

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhalt</b>	<b>iv</b>
<b>Abkürzungen</b>	<b>ix</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
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
<b>2 Zielsetzung</b>	<b>23</b>
<b>3 Schwere [1.1.1]Propellane der Gruppe 14-Elemente</b>	<b>27</b>
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
<b>4 Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivate von <math>\text{Sn}_2\text{Si}_3\text{Mes}_6</math></b>	<b>61</b>
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	Radikalanionen 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 $\text{Mg}^{\text{I}}\text{Br}$ zu paramagnetischen $\text{Mg}^{\text{II}}$ -Verbindungen	133
5.3.1	Einführung	133
5.3.2	Darstellung und Struktur von $[\text{Mg}^{\text{II}}\text{BrDippDAB}]_2$	134
5.3.3	EPR-Spektren	135
5.3.4	Zusammenfassung	141
5.4	EPR-Studien an Übergangsmetallverbindungen	143
5.4.1	$\text{Pt}^{\text{I}}$ und $\text{Pd}^{\text{I}}$ 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 $\text{Sn}_5\text{Dep}_6$ (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 $\mu\text{-C}\equiv\text{C-bis(trisiladistanna[1.1.1]bicyclopentan)}$ (9 und 9a) . . . . .	166
A.7.9	Darstellung der Radikalanionen 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 <sup>I</sup> - und Pt <sup>I</sup> -Heterocuban-Verbindungen . . . . .	171
<b>B</b>	<b>Kristalldaten</b> . . . . .	<b>173</b>
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	$\text{Sn}_5\text{Dep}_6$ (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
<b>C</b>	<b>Normalkoordinatenanalyse von q9-Cl</b> . . . . .	<b>183</b>
<b>D</b>	<b>Lebenslauf</b> . . . . .	<b>191</b>
<b>E</b>	<b>Veröffentlichungen</b> . . . . .	<b>195</b>
E.1	Posterpräsentationen . . . . .	195
E.2	Vorträge . . . . .	195
E.3	Zeitschriftenbeiträge . . . . .	196
	<b>Literaturverzeichnis</b> . . . . .	<b>199</b>
	<b>Danksagungen</b> . . . . .	<b>216</b>