

Inhaltsverzeichnis

Vorbemerkungen	11
Teil A: Einleitung	12
1. Das Element Germanium	12
2. Bekannte Germaniumhalogenide	16
2.1 Germanium(IV)-Halogenide	17
2.2 Germanium(II)-Halogenide	18
2.3 Germanium(I)-Halogenide	20
3. Motivation	21
 Teil B: Substituentenstabilisierte Germaniumcluster	 22
1. Einleitung	22
1.1 Präparative Kokondensationstechnik	22
1.2 Clusterverbindungen des Germaniums	26
1.2.1 Darstellung von metalloiden Clustern des Germaniums	27
1.2.2 Beispiele für metalloide Cluster des Germaniums	29
1.2.3 Synthese und Reaktivität von $[\text{Ge}_9(\text{Hyp})_3]^-$	34
2. Ergebnisse und Diskussion	38
2.1 Reaktivität von Ge(I)Br gegenüber $\text{KHyp}^{\text{tBuPh}_2}$	38
2.1.1 Synthese von $\text{KHyp}^{\text{tBuPh}_2}$	38
2.1.2 Der metalloide Cluster $[\text{Ge}_9(\text{Hyp}^{\text{tBuPh}_2})_3]^-$ (1)	39
2.1.3 Synthese von 1 über den Umsatz von K_4Ge_9 mit $\text{ClHyp}^{\text{tBuPh}_2}$	44
2.2 Reaktivität von Ge(I)Cl gegenüber $\text{NaSi}^{\text{tBu}}\text{Bu}_3$	45
2.2.1 Der metalloide Cluster $[\text{Ge}_9(\text{Si}^{\text{tBu}}\text{Bu}_3)_3]^-$ (2)	45
2.2.2 Der polyedrische Cluster $[\text{Ge}_4(\text{Si}^{\text{tBu}}\text{Bu}_3)_4] \cdot \text{HSi}^{\text{tBu}}\text{Bu}_3$ (3)	50
2.3 Reaktivität von Ge(I)Br gegenüber LiHyp	51
2.4 Umsätze von Ge(I)X mit Silyl-Alkalimetall-Verbindungen	54
2.5 Ansätze zur Vermeidung des Metall-Halogen-Austauschs	58
2.5.1 Reaktivität von Ge(I)Br gegenüber LiHyp bei Raumtemperatur	58
2.5.2 Reaktivität von Ge(I)Br gegenüber BrMgHyp	59
2.5.2.1 Der Cluster $[(\text{Hyp})_3\text{Ge}_9\text{-Cu-Ge}_9(\text{Hyp})_3][\text{Mg}_2\text{Br}_3(\text{thf})_6]$ (4)	65
3. Fazit	68

Teil C: Synthese und Reaktivität von subvalenten Germaniumhalogenidclustern	69
1. Einleitung: Subvalente Gruppe 13-Halogenide	69
2. Ergebnisse und Diskussion	74
2.1 Der subvalente Germaniumhalogenidcluster $[\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{PEt}_3)_4]$ (5)	74
2.2 Weitere subvalente Germaniumhalogenidcluster	85
2.2.1 Variation der Halogenatome	85
2.2.2 Variation der Phosphanliganden	87
2.2.3 Substitution der Phosphanliganden an $[\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{PEt}_3)_4]$ (5)	87
2.3 Substitution der Bromatome an $[\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{PEt}_3)_4]$ (5)	90
2.3.1 Reaktivität gegenüber LiHyp	90
2.4 Differenzthermogravimetrische Analyse von $[\text{Ge}_{14}\text{Br}_8(\text{PEt}_3)_4]$ (5)	104
2.5 Der Germaniumhalogenidcluster $[\text{Ge}_{14}\text{Br}_{8-x}\text{Cl}_x(\text{PEt}_3)_4]$ (6)	107
3. Fazit	116
 Teil D: Reaktivität von Germanium(II)-Chlorid	 117
1. Einleitung	117
2. Ergebnisse und Diskussion	120
2.1 Reaktivität von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ gegenüber $\text{LiSC}(\text{SiMe}_3)_3$	120
2.1.1 Stöchiometrieeinfluss	122
2.1.2 Lösemitteleinfluss	127
2.2 Reaktivitätsuntersuchungen zu $\text{Ge}[\text{STsi}]_2$ (7)	133
2.2.1 Reaktion mit kleinen Molekülen	133
2.2.2 Reaktionen mit $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	134
2.3 Reaktivität von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ gegenüber $\text{LiEC}(\text{SiMe}_3)_3$ (E = Se, Te)	140
2.3.1 Einleitung	140
2.3.2 Ergebnisse und Diskussion	142
2.3.2.1 Umsatz von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ mit $\text{LiSeC}(\text{SiMe}_3)_3$	142
2.3.2.2 Umsatz von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ mit $\text{LiTeC}(\text{SiMe}_3)_3$	153
2.4 Reaktivität von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ gegenüber $\text{LiESi}(\text{SiMe}_3)_3$ (E = S, Se)	159
2.4.1 Umsätze von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ mit $\text{LiSSi}(\text{SiMe}_3)_3$	159
2.4.2 Umsatz von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ mit $\text{LiSeSi}(\text{SiMe}_3)_3$	162

2.5 Reaktivität von GeCl_2 -Dioxan gegenüber $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiPh}_3)$ (E = S, Se)	164
2.5.1 Synthese von $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiPh}_3)$ (E = S, Se)	164
2.5.2 Umsatz von GeCl_2 -Dioxan mit $\text{KSSi}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiPh}_3)$	165
2.5.3 Umsatz von GeCl_2 -Dioxan mit $\text{KSeSi}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiPh}_3)$	174
2.6 Reaktivität von GeCl_2 -Dioxan gegenüber $\text{NaSSi}t\text{Bu}_3$	176
3. Fazit	179
 <i>Teil E: Reaktionen von Ge(I)X mit Germylenen</i>	180
1. Einleitung	180
2. Ergebnisse und Diskussion	180
3. Fazit	186
 <i>Teil F: Zusammenfassung</i>	187
 <i>Teil G: Anhang</i>	192
1. Experimentelles und Methoden	192
1.1 Synthese und Charakterisierungsmethoden	192
1.2 Dargestellte Verbindungen	196
2. Kristallographische Details	217
3. NMR-Spektren	227
4. ESI-Massenspektren	236
5. EDX-Messwerte und -Spektren	237
6. Dynamische Lichtstreuung – Messwerte	239
7. Literatur	242
 <i>Publikationsliste</i>	248
<i>Tagungsbeiträge</i>	249
<i>Stipendien</i>	250
<i>Lebenslauf</i>	251