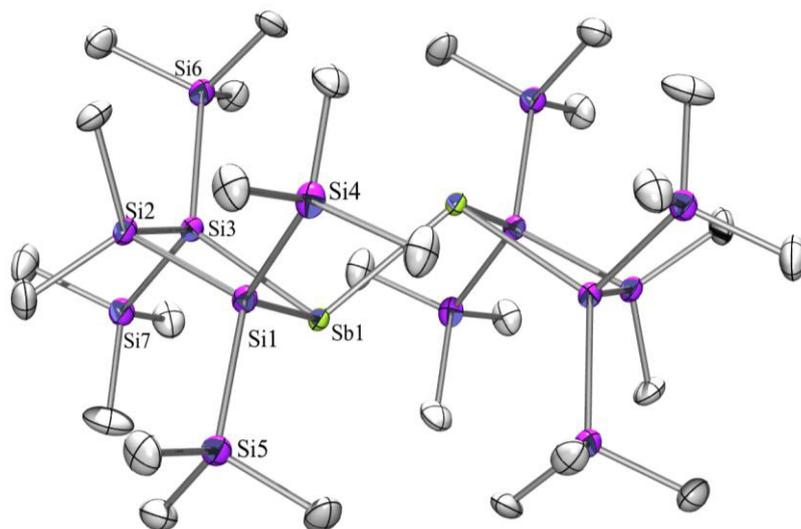


Abb. 2.2.5: Kristallstruktur von 4. Zur besseren Übersicht werden H-Atome nicht angezeigt.

Das freie Elektronenpaar, das sich am Sb-Atom befindet, verursacht die Ausbildung eines Winkels von $> 103^\circ$ zwischen den beiden dimeren Einheiten, wodurch sie nicht mehr in einer Ebene liegen, allerdings sind die Ringebenen parallel zueinander.

Der Winkel entspricht beinahe dem einer idealen tetraedrischen Struktur, die allerdings durch die Anwesenheit des freien Elektronenpaares geringfügig verzerrt wird.

Tab. 2.2.2: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von 4.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Sb(1)-Si(1)	2.624(3)
Sb(1)-Sb(1)	2.8721(14)
Si(1)-Si(4)	2.344(4)
Si(1)-Si(2)	2.349(4)

Si(1)-Sb(1)-Si(3)	80.55(9)
Si(1)-Sb(1)-Sb(1)	103.31(7)
Si(3)-Sb(1)-Sb(1)	107.70(7)

Im Gegensatz zur eben diskutierten Reaktion, zeigt **5**, das aus der Umsetzung der fünfgliedrigen Magnesiumverbindung **2b** mit SbCl_3 resultiert, keine Tendenz sich einer Oligomerisierung zu unterziehen. Wie in Abb. 2.2.6 dargestellt, wird stattdessen der fünfgliedrige Zyklus gebildet, an dessen Antimonatom ein Bromatom gebunden ist, das durch die Verwendung von $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ bei der Transmetallierungsreaktion in die Reaktionslösung eingebracht wurde und mittels Halogen-Halogen Austauschreaktion das Chloratom substituierte. Eine solche Verbindung hat natürlich den Vorteil, dass sie – gegenteilig zum Dimer – noch über eine reaktive und für Folgereaktionen zugängliche, funktionelle Gruppe (das Halogenatom) verfügt und somit ein potentielles Substrat zum Aufbau weiterer Oligosilanylantimonverbindungen darstellt.

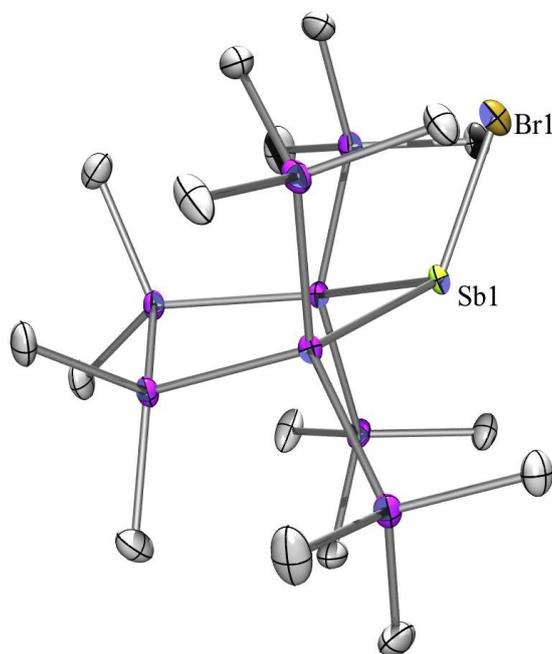


Abb. 2.2.6: Kristallstruktur von 5. Zur besseren Übersicht werden H-Atome nicht angezeigt.

Die Kristallstruktur von **5** zeigt, wie erwartet, das Bromatom außerhalb der Ringebene des fünfgliedrigen Zyklus, welcher eine Halbsesselkonformation aufweist. Auf Grund des freien Elektronenpaares am Antimonatom wird das Halogenatom aus der Ringebene ausgelenkt.

Eine Suche in der Cambridge Crystallographic Database (Conquest 1.15) ergab 52 Treffer für Sb-Br Einfachbindungen eines dreibindigen Sb-Atoms. Die durchschnittliche Bindungslänge befindet sich bei 2.559 Å, was annähernd der gefundenen Bindungslänge von **5** entspricht, die somit im zu erwartenden Bereich liegt.

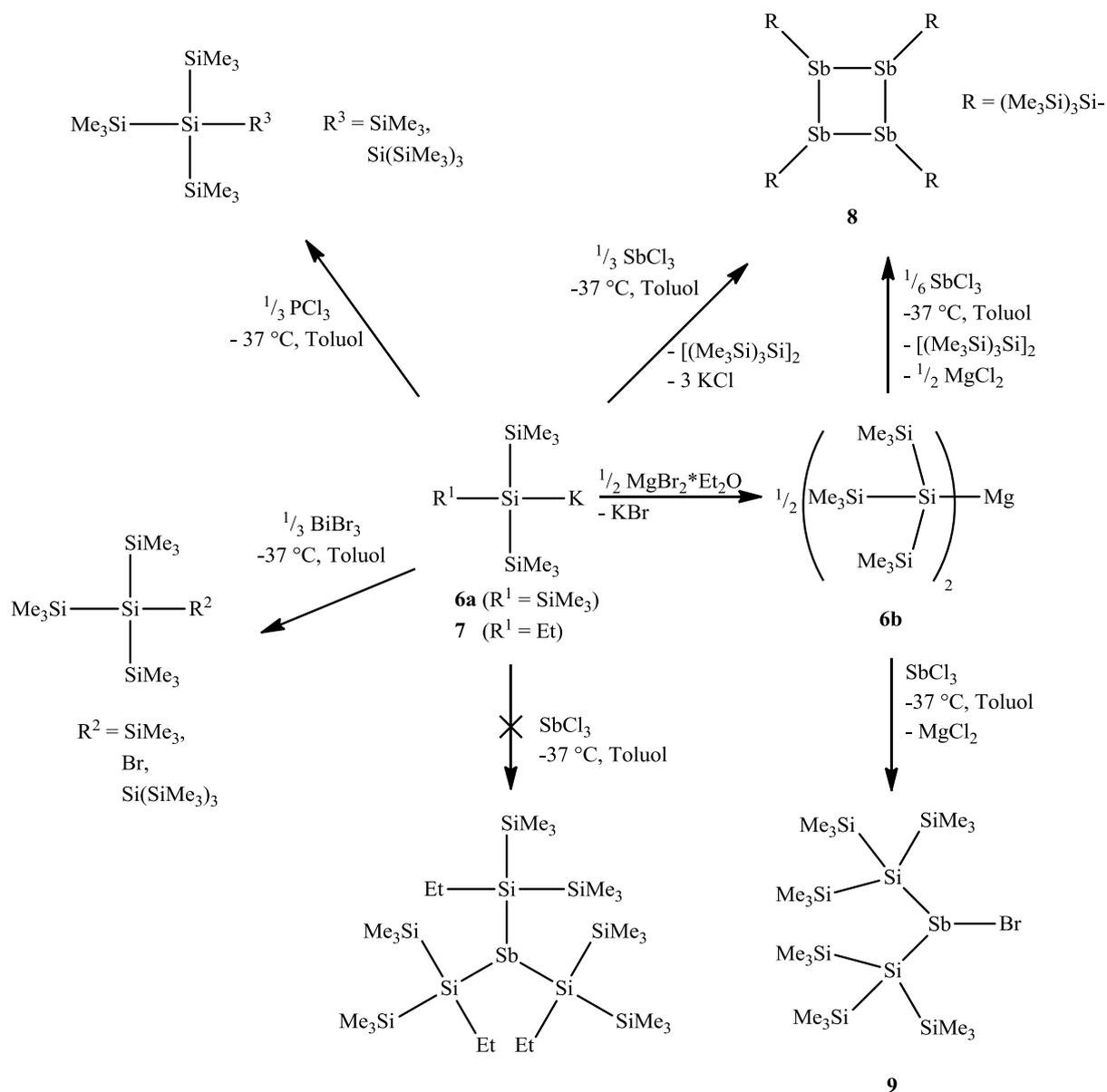
Tab. 2.2.3: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von **5**.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Sb(1) – Br(1)	2.5548(14)
Sb(1) – Si(1)	2.618(2)
Si(1) – Si(2)	2.3536(18)
Br(1) – Sb(1) – Si (1)	101.05(6)
Si(1) – Sb(1) – Si(3)	98.67(6)
Br(1)-Sb(1)-Si(1)-Si(2)	117.37(7)

Die in Abb. 2.2.7 dargestellte tetramere Verbindung **8**,⁵ die durch Umsetzung des Kaliumsilanids **6a** mit SbCl₃ im Verhältnis (3:1 Äq.) erhalten wurde (siehe Schema 2.2.8), führte neben der Produktbildung allerdings auch zur Entstehung einer signifikanten Menge an Nebenprodukten, vor allem Hexakis(trimethylsilyl)disilan sowie Tris(trimethylsilyl)-chlorsilan, die auf Grund der – zu Beginn des Kapitels bereits diskutierten – Metall-Halogen Austauschreaktion gebildet wurden. Zur Vermeidung dieser Nebenreaktion wurde nach einem Transmetallierungsschritt das Magnesiumsilanid **6b** anstatt der analogen Kaliumverbindung verwendet. Jedoch konnte auch durch die Verwendung der Magnesiumverbindung die Nebenreaktion nicht vollständig verhindert, aber immerhin etwas eingedämmt und somit die Ausbeute verbessert werden.

Wird dieselbe Reaktion – von **6b** zu **8** – bei Raumtemperatur durchgeführt (siehe Schema 2.2.8), weisen die ²⁹Si- und ¹³C-NMR spektroskopischen Daten auf die Bildung völlig anderer Verbindungen hin. So ist im ²⁹Si-NMR Spektrum das Signal für die quartären Si-Atome – im Vergleich zu den Spektren von **8** – um etwa 17 ppm in Richtung Tieffeld verschoben.

Allerdings ließ sich die Verbindung durch die verwendeten Methoden nicht kristallisieren bzw. isolieren sowie über die vorliegenden Analysedaten nicht eindeutig identifizieren.



Schema 2.2.8

Die erhaltene Kristallstruktur der Verbindung **8** gleicht der bereits publizierten. Lediglich marginale Unterschiede können beim Vergleich der gefundenen Bindungslängen und -winkeln mit den veröffentlichten Daten festgestellt werden: siehe Tab. 2.2.4.

Völlig andere Resultate liefert der Vergleich der gefundenen bzw. publizierten ^{29}Si -NMR spektroskopischen Daten, die stark voneinander abweichen (eine ausführliche Diskussion

dieses Befunds findet sich im Kapitel *NMR Spektroskopie zyklischer Oligosilanylantimon-, -gallium und -phosphor Verbindungen*).

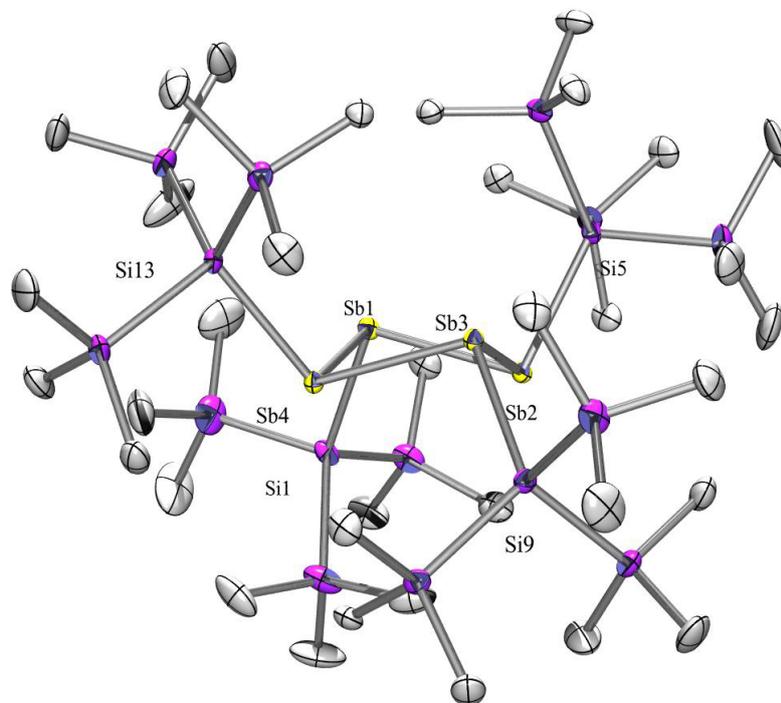


Abb. 2.2.7: Kristallstruktur von **8**. H-Atome werden zur besseren Übersicht nicht angezeigt.

Tab. 2.2.4: Vergleich der experimentell bestimmten Bindungsdaten zur Kristallstruktur von **8** mit den bereits publizierten.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]	Publizierte Daten ⁵
Sb – Sb (∅)	2.8604	2.858
Sb – Si (∅)	2.6244	2.630
Sb – Sb – Sb (∅)	86.646	86.21

Vergleichbare Reaktionen der Silylanionen mit BiBr_3 sowie PCl_3 resultierten nur in der Bildung von Nebenprodukten, hauptsächlich Tetrakis(trimethylsilyl)silan, Tris(trimethylsilyl)bromsilan (im Falle von BiBr_3) sowie Hexakis(trimethylsilyl)disilan.

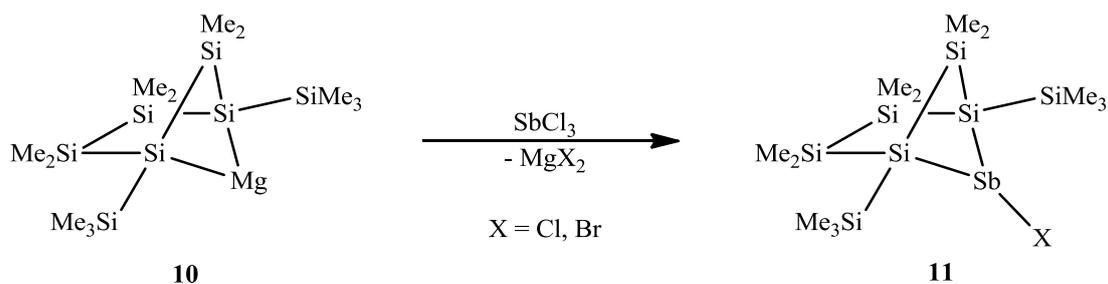
Es stellte sich die Frage, ob die starke Tendenz zur Oligomerisierung durch den sterischen Anspruch der Silylsubstituenten beeinflusst werden kann. Aus diesem Grund wurde eine Trimethylsilylgruppe des Silylanions durch eine deutlich kleinere Ethylgruppe substituiert und die Reaktion mit SbCl_3 (Molverhältnis 3:1) wiederholt. Allerdings konnte auch bei dieser Reaktion kein analytischer Hinweis für die Existenz einer dreifach silylsubstituierten Antimonspezies (wie in Schema 2.2.8 gezeigt) gefunden werden. Vielmehr deuten die erhaltenen NMR-Spektren auf eine ähnliche Oligomerisierung hin. Diese experimentellen Befunde lassen nun vermuten, dass der Raumanpruch der Bis(trimethylsilyl)ethylgruppe ebenfalls noch zu groß ist, um eine dreifach silylsubstituierte Verbindung dieser Art herzustellen.

Ein weiteres Experiment, das relativ vielversprechende Ergebnisse lieferte, ist die Umsetzung des Magnesiumsilanids **6b** mit SbCl_3 im Molverhältnis 1:1, die – wie in Schema 2.2.8 dargestellt – zu einer zweifach Hypersilyl-substituierten Spezies führen sollte, welche zusätzlich noch über ein Halogenatom verfügt (**9**). Die ^{29}Si -NMR spektroskopischen Daten deuten auch darauf hin, dass es zur Bildung einer solchen Verbindung kommt. Allerdings schlugen alle Versuche die verschiedenen Produkte aus dem so erhaltenen Produktgemisch – bestehend aus Tetrakis(trimethylsilyl)silan, Tris(trimethylsilyl)chlorsilan, Hexakis(trimethylsilyl)disilan und möglicherweise **9** – durch fraktionierte Kristallisation zu trennen fehl.

2.2.3. Synthese bizyklischer Oligosilanylstibane

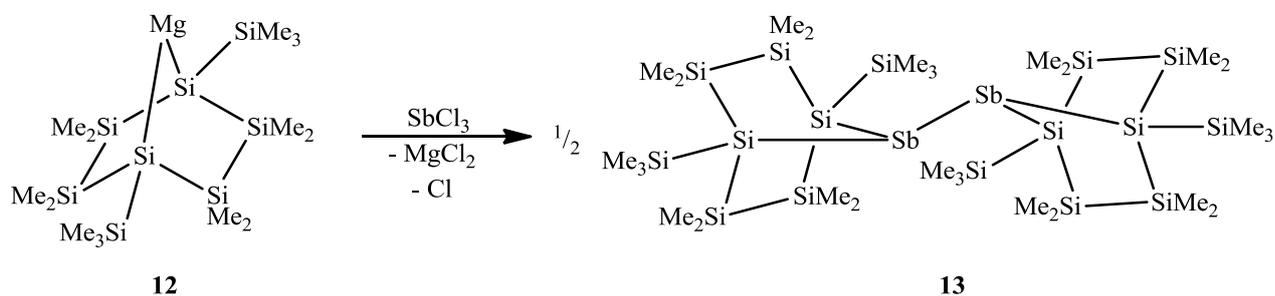
In weiterer Folge wurde versucht, ausgehend von zyklischen Silyldianionen, bizyklische Sb-Verbindungen herzustellen. Dafür wurde – wie in Schema 2.2.9 und Schema 2.2.10 gezeigt – das jeweilige Magnesiumsilandiid mit SbCl_3 zur Reaktion gebracht, da dies schon in den vorangegangenen Experimenten die besten Resultate lieferte.

Die Umsetzung mit der [2.1.1]bizyklischen Mg-Verbindung **10** führte allerdings zur Bildung eines Produktgemisches, wobei die ^{29}Si -NMR spektroskopischen Daten für die Existenz von **11** sprechen würden, jedoch schlugen alle Versuche die Verbindung mit Hilfe von Kristallisation aus dem Produktgemisch zu isolieren fehl.



Schema 2.2.9

Deutlich erfolgreicher verlief die Synthese von Verbindung **13** (siehe Schema 2.2.10), die nach Reaktion des [2.2.1]bicyklischen Magnesiumsilandiids **12** unter Salzeliminierung zu einer [2.2.1]bicyklischen Antimonverbindung führte, welche ähnliche Charakteristika wie das viergliedrige, zyklische Antimondimer **3** zeigte. Auch hier wurde durch die erhaltene Kristallstruktur sichtbar, dass es zur Bildung einer Sb-Sb Bindung zweier bicyklischer Einheiten und folglich zu einer dimeren Struktur kommt.



Schema 2.2.10

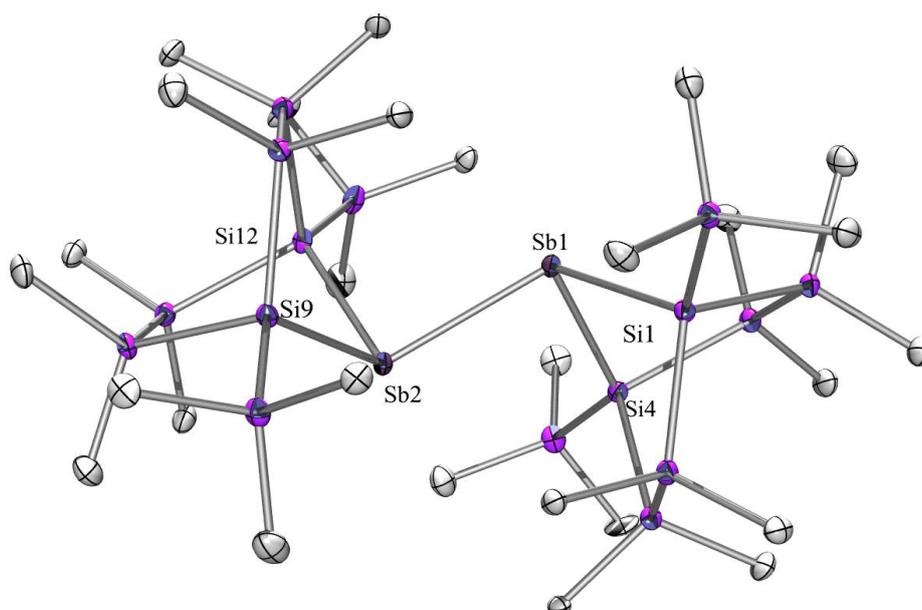


Abb. 2.2.8: Kristallstruktur von 13. Zur besseren Übersicht werden H-Atome nicht angezeigt.

Die Kristallstrukturanalyse und die daraus erhaltenen Analysendaten zeigen, dass auch diese Verbindung – wie das zyklische, viergliedrige Antimondimer **3** – über einen relativ großen Sb-Sb Bindungsabstand von 2.865 Å verfügt, der jedoch geringfügig kürzer als bei **3** ist. Die durchschnittliche Si-Sb Bindungslänge von 2.625 Å entspricht annähernd dem zu erwartenden Wert und liegt in einem mit den oben diskutierten Strukturen vergleichbaren Bereich.

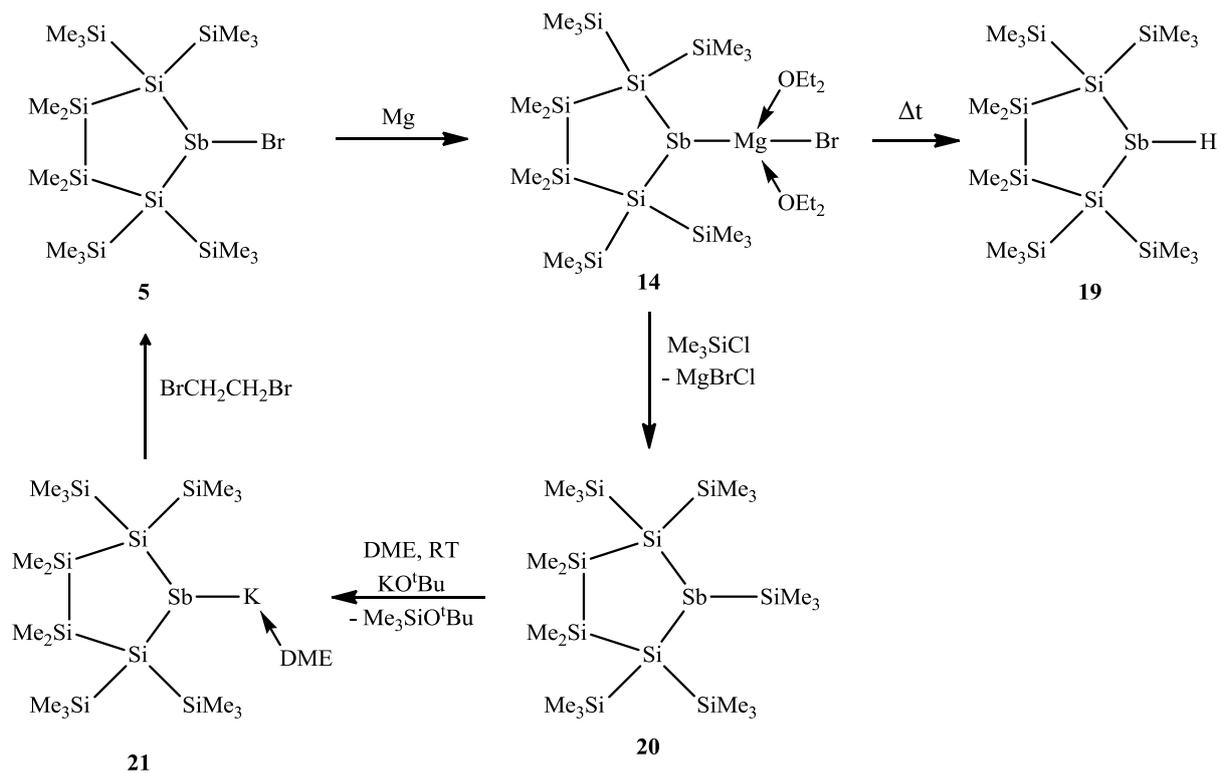
Tab. 2.2.5: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von 13.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Sb(1)-Sb(2)	2.8646(8)
Sb(1)-Si(1)	2.6165(17)
Sb(1)-Si(4)	2.636(2)
Sb(2)-Si(9)	2.623(2)
Sb(2)-Si(12)	2.622(2)
Si(9)-Sb(2)-Sb(1)	115.43(5)
Si(4)-Sb(1)-Sb(2)	91.05(4)
Si(9)-Sb(2)-Si(12)	85.35(6)

2.2.4. Reaktivitäten und weitere Synthesen zyklischer Oligosilanylstibane sowie disilylierter Stibylanionen

Die erfolgreiche Herstellung von Verbindung **5**, die – wie oben schon erwähnt – auf Grund des Bromatoms über eine reaktive, funktionelle Gruppe am Sb-Atom verfügt, ist der Grundstein für weitere Synthesen zyklischer Oligosilanylstibane durch Reaktionen mit Nucleophilen, welche am elektrophilen Sb-Atom angreifen können:

Da die Reaktion des Magnesiumtrisilandiids **1b** zur viergliedrigen, dimeren Struktur **4** führte (Schema 2.2.7), sollte es mit Hilfe des Bromstibans **5** möglich sein, eine fünfgliedrige, dimere Struktur durch Reaktion mit einem (Erd)Alkalimetall zu erzeugen. Daher wurde zu Beginn Magnesium mit **5** zur Reaktion gebracht (Schema 2.2.11). Allerdings zeigten die NMR spektroskopischen und kristallographischen Analysen, dass es nicht zur Bildung einer dimeren Struktur durch Eliminierung von Magnesiumbromid kommt, sondern nahezu quantitativ das einer *Grignard*-Verbindung ähnlichen Produkts **14** durch Insertion des Magnesiumatoms in die Sb-Br Bindung geformt wird. Hierbei kommt es folglich zur Umpolung des Sb-Atoms, wobei dieses nicht mehr elektrophilen (wie in **5**), sondern nucleophilen Charakter aufweist und somit zusätzlich zugänglich für Reaktionen mit Elektrophilen wird.



Schema 2.2.12

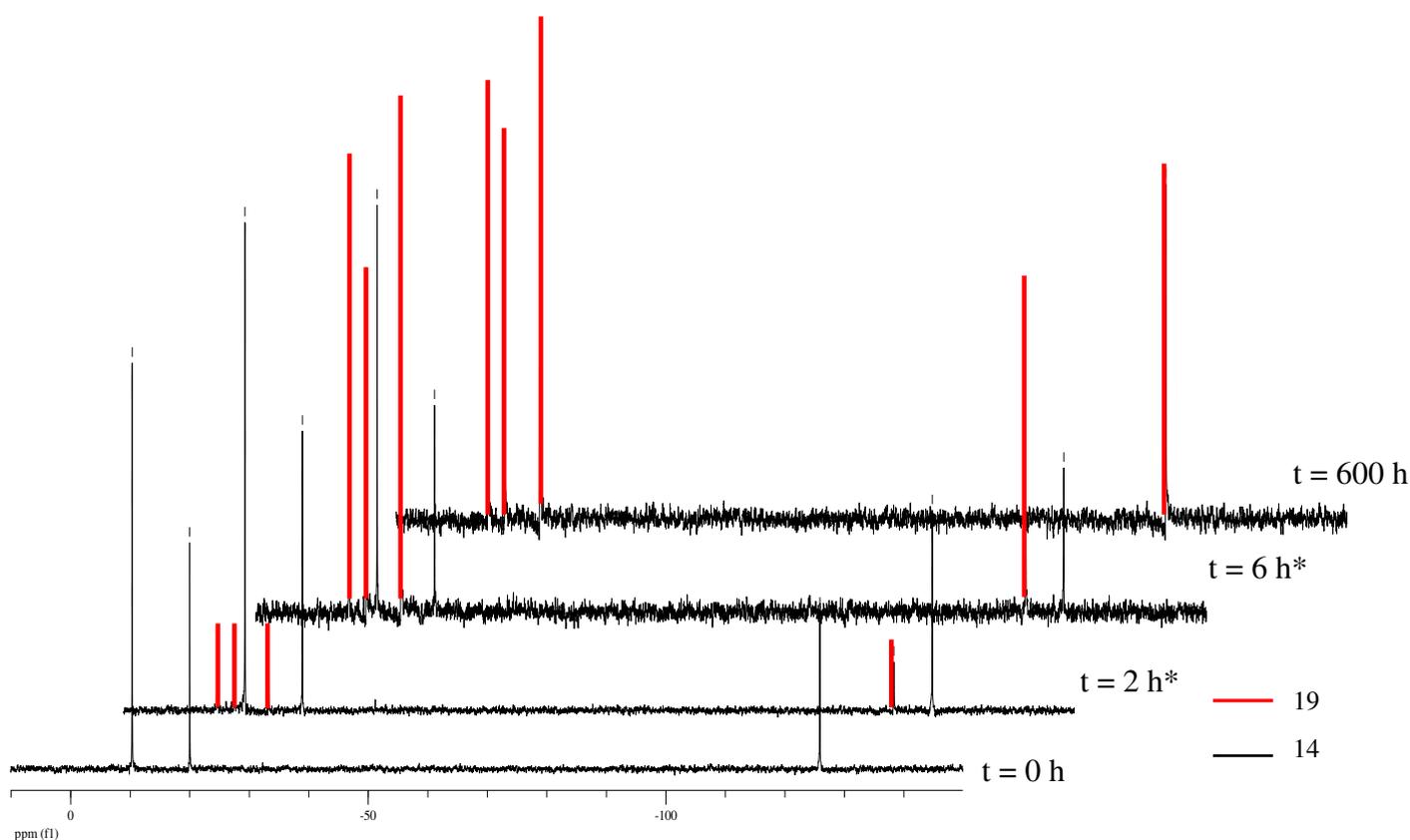


Abb. 2.2.9: ^{29}Si -NMR spektroskopische Reaktionsverfolgung vom Brommagnesiumstiban **14** zum Hydrostiban **19**; *Vor den Messungen unter Vakuum gelagert.

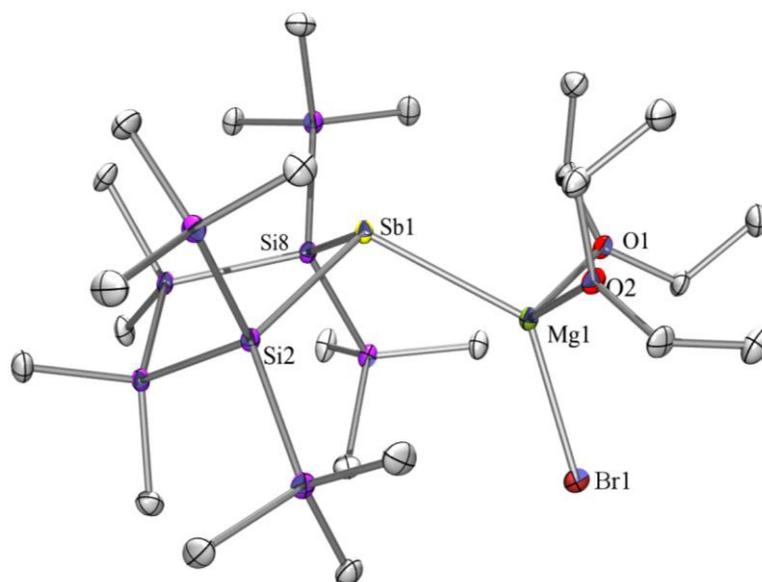


Abb. 2.2.10: Kristallstruktur von **14**. Zur besseren Übersicht werden H-Atome nicht angezeigt.

Tab. 2.2.6: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von **14**.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Sb(1)-Mg(1)	2.7806(13)
Mg(1)-Br(1)	2.4418(13)
Sb(1)-Si(8)	2.5739(11)
Sb(1)-Si(2)	2.5883(12)
Sb(1)-Mg(1)-Br(1)	133.62(5)
Si(8)-Sb(1)-Si(2)	99.82(3)

In Abb. 2.2.10 ist die Kristallstruktur von **14** dargestellt, deren Bindungsdaten in Tab. 2.2.6 zusammengefasst sind. Deutlich zu erkennen ist die Halbsesselkonformation von **14** sowie die Komplexierung des Magnesiumatoms durch zwei Diethylethermoleküle, deren sterischer Anspruch eine Ausbildung eines Sb-Mg-Br Winkels von 134° verursacht. Ein Vergleich mit der in Abb. 2.2.11 dargestellten Kristallstruktur des Hydrostibans **19** veranschaulicht den Effekt der Substituenten auf die Ringebene. Der relativ sperrige Rest $\text{MgBr}^*(\text{OEt}_2)_2$ führt zu einer Verzerrung der Ringebene bzw. zur Auslenkung des Sb-Atoms aus der Ebene,

wohingegen der kleine H-Substituent nur geringen sterischen Anspruch hat und somit die Ringebene kaum beeinflusst, wodurch diese nahezu planar ist.

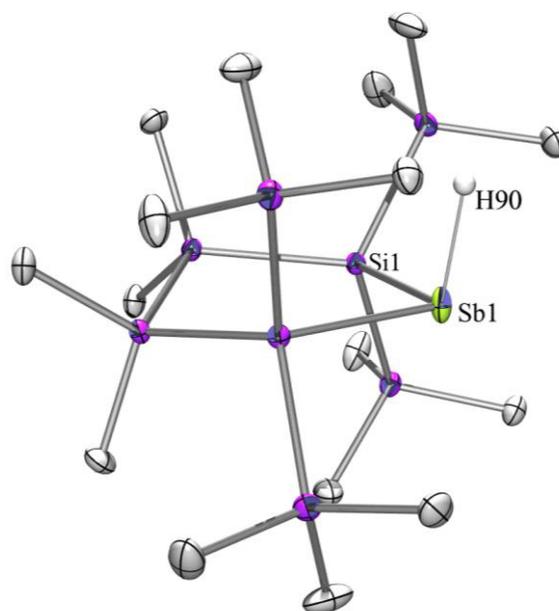


Abb. 2.2.11: Kristallstruktur von **19**. Zur besseren Übersicht werden H-Atome nicht angezeigt.

Tab. 2.2.7: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von **19**.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Sb(1)-Si(1)	2.5919(5)
Si(1)-Sb(1)-Si(1)#	98.59(2)
Si(1)-Sb(1)-H(90)	96.41

Wird die Magnesiumverbindung **14** hergestellt und rasch mit einem Elektrophil zur Reaktion gebracht, so kann die Nebenreaktion zum Hydrostiban **19** unterbunden werden. Auf diese Art und Weise konnte – wie in Schema 2.2.12 gezeigt – durch Reaktion von **14** mit Chlortrimethylsilan eine dreifach silylsubstituierte Sb-Verbindung **20** nahezu quantitativ synthetisiert werden.

Eine Literatursuche nach dreifach silylsubstituierten Sb-Verbindungen ergibt nur eine geringe Zahl an Treffern, vor allem bei zunehmender Sperrigkeit der Silylsubstituenten. So sind

lediglich die drei von *Hassler & Seidl* publizierten und in der Einleitung vorgestellten Strukturen bekannt.^{3,4} Deshalb und auf Grund der Tatsache, dass keiner der bisher durchgeführten Versuche zu dreifach silylsubstituierten Verbindungen führte, sondern diese immer hohe Tendenz zu Oligomerisierung sowie Redoxreaktionen zeigten (siehe Schema 2.2.8), stellt dieser Reaktionsweg einen relativ einfachen Zugang zu Verbindungen dieser Art dar, die zudem mit hohen Ausbeuten synthetisiert werden können.

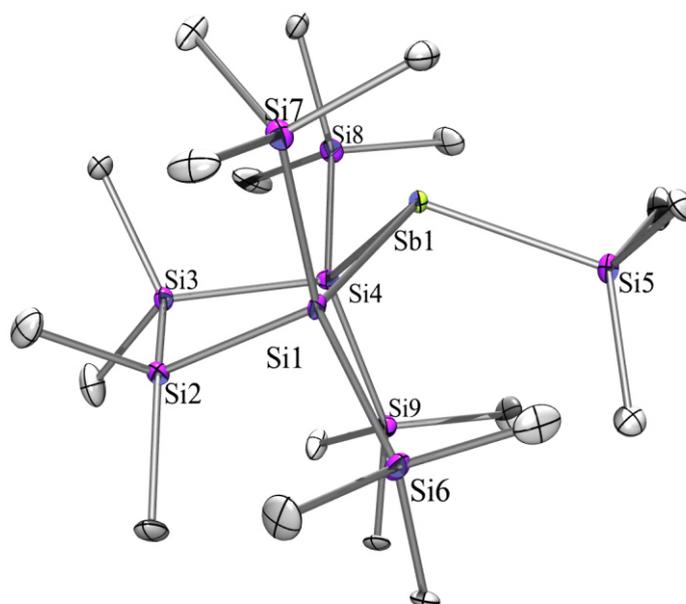


Abb. 2.2.12: Kristallstruktur von 20. Zur besseren Übersicht werden H-Atome nicht angezeigt.

Die Kristallstruktur von **20** zeigt Bindungslängen und -winkel, die sich im erwarteten Bereich bewegen. Erneut ist der Effekt des Substituenten auf die Ringebene sowie die Halbsesselkonformation deutlich zu erkennen. Auf Grund des sterisch anspruchsvolleren Trimethylsilylsubstituenten am Sb-Atom – verglichen mit dem Hydrostiban **19** – kommt es zur Auslenkung des Sb-Atoms aus der Ringebene, wodurch die Planarität des Ringsystems deutlich gestört wird.

Tab. 2.2.8: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von **20**.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Sb(1)-Si(1)	2.601(3)
Sb(1)-Si(4)	2.582(3)
Sb(1)-Si(5)	2.570(2)
Si(5)-Sb(1)-Si(1)	106.31(8)
Si(5)-Sb(1)-Si(4)	110.80(9)
Si(4)-Sb(1)-Si(1)	100.26(8)

Nach der erfolgreichen Herstellung der dreifach silylsubstituierten Verbindung **20** stellte sich die Frage, ob es denn möglich sei die Trimethylsilylgruppe durch ein Kaliumatom zu ersetzen und somit ein reaktives Stibylanion zu erzeugen, das in weiterer Folge auf Grund unterschiedlicher Reaktivität als Alternative zur *Grignard*-ähnlichen Verbindung **14** für Reaktionen mit Elektrophilen eingesetzt werden könnte.

Hier erwies sich KO^tBu als das geeignete Reagenz zur Herstellung einer solchen Verbindung.¹² Nachdem bei Raumtemperatur KO^tBu in Anwesenheit eines komplexierenden Solvens – in diesem Fall DME – zugegeben wird, kommt es zum Austausch der Trimethylsilylgruppe am Sb-Atom durch ein K-Atom begleitet von der Eliminierung des Trimethylsilyl-*tert*-butylethers (siehe Schema 2.2.12).

Demzufolge bietet eine dreifach silylsubstituierte Verbindung den Zugang zu anionischen Stibylverbindungen, die natürlich zum Aufbau einer Fülle weiterer Produkte verwendet werden können, wie auch in den folgenden Kapiteln noch gezeigt wird.

Nachdem – wie weiter oben beschrieben – die Reaktion von **5** mit Mg nicht zur Bildung der zu **4** analogen, dimeren Struktur führte, wurde nun das Kaliumstibid **21** mit 1,2-Dibromethan umgesetzt in der Hoffnung auf diesem Reaktionsweg zu einer solchen Verbindung zu gelangen. Das Ergebnis zeigte allerdings, dass es lediglich erneut zur Bildung der offensichtlich relativ stabilen Bromstibans **5** kommt (siehe Schema 2.2.12).

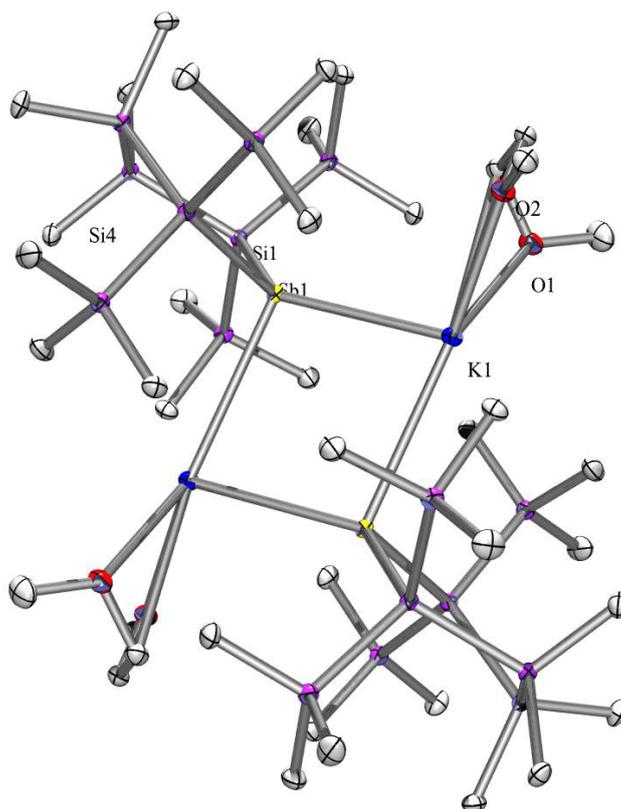


Abb. 2.2.13: Kristallstruktur von 21. Zur besseren Übersicht werden H-Atome nicht angezeigt.

Verbindung **21** weist im Festkörper eine dimere Struktur auf, wobei die zwei Ringsysteme über zwei Kaliumatome, die jeweils von einem DME-Molekül komplexiert werden, verbrückt sind. Die beiden fünfgliedrigen Zyklen zeigen erneut eine Halbsesselkonformation.

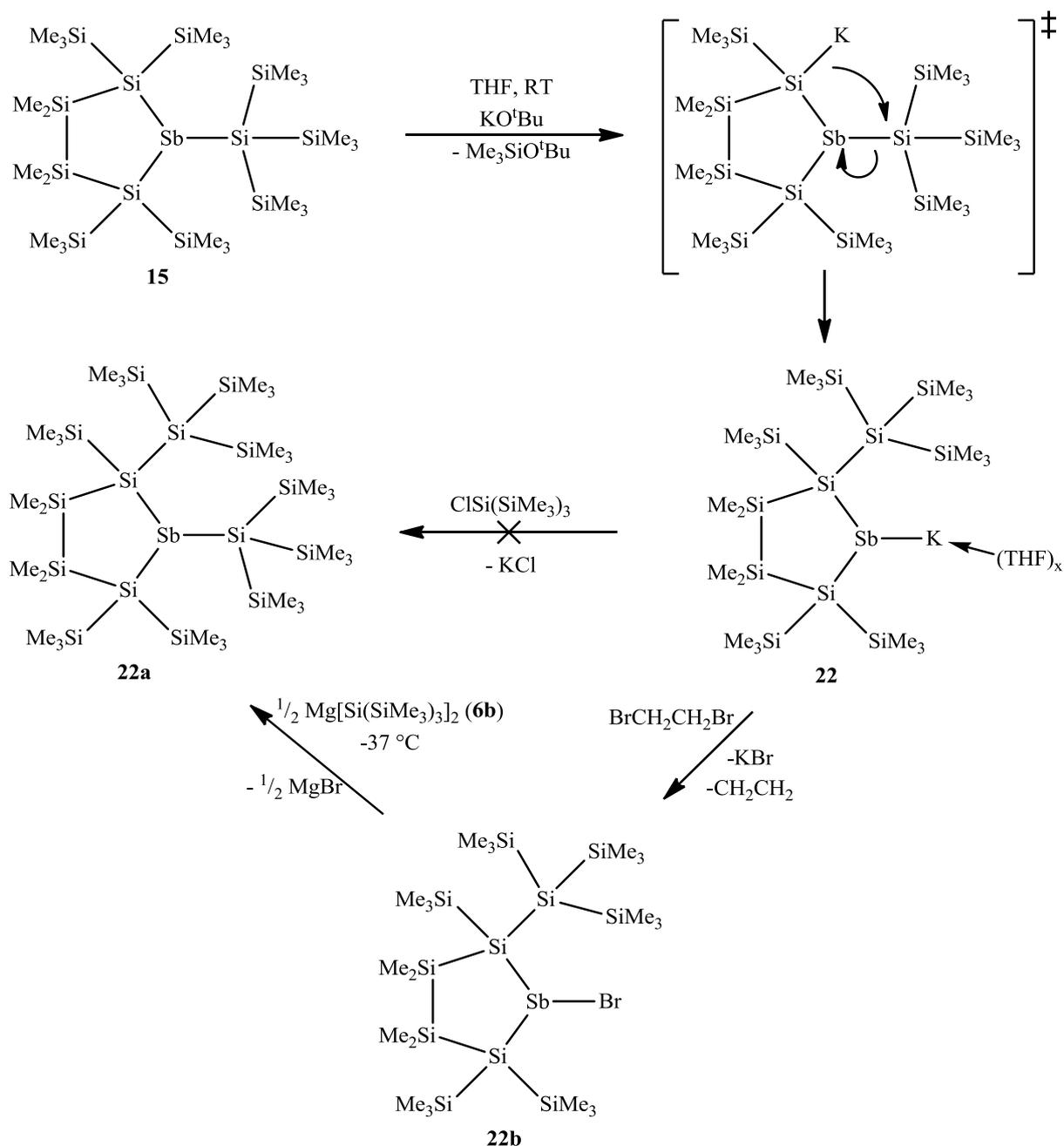
Tab. 2.2.9: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von 21.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Sb(1)-Si(1)	2.5576(10)
Sb(1)-Si(4)	2.5657(10)
Sb(1)-K(1)	3.5320(9)
Si(1)-Sb(1)-Si(4)	97.78(3)
K(1)-Sb(1)-K(1)#	98.91(3)

Nachdem die Synthese der dreifach silylsubstituierten Sb-Verbindung **20** erfolgreich durchgeführt werden konnte, galt es folglich zu klären, ob es möglich sei, den sterischen Anspruch des Sb-Substituenten zu erhöhen. Hierzu wurde – wie in Schema 2.2.11 dargestellt – das Bromstiban **5** mit Bis(hypersilyl)magnesium **6b** zur Reaktion gebracht. Die folgenden NMR-spektroskopischen und kristallographischen Analysen zeigten, dass es tatsächlich zur Bildung einer Hypersilyl-substituierten Sb-Verbindung **15** in sehr guter Ausbeute kommt. Durch dieses Experiment wurde gezeigt, dass der relativ große sterische Anspruch der Hypersilylgruppe kein Hindernis zur Synthese einer solchen Verbindung darstellt.

Nach der gelungenen Herstellung von **15** und den Ergebnissen aus der Umsetzung von der dreifach silylsubstituierten Antimonverbindung **20** mit KO^tBu stellte sich nun die Frage, welche(s) Produkt(e) die Reaktion von **15** mit KO^tBu hervorbringen würde. Hierzu wurden die beiden Edukte bei Raumtemperatur in THF zur Reaktion gebracht. Die folgenden ²⁹Si-, ¹³C- und ¹H-NMR spektroskopischen Untersuchungen zeigten eine Vielzahl von Signalen, die jedoch nach erfolgreicher Kristallstrukturanalyse alle einem Produkt zugeordnet werden konnten, nämlich dem asymmetrischen Kaliumstibid **22**. Wie in Schema 2.2.13 gezeigt, greift die *tert*-Butoxygruppe zunächst eine der Si_q-SiMe₃ Einheiten des Ringgerüsts an, gefolgt von der Eliminierung des Trimethylsilyl-*tert*-butylethers. Dadurch entsteht ein Intermediat, das die negative Ladung an einem Si-Atom im Ring trägt, welches sich in direkter Nachbarschaft zum Sb-Atom befindet. Da allerdings die negative Ladung durch das Sb-Atom besser stabilisiert werden kann, kommt es in der Folge zu einer Umlagerung, wobei die zuvor am Sb-Atom lokalisierte Hypersilylgruppe nun zum quartären Si-Atom des fünfgliedrigen Ringes wandert, wodurch erneut ein Stibylanion entsteht, das jedoch in diesem Fall asymmetrisch ist.

Diese Asymmetrie hat erhebliche Auswirkungen auf die NMR spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung (ausführliche Diskussion dieses Effektes siehe Kapitel 2.3.3 *NMR spektroskopische Untersuchungen disilylierter Stibylanionen* bzw. Kapitel 2.3.4 *Zuordnung von NMR-Signalen in komplexen Strukturen mit Hilfe 1D- & 2D-NMR Techniken*).



Schema 2.2.13

Die Einführung einer weiteren Hypersilylgruppe durch Reaktion des zuvor erhaltenen Kaliumstibids mit Hypersilylchlorid war nicht mehr möglich. Möglicherweise ist die Ausprägung des nukleophilen Charakters des Kaliumstibids zu gering, um eine solch sterisch gehinderte Verbindung (**22a**, siehe Schema 2.2.13) durch Reaktion mit einem Chlorsilan zu erzeugen. Aus diesem Grund wurde das Kaliumstibid **22** mit Dibromethan zu einem asymmetrischen Bromstiban (**22b**) umgesetzt, das nun durch den elektrophilen Charakter des

Sb-Atoms zugänglich für Reaktionen mit Nucleophilen, im speziellen mit Bis[hypersilyl]magnesium **6b**, sein sollte. Wird nun diese Reaktion von **6b** mit dem asymmetrischen Bromstiban **22b** bei Raumtemperatur durchgeführt, so kommt es zur Bildung einer signifikanten Menge an Hypersilylbromid. Allerdings kann diese Nebenreaktion bei tiefer Temperatur (-37 °C) zum größten Teil unterbunden werden. Die ²⁹Si-NMR spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigt, dass es neben der Bildung von Tetrakis(trimethylsilyl)silan sowie eines weiteren nicht identifizierten Nebenproduktes zur Bildung eines Hauptproduktes kommt, dessen Signale allesamt der gewünschten Verbindung **22a** zugeordnet werden können (THF (D₂O-Kap): -4.3; -5.5; -6.7; -7.3; -7.5; -18.8; -20.3; -97.6; -103.9; -111.8; -117.1). Eine erfolgreiche Isolierung des Produktes durch Kristallisation und anschließende Röntgenkristallstrukturanalyse konnte bislang allerdings nicht erzielt werden.

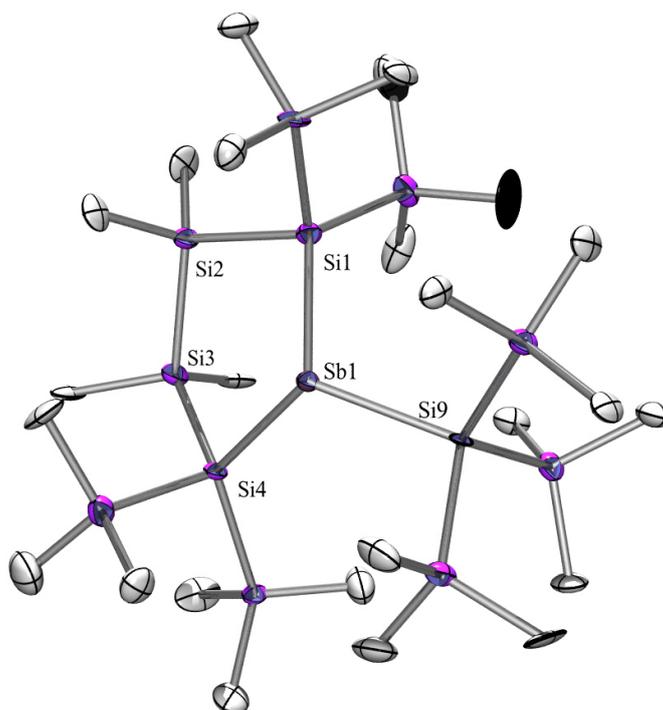


Abb. 2.2.14: Kristallstruktur von 15. Zur besseren Übersicht werden H-Atome nicht angezeigt.

Die Daten der Kristallstrukturanalyse zeigen auch im Falle von **15** die zu erwartenden Bindungslängen, welche sich in einem vergleichbaren Bereich bewegen wie bei vorhergegangenen Strukturen, die über ähnliche Bindungen verfügen. Zudem wird bei

Betrachtung der Kristallstruktur nochmals der relativ große Raumannspruch der sperrigen Hypersilylgruppe deutlich.

Tab. 2.2.10: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von **15**.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Sb(1)-Si(1)	2.621(4)
Sb(1)-Si(9)	2.632(4)
Sb(1)-Si(4)	2.649(4)
Si(1)-Sb(1)-Si(4)	100.36(11)
Si(1)-Sb(1)-Si(9)	111.62(12)
Si(9)-Sb(1)-Si(4)	117.44(11)

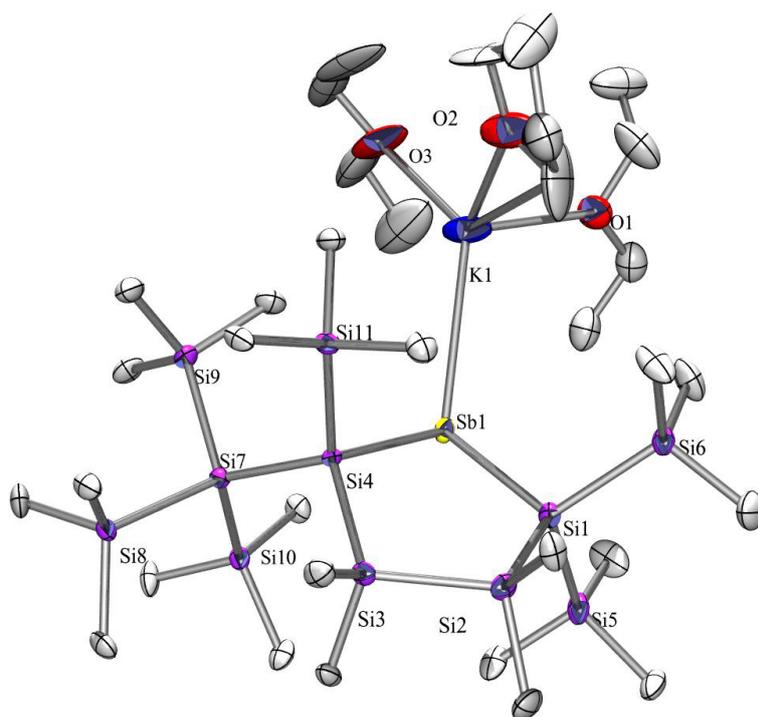


Abb. 2.2.15: Kristallstruktur von **22**. Zur besseren Übersicht werden H-Atome nicht angezeigt.

In der in Abb. 2.2.15 dargestellten Kristallstruktur von **22** ist sehr gut zu erkennen, dass diese Verbindung im Gegensatz zum symmetrischen Stibylanion **21** keine dimere Struktur, die über zwei Kaliumatome verbrückt ist, ausbildet, sondern das K-Atom durch drei Diethylethermoleküle komplexiert wird. Ein Grund dafür könnte sein, dass der sterische

Anspruch der Hypersilylgruppe zu groß ist, als dass sich eine zu **21** analoge Struktur ausbilden könnte. Die Sb-K Bindung ist im Fall von **22** etwas länger, jedoch befinden sich beide in einem vergleichbaren Bereich.

Tab. 2.2.11: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von 22.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Sb(1)-Si(1)	2.570(7)
Sb(1)-Si(4)	2.585(5)
Sb(1)-K(1)	3.558(7)
Si(1)-Sb(1)-Si(4)	99.46(18)
Si(4)-Sb(1)-K(1)	113.32(16)
Si(1)-Sb(1)-K(1)	122.9(2)

Da nun – wie oben beschrieben – alle Versuche zur Synthese einer zu **4** (viergliedriges, zyklisches Sb-Dimer) analogen, fünfgliedrigen, dimeren Struktur scheiterten bzw. die Umsetzung von Mg mit dem Bromstiban **5** zum *Grignard*-Verbindung ähnlichen Produkt führte, wurde unter der Annahme, dass Mg möglicherweise ein zu mildes Reduktionsmittel ist, Kaliumgraphit für den nächsten Versuch gewählt. Wie in Schema 2.2.11 gezeigt, führte die Reaktion von Kaliumgraphit mit **5** unter Eliminierung von Kaliumbromid letztendlich zur Bildung einer Sb-Sb Bindung zwischen den zwei fünfgliedrigen Ringeinheiten (Verbindung **16**). Somit erweist sich C₈K als das ideale Reduktionsmittel zur Herstellung dieser dimeren Verbindung.

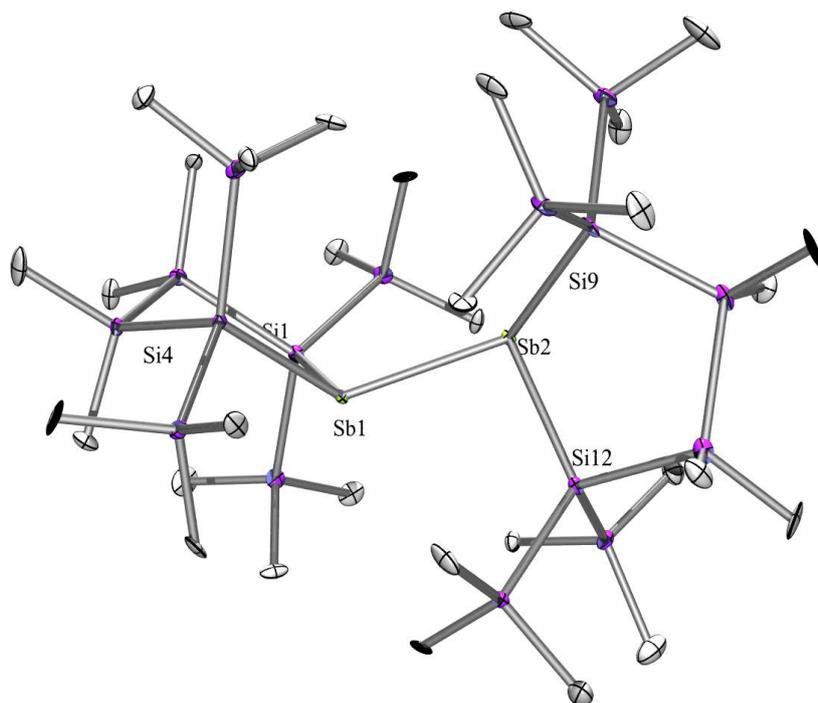


Abb. 2.2.16: Kristallstruktur von 16. Zur besseren Übersicht werden H-Atome nicht angezeigt.

Das fünfgliedrige Distiban **16** zeigt im Gegensatz zu den bisher diskutierten Beispielen keine Halbsessel-, sondern eine Briefumschlagkonformation, wie in Abb. 2.2.16 zu erkennen ist. Außerdem sind die beiden Ringebenen nicht mehr parallel zueinander wie bei der analogen viergliedrigen Distiban-Verbindung **4** (Torsionswinkel siehe Tab. 2.2.13).

Die Kristallstrukturdaten von **16** zeigen, dass in diesem Molekül der größte Sb-Sb Bindungsabstand – verglichen mit den anderen im Zuge dieser Arbeit synthetisierten Sb-Sb Bindungen – verzeichnet werden kann (siehe Tab. 2.2.12). Ein Grund dafür wird vermutlich die Sperrigkeit der beiden Fünfringe sein, auf Grund derer sie sich nicht weiter aneinander annähern können. Wie bereits bei der viergliedrigen Distiban-Verbindung **4** diskutiert, ergibt die Suche in der Cambridge Crystallographic Database (Conquest 1.16) 6 Treffer für Sb-Sb Einfachbindungen einer Si-Sb-Sb-Si Bindungseinheit, wobei die Bindungslängen in einem Bereich von 2.816-2.867 Å liegen und sich eine durchschnittliche Bindungslänge von 2.854 Å ergibt. Somit liegen die Sb-Sb Bindungsabstände aller in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen über dem Durchschnitt der bereits bekannten Sb-Sb Bindungslängen, wobei der Sb-Sb Bindungsabstand des fünfgliedrigen, zyklischen Distibans **16** die Obergrenze in vergleichbaren Systemen bildet.

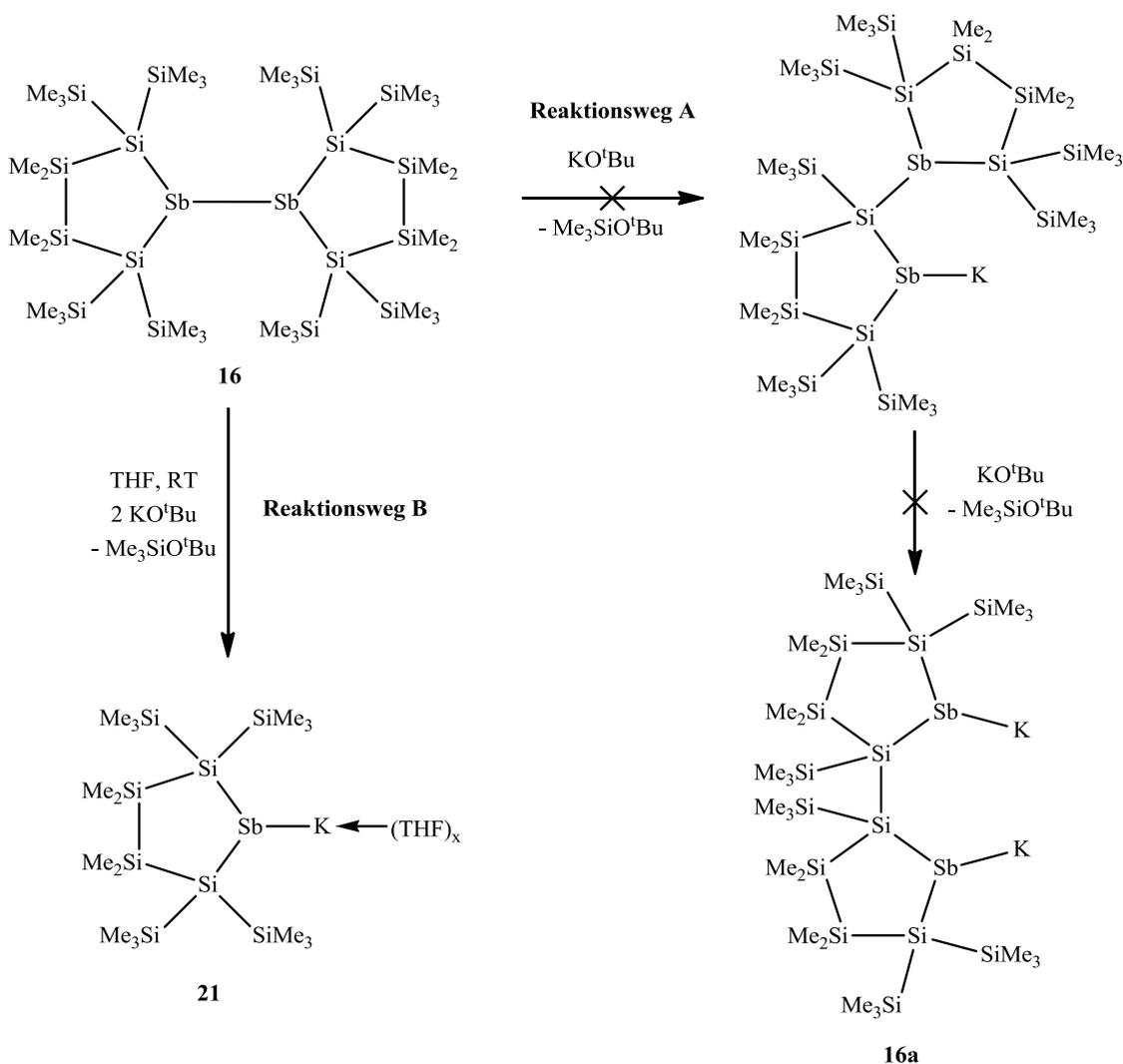
Tab. 2.2.12: Gegenüberstellung der Sb-Sb Bindungsabstände der in dieser Arbeit synthetisierten Distibane **4, **13** und **16** sowie des Tetrastibans **8****

Verbindung	Bindungslänge der Sb-Sb Bindung [Å]
Cyclotetrastiban 8	2.860 (\emptyset)
Viegliedriges, zyklisches Distiban 4	2.872
Fünfgliedriges, zyklisches Distiban 16	2.879
Bizyklisches Distiban 13	2.865

Tab. 2.2.13: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von **16.**

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Sb(1)-Sb(2)	2.8789(16)
Sb-Si (\emptyset)	2.6196
Si(1)-Sb(1)-Si(4)	99.46(18)
Si(9)-Sb(2)-Si(12)	113.32(16)
Si(4)-Sb(1)-Sb(2)-Si(12)	122.66(11)
Si(1)-Sb(1)-Sb(2)-Si(12)	-128.44(10)
Si(4)-Sb(1)-Sb(2)-Si(9)	16.74(14)
Si(1)-Sb(1)-Sb(2)-Si(9)	125.64(12)

Eine Betrachtung des in Schema 2.2.13 gezeigten Reaktionsmechanismus führte zur Frage, ob Verbindung **16** ähnliches Verhalten wie die dreifach silylsubstituierte Sb-Verbindung **15** zeigen würde, sodass eine Reaktion mit einem Äquivalent KO^tBu zum Angriff der *tert*-Butoxygruppe an einer der $\text{Si}_q\text{-SiMe}_3$ Einheiten des Ringgerüsts und anschließender Eliminierung des Triethylsilyl-*tert*-butylethers führt, gefolgt von einer Umlagerung zum stabileren Stibylanion. Allerdings müsste in diesem Fall anstatt einer Silyl-Gruppe (wie bei **15**) eine Stibyl-Gruppe zum benachbarten quartären Si-Atom wandern.



Schema 2.2.14

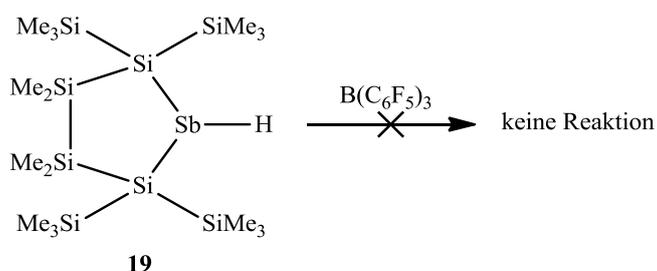
Die Reaktion mit einem zweiten Äquivalent an KO^tBu müsste demnach zu einem weiteren Angriff der *tert*-Butoxygruppe an einer der $\text{Si}_q\text{-SiMe}_3$ Einheiten des zweiten Ringgerüsts und denselben vorhin beschriebenen Folgereaktionen führen, wodurch die Verbindung **16a** entstehen sollte (siehe Schema 2.2.14 – Reaktionsweg A).

Allerdings scheint Reaktionsweg B im Vergleich zu A bevorzugt zu sein. Hierbei kommt es zum Angriff der *tert*-Butoxygruppe am Sb -Atom und zum anschließenden Bruch der Sb-Sb Bindung, wobei zum einen das in Schema 2.2.14 gezeigte, anionische Produkt **21** gebildet wird und vermutlich zum anderen die *tert*-Butoxy substituierte Sb -Verbindung **17** (siehe Schema 2.2.11), die wohl durch das zweite Äquivalent KO^tBu angegriffen und anschließend zersetzt wird (die Zersetzungsreaktion von **17** durch KO^tBu wurde auch wie weiter unten

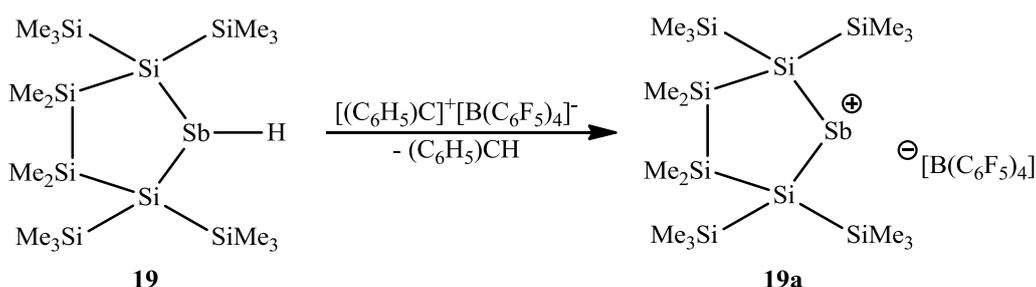
beschrieben in anderen Experimenten beobachtet). Somit konnte nur noch **21** NMR spektroskopisch erfasst werden.

2.2.4.1. Herstellung eines Stibylkations durch Hydridabstraktion

Versuche zur Hydridabstraktion bzw. zur Herstellung einer kationischen Antimonspezies durch Reaktion des Hydrostibans **19** mit $B(C_6F_5)_3$ schlugen allesamt fehl. Offensichtlich ist die Stabilität des Hydrostibans zu groß, da es sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur (bis zu $65\text{ }^\circ\text{C}$) zu keiner Reaktion kommt. Weitere Temperaturerhöhung führte lediglich zur Reaktion des $B(C_6F_5)_3$ mit der Kunststoffauskleidung der Verschlusskappe des Reaktionsgefäßes.



Schema 2.2.15



Schema 2.2.16

Wie in Schema 2.2.16 gezeigt, sollte das deutlich reaktivere Tritylkation (Ph_3C^+) Abhilfe schaffen. Und tatsächlich kommt es bei der Umsetzung von $[(C_6H_5)C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ mit **19** sofort zur Reaktion. Die ^{29}Si -NMR spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigte fünf Signale: (C_6D_5Cl) 21.2; -5.2; -6.5; -19.9; -94.5. Vier dieser Signale könnten der kationischen Verbindung **19a** zugeordnet werden: -5.2 [$SiMe_3$], -6.5 [$SiMe_3$], -19.9 [$SiMe_2$], -94.5 [Si_q]. Die magnetische Inäquivalenz der TMS-Gruppen könnte sich möglicherweise aus einer

Koordinationsverbindung der kationischen Antimonspezies mit einem oder mehreren Lösungsmittelmoleküle ergeben, die sich auf Grund des freien Elektronenpaares am Sb-Atom über oder unter der Ringebene befinden sollten.

Zudem liefert das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ein weiteres Indiz, dass es zur Hydridabstraktion kommt, da die Bildung des für eine solche Reaktion erwarteten Nebenprodukts Triphenylmethan beobachtet werden konnte. Allerdings schlugen bislang alle Versuche das Hauptprodukt durch Kristallisation zu isolieren fehl.

Einen zusätzlichen Hinweis, dass es zur Bildung einer sehr reaktiven – möglicherweise kationischen – Antimonspezies gekommen ist, liefert der Versuch das Produkt in THF zu lösen. Innerhalb kurzer Zeit kann die Bildung einer gallertartigen Masse beobachtet werden, deren Entstehung vermutlich auf die Polymerisation von THF zurückzuführen ist.

In Zukunft sollten aber noch weitere Experimente – unter anderem bei Temperaturen unterhalb der RT – durchgeführt werden, um das Produkt zu isolieren und die Frage der Existenz einer kationischen Antimonspezies zu klären.

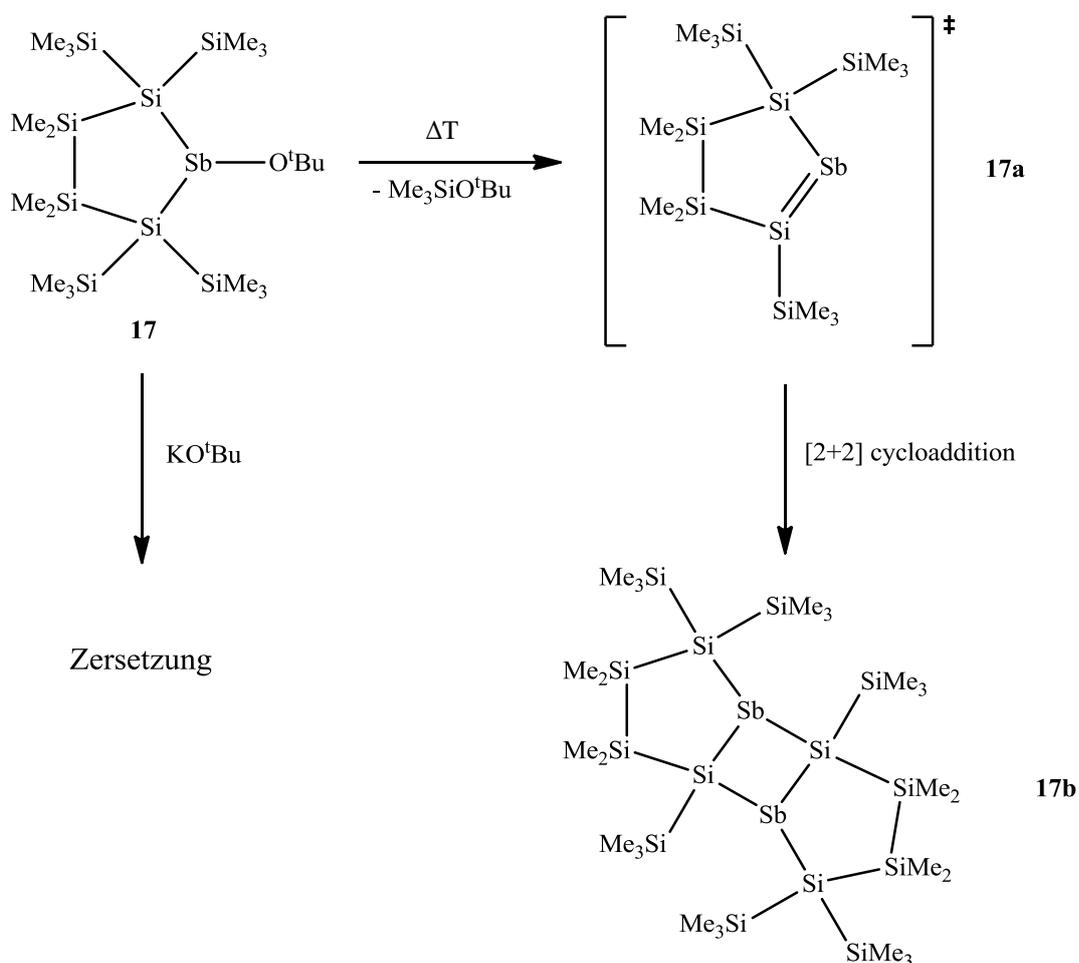
2.2.4.2. Ein potientielles Substrat zur Synthese ungesättigter Oligosilanylstibane

Die grundsätzliche Überlegung, die hinter der im Folgenden beschriebenen Reaktion steckt, war es, eine Struktur zu synthetisieren, die als Substrat zur Herstellung einer Verbindung dient, die über eine Sb-Si Doppelbindung verfügt. Solche ungesättigten Systeme, die aus Sb-Si Mehrfachbindungen aufgebaut sind, zählen nach wie vor zu einer weitgehend unerforschten Verbindungsklasse. Nur *Sekiguchi und Mitarbeiter* gelang es bislang in einer aktuellen Arbeit (2014) eine Sb-Si Doppelbindung herzustellen, wobei durch Reaktion von MesSbF_2 [$\text{Mes} = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{-C}_6\text{H}_2$] mit $\text{Li}_2\text{Si}(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)_2$ die Bildung eines Stibasilens $\text{MesSb}=\text{Si}(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)_2$ herbeigeführt wurde.¹⁶

Im Zuge dieser vorliegenden Arbeit wurde versucht auf alternativem Wege ein Stibasilen zu synthetisieren: Im ersten Schritt wurde KO^tBu mit dem Bromstiban **5** zur Reaktion gebracht (siehe Schema 2.2.11), wobei es zum nukleophilen Angriff der *tert*-Butoxygruppe am Sb-Atom kommt, gefolgt von einer Salzeliminierungsreaktion sowie der Bildung einer Sb-O Bindung. Die *tert*-Butoxygruppe befindet sich nun in vicinaler Position zu den vier Trimethylsilylsubstituenten. Nach erfolgreicher Synthese von **17** stellte sich anschließend die Frage, ob es möglich sei durch Energiezufuhr (in diesem Fall mit Hilfe erhöhter Temperatur)

die Antimon-Sauerstoff Bindung zu brechen, eine der Trimethylsilylgruppen durch Bildung des Trimethylsilyl-*tert*-butylethers zu eliminieren und folglich eine Si-Sb Doppelbindung herzustellen.

Nach sukzessiver Temperaturerhöhung kam es allerdings erst bei rund 250 °C zu einer Reaktion. Das im Anschluss aufgenommene ²⁹Si-NMR Spektrum zeigte Signale, die möglicherweise für eine Verbindung wie sie in **17b** (siehe Schema 2.2.17) dargestellt ist sprechen könnten. Dies würde implizieren, dass die oben beschriebene Eliminierung des Trimethylsilyl-*tert*-butylethers tatsächlich stattfindet, eine gebildete Sb-Si Doppelbindung unter solchen Bedingungen (T = 250 °C) jedoch nicht stabil ist und deshalb **17a** nur als Intermediat auftritt, bevor die Reaktion zu **17b** führt. Allerdings konnten bis auf die ¹H- und ²⁹Si-NMR spektroskopischen Daten keine weiteren aussagekräftigen Beweise zur Existenz von **17b** erbracht werden, da alle Versuche zur Kristallisation des gebildeten Produktes fehlschlugen.



Schema 2.2.17

Möglicherweise könnten in zukünftigen Experimenten eindeutige Beweise der Existenz durch geeignete Abfangreagenzien und den daraus gebildeten Folgeprodukten erbracht werden.

Zudem wäre auch vorstellbar, dass **17a** auf alternativem Wege durch Photolyse ausgehend von **17** hergestellt und gegebenenfalls isoliert werden könnte.

Ein zusätzliches Experiment, in dem **17** als Substrat diente, war die Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent an KO^tBu, wobei es jedoch nicht – wie vielleicht erwartet werden könnte – zur Eliminierung des Trimethylsilyl-*tert*-butylethers bzw. zur Bildung einer anionischen Struktur kommt, sondern lediglich eine Zersetzung von **17** stattfindet, woraufhin keine Signale mehr im ²⁹Si-NMR Spektrum detektiert werden konnten. Auch bei einer Temperatur von -37 °C wurden identische Resultate erzielt.

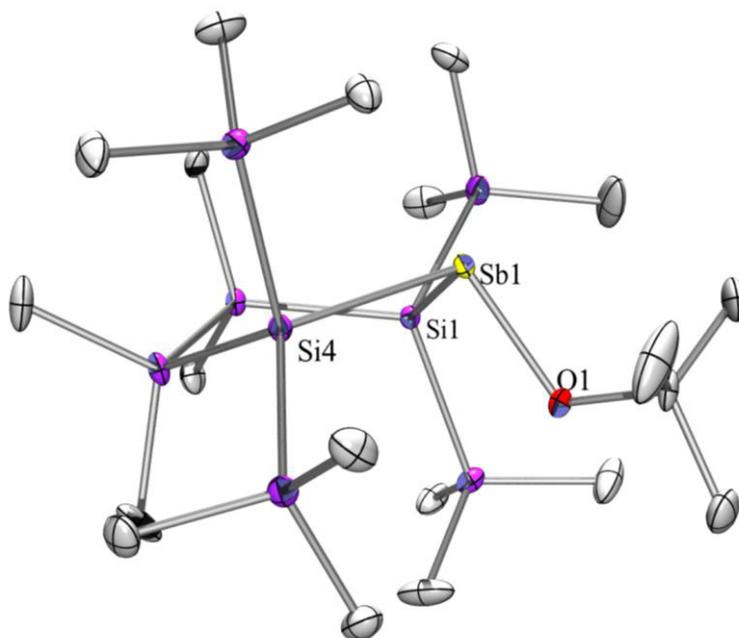


Abb. 2.2.17: Kristallstruktur von 17. Zur besseren Übersicht werden H-Atome nicht angezeigt.

In Abb. 2.2.17 ist die Struktur von **17** im Festkörper dargestellt, wobei auch hier der Effekt des Liganden auf die Ringebene sowie die Halbsesselkonformation sehr gut erkennbar sind. Durch den sterischen Anspruch der *tert*-Butoxygruppe wird auch in diesem Fall das Sb-Atom aus der Ringebene ausgelenkt, wodurch die Planarität verloren geht. Die Bindungslängen sowie –winkel, die z.T. in Tab. 2.2.14 zusammengefasst sind, liegen in einem zu erwartenden Bereich.

Tab. 2.2.14: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von 17.

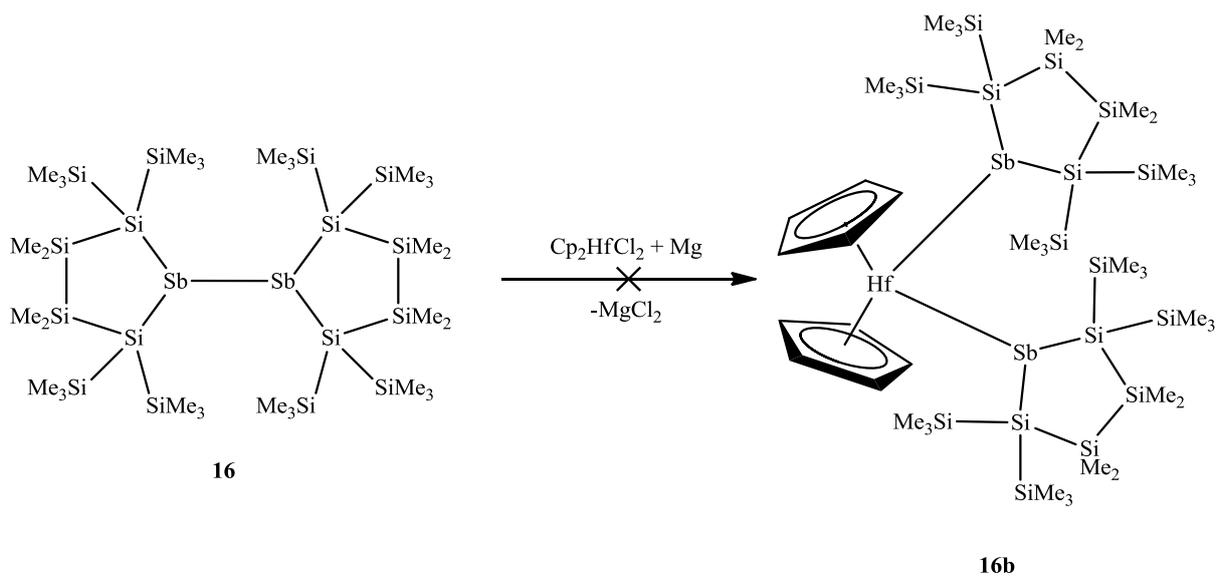
Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Sb(1)-O(1)	2.0097(17)
Sb(1)-Si(1)	2.5943(8)
Sb(1)-Si(4)	2.6097(10)
Si(1)-Sb(1)-Si(4)	97.76(2)
Si(4)-Sb(2)-O(1)	101.55(5)
Si(1)-Sb(2)-O(1)	96.80(6)

2.2.5. Übergangsmetallverbindungen der 4. Gruppe mit disilylierten Stibylliganden

Nach der erfolgreichen Synthese verschiedener Oligosilanylstibane sollte in der Folge auch geklärt werden, ob es möglich ist, diese zur Herstellung von Übergangsmetallkomplexen der Gruppe-4-Elemente (Ti, Zr, Hf) zu nutzen und im Anschluss deren Reaktivität zu untersuchen, da solche Verbindungen weitgehend unerforscht sind. Eine Literatursuche nach einer E^{IV}-Sb-Si Bindungseinheit ergibt lediglich im Falle des Titans einen Treffer: ein Titanocenkomplex der durch zwei Sb(SiMe₃)₂ – Einheiten überbrückt ist. Dieser Komplex wurde durch Umsetzung des Distibans ([Sb(SiMe₃)₂]₂) mit Cp₂Ti(btmsa) (btmsa = Bis(trimethylsilyl)acetylen) gewonnen.¹⁷

Wird die Literatursuche etwas ausgedehnt und die E^{IV}-Sb-Si Bindungseinheit zur einer E^{IV}-Sb Bindungseinheit (E^{IV} = Zr, Hf) als Suchkriterium reduziert, so werden im Falle des Zirkoniums zumindest eine Verbindung und im Falle des Hafniums sechs Hafnocenkomplexe gefunden, die über eine E^{IV}-Sb Bindung verfügen: Cp₂Zr(SbPh₂)₂,¹⁸ CpCp*Hf(SbMes)₂ [Mes = 2,4,6-Me₃-C₆H₂],¹⁹ CpCp*HfCl(Sb(H)Mes),²⁰ CpCp*Hf(Sb(H)dmp) [dmp = 2,6-Dimesitylphenyl],²⁰ CpCp*Hf[Sb,C:η²-Sb(dmp)CMe=C(Me)],²¹ CpCp*(Me₃P)Hf=Sb(dmp).²¹

Die Reaktion des disilylierten Distibans **16** mit Hafnocendichlorid in Anwesenheit von Magnesium (siehe Schema 2.2.18), welche dem zur Herstellung des Ti-Sb-Si Komplexes verwendeten Reaktionsprinzip ähnelt, führte jedoch nicht nur zur oxidativen Addition des Distibans, sondern zur Bildung eines Produktgemisches, dessen Verbindungen (laut ²⁹Si-NMR min. vier Produkte) durch fraktionierte Kristallisation nicht getrennt werden konnten.



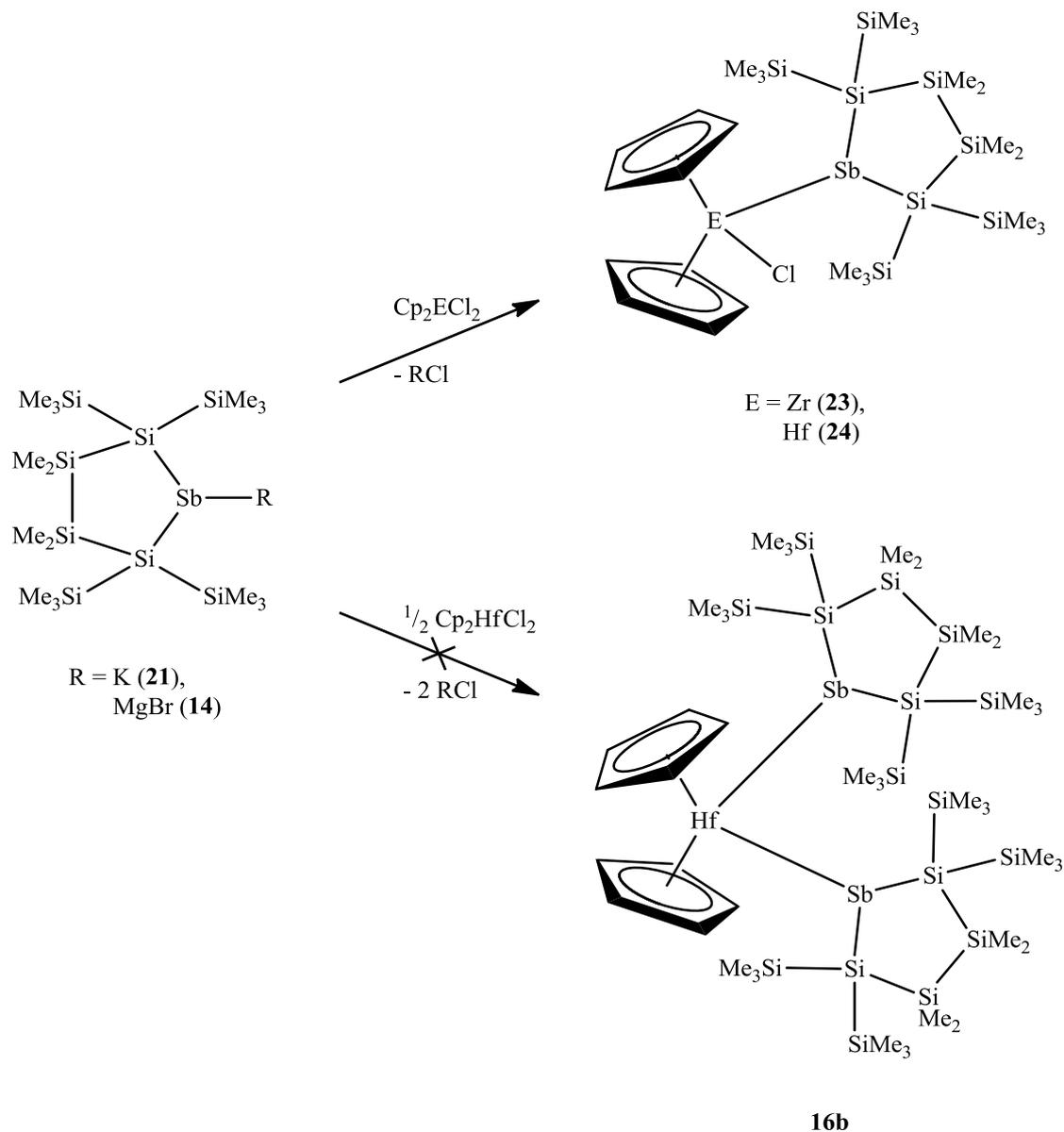
Schema 2.2.18

Deutlich bessere Ergebnisse wurden durch die Reaktionen der anionischen Sb-Verbindungen mit den halogenierten Gruppe(IV)-Metallocenen erzielt. So führten die Reaktionen – wie in Schema 2.2.19 dargestellt – von $\text{Cp}_2\text{E}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$ ($\text{E}^{\text{IV}} = \text{Zr}, \text{Hf}$) mit einem Äquivalent eines Stibylanions ($\text{E}^{\text{IV}} = \text{Zr}$: Kaliumstibid **21**; $\text{E}^{\text{IV}} = \text{Hf}$: Brommagnesiumstiban **14**) zu den ersten Verbindungen, die über eine Zr-Sb-Si (**23**) sowie eine Hf-Sb-Si (**24**) Bindungseinheit verfügen. Im Falle Zirkonium handelt es sich sogar um die erste strukturell charakterisierte Sb-Zr Verbindung.

Somit sind durch die nukleophilen Sb-Verbindungen **14** und **21** – neben weiteren disilylierter Stibanen wie oben beschrieben – auch Übergangsmetallkomplexe zugänglich, die zudem mit angemessenen Ausbeuten von rund 60% hergestellt werden konnten. Allerdings ist die Stabilität dieser Übergangsmetallkomplexe stark begrenzt. Werden die Verbindungen in kristalliner Form bei Raumtemperatur gelagert, kommt es innerhalb von 24 Stunden zur partiellen Zersetzung von **23** und **24**, wobei das Hydrostiban **19** gebildet wird. Dieser Prozess kann mittels Lagerung der Verbindungen in gelöster Form bei einer Temperatur von -37 °C um bis zu eine Woche hinausgezögert, allerdings nicht verhindert werden.

Bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten des Kaliumstibids **21** mit Hafnocendichlorid wurde deutlich, dass vermutlich zum einen der sterische Anspruch des Sb-Liganden zu groß ist, um **16b** bilden zu können und zum anderen wahrscheinlich das Cl-Atom auf Grund der besseren π -Donor Eigenschaften (im Vergleich zum R_2Sb -Ligand) und der daraus folgenden π -Rückbindung einen stabileren Komplex bildet, der energetisch günstiger als **16b** sein sollte.

Die NMR spektroskopische Analyse der Reaktionslösung zeigte, dass es lediglich zur Bildung der monosubstituierten Verbindung **24** sowie des Hydrostibans **19** als Nebenprodukt kam.



Schema 2.2.19

Entsprechenden Umsetzungen von **14** und **21** mit Titanocendichlorid führten nicht zur Bildung des analogen Ti-Komplexes, sondern zum größten Teil zur Zersetzung der Edukte.

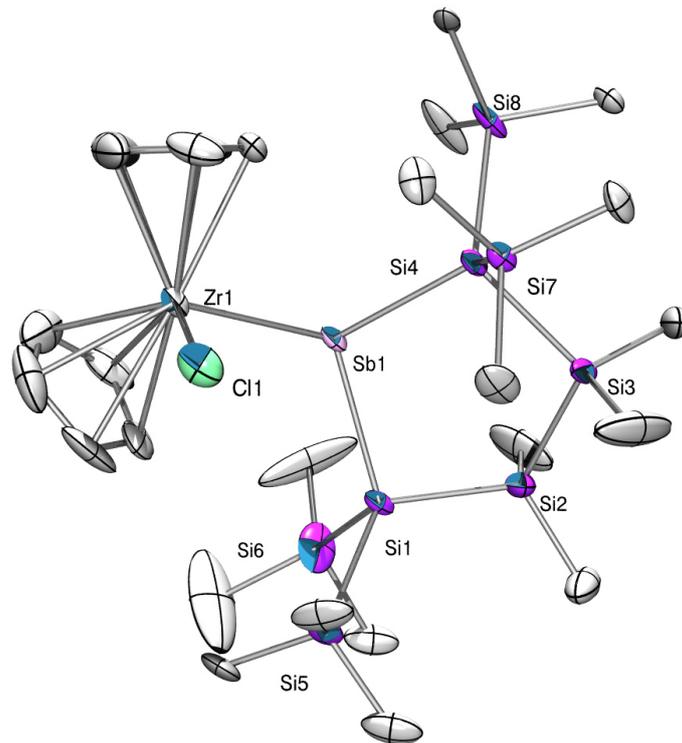


Abb. 2.2.18: Kristallstruktur von 23. Zur besseren Übersicht werden H-Atome nicht angezeigt.

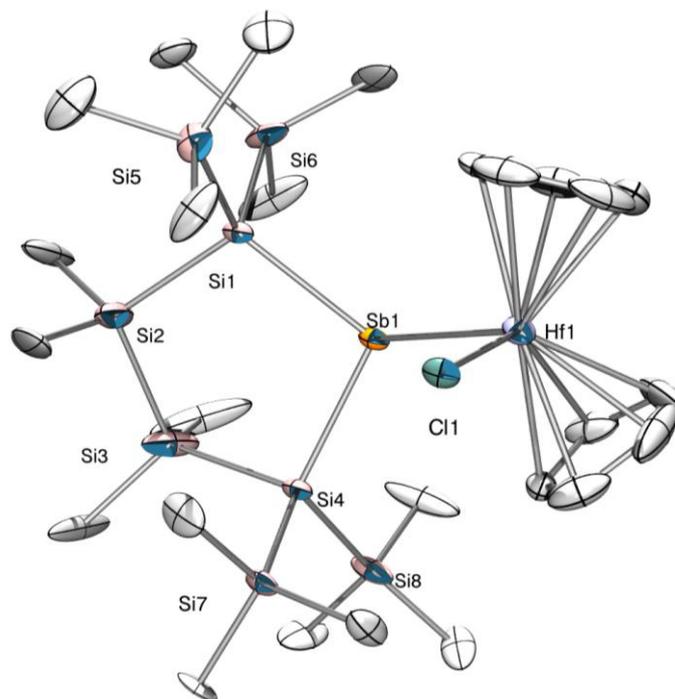


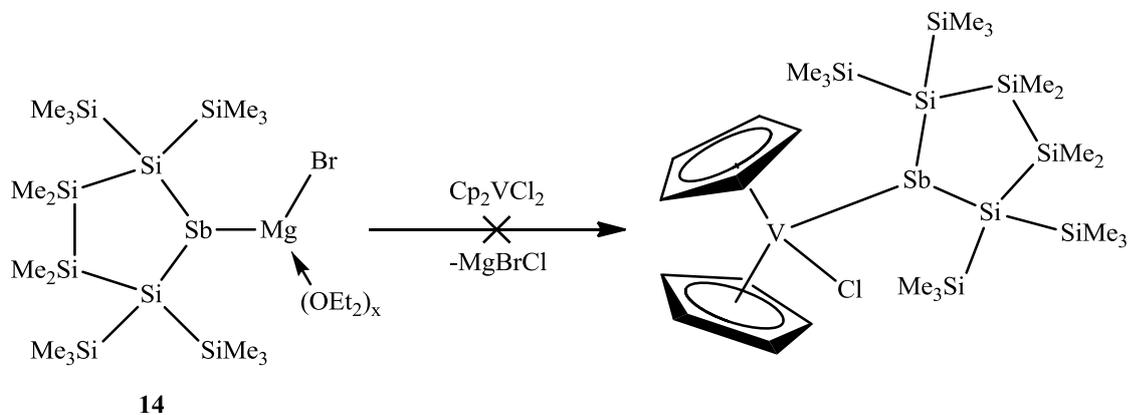
Abb. 2.2.19: Kristallstruktur von 24. Zur besseren Übersicht werden H-Atome nicht angezeigt.

Tab. 2.2.15: Ausgewählte Bindungsdaten zu den Kristallstrukturen von **23** und **24**.

Bindung	23	24
	Bindungslänge [Å] bzw. – winkel [°]	Bindungslänge [Å] bzw. – winkel [°]
Sb(1)-E ^{IV} (1)	2.9105(10)	2.8871(9)
Sb(1)-Si(1)	2.582(2)	2.577(3)
Sb(1)-Si(4)	2.5790(18)	2.576(2)
Si(1)-Sb(1)-Si(4)	102.44(6)	102.41(8)
Sb(1)-E ^{IV} (1)-Cl(1)	104.46(7)	104.75(6)

Eine Gegenüberstellung der Kristallstrukturdaten von **23** und **24** – wie in Tab. 2.2.15 dargestellt – zeigt, dass diese beiden Verbindungen in ihrer Struktur sehr ähnlich sind. Der Bindungsabstand E^{IV}-Sb ist in **23** lediglich um 0.0233 Å größer als in **24**. Die Sb-Si Bindungslängen liegen ebenso bei beiden im selben, zu erwartenden Bereich und die Bindungswinkel unterscheiden sich nur marginal.

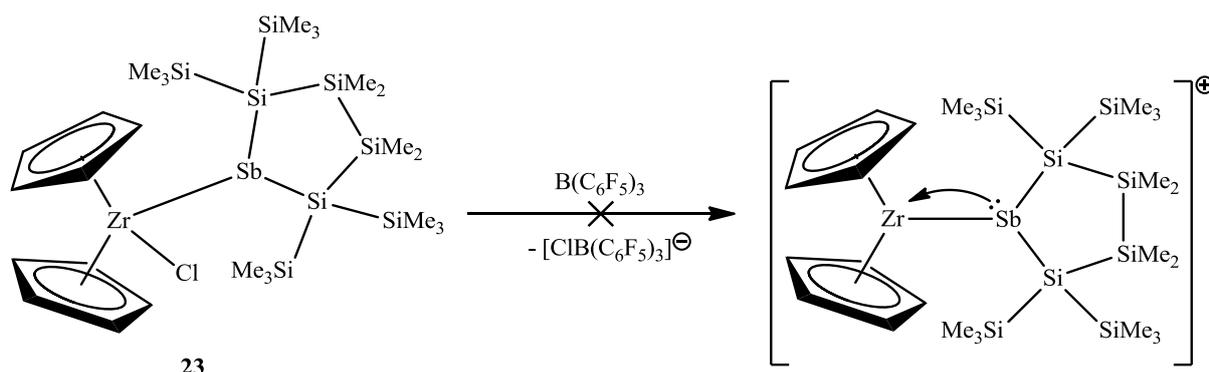
Wird das Brommagnesiumstibid **14** mit Cp₂VCl₂ umgesetzt, so kommt es nicht zur Bildung einer Vanadium-Antimon Bindung, sondern lediglich zu Nebenprodukten, die z.T. auf eine Metall-Halogen Austauschreaktion zurückzuführen sind: Neben dem Hydrostiban **19** kann die Bildung des Bromstibans **5** sowie des Distibans **16** mit Hilfe ²⁹Si-NMR spektroskopischer Methoden nachgewiesen werden.



Schema 2.2.20

Ein weiteres Experiment zur Reaktivitätsanalyse der Oligosilanyl-Übergangsmetallkomplexe war die Umsetzung des Zirkonocenkomplexes **23** mit $B(C_6F_5)_3$ (siehe Schema 2.2.21). Hierbei sollte das Chloratom entfernt und ein kationischer Zirkonocenkomplex erzeugt werden. Bei Raumtemperatur kam es jedoch zu keiner Reaktion. Bei erhöhter Temperatur konnte lediglich das Hydrostiban **19** ^{29}Si -NMR spektroskopisch detektiert werden, was auf eine Zersetzung des Edukts auf Grund der erhöhten Temperatur schließen lässt.

Diese Reaktionsträgheit könnte möglicherweise auf die stärkere π -Donor Eigenschaft des Chloratoms zurückzuführen sein. Im Vergleich zum freien Elektronenpaar des Antimonatoms sollten die freien Elektronenpaare des Halogenatoms energetisch leichter zugänglich sein, wodurch die Stabilität von **23** zu groß ist, als dass ein kationischer Komplex, in dem das Chloratom entfernt wird, entstehen könnte.



Schema 2.2.21

2.3. ^{29}Si -NMR Spektroskopie

2.3.1. Einleitung

Kernresonanzspektroskopie ist eine sehr häufig genutzte Analysetechnik zur Verfolgung des Reaktionsfortschrittes sowie zur Charakterisierung chemischer Verbindungen. Auf Grund ihres weitreichenden Einsatzgebietes und der Vielzahl an strukturellen Informationen, die aus einem NMR Experiment gewonnen werden können, erfreut sich diese Technik großer Beliebtheit. Obwohl NMR Messungen meist mit den NMR aktiven Kernen des Wasser- und Kohlenstoffs verbunden werden, ist doch eine signifikante Menge an anderen Kernen für Experimente solcher Art zugänglich, darunter auch das ^{29}Si -Isotop.

Obwohl das ^{29}Si -Isotop durch die relativ niedrige, natürliche Häufigkeit von 4.7 % und die niedrige gyromagnetische Konstante nicht der ideale Kern für NMR Experimente zu sein scheint, so verfügt es doch über einen Kernspin von $\frac{1}{2}$ und damit auch über eine relativ gute Messbarkeit, wodurch der ^{29}Si -NMR Spektroskopie eine große Bedeutung zukommt.²²

Die chemischen Verschiebungen der Si-Kerne sind für gewöhnlich in einem relativ großen Bereich von $\delta = +200$ bis $\delta = -200$ ppm zu finden, abhängig von ihrer chemischen Umgebung.²³ Sehr elektronenreiche Si-Kerne sind durch die effektivere Abschirmung weiter ins Hochfeld verschoben als Si-Kerne, deren Elektronendichte eher gering ist. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 2.3.1 zwei verschiedene Derivate des Tetrakis(trimethylsilyl)silans dargestellt. Wird eine TMS-Gruppe (TMS = Trimethylsilyl) durch ein Bromatom substituiert, so werden die Elektronen des Si-Atoms eher zum Halogenatom hin verschoben. Dies bewirkt eine geringere Abschirmung des quartären Si-Kerns, die im Anschluss eine Verschiebung des Signals ins Tieffeld (relativ zu Tetrakis(trimethylsilyl)silan) zur Folge hat.

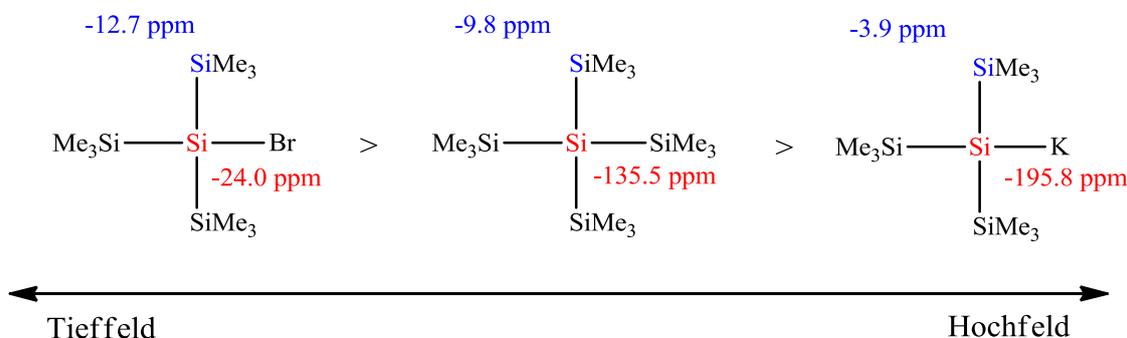
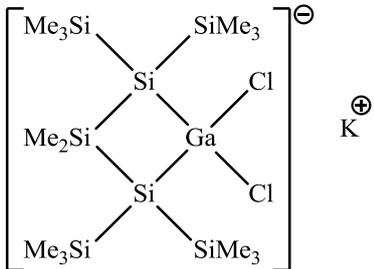
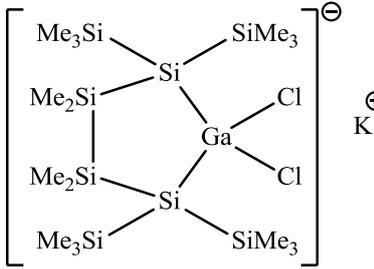
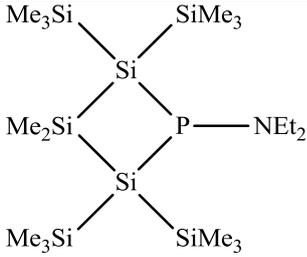
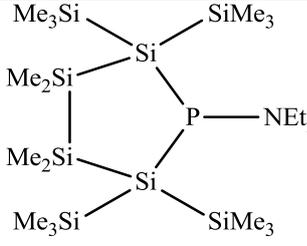


Abb. 2.3.1: Schematische Darstellung der chemischen Verschiebung von Tris(trimethylsilyl)bromsilan,²⁴ Tetrakis(trimethylsilyl)silan²⁵ und Tris(trimethylsilyl)silylkalium.²⁶

2.3.2. NMR Spektroskopie zyklischer Oligosilanylantimon, -gallium und -phosphor Verbindungen

Auch die ^{29}Si -NMR Untersuchungen der zyklischen Verbindungen, die im Zuge dieser Arbeit synthetisiert werden konnten, liefern zum Teil sehr überraschende und interessante Ergebnisse, die in der Folge dargelegt und diskutiert werden sollten:

Tab. 2.3.1: Gegenüberstellung der ^{29}Si -NMR Signale ausgewählter Verbindungen.

Verbindung	^{29}Si -NMR Signale [ppm]*
<p>2</p> 	<p>-7.9 (SiMe₃) -24.7 (SiMe₂) -66.0 (Si_q)</p>
<p>2a²</p> 	<p>-6.1 (SiMe₃) -28.1 (SiMe₂) -135.6 (Si_q)</p>
<p>3</p> 	<p>-9.7 ($^2J(\text{Si-P}) = 22.7 \text{ Hz}$) (SiMe₃) -31.5 ($^2J(\text{Si-P}) = 34.1 \text{ Hz}$) (SiMe₂) -54.7 ($^1J(\text{Si-P}) = 71.0 \text{ Hz}$) (Si_q)</p>
<p>3a³²</p> 	<p>-9.4 ($^2J(\text{Si-P}) = 20.4 \text{ Hz}$) (SiMe₃) -31.5 ($^2J(\text{Si-P}) = 18.2 \text{ Hz}$) (SiMe₂) -95.5 ($^1J(\text{Si-P}) = 99.9 \text{ Hz}$) (Si_q)</p>

* Relativ zu Tetramethylsilan

5		0.0 (SiMe ₃) -7.5 (SiMe ₃) -13.7 (SiMe ₂) -98.1 (Si _q)
8		-6.1 (SiMe ₃) -114.5 (Si _q)
13		-4.7 (SiMe ₃) -26.3 (SiMe ₂) -32.9 (SiMe ₂) -92.8 (Si _q)
15		-7.2 (SiMe ₃) -8.3 (SiMe ₃) -23.3 (SiMe ₂) -110.8 (Si _q) -117.5 (Si _q)
20		-8.7 (Me ₃ Si-Si _q) -9.4 (Me ₃ Si-Sb) -20.4 (Me ₂ Si) -124.0 (Si _q)
4		-5.0 (SiMe ₃) -8.7 (SiMe ₃) -11.3 (SiMe ₂) -102.1 (Si _q)
16		-6.5 (SiMe ₃) -22.3 (SiMe ₂) -112.1 (Si _q)

Bei der Gegenüberstellung der zyklischen Galliumverbindungen **2** und **2a** (siehe Tab. 2.3.1) fällt auf, dass die Größe des Ringsystems nur einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die chemische Verschiebung (δ) der ^{29}Si -NMR Signale der SiMe_3 - bzw. SiMe_2 -Gruppen nimmt, die Signale für das quartäre Si-Atom jedoch einen ungewöhnlich großen Unterschied aufweisen. So beträgt die Differenz $\Delta\delta = 69.7$ ppm. Ein Vergleich der ähnlichen Oligosilanylphosphane **3** und **3a**, die ein $\Delta\delta = 40.8$ ppm der quartären Si-Atome aufweisen und deren Wert in einem zu erwartenden Bereich liegt, verdeutlicht die außerordentliche Differenz der Si_q -Signale von **2** und **2a**.

Ein genauerer Blick auf die Anzahl der Signale des Bromstibans **5**, das ein zusätzliches ^{29}Si -NMR Signal – verglichen mit **2** und **2a** – aufweist, deutet auf ein weiteres Phänomen hin, nämlich magnetische Inäquivalenz der TMS-Gruppen. Diese wird in dem Fall durch das freie Elektronenpaar am Sb-Atom hervorgerufen, dass – wie in Abb. 2.2.6 dargestellt – das Brom-Atom aus der Ringebene, hin zu einer bestimmten Seite lenkt, wodurch die Symmetrie zu C_s erniedrigt und die Anzahl der Signale erhöht wird, da nun die TMS-Gruppen, die auf der Seite des Brom-Atoms zu finden sind, eine zu den entgegengesetzten TMS-Gruppen verschiedene chemische Umgebung und dadurch eine unterschiedliche Verschiebung aufweisen. Vermutlich wird die energetische Barriere zur Inversion des Antimon-Atoms bei Normalbedingungen zu groß sein, im Gegensatz z.B. zu den Verbindungen **3** oder **3a**, deren TMS-Gruppen chemisch äquivalent sind und somit nur jeweils zu einem ^{29}Si -NMR Signal führen.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch für das bizyklische Distiban **13** gefunden, wo sich auf Grund der eben beschriebenen Seitendifferenzierung zwei ^{29}Si -NMR Signale für die SiMe_2 -Gruppen ergeben, wobei die TMS-Gruppen jedoch ihre magnetische Äquivalenz bewahren.

Für die tetramere Antimon-Verbindung **8**, die bereits ^{29}Si -NMR spektroskopisch untersucht und daraufhin mit den ^{29}Si -NMR Signalen von $\delta = -6.0$; -8.4 ; -9.8 ; -10.1 und -130 ppm (d_8 -Toluol) publiziert wurde,⁵ konnten im Zuge dieser Arbeit nicht gefunden werden. Die isolierten Kristalle der Verbindung **8** zeigen ^{29}Si -NMR Signale bei $\delta = -6.1$ sowie -114.5 ppm (d_6 -Benzol), was auch der zu erwartenden Signalanzahl entspricht, die ^{29}Si -NMR Signale bei $\delta = -9.9$ und -130.3 ppm wurden dem Nebenprodukt Hexakis(trimethylsilyl)disilan zugeordnet.

Die beiden dreifach silylsubstituierten Verbindungen **15** und **20** weisen im Gegensatz zu **5** und **13** keine Seitendifferenzierung auf, was wiederum auf eine niedrige Inversionsbarriere

schließen lässt. Das besondere NMR spektroskopische Merkmal der Verbindung **15** liegt allerdings in der großen chemischen Ähnlichkeit der verschiedenartigen TMS-Gruppen, welche im ^{29}Si -NMR Spektrum lediglich einen Unterschied von $\Delta\delta = 1.1$ ppm aufweisen und sich im ^{13}C -NMR Spektrum überlagern. Erst bei -30 °C (d_8 -Toluol) ist eine geringfügige Auftrennung der ^{13}C -NMR Signale zu beobachten wie in Abb. 2.3.4 dargestellt ist:

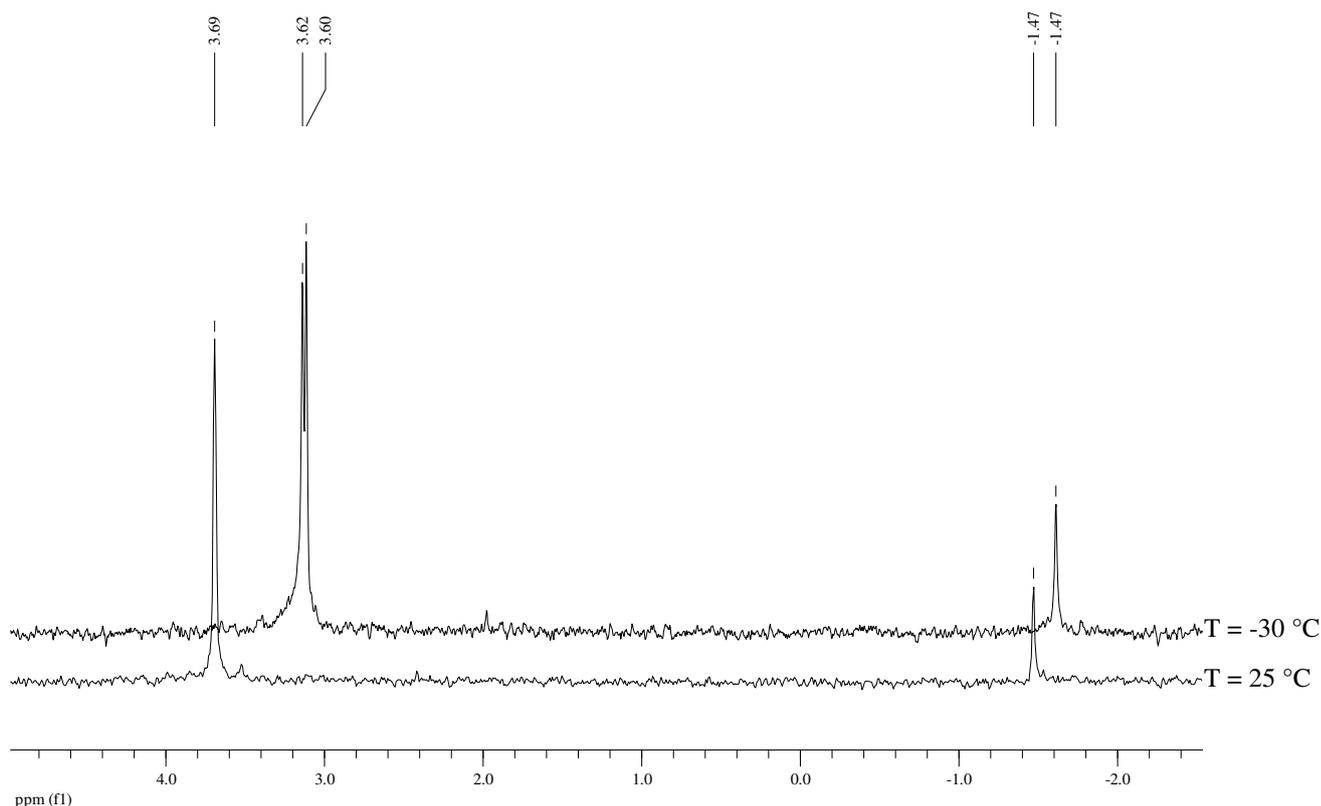


Abb. 2.3.4: ^{13}C -NMR Spektren von **15** bei 25 °C bzw. -30 °C in d_8 -Toluol

Ungewöhnlich ist auch das Ergebnis der ^{29}Si -NMR spektroskopischen Analysen von **4** und **16**. Diese beiden zyklischen Distibane unterscheiden sich lediglich durch die Anzahl ihrer Dimethylsilylengruppen was jedoch offensichtlich einen wesentlichen Einfluss auf die Anzahl der ^{29}Si -NMR Signale nimmt. So zeigt **4** zwei unterschiedliche Signale für die TMS-Gruppen während in **16** die TMS-Gruppen magnetisch äquivalent sind.

2.3.3. NMR spektroskopische Untersuchungen disilylierter Stibylanionen

Werden die dreifach silylsubstituierte Verbindung **20** und das Kaliumstibid **21** gegenübergestellt, so wird deutlich, dass der Einfluss der negativen Ladung – lokalisiert am Sb-Atom – auf die chemische Verschiebung der ^{29}Si -NMR Signale der quartären Si-Atome und SiMe_2 -Gruppen nur relativ gering ist: Die quartären Si-Atome unterscheiden sich lediglich um $\Delta\delta = 1.5$ ppm, die SiMe_2 -Gruppen um $\Delta\delta = 1.4$ ppm. Weitaus deutlicher ist der Einfluss bei den TMS-Gruppen zu sehen: Diese werden in der anionischen Verbindung um $\Delta\delta = 5.0$ ppm in Richtung Hochfeld verschoben, wodurch die TMS-Gruppen eine chemische Verschiebung von $\delta = -14.2$ ppm zeigen und sich somit – in einem für TMS-Gruppen solcher Art – eher ungewöhnlichen Bereich befinden.

Tab. 2.3.2: ^{29}Si -NMR Daten der dissilylierten Stibylanionen

	Verbindung	^{29}Si -NMR Signale [ppm] [†]
21		-14.2 (SiMe_3) -19.0 (SiMe_2) -125.5 (Si_q)
		-15.3 (SiMe_3) -19.1 (SiMe_2) -130.1 (Si_q)
		-9.3 ($\text{Si}_q\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$) -14.0 (SiMe_3) -14.7 (SiMe_3) -16.2 (SiMe_3) -18.8 (SiMe_2) -19.6 (SiMe_2) -122.5 (Si_q) -124.4 (Si_q) -126.4 (Si_q)
22		

[†] Relativ zu Tetramethylsilan

		-9.7 (Si _q Si(SiMe ₃) ₃)
		-14.2 (SiMe ₃)
		-15.3 (SiMe ₃)
		-15.7 (SiMe ₃)
		-16.6 (SiMe ₂)
		-19.3 (SiMe ₂)
		-128.3 (Si _q)
		-128.8 (Si _q)
		-129.4 (Si _q)
14		-10.3 (SiMe ₃)
		-20.0 (SiMe ₂)
		-125.9 (Si _q)

Ein weiterer interessanter Effekt, der bei diesen Verbindungen beobachtet werden kann, ist die signifikante Erhöhung der Signalanzahl auf Grund von Symmetrieeffekten: Während für die symmetrische Verbindung **21** drei Signale gefunden werden, zeigt die asymmetrische Struktur **22** neun Signale. Hervorgerufen wird diese Erhöhung durch die Umlagerungsreaktion der Hypersilylgruppe und der daraus folgenden Asymmetrie, wodurch nahezu jedes Si-Atom ein Signal im ²⁹Si-NMR Spektrum verursacht.

Zur Klärung der Frage des Einflusses verschiedener Lösungsmittel auf die chemische Verschiebung der ²⁹Si-NMR Signale sind in Tab. 2.3.2, Abb. 2.3.5 und Abb. 2.3.6 die ²⁹Si-NMR Daten ausgewählter Stibylanionen, die im Zuge dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert wurden, dargestellt.

Im Falle von **22** ergibt sich durch die verschiedenen Lösungsmittelmoleküle, die das Kaliumatom komplexieren, vor allem für die Verschiebungen der quartären Si-Atome ein beträchtlicher Unterschied. Wird **22** in Diethylether gelöst, werden die ²⁹Si-NMR Signale in einem Bereich von rund δ = -122 bis -126 ppm gefunden. In THF hingegen befinden sich die

Signale in einem Bereich von $\delta \sim -128$ bis -129 ppm, was ein $\Delta\delta$ von bis zu rund 6.0 ppm nur auf Grund verschiedener Lösungsmittel bedeutet.

Auch im Falle von **21** wurden ähnliche Resultate erzielt: Hierbei unterscheiden sich die ^{29}Si -NMR Signale der quartären Si-Atom um $\Delta\delta = 4.6$ ppm, wenn DME durch THF ersetzt wird.

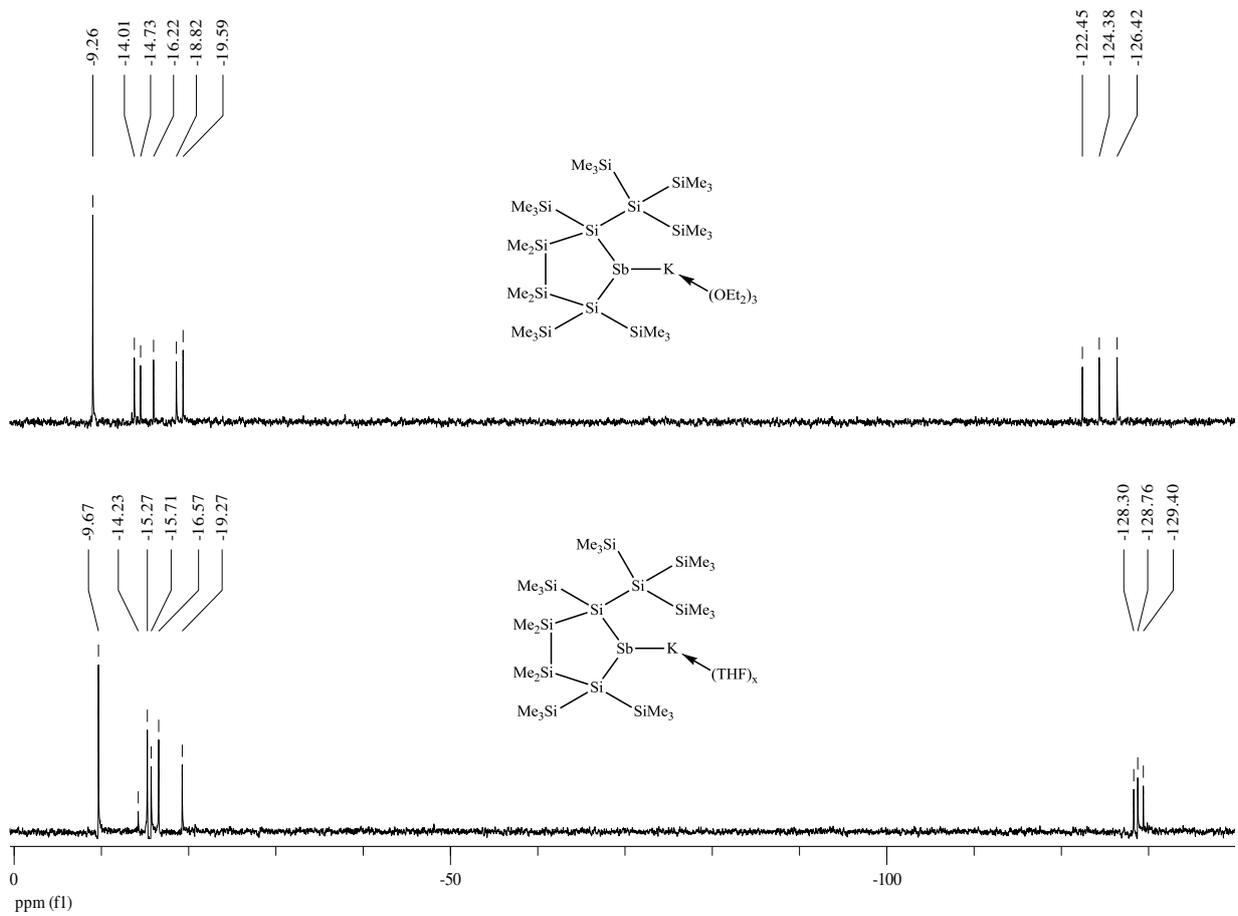


Abb. 2.3.5: Gegenüberstellung der ^{29}Si -NMR Spektren des asymmetrischen Kaliumstibids **22** in Et_2O bzw. THF.

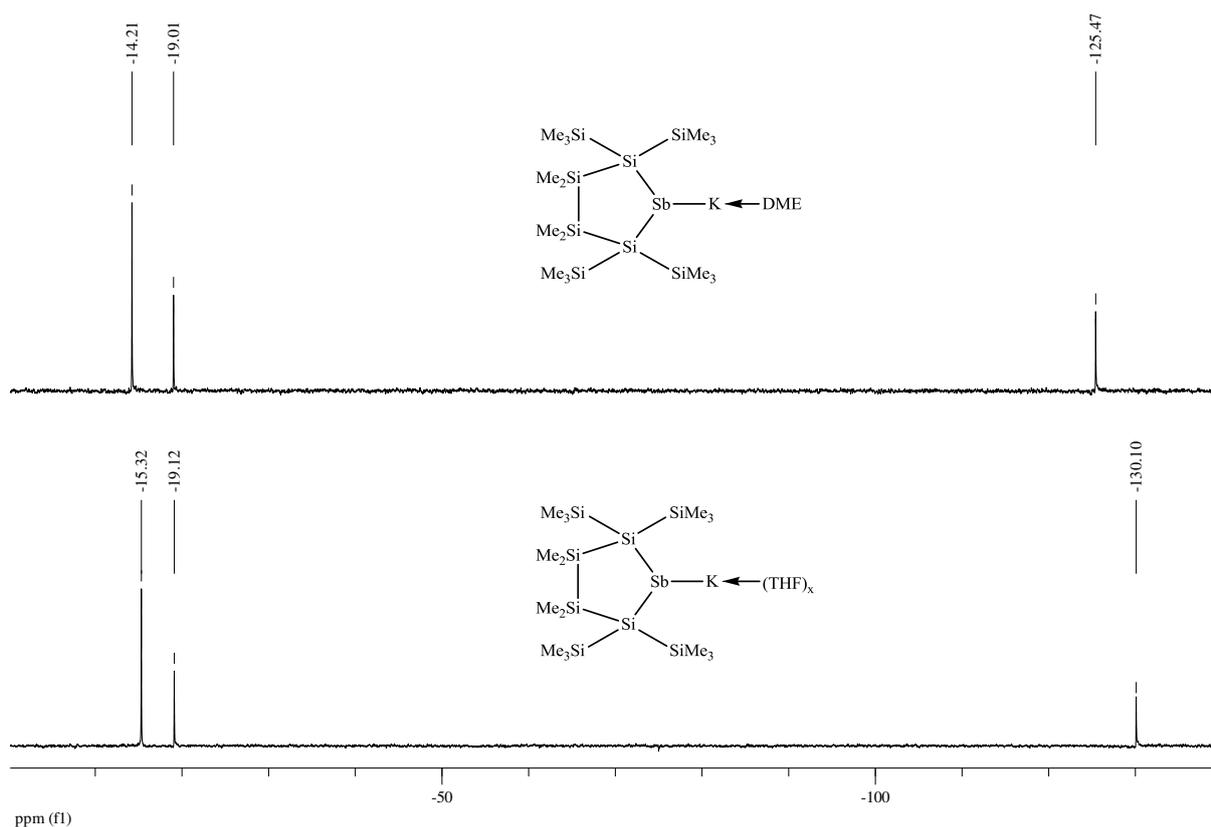


Abb. 2.3.6: Gegenüberstellung der ^{29}Si -NMR Spektren des Kaliumstibids **22** in DME bzw. THF.

2.3.4. Zuordnung von NMR-Signalen in komplexen Strukturen mit Hilfe 1D- & 2D-NMR Techniken

Auf Grund der asymmetrischen Struktur des Bromstibans **22b** (siehe Abb. 2.3.9) und der Vielzahl von Signalen, die sich daraus ergeben, war eine eindeutige Zuordnung der Signale durch 1D-NMR Spektren nicht mehr möglich. Deshalb kam bei der Signalzuordnung neben der 1D-NMR Technik auch 2D-NMR Spektroskopie zum Einsatz, wodurch heteronukleare Korrelationen – vor allem ^1H - ^{13}C sowie ^1H - ^{29}Si – sichtbar gemacht werden konnten.

In den Abb. 2.3.7 sowie Abb. 2.3.8 sind die 2D-NMR Spektren dargestellt, welche die Korrelationen zwischen ^1H - ^{29}Si (HMBC) und ^1H - ^{13}C (HSQC) enthalten. In Tab. 2.3.3 sind die jeweiligen Korrelationen und Signalzuordnungen, die aus den 2D-NMR Spektren

abgelesen werden können in tabellarischer Form zusammengefasst sowie in Abb. 2.3.9 graphisch dargestellt.

Neben der Zuordnung der Signale konnte mit Hilfe von 2D-NMR Technik auch gezeigt werden, dass es im ^{13}C -NMR Spektrum zur Signalüberlagerung von zwei Trimethylsilyl-Gruppen (**1** und **4**) sowie im ^1H -NMR Spektrum von einer Dimethylsilylen- und einer Trimethylsilyl-Gruppe (**2** und **6**) kommt.

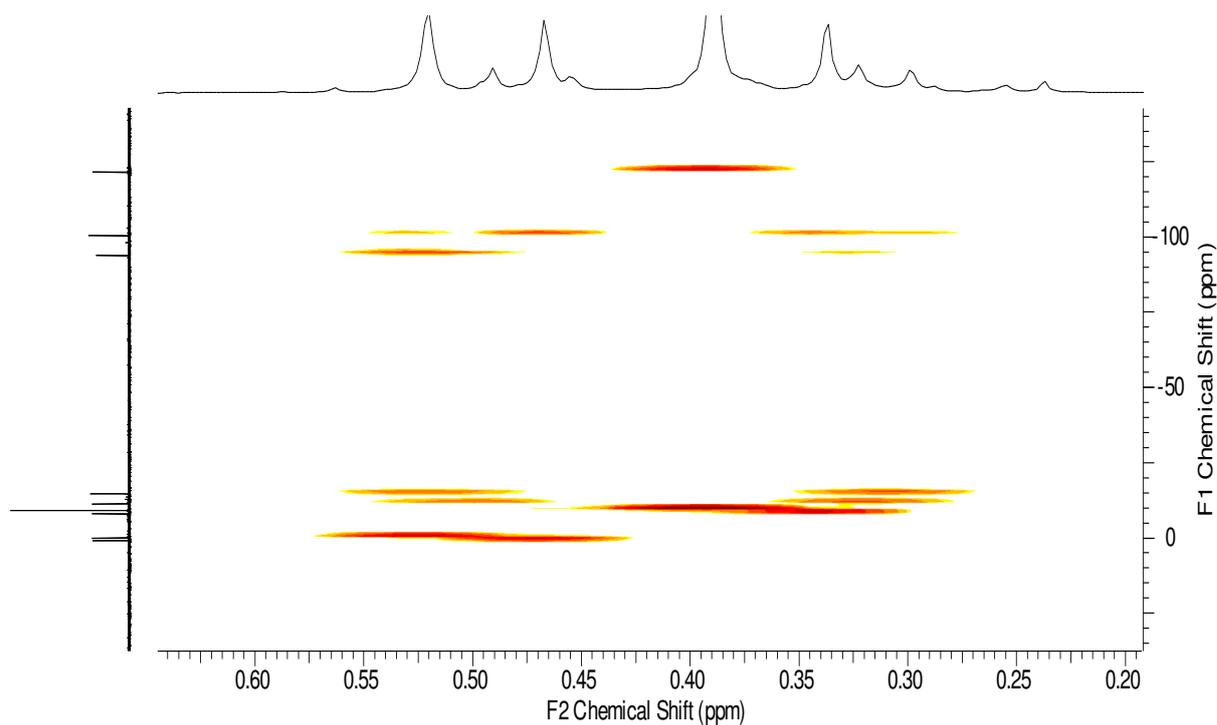


Abb. 2.3.7: gHMBC (^1H - ^{29}Si) des asymmetrischen Bromstibans **22b**; x-Achse: ^1H ; y-Achse: ^{29}Si

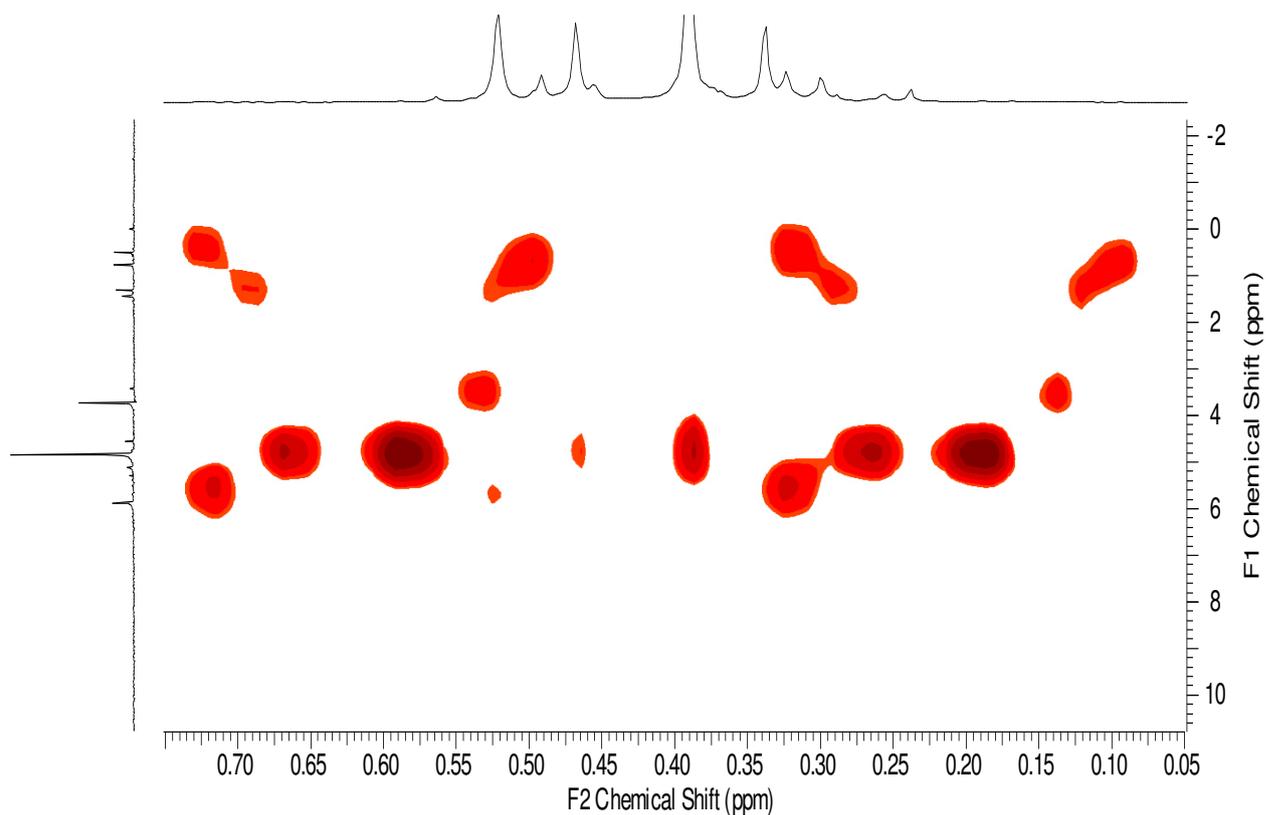


Abb. 2.3.8: gHSQC (^1H - ^{13}C) des asymmetrischen Bromstibans **22b**; x-Achse: ^1H ; y-Achse: ^{13}C

Tab. 2.3.3: Tabellarische Darstellung der ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR Signalzuordnung des asymmetrischen Bromstibans **22b**

# SiMe _x	^{29}Si	^{13}C	^1H
1 SiMe ₃	0.7	4.83	0.47
2 SiMe ₃	-0.2	5.87	0.52
3 SiMe ₃	-8.2	3.72	0.33
4 SiMe ₃	-9.3	4.83	0.39
5 SiMe ₂	-11.5	1.43 1.31	0.49 0.32
6 SiMe ₂	-14.8	0.50 0.76	0.52 0.30

7	Si _q	-93.9	-	-
8	Si _q	-100.6	-	-
9	Si _q	-121.7	-	-

Zusätzlich wurden zur weiteren Klärung der Struktur 1D-NOESY Experimente durchgeführt, wodurch vor allem die Positionen der Trimethylsilyl- sowie der Hypersilyl-Gruppen bestimmt werden konnten. In Abb. 2.3.9 sind die Struktur von **22b**, die Signalzuordnung sowie die Ergebnisse der 1D-NOESY Experiment graphisch dargestellt.

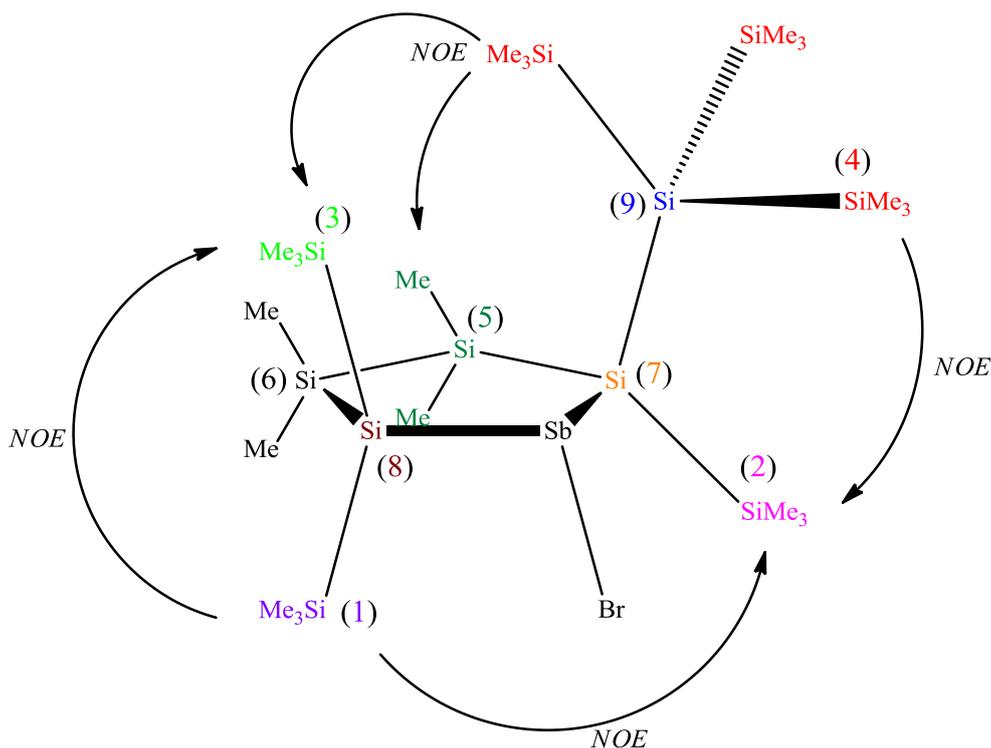


Abb. 2.3.9: Graphische Darstellung der ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR Signalzuordnung von **22b**

2.4. UV/VIS Spektroskopie

Oligosilane, die über Si-Si Einfachbindungen verfügen, weisen häufig spezielle optische Eigenschaften auf Grund der σ -Delokalisation der Elektronen auf und ähneln dadurch ungesättigten, konjugierten Kohlenwasserstoffketten.^{33,34,35,36,37,38}

Diese speziellen, optischen Effekte, die bei Oligosilanylverbindungen auftreten können, wurden in mehreren Arbeiten untersucht, wobei deutlich wurde, dass es in solchen Systemen durch das Si-Grundgerüst häufig zu Absorptionen im UV-Bereich kommt.^{39,40,41,42,43,44,45}

Diese Vorarbeiten gaben Anstoß zu UV-VIS spektroskopischen Untersuchungen von Oligosilanylstanen sowie zur Erforschung des Einflusses eines Sb-Atoms in einem zyklischen Oligosilanylgerüst auf die optischen Eigenschaften.

UV-VIS Spektren

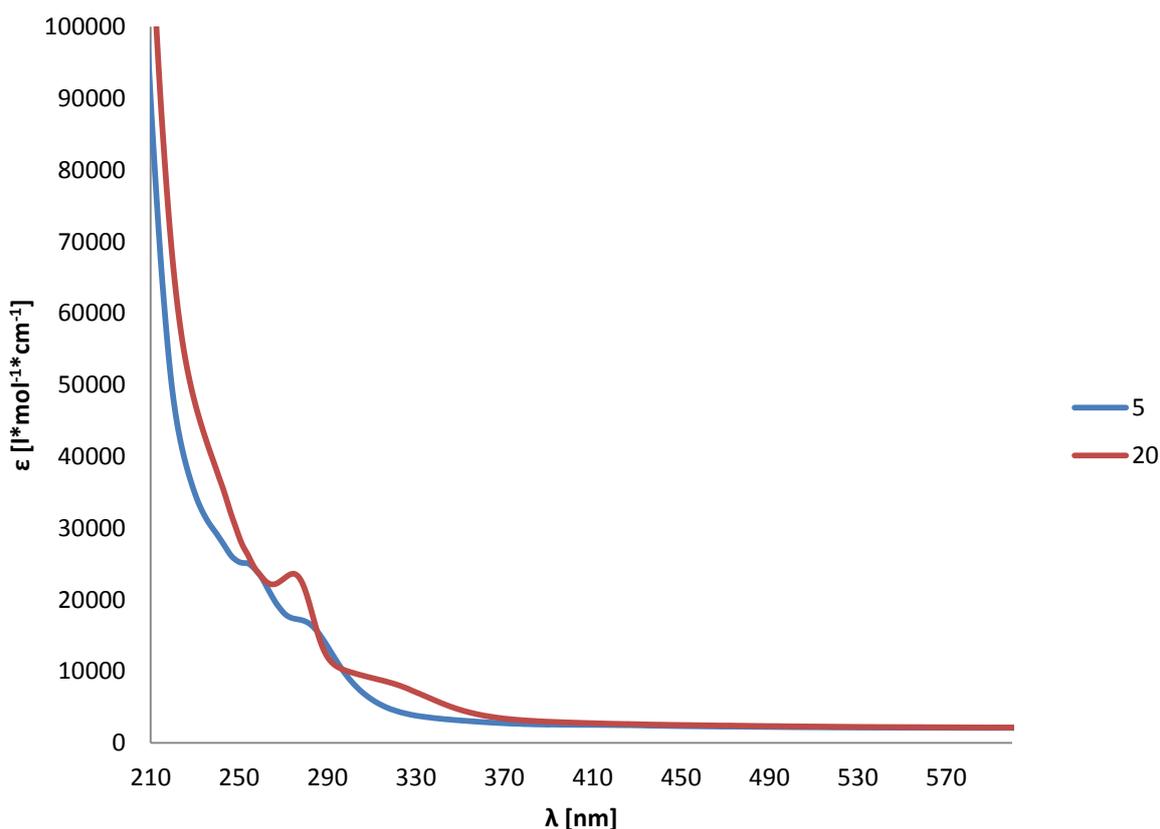


Abb. 2.4.1: UV-VIS Spektren des Bromstibans 5 sowie der fünfgliedrigen, zyklischen und TMS-substituierten Antimonverbindung 20.

Wie in Abb. 2.4.1 dargestellt, weisen das Bromstiban **5** und das TMS-substituierte Oligosilanylstiban **20** Absorptionen im UV-Bereich auf: **5** zeigt zwei Absorptionsschultern im Bereich von $\lambda = 250 - 300\text{nm}$, während **20** ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 275\text{nm}$ aufweist. Ein Vergleich mit ähnlichen Verbindungen, die bereits untersucht und publiziert wurden,^{39,41} lassen vermuten, dass diese Absorptionen lediglich vom Si-Grundgerüst hervorgerufen werden und das Sb-Atom das Absorptionsverhalten der Verbindungen nicht beeinflusst.

UV-VIS Spektren

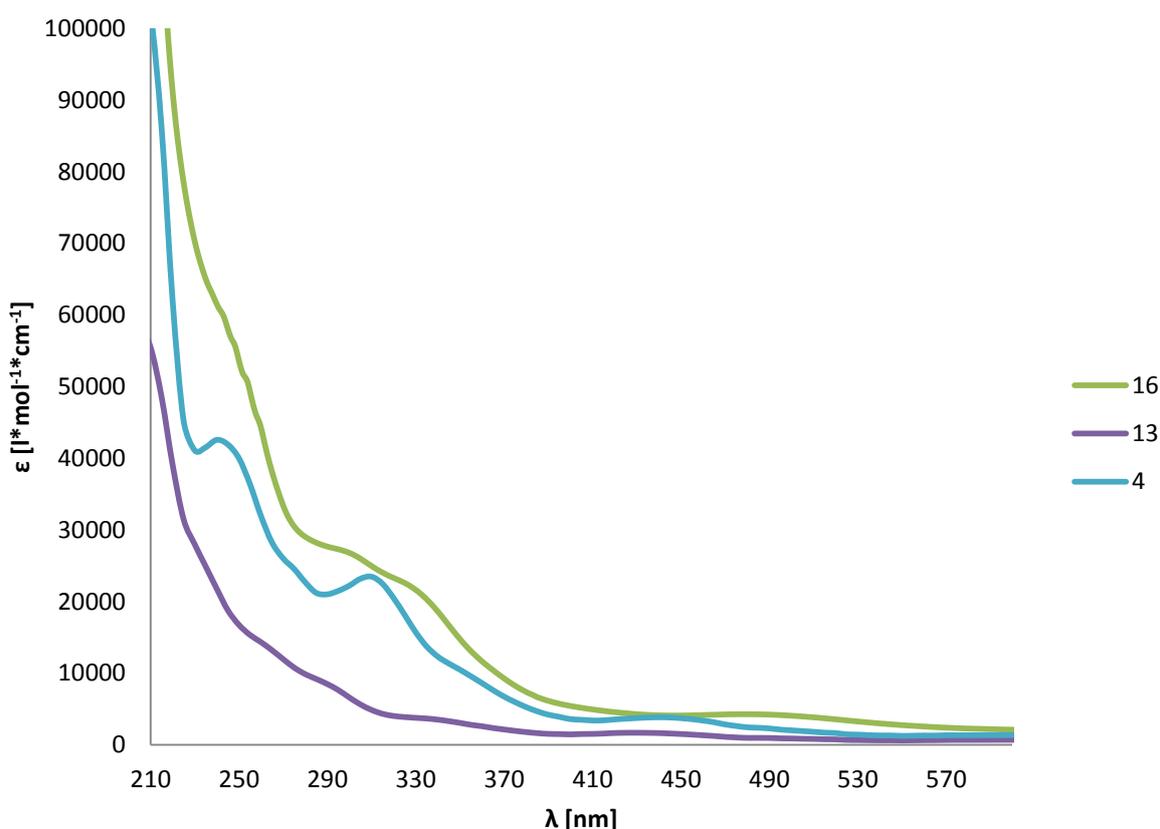


Abb. 2.4.2: UV-VIS Spektren des viergliedrigen, zyklischen Distibans **4**, des fünfgliedrigen, zyklischen Distibans **16** sowie des bizyklischen Distibans **13**.

Ein etwas andersartiges Verhalten ist bei viergliedrigen dimeren Antimonverbindung **4** und der fünfgliedrigen dimeren Antimonverbindung **16** zu erkennen, die neben demselben Si-Grundgerüst wie das Bromstiban **5** und die TMS-substituierte Antimonverbindung **20** zudem noch über eine Sb-Sb Bindung verfügen. **16** zeigt eine breite Absorptionsschulter im Bereich von $\lambda = 280 - 380\text{nm}$, die somit im Vergleich zu **5** und **20** bathochrom verschoben ist. Zusätzlich weist **16** eine breite Absorptionsbande von $\lambda = 400 - 580\text{nm}$ mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 478\text{nm}$ im sichtbaren Bereich auf. Diese Absorptionsbande

könnte durch die Anwesenheit der Sb-Sb Bindung hervorgerufen werden, während die Absorption im UV Bereich vermutlich erneut durch das Si-Grundgerüst verursacht wird.

Ähnliche Absorptionen wurden auch im Falle von **4** beobachtet. Zwei Absorptionsmaxima wurden im UV Bereich bei $\lambda = 240\text{nm}$ und $\lambda = 310\text{nm}$ gefunden sowie eine Absorptionsbande im sichtbaren Bereich bei $\lambda = 410 - 480\text{nm}$.

13 weist im Vergleich zu **4** und **16** nur sehr schwache Absorptionen auf, die sich allerdings erneut in einem vergleichbaren Bereich befinden: Eine Absorptionsbande wird im sichtbaren Bereich bei $\lambda = 405 - 470\text{nm}$ gefunden sowie Absorptions-Schultern bei $\lambda = 235\text{nm}$ und $\lambda = 265\text{nm}$.

3. Zusammenfassung

Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der Reaktivität neuer Verbindungen, die aus Oligosilanen und Elementen der 13. bzw. 15. Gruppe aufgebaut sind, standen in dieser Arbeit im Vordergrund. Die beiden Vertreter Gallium (13. Gruppe) und vor allem Antimon (15. Gruppe) erwiesen sich als besonders geeignet für den Aufbau von Oligosilanylverbindungen der 13. und 15. Gruppe.

Mit Hilfe von Salzmetathesereaktionen konnten ausgehend von Silylanionen und Antimon(III)chlorid verschiedene Oligosilanylstibane hergestellt und in weiterer Folge funktionalisiert werden, wodurch sich ein bequemer Zugang zu einer Vielzahl an Folgeprodukten ergab.

So wurde ein Syntheseweg entwickelt, der es ermöglicht disilylierte Stibylanionen in sehr guten Ausbeuten zu erzeugen, die im Anschluss als Substrate für Reaktionen mit Elektrophilen eingesetzt werden können. Mit Hilfe dieser anionischen Verbindungen gelang es dreifach silylsubstituierte Antimonverbindungen, ein Hydrostiban, Bromstibane sowie die ersten Übergangsmetallverbindungen der Gruppe-4-Elemente Zr und Hf aufzubauen, die über eine E^{IV}-Sb-Si Bindungseinheit verfügen. Im Falle des Zirkoniumkomplexes wurde die erste strukturell charakterisierte Sb-Zr Verbindung hergestellt.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Reaktionen sauerstoff- bzw. hydrolyseempfindlicher Verbindungen wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Hierfür wurde eine stickstoffbefüllte Glove-Box der Firma MBraun sowie Schlenk-Technik verwendet. Alle eingesetzten Glasapparaturen wurden vor Benutzung zur Entfernung der Restfeuchtigkeit evakuiert, mit einer Heißluftpistole erhitzt und nach dem Erkalten mit Stickstoff geflutet, der mit Hilfe eines Verdampfers aus flüssigem Stickstoff gewonnen und zur Trocknung über Phosphorpentoxid geleitet wurde. Diese Prozedur wurde zwei- bis dreimal wiederholt.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit Hilfe einer Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma Innovative Technology bzw. mittels geeigneter Trockenmittel getrocknet.⁴⁶

Nachfolgende Chemikalien wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigungsschritte verwendet:

Antimon(III)chlorid (Sigma Aldrich), Bismuth(III)bromid (Sigma Aldrich), Tri-*tert*-butylphosphin (Sigma Aldrich), Kalium-*tert*-butanolat (VWR), Gallium(III)chlorid (Sigma Aldrich), Indium(III)chlorid (ABCR), Phosphor(III)chlorid, *p*-Diodbenzol, Diisopropylethylamin, Ethylbromid, n-Buthyllithium.

Die folgenden Substanzen wurden nach bekannter Literaturvorschrift hergestellt und mit Hilfe von NMR Spektroskopie auf ihre Reinheit überprüft:

Tetrakis(trimethylsilyl)silan,⁴⁷ Tris(trimethylsilyl)silylkalium,²⁶ 1,1,1,3,3,4,4,6,6,6-Decamethyl-2,2,5,5-tetrakis(trimethylsilyl)hexasilan,⁴⁸ 1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)-2,2,3,3-tetramethyltetrasilan-1,4-diyl-dikalium,⁴⁹ 1,1,1,3,3,5,5,5-Octamethyl-2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)pentasilan,²⁶ 1,1,3,3-Tetrakis(trimethylsilyl)-2,2-dimethyltrisilan-1,3-diyl-dikalium,²⁶ Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]magnesium,⁵⁰ 2-Magnesa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan,⁵¹ N,N-Diethylaminphosphordichlorid,⁵² 2,2,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)-3,3-dimethylmagnesacyclotetrasilan,⁵¹ Bis[tri-*tert*-butylphosphin]-palladium,⁵³ Tris(trimethylsilyl)ethylsilan,²⁶ Tris(trimethylsilyl)chlorsilan,⁵⁴ *p*-Dilithio-benzen,⁵⁵ 6-Magnesa-1,4-bis(trimethylsilyl)hexamethylbicyclo[2.2.1]hexasilan,⁵¹ 7-Magnesa-1,4-bis(trimethylsilyl)octamethylbicyclo[2.2.1]-1,2,3,4,5,6-hexasilaheptan,³¹

4.2. Analysenmethoden

4.2.1. NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurde ein Gerät des Typs *VARIAN INOVA 300* verwendet (^1H : 299.949 MHz; ^{13}C 75.4294 MHz; ^{29}Si : 59.5866 MHz). Die bei den Experimenten verwendeten deuterierten Lösungsmittel und deren Deuteriumresonanz dienten der Frequenzstabilisierung. Zur Referenzierung wurde entweder eine D_2O -Kapillare oder deuterierte Lösungsmittel verwendet. Die erhaltenen Messwerte wurden relativ zu Tetramethylsilan in ppm angegeben.

Zur Aufnahme der 1D- ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F , ^1H -NOESY sowie der 2D-gCOSY (^1H - ^1H), -gHSQC (^1H - ^{13}C) und -gHMBC (^1H - ^{29}Si) Spektren wurden die Standard-Experimente und deren Pulssequenzen verwendet, die durch die Software VNMRJ (Version 2.2 Revision D – Sept. 24, 2008, INOVA) bereitgestellt werden.

Außerdem wurde zur Aufnahme der 1D- ^{29}Si -NMR Spektren bzw. zur Verringerung der ^{29}Si -NMR-Messzeit eine *INEPT* Pulssequenz verwendet.⁵⁶

4.2.2. Schmelzpunkt

Zur Schmelzpunktbestimmung fand ein Gerät der *Firma Stuart Scientific Modell Schmelzpunkt SMP10-Instrument* Verwendung.

4.2.3. Einkristallröntgenstrukturanalyse

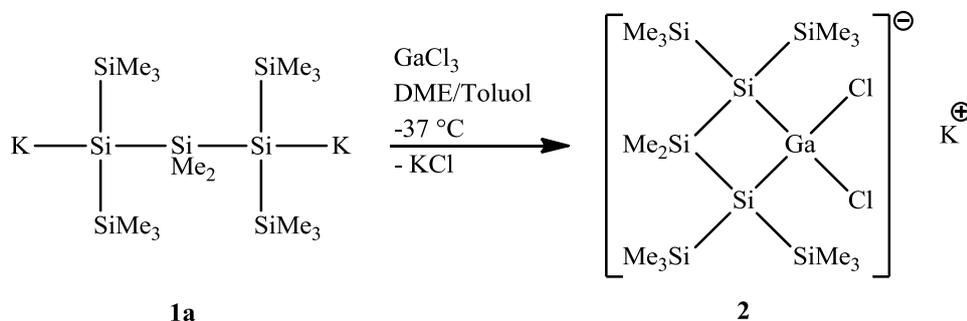
Zur Aufnahme der Röntgenkristallstrukturen wurde ein Diffraktometer des Typs *BRUKER-AXS SMART APEX CCD* mit Graphit-monochromierter Mo-K α -Strahlung (0.71073Å) verwendet. Die erhaltenen Messwerte wurden mit F^2_o reduziert, die Absorptionseffekte mittels SAINT⁵⁷ sowie SADABS⁵⁸ korrigiert und anschließend die Strukturen mit direkter Methode gelöst bzw. mit Hilfe von *full-matrix least-squares* Methode verfeinert.⁵⁹

4.2.4. UV-VIS Spektroskopie

Zur Aufnahme der UV-VIS Spektren wurden definierte Mengen der jeweiligen Proben in Pentan gelöst, diese in eine Quarzküvette mit einer Schichtdicke von 1 cm überführt und mit einem Spektrometer des Typs *Perkin-Elmer Lambda 35* bzw. *Agilent Technologies Cary 60* vermessen.

4.3. Arbeitsvorschriften

4.3.1. Kalium-1,1-Dichlor-2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)trisilagallatanat (2)



Verbindung	M [g*mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
1a	427.12	0.452	1.00	
GaCl ₃	176.08	0.452	1.00	0.080

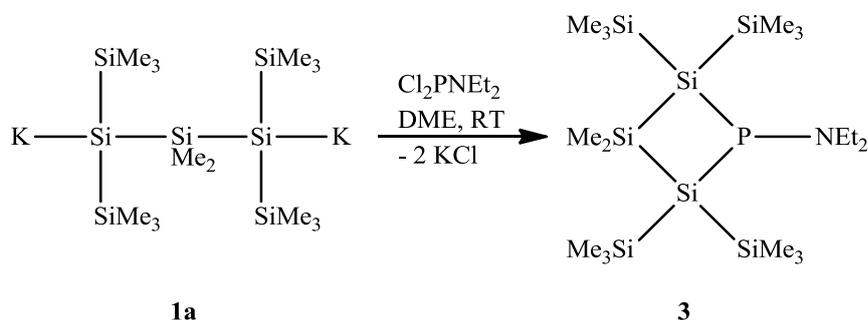
Durchführung:

GaCl₃ wurde in 2 ml Toluol gelöst und das zuvor in 2 ml einer Toluol/DME (1:1) Mischung aufgenommene Dikaliumtrisilandiid **1a** langsam, unter Rührung und bei -37 °C zugetropft, wobei sofort eine orange Verfärbung sowie die Bildung eines weißen Niederschlages zu beobachten ist, der sich allerdings bei fortschreitender Reaktion wieder in Lösung begibt. Nach 3h wurde mit Hilfe von ²⁹Si- und ¹H-NMR Spektroskopie eine vollständige Umsetzung festgestellt. Daraufhin wurde die Lösung über Celit filtriert und im Vakuum konzentriert. Anschließende Zugabe von Pentan führte bei -37 °C innerhalb von 48 Std. zur Bildung farbloser Kristalle.

Ausbeute: (**2**) [586.81]: auf Grund der Zersetzung bei Trocknungsversuchen nicht exakt bestimmbar.

NMR (DME/D₂O): δ in ppm: ¹H: 0.97 (s, 6H, SiMe₂); 0.69 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 3.39 [SiMe₃]; 3.14 [SiMe₂]; ²⁹Si: -7.9 [SiMe₃]; -24.7 [SiMe₂]; -66.0 [Si_q];

4.3.2. N,N-Diethylamin-2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)- phosphadimethylcyclotetrasilan (3)



Verbindung	M [g* mol^{-1}]	n [mmol]	Äq	m [g]
1a	427.12	0.361	1.00	
Cl_2PNEt_2	174.01	0.361	1.00	0.063

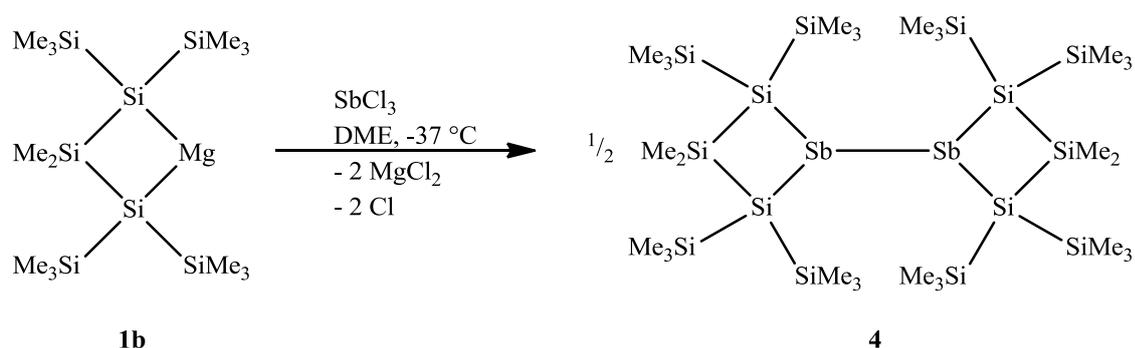
Durchführung:

Cl_2PNEt_2 wurde in 5 ml DME vorgelegt und **1a** (in weiteren 5 ml DME) langsam, bei Raumtemperatur und unter Rührung zugetropft, wobei die Bildung eines weißen Niederschlages und eine gelbe Verfärbung beobachtet werden konnte. Zur Garantie einer vollständigen Umsetzung wurde über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und zur Entfernung aller unlöslichen Bestandteile über Celit filtriert. Anschließend wurde das klare, gelbe Filtrat auf ~2 ml eingeeengt, wenig Toluol zugesetzt und bei $-37\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, wobei sich blassgelbe Kristalle des Produktes abschieden.

Ausbeute: (**3**) [510.18]: 0.166g (89%)

Mp.: $177\text{ }^\circ\text{C}$; NMR (C_6D_6): δ in ppm: ^1H : 2.87 (dq, $^3J_{\text{H-H}} = 11.5\text{ Hz}$, 7.1 Hz, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 0.96 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.08\text{ Hz}$, 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 0.46 (s, 6H, SiMe_2); 0.37 (s, 36H, SiMe_3); ^{13}C : 50.81 ($^2J_{\text{C-P}} = 4.8\text{ Hz}$) [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$]; 13.87 ($^3J_{\text{C-P}} = 5.0\text{ Hz}$) [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$]; 1.91 ($^3J_{\text{C-P}} = 2.2\text{ Hz}$) [SiMe_3]; 1.21 ($^3J_{\text{C-P}} = 3.3\text{ Hz}$) [SiMe_2]; ^{29}Si : -9.7 ($^2J_{\text{Si-P}} = 22.7\text{ Hz}$) [SiMe_3]; -31.5 ($^2J_{\text{Si-P}} = 34.1\text{ Hz}$) [SiMe_2]; -54.7 ($^1J_{\text{Si-P}} = 71.0\text{ Hz}$) [Si_q]; ^{31}P : -24.1; EA ($\text{C}_{18}\text{H}_{52}\text{NPSi}_7$; 510.18 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) C: 42.38, H: 10.27, N: 2.75 (berechnet); C: 42.38, H: 9.73, N: 2.96 (gefunden);

4.3.3. 1, 1'-Bis(2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)-1-stibadimethylcyclotetrasilanyl) (4)



Verbindung	M [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	n [mmol]	Äq	m [g]
1b	431.39	0.361	1.00	
SbCl_3	228.12	0.361	1.00	0.072

Durchführung:

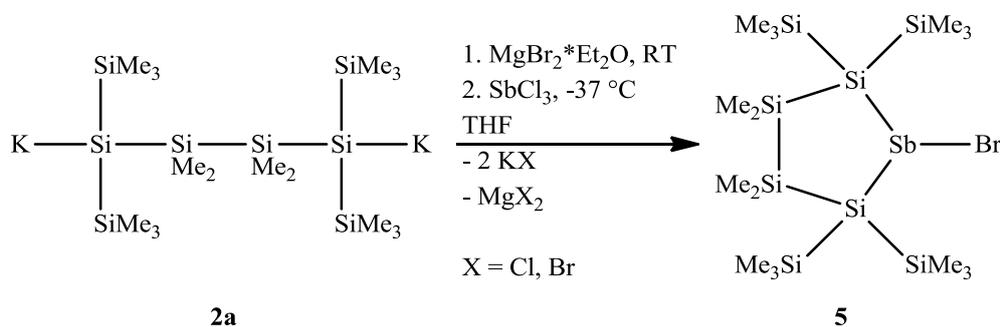
SbCl_3 wurde in 5 ml DME vorgelegt und **1b** – gelöst in weiteren 5 ml DME – langsam, unter Rührung und bei $-37\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft, wobei Trübung durch Bildung eines schwarzen Niederschlages sowie eine tiefrote Färbung der Lösung eintritt. Zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und über Celit filtriert und der Filtrationsrückstand 3x mit wenig Pentan gewaschen. Anschließend wurde Pentan durch Toluol ersetzt. Bei $-37\text{ }^\circ\text{C}$ werden rote Kristalle des Produktes abgeschieden. Durch mehrfache fraktionierte Kristallisation wurden die Nebenprodukte der Reaktion vollständig abgetrennt.

Ausbeute: (**4**) [1057.68]: 0.054g (28%)

Mp.: $276\text{ }^\circ\text{C}$; NMR (C_6D_6): δ in ppm: ^1H : 0.56 (s, 6H, SiMe_2); 0.52 (s, 6H, SiMe_2); 0.45 (s, 36H, SiMe_3); 0.41 (s, 36H, SiMe_3); ^{13}C : 6.40 [SiMe_2]; 5.06 [SiMe_2]; 4.61 [SiMe_3]; 2.53 [SiMe_3]; ^{29}Si : -5.0 [SiMe_3]; -8.7 [SiMe_3]; -11.3 [SiMe_2]; -102.1 [Siq]; UV: $\lambda_1 = 440\text{ nm}$, $\epsilon_1 = 3.9\cdot 10^3\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; $\lambda_2 = 310\text{ nm}$, $\epsilon_2 = 2.4\cdot 10^4\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; $\lambda_3 = 240\text{ nm}$, $\epsilon_3 = 4.3\cdot 10^4\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$;

4.3.4. 1-Brom-2,2,5,5-tetrakis(trimethylsilyl)-1-stibatetramethylcyclopentasilan

(5)



Verbindung	M [g*mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
2a	286.75	3.43	2.10	
MgBr ₂ *Et ₂ O	258.23	1.72	1.05	0.443
SbCl ₃	228.12	1.64	1.00	0.373

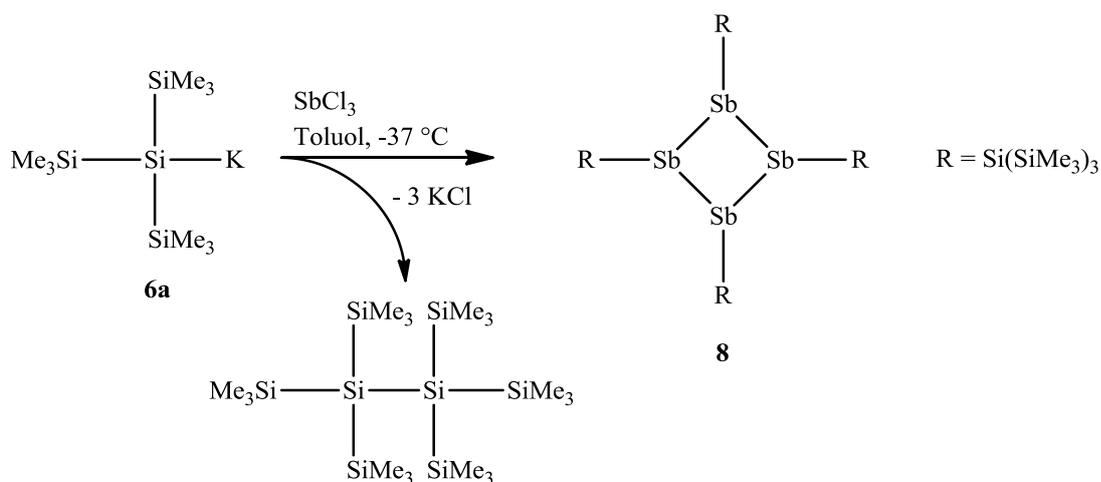
Durchführung:

MgBr₂*Et₂O wurde in 3 ml THF suspendiert und **2a** – gelöst in 4 ml THF – unter Rührung bei RT zugegeben. Anschließend wurde SbCl₃ in 5 ml THF vorgelegt und das Magnesiumtetrasilandiid bei -37 °C langsam und unter Rührung zugetropft, wobei eine Trübung durch Bildung eines schwarzen Niederschlages und eine tiefrote Verfärbung zu beobachten war. Zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen, über Celit filtriert und der Filtrationsrückstand 3x mit wenig Pentan gewaschen. Nach Konzentrierung der Lösung im Vakuum wurde das Produkt bei -37 °C in Form roter Kristalle abgeschieden.

Ausbeute: (**5**) [666.90]: 0.779g (71 %)

Mp.: 132 °C; NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 0.42 (s, 18H, SiMe₃); 0.26 (s, 12H, SiMe₂); 0.21 (s, 18H, SiMe₃); ¹³C: 3.75 [SiMe₃]; 2.62 [SiMe₃]; 1.31 [SiMe₂]; ²⁹Si: 0.0 [SiMe₃]; -7.5 [SiMe₃]; -13.7 [SiMe₂]; -98.1 [Si_q]; EA (C₁₆H₄₈BrSbSi₈; 666.90 g*mol⁻¹) C: 28.82. H: 7.25 (berechnet); C: 28.93. H: 7.37 (gefunden); UV: Absorptions-Schultern bei λ₁ = 284 nm, ε₁ = 1.6*10⁴ l*mol⁻¹*cm⁻¹; λ₂ = 257 nm, ε₂ = 2.4*10⁴ l*mol⁻¹*cm⁻¹;

4.3.5. Tetrakis[tris(trimethylsilyl)silyl]cyclotetrestibane⁵ (8)



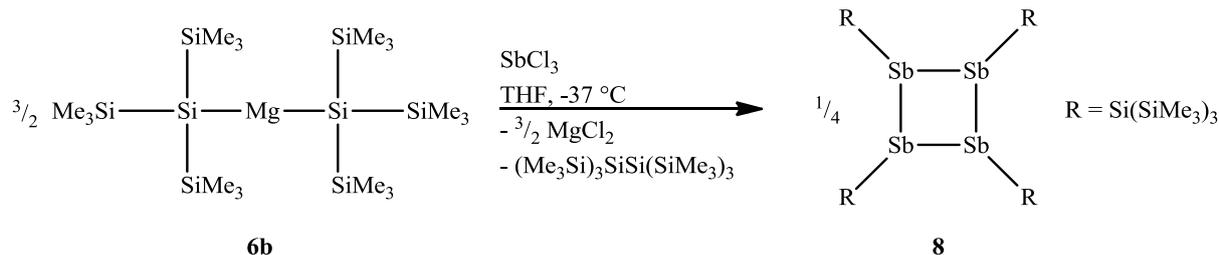
Verbindung	M [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	n [mmol]	Äq	m [g]
6a	286.75	2.03	3.00	
SbCl_3	228.12	0.675	1.00	0.154

Durchführung:

Das zuvor in Toluol aufgenommene Kaliumsilanid **6a** wurde bei -37 °C langsam zu SbCl_3 (gelöst in 10 ml Toluol) zugetropft. Hierbei entstand eine Trübung durch Bildung eines Niederschlages und eine rötlich-braune Verfärbung der Lösung. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und der unlösliche Feststoff abgetrennt. Anschließende ^{29}Si - und ^1H -NMR spektroskopische Untersuchungen zeigten die Präsenz des gewünschten Produktes. Allerdings deuteten die erhaltenen Spektren auf die Bildung mehrerer Nebenprodukte sowie Hexakis(trimethylsilyl)disilan als Hauptprodukt hin.

Alle Versuche das gewünschte Produkt zu isolieren bzw. kristallisieren schlugen fehl.

4.3.6. Tetrakis[tris(trimethylsilyl)silyl]cyclotetrastiban⁵ (**8**)



Verbindung	M [g*mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
6b	519.61	0.779	1.50	
SbCl ₃	228.12	0.519	1.00	0.118

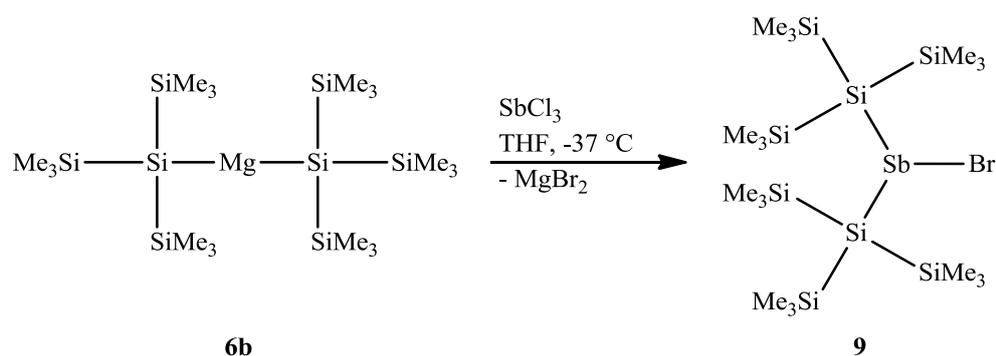
Durchführung:

SbCl₃ wurde in 2 ml THF gelöst und **6b** langsam, bei -37 °C und unter Rührung zugetropft, wobei sich die Lösung durch Bildung eines schwarzen Niederschlages trübte und eine tiefrote Verfärbung zu beobachten war. Nach gemächlicher Erwärmung des Reaktionsgemisches bis zur RT wurde zur Aufarbeitung das Lösungsmittel entfernt, der schwarze Rückstand in Pentan aufgenommen, über Celit filtriert und der Filtrationsrückstand 3x mit Pentan gewaschen. Im Anschluss wurden zur Reinigung des Produktes z.T. die Nebenprodukte bei 65 °C im Vakuum mittels Sublimation entfernt. Anschließend wurde das rote Öl in Pentan/Et₂O aufgenommen und das Produkt durch Kristallisation bei -37 °C in Form tiefroter Kristalle isoliert.

Ausbeute: (**8**) [1477.65]: 0.097g (13 %)

NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 0.44 (s, 108H, SiMe₃) ¹³C: 4.29 [SiMe₃] ²⁹Si: -6.1 [SiMe₃]; -114.5 [Si_q];

4.3.7. Brombis[tris(trimethylsilyl)silyl]stiban (**9**)



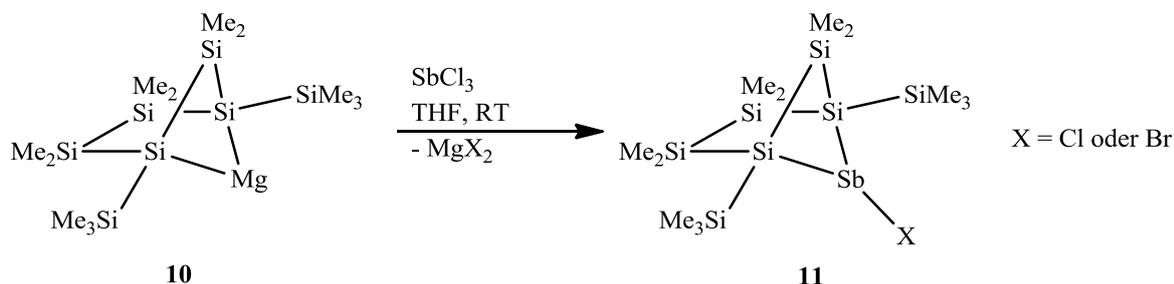
Verbindung	M [g*mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
6b	519.61	0.390	1.00	
SbCl ₃	228.12	0.390	1.00	0.089

Durchführung:

SbCl₃ wurde in 2 ml THF vorgelegt und **6b** langsam, bei -37 °C und unter Rührung zugegeben, wobei sich die Lösung sofort tiefrot verfärbte und auf Grund der Entstehung eines schwarzen Niederschlages trübte. Nach gemächlicher Erwärmung des Reaktionsgemisches bis zur RT wurde im Anschluss THF durch Pentan ersetzt, über Celit filtriert und das Produkt mittels Sublimation gereinigt. Hierbei lassen sich allerdings nicht alle Nebenprodukte entfernen und zudem schlagen alle Versuche das Produkt mit Hilfe von Kristallisation zu isolieren fehl.

NMR (THF/D₂O-Kap.): ²⁹Si: -5.0 [SiMe₃]; -95.7 [Siq];

4.3.8. Reaktion von 6-Magnesa-2,2,3,3,5,5-hexamethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-bicyclo[2.2.1]hexasilan mit SbCl_3 (**11**)



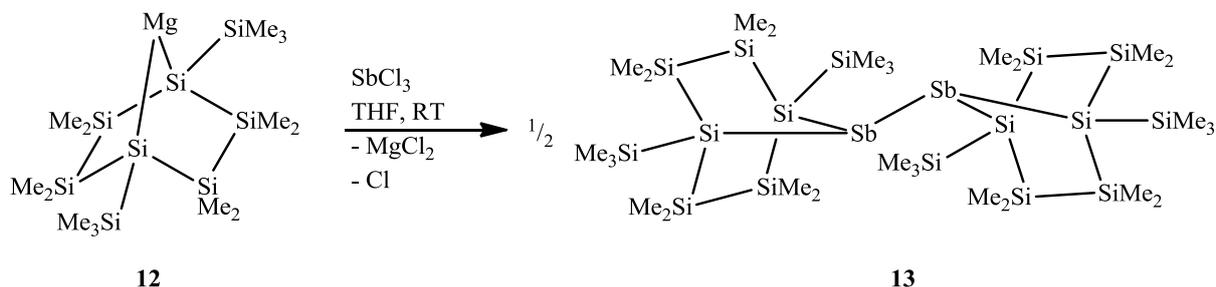
Verbindung	M [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	n [mmol]	Äq	m [g]
10	401.32	0.478	1.00	
SbCl_3	228.12	0.478	1.00	0.109

Durchführung:

SbCl_3 wurde in 3 ml THF vorgelegt und **10** langsam und unter Rührung zugegeben, wobei sofort Trübung durch Bildung eines schwarzen Niederschlages und eine gelb-grünliche Verfärbung der Lösung beobachtet werden konnte. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der schwarze Rückstand in Pentan aufgenommen und zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile über Celit filtriert. In weiterer Folge wurden ^1H - sowie ^{29}Si -NMR Spektren zur Analyse des gelben Öls aufgenommen. Diese zeigten ein Produktgemisch, welches hauptsächlich von zwei Verbindungen dominiert wurde. Jedoch konnten die verschiedenen Produkte weder identifiziert noch durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden.

NMR (THF/ D_2O -Kap.): ^{29}Si : -6.1; -8.6; -18.0; -29.6; -33.2; -80.9; -82.52;

4.3.9. 7, 7'-Bis(1,4-bis(trimethylsilyl)-7-stibaocetamethyl[2.2.1]bicycloheptasilanyl
(13)



Verbindung	M [g* mol^{-1}]	n [mmol]	Äq	m [g]
12	459.47	0.430	1.00	
SbCl ₃	228.12	0.430	1.00	0.098

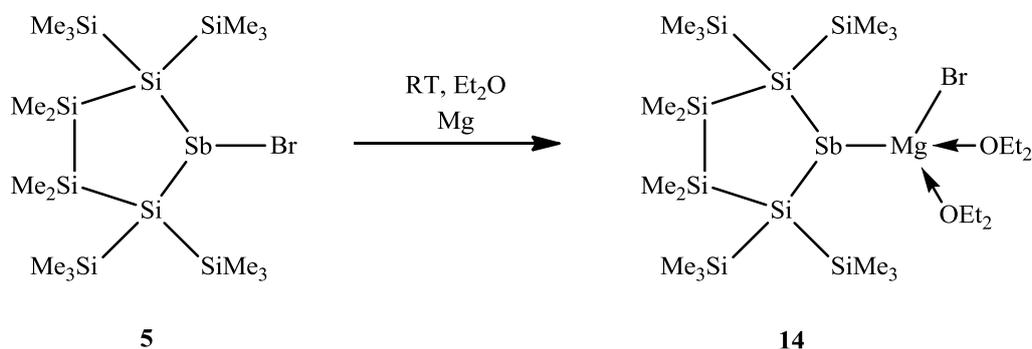
Durchführung:

SbCl₃ wurde in 2 ml Toluol vorgelegt und **12** langsam, bei RT und unter Rührung zugetropft. Sofort nach Zugabe des 1. Tropfens kam es zur Bildung eines schwarzen Niederschlages sowie zu einer tiefroten Verfärbung der Lösung. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt, der schwarze Rückstand in Pentan aufgenommen, zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile über Celit filtriert und der Filtrationsrückstand 3x mit Pentan gewaschen. Nach Konzentrierung der Lösung und Zugabe von wenig Toluol wurden bei -37 °C orange, nadelförmige Kristalle des Produktes abgeschieden.

Ausbeute: (**13**) [1113.85]: 0.133g (56 %)

Mp.: 218 - 219 °C; NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 0.51 (s, 12H, SiMe₂); 0.46 (s, 36H, SiMe₃); 0.36 (s, 24H, SiMe₂); 0.31 (s, 12H, SiMe₂); ¹³C: 3.84 [SiMe₃]; 0.10 [SiMe₂]; -0.21 [SiMe₂]; -1.58 [SiMe₂]; -1.64 [SiMe₂]; ²⁹Si: -4.7 [SiMe₃]; -26.3 [SiMe₂]; -32.9 [SiMe₂]; -92.8 [Si_q]; EA (C₂₈H₈₄Sb₂Si₁₆; 1113.85 g* mol^{-1}) C: 30.19, H: 7.60 (berechnet); C: 30.80. H: 7.74 (gefunden); UV: $\lambda_1 = 430 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 1.7 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; Absorptions-Schulter bei $\lambda_2 = 265 \text{ nm}$, $\epsilon_2 = 1.3 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\lambda_3 = 235 \text{ nm}$, $\epsilon_3 = 2.5 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$;

**4.3.10. 2,2,5,5-Tetrakis(trimethylsilyl)-1-stibatetramethylcyclopentasilanyl
magnesiumbromid*(OEt₂)₂ (**14**)**



Verbindung	M [g*mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
Mg	24.31	0.158	1.50	0.004
5	666.90	0.105	1.00	0.070

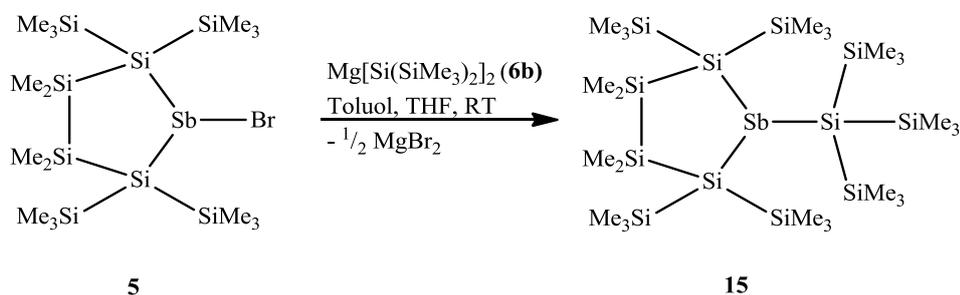
Durchführung:

5 und Magnesium wurden vorgelegt, 3 ml Diethylether zugegeben und für zwei Stunden bei RT gerührt, wobei schon nach wenigen Minuten ein Farbumschlag von hellrot zu tiefrot erkennbar war. Um überschüssiges Magnesium abzutrennen, wurde die Lösung über Celit filtriert und der unlösliche Rückstand 2x mit wenig Diethylether nachgewaschen. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei RT wurde das Produkt in Form bräunlich gefärbter, plattenförmiger Kristalle erhalten.

Ausbeute: (**14**) [839.45]: 0.065 g (93 %)

NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 3.23 (q, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 2H, Et₂O); 1.04 (t, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 3H, Et₂O); 0.37 (s, 12H, SiMe₂); 0.34 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 65.37 [(CH₃CH₂)₂O]; 14.93 [(CH₃CH₂)₂O]; 2.29 [SiMe₃]; -2.26 [SiMe₂]; ²⁹Si: -10.8 [SiMe₃]; -20.3 [SiMe₂]; -125.9 [Si_q];

4.3.11. 2,2,5,5-Tetrakis(trimethylsilyl)-1-tris(trimethylsilyl)silyl-1-stibatetramethylcyclopentasilan (**15**)



Verbindung	M [g* mol^{-1}]	n [mmol]	Äq	m [g]
6b	519.61	0.113	0.50	
5	666.90	0.225	1.00	0.150

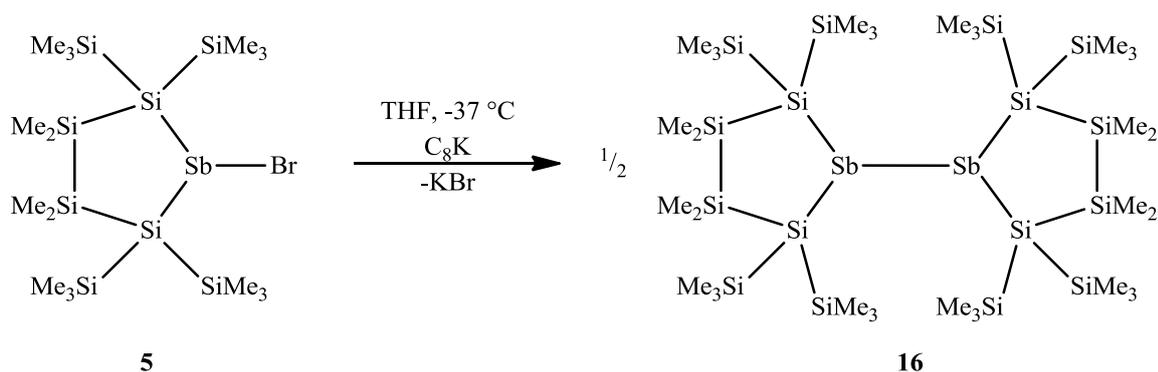
Durchführung:

5 wurde in 2 ml Toluol vorgelegt und **6b** – gelöst in 2 ml THF/Toluol (1:1) – langsam, bei RT und unter Rührung zugetropft, wobei sich die Lösung augenblicklich durch Bildung eines schwarzen Niederschlages trübte. Nach etwa 15 Minuten war zusätzlich eine orange Verfärbung der zuvor tiefroten Lösung erkennbar. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen, zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile über Celit filtriert und der Filtrationsrückstand 3x mit wenig Pentan gewaschen. In weiterer Folge wurde die Lösung konzentriert, wenig Toluol zugegeben und bei $-37\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, wobei sich Kristalle des Produktes in Form oranger Platten abschieden.

Ausbeute: (**15**) [834.65]: 0.170 g (90 % d. Th.)

Mp.: $218\text{ }^\circ\text{C}$; NMR (C_6D_6): δ in ppm: ^1H : 0.40 (s, 12H, SiMe_2); 0.38 (s, 36H, SiMe_3); 0.37 (s, 27H, SiMe_3); ^{13}C : 3.75 [SiMe_3]; -1.39 [SiMe_2]; ^{29}Si : -7.2 [SiMe_3]; -8.3 [SiMe_3]; -23.3 [SiMe_2]; -110.8 [Si_q]; -117.5 [Si_q]; NMR (d_8 -Toluol; $-30\text{ }^\circ\text{C}$): δ in ppm: ^1H : 0.37 (s, 12H, SiMe_2); 0.35 (s, 36H, SiMe_3); 0.33 (s, 27H, SiMe_3); ^{13}C : 3.62 [SiMe_3]; 3.59 [SiMe_3]; -1.48 [SiMe_2]; ^{29}Si : -7.2 [SiMe_3]; -8.3 [SiMe_3]; -23.3 [SiMe_2]; -113.3 [Si_q]; -120.1 [Si_q]; EA ($\text{C}_{25}\text{H}_{75}\text{SbSi}_{12}$; $843.65\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) C: 35.98, H: 9.06 (berechnet); C: 34.77, H: 8.94 (gefunden);

4.3.12. 1, 1'-Bis(2,2,5,5-tetrakis(trimethylsilyl)-1-stibatetramethylcyclopentasilanyl) (16)



Verbindung	M [g* mol^{-1}]	n [mmol]	Äq	m [g]
C ₈ K	135.18	0.300	1.00	0.041
5	666.90	0.300	1.00	0.200

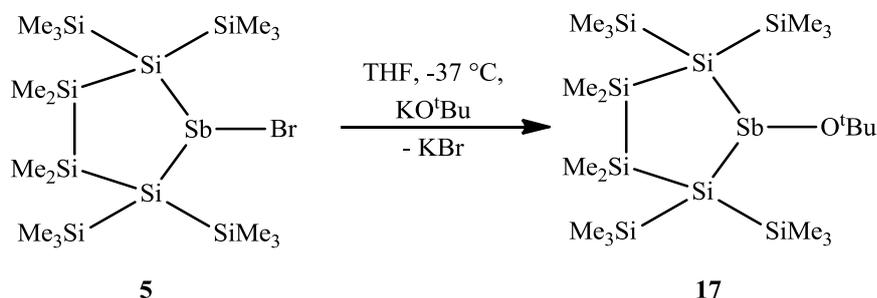
Durchführung:

5 wurde in ~2ml THF vorgelegt und eine Suspension von C₈K in 3 ml THF langsam, bei -37 °C und unter Rührung zugetropft, wobei eine tiefrote Verfärbung sowie die Bildung eines Niederschlages zu beobachten war. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen, mittels Filtration über Celit alle unlöslichen Bestandteile abgetrennt und der Filtrationsrückstand 3x mit wenig Pentan gewaschen. Danach wurde Pentan durch Toluol ersetzt und die Lösung bei -37 °C gelagert, wobei sich innerhalb von 48 h tiefrote Kristalle von **16** abschieden.

Ausbeute: (**16**) [1173.99]: 0.137 g (78 %)

Mp.: 133 °C; NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 0.43 (s, 72H, SiMe₃); 0.37 (s, 24H, SiMe₂); ¹³C: 4.29 [SiMe₃]; -1.42 [SiMe₂]; ²⁹Si: -6.5 [SiMe₃]; -22.3 [SiMe₂]; -112.1 [Si_q]; EA (C₃₂H₉₆Sb₂Si₁₆; 1173.99 g* mol^{-1}) C: 32.74, H: 8.24 (berechnet); C: 33.39, H: 7.58 (gefunden); UV: Absorptions-Schulter bei $\lambda_1 = 245$ nm, $\epsilon_1 = 5.8 \cdot 10^4$ l* mol^{-1} * cm^{-1} ; $\lambda_1 = 306$ nm, $\epsilon_1 = 2.6 \cdot 10^4$ l* mol^{-1} * cm^{-1}

4.3.13. 1-(*tert*-Butoxy)-2,2,5,5-tetrakis(trimethylsilyl)-1-stibatetramethylcyclopentasilan (17)



Verbindung	M [g* mol^{-1}]	n [mmol]	Äq	m [g]
5	666.90	0.087	1.00	0.058
KO ^t Bu	1212.21	0.087	1.00	0.010

Durchführung:

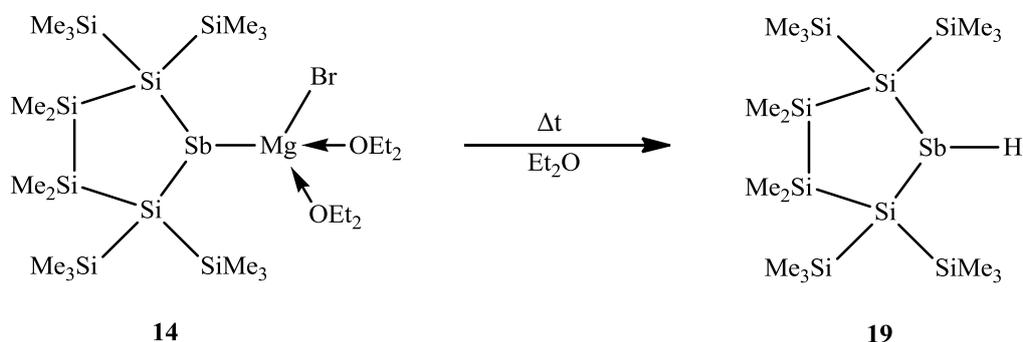
5 wurde in 2 ml THF vorgelegt und KO^tBu – gelöst in weiteren 2 ml THF – langsam, bei -37 °C und unter Rührung zugetropft, wobei innerhalb von rund sechs Stunden die Bildung eines Niederschlages beobachtet werden konnte. Die anschließende ²⁹Si- und ¹H-NMR Spektroskopie zeigte eine vollständige Umsetzung der Edukte sowie die Bildung eines Produktes. Zur Abtrennung der gebildeten Salze wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen, über Celit filtriert und der Filterkuchen 3x mit wenig Pentan nachgewaschen. Nachdem das Filtrat im Vakuum auf 2 ml eingengt wurde, konnte das Produkt in Form farbloser Kristalle bei -37 °C isoliert werden.

Ausbeute: (17) [660.11]: 0.053 g (93%)

Mp.: 224 °C; NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 1.22 (s, 9H, O^tBu); 0.44 (s, 6H, SiMe₂); 0.41 (s, 18H, SiMe₃); 0.33 (s, 18H, SiMe₃); 0.24 (s, 6H, SiMe₂); ¹³C: 72.33 [OC(CH₃)₃]; 31.22 [OC(CH₃)₃]; 3.64 [SiMe₃]; 2.56 [SiMe₃]; -1.21 [SiMe₂]; -1.38 [SiMe₂]; ²⁹Si: -3.4 [SiMe₃]; -7.9 [SiMe₃]; -17.8 [SiMe₂]; -104.6 [Si₄];

4.3.14. 1-Hydro-2,2,5,5-tetrakis(trimethylsilyl)-1-stibatetramethylcyclopentasilan

(19)



Verbindung	M [g*mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
14	839.45	0.077	1.00	0.065

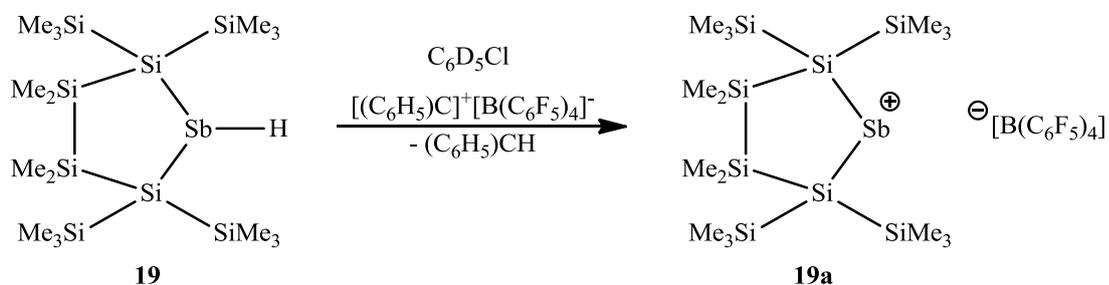
Durchführung:

Ausgehend von **14**, gelöst in 2 ml Diethylether, kam es in einem Zeitraum von 7 – 14 Tagen zur vollständigen Umsetzung zu **19**. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen, mittels Filtration über Celit alle unlöslichen Bestandteile abgetrennt und der Filtrationsrückstand 3x mit wenig Pentan gewaschen. Anschließend wurde das Produkt aus wenig Pentan, bei -37 °C, in Form farbloser Kristalle erhalten.

Ausbeute: (**19**) [588.00]: 0.028 g (62 %)

Mp.: 127 °C; NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 0.32 (s, 12H, SiMe₂); 0.29 (s, 18H, SiMe₃); 0.28 (s, 18H, SiMe₃); ¹³C: 1.95 [SiMe₃]; 1.64 [SiMe₃]; -1.72 [SiMe₂]; -2.50 [SiMe₂]; ²⁹Si: -6.2 [SiMe₃]; -9.0 [SiMe₃]; -14.8 [SiMe₂]; -119.2 [Si_q]; EA (C₁₆H₄₉SbSi₈; 588.00 g*mol⁻¹) C: 32.68, H: 8.40 (berechnet); C: 31.54, H: 7.96 (gefunden);

**4.3.15. 2,2,5,5-tetrakis(trimethylsilyl)-stibeniumtetramethylcyclopentasilan
tetrakis(pentafluorphenyl)borat (19a)**



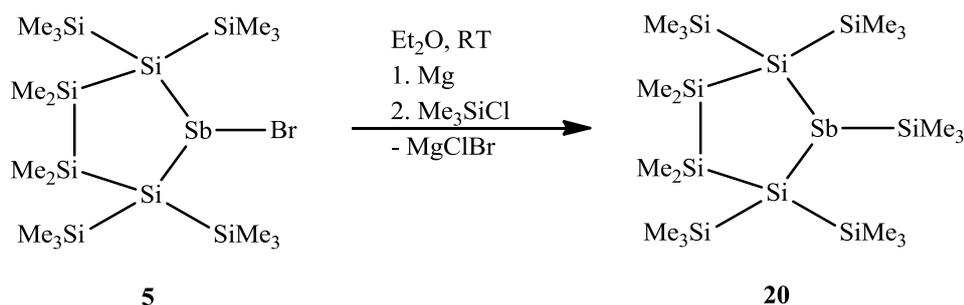
Verbindung	M [g* mol^{-1}]	n [mmol]	Äq	m [g]
19	588.00	0.094	1	0.055
$[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	923.37	0.094	1	0.086

Durchführung:

19 wurde in 0.3 ml d5-Chlorbenzol vorgelegt und $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ gelöst in weiteren 0.3 ml d5-Chlorbenzol langsam, bei Raumtemperatur zugetropft, wobei es zu einer gelb-roten Verfärbung der Lösung kam. Nach 1 h wurde eine ^{29}Si - und ^1H -NMR spektroskopische Reaktionskontrolle durchgeführt, die vollständige Umsetzung der Edukte und die Bildung eines Hauptproduktes sowie des Nebenproduktes Triphenylmethan zeigte.

NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$): δ in ppm: ^{29}Si : 21.2; -5.2; -6.5; -19.9; -94.5;

4.3.16. 1,2,2,5,5-Pentakis(trimethylsilyl)-1-stibatetramethylcyclopentasilan (**20**)



Verbindung	M [g*mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
5	666.90	0.117	1.00	0.078
Mg	24.31	0.176	1.50	0.004
Chlortrimethylsilan	108.64	0.117	1.00	0.013

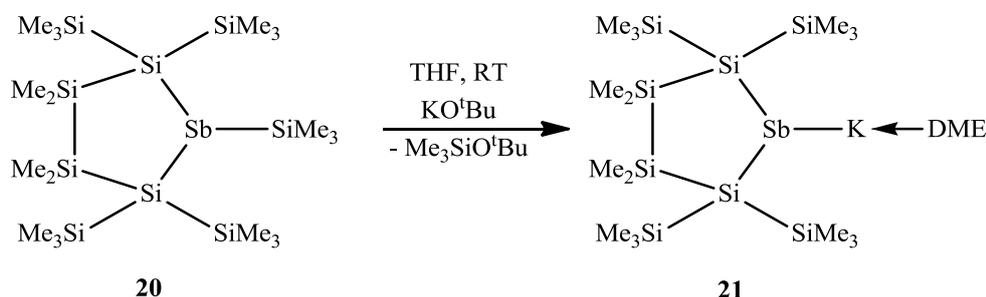
Durchführung:

5 und Mg wurden vorgelegt, 2 ml Diethylether zugegeben und bei RT für zwei Stunden gerührt. Nach vollständiger Bildung der *Grignard*-Verbindung **14** wurde das überschüssige Mg durch Dekantieren der Lösung abgetrennt. Anschließend wurde Chlortrimethylsilan unter Rührung zugetropft, wobei in der rot gefärbten Reaktionslösung die Bildung eines schwarzen Niederschlages beobachtet werden konnte. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen, über Celit filtriert und der Filterkuchen 3x mit wenig Pentan nachgewaschen. Das orange gefärbte Filtrat wurde im Vakuum auf ca. 2 ml eingengt und bei -37 °C gelagert, wobei das Produkt in Form orange-brauner Platten kristallisierte.

Ausbeute: (**20**) [660.19]: 0.055 g (71%)

Mp.: 183 °C; NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 0.59 (s, 9H, SbSiMe₃); 0.40 (s, 12H, SiMe₂); 0.39 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 6.01 [Me₃Si-Sb]; 2.61 [Me₃Si-Si_q]; -1.94 [Me₂Si]; ²⁹Si: -8.7 [Me₃Si-Si_q]; -9.4 [Me₃Si-Sb]; -20.4 [Me₂Si]; -124.0 [Si_q]; EA (C₁₉H₅₇SbSi₉; 660.19 g*mol⁻¹) C: 34.57, H: 8.70 (berechnet); C: 34.63, H: 7.33 (gefunden); UV: λ₁ = 275 nm, ε₁ = 2.4*10⁴ l*mol⁻¹*cm⁻¹;

**4.3.17. 2,2,5,5-Tetrakis(trimethylsilyl)-1-stibatetramethylcyclopentasilan-1-yl-
kalium*DME (21)**



Verbindung	M [g* mol^{-1}]	n [mmol]	Äq	m [g]
20	660.19	0.091	1.00	0.060
KO ^t Bu	112.12	0.095	1.05	0.011

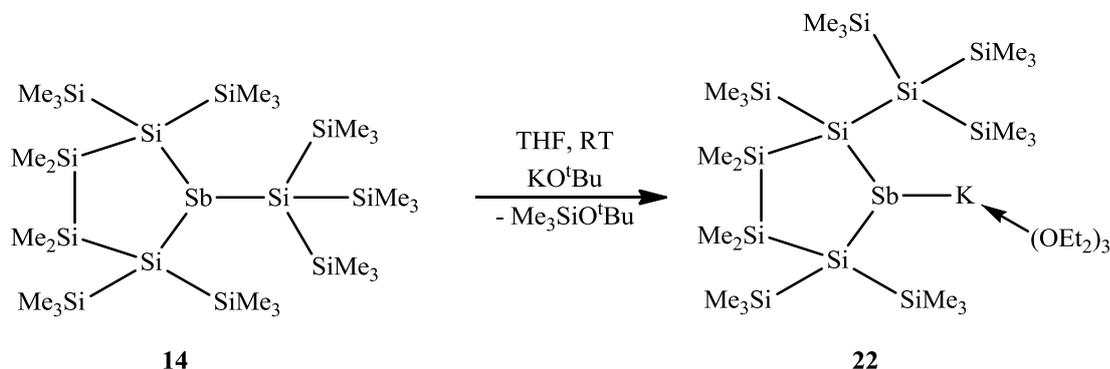
Durchführung:

20 und KO^tBu wurden in 3 ml THF gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Anschließende Reaktionskontrolle mittels ²⁹Si- und ¹H-NMR Spektroskopie zeigte vollständige Umsetzung von **20** und die Bildung eines Produktes. Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in wenigen Tropfen DME sowie 2 ml Et₂O gelöst. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels wurden orange-rote, plattenförmige Kristalle des Produktes erhalten.

Ausbeute: (**21**) [716.22]: 0.061 g (94%)

NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 3.05 (s, 6H, DME); 2.99 (s, 4H, DME); 0.53 (s, 12H, SiMe₂); 0.43 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 70.86 [H₃COCH₂CH₂OCH₃]; 58.51 [H₃COCH₂CH₂OCH₃]; 2.37 [Me₃Si-Si_q]; -1.87 [Me₂Si]; ²⁹Si: -14.2 [Me₃Si-Si_q]; -19.0 [Me₂Si]; -125.2 [Si_q];

4.3.18. 2,5,5-Tris(trimethylsilyl)-2-[tris(trimethylsilyl)silyl]-1-stibatetramethylcyclopentasilan-1-yl-kalium*(Et₂O)₃ (22)



Verbindung	M [g* mol^{-1}]	n [mmol]	Äq	m [g]
KO ^t Bu	112.21	0.006	1.00	0.007
14	834.65	0.006	1.00	0.050

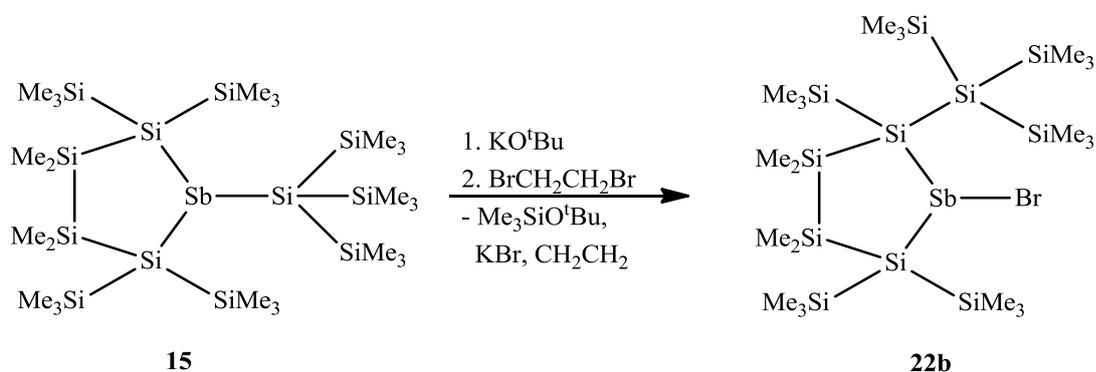
Durchführung:

KO^tBu und **14** wurden in 2 ml THF gelöst und bei RT gerührt. Nach drei Stunden wurde mittels ²⁹Si- und ¹H-NMR Spektroskopie eine vollständige Umsetzung der Edukte festgestellt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in einer Mischung aus 2 ml Pentan und wenigen Tropfen Diethylether gelöst. Bei -37 °C schied sich das Produkt innerhalb 48 Stunden in Form roter Kristalle ab.

Ausbeute: (**22**) [848.46]: 0.046 g (91%)

NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 3.20 (q, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 12H, Et₂O); 1.05 (t, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 18H, Et₂O); 0.61 (s, 3H, SiMe₂); 0.58 (s, 3H, SiMe₂); 0.57 (s, 3H, SiMe₂); 0.54 (s, 3H, SiMe₂); 0.49 (s, 36H, SiMe₃); 0.44 (s, 9H, SiMe₃); 0.40 (s, 9H, SiMe₃); ¹³C: 65.49 [(CH₃CH₂)₂O]; 15.17 [(CH₃CH₂)₂O]; 4.55 [Si_q(SiMe₃)₃]; 3.21 [Si_qSiMe₃]; 2.94 [Si_qSiMe₃]; 2.64 [Si_qSiMe₃]; 0.07 [SiMe₂]; -0.10 [SiMe₂]; -0.24 [SiMe₂]; -0.28 [SiMe₂]; ²⁹Si: -9.3 [Si_q(SiMe₃)₃]; -14.0 [Si_qSiMe₃]; -14.7 [Si_qSiMe₃]; -16.2 [Si_qSiMe₃]; -18.8 [SiMe₂]; -19.6 [SiMe₂]; -122.5 [Si_q]; -124.4 [Si_q]; -126.4 [Si_q];

4.3.19. 1-Brom-2,5,5-tris(trimethylsilyl)-2-[tris(trimethylsilyl)silyl]-1-stibatetramethylcyclopentasilan (22b**)**



Verbindung	M [g* mol^{-1}]	n [mmol]	Äq	m [g]
KO ^t Bu	112.21	0.220	1.00	0.026
15	843.65	0.231	1.05	0.186
1,2-Dibromethan	187.86	0.265	1.20	0.050

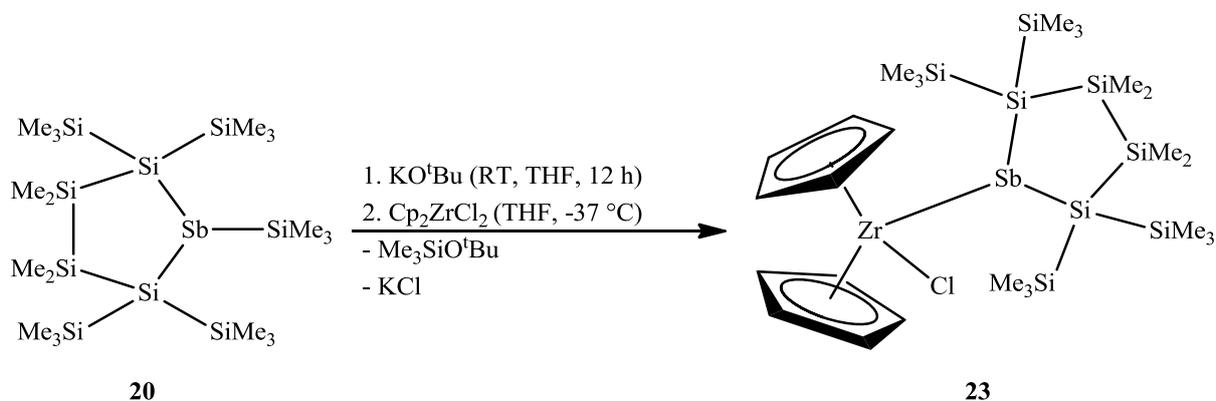
Durchführung:

KO^tBu und **15** wurden in 4 ml THF gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Nachdem mittels ²⁹Si- und ¹H-NMR Spektroskopie eine vollständige Umsetzung zum asymmetrischen Stibylanion **22** festgestellt werden konnte, wurde **22** langsam zu 1,2-Dibromethan – gelöst in 3ml THF – zutropft. Nach wenigen Tropfen wurde eine himbeerrote Verfärbung der Lösung beobachtet. Eine weitere ²⁹Si- und ¹H-NMR spektroskopische Untersuchung nach fünf Stunden zeigte eine vollständige Umsetzung. Zur Aufarbeitung wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand 3x mit ~5 ml Pentan extrahiert und zur Entfernung aller unlöslichen Bestandteile über Celit filtriert. Anschließend wurde die rote Lösung auf rund 2 ml konzentriert und bei -37 °C gelagert. Innerhalb von 15 Stunden schied sich das Produkt in Form roter Kristalle ab.

Ausbeute: (**22b**) [841.36]: 0.149 g (81%)

Mp.: 140-142 °C; NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 0.52 (s, 12H, SiMe₃, SiMe₂); 0.49 (s, 3H, SiMe₂); 0.47 (s, 9H, SiMe₃); 0.39 (s, 27H, SiMe₃); 0.33 (s, 9H, SiMe₃); 0.32 (s, 3H, SiMe₂); 0.30 (s, 3H, SiMe₂); ¹³C: 5.87 [SiMe₃]; 4.83 [SiMe₃]; 3.72 [SiMe₃]; 1.43 [SiMe₂]; 1.31 [SiMe₂]; 0.76 [SiMe₂]; 0.50 [SiMe₂]; ²⁹Si: 0.7 [SiMe₃]; -0.2 [SiMe₃]; -8.2 [SiMe₃]; -9.3 [SiMe₃]; -11.5 [SiMe₂]; -14.8 [SiMe₂]; -93.9 [Si_q]; -100.6 [Si_q]; -121.7 [Si_q];

4.3.20. Bis(cyclopentadienyl)(2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)-1-stibatetramethylcyclopentasilan-1-yl)zirkonium chlorid (23)



Verbindung	M [g* mol^{-1}]	n [mmol]	Äq	m [g]
20	660.19	0.106	1.00	0.070
KO ^t Bu	112.21	0.111	1.05	0.012
Cp ₂ ZrCl ₂	292.32	0.106	1.00	0.031

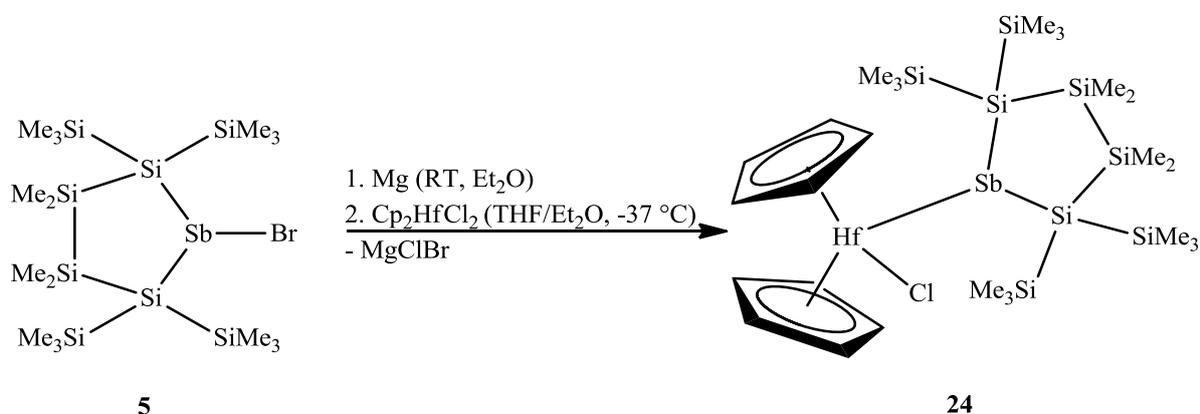
Durchführung:

20 wurde zusammen mit KO^tBu in 2 ml THF gelöst. Nach zwölf Stunden Reaktionszeit wurde die Lösung – nachdem eine vollständige Reaktion mit Hilfe ²⁹Si- und ¹H-NMR Spektroskopie festgestellt wurde – zu Zirkonocendichlorid – gelöst in 2 ml THF – langsam, bei -37 °C und unter Rührung zugetropft, wobei sich die zuvor farblose Lösung sofort tieftürkis verfärbte. Nach Rührung über Nacht bei RT wurde das LM sowie alle flüchtigen Bestandteile entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen, über Celit filtriert und der Filtrationsrückstand 2x mit Pentan und 2x mit Toluol gewaschen. Anschließend wurde das LM erneut entfernt, der dunkelgrüne Feststoff in wenig Diethylether gelöst und das Produkt durch langsames Abdampfen des LM in Form dunkelgrüner, plattenförmiger Kristalle erhalten.

Ausbeute: (**23**) [843.86]: 0.052 g (58%)

Mp.: 171 °C; NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 6.01 (s, 10H, Cp); 0.49 (s, 36H, SiMe₃); 0.44 (s, 12H, SiMe₂); ¹³C: 110.93 [Cp]; 3.17 [SiMe₃]; -1.50 [SiMe₂]; ²⁹Si: -8.1 [SiMe₃]; -20.5 [SiMe₂]; -103.7 [Si_q];

4.3.21. Bis(cyclopentadienyl)(2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)-1-stibatetramethylcyclopentasilan-1-yl)hafnium chlorid (24)



Verbindung	M [g* mol^{-1}]	n [mmol]	Äq	m [g]
5	666.90	0.075	1.00	0.050
Mg	24.31	0.112	1.50	0.003
Cp ₂ HfCl ₂	379.58	0.075	1.00	0.028

Durchführung:

5 und Mg wurden vorgelegt, 2 ml Diethylether zugegeben und bei RT für 2 Stunden gerührt. Nach vollständiger Umsetzung zur *Grignard*-Verbindung **14** wurde das überschüssige Mg durch Dekantieren der Lösung abgetrennt. Anschließend wurde Hafnocendichlorid in 2 ml Et₂O/THF (1:1) vorgelegt und **14** langsam, bei -37 °C und unter Rührung zugetropft, wobei sich die zuerst farblose Lösung sofort tiefviolett färbte. Nachdem sich die Reaktionslösung auf RT erwärmt hatte, wurden weitere 48 Stunden gerührt und daraufhin eine Reaktionskontrolle mittels ²⁹Si- und ¹H-NMR Spektroskopie durchgeführt. Diese zeigte, dass sich hauptsächlich das gewünschte Produkt bildete, allerdings wurde auch eine geringe Menge an Hydrostiban **19** als Nebenprodukt detektiert. In weiterer Folge wurde das LM im Vakuum entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen, über Celit filtriert und der Filtrationsrückstand 3x mit wenig Pentan gewaschen. Nach erneuter Entfernung des LM wurde der so erhaltene, dunkle Feststoff in wenig Diethylether gelöst. Durch langsames Abdampfen des LM bei RT bildeten sich schwarze, plattenförmige Kristalle des Produktes.

Ausbeute: (**24**) [931.13]: 0.041 g (59%)

Mp.: 139 °C; NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 5.80 (s, 10H, Cp); 0.51 (s, 36H, SiMe₃); 0.46 (s, 12H, SiMe₂); ¹³C: 110.20 [Cp]; 3.16 [SiMe₃]; -1.42 [SiMe₂]; ²⁹Si: -8.1 [SiMe₃]; -19.9 [SiMe₂]; -109.7 [Si_q];

5. Appendix

5.1. Referenzen

- (1) Wochele, R.; Schwarz, W.; Klinkhammer, K. W.; Weidlein, J. *Z. anorg. allg. Chem.* **2000**, *626*, 833–835.
- (2) Uhl, W.; Jasper, B.; Lawerenz, A.; Marschner, C.; Fischer, J. *Z. anorg. allg. Chem.* **2007**, *633*, 2321–2325.
- (3) Hassler, K.; Seidl, S. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *384*, 263–270.
- (4) Hassler, K.; Seidl, S. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *347*, 27–31.
- (5) Garcia, F.; Hopkins, A. D.; Kowenicki, R. A.; McPartlin, M.; Tesa, Y. *Dalton Trans.* **2004**, 2051–2052.
- (6) Linti, G.; Köstler, W.; Pritzkow, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2643–2647.
- (7) Oakley, R. T.; Stanislawski, D. A.; West, R. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, 389–404.
- (8) Hassler, K. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *348*, 33–39.
- (9) Hassler, K.; Kollegger, G. M.; Siegl, H.; Klintschar, G. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *533*, 51–56.
- (10) Tekautz, G.; Baumgartner, J.; Dransfeld, A.; Hassler, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4071–4077.
- (11) Driess, M.; Reisgys, M.; Pritzkow, H. *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, *624*, 1886–1890.
- (12) Cappello, V.; Baumgartner, J.; Dransfeld, A.; Hassler, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4589–4599.
- (13) Uhlig, W. *Z. anorg. allg. Chem.* **1990**, *588*, 133–138.
- (14) Traut, S.; von Hänisch, C.; Kathagen, H.-J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 777–783.
- (15) Markov, J.; Fischer, R.; Wagner, H.; Noormofidi, N.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Dalton Trans.* **2004**, 2166–2169.
- (16) Lee, V. Y.; Aoki, S.; Kawai, M.; Meguro, T.; Sekiguchi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6243–6246.
- (17) Breunig, H. J.; Moldovan, O.; Nema, M.; Rosenthal, U.; Rat, C. I.; Varga, R. A. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 523–526.
- (18) Wade, S. R.; Wallbridge, M. G. H.; Willey, G. R. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *267*, 271–276.
- (19) Waterman, R.; Tilley, T. D. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9625–9627.
- (20) Waterman, R.; Tilley, T. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2926–2929.
- (21) Waterman, R.; Tilley, T. D. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2006**, 4030–4032.
- (22) Alan Brisdon K. *Inorganic Spectroscopic Methods*; Oxford University Press Inc.: New York, 1998.
- (23) Gupta, R. R.; Lechner, D.; Marsmann, H.; Mikhova, B.; Uhlig, F. *Chemical Shifts and Coupling Constants for Silicon-29*; Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationshi; Springer, 2008.
- (24) Mechtler, C.; Zirngast, M.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3254–3261.
- (25) Ishikawa, M.; Iyoda, J.; Ikeda, H.; Kotake, K.; Hashimoto, T.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4845–4850.
- (26) Marschner, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 221–226.
- (27) Diehl, P.; Fluck, E.; Kosfeld, R. *NMR Basic Principles and Progress*; Springer-Verlag: Heidelberg Berlin, 1981.
- (28) Fischer, R.; Konopa, T.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Organometallics* **2004**, *23*, 1899–1907.

- (29) Wallner, A.; Hlina, J.; Konopa, T.; Wagner, H.; Baumgartner, J.; Marschner, C.; Florke, U. *Organometallics* **2010**, *29*, 2660–2675.
- (30) Fischer, R.; Frank, D.; Gaderbauer, W.; Kayser, C.; Mechtler, C.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Organometallics* **2003**, *22*, 3723–3731.
- (31) Fischer, R.; Konopa, T.; Ully, S.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 79–92.
- (32) Markov, J.; Fischer, R.; Wagner, H.; Noormofidi, N.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Dalton Trans.* **2004**, 2166–2169.
- (33) Miller, R. D.; Michl, J. *Chemical Reviews* **1989**, *89*, 1359–1410.
- (34) West, R. In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G., Eds.; Elsevier: Oxford, 1995; pp. 77 – 110.
- (35) Bande, A.; Michl, J. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8504–8517.
- (36) Tsuji, H.; Michl, J.; Tamao, K. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 9 – 14.
- (37) Eaborn, C. *Appl. Organometal. Chem.* **2001**, *15*, 440–441.
- (38) Amadoruge, M. L.; Weinert, C. S. *Chem Rev* **2008**, *108*, 4253–4294.
- (39) Wallner, A.; Wagner, H.; Baumgartner, J.; Marschner, C.; Rohm, H. W.; Kockerling, M.; Krempner, C. *Organometallics* **2008**, *27*, 5221–5229.
- (40) Zirngast, M.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Organometallics* **2008**, *27*, 6472–6478.
- (41) Wallner, A.; Emanuelsson, R.; Baumgartner, J.; Marschner, C.; Ottosson, H. *Organometallics* **2013**, *32*, 396–405.
- (42) Fukazawa, A.; Tsuji, H.; Tamao, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6800–6801.
- (43) Tsuji, H.; Fukazawa, A.; Yamaguchi, S.; Toshimitsu, A.; Tamao, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 3375–3377.
- (44) Tamao, K.; Tsuji, H.; Terada, M.; Asahara, M.; Yamaguchi, S.; Toshimitsu, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3287–3290.
- (45) Mallesha, H.; Tsuji, H.; Tamao, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 1639–1642.
- (46) Pangborn, A. B.; Giardello, M. A.; Grubbs, R. H.; Rosen, R. K.; Timmers, F. J. *Organometallics* **1996**, *15*, 1518–1520.
- (47) Gilman, H.; Smith, C. L. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 245–253.
- (26) Whittaker, S. M.; Brun, M.-C.; Cervantes-Lee, F.; Pannell, K. H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 247–252.
- (49) Kayser, C.; Kickelbick, G.; Marschner, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 989–992.
- (50) Farwell, J. D.; Lappert, M. F.; Marschner, C.; Strissel, C.; Tilley, T. D. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 185–188.
- (51) Gaderbauer, W.; Zirngast, M.; Baumgartner, J.; Marschner, C.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2006**, *25*, 2599–2606.
- (52) Perich, J. W.; Johns, R. B. *Synthesis* **1988**, 142–144.
- (53) Henderson, W. H.; Alvarez, J. M.; Eichman, C. C.; Stambuli, J. P. *Organometallics* **2011**, *30*, 5038–5044.
- (54) Gilman, H.; Harrell, R. L. *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 199–200.
- (55) Flower, K. R.; McGown, A. T.; Miles, P. J.; Pritchard, R. G.; Warren, J. E. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3509–3520.
- (56) Morris, G. A.; Freeman, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 760–762.
- (57) SAINTPLUS: Software Reference Manual, Version 6,45, Bruker AXS, Madison, WI, 1997-2003.
- (58) Blessing, R. H. *Acta Cryst. A* **1995**, *51*, 33–38; SADABS: Version 2.1; Bruker AXS, 1998.
- (59) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112–122.

5.2. Abkürzungsverzeichnis

RT	Raumtemperatur
LM	Lösungsmittel
Äq	Äquivalente
EA	Elementaranalyse
UV	Ultraviolett
VIS	visible (<i>engl.</i>) (sichtbarer Bereich)
NMR	nuclear magnetic resonance (<i>engl.</i>) (Kernspinresonanz)
Mp	melting point (<i>engl.</i>) (Schmelzpunkt)
ppm	parts per million (<i>engl.</i>) („Teile einer Million“)
THF	Tetrahydrofuran
DME	1,2-Dimethoxyethan
h	hours (<i>engl.</i>) (Stunden)
Hypersilyl bzw. Hyp	(Me ₃ Si) ₃ Si-Gruppe
TMS-Gruppe	Trimethylsilyl-Gruppe

5.3. Kristallographische Daten

Tab. 5.3.1: Kristallstrukturdaten zu 2, 3 und 4.

	2	3	4
Empirical formula	C ₂₆ H ₇₂ Cl ₂ GaKO ₆ Si ₇	C ₁₈ H ₅₂ NPSi ₇	C ₂₈ H ₈₄ Sb ₂ Si ₁₄
Formula weight	857.19	510.21	1057.71
Temperature [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073 Å	0.71073
Crystal size	0.38 x 0.38 x 0.22	0.44 x 0.25 x 0.12	0.24 x 0.16 x 0.06
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	P2(1)/c	C2/c	P1
a [Å]	14.533(3)	18.265(4)	9.2940(19)
b [Å]	13.097(3)	8.9797(18)	12.108(2)
c [Å]	25.305(5)	39.684(8)	14.476(3)
α [°]	90	90	102.68(3)
β [°]	90.97(3)	102.41(3)	107.86(3)
γ [°]	90	90	105.87(3)
V [Å ³]	4816.1(17)	6357(2)	1407.1(5)
Z	4	8	1
Calculated density [gcm ⁻³]	1.182	1.066	1.248
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.973	0.357	1.276
F(000)	1832	2240	550
Θ range	1.40 to 26.36	2.10 to 26.36	1.57 to 26.37
Reflections collected	33119 / 9771	24551 / 6483	11332 / 5670
Completeness to Θ [%]	99.1	99.8	98.6
Data/restraints/parameters	9771 / 0 / 408	6483 / 0 / 260	5670 / 0 / 213
Goodness of fit on F2	1.047	1.221	1.177
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0651 wR2 = 0.1690	R1 = 0.0551 wR2 = 0.1197	R1 = 0.0899 wR2 = 0.1806
R indices (all data)	R1 = 0.0931 wR2 = 0.1822	R1 = 0.0636 wR2 = 0.1233	R1 = 0.1176 wR2 = 0.1916
Largest diff. peak/hole [eÅ ⁻³]	2.042 and -0.618	0.552 and -0.274	2.501 and -1.577

Tab. 5.3.2: Kristallstrukturdaten zu 5, 8 und 13.

	5	8	13
Empirical formula	C ₁₆ H ₄₈ BrSbSi ₈	C ₄₄ H ₁₂₄ O ₂ Sb ₄ Si ₁₆	C ₁₄ H ₄₂ SbSi ₈
Formula weight	666.92	1621.87	556.95
Temperature [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.45 x 0.10 x 0.10	0.45 x 0.35 x 0.28	0.28 x 0.10 x 0.08
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	C2/c	P2(1)/c	P-1
a [Å]	16.444(3)	25.575(7)	9.6961(19)
b [Å]	9.0550(18)	13.754(4)	15.110(3)
c [Å]	22.362(5)	25.247(7)	21.669(4)
α [°]	90	90	97.43(3)
β [°]	95.94(3)	114.197(4)	96.19(3)
γ [°]	90	90	108.70(3)
V [Å ³]	3311.8(11)	8101(4)	2943.9(10)
Z	4	4	4
Calculated density [gcm ⁻³]	1.338	1.330	1.257
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	2.333	1.584	1.262
F(000)	1368	3328	1156
Θ range [°]	1.83 to 26.36	0.87 to 26.50	0.96 to 26.35
Reflections collected	12738 / 3376	57817 / 16691	21184 / 11241
Completeness to Θ [%]	99.9	99.3	93.7
Data/restraints/parameters	3376 / 0 / 135	16691 / 0 / 631	11241 / 0 / 443
Goodness of fit on F ²	1.323	1.053	0.991
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0607 wR2 = 0.1207	R1 = 0.0563 wR2 = 0.1283	R1 = 0.0492 wR2 = 0.1028
R indices (all data)	R1 = 0.0673 wR2 = 0.1227	R1 = 0.0723 wR2 = 0.1353	R1 = 0.0935 wR2 = 0.1354
Largest diff. peak/hole [eÅ ⁻³]	1.039 and -0.424	2.905 and -1.252	1.571 and -1.942

Tab. 5.3.3: Kristallstrukturdaten zu 14 und 15.

	14	15
Empirical formula	C ₄₈ H ₁₃₆ Br ₂ Mg ₂ O ₄ Sb ₂ Si ₁₆	C ₂₅ H ₇₅ SbSi ₁₂
Formula weight	1678.95	834.68
Temperature [K]	100(2)	100(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.36 x 0.28 x 0.24	0.24 x 0.18 x 0.08
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2(1)/c	P2(1)
a [Å]	17.576(5)	9.764(2)
b [Å]	12.575(4)	20.663(4)
c [Å]	41.874(11)	12.713(3)
α [°]	90	90
β [°]	108.228(10)	111.12(3)
γ [°]	90	90
V [Å ³]	8790(4)	2392.5(8)
Z	4	2
Calculated density [gcm ⁻³]	1.269	1.159
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	1.788	0.892
F(000)	3504	888
Θ range [°]	1.70 to 26.34	1.72 to 26.38
Reflections collected	67348 / 17822	17914 / 9438
Completeness to Θ [%]	99.5	99.0
Data/restraints/parameters	17822 / 0 / 707	9438 / 19 / 369
Goodness of fit on F ²	1.051	1.102
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0433 wR2 = 0.1027	R1 = 0.0987 wR2 = 0.2708
R indices (all data)	R1 = 0.0592 wR2 = 0.1075	R1 = 0.1015 wR2 = 0.2721
Largest diff. peak/hole [eÅ ⁻³]	1.726 and -1.024	7.802 and -2.357

Tab. 5.3.4: Kristallstrukturdaten zu 16 und 17.

	16	17
Empirical formula	C _{37.25} H _{101.50} Sb ₂ Si ₁₆	C ₂₀ H ₅₇ OSbSi ₈
Formula weight	1242.62	660.13
Temperature [K]	100(2)	100(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.42 x 0.28 x 0.14	0.28 x 0.24 x 0.20
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	P-1	P2(1)/n
a [Å]	12.384(3)	9.2030(18)
b [Å]	20.463(4)	18.480(4)
c [Å]	29.392(6)	21.853(4)
α [°]	109.77(3)	90
β [°]	99.99(3)	93.54(3)
γ [°]	90.11(3)	90
V [Å ³]	6888(2)	3709.5(13)
Z	4	4
Calculated density [gcm ⁻³]	1.198	1.182
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	1.085	1.013
F(000)	2604	1392
Θ range [°]	1.67 to 25.00	1.44 to 26.28
Reflections collected	49650 / 24083	28972 / 7509
Completeness to Θ [%]	99.2	99.8
Data/restraints/parameters	24083 / 24 / 1065	7509 / 0 / 290
Goodness of fit on F ²	1.177	1.200
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.1039 wR2 = 0.1880	R1 = 0.0320 wR2 = 0.0705
R indices (all data)	R1 = 0.1458 wR2 = 0.2024	R1 = 0.0335 wR2 = 0.0705
Largest diff. peak/hole [eÅ ⁻³]	1.528 and -2.032	0.650 and -0.384

Tab. 5.3.5: Kristallstrukturdaten zu 19 und 20.

	19	20
Empirical formula	C ₁₆ H ₅₀ SbSi ₈	C ₁₉ H _{55.50} SbSi ₉
Formula weight	589.03	658.69
Temperature [K]	100(2)	100(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.34 x 0.34 x 0.18	0.22 x 0.20 x 0.12
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2/n	P2(1)
a [Å]	13.157(3)	9.798(2)
b [Å]	8.7737(18)	21.070(4)
c [Å]	14.560(3)	18.387(4)
α [°]	90	90
β [°]	106.35(3)	104.97(3)
γ [°]	90	90
V [Å ³]	1612.7(6)	3666.8(13)
Z	2	4
Calculated density [gcm ⁻³]	1.213	1.193
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	1.155	1.054
F(000)	618	1386
Θ range [°]	1.84 to 26.32	1.15 to 26.37
Reflections collected	12496 / 3287	27206 / 14433
Completeness to Θ [%]	99.9	98.8
Data/restraints/parameters	3287 / 0 / 127	14433 / 1 / 561
Goodness of fit on F ²	1.090	1.157
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0184 wR2 = 0.0476	R1 = 0.0758 wR2 = 0.1448
R indices (all data)	R1 = 0.0189 wR2 = 0.0479	R1 = 0.0861 wR2 = 0.1492
Largest diff. peak/hole [eÅ ⁻³]	0.378 and -0.300	1.569 and -1.690

Tab. 5.3.6: Kristallstrukturdaten zu 21 und 22.

	21	22
Empirical formula	C ₄₀ H ₁₁₆ K ₂ O ₄ Sb ₂ Si ₁₆	C ₆₈ H ₁₈₅ K ₂ O ₆ Sb ₂ Si ₂₂
Formula weight	1432.47	2038.84
Temperature [K]	100(2)	100(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.33 x 0.22 x 0.14	0.28 x 0.22 x 0.12
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	P-1	P2(1)/c
a [Å]	12.798(3)	23.544(7)
b [Å]	13.332(3)	17.585(5)
c [Å]	23.254(5)	28.797(8)
α [°]	81.23(3)	90
β [°]	88.03(3)	91.032(6)
γ [°]	85.62(3)	90
V [Å ³]	3909.0(14)	11920(6)
Z	2	4
Calculated density [gcm ⁻³]	1.217	1.136
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	1.073	0.780
F(000)	1504	4356
Θ range [°]	0.89 to 26.36	0.86 to 25.00
Reflections collected	31332 / 15710	43715 / 20658
Completeness to Θ [%]	98.6	98.5
Data/restraints/parameters	15710 / 0 / 676	20658 / 38 / 962
Goodness of fit on F ²	1.089	1.008
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0288 wR2 = 0.0649	R1 = 0.0967 wR2 = 0.1957
R indices (all data)	R1 = 0.0312 wR2 = 0.0662	R1 = 0.1717 wR2 = 0.2236
Largest diff. peak/hole [eÅ ⁻³]	0.772 and -0.322	1.431 and -1.384

Tab. 5.3.7: Kristallstrukturdaten zu 23 und 24.

	23	24
Empirical formula	C ₂₆ H ₅₈ ClSbSi ₈ Zr	C ₂₆ H ₄₉ ClHfSbSi ₈
Formula weight	843.86	922.06
Temperature [K]	100(2)	100(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.36 x 0.36 x 0.10	0.32 x 0.26 x 0.15
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	Pbcn	Pbcn
a [Å]	41.589(8)	41.538(8)
b [Å]	13.058(3)	13.038(3)
c [Å]	15.110(3)	15.117(3)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
V [Å ³]	8206(3)	8187(3)
Z	8	8
Calculated density [gcm ⁻³]	1.366	1.496
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	1.227	3.509
F(000)	3472	3656
Θ range [°]	0.98 to 26.38	0.98 to 26.37
Reflections collected	62757 / 8400	61933 / 8374
Completeness to Θ [%]	100.0	100.0
Data/restraints/parameters	8400 / 25 / 565	8374 / 0 / 518
Goodness of fit on F ²	1.371	1.278
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0842 wR2 = 0.1620	R1 = 0.0768 wR2 = 0.1580
R indices (all data)	R1 = 0.0875 wR2 = 0.1637	R1 = 0.0860 wR2 = 0.1622
Largest diff. peak/hole [eÅ ⁻³]	1.390 and -1.595	2.414 and -2.087

5.4. Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name:	Rainer Zitz
Titel:	BSc.
Geboren am:	08.05.1989
Geburtsort:	Judenburg
Staatsangehörigkeit:	Österreich (AUT)
Familienstand:	Ledig
Adresse:	Moserhofgasse 54 8010 Graz

Ausbildung

1995 – 1999	Volksschule Murau
1999 – 2003	Hauptschule Murau I
2003 – 2007	BORG Murau mit abschließender Reifeprüfung
2007 – 2008	Ableistung des Präsenzdienstes in Villach
2008	Beginn des Bachelorstudiums Chemie an der KFU & TU Graz
2012	Abschluss des Bachelorstudiums Chemie am Institut für Anorganische Chemie der TU Graz mit der Bachelorarbeit „Synthese neuer, germaniumhaltiger Siliciumverbindungen“ bei Prof. Christoph Marschner
2012	Beginn des Masterstudiums Chemie an der KFU & TU Graz
2013 – 2014	Masterarbeit (Oligosilanylstibane – Synthese, Charakterisierung und Reaktivität) am Institut für Anorganische Chemie der TU Graz bei Prof. Christoph Marschner.