

Andrea Temmel

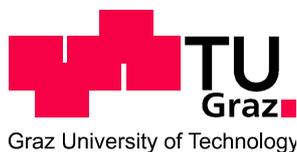
Derivatisierung von Neopentasilan

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 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 konkurrenzfähig¹.

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 werden².

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 μm) konventionell aus 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°C , die multikristallines Silizium ergibt, jedoch auch entsprechende Anforderungen an das verwendete Substrat stellt, und der Niedertemperaturabscheidung bei Temperaturen unter 600°C , die (ohne anschließende Rekristallisation) zu mikro- bzw. nanokristallinem oder amorphem Silizium führt.

¹ S. Bau, *Dissertation*, Universität Konstanz 2003

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

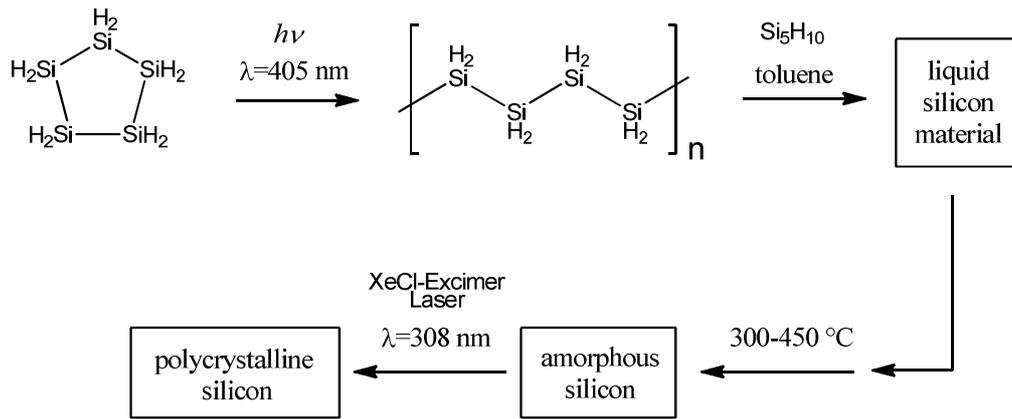
Solarzellen aus amorphem Silizium (a-Si bzw. a-Si:H, Silizium enthält noch ca. 10 - 20 % Wasserstoff) haben die Vorteile, dass sie aufgrund der niedrigen Abscheidungstemperaturen (Energieverbrauch, kostengünstige Substrate) weniger Kosten verursachen und außerdem in großen Abmessungen vor allem für gebäudeintegrierte 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.³ Außerdem ermöglicht diese Art der Abscheidung die großflächige Herstellung von Schichten.

Eine Möglichkeit wird in Schema 1 schematisch dargestellt und geht von einem Cyclopentasilan (Si_5H_{10}) Precursormaterial als Basis aus⁴. 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.

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

⁴ 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 Si_5H_{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.⁵

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.⁶

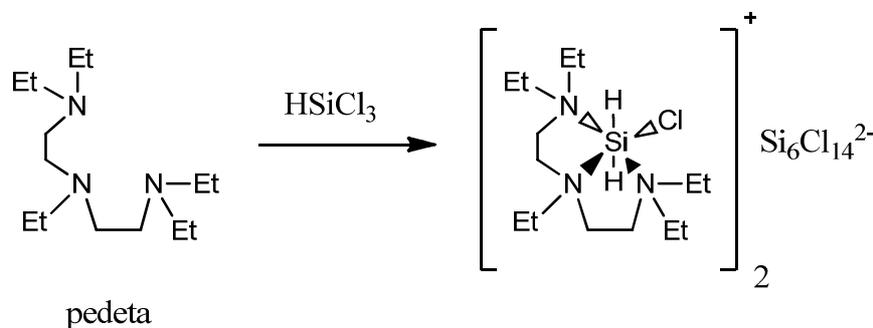
Eine weitere Methode zur Herstellung von Siliziumschichten aus der Flüssigphase bietet die Methode von *Han et al.* deren Idee es war Si_6H_{12} als Precursormaterial für die Herstellung von anorganischen Halbleitermaterialien zu verwenden.⁷ Um p- bzw. n-Halbleiter herzustellen wurde Si_6H_{12} zum einen mit Organoborverbindungen und zum anderen mit Phosphorderivaten dotiert. Eine geeignete Synthese von Si_6H_{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

⁵ 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

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

⁷ 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 HSiCl_3 und pedeta in CH_2Cl_2 bei 40 - 45 °C für 48 h (Gleichung 1) und anschließender Reduktion dieses Komplexes mit LiAlH_4 .⁸



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.⁹

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

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

⁹ 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 (Si_5H_{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.^{10,11} 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 $\text{S}_{\text{N}}2$.

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

¹¹ 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.^{12,13,14}

2.1.1. Synthese durch saure Hydrolyse von Siliziden

Bereits 1902 konnten *Moisson* und *Smiles* als erstes höheres Hydrosilan, Disilan (Si_2H_6) neben Monosilan (SiH_4) in dem aus der Zersetzung von Magnesiumsilizid mit wässriger HCl erhaltenen Produktgemisch nachweisen (Gleichung 2).^{15,16}

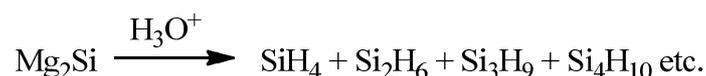
¹² C. Walkner, *Diplomarbeit*, TU Graz **2007**

¹³ C. Walkner, *Dissertation*, TU Graz **2011**

¹⁴ 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

¹⁵ H. Moisson, S. Smiles, *Compt. Rend.* **1902**, 134, 569

¹⁶ 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 (Si_2H_4).¹⁷ *Stock* führte weitere umfassende Untersuchungen der Reaktion durch und konnte die Silane bis zum Tetrasilan (Si_4H_{10}) isolieren und charakterisieren sowie Pentasilan (Si_5H_{12}) und Hexasilan (Si_6H_{14}) nachweisen.^{18,19,20} *Johnson* stellte fest, dass die Verwendung einer Lösung von NH_4Br in flüssigem Ammoniak anstelle von wässriger HCl die Ausbeute an Silanen deutlich erhöht, den Anteil höherer Silane im Produktgemisch allerdings erheblich verringert.^{21,22}

Der Einsatz der präparativen Gaschromatographie ermöglichte es, die Silane bis zum Octasilan (Si_8H_{20}) einschließlich einer Reihe von verzweigten Isomeren aufzutrennen und zu identifizieren.²³ *Fehér* beschäftigte sich intensiv mit der Weiterentwicklung der Hydrolyse von Mg_2Si 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.^{24,25,26} Die unverzweigten Silane bis zum Heptasilan (Si_7H_{16}) sowie die verzweigten Verbindungen 2-Silyltrisilan, 2-Silyltetrasilan und 2-Silylpentasilan wurden isoliert und charakterisiert.^{27,28}

¹⁷ P. Lebeau, *Compt. Rend.* **1909**, 148, 43

¹⁸ A. Stock, C. Somieski, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1916**, 49, 111

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

²⁰ A. Stock, *Z. Electrochem.* **1926**, 32, 341

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

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

²³ K. Borer, C.S.G. Phillips, *Proc. Chem. Soc.* **1959**, 189

²⁴ F. Fehér, G. Kuhlorsch, H. Lulleich, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1960**, 303, 283

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

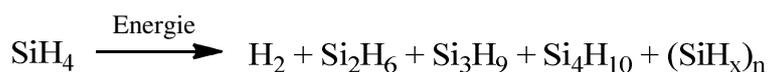
²⁶ F. Fehér, H. Baier, B. Enders, M. Krancher, J. Laakmann, F. J. Ocklenburg, D. Skrodski, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1985**, 530, 191

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

²⁸ F. Fehér, D. Skrodzki, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1974**, 10, 577

2.1.2. Synthese durch Einwirkung von Energie auf SiH₄

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.²⁹ Unter Verwendung von Disilan als Ausgangsmaterial konnte Trisilan und durch Pyrolyse von Trisilan wiederum Tetrasilan hergestellt werden.³⁰ Kinetische Untersuchungen der Pyrolyse von Mono-³¹ Di-³² und Trisilan³³ führten zur Formulierung von Reaktionsmechanismen, die die intermediäre Bildung von Silylen (:SiH₂) 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 (SiD₄) allerdings auch ein radikalischer Mechanismus postuliert.³⁴

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

²⁹ G. Fritz, *Z. Naturforsch. B* **1952**, 7, 507

³⁰ E. M. Tebben, M. A. Ring, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1787

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

³² M. Bowrey, J. H. Purnell, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2594

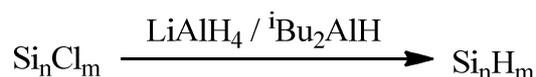
³³ A. J. Vanderwielen, M. A. Ring, H. E. O'Neal, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 993

³⁴ 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.^{35,36} 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.³⁷ Eine ähnliche Methode wurde verwendet, um - in Hinblick auf Anwendungen in der Halbleitertechnik - hochreines Di- und Trisilan herzustellen.³⁸

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.³⁹ Auch durch Bestrahlung im Infrarotbereich mittels eines gepulsten TEA-CO₂ - Lasers konnten Gemische von höheren Silanen hergestellt werden.⁴⁰ Experimente, in denen Gemische aus SiH₄ und SiD₄ photochemisch sowie unter Einwirkung von elektrischen Entladungen umgesetzt wurden, führten ebenfalls zur Formulierung eines Reaktionsmechanismus unter Beteiligung von Silylen,⁴¹ allerdings konnte auch ein radikalischer Mechanismus nicht ausgeschlossen werden.³⁴

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

³⁵ E. J. Spanier, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 432

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

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

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

³⁹ H. Niki, G. J. Mains, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 304

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

⁴¹ 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 (Si_2Cl_6) mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) zu Disilan umgesetzt wurde.⁴² In analoger Weise konnte später aus Octachlortrisilan (Si_3Cl_8) Trisilan hergestellt werden.⁴³ 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 LiAlH_4 synthetisiert.⁴⁴

Durch Hydrierung von Dodecachlorneopentasilan ($(\text{SiCl}_3)_4\text{Si}$), das durch katalytische Umlagerung von Si_2Cl_6 oder Si_3Cl_8 zugänglich ist erhielt *Höfler*⁴⁵ mit LiAlH_4 Neopentasilan ($(\text{SiH}_3)_4\text{Si}$).⁴⁶ Die Ausbeuten waren allerdings gering, da bei der Reaktion mit LiAlH_4 durch Spaltung von Si-Si-Bindungen große Mengen an Nebenprodukten gebildet wurden. Diisobutylaluminiumhydrid anstelle von LiAlH_4 stellte eine entscheidende Verbesserung der Synthese von Neopentasilan dar, da die Hydrierung praktisch ohne Nebenreaktionen ermöglicht wurde.⁴⁷ *Hengge* konnte mit Cyclopentasilan (Si_5H_{10})^{48,49} und Cyclohexasilan (Si_6H_{12})⁵⁰ 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 Ph_2SiCl_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 Si_6H_{12} bietet ein von *Boudjouk* entwickelter, alternativer Syntheseweg für $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$:⁵¹ 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 LiAlH_4 in guten Ausbeuten zu Si_6H_{12} umgesetzt werden.

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

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

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

⁴⁵ G. Urry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, 26, 409

⁴⁶ F. Höfler, R. Jannach, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1973**, 9, 723

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

⁴⁸ E. Hengge, G. Bauer, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 304

⁴⁹ E. Hengge, G. Bauer; *Monatsh. Chem.* **1975**, 106, 503

⁵⁰ E. Hengge, D. Kovar; *Angew. Chem.* **1977**, 89, 417

⁵¹ 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.⁵² Durch Umsetzung von SiO mit wässriger HF konnte ein Gemisch von Monosilan und höheren Silanen erhalten werden;⁵³ auch die Behandlung von polymerem $(\text{SiF}_2)_n$ mit HF führte zu ähnlichen Ergebnissen.⁵⁴ 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 SiH_4 eingesetzt wurde.^{55,56}

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 GeH_4 bei Kontakt mit Luft im Gegensatz zu SiH_4 nicht pyrophor, O_2/GeH_4 -Gemische niedrigen Druckes reagieren erst bei 320 °C langsam miteinander. Auch Ge_2H_6 reagiert deutlich langsamer mit Sauerstoff als Disilan, die Oxidation zu GeO_2 erfolgt

⁵² K. Tachiki, Y. Yamashita (Showa), *JP 36021507*, **1961**

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

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

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

⁵⁶ 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 Ge_2H_6 und Ge_3H_8 .⁵⁷ 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.⁵⁸ Für 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 HGeCl_3 mit Magnesium unter Wasserstoffentwicklung. Mit Aminobasen B wie Pyridin bildet HGeCl_3 salzartige Verbindungen des Typs $[\text{BH}]^+\text{GeCl}_3^-$.⁵⁹

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 Cl_2Si : nur bei geringem Druck in der Gasphase oder bei niedriger Temperatur für kurze Zeit beständig und lässt sich nur in Komplexen stabilisieren, während Cl_2Ge : bei Raumtemperatur stabile Addukte mit einfachen Donormolekülen wie Dioxan bildet, die als Germylenequelle verwendet werden können und typische carbenoidanaloge Folgereaktionen wie Insertion in Metall-Halogenbindungen⁶⁰ zeigen. Im Gegensatz zu Diorganogermylene R_2Ge : oder Cl_2Si : insertiert Cl_2Ge : jedoch nicht in Si-H-Bindungen.⁶¹

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 Ge_2H_6 bereits bei $200\text{ }^{\circ}\text{C}$

⁵⁷ 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

⁵⁸ 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

⁵⁹ S. Nogai, A. Schriewer, H. Schmidbaur, *DaltonTrans.* **2003**, 3165

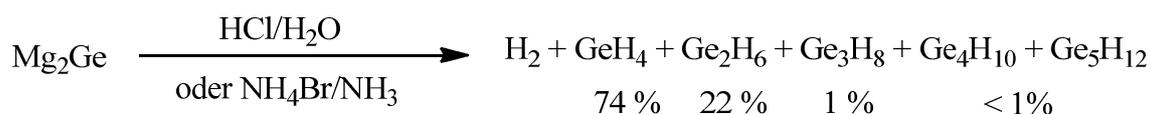
⁶⁰ A. C. Filippou, J. G. Winter, G. Kociok-Ktihn, L. Hinz, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 35

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

(Zerfallstemperatur $\text{Si}_2\text{H}_6 > 300^\circ\text{C}$ ⁶²), höhere Germane wie Ge_5H_{12} zersetzen sich bereits bei 100°C rasch zu GeH_4 und hochpolymeren Polygermanen.^{57a}

Die erste Germaniumhydridverbindung konnte *Vögelen* 1902 nachweisen.⁶³ 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 GeH_4 eindeutig nachzuweisen und die Bildung höherer Hydrogermaniumverbindungen in Mengen über 2 % auszuschließen.⁶⁴

Die Anfangsglieder der Reihe $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ konnten durch saure Hydrolyse von Mg_2Ge in wässrigem Medium oder in flüssigem Ammoniak erstmals im Grammmaßstab hergestellt werden (Gleichung 6).⁶⁵



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).⁶⁶ Eine Auftrennung der entstandenen Hydrogermaniumverbindungen wird durch fraktionierte Destillation ermöglicht.

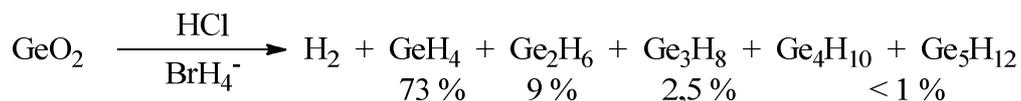
⁶² *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry* **1982**, 15(B1), Springer Verlag, S. 193

⁶³ E. Voegelen, *Z. Anorg. Chem.* **1902**, 30, 325

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

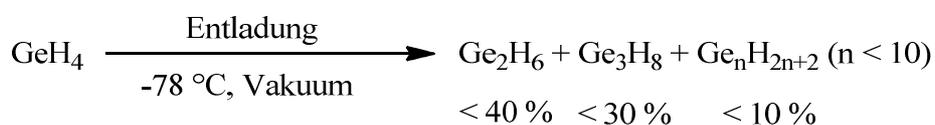
⁶⁵ A. Stock, K. Somieski, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1916**, 49, 111

⁶⁶ 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 GeH₄ herzustellen, erwies sich für die Synthese höherer Germane in ausreichenden Ausbeuten die Einwirkung von elektrischen Entladungen⁶⁷ auf GeH₄ als besser geeignet:



8

Auf diesem Wege wurden aus 100 mmol GeH₄ unter optimierten Bedingungen zumindest 10 mmol von Ge_nH_{2n+2} (n < 10) pro Stunde erhalten, gaschromatographisch⁶⁸ aufgetrennt und spektroskopisch charakterisiert werden. In Tabelle 1 sind die Mengen von Ge₂H₆ bis Ge₄H₁₀ 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 ₂ H ₆	1
Ge ₃ H ₈	0,5
Ge ₄ H ₁₀	0,1
Ge ₅ H ₁₂	0,02
Ge ₆ H ₁₄ – Ge ₉ H ₂₀	<0,02

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

⁶⁷ J. E. Drake, W. L. Jolly, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2807

⁶⁸ 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 Ge_3H_8 bei $T < 300\text{ °C}$ herstellen.⁶⁹ Der für die gezielte Darstellung von höheren Siliziumwasserstoffen so bedeutende Zugang über die Reduktion geeigneter perhalogenierter Vorstufen mit geeigneten Reduktionsmitteln wie LiAlH_4 besitzt in der Chemie des Germaniums praktisch keine Bedeutung, da keine geeigneten Ausgangsstoffe vorhanden sind. So lässt sich zwar GeH_4 durch die Reduktion verschiedenster Precursoren wie GeCl_4 , GeO_2 oder Germanaten GeO_3^{2-} mit Al oder B-Hydriden herstellen,^{57a,b} eine Anwendung dieser Methoden für die Synthese höherer Germane scheitert bereits bei Ge_2H_6 an der mangelnden Verfügbarkeit von Ge_2Cl_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.⁷⁰

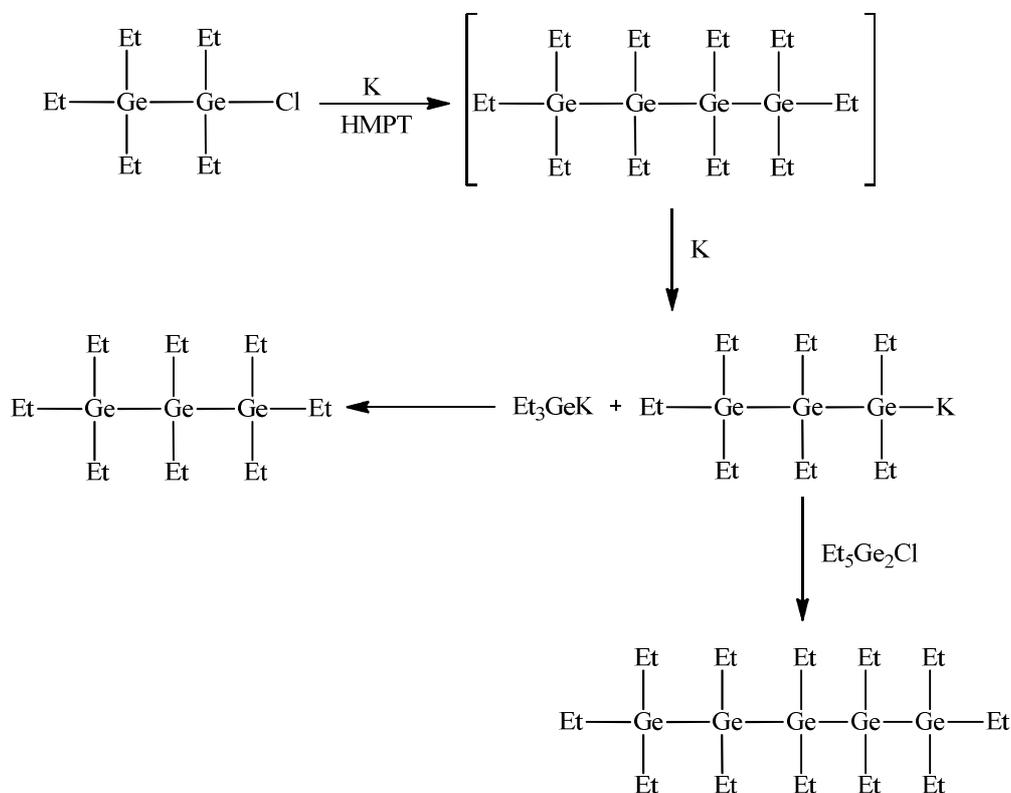
2.3.1. Synthese durch Wurtz-Kupplung

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

⁶⁹ P. Plichta, *DE2139155*, **1973**

⁷⁰ M. L. Amadoruge, C. S. Weinert, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 4254

Auch Octaethyltrigerman und Decaethylpentagerman wurden durch die Wurtz-Kupplung von Organogermaniumhalogeniden hergestellt (Gleichung 14).^{75,76}



14

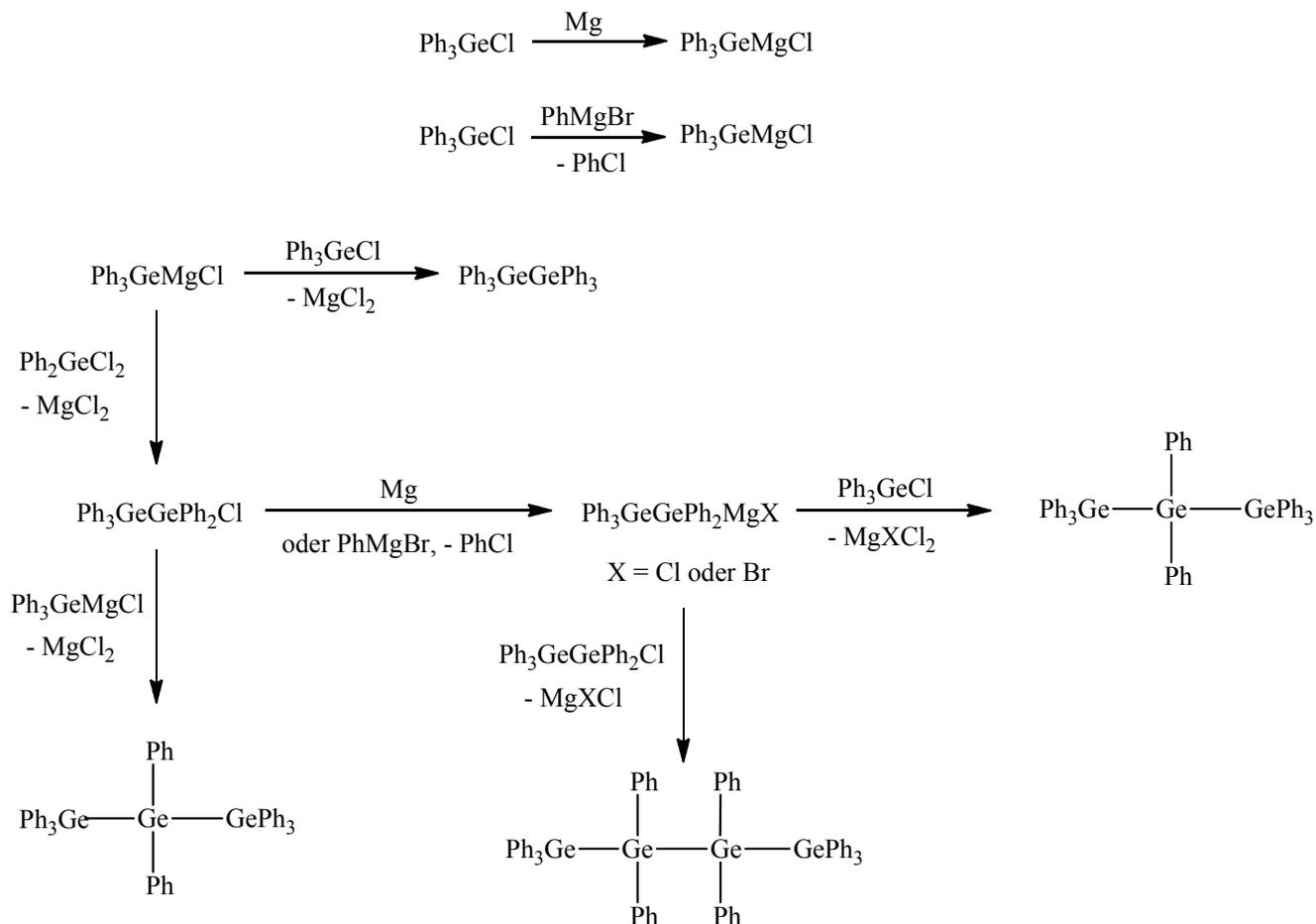
2.3.2. Synthese über Grignardverbindungen

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.⁷⁷

⁷⁵ E. J. Bulten, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 16, P8

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

⁷⁷ S. Roller, D. Simon, M. J. Dräger, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 301

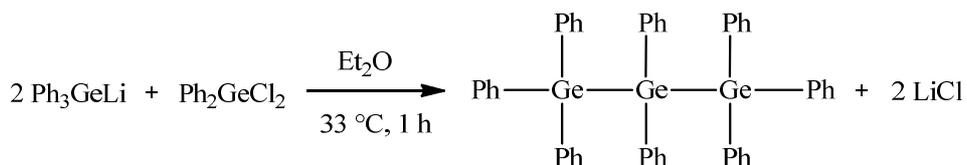


Schema 2: Synthese von phenylierten Oligogermanen über Grignardverbindungen

2.3.3. Synthese durch Salzeliminierung

Als Beispiel sei die nucleophile Substitution von Ph_2GeCl_2 mit Ph_3GeLi 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.⁷⁸

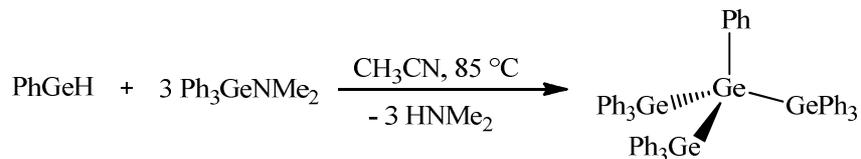
⁷⁸ A. Castel, P. Rivière, B. Saint-Roch, J. Satgé, J. P. Malrieu, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 247, 149



15

2.3.4. Synthese durch Hydrogermolyse

Wie 2008 Weinert *et al.* zeigten, stellt die Hydrogermolysereaktion eine Methode zur Herstellung von verschiedenen verzweigten Tetragermolyderivate wie $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GePh}$ dar⁷⁹. (Gleichung 16).



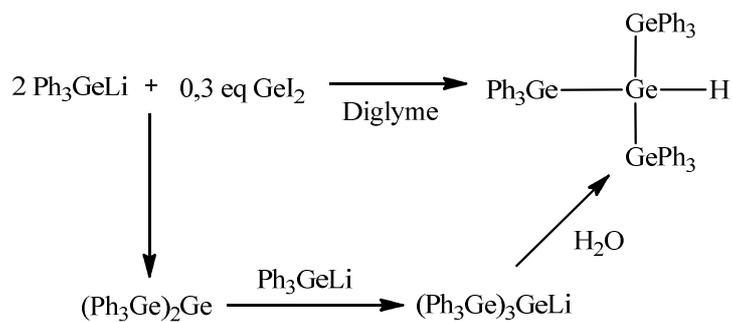
16

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 Ph_3GeLi mit GeI_2 in Diglyme erhalten (Gleichung 17)⁸⁰.

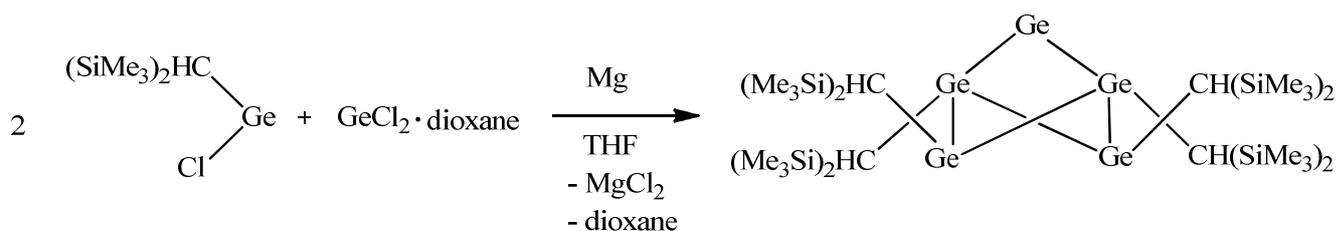
⁷⁹ M. L. Amadoruge, J. A. Golen, A. L. Rheingold, C. S. Weinert, *Organometallics* **2008**, 27, 1979

⁸⁰ F. Glockling, K. A. Hooton, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1849



17

Bicyclische Pentagermanderivate stellten *Richards et al.* 2004 aus Chlorgermylenen und GeCl_2 -Dioxan unter Anwesenheit von metallischem Mg her (Gleichung 18).⁸¹



18

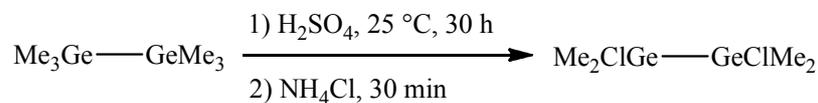
2.4. Synthese von Halogengermanen

2.4.1. Organohalogenoligogermane

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

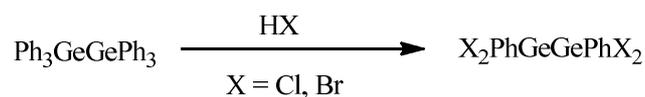
⁸¹ A. F. Richards, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **2004**, 23, 2841

z. B. die Chlorierung von $\text{Me}_3\text{GeGeMe}_3$ durch Behandlung mit Schwefelsäure und NH_4Cl 1,2-Dichlortetramethyldigerman. (Gleichung 19).⁸²



19

Höfler und Brandstätter synthetisierten außerdem die tetrahalogenierten Phenyldigermane mittels wasserfreier HCl bzw. HBr (Gleichung 20).⁸³



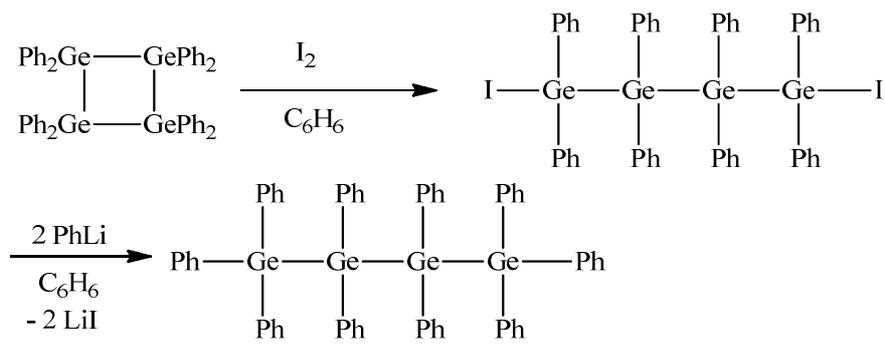
20

Organohalogenoligogermene sind auch durch ringöffnende Halogenierung von Cyclogermanen zugänglich. So entsteht nach Reaktion von Octaphenylcyclotetragerman mit einem Äquivalent I_2 1,4-Diiodoctaphenyltetragerman, aus dem mit PhLi das offenkettige Decaphenylpentagerman herstellbar ist (Gleichung 21).⁸⁴

⁸² K. Triplett, M. D. Curtis, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 107, 23

⁸³ F. Höfler, E. Brandstätter, *Monatsh. Chem.* **1975**, 106, 893

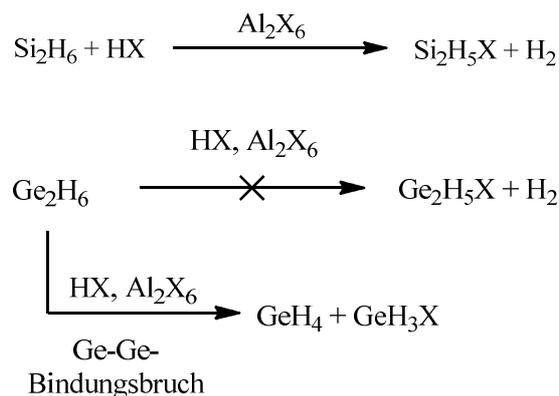
⁸⁴ C. A. Kraus, C. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52, 4031



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 Si_2H_6 mit HCl, HBr oder HI unter Anwesenheit eines Aluminiumhalogenkatalysators zur Bildung von $\text{Si}_2\text{H}_5\text{X}$ führt (Gleichung 22)⁸⁵, wohingegen die Ge_2H_6 bei gleicher Behandlung einen Ge-Ge-Bindungsbruch unterliegt.⁸⁶

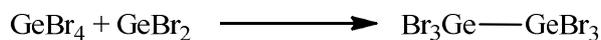


22

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

⁸⁶ 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 GeBr_2 in GeBr_4 ^{87,83} beschrieben (Gleichung 23).



23

In Gleichung 24 bis 26 sind einige Reaktionswege angegeben, die zur Synthese weiterer Halogendigermane⁸⁸ eingesetzt werden können:



24



25



26

Es zeigte sich, dass die direkte Synthese von $\text{Ge}_2\text{H}_5\text{I}$ mit 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 AgBr hergestellt werden.⁸⁹

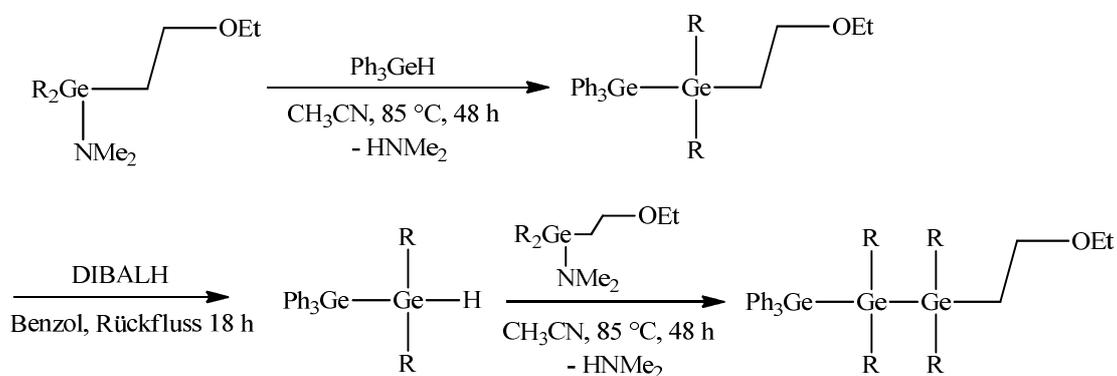
⁸⁷ M. D. Curtis, P. Wolber, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 431

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

⁸⁹ K. M. Mackay, P. J. Roebuck, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1195

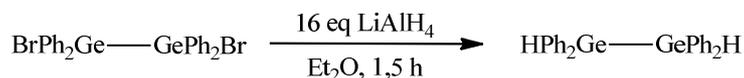
2.4.3. Hydrierung von Organooligogermanen

Die Hydrierung von Organogermaniumverbindungen unter Erhaltung der Ge-Ge Bindung ist prinzipiell sowohl mit DIBALH als auch mit LiAlH_4 möglich.⁹⁰ 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.⁹¹ Diese Methode eignet sich zur Synthese verschiedenster höherer organosubstituierter Oligogermane.



27

Gleichung 28 zeigt als Beispiel die erfolgreiche Hydrierung von 1,2-Dibromtetraphenyldigerman mit LiAlH_4 .⁹²



28

⁹⁰ M. L. Amadoruge, C. S. Weinert, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 4254

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

⁹² 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.

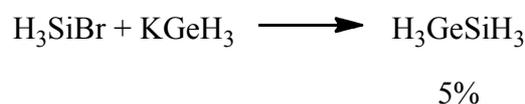
Prinzipiell sind die in der Polysilansynthese erfolgreichen Methoden auch zur Darstellung von Silagermanen geeignet. So lassen sich Gemische von Verbindungen des Typs $H_xSi_yGe_z$ durch saure Hydrolyse von Magnesium- oder Calciumsilicidgermaniden $M_xSi_yGe_z$ oder stille elektrische Entladung in Silan/German-Gemischen gewinnen. Außerdem entstehen Silagermane bei der sauren Hydrolyse aus SiO/GeO-Cokondensaten mit Fluorwasserstoffsäure^{57a} und bei der Umsetzung von Natriumsilaniden $NaSiH_n(SiH_3)_{3-n}$ mit GeH_4 .⁹³ 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}
$Si_2Ge_2H_{10}$
$SiGe_2H_8$

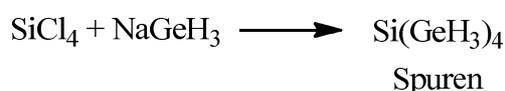
Tabelle 2: Auflistung aller synthetisierten Silagermane

⁹³T. 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):⁹⁴



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.⁹⁵



31



32

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

⁹⁵ 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 GeH_4 mit Na, K oder KOH in flüssigem NH_3 oder in etherischen Lösungsmitteln viel leichter zugänglich sind als die entsprechenden Alkalimetallsilanide,^{57b} besitzt die Methode sicherlich beträchtliches Potenzial auch zur Herstellung größerer Mengen an Silagermanen unterschiedlicher Stöchiometrie.

3. Ergebnisse und Diskussion

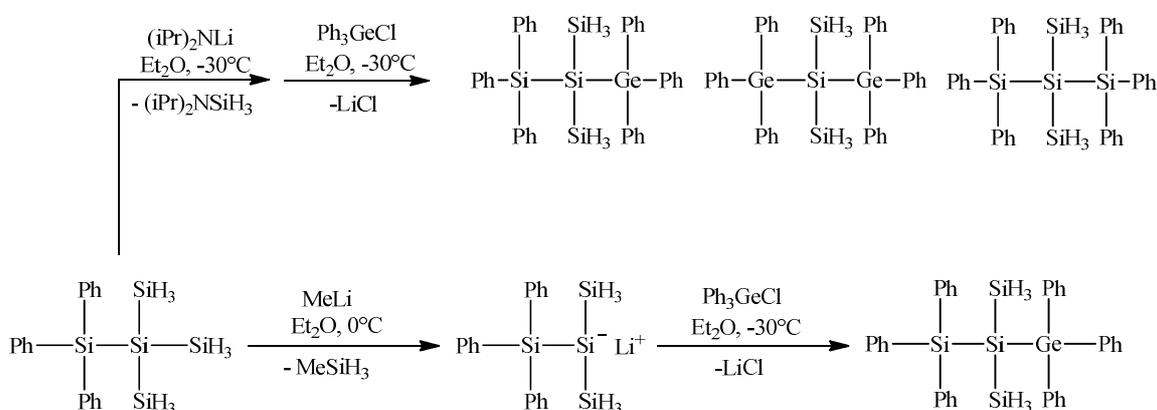
Die zuvor beschriebenen Möglichkeiten der Abscheidung von Siliziumschichten beinhalten zum Teil sehr energieintensive und apparativ aufwändige Methoden, die eine zukünftige industrielle Produktion von Solarzellen aufgrund der sehr hohen Kosten ausschließt. Außerdem gilt es den Wirkungsgrad der Solarzellen 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 $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$ ⁹⁸ 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.

Vermutlich kommt es im Falle von KO^tBu oder LDA unter dem Einfluss der stark basischen Sekundärprodukte KOSiH₃ bzw. LiNiPr₂, wenn auch in geringem Maße, zu Redistributionsreaktionen des primär gebildeten Silanids und somit in weiterer Folge zur Bildung der oben erwähnten unerwünschten Nebenprodukte, während MeSiH₃ 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°C und zum anderen mit MeLi bei 0°C . Mit der Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$ ⁹⁸ mit einem Äquivalent eines der beiden Metallierungsreagenzien soll die Abspaltung einer SiH₃ Gruppe zu 1,1,1-Triphenylisotetrasilanid erfolgen. Um eine Derivatisierung zur Zielverbindung durchführen zu können erfolgt eine anschließende Umsetzung des Silanids mit Ph_3GeCl . 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 ²⁹Si-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.

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

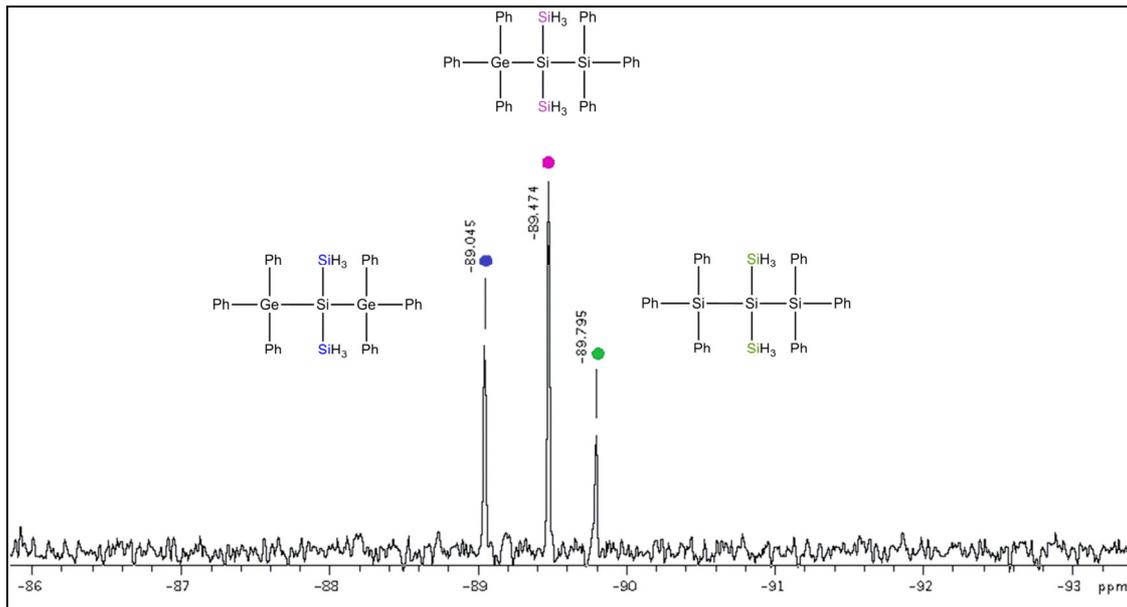
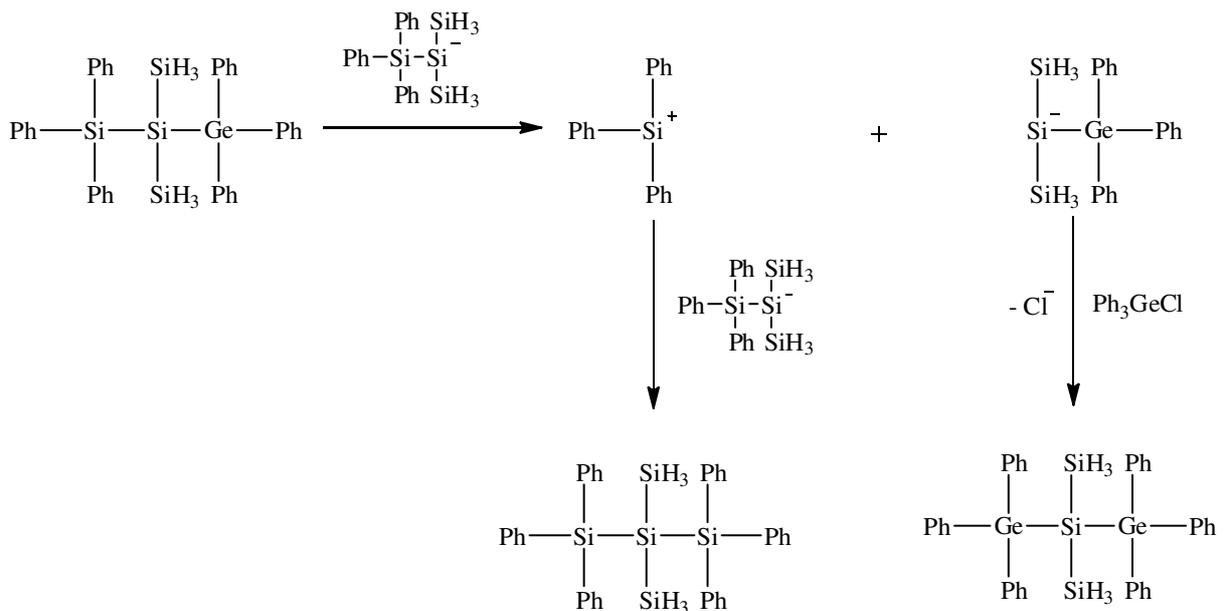


Abbildung 1: ^{29}Si -Spektrum (^1H entkoppelt) des SiH_3 -Bereiches der Reaktionslösung nach Schema 4



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°C vermutlich zu langsam mit Ph_3GeCl 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 Ph_3GeCl 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 Ph_3GeCl sehr langsam bei 0°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}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 SiH_3 -Gruppen im Bereich zwischen -80 und -95 ppm sind aufgrund der drei gebundenen Wasserstoffatome am Silizium ($^1\text{J}_{\text{Si-H}}$) zu Quartette aufgespalten, wobei jeder Peak einer weiteren Aufspaltung in ein Quartett aufgrund der Fernkopplung zu den Protonen der zweiten SiH_3 -Gruppe ($^3\text{J}_{\text{Si-Si-Si-H}}$) 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 SiH_3 -Gruppen in ein Septett aufgespalten ($^2\text{J}_{\text{Si-Si-H}}$). Ein weiterer Strukturbeweis gelang mit Hilfe einer Einkristallröntgenstrukturanalyse (siehe Abschnitt 4.2.).

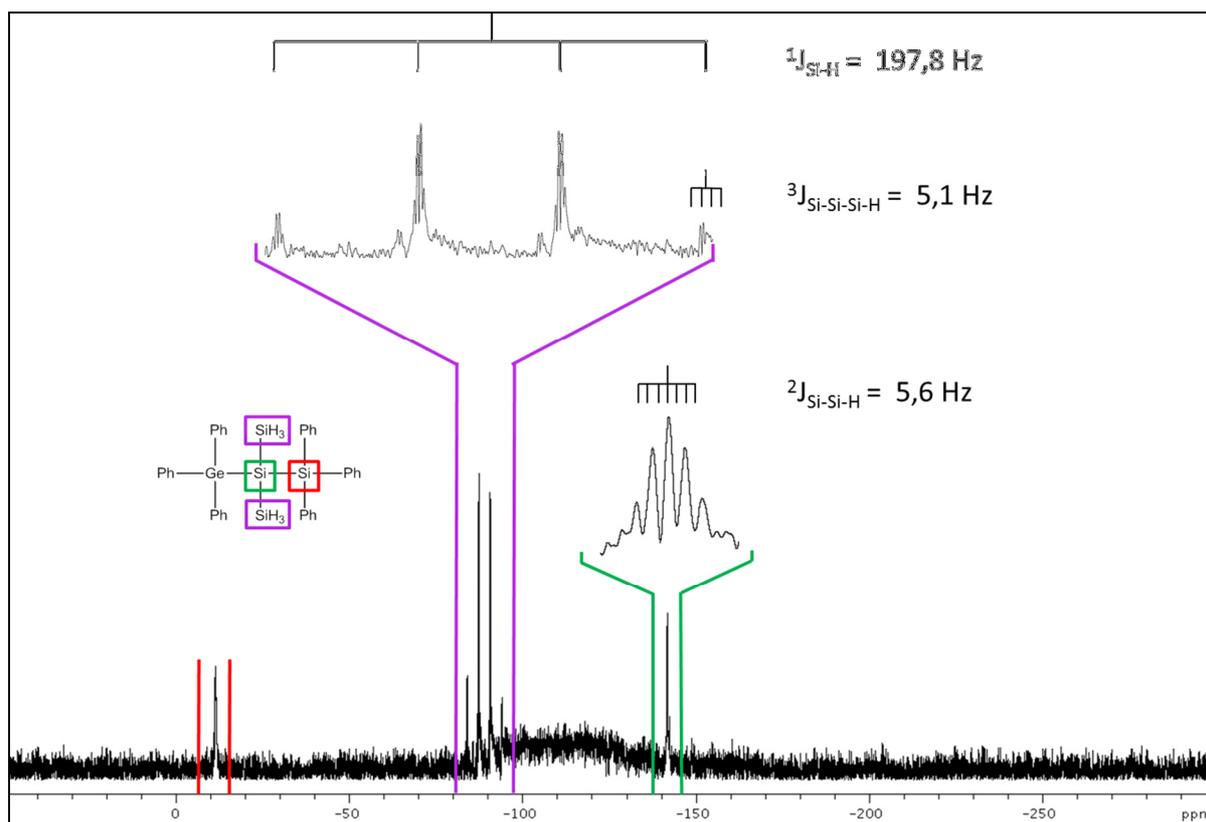
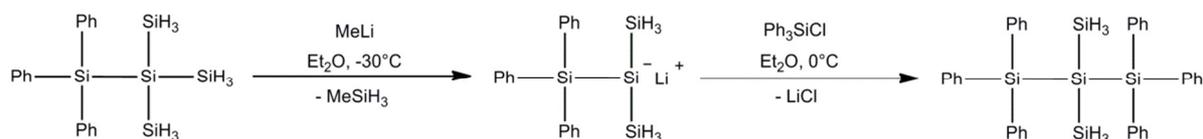


Abbildung 2: ^{29}Si -NMR-Spektrum von $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$ in C_6D_6 .

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 Ph_3SiCl bei 0°C .



33

Das Zielprodukt konnte durch Kristallisation aus Diethylether mit einer Ausbeute von 94 % isoliert und vollständig charakterisiert werden. Das protonengekoppelte ^{29}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 SiH₃-Gruppen im Bereich zwischen -80 und -95 ppm sind aufgrund der drei gebundenen Wasserstoffatome am Silizium (¹J_{Si-H}) zu Quartettes aufgespalten, wobei jeder Peak einer weiteren Aufspaltung in ein Quartett unterliegt aufgrund der Fernkopplung zu den Protonen der zweiten SiH₃-Gruppe (³J_{Si-Si-Si-H}). Das Signal des quarternären Siliziumatoms befindet sich im Spektrum um -150 ppm und wird aufgrund der ²J-Kopplung mit den Protonen der SiH₃-Gruppen in ein Septett aufgespalten (²J_{Si-Si-H}).

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

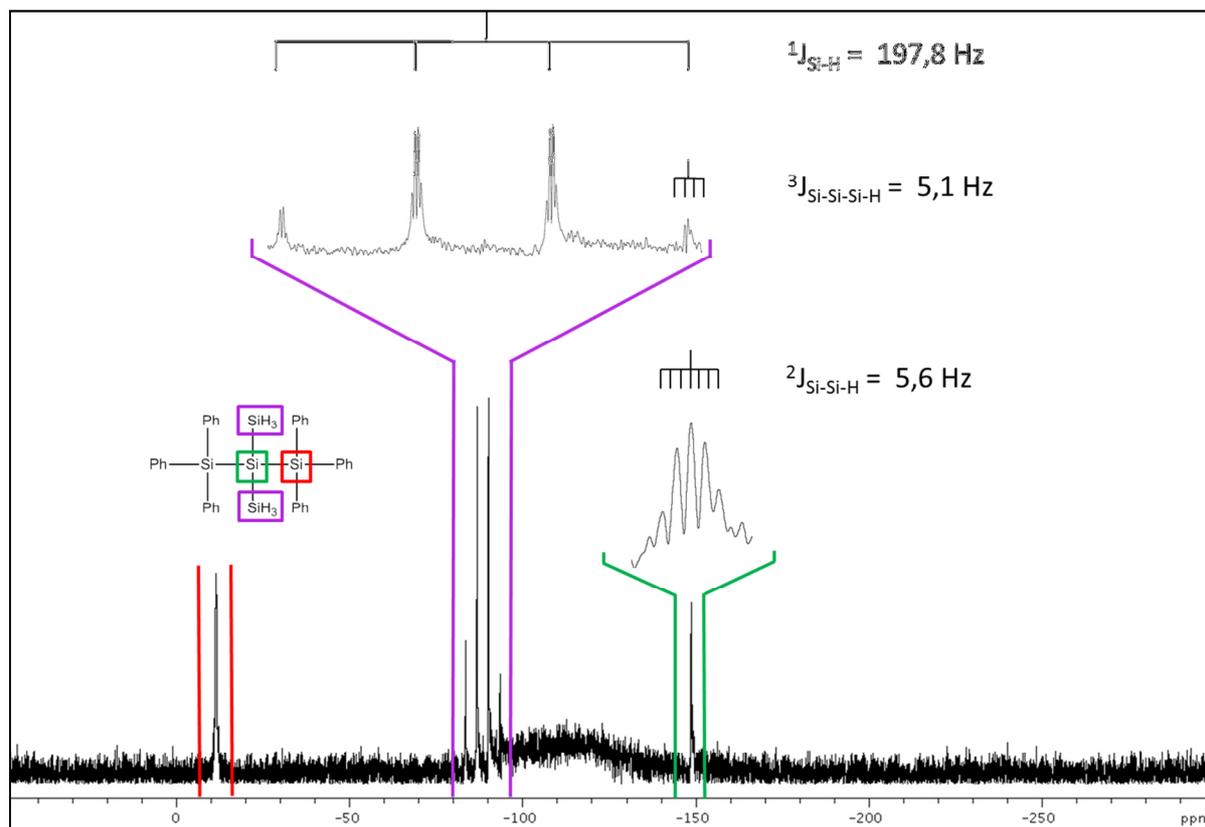
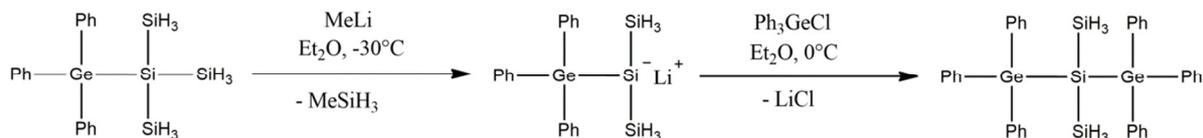


Abbildung 3: ²⁹Si-NMR-Spektrum von Ph₃SiSi(SiH₃)₂SiPh₃ in C₆D₆.

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 % Ph_3GeCl beinhaltetete, 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}Si -NMR-Spektrum ist in Abbildung 4 dargestellt und zeigt die Signale der 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 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 SiH_3 -Gruppen in ein Septett aufgespalten ($^2J_{\text{Si-Si-H}}$).

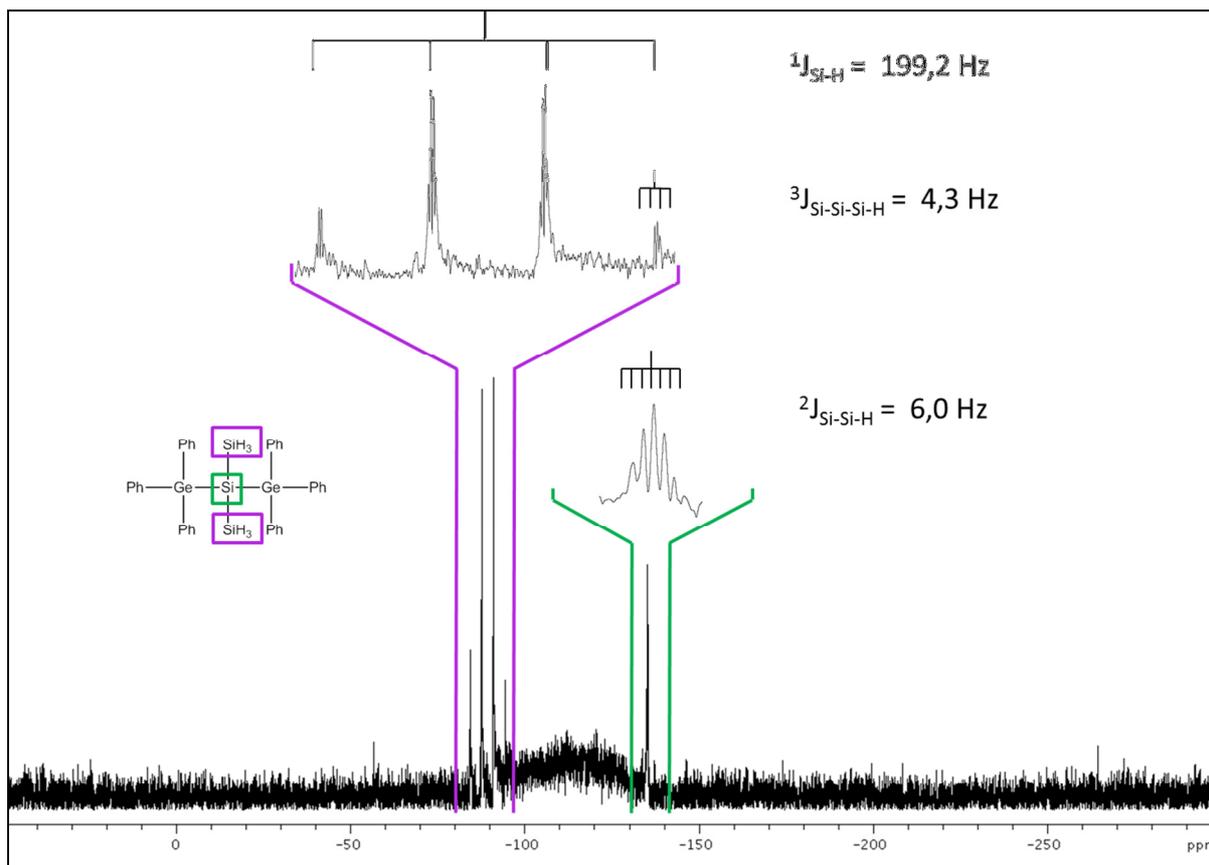
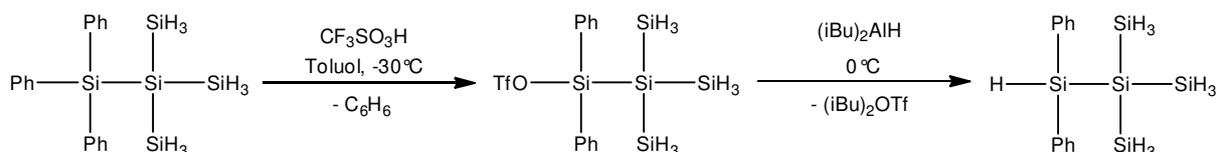


Abbildung 4: ^{29}Si -NMR-Spektrum von $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{GePh}_3$ in C_6D_6 .

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.

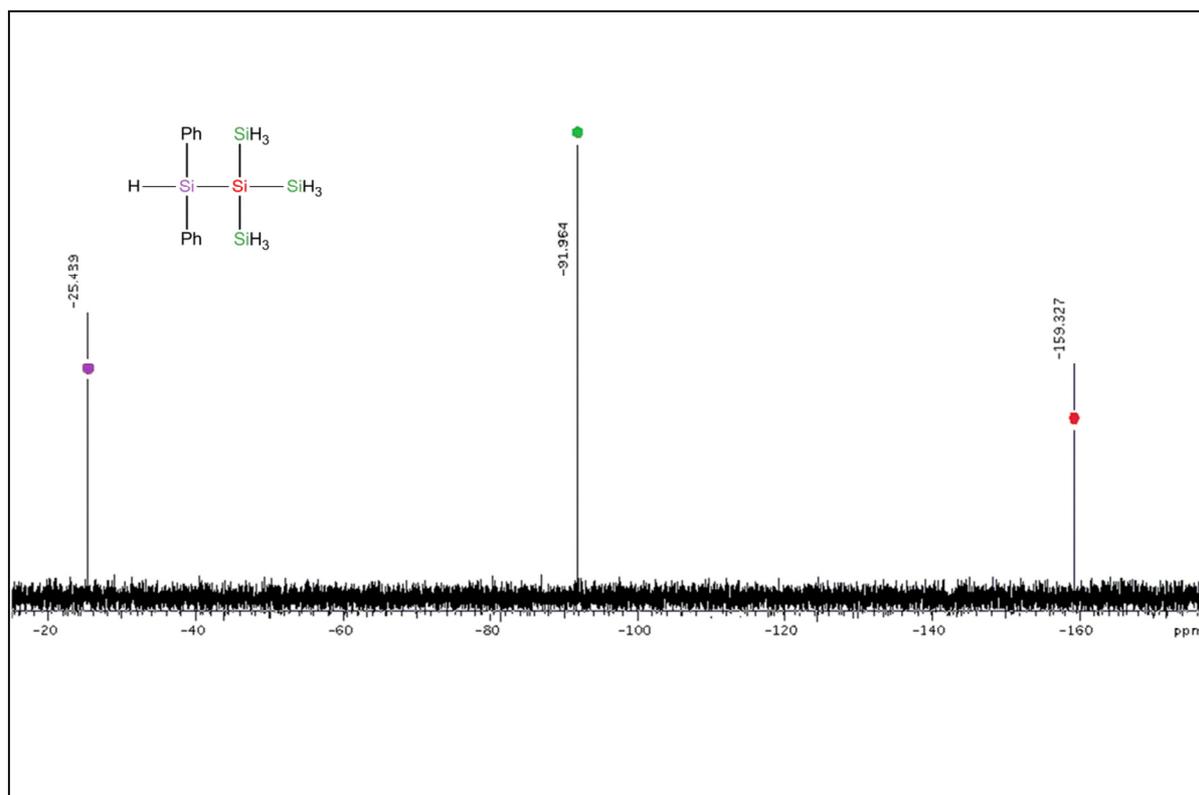


Abbildung 5: ^{29}Si -NMR-Spektrum (^1H entkoppelt) von $\text{HPh}_2\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$ (erhalten aus der Reaktionslösung nach Gleichung 35 nach wässriger Aufarbeitung mit 10 % H_2SO_4)

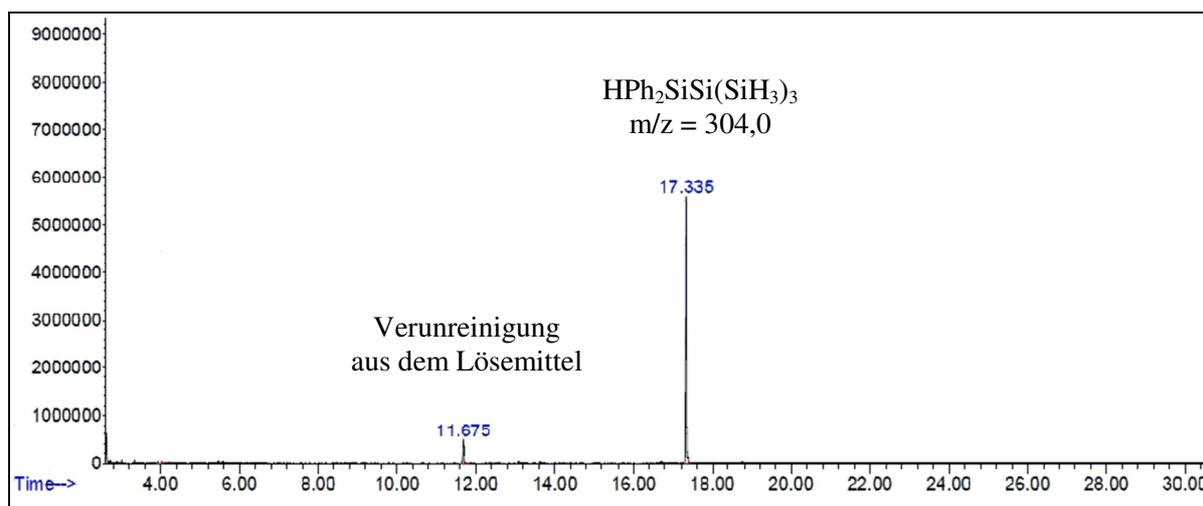
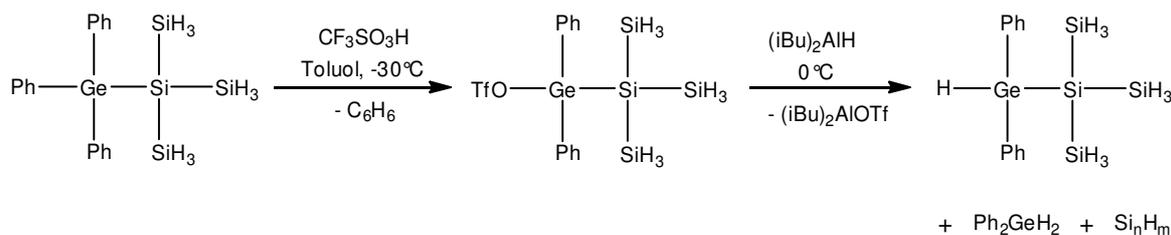


Abbildung 6: GC/MS der Reaktionslösung aus Gleichung 35 nach wässriger Aufarbeitung mit 10 % H₂SO₄

3.6. Derivatisierung von Triphenylgermylisotetrasilan

Die Derivatisierung von Ph₃GeSi(SiH₃)₃ erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie unter Abschnitt 3.5. beschrieben (Gleichung 36).



36

In Abbildung 7 und Abbildung 8 sind die ¹H- und ²⁹Si-NMR-Spektren des nach der Hydrierung erhaltenen Reaktionsgemisches dargestellt. Im ¹H-NMR-Spektrum kann durch Vergleich mit Literaturdaten Ph₂GeH₂ (δ¹H = 5,18 ppm)⁹⁹ identifiziert werden. Eine Zuordnung der Signale bei δ¹H = 3,3 - 3,4 ppm (-SiH₃) und δ¹H = 5,72 ppm (Ph₂HGe) zur

⁹⁹ 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.¹⁰⁰ Das ^{29}Si -Spektrum unterstützt diese Interpretation und zeigt zwei Signale im 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.

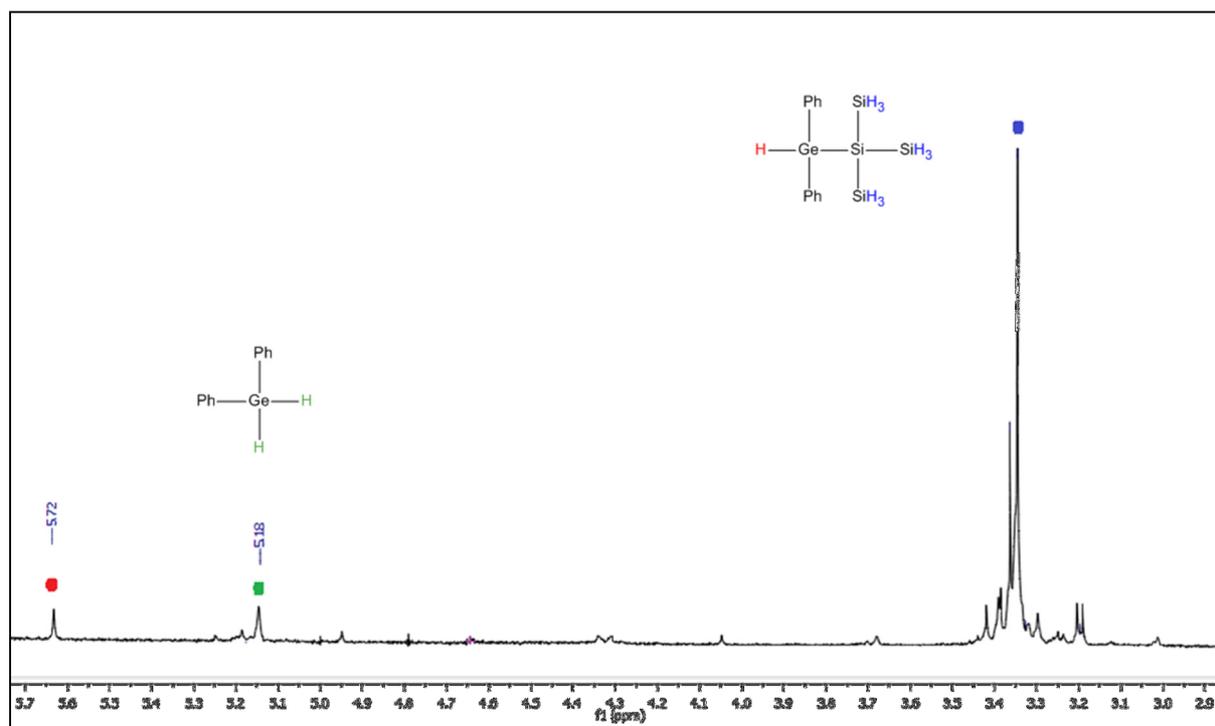


Abbildung 7: ^1H -Spektrum (Si-H-Bereich) der nach Gleichung 36 erhaltenen Reaktionslösung

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

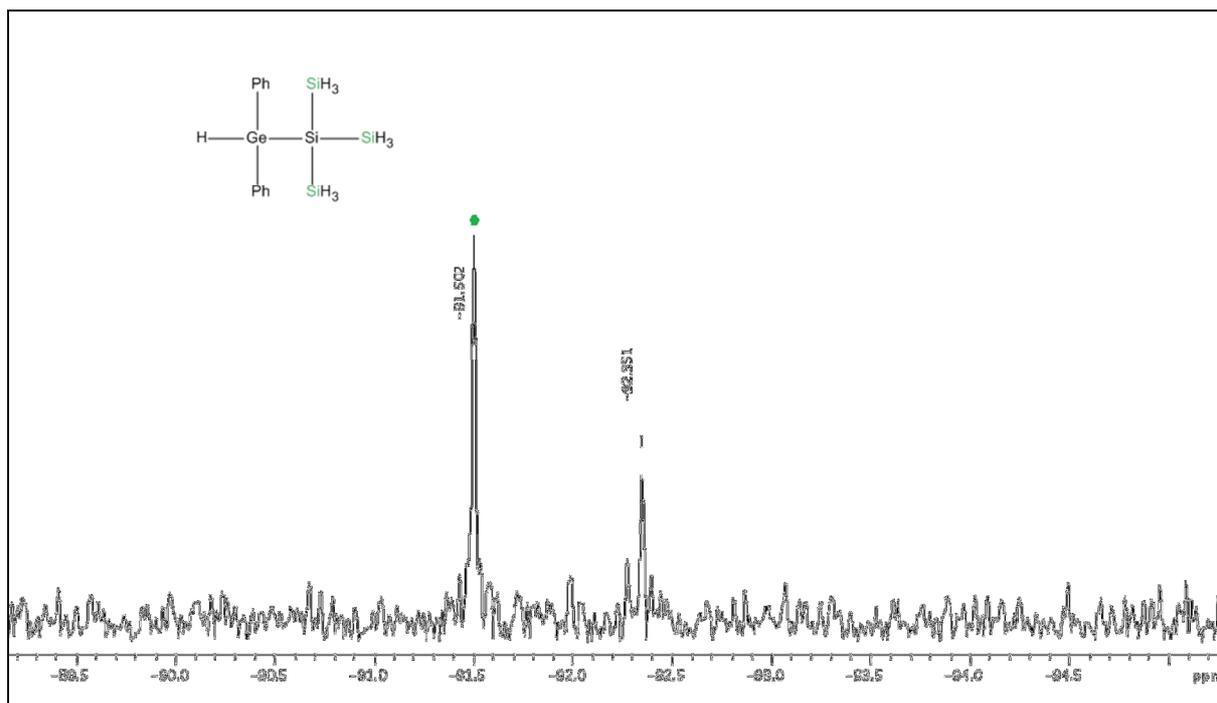
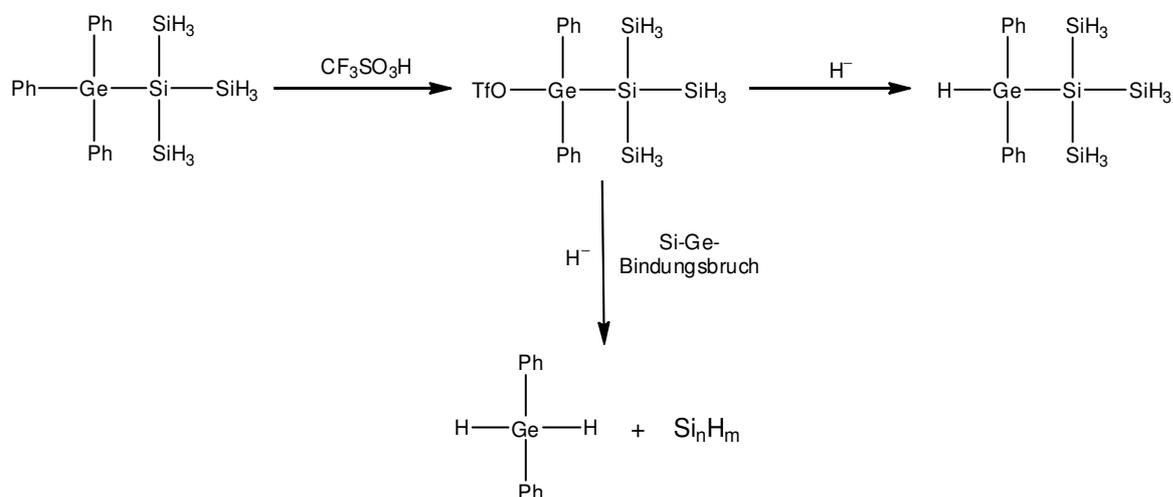


Abbildung 8: ^{29}Si -Spektrum (^1H entkoppelt, SiH_3 -Bereich) der nach Gleichung 36 erhaltenen Reaktionslösung



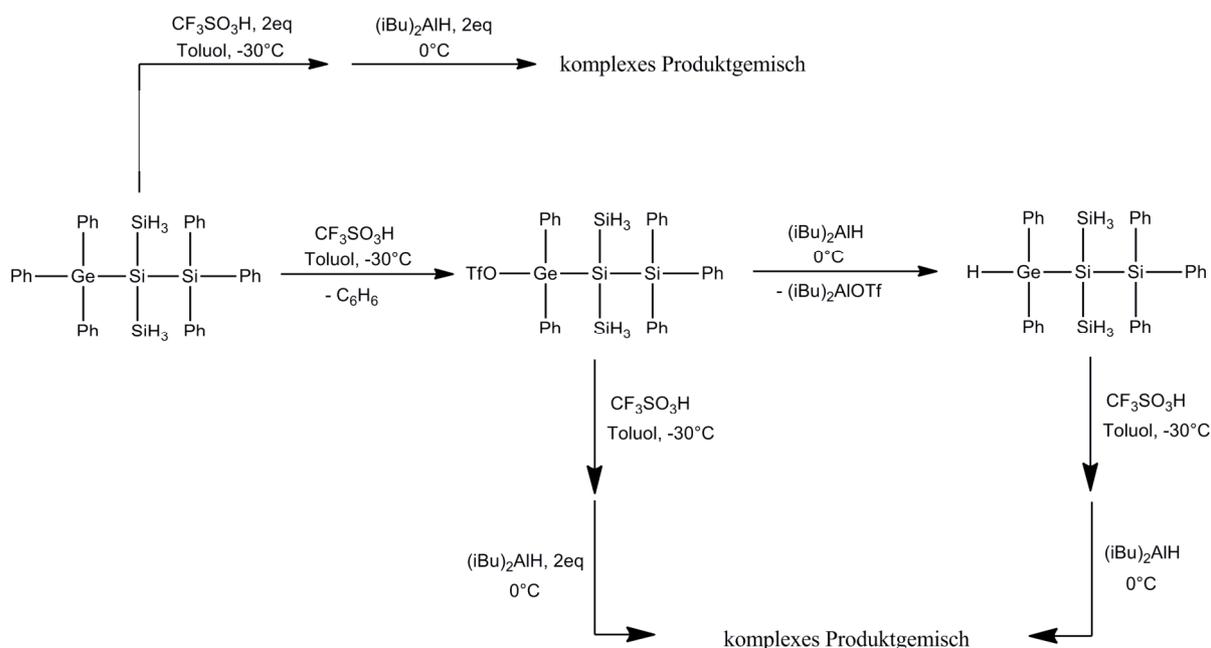
Schema 6: Vermuteter Mechanismus zur Bildung der Spaltprodukte nach Gleichung 36

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 protonenkoppelte ^{29}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 SiH_3 -Gruppen bei -90 ppm und das des quarternären Siliziumatoms bei -145 ppm. Somit war die Synthese der Zielverbindung selektiv. Das protonengekoppelte ^{29}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 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 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 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.

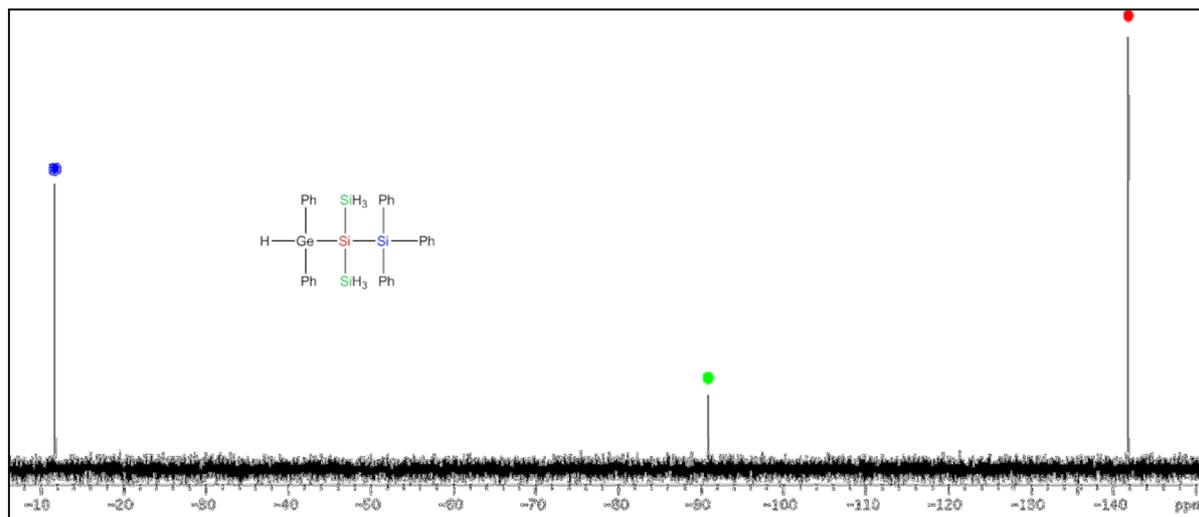


Abbildung 9: ^{29}Si -NMR-Spektrum (^1H entkoppelt) der Reaktionslösung nach Monohydrierung von $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$ nach Schema 7.

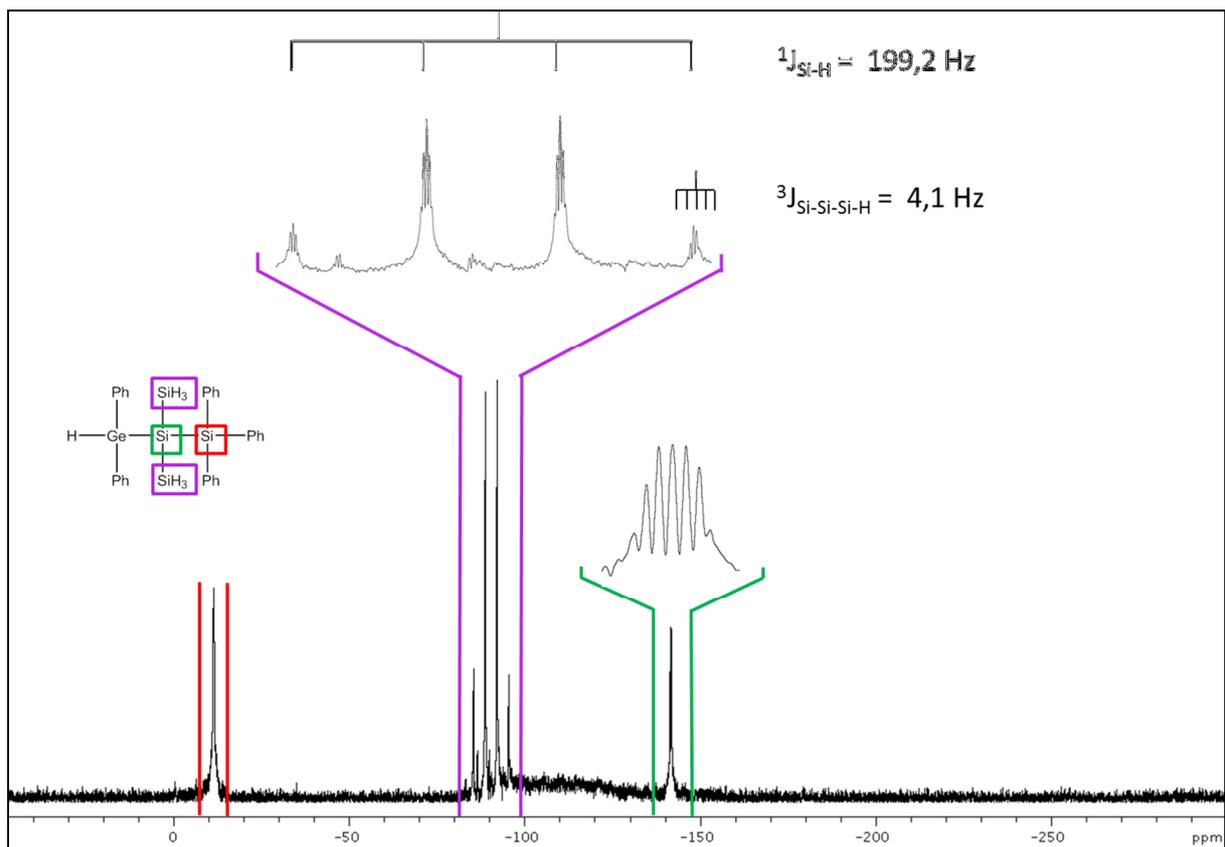


Abbildung 10: Gekoppeltes ^{29}Si -NMR-Spektrum des Rohproduktes der Monohydrierung von $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$ nach Schema 7 (Lösung in C_6D_6).

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 ^1H - und ^{29}Si -NMR eine Vielzahl an nicht identifizierbaren Verbindungen erkannt werden. Verbindungen die aufgrund Literaturdaten eindeutig bestimmt werden konnten waren: Ph_2GeH_2 ($\delta^1\text{H} = 5,12 \text{ ppm}$)⁹⁹ und Ph_2SiH_2 ($\delta^1\text{H} = 5,9 \text{ ppm}$)¹⁰¹.

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.

¹⁰¹ 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.

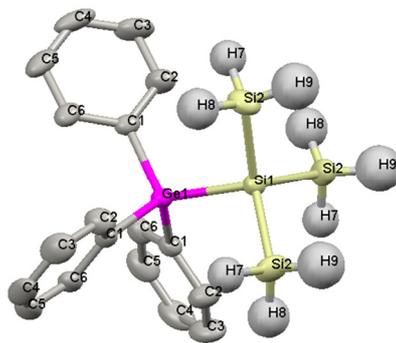


Abbildung 11: Kristallstruktur von $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_3$

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{GeSi}_4$
Molekulargewicht [g/mol]	425.32
Kristallgröße [mm ³]	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 ³]	3298.9(4)
Formeleinheit pro Zeile	6
Dichte (berechnet) [mg/cm ³]	1.285
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.608
F(000)	1320
Θ 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 ²	1.064
R-Werte I > 2 σ (I)	R1 = 0.0212, wR2 = 0.0533
R-Werte (alleDaten)	R1 = 0.0242, wR2 = 0.0552
Rasterelektronendichte [e.Å ⁻³]	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.

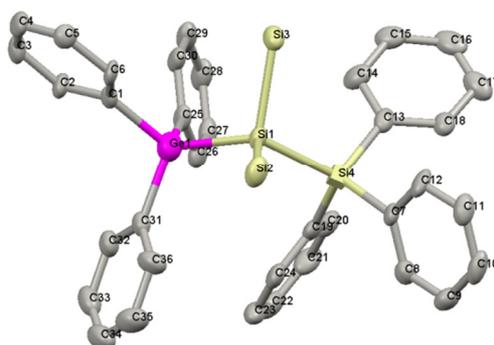


Abbildung 12: Kristallstruktur von $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$

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

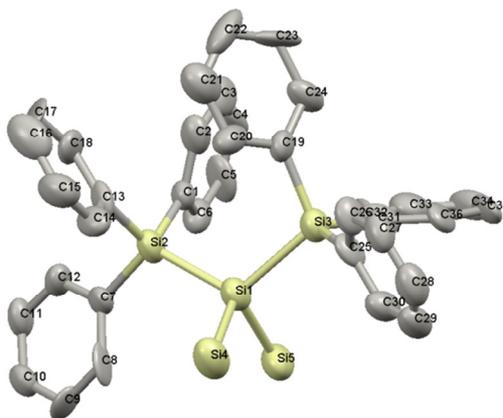


Abbildung 13: Kristallstruktur von $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Si}_5$
Molekulargewicht [g/mol]	609,10
Kristallgröße [mm ³]	0.19 x 0.15 x 0.14
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2(1)/c
Zellparameter	a = 10.3664(6) Å α = 66.872(4)° b = 17.8438(9) Å β = 90° c = 20.0794(12) Å γ = 90°
Zellvolumen [Å ³]	3415.7(3)
Formeleinheit pro Zeile	4
Dichte (berechnet) [mg/cm ³]	1.184
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.233
F (000)	1288
Θ 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 Θ = 26,96° [%]	98,0
Daten / restraints / Parameter	14936 / 0 / 787
Goodness-of-fit on F ²	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 ⁻³]	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 Al_2O_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_{α} -Strahlung bei 100 K (über Graphit-Monochromator, 0,71073 Å), zum Einsatz. Mit Hilfe von SADABS¹⁰² wurden empirische Absorptionskorrekturen vorgenommen und die Struktur mit der Patterson Option im SHELXS gelöst. Mit Hilfe der full-matrix least-squares Anwendung im SHELXS¹⁰³ erfolgte die Verfeinerung. Strukturparameter und Raumgruppen wurden mit PLATON¹⁰⁴ gelöst. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Lage

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

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

¹⁰⁴ 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.

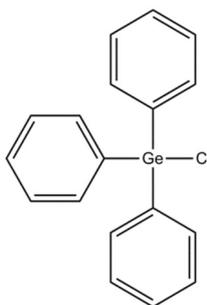
NMR-Spektroskopie

Kernresonanzspektren (^1H : 300,15 MHz, ^{29}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 C_6D_6 gelöst oder in nicht deuteriertem Lösungsmittel unter Verwendung einer Kapillare mit D_2O als externer Lock vermessen.

5.2. Synthesen

Die Ausgangsverbindung Neopentasilan¹⁰⁵ 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: Ph₃SiCl, LDA, KO^tBu 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.

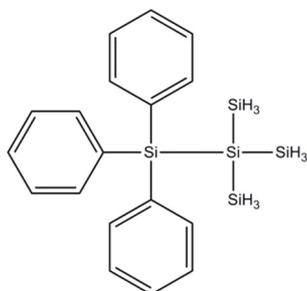
Zu einer Lösung von 2,5 g (6,561 mmol) Ph₄Ge in 50 ml Toluol werden bei -30°C 0,58 ml (6,561 mmol) CF₃SO₃H zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Diethylether und 1,4 g (32,81 mmol) LiCl wird das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Nach Abtrennung des Lösungsmittels 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

¹⁰⁵ 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) Ph_3SiCl 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.⁹⁸

Ausbeute: 2,4 g (87 %)

^{29}Si -NMR: $\delta = -90,3$ ppm (q, $^1J_{\text{Si-H}} = 199,2$ Hz, SiH_3)

(q, $^3J_{\text{Si-Si-H}} = 3,64$ Hz, SiH_3)

-156,9 ppm (m, $^2J_{\text{Si-Si-Si-H}} = 5,53$ Hz SiSi_4)

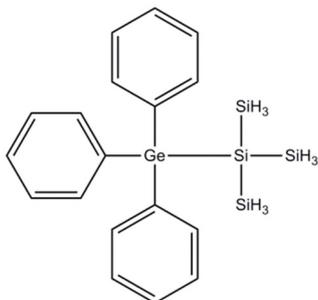
-11,47 ppm (m, Ph_3Si)

^1H -NMR: $\delta = 3,50$ ppm (s, 9 H, SiH_3)

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

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) Ph_4Ge 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 Ph_3GeOTf 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) KO^tBu 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 H_2SO_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 Na_2SO_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 %), Ph_3GeH (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 Al_2O_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) KO^tBu 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) Ph_3GeCl in 60 ml THF zugegeben, wobei sich in der Lösung ein weißer Niederschlag von 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 Ph_3GeCl . 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 Ph_3GeH (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) Ph_3GeCl 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, $^1J_{\text{Si-H}} = 200,1 \text{ Hz}$, SiH_3)

(q, $^3J_{\text{Si-Si-H}} = 3,7 \text{ Hz}$, SiH_3)

$-151,3 \text{ ppm}$ (m, $^2J_{\text{Si-Si-Si-H}} = 5,53 \text{ Hz}$ SiSi_4)

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3,51 \text{ ppm}$ (s, 9 H, SiH_3)

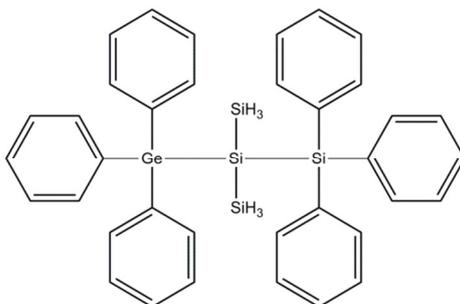
7,1-7,5 ppm (m, 15 H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}$)

IR (Nujol): 2144 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) Ph_3GeCl 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}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]	
	SiH_3	SiPh_3	<i>quarternäres Si</i>	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 Ph_3GeCl 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}Si -NMR: $\delta = -89,5$ ppm (q, $^1J_{\text{Si-H}} = 197,8$ Hz, SiH_3)
-141,5 ppm (q, $^2J_{\text{Si-Si-H}} = 5,6$ Hz, SiSi_4)
(m, $^3J_{\text{Si-Si-Si-H}} = 5,1$ Hz SiH_3)
-11,4 ppm (m, SiPh)

^1H -NMR: $\delta = 3,62$ ppm (s, 3 H, SiH_3)
 $\delta = 7,3$ -7,6 ppm (m, 15 H, C_6H_5)

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

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

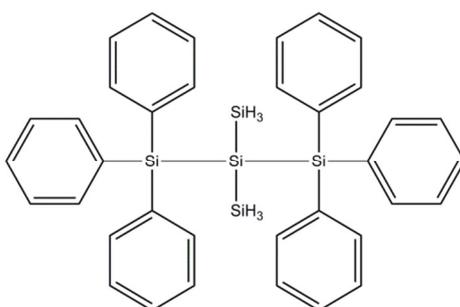
Analyse: C₃₆H₃₆GeSi₄ (654,11) Ber.: C: 66,15 % H: 5,55 %

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 Ph₃SiSi(SiH₃)₂SiPh₃ in Form farbloser Kristalle erhalten werden.

²⁹Si-NMR: δ = -89,8 ppm (q, ¹J_{Si-H} = 197,8 Hz, SiH₃)

(q, ²J_{Si-Si-H} = 5,6 Hz, SiSi₄)

-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, SiH₃)

7,1-7,6 ppm (m, 10 H, (C₆H₅)₃Si)

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

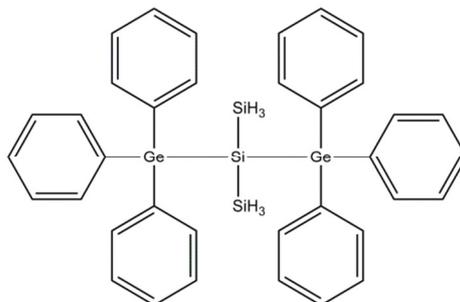
Analyse: C₃₆H₃₆Si₅ (608,17) Ber.: C: 70,99 % H: 5,95 %

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	Methylolithium	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, $^1J_{\text{Si-H}} = 199,2 \text{ Hz}$, SiH_3)

(q, $^2J_{\text{Si-Si-H}} = 6,0 \text{ Hz}$, GeSiSi_2Ge)

-135,0 ppm (m, $^3J_{\text{Si-Si-Si-H}} = 4,3 \text{ Hz}$ SiH_3)

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3,64 \text{ ppm}$ (s, 9 H, SiH_3)

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

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

700,0 (gef.)

IR (in Substanz): 2131 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>SiH₃</i>	<i>PhSi</i>	<i>SiSi₄</i>	<i>SiH₃</i>	<i>C₆H₅</i>	<i>Ph₂HSi</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}Si - (^1H entkoppelt) und ^1H -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 (M^+) = 425), 38% Ph_3GeH (m/z (M^+) = 305), 19% Ph_3GeCl (m/z (M^+) = 340) enthält. Ein weiterer unter analogen Bedingungen durchgeführter Versuch ergibt 67% $\text{HPh}_2\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_3$, 19% Ph_3GeH , 3% Ph_3GeCl und 10% $\text{Ph}_3\text{GeSi}_3\text{H}_7$ (m/z (M^+) = 395). Kristallisationsversuche waren in beiden Fällen nicht erfolgreich. Im ^1H -NMR - Spektrum konnte durch Vergleich mit Literaturdaten Ph_2GeH_2 ⁹⁹ und das Produkt identifiziert werden (Tabelle 11). Im ^{29}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]	
	SiH_3	GeSiSi_3
$\text{Ph}_2\text{HGeSi}(\text{SiH}_3)_3$	-91,502	-152,03

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

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ [ppm]			
	Ph_2GeH_2	(C_6H_5)	SiH_3	Ph_2HGe
$\text{Ph}_2\text{HGeSi}(\text{SiH}_3)_3$		7,0 – 7,5	3,4	5,72
Ph_2GeH_2	5,18	6,9 – 7,4		

Tabelle 11: ^1H -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}Si -NMR-Analyse ausschließlich $\text{HPH}_2\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$ enthielt. Kristallisationsversuche waren wiederum nicht erfolgreich.

^{29}Si -NMR: $\delta = -90,9 \text{ ppm}$ (q, $^1J_{\text{Si-H}} = 199,2 \text{ Hz}$, SiH_3)

(q, $^2J_{\text{Si-Si-H}} = 6,6 \text{ Hz}$, SiSi_4)

-141,8 ppm (m, $^3J_{\text{Si-Si-Si-H}} = 4,1 \text{ Hz}$ SiSi_3Ge)

-11,7 ppm (m, SiPh_3)

^1H -NMR: $\delta = 3,6 \text{ ppm}$ (s, 1 H, Ph_2GeH)

3,5 ppm (s, 6 H, SiH_3)

7,0-7,5 ppm (m, 10 H, C_6H_5)

MS: ($\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{GeSi}_4$, 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 (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 (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}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 unbekanntes 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}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}Si -Spektrum (^1H entkoppelt) des SiH_3 -Bereiches des SiH_3 -Bereiches der Reaktionslösung nach Schema 4	38
Abbildung 2: ^{29}Si -NMR-Spektrum von $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$ in C_6D_6	40
Abbildung 3: ^{29}Si -NMR-Spektrum von $\text{Ph}_3\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_2\text{SiPh}_3$ in C_6D_6	41
Abbildung 4: ^{29}Si -NMR-Spektrum von $\text{Ph}_3\text{GeSi}(\text{SiH}_3)_2\text{GePh}_3$ in C_6D_6	43
Abbildung 5: ^{29}Si -NMR-Spektrum (^1H entkoppelt) von $\text{HPh}_2\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$ (erhalten aus der Reaktionslösung nach Gleichung 35 nach wässriger Aufarbeitung mit 10 % H_2SO_4	44
Abbildung 6: GC/MS der Reaktionslösung aus Gleichung 35 nach wässriger Aufarbeitung mit 10 % H_2SO_4	45
Abbildung 7: ^1H -Spektrum (Si-H-Bereich) der nach Gleichung 36 erhaltenen Reaktionslösung	46
Abbildung 8: ^{29}Si -Spektrum (^1H entkoppelt, SiH_3 -Bereich) der nach Gleichung 36 erhaltenen Reaktionslösung	47
Abbildung 9: ^{29}Si -NMR-Spektrum (^1H 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}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 C_6D_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}Si - (^1H entkoppelt) und ^1H -NMR-Daten von 1,1-Diphenyl-2,2-disilyltrisilan.....	73
Tabelle 10: ^{29}Si -(^1H entkoppelt) NMR-Daten des nach 5.3.6. gebildeten Reaktionsproduktes	74
Tabelle 11: ^1H -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