

Inhaltsverzeichnis

Inhalt	iv
Abkürzungen	ix
1 Einleitung	1
1.1 Stabile Radikale	2
1.2 „Ungewöhnliche“ Bindungssituationen	7
1.3 Biradikale, Diradikale und Diradikaloide	8
1.4 [1.1.1]Propellane	16
1.4.1 Experimentelle Befunde zu Metalla[1.1.1]propellanen	18
2 Zielsetzung	23
3 Schwere [1.1.1]Propellane der Gruppe 14-Elemente	27
3.1 Trigermadistanna[1.1.1]propellan	28
3.1.1 Darstellung von $\text{Sn}_2\text{Ge}_3\text{Mes}_6$	29
3.1.2 Molekülstruktur	30
3.1.3 Spektroskopische Eigenschaften	31
3.1.4 Elektrochemie	35
3.2 Neue Einsichten in die Struktur des Pentastanna[1.1.1]propellans	39
3.3 Vergleich der zinnhaltigen [1.1.1]Propellane	42
3.4 Das Dianion des Pentastanna[1.1.1]propellans	46
3.4.1 Darstellung des Dianions	46
3.4.2 Molekülstruktur	48
3.4.3 DFT-Studien	52
3.4.4 Spektroskopische Eigenschaften	54
3.5 Zusammenfassung	57
4 Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivate von $\text{Sn}_2\text{Si}_3\text{Mes}_6$	61
4.1 1,3-Bis(phenylchalkogenyl)trisiladistanna-bicyclo[1.1.1]pentane	62
4.1.1 Darstellung der 1,3-Bis(phenylchalkogenyl)trisiladistanna-bicyclo[1.1.1]pentane	63
4.1.2 Molekülstrukturen	63

4.1.3 Spektroskopische Eigenschaften	68
4.2 $\mu\text{-C}\equiv\text{C}$ -bis(trisiladistannabicyclo[1.1.1]pentan)	75
4.2.1 Darstellung des $\mu\text{-C}\equiv\text{C}$ -bis(trisiladistannabicyclo[1.1.1]pentans)	75
4.2.2 Molekülstruktur	77
4.2.3 Spektroskopische Eigenschaften	80
4.2.4 Elektronische Struktur	89
4.3 Vergleich der 1,3-disubstituierten Bicyclo[1.1.1]pentane	91
4.4 Zusammenfassung	95
5 EPR-Studien an Hauptgruppenelementverbindungen	99
5.1 Radikal-anionen der zinnhaltigen [1.1.1]Propellane	100
5.1.1 Allgemeine Darstellung	100
5.1.2 UV/Vis-Spektren	101
5.1.3 EPR-Spektren und DFT-Studien	103
5.1.4 Zusammenfassung	119
5.2 Diorganodichalkogenid Radikalkationen	121
5.2.1 Einführung	121
5.2.2 Darstellung und Eigenschaften der Chalkogen-Radikalkationen	122
5.2.3 EPR-Spektren	125
5.2.4 DFT-Studien	129
5.2.5 Zusammenfassung	132
5.3 Von metastabilem Mg^{II}Br zu paramagnetischen Mg^{II} -Verbindungen	133
5.3.1 Einführung	133
5.3.2 Darstellung und Struktur von $[\text{Mg}^{II}\text{BrDippDAB}]_2$	134
5.3.3 EPR-Spektren	135
5.3.4 Zusammenfassung	141
5.4 EPR-Studien an Übergangsmetallverbindungen	143
5.4.1 Pt^I und Pd^I Verbindungen auf Basis metallzentrierter Heterocubane	143
5.4.2 Metallverbrückte DNA-Fragmente	144
6 Zusammenfassung	147
A Experimenteller Teil	153
A.1 Arbeitstechnik	153
A.2 Reagenzien und Lösungsmittel	153
A.3 Analytische und spektroskopische Methoden	154
A.3.1 Elementaranalyse	154
A.3.2 Schmelzpunkte	154
A.3.3 Massenspektrometrie	154
A.3.4 Infrarotspektroskopie	155
A.3.5 RAMAN-Spektroskopie	155
A.3.6 Kernresonanzspektroskopie	155
A.3.7 UV/Vis-Spektroskopie	155

A.3.8 EPR-Spektroskopie	156
A.3.9 Cyclovoltammetrie	156
A.4 Quantenchemische Methoden	156
A.5 Kristallstrukturbestimmungen	158
A.6 Abgebildete chemische Strukturen	158
A.7 Dargestellte Verbindungen	159
A.7.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen	159
A.7.2 Darstellung von $\text{Sn}_2\text{Ge}_3\text{Mes}_6$ (1)	159
A.7.3 Darstellung von Sn_5Dep_6 (2)	161
A.7.4 Darstellung von $[\text{Dep}_6\text{Sn}5][\text{K@18-Krone-6}]_2$ (3)	162
A.7.5 Darstellung von $\text{PhS-Mes}_6\text{Si}_3\text{Sn}_2-\text{SPh}$ (4)	163
A.7.6 Darstellung von $\text{PhSe-Mes}_6\text{Si}_3\text{Sn}_2-\text{SePh}$ (5)	164
A.7.7 Darstellung von $\text{PhTe-Mes}_6\text{Si}_3\text{Sn}_2-\text{TePh}$ (6)	165
A.7.8 Darstellung von $\mu\text{-C}\equiv\text{C}-\text{bis}(\text{trisiladistanna}[1.1.1]\text{bicyclopentan})$ (9 und 9a)	166
A.7.9 Darstellung der Radikalionen des Typs $[\text{Sn}_2(\text{R}_2\text{E}_{\text{br}})_3][\text{K@18-Krone-6}]_{10-12}$	168
A.7.10 NMR-Versuch: Protonierung des $[\text{Sn}_5\text{Dep}_6][\text{K@18-Krone-6}]_2$	170
A.7.11 Darstellung der Pd^I - und Pt^I -Heterocuban-Verbindungen	171
B Kristalldaten	173
B.1 Molekülstruktur von $\text{Mes}_2\text{GeCl}_2$	173
B.2 $\text{Sn}_2\text{Ge}_3\text{Mes}_6$ (1)	175
B.3 Sn_5Dep_6 (2)	176
B.4 $[\text{Sn}_5\text{Dep}_6][\text{K@18-Krone-6}]_2$ (3)	177
B.5 $\text{PhS-Sn}_2\text{Si}_3\text{Mes}_6-\text{SPh}$ (4)	178
B.6 $\text{PhSe-Sn}_2\text{Si}_3\text{Mes}_6-\text{SePh}$ (5)	179
B.7 $\text{PhTe-Sn}_2\text{Si}_3\text{Mes}_6-\text{TePh}$ (6)	180
B.8 $\mu\text{C}\equiv\text{C}-[\text{Sn}_2\text{Si}_3\text{Mes}_6\text{Me}_2]_2$ (9)	181
B.9 $\mu\text{C}\equiv\text{C}-[\text{Sn}_2\text{Si}_3\text{Mes}_6\text{Me}_2]_2$ (9a)	182
C Normalkoordinatenanalyse von q9-Cl	183
D Lebenslauf	191
E Veröffentlichungen	195
E.1 Posterpräsentationen	195
E.2 Vorträge	195
E.3 Zeitschriftenbeiträge	196
Literaturverzeichnis	199
Danksagungen	216