



Andrea Temmel

# Derivatisierung von Neopentasilan

MASTER THESIS

DIPLOMARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades einer  
Diplom-Ingenieurin  
der Studienrichtung Technische Chemie  
erreicht an der

**Technischen Universität Graz**



in Zusammenarbeit mit der  
Evonik Industries AG

Ao. Univ. Prof. Dr. Harald Stüger  
Institut für Anorganische Chemie  
Technische Universität Graz

Graz, November 2012

## **Danke!**

Zuerst gilt mein Dank meinem Betreuer Herrn Professor Harald Stüger für die Überlassung des interessanten Themas, für das entgegengebrachte Vertrauen und für die stets vorhandenen Ratschläge bei diversen Problemstellungen.

Für die sehr schöne Zeit und das gute Betriebsklima während meiner Diplomarbeit bedanke ich mich vor allem bei meinen Kollegen des gesamten Institutes für Anorganische Chemie und insbesondere der Arbeitsgruppe von Professor Harald Stüger, die während und des Öfteren auch nach der Arbeit zu anregenden fachlichen und nichtfachlichen Gesprächen und Diskussionen stets bereit waren.

Bei Frau Birgit Ehmman bedanke ich mich für die Einführung in die doch sehr heikle praktische Arbeitsweise der Hydrosilanchemie. Herrn Dr. Christoph Walkner und Herrn Dr. Thomas Mitterfellner gebührt mein Dank für die Offenlegung ihres profunden Fachwissens und die überaus großen Hilfsbereitschaft während meiner Zeit am Institut.

Frau Monika Filzwieser gilt mein Dank für die Durchführung der Elementaranalysen. Außerdem möchte ich mich bei Herrn Dr. Roland Fischer und Frau Dr. Anna Torvisko für die Röntgenstrukturanalysen bedanken.

Mein Dank möchte ich auch dem Institut für Anorganische Chemie für die Bereitstellung von Institutsmitteln sowie der Evonik Industries AG für die Zusammenarbeit entgegen bringen.

Bedanken möchte ich mich vor allem bei meiner gesamten Familie, insbesondere meiner Mutter Karin und meiner Schwester Johanna, deren Unterstützung während meines gesamten Studiums unaufhaltsam war!

Andi dir danke ich besonders für die immer währende mentale Unterstützung und die vielen aufbauenden Worte die du mir stets entgegengebracht hast!

## **Abstract:**

The cost-intensive methods of the deposition of silicon layers and the low efficiency of photovoltaic components require intensive research. Investigation of the Si deposition from liquid phase is insufficient at that time. Moreover the synthesis of doped components to optimize the bandgap is still in the initial stage. For this reason different germanium doped hydrosilane derivatives were synthesized to examine the semiconductor properties. For the implementation in photovoltaic components it is necessary to reduce the carbon content considerably after successful synthesis. Therefore, derivatization of phenyl germanium bonds in germasilanes with triflic acid followed by hydrogenation with diisobutylaluminumhydride were accomplished in order to investigate the reactivity of the Ge-Si-bond.

## **Kurzfassung:**

Die kostenintensiven Methoden der Abscheidung von Siliziumschichten und die schlechten Wirkungsgrade von Solarzellen erfordern auf diesem Gebiet intensive Forschung. Besonders im Bereich der Si-Abscheidung aus flüssiger Phase befindet sich die Forschung im Bereich der Dotierung zur Bandlückenoptimierung mit verschiedenen Elementen jedoch noch im Anfangsstadium. Aus diesem Grund wurden verschiedene phenylsubstituierte germaniumhaltige Hydrosilane synthetisiert um deren Halbleitereigenschaften zu untersuchen. Dotierstoffe sollen einen möglichst geringen Kohlenstoffanteil aufweisen, daher war es nötig organische Substituenten nach erfolgreicher Synthese zu entfernen. Um zu zeigen, ob das in Gegenwart der äußerst reaktiven Ge-Si-Bindung überhaupt möglich ist, wurden an Phenylgermasilanen Derivatisierungsversuche mit Trifluormethansulfonsäure ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) mit anschließender Hydrierung mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBALH) durchgeführt. Dadurch war es möglich Erkenntnisse über die Reaktivität von Ge-Si-Bindungen zu gewinnen.

# Inhaltsverzeichnis:

1.	Einleitung und Problemstellung.....	7
2.	Literaturübersicht .....	12
2.1.	Synthese höherer Hydrosilane .....	12
2.1.1.	Synthese durch saure Hydrolyse von Siliziden .....	13
2.1.2.	Synthese durch Einwirkung von Energie auf $\text{SiH}_4$ .....	15
2.1.3.	Synthese durch Hydrierung von Chlorsilanen.....	16
2.1.4.	Weitere Synthesemethoden .....	18
2.2.	Synthese von Hydrogermaniumverbindungen .....	18
2.3.	Synthese von substituierten Oligogermanen .....	22
2.3.1.	Synthese durch Wurtz-Kupplung .....	22
2.3.2.	Synthese über Grignardverbindungen .....	24
2.3.3.	Synthese durch Salzeliminierung .....	25
2.3.4.	Synthese durch Hydrogermolyse.....	26
2.3.5.	Synthese aus Ge(II)-Verbindungen .....	26
2.4.	Synthese von Halogengermanen .....	27
2.4.1.	Organohalogenoligogermane.....	27
2.4.2.	Perhalogenoligogermane .....	29
2.4.3.	Hydrierung von Organooligogermanen.....	31
2.5.	Synthese von Polysilagermanen .....	32
3.	Ergebnisse und Diskussion .....	35
3.1.	Synthese von Triphenylgermylisotetrasilan .....	36
3.2.	Synthese von 2-Triphenylgermyl-2-triphenylsilyltrisilan .....	37
3.3.	Synthese von 2,2-Bistriphenylsilyltrisilan.....	40
3.4.	Synthese von 2,2-Bistriphenylgermyltrisilan .....	42
3.5.	Derivatisierung von Triphenylneopentasilan.....	43

3.6.	Derivatisierung von Triphenylgermylisotetrasilan.....	45
3.7.	Derivatisierung von 2-Triphenylgermyl-2-triphenylsilyltrisilan.....	48
4.	Strukturanalysen .....	51
4.1.	Triphenylgermylisotetrasilan.....	51
4.2.	2-Triphenylgermyl-2-triphenylsilyltrisilan.....	53
4.3.	2,2-Bistriphenylsilyltrisilan .....	55
5.	Experimenteller Teil .....	58
5.1.	Arbeitstechnik und Analysenmethoden.....	58
5.1.1.	Allgemeines .....	58
5.1.2.	Analysen .....	58
5.2.	Synthesen.....	61
5.2.1.	Triphenylgermaniumchlorid.....	61
5.2.2.	Triphenylneopentasilan .....	62
5.2.2.1.	Mit LDA und Triphenylchlorsilan.....	62
5.2.2.2.	Mit Methyllithium und Triphenylchlorsilan.....	63
5.3.	Synthese neuer Verbindungen .....	64
5.3.1.	Triphenylgermylisotetrasilan.....	64
5.3.1.1.	mit Kaliumtertbutanolat und Triphenylgermyltrifluormethansulfonat.....	64
5.3.1.2.	mit Kaliumtertbutanolat und Triphenylgermaniumchlorid .....	65
5.3.1.3.	mit Lithiumdiisopropylamid und Triphenylgermaniumchlorid .....	66
5.3.1.4.	mit Methyllithium und Triphenylgermaniumchlorid .....	66
5.3.2.	2-Triphenylgermyl-2-triphenylsilyltrisilan.....	67
5.3.2.1.	mit Lithiumdiisopropylamid bei -30°C .....	68
5.3.2.2.	mit Methyllithium bei 0°C.....	69
5.3.3.	2,2-Bistriphenylsilyltrisilan .....	70
5.3.4.	2,2-Bistriphenylgermyltrisilan.....	71
5.3.5.	Derivatisierung von 1,1,1-Triphenylneopentasilan .....	73
5.3.6.	Derivatisierung von Triphenylgermylisotetrasilan.....	73
5.3.7.	Monofunktionalisierung von 2-Triphenylgermyl-2-triphenylsilyltrisilan.	74

5.3.8.	Difunktionalisierung von 2-Triphenylgermyl-2-triphenylsilyltrisilan .....	75
5.3.8.1.	aus 2-(Diphenylgermyl)-1,1,1-triphenyl-2-silyltrisilan.....	75
5.3.8.2.	durch Zugabe von zwei Äquivalenten Trifluormethansulfonsäure .....	76
5.3.8.3.	durch zweimalige Zugabe von einem Äquivalent Trifluormethansulfonsäure .....	76
6.	Zusammenfassung.....	78
7.	Abbildungsverzeichnis.....	80
8.	Tabellenverzeichnis .....	81
9.	Lebenslauf.....	82

# 1. Einleitung und Problemstellung

Die Photovoltaik stellt einen Industriezweig mit enormem Wachstumspotential aufgrund der in absehbarer Zeit zur Neige gehenden fossilen Energiequellen dar. Trotz der konstanten Zuwachsraten der weltweiten Energieproduktion aus Photovoltaik bzw. Solarzellen, ist diese aufgrund der hohen Kosten weiterhin nicht konkurrenzfähig<sup>1</sup>.

Zur Kostenreduktion werden zwei Strategien verfolgt: Aufgrund der Tatsache, dass die Kosten einer photovoltaischen Anlage zu 70 % proportional zur Modulfläche sind, kann durch Erhöhung des Wirkungsgrades der Solarzellen, für eine bestimmte elektrische Leistung die benötigte Modulfläche verkleinert und eine Einsparung auch bei gleichbleibenden Herstellungskosten erzielt werden<sup>2</sup>.

Ein weiterer längerfristiger Ansatz zur Reduktion der Herstellungskosten, sieht zum einen die Verwendung von kostengünstigeren Rohstoffen wie zum Beispiel blockgegossenes, multikristallines Silizium anstatt von einkristallinen Siliziumwafern (Czochralski-Si) und andererseits eine Weiterentwicklung von Dünnschichtsolarzellen vor.

Im Allgemeinen werden dünne Siliziumschichten (in der Größenordnung einiger  $\mu\text{m}$ ) konventionell aus  $\text{SiH}_4$  durch CVD (chemical vapour deposition) auf einem Trägermaterial wie etwa Metallblech, Glas oder Kunststoff abgeschieden. Die Vorteile dieser Methoden liegen im Wesentlichen bei der Tatsache, dass weniger Silizium verarbeitet wird und außerdem kein Zersägen von Siliziumblöcken notwendig ist, das mit hohen Materialverlusten verbunden ist. Grundsätzlich können Dünnschichtsolarzellen wesentlich kostengünstiger hergestellt werden, haben jedoch den Nachteil, dass sie im Allgemeinen niedrigere Wirkungsgrade als auf Wafern basierende Solarzellen aufweisen.

Weiters wird zwischen der Hochtemperaturabscheidung bei etwa  $1100^\circ\text{C}$ , die multikristallines Silizium ergibt, jedoch auch entsprechende Anforderungen an das verwendete Substrat stellt, und der Niedertemperaturabscheidung bei Temperaturen unter  $600^\circ\text{C}$ , die (ohne anschließende Rekristallisation) zu mikro- bzw. nanokristallinem oder amorphem Silizium führt.

---

<sup>1</sup> S. Bau, *Dissertation*, Universität Konstanz 2003

<sup>2</sup> J. Schmidt, *Vortrag FVS Workshop Photovoltaik: Materialforschung in Deutschland 2003*, 8



Solarzellen aus amorphem Silizium (a-Si bzw. a-Si:H, Silizium enthält noch ca. 10 - 20 % Wasserstoff) haben die Vorteile, dass sie aufgrund der niedrigen Abscheidungstemperaturen (Energieverbrauch, kostengünstige Substrate) weniger Kosten verursachen und außerdem in großen Abmessungen vor allem für gebäudeintegrierte Photovoltaikanlagen verwendet werden können. Darüber hinaus nimmt bei höheren Betriebstemperaturen der Wirkungsgrad weniger stark ab als bei Solarzellen aus kristallinem Silizium.

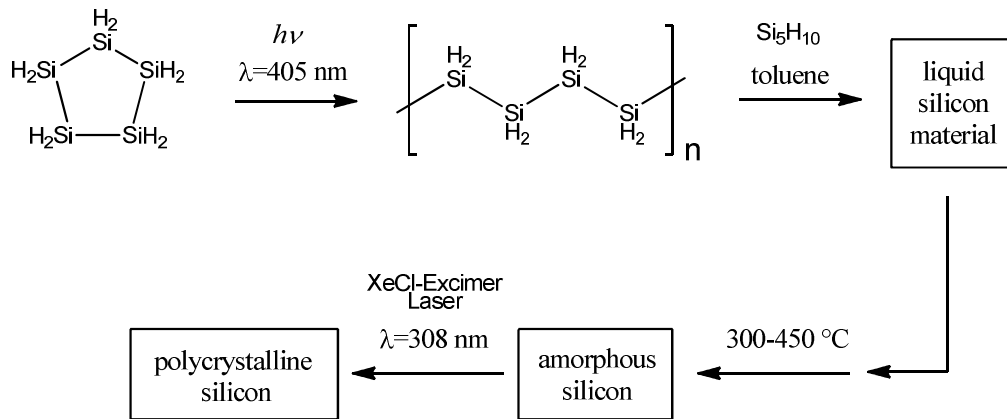
Eine weitere Methode zur Herstellung von Halbleitermaterialien bietet die Abscheidung aus der Flüssigphase, die bisher hauptsächlich auf dem Gebiet der organischen Elektronik eingesetzt wurde, jedoch auch für siliziumbasierte Systeme großes Potential bietet. Im Vergleich zum CVD-Verfahren könnten die Kosten durch effizientere Nutzung des Materials, geringeren Energieverbrauch und Vereinfachung des Herstellungsprozesses und der benötigten Fertigungsanlagen deutlich gesenkt werden.<sup>3</sup> Außerdem ermöglicht diese Art der Abscheidung die großflächige Herstellung von Schichten.

Eine Möglichkeit wird in Schema 1 schematisch dargestellt und geht von einem Cyclopentasilan ( $\text{Si}_5\text{H}_{10}$ ) Precursormaterial als Basis aus<sup>4</sup>. Durch UV-Bestrahlung kommt es zur Bildung eines Silangemisches mit einer mittleren Molmasse ( $M_w$ ) von ca. 2600 g/mol aufgrund der stattfindenden ringöffnenden Oligomerisierung. In organischen Lösungsmitteln sind diese Silane weitgehend unlöslich, können jedoch in Cyclopentasilan und auch in einer Mischung aus Cyclopentasilan und Toluol gelöst werden, welches das sogenannte „liquid silicon material“ darstellt. Dieses kann mittels konventioneller Beschichtungsmethoden, wie etwa Spincoating oder Tintenstrahldruck, auf ein Substrat aufgebracht und bei 300 – 400°C in amorphes Silizium umgewandelt werden. In weiterer Folge wird durch Kristallisation mittels Laserbestrahlung polykristallines Silizium mit günstigeren elektronischen Eigenschaften erhalten.

---

<sup>3</sup> S. Wieber, M. Patz, R. Carius, T. Bronger, M. Cölle, *WO 2011/061106 A2*, **2011**

<sup>4</sup> T. Shimoda, Y. Matsuki, M. Furusawa, T. Aoki, I. Yudasaka, H. Tanaka, H. Iwasawa, D. Wang, M. Miyasaka, Y. Takeuchi, *Nature* **2006**, 440, 783



**Schema 1:** Herstellung von Siliziumschichten ausgehend von  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$

Eine Schichtenabscheidung aus Flüssigphasen zeigten auch *Tanaka et al.* indem sie ebenfalls wie in Schema 1 dargestellt das "liquid silicon material" aus CPS synthetisierten. Anschließend stellten sie auf zwei unterschiedlichen Wegen phosphordotierte Halbleiter (n-Typ) her. In der ersten Methode wurde weißer Phosphor im „liquid silicon material“ nach dem Polymerisationsprozess gelöst, mittels Spincoating abgeschieden und getempert. In der zweiten Methode wurde der weiße Phosphor bereits im CPS gelöst und war Bestandteil der Polymerisation.<sup>5</sup>

Ein US-Patent von 2003 zeigt die Herstellung von qualitativ hochwertigeren und temperaturresistenteren Siliziumschichten mittels hochmolekularen Siliziumpolymeren aus einer Flüssigphase ausgehend von CPS. Die erforderlichen hochmolekularen Polymere werden hierbei durch UV-Bestrahlung bei bestimmten Wellenlängen hergestellt.<sup>6</sup>

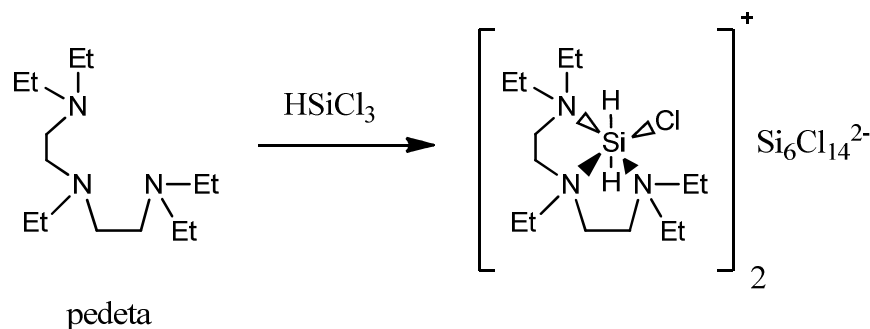
Eine weitere Methode zur Herstellung von Siliziumschichten aus der Flüssigphase bietet die Methode von *Han et al.* deren Idee es war  $\text{Si}_6\text{H}_{12}$  als Precursormaterial für die Herstellung von anorganischen Halbleitermaterialien zu verwenden.<sup>7</sup> Um p- bzw. n-Halbleiter herzustellen wurde  $\text{Si}_6\text{H}_{12}$  zum einen mit Organoborverbindungen und zum anderen mit Phosphorderivaten dotiert. Eine geeignete Synthese von  $\text{Si}_6\text{H}_{12}$  mit einer Ausbeute von 95 % lieferten *Boudjouk et al.* über die Synthese von  $[\text{pedeta}^+\text{H}_2\text{SiCl}^+]_2[\text{Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}]$  durch Umsetzung

<sup>5</sup> H. Tanaka, H. Iwasawa, D. Wang, N. Toyoda, T. Aoki, I. Yudasaka, Y. Matsuki, T. Shimoda, M. Furusawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, 46, L886

<sup>6</sup> T. Aoki, M. Furusawa, Y. Matsuki, H. Iwasawa, Y. Kateuchi, *US 7,223,802 B2*, **2007**

<sup>7</sup> S. Han, X. Dai, P. Loy, J. Lovaasen, J. Huether, J. M. Hoey, A. Wagner, J. Sandstrom, D. Bunzow, O. F. Swenson, I. S. Akhatov, D. L. Schulz, *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, 354, 2623

von  $\text{HSiCl}_3$  und pedeta in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 40 - 45 °C für 48 h (Gleichung 1) und anschließender Reduktion dieses Komplexes mit  $\text{LiAlH}_4$ .<sup>8</sup>



Einen weiteren Fortschritt bezüglich Bandlückenoptimierung in der Solarzellentechnologie zeigt ein US - Patent von 2007 von *Nakajima et al.*. Sie beobachteten, dass eine optimale Bandlücke durch Dotierung mit Germanium hervorgerufen werden kann. In einem energieintensiven Prozess stellten sie eine multikristalline Silizium-Germanium-Legierung her, die zur Schichtenherstellung von Solarzellen verwendet wurde. Die Dotierung mit Germanium bewirkte eine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften des verwendeten Materials, sodass es möglich war eine erhöhte Absorption im roten Spektralbereich zu erreichen, was eine höhere Lichtausbeute zur Folge hatte. Die Abscheidung der Schichten wurde in diesem Fall aus der Gasphase unter Vakuum durchgeführt, was sehr hohe Kosten und großen apparativen Aufwand mit sich brachte. Daher kam 2010 von *Stützel und Fahrner* im Auftrag der Evonik Degussa GmbH die Idee die Abscheidung der Schichten aus der Flüssigphase durchzuführen und eine polymorphe Silizium-Germanium-Schicht zu erstellen indem Formulierungen verwendet werden, die Silizium- und Germaniumverbindungen enthalten. Den polymorphen Charakter erreichten sie mit einer abschließenden UV-Bestrahlung und/oder thermischen Behandlung.<sup>9</sup>

Eine elegantere und kostenreduzierende Methode wäre die Schichtenherstellung aus flüssiger Phase unter Verwendung von germaniumdotierten Hydrosilanen die bereits eine kovalente Bindung des Germaniums zum Silizium aufweisen. Die wesentlichen Anforderungen an

<sup>8</sup> S. B. Choi, B. K. Kyu, P. Boudjouk, D. G. Grier, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8117

<sup>9</sup> B. Stützel, W. Fahrner *WO 2010/125081 A2*, **2010**

potentielle Dotierstoffe sind dabei: Eine möglichst geringe Flüchtigkeit der Verbindung, um eine Verdampfung vor der thermischen Zersetzung zu vermeiden, ein möglichst geringer Kohlenstoffgehalt und ein definierter Gehalt sowie eine möglichst homogene Verteilung des Dotierelementes.

Aus diesem Grund war das Ziel der vorliegenden Arbeit verschiedene Hydrosilane und Hydrosilylgermane zu synthetisieren, wobei das leicht verfügbare Neopentasilan ( $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ ) den Ausgangsstoff darstellen sollte. Bei erfolgreicher Synthese sollten diese Verbindungen zur Abscheidung von germaniumdotierten Siliziumschichten aus der flüssigen Phase herangezogen und deren Halbleitereigenschaften untersucht werden. Eine große Problematik stellt dabei im Syntheseverlauf die Instabilität der Ge – Si - Bindung dar. Aus diesem Grund kommt ein großer Teil dieser Arbeit der Untersuchung der Stabilitäten und Reaktivitäten aller synthetisierten Silylgermaniumverbindungen zu.

## 2. Literaturübersicht

### 2.1. Synthese höherer Hydrosilane

Aufgrund der Weiterentwicklungen in der Halbleitertechnik stieg das Interesse an Hydrosilanen und deren Derivaten rasant an. Hydrosilane, vor allem solche, die mit funktionellen Gruppen verknüpft sind, waren lange Zeit hauptsächlich Gegenstand theoretischer Untersuchungen. Die wichtigsten Ausnahmen bildeten unter anderem einerseits die von *F. Fehér* an der Universität Köln, andererseits die an diesem Institut durchgeführten Arbeiten, auf die in der folgenden Literaturübersicht noch näher eingegangen wird.

Die Chemie der Siliziumwasserstoffverbindungen, der Silane, wird vor allem unter dem Gesichtspunkt der Analogie zu den Kohlenwasserstoffen betrachtet. Vor allem die unsubstituierten Silane, in Abgrenzung zu ihren Derivaten wie den Organosilanen auch als Hydrosilane bezeichnet, zeigen jedoch besonders deutlich die Unterschiede zwischen Silizium und Kohlenstoff.<sup>10,11</sup> Entgegengesetzt zu den analogen Kohlenstoffverbindungen (Alkane), die chemisch weitestgehend inert sind, stellen die Hydrosilane hochreaktive Verbindungen dar, wobei kürzerkettige Silane mit Luftsauerstoff unter spontaner Selbstentzündung reagieren.

Bei der Betrachtung der Elektronegativitäten, die für Kohlenstoff 2,50, für Silizium 1,74 und für Wasserstoff 2,20 betragen (nach *Allred* und *Rochow*), zeigt sich der Grund für dieses gänzlich unterschiedliche Verhalten. Somit ergibt sich für Silizium eine umgekehrte Polarität der Element-Wasserstoffbindung, nämlich  $\text{Si}^{\delta+}\text{-H}^{\delta-}$  im Vergleich zum Kohlenstoff  $\text{C}^{\delta-}\text{-H}^{\delta+}$ . Folglich kann durch nukleophilen Angriff auf das Siliziumatom im Gegensatz zur C-H-Bindung eine Spaltung der Si-H-Bindung stattfinden.

Weiters kann Silizium im Gegensatz zum Kohlenstoff tetravalent als koordinativ ungesättigt angesehen werden. Die Neigung, mit geeigneten Donoren hypervalente Verbindungen bzw. Addukte zu bilden, ermöglicht am Silizium eine besonders rasch ablaufende Substitution vom Typ  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

---

<sup>10</sup> J. Y. Corey, in: S. Patai, Z. Rappoport (Ed.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, John & Sons, Inc. **1989**, 1

<sup>11</sup> R. Janoschek, *Chem. unserer Zeit* **1988**, 22, 128

Schließlich ist die Si-Si-Bindung aufgrund der unterschiedlichen kovalenten Radien (Kohlenstoff: 77 pm; Silizium: 111 pm) im Vergleich zur C-C-Bindung wesentlich schwächer. Demgegenüber sind Bindungen zu elektronegativen Elementen wie Halogenen, Stickstoff oder Sauerstoff bei Silizium wesentlich stärker als bei Kohlenstoff. Eine der stärksten bekannten Einfachbindungen stellt die Si-F-Bindung dar. Diese Tatsache stellt eine starke Tendenz der Siliziumverbindung zur Bildung der äußerst stabilen Si-Halogen- oder Si-O-Bindungen auf Kosten der schwächeren Si-Si-, Si-C-, Si-N- oder Si-H-Bindungen dar.

Aus diesen Gründen stellt die Synthese höherer Hydrosilane ein Problem dar, für das nach wie vor keine vollauf zufriedenstellende Lösung gefunden wurde; aus der Fachliteratur ist eine Reihe von Methoden bekannt, von denen allerdings bis heute keine im technischen Maßstab umgesetzt wurde. Aus diesem Grund und angesichts der in Aussicht stehenden Anwendungen im Bereich der Halbleitertechnik wird das Gebiet gerade in jüngerer Zeit relativ intensiv beforscht, ohne dass allerdings ein entscheidender Durchbruch erzielt worden wäre. Im Folgenden soll ein Überblick über die vorliegende Literatur geboten werden, wobei kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben wird. Vorwiegend werden Arbeiten zitiert, die entweder für die vorliegende Arbeit oder für die Chemie der Silane im Allgemeinen von besonderer Relevanz sind; eine umfassendere Aufstellung vor allem auch der neueren Literatur findet sich an anderer Stelle.<sup>12,13,14</sup>

### 2.1.1. Synthese durch saure Hydrolyse von Siliziden

Bereits 1902 konnten *Moisson* und *Smiles* als erstes höheres Hydrosilan, Disilan ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) neben Monosilan ( $\text{SiH}_4$ ) in dem aus der Zersetzung von Magnesiumsilizid mit wässriger HCl erhaltenen Produktgemisch nachweisen (Gleichung 2).<sup>15,16</sup>

---

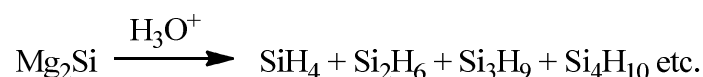
<sup>12</sup> C. Walkner, *Diplomarbeit*, TU Graz **2007**

<sup>13</sup> C. Walkner, *Dissertation*, TU Graz **2011**

<sup>14</sup> a) E. Hengge in: *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 15(B1)*, (Ed.: U. Krücker), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1982**, 203; b) J. H. Lorenz, *Sol. Energy Res. Inst., Report, Energy Res. Abstr.* **1984**, 9, Abstr. No. 18359; c) H. G. Horn, *Chemikerzeitung* **1986**, 4, 142

<sup>15</sup> H. Moisson, S. Smiles, *Compt. Rend.* **1902**, 134, 569

<sup>16</sup> H. Moisson, S. Smiles, *Compt. Rend.* **1902**, 134, 1549



2

Lebeau fand heraus, dass das auf diese Weise erhaltene Disilan mit höheren Silanen verunreinigt war, hielt diese allerdings fälschlicherweise für Disilen ( $\text{Si}_2\text{H}_4$ ).<sup>17</sup> Stock führte weitere umfassende Untersuchungen der Reaktion durch und konnte die Silane bis zum Tetrasilan ( $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ ) isolieren und charakterisieren sowie Pentasilan ( $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ ) und Hexasilan ( $\text{Si}_6\text{H}_{14}$ ) nachweisen.<sup>18,19,20</sup> Johnson stellte fest, dass die Verwendung einer Lösung von  $\text{NH}_4\text{Br}$  in flüssigem Ammoniak anstelle von wässriger  $\text{HCl}$  die Ausbeute an Silanen deutlich erhöht, den Anteil höherer Silane im Produktgemisch allerdings erheblich verringert.<sup>21,22</sup>

Der Einsatz der präparativen Gaschromatographie ermöglichte es, die Silane bis zum Octasilan ( $\text{Si}_8\text{H}_{20}$ ) einschließlich einer Reihe von verzweigten Isomeren aufzutrennen und zu identifizieren.<sup>23</sup> Fehér beschäftigte sich intensiv mit der Weiterentwicklung der Hydrolyse von  $\text{Mg}_2\text{Si}$  unter Verwendung wässriger Schwefel- oder Phosphorsäure. Die Umsetzung wurde auch in halbertechnischem Maßstab durchgeführt, um größere Mengen an höheren Silanen, deren Anteil am entstehenden Silangemisch sehr gering ist, zu erhalten; dadurch konnten die Silane bis zum Pentadecasilan ( $\text{Si}_{15}\text{H}_{32}$ ) identifiziert werden.<sup>24,25,26</sup> Die unverzweigten Silane bis zum Heptasilan ( $\text{Si}_7\text{H}_{16}$ ) sowie die verzweigten Verbindungen 2-Silyltrisilan, 2-Silyltetrasilan und 2-Silylpentasilan wurden isoliert und charakterisiert.<sup>27,28</sup>

<sup>17</sup> P. Lebeau, *Compt. Rend.* **1909**, 148, 43

<sup>18</sup> A. Stock, C. Somieski, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1916**, 49, 111

<sup>19</sup> A. Stock, P. Stiebeler, F. Zeidler, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1923**, 56, 1695

<sup>20</sup> A. Stock, *Z. Electrochem.* **1926**, 32, 341

<sup>21</sup> W. C. Johnson, T. R. Hogness, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 1252

<sup>22</sup> W. C. Johnson, S. Isenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 1349

<sup>23</sup> K. Borer, C.S.G. Phillips, *Proc. Chem. Soc.* **1959**, 189

<sup>24</sup> F. Fehér, G. Kuhlorsch, H. Luleich, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1960**, 303, 283

<sup>25</sup> F. Fehér, D. Schinkitz, J. Schaaf, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1971**, 383, 303

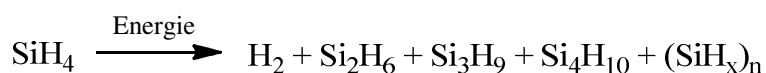
<sup>26</sup> F. Fehér, H. Baier, B. Enders, M. Krancher, J. Laakmann, F. J. Ocklenburg, D. Skrodski, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1985**, 530, 191

<sup>27</sup> F. Fehér, P. Hädicke, H. Frings, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1973**, 9, 931

<sup>28</sup> F. Fehér, D. Skrodzki, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1974**, 10, 577

### 2.1.2. Synthese durch Einwirkung von Energie auf SiH<sub>4</sub>

Eine weitere Möglichkeit der Synthese höherer Silane besteht in der Einwirkung verschiedener Formen von Energie auf Monosilan, wodurch es unter Abspaltung von Wasserstoff zum Aufbau längerer Silanketten kommt:



3

Auch die Umsetzung von Di- oder Trisilan zu noch höheren Silanen ist möglich. Der Vorteil dieser Methoden liegt darin, dass keine weiteren Reagenzien benötigt werden, wodurch im Vergleich zu anderen Methoden weniger Verunreinigungen im Produktgemisch zu erwarten sind. Allerdings werden im Allgemeinen polymere Siliziumsubhydride bzw. amorphes Silizium als Nebenprodukte gebildet.

Die einfachste Möglichkeit besteht darin, die Energie thermisch zuzuführen: Bereits 1952 gelang es *Fritz*, durch Pyrolyse von Monosilan Disilan zu erhalten.<sup>29</sup> Unter Verwendung von Disilan als Ausgangsmaterial konnte Trisilan und durch Pyrolyse von Trisilan wiederum Tetrasilan hergestellt werden.<sup>30</sup> Kinetische Untersuchungen der Pyrolyse von Mono-<sup>31</sup> Di-<sup>32</sup> und Trisilan<sup>33</sup> führten zur Formulierung von Reaktionsmechanismen, die die intermediäre Bildung von Silylen (:SiH<sub>2</sub>) und dessen anschließende Insertion in Si-H-Bindungen unter Bildung höherer Silane beinhalten. Für die Zersetzung von Monosilan wurde auf der Basis von Experimenten unter Verwendung von Gemischen aus Monosilan und deuteriertem Monosilan (SiD<sub>4</sub>) allerdings auch ein radikalischer Mechanismus postuliert.<sup>34</sup>

Eine weitere Möglichkeit der Energiezufuhr besteht darin, Monosilan in einem Ozonisator einer stillen elektrischen Entladung auszusetzen, wodurch ebenfalls ein Gemisch aus Di- und

---

<sup>29</sup> G. Fritz, *Z. Naturforsch. B* **1952**, 7, 507

<sup>30</sup> E. M. Tebben, M. A. Ring, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1787

<sup>31</sup> J. H. Purnell, R. Walsh, *Proc. Chem. Soc. A* **1966**, 293, 543

<sup>32</sup> M. Bowrey, J. H. Purnell, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2594

<sup>33</sup> A. J. Vanderwielen, M. A. Ring, H. E. O'Neal, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 993

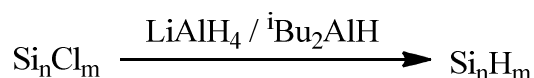
<sup>34</sup> M. A. Ring, M. J. Puentes, H. E. O'Neal, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4845



Trisilan sowie geringen Mengen an höheren Silanen erhalten werden kann.<sup>35,36</sup> Aus einem Gemisch aus Mono- und Disilan konnten unter ähnlichen Bedingungen höhere, hauptsächlich verzweigte Silane mit bis zu sieben Siliziumatomen gewonnen und gaschromatographisch aufgetrennt werden.<sup>37</sup> Eine ähnliche Methode wurde verwendet, um - in Hinblick auf Anwendungen in der Halbleitertechnik - hochreines Di- und Trisilan herzustellen.<sup>38</sup>

Schließlich kann Monosilan auch photochemisch zu höheren Silanen umgesetzt werden, beispielsweise wurden nach Bestrahlung mit UV Licht unter Verwendung von Quecksilber als Photosensibilisator Di- und Trisilan neben geringen Mengen an höheren Silanen erhalten.<sup>39</sup> Auch durch Bestrahlung im Infrarotbereich mittels eines gepulsten TEA-CO<sub>2</sub> - Lasers konnten Gemische von höheren Silanen hergestellt werden.<sup>40</sup> Experimente, in denen Gemische aus SiH<sub>4</sub> und SiD<sub>4</sub> photochemisch sowie unter Einwirkung von elektrischen Entladungen umgesetzt wurden, führten ebenfalls zur Formulierung eines Reaktionsmechanismus unter Beteiligung von Silylen,<sup>41</sup> allerdings konnte auch ein radikalischer Mechanismus nicht ausgeschlossen werden.<sup>34</sup>

### 2.1.3. Synthese durch Hydrierung von Chlorsilanen



4

Einen einfachen Zugang zu den entsprechenden Hydrosilanen stellt die Umsetzung von Chlorsilanen mit verschiedenen Hydrierungsmitteln dar (Gleichung 4). Diese Methode ist jedoch einerseits durch die Verfügbarkeit der chlorierten Vorstufen, andererseits gerade bei höheren Silanen durch das Auftreten von Nebenreaktionen unter Spaltung von

<sup>35</sup> E. J. Spanier, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 432

<sup>36</sup> S. D. Gokhale, J. E. Drake, W. L. Jolly, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, 27, 1911

<sup>37</sup> T. D. Andrews, C. S. G. Phillips, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1, 46

<sup>38</sup> M. Akhtar, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1986**, 16, 729

<sup>39</sup> H. Niki, G. J. Mains, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 304

<sup>40</sup> P. A. Longeway, F. W. Lampe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6813

<sup>41</sup> M. A. Ring, G. D. Beverly, F. H. Koester, R. P. Hollandsworth, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2033

Si-Si-Bindungen limitiert. *Schlesinger* führte erstmals 1947 eine derartige Synthese durch, wobei unter anderem Hexachlordisilan ( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ) mit Lithiumaluminiumhydrid ( $\text{LiAlH}_4$ ) zu Disilan umgesetzt wurde.<sup>42</sup> In analoger Weise konnte später aus Octachlortrisilan ( $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ ) Trisilan hergestellt werden.<sup>43</sup> n-Tetrasilan wurde aufgrund der mangelnden Verfügbarkeit der Vorstufe n- $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$  in reiner Form durch Hydrierung von 1,4-Dibromsilan mit  $\text{LiAlH}_4$  synthetisiert.<sup>44</sup>

Durch Hydrierung von Dodecachlorneopentasilan ( $(\text{SiCl}_3)_4\text{Si}$ ), das durch katalytische Umlagerung von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  oder  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  zugänglich ist erhielt *Höfler*<sup>45</sup> mit  $\text{LiAlH}_4$  Neopentasilan ( $(\text{SiH}_3)_4\text{Si}$ ).<sup>46</sup> Die Ausbeuten waren allerdings gering, da bei der Reaktion mit  $\text{LiAlH}_4$  durch Spaltung von Si-Si-Bindungen große Mengen an Nebenprodukten gebildet wurden. Diisobutylaluminiumhydrid anstelle von  $\text{LiAlH}_4$  stellte eine entscheidende Verbesserung der Synthese von Neopentasilan dar, da die Hydrierung praktisch ohne Nebenreaktionen ermöglicht wurde.<sup>47</sup> *Hengge* konnte mit Cyclopentasilan ( $\text{Si}_5\text{H}_{10}$ )<sup>48,49</sup> und Cyclohexasilan ( $\text{Si}_6\text{H}_{12}$ )<sup>50</sup> erstmals zyklische Silane darstellen; hierbei konnten deutlich höhere Ausbeuten erzielt werden, da es bei der Hydrierung von zyklischen Halogensilanen kaum zur Spaltung von Si-Si-Bindungen kommt. Allerdings ist die Synthese der Ausgangsmaterialien nicht unproblematisch, da hierfür zunächst  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$  bzw.  $\text{Si}_6\text{Ph}_{12}$  durch Kupplung von  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  mit Alkalimetallen hergestellt und dann zu  $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$  oder  $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$  bzw.  $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$  halogeniert werden müssen.

Einen einfacheren Zugang zu  $\text{Si}_6\text{H}_{12}$  bietet ein von *Boudjouk* entwickelter, alternativer Syntheseweg für  $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$ :<sup>51</sup> Durch Disproportionierung von Trichlorsilan in Gegenwart von Pentaethyldiethylentriamin (pedeta) bildet sich der Komplex  $[\text{pedeta H}_2\text{SiCl}^+]_2[\text{Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}]$ . Das Anion  $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$ , ein Komplex aus  $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$  und zwei Chloridionen, kann mit  $\text{LiAlH}_4$  in guten Ausbeuten zu  $\text{Si}_6\text{H}_{12}$  umgesetzt werden.

---

<sup>42</sup> A. E. Finhold, A. C. Bond, Jr., K. E. Wilzbach, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2692

<sup>43</sup> P. P. Gaspar, C. A. Levy, G. M. Adair, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1272

<sup>44</sup> A. Haaland, K. Rypdal, H. Stüger, H. V. Volden, *Acta Chem. Scand.* **1994**, 48, 46

<sup>45</sup> G. Urry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, 26, 409

<sup>46</sup> F. Höfler, R. Jannach, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1973**, 9, 723

<sup>47</sup> J. P. Cannady, X. Zhou, *WO/2008/051328*, **2008**

<sup>48</sup> E. Hengge, G. Bauer, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 304

<sup>49</sup> E. Hengge, G. Bauer; *Monatsh. Chem.* **1975**, 106, 503

<sup>50</sup> E. Hengge, D. Kovar; *Angew. Chem.* **1977**, 89, 417

<sup>51</sup> S. B. Choi, B. K. Kim, P. Boudjouk, D. G. Grier, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8117

#### 2.1.4. Weitere Synthesemethoden

Neben den bereits genannten wurden in der Literatur noch einige weitere Methoden zur Synthese höherer Hydrosilane vorgeschlagen, die allerdings auf vergleichsweise geringe Bedeutung besitzen.

Die Direktsynthese von Silanen aus den Elementen Silizium und Wasserstoff in Gegenwart schwefelhaltiger Katalysatoren wird von einem japanischen Patent aus dem Jahr 1962 beschrieben.<sup>52</sup> Durch Umsetzung von SiO mit wässriger HF konnte ein Gemisch von Monosilan und höheren Silanen erhalten werden;<sup>53</sup> auch die Behandlung von polymerem  $(\text{SiF}_2)_n$  mit HF führte zu ähnlichen Ergebnissen.<sup>54</sup> Eine weit verbreitete Methode zur Darstellung von oligomeren und polymeren Organosilanen ist die katalytische dehydrierende Kupplung von organosubstituierten Monosilanen; welche ebenso für die Synthese von höheren Hydrosilanen durch Oligomerisierung von  $\text{SiH}_4$  eingesetzt wurde.<sup>55,56</sup>

### 2.2. Synthese von Hydrogermaniumverbindungen

In den Synthesemethoden von Germanium- und Siliziumwasserstoffen besteht große Ähnlichkeit. Die Zahl der bekannten Germaniumhydride ist jedoch auf Grund der Instabilität vieler Verbindungen wesentlich kleiner als die entsprechender Silane. Des Weiteren bestehen wie im Falle der Homolgen C und Si auch zwischen Si und Ge signifikante Unterschiede im chemischen Verhalten. So ist durch die im Vergleich zu Si deutlich höhere Elektronegativität des Germaniumatoms der hydridische Charakter von Germaniumhydriden beträchtlich verringert. Dies äußert sich z.B. in der unerwartet geringen Oxidationsempfindlichkeit der Germane. Beispielsweise ist  $\text{GeH}_4$  bei Kontakt mit Luft im Gegensatz zu  $\text{SiH}_4$  nicht pyrophor,  $\text{O}_2/\text{GeH}_4$ -Gemische niedrigen Druckes reagieren erst bei 320 °C langsam miteinander. Auch  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  reagiert deutlich langsamer mit Sauerstoff als Disilan, die Oxidation zu  $\text{GeO}_2$  erfolgt

<sup>52</sup> K. Tachiki, Y. Yamashita (Showa), *JP 36021507*, **1961**

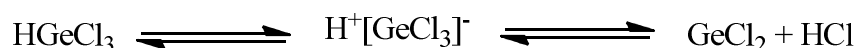
<sup>53</sup> P. L. Timms, C. S. G. Phillips, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 606

<sup>54</sup> P. L. Timms, R. A. Kent, T. C. Ehlert, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2824

<sup>55</sup> Y. Okumura, K. Takatsuna, J. Yagihashi (Tonen Sekiyukagaku KK), *JP 0218451*, **1990**

<sup>56</sup> N. Brausch, A. Ebberts, G. Stochniol, M. Trocha, Y. Önal, J. Sauer, B. Stützel, D. Wolf, H. Stüger, *WO/2010/003729 A1*, **2010**

erst bei  $T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ebenso unerwartet ist die stark herabgesetzte Hydrolyseempfindlichkeit sowohl des Monogermans (stabil auch gegen 30 % NaOH und 1 M HBr) als auch der höheren Germane wie  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  und  $\text{Ge}_3\text{H}_8$ .<sup>57</sup> Weiters lassen sich Moleküle des Typs  $\text{H}_x\text{GeCl}_{4-x}$  auf Grund der geringen Elektronegativitätsdifferenz von H und Ge als schwache Säuren beschreiben.<sup>58</sup> Für  $\text{HGeCl}_3$  existiert dabei ein Gleichgewicht entsprechend Gleichung 5 das durch Zugabe von koordinierenden Reagenzien nach rechts verschoben wird, wodurch sich die Reaktivität deutlich veränderte.



5

Das Etheraddukt  $(\text{Et}_2\text{O})_2\cdot\text{HGeCl}_3$  reagiert daher im Gegensatz zu reinem  $\text{HGeCl}_3$  mit Magnesium unter Wasserstoffentwicklung. Mit Aminobasen B wie Pyridin bildet  $\text{HGeCl}_3$  salzartige Verbindungen des Typs  $[\text{BH}]^+\text{GeCl}_3^-$ .<sup>59</sup>

Germylene sind auf Grund der höheren Neigung des Germaniums zur Ausbildung der Oxidationsstufe 2 stabiler und leichter zugänglich als die entsprechenden Silylene. So ist monomeres  $\text{Cl}_2\text{Si}$ : nur bei geringem Druck in der Gasphase oder bei niedriger Temperatur für kurze Zeit beständig und lässt sich nur in Komplexen stabilisieren, während  $\text{Cl}_2\text{Ge}$ : bei Raumtemperatur stabile Addukte mit einfachen Donormolekülen wie Dioxan bildet, die als Germylenequelle verwendet werden können und typische carbenoidanaloge Folgereaktionen wie Insertion in Metall-Halogenbindungen<sup>60</sup> zeigen. Im Gegensatz zu Diorganogermylenen  $\text{R}_2\text{Ge}$ : oder  $\text{Cl}_2\text{Si}$ : inseriert  $\text{Cl}_2\text{Ge}$ : jedoch nicht in Si-H-Bindungen.<sup>61</sup>

Auf Grund der geringeren Bindungsenergien der Ge-Ge bzw. Ge-H-Bindung zerfallen Germaniumwasserstoffe bei deutlich niedrigeren Temperaturen als die analogen Siliziumverbindungen. So beginnt der thermische Zerfall von  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  bereits bei  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$

<sup>57</sup> a) E. G. Rochow in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, A. F. Trotman-Dickinson (ed); Pergamon Press **1973**, S. 19. b) H. G. Horn, *Chemikerzeitung* **1986**, Nr. 4, 142

<sup>58</sup> a) V. F. Mironov, T. K. Gar, *Organometal. Chem. Rev. A*, **1968**, 3, 311. b) S. Kolesnikov, S. N. Tandura, O. M. Nefedov in *The Chemistry of Organic Germanium Tin and Lead Compounds*, (Ed. Z. Rappoport), Wiley **2002**, p. 1485

<sup>59</sup> S. Nogai, A. Schriewer, H. Schmidbaur, *DaltonTrans.* **2003**, 3165

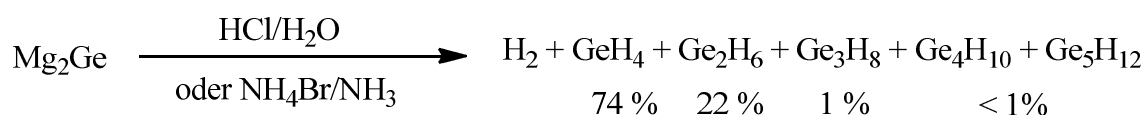
<sup>60</sup> A. C. Filippou, J. G. Winter, G. Kociok-Ktihn, L. Hinz, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 35

<sup>61</sup> K. S. Nosov, P. S. Koroteev, M. P. Egorov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2002**, 51, 1325

(Zerfallstemperatur  $\text{Si}_2\text{H}_6 > 300^\circ\text{C}$ <sup>62</sup>), höhere Germane wie  $\text{Ge}_5\text{H}_{12}$  zersetzen sich bereits bei  $100^\circ\text{C}$  rasch zu  $\text{GeH}_4$  und hochpolymeren Polygermanen.<sup>57a</sup>

Die erste Germaniumhydridverbindung konnte *Vögelen* 1902 nachweisen.<sup>63</sup> Dazu versetzte er eine schwefelsaure Germaniumlösung mit Natriumamalgam oder Zink, wobei auf die Bildung von Germaniumwasserstoffen geschlossen werden konnte. Eine exakte Analyse des erhaltenen Produktes gestaltete sich jedoch als sehr schwierig. *Paneth* und *Schmidt-Hebbel* gelang es erst 1922 durch eine alternative Analysenmethode  $\text{GeH}_4$  eindeutig nachzuweisen und die Bildung höherer Hydrogermaniumverbindungen in Mengen über 2 % auszuschließen.<sup>64</sup>

Die Anfangsglieder der Reihe  $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$  konnten durch saure Hydrolyse von  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  in wässrigem Medium oder in flüssigem Ammoniak erstmals im Grammmaßstab hergestellt werden (Gleichung 6).<sup>65</sup>



6

Diese wurden kondensiert und aufwändig fraktioniert destilliert. Es stellte sich heraus, dass außer 74% an Monogerman und geringen Mengen an höheren Germanen auch das bisher unbekannte Di- und Trigerman mit einem Anteil von 22% und 1% entstanden waren.

Die Synthese von Mono-, Di- und Trigerman kann auch über die langsame Zugabe einer alkalischen Lösung von Kaliumtetrahydroborat und Germaniumdioxid zu HCl erfolgen (Gleichung 7).<sup>66</sup> Eine Auftrennung der entstandenen Hydrogermaniumverbindungen wird durch fraktionierte Destillation ermöglicht.

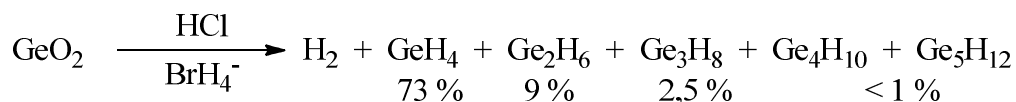
<sup>62</sup> *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry* **1982**, 15(B1), Springer Verlag, S. 193

<sup>63</sup> E. Voegelen, *Z. Anorg. Chem.* **1902**, 30, 325

<sup>64</sup> F. Paneth, E. Schmidth-Hebbel, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1922**, 55B, 2615

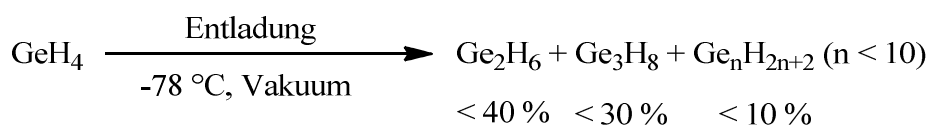
<sup>65</sup> A. Stock, K. Somieski, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1916**, 49, 111

<sup>66</sup> a) J. E. Drake, W. L. Jolly, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 379; b) *J. Chem. Soc.* **1962**, 2807



7

Während es nach einem der angegebenen Wege ohne weiteres möglich ist, größere Mengen an GeH<sub>4</sub> herzustellen, erwies sich für die Synthese höherer Germane in ausreichenden Ausbeuten die Einwirkung von elektrischen Entladungen<sup>67</sup> auf GeH<sub>4</sub> als besser geeignet:



8

Auf diesem Wege wurden aus 100 mmol GeH<sub>4</sub> unter optimierten Bedingungen zumindest 10 mmol von Ge<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> (n < 10) pro Stunde erhalten, gaschromatographisch<sup>68</sup> aufgetrennt und spektroskopisch charakterisiert werden. In Tabelle 1 sind die Mengen von Ge<sub>2</sub>H<sub>6</sub> bis Ge<sub>4</sub>H<sub>10</sub> angegeben, wobei diese je nach angelegter Spannung, Druck und Reaktionszeit variieren. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf 10 kV, 133 mbar und 1 h Reaktionszeit.

Verbindung	Ausbeute [g]
Ge <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1
Ge <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,5
Ge <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,1
Ge <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,02
Ge <sub>6</sub> H <sub>14</sub> – Ge <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	<0,02

**Tabelle 1:** Produktverteilung nach gaschromatographischer Auftrennung des Reaktionsgemisches nach Gleichung 8

<sup>67</sup> J. E. Drake, W. L. Jolly, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2807

<sup>68</sup> S. D. Gokhale, J. E. Drake, W. L. Jolly, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1965**, Vol. 27, 1911

Höhere Germane lassen sich nach einer 1973 publizierten Patentschrift auch durch die gezielte Pyrolyse von  $\text{Ge}_3\text{H}_8$  bei  $T < 300\text{ °C}$  herstellen.<sup>69</sup> Der für die gezielte Darstellung von höheren Siliziumwasserstoffen so bedeutende Zugang über die Reduktion geeigneter perhalogenierter Vorstufen mit geeigneten Reduktionsmitteln wie  $\text{LiAlH}_4$  besitzt in der Chemie des Germaniums praktisch keine Bedeutung, da keine geeigneten Ausgangsstoffe vorhanden sind. So lässt sich zwar  $\text{GeH}_4$  durch die Reduktion verschiedenster Precursoren wie  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeO}_2$  oder Germanaten  $\text{GeO}_3^{2-}$  mit Al oder B-Hydriden herstellen,<sup>57a,b</sup> eine Anwendung dieser Methoden für die Synthese höherer Germane scheitert bereits bei  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  an der mangelnden Verfügbarkeit von  $\text{Ge}_2\text{Cl}_6$ .

### 2.3. Synthese von substituierten Oligogermanen

Generell kommt es bei der Synthese von höheren Germaniumhydriden zu großen Problemen in Bezug auf Ausbeuten und Nebenproduktbildung. Daher ist in vielen Fällen die Stabilisierung mit organischen Substituenten oder Halogenen essentiell um Oligogermangerüste erfolgreich zu synthetisieren. Es ist eine Vielzahl an verzweigten und unverzweigten, linearen und cyclischen Oligogermaderivaten mit Aryl- und/oder Alkylsubstituenten von Di-, Tri- bis zu Octagermanen bekannt. Des Weiteren konnten Polygermane mit einem mittleren Molekulargewicht von bis zu  $7,4 \times 10^4$  g/mol synthetisiert werden. Die nachfolgende Literaturübersicht aus dem Review von *Amadoruge* und *Weinert* soll einen Überblick über die Synthesemethoden der zuvor genannten Verbindungen geben.<sup>70</sup>

#### 2.3.1. Synthese durch Wurtz-Kupplung

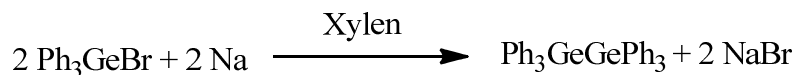
Die Wurtz-Kupplung, die für die C-C-Bindungsknüpfung eine gute Methode darstellt, findet ebenso bei der Synthese von höheren Organogermanen Verwendung. Erste Organodigermane

---

<sup>69</sup> P. Plichta, *DE2139155*, **1973**

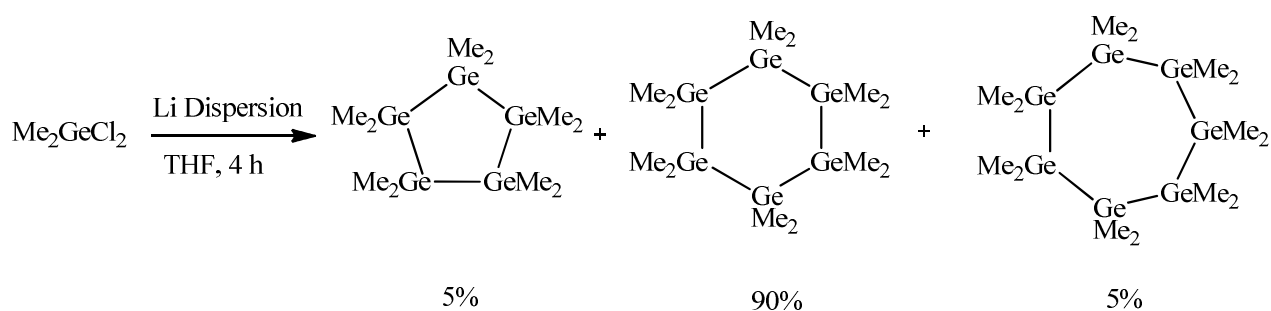
<sup>70</sup> M. L. Amadoruge, C. S. Weinert, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 4254

wie zum Beispiel  $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_3$  wurden auf diesem Weg von *Morgan* und *Drew* hergestellt, wobei die Behandlung von  $\text{Ph}_3\text{GeBr}$  mit Na-Metall zur Zielverbindung führte (Gleichung 11).<sup>71</sup>

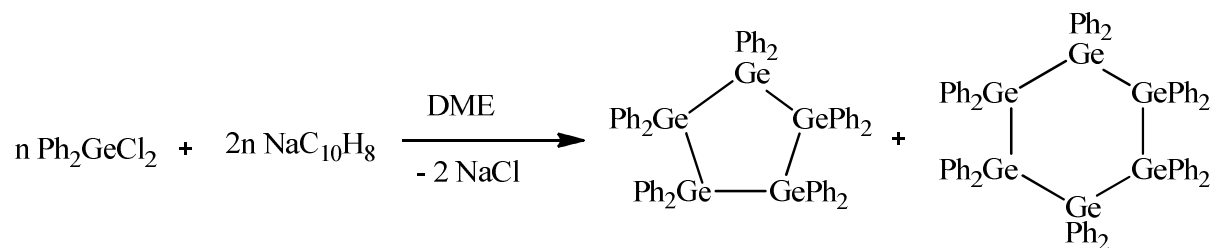


11

1972 zeigten *West et al.* die Synthese von Permethylcyclohexagerman ( $\text{Me}_2\text{Ge}$ )<sub>6</sub> (Gleichung 12) über  $\text{Me}_2\text{GeCl}_2$  mit Li-Metall.<sup>72</sup> Das perphenylierte Cyclohexa- und pentagerman wurde in gleicher Weise mit  $\text{Ph}_2\text{GeCl}_2$  und Natriumnaphtalinid (Gleichung 13) von *Neumann* und *Kühlein* 1963 und 1965 dargestellt<sup>73,74</sup>.



12



13

<sup>71</sup> G. T. Morgan, H. D. K. Drew, *J. Chem. Soc.* **1925**, 127, 1760

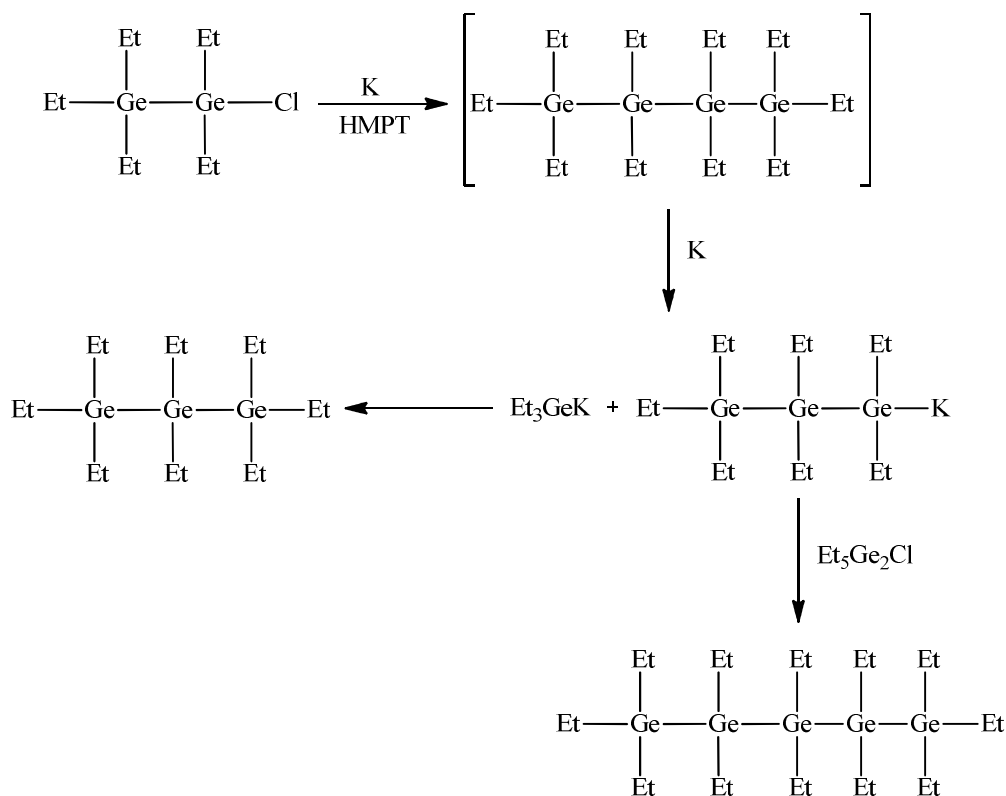
<sup>72</sup> E. Carberry, B. D. Dombek, S. C. Cohen, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 36, 61

<sup>73</sup> W. P. Neumann, K. Kühlein, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 4, 1541

<sup>74</sup> W. P. Neumann, K. Kühlein, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, 683, 1



Auch Octaethyltrigerman und Decaethylpentagerman wurden durch die Wurtz-Kupplung von Organogermaniumhalogeniden hergestellt (Gleichung 14).<sup>75,76</sup>



14

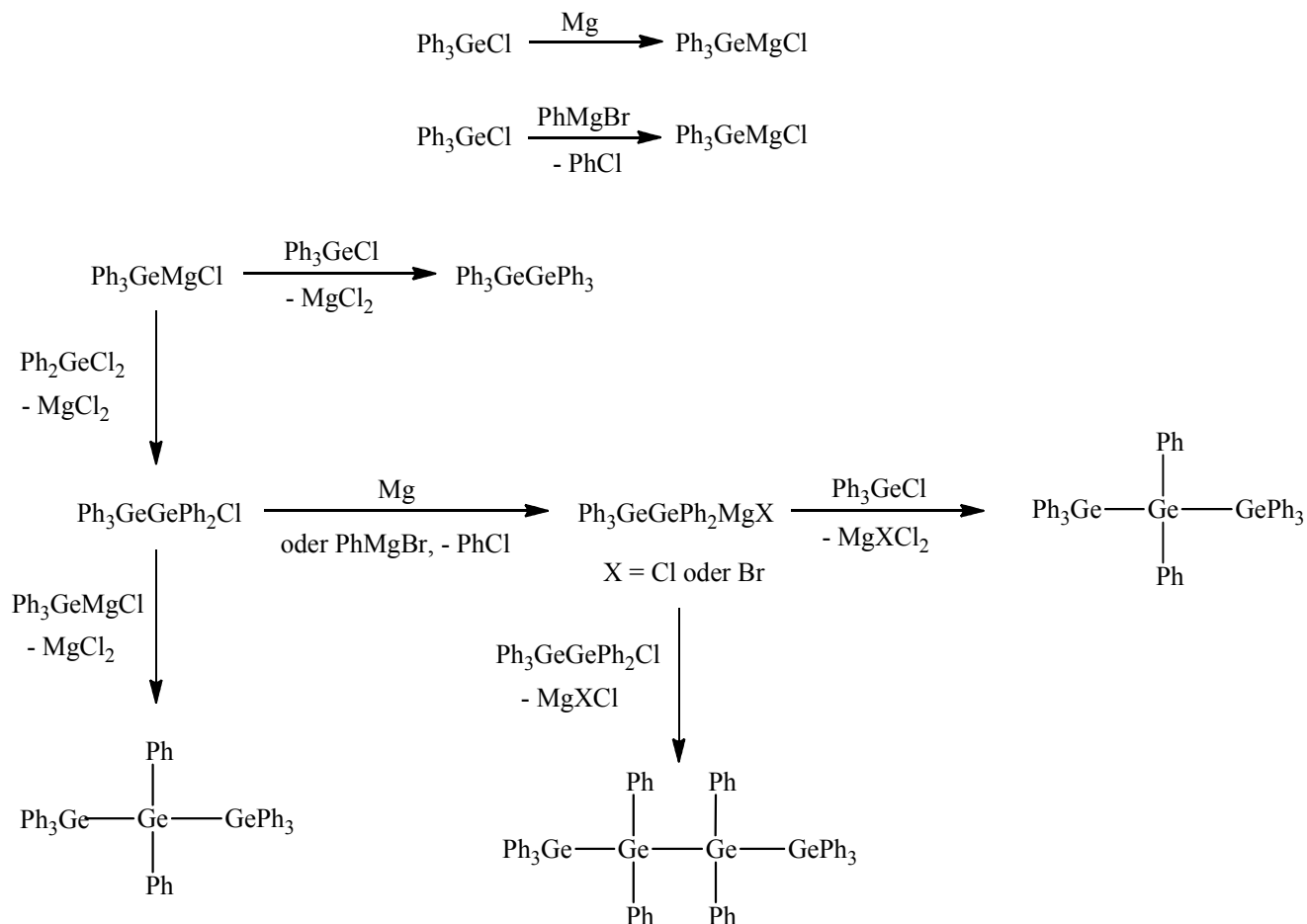
### 2.3.2. Synthese über Grignardverbindungen

Eine weitere Methode zur Synthese von Oligogermanderivaten stellt die Umsetzung von Grignardverbindungen mit entsprechenden Chlorgermanen dar, wie in Schema 2 am Beispiel von  $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_3$ ,  $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_2\text{GePh}_3$  und  $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_2\text{GePh}_2\text{GePh}_3$  gezeigt wird.<sup>77</sup>

<sup>75</sup> E. J. Bulten, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 16, P8

<sup>76</sup> E. J. Bulten, J. G. Noltes, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1972**, 91

<sup>77</sup> S. Roller, D. Simon, M. J. Dräger, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 301

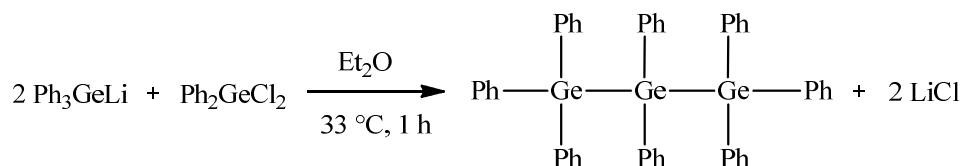


**Schema 2:** Synthese von phenylierten Oligogermanen über Grignardverbindungen

### 2.3.3. Synthese durch Salzeliminierung

Als Beispiel sei die nucleophile Substitution von  $\text{Ph}_2\text{GeCl}_2$  mit  $\text{Ph}_3\text{GeLi}$  genannt, die zur Synthese von  $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_2\text{GePh}_3$  in hohen Ausbeuten von 91% führt (Gleichung 15). Auf ähnlichem Weg wurden auch die Trigermane  $\text{Ph}_3\text{GeGeEt}_2\text{GePh}_3$  und  $\text{Et}_3\text{GeGeMe}_2\text{GeEt}_3$  erhalten.<sup>78</sup>

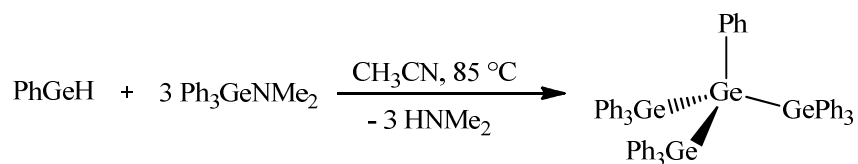
<sup>78</sup> A. Castel, P. Rivière, B. Saint-Roch, J. Satgé, J. P. Malrieu, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 247, 149



15

### 2.3.4. Synthese durch Hydrogermylyse

Wie 2008 Weinert *et al.* zeigten, stellt die Hydrogermylyse eine Methode zur Herstellung von verschiedenen verzweigten Tetragerminderivate wie  $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GePh}$  dar<sup>79</sup>. (Gleichung 16).



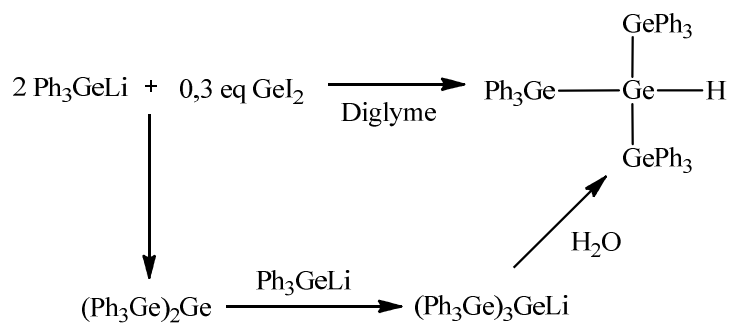
16

### 2.3.5. Synthese aus Ge(II)-Verbindungen

In manchen Fällen lassen sich Oligogermangerüste auch ausgehend von Ge(II)-Verbindungen synthetisieren. Zum Beispiel wurde  $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GeH}$  aus der Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{GeLi}$  mit  $\text{GeI}_2$  in Diglyme erhalten (Gleichung 17)<sup>80</sup>.

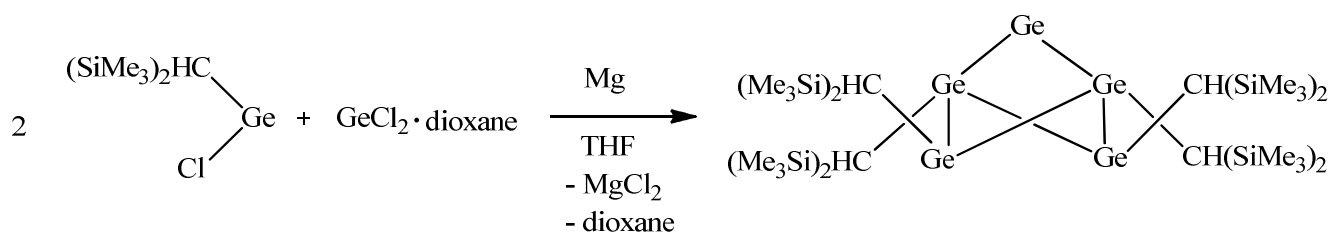
<sup>79</sup> M. L. Amadoruge, J. A. Golen, A. L. Rheingold, C. S. Weinert, *Organometallics* **2008**, 27, 1979

<sup>80</sup> F. Glockling, K. A. Hooton, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1849



17

Bicyclische Pentagermanderivate stellten *Richards et al.* 2004 aus Chlorgermylenen und  $\text{GeCl}_2$ -Dioxan unter Anwesenheit von metallischem Mg her (Gleichung 18).<sup>81</sup>



18

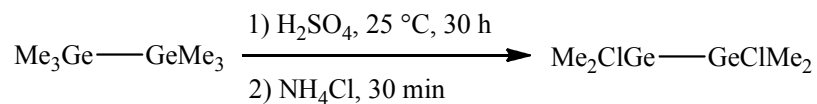
## 2.4. Synthese von Halogengermanen

### 2.4.1. Organohalogenoligogermane

Unter entsprechenden Bedingungen lassen sich Alkyl- und Arylgruppen in Organooligogermanen unter Erhaltung der Ge-Ge-Bindung halogenierend abspalten. So ergibt

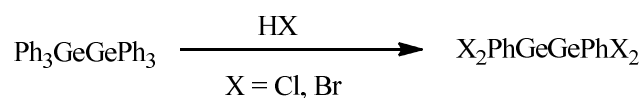
<sup>81</sup> A. F. Richards, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **2004**, 23, 2841

z. B. die Chlorierung von  $\text{Me}_3\text{GeGeMe}_3$  durch Behandlung mit Schwefelsäure und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1,2-Dichlortetramethyldigerman. (Gleichung 19).<sup>82</sup>



19

Höfler und Brandstätter synthetisierten außerdem die tetrahalogenierten Phenyldigermene mittels wasserfreier  $\text{HCl}$  bzw.  $\text{HBr}$  (Gleichung 20).<sup>83</sup>



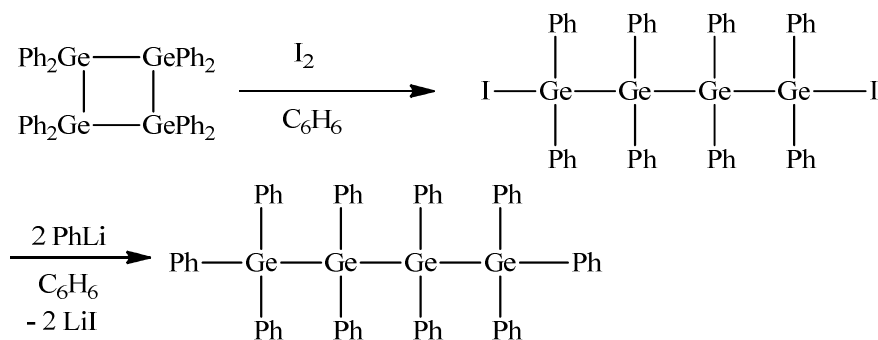
20

Organohalogenoligogermene sind auch durch ringöffnende Halogenierung von Cyclogermanen zugänglich. So entsteht nach Reaktion von Octaphenylcyclotetragerman mit einem Äquivalent  $\text{I}_2$  1,4-Diiodoctaphenyltetragerman, aus dem mit  $\text{PhLi}$  das offenkettige Decaphenylpentagerman herstellbar ist (Gleichung 21).<sup>84</sup>

<sup>82</sup> K. Triplett, M. D. Curtis, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 107, 23

<sup>83</sup> F. Höfler, E. Brandstätter, *Monatsh. Chem.* **1975**, 106, 893

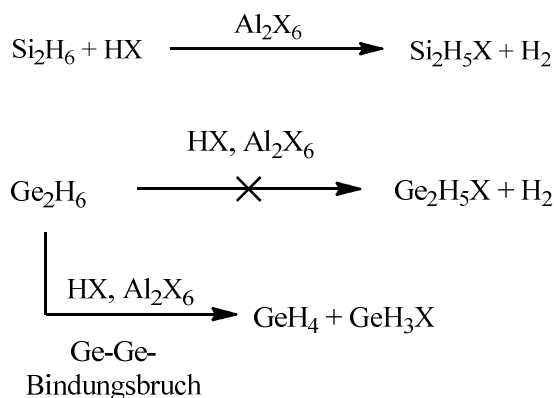
<sup>84</sup> C. A. Kraus, C. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52, 4031



21

## 2.4.2. Perhalogenoligogermene

Auch bei der Synthese von Halogengermanen finden sich die Stabilitätsunterschiede zwischen Si-Si- und Si-Ge-Bindungen. Somit konnte festgestellt werden, dass die Umsetzung von  $\text{Si}_2\text{H}_6$  mit HCl, HBr oder HI unter Anwesenheit eines Aluminiumhalogenkatalysators zur Bildung von  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{X}$  führt (Gleichung 22)<sup>85</sup>, wohingegen die  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  bei gleicher Behandlung einen Ge-Ge-Bindungsbruch unterliegt.<sup>86</sup>

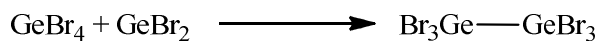


22

<sup>85</sup> H. J. Emeléus, A. G. Maddock, C. Reid, *J. Chem. Soc.* **1941**, 353

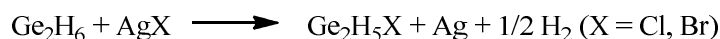
<sup>86</sup> L. M. Dennis, P. R. Judy, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 2321

1972 wurde von *Curtis* und *Wolber* und 1975 von *Höfler* und *Brandstätter* die Synthese von Hexabromdigerman durch die Insertion von  $\text{GeBr}_2$  in  $\text{GeBr}_4$ <sup>87,83</sup> beschrieben (Gleichung 23).



23

In Gleichung 24 bis 26 sind einige Reaktionswege angegeben, die zur Synthese weiterer Halogendigermane<sup>88</sup> eingesetzt werden können:



24



25



26

Es zeigte sich, dass die direkte Synthese von  $\text{Ge}_2\text{H}_5\text{I}$  mit  $\text{I}_2$  bei niedrigen Temperaturen am besten funktionierte. Reines  $\text{Ge}_2\text{H}_5\text{Br}$  konnte durch Umsetzung von  $\text{Ge}_2\text{H}_5\text{I}$  mit  $\text{AgBr}$  hergestellt werden.<sup>89</sup>

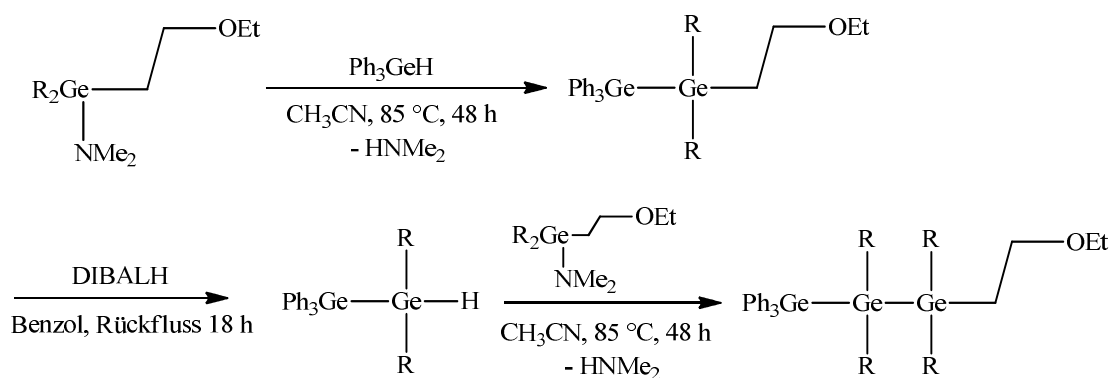
<sup>87</sup> M. D. Curtis, P. Wolber, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 431

<sup>88</sup> K. M. Mackay, P. Robinson, E. J. Spanier, A. G. MacDiarmid, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 1377

<sup>89</sup> K. M. Mackay, P. J. Roebuck, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1195

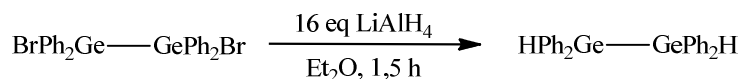
### 2.4.3. Hydrierung von Organooligogermanen

Die Hydrierung von Organogermaniumverbindungen unter Erhaltung der Ge-Ge Bindung ist prinzipiell sowohl mit DIBALH als auch mit  $\text{LiAlH}_4$  möglich.<sup>90</sup> Weinert *et al.* beschrieben die Umsetzung von ethoxyethylsubstituierten Digermanen mit DIBALH, was zur Abspaltung der Ethoxyethylgruppe führt (Gleichung 27). Das entstehende reaktive Hydridzentrum kann nachfolgend durch Hydrogermylyse für einen weiteren Ge-Ge-Bindungsschluss verwendet werden.<sup>91</sup> Diese Methode eignet sich zur Synthese verschiedenster höherer organosubstituierter Oligogermane.



27

Gleichung 28 zeigt als Beispiel die erfolgreiche Hydrierung von 1,2-Dibromtetraphenyldigerman mit  $\text{LiAlH}_4$ .<sup>92</sup>



28

<sup>90</sup> M. L. Amadoruge, C. S. Weinert, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 4254

<sup>91</sup> E. Subashi, A. L. Rheingold, C. S. Weinert, *Organometallics* **2006**, 25, 3211

<sup>92</sup> W. Metlesics, H. J. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3321



## 2.5. Synthese von Polysilagermanen

Aufgrund unterschiedlicher Größe, Elektronenanzahl, Elektronenaffinität und Ionisierungspotential ist die Elektronenverteilung in Bindungen verschiedener Atome ungleichmäßig. Dieser Umstand verursacht eine Polarität zwischen zwei Atomen und ist auch einer der Gründe für die im Vergleich zur Si-Si-Bindung noch niedrigere Stabilität der Ge-Si-Bindung. Ein zusätzlicher Einfluss kommt vom größeren kovalenten Radius den das Germaniumatom im Vergleich zum Siliziumatom aufweist: Silizium: 111 pm, Germanium: 122 pm. Diese Umstände führen dazu, dass Silagermane chemisch instabiler als Polygermane oder Polysilane sind und Synthesversuche oft unter Spaltung der Si-Ge-Bindung verlaufen.

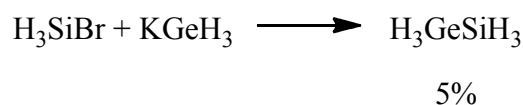
Prinzipiell sind die in der Polysilansynthese erfolgreichen Methoden auch zur Darstellung von Silagermanen geeignet. So lassen sich Gemische von Verbindungen des Typs  $H_xSi_yGe_z$  durch saure Hydrolyse von Magnesium- oder Calciumsilicidgermaniden  $M_xSi_yGe_z$  oder stille elektrische Entladung in Silan/German-Gemischen gewinnen. Außerdem entstehen Silagermane bei der sauren Hydrolyse aus SiO/GeO-Cokondensaten mit Fluorwasserstoffsäure<sup>57a</sup> und bei der Umsetzung von Natriumsilaniden  $NaSiH_n(SiH_3)_{3-n}$  mit  $GeH_4$ .<sup>93</sup> In den auf einem dieser Wege hergestellten Silagermangemischen konnten gaschromatographisch verschiedenste Si/Ge-Spezies identifiziert werden (Tabelle 2).

$Si(GeH_3)_4$
$HSi(GeH_3)_3$
$H_2Si(GeH_3)_2$
$H_3Si(GeH_3)$
$Si_2GeH_8$
$Si_3GeH_{10}$
$Si_4GeH_{12}$
$Si_2Ge_2H_{10}$
$SiGe_2H_8$

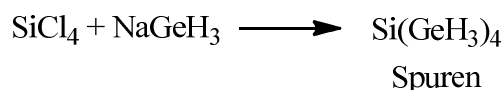
**Tabelle 2:** Auflistung aller synthetisierten Silagermane

<sup>93</sup>T. Lobreyer, W. Sundermeyer, *DE4306106*, 1994

Gezielt lassen sich Silagermane durch die Umsetzung von Alkalimetallgermaniden mit Chlorsilanen darstellen. So liefert die Umsetzung von  $MGeH_3$  ( $M = Na, K$ ) mit  $ClSiH_3$  oder  $SiCl_4$  geringe Mengen an  $H_3SiGeH_3$  bzw.  $Si(GeH_3)_4$  (Gleichung 29, 30):<sup>94</sup>

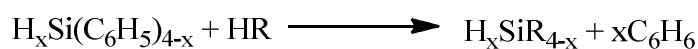


29

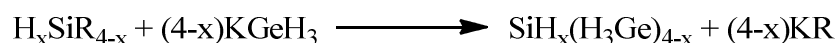


30

Deutlich bessere Ausbeuten erhält man bei der Umsetzung von  $KGeH_3$  mit Perfluoralkylsulfonsäuresilylestern  $H_xSi(SO_3CF_3)_{4-x}$  and  $H_xSi(SO_3C_4F_9)_{4-x}$  ( $x = 1, 2, 3$ ) (Gleichung 32). Auf diese Weise konnte die komplette Reihe der Silagermane  $H_xSi(GeH_3)_{4-x}$  in präparativen Mengen rein dargestellt und vollständig charakterisiert werden.<sup>95</sup>



31



32

<sup>94</sup> a) W. A. Dutton, M. Onyszchuk, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1735; b) B. F. Fiesemann, *US4777023*, **1988**

<sup>95</sup> a) C. J. Ritter, C. Hu, A. V. G. Chizmeshya, J. Tolle, D. Klewer, I. S. T. Tsong, J. Kouvetakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9855. b) J. Kouvetakis, C. J. Ritter, C. Hu, *WO2007062056*, **2007**

Da Alkalimetallgermanide durch Umsetzung des relativ leicht handhabbaren  $\text{GeH}_4$  mit Na, K oder KOH in flüssigem  $\text{NH}_3$  oder in etherischen Lösungsmitteln viel leichter zugänglich sind als die entsprechenden Alkalimetallsilanide,<sup>57b</sup> besitzt die Methode sicherlich beträchtliches Potenzial auch zur Herstellung größerer Mengen an Silagermanen unterschiedlicher Stöchiometrie.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

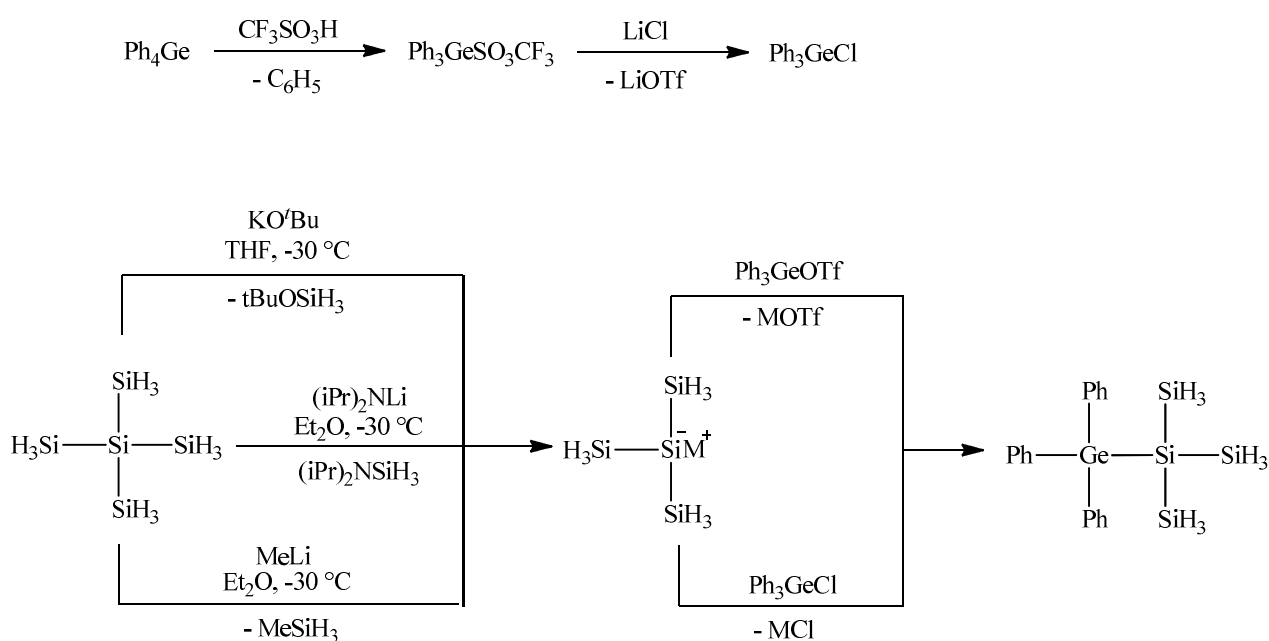
Die zuvor beschriebenen Möglichkeiten der Abscheidung von Siliziumschichten beinhalten zum Teil sehr energieintensive und apparativ aufwändige Methoden, die eine zukünftige industrielle Produktion von Solarzellen aufgrund der sehr hohen Kosten ausschließt. Außerdem gilt es den Wirkungsgrad der Solarzellen zu verbessern. Dazu ist es erforderlich einen größeren Bereich des Sonnenlichtspektrums für die Energiegewinnung zu nutzen, wozu eine Bandlückenoptimierung der verwendeten Halbleitermaterialien notwendig ist. Besonders im Bereich der Si-Abscheidung aus flüssiger Phase befindet sich die Forschung im Bereich der Dotierung mit verschiedenen Elementen jedoch noch im Anfangsstadium. Die vorliegende Arbeit soll daher einen Beitrag zur Entwicklung entsprechend geeigneter Dotierstoffe liefern.

Die durchgeführte Versuchsreihe umfasst die Synthese verschiedener germaniumhaltiger Hydrosilane, deren Halbleitereigenschaften bei erfolgreicher Synthese untersucht werden sollen. Im Detail wurden ausgehend von Neopentasilan  $\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{SiH}_3)_3$ ,  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$ , und  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{GePh}_3$  hergestellt, wobei die bekannte Instabilität der Ge-Si-Bindung phenylsubstituierte Derivate erforderte um eine erfolgreiche Synthese der Zielverbindungen zu ermöglichen. Da, wie unter Abschnitt 1 bereits erwähnt, Dotierstoffe einen möglichst geringen Kohlenstoffanteil aufweisen sollten, war es nötig die Phenylsubstituenten nach erfolgreicher Synthese zu entfernen. Um zu zeigen, ob das in Gegenwart der äußerst reaktiven Ge-Si-Bindung überhaupt möglich ist, wurden an den Phenylgermasilanen Derivatisierungsversuche mit Trifluormethansulfonsäure ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) mit anschließender Hydrierung mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBALH) durchgeführt.

Schließlich wurden als Referenzstoffe die entsprechenden Silylverbindungen  $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$ <sup>98</sup> und  $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  hergestellt und analog zu den analogen Ge - Verbindungen derivatisiert, was wichtige Rückschlüsse auf die relativen Stabilitäten von Ge-Si- und Si-Si-Bindungen erlauben sollte.

### 3.1. Synthese von Triphenylgermylisotetrasilan

Die Darstellung von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_3$  erfordert zunächst die Synthese von  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$ <sup>96</sup> (Schema 3) aus  $\text{Ph}_4\text{Ge}$  durch die Abspaltung einer Phenylgruppe mit  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  und die anschließende Chlorierung mit  $\text{LiCl}$ . Die Ausbeute dieser Synthese betrug durchschnittlich 94 % und verlief stets zufriedenstellend. In Schema 3 sind die verschiedenen Synthesewege von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_3$  schematisch dargestellt.



Schema 3: Synthese von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_3$

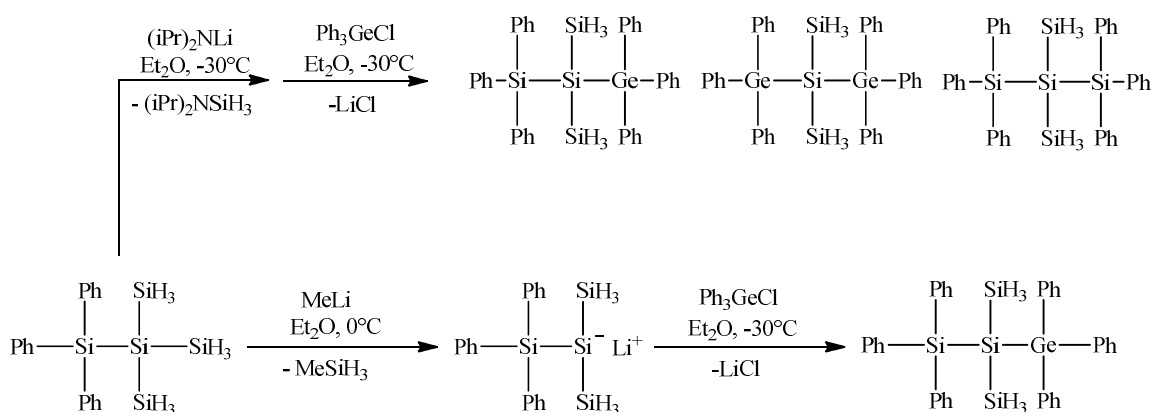
Zufriedenstellende Ausbeuten von etwa 85 % lassen sich allerdings in diesem Fall nur erzielen, wenn MeLi zur Herstellung der Silanidlösung verwendet wird. Beim Einsatz von KOtBu oder LDA kommt es laut GC/MS-Analyse und NMR-Spektroskopie aufgrund von Ge-Si-Bindungsspaltung und Abspaltung von  $\text{SiH}_3$ -Gruppen zur Bildung von Nebenprodukten, wobei vermutlich  $\text{Ph}_3\text{GeH}$  ( $\delta^1\text{H} = 5,6 \text{ ppm}$ ),  $\text{Ph}_3\text{GeSi}_3\text{H}_7$  ( $\delta^{29}\text{Si} = -146,2 \text{ ppm}$ ) und  $\text{iso-Si}_4\text{H}_{10}$  ( $\delta^1\text{H} = 3,2 \text{ ppm}$ ,  $\delta^{29}\text{Si} = -136,1 \text{ ppm}$ )<sup>97</sup> gebildet werden, wodurch die Abtrennung des Zielproduktes aus dem Reaktionsgemisch durch Kristallisation deutlich erschwert wird.

<sup>96</sup> K. V. Zaitsev, A. A. Kapranov, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, B. N. Tarasevich, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 207

<sup>97</sup> J. Hahn, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35b, 282

Vermutlich kommt es im Falle von KO<sup>t</sup>Bu oder LDA unter dem Einfluss der stark basischen Sekundärprodukte KOSiH<sub>3</sub> bzw. LiNiPr<sub>2</sub>, wenn auch in geringem Maße, zu Redistributionsreaktionen des primär gebildeten Silanids und somit in weiterer Folge zur Bildung der oben erwähnten unerwünschten Nebenprodukte, während MeSiH<sub>3</sub> wegen seines unpolaren Charakters in dieser Hinsicht kein Problem darstellen sollte.

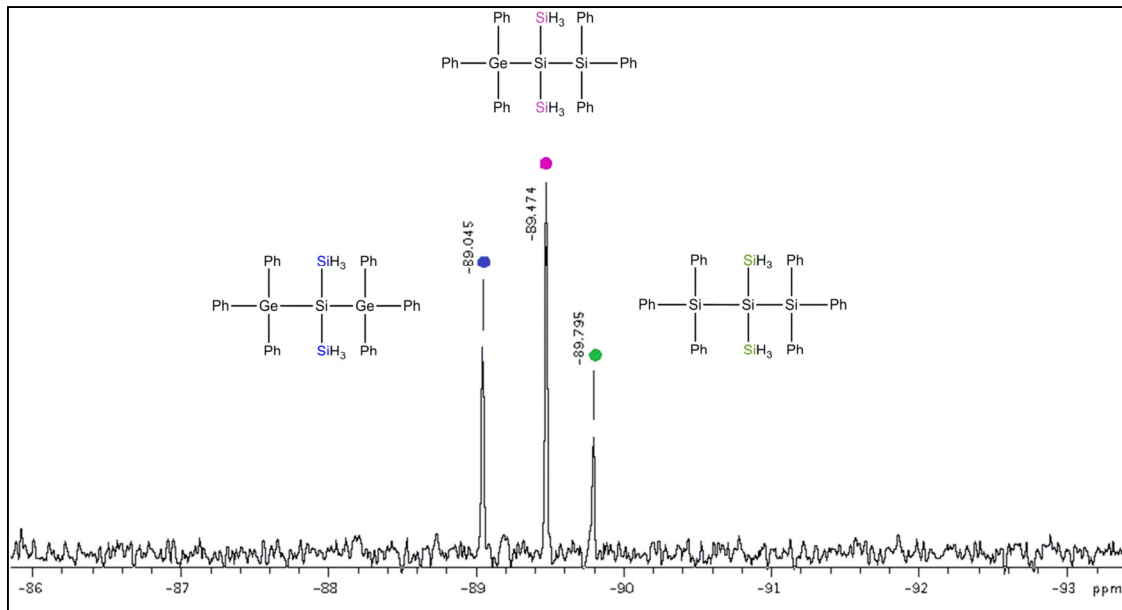
### 3.2. Synthese von 2-Triphenylgermyl-2-triphenylsilyltrisilan



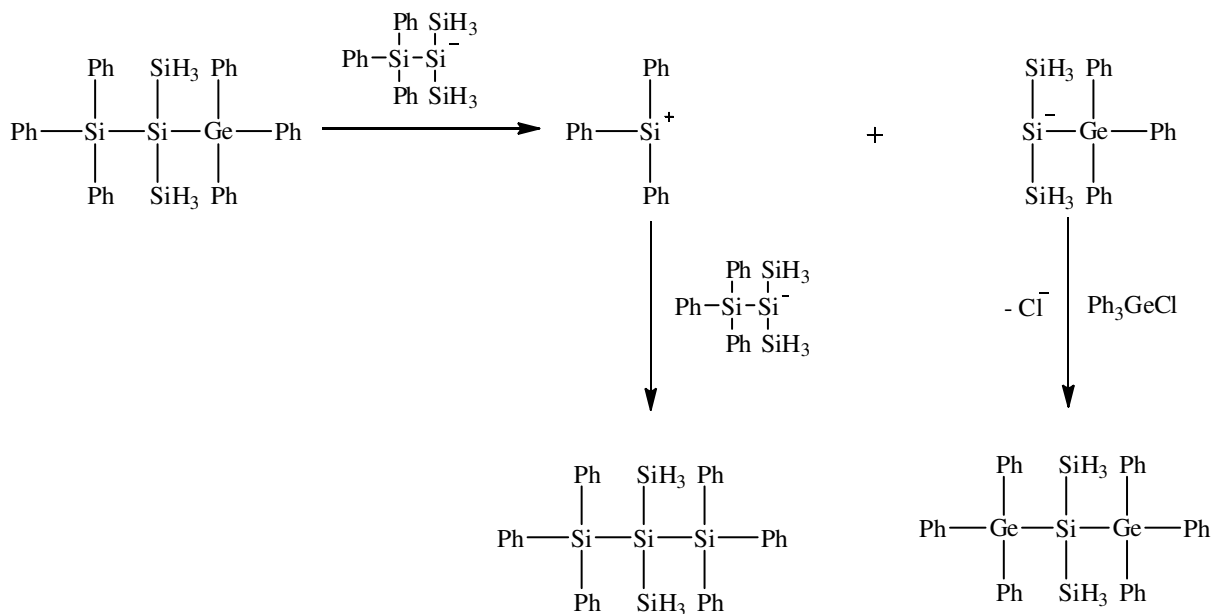
**Schema 4:** Methoden zur Synthese von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$

Die Synthese von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  erfolgte wie in Schema 4 gezeigt zum einem mit LDA bei  $-30^\circ\text{C}$  und zum anderen mit MeLi bei  $0^\circ\text{C}$ . Mit der Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$ <sup>98</sup> mit einem Äquivalent eines der beiden Metallierungsreagenzien soll die Abspaltung einer SiH<sub>3</sub> Gruppe zu 1,1,1-Triphenylisotetrasilanid erfolgen. Um eine Derivatisierung zur Zielverbindung durchführen zu können erfolgt eine anschließende Umsetzung des Silanids mit  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$ . Bei Verwendung von LDA entstanden überraschenderweise neben dem zu erwartenden  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  noch zwei weitere Produkte im Verhältnis 2 : 1 : 1, die mittels <sup>29</sup>Si-NMR Spektroskopie als  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{GePh}_3$  und  $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  identifiziert werden konnten.

<sup>98</sup> H. Stueger, T. Mitterfellner, R. Fischer, C. Walkner, M. Patz, S. Wieber, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 7662



**Abbildung 1:**  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum ( $^1\text{H}$  entkoppelt) des  $\text{SiH}_3$ -Bereiches der Reaktionslösung nach Schema 4



**Schema 5:** Mögliche Ursache der Bildung der Nebenprodukte  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{GePh}_3$  und  $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  durch Si-Si-Bindungsbruches nach Schema 4

Eine mögliche Ursache wird in Schema 5 gezeigt. Dabei bewirkt das hochreaktive Silanid, welches bei  $-30^\circ\text{C}$  vermutlich zu langsam mit  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  reagiert und daher im Überschuss vorhanden ist, Ge-Si- und Si-Si-Bindungsspaltungen am primär gebildeten  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$ , wobei die vorhandenen Produkte nur durch Bindungsbruch zwischen zwei Si-Atomen entstehen können. Bei Ge-Si-Bindungsbruch, der vermutlich ebenso stattfindet, da die Reaktivität der Ge-Si-Bindung höher ist als die der Si-Si-Bindung, kommt

es wieder zur Bildung der gewünschten Zielverbindung. Die entstehenden Fragmente des Si-Si-Bruches reagieren zum einen mit  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  und bilden  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{GePh}_3$  und zum anderen mit dem Silanid zu  $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$ .

Allerdings könnten auch Umlagerungsreaktionen bei der Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$  mit LDA zum Silanid für die Bildung der Nebenprodukte verantwortlich sein.

Die selektive Synthese von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  gelingt, wenn 1,1,1-Triphenylisotetrasilanid zum  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  sehr langsam bei  $0^\circ\text{C}$  zugetropft und MeLi zur Metallierung eingesetzt wird (Schema 4). In diesem Falle konnte  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  durch Kristallisation aus Diethylether mit einer Ausbeute von 95 % isoliert und vollständig charakterisiert werden. Abbildung 2 zeigt das protonengekoppelte  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$ . Der Bereich um -11 ppm zeigt ein Multiplett des phenylsubstituierten Siliziumatoms welches mit den Protonen der Kohlenstoffsubstituenten koppelt. Die Signale der  $\text{SiH}_3$ -Gruppen im Bereich zwischen -80 und -95 ppm sind aufgrund der drei gebundenen Wasserstoffatome am Silizium ( $^1J_{\text{Si-H}}$ ) zu Quartette aufgespalten, wobei jeder Peak einer weiteren Aufspaltung in ein Quartett aufgrund der Fernkopplung zu den Protonen der zweiten  $\text{SiH}_3$ -Gruppe ( $^3J_{\text{Si-Si-H}}$ ) unterliegt. Das Signal des quarternären Siliziumatoms befindet sich im Spektrum zwischen -140 und -150 ppm und wird aufgrund der  $^2J$ -Kopplung mit den Protonen der  $\text{SiH}_3$ -Gruppen in ein Septett aufgespalten ( $^2J_{\text{Si-Si-H}}$ ). Ein weiterer Strukturbeweis gelang mit Hilfe einer Einkristallröntgenstrukturanalyse (siehe Abschnitt 4.2.).



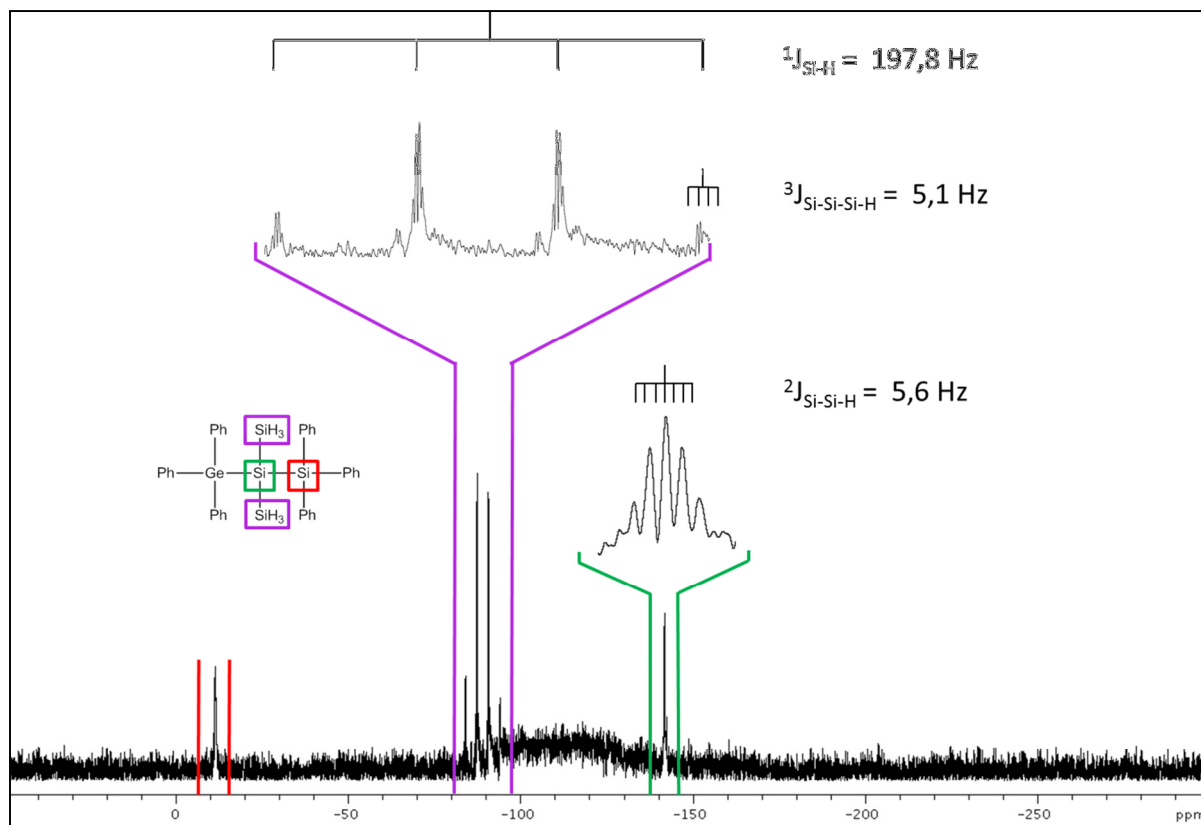
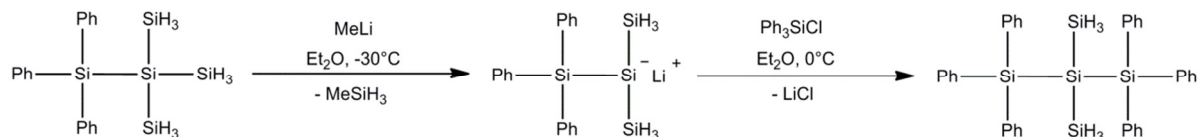


Abbildung 2:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

### 3.3. Synthese von 2,2-Bistriphenylsilyltrisilan

Wie in Gleichung 33 beschrieben gelingt die selektive Synthese von  $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  durch die Umsetzung von 1,1,1-Triphenylisotetrasilanid mit  $\text{Ph}_3\text{SiCl}$  bei  $0^\circ\text{C}$ .



33

Das Zielprodukt konnte durch Kristallisation aus Diethylether mit einer Ausbeute von 94 % isoliert und vollständig charakterisiert werden. Das protonengekoppelte  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum

ist in Abbildung 3 dargestellt. Der Bereich um -11 ppm zeigt ein Multiplett des phenylsubstituierten Siliziumatoms welches mit den Protonen der Kohlenstoffsubstituenten koppelt. Die Signale der SiH<sub>3</sub>-Gruppen im Bereich zwischen -80 und -95 ppm sind aufgrund der drei gebundenen Wasserstoffatome am Silizium (<sup>1</sup>J<sub>Si-H</sub>) zu Quartettes aufgespalten, wobei jeder Peak einer weiteren Aufspaltung in ein Quartett unterliegt aufgrund der Fernkopplung zu den Protonen der zweiten SiH<sub>3</sub>-Gruppe (<sup>3</sup>J<sub>Si-Si-Si-H</sub>). Das Signal des quarternären Siliziumatoms befindet sich im Spektrum um -150 ppm und wird aufgrund der <sup>2</sup>J-Kopplung mit den Protonen der SiH<sub>3</sub>-Gruppen in ein Septett aufgespalten (<sup>2</sup>J<sub>Si-Si-H</sub>).

Ein weiterer Strukturbeweis gelang mit Hilfe einer Einkristallröntgenstrukturanalyse (siehe Abschnitt 4.3.).

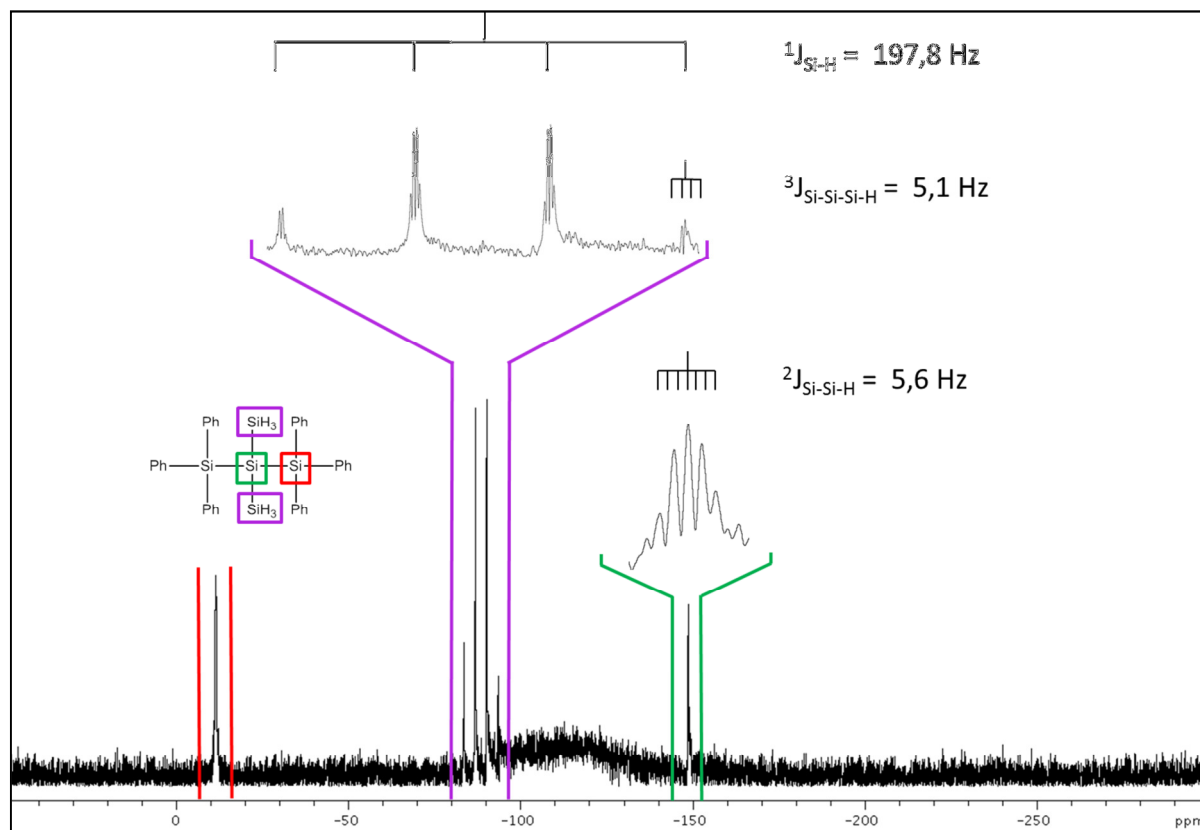
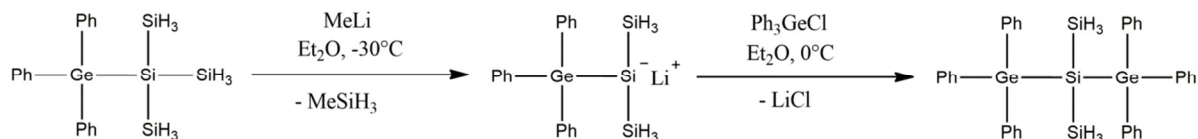


Abbildung 3: <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum von Ph<sub>3</sub>SiSi(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiPh<sub>3</sub> in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

### 3.4. Synthese von 2,2-Bistriphenylgermyltrisilan

Auf analogem Weg gelingt auch die selektive Synthese von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{GePh}_3$  (Gleichung 34).



34

Es stellte sich heraus, dass das aus der Reaktionslösung (Diethylether) durch Kristallisation isolierte Produkt noch etwa 5 – 10 %  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  beinhalten, die auch durch Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln wie etwa Pentan, Heptan oder Toluol bzw. Lösungsmittelgemischen mit Diethylether nicht vollständig abgetrennt werden konnten.

Das protonengekoppelte  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung 4 dargestellt und zeigt die Signale der  $\text{SiH}_3$ -Gruppen im Bereich zwischen -80 und -100 ppm. Die Aufspaltung in ein Quartett erfolgt aufgrund der drei gebundenen Wasserstoffatome am Silizium ( $^1J_{\text{Si-H}}$ ), wobei jeder Peak wegen der Fernkopplung zu den Protonen der zweiten  $\text{SiH}_3$ -Gruppe ( $^3J_{\text{Si-Si-Si-H}}$ ) einer weiteren Aufspaltung in ein Quartett unterliegt. Das Signal des quarternären Siliziumatoms befindet sich im Spektrum zwischen -130 und -150 ppm und wird aufgrund der  $^2J$ -Kopplung mit den Protonen der  $\text{SiH}_3$ -Gruppen in ein Septett aufgespalten ( $^2J_{\text{Si-Si-H}}$ ).

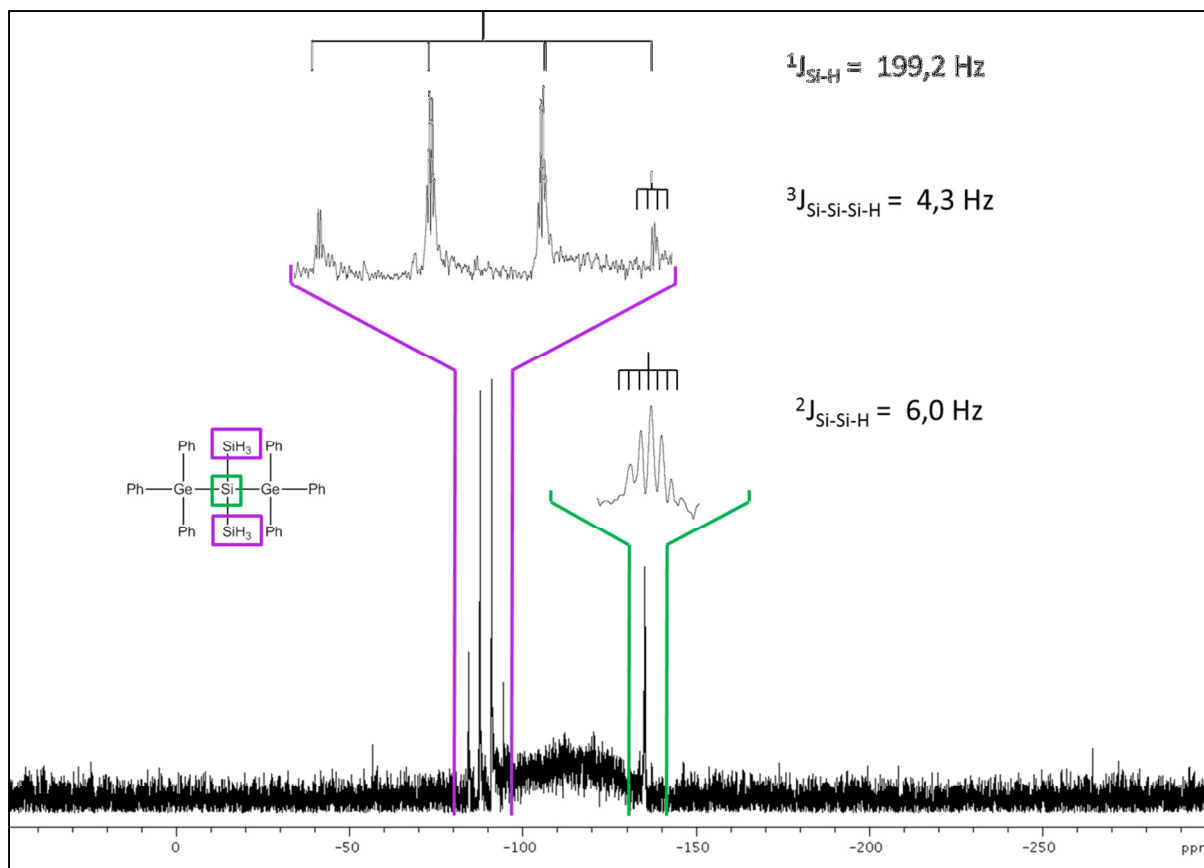
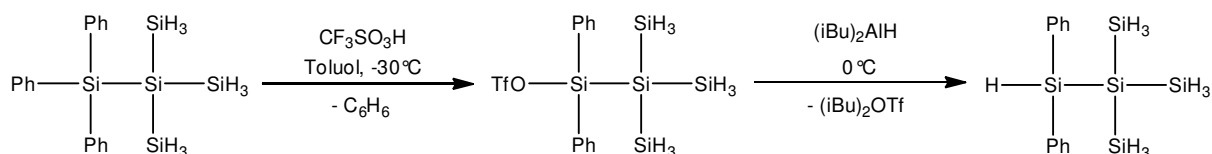


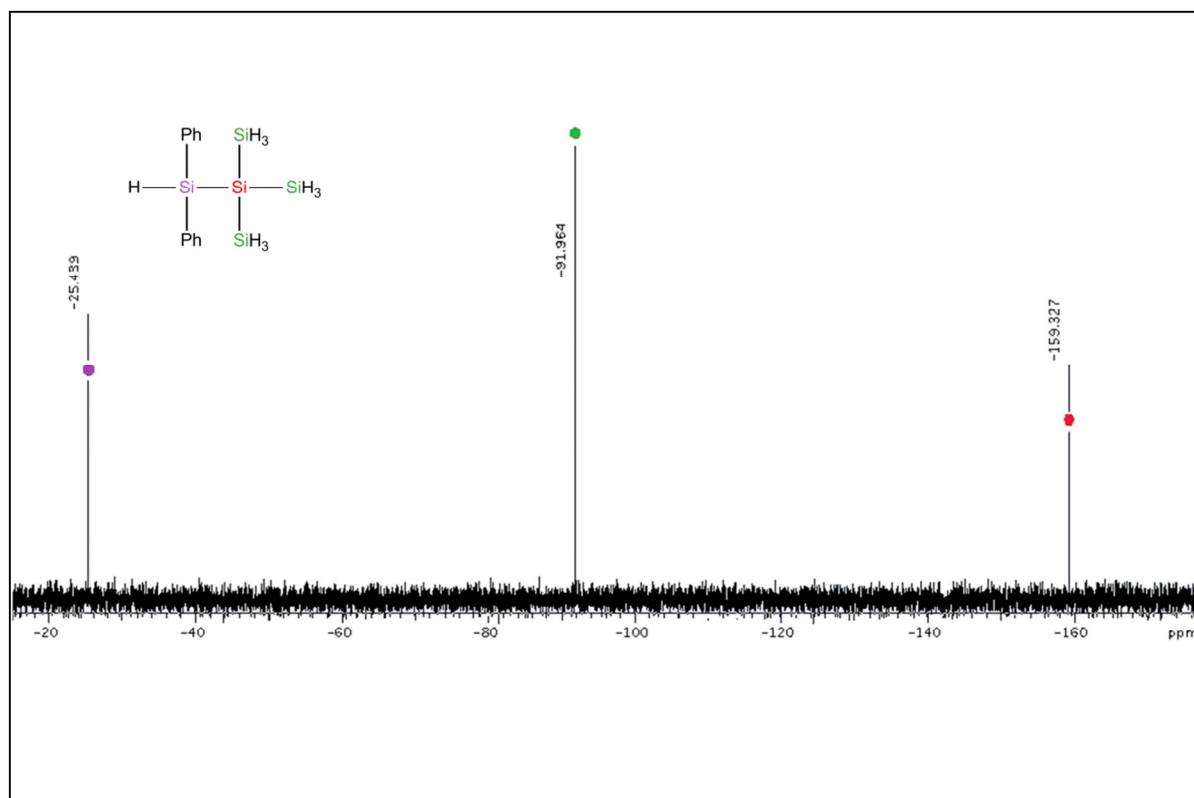
Abbildung 4:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{GePh}_3$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

### 3.5. Derivatisierung von Triphenylneopentasilan

Die Synthese von  $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$  ist bereits literaturbekannt und wurde lediglich in Bezug auf Selektivität und Ausbeute optimiert. Um einen Vergleich der Reaktivitäten von Hydrosilanverbindungen und deren Germaniumanaloga durchführen zu können, wurden die in Gleichung 35 dargestellten Derivatisierungsversuche an  $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$  durchgeführt.



Wie aus den in Abbildung 5 und Abbildung 6 gezeigten NMR- und GC/MS-Spektren ersichtlich ist, liefert die Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$  mit einem Äquivalent  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  nach Hydrierung des dabei entstehenden Trifluormethansulfonats mit DIBALH mit hoher Selektivität  $\text{HPh}_2\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$ , das bis jetzt allerdings nicht in kristalliner Form erhalten werden konnte.



**Abbildung 5:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ( $^1\text{H}$  entkoppelt) von  $\text{HPh}_2\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$  (erhalten aus der Reaktionslösung nach Gleichung 35 nach wässriger Aufarbeitung mit 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

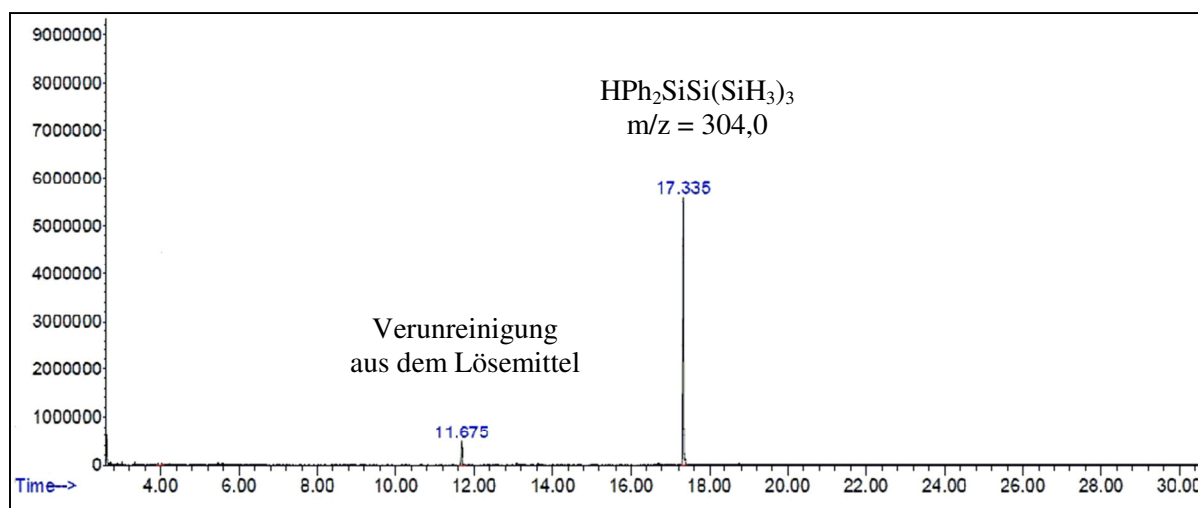
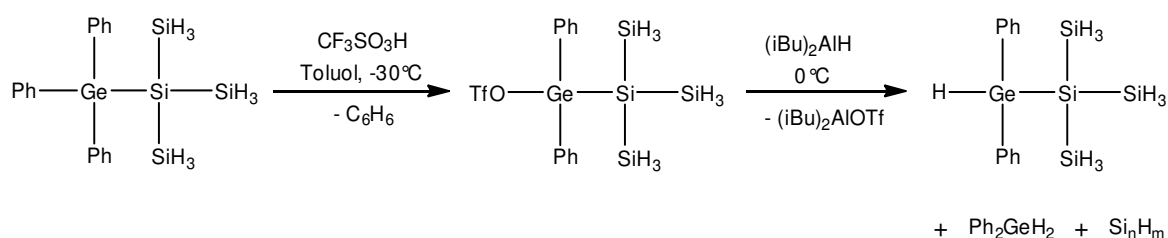


Abbildung 6: GC/MS der Reaktionslösung aus Gleichung 35 nach wässriger Aufarbeitung mit 10 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### 3.6. Derivatisierung von Triphenylgermylisotetrasilan

Die Derivatisierung von Ph<sub>3</sub>GeSi(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie unter Abschnitt 3.5. beschrieben (Gleichung 36).



36

In Abbildung 7 und Abbildung 8 sind die <sup>1</sup>H- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren des nach der Hydrierung erhaltenen Reaktionsgemisches dargestellt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kann durch Vergleich mit Literaturdaten Ph<sub>2</sub>GeH<sub>2</sub> (δ<sup>1</sup>H = 5,18 ppm)<sup>99</sup> identifiziert werden. Eine Zuordnung der Signale bei δ<sup>1</sup>H = 3,3 - 3,4 ppm (-SiH<sub>3</sub>) und δ<sup>1</sup>H = 5,72 ppm (Ph<sub>2</sub>HGe) zur

<sup>99</sup> A. Castel, P. Riviere, J. Satgé, H. Y. Ko, *Organometallics* **1990**, 9, 205.

Zielverbindung  $\text{HPh}_2\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_3$  erscheint zumindest wahrscheinlich.<sup>100</sup> Das  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum unterstützt diese Interpretation und zeigt zwei Signale im  $\text{SiH}_3$ -Bereich, die der Zielverbindung ( $\delta^{29}\text{Si} = 91,502 \text{ ppm}$ ) und einem weiteren nicht identifizierbaren Oligo-H-Silan zugeordnet werden können.

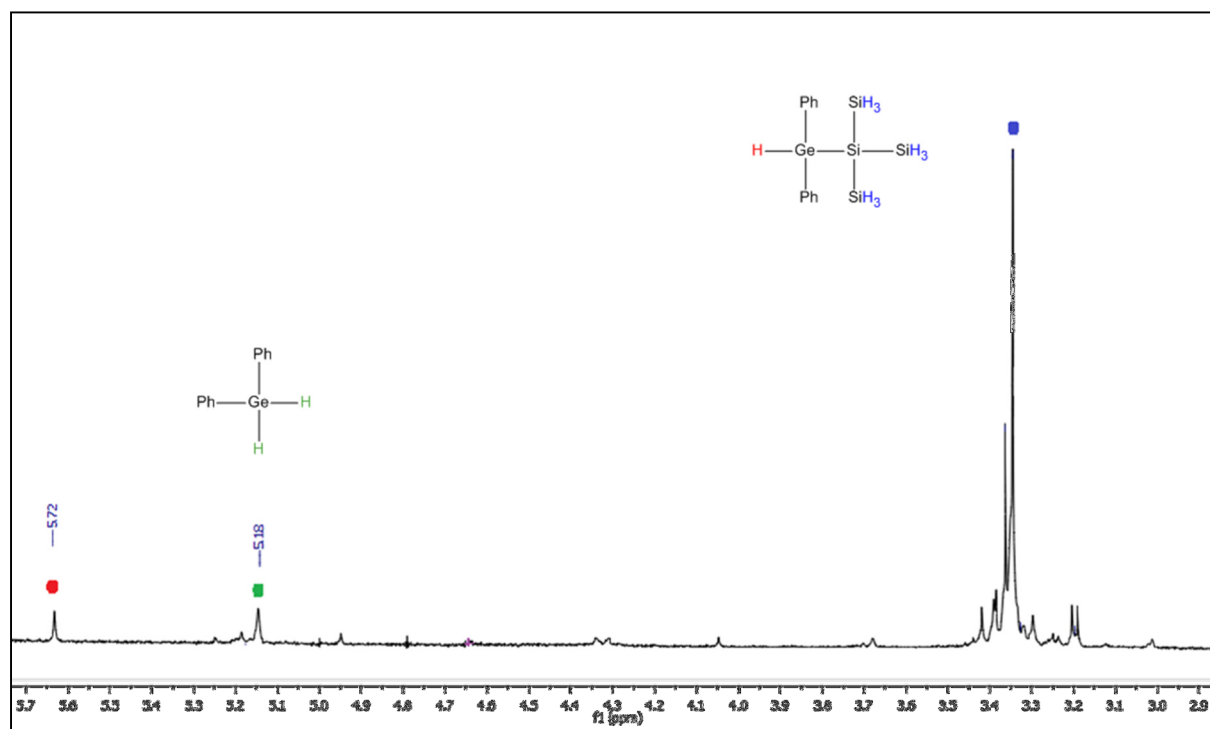
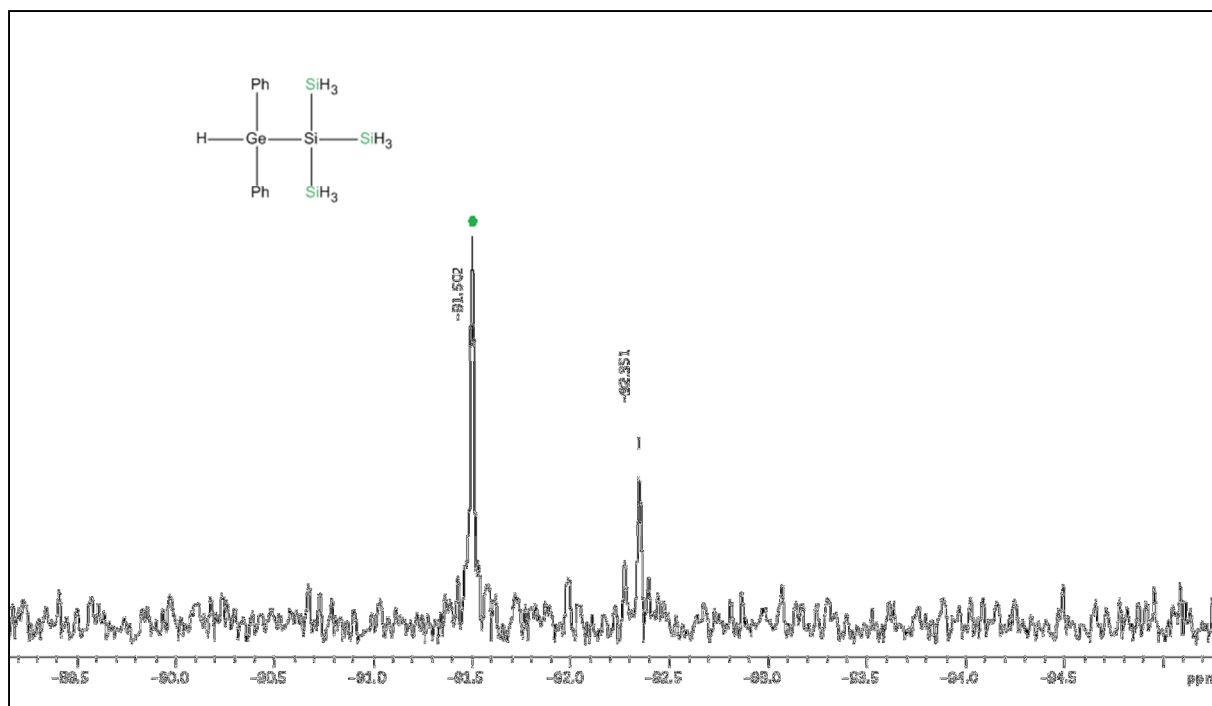
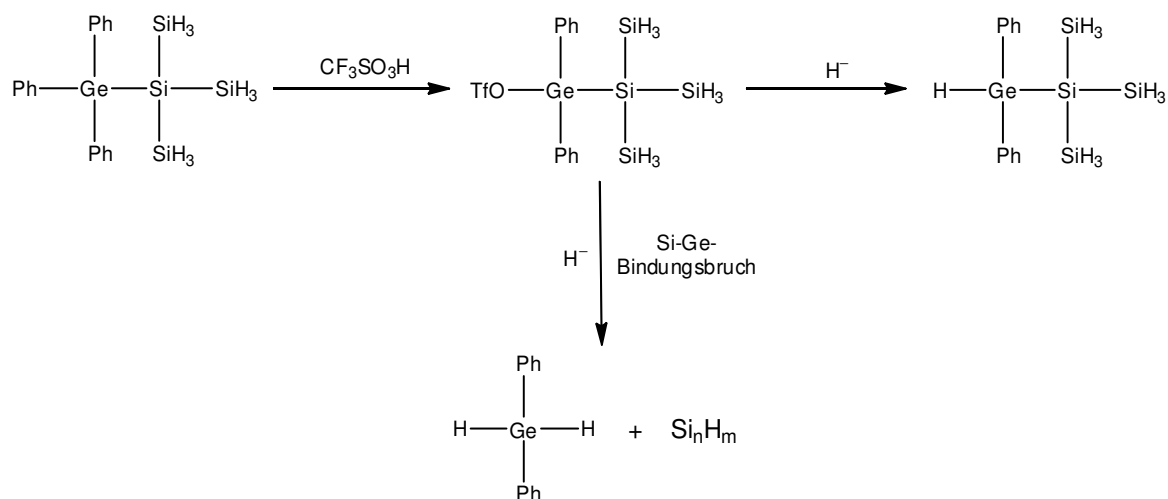


Abbildung 7:  $^1\text{H}$ -Spektrum (Si-H-Bereich) der nach Gleichung 36 erhaltenen Reaktionslösung

<sup>100</sup> vergleiche  $\text{HPh}_2\text{GeGePh}_2\text{H}$ :  $\delta^1\text{H} = 5,58 \text{ ppm}$  ( $\text{HGe}$ ): M. L. Amadoruge, E. K. Short, C. Moore, A. L. Rheingold, C. S. Weinert *J.Organomet. Chem.* **2010**, 695, 1813



**Abbildung 8:**  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum ( $^1\text{H}$  entkoppelt,  $\text{SiH}_3$ -Bereich) der nach Gleichung 36 erhaltenen Reaktionslösung



**Schema 6:** Vermuteter Mechanismus zur Bildung der Spaltprodukte nach Gleichung 36

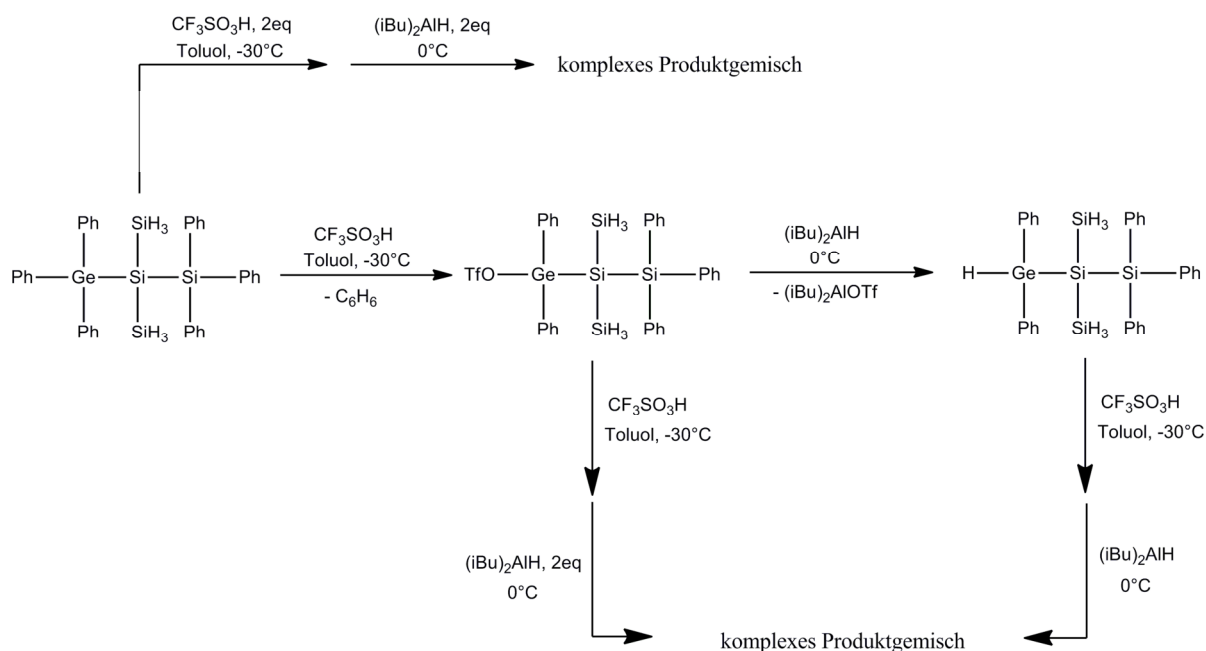
Schema 6 zeigt einen möglichen Mechanismus für die Bildung der identifizierten Spaltprodukte. Im Gegensatz zu den in Abschnitt 3.5. beschriebenen analogen Derivatisierungsversuchen an  $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$  kommt es in diesem Fall offenbar zumindest teilweise zur Spaltung der Ge-Si-Bindung und zur Bildung der beobachteten Nebenprodukte.



Die Isolierung einzelner Reaktionsprodukte durch Kristallisation aus Lösungsmitteln wie Toluol, Heptan oder Pentan gelang nicht.

### 3.7. Derivatisierung von 2-Triphenylgermyl-2-triphenylsilyltrisilan

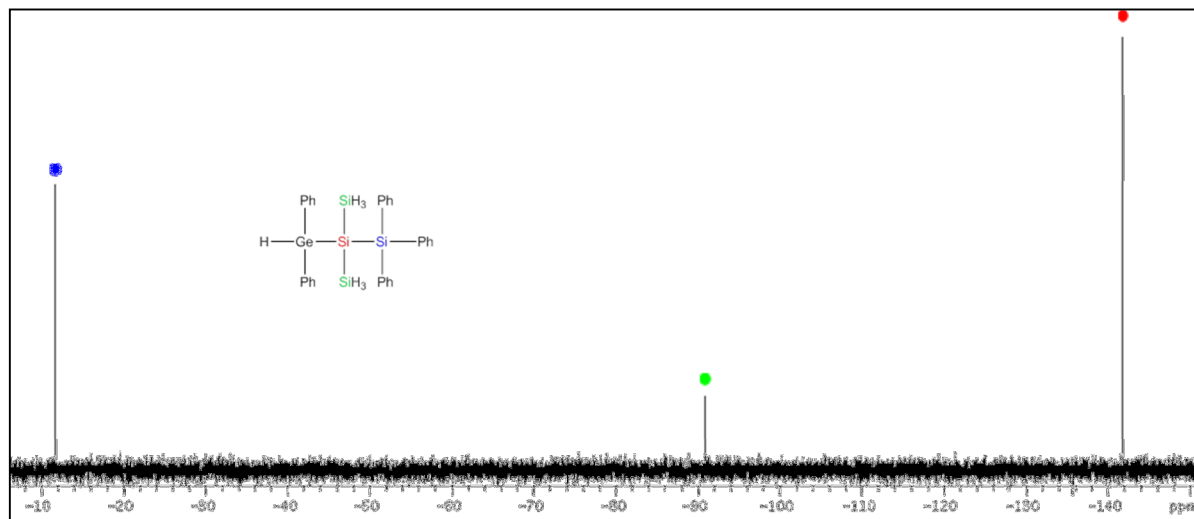
Schema 7 zeigt die an  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  durchgeführten Derivatisierungsversuche.



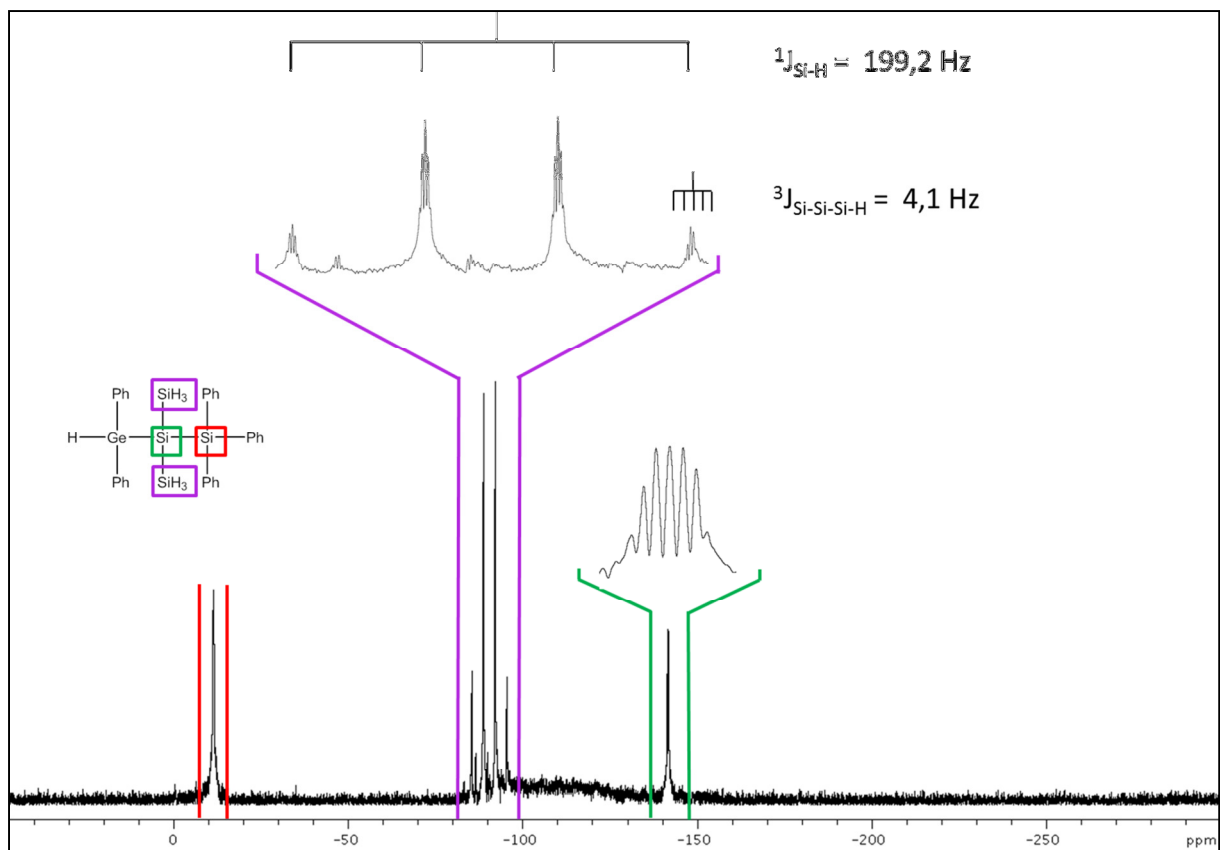
**Schema 7:** Derivatisierungsversuche an  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$

Setzt man  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  mit einem Äquivalent an  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  um, erfolgt die Abspaltung der Ph-Gruppe selektiv am Germaniumatom. Abbildung 9 zeigt das protonenentkoppelte  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum des hydrierten Rohproduktes. Im Einklang mit der Struktur von  $\text{HPh}_2\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  sind drei Signale zu erkennen. Das Signal für das Ph-substituierte Siliziumatom liegt bei ca. -11 ppm, die Signale der  $\text{SiH}_3$ -Gruppen bei -90 ppm und das des quarternären Siliziumatoms bei -145 ppm. Somit war die Synthese der Zielverbindung selektiv. Das protonengekoppelte  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum ist in Abbildung 10

dargestellt und bestätigt die selektive Bildung von  $\text{HPH}_2\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$ . Das Signal des phenylsubstituierten Siliziumatoms erscheint als Multipllett bei  $-10$  ppm, woraus auf die selektive Hydrierung am Germaniumatom geschlossen werden kann, da dieser Peak bei Hydrierung am Siliziumatom in zwei Signalgruppen mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{Si-H}} \sim 200$  Hz aufgespalten sein müsste. Die Signale der  $\text{SiH}_3$ -Gruppen liegen im Bereich zwischen  $-80$  und  $-100$  ppm. Die Aufspaltung in ein Quartett erfolgt aufgrund der drei gebundenen Wasserstoffatome am Silizium ( $^1J_{\text{Si-H}}$ ), wobei jeder Peak wegen der Fernkopplung zu den Protonen der zweiten  $\text{SiH}_3$ -Gruppe ( $^3J_{\text{Si-Si-Si-H}}$ ) und dem Wasserstoffatom am Germaniumatom ( $^3J_{\text{Si-Si-Ge-H}}$ ) einer weiteren Aufspaltung in ein Pentett unterliegt. Das Signal des quarternären Siliziumatoms befindet sich im Spektrum zwischen  $-140$  und  $-150$  ppm und wird aufgrund der  $^2J$ -Kopplung zu den Protonen der  $\text{SiH}_3$ -Gruppen ( $^2J_{\text{Si-Si-H}}$ ) und dem Proton am Germaniumatom in ein Multipllett aufgespalten ( $^2J_{\text{Si-Ge-H}}$ ). Kristallisationsversuche zur Isolierung der Zielverbindung, die eine ölige Konsistenz aufweist, aus Lösungsmitteln wie Toluol, Heptan, Pentan oder Diethylether waren bis jetzt nicht erfolgreich.



**Abbildung 9:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ( $^1\text{H}$  entkoppelt) der Reaktionslösung nach Monohydrierung von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  nach Schema 7.



**Abbildung 10:** Gekoppeltes  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes der Monohydrierung von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  nach Schema 7 (Lösung in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Der Versuch durch Zugabe von zwei Äquivalenten  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  zu  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  um in einem Schritt zwei Phenylgruppen zu substituieren führt zu ausgeprägten Abbaureaktionen des Si-Si-Ge-Gerüsts. Nach Hydrierung der primär erhaltenen Trifluormethansulfonate mit DIBALH konnten mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR eine Vielzahl an nicht identifizierbaren Verbindungen erkannt werden. Verbindungen die aufgrund Literaturdaten eindeutig bestimmt werden konnten waren:  $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$  ( $\delta^1\text{H} = 5,12 \text{ ppm}$ )<sup>99</sup> und  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  ( $\delta^1\text{H} = 5,9 \text{ ppm}$ )<sup>101</sup>.

Ein weiterer Versuch, das zweite Äquivalent der Säure erst nach einer Reaktionszeit von 24 h zuzusetzen, brachte im Wesentlichen dasselbe Ergebnis. Auch die Variante, durch Zugabe von einem Äquivalent an  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  eine weitere Phenylgruppe von  $\text{HPH}_2\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  abzuspalten, ergab eine Reihe von Spaltprodukten.

<sup>101</sup> J. Garcia, D. J. M. Meyer, D. Guillaneux, J. J. E. Moreau, M. W. C. Man, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694(15), 2427

## 4. Strukturanalysen

### 4.1. Triphenylgermylisotetrasilan

Abbildung 11 stellt die Kristallstruktur von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_3$  dar und Tabelle 3 und Tabelle 4 enthält die Bindungslängen und -winkel.

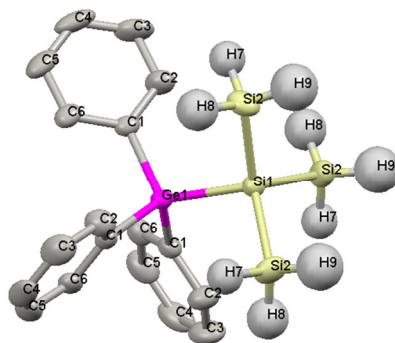


Abbildung 11: Kristallstruktur von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_3$

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{GeSi}_4$
Molekulargewicht [g/mol]	425.32
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.23 x 0.21 x 0.18
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2(1)/c
Zellparameter	a = 15.2366 Å $\alpha = 90^\circ$ b = 15.2366 Å $\beta = 90^\circ$ c = 16.4081 Å $\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3298.9(4)
Formeleinheit pro Zeile	6
Dichte (berechnet) [mg/cm <sup>3</sup> ]	1.285
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.608
F(000)	1320
$\Theta$ Bereich [°]	1.98 to 24.97
Indexbereich	-18<=h<=17, -18<=k<=15, -19<=l<=19
Anzahl Reflexe gesamt / unabhängig	1293 [R(int) = 0.0165]
Vollständigkeit bis $\Theta = 26,96^\circ$ [%]	100.0
Daten / restraints / Parameter	1293 / 3 / 82
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.064
R-Werte I > 2 $\sigma$ (I)	R1 = 0.0212, wR2 = 0.0533
R-Werte (alleDaten)	R1 = 0.0242, wR2 = 0.0552
Rasterelektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.373 and -0.240

Tabelle 3: Kristallographische Daten von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_3$

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ge(1)-C(1)	1.9518(18)	C(1)-Ge(1)-C(1)#1	107.94(6)
Ge(1)-C(1)#1	1.9518(18)	C(1)-Ge(1)-C(1)#2	107.94(6)
Ge(1)-C(1)#2	1.9518(18)	C(1)#1-Ge(1)-C(1)#2	107.94(6)
Ge(1)-Si(1)	2.3788(9)	C(1)-Ge(1)-Si(1)	110.97(5)
Si(1)-Si(2)#2	2.3296(7)	C(1)#1-Ge(1)-Si(1)	110.97(5)
Si(1)-Si(2)	2.3296(7)	C(1)#2-Ge(1)-Si(1)	110.97(5)
Si(1)-Si(2)#1	2.3297(7)	Si(2)#2-Si(1)-Si(2)	112.60(2)
Ge(1)-C(1)	1.9518(18)	Si(2)#2-Si(1)-Si(2)#1	112.59(2)
Ge(1)-C(1)#1	1.9518(18)	Si(2)-Si(1)-Si(2)#1	112.60(2)
Ge(1)-C(1)#2	1.9518(18)	Si(2)#2-Si(1)-Ge(1)	106.13(3)
		Si(2)-Si(1)-Ge(1)	106.13(3)
		Si(2)#1-Si(1)-Ge(1)	106.13(3)

**Tabelle 4:** Bindungslängen und -winkel von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_3$

## 4.2. 2-Triphenylgermyl-2-triphenylsilyltrisilan

Abbildung 12 zeigt das Ergebnis einer Einkristallröntgenstrukturanalyse, wobei die kristallographischen Daten, Bindungslängen und -winkel in Tabelle 5 und Tabelle 6 dokumentiert sind.

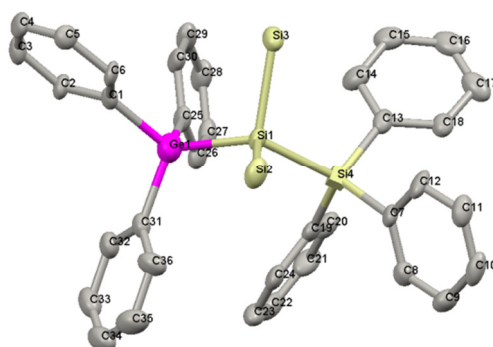


Abbildung 12: Kristallstruktur von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{GeSi}_4$
Molekulargewicht [g/mol]	653,60
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.3 x 0.2 x 0.1
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2(1)/c
Zellparameter	$a = 20.0530(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.3670(4) \text{ \AA}$ $\beta = 112.5220(10)^\circ$ $c = 17.9157(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	3440.4(2)
Formeleinheit pro Zeile	4
Dichte (berechnet) [mg/cm <sup>3</sup> ]	1.262
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.053
F(000)	1360
$\Theta$ Bereich [°]	1.10 to 25.00
Indexbereich	$-23 \leq h \leq 23, -12 \leq k \leq 12, -21 \leq l \leq 21$
Anzahl Reflexe gesamt / unabhängig	6058 [R(int) = 0.1038]
Vollständigkeit bis $\Theta = 26,96^\circ$ [%]	100.0
Daten / restraints / Parameter	6058 / 0 / 394
Goodness-of-fit on $F^2$	2.598
R-Werte $I > 2\sigma(I)$	R1 = 0.1419, wR2 = 0.4730
R-Werte (alleDaten)	R1 = 0.1478, wR2 = 0.4914
Rasterelektronendichte [ $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ]	7.890 and -2.905

Tabelle 5: Kristallographische Daten von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ge(1) - C(31)	1.926(8)	C(31) - Ge(1) - C(1)	108.7(3)
Ge(1) - C(1)	1.939(7)	C(31) - Ge(1) - C(25)	110.4(3)
Ge(1) - C(25)	1.956(7)	C(1) - Ge(1) - C(25)	105.1(3)
Ge(1) - Si(1)	2.361(2)	C(31) - Ge(1) - Si(1)	112.8(2)
Si(4) - C(19)	1.895(8)	C(1) - Ge(1) - Si(1)	111.7(2)
Si(4) - C(7)	1.913(7)	C(25) - Ge(1) - Si(1)	108.0(2)
Si(4) - C(13)	1.924(9)	C(19) - Si(4) - C(7)	109.2(3)
Si(4) - Si(1)	2.371(2)	C(19) - Si(4) - C(13)	106.5(3)
Si(1) - Si(2)	2.333(3)	C(7) - Si(4) - C(13)	106.1(3)
Si(1) - Si(3)	2.337(3)	C(19) - Si(4) - Si(1)	109.8(2)
		C(7) - Si(4) - Si(1)	111.5(2)
		C(13) - Si(4) - Si(1)	113.5(2)
		Si(2) - Si(1) - Si(3)	103.30(12)
		Si(2) - Si(1) - Ge(1)	115.64(10)
		Si(3) - Si(1) - Ge(1)	106.08(10)
		Si(2) - Si(1) - Si(4)	109.82(10)
		Si(3) - Si(1) - Si(4)	108.43(10)
		Ge(1) - Si(1) - Si(4)	112.83(9)

**Tabelle 6:** Bindungslängen und -winkel von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$

### 4.3. 2,2-Bistriphenylsilyltrisilan

Abbildung 13 zeigt das Ergebnis einer Einkristallstrukturanalyse. Kristallographische Daten, Bindungslängen und -winkel können aus den Tabellen Tabelle 7 und Tabelle 8 entnommen werden.

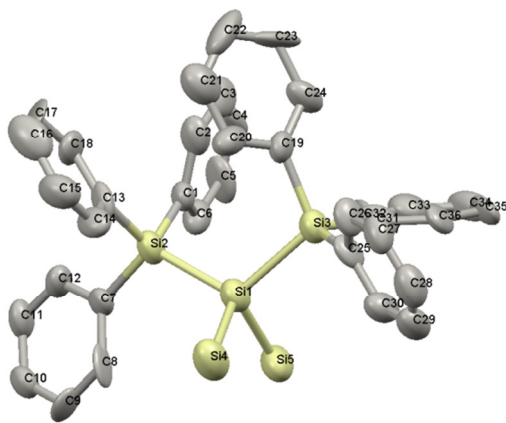


Abbildung 13: Kristallstruktur von  $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Si}_5$
Molekulargewicht [g/mol]	609,10
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.19 x 0.15 x 0.14
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2(1)/c
Zellparameter	$a = 10.3664(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 66.872(4)^\circ$ $b = 17.8438(9) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 20.0794(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3415.7(3)
Formeleinheit pro Zeile	4
Dichte (berechnet) [mg/cm <sup>3</sup> ]	1.184
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.233
F (000)	1288
$\Theta$ Bereich [°]	1.24 - 27.22
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 12, -22 ≤ k ≤ 22, -24 ≤ l ≤ 25
Anzahl Reflexe gesamt / unabhängig	14936 [R(int) = 0.3210]
Vollständigkeit bis $\Theta = 26,96^\circ$ [%]	98,0
Daten / restraints / Parameter	14936 / 0 / 787
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.876
R-Werte I > 2σ (I)	R1 = 0.0890, wR2 = 0.1308
R-Werte (alleDaten)	R1 = 0.4016, wR2 = 0.2237
Rasterelektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.294 and -0.295

Tabelle 7: Kristallografische Daten von  $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$



Bindungslängen [Å]	
Si(1) - Si(5)	2.330(4)
Si(1) - Si(4)	2.331(4)
Si(1) - Si(2)	2.354(3)
Si(1) - Si(3)	2.365(3)
Si(2) - C(7)	1.871(9)
Si(2) - C(1)	1.872(8)
Si(2) - C(13)	1.860(9)
Si(3) - C(25)	1.861(9)
Si(3) - C(36)	1.851(9)
Si(3) - C(19)	1.859(9)
Si(6) - Si(9)	2.321(4)
Si(6) - Si(10)	2.327(4)
Si(6) - Si(7)	2.352(3)
Si(6) - Si(8)	2.367(3)
Si(7) - C(49)	1.868(8)
Si(7) - C(43)	1.869(8)
Si(7) - C(37)	1.866(9)
Si(8) - C(55)	1.858(9)
Si(8) - C(67)	1.846(9)
Si(8) - C(61)	1.871(9)

Bindungswinkel [°]	
Si(5) - Si(1) - Si(4)	102.25(15)
Si(5) - Si(1) - Si(2)	115.57(13)
Si(4) - Si(1) - Si(2)	106.62(13)
Si(5) - Si(1) - Si(3)	109.60(13)
Si(4) - Si(1) - Si(3)	108.25(13)
Si(2) - Si(1) - Si(3)	113.64(12)
C(7) - Si(2) - C(1)	106.3(4)
C(7) - Si(2) - C(13)	109.2(4)
C(1) - Si(2) - C(13)	110.2(4)
C(7) - Si(2) - Si(1)	111.7(3)
C(1) - Si(2) - Si(1)	107.1(2)
C(13) - Si(2) - Si(1)	112.2(3)
C(8) - C(7) - Si(2)	126.5(7)
C(12) - C(7) - Si(2)	116.6(7)
C(14) - C(13) - Si(2)	121.4(7)
C(18) - C(13) - Si(2)	121.3(8)
C(25) - Si(3) - C(36)	108.2(4)
C(25) - Si(3) - C(19)	108.5(4)
C(36) - Si(3) - C(19)	109.1(4)
C(25) - Si(3) - Si(1)	111.4(3)
C(36) - Si(3) - Si(1)	110.1(3)
C(19) - Si(3) - Si(1)	109.6(3)
C(24) - C(19) - Si(3)	122.7(8)
C(20) - C(19) - Si(3)	120.0(9)
C(30) - C(25) - Si(3)	120.7(7)
C(26) - C(25) - Si(3)	123.5(8)
C(35) - C(36) - Si(3)	122.9(8)
C(31) - C(36) - Si(3)	121.2(8)
Si(9) - Si(6) - Si(10)	102.47(15)
Si(9) - Si(6) - Si(7)	106.66(13)
Si(10) - Si(6) - Si(7)	115.72(14)
Si(9) - Si(6) - Si(8)	108.06(13)

		Si(10) - Si(6) - Si(8)	109.67(13)
		Si(7) - Si(6) - Si(8)	113.38(12)
		C(49) - Si(7) - C(43)	105.9(4)
		C(49) - Si(7) - C(37)	110.8(4)
		C(43) - Si(7) - C(37)	109.1(4)
		C(49) - Si(7) - Si(6)	107.1(3)
		C(43) - Si(7) - Si(6)	111.4(3)
		C(37) - Si(7) - Si(6)	112.3(3)

**Tabelle 8:** Bindungslängen und -winkel von  $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1. Arbeitstechnik und Analysenmethoden

#### 5.1.1. Allgemeines

Aufgrund der starken Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Großteils der eingesetzten Verbindungen wurden sämtliche Synthesen unter hochreiner Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die sogenannte Schutzgastechnik nach Schlenk stellte dafür eine geeignete Methode dar, die empfindlichen Reaktionen durchzuführen. Zur Sicherstellung der Trockenheit des verwendeten Schutzgases, wurde der Stickstoff durch zwei Phosphorpentoxidtrockentürme geleitet. Die Reaktionsapparaturen wurden zur Entfernung der am Glas haftenden Restfeuchtigkeit nach dem Zusammenbau evakuiert, mit einem Bunsenbrenner oder einer Heatgun erhitzt und nach dem Abkühlen mit Stickstoff belüftet. Als Schliffpaste wurden die temperatur- und chemikalienresistente Teflonpaste Triboflon III von Merkel eingesetzt, sowie das für Vakuumapparaturen geeignete Apiezonfett der Firma Shell. Die Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung in handelsüblicher Qualität eingesetzt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden einer Trocknungsanlage der Firma Innovative Technology entnommen, in der das jeweilige Lösungsmittel zur Trocknung über  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säulen unter Druck geleitet wird. Lösungsmittel die nicht durch die Trocknungsanlage gewonnen werden konnten, wurden 24 h mit dem entsprechenden Trockenmittel (Na, Na/K-Legierung) unter Schutzgas auf Rückfluss erhitzt und anschließend destilliert.

#### 5.1.2. Analysen

##### Gaschromatographie

Zur Reinheitsbestimmung und Identifikation der synthetisierten Verbindungen wurden gaschromatographische Analysen mit einem System der Firma Agilent durchgeführt. Das Gerät wird mit einer Kapillarsäule vom Typ HP-5MS, mit einer Länge von 30 m, und einen

massenselektiven Detektor vom Typ Agilent 5975C (Elektronenstoßionisation, 70 eV) betrieben. Als Trägergas dient Helium.

### **Massenspektroskopie**

Ein Großteil der synthetisierten Verbindungen wurden aufgrund des hohen Molekulargewichtes mit einem Gerät vom Typ Waters GCT Premier mit Direkteinlass (Elektronenstoßionisation, 70 eV) vermessen.

### **Elementaranalyse**

Die Elementaranalysen (C, H, N) wurden mit einem Gerät des Typs Vario Elementar EL (Hanau) durchgeführt.

### **Schmelzpunktbestimmung**

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde ein Apparat vom Typ Mel-Temp der Firma Electrothermal, wobei sich die Proben in mit Teflonfett verschlossenen Glaskapillaren befanden, verwendet.

### **Röntgenstrukturanalyse**

Zur Strukturanalyse wurden geeignete Kristalle aus dem Schlenkkolben im Stickstoffstrom entnommen und sofort mit Silikonöl bedeckt. Zur Vermessung kam ein Diffraktometer vom Typ Bruker Kappa Apex II 4K CCD, unter Verwendung von Molybdän  $K_{\alpha}$ -Strahlung bei 100 K (über Graphit-Monochromator, 0,71073 Å), zum Einsatz. Mit Hilfe von SADABS<sup>102</sup> wurden empirische Absorptionskorrekturen vorgenommen und die Struktur mit der Patterson Option im SHELXS gelöst. Mit Hilfe der full-matrix least-squares Anwendung im SHELXS<sup>103</sup> erfolgte die Verfeinerung. Strukturparameter und Raumgruppen wurden mit PLATON<sup>104</sup> gelöst. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Lage

---

<sup>102</sup> R. H. Blessing, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1995**, 51, 33

<sup>103</sup> G. M. Sheldrick; *Version 6.1, Bruker AXS, Inc., Madison, WI* **2002**

<sup>104</sup> A. L. Spek; *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7

der an Silizium bzw. Germanium gebundenen Wasserstoffe wurde anhand der Fourier-Differenz-Analyse bestimmt.

### **Infrarotspektroskopie**

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer 883 Gitterspektrometer. Dazu wurden feste Proben mit Nujol verrieben, bzw. flüssige Proben entweder in Substanz oder bei besonders empfindlichen Proben in einem Nujolring eingebettet und als dünner Film zwischen zwei Cäsiumbromidscheiben vermessen.

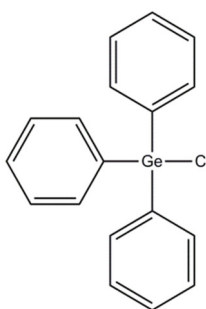
### **NMR-Spektroskopie**

Kernresonanzspektren ( $^1\text{H}$ : 300,15 MHz,  $^{29}\text{Si}$ : 59,627 MHz) wurden mit einem 300 MHz Gerät (Bruker MSL 300) bei 20 °C gegen Tetramethylsilan als externer Standard aufgenommen. Die Proben wurden dafür entweder in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst oder in nicht deuteriertem Lösungsmittel unter Verwendung einer Kapillare mit  $\text{D}_2\text{O}$  als externer Lock vermessen.

## 5.2. Synthesen

Die Ausgangsverbindung Neopentasilan<sup>105</sup> wurde freundlicherweise von Evonik Industries AG zur Verfügung gestellt und kam bei den Synthesen ohne weitere Aufreinigung zum Einsatz. Ebenso wurden folgende Reagenzien in handelsüblicher Qualität eingesetzt: Ph<sub>3</sub>SiCl, LDA, KO<sup>t</sup>Bu und MeLi.

### 5.2.1. Triphenylgermaniumchlorid



2,5 g	Tetraphenylgerman	381,03 g/mol	6,561 mmol	1 Äq.
0,58 ml	Trifluormethansulfonsäure	150,08 g/mol	6,561 mmol	1 Äq.
1,4 g	Lithiumchlorid	42,394 g/mol	32,81 mmol	5 Äq.

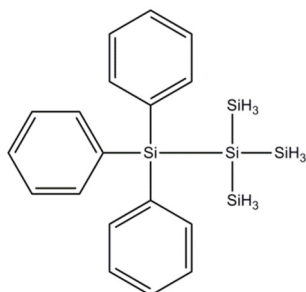
Zu einer Lösung von 2,5 g (6,561 mmol) Ph<sub>4</sub>Ge in 50 ml Toluol werden bei -30°C 0,58 ml (6,561 mmol) CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Diethylether und 1,4 g (32,81 mmol) LiCl wird das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Nach Abtrennung des Lösungsmittels im Vakuum wird der weiße Rückstand mit 40 mL Toluol versetzt und etwa zehn Minuten gerührt. Das in Toluol gelöste Produkt wird inert mittels eines auf eine Stahl- oder Teflonkanüle befestigten Faltenfilters vom Salzurückstand getrennt und der Rückstand zweimal mit 40 ml Toluol

<sup>105</sup> J.P. Cannady, X. Zhou (Dow Corning Corp.), WO2008/051328, 2008; b) S. Wieber, M. Trocha, H. Rauleder, E. Müh, H. Stüger, C. Walkner (Evonik Degussa GmbH), DE102009053804, 2011

nachgewaschen und über die Kanüle zur Produktlösung kanüliert. Nach Abtrennung von ca. 80 % des Lösungsmittels im Vakuum fällt das Produkt bei -30 °C in farblosen Kristallen aus.

Ausbeute: 2,1 g (94 %)

## 5.2.2. Triphenylneopentasilan



### 5.2.2.1. Mit LDA und Triphenylchlorsilan

1,9 g	Triphenylchlorsilan	294,06 g/mol	6,635 mmol	1 Äq.
1,0 g	Neopentasilan (NPS)	152,52 g/mol	6,635 mmol	1 Äq.
0,68 g	Lithiumdiisopropylamid (LDA)	107,12 g/mol	6,303 mmol	0,95 Äq

Eine Lösung von 1,0 g (6,635 mmol) NPS in 20 mL Diethylether wird bei -30 °C mit einer Lösung von 0,68 g (6,303 mmol) LDA in 20 mL Diethylether versetzt und das Gemisch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zur erhaltenen gelborangen Lösung werden anschließend 1,9 g (6,635 mmol)  $\text{Ph}_3\text{SiCl}$  in 30 mL Diethylether bei -30 °C langsam zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und durch 30 ml Toluol ersetzt. Nach Abtrennung des

gebildeten LiCl durch Filtration und Kühlen der erhaltenen farblosen Lösung auf -30 °C konnten 1,8 g (71 %) des Zielproduktes in Form farbloser Kristalle erhalten werden.

Die beschriebene Synthese ist allerdings nur eingeschränkt reproduzierbar. Häufig beobachtet man die Bildung beträchtlicher Mengen an  $\text{Ph}_3\text{SiSiH}(\text{SiH}_3)_2$ , das durch Kristallisation nur schwer abtrennbar ist.

### 5.2.2.2. Mit Methyllithium und Triphenylchlorsilan

2,1 g	Triphenylchlorsilan	294,06 g/mol	7,226 mmol	1 Äq.
1,1 g	Neopentasilan (NPS)	152,52 g/mol	7,226 mmol	1 Äq.
4,3 ml	Methyllithium (MeLi)	1,6 mol/l	6,865 mmol	0,95 Äq

Die Synthese erfolgte analog zu Abschnitt 5.2.2.1. GC/MS-Analyse und NMR-Spektroskopie zeigten keinerlei Nebenprodukte. Die analytischen Daten stimmen mit Literaturwerten überein.<sup>98</sup>

Ausbeute: 2,4 g (87 %)

**<sup>29</sup>Si-NMR:**  $\delta = -90,3$  ppm (q,  $^1J_{\text{Si-H}} = 199,2$  Hz, **SiH<sub>3</sub>**)

(q,  $^3J_{\text{Si-Si-H}} = 3,64$  Hz, **SiH<sub>3</sub>**)

-156,9 ppm (m,  $^2J_{\text{Si-Si-Si-H}} = 5,53$  Hz **SiSi<sub>4</sub>**)

-11,47 ppm (m, **Ph<sub>3</sub>Si**)

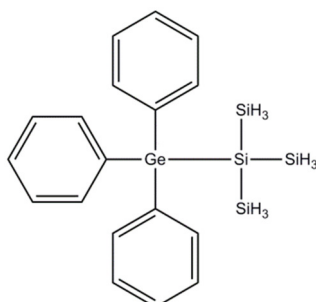
**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta = 3,50$  ppm (s, 9 H, **SiH<sub>3</sub>**)

7,1-7,6 ppm (m, 15 H, **(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si**)



## 5.3. Synthese neuer Verbindungen

### 5.3.1. Triphenylgermylisotetrasilan



#### 5.3.1.1. mit Kaliumtertbutanolat und Triphenylgermyltrifluormethansulfonat

2,5 g	Tetraphenylgerman	381,03 g/mol	6,561 mmol	1 Äq.
0,8 ml	Trifluormethansulfonsäure	150,08 g/mol	6,561 mmol	1 Äq.
1,0 g	Neopentasilan (NPS)	152,52 g/mol	6,561 mmol	1 Äq.
0,71 g	Kaliumtertbutanolat	112,21 g/mol	6,233 mmol	0,95 Äq

2,5 g (6,561 mmol)  $\text{Ph}_4\text{Ge}$  werden in 50 ml Toluol gelöst, bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  mit 0,576 ml (6,561 mmol)  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  versetzt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nun wird die erhaltene  $\text{Ph}_3\text{GeOTf}$  tropfenweise bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer leuchtend orangegelben Lösung von Kaliumisotetrasilanid (frisch hergestellt durch langsame Zugabe von 0,71 g (6,233 mmol)  $\text{KO}^t\text{Bu}$  in 30 ml THF zu einer Lösung von 1 g (6,561 mmol) NPS in 30 ml THF bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  und Rühren des Gemisches bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ) versetzt und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.

Die Aufarbeitung erfolgt wässrig mit 10%iger entgaster  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dazu werden 60 ml der Säure mit 40 ml Toluol und 20 ml Diethylether vorgelegt und auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Danach wird das

Reaktionsgemisch unter Rühren zugetropft. Nach Phasentrennung wird die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgetrennt. Eine GC/MS-Analyse zeigte die Bildung eines Gemisches aus  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_3$  (57 %),  $\text{Ph}_3\text{GeH}$  (35 %) und  $\text{Ph}_3\text{GeSi}_3\text{H}_7$  (8 %). Das erhaltene Produktgemisch konnte nicht durch Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln wie zum Beispiel Heptan, Diethylether und Toluol aufgetrennt werden. Versuche, die erhaltenen Produkte durch Säulenchromatographie (basisches  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Toluol/Heptan 1 : 5) zu trennen, führten zur Zersetzung.

### 5.3.1.2. mit Kaliumtertbutanolat und Triphenylgermaniumchlorid

1,7 g	Triphenylgermaniumchlorid	338,01 g/mol	5,100 mmol	1 Äq.
0,78 g	Neopentasilan (NPS)	152,52 g/mol	5,100 mmol	1 Äq.
0,54 g	Kaliumtertbutanolat	112,21 g/mol	4,845 mmol	0,95 Äq

Durch langsame Zugabe von 0,71 g (6,233 mmol)  $\text{KO}^t\text{Bu}$  in 30 ml THF zu einer Lösung von 1 g (6,561 mmol) NPS in 30 ml THF bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  und Rühren des Gemisches bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  wird eine Lösung von Kaliumisotetrasilanid hergestellt und tropfenweise bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von 1,7 g (5,100 mmol)  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  in 60 ml THF zugegeben, wobei sich in der Lösung ein weißer Niederschlag von  $\text{KCl}$  bildet. Schließlich wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die wässrige Aufarbeitung erfolgt in gleicher Weise wie unter Abschnitt 5.3.1.1. beschrieben. Eine GC/MS-Analyse des erhaltenen Rückstandes zeigte zu 90% die Produktion von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}_3\text{H}_7$  und zu 10% das Edukt  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$ . Das Produkt konnte nicht isoliert werden und wurde nicht reproduzierbar in verschiedensten Anteilen bei einigen nachfolgenden Synthesen synthetisiert.

Auch die Variation der Reaktionsbedingungen bei der Herstellung von Kaliumisotetrasilanid (Reaktionszeit 30 min bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  und 30 min bei RT; Reaktionszeit 30 min bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ) führten nicht zur selektiven Bildung von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_3$ .

### 5.3.1.3. mit Lithiumdiisopropylamid und Triphenylgermaniumchlorid

3,4 g	Triphenylgermaniumchlorid	338,01 g/mol	10,17 mmol	1 Äq.
1,6 g	Neopentasilan (NPS)	152,52 g/mol	10,17 mmol	1 Äq.
1,0 g	Lithiumdiisopropylamid (LDA)	107,12 g/mol	9,66 mmol	0,95 Äq

Die Durchführung der Synthese erfolgt analog zu Abschnitt 5.3.1.2. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie in Abschnitt 5.2.2.1. beschrieben durch Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum, Zugabe von Toluol und Filtration der gebildeten Salze. Laut GC/MS-Analyse werden 36 %  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_3$  neben 14 % an  $\text{Ph}_3\text{GeSi}_3\text{H}_7$  und  $\text{Ph}_3\text{GeH}$  (43 %) als siliziumhaltige Produkte erhalten. Auch die Variation der Reaktionsbedingungen führt wiederum nicht zur selektiven Bildung von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_3$ .

### 5.3.1.4. mit Methyllithium und Triphenylgermaniumchlorid

1,7 g	Triphenylgermaniumchlorid	338,01 g/mol	5,131 mmol	1 Äq.
0,78 g	Neopentasilan (NPS)	152,52 g/mol	5,131 mmol	1 Äq.
3,1 ml	Methyllithium (MeLi)	1,6 mol/l	4,875 mmol	0,95 Äq

Durch langsame Zugabe von 4,875 mmol MeLi gelöst in 20 ml Diethylether zu einer Lösung von 0,78 g (5,131 mmol) NPS in 20 ml Diethylether bei 30 °C und Rühren des Gemisches bei -30 °C für 1 Stunde wird eine Lösung von Lithiumisotetrasilanid hergestellt und tropfenweise bei 0 °C zu einer Lösung von 1,7 g (5,131 mmol)  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  in 40 ml Diethylether zugegeben, wobei sich in der Lösung ein weißer Niederschlag von LiCl bildet. Schließlich wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie in Abschnitt 5.2.2.1. beschrieben durch Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum, Zugabe von Toluol und Filtration der gebildeten Salze.

Nach Kristallisation des Rohproduktes aus Toluol werden 1,8 g (82 %) reines  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_3$  in Form farbloser mäßig luftempfindlicher Kristalle erhalten.

$^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -90,55 \text{ ppm}$  (q,  $^1J_{\text{Si-H}} = 200,1 \text{ Hz}$ ,  $\text{SiH}_3$ )

(q,  $^3J_{\text{Si-Si-H}} = 3,7 \text{ Hz}$ ,  $\text{SiH}_3$ )

$-151,3 \text{ ppm}$  (m,  $^2J_{\text{Si-Si-Si-H}} = 5,53 \text{ Hz}$   $\text{SiSi}_4$ )

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3,51 \text{ ppm}$  (s, 9 H,  $\text{SiH}_3$ )

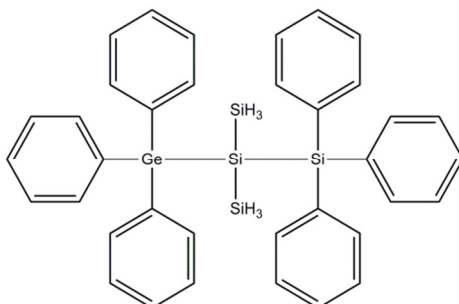
7,1-7,5 ppm (m, 15 H,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}$ )

**IR (Nujol):**  $2144 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Si-H}}$ )

**Analyse:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{GeSi}_4$  (425,37)      Ber.: C: 50,83 %      H: 5,69 %

Gef.: C: 55,43 %      H: 5,51 %

### 5.3.2. 2-Triphenylgermyl-2-triphenylsilyltrisilan



### 5.3.2.1. mit Lithiumdiisopropylamid bei -30 °C

2,9 g	Triphenylneopentasilan	380,07 g/mol	7,606 mmol	1 Äq.
2,6 g	Triphenylgermaniumchlorid	338,01 g/mol	7,606 mmol	1 Äq.
0,77 g	Lithiumdiisopropylamid (LDA)	107,12 g/mol	7,226 mmol	0,95 Äq

Zu 2,9 g (7,606 mmol)  $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$  in 30 ml Diethylether werden bei -30 °C 0,77 g in 20 ml Diethylether gelöstes LDA zugetropft. Nach beendeter Zugabe der LDA-Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die klare Lösung immer stärker in ein leuchtendes Orange verfärbt. Anschließend wird die erhaltene Silanidlösung bei -30 °C langsam zu einer Lösung von 2,6 g (7,606 mmol)  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  in 30 ml Diethylether zugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie in Abschnitt 5.2.2.1. beschrieben durch Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum, Zugabe von Pentan und Filtration der gebildeten Salze. Nach Aufkonzentrieren der Lösung konnten durch Kristallisation bei -30 °C 3,2 g eines kristallinen Produktes erhalten werden. Eine  $^{29}\text{Si}$ -NMR spektroskopische Analyse zeigte die Bildung von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  (50 %),  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{GePh}_3$  (30 %) und  $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  (20 %). Versuche zur Trennung dieses Produktgemisches durch Kristallisation waren nicht erfolgreich.

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]			$\delta^1\text{H}$ [ppm]	
	$\text{SiH}_3$	$\text{SiPh}_3$	<i>quarternäres Si</i>	$\text{SiH}_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
$\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$	-89,474	-11,376	-141,491	3,4	7,0-7,8
$\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{GePh}_3$	-89,045	-	-135,02	3,4	7,0-7,8
$\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$	-89,795	-11,448	-148,415	3,4	7,0-7,8

### 5.3.2.2. mit Methyllithium bei 0 °C

1,8 g	Triphenylneopentasilan	380,07 g/mol	4,762 mmol	1 Äq.
1,6 g	Triphenylgermaniumchlorid	338,01 g/mol	4,762 mmol	1 Äq.
2,8 ml	Methyllithium	1,6 mol/l	4,524 mmol	0,95 Äq

Die Synthese erfolgt analog zu Abschnitt 5.3.2.1. Zur Herstellung der Silanidlösung wird LDA jedoch durch MeLi ersetzt. Des Weiteren erfolgt die Zugabe der Silanidlösung zum  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  bei 0 °C, um überschüssiges Silanid im Reaktionsgemisch möglichst zu vermeiden. Nach Aufkonzentrieren der Lösung konnten durch Kristallisation bei -30 °C 2,9 g (93 %) reines  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  in Form farbloser mäßig luftempfindlicher Kristalle erhalten werden.

**$^{29}\text{Si}$ -NMR:**  $\delta = -89,5$  ppm (q,  $^1J_{\text{Si-H}} = 197,8$  Hz,  $\text{SiH}_3$ )  
 $-141,5$  ppm (q,  $^2J_{\text{Si-Si-H}} = 5,6$  Hz,  $\text{SiSi}_4$ )  
(m,  $^3J_{\text{Si-Si-Si-H}} = 5,1$  Hz  $\text{SiH}_3$ )  
 $-11,4$  ppm (m,  $\text{SiPh}$ )

**$^1\text{H}$ -NMR:**  $\delta = 3,62$  ppm (s, 3 H,  $\text{SiH}_3$ )  
 $\delta = 7,3-7,6$  ppm (m, 15 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )

**MS:** ( $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{GeSi}_4$ ,  $\text{M}^+$ ): 654,8 (ber.)  
654,0 (gef.)

**IR (in Substanz):**  $2129\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Si-H}}$ )

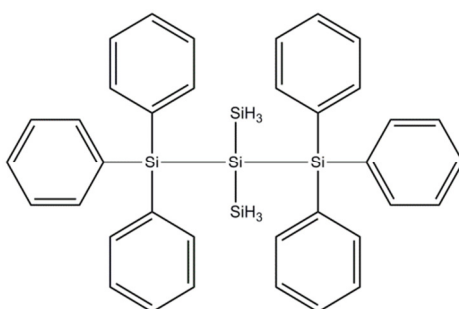
**Analyse:** C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>GeSi<sub>4</sub> (654,11)      Ber.: C: 66,15 %      H: 5,55 %

Gef.: C: 65,05 %      H: 5,26 %

**Schmelzpunkt:** 135 °C

**Kristallstruktur:** siehe Abschnitt 4.2.

### 5.3.3. 2,2-Bistriphenylsilyltrisilan



1,9 g	Triphenylneopentasilan	380,07 g/mol	5,031 mmol	1 Äq.
1,5 g	Triphenylchlorsilan	294,06 g/mol	5,031 mmol	1 Äq.
0,51 g	Lithiumdiisopropylamid (LDA)	107,12 g/mol	4,779 mmol	0,95 Äq

Die Synthese dieser Verbindung erfolgt analog zu Abschnitt 5.3.1.2. Nach Aufkonzentrieren der Lösung konnten durch Kristallisation bei -30 °C 2,9 g (94 %) reines Ph<sub>3</sub>SiSi(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiPh<sub>3</sub> in Form farbloser Kristalle erhalten werden.

**<sup>29</sup>Si-NMR:**    δ = -89,8 ppm    (q, <sup>1</sup>J<sub>Si-H</sub> = 197,8 Hz, SiH<sub>3</sub>)

(q, <sup>2</sup>J<sub>Si-Si-H</sub> = 5,6 Hz, SiSi<sub>4</sub>)

-148,4 ppm (m,  $^3J_{\text{Si-Si-Si-H}} = 5,1 \text{ Hz SiH}_3$ )

-11,5 ppm (m, SiPh)

**$^1\text{H-NMR}$ :**  $\delta = 3,52 \text{ ppm}$  (s, 6 H, SiH<sub>3</sub>)

7,1-7,6 ppm (m, 10 H, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si)

**IR (in Substanz):**  $2120 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Si-H}}$ )

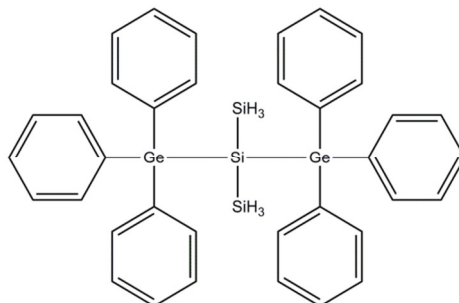
**Analyse:** C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>Si<sub>5</sub> (608,17)      Ber.: C: 70,99 %      H: 5,95 %

Gef.: C: 69,25 %      H: 5,71 %

**Schmelzpunkt:** 114 °C

**Kristallstruktur:** siehe Abschnitt 4.3.

#### 5.3.4. 2,2-Bistriphenylgermyltrisilan





1,1 g	Triphenylgermylisotetrasilan	424,02 g/mol	2,610 mmol	1 Äq.
0,88 g	Triphenylgermaniumchlorid	338,01 g/mol	2,610 mmol	1 Äq.
1,5 ml	Methylithium	1,6 mol/l	2,479 mmol	0,95 Äq

Die Synthese erfolgt analog zu Abschnitt 5.3.2.2. Nach Aufkonzentrieren der Lösung können durch Kristallisation bei -30 °C 1,7 g (92 %) reines  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{GePh}_3$  in Form farblos mäßig luftempfindlicher Kristalle erhalten werden.

**$^{29}\text{Si-NMR}$ :**  $\delta = -89,0 \text{ ppm}$  (q,  $^1J_{\text{Si-H}} = 199,2 \text{ Hz}$ ,  $\text{SiH}_3$ )

(q,  $^2J_{\text{Si-Si-H}} = 6,0 \text{ Hz}$ ,  $\text{GeSiSi}_2\text{Ge}$ )

-135,0 ppm (m,  $^3J_{\text{Si-Si-Si-H}} = 4,3 \text{ Hz}$   $\text{SiH}_3$ )

**$^1\text{H-NMR}$ :**  $\delta = 3,64 \text{ ppm}$  (s, 9 H,  $\text{SiH}_3$ )

7,1-7,6 ppm (m, 15 H,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}$ )

**MS:** ( $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Ge}_2\text{Si}_3$ ,  $\text{M}^+$ ): 698,0 (ber.)

700,0 (gef.)

**IR (in Substanz):**  $2131 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Si-H}}$ )

**Analyse:**  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Si}_5$  (608,17) Ber.: C: 61,93 % H: 5,20 %

Gef.: C: 61,13 % H: 4,81 %

**Schmelzpunkt:** 120 °C

### 5.3.5. Derivatisierung von 1,1,1-Triphenylneopentasilan

0,76 g	1,1,1-Triphenylneopentasilan	380,07 g/mol	1,989 mmol	1 Äq.
0,17 ml	Trifluormethansulfonsäure	150,08 g/mol	1,989 mmol	1 Äq.
0,36 ml	Diisobutylaluminiumhydrid	142,22 g/mol	1,989 mmol	1 Äq.

Zu einer Lösung von 0,76 g (1,989 mmol)  $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$  in 15 ml Toluol werden bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  0,17 ml (1,989 mmol)  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  zugetropft. Danach wird das Kühlbad entfernt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Kühlung auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  und Zugabe von 0,36 ml (1,989 mmol) DIBALH wird das Reaktionsgemisch wiederum bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und anschließend wie in Abschnitt 5.3.1.1. beschrieben wässrig aufgearbeitet. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels unter Vakuum verbleibt eine klare ölige Flüssigkeit, die laut GC/MS-Analyse aus 95%  $\text{HPh}_2\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$  ( $M^+ = 304$ ) und 5%  $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$  ( $M^+ = 380$ ) besteht. Kristallisationsversuche aus Toluol, Pentan und Heptan waren nicht erfolgreich.

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]			$\delta^1\text{H}$ [ppm]		
	<i>SiH<sub>3</sub></i>	<i>PhSi</i>	<i>SiSi<sub>4</sub></i>	<i>SiH<sub>3</sub></i>	<i>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></i>	<i>Ph<sub>2</sub>HSi</i>
$\text{Ph}_2\text{HSiSi}(\text{SiH}_3)_3$	-91,964	-25,439	-159,327	3,34	6,8 - 7,1	5,0

Tabelle 9:  $^{29}\text{Si}$  - ( $^1\text{H}$  entkoppelt) und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von 1,1-Diphenyl-2,2-disilyltrisilan

### 5.3.6. Derivatisierung von Triphenylgermylisotetrasilan

0,76 g	Triphenylgermylisotetrasilan	424,02 g/mol	1,792 mmol	1 Äq.
0,16 ml	Trifluormethansulfonsäure	150,08 g/mol	1,792 mmol	1 Äq.
0,32 ml	Diisobutylaluminiumhydrid	142,22 g/mol	1,792 mmol	1 Äq.

Synthese und Aufarbeitung erfolgten analog zu Abschnitt 5.3.5. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels verbleibt eine klare ölige Flüssigkeit, die laut GC/MS-Analyse

41%  $\text{HPh}_2\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_3$  ( $m/z$  ( $\text{M}^+$ ) = 425), 38%  $\text{Ph}_3\text{GeH}$  ( $m/z$  ( $\text{M}^+$ ) = 305), 19%  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  ( $m/z$  ( $\text{M}^+$ ) = 340) enthält. Ein weiterer unter analogen Bedingungen durchgeführter Versuch ergibt 67%  $\text{HPh}_2\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_3$ , 19%  $\text{Ph}_3\text{GeH}$ , 3%  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  und 10%  $\text{Ph}_3\text{GeSi}_3\text{H}_7$  ( $m/z$  ( $\text{M}^+$ ) = 395). Kristallisationsversuche waren in beiden Fällen nicht erfolgreich. Im  $^1\text{H}$ -NMR - Spektrum konnte durch Vergleich mit Literaturdaten  $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$ <sup>99</sup> und das Produkt identifiziert werden (Tabelle 11). Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum befinden sich die Signale des Produktes und ein Oligo-H-Silan, das nicht identifiziert werden konnte (Tabelle 10).

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	
	$\text{SiH}_3$	$\text{GeSiSi}_3$
$\text{Ph}_2\text{HGeSi}(\text{SiH}_3)_3$	-91,502	-152,03

Tabelle 10:  $^{29}\text{Si}$ -( $^1\text{H}$  entkoppelt) NMR-Daten des nach 5.3.6. gebildeten Reaktionsproduktes

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ [ppm]			
	$\text{Ph}_2\text{GeH}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\text{SiH}_3$	$\text{Ph}_2\text{HGe}$
$\text{Ph}_2\text{HGeSi}(\text{SiH}_3)_3$		7,0 – 7,5	3,4	5,72
$\text{Ph}_2\text{GeH}_2$	5,18	6,9 – 7,4		

Tabelle 11:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten des nach 5.3.6. gebildeten Reaktionsproduktes

### 5.3.7. Monofunktionalisierung von 2-Triphenylgermyl-2-triphenylsilyltrisilan

0,81 g	2-Triphenylgermyl-2-triphenylsilyltrisilan	652,11 g/mol	1,242 mmol	1 Äq.
0,11 ml	Trifluormethansulfonsäure	150,08 g/mol	1,989 mmol	1 Äq.
0,22 ml	Diisobutylaluminiumhydrid	142,22 g/mol	1,989 mmol	1 Äq.

Synthese und Aufarbeitung erfolgten analog zu Abschnitt 5.3.5. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels verblieben 1,0 g (87 %) einer klaren öligen Flüssigkeit, die laut

$^{29}\text{Si}$ -NMR-Analyse ausschließlich  $\text{HPH}_2\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  enthielt. Kristallisationsversuche waren wiederum nicht erfolgreich.

$^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = -90,9 \text{ ppm}$  (q,  $^1J_{\text{Si-H}} = 199,2 \text{ Hz}$ ,  $\text{SiH}_3$ )

(q,  $^2J_{\text{Si-Si-H}} = 6,6 \text{ Hz}$ ,  $\text{SiSi}_4$ )

-141,8 ppm (m,  $^3J_{\text{Si-Si-Si-H}} = 4,1 \text{ Hz}$   $\text{SiSi}_3\text{Ge}$ )

-11,7 ppm (m,  $\text{SiPh}_3$ )

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 3,6 \text{ ppm}$  (s, 1 H,  $\text{Ph}_2\text{GeH}$ )

3,5 ppm (s, 6 H,  $\text{SiH}_3$ )

7,0-7,5 ppm (m, 10 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )

MS: ( $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{GeSi}_4$ ,  $\text{M}^+$ ): 577,5 (ber.)

574,0 (gef.)

### 5.3.8. Difunktionalisierung von 2-Triphenylgermyl-2-triphenylsilyltrisilan

#### 5.3.8.1. aus 2-(Diphenylgermyl)-1,1,1-triphenyl-2-silyltrisilan

0,62 g	2-(Diphenylgermyl)-1,1,1-triphenyl-2-silyltrisilan	577,56 g/mol	1,077 mmol	1 Äq.
0,09 ml	Trifluormethansulfonsäure	150,08 g/mol	1,077 mmol	1 Äq.
0,19 ml	Diisobutylaluminiumhydrid	142,22 g/mol	1,077 mmol	1 Äq.

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zu Abschnitt 5.3.5. Eine NMR-spektroskopische Analyse des Rohproduktes zeigte zahlreiche Linien im Bereich zwischen -80 und -100 ppm ( $\text{SiH}_3$ -Bereich) und zwischen -130 und -150 ppm im Bereich der quarternären Siliziumatome.

### 5.3.8.2. durch Zugabe von zwei Äquivalenten Trifluormethansulfonsäure

0,82 g	2-Triphenylgermyl-2-triphenylsilyltrisilan	652,11 g/mol	1,262 mmol	1 Äq.
0,22 ml	Trifluormethansulfonsäure	150,08 g/mol	2,524 mmol	2 Äq.
0,45 ml	Diisobutylaluminiumhydrid	142,22 g/mol	2,524 mmol	2 Äq.

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zu Abschnitt 5.3.5. Eine NMR-spektroskopische Analyse zeigte zahlreiche Linien im Bereich zwischen -80 und -100 ppm ( $\text{SiH}_3$ -Bereich) und zwischen -130 und -150 ppm im Bereich der quarternären Siliziumatome.

### 5.3.8.3. durch zweimalige Zugabe von einem Äquivalent Trifluormethansulfonsäure

2,10 g	2-Triphenylgermyl-2-triphenylsilyltrisilan	652,11 g/mol	3,228 mmol	1 Äq.
0,57 ml	Trifluormethansulfonsäure	150,08 g/mol	6,456 mmol	2 Äq.
1,2 ml	Diisobutylaluminiumhydrid	142,22 g/mol	6,456 mmol	2 Äq.

2,1 g (3,228 mmol)  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  werden mit 40 ml Toluol versetzt und auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Weiters werden 0,28 ml (3,228 mmol)  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  zugegeben und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach erfolgt die Zugabe eines weiteren Äquivalentes

Trifluormethansulfonsäure. Nach Rühren über Nacht erfolgt die Zugabe von zwei Äquivalenten Diisobutylaluminiumhydrid bei 0 °C. Das Reaktionsgemisch wird wiederum bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Auch bei dieser Synthese befanden sich zahlreiche Linien im  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum im Bereich der quarternären Siliziumatome und ein sehr breites Signal im Si-H-Bereich, was auf ein Polymer oder die Überlagerung einer Vielzahl an Linien hindeutet.

## 6. Zusammenfassung

In Abschnitt 1 wurden die kostenintensiven Methoden der Abscheidung von Siliziumschichten und die schlechten Wirkungsgrade von Solarzellen angesprochen, die es erfordern auf diesem Gebiet intensiv zu forschen. Besonders im Bereich der Si-Abscheidung aus flüssiger Phase befindet sich die Forschung im Bereich der Dotierung zur Bandlückenoptimierung mit verschiedenen Elementen jedoch noch im Anfangsstadium.

Die durchgeführte Versuchsreihe umfasste die Synthese verschiedener germaniumhaltiger Hydrosilane, deren Halbleitereigenschaften bei erfolgreicher Synthese untersucht werden sollten. Im Detail wurden ausgehend von Neopentasilan  $\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{SiH}_3)_3$ ,  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$ , und  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{GePh}_3$  hergestellt. Da, wie unter Abschnitt 1 bereits erwähnt, Dotierstoffe einen möglichst geringen Kohlenstoffanteil aufweisen sollten, war es nötig die Phenylsubstituenten nach erfolgreicher Synthese zu entfernen. Um zu zeigen, ob das in Gegenwart der äußerst reaktiven Ge-Si-Bindung überhaupt möglich ist, wurden an den Phenylgermasilanen Derivatisierungsversuche mit Trifluormethansulfonsäure ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) mit anschließender Hydrierung mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBALH) durchgeführt.

Schließlich wurden als Referenzstoffe die entsprechenden Silylverbindungen  $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$  und  $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  hergestellt und analog zu den Ge-Verbindungen derivatisiert, was wichtige Rückschlüsse auf die relativen Stabilitäten von Ge-Si- und Si-Si-Bindungen liefern sollte.

Unter Verwendung von MeLi ist es gelungen, die von Neopentasilan ausgehende Synthese von  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_3$  zu optimieren und eine deutlich höhere Selektivität und Ausbeute zu erzielen. Auf analogem Weg konnten auch die bisher unbekanntenen Silagermane  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$ , und  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{GePh}_3$  sowie die Referenzsubstanz  $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  selektiv hergestellt und vollständig charakterisiert werden.

Die anschließenden Derivatisierungsversuche ergaben, dass sich  $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$  unter Erhaltung des Si-Si-Gerüsts zu  $\text{HPh}_2\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$  umsetzen lässt. Das analoge Germsilan konnte unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu ungefähr 60 % synthetisiert werden. Es kam bei dieser Synthese jedoch auch zur Ge-Si-Bindungsspaltung, da im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum im Si-H-Bereich ein Oligo-H-Silan, welches nicht identifiziert werden konnte zu sehen war.  $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  hingegen ergibt auf analoge Weise glatt  $\text{HPh}_2\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$ , wobei die Substitution ausschließlich am Ge-Zentrum stattfindet. Versucht man hingegen, eine

weitere Phenylgruppe in  $\text{HPh}_2\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$  durch Wasserstoff zu ersetzen, erhält man eine Vielzahl an nicht näher identifizierbaren Spaltprodukten. Der gezeigte Weg ist also auf Grund der hohen Reaktivität der Ge-Si-Bindung nicht zur Herstellung kohlenstoffarmer Silagermane geeignet.



## 7. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: $^{29}\text{Si}$ -Spektrum ( $^1\text{H}$ entkoppelt) des $\text{SiH}_3$ -Bereiches des $\text{SiH}_3$ -Bereiches der Reaktionslösung nach Schema 4 .....	38
Abbildung 2: $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$ in $\text{C}_6\text{D}_6$ .....	40
Abbildung 3: $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$ in $\text{C}_6\text{D}_6$ .....	41
Abbildung 4: $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{GePh}_3$ in $\text{C}_6\text{D}_6$ .....	43
Abbildung 5: $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ( $^1\text{H}$ entkoppelt) von $\text{HPh}_2\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$ (erhalten aus der Reaktionslösung nach Gleichung 35 nach wässriger Aufarbeitung mit 10 % $\text{H}_2\text{SO}_4$ ....	44
Abbildung 6: GC/MS der Reaktionslösung aus Gleichung 35 nach wässriger Aufarbeitung mit 10 % $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	45
Abbildung 7: $^1\text{H}$ -Spektrum (Si-H-Bereich) der nach Gleichung 36 erhaltenen Reaktionslösung .....	46
Abbildung 8: $^{29}\text{Si}$ -Spektrum ( $^1\text{H}$ entkoppelt, $\text{SiH}_3$ -Bereich) der nach Gleichung 36 erhaltenen Reaktionslösung .....	47
Abbildung 9: $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ( $^1\text{H}$ entkoppelt) der Reaktionslösung nach Monohydrierung von $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$ nach Schema 7.....	49
Abbildung 10: Gekoppeltes $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes der Monohydrierung von $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$ nach Schema 7 (Lösung in $\text{C}_6\text{D}_6$ ).....	50
Abbildung 11: Kristallstruktur von $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_3$ .....	51
Abbildung 12: Kristallstruktur von 2-Triphenylgermyl-2-triphenylsilyltrisilan .....	53
Abbildung 13: Kristallstruktur von 2,2-Bistriphenylsilyltrisilan .....	55

## 8. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Produktverteilung nach gaschromatographischer Auftrennung des Reaktionsgemisches nach Gleichung 8	21
Tabelle 2: Auflistung aller synthetisierten Silagemane .....	32
Tabelle 3: Kristallographische Daten von $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_3$ .....	51
Tabelle 4: Bindungslängen und -winkel von 2-Triphenylgermyl-2-triphenylsilyltrisilan.....	52
Tabelle 5: Kristallographische Daten von 2-Triphenylgermyl-2-triphenylsilyltrisilan.....	53
Tabelle 6: Bindungslängen und -winkel von 2-Triphenylgermyl-2-triphenylsilyltrisilan.....	54
Tabelle 7: Kristallografische Daten von 2,2-Bistriphenylsilyltrisilan.....	55
Tabelle 8: Bindungslängen und -winkel von 2,2-Bistriphenylsilyltrisilan.....	57
Tabelle 9: $^{29}\text{Si}$ - ( $^1\text{H}$ entkoppelt) und $^1\text{H}$ -NMR-Daten von 1,1-Diphenyl-2,2-disilyltrisilan.....	73
Tabelle 10: $^{29}\text{Si}$ -( $^1\text{H}$ entkoppelt) NMR-Daten des nach 5.3.6. gebildeten Reaktionsproduktes .....	74
Tabelle 11: $^1\text{H}$ -NMR-Daten des nach 5.3.6. gebildeten Reaktionsproduktes .....	74

## 9. Lebenslauf

### Persönliche Daten

---

Name: Andrea Maria Temmel  
Geboren am: 08.12.1981  
Geburtsort: 7423 Pinkafeld  
Staatsbürgerschaft: Österreich  
Familienstand: ledig  
Religion: römisch / katholisch

### Schulbildung

---

1988 – 1992 Volksschule Pinkafeld  
1992 – 1996 BRG Oberschützen  
1996 - 2001 HTBLA Pinkafeld - EDV und Organisation  
Juni 2001 Reifeprüfung mit gutem Erfolg

### Studium

---

Okt. 2005 – Apr. 2010 Diplomstudium Technische Chemie (1. Abschnitt)  
Apr. 2010 – Feb. 2013 Masterstudium Technische Chemie  
Okt. 2011 – Feb. 2013 Diplomarbeit “Derivatisierung von  
Neopentasilan“ am Institut für Anorganische  
Chemie  
22. 02. 2013 Diplomprüfung