

Inhaltsverzeichnis

1	<u>EINLEITUNG</u>	15
1.1	UNGEWÖHNLICHE STRUKTUREN BEI GRUPPE 14-ELEMENTEN	16
1.2	UNGEWÖHNLICHE STRUKTUREN DURCH UNGEWÖHNLICHE BINDUNGSSITUATION	19
1.3	STABILE SINGULETT-BIRADIKALOIDE DER HAUPTGRUPPENELEMENTE	22
1.4	[1.1.1]PROPELLAN – EIN „FRUSTIERTES“ MOLEKÜL?	27
1.4.1	BINDUNGSSITUATION	27
1.4.2	EXPERIMENTELLE BEFUNDE	29
2	<u>ZIELSETZUNG</u>	31
3	<u>SYNTHESE VON HOMONUKLEAREN METALLA[1.1.1]PROPELLANEN</u>	33
3.1	ALLGEMEINE ANMERKUNGEN	33
3.2	PENTASTANNA[1.1.1]PROPELLAN (1)	33
3.2.1	OPTIMIERTE SYNTHESE	33
3.2.2	EINBLICKE IN DEN REAKTIONSVERLAUF	34
3.2.3	NEUE EINBLICKE IN DIE ELEKTRONISCHEN EIGENSCHAFTEN VON 1	36
3.3	PENTAGERMA[1.1.1]PROPELLANE (2 UND 3)	39
3.3.1	SYNTHESE	39
3.3.2	CHARAKTERISIERUNG	40
3.3.3	MOLEKÜLSTRUKTUREN	40
3.3.4	UV/VIS-SPEKTREN	43
3.3.5	ELEKTROCHEMIE	45
3.3.6	EPR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN	47
3.4	PENTASILA[1.1.1]PROPELLAN (4)	49
3.4.1	SYNTHESE	49
3.4.2	CHARAKTERISIERUNG	50
3.4.3	MOLEKÜLSTRUKTUR	50
3.4.4	RAMAN-SPEKTROSKOPIE	52
3.4.5	UV/VIS-SPEKTRUM	54
3.4.6	ELEKTROCHEMIE	58
3.4.7	EPR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN	59
3.5	VERGLEICH DER HOMONUKLEAREN PROPELLANE	61

4	<u>HETERONUKLEARE METALLA[1.1.1]PROPELLANE</u>	65
4.1	ALLGEMEINE ANMERKUNGEN	65
4.2	DIGERMA-TRISILA[1.1.1]PROPELLAN (5)	65
4.2.1	SYNTHESE	65
4.2.2	CHARAKTERISIERUNG	66
4.2.3	MOLEKÜLSTRUKTUR	67
4.2.4	UV/VIS-SPEKTRUM	68
4.2.5	ELEKTROCHEMIE	70
4.2.6	EPR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN	71
4.3	DISTANNA-TRISILA[1.1.1]PROPELLAN (6)	73
4.3.1	SYNTHESE	73
4.3.2	CHARAKTERISIERUNG	74
4.3.3	MOLEKÜLSTRUKTUR	74
4.3.4	UV/VIS-SPEKTRUM	76
4.3.5	ELEKTROCHEMIE	78
4.4	VERGLEICH ALLER HETERO- UND HOMONUKLEAREN PROPELLANE	79
5	<u>REAKTIVITÄT VON METALLA[1.1.1]PROPELLANEN</u>	83
5.1	EINLEITUNG	83
5.1.1	BEKANNTE REAKTIVITÄT VERGLEICHBARER SYSTEME	83
5.1.2	BEKANNTE REAKTIVITÄT VON METALLA[1.1.1]PROPELLANEN	84
5.2	VERGLEICHENDE REAKTIVITÄTSSTUDIE ALLER PROPELLANE	87
5.2.1	ÜBERBLICK	87
5.2.2	SPEKTROSKOPISCHE DATEN	89
5.2.3	ZUSAMMENFASSUNG	93
5.3	BICYCLO[1.1.1]PENTANDERIVATE VON 6	95
5.3.1	EINLEITUNG	95
5.3.2	DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG	95
5.3.3	VERGLEICHENDE STRUKTURDISKUSSION	100
5.3.4	ZUSAMMENFASSUNG	108
6	<u>BICYCLO[1.1.1]PENTANDERIVATE MIT REDOXAKTIVEN EINHEITEN</u>	111
6.1	ALLGEMEINE ANMERKUNGEN	111
6.2	DERIVATE DER $E_2Si_3MEs_6$ SERIE (E = Ge (5), Sn (6))	111
6.2.1	EINLEITUNG	111
6.2.2	SYNTHESE	111

6.2.3	CHARAKTERISIERUNG	116
6.2.4	MOLEKÜLSTRUKTUREN	119
6.2.5	ELEKTROCHEMIE	125
6.2.6	ZUSAMMENFASSUNG	126
6.3	$E_B^{\text{III}}E_B^{\text{II}}$ -WECHSELWIRKUNG VS. $E_B^{\text{III}}E_B^{\text{I}}$ -ABSTAND	129
6.4	DERIVATE VON Sn_5DEP_6 (1)	133
6.4.1	EINLEITUNG	133
6.4.2	SYNTHESE	133
6.4.3	CHARAKTERISIERUNG	135
6.4.4	MOLEKÜLSTRUKTUREN	140
6.4.5	ELEKTROCHEMIE	145
6.4.6	PRÄPARATIVE REDUKTION	148
6.4.7	ZUSAMMENFASSUNG	155
7	<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	<u>157</u>
8	<u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	<u>163</u>
8.1	ARBEITSTECHNIK	163
8.2	REAGENZIEEN UND LÖSUNGSMITTEL	163
8.3	ANALYTISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE METHODEN	164
8.3.1	ELEMENTARANALYSE	164
8.3.2	SCHMELZPUNKTE	164
8.3.3	MASSENSPEKTROMETRIE	164
8.3.4	INFRAROTSPEKTROSKOPIE	164
8.3.5	KERNRESONANZSPEKTROSKOPIE	164
8.3.6	UV/VIS-SPEKTROSKOPIE	165
8.3.7	EPR-SPEKTROSKOPIE	165
8.3.8	CYCLOVOLTAMMETRIE	165
8.4	QUANTENMECHANISCHE METHODEN	165
8.5	KRISTALLSTRUKTURBESTIMMUNGEN	166
8.6	DARSTELLUNG DER AUSGANGSVERBINDUNGEN	167
8.7	DARGESTELLTE VERBINDUNGEN	167
8.7.1	OPTIMIERTE SYNTHESE VON Sn_5DEP_6 (1)	167
8.7.2	SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON DEP_3SnH (1a)	168
8.7.3	Ge_5MES_6 (2)	170
8.7.4	Ge_5DMP_6 (3)	172
8.7.5	Si_5MES_6 (4)	174

8.7.6	$\text{Ge}_2\text{Si}_3\text{Me}_6$ (5)	176
8.7.7	$\text{Sn}_2\text{Si}_3\text{Me}_6$ (6)	178
8.7.8	$\text{Me-Sn}(\text{SiMe}_2)_3\text{Sn-I}$ (14)	180
8.7.9	$\text{Me-Sn}(\text{SiMe}_2)_3\text{Sn-Me}$ (15)	182
8.7.10	$\text{Me-Sn}(\text{SiMe}_2)_3\text{Sn-C}_2\text{H}$ (17)	184
8.7.11	$\text{Me-Sn}(\text{SiMe}_2)_3\text{Sn-C}_2\text{CH}_3$ (18)	186
8.7.12	$\text{Me-Sn}(\text{SiMe}_2)_3\text{Sn-CCCC-SiMe}_3$ (19)	188
8.7.13	$\text{EFC-Sn}(\text{SiMe}_2)_3\text{Sn-Br}$ (20)	190
8.7.14	$\text{FCS-Ge}(\text{SiMe}_2)_3\text{Ge-SFC}$ (23)	192
8.7.15	$\text{FCS-Sn}(\text{SiMe}_2)_3\text{Sn-SFC}$ (24)	194
8.7.16	$\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}\text{-Sn}(\text{SnDEP}_2)_3\text{Sn-}\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}$ (25)	196
8.7.17	$\{\text{RuCp}(\text{CO})_2\}\text{-Sn}(\text{SnDEP}_2)_3\text{Sn-}\{\text{RuCp}(\text{CO})_2\}$ (26)	198
8.7.18	$\{\text{MoCp}(\text{CO})_3\}\text{-Sn}(\text{SnDEP}_2)_3\text{Sn-}\{\text{MoCp}(\text{CO})_3\}$ (27)	200
8.7.19	$[\text{CoCp}^*_2][\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}\text{Sn}_5\text{DEP}_6]$ (28)	202
8.8	NMR VERSUCHE	204
8.8.1	$\text{H-Si}(\text{SiMe}_2)_3\text{Si-OH}$ (7)	204
8.8.2	$\text{H-Si}(\text{SiMe}_2)_3\text{Si-OPh}$ (8)	205
8.8.3	$\text{H-Si}(\text{SiMe}_2)_3\text{Si-SPH}$ (9)	206
8.8.4	$\text{H-Si}(\text{SiMe}_2)_3\text{Si-SnMe}_3$ (10)	207
8.8.5	$\text{H-Si}(\text{SiMe}_2)_3\text{Si-H}$ (11)	208
8.8.6	$\text{H-Ge}(\text{GeMe}_2)_3\text{Ge-SPH}$	209
8.8.7	$\text{H-Ge}(\text{GeMe}_2)_3\text{Ge-SnMe}_3$ (12)	210
8.8.8	$\text{H-Ge}(\text{SiMe}_2)_3\text{Ge-SPH}$	211
8.8.9	$\text{H-Ge}(\text{SiMe}_2)_3\text{Ge-SnMe}_3$ (13)	212
8.8.10	$\text{Ph-Sn}(\text{SiMe}_2)_3\text{Sn-Me}$ (16)	213
9	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	215
10	KRISTALLDATEN	217
11	LITERATURVERZEICHNIS	233
12	DANKSAGUNG	251
13	LEBENS LAUF	255
14	PUBLIKATIONS LISTE	257