

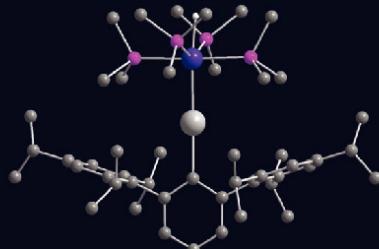
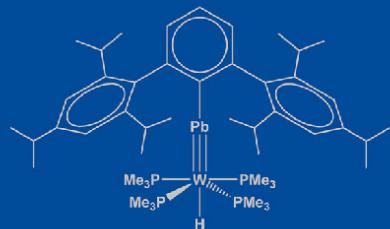


Nils Weidemann (Autor)

Dreifachbindungen zu den schwereren homologen Elementen des Kohlenstoffs

Nils Weidemann

Dreifachbindungen zu den schwereren homologen Elementen des Kohlenstoffs



 Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1320>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	6
1.1	Einleitung.....	6
1.2	Kenntnisstand.....	7
1.2.1	Dreifachbindungen zu den höheren homologen Elementen des Kohlenstoffs	7
1.2.2	Carbenhomologe Verbindungen mit σ -symmetrischer Element-Kohlenstoff-Bindung.....	14
1.2.3	Elektronenreiche Phosphankomplexe der Übergangsmetalle der 6. Gruppe.....	18
1.3	Zielsetzung	23
2	Ergebnisse und Diskussion	27
2.1	Plumbylidin-Komplexe.....	27
2.1.1	Synthese, Struktur und spektroskopische Eigenschaften von Plumbylidin-Komplexen	28
2.1.2	18 VE-Plumbylidin-Komplexkationen: Analogie zu Fischer-Carbin-Komplexen ...	35
2.1.3	Hydrido-Plumbylidin-Komplexe	43
2.2	Germylidin-Komplexe	54
2.2.1	Aktivierung von Arylgermaniumhalogeniden durch elektronenreiche Phosphan-Komplexe	55
2.2.2	Synthese von Germanen und Reaktivität gegenüber elektronenreichen Phosphankomplexen	70
2.2.3	Protonierungsstudien mit Brønsted-Säuren sterisch unterschiedlich anspruchsvoller Anionen.....	75
2.2.4	Elektrochemische Untersuchungen der Germylidin-Komplexe	95
2.2.5	Intramolekulare C–H-Aktivierung durch Halogenidabstraktion	102
2.2.6	Germylidin-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Amid-Substituenten.....	109
2.3	Auf dem Weg zu Silylidin-Komplexen	115

INHALTSVERZEICHNIS

2.3.1	Neuartige Silane mit sterisch anspruchsvollen Phenyl-Substituenten	116
2.3.2	Strategien zur Knüpfung der Übergangsmetall-Silizium-Bindung.....	127
3	Zusammenfassung	134
3.1	Ergebnisse.....	134
3.2	Ausblick	140
4	Experimenteller Teil	143
4.1	Allgemeine Arbeitstechniken	143
4.2	Analytische Methoden	145
4.2.1	Infrarot-Spektroskopie	145
4.2.2	RAMAN-Spektroskopie	145
4.2.3	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie.....	146
4.2.4	Massenspektrometrie	147
4.2.5	Cyclovoltammetrie.....	148
4.2.6	Röntgenstrahlenbeugung an Einkristallen	149
4.2.7	Elementaranalyse	151
4.2.8	Schmelz- und Zersetzungspunkte	151
4.2.9	Simultane Thermoanalyse.....	151
4.2.10	Theoretische Untersuchungen.....	152
4.3	Synthesen	153
4.3.1	{Pb(C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂)I} ₂ (15-Pb-I)	153
4.3.2	<i>trans</i> -[Br(PMe ₃) ₄ W≡Pb-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂] (50-Pb-W-Br).....	155
4.3.3	<i>trans</i> -[I(PMe ₃) ₄ W≡Pb-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂] (50-Pb-W-I)	159
4.3.4	<i>trans</i> -[(PhCN)(PMe ₃) ₄ W≡Pb-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂][B{C ₆ H ₃ -3,5-(CF ₃) ₂ } ₄] (51)	161
4.3.5	[(PMe ₃) ₅ W≡Pb-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂][B(C ₆ F ₅) ₄] (52)	163
4.3.6	{Pb(C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂)NMe ₂ } ₂ (15-Pb-N).....	165
4.3.7	<i>trans</i> -[H(PMe ₃) ₄ W≡Pb-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂] (50-Pb-W-H)	166
4.3.8	[Mo(PMe ₃) ₆] (36-Mo) ^[101, 123]	169
4.3.9	[W(η ² -CH ₂ PMe ₂)H(PMe ₃) ₄] (37-W-c) ^[125-127]	171
4.3.10	<i>trans</i> -[Cl(PMe ₃) ₄ W≡Ge-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂] (50-Ge-W-Cl)	172

4.3.11	<i>trans</i> -[Cl(H)(PMe ₃) ₃ W{=Ge(C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂)(CH ₂ PMe ₂)}] (53)	176
4.3.12	<i>trans</i> -[Cl(PMe ₃) ₄ Mo≡Ge-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂] (50-Ge-Mo-Cl)	179
4.3.13	<i>trans</i> -[I(PMe ₃) ₄ W≡Ge-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂] (50-Ge-W-I)	180
4.3.14	<i>trans</i> -[H(PMe ₃) ₄ W≡Ge-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂] (50-Ge-W-H)	183
4.3.15	Ge(C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂)HCl ₂ (54-Ge-Cl)	185
4.3.16	Ge(C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂)HI ₂ (54-Ge-I)	187
4.3.17	[Cl ₂ H(PMe ₃) ₃ W≡Ge-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂] (55-HCl)	189
4.3.18	[Cl ₂ D(PMe ₃) ₃ W≡Ge-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂] (55-DCl)	194
4.3.19	[Cl(PMe ₃) ₄ W=Ge(H)-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂][B(C ₆ F ₅) ₄] (56)	196
4.3.20	{Sn(C ₆ H ₂ -κC ^l -2-(<i>t</i> BuN-κN)-4,6-Me ₂) ₂ } ₂ (59)	198
4.3.21	Si(C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂)H ₂ Cl (62)	200
4.3.22	Si(C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂)HI ₂ (54-Si-I)	201
4.3.23	Si(C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂)HCl(CH ₂ PMe ₂) (63)	204
4.3.24	Si(C ₆ H ₃ -2,6-Mes ₂)Br ₃ (64)	206
4.3.25	Si(C ₆ H ₂ -2,4,6-Me ₃)I ₃ (65)	208
4.4	Versuche zur Darstellung von Verbindungen, deren Konstitution nicht vollständig aufgeklärt werden konnte.....	210
4.4.1	{Pb(C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂)H} ₂ (15-Pb-H)	210
4.4.2	[(η^2 -CH ₂ PMe ₂)H(PMe ₃) ₃ W≡Ge-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂][B{C ₆ H ₃ -3,5-(CF ₃) ₂ } ₄] (57)	212
4.4.3	[H ₂ (PMe ₃) ₄ W≡Ge-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂][B{C ₆ H ₃ -3,5-(CF ₃) ₂ } ₄] (58)	214
4.4.4	Ge(N(<i>t</i> Bu)C ₆ H ₃ -3,5-Me ₂)Cl (60)	216
4.4.5	<i>trans</i> -[Cl(PMe ₃) ₄ W≡Ge-N(<i>t</i> Bu)C ₆ H ₃ -3,5-Me ₂] (61)	218
4.5	Modifizierte Synthesen wichtiger Ausgangsstoffe und Reagenzien	220
4.5.1	Li(OEt ₂)C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂ (15-Li) ^[236, 389]	220
4.5.2	[WCl ₄] _x (A1-W) ^[391-393]	221
4.5.3	[WCl ₄ (PMe ₃) ₃] (A2-W) ^[106, 229, 394]	221
4.5.4	<i>trans</i> -[WCl ₂ (PMe ₃) ₄] (A3-W) ^[229, 394]	222
4.5.5	<i>cis</i> -[W(N ₂) ₂ (PMe ₃) ₄] (34-W) ^[108]	224
4.5.6	[W(N ₂)(PMe ₃) ₅] (35-W) ^[108]	225
4.5.7	LiNMe ₂ (R1-Li) ^[396]	226
4.5.8	<i>mer</i> -[MoCl ₃ (PMe ₃) ₃] (A4-Mo) ^[104, 397]	227
4.5.9	<i>trans</i> -[MoCl ₂ (PMe ₃) ₄] (A3-Mo) ^[106]	227

INHALTSVERZEICHNIS

4.5.10	<i>cis</i> -[Mo(N ₂) ₂ (PM ₃) ₄] (34-Mo) ^[103, 104]	228
4.5.11	Ge(C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂)Cl (15-Ge-Cl) ^[95]	229
4.5.12	[Ge(η^5 -C ₅ Me ₅)][B(C ₆ F ₅) ₄] (R2-Ge) ^[184]	231
4.5.13	[H(OEt ₂) ₂][B(C ₆ F ₅) ₄] (R3-H) ^[268]	232
4.5.14	{Li(C ₆ H ₃ -2,6-Mes ₂) ₂ } (14-Li) ^[361]	232
4.6	Ausgangsstoffe, die gemäß etablierter Arbeitsvorschriften hergestellt wurden	
	234
4.7	Kommerziell erhältliche Reagenzien	235
5	Anhang	237
5.1	Abkürzungsverzeichnis	237
5.2	Literaturverzeichnis	241
5.3	Kristallographische Daten sowie Parameter der Messung und Strukturverfeinerung	255
5.3.1	{Pb(C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂)I} ₂ (15-Pb-I)	255
5.3.2	<i>trans</i> -[Br(PM ₃) ₄ W≡Pb-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂] (50-Pb-W-Br).....	256
5.3.3	<i>trans</i> -[I(PM ₃) ₄ W≡Pb-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂] (50-Pb-W-I)	256
5.3.4	<i>trans</i> -[(PhCN)(PM ₃) ₄ W≡Pb-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂][B{C ₆ H ₃ -3,5-(CF ₃) ₂ } ₄] (51)	257
5.3.5	[(PM ₃) ₅ W≡Pb-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂][B(C ₆ F ₅) ₄] (52)	258
5.3.6	{Pb(C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂)NMe ₂ } ₂ (15-Pb-N).....	259
5.3.7	<i>trans</i> -[H(PM ₃) ₄ W≡Pb-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂] (50-Pb-W-H)	260
5.3.8	<i>trans</i> -[Cl(PM ₃) ₄ W≡Ge-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂] (50-Ge-W-Cl)	261
5.3.9	<i>trans</i> -[Cl(H)(PM ₃) ₃ W{=Ge(C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂)(CH ₂ PM ₂)}] (53)	261
5.3.10	<i>trans</i> -[I(PM ₃) ₄ W≡Ge-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂] (50-Ge-W-I)	262
5.3.11	<i>trans</i> -[H(PM ₃) ₄ W≡Ge-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂] (50-Ge-W-H)	263
5.3.12	[Ge(η^5 -C ₅ Me ₅)][B(C ₆ F ₅) ₄] (R2-Ge)	264
5.3.13	Ge(C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂)HCl ₂ (54-Ge-Cl).....	265
5.3.14	[Cl ₂ H(PM ₃) ₃ W≡Ge-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂] (55-HCl).....	265
5.3.15	[ClH(PM ₃) ₄ W≡Ge-C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂][B(C ₆ F ₅) ₄] (56)	266
5.3.16	{Sn(C ₆ H ₂ - κ C ^I -2-(<i>t</i> BuN- κ N)-4,6-Me ₂) ₂ } (59).....	267

5.3.17	Si(C ₆ H ₃ -2,6-Trip ₂)H ₂ Cl (62)	268
5.3.18	Br(C ₆ H ₃ -2,6-Mes ₂) (14-Br)	269
5.3.19	Si(C ₆ H ₂ -2,4,6-Me ₃)I ₃ (65)	269
5.4	Erklärung über die Einhaltung der Grundsätze wissenschaftlicher Redlichkeit	
	271
5.5	Wissenschaftliche Beiträge	272
5.5.1	Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften.....	272
5.5.2	Posterpräsentationen	272
5.5.3	Vorträge.....	273
5.6	Lebenslauf	274