

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 KHyp ^{BuPh₂}	38
2.1.1 Synthese von KHyp ^{BuPh₂}	38
2.1.2 Der metalloide Cluster $[\text{Ge}_9(\text{Hyp}^{\text{BuPh}_2})_3]^-$ (1)	39
2.1.3 Synthese von 1 über den Umsatz von K ₄ Ge ₉ mit ClHyp ^{BuPh₂}	44
2.2 Reaktivität von Ge(I)Cl gegenüber NaSi ₇ Bu ₃	45
2.2.1 Der metalloide Cluster $[\text{Ge}_9(\text{Si}^{\text{tBu}}_7)_3]^-$ (2)	45
2.2.2 Der polyedrische Cluster $[\text{Ge}_4(\text{Si}^{\text{tBu}}_7)_4 \cdot \text{HSi}^{\text{tBu}}_3]$ (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	69
Germaniumhalogenidclustern	
1. Einleitung: Subvalente Gruppe 13-Halogenide	69
2. Ergebnisse und Diskussion	74
2.1 Der subvalente Germaniumhalogenidcluster $[Ge_{14}Br_8(PEt_3)_4]$ (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 $[Ge_{14}Br_8(PEt_3)_4]$ (5)	87
2.3 Substitution der Bromatome an $[Ge_{14}Br_8(PEt_3)_4]$ (5)	90
2.3.1 Reaktivität gegenüber LiHyp	90
2.4 Differenzthermogravimetrische Analyse von $[Ge_{14}Br_8(PEt_3)_4]$ (5)	104
2.5 Der Germaniumhalogenidcluster $[Ge_{14}Br_{8-x}Cl_x(PEt_3)_4]$ (6)	107
3. Fazit	116
Teil D: Reaktivität von Germanium(II)-Chlorid	
1. Einleitung	117
2. Ergebnisse und Diskussion	120
2.1 Reaktivität von $GeCl_2$ -Dioxan gegenüber $LiSC(SiMe_3)_3$	120
2.1.1 Stöchiometrieeinfluss	122
2.1.2 Lösemitteleinfluss	127
2.2 Reaktivitätsuntersuchungen zu $Ge[STSsi]_2$ (7)	133
2.2.1 Reaktion mit kleinen Molekülen	133
2.2.2 Reaktionen mit $Ge[N(SiMe_3)_2]_2$	134
2.3 Reaktivität von $GeCl_2$ -Dioxan gegenüber $LiEC(SiMe_3)_3$ ($E = Se, Te$)	140
2.3.1 Einleitung	140
2.3.2 Ergebnisse und Diskussion	142
2.3.2.1 Umsatz von $GeCl_2$ -Dioxan mit $LiSeC(SiMe_3)_3$	142
2.3.2.2 Umsatz von $GeCl_2$ -Dioxan mit $LiTeC(SiMe_3)_3$	153
2.4 Reaktivität von $GeCl_2$ -Dioxan gegenüber $LiESi(SiMe_3)_3$ ($E = S, Se$)	159
2.4.1 Umsätze von $GeCl_2$ -Dioxan mit $LiSSi(SiMe_3)_3$	159
2.4.2 Umsatz von $GeCl_2$ -Dioxan mit $LiSeSi(SiMe_3)_3$	162

2.5 Reaktivität von GeCl ₂ ·Dioxan gegenüber KESi(SiMe ₃) ₂ (SiPh ₃) (E = S, Se)	164
2.5.1 Synthese von KESi(SiMe ₃) ₂ (SiPh ₃) (E = S, Se)	164
2.5.2 Umsatz von GeCl ₂ ·Dioxan mit KSSi(SiMe ₃) ₂ (SiPh ₃)	165
2.5.3 Umsatz von GeCl ₂ ·Dioxan mit KSeSi(SiMe ₃) ₂ (SiPh ₃)	174
2.6 Reaktivität von GeCl ₂ ·Dioxan gegenüber NaSSiBu ₃	176
3. Fazit	179
 Teil E: Reaktionen von Ge(I)X mit Germylenen	180
1. Einleitung	180
2. Ergebnisse und Diskussion	180
3. Fazit	186
 Teil F: Zusammenfassung	187
 Teil G: Anhang	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
 Publikationsliste	248
 Tagungsbeiträge	249
 Stipendien	250
 Lebenslauf	251