

Synthese und Charakterisierung neuartiger binärer Molekülverbindungen schwerer Hauptgruppenelemente

Stephan Traut



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Synthese und Charakterisierung neuartiger binärer Molekülverbindungen schwerer Hauptgruppenelemente

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. Nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich

vorgelegte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Stephan Traut

aus

Pforzheim

Dekan: Prof. Dr. Stefan Bräse

Referent: Prof. Dr. Carsten von Hänisch

Koreferent: Prof. Dr. Annie Powell

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Februar 2011

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2011

Zugl.: Karlsruhe (KIT), Univ., Diss., 2011

978-3-86955-704-5

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2011

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2011

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-704-5

Diese Arbeit wurde unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Carsten von Hänisch in der Zeit vom März 2008 bis Februar 2011 am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie und am Fachbereich Chemie der Phillips-Universität Marburg angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	ALLGEMEINER TEIL	1
1.2	BINÄRE MOLEKÜLVERBINDUNGEN.....	2
1.2.1	<i>Binäre Gruppe 14/15-Molekülverbindungen</i>	2
1.2.2	<i>Binäre Interpnikogen-Molekülverbindungen</i>	5
1.2.3	<i>Binäre Tellurverbindungen der 14. und 15. Gruppe</i>	7
1.3	THERMOELEKTRISCHE MATERIALIEN	9
1.3.1	<i>Der Seebeck-Effekt</i>	9
1.3.2	<i>Gütezah zT nach Altenkirch</i>	10
1.3.3	<i>Binäre Molekülverbindungen als Vorläufer für thermoelektrische Materialien</i>	10
2	AUFGABENSTELLUNG UND ZIELSETZUNG	12
3	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	14
3.1	SYNTHESEPRINZIPIEN	14
3.2	DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON SILYLVERBINDUNGEN DER PNIKOGENE UND CHALCOGENE.....	14
3.2.1	<i>Silylverbindungen des Phosphors, Arsens und Tellurs</i>	15
3.2.2	<i>Dilithiumphosphandiide und -arsandiide</i>	16
3.2.3	<i>Darstellung und Charakterisierung von $(Me_3Si)_3C BiCl_2$ (4)</i>	20
3.3	BINÄRE 14/15-MOLEKÜLVERBINDUNGEN	22
3.3.1	<i>Untersuchungen zu Reaktion der primären Phosphane bzw. Arsane $tBu_2PhSiEH_2$ mit den Amidinen $[M\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ ($M = Sn, Pb$)</i>	22
3.3.2	<i>Untersuchungen zur Reaktion des Dilithiumsilylarsandiids $[tBu_2PhSiAsLi_2]_8$ (2) mit $SnCl_2$</i>	27
3.3.3	<i>Untersuchungen zur Reaktion des primären Silylphosphans $(Me_3Si)_3SiPH_2$ mit den Amidinen $M\{N(SiMe_3)_2\}_2$ ($M = Sn, Pb$)</i>	32
3.3.4	<i>Untersuchungen zur Reaktion der gemischt silylierten Phosphane bzw. Arsane $(Me_3Si)_3SiE(SiMe_3)_2$ mit MCl_2 ($M = Sn, Pb$)</i>	35
3.3.5	<i>Darstellung und Charakterisierung der Blei-Antimon-Käfigverbindung $[(iPr_3SiSb)_6Pb_4]$ (16)</i>	41
3.4	BINÄRE 15/15-MOLEKÜLVERBINDUNGEN	44
3.4.1	<i>Untersuchungen zur Darstellung von Phosphor-Bismut-Verbindungen</i>	44
3.4.2	<i>Untersuchungen zur Darstellung von Arsen-Antimonverbindungen und Arsen-Bismutverbindungen</i>	47
3.5	BINÄRE GRUPPE 16 -MOLEKÜLVERBINDUNGEN	55
3.5.1	<i>Untersuchungen zur Reaktion gemischt silylierter Tellurverbindungen mit MCl_2 ($M = Sn, Pb$)</i>	55

3.5.2	Untersuchungen zur Reaktion gemischt silylierter Tellur-Verbindungen mit BiCl_3 und RBiCl_2 ($\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$).....	62
4	EXPERIMENTELLER TEIL	71
4.1	ALLGEMEINER TEIL	71
4.1.1	Arbeitstechnik.....	71
4.1.2	Schutzgas.....	71
4.1.3	Lösungsmittel.....	71
4.1.4	Spektroskopische Untersuchungen	71
4.2	DARSTELLUNG DER AUSGANGSVERBINDUNGEN	73
4.2.1	Darstellung von $[\text{LiPH}_2 \cdot (\text{dme})]$	73
4.2.2	Darstellung von tBu_2PhSiH	74
4.2.3	Darstellung von $\text{tBu}_2\text{PhSiCl}$	74
4.2.4	Darstellung von $\text{tBu}_2\text{PhSiBr}$	75
4.2.5	Darstellung von $[\text{tBu}_2\text{PhSiNa}(\text{thf})]$	75
4.2.6	Darstellung von $[\text{tBu}_2\text{PhSiTeNa}(\text{thf})_2]$	76
4.3	DARSTELLUNG VON SILYLVERBINDUNGEN DES PHOSPHORS, ARSENS UND TELLURS	77
4.3.1	Darstellung von $\text{tBu}_2\text{PhSiPH}_2$	77
4.3.2	Darstellung von $\text{tBu}_2\text{PhSiAsH}_2$	78
4.3.3	Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAs}(\text{SiMe}_3)_2$	79
4.3.4	Darstellung von $\text{tBu}_2\text{PhSiTeSiMe}_3$	80
4.4	DARSTELLUNG VON DILITHIUMPHOSPHANIDIEN UND -ARSANIDIEN	81
4.4.1	Darstellung von $[\text{tBu}_2\text{PhSiPLi}_2]_8$ (1).....	81
4.4.2	Darstellung von $[\text{tBu}_2\text{PhSiAsLi}_2]_8$ (2).....	81
4.4.3	Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPLi}_2]_6 \cdot 2 \text{tol}$ (3).....	82
4.5	DARSTELLUNG VON $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBiCl}_2$ (4)	83
4.6	DARSTELLUNG VON 14/15-MOLEKÜLVERBINDUNGEN.....	84
4.6.1	Darstellung von $[\text{tBu}_2\text{PhSiPSn}]_4$ (5)	84
4.6.2	Darstellung von $[\text{tBu}_2\text{PhSiPPb}]_4$ (6)	84
4.6.3	Darstellung von $[\text{tBu}_2\text{PhSiAsSn}]_4$ (7)	85
4.6.4	Darstellung von $[\text{tBu}_2\text{PhSiAsPb}]_4 \cdot 2 \text{thf}$ (8).....	86
4.6.5	Darstellung von $[(\text{tBu}_2\text{PhSiAs})_4\text{Sn}_3\text{Li}_2 \cdot 6 \text{Et}_2\text{O}$ (9)	87
4.6.6	Darstellung von $[(\text{tBu}_2\text{PhSiAsSn})_4 \cdot \text{SnCl}(\text{Bu})]$ (10).....	87
4.6.7	Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPSn}]_4$ (11).....	88
4.6.8	Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPPb}]_4$ (12).....	89
4.6.9	Darstellung von $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiP}\}_2\text{Sn}_3\text{Cl}_3] \cdot [\text{Li}(\text{thf})_4]^+ \cdot [\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiP}\}_2\text{Sn}_3\text{Cl}_2] \cdot \text{tol}$ (13)	89
4.6.10	Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAsSn}]_4 \cdot 2 \text{tol}$ (14).....	90
4.6.11	Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAsPb}]_4 \cdot 2 \text{tol}$ (15).....	91
4.6.12	Darstellung von $[(\text{iPr}_3\text{SiSb})_6\text{Pb}_4]$ (16).....	91
4.7	DARSTELLUNG VON 15/15-MOLEKÜLVERBINDUNGEN.....	92
4.7.1	Darstellung von $[\text{tBu}_2\text{PhSiP}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]$ (17).....	92

4.7.2	Darstellung von $[P(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_3]$ (18).....	92
4.7.3	Darstellung von $[(\text{tBu}_2\text{PhSiAs})_4\text{Sb}_4] \cdot \text{tol}$ (19).....	93
4.7.4	Darstellung von $[\text{tBu}_2\text{PhSiAs}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]$ (20).....	94
4.7.5	Darstellung von $[\text{iPr}_3\text{SiAs}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]$ (21) und $[\text{As}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]_2$ (22)	94
4.7.6	Darstellung von $[\text{As}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]_2$ (22).....	95
4.8	DARSTELLUNG VON GRUPPE 16-MOLEKÜLVERBINDUNGEN	96
4.8.1	Darstellung von $[(\text{tBu}_2\text{PhSiTe})_4\text{Sn}_2]$ (23).....	96
4.8.2	Darstellung von $[(\text{tBu}_2\text{PhSiTe})_4\text{Pb}_2]$ (24).....	96
4.8.3	Darstellung von $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}\}_4\text{Te}_2\text{Sn}_4]$ (25).....	97
4.8.4	Darstellung von $[(\text{tBu}_2\text{PhSiTe})_3\text{Bi}]$ (26).....	98
4.8.5	Darstellung von $[(\text{tBu}_2\text{PhSiTe})_2\text{BiC}(\text{SiMe}_3)_3]$ (27).....	99
4.8.6	Darstellung von $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}\}_2\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ (28).....	99
4.8.7	Darstellung von $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}\}_2\text{BiC}(\text{SiMe}_3)_3] \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (29).....	100
5	ZUSAMMENFASSUNG	101
6	KRISTALLSTRUKTURANALYSEN	108
6.1	ALLGEMEINES.....	108
6.2	KRISTALLSTRUKTURDATEN.....	110
6.2.1	$[\text{tBu}_2\text{PhSiAsLi}_2]_8$ (2).....	110
6.2.2	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPLi}_2]_6 \cdot 2 \text{ tol}$ (3).....	111
6.2.3	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBiCl}_2$ (4).....	112
6.2.4	$[\text{tBu}_2\text{PhSiPSn}]_4$ (5).....	113
6.2.5	$[\text{tBu}_2\text{PhSiPPb}]_4$ (6).....	114
6.2.6	$[\text{tBu}_2\text{PhSiAsPb}]_4 \cdot 2 \text{ thf}$ (8).....	115
6.2.7	$[(\text{tBu}_2\text{PhSiAs})_4\text{Sn}_3\text{Li}_2] \cdot 6 \text{ Et}_2\text{O}$ (9).....	116
6.2.8	$[(\text{tBu}_2\text{PhSiAsSn})_4 \cdot \text{Sn}(\text{Cl})\text{Bu}]$ (10).....	117
6.2.9	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPSn}]_4$ (11).....	118
6.2.10	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPPb}]_4$ (12).....	119
6.2.11	Darstellung von $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiP}\}_2\text{Sn}_3\text{Cl}_3]^- \cdot [\text{Li}(\text{thf})_4]^+ \cdot [\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiP}\}_2\text{Sn}_3\text{Cl}_2] \cdot \text{tol}$ (13).....	120
6.2.12	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAsSn}]_4 \cdot 2 \text{ tol}$ (14).....	121
6.2.13	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAsPb}]_4 \cdot 2 \text{ tol}$ (15).....	122
6.2.14	$[(\text{iPr}_3\text{SiSb})_6\text{Pb}_4]$ (16).....	123
6.2.15	$[\text{tBu}_2\text{PhSiP}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]$ (17).....	124
6.2.16	$[P(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_3]$ (18).....	125
6.2.17	$[(\text{tBu}_2\text{PhSiAs})_4\text{Sb}_4] \cdot \text{tol}$ (19).....	126
6.2.18	$[\text{tBu}_2\text{PhSiAs}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]$ (20).....	127
6.2.19	$[\text{iPr}_3\text{SiAs}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]$ (21).....	128
6.2.20	$[\text{As}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]_2$ (22).....	129
6.2.21	$[(\text{tBu}_2\text{PhSiTe})_4\text{Sn}_2]$ (23).....	130
6.2.22	$[(\text{tBu}_2\text{PhSiTe})_4\text{Pb}_2]$ (24).....	131

6.2.23	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_4\text{Te}_2\text{Sn}_4$ (25)	132
6.2.24	$[(\text{tBu}_2\text{PhSiTe})_3\text{Bi}]$ (26)	133
6.2.25	$[(\text{tBu}_2\text{PhSiTe})_2\text{BiC}(\text{SiMe}_3)_3]$ (27)	134
6.2.26	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ (28)	135
6.2.27	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{BiC}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (29)	136
7	ANHANG	137
7.1	VERWENDETE ABKÜRZUNGEN	137
7.2	NUMMERIERUNG DER VERBINDUNGEN	138
7.3	LITERATURVERZEICHNIS	139
7.4	LEBENS LAUF	147
7.5	PUBLIKATIONS LISTE	149
7.6	DANKSAGUNGEN	150

1 Einleitung

1.1 Allgemeiner Teil

Binäre Molekülverbindungen der Hauptgruppenelemente werden bereits seit längerer Zeit erforscht. Neben einfachen Verbindungen mit einigen wenigen Schweratomen wurden in den vergangenen Jahren auch Käfig- und Clusterverbindungen dieser Elementkombinationen untersucht. Das Interesse gilt dabei sowohl der Synthese als auch den optischen wie elektronischen Eigenschaften.^[1]

Diese mehrkernigen Metallkomplexe lassen sich in zwei Gruppen unterteilen:

- „Nackte“ Clustermoleküle
- Ligandenstabilisierte Clustermoleküle

„Nackte“ Clustermoleküle werden auf Grund ihrer hohen Reaktivität vorwiegend in inerten Matrizen oder in der Gasphase unter (Ultra-) Hochvakuumbedingungen dargestellt. Bei Gasphasen-Messungen werden Wechselwirkungen mit Oberflächen oder Lösungsmitteln vermieden; sie liefern somit intrinsische Eigenschaften der jeweiligen Spezies, lassen sich aber nicht als stabile Materialien isolieren.^[2]

Ligandenstabilisierte Cluster- und Käfigverbindungen können im Allgemeinen isoliert werden, da die Ligandenhülle eine Kondensation zur binären Phase verhindert. Die Gestalt und Eigenschaften dieser Verbindungen hängen dabei wesentlich von den sterischen, als auch elektronischen Eigenschaften der Liganden ab. Als Bindeglied zwischen einzelnen Atomen und dem Festkörper sind besonders ligandenstabilisierte Übergangsmetallcluster ein intensiv untersuchtes Feld der metallorganischen Chemie.^[3] Zu den Hauptgruppenelementcluster- und Käfigverbindungen sind bislang erheblich weniger Untersuchungen durchgeführt worden.^[4]

Neben dem rein akademischen Interesse an derartigen Cluster- und Käfigverbindungen, besteht auch die Möglichkeit zu einer Anwendung als

Vorstufen zur Darstellung von Festphasen durch moderne Methoden wie dem MOCVD- oder dem Sol-Gel-Verfahren, beispielsweise in der Halbleiterindustrie.^[5]

1.2 Binäre Molekülverbindungen

1.2.1 Binäre Gruppe 14/15-Molekülverbindungen

Im Gegensatz zu den starken Fortschritten bei Gruppe 13/15- Verbindungen für die Halbleitertechnik, werden Molekülverbindungen, besonders der höheren Homologen der Elemente der 14. und 15. Gruppe nur von wenigen Arbeitsgruppen untersucht. Während in den Systemen Sn/E (E = P, As) noch einige Vertreter bekannt sind,^[6-14] sind Molekülverbindungen des Systems Pb/E sehr selten.^[15-20] Zur Stabilisierung derartiger Gruppe 14/15 Verbindungen haben sich in der Vergangenheit silylsubstituiert Gruppe 15-Elemente bewährt.

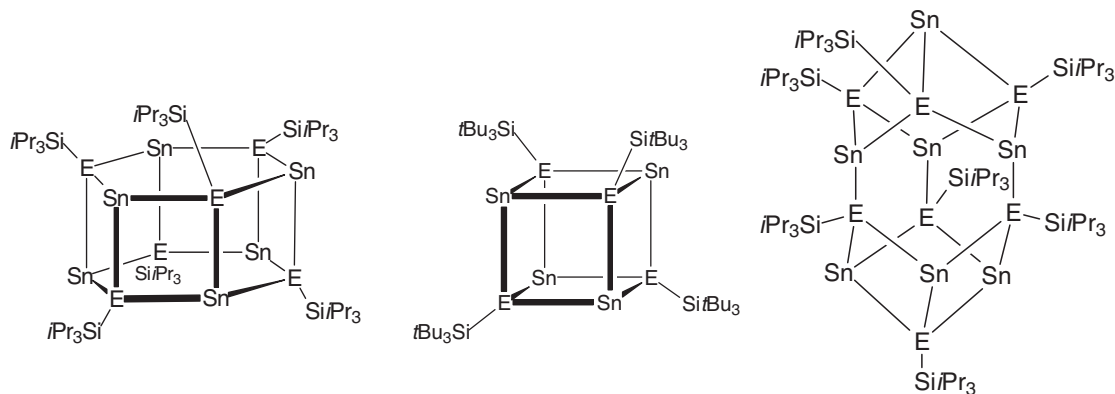


Abbildung 1: Strukturformeln homoleptischer Phosphanide und -arsanide (E = P, As) des Zinns.

In Abhängigkeit von der Synthesemethode und der Wahl des sterischen Anspruchs der exocyclischen Silylreste am Pnikogen bilden sich unterschiedliche polyedrische Strukturformeln. So entsteht beispielsweise in einer Brønsted- Säure-Base-Reaktion von primären Silylphosphanen und -arsanen mit $\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ entweder ein Heterokubankäfig der Form $[\text{tBu}_3\text{SiESn}]_4$ (E = P^[12], As^[14]) oder ein hexagonales Prisma der Struktur $[\text{iPr}_3\text{SiESn}]_6$ (E = P^[13], As^[14]). Die Salzeliminierungsreaktion von $\text{iPr}_3\text{SiELi}_2$ mit SnCl_2 führt hingegen nicht zum erwarteten hexagonalen Prisma, sondern zu einer siebenkernigen Käfigverbindung des Typs $[\text{iPr}_3\text{SiESn}]_7$ (E = P, As).^[10]

Neben einer Abhängigkeit der Struktur von den verwendeten Silylresten, besteht auf die Reaktion auch ein Einfluss der verwendeten Stöchiometrie von metallierten Pnikogeniden zu den Metallsalzen. Führt man beispielsweise die Reaktion von $i\text{Pr}_3\text{SiELi}_2$ mit einem Überschuss an SnCl_2 im Verhältnis 1:1,2 durch, entsteht nicht die erwartete siebenkernige Käfigverbindung, sondern der zinnreiche Cluster $[(i\text{Pr}_3\text{SiP})_6\text{Sn}_8\text{Cl}_2]$ der neben $i\text{Pr}_3\text{Si}$ - auch Cl-Substituenten aufweist und Sn-Sn-Bindungen besitzt.^[10] Es ist also möglich durch einen Überschuss an Zinnsalzen subvalente Zinnatome in ein Molekül einzubringen. Die Reaktion von einem Überschuss an $i\text{Pr}_3\text{SiAsLi}_2$ mit SnCl_2 im Verhältnis 1:0,66 ergibt hingegen ein $\text{Sn}_4\text{As}_6\text{Li}_4$ -Rhombendodekaeder, bestehend aus einem $[(i\text{Pr}_3\text{SiAs})_6\text{Sn}_4]^{4-}$ -Fragment und vier Li^+ -Kationen, die durch je drei As-Atome des Sn_4As_6 -Gerüst koordiniert werden.^[10] Bekannt ist darüber hinaus die Verbindung $[\{\text{Sn}(\mu\text{-PMes})\}_2(\text{MesP})_2\text{Li}_2]$, erhalten aus der Umsetzung von $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ mit $\text{MesP}(\text{H})\text{Li}$.^[21]

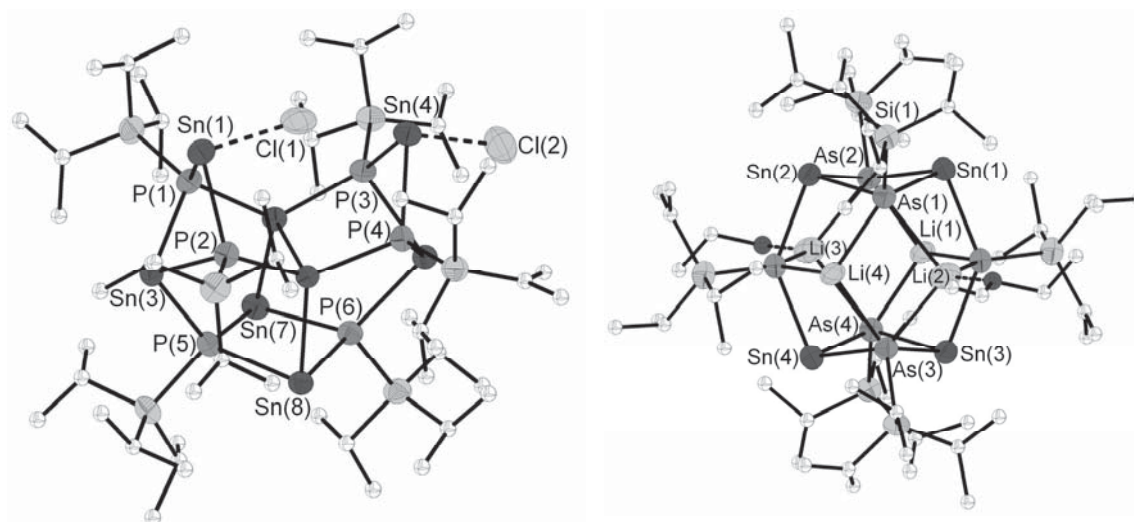


Abbildung 2: Molekülstruktur von $[(i\text{Pr}_3\text{SiP})_6\text{Sn}_8\text{Cl}_2]$ und $[(i\text{Pr}_3\text{SiAs})_6\text{Sn}_4\text{Li}_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$ im Kristall.

Neben den genannten Verbindungen mit Zinn in der Oxidationsstufe 2 bzw. <2, sind auch Phosphor- und Arsenverbindungen des vierwertigen Zinns bekannt. Diese weisen meist monomere, dimere oder trimere Struktur motive auf.^[22-26]

Monomere Stannylverbindungen des Typs $t\text{Bu}_3\text{SnEH}_2$ ($\text{E} = \text{P}^{[23]}$, $\text{As}^{[25]}$) können über die Reaktion von $t\text{Bu}_3\text{SnCl}$ mit den Alkalimetallphosphaniden bzw. -arsaniden NaEH_2 dargestellt werden. Hingegen führt die Reaktion von $t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ mit NaEH_2 unter Kondensation zu Dimeren des Typs $(t\text{Bu}_2\text{SnEH})_2$

(E = P^[22], As^[25]). Ungewöhnlich ist hingegen die Käfigverbindung [P{(SnMe₂)₂}₃P]^[27], die durch die Umsetzung von Me₄Sn₂H₂ mit P₄ entsteht und die Verbindung [P₄(SnMe₂)₆], die über eine katalysierte Umwandlung von P(SnMe₃)₃ dargestellt werden kann^[9]. Im weiteren Sinne kann auch das Oktobismutan Bi₈[Sn(SiMe₃)₃]₆ zu dieser Verbindungsklasse gezählt werden, bei welchem ein Hypersilylanalogon des Zinns als Ligand eingesetzt wird.^[28]

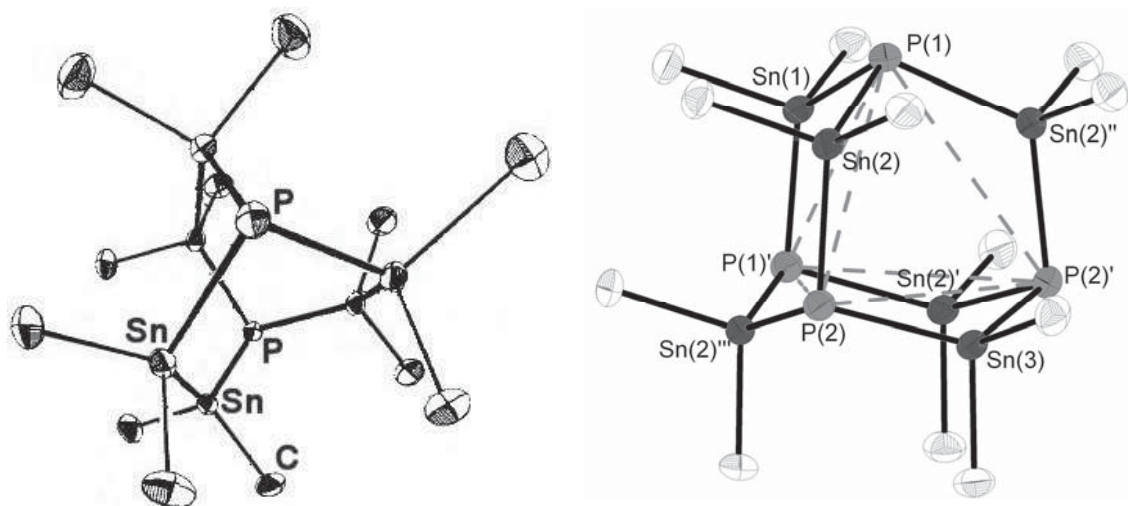


Abbildung 3: Molekülstrukturen von [P{(SnMe₂)₂}₃P] und [P₄(SnMe₂)₆].

Molekülverbindungen des Systems Pb/E (E = P, As) hingegen, wurden bisweilen nur eingeschränkt untersucht. Beispiele dafür sind die zyklische Verbindung [Pb{P(SiMe₃)₂}₂]₂^[18], welche durch die Reaktion von Pb{N(SiMe₃)₂}₂ mit dem sekundären Silylphosphan HP(SiMe₃)₂ dargestellt werden kann, sowie die bereits in Vorarbeiten der eigenen Gruppe synthetisierte Verbindung [iPr₃SiAsPb]₆^[17]. Die homoleptische, phosphanylsubstituierte Verbindung Pb(PR₂)₂ (R = arylsubstituierter Silylrest) kann durch die Reaktion von PbI₂ mit R₂PLi dargestellt werden und gilt formal als Carbenanalogon.^[29] Daneben gilt der heteroleptische Komplex R₂Si=PPb(L) (R = Silylrest, L = Diketiminatligand) als erster Vertreter einer Koordinationsverbindung eines Phosphasilylen-derivates an ein divalentes Bleiatom.^[19]

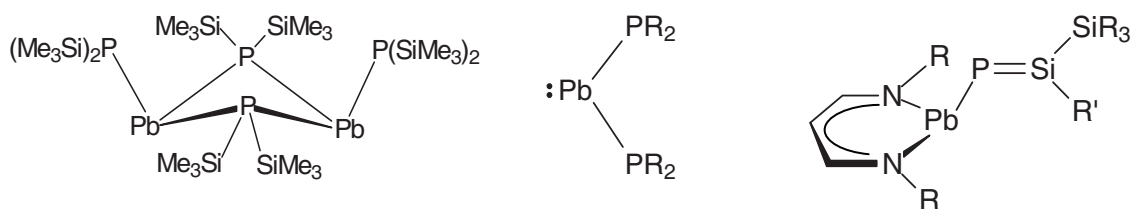


Abbildung 4: Struktur motive der Verbindungen $[Pb\{P(SiMe_3)_2\}_2]_2$, $Pb(PR_2)_2$, und dem heteroleptischen Komplex $R_2Si=PPb(L)$ (R = Silylrest, L = Diketiminatligand).

1.2.2 Binäre Interpnikogen-Molekülverbindungen

Homonukleare Ringe und Polyzyklen der Elemente der 15. Gruppe sind schon längere Zeit im Fokus der Forschung.^[30-34] Die dabei beobachteten Molekülstrukturen weisen eine große strukturelle Vielfalt auf.

Dimere Molekülverbindungen wie das Diphosphan $[(Me_3Si)_3SiPH]_2$ ^[35] und das Distiban $[(Me_3Si)_2CHSbH]_2$ ^[36] sind dabei ebenso literaturbekannt wie eine große Anzahl an Ringen. Neben kleinen Ringen wie dem P_3tBu_3 ^[37] und dem $[(Me_3Si)_3SiSb]_4$ ^[38] reicht die Palette über Fünf- und Sechsringe hin zu Polyzyklen, wie dem bityklischen $[(tBu_3Si)_6Sb_8]$ ^[39,40]. Daneben sind auch Käfigmoleküle wie das $\{[(Me_3Si)_2CHSb]_4Sb_4\}$ bekannt.^[41] In jüngerer Zeit wird dieses Forschungsgebiet vor allem durch neue, kationische Phosphoniumverbindungen bereichert.^[42,43] Die Insertionsreaktion von Ph_2PCl in den viergliedrigen $(PhP)_4$ -Ring in Gegenwart von Me_3SiOTf liefert beispielsweise das Cyclotetraphospinophosphonium Kation $[Ph_6P_5]^+$.^[43]

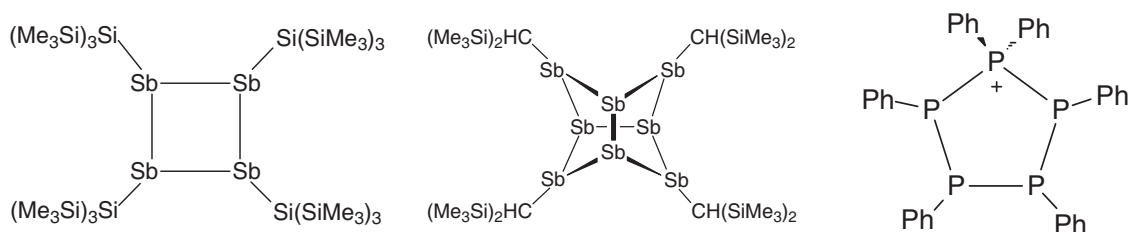


Abbildung 5: Struktur motive der Verbindungen $[(Me_3Si)_3SiSb]_4$, $\{[(Me_3Si)_2CHSb]_4Sb_4\}$ und $[Ph_6P_5]^+$.

Binäre Molekülverbindungen der Elemente der 15. Gruppe sind hingegen weitgehend unerforscht. In erster Linie standen dabei die Systeme E/N

(E = P - Bi) im Mittelpunkt der Forschung, wie beispielsweise Phosphor-Stickstoff-Heterozyklen.^[44] In der jüngeren Vergangenheit gelang es, eine ganze Reihe an Aziden und Polyaziden des Arsens, Antimons und Bismutes darzustellen und zu charakterisieren.^[45-47] Einige Vertreter dieser hoch endothermen Substanzklasse sind die binären Verbindungen $E(N_3)_3$ (E = Sb^[46], Bi^[47]).

Trotz ihrer sehr ähnlichen Elektronegativitäten (P 2.19; As 2.18; Sb 2.05; Bi 2.02)^[48] sind binäre Molekülverbindungen, besonders der höheren Homologen der 15. Gruppe, sehr selten.

Neben einigen zyklischen Verbindungen die in ihrer Art den homonuklearen Spezies ähneln, wie die Ringe $(P_2As\textit{t}Bu_3)^{[49]}$ und $[(Me_3Si)_2HCAsPSi\textit{t}BuPh_2]^{[50]}$, sind auch bicyklische Verbindungen, beispielsweise das $[Sb_2(PAr)_2]^{[51]}$ (Ar = 2,4,6- $(\textit{t}Bu)_3C_6H_2$) bekannt. Darüber hinaus wurde kürzlich über die chlorverbrückten Ringverbindungen $[\textit{t}BuPh_2SiP\{BiClCH(SiMe_3)_2\}_2]$, $[P_2\{BiClCH(SiMe_3)_2\}_4]$ und $[P\{BiClCH(SiMe_3)_2\}_3]$ berichtet. Diese konnten aus Umsetzungen von Dilithiumphosphaniden mit den organosilylsubstituierten Chloriden der Elemente As - Bi erhalten werden.^[50]

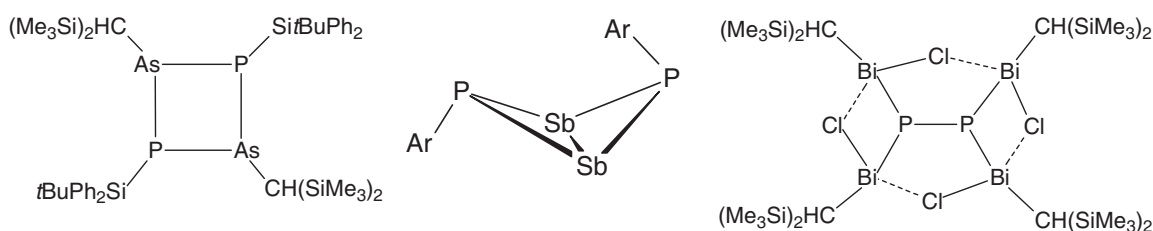


Abbildung 6: Strukturformeln der cyclischen Verbindungen $[(Me_3Si)_2HCAsPSi\textit{t}BuPh_2]$, $[Sb_2(PAr)_2]$ und $[P_2\{BiClCH(SiMe_3)_2\}_4]$.

Doppelbindungen zwischen schweren Elementen der Hauptgruppen werden über das CGMT-Modell beschrieben und gelten gemeinhin als nichtklassische Doppelbindungen.^[52] Neben dem phosphanylsubstituierten Dibismuthen $[BiP(Si\textit{t}BuPh_2)_2]_2$ gibt es auch Vertreter mit heteronuklearer Doppelbindung.^[53] Sterisch sehr anspruchsvolle Arylreste stabilisieren die Sb-Bi-Doppelbindung in der Verbindung $BbtSbBiBbt$ (Bbt = 2,6-[bis(trimethylsilyl)methyl]-4-[tris(trimethylsilyl)methyl]phenyl).^[54]

Binäre Cluster- und Käfigmoleküle der 15. Gruppe sind nahezu unbekannt. Lediglich zwei Verbindungen sind in diesem Zusammenhang literaturbeschrieben und wurden in Vorarbeiten der eigenen Gruppe dargestellt. So liefert die Tieftemperaturreaktion von $\text{Me}_2\text{ThexSiPLi}_2$ ($\text{Thex} = i\text{PrMe}_2\text{C}$) mit SbCl_3 im Verhältnis 3:2 die Käfigverbindung $[(\text{ThexMe}_2\text{SiP})_4\text{Sb}_4]$. In analoger Weise kann auch ein Sb_4As_4 -Käfig durch die Umsetzung von $i\text{Pr}_3\text{SiAsLi}_2$ mit SbCl_3 gewonnen werden.^[55]

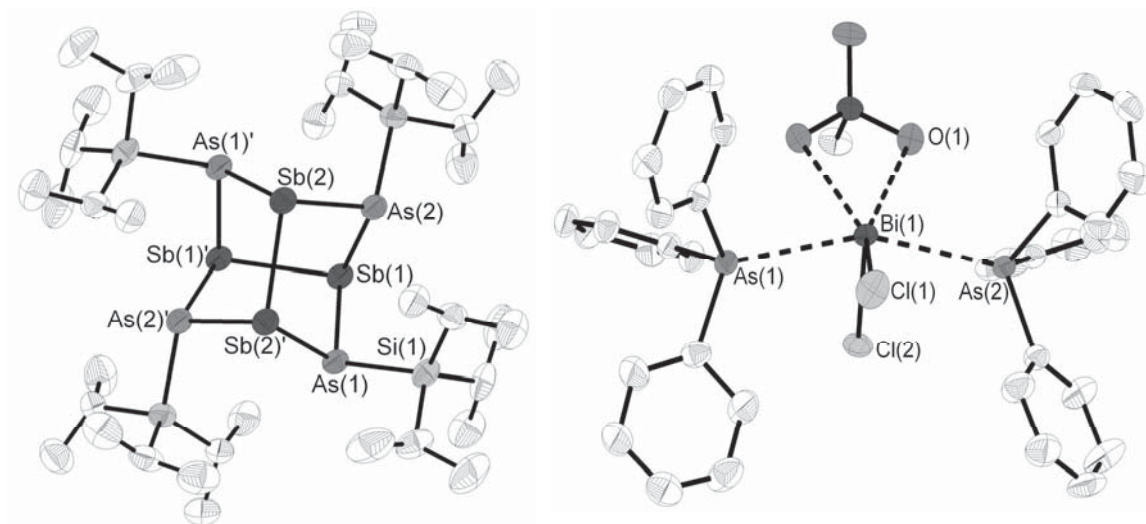


Abbildung 7: Molekülstruktur von $[(i\text{Pr}_3\text{SiAs})_4\text{Sb}_4]$ und $[\text{Cl}_2\text{Bi}(\text{AsPh}_3)_2][\text{F}_3\text{CSO}_3]$.

Abgesehen von Verbindungen mit kovalenten Bindungen, wurden in jüngster Vergangenheit auch Koordinationskomplexe der Systeme As/Sb und As/Bi beschrieben. In einer Lewis-Säure-Base-Reaktion von Ph_3As mit BiCl_3 in Anwesenheit eines Halogenidabstraktionsreagens entsteht der kationische Komplex $[\text{Cl}_2\text{Bi}(\text{AsPh}_3)_2]^+$ mit $[\text{F}_3\text{CSO}_3]^-$ als Gegenion.^[56] Darüber hinaus ist die neutrale Koordinationsverbindung $[\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2\text{Bi}_2\text{I}_6]$ literaturbekannt.^[57]

1.2.3 Binäre Tellurverbindungen der 14. und 15. Gruppe

Binäre Molekülverbindungen des Systems E/Te (E = Sn, Pb, Bi) sind von großem Interesse, aufgrund ihrer potentiellen Verwendung als Einkomponenten-Vorstufen für thermoelektrische Materialien (siehe Kapitel 1.3.3). Während von den Chalkogeniden Schwefel und Selen noch einige Vertreter bekannt sind, konnten von Tellur nur wenige Spezies isoliert werden.^[58-61]

Ringsysteme stellen das für Zinn-Tellur-Verbindungen am häufigsten vorkommende Strukturmotiv dar. Diese liegen in Abhängigkeit des sterischen Anspruchs ihrer organischen Substituenten als Vier-, Fünf- oder Sechsringe vor. Als Beispiel sei hierbei das System $(R_2SnTe)_n$ ($R = Me$ ($n = 3$)^[62], Ph ($n = 3$)^[63], tBu ($n = 2$)^[64]) genannt. In jüngster Vergangenheit wurde auch der 1-D-Phenylchalcogenolato-Komplex $^1_\infty[Sn(TePh)_2]$ beschrieben. Die Zinnatome werden in dieser Verbindung von zwei Phenyltelluroliganden μ_2 -verbrückt und bilden Ketten entlang der kristallographischen *b*-Achse.^[65]

Daneben ist die homoleptische Verbindung $[Sn\{TeSi(SiMe_3)_3\}_2]_2$ bekannt.^[66] Diese besteht aus einem Sn_2Te_2 -Ring in Schmetterlingsstruktur mit zwei terminalen Telluroliganden und kann über eine Brønstedt-Säure-Base Reaktion von $(Me_3Si)_3SiTeH$ mit $Sn\{N(SiMe_3)_2\}_2$ dargestellt werden. Bei Zugabe eines tertiären Phosphors als starke Lewis-Base, entsteht ein Lewis-Säure-Base-Addukt der Form $Me_3P \rightarrow Sn[TeSi(SiMe_3)_3]_2$.

Weiterhin sind einige salzartige Tellurostannatverbindungen in der Literatur beschrieben. Bei diesen Anionen sind $[SnTe_4]^{-}$ ^[67] als auch $[Sn_2Te_6]^{-}$ -Einheiten^[68] als Bauelemente gebräuchlich.

Von binären Molekülverbindungen mit Bi-Te-Bindung sind bisher nur zwei Stellvertreter in der Literatur erwähnt. Die Verbindung $[Bi\{TeSi(SiMe_3)_3\}_3]$ kann aus der Reaktion von $(Me_3Si)_3SiTeH$ und $Bi\{N(SiMe_3)_2\}_3$ isoliert werden. Es existieren lediglich NMR-Spektroskopische und elementaranalytische Daten und erlauben den Rückschluss auf ein dreifach $(Me_3Si)_3SiTe$ -substituiertes Bismutat. ^[69] Daneben konnte die Verbindung $[Te\{Bi(CH(SiMe_3)_2)_2\}_2]$ in der Reaktion von Na_2Te mit $ClBi\{CH(SiMe_3)_2\}_2$ in flüssigem Ammoniak dargestellt werden. Die Molekülstruktur zeigt ein zweifach organobismuts-substituiertes Tellurat. ^[70]

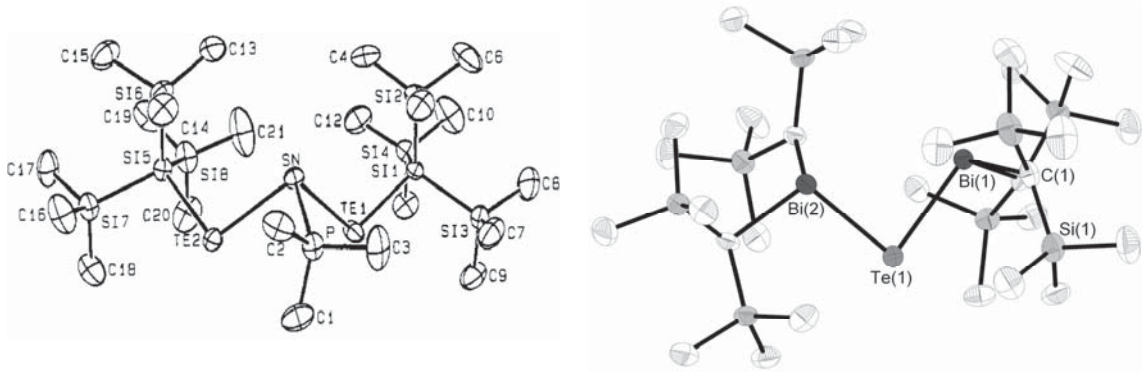


Abbildung 8: Molekülstruktur von Verbindung $(\text{Me}_3\text{P})\text{Sn}\{\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_2$ und $[\text{Te}\{\text{Bi}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2\}_2]$.

1.3 Thermoelektrische Materialien

1.3.1 Der Seebeck-Effekt

Der Seebeck-Effekt beschreibt das Auftreten eines elektrischen Potentials zwischen zwei Punkten eines Leiters entlang eines Temperaturgradienten.^[71]

Die thermische Energie die ein elektrischer Leiter hat, lässt sich auf zwei Terme aufteilen. Der phononische Teil beschreibt die Energie, die in den Gerüst- und Gitterschwingungen gespeichert ist; der elektronischen Teil den, der in der Bewegungsenergie der Elektronen gespeichert ist. Das Verhältnis dieser beiden Anteile zu einander ist eine materialspezifische Konstante.

Die resultierende Spannungsdifferenz U setzt sich aus dem Temperaturgradienten ΔT und dem Seebeck-Koeffizient α (Thermoelektrische Kraft) zusammen. Daraus folgt $U_{\text{Seebeck}} = \alpha \cdot \Delta T$.

Diese durch den Seebeck-Effekt entstehende Spannung kann in einem normalen Stromkreis als Quellenspannung genutzt werden. Um die erzeugte Spannung zu erhöhen, werden sehr oft dotierte Halbleiter verwendet, die elektrisch in Reihe, thermisch aber parallel geschaltet werden.

Mit dem Seebeck-Effekt ist es beispielsweise möglich die Abwärme, die bei der Energieerzeugung in Kraftwerken oder Kraftfahrzeugen aus fossilen

Brennstoffen frei wird ebenfalls zu nutzen, indem sie in elektrischen Strom konvertiert wird.^[72]

1.3.2 Gütezahl zT nach Altenkirch

Derzeit sind die Anwendungsgebiete der nach diesem Prinzip funktionierenden Thermogeneratoren noch sehr eingeschränkt. Dies liegt vor allem am geringen Wirkungsgrad und an fehlenden Materialien mit höherer Qualität.^[72]

Als Maß für die Konversionseffizienz in der Thermoelektrik ist gemäß der Definition von Altenkirch die Gütezahl $zT = (S^2\sigma/\kappa)T$ gebräuchlich.^[73] Thermoelektrische Materialien mit einem hohen zT -Wert zeichnen sich durch eine hohe elektrische Leitfähigkeit σ , hohe Thermoelektrische Kraft S und niedrige Wärmeleitfähigkeit κ aus. Die momentan angewendeten Systeme haben eine Gütezahl zT zwischen 0,8 und 1,2. Sehr häufig ist der zT -Wert aber kleiner als 1. Eines der am häufigsten eingesetzten Systeme ist die binäre Phase Bi_2Te_3 , die zusammen mit ihren Legierungen sowohl für den n- als auch für den p-Teil die besten Gütezahlen besitzt.

Die in der Gütezahl zT enthaltenen materialspezifischen Größen hängen vor allem von der Ladungsträgerkonzentration ab. Daher haben Halbleiter mit einer kleinen Bandlücke im Bereich der Raumtemperatur die höchsten zT -Werte. Ein weiterer Ansatzpunkt ist die Verwendung von schweren Elementen, da der Seebeck-Koeffizient proportional zur effektiven Masse m^* ist. Die Verwendung von schweren Elementen bringt neben einer hohen effektiven Masse auch eine flache Bandstruktur am Fermi-Niveau mit sich. Dies ist gleichbedeutend mit einer hohen Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Die hohe Ladungsträgerkonzentration begünstigt hohe zT -Werte.^[73a]

1.3.3 Binäre Molekülverbindungen als Vorläufer für thermoelektrische Materialien

Binäre Molekülverbindungen der schweren Hauptgruppenelemente sind seit geraumer Zeit von großem Interesse als potentielle Einkomponentenvorstufen

zur Darstellung von thermoelektrischen Materialien.^[73b] Die Pyrolyse von Molekülverbindungen stellt dabei ein gängiges Verfahren zur Gewinnung von binären Festphasen der Form M_mE_e ($M = \text{Sn, Pb, Bi}$; $E = \text{Bi, Te}$) dar. Neben der Zersetzung in organischen Lösemitteln^[66,74] hat sich seit geraumer Zeit die chemische Gasphasenabscheidung^[75] zur Darstellung dünner Schichten etabliert. Dabei konnten dünnen Schichten bestehend aus Bi_2Te_3 erhalten werden, die einen hohen zT -Werte von >3 besitzen.^[76] Daneben ist auch die photochemische Zersetzung unter Bildung von binären Phasen bekannt.^[77]

Ein Beispiel für die Darstellung und Abscheidung von binären Sb/Te-Nanopartikeln ist die Zersetzung und Abscheidung mittels dem AACVD-Verfahren (Aerosolunterstützte chemische Gasphasenabscheidung) von $\text{Sb}\{(\text{TePiPr}_2)_2\text{N}\}_3$. Dabei können hexagonale Nanoplättchen als auch dünne Schichten mit Nanospalten abgeschieden werden.^[78]

In jüngster Vergangenheit gelang es neben PbSe-, auch PbTe-Nanopartikel mit Hilfe des PAD-Verfahrens (Polymerunterstützte Abscheidung) zu erhalten. Dabei wird die Verbindung $[\text{Pb}\{\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$ unter Anwesenheit von Polyethylenoxid thermolytisch zersetzt. Die PbTe-Nanopartikel können mittels Rotationsbeschichtung (Spin-Coating) auf Silizium-Wafern abgeschieden werden und zeigen thermoelektrische Eigenschaften.^[79] Diese Methode kann angewendet werden um mehrlagige dünne Schichten in einer Überstruktur anzuordnen, die dann Nanospalte ausbilden an welchen die Phononen der Gitterschwingung gestreut werden.

2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Der in Kapitel 1 dargelegte Stand der Literatur zeigt, dass die Synthese und Strukturchemie binärer Molekülverbindungen der schweren Hauptgruppenelemente weitgehend unerforscht ist.

In der anorganischen Synthesechemie haben sich Silylgruppen als sehr vielseitig gezeigt. Neben ihrer Funktion als Abgangsgruppe ($\text{Me}_3\text{Si}-$), eignen sich die sterisch anspruchsvolleren Silylgruppen zur Abschirmung und Stabilisierung von ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen. Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss großer Silylreste auf die Strukturen der schweren Hauptgruppenelementverbindungen zu untersuchen. Auf diesem Weg soll versucht werden, auch Bindungen von bisher unbekanntem Elementkombinationen zu stabilisieren.

Daher sollen zunächst geeignete silylsubstituierte Pnikogen- sowie Telluroverbindungen als Ausgangsverbindungen dargestellt und charakterisiert werden. In weiterführenden Arbeiten sollen verschiedene Syntheseprozesse im Hinblick auf die Darstellung neuartiger pnikogen- sowie telluroverbrückter Verbindungen der Elemente der 14. und 15. Gruppe untersucht werden.

Folgende Fragestellungen stehen dabei im Vordergrund:

- Welchen Einfluss hat die Verwendung unterschiedlicher Silylgruppen am Pnikogen und Chalkogen auf die Gestalt binärer Hauptgruppenmetallverbindungen.
- Können ungewöhnliche Bindungssituationen oder bisher unbekannte Elementkombinationen beobachtet werden
- Wie wirken sich unterschiedliche Synthesestrategien aus.
- Welchen Einfluss haben unterschiedliche Stöchiometrien auf die Struktur.

Neben der Charakterisierung mittels Einkristallstrukturanalyse, sollen mittels NMR- und IR-Spektroskopie, sowie Massenspektroskopie und Elementaranalyse die Struktur und Eigenschaften vollständig aufgeklärt werden. Ausgewählte Verbindungen sollen weiterhin auf ihr Pyrolyseverhalten in Bezug auf die Verwendung als Vorläufer für thermoelektrische Materialien untersucht werden.

3 Diskussion der Ergebnisse

3.1 Syntheseprinzipien

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen zur Bildung von pnikogen- und telluroverbrückten Mehrkernkomplexen und Clustern der Metalle Sn, Pb, Sb und Bi kamen folgende Synthesestrategien zum Einsatz:

- Metathesereaktionen der Dilithium(silyl)phosphandiide/-arsandiide $t\text{Bu}_2\text{PhSiELi}_2$ ($E = \text{P, As}$) mit den Metallhalogeniden der Form MX_n [$M = \text{Sn, Pb, (Me}_3\text{Si)}_2\text{CHBi, (Me}_3\text{Si)}_3\text{CBi}$ ($n = 2$); Sb, Bi ($n = 3$); $X = \text{Cl, Br}$]. Die Triebkraft der Reaktion beruht auf der Bildung von LiX .
- Umsetzung von gemischt silylierten Pnikogen- und Telluroverbindungen mit den Metallhalogeniden unter Abspaltung von Me_3SiX ($X = \text{Cl, Br}$).
- Brønstedt-Säure-Base-Reaktionen der primären Silylphosphane und -arsane $t\text{Bu}_2\text{PhSiEH}_2$ ($E = \text{P, As}$) mit den Bis(trimethylsilyl)amiden der Elemente Sn und Pb unter Protonierung des Amidrestes zu $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$.

3.2 Darstellung und Charakterisierung von Silylverbindungen der Pnikogene und Chalcogene

Als Ausgangsverbindungen zur Synthese von pnikogen- und chalcogenverbrückten Hauptgruppenmetallclustern und -käfigverbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene primäre, sekundäre und tertiäre Silylverbindungen der Pnikogene und Chalcogene benötigt. Die verwendeten Verbindungen $i\text{Pr}_3\text{SiE}(\text{SiMe}_3)_2$ ($E = \text{As, Sb}$)^[80] und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPR}_2$ ($R = \text{H, SiMe}_3$)^[35] wurden nach bekannter Literaturvorschrift dargestellt.

3.2.1 Silylverbindungen des Phosphors, Arsens und Tellurs

Erstmals wurden die Verbindungen $t\text{Bu}_2\text{PhSiPH}_2$ und $t\text{Bu}_2\text{PhSiAsH}_2$ in Anlehnung an die Synthese von $t\text{Pr}_3\text{SiEH}_2$,^[81] ausgehend von $[(\text{dme})\text{LiEH}_2]$ (E = P, As) und $t\text{Bu}_2\text{PhSiCl}$ in DME bzw. THF dargestellt. Nach Entfernen des entstandenen Niederschlags erfolgt eine Aufreinigung über fraktionierte Destillation im dynamischen Ölpumpenvakuum. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen erwartungsgemäß neben den Phenylsignalen auch die Signale der *tert*-Butylgruppen und der Protonen am Phosphor. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt im Falle des $t\text{Bu}_2\text{PhSiPH}_2$ ein Triplett bei einer chemischen Verschiebung von -265.4 ppm. Massenspektroskopische Experimente belegen die Daten aus den NMR-Untersuchungen und zeigen jeweils das Molekülsignal als Signal höchster Masse sowie Fragmentierungsprodukte.

Ferner konnte die Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAs}(\text{SiMe}_3)_2$ in Anlehnung an das literaturbekannte Analogon des Phosphors dargestellt werden.^[35] Ausgehend von $[(\text{dme})\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2]$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCl}$ führt die Reaktion in Toluol zu einer gelben Suspension. Nach Entfernen des entstandenen LiCl-Niederschlags konnten nach mehrmaligem Umkristallisieren aus *n*Pentan farblose Kristalle erhalten werden. Eine Einkristallstrukturanalyse blieb ohne Erfolg und zeigte lediglich das Schweratomgerüst der Arsen- und Siliziumatome ($a = 1528.45$ pm; $b = 1149.32$ pm; $c = 3229.01$ pm; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 100.517^\circ$; $\gamma = 90^\circ$). Neben NMR-Spektroskopischen Experimenten, zeigten auch massenspektroskopische Untersuchungen die Bildung der Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAs}(\text{SiMe}_3)_2$.

Darüber hinaus gelang die Darstellung der Verbindung $t\text{Bu}_2\text{PhSiTeSiMe}_3$ in der Reaktion von $t\text{Bu}_2\text{PhSiTeNa}(\text{thf})_2$ mit Me_3SiCl in *n*Heptan. Nach Abtrennen des LiCl-Niederschlags und Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein dunkelgrünes Öl welches keiner weiteren Aufreinigung bedarf. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von -998.3 ppm. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind zwei Signale bei -5.6 ppm und 30.9 ppm ersichtlich und belegen das Vorhandensein von zwei Silylliganden. Massenspektroskopische Versuche stützen die Informationen aus den NMR-Spektren.

3.2.2 Dilithiumphosphandiide und -arsandiide

Lithiumorganylverbindungen $(\text{LiR})_n$ sind von großer Bedeutung als R^- -Überträgerreagenz. Sie dienen als nucleophile Bausteine in der Elementorganischen Chemie der Hauptgruppen.^[82] Bei den Elementen der 5. Hauptgruppe repräsentieren sie Intermediate zwischen den Molekülverbindungen ER_3 ($\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$; $\text{R} = \text{organischer Rest}$) und den salzartigen Festkörperverbindungen Li_3E .

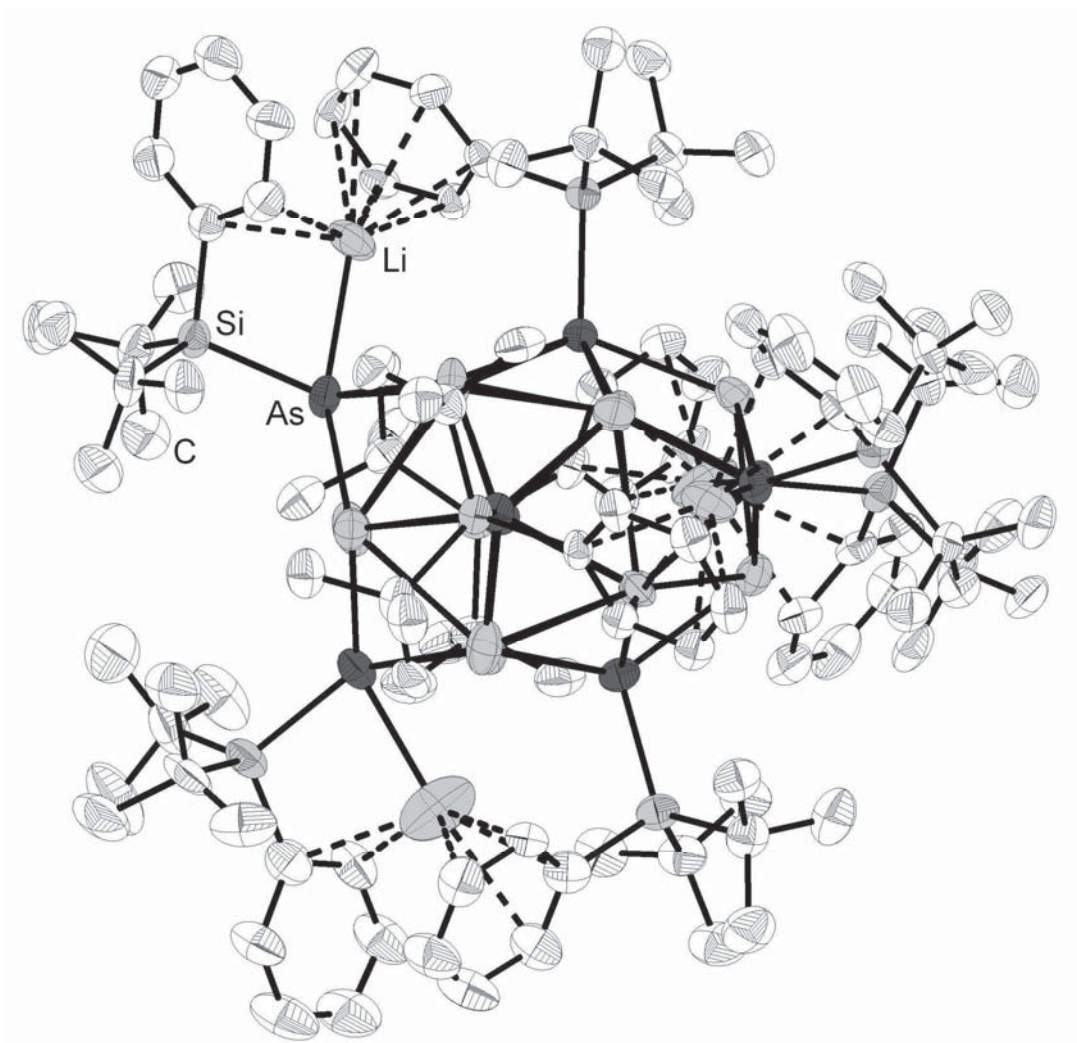


Abbildung 9: Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm: As-Li(Gerüst) 249.7(3)-271.8(3), As-Li(exo) 255.2(3)-258.4(3), Li-Li 270(3)-328(3), As-Si 227.5(4)-229.4(3).

Ausgehend aus dem primären Silylphosphan $t\text{Bu}_2\text{PhSiPH}_2$, führt die Reaktion mit zwei Äquivalenten $n\text{BuLi}$ in $n\text{Heptan}$ bei 0°C zum Dilithiumphosphandiid $[t\text{Bu}_2\text{PhSiPLi}_2]_n$ (**1**) in Form von stark verwachsenen farblosen Kristallen. Versuche von Verbindung **1** zur Kristallstrukturuntersuchung geeigneten

Kristalle zu erhalten gelangen nicht. In weiterführenden Untersuchungen gelang die Darstellung der korrespondierenden Arsenverbindung aus der Reaktion von $t\text{Bu}_2\text{PhSiAsH}_2$ mit zwei Äquivalenten $n\text{BuLi}$ in $n\text{Heptan}$ bei 0°C bei welcher zunächst ein gelbes Pulver erhalten wurde. Durch Umkristallisieren aus Toluol konnten gelbe Kristalle der Verbindung $[\text{tBu}_2\text{PhSiAsLi}_2]_8$ (**2**) erhalten werden. Verbindung **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Aus der sehr großen Kantenlänge b der Elementarzelle, resultiert eine große Anzahl an Überlappungen der Reflexe im Streubild und damit zu einer maximalen Vollständigkeit des Datensatzes von 82%. Eine Lösung und Verfeinerung der Struktur war auf Basis dieser Daten problemlos möglich.

Die Molekülstruktur besteht aus einem $\text{As}_8\text{Li}_{12}$ -Gerüst mit vier weiteren terminalen Lithiumatomen. Die terminalen Lithiumatome sind jeweils von zwei Phenylgruppen μ_2 -, μ_3 -koordiniert (siehe Abbildung 9). Die acht Arsengerüstatome spannen einen verzerrten Dodekaeder auf, bei welchem jede Fläche von einem Lithiumion überkappt ist (Abbildung 10b). Die As-Li Bindungsabstände im $\text{As}_8\text{Li}_{12}$ Gerüst sind im Bereich zwischen 249.7(3) pm und 271.8(3) pm. Diese Werte sind vergleichbar mit denen in anderen Dilithiumarsandiiden. So sind beispielsweise in der Verbindung $[\{\text{Me}_2(i\text{PrMe}_2\text{C})\text{SiAs}\}_{12}\text{Li}_{26}\text{O}]$ Abstände von 255.9 pm - 276.0 pm zu beobachten.^[82a]

^7Li -NMR-Experimente der Verbindungen **1** und **2** zeigen jeweils zwei Signale. Bei einer chemischen Verschiebung von 3.6 ppm (**1**) / 3.55 ppm (**2**) können die vier terminalen Lithiumionen und bei 4.23 ppm (**1**) / 3.97 ppm (**2**) die zentralen Lithiumionen des Gerüsts beobachtet werden. Diese Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass zumindest in Lösung gleichartige Oligomere der Verbindungen **1** und **2** vorliegen (Abbildung 10a).

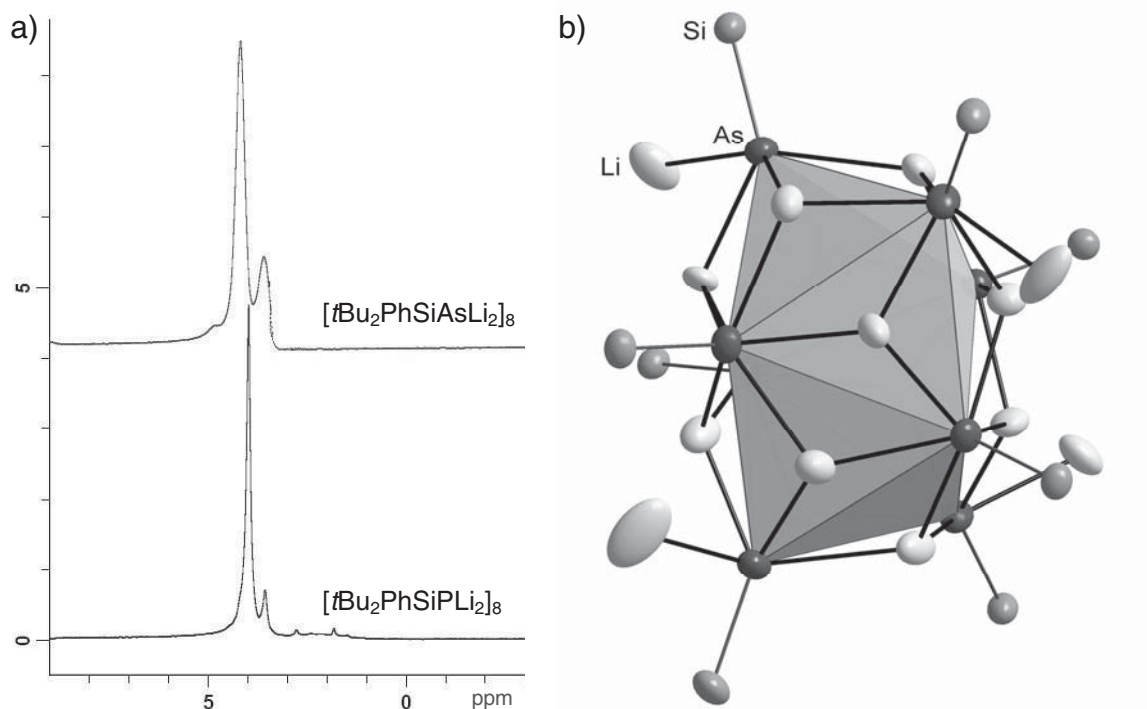


Abbildung 10: a) ^7Li -NMR-Spektren der Verbindungen **1** und **2** in Toluol- d_8 . b) Polyederdarstellung der Gerüststruktur von Verbindung **2** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf eine Darstellung der organischen Gruppen verzichtet.

Neben der Darstellung der zweifach lithierten Silylphosphorene **1** und **2** gelang auch die Synthese der Dilithiumverbindung des Tris(trimethylsilyl)silylphosphans. Die Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPH}_2$ mit zwei Äquivalenten $n\text{BuLi}$ in Toluol bei 0°C führt nach drei Tagen zu farblosen, sehr luftempfindlichen Kristallen der Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPLi}_2]_6 \cdot 2 \text{ tol}$ (**3**). Verbindung **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$.

Das Molekül kann als ein verzerrtes Oktaeder aus Phosphoratomen verstanden werden (Abbildung 12b). Sechs Flächen des Oktaeders sind von Lithiumatomen μ_3 -überkappt. An den verbleibenden Flächen verbrücken zwei Lithiumatome zwei der drei Kanten. Ebenfalls sind zwei der äquatorialen Kanten des Oktaeders von Lithium μ_2 -verbrückt, wobei ein Lithiumatom in den Gerüstpolyeder eindringt. Die P-Li Bindungslängen betragen zwischen 240.6(2) pm und 256.1(3) pm und liegen damit im Bereich von bereits bekannten Dilithiumphosphadiidverbindungen wie dem $[(\text{tPrMe}_2\text{C})\text{Me}_2\text{SiP}]_{12}\text{Li}_{26}\text{O}$ (246.6 pm - 264.4 pm).^[82b]

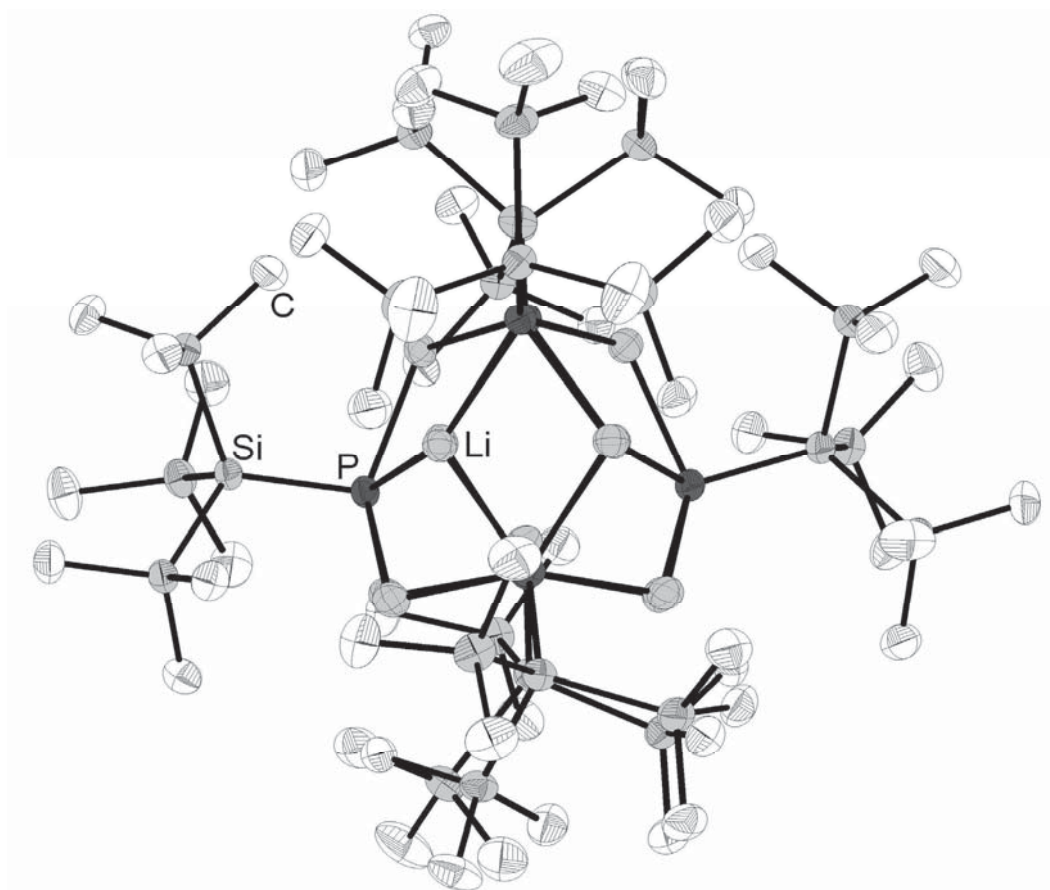


Abbildung 11: Molekülstruktur von **3** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm: P-Li 240.6(2)-256.1(3), P-Si 222.6(2)-224.5(1).

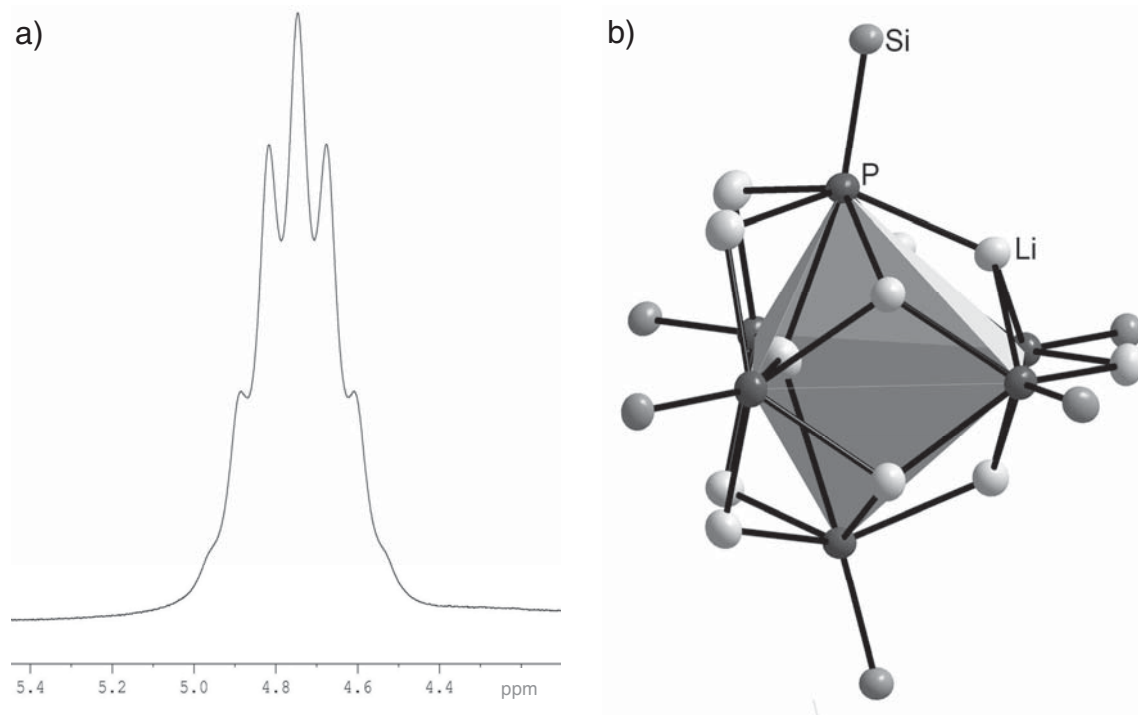


Abbildung 12: a) ^7Li -NMR-Spektrum der Verbindung **3** in Toluol- d_8 . b) Polyederdarstellung der Gerüststruktur von Verbindung **3**.

Das ^7Li -NMR-Spektrum von Verbindung **3** in Toluol- d_8 zeigt ein Septett mit einer $^1J_{\text{Li,P}}$ -Kopplungskonstante von 27 Hz (Abbildung 12a). Somit kann auch in Lösung auf eine hexamere Aggregation von Verbindung **3** geschlossen werden, jedoch sind die Lithiumatome alle äquivalent, was auf ein fluktuierendes Verhalten in Lösung schließen lässt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein für Lithiumphosphanide typisches, breites Signal in Form eines Singulett bei -387 ppm. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden zwei Signale beobachtet: Ein Singulett bei -13.3 ppm der Me_3Si -Gruppen und ein Signal höherer Ordnung des quarternären Siliziumatoms bei -89.1 ppm. Aufgrund des schlechten Signal/Rausch Verhältnisses kann die Feinstruktur nicht weiter aufgeschlüsselt werden.

3.2.3 Darstellung und Charakterisierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBiCl}_2$ (**4**)

Große organisch substituierte Silylgruppen eignen sich hervorragend als Schutzgruppen in der Hauptgruppenelementchemie.^[83] Um die große Reaktivität von Metallsalzen in Reaktionen mit lithiierten silylsubstituierten Pnikogenen oder gemischt silylierten Pnikogenen sowie Chalcogenen abzumildern, kann am Metallsalz ebenfalls ein sterisch anspruchsvoller siliziumorganischer Rest eingeführt werden.^[84]

Das organosiliziumsubstituierte Dichloro-bismuthan $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBiCl}_2$ (**4**) mit der sterisch sehr anspruchsvollen *Tris*-(trimethylsilyl)methangruppe kann aus der Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$ mit BiCl_3 in Tetrahydrofuran erhalten werden. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wird der verbleibende feste Rückstand in einer Soxhlett-Apparatur mit *n*Heptan extrahiert. Gelbe Kristalle der Verbindung **4** können in einer Ausbeute von 13% aus dem Extrakt auskristallisiert werden. Um für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten, wird Verbindung **4** aus Diethylether umkristallisiert. **4** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$.

Das Molekül besteht aus einem 3+1 koordinierten Bismutatome in stark verzerrter tetraedrischer Anordnung. Zwei Chlorliganden und eine $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ -Gruppe binden dabei an ein Bismutatome. Im Festkörper besteht zudem eine

schwache Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen, wodurch Bi(1) an Cl(3) als auch Bi(2) an Cl(1) koordinieren. Diese sekundären Bi-Cl-Kontakte sind 392.7(1) pm bzw. 427.0(11) pm lang und sind damit länger als die Summe der van der Waals Radien von Bismut und Chlor (382 pm).^[85] In der literaturbekannten Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBiCl}_2$ bilden ebenfalls zwei Moleküle ein Dimer, jedoch sind diese über ein Chloratom verbrückt und bilden Zickzack-Ketten in Form eines Polymers. In dieser Verbindung sind die sekundären Cl-Bi-Bindungen 282.4 pm lang.^[84]

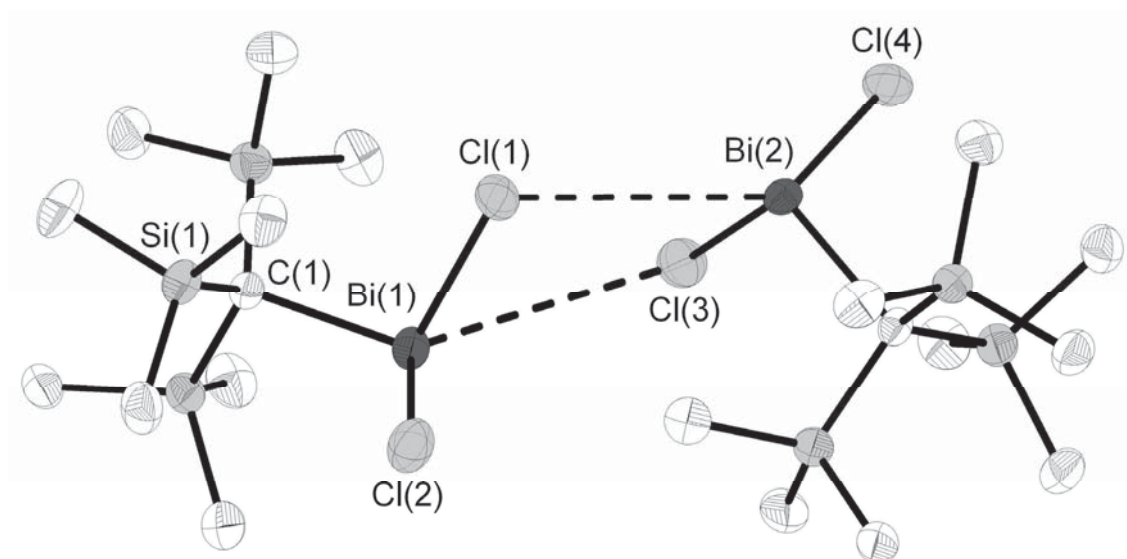


Abbildung 13: Molekülstruktur von **4** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/°: Bi(1)-Cl(1) 249.3(3), Bi(1)-Cl(2) 247.6(3), Bi(1)-Cl(3) 427.0(11), Bi(2)-Cl(1) 392.7(10), Bi(1)-C(1) 228.4(9), Bi(2)-C(11), 230.1(2) C(1)-Si(1) 191.9(11), C(1)-Bi(1)-Cl(1) 99.8(3), C(1)-Bi(1)-Cl(2) 100.8(3), Cl(1)-Bi(1)-Cl(2) 94.15(12).

Weitere spektroskopische Untersuchungen bestätigen die Informationen aus der Einkristallstrukturanalyse. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei -2.9 ppm. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können zwei Singulettssignale beobachtet werden; bei 5.36 ppm das quarternäre C-Atom und bei 5.97 ppm das C-Atom der Methylgruppen mit einer $^1J_{\text{C,Si}}$ -Kopplung von 26 Hz. Massenspektroskopische Experimente zeigen das Molekülsignal unter Abspaltung einer Methylgruppe $[\text{M}^+ - \text{Me}]$ bei 495.1 m/z und Signale die auf eine Abspaltung von Cl und SiMe_3 -Gruppen hindeuten.

3.3 Binäre 14/15-Molekülverbindungen

Ausgehend von den in Kapitel 3.2 beschriebenen Verbindungen, sowie weiterer literaturbekanntere Pnikogenverbindungen, wird in diesem Abschnitt über die Synthese und Charakterisierung von binären Gruppe 14/15-Verbindungen berichtet.

3.3.1 Untersuchungen zu Reaktion der primären Phosphane bzw. Arsane $t\text{Bu}_2\text{PhSiEH}_2$ mit den Amidinen $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$)

Wie in Kapitel 1.2.1 bereits beschrieben, hat sich zur M/E-Bindungsknüpfung ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{E} = \text{P}, \text{As}$) die Brønstedt-Säure-Base-Reaktion primärer Silylpnikogene mit den Metallamiden sehr bewährt.

Unter der Abspaltung von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ führt die Reaktion von $t\text{Bu}_2\text{PhSiPH}_2$ mit $\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ zur Bildung der binären Käfigverbindung $[\text{SnPSi}t\text{Bu}_2\text{Ph}]_4$ (**5**). Diese kristallisiert bei 4°C aus Tetrahydrofuran in Form von orangen Kristallen (trikline Raumgruppe $P\bar{1}$) aus.

Das zentrale Strukturmotiv besteht aus einem verzerrten Sn_4P_4 Heterokubankäfig mit einem durchschnittlichen Sn-P-Sn Bindungswinkel von 97.23° und einem durchschnittlichen P-Sn-P Bindungswinkel von 82.55° . Die P-Sn Bindungslängen liegen zwischen 264.6(4) pm und 267.3(5) pm und sind in der gleichen Größenordnung wie die Bindungslängen des hexagonalen Prismas $[(\text{Pr}_3\text{SiP})_6\text{Sn}_6]$ (261.1 pm - 267.1 pm).^[13]

NMR-Spektroskopische Experimente belegen die Informationen die aus der Einkristallstrukturanalyse erhalten werden. So zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett mit Sn-Satelliten ($^1J_{\text{P,Sn}} = 698$ Hz) bei einer chemischen Verschiebung von -458.7 ppm, während das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erwartungsgemäß ein Dublett bei 10.2 ppm mit einer $^1J_{\text{Si,P}}$ - Kopplungskonstante von 58 Hz aufweist. Das stark zu hohem Feld verschobene Signal des Phosphorspektrums ist möglicher Weise eine Folge der relativistischen Effekte des Zinns. Driess et al. haben diesen Effekt bereits

in anderen P-Sn-Verbindungen beobachtet und quantenchemischen Rechnungen dazu angestellt.^[86] Das ¹H-NMR-Spektrum offenbart neben den beiden Multipletts der Phenylprotonen bei 7.32 - 7.39 ppm und 7.78 ppm ein scharfes Signal bei 1.30 ppm der *tert*-Butylgruppen. MALDI-MS-Messungen zeigen das Molekülsignal [M⁺] bei einem Masse/Ladungsverhältnis von 1476.13 m/z.

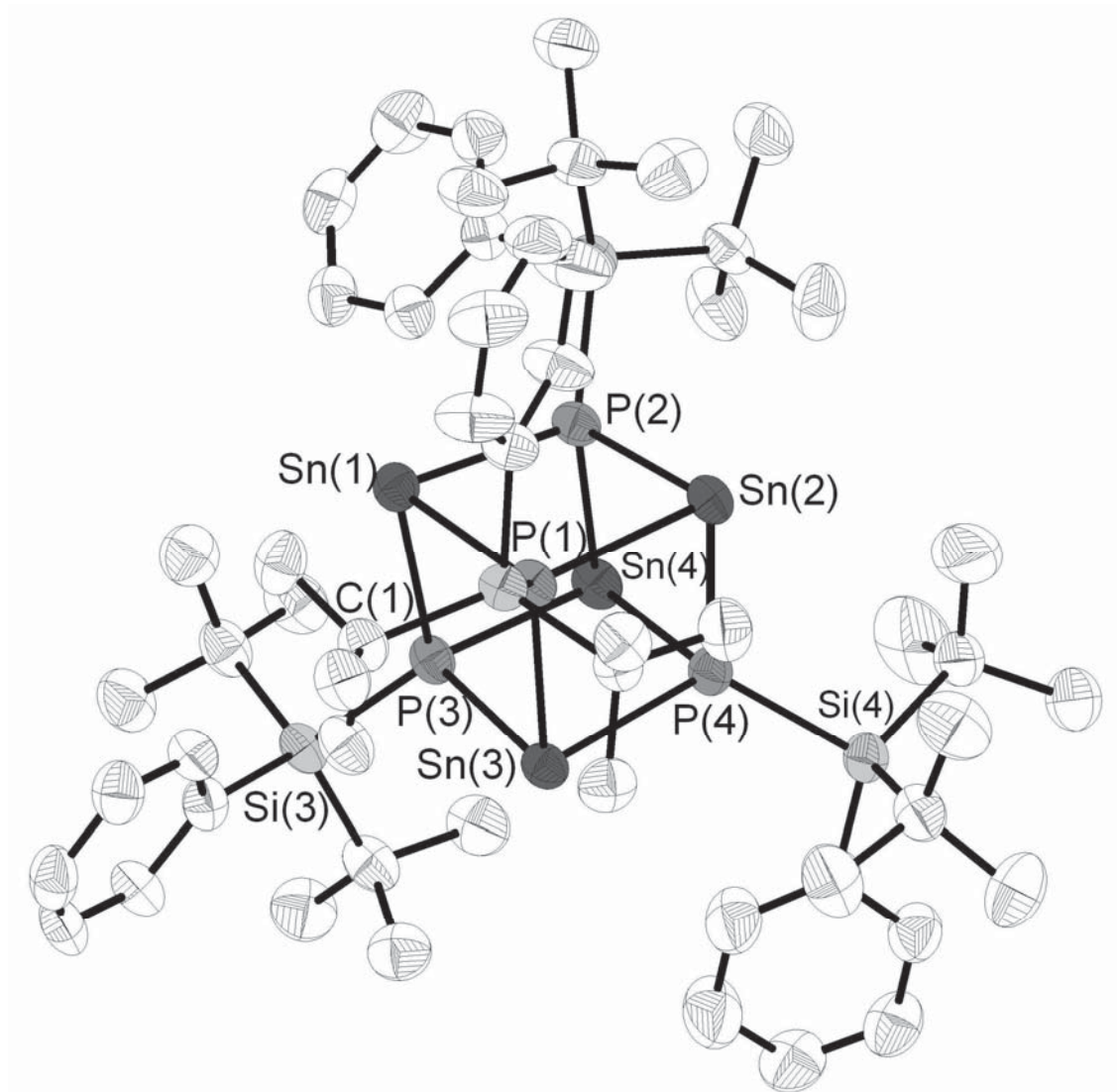


Abbildung 14: Molekülstruktur von **5** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/°: P-Sn 264.6(4)-267.3(5); P-Si 224.9(3)-226.0(4); Sn-P-Sn 96.32(1)-98.13(2), P-Sn-P 81.37(1)-83.74(2).

Die Reaktion der Brønstedt Base $\text{Pb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ mit $t\text{Bu}_2\text{PhSiPH}_2$ führt zur Bildung der Käfigverbindung $[\text{PbPSi}t\text{Bu}_2\text{Ph}]_4$ (**6**) die bei 4°C aus Tetrahydrofuran in Form von orangen Kristallen mit denselben Gitterparametern wie Verbindung **5** auskristallisiert. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgt

in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Das zentrale Strukturmotiv besteht aus einem verzerrten Pb_4P_4 -Heterokuban mit einem durchschnittlichen Pb-P-Pb Bindungswinkel von 98.02° und einem durchschnittlichen P-Pb-P Bindungswinkel von 81.59° . Die Abweichung der Winkel von 90° lässt sich möglicherweise auf den großen Unterschied der Kovalenzradien von P (110 pm) und Pb (154 pm) zurückführen. Die P-Pb Bindungslängen liegen zwischen 271.1(4) pm und 274.6(4) pm und sind in der gleichen Größenordnung wie in der zyklischen Verbindung $[Pb\{P(SiMe_3)_2\}_2]_2$ (exo: 269.6 pm, endo: 274.7 pm - 279.6 pm).^[18]

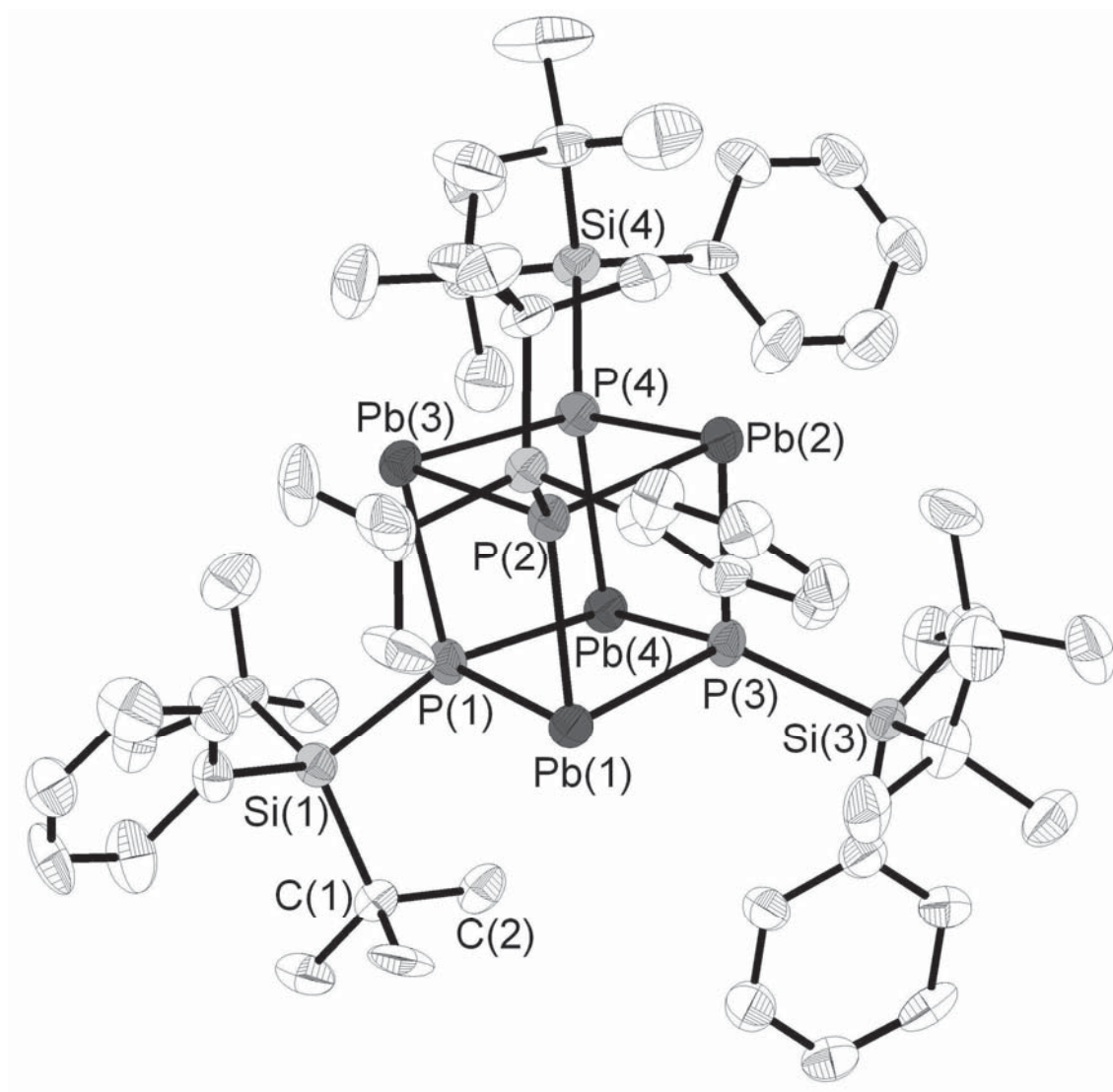


Abbildung 15: Molekülstruktur von **6** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/ $^\circ$: P-Pb 271.1(4)-274.6(4), P-Si 223.1(5)-225.3(5); Pb-P-Pb 97.34(1)-99.02(1), P-Pb-P 80.39(1)-82.61(1).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Kernresonanzspektrum zeigt ein Singulett mit Pb-Satelliten bei -512.7 ppm mit einer $^1J_{\text{P,Pb}}$ -Kopplungskonstante von 762 Hz. Im ^1H -NMR-Spektrum sind neben den Phenylsignalen auch die Signale der *tert*-Butylgruppen zu beobachten. Massenspektroskopische MALDI-MS Untersuchungen zeigen den Molekülpeak nach Abspaltung einer Methylgruppe $[\text{M}^+ - \text{Me}]$ bei 1815.82 m/z.

Die Reaktion von $t\text{Bu}_2\text{PhSiAsH}_2$ mit $\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ in Tetrahydrofuran führt bei -74°C zu einer orangen Lösung. Nach wenigen Tagen kristallisieren bei -35°C sehr kleine orange Plättchen der Käfigverbindung $[\text{SnAsSi}t\text{Bu}_2\text{Ph}]_4$ (**7**) mit den gleichen Gitterparametern wie Verbindung **8** ($a = 429.25$ pm; $b = 1635.92$ pm; $c = 1861.85$ pm; $\alpha = 66.753^\circ$; $\beta = 71.440^\circ$; $\gamma = 81.736^\circ$). Eine Kristallstrukturanalyse in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ zeigt lediglich das Schweratomgerüst und kann nicht weiter verfeinert werden.

Weitere spektroskopische Untersuchungen belegen aber die ersten Informationen aus der Einkristallstrukturanalyse. Neben MALDI-MS-Experimenten welche das Molekülsignal $[\text{M}^+]$ bei 1651.9 m/z zeigen, können NMR-Spektren aufgenommen werden. ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Signale. Bestätigt wird dies ebenfalls im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit einem Singulett bei 14.7 ppm.

$[\text{PbAsSi}t\text{Bu}_2\text{Ph}]_4 \cdot 2 \text{ thf}$ (**8**) wird in der Reaktion des primären Silylarsans $t\text{Bu}_2\text{PhSiAsH}_2$ mit $\text{Pb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ erhalten und kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier THF-Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist analog der Phosphorverbindung **6**, jedoch mit $\text{AsSi}t\text{Bu}_2\text{Ph}$ -Gruppen als Baueinheit anstelle eines $\text{PSi}t\text{Bu}_2\text{Ph}$ -Fragmentes. Der durchschnittliche Pb-As-Pb-Bindungswinkel beträgt 98.92° während der durchschnittliche As-Pb-As-Winkel bei 80.45° liegt. Die As-Pb-Bindungslängen liegen zwischen 279.84(1) pm und 283.63(1) pm und entsprechen damit den Bindungslängen des hexagonalen Prismas $[\text{PbAsSi}/\text{Pr}_3]_6$ (279.41 pm - 283.72 pm).^[17]

Trotz der schlechten Löslichkeit von Verbindung **8** in organischen Lösungsmitteln, gelang eine NMR-Spektroskopische Untersuchung. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 1.33 ppm das den *tert*-Butylgruppen zugeordnet werden kann. Die Phenylgruppen spalten in zwei Signalsätze bei 7.45 - 7.49 ppm und 7.74 - 7.76 ppm auf. Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß ein Singulett bei -7.2 ppm. MALDI-MS Experimente zeigen das Molekülsignal weniger einer Methylgruppe [$\text{M}^+ - \text{Me}$] bei 1991.69 m/z.

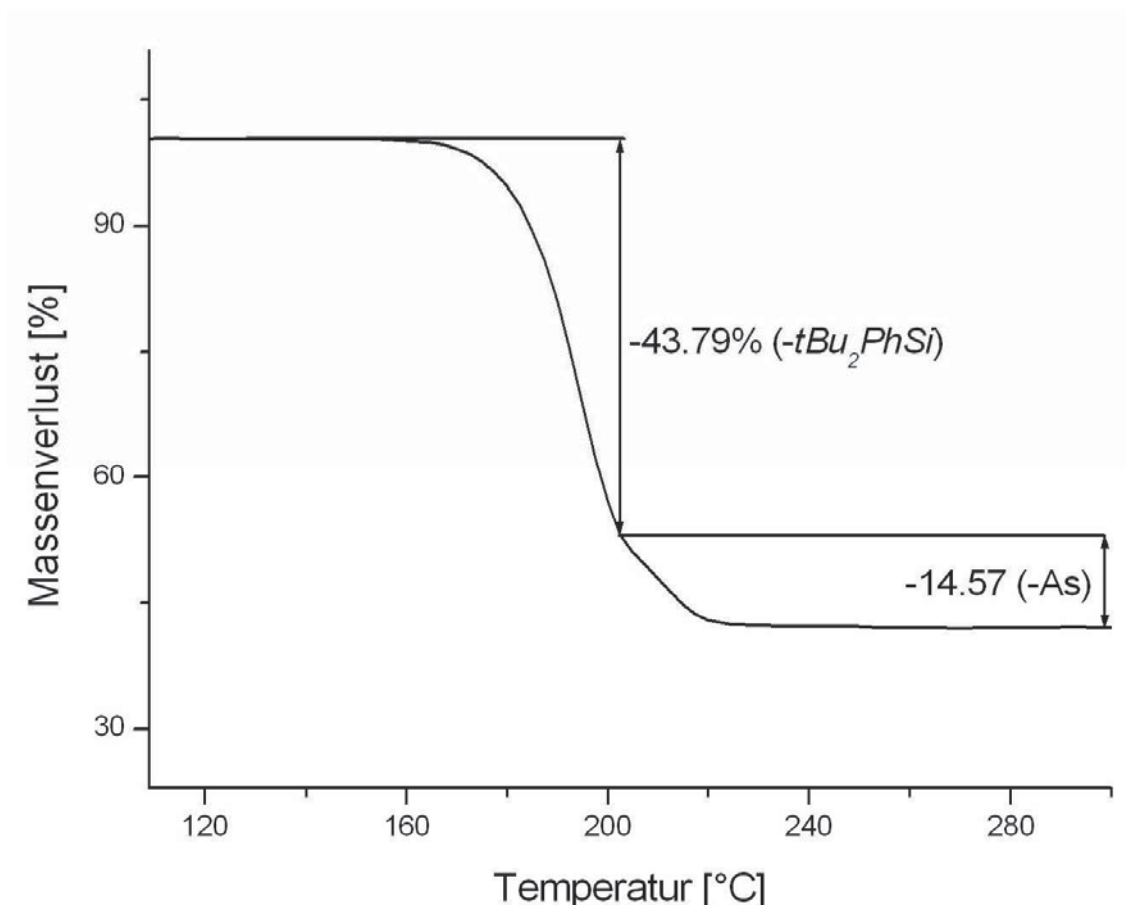


Abbildung 16: Massenverlust der Verbindung **8** im thermogravimetrischen Experiment.

Thermogravimetrische Untersuchungen unter Hochvakuumbedingungen zeigen eine ungewöhnliche Zersetzungskurve. Verbindung **8** zersetzt sich in einem zweistufigen Prozess. Nach Abspaltung aller Silylgruppen (Massenverlust gemessen: 43.79%, berechnet: 43.74%) entsteht entweder eine binäre Pb/As-Phase oder ein Gemisch aus elementarem Blei und Arsen. In einer zweiten Stufe kann die Abspaltung des Arsens (Massenverlust gemessen: 14.57%, berechnet: 14.94%) beobachtet werden. Während elementares Blei im Probenträger verbleibt, schlägt sich gelbes Arsen im kälteren Teil des Ofens ab. Weitere Experimente zur Untersuchung der Pb/As-Phase blieben jedoch ohne

Erfolg, da die Zersetzung an der nur schwach ausgeprägten Schulter bei 200°C nicht gestoppt werden kann.

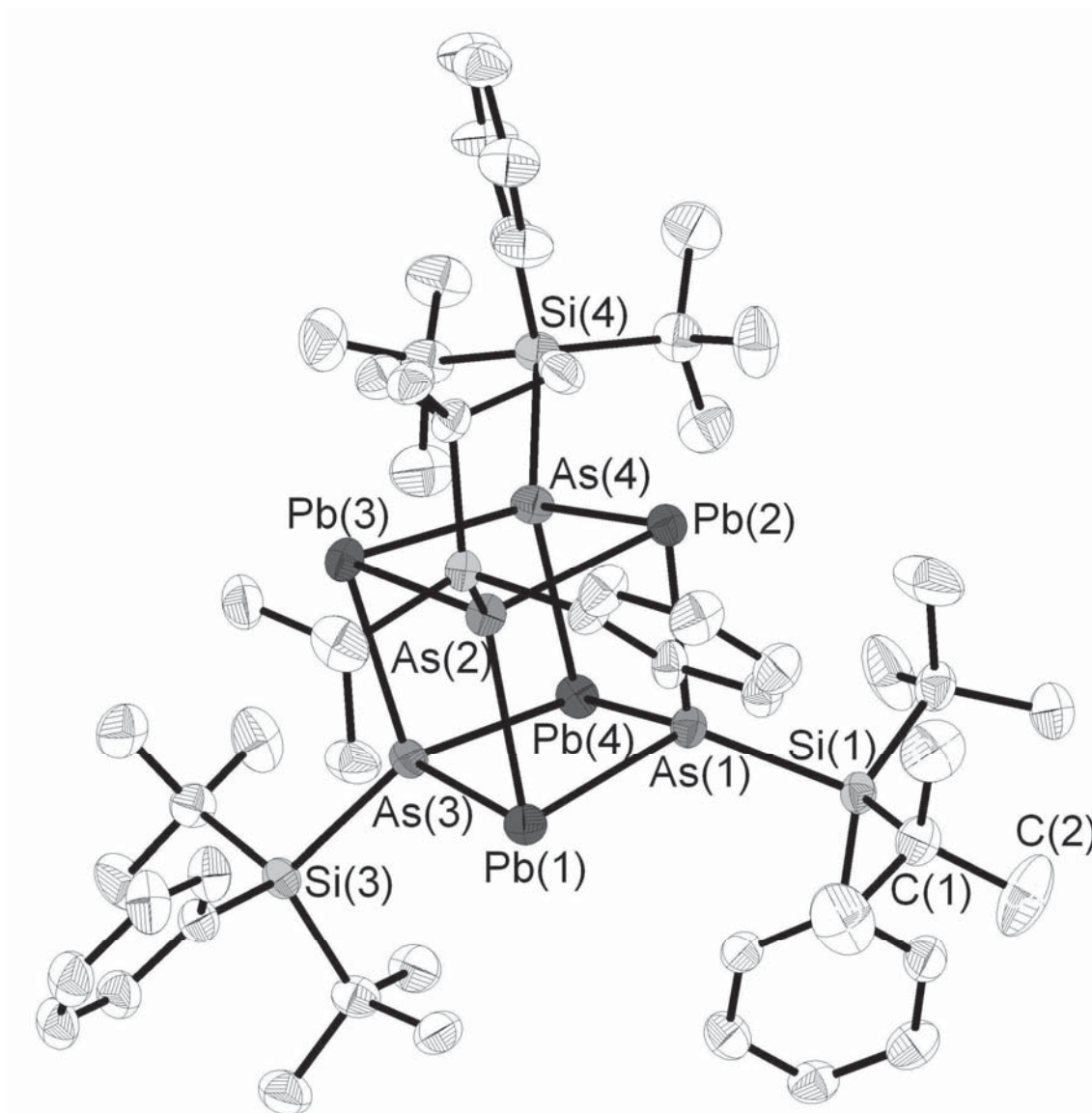


Abbildung 17: Molekülstruktur von **8** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/°: As-Pb 279.84(1)-283.63(1); As-Si 235.1(2)-235.8(2); Pb-As-Pb 97.68(4)-100.16(4); As-Pb-As 79.40(3)-81.49(4).

3.3.2 Untersuchungen zur Reaktion des Dilithiumsilylarsandiids $[t\text{Bu}_2\text{PhSiAsLi}_2]_8$ (**2**) mit SnCl_2

Metathesereaktionen der Dilithiumsilylarsandiide mit den Metallsalzen des Zinns und Bleis, haben sich in den vergangenen Jahren bewährt. Während die Brønstedt-Säure-Base-Reaktionen in Kapitel 3.3.1 selbst in unterschiedlichen

Stöchiometrien immer zur tetrameren M_4E_4 -Spezies führen, kann der Reaktionsverlauf bei der Metall-Pnikogen-Bindungsknüpfung unter LiCl-Abspaltung beeinflusst werden.

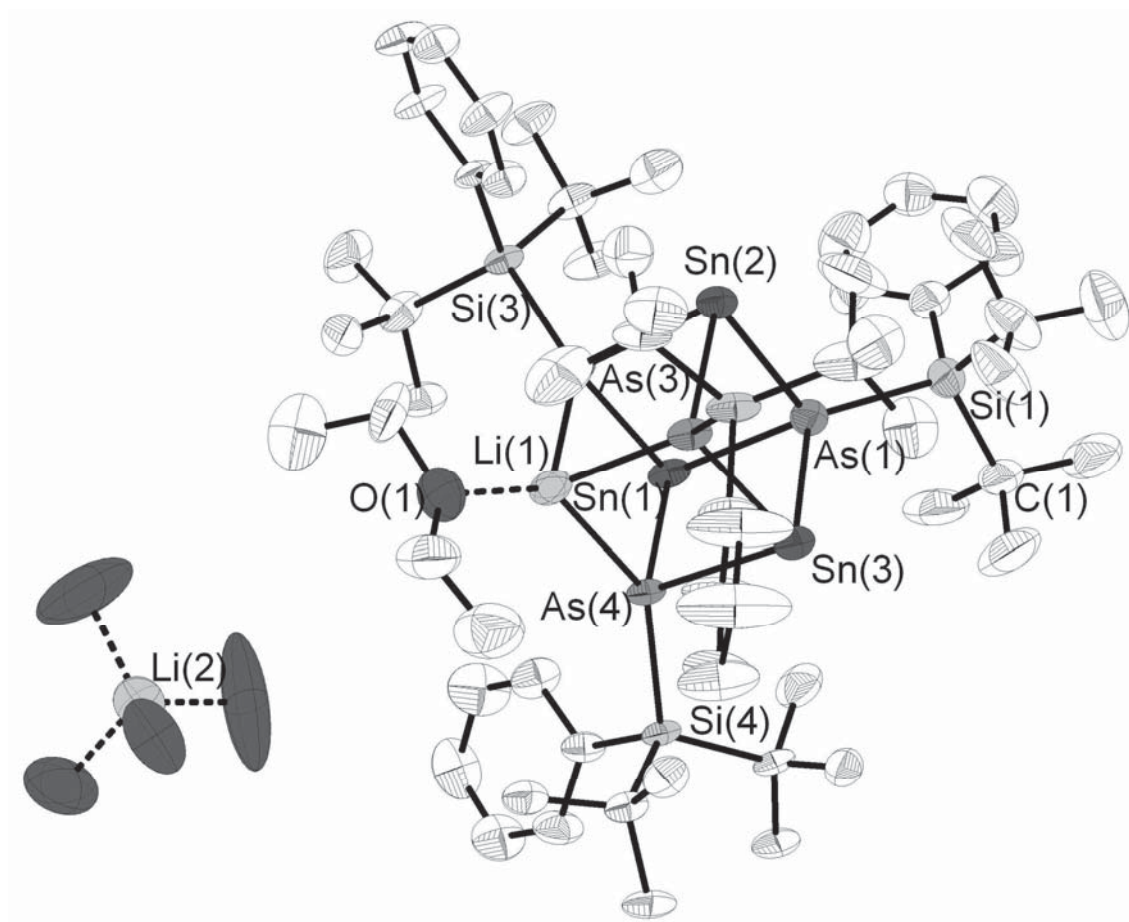


Abbildung 18: Molekülstruktur von **9** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind von den Et_2O -Molekülen des $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_4]^+$ -Kations nur die O-Atome dargestellt. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/°: As-Sn 270.5(4)-274.1(1); As-Li 258.8(1)-265.2(5); As-Si 233.3(2)-237.0(1); As-Sn-As 83.32(1)-87.28(1); Sn-As-Sn 91.94(1)-94.77(1); Li(1)-As(3)-Sn(1) 95.34(1); Li(1)-As(4)-Sn(1) 94.95(1); Li(1)-As(2)-Sn(2) 94.67(1).

Die Umsetzung von Verbindung **2** mit SnCl_2 in einem molaren Verhältnis von 3:2 in Diethylether bei -74°C führt zu einer roten Lösung und einem farblosen Niederschlag. Nach Entfernen des LiCl-Niederschlags und aufkonzentrieren der Lösung, können nach wenigen Tagen rote Kristalle der Verbindung **9** isoliert werden. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgt in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit 2 Molekülen in der Elementarzelle.

Während die analoge Reaktion von $i\text{Pr}_3\text{SiAsLi}_2$ mit SnCl_2 zu der Verbindung $[(i\text{Pr}_3\text{SiAs})_6\text{Sn}_4\text{Li}_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$ mit rhombendodekaedrischem Aufbau führt, leitet sich die Molekülstruktur von **9** von einem Sn_4As_4 -Heterokuban ab, bei welchem ein

Zinnatom auf einer Ecke durch ein Lithiumatom ersetzt wird. Die negative Formalladung dieses Käfigs wird durch ein weiteres Lithiumatom als THF-Addukt ausgeglichen. Li(1) bindet an drei Arsenatome und ein Diethylethermolekül. Dadurch erreicht das Lithium seine übliche Koordinationszahl von vier. Die As-Sn-Bindungslängen weisen Werte von 270.5(4) pm bis 274.1(1) pm auf und liegen im Bereich der Bindungslängen des hexagonalen Prismas [i Pr₃SiAsSn]₆ (270.83 pm - 274.22 pm)^[14]. Die As-Sn-As- und die Sn-As-Sn-Bindungswinkel weichen geringfügig vom rechten Winkel ab. Dabei beobachtet man die spitzen Winkel an den Zinnatomen (As-Sn-As: 83.32(1)° - 87.28(1)°) und die stumpfen Bindungswinkel an den Arsenatomen (Sn-As-Sn: 91.94(1)° - 94.77(1)°). Obwohl ein Zinnatom durch Li(1) ersetzt ist, weichen die Li(1)-As-Sn-Bindungswinkel im Kubus mit Werten von 94.67(1)° bis 95.34(1)° nicht erheblich von den beobachteten Sn-As-Sn-Winkeln ab.

¹H-NMR-Spektroskopische Untersuchungen zeigen wie erwartet, zwei chemisch unterschiedliche Silylgruppen. Dies gilt auch für das ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum, in dem man zwei Signale bei 14.7 ppm und bei 24.2 ppm beobachtet.

Um zu überprüfen ob das Synthesekonzept der Salzmetathese Einfluss auf die Bildung der oligomeren Spezies nimmt, wurde das Dilithiumsilylarsandiid t Bu₂PhSiAsLi₂ (**2**) mit SnCl₂ in einem molaren Verhältnis von 1:1 umgesetzt. Nach Entfernen des entstandenen LiCl-Niederschlags und aufkonzentrieren der Lösung, können nach wenigen Tagen orange Kristalle der Verbindung **7** erhalten werden. Damit kann im Falle der Bildung des Sn₄As₄-Heterokubans ein Einfluss des verwendeten Synthesekonzeptes auf die gebildete Struktur ausgeschlossen werden.

Wird die Reaktion von t Bu₂PhSiAsH₂ mit n BuLi nicht im molaren Verhältnis von 1:2 sondern mit einem leichten n BuLi-Überschuss durchgeführt und anschließend mit 1.2 Äquivalenten SnCl₂ umgesetzt, entsteht zunächst eine tiefrote Lösung und ein farbloser Niederschlag. Nach Entfernen des LiCl-Niederschlags und aufkonzentrieren der Lösung entstehen nach wenigen Tagen rote Kristalle. Eine Einkristallstrukturlösung und -verfeinerung in der

monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ zeigt die Verbindung $[(t\text{Bu}_2\text{PhSiAsSn})_4 \bullet \text{SnCl}(\text{Bu})]$ (**10**) mit vier Molekülen in der Elementarzelle.

Die Molekülstruktur des As_4Sn_5 -Käfig kann über ein As_4Sn_4 -Heterokuban beschrieben werden, bei welchem ein Sn-Atom durch ein $\text{Sn}_2(\text{Bu})\text{Cl}$ -Fragment ersetzt wird. Die vier $t\text{Bu}_2\text{PhSiAs}$ -Gruppen koordinieren jeweils μ_3 an ein Sn-Atom. Sn(1) ist im Gegensatz zu Sn(2)-Sn(5) tetraedrisch koordiniert und bindet neben den exozyklischen Butyl- und Chlorliganden an ein weiteres Sn-Atom und an ein As-Atom. Dadurch ergeben sich für die Zinnatome im Cluster unterschiedliche Oxidationsstufen. Formal kann einer $t\text{Bu}_2\text{PhSiAs}$ -Baueinheit eine Ladung von -2 zugeteilt werden. Mit einem Cl^- - und einem Bu^- -Liganden ergibt sich eine Negativladung von -10. Für Sn(3)-Sn(5) kann die Oxidationsstufe +2 angenommen werden, für Sn(1) ergibt sich demnach die formale Oxidationsstufe von +3 und für Sn(2) die Oxidationsstufe von +1. Diese beiden Sn-Atome bilden eine Sn-Sn-Bindung mit einer Länge von 284.6(11) pm aus, die analog zu den Sn-Sn-Bindungslängen in der Verbindung $[(i\text{Pr}_3\text{SiP})_6\text{Sn}_8\text{Cl}_2]$ (283.4 pm - 288.8 pm) und im grauen Zinn (280 pm) ist.^[10] Die Sn-As-Bindungslängen im kubischen Körper liegen mit Werten zwischen 271.6(20) pm und 276.0(1) pm im Bereich der Werte des hexagonalen Prismas $[(i\text{Pr}_3\text{SiAsSn})_6]$ (270.36 pm - 274.22 pm).^[14] Hingegen weist die Bindung von As(1) zu Sn(1) mit 263.6(32) pm eine starke Verkürzung auf und ist damit deutlich näher an der Summe der berechneten Kovalenzradien von Sn und As (258 pm).

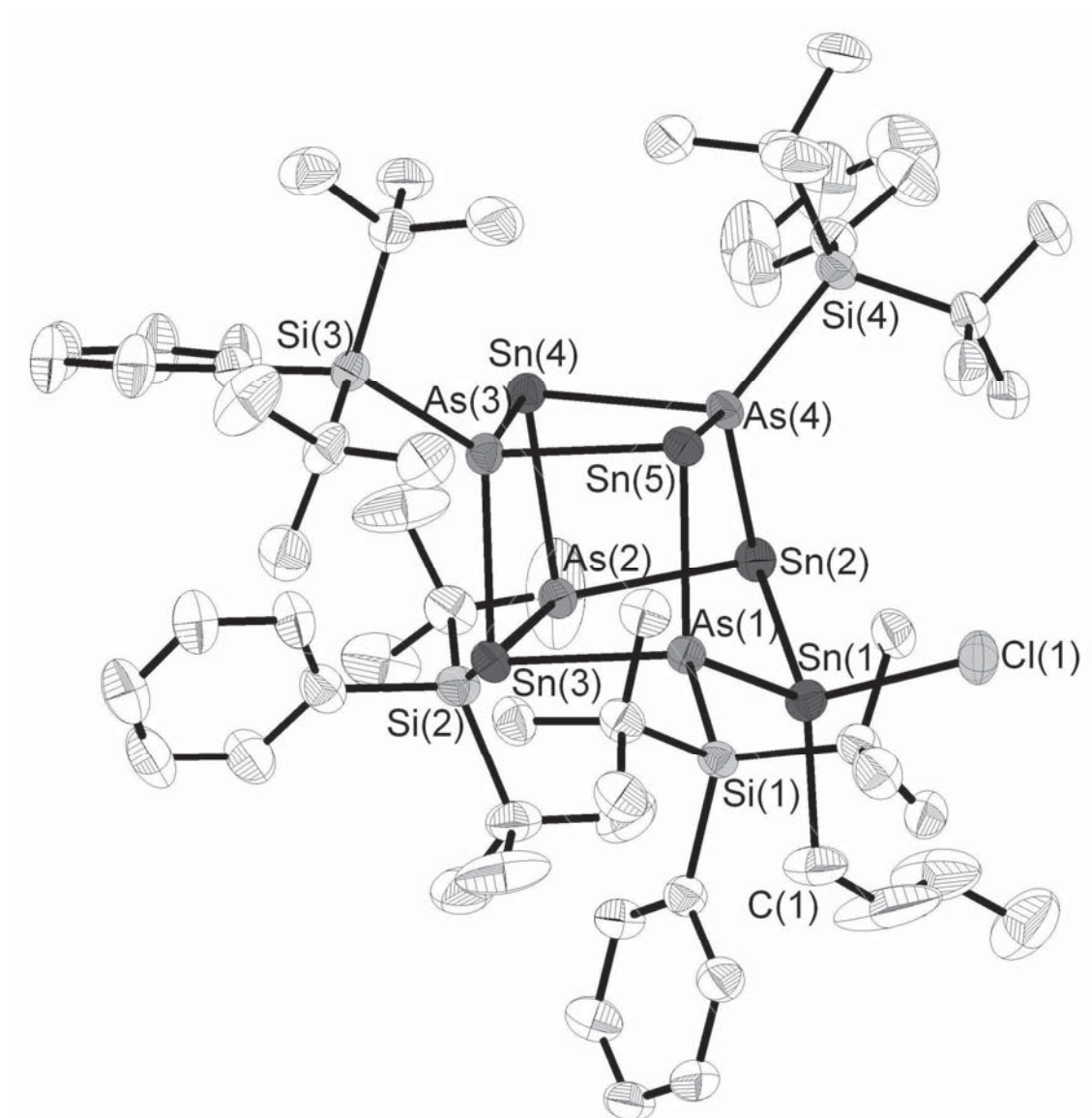


Abbildung 19: Molekülstruktur von **10** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/°: As(1)-Sn(1) 263.6(32); As(1)-Sn(3) 276.0(1); As(1)-Sn(5) 274.0(41); As(3)-Sn(5) 276.0(11); As(3)-Sn(4) 271.6(20); As(4)-Sn(4) 273.5(12); As(4)-Sn(2) 270.3(13); As(2)-Sn(2) 270.3(31); Sn(1)-Sn(2) 284.6(11); Sn(1)-Cl(1) 241.9(8); Sn(1)-C(1) 217.3(32); Sn(3)-As(2)-Sn(4) 96.86(1); Sn(5)-As(3)-Sn(3) 93.70(1); Sn(3)-As(1)-Sn(5) 93.95(1); Sn(4)-As(2)-Sn(2) 89.53(1); Sn(3)-As(1)-Sn(1) 104.68(1); Sn(1)-Sn(2)-As(2) 86.46(1); As(4)-Sn(2)-Sn(1) 90.58(1); Sn(5)-As(1)-Sn(1) 109.58(1).

Neben einer Einkristallstrukturanalyse belegen auch MALDI-MS-Messungen die vorgeschlagene Struktur; das Spektrum zeigt das Molekülsignal $[M^+]$ bei 1863.9 m/z. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **10** zeigt neben den Phenylsignalen auch die Signale der *n*Butyl- und *tert*Butylgruppen.

3.3.3 Untersuchungen zur Reaktion des primären Silylphosphans (Me_3Si) $_3\text{SiPH}_2$ mit den Amiden $M\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ ($M = \text{Sn}, \text{Pb}$)

Die Reaktion von (Me_3Si) $_3\text{SiPH}_2$ mit der Brønstedt-Base $\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ führt zur Bildung der binären Käfigverbindung $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPSn}]_4$ (**11**), die bei 4°C aus Tetrahydrofuran in Form von orangen Kristallen in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}$ kristallisiert.

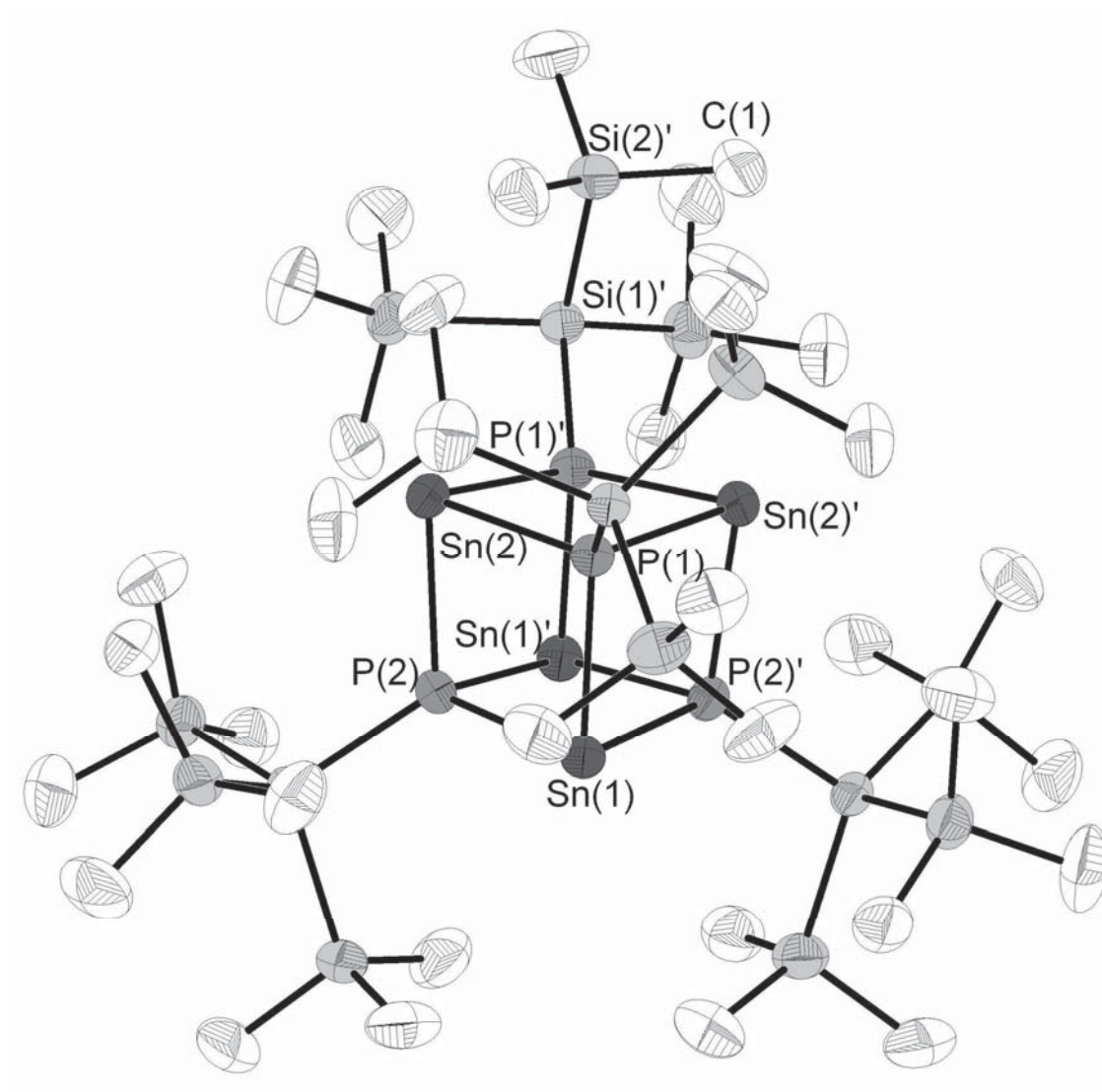


Abbildung 20: Molekülstruktur von **11** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/°: P-Sn 264.9(0)-265.3(0); P-Si 224.9(0)-229.3(0); Sn-P-Sn 96.01(1)-98.15(1); P-Sn-P 81.40(1)-83.55(1).

Die Molekülstruktur besteht wie Verbindung **5** aus einem Sn_4P_4 -Heterokuban, jedoch mit (Me_3Si) $_3\text{Si}$ -Gruppen anstelle der $t\text{Bu}_2\text{PhSi}$ -Fragmente. Neben einem durchschnittlichen Sn-P-Sn-Winkel von 97.1°, beträgt der P-Sn-P-Winkel durchschnittlich 82.5°. Damit liegen die Bindungswinkel genau im Bereich der

beobachteten Werte von Verbindung **5**, obwohl die eingesetzten Hypersilylreste ((Me₃Si)₃Si-) einen etwas größeren Raumbedarf haben sollten. Die P-Sn-Bindungslängen können auf Werte zwischen 264.9(1) pm und 265.3(1) pm bestimmt werden, und sind vergleichbar mit den Werten aus Verbindung **5**, als auch mit denen der heptameren Käfigverbindung [Pr₃SiPSn]₇ (262.3 pm - 265.8 pm).^[10]

Weitere spektroskopische Experimente bestätigen die vorangegangenen Aussagen. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt ein stark zu hohem Feld verschobenes Singulett bei -469.6 ppm mit einer ¹J_{P,Sn}-Kopplungskonstante von 714 Hz. Neben einem Singulett bei -5.1 ppm zeigt das ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum ein Signal in Form eines Dubletts mit einer ¹J_{Si,P}-Kopplungskonstante von 103 Hz bei -86.8 ppm. In MALDI-MS-Messungen ist das Molekülsignal nach Abspaltung einer Methylgruppe [M⁺ - Me] bei 1572.96 m/z zu beobachten.

Aus der Umsetzung von (Me₃Si)₃SiPH₂ mit Pb{N(SiMe₃)₂}₂ in THF können nach wenigen Tagen rote Kristalle isoliert werden. Eine Einkristallstrukturanalyse in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}c1$ zeigt die Verbindung [(Me₃Si)₃SiPPb]₄ (**12**) mit den gleichen Gitterparametern wie **11**, jedoch unter Verdopplung der kristallographischen *c*-Achse.

Die Molekülstruktur weist dasselbe Strukturmotiv wie Verbindung **11** auf, jedoch mit dem höheren Homologen Blei. Das Pb₄P₄-Heterokubangerüst zeigt P-Pb-P-Winkel zwischen 80.94(1)° und 82.72(1)°, als auch P b-P-Pb-Winkel zwischen 96.65(1)° und 98.61(1)°. Trotz des größeren Unterschieds der Kovalenzradien, sind die Winkel im Vergleich zu Verbindung **11** gleich geblieben. Die P-Pb-Bindungslängen liegen zwischen 271.5(1) pm und 274.1(1) pm und sind in der gleichen Größenordnung wie die Bindungslängen der endozyklischen Pb-P-Bindung in der zyklischen Verbindung [Pb{P(SiMe₃)₂}]₂ (274.7 pm und 279.6 pm)^[18], als auch die P-Pb-Bindungslängen in Verbindung **6** (271.1(4) pm - 274.6(4) pm).

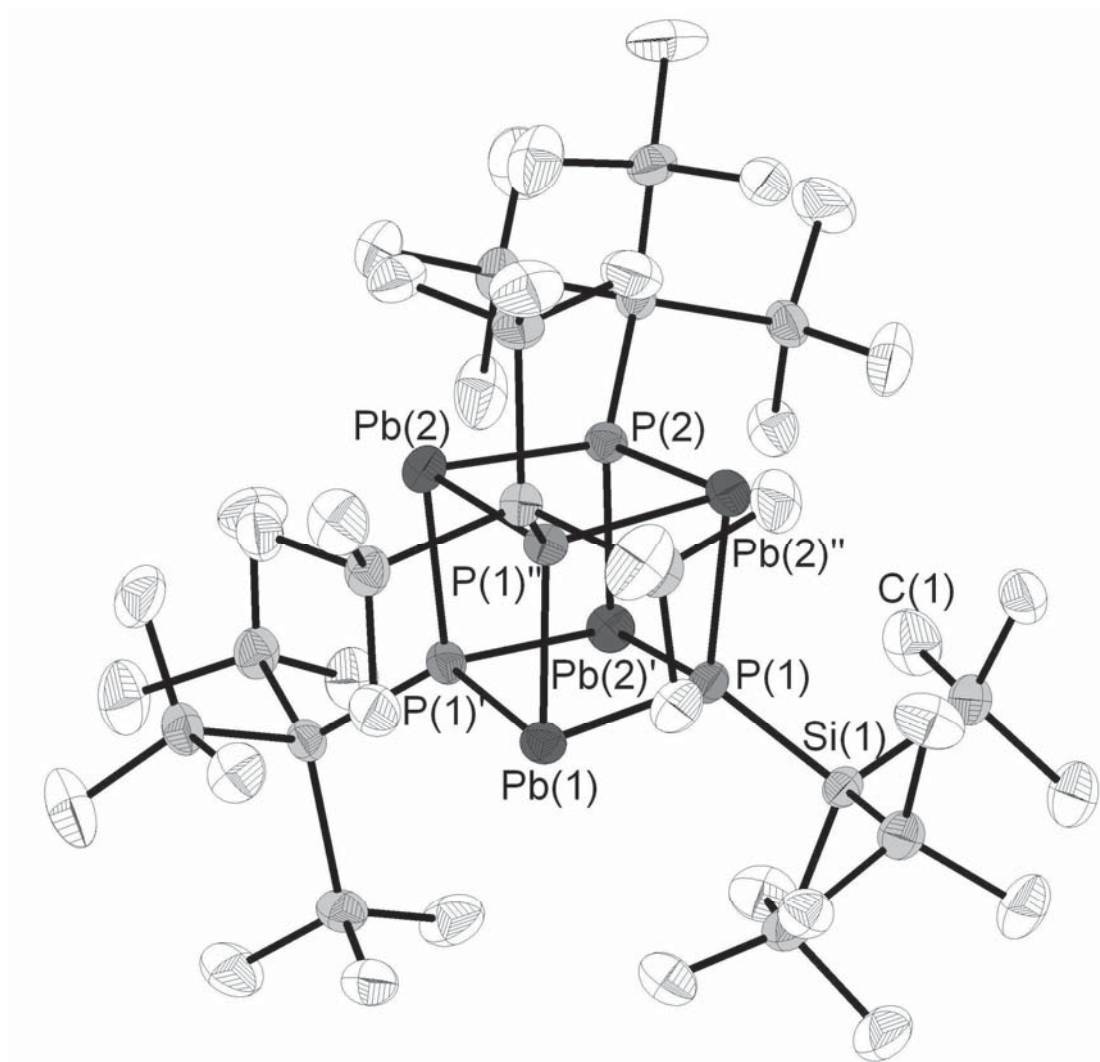


Abbildung 21: Molekülstruktur von **12** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/°: P-Pb 271.5(1)-274.1(1); P-Si 224.7(1)-226.4(1); P-Pb-P 80.94(1)-82.72(1); Pb-P-Pb 96.65(1)-98.61(1).

Untermauert werden die Informationen aus der Einkristallstrukturanalyse durch weitere spektroskopische Untersuchungen. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt bei der typischen Verschiebung zu hohen Feldstärken von -509.9 ppm ein Singulett. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind zwei Signale zu beobachten. Die SiMe_3 -Gruppen zeigen bei -10.3 ppm ein Dublett mit einer $^2J_{\text{Si,P}}$ -Kopplungskonstante von 16 Hz, während das Signal des phosphorgebundenen Si-Atoms in ein Dublett mit einer $^1J_{\text{Si,P}}$ -Kopplungskonstante von 94 Hz bei 104.9 ppm aufspaltet. MALDI-MS-Experimente zeigen bei 1898.2 m/z das Molekülsignal nach Abspaltung von drei Methylgruppen [$\text{M}^+ - 3 \text{ Me}$], als auch bei 1883.1 m/z das Molekülsignal nach Abspaltung von vier Methylgruppen [$\text{M}^+ - 4 \text{ Me}$].

3.3.4 Untersuchungen zur Reaktion der gemischt silylierten Phosphane bzw. Arsane $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiE}(\text{SiMe}_3)_2$ mit MCl_2 ($M = \text{Sn}, \text{Pb}$)

In der anorganischen Synthesechemie haben sich Silylgruppen als sehr vielseitig gezeigt. Neben ihrer Funktion als Schutzgruppe, eignen sich Me_3Si -Reste als Abgangsgruppen zur Metall-Element-Bindungsknüpfung. Daher sollte untersucht werden, wie sich die Abspaltung von Me_3SiCl anstelle von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ auf den Reaktionsverlauf auswirkt.

Die Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiP}(\text{SiMe}_3)_2$ mit SnCl_2 im Verhältnis 1:1, führt nach wenigen Tagen in einem THF/Toluol-Gemisch zur Bildung gelber Kristalle von **13**, deren Struktur kristallographisch in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ bestimmt wird. Im Gegensatz zum erwarteten Reaktionsverlauf entsteht nicht das P_4Sn_4 -Heterokuban, sondern eine Käfigverbindung mit einem ungewöhnlichen $\text{Sn}_3\text{P}_2\text{Cl}_2$ -Clusterkern. Neben einem neutralen Molekül, kann in der Elementarzelle auch ein negativ geladenes $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiP}]_2\text{Sn}_3\text{Cl}_3^-$ -Molekül beobachtet werden, dessen Entstehung auf eine Verunreinigung des Eduktes $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiP}(\text{SiMe}_3)_2$ mit LiCl zurückzuführen ist. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass die Synthese von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiP}(\text{SiMe}_3)_2$ durch Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCl}$ mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]$ erfolgt.

Die Molekülstruktur der neutralen Spezies besteht aus einer trigonalen Sn_3P_2 -Bipyramide. Die Sn-Atome besetzen dabei die äquatorialen Positionen, während die apikalen Positionen durch eine $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiP}$ -Einheit besetzt sind. Die Cl-Atome sind μ_2 -verbrückt über zwei der drei Sn-Sn-Kanten. Die P-Sn-Bindungslängen liegen mit Werten zwischen 257.7(28) pm - 263.3(60) pm im Bereich der strukturanalogen Verbindung $[(\text{Me}_2(\text{iPrMe}_2\text{C})\text{SiP})_2\text{Sn}_3\text{Cl}_2]^{[13]}$ (261.4 pm - 263.6 pm) und sind geringfügig kürzer als in $[\text{SnPSi}(\text{tBu}_2\text{Ph})_4]$ (**5**). Die Chloratome auf den Brückenpositionen weisen asymmetrische Bindungslängen auf. Die Verhältnisse der Bindungslängen von kurzer zu langer Bindung liegen zwischen 1.06 und 1.17. Ähnlich asymmetrische Sn-Cl-Bindungslängen zeigt die verwandte Stickstoffverbindung $[(\text{tBuN})_2\text{Sn}_3\text{Cl}_2]$.^[87]

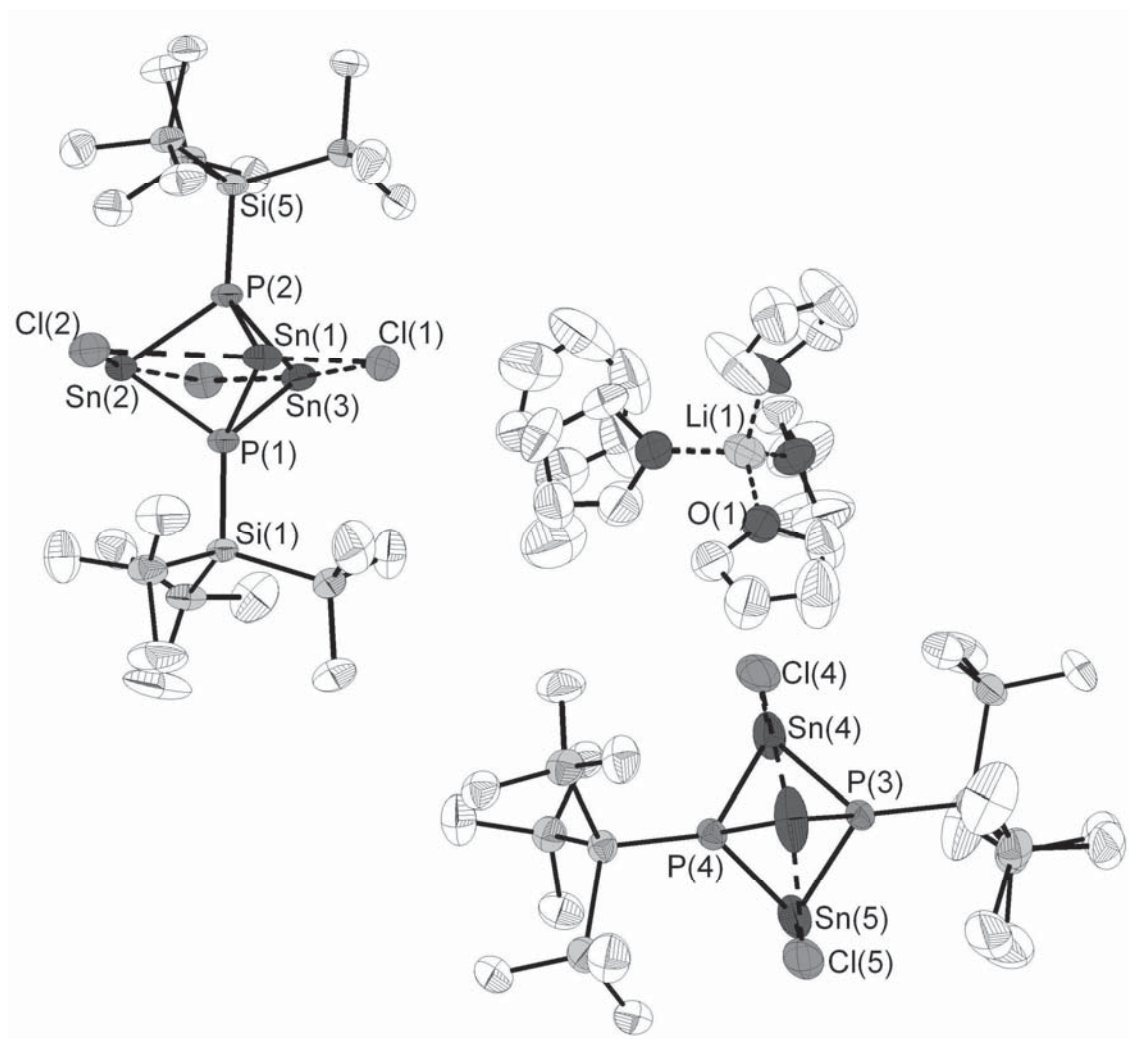


Abbildung 22: Molekülstruktur von **13** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/°: P-Sn 257.7(28)-263.3(60); P-Si 224.9(8)-226.6(15); Sn-Cl 255.6(35)-362.6(48); Si-P-Sn 121.80(2)-128.15(3); P-Sn-P 70.00(2)-72.08(2).

Die Molekülstruktur des Anions leitet sich von der neutralen Spezies ab und besteht ebenfalls aus einer trigonalen Sn_3P_2 -Bipyramide. Jedoch sind alle drei Sn-Sn-Kanten im Molekül durch Cl-Atome μ_2 -verbrückt. Die Chloratome auf den Brückenpositionen weisen deutlich asymmetrischere Bindungslängen auf als im Neutralteilchen mit Verhältnissen der Bindungslängen von kurzer zu langer Bindung zwischen 1.18 und 1.37. Der Ladungsausgleich erfolgt über ein tetraedrisch koordiniertes THF-Addukt eines Li-Kations, eingebaut zwischen der neutralen und anionischen Spezies.

NMR-spektroskopische Experimente zeigen hingegen nicht zwei unterschiedliche Spezies wie in der Einkristallstrukturanalyse, sondern Signale die darauf hindeuten, dass in Lösung nur eine Art an Molekülen vorliegt. Das

$^{117}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Triplett bei 342.3 ppm mit einer $^1J_{\text{Sn,P}}$ -Kopplungskonstante von 1087 Hz. In Lösung können demnach die Chlorbrücken auf der NMR-Zeitskala schnell über den Kanten fluktuieren. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett mit Sn-Satelliten bei -146.9 ppm. Erstaunlicherweise ist das Signal der Phosphorresonanz weit weniger zu hohen Feldstärken verschoben, als für die Verbindungen **5** und **11** beobachtet. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind zwei Arten an Signalen zu beobachten. Ein Singulett bei -7.3 ppm, welches den SiMe_3 -Gruppen zugeordnet werden kann und ein Signal höherer Ordnung bei -82.6 ppm des phosphorgebundenen Si-Atoms. Dabei handelt es sich um den X-Teil eines AA'X-Spinsystems. Koppelt der X-Kern nur mit dem Heterokern A und es besteht keine Kopplung mit A', beobachtet man in Abhängigkeit vom Verhältnis der Kopplungskonstanten $|J_{\text{AA}'}|/|J_{\text{AX}}|$ unterschiedliche Signale: Ist $|J_{\text{AX}}| = 0$, zeigt das Spektrum ein einfaches Dublett. Existiert dagegen eine sehr starke Kopplung zwischen den Kernen A und A', drängt sich trotz einer Kopplung von $J_{\text{A}'\text{X}} = 0$, der Eindruck von zweier gleichberechtigten A-Kerne auf und es wird ein Triplett beobachtet. Dieses Phänomen wird auch als virtuelle Kopplung bezeichnet. Im Bereich zwischen diesen beiden Extremfällen (siehe Abbildung 23b) beobachtet man das Auftreten von Übergangslinien mit deren Hilfe es möglich ist, die AA'-Kopplungskonstante zu berechnen.^[88] Aus dem X-Übergang (X) geht direkt die Kopplungskonstante $J_{\text{AX}} = 36.5$ Hz hervor. Da die Intensität der Kombinationsübergänge (K) proportional zu $r = |J_{\text{AA}'}|/|J_{\text{AX}}|$ ist, folgt für einen Wert von $r = 0.47$ eine $J_{\text{AA}'}$ -Kopplungskonstante von 17 Hz. Massenspektroskopische Untersuchungen zeigen das Molekülsignal der neutralen Spezies $[\text{M}^+]$ bei 981.3 m/z.

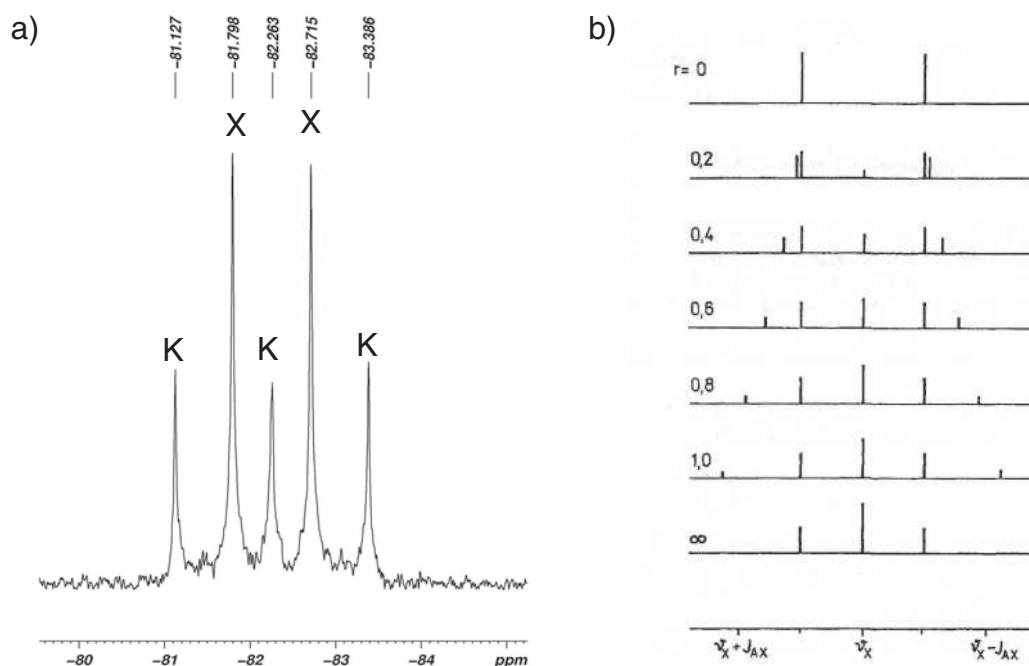


Abbildung 23: a) Ausschnitt aus $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **13** b) Strichspektrum des X-Teils eines AA'X-Spinsystems mit $J_{AX} = 0$. Der dimensionslose Parameter r ist $r = |J_{AA'}/J_{AX}|$.

Der Mechanismus zur Bildung der Verbindungen **11** und **13** ist nicht bekannt. Die Bildung eines viergliedrigen Übergangszustand $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPSn}]_2$ ist angesichts der Reaktionsverläufe beider Reaktion jedoch sehr wahrscheinlich. Die Dimerisierung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPSn}]_2$ führt zur Heterokubanverbindung **11**, wohingegen die Assoziation von SnCl_2 zur Ausbildung der $(\text{RP})_2\text{Sn}_3\text{Cl}_2$ -Struktur führt.

Die Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAs}(\text{SiMe}_3)_2$ mit SnCl_2 führt in Tetrahydrofuran bei -74°C zu einer dunklen Lösung. Nach wenigen Tagen scheiden sich feine orange Plättchen der Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAsSn}]_4$ (**14**) ab. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgt in der monoklinen Raumgruppe $C2$.

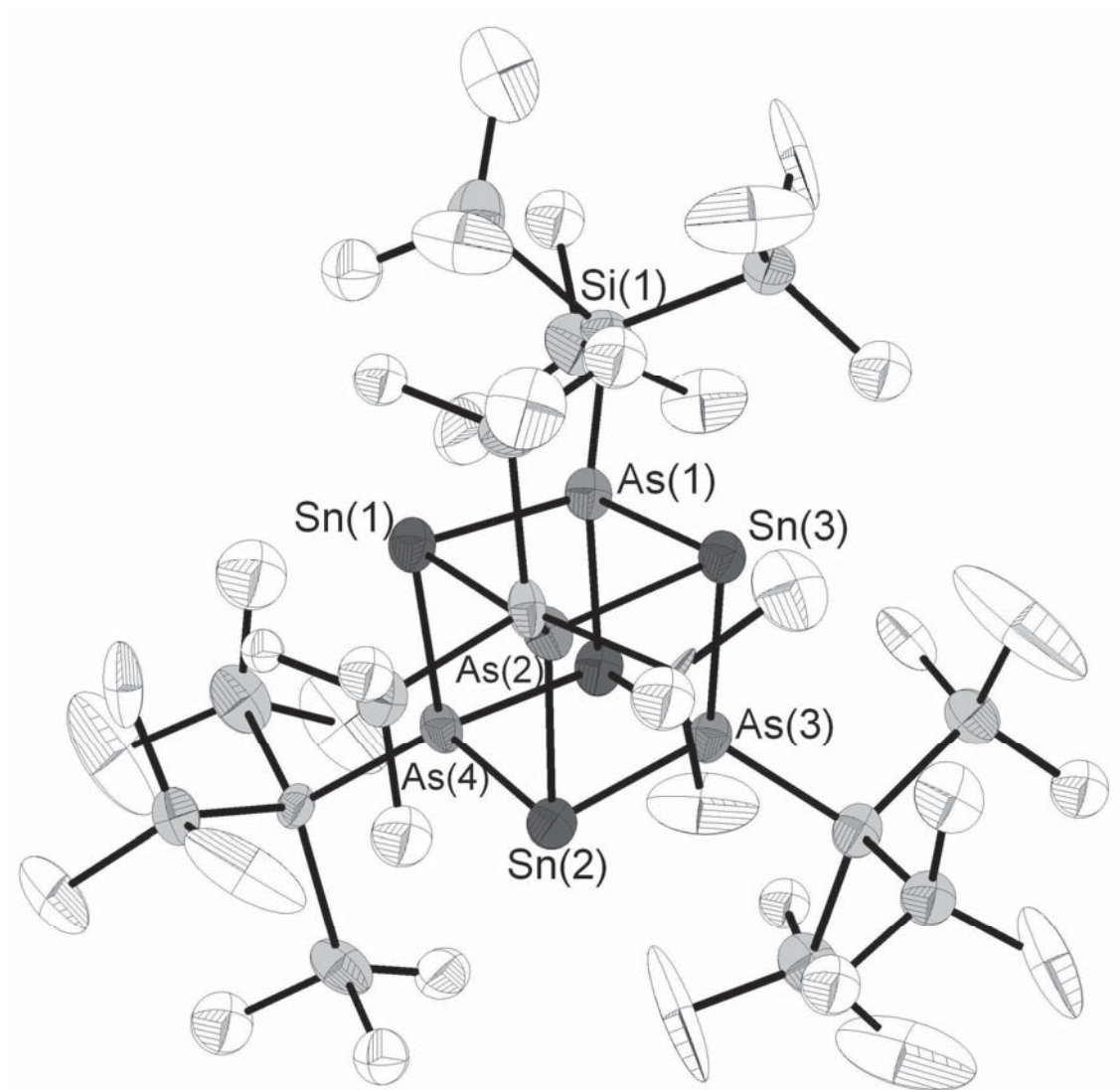


Abbildung 24: Molekülstruktur von **14** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/°: As-Sn 272.2(16)-274.9(21); As-Si 233.6(20)-237.6(0); As-Sn-As 80.70(1)-82.93(1); Sn-As-Sn 96.92(1)-98.99(1).

Trotz gleicher Reaktionsführung wie bei Verbindung **13** entsteht mit dem höheren homologen Arsen, nicht das Strukturanalogon zu **13**, sondern ein As_4Sn_4 -Heterokuban mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Fragmenten als Schutzgruppe. Möglicherweise ist dies ein Resultat der Absenz von LiCl-Verunreinigungen im Edukt $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAs}(\text{SiMe}_3)_2$. Die As-Sn-As-Bindungswinkel ($80.70(1)^\circ$ - $82.93(1)^\circ$) und die Sn-As-Sn-Bindungswinkel ($96.92(1)^\circ$ - $98.99(1)^\circ$) unterscheiden sich nicht von denen der phosphoranalogen Verbindung **11**. Die Sn-As-Bindungslängen weisen Werte zwischen 272.2(16) pm und 274.9(12) pm auf. Sie liegen damit im Bereich der Werte der Verbindungen **9** und **10**, als auch des hexagonalen Prismas $[\text{Pr}_3\text{SiAsSn}]_6$ (270.36 pm - 274.22 pm).^[14]

Weitere spektroskopische Untersuchungen belegen die Informationen aus der Einkristallstrukturanalyse. Neben MALDI-MS-Experimenten welche das Molekülsignal $[M^+]$ bei 1763.7 m/z zeigen, können NMR-Spektren aufgenommen werden. ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Signale. Bestätigt wird dies ebenfalls im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit zwei Signalen bei -6.2 ppm und -87.7 ppm.

Die Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAs}(\text{SiMe}_3)_2$ mit PbCl_2 führt in Tetrahydrofuran bei -74°C zu einer dunklen Lösung. Nach wenigen Tagen werden orange plättchenförmige Kristalle der Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAsPb}]_4$ (**15**) erhalten. **15** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$.

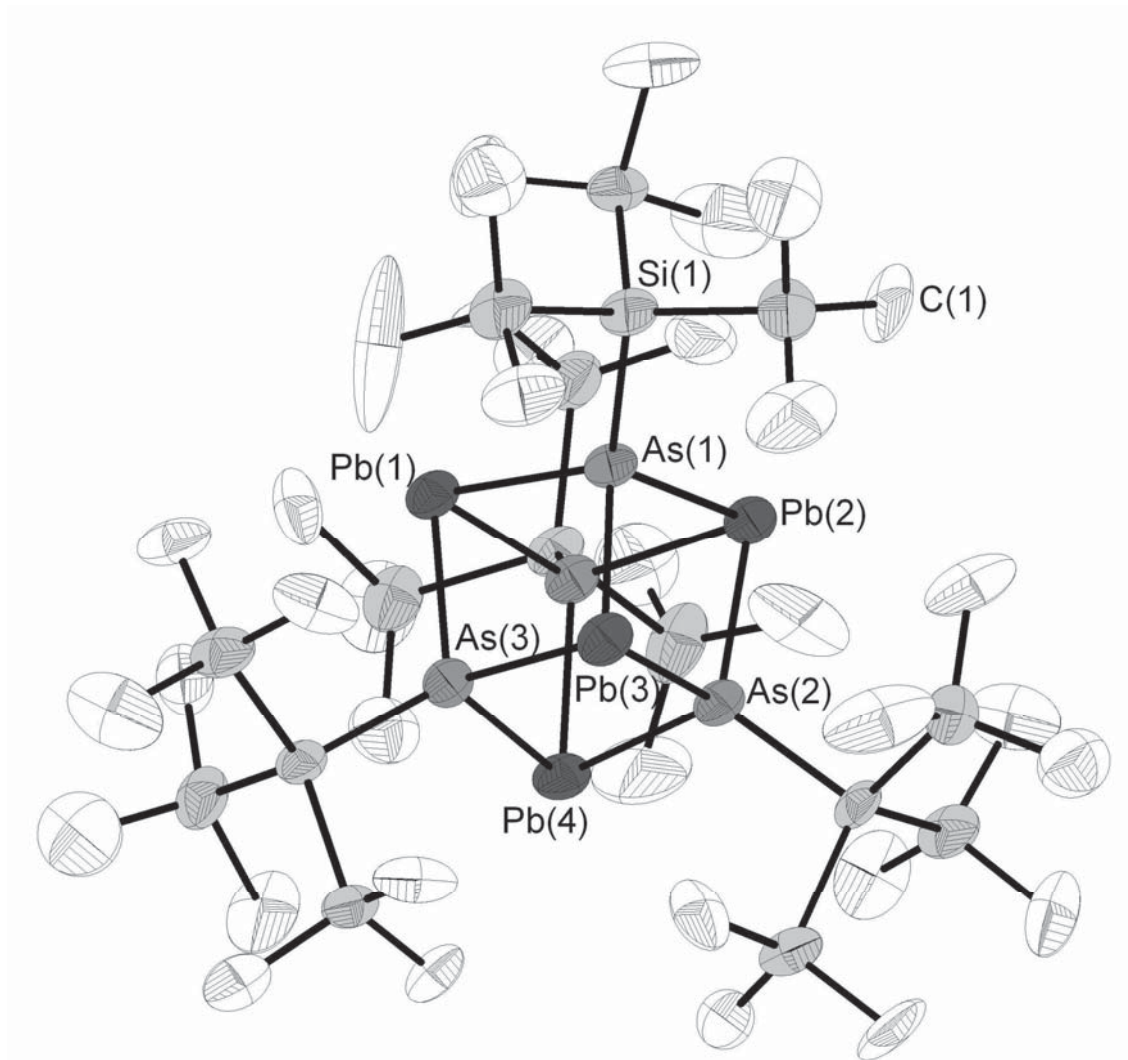


Abbildung 25: Molekülstruktur von **15** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/ $^\circ$: As-Pb 279.7(31)-283.5(60); As-Si 236.5(63)-237.6(29); As-Pb-As 79.36(2)-81.20(2); Pb-As-Pb 97.81(2)-99.99(1).

Der durchschnittliche Pb-As-Pb-Bindungswinkel beträgt 98.9° während der durchschnittliche As-Pb-As-Winkel bei 80.3° liegt. Die As-Pb-Bindungslänge liegt zwischen 279.(31) pm und 283.5(60) pm und ist damit vergleichbar mit den Bindungslängen aus Verbindung **8** (279.84 pm - 283.63 pm) und denen des hexagonalen Prismas $[\text{PbAsSi/Pr}_3]_6$ (279.41 pm - 283.72 pm).^[17]

Neben der Einkristallstrukturuntersuchung gelangen auch fortführende Untersuchungen. Die ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Signale in Form eines Singuletts. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind zwei Arten an Signalen zu beobachten und können den Me_3Si -Gruppen und den quarternären Si-Atome zugeordnet werden. In MALDI-MS-Untersuchungen zeigt sich das Molekülsignal weniger drei Methylgruppen $[\text{M}^+ - 3 \text{ Me}]$ bei 2073.1 m/z.

3.3.5 Darstellung und Charakterisierung der Blei-Antimon-Käfigverbindung $[(i\text{Pr}_3\text{SiSb})_6\text{Pb}_4]$ (16**)**

Nach den erfolgreichen Reaktionen der gemischt silylierten Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiE}(\text{SiMe}_3)_2$ (E = P, As) mit PbCl_2 , sollte versucht werden auf analogem Weg eine Pb-Sb-Verbindung zu erhalten. Jedoch konnte die Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSb}(\text{SiMe}_3)_2$ nicht erhalten werden, so dass für diese Untersuchungen auf die literaturbekannte Verbindung $i\text{Pr}_3\text{SiSb}(\text{SiMe}_3)_2$ zurückgegriffen wurde.

Mit Verbindung **16** konnte erstmals eine Molekülverbindung mit einer Pb-Sb-Bindung dargestellt und charakterisiert werden. Die Reaktion von $i\text{Pr}_3\text{SiSb}(\text{SiMe}_3)_2$ mit PbCl_2 in Diethylether bei 0°C führt zur Bildung einer dunkelbraunen Lösung und eines schwarzen Feststoffes aus elementarem Blei. Nach Abtrennen des Niederschlages und aufkonzentrieren der verbleibenden Lösung, werden nach drei Wochen bei -35°C wenige schwarze Kristalle erhalten. Die Einkristallstrukturanalyse in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ zeigt die Bildung der Käfigverbindung $[\text{Pb}_4(\text{SbSi}/i\text{Pr}_3)_6]$ (**16**).

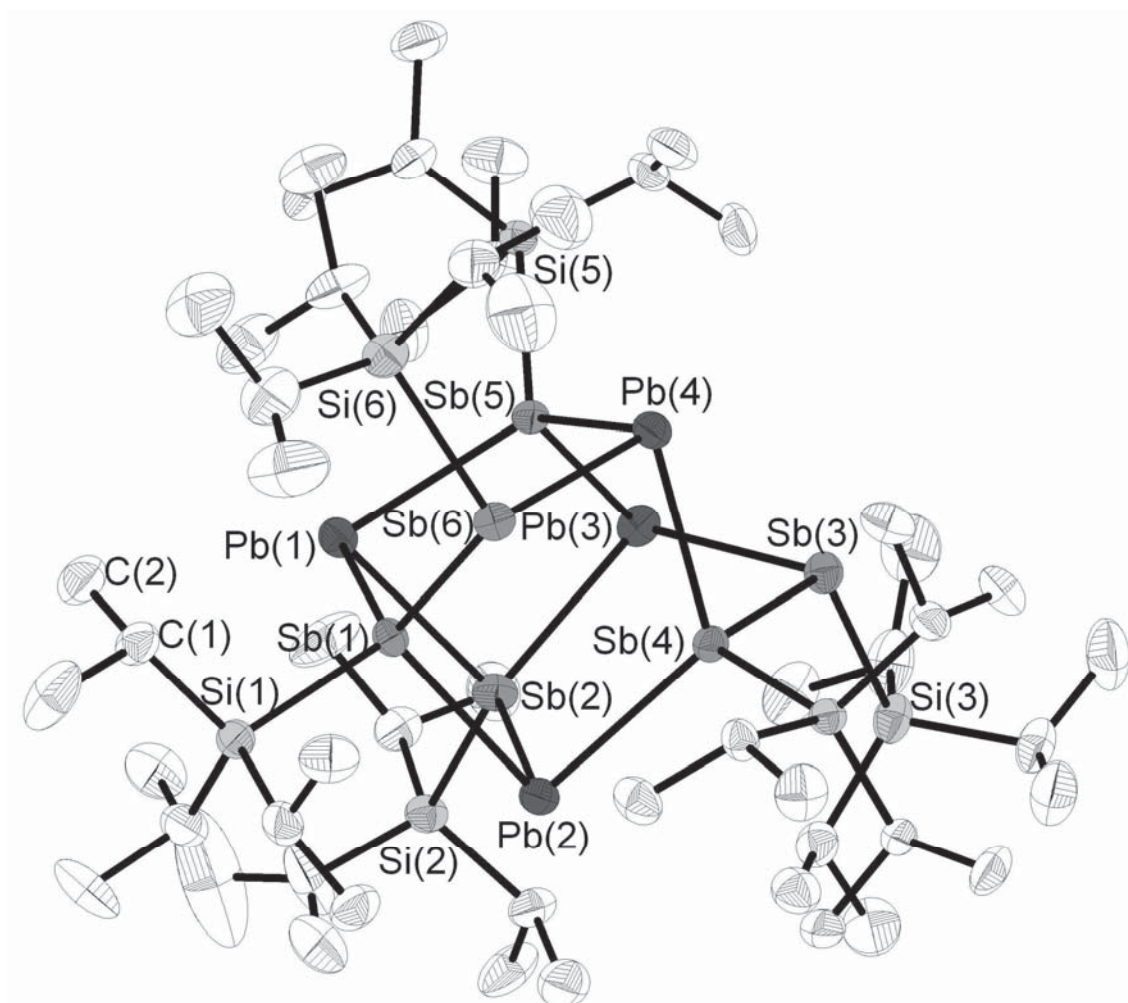


Abbildung 26: Molekülstruktur von **16** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/ $^{\circ}$: Sb(1)-Sb(2) 281.62(1), Sb(3)-Sb(4) 282.55(1), Sb(1)-Pb(1) 300.06(1), Sb(1)-Pb(2) 300.77(1), Sb(6)-Pb(1) 301.43(1), Sb(6)-Pb(2) 294.66(1), Sb(6)-Pb(3) 297.28(1), Sb(3)-Pb(3) 295.74(1), Sb(4)-Pb(4) 297.74(1), Sb(4)-Pb(2) 298.94(9), Sb(5)-Pb(1) 294.56(1), Sb(5)-Pb(3) 297.00(1), Sb(5)-Pb(4) 296.05(1), Sb(2)-Pb(4) 294.82(9), Sb-Si 256.3(3)-260.7(3); Sb(1)-Pb(1)-Sb(2) 82.06(3), Pb(1)-Sb(6)-Pb(2) 97.89(3), Pb(1)-Sb(1)-Sb(6) 119.78(3), Sb(1)-Sb(2)-Pb(4) 96.61(3), Sb(2)-Pb(4)-Sb(4) 88.37(3), Sb(4)-Sb(3)-Pb(3) 95.45(3), Sb(6)-Pb(3)-Sb(3) 100.64(3), Pb(2)-Sb(4)-Sb(3) 118.31(3).

Der Pb_4Sb_6 -Käfig kann durch ein Pb_4Sb_4 -Heterokuban beschrieben werden, bei welchem zwei iPr_3SiSb -Ecken durch je eine $(SbSiPr_3)_2$ -Einheit ersetzt werden. Die beiden verbleibenden iPr_3SiSb -Ecken (Sb(1) und Sb(5)) koordinieren μ_3 an drei Pb-Atome. Im Gegensatz dazu binden die $(SbSiPr_3)_2$ -Einheiten μ_2 an drei Pb-Atome. Eines der Sb-Atome bindet nur an ein Pb-Atom (Sb(3) und Sb(6)), während das andere Sb-Atom an zwei Pb-Atome bindet (Sb(1) und Sb(4)). Im Ganzen besteht der Käfig aus zwei Pb_2Sb_2 -Vierringen und vier Pb_2Sb_3 -Fünfringen. Die Bildung der Antimonhanteln ist möglicherweise ein Ergebnis

von Redoxprozessen neben der Bildung von elementarem Blei. Die Pb-Sb-Bindungen sind zwischen 294.6(1) pm und 301.4(1) pm lang und liegen im erwarteten Bereich für eine Pb-Sb-Bindung. Die Summe der Kovalenzradien von Pb und Sb beträgt ungefähr 295 pm.^[89] Die durchschnittliche Sb-Sb-Bindungslänge beträgt 282.1 pm und beschreibt damit exakt die Summe der Kovalenzradien (Sb 141 pm). Sie ist geringfügig kürzer als in anderen Verbindungen mit Sb₂-Einheit bereit beobachteten Bindungslängen, wie beispielsweise in [Sb₄(AsSi/Pr₃)₄] (Sb-Sb 288 - 289 pm).^[55]

3.4 Binäre 15/15-Molekülverbindungen

3.4.1 Untersuchungen zur Darstellung von Phosphor-Bismut-Verbindungen

Aufbauend auf die in Kapitel 3.3 beschriebene erfolgreiche Darstellung von P-, As- und Sb-verbrückten Käfigverbindungen des Zinns und Bleis, wurden in diesem Abschnitt Untersuchungen zum Aufbau von binären Bismut-Phosphorverbindungen und Bismut-Arsenverbindungen sowie Antimon-Arsenverbindungen beschrieben. Die Synthese erfolgt dabei entweder durch Salzmetathesereaktionen der Dilithiumsilylphosphandiide bzw. -arsandiide mit den Metallchloriden des Antimons und Bismuts oder über die Me_3SiCl -Abspaltung in Reaktionen der gemischt silylierten Pnikogenverbindungen ebenfalls mit den Metallchloriden des Antimons und Bismuts.

Die Reaktion von Verbindung $t\text{Bu}_2\text{PhSiPLi}_2$ (**1**) mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBiCl}_2$ in einem molaren Verhältnis von 1:2 in Diethylether bei -74°C führt zu einer roten Lösung und einem weißen Niederschlag. Nach Abtrennen des LiCl -Niederschlags und Einengen der Reaktionslösung können nach drei Tagen bei -35°C orange Kristalle in einer Ausbeute von 23% erhalten werden.

Die Einkristallstrukturanalyse in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ zeigt, dass sich die zyklische Verbindung $[t\text{Bu}_2\text{PhSiP}\{\text{BiClCH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**17**) gebildet hat. Verbindung **17** besteht aus einem leicht gefalteten PBi_2Cl -Ring mit einem Torsionswinkel von $166,6^\circ$ entlang der Bi(1)-Bi(2)-Achse, wobei zwei $\text{BiClCH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Fragmente an eine $t\text{Bu}_2\text{PhSiP}$ -Gruppe binden. Die siliziumorganischen Substituenten am Bismutatome zeigen eine *cis*-Orientierung zueinander, der $t\text{Bu}_2\text{PhSi}$ -Substituent am Phosphoratom steht dazu *trans*. Eines der Chloratome ist in einer stark asymmetrischen Brückenposition μ_2 -koordiniert zwischen Bi(1) und Bi(2). Die Bindungslänge Bi(1)-Cl(1) beträgt 254.7(24) pm, wohingegen die Cl(1)-Bi(2)-Bindung mit 323.9(47) pm deutlich länger ausfällt. Das Verhältnis der beiden Bindungslängen liegt bei ungefähr 1.27. Im Gegensatz dazu zeigt der zweite, exozyklische Chloroligand Cl(2) keine sekundären Wechselwirkungen. Der Bi-P-Bi Bindungswinkel liegt bei

99.2° und ist nur unwesentlich kleiner als in der entsprechenden Verbindung mit der kleineren Silylgruppe *t*BuPh₂Si (96.7°). Dem gegenüber steht ein überproportionaler Anstieg der Winkelsumme am Phosphoratom von 291° auf 308°. [50] Die P-Bi Bindungslängen liegen im Bereich zwischen 262.9 pm und 264.0 pm und sind vergleichbar mit den Bindungslängen im phosphorsubstituierten Dibismuthen [BiP(Si*t*BuPh₂)₂]₂ (264.8 pm). [53]

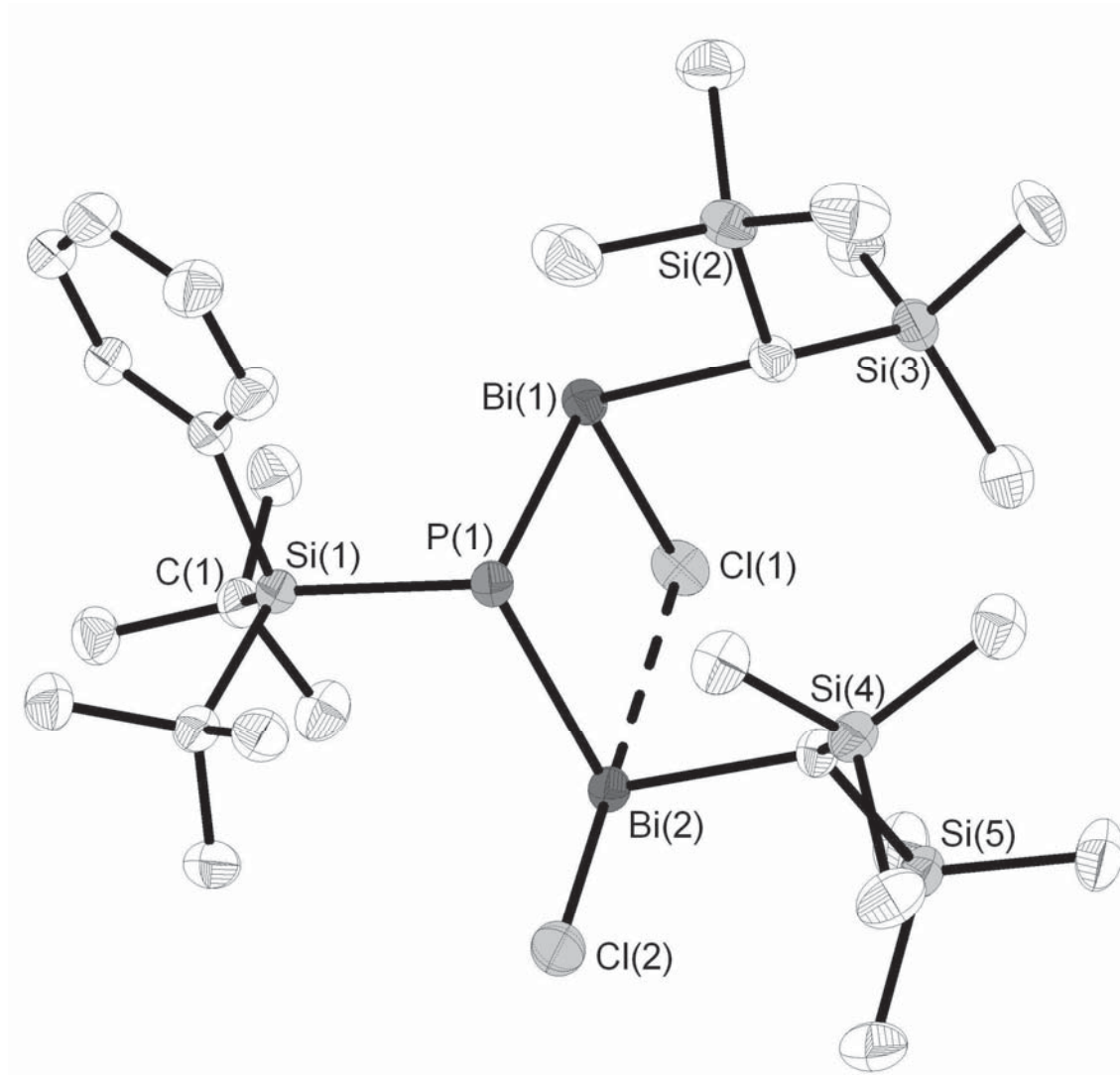


Abbildung 27: Molekülstruktur von **17** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/°: P(1)-Bi 262.9(38)-264.0(18), P(1)-Si(1) 229.5(1), Bi(1)-Cl(1) 254.7(24), Bi(2)-Cl(1) 323.9(47), Bi(2)-Cl(2) 254.9(39), Si(1)-P(1)-Bi(1) 101.33(1), Si(1)-P(1)-Bi(2) 107.8(1), Bi(1)-P(1)-Bi(2) 99.21(1), P(1)-Bi(1)-Cl(1) 93.38(1), P(1)-Bi(2)-Cl(2) 96.92(1).

¹H-NMR- und ²⁹Si{¹H}-NMR-Experimente belegen die Information, die aus der Einkristallstrukturanalyse erhalten wurden. Die kristalline Verbindung **17** ist unter Luftausschluss längere Zeit stabil, in Lösung kann jedoch unter Bildung von elementarem Bismut und weiterer Abbauprodukte bereits nach 15 Minuten

eine vollständige Zersetzung beobachtet werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigt das erwartete Signal in Form eines Singulets bei -146.99 ppm.

Wird an Stelle von $t\text{Bu}_2\text{PhSiPLi}_2$ (**1**) die gemischt silylierte Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiP}(\text{SiMe}_3)_2$ eingesetzt und mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBiCl}_2$ in Diethylether umgesetzt entsteht eine rote Lösung aus der sich bei -35°C rote plättchenförmige Kristalle abscheiden. Die Kristallstrukturanalyse erfolgt in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ und zeigt die bereits aus Vorarbeiten der eigenen Gruppe literaturbekannte Verbindung $[\text{P}\{\text{BiClCH}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ (**18**). Bei der Darstellung von Verbindung **18** ist es zur vollständigen Substitution der Silylreste am Phosphor gekommen. Dieses Verhalten konnte bereits bei anderen $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -substituierten Verbindungen beobachtet werden und eröffnet damit eine schonende Syntheseroute für Substitutionen an Pnikogen- oder Chalkogenatomen (siehe Kapitel 3.5.1) durch Metallhalogenide.

Das PBi_3 -Fragment weist eine pyramidale Struktur auf, wie sie häufig in tertiären Phosphanen zu finden ist. Analog zu Verbindung **17** werden 2 Bismutatome von einem Chloratom μ_2 -verbrückt und weisen eine starke Asymmetrie in ihren Bindungslängen auf. Im Vergleich mit Verbindung **17** fällt jedoch ein etwas kleineres Verhältnis der Bindungslängen mit einem Wert von 1.21 auf. Neben intramolekularen Wechselwirkungen sind im Festkörper auch schwache intermolekulare Bi-Cl Wechselwirkungen zu beobachten. Die Vernetzung führt zu höheren Koordinationszahlen an den Bismut- und Chloratomen. Dementsprechend sind die Bi-Cl-Bindungen aufgeweitet und um etwa 10 pm länger als in Verbindung **17**. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und der hohen Instabilität der Verbindung war eine NMR-Spektroskopische Untersuchung nicht möglich.

Die weiterführende Reaktion von **18** mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBiCl}_2$ und GaCl_3 in Toluol ergaben eine dunkle Lösung. Kristallisationsversuche und ESI-MS Untersuchungen blieben jedoch ohne Erfolg.

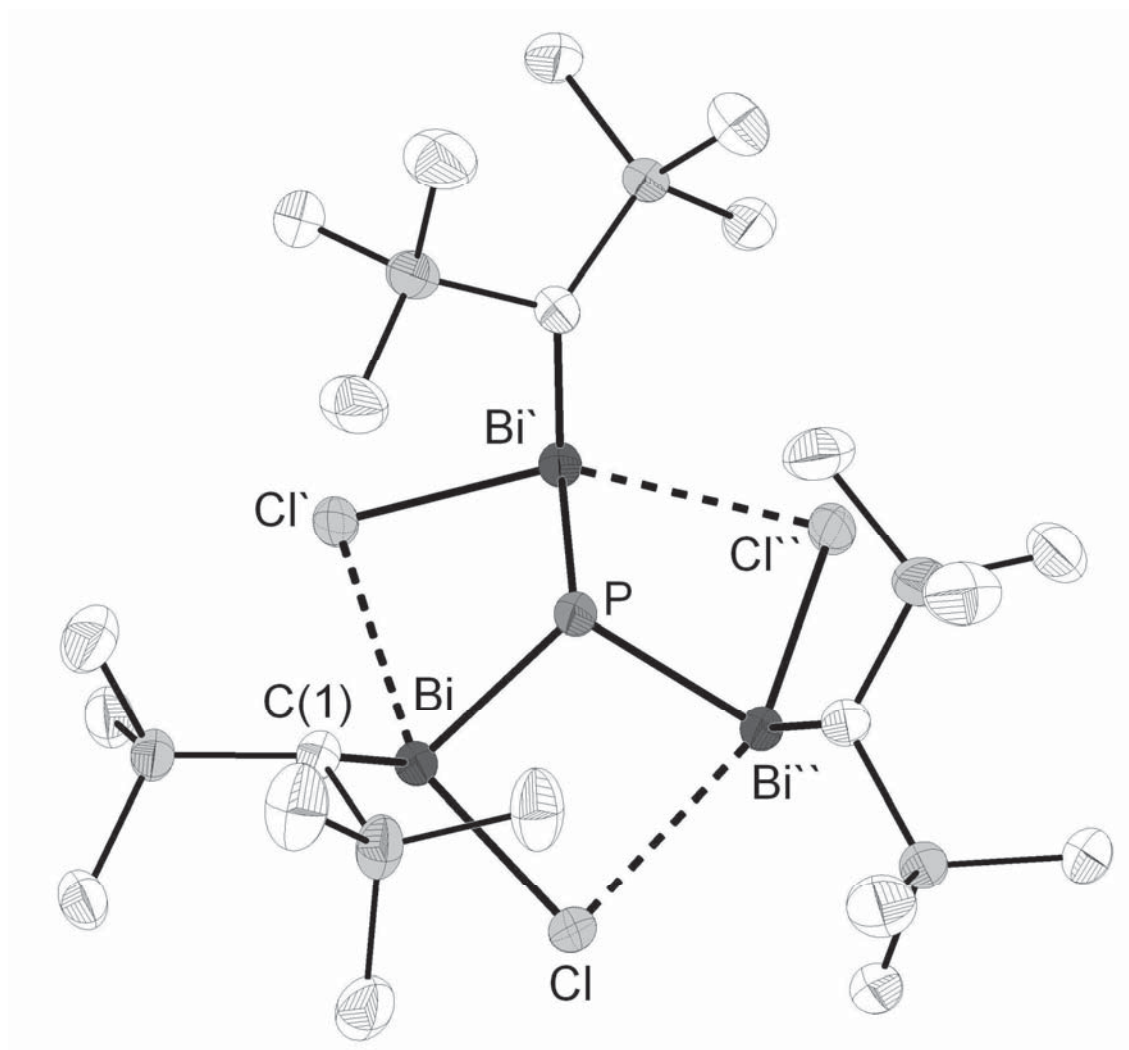


Abbildung 28: Molekülstruktur von **18** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/°: Bi-P 263.2(1), Bi-Cl 263.0(1), Bi-Cl' 317.0(1), Bi-C(1) 228.6(4), Bi-P-Bi' 97.00(5)°, Bi-Cl-Bi''' 85.09(8).

3.4.2 Untersuchungen zur Darstellung von Arsen-Antimonverbindungen und Arsen-Bismutverbindungen

Wird SbCl_3 mit Verbindung $t\text{Bu}_2\text{PhSiAsLi}_2$ (**2**) in einem molaren Verhältnis von 2:3 in Diethylether bei -74°C umgesetzt, entsteht eine rote Lösung und ein farbloser Niederschlag. Nach Abtrennen des LiCl -Niederschlags und aufkonzentrieren der Reaktionslösung bildet sich ein oranger Feststoff, der aus heißem Toluol umkristallisiert wird. Nach mehreren Tagen bilden sich bei Raumtemperatur orange Nadeln der Verbindung $[(t\text{Bu}_2\text{PhSiAs})_4\text{Sb}_4]$ (**19**).

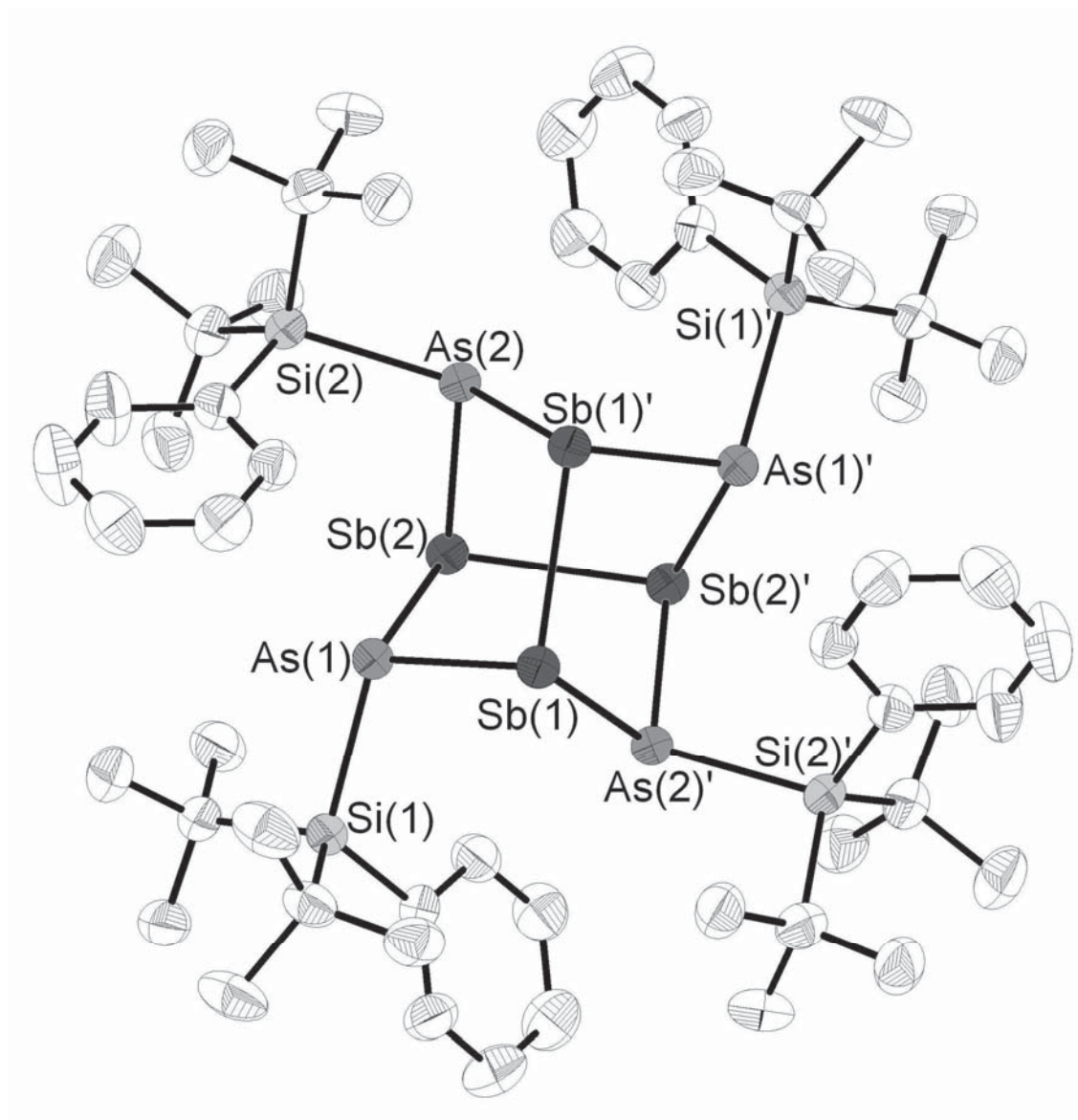


Abbildung 29: Molekülstruktur von **19** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/°: Sb-Sb 285.5(3)-286.5(3), Sb-As 260.6(1)-262.5(1), As-Si 240.9(3)-241.0(3), Sb(1)-As(1)-Sb(2) 100.04(1), As(1)-Sb(2)-As(2) 92.91(1), As(1)-Sb(1)-As(2)' 92.41(0).

Verbindung **19** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2/c$ und besteht aus einem Sb_4As_4 -Käfig. Formal kann das Molekül über ein verzerrtes Sb_4 -Tetraeder beschrieben werden, bei welchem vier der sechs Kanten mit einer $tBu_2PhSiAs$ -Einheit μ_2 -verbrückt sind. Neben As-Sb-Bindungen können im Molekül auch Sb_2 -Einheiten beobachtet werden, welche offenbar auf Redoxprozesse zurückgeführt werden können. Eine strukturelle Verwandtschaft von Verbindung **19** besteht zu dem Mineral Realgar (α - As_4S_4). Formal kann dies durch den Einschub von vier Schwefelatomen in ein As_4 -Tetraeder beschrieben werden.^[90] Vergleichbare bekannte Struktur motive finden sich

sowohl im Hittorfschen Phosphor (P_8 -Fragment)^[91] als auch im reinen Antimonkäfig $[Sb_4\{SbCH(SiMe_3)_2\}_4]$, der neben anderen Verbindungen bei der Reduktion von $(Me_3Si)_2CHSbCl_2$ mit Mg entsteht.^[41]

Die As-Sb-Bindungslängen liegen im Bereich zwischen 260.6(1) pm und 262.5(1) pm und entsprechen den Bindungslängen in der Verbindung $[{\textit{t}Pr}_3SiAs\}_4Sb_4]$ welches eine analoge Molekülstruktur aufweist (260.1 pm - 261.6 pm).^[55] Die Sb_2 -Hanteln weisen einen Bindungsabstand von 285.5(3) pm - 286.5(3) pm auf, und liegen im Bereich zwischen der reinen Antimonverbindung $[Sb_4\{SbCH(SiMe_3)_2\}_4]$ (281.4 pm - 281.9 pm) und dem Isopropylsilylsubstituierten $[{\textit{t}Pr}_3SiAs\}_4Sb_4]$ (288.1 pm - 289.0 pm).

NMR-Spektroskopische Experimente belegen die Informationen die aus der Einkristallstrukturanalyse erhalten werden. So zeigt das 1H -NMR-Spektrum neben den Phenylsignalen auch zwei Signale die auf eine unterschiedliche Orientierung der *tert*-Butylgruppen hinweisen.

Führt man die Reaktion zur Darstellung von Verbindung **19** in analoger Weise mit $BiCl_3$ durch, entstehen nach kurzer Zeit ein schwarzer Niederschlag aus elementarem Bismut und eine farblose Lösung. Um die die große Reaktivität abzumildern wurde Verbindung **2** mit dem siliziumorganisch substituierten Metallchlorid $(Me_3Si)_2CHBiCl_2$ in einem molaren Verhältnis von 1:2 umgesetzt. Die Reaktion in Diethylether bei $-74^\circ C$ ergibt eine rote Lösung und weißen Niederschlag. Nach Abtrennung des $LiCl$ -Niederschlags und Aufkonzentrieren der überstehenden Lösung können nach wenigen Tagen rote Kristalle der Verbindung $[{\textit{t}Bu}_2PhSiAs\{BiClCH(SiMe_3)_2\}_2]$ (**20**) erhalten werden. **20** kristallisiert isotyp zu Verbindung **17** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$.

Die Molekülstruktur ist isostrukturell zu Verbindung **17**, jedoch mit einem $\textit{t}Bu_2PhSiAs$ -Fragment als Baustein, anstelle einer $\textit{t}Bu_2PhSiP$ -Gruppe. Der Torsionswinkel des zentralen $AsBi_2Cl$ -Rings beträgt 168.9° und liegt damit im gleichen Bereich wie die Phosphoranaloge Verbindung. Die $Bi(1)-Cl(1)-Bi(2)$ Bindungen zeigen ebenfalls einen starken asymmetrischen Charakter mit einem Verhältnis der langen zu kurzen Bindungslänge von 1,26. Der $Bi-As-Bi$ Bindungswinkel beträgt ungefähr 96.7° und ist nur geringfügig kleiner als der $Bi-$

P-Bi Winkel in **17**. Möglicherweise ist dies auf den unterschiedlichen Kovalenzradius von Phosphor und Arsen zurückzuführen. Die As-Bi Bindungslänge liegt zwischen 271.8(3) pm und 273.4(2) pm. Infolge dessen liegen diese im Bereich der erwarteten Werte für eine As-Bi-Bindung (Summe der Kovalenzradien beträgt 273 pm). Literaturbekannt waren lediglich Koordinationsverbindungen von Arsen und Bismut wie das von Burford et al. dargestellte $[(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{BiCl}_2(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$ mit Bi-As-Bindungslängen von 301.6 pm - 302.1 pm.^[92]

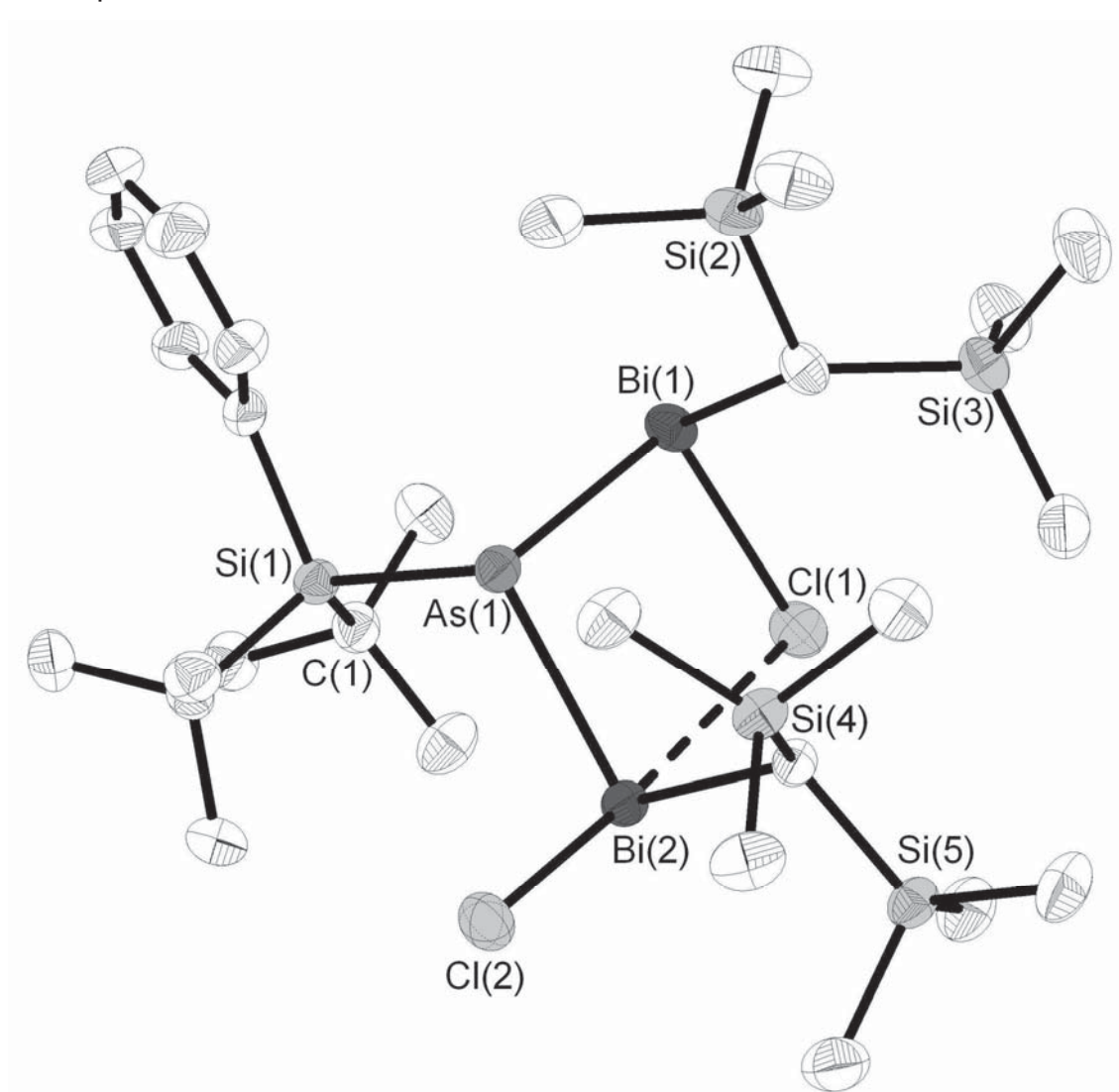


Abbildung 30: Molekülstruktur von **20** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/°: Si(1)-As(1) 240.3(1), As(1)-Bi(1) 271.8(3), As(1)-Bi(2) 273.4(2), Bi(1)-Cl(1) 255.3(2), Bi(2)-Cl(2) 254.2(3), Bi(2)-Cl(1) 322.9(4), Bi(1)-As(1)-Bi(2) 96.69(2), Si(1)-As(1)-Bi(1) 100.58(4), Si(1)-As(1)-Bi(2) 105.48(4), As(1)-Bi(1)-Cl(1) 93.67(4), As(1)-Bi(2)-Cl(2) 95.72(4).

Neben einem ^1H -NMR-Spektrum gelang es aufgrund der hohen Instabilität in Lösung nicht, weitere NMR-Spektroskopischen Daten zu sammeln. Das ^1H -

NMR-Spektrum zeigt neben den Phenyl- und den tertiären CH-Signalen auch zwei unterschiedliche Signale der SiMe₃-Gruppen bei 0.24 ppm und 0.51 ppm, als auch zwei Signale der *tert*-Butylgruppen bei 1.28 ppm und 1.49 ppm.

Eine weitere gebräuchliche Methode zur Interpnikogenbindungsknüpfung ist neben der Lithiumhalogenid Abstraktion, die Abspaltung von Me₃SiX (X = Halogenid). Um zu überprüfen ob das Synthesekonzept der Me₃SiX-Abspaltung auch für die Bi-As-Bindungsknüpfung geeignet ist, wurde die Reaktion von *i*Pr₃SiAs(SiMe₃)₂ mit (Me₃Si)₂CHBiCl₂ in Diethylether durchgeführt.

Bei -35°C gelang es, direkt aus der Reaktionslösung zwei Arten an Kristallen zu erhalten. Neben kleinen orange Plättchen, die durch eine Einkristallstrukturanalyse als [*i*Pr₃SiAs{BiClCH(SiMe₃)₂}]₂ (**21**) identifiziert werden konnten, wurden rote Stäbchen der Verbindung [As{BiClCH(SiMe₃)₂}]₂ (**22**) erhalten. Versuche zur Trennung der zwei unterschiedlichen Verbindungen in unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln scheiterten an der schlechten Löslichkeit und der hohen Empfindlichkeit in Lösung. Daher konnten keine weiterführenden spektroskopischen Experimente durchgeführt werden.

Die Molekülstruktur von **21** ist analog zu Verbindung **20**, jedoch mit einer *i*Pr₃Si-Gruppe anstelle eines *t*Bu₂PhSi-Bausteins. Die Strukturlösung und -verfeinerung wurde in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* durchgeführt. Das zentrale Strukturmotiv ist ein leicht gefalteter AsBi₂Cl-Ring, mit einem stark asymmetrisch, zwischen Bi(1) und Bi(2) μ_2 -koordinierten Chloratom. Das Verhältnis der beiden Bi-Cl-Bindungslängen liegt mit einem Wert von 1.27 im Bereich der Verbindungen **17** und **20**. Sowohl der Bi-As-Bi Bindungswinkel mit 97.2°, als auch die Bindungsabstände der As-Bi-Bindungen (272.2(7) pm - 272.6(7) pm) sind im selben Bereich wie die bereits in Verbindung **20** beschriebenen.

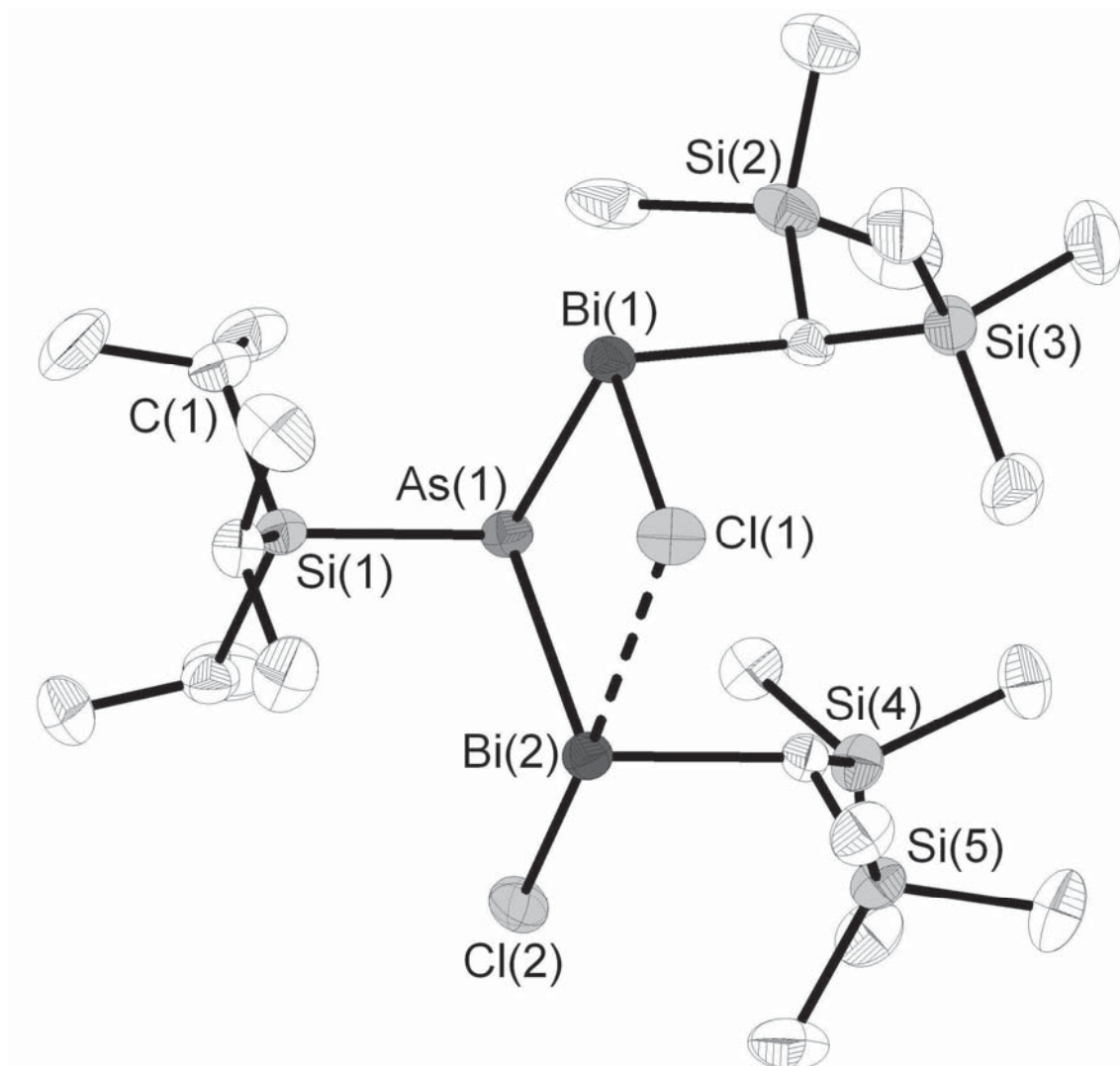


Abbildung 31: Molekülstruktur von **21** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/°: Si(1)-As(1) 239.7(17), As(1)-Bi(1) 272.2(7), As(1)-Bi(2) 272.6(7), Bi(1)-Cl(1) 255.4(14), Bi(2)-Cl(2) 255.5(14), Bi(2)-Cl(1) 325.2(10), Bi(1)-As(1)-Bi(2) 97.30(2), Si(1)-As(1)-Bi(1) 100.47(4), Si(1)-As(1)-Bi(2) 99.57(4), As(1)-Bi(1)-Cl(1) 93.53(4), As(1)-Bi(2)-Cl(2) 93.42(4).

Ohne Nebenprodukte und in deutlich besseren Ausbeuten kann Verbindung $[\text{As}\{\text{BiClCH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ (**22**) durch die Reaktion von $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBiCl}_2$ in Diethylether bei -74°C dargestellt werden. **22** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur kann als Dimerisationsprodukt von Verbindung **21**, unter der formalen Abspaltung von Disilan und As-As-Bindungsknüpfung beschrieben werden. In vorangegangenen Untersuchungen der eigenen Gruppe konnte erfolgreich die Verbindung $[\text{P}_2\{\text{BiClCH}(\text{SiMe}_3)_2\}_4]$ aus der Reaktion von $\text{Me}_3\text{SiPLi}_2$ und 2 Äquivalenten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBiCl}_2$ dargestellt werden.^[50] In Anbetracht dessen ist

die Bildung von **22** nicht überraschend. Ebenfalls entsteht Verbindung **22** in der Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAs}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HCBiCl}_2$. Wie schon bei der Darstellung von Verbindung **18** kann auch in diesem Fall der $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Substituent als Abgangsgruppe dienen. Die arsenanalogue Verbindung zu **18** ist aber auf diesem Syntheseweg nicht zugänglich.

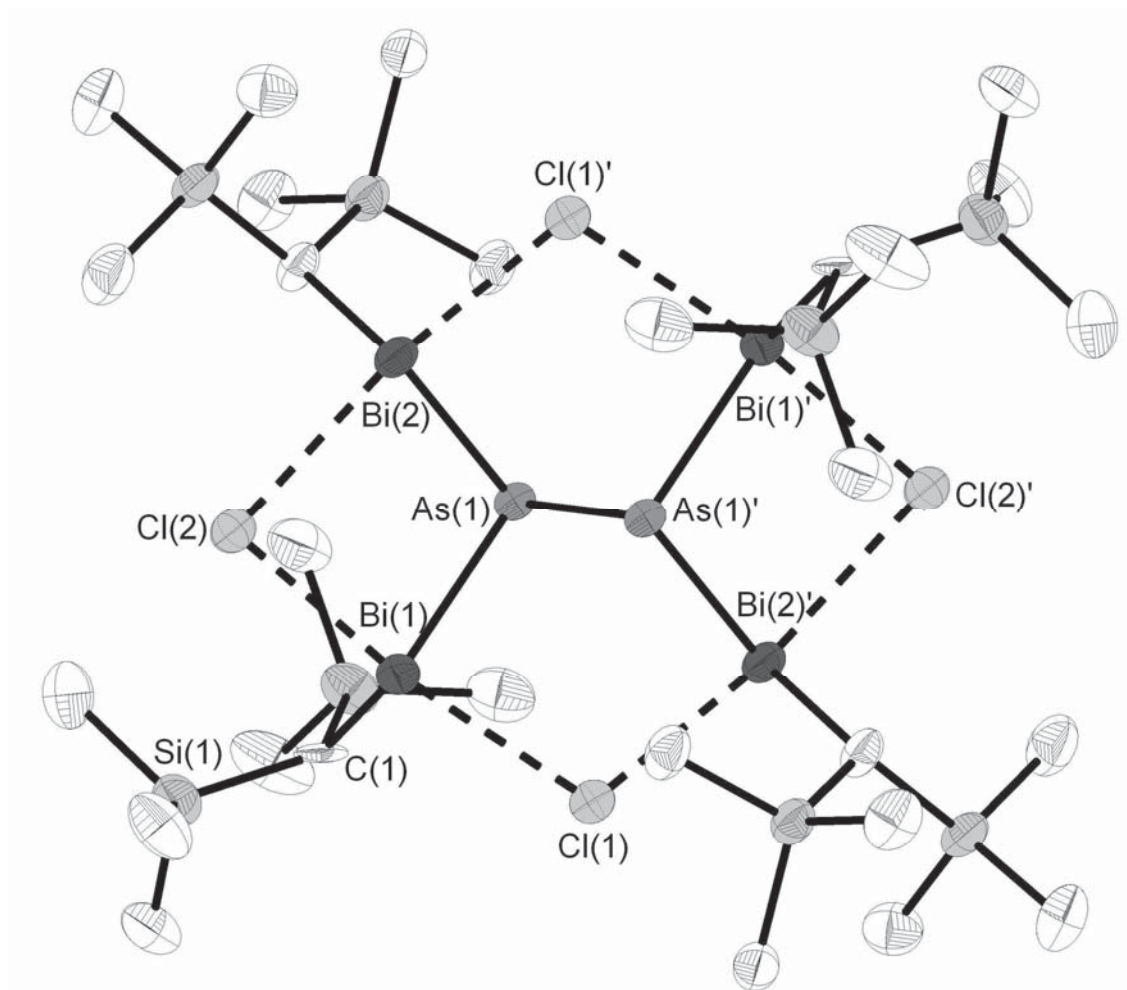


Abbildung 32: Molekülstruktur von **22** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/°: As(1)-As(1)' 245.1(3), Bi-As 272.62(16)-275.32(17), Bi-C 224.5(13)-229.3(13), Bi(1)-Cl(1) 270.7(4), Bi(1)-Cl(2) 291.5(4), Bi(2)-Cl(2) 270.1(4), Bi(2)-Cl(1)' 288.6(4), As(1)'-As(1)-Bi(1) 89.33(8), As(1)'-As(1)-Bi(2) 89.44(8), Bi(1)-As(1)-Bi(2) 90.97(5), Bi(1)-Cl(1)-Bi(2)' 107.99(12), Bi(1)-Cl(2)-Bi(2) 88.09(12), Cl(1)-Bi(1)-Cl(2) 171.12(11), Cl(1)'-Bi(2)-Cl(2) 172.25(11).

Das zentrale Strukturmotiv ist ein planarer Bi_4Cl_4 -Ring mit einer As_2 -Hantel im Zentrum. Die As_2 -Hantel bindet an vier $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBiCl}$ -Fragmente und ist mit einem Torsionswinkel von 144.6° aus der Ebene herausgedreht. Die Bindungswinkel an den Arsenatomen liegen bei ungefähr 90° und geben damit

den Trend zur stärkeren Separation der s- und p-Orbitale bei höheren Perioden wieder. Die Bi-Cl Bindungslänge liegt zwischen 270.7(4) pm und 291.5(4) pm und ist damit deutlich weniger asymmetrisch als in den Verbindungen **20** und **21**.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit und schnellen Zersetzung gelang lediglich die Aufzeichnung eines ^1H -NMR-Spektrums. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben den Protonen der tertiären C-Atome bei 0.97 ppm auch zwei Signale bei 0.38 ppm und 0.48 ppm, die auf die unterschiedliche Orientierung der SiMe_3 -Gruppen hinweisen.

3.5 Binäre Gruppe 16 -Molekülverbindungen

3.5.1 Untersuchungen zur Reaktion gemischt silylierter Tellurverbindungen mit MCl_2 ($M = Sn, Pb$)

Nach der erfolgreichen Darstellung von Gruppe 14/15 (Kapitel 3.3.4) und Interpnikogenverbindungen (Kapitel 3.4) durch Umsetzung von gemischt silylierten Pnikogenverbindungen mit Metallchloriden, galt es zu überprüfen ob eine analoge Reaktionsführung von gemischt silylierten Tellurverbindungen mit Metallchloriden ebenfalls zur Bildung binärer Molekülverbindungen führt.

Die Reaktion von zwei Äquivalenten $tBu_2PhSiTeSiMe_3$ mit $SnCl_2$ in Diethylether führt bei $-74^\circ C$ zu einer orangen Lösung. Nach Aufkonzentrieren der Reaktionslösung kann nach wenigen Tagen ein gelber Niederschlag isoliert werden. Nach dem Umkristallisieren aus Toluol können gelbe Nadeln erhalten werden. Eine Strukturlösung und -verfeinerung in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ zeigt die Verbindung $[(tBu_2PhSiTe)_4Sn_2]$ (**23**) mit vier Molekülen in der Elementarzelle.

Die Molekülstruktur lässt sich durch eine Dimerisation zweier $(tBu_2PhSiTe)_2Sn$ -Baueinheiten beschreiben. Daraus resultiert ein Sn-Te-Vierring mit zwei exocyclischen, zueinander *cis*-ständigen $tBu_2PhSiTe$ -Gruppen. Die Silylreste der verbrückenden Telluratome stehen ebenfalls *cis* zueinander, aber in *trans*-Stellung zu den exocyclischen Telluratomen. Aufgrund des freien Elektronenpaares am Zinnatom sind die terminalen Silyltellurangruppen stark abgewinkelt. Im Gegensatz dazu steht die Verbindung $[(Me_3Si)_3SiTe]_2Zn$ mit gleichem Strukturmotiv. Aufgrund des fehlenden freien Elektronenpaares ergeben sich dabei aber annähernd planar koordinierte Zn-Atome.^[93] Der Sn_2Te_2 -Kern weist eine *butterfly*-Faltung entlang der Te(1)-Te(2)-Achse mit einem Faltungswinkel von $137.71(2)^\circ$ auf. Die Sn-Te-Sn Winkel im Vierring liegen bei 89.9° während die Te-Sn-Te-Winkel im Schnitt einen Wert von 81.4° aufweisen. Eine geringfügig stärkere Verzerrung des Sn_2Te_2 -Kerns weist die analoge Verbindung $[(Me_3Si)_3SiTe]_2Sn$ auf (Sn-Te-Sn 91.6° ; Te-Sn-Te 78.7°).^[66] Die Betrachtung der Winkel am Sn-Atom (Te(1)-Sn(1)-Te(2) $81.39(1)$; Te(1)-Sn(1)-Te(4) $93.42(1)$; Te(2)-Sn(1)-Te(4) $88.95(1)$) lässt auf einen hohen

p-Charakter dieser Bindungen schließen. Dieser niedrige Hybridisierungsgrad wird bevorzugt von schweren Metallen wie Sn eingehalten, bei welchen das Orbital des freien Elektronenpaares zunehmend s-Charakter bekommt. Die Sn-Te-Bindungslängen des Sn_2Te_2 -Kerns weisen mit Werten von 294.1(6) pm - 299.1(39) pm auf eine starke delokalisierung der Elektronen im Ring hin. Vergleiche mit anderen Ringverbindungen wie etwa dem $(t\text{Bu}_2\text{SnTe})_2$ (275.6 pm) zeigen eine erhebliche Bindungslängenaufweitung. Wie erwartet sind die Bindungslängen zu den terminalen Telluratomen mit 282.0(1) pm bis 283.1(4) pm deutlich kürzer und liegen damit im Bereich der für Sn-Te-Bindungen üblichen Werte wie beispielsweise in der Verbindung $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}\}_2\text{Sn}]_2$ (280.0 pm).

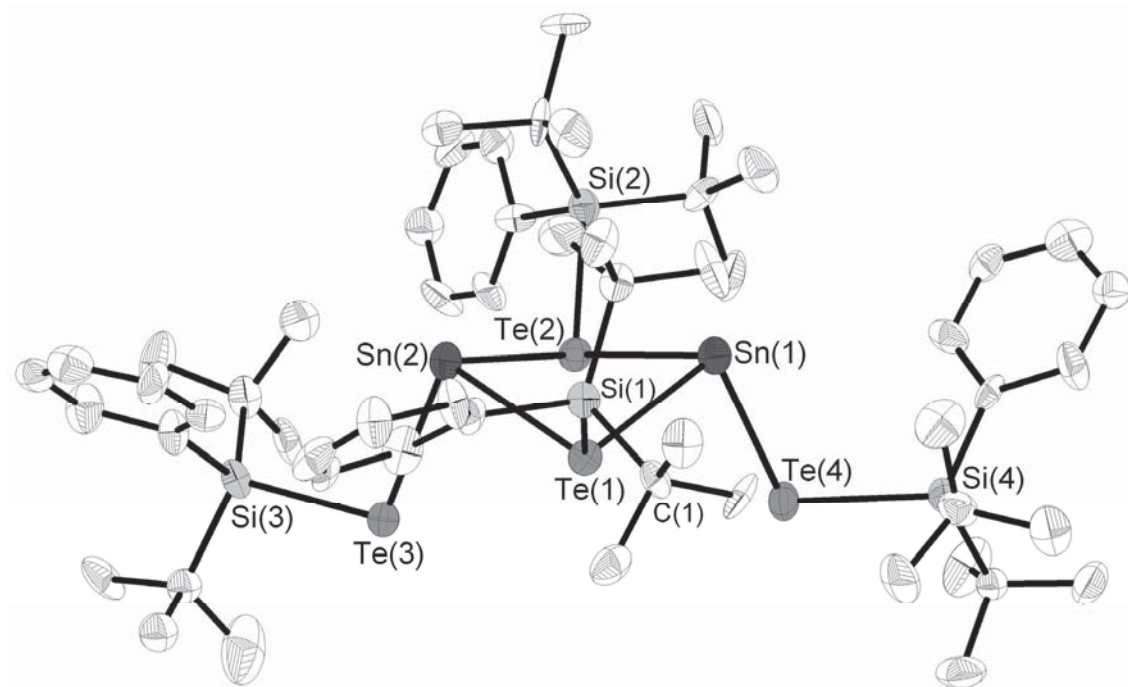


Abbildung 33: Molekülstruktur von **23** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/°: Sn(1)-Te(1) 299.1(30); Sn(1)-Te(2) 294.1(6); Sn(2)-Te(1) 295.5(5); Sn(2)-Te(2) 297.1(35); Sn(2)-Te(3) 283.1(4); Sn(1)-Te(4) 282.0(1); Te-Si 252.1(14)-255.5(36); Sn(1)-Te(1)-Sn(2) 89.64(1); Sn(1)-Te(2)-Sn(2) 90.30(1); Te(1)-Sn(2)-Te(2) 81.47(1); Te(1)-Sn(1)-Te(2) 81.39(1); Te(1)-Sn(1)-Te(4) 93.42(1); Te(1)-Sn(2)-Te(3) 87.90(1); Sn(1)-Te(4)-Si(4) 104.16(1); Sn(2)-Te(3)-Si(3) 101.92(1); Sn(1)-Te(1)-Te(2)-Sn(2) 137.71(2).

NMR-Spektroskopische Untersuchungen bei Raumtemperatur zeigen lediglich eine Art von Silyltellurangruppen und nicht wie erwartet, Signale der zyklischen und terminalen Positionen. Ähnliche Effekte konnten bereits in der Verbindung $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}\}_2\text{Sn}]_2$ beobachtet werden.^[66] Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein

Singulett bei -715.0 ppm und das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ebenfalls ein Singulett bei 34.7 ppm. Im ^1H -NMR-Experiment findet sich neben den Phenylsignalen auch ein Singulett der *tert*-Butylgruppen bei 1.29 ppm. Tieftemperatur-NMR-Messungen deuten durch das Koaleszenzverhalten der Phenyl- und *tert*-Butylsignale auf eine Bindungsverschiebung in Lösung hin. In Toluol- d_8 tritt Koaleszenz bei -3°C auf. Bei höheren Temperaturen kann ein schneller Austausch beobachtet werden, wodurch die Raumtemperatur-Spektren erklärt werden können. Eine nahezu vollständige Aufspaltung mit $\delta\nu = 76$ Hz kann bei -70°C erreicht werden. Daraus ergibt sich in erster Näherung eine Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{Koal.}} = 168.7$ Hz. Durch die Eyring-Gleichung kann dann eine rasche Abschätzung der Energiebarriere durchgeführt werden. Für den Austausch der $t\text{Bu}_2\text{PhSiTe}$ -Gruppe ergibt sich demnach $\Delta G^\ddagger = 54.34$ kJ/mol.

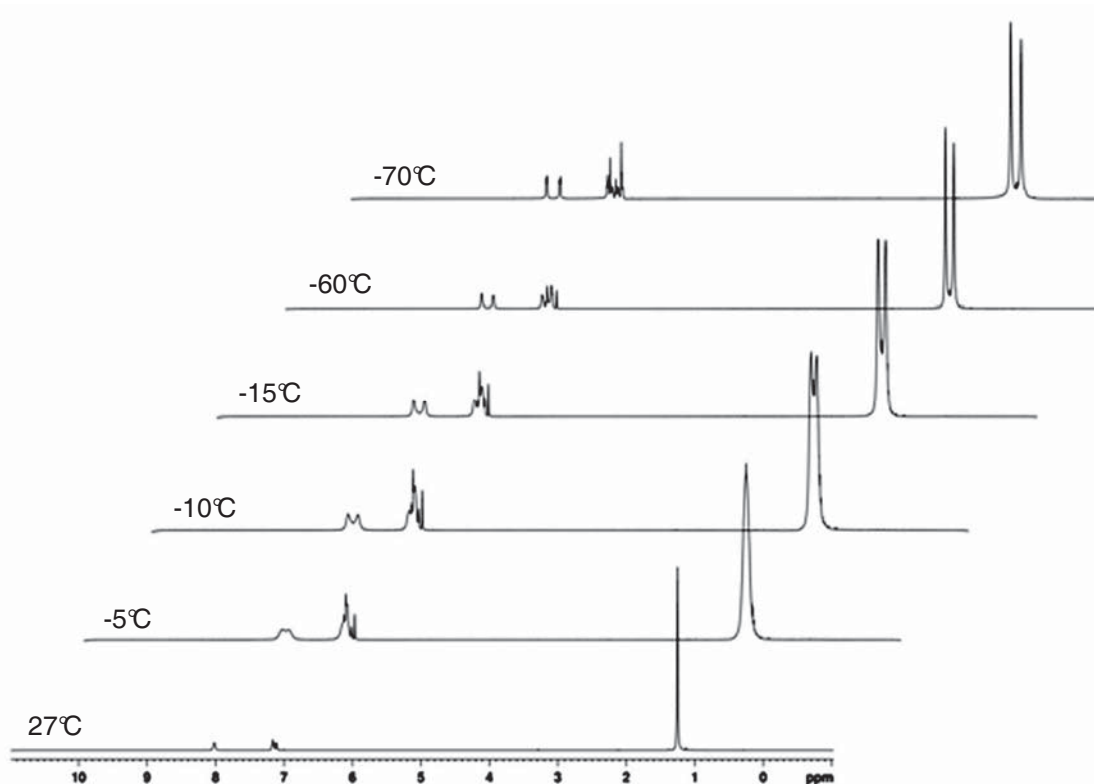


Abbildung 34: ^1H -NMR-Spektren von Verbindung **23** bei verschiedenen Temperaturen.

In analoger Weise zu Verbindung **23** führt die Reaktion von zwei Äquivalenten $t\text{Bu}_2\text{PhSiTeSiMe}_3$ mit PbCl_2 in Diethylether bei -74°C zu einer orangen Lösung. Nach wenigen Tagen scheiden sich bei -35°C orange Nadeln der Verbindung $[(t\text{Bu}_2\text{PhSiTe})_4\text{Pb}_2]$ (**24**) ab. Die Strukturklärung und -verfeinerung erfolgt in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle.

Das Strukturmotiv ist analog Verbindung **23** und besteht aus einem Pb_2Te_2 -Ring mit zwei *cis*-ständigen exozyklischen $t\text{Bu}_2\text{PhSiTe}$ -Gruppen. Der Pb_2Te_2 -Kern zeigt eine *butterfly*-Struktur mit einem Faltungswinkel von 138.36° entlang der $\text{Te}(1)\text{-Te}(3)$ -Achse. Die Pb-Te-Pb Winkel im Vierring liegen bei 90.1° während die Te-Pb-Te -Winkel im Schnitt einen Wert von 81.6° aufweisen. Äquivalente Werte werden bei Verbindung **23** beobachtet. Ein Vergleich der Pb-Te -Bindungslängen im Vierring ($302.9(28)$ pm - $304.1(53)$ pm) lässt ebenfalls auf eine starke delokalisierung der Bindungselektronen schließen und zeigen eine deutlich Bindungsaufweitung im Vergleich zur Summe der Kovalenzradien von Pb und Te mit 284 pm. Deutlich kürzer sind die Bindungslängen zu den terminalen Te -Atomen, die mit durchschnittlich 289.4 pm aber immer noch länger als die Summe der Kovalenzradien ausfallen.

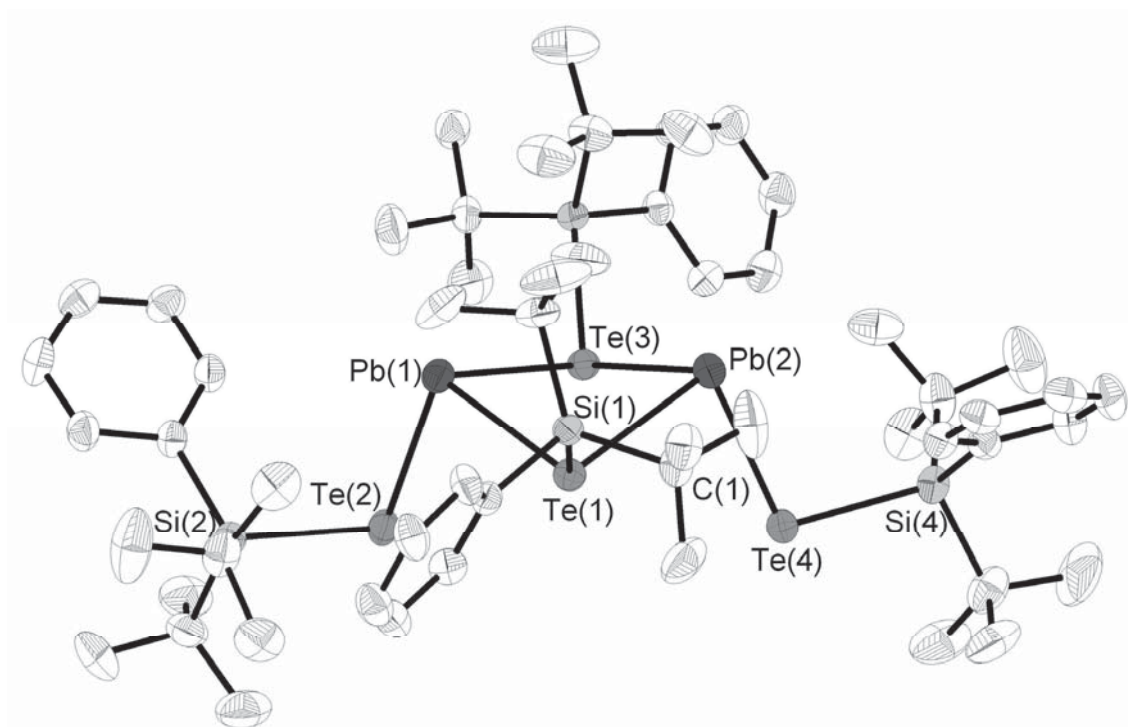


Abbildung 35: Molekülstruktur von **24** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/ $^\circ$: $\text{Pb}(1)\text{-Te}(1)$ $304.1(53)$; $\text{Pb}(2)\text{-Te}(1)$ $302.9(28)$; $\text{Pb}(2)\text{-Te}(3)$ $303.5(16)$; $\text{Pb}(1)\text{-Te}(3)$ $303.2(23)$; $\text{Pb}(1)\text{-Te}(2)$ $288.8(27)$; $\text{Pb}(2)\text{-Te}(4)$ $289.6(32)$; Te-Si $251.4(22)\text{-}254.9(53)$; $\text{Te}(1)\text{-Pb}(1)\text{-Te}(3)$ $81.57(1)$; $\text{Te}(1)\text{-Pb}(2)\text{-Te}(3)$ $81.72(1)$; $\text{Pb}(1)\text{-Te}(3)\text{-Pb}(2)$ $90.06(1)$; $\text{Pb}(1)\text{-Te}(1)\text{-Pb}(2)$ $90.01(1)$; $\text{Te}(1)\text{-Pb}(1)\text{-Te}(2)$ $91.16(2)$; $\text{Te}(3)\text{-Pb}(1)\text{-Te}(2)$ $88.18(1)$; $\text{Pb}(1)\text{-Te}(3)\text{-Te}(1)\text{-Pb}(2)$ $138.36(3)$.

Die NMR-Spektroskopischen Untersuchungen bei Raumtemperatur zeigen analog zu Verbindung **23** nur Signale die auf das Vorliegen einer Art an $t\text{Bu}_2\text{PhSiTe}$ -Gruppen hinweisen. Bei tiefen Temperaturen kann jedoch kein

Koaleszenzverhalten beobachtet werden, sondern im Falle der *tert*-Butyl-Gruppen das Auftreten von zwei weiteren Signalen, die bei tiefen Temperaturen an Intensität zunehmen. Dies deutet nicht auf einen schnellen Bindungswechsel wie in Verbindung **23** hin, sondern auf ein Gleichgewicht zwischen der monomeren Spezies bei Raumtemperatur und der dimeren Spezies bei tiefen Temperaturen. Möglicherweise ist dies eine Konsequenz von schwächeren sekundären Pb-Te-Wechselwirkungen. Weitere NMR-Spektroskopischen Experimente zeigen im Fall des ^{125}Te -NMR-Spektrums ein etwas zu höherem Feld verschobenes Signal in Form eines Singulett bei -860.5 ppm im Vergleich zu **23**. Dieser Trend setzt sich im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weiter fort und zeigt ebenfalls ein Singulett bei 25.7 ppm.

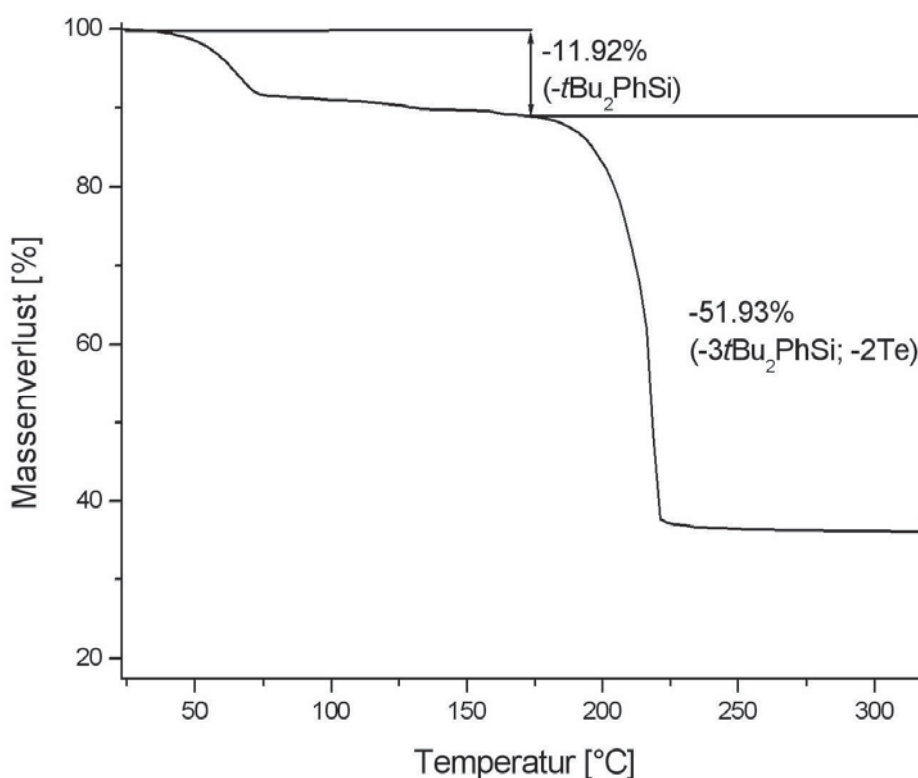


Abbildung 36: Massenverlust der Verbindung **24** im thermogravimetrischen Experiment.

Thermogravimetrische Untersuchungen zeigen eine zweistufige Zersetzung. Nach Abspaltung einer Silylgruppe (Massenverlust gemessen: 11.92%, berechnet: 12.17%), werden in einer zweiten Stufe drei weitere Silylgruppen und zwei Äquivalente Tellur abgespalten (Massenverlust gemessen: 51.93%, berechnet: 50.68%). Dies lässt auf die Bildung der binären Phase PbTe schließen. Damit besteht die Möglichkeit Verbindung **24** als *Single-Source*

Precursor zur Darstellung von dünnen Filmen mit thermoelektrischen Eigenschaften zu nutzen.^[79]

Wird der sterische Anspruch der Silylgruppen am Telluratom erhöht, entsteht bei der Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTeSiMe}_3$ mit SnCl_2 bei -74°C in Diethylether, eine tiefrote Lösung. Nach wenigen Tagen kristallisiert die Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_4\text{Te}_2\text{Sn}_4$ (**25**) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle.

Verbindung **25** zeigt nicht wie erwartet die Struktur der bereits literaturbekannten Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_4\text{Sn}_2$ die aus der Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTeH}$ mit der Brønstedt-Base $\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ erhalten werden kann, sondern einen Te_6Sn_4 -Mehrkernkomplex mit vier terminalen Silylgruppen. Die Struktur kann ausgehend von einem planaren Sn_2Te_2 -Ring beschrieben werden, an welchem die Silylreste der Telluratome durch $\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}\}_2\text{Sn}$ -Fragmente ersetzt werden. Der $\text{Sn}(2)\text{-Te}(3)\text{-Sn}(2)'$ -Bindungswinkel beträgt $89.29(1)^\circ$ und der $\text{Te}(3)\text{-Sn}(2)\text{-Te}(3)'$ -Winkel $90.71(1)^\circ$. Die geringe Abweichung der Winkel von 90° des planaren Sn_2Te_2 -Kerns weist ebenso wie die annähernd gleiche Sn-Te-Bindungslängen mit Werten von $290.3(8)$ pm und $292.6(2)$ pm auf einen hohen Delokalisierungsgrad der Sn-Te-Bindung hin. Die Sn-Te-Bindungslängen der terminalen $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}$ -Gruppen sind mit Werten von $286.2(1)$ pm und $288.6(9)$ pm erwartungsgemäß kürzer. Vergleiche mit Verbindung **25** (terminale Sn-Te-Bindungslänge 282.5 pm) und der Summe der Sn-Te-Kovalenzradien (277.0 pm) zeigen aber immer noch eine deutliche Bindungslängenvergrößerung. Neben den kovalenten Bindungen im Molekül können weitere Wechselwirkungen zwischen $\text{Te}(2)$ und $\text{Sn}(2)'$ als auch $\text{Te}(1)$ und $\text{Sn}(2)$ beobachtet werden. Mit Abständen der Sn-Te-Kontakte von $313.6(23)$ pm und $330.4(8)$ pm liegen diese im Bereich zwischen kovalenten (277.0 pm) und den van der Waals-Wechselwirkungen (423.0 pm).

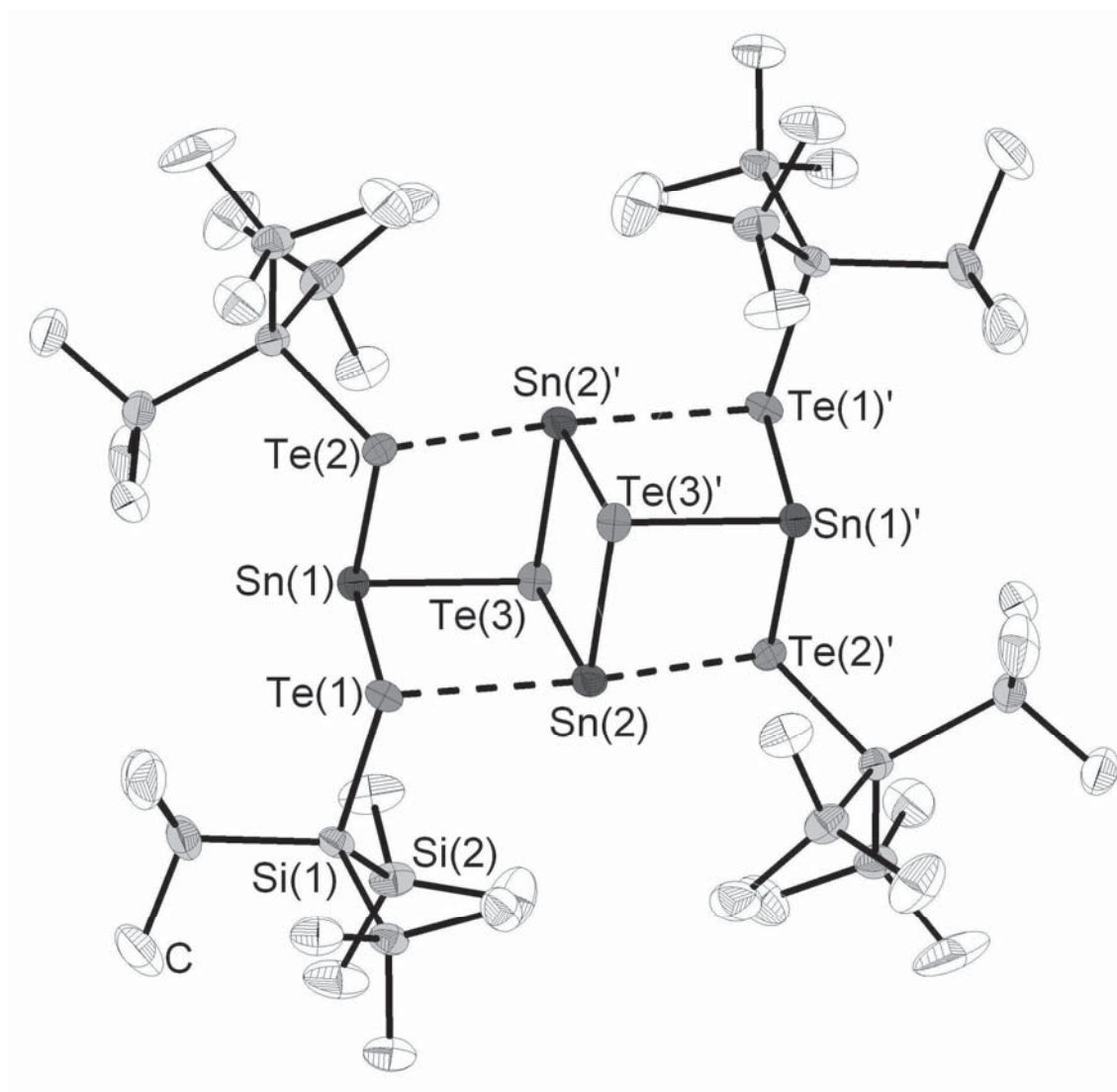


Abbildung 37: Molekülstruktur von **25** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/°: Sn(1)-Te(1) 286.2(1); Sn(1)-Te(2) 288.6(9); Sn(1)-Te(3) 296.1(9); Sn(2)-Te(3) 290.3(8); Sn(2)-Te(3)' 292.6(2); Te-Si 253.5(2)-253.9(36); Te(1)-Sn(1)-Te(2) 83.72(1); Te(1)-Sn(1)-Te(3) 96.52(1); Te(2)-Sn(1)-Te(3) 94.96(1); Sn(1)-Te(3)-Sn(2) 87.62(1); Sn(1)-Te(3)-Sn(2)' 90.10(1); Te(3)-Sn(2)-Te(3)' 90.71(1); Sn(2)-Te(3)'-Sn(2)' 89.29(1).

Der große Organosilylrest kann neben der Funktion einer Schutzgruppe auch als Abgangsgruppe dienen. Formal kann damit der $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Rest ähnlich der Me_3Si -Gruppe mit Halogenidionen abstrahiert werden.

NMR-Spektroskopische Untersuchungen belegen die Ergebnisse aus der Einkristallstrukturanalyse. So zeigt das ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett bei 0.42 ppm, während im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Signale der Silylreste beobachtet werden. In Massenspektroskopischen Experimenten kann das Ditellan $[\text{hyp}_2\text{Te}_2]^+$ bei 750.1 m/z indiziert werden. Weiterhin können Signale

beobachtet werden, die auf die Abspaltung der $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}$ -Gruppen und Me_3Si -Fragmente hinweisen.

Binäre Cluster- und Käfigverbindungen mit mehr Metall/Element-Bindungen als Metall/Ligand-Bindungen sind ideale Verbindungen um einen tieferen Einblick in das Grenzgebiet zwischen Molekül und binärer Festphase zu erlangen. Weiterhin ist es möglich, mehr Verständnis zur Bildung von binären Phasen auf molekularer Ebene zu erlangen. Während Verbindung **23** als Dimer zweier $(t\text{Bu}_2\text{PhSiTe})_2\text{Sn}$ -Einheiten zu verstehen ist, kann in Verbindung **25** der Einbau eines zusätzlichen Sn_2Te_2 -Fragmentes unter Silylabspaltung beobachtet werden. In Verbindung **25** kann bereits ein Auszug aus der Struktur des kubischen SnTe beobachtet werden, welches in der NaCl-Struktur kristallisiert.

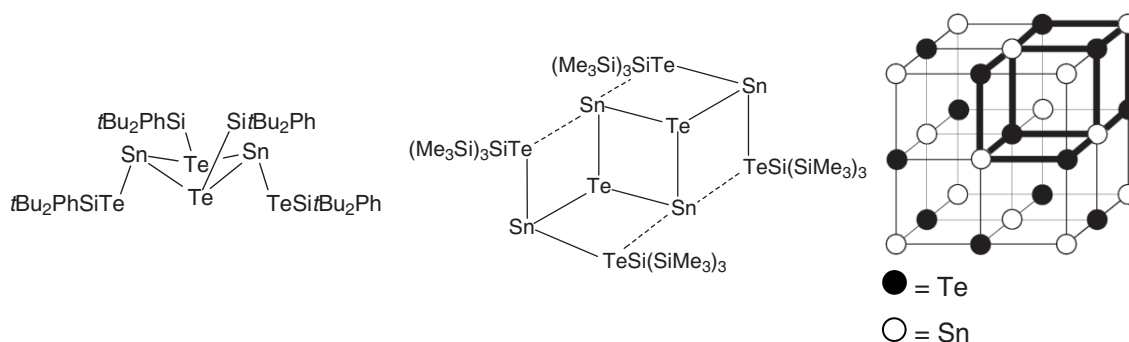


Abbildung 38: Vergleich der Molekülstrukturen von **23** und **25** mit einem Auszug aus der Struktur des SnTe . Die hervorgehobenen Linien der SnTe -Struktur zeigen das Strukturmotiv von Verbindung **25**.

3.5.2 Untersuchungen zur Reaktion gemischt silylierter Tellurverbindungen mit BiCl_3 und RBiCl_2 ($R = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$)

Molekulare Verbindungen der Elemente Bismut und Tellur sind in jüngster Vergangenheit im Interesse der Forschung aufgrund Ihrer potentiellen Anwendung als Vorläufer für Bi_2Te_3 . Durch die Reaktion von $t\text{Bu}_2\text{PhSiTeSiMe}_3$ mit BiCl_3 bei -74°C in Diethylether gelangt man zu einer tiefen Lösung. Nach Aufkonzentrieren der verbleibenden Lösung, können bei -35°C rote Kristalle der Bismut-Tellur-Verbindung $[\{t\text{Bu}_2\text{PhSiTe}\}_3\text{Bi}]$ (**26**) erhalten werden. **26** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle.

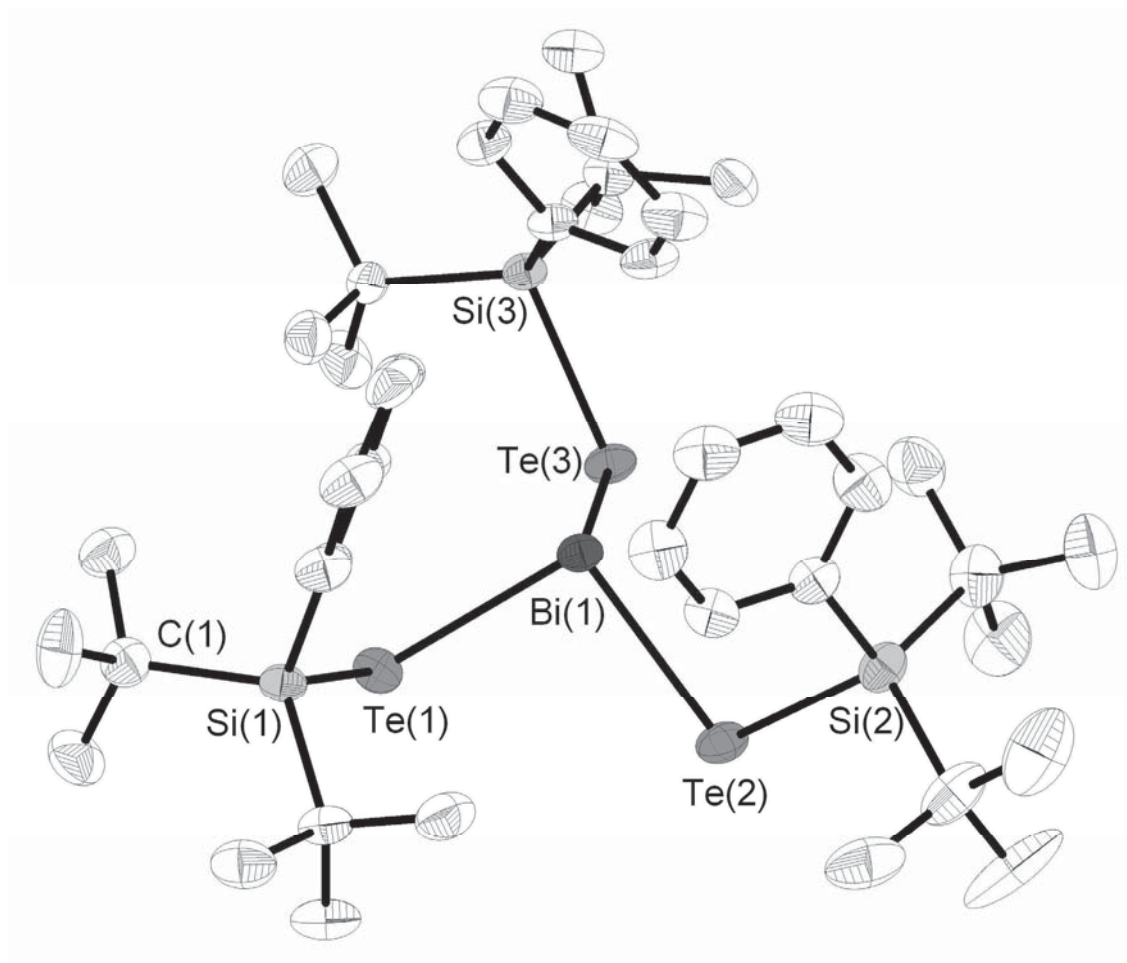


Abbildung 39: Molekülstruktur von **26** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/°: Bi-Te 285.9(39)-286.5(35); Te-Si 252.9(42)-254.3(40); Te(1)-Bi(1)-Te(2) 94.35(1); Te(2)-Bi(1)-Te(3) 94.34(1); Te(3)-Bi(1)-Te(1) 94.09(1); Bi(1)-Te(1)-Si(1) 101.11(1); Bi(1)-Te(2)-Si(2) 94.24(1); Bi(1)-Te(3)-Si(3) 99.81(2).

Die Molekülstruktur besteht aus einem dreifach koordinierten Bismutatom an der Spitze einer trigonalen Pyramide. Die basalen Ecken der Pyramide sind mit drei $t\text{Bu}_2\text{PhSiTe}$ -Fragmenten besetzt. Die Winkelsumme am Bismutatome liegt bei 282.8° und ist vergleichbar mit der Bismutselenolatoverbindung $(\text{PhSe})_3\text{Bi}$ (282.1°).^[94] Eine Erklärung für diese Struktur ist, dass die 6p Orbitale des Bismuts zur Bindung mit den $t\text{Bu}_2\text{PhSiTe}$ -Fragmenten wechselwirken, während das verbleibende nichtbindende Elektronenpaar ausgeprägten s-Charakter besitzt. Die Phenylringe der Substituenten zeigen zur Spitze der trigonalen Pyramide und sind zum Bismutatome ausgerichtet, was auf eine Lewis-Säure-Base Wechselwirkung zwischen den Phenylringen und dem Bi-Atom hinweist. Die Einbeziehung der intramolekularen π -Wechselwirkungen zwischen dem Metallzentrum und den Phenylringen führen zu einer Erhöhung der

Koordinationszahl am Bismutatatom. Ähnliche Effekte können bereits in der Verbindung $\text{Bi}(\text{OCPh}_3)_3$ beobachtet werden.^[95] Die Bi-Te-Bindungslängen liegen zwischen 285.9(39) pm und 286.5(35) pm und entsprechen der Summe der Kovalenzradien von Bi-Te mit 286 pm.^[89]

Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt unerwarteter Weise zwei Signale bei 26.0 ppm und 29.3 ppm mit einer $^1J_{\text{Si,Te}}$ -Kopplungskonstante von 64 Hz. Dies geht möglicherweise auf zwei diastereomere Moleküle in Lösung zurück. Bei der Verbindung $(i\text{Pr}_3\text{Si})_3\text{P}$ wurde dieser Effekt bereits beschrieben und zeigt eine temperaturabhängige Koaleszenz.^[96] Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben den Phenylsignalen zwei Signale bei 1.25 ppm und 1.28 ppm der chemisch nicht äquivalenten Arten an *tert*-Butylgruppen. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigt diese Vermutung und zeigt neben den Signalen der Phenylgruppen im aromatischen Bereich, zwei Signalsätze bei 23.6 ppm und 24.0 ppm für die tertiären C-Atome und bei 30.5 ppm und 30.6 ppm für die Methylgruppen der *tert*-Butylgruppen.

Die Reaktion von $t\text{Bu}_2\text{PhSiTeSiMe}_3$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBiCl}_2$ bei -74°C in Diethylether führt zu einer tiefroten Lösung. Nach Abtrennen des entstandenen elementaren Bismuts und Aufkonzentration der verbleibenden Lösung können bei -35°C rote verzwilligte Nadeln erhalten werden. Das Streubild zeigt neben einem Teil scharfer Reflexe auch einen Teil aufgespaltener Reflexe, die auf eine nicht meroedrische Verzwilligung mit mehreren Domänen hinweisen. Über die HKLF5-Routine des SHELX-97-Programmpackets wurden den hkl-Werten die einzelnen Beiträge der unterschiedlichen Domänen zugeordnet.^[97] Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgt anschließend in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$.

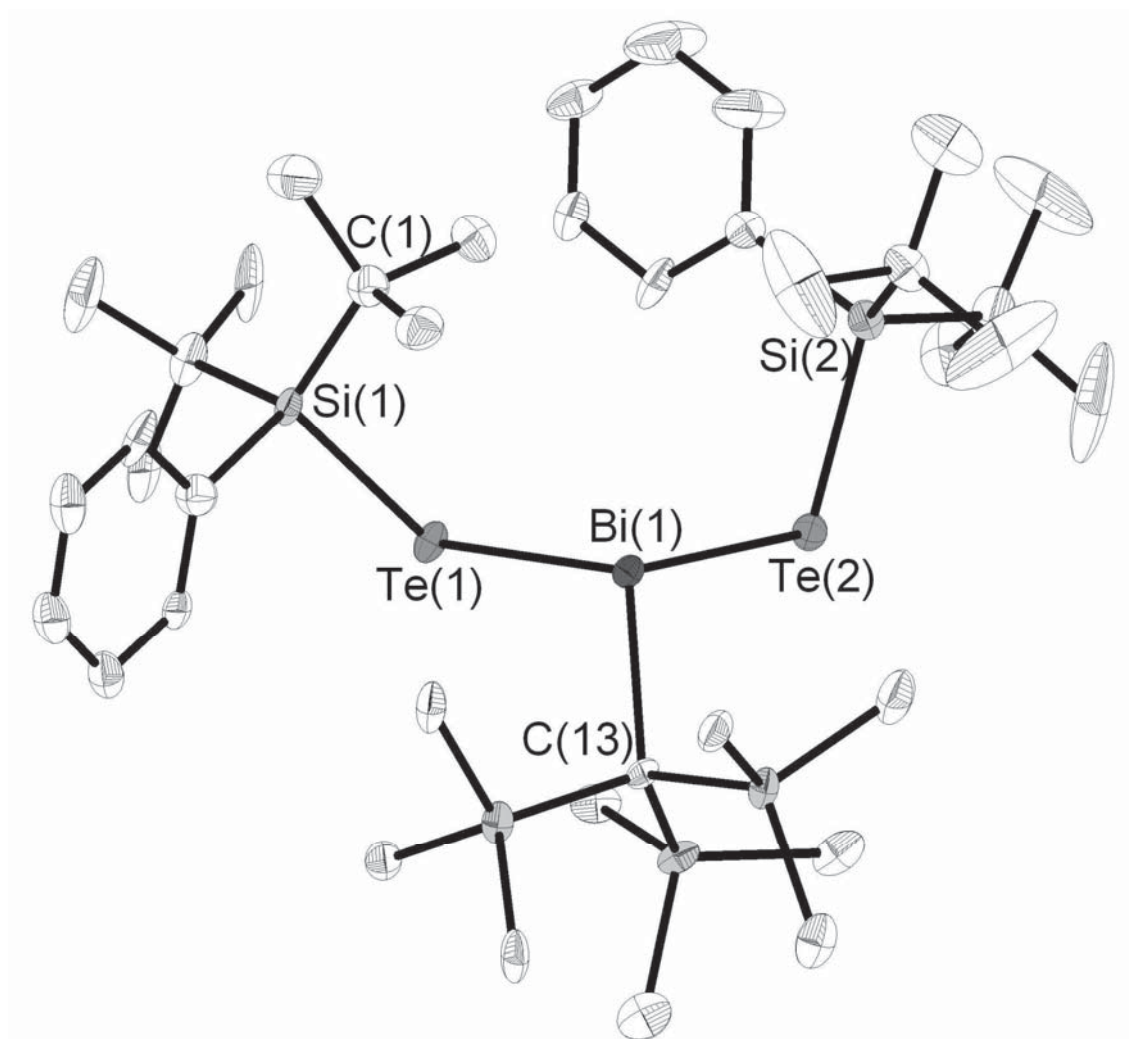


Abbildung 40: Molekülstruktur von **27** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/°: Bi-Te 289.1-289.6; Te-Si 252.1(7) -252.8(7); Bi(1)-C(13) 233.8(8); Te(1)-Bi(1)-Te(2) 97.43(2); Te(1)-Bi(1)-C(13) 103.06(2); Te(2)-Bi(1)-C(13) 99.68(2); Bi(1)-Te(1)-Si(1) 107.09(6); Bi(1)-Te(2)-Si(2) 109.12(7).

Das Molekül besteht aus einem trigonal pyramidal umgebenen Bismutatome. Die basalen Ecken der Pyramide sind mit zwei $t\text{Bu}_2\text{PhSiTe}$ -Fragmenten und der siliziumorganischen $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ -Gruppe besetzt. Während in Verbindung **26** intramolekulare Wechselwirkungen zur Erhöhung der Koordinationszahl am Bismutatome beobachtet werden können, finden sich in **27** weder intra- noch intermolekulare Wechselwirkungen. Die Winkelsumme am Bismutatome liegt bei 300° und ist deutlich größer als beispielsweise in Verbindung **26** (Winkelsumme 282°). Möglicherweise ist dies ein Resultat der unterschiedlichen Kovalenzradien von Te (138 pm) und C (78 pm, sp^3), wodurch der Organosilylrest das Bi(1)-Atom stärker abschirmt. Der Bi(1)-C(13)-Bindungsabstand beträgt 233.8(8) pm, während die Bi-Te-Bindungslängen

Werte von 289.1(7) pm und 289.6(7) pm annehmen. Dies begünstigt die Abflachung der Pyramide. Die Bi-Te-Bindungslängen sind geringfügig länger als die Summe der Kovalenzradien von Bi-Te mit 286 pm^[89], aber im Bereich der durch Breunig et al. beschriebenen Verbindung [Te{Bi(CH(SiMe₃)₂)₂}₂] (287.2 pm - 288.9 pm)^[70].

Das ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum zeigt zwei Singulets; bei 0.9 ppm das Signal des siliziumorganischen Restes am Bismutatatom und bei 26.1 ppm das Signal der *t*Bu₂PhSiTe-Fragmente. Das ¹H-NMR-Spektrum weist die Signale der Me₃Si-Gruppen bei 0.45 ppm, die Signale der *tert*-Butylgruppen bei 1.21 ppm und 1.28 ppm, als auch die Phenylsignale auf.

Die Umsetzung von (Me₃Si)₃SiTeSiMe₃ mit (Me₃Si)₂CHBiCl₂ bei -74°C in Tetrahydrofuran führt zu einer tiefroten, lichtempfindlichen Lösung. Nach Abtrennen des entstandenen elementaren Bismuts und Aufkonzentration der verbleibenden Lösung können bei -35°C rote Kristalle in guten Ausbeuten erhalten werden. Die Bismut-Tellur-Verbindung [{(Me₃Si)₃SiTe}₂BiCH(SiMe₃)₂] (**28**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* mit vier Molekülen in der Elementarzelle.

Die Molekülstruktur besteht aus einem dreifach koordinierten Bismutatatom an der Spitze einer trigonalen Pyramide. Die basalen Ecken der Pyramide sind mit zwei (Me₃Si)₃SiTe-Fragmenten und der siliziumorganischen (Me₃Si)₂CH-Gruppe besetzt. Die Winkelsumme am Bismutatatom liegt bei 299° und ist deutlich größer als beispielsweise in Verbindung **28** (Winkelsumme 282°). Eine mögliche Erklärung liegt im sterischen Druck des Organosilylrestes am Bismutatatom begründet. Der Abstand Bi-C(19)-Abstand beträgt 231.6(7) pm, während die Bi-Te-Bindungslängen zwischen 283.8(8) pm und 286.2(8) pm liegen, wodurch eine Abflachung der Pyramide begünstigt ist. Die Bi-Te-Bindungslängen im Molekül sind geringfügig kürzer als in der durch Breunig et al. beschriebenen Verbindung [Te{Bi(CH(SiMe₃)₂)₂}₂] (287.2 pm - 288.9 pm)^[70], als auch in Verbindung **27** (289.1(7) pm - 289.6(7) pm).

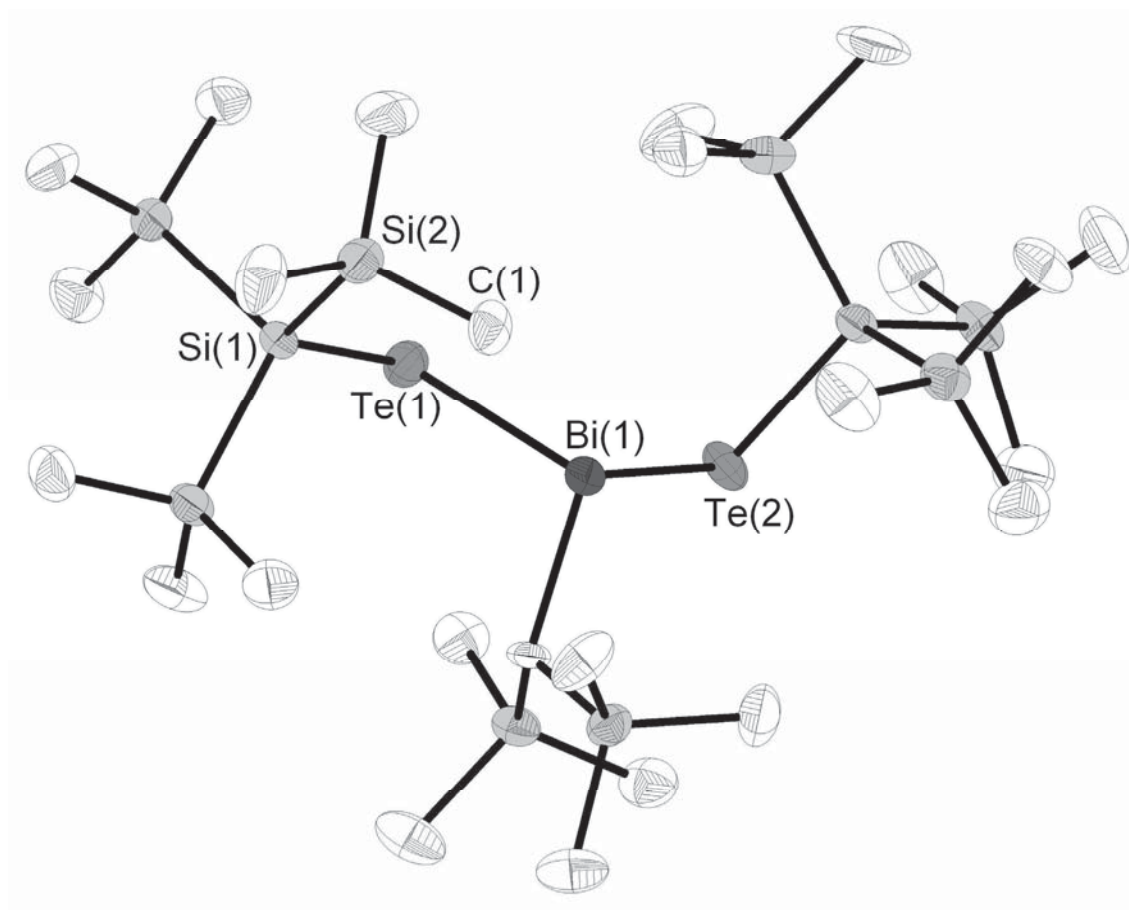


Abbildung 41: Molekülstruktur von **28** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/°: Bi(1)-Te(1) 286.8(8), Bi(1)-Te(2) 283.8(8), Bi(1)-C(19) 231.6(7), Te-Si 253.5(2)-253.6(3), Si(1)-Si(2) 235.2(3), Te(1)-Bi(1)-Te(2) 96.49(3), Si(1)-Te(1)-Bi(1) 101.56(6), Si(5)-Te(2)-Bi(1) 98.27(6), Te(1)-Bi(1)-C(19) 102.2(2), Te(2)-Bi(1)-C(19) 100.6(2).

NMR- und Massenspektroskopische Experimente belegen die Daten aus der Einkristallstrukturanalyse. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei -761.7 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum kann bei 0.35 ppm das Signal der $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Reste, bei 0.45 ppm das Signal der Me_3Si -Gruppen am *Bis*-(trimethylsilylmethan)-Fragment und bei 1.23 ppm die Resonanz des Protons am zentralen C-Atoms der *Bis*-(trimethylsilylmethan)-Gruppe beobachtet werden. Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigt bei -99.5 ppm, -8.4 ppm und 5.1 ppm die erwarteten Signale. Das Massenspektrum weist das Molekülsignal $[\text{M}^+]$ bei 1120 m/z auf und zeigt Signale die auf die Bildung von $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}\}_2^+]$ als auch die Abspaltung der Silylgruppen hinweisen.

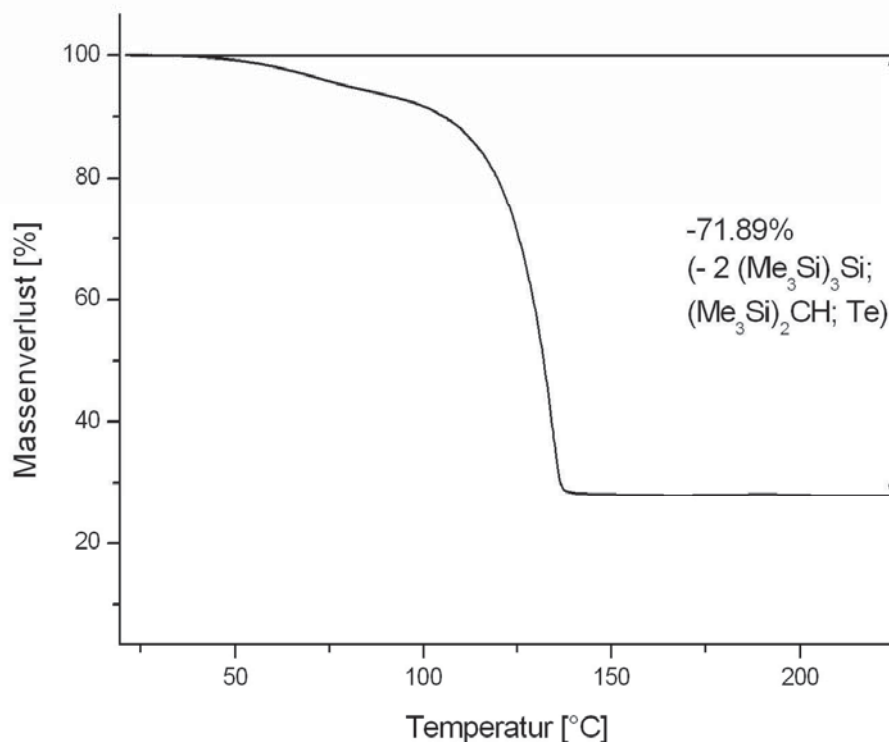


Abbildung 42: Massenverlust der Verbindung **28** im thermogravimetrischen Experiment.

Thermogravimetrische Untersuchungen zeigen eine einstufige Zersetzung unter Abspaltung der Silylgruppen und einem Äquivalent Tellur (Massenverlust gemessen: 71.89%, berechnet: 69.92%). Dies lässt auf die Bildung der binären Phase BiTe schließen.

Führt man die Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTeSiMe}_3$ mit dem etwas größeren Substituenten $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBiCl}_2$ bei -74°C in Diethylether durch, entsteht analog zu **28** eine tiefrote, lichtempfindliche Lösung. Nach Abtrennen des entstandenen elementaren Bismuts und Aufkonzentration der verbleibenden Lösung können bei -35°C rote Kristalle der Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{BiC}(\text{SiMe}_3)_3$ (**29**) erhalten werden. **29** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül Diethylether in der Elementarzelle.

Die Molekülstruktur ist isostrukturell zu Verbindung **28**, jedoch mit einem $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ -Fragment als Baustein, anstelle einer $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Gruppe. Wie in

Verbindung **27** beträgt die Winkelsumme am Bismutatatom ungefähr 299° . Die Bi-Te-Bindungslängen liegen zwischen 286.4(11) pm und 288.3(14) pm und sind damit geringfügig länger als in Verbindung **28**. Dies ist möglicherweise ein Resultat des größeren sterischen Druckes des siliziumorganische Restes am Bismutatatom. Damit liegen die Bindungsabstände im Bereich der Verbindung $[\text{Te}\{\text{Bi}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2\}_2]$ (287.2 pm - 288.9 pm).^[70]

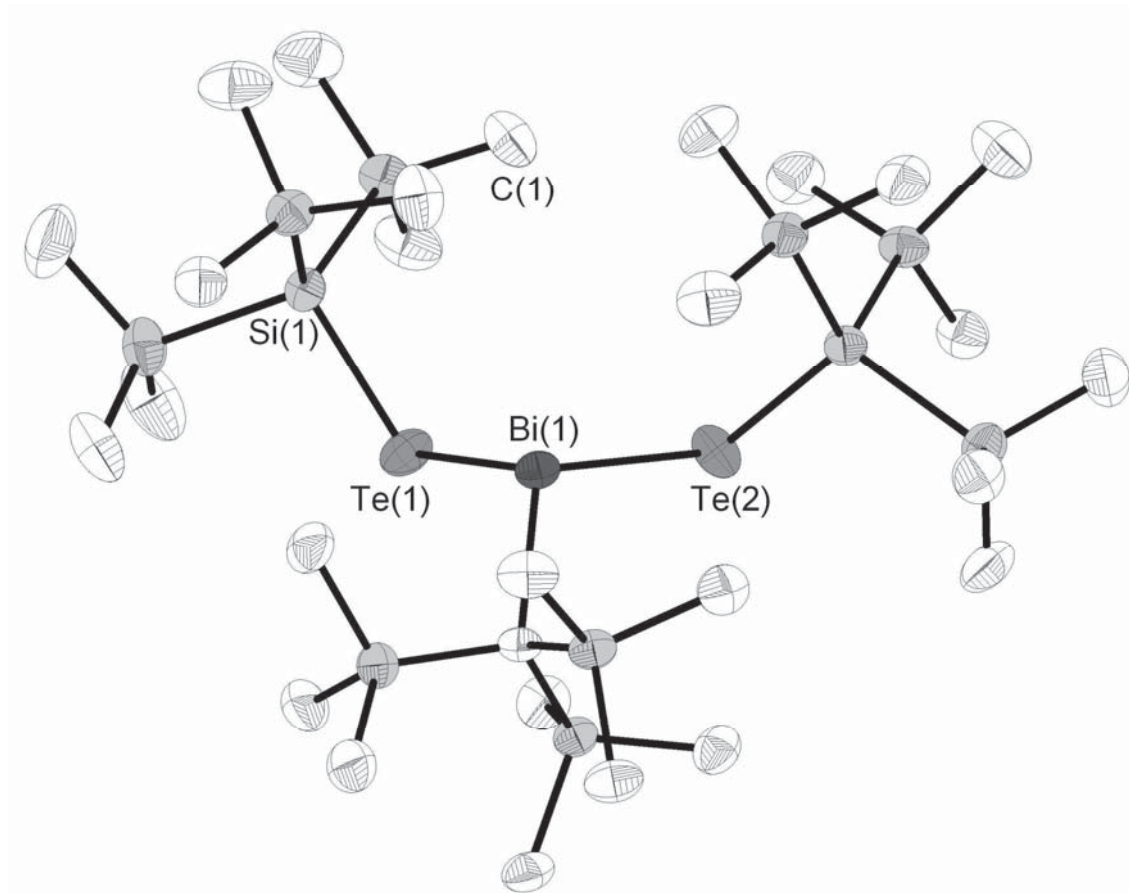


Abbildung 43: Molekülstruktur von **29** im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen/pm und Bindungswinkel/ $^\circ$: Bi(1)-Te(1) 288.3(14), Bi(1)-Te(2) 286.4(11), Bi(1)-C(19) 236.6(8), Te-Si 253.5(3)-253.6(3), Si(1)-Si(2) 235.7(4), Te(1)-Bi(1)-Te(2) 91.18(3), Si(1)-Te(1)-Bi(1) 107.41(7), Si(5)-Te(2)-Bi(1) 106.13(7), Te(1)-Bi(1)-C(19) 107.1(2), Te(2)-Bi(1)-C(19) 101.4(2).

Neben einer Einkristallstrukturanalyse gelangen weitere Spektroskopische Untersuchungen. Das ^{125}Te -NMR-Spektrum weist ein Signal bei -675.7 ppm auf. Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren zeigen die erwarteten Signale. Massenspektroskopische Experimente zeigen das Molekülsignal $[\text{M}^+]$ bei 1191 m/z und Signale die auf die Abspaltung der Silylgruppen hinweisen.

Weiterführende Thermogravimetrische Untersuchungen von **28** zeigen eine einstufige Zersetzung unter Abspaltung der Silylgruppen und einem Äquivalent Tellur (Massenverlust gemessen: 72.53%, berechnet: 71.70%). Dies lässt auf die Bildung der binären Phase BiTe schließen. Damit besteht die Möglichkeit Verbindung **28** und **29** als *Single-Source Precursoren* zur Darstellung von dünnen Filmen oder nanostrukturierten Materialien zu Verwenden.^[98]

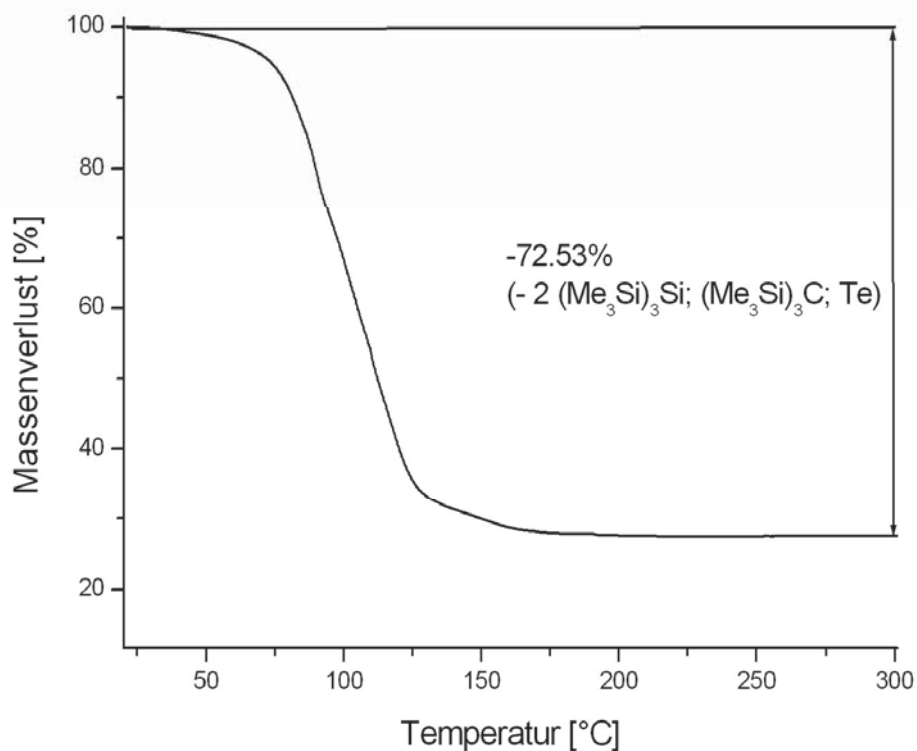


Abbildung 44: Massenverlust der Verbindung **29** im thermogravimetrischen Experiment.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeiner Teil

4.1.1 Arbeitstechnik

Die eingesetzten und dargestellten Verbindungen sind teilweise oxidations- und hydrolyseempfindlich und werden unter Schutzgas in der Kälte gelagert. Die Umsetzungen erfolgen ausschließlich unter Schutzgasatmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik.

4.1.2 Schutzgas

Der verwendete Stickstoff/Argon wird mit einem Kupferkatalysator von Sauerstoffspuren befreit. Feuchtigkeitsspuren werden durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure und Überleiten des Inertgases über Phosphorpentoxid auf Bimssteinträger entfernt.

In der Glove-Box wird Argon als Schutzgas verwendet, welches regelmäßig regeneriert wird.

4.1.3 Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel werden getrocknet, frisch destilliert und unter Schutzgas in kleinen Mengen von einem Liter aufbewahrt. Benzol, Benzol-d₆, Toluol, Toluol-d₈, Diethylether, THF und THF-d₈ werden über Natrium mit Benzophenon getrocknet. *n*Pentan und *n*Heptan werden über LiAlH₄ getrocknet. Dichlormethan wird über CaH₂ getrocknet.

4.1.4 Spektroskopische Untersuchungen

Die **Kernresonanzspektren** von Proben werden in abgeschmolzenen Glasröhrchen aufgenommen. Es kommt dabei das Gerät *Bruker DPX Avance 500* zum Einsatz. Die Messfrequenz und Standardproben sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Kern	Frequenz	Standard
^1H	500.2 MHz	Me_4Si (1%) in CDCl_3
^7Li	194.4 MHz	LiCl in D_2O
^{13}C	125.8 MHz	Me_4Si (1%) in CDCl_3
^{29}Si	99.4 MHz	Me_4Si (1%) in CDCl_3
^{31}P	202.4 MHz	H_3PO_4 (85%) in D_2O
^{119}Sn	149.3 MHz	Me_4Sn (90%) in C_6D_6
^{125}Te	157.7 MHz	$\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ (30%) in C_6D_6 chem. Verschiebung (-857.5 ppm)

Die Multiplizität der Signale wird durch die folgenden Abkürzungen wiedergegeben: Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (qu), Quintett (quin), Sextett (sext), Septett (sept), Multipllett (m).

Die **Massenspektroskopischen Untersuchungen** werden sowohl auf dem Gerät *micromass GCT* als auch auf dem Gerät *Varian MAT 3830* (70 eV, Quellentemperatur variabel) durchgeführt. MALDI-MS Spektren werden auf dem Gerät *Applied Biosystems Voyager-DE Pro* mit 1,8,9-Anthracenetriol als Matrix aufgenommen.

Die **Elementaranalyse** erfolgt in gepressten Zinnschiffchen mit dem Gerät *elementar vario MICRO CUBE*. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozenten.

Die **FT-IR-Spektren** werden auf dem Gerät *Perkin Elmer Spektrum GX* gemessen. Feste Proben werden unter Luftausschluss als Verreibung in KBr gepresst, flüssige Verbindungen werden zwischen zwei KBr-Platten untersucht. Folgende Zuordnung wird für die Interpretation getroffen: sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), sehr schwach (vw), breit (br).

4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Folgende Ausgangsverbindungen stehen zur Verfügung: Li, Na, P, As, Sb, Cl₂, Br₂, SnCl₂, PbCl₂, SbCl₃, BiCl₃, PH₃, Methyllithium, *n*Butyllithium, *t*Butyllithium, PhSiCl₃, HN(SiMe₃)₂, Me₃SiCl, (Me₃Si)₃SiCl.

Die Verbindungen E(SiMe₃)₃ (E = P, As, Sb, Bi),^[99] [LiPH₂(dme)],^[100] M[N(SiMe₃)₂]₂ (M = Sn, Pb),^[101] (Me₃Si)₃SiPR₂ (R = H, SiMe₃),^[35] *t*Pr₃SiE(SiMe₃)₂ (E = As, Sb),^[80] (Me₃Si)₃SiTeSiMe₃,^[102] HC(SiMe₃)₃,^[103] werden nach Literaturvorschrift dargestellt. Die Darstellung der Verbindungen *t*Bu₂PhSiH, *t*Bu₂PhSiX (X = Cl, Br), *t*Bu₂PhSiNa(thf) und *t*Bu₂PhSiTeNa(thf)₂ erfolgen in modifizierter Form den Vorschriften von H.-W. Lerner et al.^[104-106]

4.2.1 Darstellung von [LiPH₂·(dme)]

Zu 300 ml auf -60°C gekühltem DME werden, unter gleichzeitiger Einleitung von PH₃ durch ein Gasrohr, 300 ml einer Lösung von 1.6 M *n*BuLi in *n*Hexan über mehrere Stunden zugetropft. Die Temperatur des Reaktionsgemischs wird dabei stets im Bereich zwischen -60°C und -50°C gehalten. Nach vollständiger Zugabe des *n*BuLi wird die PH₃-Zufuhr beendet, die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und zwei weitere Stunden gerührt. Nach mehreren Tagen Lagerung bei -78°C, scheidet sich [LiPH₂·(dme)] als weißer Feststoff ab, der von der Lösung abgetrennt und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 55.85 g (42.96 mmol, 89.5%).

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (thf-d₈): δ = -1.38 [d, ¹J_{P,H} = 194 Hz, 2H], 3.27 [s, OCH₂, 4H], 3.43 [s, OCH₃, 6H].

¹³C-NMR (thf-d₈): δ = 56.5 [s, OCH₂], 70.3 [s, OCH₃].

³¹P-NMR (thf-d₈): δ = -288.6 [t, ¹J_{P,H} = 149 Hz].

Elementaranalyse

ber. für Li P C₄ H₁₂: C 36.94%, H 9.30%.

gef. für Li P C₄ H₁₂: C 35.64%, H 8.37%.

4.2.2 Darstellung von *t*Bu₂PhSiH

Zu 250ml einer *t*BuLi-Lösung (0.425mol; 1.7 M in *n*Pentan) werden 300ml *n*Heptan zugegeben und das *n*Pentan unter vermindertem Druck entfernt. PhSiCl₃ (21.3 ml; 0.133 mol) wird zugegeben und die Mischung sehr langsam erhitzt. Beim Aufkochen wird der Heizpilz kurz entfernt bis die Reaktion weniger heftig verläuft. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung für 13 h refluxiert. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und zweimal mit 100ml *n*Pentan gewaschen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck weitgehend abkondensiert. Die Aufreinigung erfolgt durch eine Feindestillation bei K.p.: 85-90°C (3mm Hg). Farbloses Öl (8.8 g, 30%).

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.03 [s, CH₃, 18H], 4.04 [s, SiH, 1H], 7.16 - 7.14 [m, ortho + para Ph, 3H], 7.57 - 7.54 [m, meta Ph, 2H].

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 19.2 [s, C(CH₃)₃], 29.1 [s, CH₃], 125.0 [s, Ph], 129.4 [s, Ph], 135.6 [s, Ph], 136.1 [s, Ph].

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 13.4 [s].

4.2.3 Darstellung von *t*Bu₂PhSiCl

*t*Bu₂PhSiH (8.18g, 0.037mol) wird in 75 ml Chloroform gelöst. Im Eisbad wird bis zu einer leichten Grünfärbung Chlorgas eingeleitet. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wird der Rückstand im dynamischen Vakuum feindestilliert. K.p.: 70-75°C bei 10⁻³ mbar. Farbloses, schwerbewegliches Öl (9.43 g, 98%).

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.10 [s, CH₃, 18H], 7.16 - 7.20 [m, ortho + para Ph, 3H], 7.72 - 7.76 [m, meta Ph, 2H].

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 22.1 [s, CH₃], 28.0 [s, C(CH₃)₃], 127.9 [s, Ph], 135.8 [s, Ph], 135.9 [s, Ph], 136.1 [s, Ph].

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 18.8 [s].

4.2.4 Darstellung von *t*Bu₂PhSiBr

*t*Bu₂PhSiH (3.83 g; 0.0174 mol) wird in 60 ml Chloroform gelöst. Bei 0°C wird langsam eine Lösung aus Br₂ (0.89 ml; 0.0174 mol) in 15 ml Chloroform innerhalb von 30min zugetropft (bis zur langsamen Entfärbung). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im dynamisch Vakuum aufgereinigt. K.p.: 75°C bei 10⁻³ mbar. Farbloses, schwer bewegliches Öl (4.17 g, 80%).

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.10 [s, CH₃, 18H], 7.16 - 7.20 [m, ortho + para Ph, 3H], 7.74 - 7.80 [m, meta Ph, 2H].

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 22.6 [s, CH₃], 28.5 [s, C(CH₃)₃], 127.9 [s, Ph], 135.2 [s, Ph], 135.7 [s, Ph].

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 33.7 [s].

4.2.5 Darstellung von [*t*Bu₂PhSiNa(thf)]

*t*Bu₂PhSiBr (17.2 g, 0.058 mol) wird in 350ml THF gelöst, Natrium (2.91 g, 0.127 mol) in feinen Stücken zugegeben, die Mischung langsam bis zum Sieden erhitzt und 12 h refluxiert. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und der Niederschlag mit 3×20ml THF gewaschen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe Rückstand in 50 ml Benzol aufgenommen. Bei 4°C bilden sich orange Kristalle. Die Kristalle werden bei 10⁻³ mbar getrocknet (8.55 g, 47%).

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.15 [s, CH₃, 18H], 1.32 [m, CH₂, 4H], 3.14 [m, OCH₂, 4H], 6.98 - 7.02 [m, para Ph, 2H], 7.20 - 7.22 [m, ortho Ph, 1H], 8.22 - 8.26 [m, meta Ph, 2H].

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 21.7 [CH₂], 24.9 [s, C(CH₃)₃], 32.4 [s, CH₃], 67.6 [OCH₂], 125.7 [s, Ph], 127.7 [s, Ph], 137.4 [s, Ph], 154.7 [s, Ph].

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 26.1 [s].

4.2.6 Darstellung von $[t\text{Bu}_2\text{PhSiTeNa}(\text{thf})_2]$

$t\text{Bu}_2\text{PhSiNa}(\text{thf})$ (8.01 g; 0.026 mol) wird in 75 ml THF gelöst und Tellur (3.90 g, 0.031 mol) zugegeben. Die Mischung wird zwei Tage bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Der verbleibende Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat auf 40 ml eingengt. Bei -78°C können farblose Plättchen isoliert werden. Nach dem Trocknen wird ein farbloses, lichtempfindliches Pulver erhalten (7.02 g, 54%).

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.30$ [m, CH_2 , 4H], 1.44 [s, CH_3 , 18H], 3.52 [m, OCH_2 , 4H], 7.30 - 7.34 [m, ortho + para Ph, 3H], 8.45 - 8.49 [m, meta Ph, 2H].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 22.0$ [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 25.5 [CH_2], 30.8 [s, CH_3], 68.1 [OCH_2], 127.1 [s, Ph], 138.2 [s, Ph], 139.9 [s, Ph].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 29.4$ [s].

$^{125}\text{Te-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -1457$ [s].

4.3 Darstellung von Silylverbindungen des Phosphors, Arsens und Tellurs

4.3.1 Darstellung von *t*Bu₂PhSiPH₂

*t*Bu₂PhSiCl (0.0287 mol; 7.33 g) wird in 50 ml THF gelöst, auf 0°C gekühlt und zu einer Suspension aus 75 ml THF und [Li(dme)PH₂] (0.0287 mol; 3.73 g) getropft. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt und 16 h gerührt. Aus der klaren Lösung wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 100 ml *n*Pentan aufgeschlämmt. Das entstandene LiCl wird abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit wenig *n*Pentan gewaschen. Aus dem Filtrat wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im dynamischen Vakuum bei 10⁻³ mbar feindestilliert. K.p.: 83°-84°C bei 10⁻³ mbar. Farbloses Öl (5.34 g; 74%).

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.06 [s, CH₃, 9H]; 1.44 [d, ¹J_{P,H} = 186 Hz, 2H]; 7.16 [m, ortho + para, 3H]; 7.69 [m, meta, 2H].

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 21.9 [d, ²J_{C,P} = 5.2 Hz, C(CH₃)₃]; 30.2 [d, ³J_{C,P} = 1.9 Hz, CH₃]; 128.7 [s, Ph]; 130.1 [s, Ph]; 136.7 [d, J_{C,P} = 7.1 Hz, Ph]; 136.7 [d, J_{C,P} = 5.4 Hz, Ph].

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 17.9 [d; ¹J_{Si,P} = 30 Hz].

³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -265.4 [t mit Si-Satelliten, ¹J_{P,H} = 186 Hz, ¹J_{Si,P} = 30 Hz].

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 252.1 [M⁺] (8).

IR (KBr): 402 (w), 455 (s), 477 (s), 511 (s), 579 (s), 602 (s), 700 (s), 738 (s), 818 (s), 936 (m), 1012 (m), 1101 (s), 1195 (m), 1261 (w), 1364 (s), 1388 (s), 1426 (s), 1471 (s), 2303 (s, PH₂), 2711 (w), 2858 (s), 2931 (vs), 3050 (m), 3071 (s).

4.3.2 Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{PhSiAsH}_2$

Zu $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ (0.0462 mol; 13.6 mL) in 150 ml DME wird bei 0°C langsam MeOH (0.139 mol; 5.71 mL) in 25 ml DME zugetropft und 4 h gerührt. Anschließend wird die klare Lösung auf -74°C gekühlt und langsam $n\text{BuLi}$ (0.0462 mol; 28.9 ml; 1.5 M) zugetropft. Nach 30 min wird die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 1h gerührt. $t\text{Bu}_2\text{PhSiCl}$ (0.0370 mol; 9.43 g) wird in 25 ml DME gelöst und bei 0°C zu der so erhaltenen $[\text{LiAsH}_2 \cdot (\text{dme})]$ -Lösung getropft. Anschließend wird diese auf Raumtemperatur erwärmt und 16 h gerührt. Das entstandene LiCl wird abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit wenig $n\text{Pentan}$ gewaschen. Aus dem Filtrat wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im dynamischen Vakuum bei 10^{-3} mbar feindestilliert. K.p.: $109^\circ\text{--}115^\circ\text{C}$ bei 10^{-3} mbar. Farbloses Öl (5.72g; 52%).

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.94$ [s, AsH_2 , 2H]; 1.08 [s, CH_3 , 18H]; 7.16 [m, ortho + para Ph, 3H]; 7.70 [m, meta Ph, 2H].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 21.7$ [s, $\text{C}(\text{CH}_3)$]; 29.9 [s, CH_3]; 128.1 [s, Ph]; 129.5 [s, Ph]; 136.4 [s, Ph], 137.0 [s, Ph].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 24.6$ [s].

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 296.1 [M^+] (5).

IR (KBr): 402 (w), 453 (m), 477 (s), 493 (s), 571 (s), 621 (m), 642 (m), 700 (s), 737 (s), 819 (s), 935 (m), 955 (m), 1011 (s), 1099 (s), 1194 (m), 1260 (m), 1363 (s), 1388 (s), 1470 (s), 2098 (s, AsH_2), 2710 (w), 2858 (vs), 2931 (vs), 3071 (m).

4.3.3 Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAs}(\text{SiMe}_3)_2$

Zu $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ (0.018 mol; 5.29 mL) in 60 ml Toluol und 1,86 ml DME wird bei -74°C langsam eine Lösung von $n\text{BuLi}$ (0.018 mol; 11.25 ml; 1,6 M) zugetropft. Nach 1 h wird die gelbe Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h gerührt. Anschließend wird bei 0°C langsam eine Lösung aus $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCl}$ (0.018 mol, 5.1 g) in 35 ml Toluol zugetropft. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 48 h refluxiert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und den Rückstand in 50 ml $n\text{Pentan}$ aufgeschlämmt. Das entstandene LiCl wird abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit wenig $n\text{Pentan}$ gewaschen. Bei -35°C fällt ein gelbes Pulver aus, welches erneut aus 5 ml $n\text{Pentan}$ umkristallisiert wird. Farblose Kristalle (1.24 g; 15%).

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.37$ [s, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$, 27H]; 0.45 [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 18H].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.1$ [s mit Si-Satelliten, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$, $^1J_{\text{C,Si}} = 22$ Hz, $^2J_{\text{C,Si}} = 3$ Hz,]; 6.6 [s mit Si-Satelliten, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $^1J_{\text{C,Si}} = 24$ Hz].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -99.1$ [s, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$], -10.3 [s, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$], 3.3 [s, SiMe_3].

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 468.1 [M^+] (100), 453.1 [$\text{M}^+ - \text{Me}$] (26), 395.1 [$\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$] (98), 322.1 [$\text{M}^+ - 2 \text{SiMe}_3$] (8), 307.1 [$\text{M}^+ - 2 \text{SiMe}_3 - \text{Me}$] (53), 73.1 [SiMe_3] (100).

IR (KBr): 623 (vw), 689 (w), 755 (m), 841 (vs), 880 (m, Schulter), 1067 (m), 1253 (m), 1402 (vw), 2898 (w), 2960 (m).

Elementaranalyse

ber. für $\text{As Si}_6 \text{C}_{15} \text{H}_{45}$: C 38.42%, H 9.67%.

gef. für $\text{As Si}_6 \text{C}_{15} \text{H}_{45}$: C 38.34%, H 9.32%.

4.3.4 Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{PhSiTeSiMe}_3$

Zu einer Suspension aus $t\text{Bu}_2\text{PhSiTeNa}(\text{thf})_2$ (8.28 mmol; 4.26 g) in 200 ml n Heptan wird bei Raumtemperatur langsam Me_3SiCl (14.1 mmol; 1.8 ml) zugetropft und 16 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 50 ml n Pentan aufgeschlämmt. Das entstandene LiCl wird abzentrifugiert und der Rückstand mehrmals mit wenig n Pentan gewaschen. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels wird die Verbindung $t\text{Bu}_2\text{PhSiTeSiMe}_3$ als grünes Öl erhalten (3.18 g; 91%).

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.35$ [s, SiCH_3 , 9H] [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 18H]; 7.06-7.11 [m, ortho + para Ph, 3H]; 7.94-7.97 [m, meta Ph, 2H].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 5.6$ [s, SiCH_3]; 22.8 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 30.3 [s, CH_3]; 127.7 [s, Ph]; 129.6 [s, Ph]; 134.8 [s, Ph], 137.7 [s, Ph].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -5.6$ [s, SiMe_3]; 30.9 [s, $\text{Si}t\text{Bu}_2\text{Ph}$].

$^{125}\text{Te-NMR}$ (C_6D_6): -998.3 [s].

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 348.8 [$\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$] (8), 73.1 [SiMe_3^+] (100).

IR (KBr): 484 (vs), 574 (s), 622 (s), 701 (s), 737 (s), 751 (m), 814 (vs), 840 (vs), 935 (m), 1010 (s), 1097 (vs), 1193 (m), 1247 (vs), 1364 (s), 1388 (s), 1427 (vs), 1471 (vs), 1820 (vw), 1888 (vw), 1956 (vw), 2859 (vs), 2888 (vs), 2953 (vs), 3046 (m), 3068 (m).

4.4 Darstellung von Dilithiumphosphandiiden und -arsandiiden

4.4.1 Darstellung von $[t\text{Bu}_2\text{PhSiPLi}_2]_8$ (**1**)

Zu einer Lösung aus $t\text{Bu}_2\text{PhSiPH}_2$ (0.250 ml; 1 mmol) in 15 ml *n*Heptan wird bei 0°C eine Lösung von *n*BuLi (1.25 mL; 2 mmol; 1.6 M in *n*Hexan) langsam zugegeben. Die gelbe Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht und 3 h gerührt. Nach 3 Tagen bildet sich ein farbloser Feststoff von **1** (123 mg, 47%).

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (tol- d_8): δ = 1.08 [s, C(CH₃)₃, 18H], 7.16-7.19 [m, ortho + para Ph, 3H], 7.69-7.71 [m, meta Ph, 2H].

$^7\text{Li-NMR}$ (tol- d_8): δ = 3.6 [s, exo Li], 4.23 [s, endo Li].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (tol- d_8): δ = 29.0 [d, $^2J_{\text{C,P}}$ = 3 Hz], 31.4 [s], 127.5 [s, Ph], 128.9 [d, $^2J_{\text{C,P}}$ = 6 Hz, Ph], 135.1 [s, Ph], 135.6 [s, Ph].

$^{31}\text{P-NMR}$ (tol- d_8): δ = -359.8 [s, breit].

IR (KBr): 454 (m), 479 (m), 512 (m), 581 (m), 603 (w), 700 (m), 738 (w), 801 (vs), 860 (m), 1020 (vs), 1100 (vs), 1263 (vs), 1364 (w), 1426 (w), 1472 (w), 1824 (vw), 1893 (vw), 1956 (vw), 2307 (vw), 2858 (m), 2964 (m), 3071 (vw).

4.4.2 Darstellung von $[t\text{Bu}_2\text{PhSiAsLi}_2]_8$ (**2**)

Zu einer Lösung aus $t\text{Bu}_2\text{PhSiAsH}_2$ (0.297 ml; 1 mmol) in 15 ml *n*Heptan wird bei 0°C eine Lösung von *n*BuLi (1.25 mL; 2 mmol; 1.6 M in *n*Hexan) langsam zugegeben. Die gelbe Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht und 3 h gerührt. Nach 3 Tagen bildet sich ein gelber Feststoff. Aus siedendem Toluol wird Verbindung **2** umkristallisiert (198 mg, 64%).

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (tol- d_8): δ = 1.35 [s, C(CH₃)₃, 18H], 7.08-7.30 [m, ortho + para Ph, 3H], 8.10-8.11 [m, meta Ph, 2H].

$^7\text{Li-NMR}$ (tol- d_8): $\delta = 3.55$ [s, exo Li], 3.97 [s, endo Li].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (tol- d_8): $\delta = 29.5$ [s], 31.6 [s], 128.5 [s, Ph], 129.3 [s, Ph], 135.6 [s, Ph], 136.2 [s, Ph].

IR (KBr): 496 (vs), 574 (s), 602 (m), 675 (w), 707 (s), 737 (m), 815 (s), 931 (w), 1010 (m), 1080 (m), 1177 (w), 1253 (w), 1354 (w), 1378 (w), 1424 (m), 1470 (m), 1829 (vw), 1891 (vw), 1958 (vw), 2097 (w), 2351 (vw), 2854 (s), 2880 (m), 2929 (s), 3044 (w), 3066 (w), 3676 (w).

Elementaranalyse

ber. für $\text{As}_8\text{Li}_{16}\text{Si}_8\text{C}_{112}\text{H}_{184}$: C 54.56%, H 7.52%.

gef. für $\text{As}_8\text{Li}_{16}\text{Si}_8\text{C}_{112}\text{H}_{184}$: C 54.30%, H 7.52%.

4.4.3 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPLi}_2]_6 \cdot 2 \text{ tol } (3)$

Zu einer Lösung aus $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPH}_2$ (0.348 g; 0.66 mmol) in 10 ml Toluol wird bei 0°C eine Lösung von $n\text{BuLi}$ (0.84 ml; 1.33 mmol; 1.6 M in $n\text{Hexan}$) langsam zugegeben. Die gelbe Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht und 3 h gerührt. Nach 3 Tagen bilden sich bei -35°C farblose, sehr luftempfindliche Kristalle der Verbindung **3** (96 mg, 58%).

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (tol- d_8): $\delta = 0.30$ [s, CH_3 , 27H].

$^7\text{Li-NMR}$ (tol- d_8): $\delta = 4.58$ [sept, $^1J_{\text{Li,P}} = 27$ Hz].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (tol- d_8): $\delta = 2.45$ [s mit Si-Sateliten, $^1J_{\text{C,Si}} = 42$ Hz, CH_3].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (tol- d_8): $\delta = -89.1$ [Signal höherer Ordnung, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$], -13.3 [s, SiMe_3].

$^{31}\text{P-NMR}$ (tol- d_8): $\delta = -387.1$ [s].

IR (KBr): 482 (m), 622 (m), 681 (m), 742 (w), 832 (vs), 980 (m), 1058 (m), 1242 (s), 1301 (vw), 1396 (w), 1432 (w), 2893 (m), 2948 (s).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{P}_6\text{Li}_{12}\text{Si}_{24}\text{C}_{36}\text{H}_{114}$: C 36.96%, H 9.30%.

gef. für $\text{P}_6\text{Li}_{12}\text{Si}_{24}\text{C}_{36}\text{H}_{114}$: C 36.21%, H 9.03%.

4.5 Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBiCl}_2$ (**4**)

Zu $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ (14.78 g; 0.064 mol) in 150 ml THF wird bei Raumtemperatur MeLi (39.73 ml; 0.064 mol; 1.6 M) zugetropft. Nach 12 h rühren bei Raumtemperatur wird die orange Lösung für 1h refluxiert um eventuell überschüssiges MeLi zu zerstören. Die Lösung wird in einen Tropftrichter überführt und bei -40°C zu einer Lösung aus BiCl_3 (20.04 g; 0.064 mol) in 200 ml THF zugetropft. Die grüne Lösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende Feststoff wird in einer Soxhlett-Apparatur mit *n*-Heptan extrahiert. Das grüne Extrakt wird eingengt. Bei -35°C können nach 3 Tagen gelbe Kristalle der Verbindung **4** isoliert werden. Zur Kristallstrukturuntersuchung wird die Verbindung **4** aus Et_2O umkristallisiert (4.20 g, 13%).

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.25$ [s mit C-Satelliten, $^1J_{\text{H,C}} = 3$ Hz, CH_3 , 27H].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 5.36$ [s, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$], 5.97 [s mit Si-Satelliten, $^1J_{\text{C,Si}} = 26$ Hz, CH_3].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -2.9$ [s, SiMe_3].

MS (EI, 70 eV) *m/z* (%): 495.1 [$\text{M}^+ - \text{Me}$] (89), 471.1 [$\text{M}^+ - \text{Cl}$] (23), 73 [SiMe_3^+] (96).

IR (KBr): 580 (w), 645 (w), 677 (w), 829 (vs), 852 (vs), 1022 (w), 1100 (w), 1259 (m), 1405 (w), 2898 (w), 2959 (w).

Elementaranalyse

ber. für $\text{Bi Cl}_2 \text{ Si}_3 \text{ C}_{10} \text{ H}_{27}$: C 23.48%, H 5.32%.

gef. für $\text{Bi Cl}_2 \text{ Si}_3 \text{ C}_{10} \text{ H}_{27}$: C 23.48%, H 5.17%.

4.6 Darstellung von 14/15-Molekülverbindungen

4.6.1 Darstellung von $[tBu_2PhSiPSn]_4$ (5)

$tBu_2PhSiPH_2$ (1 mmol; 0.25 ml) wird in 10 ml THF gelöst. Bei $-74^\circ C$ wird $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$ (1 mmol; 0.387 ml) zugegeben. Die gelbe Lösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht. Dabei verändert sich die Farbe nach tiefrot. Die Lösung wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel auf 4 ml eingengt. Bei $4^\circ C$ bilden sich rote Kristalle der Verbindung **5** in einer Ausbeute von 0.138 g (38%).

Spektroskopische Daten:

1H -NMR (thf- d_8): $\delta = 1.30$ [s, CH_3 , 18H]; 7.32-7.39 [m, ortho + para Ph, 3H]; 7.78 [m, meta Ph, 2H].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (thf- d_8) $\delta = 28.4$ [s, $C(CH_3)_3$]; 30.9 [s, CH_3]; 128.9 [s, Ph]; 130.0 [s, Ph]; 136.2 [s, Ph]; 137.2 [s, Ph].

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (thf- d_8): $\delta = 10.2$ [d, $^1J_{Si,P} = 58$ Hz].

^{31}P -NMR (thf- d_8): $\delta = -458.7$ [s mit Sn-Satelliten, $^1J_{P,Sn} = 698$ Hz].

MALDI-MS m/z: 1476.13 [M^+].

IR (KBr): 462 (m), 504 (vs), 576 (s), 615 (m), 690 (s), 700 (s), 813 (s), 1009 (s), 1096 (s), 1261 (m), 1358 (m), 1383 (m), 1424 (m), 1467 (m), 2850 (m), 2923 (m), 3066 (w).

Elementaranalyse:

ber. für $Sn_4 P_4 Si_4 C_{56} H_{92}$: C 45.56%, H 6.28%.

gef. für $Sn_4 P_4 Si_4 C_{56} H_{92}$: C 45.47%, H 6.12%.

4.6.2 Darstellung von $[tBu_2PhSiPPb]_4$ (6)

$tBu_2PhSiPH_2$ (1 mmol; 0.25 ml) wird in 10 ml THF gelöst. Bei $-74^\circ C$ wird $Pb[N(SiMe_3)_2]_2$ (1 mmol; 0.450 ml) zugegeben. Die gelbe Lösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht. Dabei verändert sich die Farbe nach grün. Die Lösung wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel auf 4 ml

eingengt. Bei 4°C bilden sich grüne Kristalle der Verbindung **6** in einer Ausbeute von 0.124 g (28%).

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (thf-d₈): δ = 1.28 [s, CH₃, 18H]; 7.29-7.41 [m, ortho + para Ph, 3H]; 7.73 – 7.76 [m, meta Ph, 2H].

¹³C{¹H}-NMR (thf-d₈) δ = 30.5 [s, CH₃]; 31.5 [s, C(CH₃)₃]; 129.0 [s, Ph]; 129.9 [s, Ph]; 136.3 [s, Ph]; 141.6 [s, Ph].

²⁹Si{¹H}-NMR (thf-d₈): δ = -10.2 [s].

³¹P-NMR (thf-d₈): δ = -512.7 [s mit Pb-Satelliten, ¹J_{P,Pb} = 762 Hz].

MALDI-MS m/z: 1815.82 [M⁺ - Me].

IR (KBr): 506 (vs), 575 (s), 700 (m), 814 (m), 1009 (w), 1095 (s), 1261(w), 1382 (w), 1424 (m), 1467 (s), 2849 (s), 2922 (s), 3062 (w).

Elementaranalyse:

ber. für Pb₄ P₄ Si₄ C₅₆ H₉₂: C 36.75%, H 5.07%.

gef. für Pb₄ P₄ Si₄ C₅₆ H₉₂: C 36.89%, H 5.28%.

4.6.3 Darstellung von [tBu₂PhSiAsSn]₄ (**7**)

tBu₂PhSiAsH₂ (1 mmol; 0.292 ml) wird in 10 ml THF gelöst. Bei -74°C wird Sn[N(SiMe₃)₂]₂ (1 mmol; 0.387 ml) zugegeben. Die gelbe Lösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht. Dabei verändert sich die Farbe nach tiefrot. Die Lösung wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel auf 6 ml eingengt. Bei 4°C bilden sich rote Kristalle der Verbindung **7** in einer Ausbeute von 0.157 g (38%).

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (THF-d₈): δ = 1.35 [s, CH₃, 18H]; 7.38-7.42 [m, ortho + para Ph, 3H]; 7.79-7.82 [m, meta Ph, 2H].

¹³C{¹H}-NMR (THF-d₈): δ = 26.6 [s, C(CH₃)₃]; 29.6 [s, CH₃]; 127.9 [s, Ph]; 128.9 [s, Ph]; 135.2 [s, Ph]; 135.9 [s, Ph].

²⁹Si{¹H}-NMR (THF-d₈): δ = 14.7 [s].

MALDI-MS m/z: 1651.9 [M⁺].

IR (KBr): 458 (m), 485 (vs), 574 (m), 616 (w), 700 (m), 736 (m), 814 (m), 933 (w), 1009 (m), 1096 (m), 1178 (w), 1261 (w), 1359 (w), 1384 (w), 1425 (m), 1467 (m), 2852 (s), 2923 (s), 3066 (w).

Elementaranalyse:

ber. für Sn₄ As₄ Si₄ C₅₆ H₉₂: C 45.56%, H 6.28%.

gef. für Sn₄ As₄ Si₄ C₅₆ H₉₂: C 45.47%, H 6.12%.

4.6.4 Darstellung von [tBu₂PhSiAsPb]₄ • 2 thf (**8**)

tBu₂PhSiAsH₂ (1 mmol; 0.292ml) wird in 10 ml THF gelöst. Bei -74°C wird Pb[N(SiMe₃)₂]₂ (1 mmol; 0.387ml) zugegeben. Die gelbe Lösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht. Dabei verändert sich die Farbe nach tiefrot. Die Lösung wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel auf 6 ml eingengt. Bei 4°C bilden sich rote Kristalle der Verbindung **8** in einer Ausbeute von 0.107 g (22%).

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (THF-d₈): δ = 1.33 [s, CH₃, 18H]; 7.45-7.49 [m, ortho + para Ph, 3H]; 7.74-7.76 [m, meta Ph, 2H].

¹³C{¹H}-NMR (THF-d₈): δ = 30.2 [s, CH₃]; 31.9 [s, C(CH₃)₃]; 128.9 [s, Ph]; 129.8 [s, Ph]; 136.7 [s, Ph]; 141.2 [s, Ph].

²⁹Si{¹H}-NMR (THF-d₈): δ = -7.2 [s].

MALDI-MS m/z: 1991.69 (M⁺ -Me).

IR (KBr): 458 (m), 485 (vs), 572 (m), 613 (m), 700 (m), 736 (m), 813 (m), 1009 (m), 1094 (m), 1177 (w), 1260 (w), 1356 (w), 1382 (w), 1424 (m), 1467 (m), 2849 (s), 2922 (s), 3065 (w).

Elementaranalyse:

ber. für Pb₄ As₄ Si₄ C₅₆ H₉₂: C 33.53%, H 4.62%.

gef. für Pb₄ As₄ Si₄ C₅₆ H₉₂: C 33.66%, H 4.36%.

4.6.5 Darstellung von $[(t\text{Bu}_2\text{PhSiAs})_4\text{Sn}_3\text{Li}_2 \cdot 6 \text{Et}_2\text{O}]$ (**9**)

$t\text{Bu}_2\text{PhSiAsH}_2$ (0.8 mmol; 0.238 ml) wird in 10 ml Et_2O gelöst. Bei 0°C wird $n\text{BuLi}$ (1 ml; 1.8 mmol; 1.6 M) zugegeben. Die gelbe Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht und weitere 3 h gerührt. SnCl_2 (0.53 mmol; 101 mg) wird in 10 ml Et_2O gelöst. Bei -74°C wird die $t\text{Bu}_2\text{PhSiAsLi}_2$ -Lösung langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die rote Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wird über Nacht gerührt und anschließend vom entstanden LiCl -Niederschlag abgetrennt. Die überstehende Lösung wird auf etwa 6 ml eingeeengt. Bei -35°C bilden sich rote Kristalle der Verbindung **9** in einer Ausbeute von 50 mg (13 %).

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.07$ [s, CH_3 , 36H], 1.12 [t, Et_2O , CH_3 , 36H], 1.39 [s, CH_3 , 18H], 3.26 [q, Et_2O , OCH_2 , 24H], 7.21-7.38 [m, ortho + para Ph, 9H], 7.71-8.24 [m, meta Ph, 6H].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 14.7$ [s], 24.2 [s].

IR (KBr): 455 (m), 484 (s), 574 (w), 614 (w), 700 (m), 736 (m), 802 (vs) 1020 (s), 1097 (vs), 1262 (vs), 1364 (w), 1387 (w), 1425 (m), 1469 (m), 1809 (vw, Ph), 1888 (vw, Ph), 1951 (vw, Ph), 2095 (w), 2855 (s), 2929 (s), 2962 (s), 3046 (w), 3060 (w).

4.6.6 Darstellung von $[(t\text{Bu}_2\text{PhSiAsSn})_4 \cdot \text{SnCl}(\text{Bu})]$ (**10**)

$t\text{Bu}_2\text{PhSiAsH}_2$ (0.8 mmol; 0.238 ml) wird in 10 ml Et_2O gelöst. Bei 0°C wird $n\text{BuLi}$ (1 ml; 1.8 mmol; 1.6 M) zugegeben. Die gelbe Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht und weitere 3 h gerührt. SnCl_2 (1.28 mmol; 243 mg) wird in 10 ml Et_2O gelöst. Bei -74°C wird die $t\text{Bu}_2\text{PhSiAsLi}_2$ -Lösung langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die rote Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wird über Nacht gerührt und anschließend vom entstanden LiCl -Niederschlag abzentrifugiert. Die überstehende Lösung wird auf etwa 6 ml eingeeengt. Bei -35°C bilden sich rote Kristalle der Verbindung **10** in einer Ausbeute von 0.102 g (22%).

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.11 [t, CH₃, 3H], 1.16 - 1.82 [m, C(CH₃)₃ + CH₂ überlagert, 72 + 6H], 7.18 - 8.13 [m, Ph, 20H].

MALDI-MS m/z: 1863.9 [M⁺].

IR (KBr): 457 (s), 482 (vs), 573 (m), 616 (m), 700 (s), 736 (m), 814 (s), 933 (w), 1008 (m), 1095 (s), 1261 (s), 1310 (w), 1360 (w), 1384 (w), 1425 (m), 1667 (m), 1809 (vw), 1871 (vw), 1951 (vw), 2351 (vw), 2854 (vs), 2926 (vs), 3066 (w).

Elementaranalyse:

ber. für Sn₅ As₄ Si₄ C₆₀ H₁₀₁ Cl₁: C 38.67%, H 5.46%.

gef. für Sn₅ As₄ Si₄ C₆₀ H₁₀₁ Cl₁: C 38.19%, H 5.66%.

4.6.7 Darstellung von [(Me₃Si)₃SiPSn]₄ (11)

(Me₃Si)₃SiPH₂ (1 mmol; 0.28 ml) wird in 10 ml THF gelöst. Bei -74°C wird Sn[N(SiMe₃)₂]₂ (1 mmol; 0.387 ml) zugegeben. Die gelbe Lösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht. Dabei verändert sich die Farbe nach tiefrot. Die Lösung wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel auf 4 ml eingeeengt. Bei 4°C bilden sich rote Kristalle der Verbindung **11** in einer Ausbeute von 0.108 g (27%).

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (thf-d₈): δ = 0.44 [s, Si(CH₃)₃, 27H].

¹³C{¹H}-NMR (thf-d₈): δ = 3.2 [s, CH₃].

²⁹Si{¹H}-NMR (thf-d₈): δ = -86.8 [d, ¹J_{Si,P} = 103 Hz, Si(SiMe₃)₃], -5.1 [s, SiMe₃].

³¹P{¹H}-NMR (thf-d₈): δ = -469.8 [s mit Sn-Satelliten, ¹J_{P,Sn} = 714 Hz].

MALDI-MS m/z: 1572.96 [M⁺ - Me].

IR (KBr): 465 (w), 621 (m), 686 (m), 833 (vs), 1070 (m, br), 1243 (s), 1394 (w), 1432 (w), 2890 (m), 2947 (m).

Elementaranalyse:

ber. für Sn₄ P₄ Si₁₆ C₃₆ H₁₀₈: C 27.21%, H 6.85%.

gef. für Sn₄ P₄ Si₁₆ C₃₆ H₁₀₈: C 27.95%, H 6.86%.

4.6.8 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPPb}]_4$ (**12**)

$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPH}_2$ (1 mmol; 0.28 ml) wird in 10 ml THF gelöst. Bei -74°C wird $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (1 mmol; 0.387 ml) zugegeben. Die gelbe Lösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht. Dabei verändert sich die Farbe nach tiefrot. Die Lösung wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel auf 4 ml eingengt. Bei 4°C bilden sich rote Kristalle der Verbindung **12** in einer Ausbeute von 0.116g (24%).

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (thf- d_8): $\delta = 0.21$ [s, CH_3 , 27H].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (thf- d_8): $\delta = 1.84$ [s, CH_3].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (thf- d_8): $\delta = -104.9$ [d, $^1J_{\text{Si,P}} = 94$ Hz, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$], -10.25 [d, $^2J_{\text{Si,P}} = 16$ Hz, SiMe_3].

$^{31}\text{P-NMR}$ (thf- d_8): $\delta = -509.9$ [s].

MALDI-MS m/z: 1898.2 [$\text{M}^+ - 3$ Me], 1883.1 [$\text{M}^+ - 4$ Me].

IR (KBr): 467 (m), 622 (s), 686 (s), 744 (m), 831 (vs), 1071 (m), 1242 (s), 1392 (m), 1435 (w), 2889 (m), 2946 (s).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{Pb}_4 \text{P}_4 \text{Si}_{16} \text{C}_{36} \text{H}_{108}$: C 22.25%, H 5.60%.

gef. für $\text{Pb}_4 \text{P}_4 \text{Si}_{16} \text{C}_{36} \text{H}_{108}$: C 22.37%, H 5.64%.

4.6.9 Darstellung von $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiP}\}_2\text{Sn}_3\text{Cl}_3] \cdot [\text{Li}(\text{thf})_4]^+ \cdot [\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiP}\}_2\text{Sn}_3\text{Cl}_2] \cdot \text{tol}$ (**13**)

$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{LiCl}]$ (1.69 mmol; 0.474 g) wird in 5 ml THF und 12 ml Toluol gelöst. Bei -74°C wird SnCl_2 (1.69 mmol; 0.321 g) zugegeben. Die gelbe Lösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht. Dabei verändert sich die Farbe nach dunkelgelb. Die Lösung wird für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Bei -35°C bilden sich nach 3 Tagen gelbe Kristalle der Verbindung **13** (0.246 g, 30%).

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.45$ [s, CH_3 , 27H].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): 2.6 [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -82.6$ [Signal höherer Ordnung X-Teil eines AA'X, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$]; -7.3 [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -146.9$ [s mit Sn-Sateliten, $^1J_{\text{P,Sn}} = 1020$ Hz].

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 342.3$ [t, $^1J_{\text{Sn,P}} = 1087$ Hz]

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 981.3 [M^+] (11); 968.3 [$\text{M}^+ - \text{Me}$] (3); 910.3 [$\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$] (2).

IR (KBr): 475 (w), 622 (m), 689 (m), 834 (vs), 1047 (m), 1244 (s), 1257 (m), 1397 (w), 1437 (vw), 2888 (m), 2945 (m).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{Sn}_3\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Si}_8\text{C}_{18}\text{H}_{54}$: C 21.97%, H 5.53%.

gef. für $\text{Sn}_3\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Si}_8\text{C}_{18}\text{H}_{54}$: C 21.96%, H 5.30%.

4.6.10 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAsSn}]_4 \cdot 2 \text{tol}$ (14)

$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAs}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.5 mmol; 0.234 g) wird in 10 ml THF gelöst. Bei -74°C wird SnCl_2 (0.5 mmol; 0.094 g) zugegeben. Die gelbe Lösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht. Dabei verändert sich die Farbe nach tiefrot. Die Lösung wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel auf 4 ml eingeeengt. Bei 4°C bilden sich gelbe Kristalle der Verbindung **14** (0.090 g, 40%)

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (thf- d_8): $\delta = 0.35$ [s, CH_3 , 27H].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (thf- d_8): $\delta = 1.52$ [s, CH_3].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (thf- d_8): $\delta -87.7$ [s, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$], -6.2 [s, SiMe_3].

MALDI-MS m/z: 1763.7 [M^+].

IR (KBr): 621 (m), 687 (m), 754 (m), 836 (vs), 1069 (m), 1244 (s), 2892 (w), 2952 (m).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{Sn}_4\text{As}_4\text{Si}_{16}\text{C}_{36}\text{H}_{108}$: C 24.50%, H 6.17%.

gef. für $\text{Sn}_4\text{As}_4\text{Si}_{16}\text{C}_{36}\text{H}_{108}$: C 24.49%, H 5.94%.

4.6.11 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAsPb}]_4 \cdot 2 \text{tol}$ (**15**)

$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAs}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.5 mmol; 0.234g) wird in 10 ml THF gelöst. Bei -74°C wird PbCl_2 (0.5 mmol; 0.139 g) zugegeben. Die gelbe Lösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht. Dabei verändert sich die Farbe nach tiefrot. Die Lösung wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel auf 4 ml eingengt. Bei 4°C bilden sich rote Kristalle der Verbindung **15** (0.111 g, 21%).

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (thf- d_8): $\delta = 0.35$ [s, CH_3 , 27H].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (thf- d_8): $\delta = 2.62$ [s, CH_3].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (thf- d_8): $\delta = -104.1$ [s, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$], 10.1 [s, SiMe_3].

MALDI-MS m/z: 2073.1 [$\text{M}^+ - 3 \text{Me}$].

IR (KBr): 622 (m), 686 (m), 832 (vs), 1020 (w), 1095 (w), 1241 (s), 1257 (m), 1392 (vw), 1434 (vw), 2884 (w), 2944 (m).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{Pb}_4 \text{As}_4 \text{Si}_{16} \text{C}_{36} \text{H}_{108}$: C 20.41%, H 5.14%.

gef. für $\text{Pb}_4 \text{As}_4 \text{Si}_{16} \text{C}_{36} \text{H}_{108}$: C 22.75%, H 5.30%.

4.6.12 Darstellung von $[(i\text{Pr}_3\text{SiSb})_6\text{Pb}_4]$ (**16**)

Zu einer Suspension aus PbCl_2 (0.278 g; 1 mmol) und 10 ml Et_2O wird bei 0°C $i\text{Pr}_3\text{SiSb}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.424 ml; 1 mmol) zugetropft. Die Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht und für 16 h gerührt. Der schwarze Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat auf 3 ml unter vermindertem Druck eingengt. Nach 3 Wochen bilden sich wenige schwarze Kristalle der Verbindung **16**. Aufgrund der sehr geringen Ausbeuten und der schlechten Löslichkeit von Verbindung **16** konnten keine NMR- und Elementaranalysedaten erhalten werden.

Spektroskopische Daten:

IR (KBr): 493 (m), 553 (w), 633 (m), 656 (m), 683 (m), 750 (m), 880 (vs), 1016 (s), 1097 (s), 1260 (s), 1461 (m), 2865 (vs), 2944 (vs).

4.7 Darstellung von 15/15-Molekülverbindungen

4.7.1 Darstellung von $[t\text{Bu}_2\text{PhSiP}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]$ (**17**)

$t\text{Bu}_2\text{PhSiPH}_2$ (0.4 mmol; 0.10 ml) wird in 10 ml Et_2O gelöst. Bei 0°C wird $n\text{BuLi}$ (0.8 mmol; 0.5 ml; 1.6 M in $n\text{Hexan}$) zugegeben. Die gelbe Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht und 16 h gerührt. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBiCl}_2$ (0.8 mmol; 0.351 g) wird in 10 ml Et_2O gelöst und bei -74°C langsam zugetropft. Die tiefrote Lösung wird 16 h bei -35°C gelagert und anschließend stark eingengt. Bei -35°C bilden sich orange Kristalle der Verbindung **17** (0.097 g, 23%).

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.25$ [s, SiCH_3 , 18H], 0.52 [s, SiCH_3 , 18H], 1.29 [s, CCH_3 , 9H], 1.49 [s, $t\text{Bu}$, 9H], 1.80 [s, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)$, 2H], $7.09 - 7.14$ [m, ortho + para Ph, 3H], $7.89 - 7.93$ [m, meta Ph, 2H].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.73$ [s, SiMe_3], 3.49 [d, $^1J_{\text{Si,P}} = 21$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -146.99$ [s].

IR (KBr): 498 (m), 657 (m), 705 (m), 771 (m), 841 (vs), 856 (s, Schulter), 996 (m), 1093 (w), 1252 (s), 1386 (w), 1426 (w), 1468 (w), 2858 (m), 2889 (m), 2951 (s).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{P Bi}_2 \text{Cl}_2 \text{Si}_5 \text{C}_{28} \text{H}_{61}$: C 31.78%, H 5.81%.

gef. für $\text{P Bi}_2 \text{Cl}_2 \text{Si}_5 \text{C}_{28} \text{H}_{61}$: C 31.79%, H 5.73%.

4.7.2 Darstellung von $[\text{P}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_3]$ (**18**)

$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiP}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.425 mmol; 0.119 g) wird in 1 ml Et_2O gelöst. Bei -74°C wird eine Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBiCl}_2$ (0.85 mmol; 0.351 g) in 5 ml Et_2O zugegeben. Die rote Lösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel auf 3 ml eingengt. Bei -35°C bilden sich rote Kristalle der Verbindung **18** (0.099 g, 19%). Die spektroskopischen Daten entsprechen den literaturbekannten Werten.^[50]

Spektroskopische Daten:

IR (KBr): 2952(s), 2897(m), 1423(w), 1402(w), 1251(vs), 1099(s), 1011(s), 969(w), 942(w), 842(vs), 771(w), 756(w), 688(m), 658(s), 592(m), 463(w).

Elementaranalyse:

ber. für P Bi₃ Cl₃ Si₆ C₂₁ H₅₇: C 20.30%, H 4.62%.

gef. für P Bi₃ Cl₃ Si₆ C₂₁ H₅₇: C 20.30%, H 4.54%.

4.7.3 Darstellung von [(tBu₂PhSiAs)₄Sb₄] • tol (19**)**

tBu₂PhSiAsH₂ (1 mmol; 0.297 ml) wird in 10 ml Et₂O gelöst. Bei 0°C wird nBuLi (2 mmol; 1.25 ml; 1.6 M in nHexan) zugegeben. Die gelbe Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht und 16 h gerührt. SbCl₃ (0.66 mmol; 0.152 g) wird in 10 ml Et₂O gelöst und bei -74°C langsam zugetropft. Die tief rote Lösung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt und stark eingeeengt. Bei -35°C bildet sich ein oranger Feststoff. Der Feststoff wird abgetrennt und in heißem Toluol gelöst. Bei Raumtemperatur bilden sich orange Kristalle der Verbindung **19** (0.133 g, 32%).

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.13 [s, CH₃, 9H]; 1.48 [s, CH₃, 9H]; 7.10 – 7.18 [m, ortho + para Ph, 3H]; 7.56 – 7.58 [m, meta Ph, 2H].

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 23.55 [s, C(CH₃)₃]; 23.81 [s, C(CH₃)₃]; 30.28 [s, C(CH₃)₃]; 32.19 [s, C(CH₃)₃]; 126.90 [s, Ph]; 129.17 [s, Ph]; 136.59 [s, Ph]; 138.80 [s, Ph].

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 30.16 [s].

IR (KBr): 489 (vs), 572 (m), 611 (m), 698 (s), 733 (m), 815 (s), 931 (w), 1006 (m), 1096 (s), 1177 (w), 1188 (w), 1262 (m), 1387 (m), 1425 (m), 1470 (m), 1798 (vw), 1866 (vw), 1890 (vw), 1942 (vw), 1962 (vw), 2853 (s), 2884 (m), 2924 (m), 2937 (m), 3067 (vw).

Elementaranalyse:

ber. für As₄ Sb₄ Si₄ C₅₆ H₉₂: C 40.41%, H 5.57%.

gef. für As₄ Sb₄ Si₄ C₅₆ H₉₂: C 40.42%, H 5.65%.

4.7.4 Darstellung von $[t\text{Bu}_2\text{PhSiAs}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]$ (**20**)

$t\text{Bu}_2\text{PhSiAsH}_2$ (0.4 mmol; 0.12 ml) wird in 10 ml Et_2O gelöst. Bei 0°C wird $n\text{BuLi}$ (0.8 mmol; 0.5 ml; 1.6 M in $n\text{Hexan}$) zugegeben. Die gelbe Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht und 16 h gerührt. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBiCl}_2$ (0.8 mmol; 0.351 g) wird in 10 ml Et_2O gelöst und bei -74°C langsam zugetropft. Die tiefrote Lösung wird 16 h bei -35°C gelagert und anschließend stark eingeeengt. Bei -35°C bilden sich orange Kristalle der Verbindung **20** (0.123 g, 28%).

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.24$ [s, SiCH_3 , 18H], 0.51 [s, SiCH_3 , 18H], 1.28 [s, CCH_3 , 9H], 1.49 [s, CCH_3 , 9H], 1.81 [s, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)$, 2H], $7.09 - 7.14$ [m, ortho + para, Ph, 3H], $7.89 - 7.93$ [m, meta, Ph, 2H].

IR (KBr): 484 (m), 655 (m), 702 (m), 773 (m), 836 (vs), 858 (s, Schulter), 998 (m), 1093 (w), 1252 (s), 1386 (w), 1425 (w), 1467 (w), 2853 (m), 2884 (m), 2946 (s).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{As Bi}_2 \text{Cl}_2 \text{Si}_5 \text{C}_{28} \text{H}_{61}$: C 30.52%, H 5.58%.

gef. für $\text{As Bi}_2 \text{Cl}_2 \text{Si}_5 \text{C}_{28} \text{H}_{61}$: C 30.35%, H 5.74%.

4.7.5 Darstellung von $[i\text{Pr}_3\text{SiAs}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]$ (**21**) und $[\text{As}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]_2$ (**22**)

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBiCl}_2$ (1 mmol; 0.439 g) wird in 20 ml Et_2O gelöst. Bei -74°C wird $i\text{Pr}_3\text{SiAs}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.5 mmol; 0.189 ml) zugegeben. Die tiefrote Lösung wird auf -30°C gebracht und 1 h gerührt. Bei -35°C bilden sich zwei Arten von Kristallen. Verbindung **21** kristallisiert in Form von orangen Plättchen, während Verbindung **22** als rote Stäbchen kristallisiert.

4.7.6 Darstellung von $[\text{As}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]_2$ (**22**)

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBiCl}_2$ (2 mmol; 878 mg) wird in 17 ml Et_2O gelöst. Bei -74°C wird $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ (0.66 mmol; 0.194 ml) zugegeben. Die tiefrote Lösung wird auf -30°C gebracht und 1 h gerührt. Der entstandene, rote Feststoff wird abgetrennt und erneut in Et_2O gelöst. Bei -35°C bilden sich Kristallen der Verbindung **22** in Form von orangen Stäbchen (0.158 g, 28%).

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.38$ [s, CH_3 , 36H], 0.48 [s, CH_3 , 36H], 0.97 [s, CHSiMe_3 , 4H].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.86$ [s], 5.57 [s].

IR (KBr): 380 (m), 468 (w), 589 (w), 653 (m), 684 (w), 838 (vs), 938 (w), 963 (w), 1010 (m), 1095 (w), 1247 (s), 2894 (w), 2946 (m).

4.8 Darstellung von Gruppe 16-Molekülverbindungen

4.8.1 Darstellung von $[(t\text{Bu}_2\text{PhSiTe})_4\text{Sn}_2]$ (**23**)

SnCl_2 (0.5 mmol; 0.095 g) wird in 15 ml Et_2O gelöst. Bei -74°C wird eine Maßlösung von $t\text{Bu}_2\text{PhSiTeSiMe}_3$ (1 mmol; 3.3 ml; 0.3 M in Et_2O) zugegeben. Die gelbe Lösung wird für 1 h bei -74°C gerührt und anschließend für 30 min auf Raumtemperatur gebracht. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 5 ml Toluol aufgenommen. Bei -35°C bilden sich gelbe Stäbchen der Verbindung **23** (0.081 g, 20%).

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.29$ [s, CH_3 , 18H], 7.13 [m, para Ph, 1H], 7.19 [t, ortho Ph, 2H], 8.08 [m, meta Ph, 2H].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 23.9$ [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 30.6 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 128.3 [s, Ph], 129.4 [s, Ph], 136.2 [s, Ph], 137.3 [s, Ph].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 34.7$ [s]

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -715.0$ [s]

IR (KBr): 455 (s), 470 (vs), 484 (vs), 573 (m), 614 (m), 700 (s), 741 (m), 816 (s), 933 (w), 1010 (m), 1095 (vs), 1176 (w), 1195 (w), 1262 (w), 1363 (w), 1384 (w), 1425 (s), 1468 (m), 1816 (vw, Ph), 1882 (vw, Ph), 1950 (vw, Ph), 2855 (s), 2888 (m), 2928 (vs), 2964 (s), 3068 (w).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{Te}_4 \text{Sn}_2 \text{Si}_4 \text{C}_{56} \text{H}_{92}$: C 41.38%, H 5.70%.

gef. für $\text{Te}_4 \text{Sn}_2 \text{Si}_4 \text{C}_{56} \text{H}_{92}$: C 41.36%, H 5.80%.

4.8.2 Darstellung von $[(t\text{Bu}_2\text{PhSiTe})_4\text{Pb}_2]$ (**24**)

PbCl_2 (0.5 mmol; 0.139 g) wird in 15 ml Et_2O gelöst. Bei -74°C wird eine Maßlösung von $t\text{Bu}_2\text{PhSiTeSiMe}_3$ (1 mmol; 3.3 ml; 0.3 M in Et_2O) zugegeben. Die gelbe Lösung wird für 1 h bei -74°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur gebracht. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck

auf 6 ml eingengt. Bei Raumtemperatur bilden sich orange Stäbchen der Verbindung **24** (0.085 g, 19%).

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.25$ [s, CH_3 , 18H], 7.1 [t, para Ph, 1H], 7.2 [t, ortho Ph, 2H], 8.0 [d, meta Ph, 2H].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 23.9$ [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 30.6 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 128.3 [s, Ph], 129.4 [s, Ph], 136.1 [s, Ph], 137.2 [s, Ph].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 25.7$ [s].

IR (KBr): 456 (s), 473 (vs), 572 (m), 613 (m), 701 (s), 740 (m), 815 (vs), 1010 (s), 1094 (vs), 1262 (s), 1362 (m), 1385 (m), 1426 (s), 1468 (m), 1887 (vw), 1953 (vw), 2031 (vw), 2342 (w), 2856 (s), 2884 (m), 2929 (s), 3071 (w).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{Te}_4 \text{Pb}_2 \text{Si}_4 \text{C}_{56} \text{H}_{92}$: C 37.32%, H 5.14%.

gef. für $\text{Te}_4 \text{Pb}_2 \text{Si}_4 \text{C}_{56} \text{H}_{92}$: C 38.71%, H 5.86%.

4.8.3 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_4\text{Te}_2\text{Sn}_4$ (**25**)

SnCl_2 (0.5 mmol; 0.095 g) wird in 10 ml Et_2O gelöst. Bei -74°C wird eine Maßlösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTeSiMe}_3$ (1 mmol; 5 ml; 0.2 M) zugegeben. Die gelbe Lösung wird für 1 h bei -74°C gerührt und anschließend für 30 min auf Raumtemperatur gebracht. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck auf 4 ml eingengt. Bei -35°C bilden sich orange Stäbchen der Verbindung **25** (0.070 g, 19%).

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.42$ [s, CH_3 , 27H].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.47$ [s].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -92.3$ [s, breit]; -9.6 [s].

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 750.1 [$\text{hyp}_2\text{Te}_2^+$] (13), 375.1 [hypTe^+] (100), 303.1 [$\text{hypTe}^+ - \text{Me}$] (23), 73 [Me_3Si^+] (100).

IR (KBr): 621 (m), 689 (m) 834 (vs), 856 (m) 1019 (w), 1098 (w), 1243 (m), 1258 (w), 1393 (w), 2885 (w), 2946 (m).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{Te}_6 \text{Sn}_4 \text{Si}_{16} \text{C}_{36} \text{H}_{108}$: C 19.38%, H 4.88%.

gef. für $\text{Te}_6 \text{Sn}_4 \text{Si}_{16} \text{C}_{36} \text{H}_{108}$: C 19.37%, H 4.89%.

4.8.4 Darstellung von $[(t\text{Bu}_2\text{PhSiTe})_3\text{Bi}]$ (**26**)

BiCl_3 (0.33 mmol; 0.105 g) wird in 15 ml Et_2O gelöst. Bei -74°C wird eine Maßlösung von $t\text{Bu}_2\text{PhSiTeSiMe}_3$ (1 mmol; 3.3 ml; 0.3 M in Et_2O) zugegeben. Die rote Lösung wird für 1 h bei -74°C gerührt und anschließend für 30 min auf Raumtemperatur gebracht. Nach 2 Tagen bei -35°C bilden sich rote Stäbchen der Verbindung **26** (0.099 g, 24%).

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.25$ [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 9H], 1.28 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 9H], 7.08 - 7.13 [m, ortho Ph, 2H], 7.20 - 7.23 [m, para Ph, 1H], 7.96 - 8.09 [m, meta Ph, 2H].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 23.6$ [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 24.0 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 30.5 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 30.6 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 129.6 [d, Ph], 133.7 [s, Ph], 135.7 [s, Ph], 137.2 [d, Ph].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 26.0$ [s mit Te-Satelliten, $^1J_{\text{Si,Te}} = 64\text{Hz}$], 29.3 [s mit Te-Satelliten, $^1J_{\text{Si,Te}} = 64\text{Hz}$].

IR (KBr): 454 (s), 482 (vs), 573 (m), 615 (m), 691 (m), 703 (s), 738 (m), 813 (vs), 1010 (s), 1095 (vs), 1262 (s), 1364 (m), 1387 (m), 1425 (m), 1457 (m), 1469 (m), 1823 (vw), 1891 (vw), 1960 (vw), 2854 (m), 2889 (m), 2927 (m), 2963 (m), 3068 (w).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{Te}_3 \text{Bi Si}_3 \text{C}_{42} \text{H}_{69}$: C 40.36%, H 5.56%.

gef. für $\text{Te}_3 \text{Bi Si}_3 \text{C}_{42} \text{H}_{69}$: C 40.53%, H 5.63%.

4.8.5 Darstellung von $[(t\text{Bu}_2\text{PhSiTe})_2\text{BiC}(\text{SiMe}_3)_3]$ (**27**)

$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBiCl}_2$ (0.5 mmol; 0.255 g) wird in 15 ml Et_2O gelöst. Bei -74°C wird eine Maßlösung von $t\text{Bu}_2\text{PhSiTeSiMe}_3$ (1 mmol; 3.3 ml; 0.3 M in Et_2O) zugegeben. Die rote Lösung wird für 15 min bei -74°C gerührt und anschließend für 30 min auf Raumtemperatur gebracht. Nach 5 Tagen bei -35°C bilden sich rote Stäbchen der Verbindung **27** (0.099 g, 24%).

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.45$ [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 27H], 1.21 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 18H], 1.28 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 18H], 7.28-7.22 [m, ortho + para Ph, 6H], 7.96-7.98 [m, meta Ph, 2H].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.4$ [s, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$], 7.0 [s, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$], 23.7 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 23.8 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 30.4 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 30.8 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 127.7 [s, Ph], 129.5 [s, Ph], 135.4 [s, Ph], 137.6 [s, Ph].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.91$ [s, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$], 26.1 [s, $t\text{Bu}_2\text{PhSi}$].

4.8.6 Darstellung von $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}\}_2\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**28**)

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBiCl}_2$ (0.335 mmol; 0.147 g) wird in 6 ml THF gelöst. Bei -74°C wird $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTeSiMe}_3$ (0.67 mmol; 0.3 g) in 5 ml THF zugegeben. Die stark luftempfindliche, blutrote Lösung wird für 1 h bei -74°C gerührt. Bei -35°C bilden sich nach 3 Wochen rote Kristalle der Verbindung **28** (0.120 g, 32%).

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.35$ [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 54H], 0.45 [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 18H], 1.23 [s, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, 1H].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.05$ [s, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$], 1.69 [s, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$], 4.74 [s, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)$].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -99.5$ [s, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$], -8.4 [s, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$], 5.1 [s, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_3$].

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -761.7$ [s].

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 1120 [M^+] (10), 752.1 [$hyp_2Te_2^+$] (29), 377.1 [$hypTe^+$] (65), 303.1 [$hypTe^+ - Me$] (6), 73 [Me_3Si^+] (100).

IR (KBr): 621 (m), 652 (w), 688 (m), 835 (vs), 1017 (m), 1096 (m), 1244 (s), 1258 (s), 1395 (w), 2889 (w), 2948 (m).

Elementaranalyse:

ber. für $Te_2 Bi Si_{10} C_{25} H_{73}$: C 26.84%, H 6.58%.

gef. für $Te_2 Bi Si_{10} C_{25} H_{73}$: C 26.52%, H 6.55%.

4.8.7 Darstellung von $[(Me_3Si)_3SiTe]_2BiC(SiMe_3)_3 \cdot Et_2O$ (29)

$(Me_3Si)_3CBiCl_2$ (0.5 mmol; 0.255 g) wird in 18 ml Et_2O gelöst. Bei $-74^\circ C$ wird $(Me_3Si)_3SiTeSiMe_3$ (1 mmol; 0.450 g) in 5 ml Et_2O zugegeben. Die stark luftempfindliche blutrote Lösung wird für 1h bei $-74^\circ C$ gerührt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 3 h gerührt. Bei $-35^\circ C$ bilden sich nach 2 Wochen rote Kristalle der Verbindung **29** (0.125 g, 21%).

Spektroskopische Daten:

1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.40$ [s, $Si(CH_3)_3$, 54H] 0.51 [s, $Si(CH_3)_3$, 27H].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.5$ [s, $Si(Si(CH_3)_3)_3$], 6.3 [s, $C(SiMe_3)_3$], 7.2 [s, $CH(Si(CH_3)_2)$].

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -95.9$ [s, $Si(SiMe_3)_3$], -7.4 [s, $Si(SiMe_3)_3$], 0.89 [s, $C(SiMe_3)_3$].

$^{125}Te\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -675.7$ [s].

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 1191 [M^+] (43), 752.1 [$hyp_2Te_2^+$] (55), 377.1 [$hypTe^+$] (65), 303.1 [$hypTe^+ - Me$] (6), 73 [Me_3Si^+] (100).

IR (KBr): 395 (vw), 555 (w), 622 (m), 648 (w), 688 (m), 835 (vs), 1023 (m), 1097 (m), 1244 (s), 1258 (s), 1436 (w), 2892 (m), 2949 (m).

Elementaranalyse:

ber. für $Te_2 Bi Si_{11} C_{23} H_{81}$: C 28.24%, H 6.85%.

gef. für $Te_2 Bi Si_{11} C_{23} H_{81}$: C 27.80%, H 6.89%.

5 Zusammenfassung

Ausgehend von organosilylsubstituierten Verbindungen der Pnikogene und des Tellurs, gelang es im Rahmen dieser Arbeit, zyklische, polyzyklische und käfigartige pnikogen- und telluroverbrückte Hauptgruppenmetallverbindungen darzustellen und zu charakterisieren. Zu diesem Zweck wurden sowohl die Organosilylsubstituenten am Pnikogen- bzw. Telluratom variiert, als auch die Auswirkungen unterschiedlicher Synthesestrategien und Stöchiometrien untersucht.

Erstmals konnten im Verlauf dieser Arbeit die silylsubstituierten Pnikogenverbindungen $t\text{Bu}_2\text{PhSiEH}_2$ ($E = \text{P}, \text{As}$) dargestellt und charakterisiert werden. Eine anschließende Metallierung mit $n\text{BuLi}$ führt zu den Verbindungen **1** und **2** mit einem E_8Li_{12} -Gerüst und vier terminalen Li-Atomen. Die Pnikogenatome spannen in diesen Verbindungen einen verzerrten Dodekaeder auf und eignen sich zur Synthese von phosphor- bzw. arsenverbrückten Verbindungen unter LiCl-Abspaltung. Um zu überprüfen, ob die Syntheseroute der Me_3SiCl -Abspaltung ebenfalls zur Darstellung binärer Hauptgruppenmolekülverbindungen genutzt werden kann, wurden auch die gemischt silylierten Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAs}(\text{SiMe}_3)_2$ und $t\text{Bu}_2\text{PhSiTeSiMe}_3$ mit verschiedenen Metallchloriden umgesetzt. Dabei wurde zur Herabsetzung der hohen Reaktivität des BiCl_3 auch die erstmals synthetisierte Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBiCl}_2$ (**4**) eingesetzt, in der am Metallsalz ebenfalls ein sterisch anspruchsvoller, siliziumorganischer Rest eingeführt wurde.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden Untersuchungen zu Verbindungen der Elemente der 14. und 15. Gruppe durchgeführt. Dabei hat sich die Brønstedt-Säure-Base-Reaktion eines primären Silylpnikogens mit den Silylamiden der Metalle Zinn und Blei bewährt. Dabei konnten Heterokubanstrukturen der Form M_4E_4 ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$, $\text{E} = \text{P}, \text{As}$) sowohl bei Verwendung der $t\text{Bu}_2\text{PhSi}$ - als auch der $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Gruppe erhalten werden. Lediglich die M_4As_4 -Heterokubane ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$) mit dem $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Rest konnten auf diesem Wege nicht dargestellt werden, da die benötigte Ausgangsverbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAsH}_2$ nicht zugänglich war. Diese beiden Verbindungen konnten jedoch auf anderem Wege

synthetisiert werden (Verbindung **14** und **15**). Es wurde gezeigt, dass im Vergleich zu den aus der Literatur bekannten Verbindungen, der Übergang vom hexagonalen zum kubischen Strukturmotiv beim Austausch der $t\text{BuPh}_2\text{Si}$ -Gruppe durch ein $t\text{Bu}_2\text{PhSi}$ -Fragment stattfindet. Besonders die Elementkombination Pb/As war in diesem Zusammenhang von großem Interesse, da Vergleichsmoleküle mit Pb-As-Bindung in der Literatur nahezu unbekannt sind.

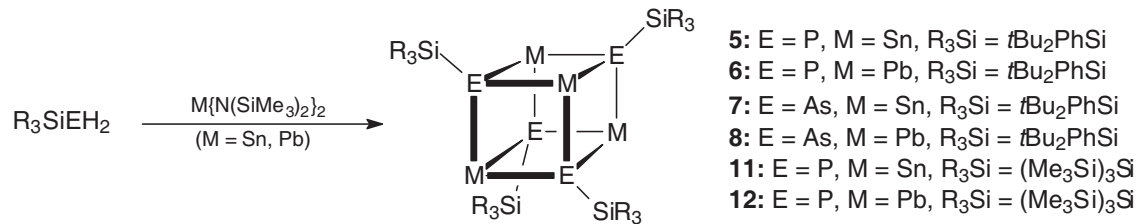


Abbildung 45: Syntheschema der Verbindungen **5 - 8** und **11 - 12**.

Über die Transmetallierung von Dilithiumsilylpnikogendiiden gelangen auch Umsetzungen mit unterschiedlichen Stöchiometrien an Metallsalzen im Verhältnis zur Pnikogenquelle. Dabei konnte ein Intermediat auf dem Weg zur Bildung des Sn_4As_4 -Heterokuban (**7**) beobachtet und isoliert werden, wobei die Struktur einen anionischen $\text{Sn}_3\text{As}_4\text{Li}$ -Käfig (**9**) aufweist. Ein Überschuss an SnCl_2 in der Reaktion von $t\text{Bu}_2\text{PhSiAsLi}_2$ führt zu der gemischtvalenten Verbindung $[(t\text{Bu}_2\text{PhSiAsSn})_4 \cdot \text{SnCl}(\text{Bu})]$ (**10**) mit einem Sn:As-Verhältnis von 5:4. Der Einbau einer *n*Butyl-Gruppe geht dabei auf die Verunreinigung des lithiierten Silylarsans mit *n*BuLi zurück.

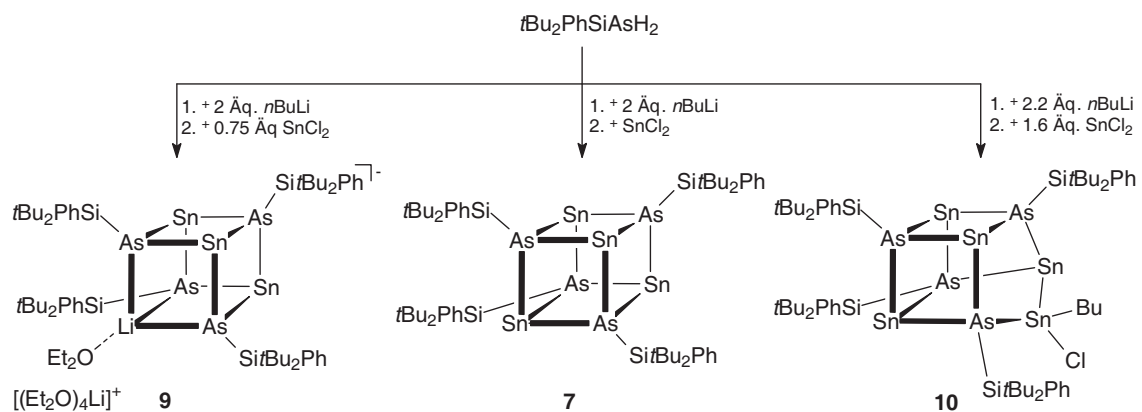


Abbildung 46: Syntheschema der Verbindungen **7** und **9 - 10**, in Abhängigkeit der Stöchiometrie des verwendeten Metallsalzes.

Die Me_3SiCl -Abspaltung hat sich ebenfalls als ausgezeichnetes Syntheseverfahren zur Bindungsknüpfung von Elementen der 14. und 15. Gruppe etabliert. Umsetzungen des $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiP}(\text{SiMe}_3)_2$ mit SnCl_2 führen zu einem ungewöhnlichen P_2Sn_3 -Molekül (**13**) mit einer trigonalen Sn_3P_2 -Bipyramide. Dabei kann eine neutrale und eine anionische Spezies beobachtet werden. Die neutrale Spezies besitzt zwei verbrückende Chloratome über den Sn-Sn-Kanten, während die anionische Spezies von drei Chloratomen überbrückt wird. Die Umsetzung des höheren Homologen Arsen mit den Metallchloriden des Zinns und des Bleis führt hingegen zu den M_4As_4 -Heterokubanen **14** und **15**, die die oben beschriebene Reihe komplettieren.

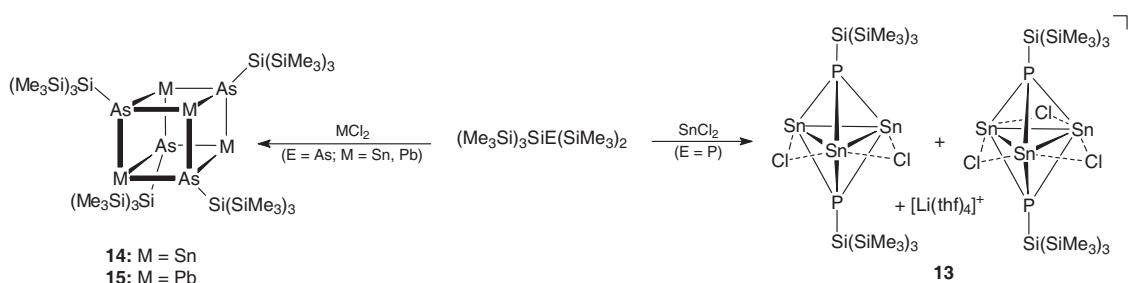


Abbildung 47: Syntheschema der Verbindungen **13** - **15**.

Zusätzlich zu den P- bzw. As-verbrückten Verbindungen des Zinns und Bleis, gelang erstmals die Synthese und strukturelle Charakterisierung einer binären Molekülverbindung der Elementkombination Pb/Sb. Die Reaktion von $i\text{Pr}_3\text{SiSb}(\text{SiMe}_3)_2$ mit PbCl_2 in Diethylether führt zu der Käfigverbindung $[(i\text{Pr}_3\text{SiSb})_6\text{Pb}_4]$ (**16**). Der Pb_4Sb_6 -Käfig kann durch ein Pb_4Sb_4 -Heterokuban beschrieben werden, bei welchem zwei $i\text{Pr}_3\text{SiSb}$ -Fragmente durch je eine $(\text{SbSi}/i\text{Pr}_3)_2$ -Einheit ersetzt wurden. Die Pb-Sb-Bindungen sind zwischen 294.6(1) pm und 301.4(1) pm lang und liegen im erwarteten Bereich für eine Pb-Sb-Bindung. Die Summe der Kovalenzradien von Pb und Sb beträgt ungefähr 295 pm. Die Bildung der Sb_2 -Einheiten ist möglicherweise ein Ergebnis von Redoxprozessen neben der Bildung von elementarem Blei.

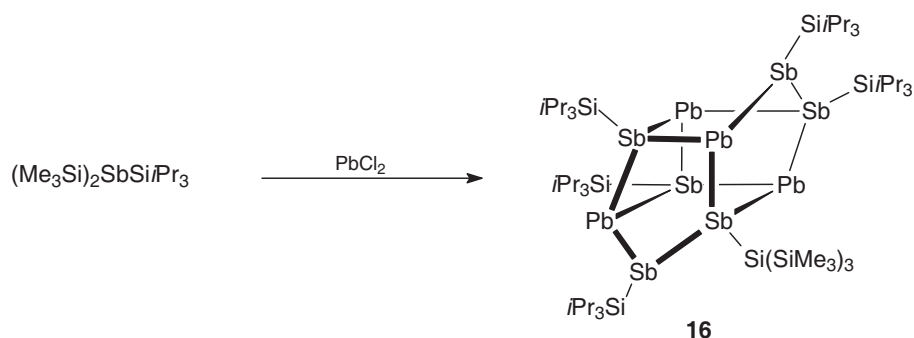


Abbildung 48: Syntheschema zur Darstellung der Verbindung **16**.

In Anlehnung an die erfolgreiche Synthese binärer Molekülverbindungen aus Elementkombinationen der 14. und 15. Gruppe, wurde im nächsten Teil dieser Arbeit geprüft, ob auch Interpnikogenverbindungen zu erhalten sind. Zunächst wurde versucht, durch die Umsetzung der Halogenide des Antimons und des Bismuts mit den Dilithiumsilylphosphandiiden (-arsandiiden) zu binären Verbindungen zu gelangen. Im Falle des Antimons konnte mit Verbindung **19** ein achtkerniges Käfigmolekül erhalten werden. Bei dieser Reaktion kommt es neben der Abspaltung von LiCl auch zu Redoxprozessen, die zu Sb-Sb-Bindungen im Molekül führen. Das Molekül besteht aus einem As_4Sb_4 -Käfig, welcher der Molekülstruktur des Realgars $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ entspricht. Eine analoge Umsetzung, ausgehend von BiCl_3 , führte nicht zu molekularen Bismutverbindungen. Stattdessen wurde die annähernd quantitative Abscheidung von elementarem Bismut beobachtet.

Eine Konsequenz der großen Reaktivität des BiCl_3 war die Einführung großer siliziumorganischer Reste am Bismut. Die Reaktion des substituierten Metallchlorids $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBiCl}_2$ mit den Dilithiumphosphandiiden (-arsandiiden) $t\text{Bu}_2\text{PhSiELi}_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) führt zu den zyklischen Verbindungen $[t\text{Bu}_2\text{PhSiP}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]$ (**17**) und $[t\text{Bu}_2\text{PhSiAs}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]$ (**20**). Diese Verbindungen haben als zugrunde liegendes Strukturmotiv einen EBi_2Cl -Ring und ein zusätzliches, exozyklisches Chloratom.

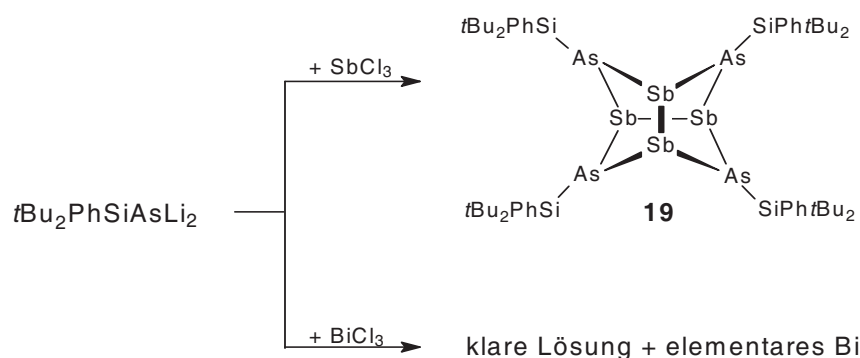


Abbildung 49: Syntheschema zur Darstellung der Verbindung **19**.

Neben der LiCl-Abspaltung wurde auch die Anwendungsmöglichkeit des Synthesekonzepts der Me_3SiCl -Abspaltung zur Pnikogen-Pnikogen-Bindungsknüpfung überprüft. So konnte bei der Reaktion von $i\text{Pr}_3\text{SiAs}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBiCl}_2$ die Verbindung $[i\text{Pr}_3\text{SiAs}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]$ (**21**) und die Verbindung $[\text{As}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]_2$ (**22**) isoliert werden. Verbindung **22** kann in deutlich besseren Ausbeuten auch aus der Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBiCl}_2$ mit $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ gewonnen werden. Die Molekülstruktur kann als Dimerisationsprodukt beschrieben werden, bei dem unter der formalen Abspaltung von Disilan eine As_2 -Einheit gebildet wird. Ungewöhnlich ist auch die Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBiCl}_2$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiP}(\text{SiMe}_3)_2$, bei der neben den Me_3Si -Gruppen auch der Hypersilylrest als Abgangsgruppe fungiert. Die Verbindung $[\text{P}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_3]$ (**18**) besteht aus einem vollständig bismut-substituierten Phosphoratom mit Chlorbrücken zwischen den Bismutatomen.

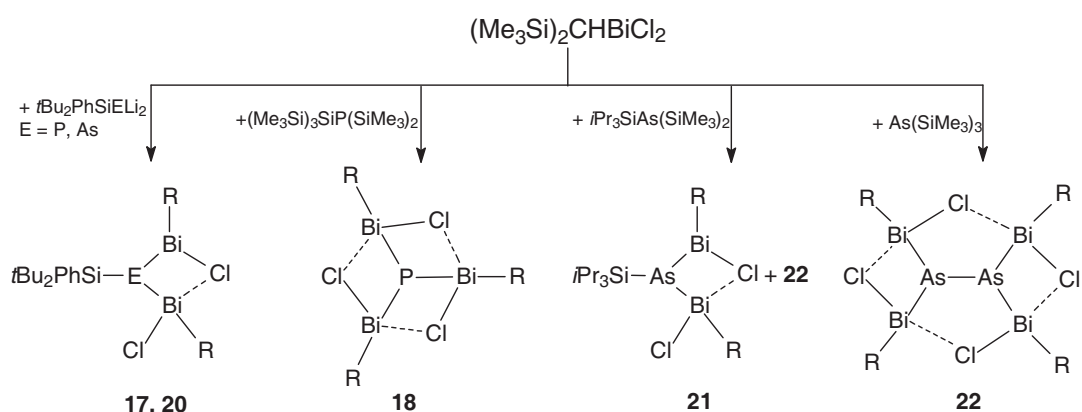


Abbildung 50: Syntheschema der Verbindungen **17**, **18**, **20** - **22**. $\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$.

Der letzte Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese von silyltelluroverbrückten Hauptgruppenmetallverbindungen. Die $t\text{Bu}_2\text{PhSi}$ -Gruppe hat sich bereits bei den pnikogenverbrückten Molekülverbindungen bewährt. Daher wurden Untersuchungen zum Reaktionsverhalten des $t\text{Bu}_2\text{PhSiTeSiMe}_3$ gegenüber den Metallchloriden der schweren Hauptgruppenmetalle durchgeführt. Die Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{PhSiTeSiMe}_3$ mit den Metallchloriden des Zinns und des Bleis führen zu einer Dimerisation zweier $(t\text{Bu}_2\text{PhSiTe})_2\text{M}$ -Baueinheiten ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$). Daraus resultiert ein M-Te-Vierring mit zwei exocyclischen, zueinander *cis*-ständigen $t\text{Bu}_2\text{PhSiTe}$ -Gruppen. Verbindung $[(t\text{Bu}_2\text{PhSiTe})_4\text{Pb}_2]$ (**24**) stellt darüber hinaus den ersten, über eine Einkristallstrukturanalyse charakterisierten Vertreter einer binären Molekülverbindung mit Pb-Te-Bindung dar. Die Pb-Te-Bindungslängen liegen zwischen 288.2(23) pm und 304.1(53) pm und weichen signifikant von der Summe der Kovalenzradien mit 284 pm ab. Thermogravimetrische Untersuchungen von Verbindung **24** zeigen eine zweistufige Zersetzung unter Bildung der binären Phase PbTe. Neben den Experimenten mit $t\text{Bu}_2\text{PhSiTeSiMe}_3$, gelangen auch Umsetzungen von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTeSiMe}_3$ mit den Metallchloriden der schweren Hauptgruppenmetalle. Dabei gelang die Darstellung der ungewöhnlichen Sn/Te-Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_4\text{Te}_2\text{Sn}_4$ (**25**), bestehend aus einem Te_6Sn_4 -Käfig mit vier terminalen Silylgruppen. Die Struktur kann ausgehend von einem planaren Sn_2Te_2 -Ring beschrieben werden, an welchem die Silylreste der Telluratome durch $\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}\}_2\text{Sn}$ -Fragmente ersetzt werden. Dies bedeutet, dass der große Organosilylrest neben der Funktion einer Schutzgruppe auch als Abgangsgruppe dienen kann. Damit gelingt es, mehr Verständnis zur Bildung von binären Phasen auf molekularer Ebene zu erlangen, da Verbindung **25** als Zwischenstufe auf dem Weg von der Molekülverbindung **23** zur binären Phase aufgefasst werden kann. Zudem zeigt Verbindung **25** bereits einen Auszug aus der Struktur des kubischen SnTe, welches in der NaCl-Struktur kristallisiert.

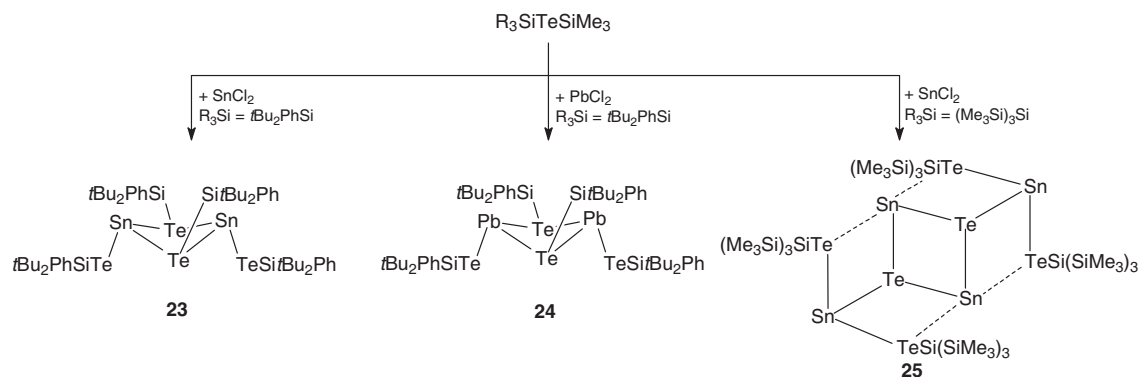


Abbildung 51: Syntheschema zur Darstellung der Verbindungen **23** - **25**.

Neben der Bindungsknüpfung von Elementen der 14. und 16. Gruppe, gelang auch die Darstellung von Verbindungen mit Bi-Te-Bindungen, die in der Literatur nahezu unbekannt sind. Die Reaktionen von $t\text{Bu}_2\text{PhSiTeSiMe}_3$ mit den Bismutsalzen BiCl_3 und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBiCl}_2$ führt zu den Verbindungen $(t\text{Bu}_2\text{PhSiTe})_3\text{Bi}$ (**26**) und $[(t\text{Bu}_2\text{PhSiTe})_2\text{BiC}(\text{SiMe}_3)_3]$ (**27**). Untersuchungen zur Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTeSiMe}_3$ mit BiCl_3 blieben durch die hohe Reaktivität ohne Erfolg und zeigten ausschließlich Zersetzungsprodukte. Wie schon bei den Interpnikogenverbindungen aus Kapitel 3.4.2, war eine Konsequenz der großen Reaktivität des BiCl_3 , die Einführung eines großen siliziumorganischen Restes am Metallatom. Die Reaktionen der substituierten Metallchloride $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBiCl}_2$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBiCl}_2$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTeSiMe}_3$ führten zu den Verbindungen $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ (**28**) und $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{BiC}(\text{SiMe}_3)_3$ (**29**). Thermogravimetrische Experimente mit den Verbindungen **28** und **29** zeigen eine einstufige Zersetzung unter Bildung der binären Phase BiTe .

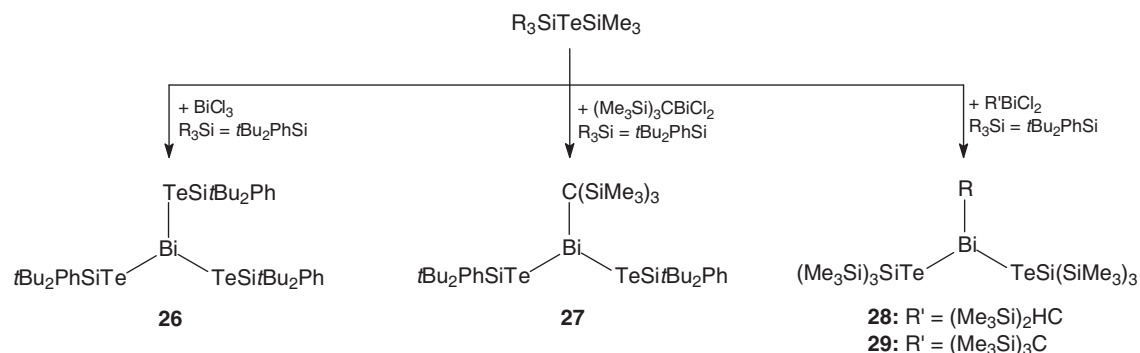


Abbildung 52: Syntheschema zur Darstellung der Verbindungen **26** - **29**.

6 Kristallstrukturanalysen

6.1 Allgemeines

Die **Röntgenstrukturanalyse** erfolgt mit dem Flächendetektor *STOE IPDS II*. Als Strahlungsquelle dient eine Röntgenröhre der Firma *Philips* mit Mo-Anode (Wellenlänge der Mo-K_α-Strahlung $\lambda = 71,073$ pm) mit nachgeschaltetem Graphitmonochromator. Die Kristalle werden mit wenig Perflouretheröl an einem Glasfaden auf dem Goniometerkopf befestigt.

Die nachfolgende Kristallstrukturanalyse lässt sich in folgende Punkte gliedern:

- a) Ermittlung der Orientierungsmatrix und Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter von 500 - 1500 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen.
- b) Bestimmung der Reflexintensitäten durch anpassen der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen.
- c) Datenreduktion durch Anwendung einer Lorentz- und Polarisationskorrektur zum Umrechnen der Reflexintensitäten.
- d) Bestimmung und Indizierung der Kristallflächen mit anschließender integrativer Absorptionskorrektur (nur bei Verbindungen mit schweren Elementen wie Sn, Pb, Bi und Te).^[107]
- e) Strukturbestimmung und -verfeinerung mit Hilfe des Programmsystems SHELXS-97^[108] und SHELXL-97^[109] unter Microsoft Windows.

Die Kristallstrukturen wurden mittels direkter Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Synthese gelöst. Atomparameter wurden durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_0^2 für die gesamte Matrix optimiert.

Die ermittelten Güterwerte R_1 und wR_2 ergeben sich nach:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_0| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_0|} \quad \text{und} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_0^2)^2}}$$

Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden für ihre idealisierten Lagen berechnet.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Abbildungen der Molekülstrukturen sowie die Polyederdarstellungen wurden mit dem Programm Diamond 2.1 erstellt. Zur Darstellung wurde entweder das Kugel-Stab-Modell mit relativen Größen, oder das Ellipsoid-Stab-Modell verwendet. Beim Ellipsoid-Stab-Modell geben die thermischen Auslenkungsellipsoide eine 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome an.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Abbildung der Wasserstoff- und teilweise auch der Kohlenstoffatome verzichtet.

6.2 Kristallstrukturdaten

6.2.1 $[tBu_2PhSiAsLi_2]_8$ (2)

Verbindung **2** kristallisiert aus Toluol in Form von orangen Kristallen. Stark fehlgeordnete freie Lösungsmittelmoleküle wurden mit der Platon Squeeze-Routine entfernt.

Formel	As ₈ Li ₁₆ Si ₈ C ₁₃₂ H ₁₈₄
Molekulargewicht [g/mol]	9862.85
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	$a; b; c$ [pm]
	1517.4(3); 6203.7(12); 1802.7(4)
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	90; 113.73(3); 90
	V [10 ⁶ pm ³]
	15535.0(5)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.054
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.794
Messbereich 2θ	2.56 - 45.44
Zahl der Reflexe	16969
Unabhängige Reflexe	16969 ($R_{\text{int}} = 0.0000$)
Verfeinerte Parameter	1371
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0453
$wR2$ (alle Reflexe)	0.0880
GOOF	0.936
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.32

6.2.2 $[(Me_3Si)_3SiPLi_2]_6 \cdot 2 \text{ tol (3)}$

Verbindung **3** kristallisiert aus Toluol in Form von farblosen Kristallen.

Formel	$Li_{12} P_6 Si_{24} C_{67} H_{175}$
Molekulargewicht [g/mol]	1924.33
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	$a; b; c$ [pm]
	1912.2(4); 2428.2(5); 2828.3(6)
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	90; 105.34(3); 90
	V [10^6 pm ³]
	1267.1(4)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.009
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.341
Messbereich 2θ	2.24 - 51.44
Zahl der Reflexe	87131
Unabhängige Reflexe	23302 ($R_{\text{int}} = 0.0561$)
Verfeinerte Parameter	1003
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0467
$wR2$ (alle Reflexe)	0.1269
GOOF	1.009
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.630

6.2.3 $(Me_3Si)_3CBiCl_2$ (4)

Verbindung **4** kristallisiert aus Et_2O in Form von gelben Kristallen. Die hohe Restelektronendichte befindet sich im Abstand von 120.08 pm zu Bi(1).

Formel	$Bi_2 Cl_4 Si_6 C_{20} H_{54}$
Molekulargewicht [g/mol]	511.46
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen $a; b; c$ [pm]	883.48(18); 1540.03(3); 1601.15(3)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	117.33(3); 101.66(3); 91.24(3)
V [10^6 pm ³]	1879.6(7)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.807
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	9.836
Messbereich 2θ	2.94 - 51.18
Zahl der Reflexe	11994
Unabhängige Reflexe	6628 ($R_{int} = 0.0769$)
Verfeinerte Parameter	289
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0645
$wR2$ (alle Reflexe)	0.1774
GOOF	1.075
Restelektronendichte [e/Å ³]	4.664

6.2.4 $[t\text{Bu}_2\text{PhSiPSn}]_4$ (**5**)

Verbindung **5** kristallisiert aus THF in Form von orangenen Kristallen.

Formel	$\text{Sn}_4 \text{P}_4 \text{Si}_4 \text{C}_{56} \text{H}_{92}$
Molekulargewicht [g/mol]	1476.30
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	$a; b; c$ [pm]
	1412.0(3); 1547.3(3); 1599.7(3)
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	73.44(3); 84.67(3); 80.77(3)
	V [10^6 pm^3]
	33024 (11)
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1.485
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.697
Messbereich 2θ	2.66 - 51.24
Zahl der Reflexe	19939
Unabhängige Reflexe	11583 ($R_{\text{int}} = 0.0526$)
Verfeinerte Parameter	613
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0434
$wR2$ (alle Reflexe)	0.1181
GOOF	1.035
Restelektronendichte [$\text{e}/\text{Å}^3$]	1.214

6.2.5 $[t\text{Bu}_2\text{PhSiPPb}]_4$ (6)

Verbindung **6** kristallisiert aus THF in Form von roten Kristallen.

Formel	$\text{Pb}_4 \text{P}_4 \text{Si}_4 \text{C}_{56} \text{H}_{92}$
Molekulargewicht [g/mol]	1830.30
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen $a; b; c$ [pm]	1418.7(3); 1549.1(3); 1599.8(3)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	73.32(3); 84.69(3); 80.68(3)
V [10^6 pm^3]	33196 (11)
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1.831
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	10.313
Messbereich 2θ	2.66 - 45.00
Zahl der Reflexe	15043
Unabhängige Reflexe	7323 ($R_{\text{int}} = 0.1194$)
Verfeinerte Parameter	613
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0789
$wR2$ (alle Reflexe)	0.2033
GOOF	1.063
Restelektronendichte [$\text{e}/\text{Å}^3$]	2.508

6.2.6 $[tBu_2PhSiAsPb]_4 \cdot 2 thf$ (**8**)

Verbindung **8** kristallisiert aus THF in Form von orangen Kristallen.

Formel	$Pb_4 As_4 Si_4 C_{64} H_{108} O_2$
Molekulargewicht [g/mol]	2150.30
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	$a; b; c$ [pm]
	1432.4(3); 1640.4(3); 1863.0(4)
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	66.81(3); 71.53(3), 81.69(3)
	V [10^6 pm ³]
	3815.5(13)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.872
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	10.619
Messbereich 2θ	2.48 - 51.28
Zahl der Reflexe	22737
Unabhängige Reflexe	13420 ($R_{int} = 0.0557$)
Verfeinerte Parameter	653
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0430
$wR2$ (alle Reflexe)	0.1208
GOOF	0.869
Restelektronendichte [$e/\text{Å}^3$]	1.386

6.2.7 $[(t\text{Bu}_2\text{PhSiAs})_4\text{Sn}_3\text{Li}_2] \cdot 6 \text{Et}_2\text{O}$ (**9**)

Verbindung **9** kristallisiert aus Et_2O in Form von orangen Kristallen. Ethylgruppen der Lösungsmittelmoleküle wurden isotrop verfeinert.

Formel	$\text{As}_4 \text{Sn}_3 \text{Si}_4 \text{C}_{80} \text{H}_{148} \text{Li}_2 \text{O}_6$
Molekulargewicht [g/mol]	1943.62
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	$a; b; c$ [pm]
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	V [10^6pm^3]
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1.308
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	2.174
Messbereich 2θ	3.08 - 21.22
Zahl der Reflexe	28239
Unabhängige Reflexe	16959 ($R_{\text{int}} = 0.0399$)
Verfeinerte Parameter	812
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0626
$wR2$ (alle Reflexe)	0.2101
GOOF	1.040
Restelektronendichte [$\text{e}/\text{Å}^3$]	1.578

6.2.8 $[(t\text{Bu}_2\text{PhSiAsSn})_4 \cdot \text{Sn}(\text{Cl})\text{Bu}]$ (**10**)

Verbindung **10** kristallisiert aus Et₂O in Form von orangen Kristallen.

Formel	As ₄ Sn ₅ Si ₄ C ₆₄ H ₁₁₁ Cl ₁
Molekulargewicht [g/mol]	1921.38
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [pm]
	1422.9(3); 2311.4(5); 2346.1(5)
	α ; β ; γ [°]
	90; 90.00(3); 90
	<i>V</i> [10 ⁶ pm ³]
	77160(3)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.654
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.430
Messbereich 2 θ	2.48 - 51.36
Zahl der Reflexe	53047
Unabhängige Reflexe	14517 (<i>R</i> _{int} = 0.0476)
Verfeinerte Parameter	689
<i>R</i> 1 (beobachtete Reflexe)	0.0371
<i>wR</i> 2 (alle Reflexe)	0.0773
GOOF	0.999
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.987

6.2.9 $[(Me_3Si)_3SiPSn]_4$ (11)

Verbindung **11** kristallisiert aus THF in Form von orangen Kristallen.

Formel	$Sn_4 P_4 Si_{16} C_{36} H_{108}$
Molekulargewicht [g/mol]	1589.35
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}21$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	3
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen $a; b; c$ [pm]	1614.2(2); 1614.2(2); 1873.6(4)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	90; 90; 120
V [10^6 pm ³]	42279 (12)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.248
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.491
Messbereich 2θ	2.92 - 51.26
Zahl der Reflexe	29162
Unabhängige Reflexe	10535 ($R_{int} = 0.1319$)
Verfeinerte Parameter	351
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0673
$wR2$ (alle Reflexe)	0.1861
GOOF	1.459
Restelektronendichte [e/Å ³]	3.262

6.2.10 $[(Me_3Si)_3SiPPb]_4$ (**12**)

Verbindung **12** kristallisiert aus THF in Form von orangen Kristallen.

Formel	$P_4 Pb_4 Si_{16} C_{36} H_{108}$
Molekulargewicht [g/mol]	1943.30
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}c1$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	$a; b; c$ [pm]
	1608.8(2); 1608.8(2); 3770.2(8)
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	90; 90; 120
	V [10^6 pm ³]
	84510(2)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.527
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	8.268
Messbereich 2θ	2.92 - 51.30
Zahl der Reflexe	55023
Unabhängige Reflexe	5329 ($R_{int} = 0.0539$)
Verfeinerte Parameter	181
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0463
$wR2$ (alle Reflexe)	0.1705
GOOF	1.077
Restelektronendichte [$e/\text{Å}^3$]	2.765

6.2.11 Darstellung von $[\{(Me_3Si)_3SiP\}_2Sn_3Cl_3]^- \cdot [Li(thf)_4]^+ \cdot [\{(Me_3Si)_3SiP\}_2Sn_3Cl_2] \cdot tol$ (13**)**

Verbindung **13** kristallisiert aus einem Toluol/THF-Gemisch in Form von gelben Kristallen. Die hohe Restelektronendichte befindet sich im Abstand von 92.2 pm zu Sn(4).

Formel	$P_4 Sn_6 Si_{16} C_{66} H_{156} Cl_5 Li_1 O_4$
Molekulargewicht [g/mol]	2483.56
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	$a; b; c$ [pm]
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	V [10^6 pm ³]
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.392
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.608
Messbereich 2θ	2.62 - 45.00
Zahl der Reflexe	29116
Unabhängige Reflexe	14732 ($R_{int} = 0.0498$)
Verfeinerte Parameter	919
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0768
$wR2$ (alle Reflexe)	0.1872
GOOF	1.041
Restelektronendichte [$e/\text{Å}^3$]	3.800

6.2.12 $[(Me_3Si)_3SiAsSn]_4 \cdot 2\ tol$ (14)

Verbindung **14** kristallisiert aus einem THF/Toluol-Gemisch in Form von orangen Kristallen. Bei zwei fehlgeordneten Toluolmolekülen konnte lediglich der Phenylring verfeinert werden. Aufgrund von Zersetzung konnte der Kristall nicht vermessen werden. Eine Absorptionskorrektur war daher nicht möglich.

Formel	$Sn_4 As_4 Si_{16} C_{48} H_{108}$
Molekulargewicht [g/mol]	1909.22
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$C2$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	$a; b; c$ [pm]
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	V [10^6 pm ³]
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.469
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.914
Messbereich 2θ	3.62 - 45.30
Zahl der Reflexe	5195
Unabhängige Reflexe	5195 ($R_{int} = 0.0601$)
Verfeinerte Parameter	469
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0843
$wR2$ (alle Reflexe)	0.2222
GOOF	1.009
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.146

6.2.13 $[(Me_3Si)_3SiAsPb]_4 \cdot 2\ tol$ (15)

Verbindung **15** kristallisiert aus einem THF/Toluol-Gemisch in Form von orangen Kristallen. Bei zwei fehlgeordneten Toluolmolekülen konnte lediglich der Phenylring verfeinert werden. Die hohe Restelektronendichte befindet sich im Abstand von 109.89 pm zu Pb(4). Aufgrund von Zersetzung konnte der Kristall nicht vermessen werden. Eine Absorptionskorrektur war daher nicht möglich.

Formel	Pb ₄ As ₄ Si ₁₆ C ₄₈ H ₁₀₈
Molekulargewicht [g/mol]	2263.19
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	$a; b; c$ [pm]
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	V [10 ⁶ pm ³]
	1611.8(3); 1612.7(3); 2114.0(4).
	67.89(3); 79.02(3); 60.94(3).
	44497(15)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.146
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.620
Messbereich 2θ	2.08 - 45.00
Zahl der Reflexe	14199
Unabhängige Reflexe	9679 ($R_{int} = 0.1283$)
Verfeinerte Parameter	466
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.1146
$wR2$ (alle Reflexe)	0.3110
GOOF	0.968
Restelektronendichte [e/Å ³]	4.368

6.2.14 [(iPr₃SiSb)₆Pb₄] (16)

Verbindung **16** kristallisiert aus Et₂O in Form von schwarzen Kristallen.

Formel	Pb ₄ Sb ₆ Si ₆ C ₅₄ H ₁₂₂
Molekulargewicht [g/mol]	2499.32
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [pm]
	2378.6(5); 1326.6(3); 2639.1(5)
	α ; β ; γ [°]
	90.00; 105.03(3); 90.00
	<i>V</i> [10 ⁶ pm ³]
	8043(3)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2.064
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	10.438
Messbereich 2 θ	3.20 - 51.32
Zahl der Reflexe	33876
Unabhängige Reflexe	14477 (<i>R</i> _{int} = 0.0530)
Verfeinerte Parameter	630
<i>R</i> 1 (beobachtete Reflexe)	0.0458
<i>wR</i> 2 (alle Reflexe)	0.1181
GOOF	1.028
Restelektronendichte [e/Å ³]	6.737

6.2.15 *[tBu₂PhSiP(BiCH(SiMe₃)₂Cl)₂] (17)*

Verbindung **17** kristallisiert aus Et₂O in Form von roten Plättchen.

Formel	P ₁ Bi ₂ Si ₅ C ₂₈ H ₆₁ Cl ₂
Molekulargewicht [g/mol]	1058.05
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [pm]
	880.43(18); 2457.2(5); 1944.1(4).
	<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]
	90; 97.62(3); 90.
	<i>V</i> [10 ⁶ pm ³]
	41687 (15)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.686
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	8.758
Messbereich 2 <i>θ</i>	2.68 - 51.36
Zahl der Reflexe	17874
Unabhängige Reflexe	7284 (<i>R</i> _{int} = 0.0516)
Verfeinerte Parameter	343
<i>R</i> 1 (beobachtete Reflexe)	0.0296
<i>wR</i> 2 (alle Reflexe)	0.0698
GOOF	1.011
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.782

6.2.16 $[P(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_3]$ (**18**)

Verbindung **18** kristallisiert aus Et₂O in Form von orangen Kristallen.

Formel	P ₁ Bi ₃ Cl ₃ C ₂₁ H ₅₇
Molekulargewicht [g/mol]	1073.95
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	6
Messtemperatur [K]	190
Zelldimensionen	$a; b; c$ [pm]
	1383.1(2); 1383.1(1); 3831.6(6)
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	90; 90; 120
	V [10 ⁶ pm ³]
	63475(5)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.950
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	12.854
Messbereich 2θ	3.00 - 52.00
Zahl der Reflexe	8958
Unabhängige Reflexe	2658 ($R_{\text{int}} = 0.0417$)
Verfeinerte Parameter	103
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0225
$wR2$ (alle Reflexe)	0.0526
GOOF	1.014
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.091

6.2.17 $[(tBu_2PhSiAs)_4Sb_4] \cdot tol$ (**19**)

Verbindung **19** kristallisiert aus Toluol in Form von orangen Stäbchen.

Formel	$Sb_4 As_4 Si_4 C_{63} H_{100}$
Molekulargewicht [g/mol]	1756.51
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2/c$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	$a; b; c$ [pm]
	1445.5(3); 859.32(17); 2933.8(6)
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	90; 91.30(3); 90
	V [10^6 pm ³]
	36432(13)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.517
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.365
Messbereich 2θ	2.82 - 51.22
Zahl der Reflexe	24651
Unabhängige Reflexe	6478
Verfeinerte Parameter	323
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0391
$wR2$ (alle Reflexe)	0.0973
GOOF	1.062
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.551

6.2.18 *[tBu₂PhSiAs(BiCH(SiMe₃)₂Cl)₂] (20)*

Verbindung **20** kristallisiert aus Et₂O in Form von orangen Plättchen.

Formel	As ₁ Bi ₂ Si ₅ C ₂₈ H ₆₁ Cl ₂
Molekulargewicht [g/mol]	1101.99
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [pm]
	875.98(18); 2484.5(5); 1949.4(4);
	<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]
	90; 98.14(3); 90.
	<i>V</i> [10 ⁶ pm ³]
	42000 (15)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.743
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	9.437
Messbereich 2 <i>θ</i>	2.68 - 51.26
Zahl der Reflexe	27200
Unabhängige Reflexe	7906 (<i>R</i> _{int} = 0.0748)
Verfeinerte Parameter	343
<i>R</i> 1 (beobachtete Reflexe)	0.0351
<i>wR</i> 2 (alle Reflexe)	0.0814
GOOF	0.995
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.809

6.2.19 $[iPr_3SiAs(BiCH(SiMe_3)_2Cl)_2]$ (21)

Verbindung **21** kristallisiert aus Et₂O in Form von orangen Plättchen.

Formel	As ₁ Bi ₂ Cl ₂ Si ₅ C ₂₃ H ₅₉
Molekulargewicht [g/mol]	1039.93
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	190
Zelldimensionen	<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [pm]
	1271.0(3); 1947.5(4); 1651.3(3).
	<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]
	90, 103.84(3); 90.
	<i>V</i> [10 ⁶ pm ³]
	39686 (14)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.740
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	9.981
Messbereich 2 <i>θ</i>	3.30 - 51.64
Zahl der Reflexe	12293
Unabhängige Reflexe	6912 (<i>R</i> _{int} = 0.0349)
Verfeinerte Parameter	298
<i>R</i> 1 (beobachtete Reflexe)	0.0264
<i>wR</i> 2 (alle Reflexe)	0.0593
GOOF	0.995
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.809

6.2.20 $[\text{As}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]_2$ (**22**)

Verbindung **22** kristallisiert aus Et_2O in Form von orangen Stäbchen. Stark fehlgeordnete freie Lösungsmittelmoleküle wurden mit der Platon Squeeze-Routine entfernt.

Formel	$\text{As}_2 \text{Bi}_4 \text{Si}_8 \text{C}_{24} \text{H}_{76} \text{Cl}_4$
Molekulargewicht [g/mol]	1717.12
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	$a; b; c$ [pm]
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	V [10^6 pm^3]
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1.894
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	12.742
Messbereich 2θ	3.10 - 45.72
Zahl der Reflexe	3957
Unabhängige Reflexe	3957 ($R_{\text{int}} = 0.000$)
Verfeinerte Parameter	208
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0436
$wR2$ (alle Reflexe)	0.1208
GOOF	1.013
Restelektronendichte [$\text{e}/\text{\AA}^3$]	1.907

6.2.21 [(tBu₂PhSiTe)₄Sn₂] (23)

Verbindung **23** kristallisiert aus Et₂O/Toluol in Form von gelben Kristallen. Aufgrund von Zersetzung konnte der Kristall nicht vermessen werden. Eine Absorptionskorrektur war daher nicht möglich. Die Kristallstruktur ist durch die schlechten Gütefaktoren nur vorläufig.

Formel	C ₅₆ H ₉₂ Si ₄ Sn ₂ Te ₄
Molekulargewicht [g/mol]	1625.44
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [pm]
	29.682(6); 8.3507(17); 30.093(6)
	α ; β ; γ [°]
	90; 118.71(3); 90
	<i>V</i> [10 ⁶ pm ³]
	65420(2)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.650
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.617
Messbereich 2 θ	2.70 - 45.42
Zahl der Reflexe	24820
Unabhängige Reflexe	8675 (<i>R</i> _{int} = 0.2258)
Verfeinerte Parameter	585
<i>R</i> 1 (beobachtete Reflexe)	0.0938
<i>wR</i> 2 (alle Reflexe)	0.1725
GOOF	0.935
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.175

6.2.22 [(tBu₂PhSiTe)₄Pb₂] (24)

Verbindung **24** kristallisiert aus Et₂O in Form von orangen Kristallen.

Formel	C ₅₆ H ₉₂ Pb ₂ Si ₄ Te ₄
Molekulargewicht [g/mol]	1802.44
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	$a; b; c$ [pm]
	8.1720(16); 13.433(3); 31.760(6)
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	89.90(3); 89.86(3); 72.49(3)
	V [10 ⁶ pm ³]
	33246(11)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.801
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.881
Messbereich 2θ	2.56 - 51.30
Zahl der Reflexe	14918
Unabhängige Reflexe	10455 ($R_{\text{int}} = 0.0469$)
Verfeinerte Parameter	595
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0312
$wR2$ (alle Reflexe)	0.0769
GOOF	0.967
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.052

6.2.23 $[(Me_3Si)_3SiTe]_4Te_2Sn_4$ (25)

Verbindung **25** kristallisiert aus Et₂O in Form von roten Kristallen.

Formel	Te ₆ Sn ₄ Si ₁₆ C ₃₆ H ₁₀₈
Molekulargewicht [g/mol]	2231.02
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [pm]
	954.74(19); 2604.9(5); 1728.5(4).
	<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]
	90; 91.70(3); 90.
	<i>V</i> [10 ⁶ pm ³]
	42970 (15)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.724
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.390
Messbereich 2 <i>θ</i>	4.82 - 51.24
Zahl der Reflexe	19869
Unabhängige Reflexe	7752 (<i>R</i> _{int} = 0.0696)
Verfeinerte Parameter	280
<i>R</i> 1 (beobachtete Reflexe)	0.0411
<i>wR</i> 2 (alle Reflexe)	0.0988
GOOF	1.052
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.780

6.2.24 $[(t\text{Bu}_2\text{PhSiTe})_3\text{Bi}]$ (**26**)

Verbindung **26** kristallisiert aus Et₂O in Form von roten Kristallen.

Formel	C ₄₂ H ₆₉ Bi ₁ Si ₃ Te ₃
Molekulargewicht [g/mol]	1250.02
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	$a; b; c$ [pm]
	987.9(2); 1573.3(3); 1628.5(3)
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	97.57(3); 92.70(3); 93.43(3)
	V [10 ⁶ pm ³]
	25008(9)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.660
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.337
Messbereich 2θ	2.62 - 51.26
Zahl der Reflexe	7994
Unabhängige Reflexe	6311 ($R_{\text{int}} = 0.0420$)
Verfeinerte Parameter	442
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0298
$wR2$ (alle Reflexe)	0.0854
GOOF	1.075
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.139

6.2.25 [(tBu₂PhSiTe)₂BiC(SiMe₃)₃] (27)

Verbindung **27** kristallisiert aus Et₂O in Form von roten, nicht meroedrisch verzwilligten Nadeln. Über die HKLF5-Routine des SHELX-97 Programmpackets wurden den hkl-Werten die einzelnen Beiträge der unterschiedlichen Domänen zugeordnet.

Formel	C ₃₈ H ₇₃ Bi ₁ Si ₅ Te ₂
Molekulargewicht [g/mol]	1231.26
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	$a; b; c$ [pm]
	875.6(2); 1315.5(3); 2148.3(3)
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	92.35(3); 95.54(3); 105.99(3)
	V [10 ⁶ pm ³]
	23618(9)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.731
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	18.608
Messbereich 2θ	9.20 - 54.46
Zahl der Reflexe	14869
Unabhängige Reflexe	14869 ($R_{\text{int}} = 0.0000$)
Verfeinerte Parameter	436
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0421
$wR2$ (alle Reflexe)	0.0924
GOOF	0.736
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.532

6.2.26 $[(Me_3Si)_3SiTe]_2BiCH(SiMe_3)_2$ (**28**)

Verbindung **28** kristallisiert aus Et₂O in Form von dunkelroten Kristallen. Die hohe Restelektronendichte befindet sich im Abstand von 79.49 pm zu Bi(1).

Formel	Bi ₁ Te ₂ Si ₁₀ C ₂₅ H ₇₃
Molekulargewicht [g/mol]	1118.91
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [pm]
	935,58(19); 3093,4(6); 1764,5(4)
	α ; β ; γ [°]
	90; 90.67(3); 90.
	<i>V</i> [10 ⁶ pm ³]
	51063 (18)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.455
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.822
Messbereich 2 θ	4.54 - 51.28
Zahl der Reflexe	21607
Unabhängige Reflexe	9225 (<i>R</i> _{int} = 0.0722)
Verfeinerte Parameter	343
<i>R</i> 1 (beobachtete Reflexe)	0.0616
<i>wR</i> 2 (alle Reflexe)	0.1697
GOOF	1.073
Restelektronendichte [e/Å ³]	5.001

6.2.27 $[(Me_3Si)_3SiTe]_2BiC(SiMe_3)_3 \cdot Et_2O$ (29)

Verbindung **29** kristallisiert aus Et_2O in Form von dunkelroten Kristallen. Fehlgeordnete Ethylgruppen des Lösungsmittels wurden in Splitlagen verfeinert.

Formel	$Bi_1 Te_2 Si_{11} C_{32} H_{81} O_1$
Molekulargewicht [g/mol]	1255.14
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	$a; b; c$ [pm]
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	V [10^6 pm ³]
	906.96(18); 1755.6(4); 1976.8(4)
	70.34(3); 88.12(3); 86.74(3).
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.409
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.189
Messbereich 2θ	2.18 - 51.24
Zahl der Reflexe	17642
Unabhängige Reflexe	9509 ($R_{int} = 0.0583$)
Verfeinerte Parameter	462
$R1$ (beobachtete Reflexe)	0.0538
$wR2$ (alle Reflexe)	0.1206
GOOF	0.971
Restelektronendichte [$e/\text{Å}^3$]	3.624

7 Anhang

7.1 Verwendete Abkürzungen

Soweit nicht gesondert angegeben, haben im Text verwendete Abkürzungen folgende Bedeutung:

CGMT-Modell	Modell nach Carter, Goddart, Malrieu, Trinquier	
DME (dme) [#]	Dimethoxyethan	H ₃ COC ₂ H ₄ OCH ₃
E	Chalcogen- oder Pnikogenatom	
Et	Ethyl	-C ₂ H ₅
Hyp	Hypersilyl	-Si(SiMe ₃) ₃
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl	-CH(CH ₃) ₂
IR	Infrarot	
J	Kopplungskonstante	
L	Ligand	
n	Anzahl	
<i>n</i> Bu	Buthyl	-C ₄ H ₉
NMR	Kernmagnetische Resonanz	
M	Metallatom	
Me	Methyl	-CH ₃
mmHg	Druck in mm Quecksilbersäule	
MOCVD	Metal-Organic Chemical Vapor Deposition	
PAD	Polymer-Assisted Deposition	
Ph	Phenyl	-C ₆ H ₅
pm	Picometer	
ppm	Chemische Verschiebung	
R, R'	Organischer oder Siliziumorganischer Rest	
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl	-C ₄ H ₉
THF (thf) [#]	Tetrahydrofuran	OC ₄ H ₈

[#] Um Verwechslungen mit Elementsymbolen zu vermeiden, sind Lösungsmittel innerhalb chemischer Formeln klein geschrieben.

7.2 Nummerierung der Verbindungen

- 1 $[\textit{t}\text{Bu}_2\text{PhSiPLi}_2]_8$
- 2 $[\textit{t}\text{Bu}_2\text{PhSiAsLi}_2]_8$
- 3 $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPLi}_2]_6 \cdot 2 \text{ tol}$
- 4 $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBiCl}_2$
- 5 $[\textit{t}\text{Bu}_2\text{PhSiPSn}]_4$
- 6 $[\textit{t}\text{Bu}_2\text{PhSiPPb}]_4$
- 7 $[\textit{t}\text{Bu}_2\text{PhSiAsSn}]_4$
- 8 $[\textit{t}\text{Bu}_2\text{PhSiAsPb}]_4 \cdot 2 \text{ thf}$
- 9 $[(\textit{t}\text{Bu}_2\text{PhSiAs})_4\text{Sn}_3\text{Li}_2] \cdot 6 \text{ Et}_2\text{O}$
- 10 $[(\textit{t}\text{Bu}_2\text{PhSiAsSn})_4 \cdot \text{Sn}(\text{Cl})\text{Bu}]$
- 11 $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPSn}]_4$
- 12 $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPPb}]_4$
- 13 $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiP}]_2\text{Sn}_3\text{Cl}_3\}^- \cdot [\text{Li}(\text{thf})_4]^+ \cdot \{[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiP}]_2\text{Sn}_3\text{Cl}_2\} \cdot \text{tol}$
- 14 $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAsSn}]_4 \cdot 2 \text{ tol}$
- 15 $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAsPb}]_4 \cdot 2 \text{ tol}$
- 16 $[(\textit{i}\text{Pr}_3\text{SiSb})_6\text{Pb}_4]$
- 17 $[\textit{t}\text{Bu}_2\text{PhSiP}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]$
- 18 $[\text{P}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_3]$
- 19 $[(\textit{t}\text{Bu}_2\text{PhSiAs})_4\text{Sb}_4] \cdot \text{tol}$
- 20 $[\textit{t}\text{Bu}_2\text{PhSiAs}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]$
- 21 $[\textit{i}\text{Pr}_3\text{SiAs}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]$
- 22 $[\text{As}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]_2$
- 23 $[(\textit{t}\text{Bu}_2\text{PhSiTe})_4\text{Sn}_2]$
- 24 $[(\textit{t}\text{Bu}_2\text{PhSiTe})_4\text{Pb}_2]$
- 25 $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_4\text{Te}_2\text{Sn}_4\}$
- 26 $[(\textit{t}\text{Bu}_2\text{PhSiTe})_3\text{Bi}]$
- 27 $[(\textit{t}\text{Bu}_2\text{PhSiTe})_2\text{BiC}(\text{SiMe}_3)_3]$
- 28 $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\}$
- 29 $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{BiC}(\text{SiMe}_3)_3\} \cdot \text{Et}_2\text{O}$

7.3 Literaturverzeichnis

- [1] a) *Optical Properties of Metalclusters*, ed. U. Kreibig, M. Vollmer, Springer-Verlag, Berlin, **1995**.
b) H. Weller, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 43-55.
c) R. Baetzold, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 118-123.
- [2] a) A. Lechtken, N. Drebov, R. Ahlrichs, M. Kappes, D. Schooss, *J. Chem. Phys.*, **2010**, *132*, 211102.
b) E. Oger, R. Kelting, P. Weis, A. Lechtken, D. Schooss, N.R.M. Crawford, R. Ahlrichs, M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, 124305.
c) E. Oger, N.R.M. Crawford, R. Kelting, P. Weis, R. Ahlrichs, M. Kappes, *Angew. Chem.*, **2007**, *119*, 8656-8659.
- [3] a) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 1300-1320.
b) O.J. Scherer, *Angew. Chem.*, **1990**, *102*, 1137-1155.
c) S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, *2*, 279-317.
- [4] a) M. Driess, *Adv. Inorg Chem.*, **2000**, *50*, 235-284.
b) S. Schulz, *Adv. Organomet. Chem.*, **2004**, *49*, 225-317.
c) A. Schnepf, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 745-758.
- [5] a) S. Schulz, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *215*, 1-37.
b) *Structure and Bonding*, **2002**, *103*, 117-166.
c) R.L. Welle, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, *112*, 273-291.
- [6] H. Schumann, *Angew. Chem.*, **1969**, *81*, 970-983.
- [7] A. Dahl, A. Norman, H. Shenav, R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 6364-6370.
- [8] D. Hänssgen, R. Jeske, M. Nieger, W. Roos, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, *626*, 687-691.
- [9] O. Fuhr, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, *630*, 244-246.
- [10] D. Nikolova, C. v. Hänisch, A. Adolf, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, *11*, 2321-2325.

- [11] M. Westerhausen, M. Enzelberger and W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *491*, 83-90.
- [12] M. Westernhausen, M. Krofta, N. Wiberg, J. Knizek, H. Nöth, A. Pfizer, *Z. Naturforsch*, Teil B, **1998**, *53*, 1489-1493.
- [13] M. Driess, S. Martin, K. Merz, V. Printchouk, H. Pritzkow, H. Grützmacher, M. Kaupp, *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 1982-1985.
- [14] M. Westernhausen, N. Makropoulos, H. Piotrowski, M. Warchhold, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *614-615*, 70-73.
- [15] H. Schumann, M. Schmidt, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1965**, *1*, 1-5.
- [16] H. Schumann, A. Roth, O. Stelzer, M. Schmidt, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1966**, *2*, 311-312.
- [17] C. von Hänisch, D. Nikolova, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, *630*, 345-346.
- [18] S. Goel, M. Chiang, D. Rauscher, W. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 160-169.
- [19] S. Yao, S. Block, M. Brym, M. Driess, *Chem. Commun.*, **2007**, 3844-3846.
- [20] S. Traut, C. von Hänisch, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 1538-1540.
- [21] A. D. Bond, A. Rothenberger, A. D. Woods, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2001**, 525-526.
- [22] D. Hänssgen, H. Aldenhover, M. Nieger, *Chem. Ber.*, **1990**, *123*, 9, 1837-1839.
- [23] D. Hänssgen, H. Aldenhover, *Chem. Ber.*, **1990**, *123*, 9, 1835-1837.
- [24] D. Hänssgen, A. Dörr, H. Hens, R. Jeske, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *487*, 17-21.
- [25] D. Hänssgen, R. Jeske, M. Nieger, W. Roos, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, *626*, 3, 687-691.
- [26] D. Hänssgen, R. Jeske, N. Corber, C. Mohr, M. Nieger, W. Roos, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, *624*, 1202-1206.
- [27] M. Drager, B. Mathiasch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1981**, *20*, 1029-1030.
- [28] G. Linti, W. Köstler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, *628*, 63-66.
- [29] M. Driess, H. Pritzkow, R. Janoschek, S. Rell, U. Winkler, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1746-1749.
- [30] C. A. Dyker, N. Burford, *Chem. Asian J.*, **2008**, *3*, 28-36.

- [31] G. Balázs, H. J. Breunig, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 603-621.
- [32] H. J. Breunig, R. Rösler, *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, *163*, 33-53.
- [33] M. Baudler, *Angew. Chem.*, **1987**, *99*, 429-451.
- [34] M. Baudler, *Angew. Chem.*, **1982**, *94*, 520-539.
- [35] V. Capellio, J. Baumgartner, A. Dransfeld, K. Hassler, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, *22*, 4589-4599.
- [36] G. Balász, H. J. Breunig, E. Lork, W. Offermann, *Organometallics*, **2001**, *20*, 2666-2668.
- [37] a) J. Hahn, M. Baudler, *Z. Naturforsch.*, **1982**, *37b*, 797-805.
b) O. Mundt, G. Becker, H.-J. Wesseley, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1982**, *486*, 70-89.
c) M. Baudler, P. Bachmann, *Angew. Chem.*, **1981**, *93*, 112-113.
- [38] F. Garcia, A. D. Hopkins, R. A. Kowenicki, M. McPartlin, Y. Tesa, *Dalton Trans.*, **2004**, 2051-2052.
- [39] M. Westernhausen, S. Weinrich, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, *629*, 1153-1156.
- [40] G. Balász, H. J. Breunig, E. Lork, S. Mason, *Organometallics*, **2003**, *22*, 576-585.
- [41] H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 2333-2334.
- [42] C. Dyker, N. Burford, G. Menard, M. Lumsden, A. Decken, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 4277-4285.
- [43] C. Dyker, S. Riegel, N. Burford, M. Lumsden, A. Decken, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 7464-7474.
- [44] E. Doyle, L. Riera, D. S. Wright, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3279-3289.
- [45] R. Haiges, J. A. Boatz, A. Vij, V. Vij, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. Christe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 6676-6680.
- [46] T. M. Klapötke, A. Schulz, J. McNamara, *Dalton Trans.*, **1996**, 2985-2987.
- [47] A. Villinger, A. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 8017-8020.
- [48] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, ed. D. R. Lide, CRC Press, **2009**.
- [49] a) M. Baudler, S. Klautke, *Z. Naturforsch.*, **1981**, *36b*, 527-531.

- b) M. Baudler, D. Habermann, *Angew. Chem.*, **1979**, *91*, 939-940.
- [50] C. v. Hänisch, S. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, *635*, 2230-2235.
- [51] P. Jutzi, U. Mayer, S. Opiela, M.M. Olmstead, P.P. Power, *Organometallics*, **1990**, *9*, 1459-1463.
- [52] P.P. Power, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 3463-3503.
- [53] C. v. Hänisch, D. Nikolova, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 4770-4773.
- [54] T. Sasamorii, N. Takeda, N. Tokitoh, *Chem. Commun.*, **2000**, 1353-1354.
- [55] D. Nikolova, C. v. Hänisch, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, *2*, 378-382.
- [56] E. Conrad, N. Burford, R. McDonald, M. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 5066-5067.
- [57] A. Genge, T. Hill, W. Levason, G. Reid, *Dalton Trans.*, **2001**, 1007-1012.
- [58] G. Barone, T. G. Hibbert, M. F. Mahon, K. C. Molloy, L. S. Price, I. P. Parkin, A. M. E. Hardy, M. N. Field, *J. Mater. Chem.*, **2001**, *2*, 464-468.
- [59] D. H. R. Barton, H. Dadoun, *New J. Chem.*, **1982**, *6*, 53-57.
- [60] S. Schlecht, M. Budde, L. Kienle, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 6001-6005.
- [61] Y. Cheng, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 342-346.
- [62] A. Blecher, M. Dräger, *Angew. Chem.*, **1979**, *91*, 740-740.
- [63] H. Lange, U. Herzog, U. Böhme, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *660*, 43-49.
- [64] H. Puff, G. Bertram, B. Ebeling, M. Franken, R. Gattermayer, R. Hundt, W. Schuh, R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *379*, 235-245.
- [65] A. Eichhöfer, Ji-Jun-Jiang, H. Sommer, F. Weigend, O. Fuhr, D. Fenske, Cheng-Yong Su, G. Buth, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 410-418.
- [66] A. L. Seligson, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8214-8220.
- [67] E. Ruzin, A. Kracke, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, *632*, 1018-1026.
- [68] E. Ruzin, W. Massa, S. Dehnen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4429-4433.
- [69] S. P. Wuller, A. L. Seligson, G. P. Mitchell, J. Arnold, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 4854-4861.
- [70] H. J. Breunig, I. Ghesner, E. Lork, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *664*, 130-135.
- [71] a) *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. D.M. Rowe, CRC Press, New York, **1995**.

- b) C. Wood, *Rep. Prog. Phys.*, **1988**, *51*, 459-539.
- c) M. Kanatzidis et al., *Science*, **2004**, *303*, 818-821.
- [72] S. Schlecht, H. Böttner, *Nachr. Chem.*, **2008**, *56*, 136-139.
- [73] a) S. M. Kauzlarich, S. R. Brown, G. J. Snyder, *Dalton Trans.* **2007**, *21*, 2099-2107.
- b) J. He, A. Gueguen, J. R. Sootsman, J. Zheng, L. Wu, Y. Zhu, M. G. Kanatzidis, V. P. Dravid, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 17828-17835.
- c) J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8616-8639.
- [74] S. Bahr, P. Boudjouk, G. J. McCarthy, *Chem. Mater.*, **1992**, *4*, 383-388.
- [75] a) R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, E. Watko, M. Lamvik, N. El-Masry, *J. Crystal Growth*, **1997**, *140*, 1-4.
- b) A. Boulouz, A. Giani, F. Pascal-Delannoy, B. Boulouz, A. Foucaran, A. Boyer, *J. Crystal Growth*, **1998**, *194*, 336-341.
- c) H. Manasevit, R. Ruth, W. Simpson, *J. Crystal Growth*, **1986**, *77*, 468-474.
- [76] T.C. Hartmann, M.P. Walsh, B.E. Laforge, G. Turner, *J. Electron. Mater.*, **2005**, *34*, 19-22.
- [77] J. Brennan, T. Siegrist, P. Carroll, S. Stucynski, P. Reyndeers, M. Steigerwald, *Chem. Mater.*, **1990**, *2*, 403-409.
- [78] S. Garje, D. Eisler, J. Ritch, M. Afzaal, P. O'Brien, T. Chivers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3120-3121.
- [79] C. Erk, A. Berger, J. Wendorff, S. Schlecht, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 11248-11254.
- [80] C. v. Hänisch, P. Scheer, B. Rolli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, *12*, 3268-3271.
- [81] a) M. Westernhausen, R. Löw, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *513*, 213-229.
- b) M. Westernhausen, M. Wieneke, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *572*, 249-257.
- [82] a) M. Driess, H. Pritzkow, S. Martin, S. Rell, D. Fenske, G. Baum, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *35*, 9, 986-988.

- b) M. Driess, U. Hoffmanns, S. Martin, K. Merz, H. Pritzkow, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 18, 2733-2736.
- c) A. Arif, R. Jones, K. Kidd, *Chem. Comm.*, **1986**, 824, 1440-1441.
- d) P. Hitchcock, M. Lappert, S. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *320*, C27-C30.
- [83] a) C. Eaborn, J.D. Smith, *Coordination Chemistry Reviews*, **1996**, *154*, 125-149.
- b) C. Eaborn, J.D. Smith, *Dalton Trans.*, **2001**, 1541-1552.
- c) *Organic Functional Group Transformations*, ed. A.R. Katritzky, R.J.K. Taylor, Elsevier Pergamon, Amsterdam, **1995**, *6*, 377-406.
- d) *Organic Functional Group Transformations II*, ed. A.R. Katritzky, R.J.K. Taylor, Elsevier Pergamon, Amsterdam, **2005**, *6*, 381-408.
- [84] a) H. Althaus, H.-J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Organometallics*, **1999**, *18*, 328-331.
- b) G. Balasz, L. Balasz, H.-J. Breunig, E. Lork, *Organometallics*, **2003**, *22*, 2919-2924.
- c) C. Eaborn, P. Hitchcock, J. Smith, S. Sözerli, *Organometallics*, **1997**, *16*, 5653-5658.
- [85] a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 3, 441-451.
- b) M. Mantina, A. Chamberlin, R. Valero, C. Cramer, D. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 5806-5812.
- [86] M. Driess, S. Martin, K. Merz, V. Pinchouk, H. Pritzkow, H. Grützmacher, M. Kaupp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 1894-1896.
- [87] M. Veith, V. Huch, R. Lisowsky, P. Hobein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1989**, *569*, 43-61.
- [88] R. Radeglia, *Journal f. prakt. Chemie*, **1989**, *331*, 5, 863-869.
- [89] B. Cordero, V. Gomez, A.E. Platero-Prats, M. Reyes, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.*, **2008**, 2832-2838.
- [90] a) T. Ito, N. Morimoto, R. Sadanaga, *Acta Cryst.*, **1952**, *5*, 775-782.
- b) D. Mullen, W. Nowacki, *Kristallogr.*, **1972**, *136*, 48-65.
- [91] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch für anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**, 787-788.

- [92] E. Conrad, N. Burford, R. McDonald, M. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 5066-5067.
- [93] P. Bonasia, J. Arnold, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 2508-2514.
- [94] H.-H. Sommer, Doktorarbeit: *Synthese und Strukturen chalcogenverbrückter heterometallischer Bismutverbindungen*, **2008**, Cuvillier Verlag, Göttingen.
- [95] T. Hanna, G. Keitany, C. Ibarra, R. Sommer, A. Rheingold, *Polyhedron*, **2001**, *20*, 2451-2455.
- [96] M. Driess, K. Merz, C. Monse, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, *626*, 2264-2268.
- [97] G.M. Sheldrick, *ShelX-97 Manual*, Kapitel 6-1, Göttingen, **1997**.
- [98] a) A. Brown, B. Lewis, *J. Phys. Chem. Solids*, **1962**, *23*, 1597-1604.
b) A. Bailini, F. Donati, M. Zamboni, V. Russo, M. Passoni, C. S. Casari, A. Li Bassi, C.E. Bottani *J. Appl. Phys.*, **2009**, *105*, 124307, 1-9.
- [99] a) G. Becker, W. Hölderlich, *Chem. Ber.* 1975, *108*, 2484-2485.
b) G. Becker, H. Freudenblum, O. Mundt, M. Reti, M. Sachs, *Herrmann/Brauer „Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry“* G. Thieme-Verlag Stuttgart, **1996**, *3*, 193.
- [100] H. Schäfer, G. Fritz, W. Hölderlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 222-224.
- [101] M.J.S. Gynane, D.Harris, M.F. Lappert, P.P.Power, P. Rieviere, M. Riviere-Baudet, *Dalton Trans*, **1977**, 2004-2009.
- [102] P. Bonasia, D. Gindelbert, B. Dabbousi, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5209-5214.
- [103] R. Merker, M. Scott, *J. Organomet. Chem.*, **1965**, *4*, 98-101.
- [104] H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2001, *627*, 1638-1642.
- [105] H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, *630*, 443-451.
- [106] T. Kückmann, M. Hermsen, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 3449-3458.
- [107] a) W. R. Busing and H. A. Levy, *Acta Crystallogr.*, **1957**, *10*, 180-182

- b) P. Coppens, L. Leiserowitz and D. Rabinovich, *Acta Crystallogr.*, **1965**, *18*, 1035-1038.
- [108] G.M. Sheldrick, *ShelXS-97*, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen, **1997**.
- [109] G.M. Sheldrick, *ShelXL-97*, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen, **1997**.

7.4 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Stephan Traut
Geburtsdatum: 30. Oktober 1981
Geburtsort: Pforzheim, Baden-Württemberg

Werdegang

03/2008 – 02/2011 **Karlsruher Institut für Technologie**
Promotion zum Dr. rer. nat. am Institut für Anorganische Chemie (Prof. Dr. Carsten von Hänisch)
„Synthese und Charakterisierung neuartiger binärer Molekülverbindungen schwerer Hauptgruppenelemente“

08/2007 – 02/2008 **Karlsruher Institut für Technologie**
Diplomarbeit (Prof. Dr. Carsten von Hänisch)
„Synthese und Charakterisierung neuartiger Silizium-Phosphor Verbindungen“

10/2002 – 02/2008 **Karlsruher Institut für Technologie**
Studium der Chemie (Diplom)

08/2001 – 07/2002 **Heim am Hachel** (Pforzheim)
Zivildienst im Altenpflegeheim

09/1998 – 07/2001 **Fritz-Erler-Gymnasium** (Pforzheim)
Allgemeine Hochschulreife

09/1992 - 07/1998 **Willi-Brandt Realschule** (Königsbach)
Mittlere Reife

09/1988 - 07/1992 **Kirchbergschule** (Ersingen)
Grundschule

Führungsqualitäten

- 03/2008 – 02/2011 Betreuung von Studenten im Hauptstudium im
Anorganisch-Chemischen Fortgeschrittenen Praktikum
- Betreuung von Studenten im Hauptstudium in
Studienarbeiten zur Anorganischen Chemie
- 04/2008 – 04/2010 1. Vorsitzender
Akkordeon-Spielring Kämpfelbach-Ersingen e.V.

Außeruniversitäres Engagement

- 09/1988 - 02/2011 Akkordeon spielen
- 04/1999 – 02/2011 Mitglied des Vorstandes
Akkordeon-Spielring Kämpfelbach-Ersingen e.V.

7.5 Publikationsliste

- 1 C. von Hänisch, S. Traut, S. Stahl
Synthese und Metallierung des Diphosphanyldisilans $iPr_4Si_2(PH_2)_2$, des zyklischen Silylphosphans $(iPr_2Si)_3PH$ sowie des zyklischen Silxylphosphans $tBu_2Si(OSiPr_2)_2PH$
Z. Anorg. Allg. Chem., **2007**, 633, 2199-2204.
- 2 S. Traut, C. von Hänisch, H.J. Kathagen
Metalation and Oxidative Coupling of the Unique Cyclic Silylphosphanes $(iPr_2Si)_3PH$ and $(iPr_2Si)_4PH$
Eur. J. Inorg. Chem., **2009**, 6, 777-783.
- 3 S. Traut, C. von Hänisch
Synthesis of molecular lead-pnictogene compounds including $[Pb_4(SbSiPr_3)_6]$, the first structurally characterised compound with a lead-antimony bond
RCS. Chem. Commun., **2010**, 46, 1538-1540.
- 4 S. Traut, C. von Hänisch, A. Hähnel
Dichloro Organosilicon Bismuthanes as Precursors for Rare Compounds with a Bismuth-pnictogen or Bismuth-tellurium Bond
RCS. Dalton Trans., **2011**, 40, 1365-1371.

7.6 Danksagungen

Herrn Prof. Dr. Carsten von Hänisch danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, die großzügige Unterstützung, die außerordentliche Freiheit bei der Bearbeitung des Themas und die sehr guten Arbeitsmöglichkeiten am Institut für Nanotechnologie und am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg.

Sven Stahl danke ich für die Durchführung der Elementaranalyse und die große Unterstützung bei Heterokern-NMR-Messungen.

Bei Helga Berberich und Dr. Eberhard Matern möchte ich mich für die Messung der NMR-Spektren bedanken.

Dr. Gilbert Zwick und Dieter Müller gilt meinen Dank für die Aufnahme der Massenspektren.

Ferner möchte ich mich bei meinen Arbeitskollegen Sven Stahl, Dr. Andreas Kracke und Michael Feierabend für Ihre Unterstützung und das sehr gute Arbeitsklima bedanken.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern Sieglinde und Michael Traut für Ihre Unterstützung in allen Lagen bedanken.

Bei Miriam Fabisch bedanke ich mich für Ihre uneingeschränkte Unterstützung und dass sie immer für mich da ist.

