

Polycyclische Silicium-Germanium-Verbindungen, Verfahren zur Herstellung derselben sowie die Verwendung derselben zum Herstellen eines Si- und Ge-enthaltenden Festkörpers

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft polycyclische Silicium-Germanium-Verbindungen, ein Verfahren zum Herstellen derselben sowie die Verwendung derselben zum Herstellen eines Si- und Ge-enthaltenden Festkörpers.

Hintergrund der Erfindung

Halogensilane, Polyhalogensilane, Halogengermane, Polyhalogengermane, Silan, Polysilane, German, Polygermane sowie entsprechende Mischverbindungen sind lange bekannt, vgl. neben den gängigen Lehrbüchern der anorganischen Chemie auch WO 2004/036631 A2 oder C.J. Ritter et al., J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 9855-9864 .

Triphenylgermysilan und dessen Herstellung wird in der EP 3 409 645 A1 beschrieben.

Chlorsilylarylgermane und deren Herstellung sind in der EP 3 410 466 offenbart.

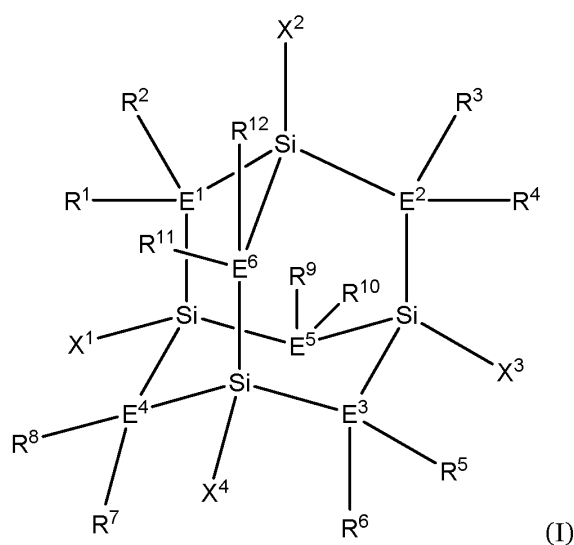
Ritter et al. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9855 beschreibt die Verwendung von $(\text{H}_3\text{Ge})_x\text{SiH}_{4-x}$ zum Herstellen von Halbleiternanostrukturen auf Silizium.

Ausgehend vom Stand der Technik ist es wünschenswert, verbesserte Silizium-Germanium Verbindungen herzustellen, insbesondere lagerfähige Silizium-Germaniumverbindungen, sowie ein flexibles Verfahren zur einfachen Herstellung einer Vielzahl solcher Verbindungen bereitzustellen. Ebenso ist es wünschenswert Verbindungen bereitzustellen, die verwendet werden können, um Si/Ge-Festkörper zu erzeugen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Nachteile des Stands der Technik zu überwinden, insbesondere lagerfähige, maßgeschneiderte Silizium-Germaniumverbindungen herzustellen, die zur Herstellung von Si/Ge-Festkörpern geeignet sind.

Überblick über die Erfindung

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Verbindung der Formel (I)



wobei E¹ bis E⁶ unabhängig voneinander Si oder Ge sind; X¹ bis X⁴ unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus H, SiH₃, Halogen und Si(Y)₃, ausgewählt sind; Y unabhängig aus C₁ bis C₂₀ Alkyl und Halogen ausgewählt ist; R¹ bis R¹² unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus C₁ bis C₂₀ Alkyl, C₂ bis C₂₀ Alkenyl, C₂ bis C₂₀ Alkynyl, C₃ bis C₂₀ Cycloalkyl, C₆ bis C₂₀ Aryl, C₇ bis C₂₀ Arylalkyl, C₇ bis C₂₀ Alkylaryl und Z, ausgewählt sind; und Z unabhängig aus der Gruppe, bestehend aus H, Halogen und C₁ bis C₂₀ Alkyl ausgewählt ist.

Es kann vorgesehen sein, dass mindestens drei von E¹ bis E⁶ Ge sind und die übrigen von E¹ bis E⁶ Si sind. Es kann vorgesehen sein, dass vier, fünf oder sechs von E¹ bis E⁶ Ge sind und die/das übrige(n) von E¹ bis E⁶ Si sind/ist. Es kann vorgesehen sein, dass vier oder fünf von E¹ bis E⁶ Ge sind und die/das übrige(n) von E¹ bis E⁶ Si sind/ist.

Es kann vorgesehen sein, dass R¹ bis R¹² unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus C₁ bis C₁₂ Alkyl, C₂ bis C₁₂ Alkenyl, C₂ bis C₁₂ Alkynyl, C₃ bis C₁₂ Cycloalkyl, C₆ bis C₁₂ Aryl, C₇ bis C₁₃ Arylalkyl, C₇ bis C₁₃ Alkylaryl, und Halogen, ausgewählt sind.

Es kann vorgesehen sein, dass R¹ bis R¹² unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus C₁ bis C₁₂ Alkyl, C₆ bis C₁₂ Aryl, C₇ bis C₁₃ Arylalkyl, C₇ bis C₁₃ Alkylaryl, und Halogen, ausgewählt sind.

Es kann vorgesehen sein, dass R¹ bis R¹² unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus C₁ bis C₂₀ Alkyl, C₆ bis C₂₀ Aryl und Halogen, ausgewählt sind.

Es kann vorgesehen sein, dass R¹ bis R¹² unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus C₁ bis C₁₂ Alkyl und Halogen ausgewählt sind.

Es kann vorgesehen sein, dass R¹ bis R¹² unabhängig voneinander Cl oder Methyl sind.

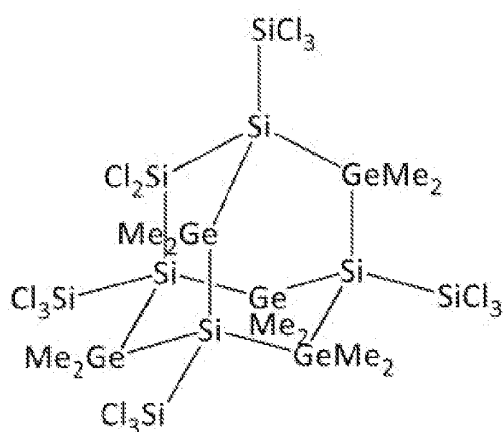
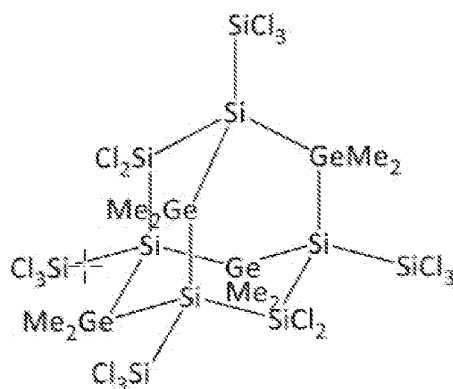
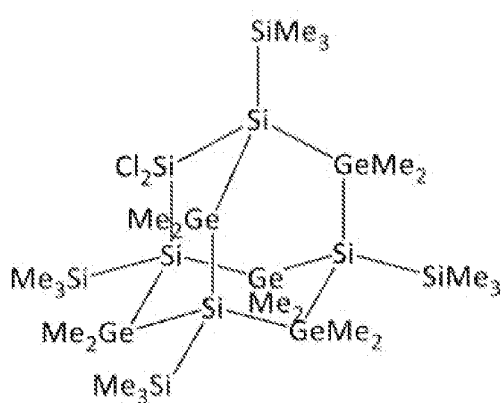
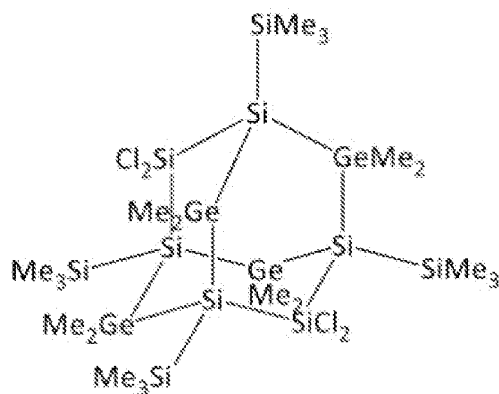
Es kann vorgesehen sein, dass zwei R^n , die direkt mit dem gleichen E^m verbunden sind (das heißt, die beiden R in den Paaren R^1 und R^2 , R^3 und R^4 , R^5 und R^6 , R^7 und R^8 , R^9 und R^{10} , sowie R^{11} und R^{12}), gleich sind.

Es kann vorgesehen sein, dass in dem Fall, dass das E^m (das heißt, eines aus E^1 bis E^6) Ge ist, die beiden R^n , die direkt mit dem E^m verbunden sind, C_1 bis C_{20} Alkyl sind. Es kann vorgesehen sein, dass in dem Fall, dass das E^m (das heißt, eines aus E^1 bis E^6) Ge ist, die beiden R^n , die direkt mit dem E^m verbunden sind, C_1 bis C_{12} Alkyl sind. Es kann vorgesehen sein, dass in dem Fall, dass das E^m (das heißt, eines aus E^1 bis E^6) Ge ist, die beiden R^n , die direkt mit dem E^m verbunden sind, C_1 bis C_8 Alkyl sind. Es kann vorgesehen sein, dass in dem Fall, dass das E^m (das heißt, eines aus E^1 bis E^6) Ge ist, die beiden R^n , die direkt mit dem E^m verbunden sind, C_1 bis C_4 Alkyl sind. Es kann vorgesehen sein, dass in dem Fall, dass das E^m (das heißt, eines aus E^1 bis E^6) Ge ist, die beiden R^n , die direkt mit dem E^m verbunden sind, Methyl sind.

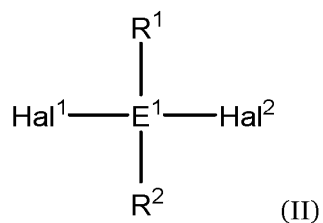
Es kann vorgesehen sein, dass in dem Fall, dass das E^m (das heißt, eines aus E^1 bis E^6) Si ist, die beiden R^n , die direkt mit dem E^m verbunden sind, Halogen sind. Es kann vorgesehen sein, dass in dem Fall, dass das E^m (das heißt, eines aus E^1 bis E^6) Si ist, die beiden R^n , die direkt mit dem E^m verbunden sind, Cl sind.

Es kann vorgesehen sein, dass X^1 bis X^4 unabhängig aus der Gruppe, bestehend aus H, SiH_3 , $Si(C_1$ bis C_{20} Alkyl) $_3$, Cl und $SiCl_3$, ausgewählt sind. Es kann vorgesehen sein, dass X^1 bis X^4 unabhängig aus der Gruppe, bestehend aus H, SiH_3 , $Si(C_1$ bis C_{12} Alkyl) $_3$, Cl und $SiCl_3$, ausgewählt sind. Es kann vorgesehen sein, dass X^1 bis X^4 unabhängig aus der Gruppe, bestehend aus H, SiH_3 , $Si(C_1$ bis C_8 Alkyl) $_3$, Cl und $SiCl_3$, ausgewählt sind. Es kann vorgesehen sein, dass X^1 bis X^4 unabhängig aus der Gruppe, bestehend aus H, SiH_3 , $Si(C_1$ bis C_4 Alkyl) $_3$, Cl und $SiCl_3$, ausgewählt sind. Es kann vorgesehen sein, dass X^1 bis X^4 unabhängig aus der Gruppe, bestehend aus $Si(C_1$ bis C_4 Alkyl) $_3$ und $SiCl_3$, ausgewählt sind.

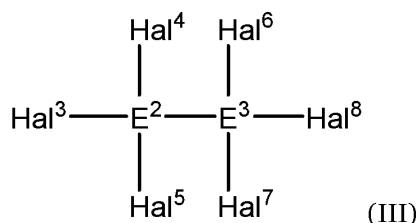
Es kann vorgesehen sein, dass die Verbindung der Formel (I) ausgewählt ist aus einer der folgenden Verbindungen C1 bis C4.

**C1****C2****C3****C4**

Die Aufgabe wird ferner gelöst durch ein Verfahren zum Herstellen einer Verbindung der Formel (I) nach einem der vorangehenden Ansprüche umfassend das Reagieren einer Verbindung der Formel (II)



mit einer Verbindung der Formel (III)



wobei Hal¹ bis Hal⁸ unabhängig voneinander Halogen sind; und R¹ und R² wie im Vorangehenden definiert sind; und

- Kristallisieren des Produkts der Reaktion der Verbindungen (II) und (III).

Es kann vorgesehen sein, dass in dem Verfahren E¹ = Ge ist und E² und E³ jeweils Si sind.

Das molare Verhältnis von Verbindung (II) zu Verbindung (III) kann von 10:1 bis 1:40; 5:1 bis 1:2; 2:1 bis 1:20; 1,5:1 bis 1:10; 1,2:1 bis 1:8; 1:3 bis 1:5, ungefähr 1:4 sein.

Es kann vorgesehen sein, dass das Reagieren der Verbindung mit der Formel (II) mit der Verbindung der Formel (III) in Gegenwart eines Katalysators erfolgt. Es kann vorgesehen sein, den Katalysator in Mengen von 0,001 bis 1 eq., vorzugsweise von 0,01 bis 0,1 eq. einzusetzen. Es kann vorgesehen sein, dass der Katalysator eine Base ist. Es kann vorgesehen sein, dass der Katalysator eine Phosphor- oder Stickstoff-haltige Base ist. Es kann vorgesehen sein, dass der Katalysator eine Stickstoff-haltige Base ist. Es kann vorgesehen sein, dass der Katalysator ein Phosphonium- oder Ammonium-Salz ist. Es kann vorgesehen sein, dass der Katalysator ausgewählt ist aus [(R³)₄P]Cl oder [(R³)₄N]Cl, wobei die Reste R³ unabhängig voneinander C₁ bis C₁₂ Alkyl, C₆ bis C₁₂ Aryl, C₇ bis C₁₃ Arylalkyl und C₇ bis C₁₃ Alkylaryl, ausgewählt sind. Es kann vorgesehen sein, dass der Katalysator [(R³)₄N]Cl ist, wobei R³ ausgewählt ist aus Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl und Phenyl. Es kann vorgesehen sein, dass der Katalysator [(R³)₄N]Cl ist, wobei R³ ausgewählt *n*-Butyl ist.

Es kann vorgesehen sein, dass das Reagieren der Verbindung mit der Formel (II) mit der Verbindung der Formel (III) in einem Lösungsmittel erfolgt. In dem Verfahren kann mindestens 5 mol Lösungsmittel pro mol Verbindung (III), alternativ von 10 mol bis 100 mol Lösungsmittel pro mol Verbindung (III) eingesetzt. Es kann vorgesehen sein, dass das Lösungsmittel ein organisches Lösungsmittel ist. Es kann vorgesehen sein, dass das Lösungsmittel (sowohl im Schritt des Reagierens als auch im Schritt des Hydrierens) ein unpolares organisches Lösungsmittel ist. Es kann vorgesehen sein, dass das Lösungsmittel ausgewählt ist aus *n*-Pentan, *n*-Hexan, *n*-Heptan, Cyclohexan, Toluol, Diethylether, Dichlormethan, Chloroform, *tert*-Buthylmethylether, Aceton und Tetrahydrofuran. Es kann vorgesehen sein, dass das Lösungsmittel Dichlormethan ist.

Es kann vorgesehen sein, dass das Reagieren der Verbindung mit der Formel (II) mit der Verbindung der Formel (III) bei einer Temperatur in einem Bereich von 0°C bis 50°C, 10°C bis 40°C, 15°C bis 30°C, 20°C bis 25°C, oder 22°C (=Raumtemperatur) erfolgt.

Es kann vorgesehen sein, dass das Reagieren der Verbindung mit der Formel (II) mit der Verbindung der Formel (III) für 5 min bis 24 h, 30 min bis 12 h, oder 1 h bis 4 h erfolgt.

Es kann vorgesehen sein, dass das Verfahren ferner das Reagieren des nach dem Kristallisieren erhaltenen Produkts mit einem Grignard-Reagenz umfasst. Ein Grignard-Reagenz ist eine Verbindung der allgemeinen Formel R-Mg-Hal mit R = Acyl (etwa Aryl oder Alkyl) und Hal = Halogen (etwa Cl oder Br). Eine solche Verbindung kann durch Reagieren von Acylhalogenid mit Magnesium in einem geeigneten organischen Lösungsmittel hergestellt werden. Geeignete organische Lösungsmittel sind solche, die durch ein freies Elektronenpaar eine koordinative Bindung zum Mg in dem R-Mg-Hal ausbilden können. Bevorzugt wird als organisches Lösungsmittel ein Ether (vorzugsweise ein Dialkylether wie Diethylether oder ein cyclischer Ether wie Tetrahydrofuran (THF)) verwendet. Grignard-Reagenzien sowie die Herstellung und Verwendung derselben sind aus dem Stand der Technik, insbesondere einschlägigen Lehrbüchern der organischen Chemie, wohlbekannt.

Es kann vorgesehen sein, dass durch Reagieren einer Verbindung der Formel (I) mit X^1 bis X^4 = SiHal₃ mit einem Grignard-Reagenz der Formel R-Mg-Hal mit R = Acyl in THF oder Diethylether eine Verbindung der Formel (I) mit X^1 bis X^4 = SiAcyl₃ erhalten wird. Es kann vorgesehen sein, dass durch Reagieren einer Verbindung der Formel (I) mit X^1 bis X^4 = SiHal₃ mit einem Grignard-Reagenz der Formel R-Mg-Hal mit R = Alkyl in THF oder Diethylether eine Verbindung der Formel (I) mit X^1 bis X^4 = SiAlkyl₃ erhalten wird. Es kann vorgesehen sein, dass durch Reagieren einer Verbindung der Formel (I) mit X^1 bis X^4 = SiCl₃ mit einem Grignard-Reagenz der Formel R-Mg-Hal mit R = C₁ bis C₄ Alkyl in Diethylether eine Verbindung der Formel (I) mit X^1 bis X^4 = Si(C₁ bis C₄ Alkyl)₃ erhalten wird. Es kann vorgesehen sein, dass durch Reagieren einer Verbindung der Formel (I) mit X^1 bis X^4 = SiCl₃ mit einem Grignard-Reagenz der Formel R-Mg-Hal mit R = Methyl in Diethylether eine Verbindung der Formel (I) mit X^1 bis X^4 = SiMe₃ erhalten wird.

Die Aufgabe wird ebenso gelöst durch die Verwendung einer im Vorangehenden beschriebenen Verbindung zum Herstellen eines Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers.

Es kann vorgesehen sein, dass der Si- und Ge-enhaltende Festkörper eine intermetallische Phase ist, wobei die beiden Halbmetalle Si und Ge in diesem Zusammenhang als Metalle angesehen werden sollen. Eine intermetallische Phase (auch intermetallische Verbindung) ist eine chemische Verbindung aus zwei oder mehreren Metallen. Im Unterschied zu Legierungen zeigt die intermetallische Phase Gitterstrukturen, die sich von denen der konstituierenden Metalle unterscheiden. Die Gitterbindung der unterschiedlichen Atomarten ist eine Mischform aus einer überwiegend metallischen Bindung und geringeren Anteilen anderer Bindungsarten (kovalente Bindung, Ionenbindung), wodurch diese Phasen besondere physikalische und mechanische Eigenschaften aufweisen.

Es kann vorgesehen sein, dass das Herstellen des Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers das Erhitzen der Verbindung auf eine Temperatur von 300°C oder mehr umfasst. Es kann vorgesehen sein, dass das Herstellen des Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers das Erhitzen der Verbindung auf eine Temperatur von 400°C oder mehr umfasst. Es kann vorgesehen sein, dass das Herstellen des Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers das Erhitzen der Verbindung auf eine Temperatur von 450°C oder mehr umfasst. Es kann vorgesehen sein,

dass das Herstellen des Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers das Erhitzen der Verbindung auf eine Temperatur von 500°C oder mehr umfasst. Es kann vorgesehen sein, dass das Herstellen des Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers das Erhitzen der Verbindung auf eine Temperatur von 550°C oder mehr umfasst. Es kann vorgesehen sein, dass das Herstellen des Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers das Erhitzen der Verbindung auf eine Temperatur von 600°C oder mehr umfasst. Es kann vorgesehen sein, dass das Herstellen des Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers das Erhitzen der Verbindung auf eine Temperatur von 400°C bis 1000°C umfasst. Es kann vorgesehen sein, dass das Herstellen des Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers das Erhitzen der Verbindung auf eine Temperatur von 400°C bis 800°C umfasst. Es kann vorgesehen sein, dass das Herstellen des Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers das Erhitzen der Verbindung auf eine Temperatur von 450°C bis 750°C umfasst. Es kann vorgesehen sein, dass das Herstellen des Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers das Erhitzen der Verbindung auf eine Temperatur von 500°C bis 700°C umfasst. Es kann vorgesehen sein, dass das Herstellen des Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers das Erhitzen der Verbindung auf eine Temperatur von 550°C bis 650°C umfasst. Es kann vorgesehen sein, dass das Herstellen des Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers das Erhitzen der Verbindung auf eine Temperatur von etwa 600 °C umfasst.

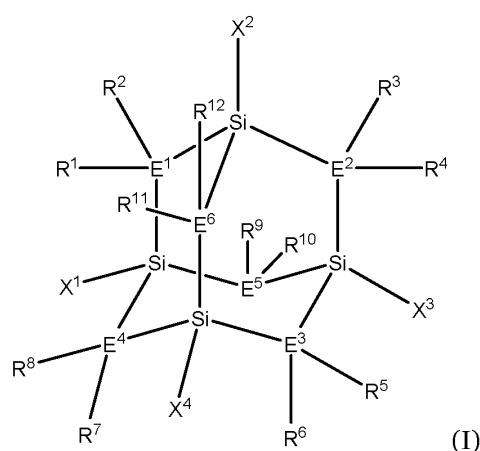
Es kann vorgesehen sein, dass das Herstellen des Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers das Abscheiden von SiGe umfasst. Es kann vorgesehen sein, dass das Herstellen des Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers das gleichzeitige Abscheiden von Si und Ge umfasst. Es kann vorgesehen sein, dass das stöchiometrische Verhältnis von Si zu Ge in dem Si- und Ge-enhaltenden Festkörper dem stöchiometrischen Verhältnis von Si zu Ge in der Verbindung der Formel (I) entspricht. Es kann vorgesehen sein, dass das stöchiometrische Verhältnis von Si zu Ge in dem Si- und Ge-enhaltenden Festkörper dem stöchiometrischen Verhältnis von Si zu Ge in der Verbindung der Formel (I) mit einer Abweichung von $\pm 10\%$ entspricht.

Es kann vorgesehen sein, dass der Si- und Ge-enhaltenden Festkörper weitere Elemente in einer Menge von 10 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers, enthält. Es kann vorgesehen sein, dass der Si- und Ge-enhaltenden Festkörper weitere Elemente in einer Menge von 5 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers, enthält. Es kann vorgesehen sein, dass der Si- und Ge-enhaltenden Festkörper weitere Elemente in einer Menge von 3 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers, enthält. Es kann vorgesehen sein, dass der Si- und Ge-enhaltenden Festkörper weitere Elemente in einer Menge von 2 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers, enthält. Es kann vorgesehen sein, dass der Si- und Ge-enhaltenden Festkörper weitere Elemente in einer Menge von 1 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers, enthält. Es kann vorgesehen sein, dass der Si- und Ge-enhaltenden Festkörper weitere Elemente in einer Menge von 0,5 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers, enthält. Es kann vorgesehen sein, dass der Si- und Ge-enhaltenden Festkörper weitere Elemente in einer Menge von 0,1 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers, enthält. Es kann vorgesehen sein, dass der Si- und Ge-enhaltenden Festkörper weitere Elemente in einer Menge von 0,01 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers, enthält. Es kann

vorgesehen sein, dass der Si- und Ge-enthaltenden Festkörper weitere Elemente in einer Menge von 0,001 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des Si- und Ge-enthaltenden Festkörpers, enthält.

Es kann vorgesehen sein, dass weitere in dem Si- und Ge-enthaltenden Festkörper enthaltende Elemente ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Aluminium und Mischungen davon.

Es kann vorgesehen sein, dass das Erhitzen der Verbindung der Formel (I)



während des Herstellens des Si- und Ge-enthaltenden Festkörpers mit der Bildung von R¹-H und R²-H einhergeht.

Der Begriff "Alkyl" wie hierin verwendet bezieht sich auf Monoradikal eines gesättigten kettenförmigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffs. Vorzugsweise umfasst die Alkylgruppe 1 bis 12 (etwa 1 bis 10) Kohlenstoffatome, d. h. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatome, alternativ 1 bis 6 oder 1 bis 4 Kohlenstoffatome. Beispielhafte Alkylgruppe sind Methyl, Ethyl, Propyl, *iso*-Propyl, Butyl, *iso*-Butyl, *tert*-Butyl, *n*-Pentyl, *iso*-Pentyl, *sec*-Pentyl, *neo*-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, *iso*-Amyl, *n*-Hexyl, *iso*-Hexyl, *sec*-Hexyl, *n*-Heptyl, *iso*-Heptyl, *n*-Octyl, 2-Ethylhexyl, *n*-Nonyl, *n*-Decyl, *n*-Undecyl oder *n*-Dodecyl.

Der Begriff "Alkenyl" wie hierin verwendet bezieht sich auf das Monoradikal eines gesättigten kettenförmigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffs mit zumindest einer Doppelbindung.

Der Begriff "Alkynyl" wie hierin verwendet bezieht sich auf das Monoradikal eines gesättigten kettenförmigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffs mit zumindest einer Dreifachbindung.

Der Begriff „Aryl“ wie hierin verwendet bezieht sich auf das Monoradikal eines aromatischen cyclischen Kohlenwasserstoffs. Vorzugsweise enthält die Aryl Gruppe 5 bis 14 (beispielsweise 5, 6, 7, 8, 9, 10) Kohlenstoffatome, die in einem Ring (beispielsweise „Phenyl“ = „Ph“) oder in

zwei oder mehr kondensierten Ringen (beispielsweise „Naphthyl“) angeordnet sein können. Beispielhafte Aryl-Gruppen sind etwa Cyclopentadienyl, Phenyl, Indenyl, Naphthyl, Azulenyl, Fluorenyl, Anthryl, and Phenanthryl.

Der Begriff "Cycloalkyl" wie hierin verwendet bezieht sich auf die cyclische, nicht aromatische Form eines Alkyls.

Der Begriff „Arylalkyl“ wie hierin verwendet bezieht sich auf eine Arylgruppe, die mit zumindest einem Alkyl substituiert ist, beispielsweise Toluolyl.

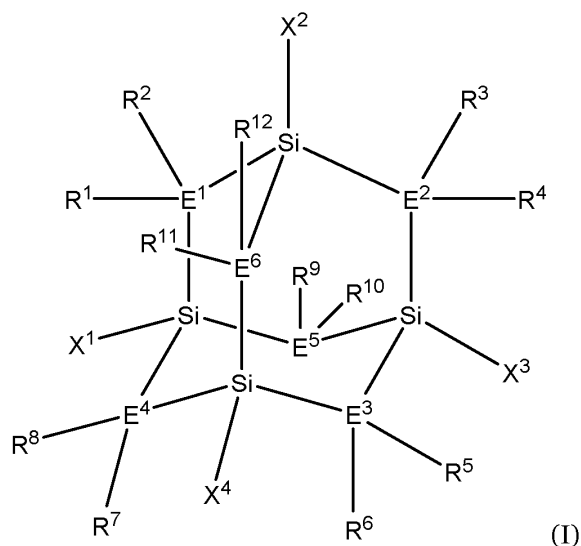
Der Begriff „Alkylaryl“ wie hierin verwendet bezieht sich auf eine Alkylgruppe, die mit zumindest einem Aryl substituiert ist, beispielsweise 2-Phenylethyl.

Der Begriff „Halogen“ wie hierin verwendet bezieht sich auf Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Im Folgenden soll die Erfindung unter Bezugnahme auf besonders bevorzugte Ausführungsformen und Ausführungsbeispiele im Detail beschrieben werden. Die Erfindung ist jedoch nicht auf diese besonders bevorzugten Ausführungsformen und Ausführungsbeispiele beschränkt, wobei einzelne Merkmale der besonders bevorzugten Ausführungsformen und Ausführungsbeispiele zusammen mit anderen Merkmalen oder Merkmalen der vorangehenden allgemeinen Offenbarung der Erfindung der Verwirklichung der Erfindung dienen können.

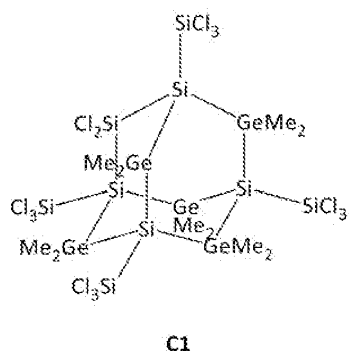
Die vorliegende Erfindung betrifft die neuartigen polycyclische Silicium-Germanium-Verbindungen der Formel (I)



Entsprechende Verbindungen sind über eine neuartige Synthese, beispielsweise ausgehend von Diorganyldichlorgerman und Hexachlordisilan, zugänglich. Beispielsweise durch Zugabe von Tetrabutylammoniumchlorid und optionaler nachfolgender Umsetzung mit einem Grignard-Reagenz sind die Zielverbindungen (I) herstellbar. Diese polycyclische Silicium-Germanium-Verbindungen zeichnen sich durch ihr Thermolyseverhalten etwa bei der Abscheidung von reinem Si und Ge aus, wobei der hierbei gewonnene Rückstand im stöchiometrischen Verhältnis aus reinem Si und Ge besteht.

Synthesebeispiele

Synthese von $C_{10}H_{30}Cl_{14}Ge_5Si_9$ (C1)



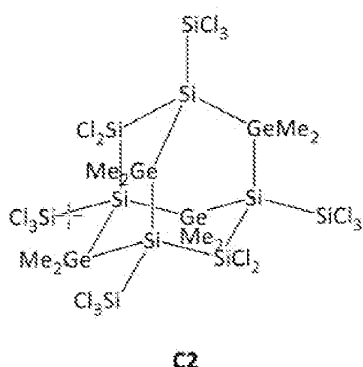
$[nBu_4N]Cl$ (161 mg, 0.58 mmol, 0.2 eq.), Me_2GeCl_2 (500 mg, 2.88 mmol, 1 eq.), 10 mL CH_2Cl_2 und Si_2Cl_6 (3092 mg, 11.5 mmol, 4 eq.) wurden für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Rohprodukt wurde zweimal mit je 5 mL n Hexan gewaschen und der Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst. Mit der Zeit kristallisierte ein farbloser Feststoff aus. Waschen mit CH_2Cl_2 lieferte C1 (4%, 32 mg, 0.025 mmol) als farblosen kristallinen Feststoff. Das Produkt wurde mittels Röntgendiffraktometrie (orthorhombisch, $Cmc2_1$) und NMR-Spektroskopie charakterisiert.

1H NMR (500.2 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 1.00, 0.94, 0.93 ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 2.57, 2.23, 1.97 ppm.

^{29}Si NMR (99.4 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 16.2, 12.1, – 80.7, – 83.3 ppm.

Synthese von $C_8H_{24}Cl_{16}Ge_4Si_{10}$ (C2)



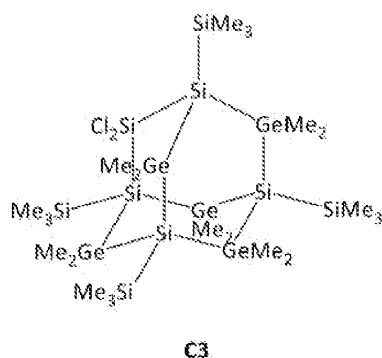
[*n*Bu₄N]Cl (161 mg, 0.58 mmol, 0.2 eq.), Me₂GeCl₂ (500 mg, 2.88 mmol, 1 eq.), 10 mL CH₂Cl₂ und Si₂Cl₆ (3092 mg, 11.5 mmol, 4 eq.) wurden in eine Schottflasche gefüllt. Nach wenigen Tagen hatten sich farblose Kristalle gebildet, die mittels Filtration isoliert werden konnten. Waschen mit CH₂Cl₂ lieferte C2 (18%, 163 mg, 0.13 mmol) als farblosen kristallinen Feststoff. Das Produkt wurde mittels Röntgendiffraktometrie (trigonal, R-3) und NMR-Spektroskopie charakterisiert.

¹H NMR (500.2 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 1.03 ppm.

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 1.59 ppm.

²⁹Si NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 11.9, – 80.8 ppm.

Synthese von C₂₂H₆₆Cl₂Ge₃Si₉ (C3)



C1 (12 mg, 0.009 mmol, 1 eq.) und 0.5 mL Et₂O wurden in ein NMR-Röhrchen gefüllt und unter Eiskühlung eine Et₂O-Lösung von MeMgBr (3 M, 0.1 mL, 0.30 mmol, 30 eq.) zugegeben. Das NMR-Rohr wurde unter Vakuum zugeschmolzen. Nach etwa zwei Wochen bei Raumtemperatur konnte mittels NMR-Spektroskopie eine vollständige Umwandlung beobachtet werden. Das NMR-Rohr wurde daraufhin geöffnet, der Inhalt gemeinsam mit 3 mL Et₂O in einen Schlenkcolben überführt und anschließend unter Eiskühlung 0.05 mL

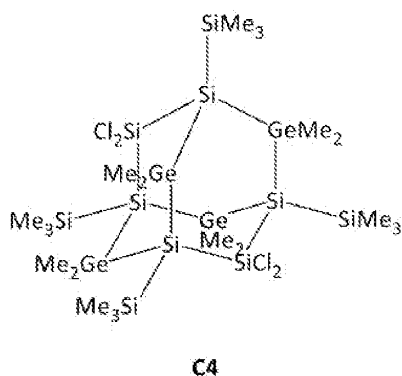
MeOH zugegeben. Nach 10 Minuten Rühren wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand mit insgesamt 7 mL nHexan extrahiert. Vom Extrakt wurden wiederum alle flüchtigen Bestandteile entfernt, woraufhin C3 (82%, 8 mg, 0.008 mmol) als farbloser kristalliner Feststoff erhalten wurde. Das Produkt wurde mittels Röntgendiffraktometrie (orthorhombisch, Cmc_m) und NMR-Spektroskopie charakterisiert.

¹H NMR (500.2 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 0.66, 0.61, 0.59, 0.35, 0.27 ppm.

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 4.06, 3.81, 3.60, 3.27, 2.92 ppm.

²⁹Si NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = -2.6, -3.5, -91.5, -97.2 ppm.

Synthese von C₂₀H₆₀Cl₄Ge₄Si₁₀ (C4)



C2 (20 mg, 0.015 mmol, 1 eq.) und 0.5 mL Et₂O wurden in ein NMR-Röhrchen gefüllt und unter Eiskühlung eine Et₂O-Lösung von MeMgBr (3 M, 0.2 mL, 0.60 mmol, 40 eq.) zugegeben. Das NMR-Rohr wurde unter Vakuum zugeschmolzen. Nach dem Erhitzen für 14 h bei 60 °C konnte mittels NMR-Spektroskopie eine vollständige Umwandlung beobachtet werden. Die weitere Aufreinigung erfolgte dann analog zu C3.

Schließlich wurde C4 (89%, 16 mg, 0.016 mmol) als farbloser kristalliner Feststoff erhalten. Das Produkt wurde mittels Röntgendiffraktometrie (orthorhombisch, Pbca) und NMR-Spektroskopie charakterisiert.

¹H NMR (500.2 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 0.70, 0.37 ppm.

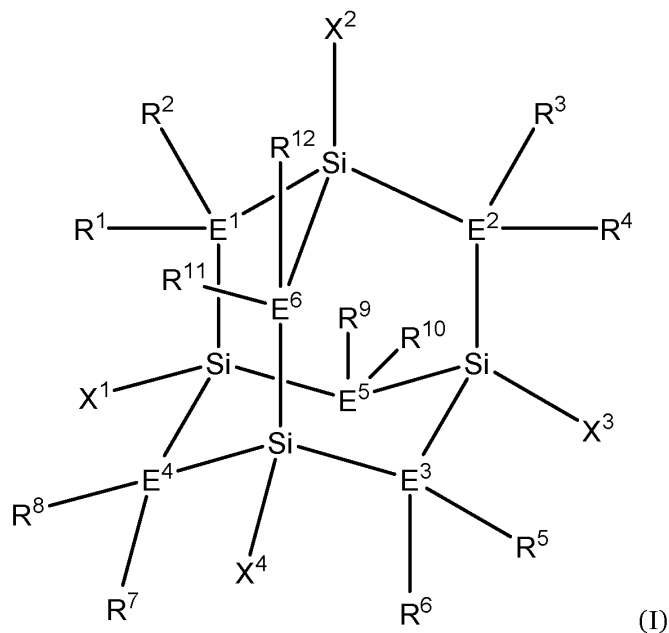
¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 3.7, 2.5 ppm.

²⁹Si NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = -1.8, -91.6 ppm.

Die in der vorstehenden Beschreibung sowie in den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

Ansprüche

1. Verbindung der Formel (I)

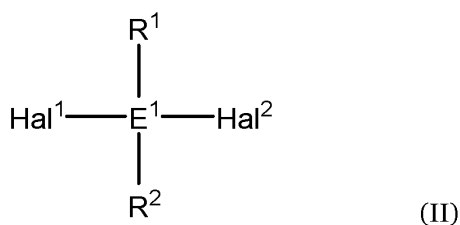


wobei

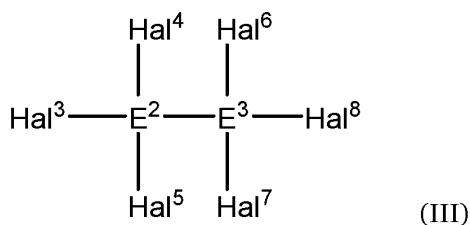
- E¹ bis E⁶ unabhängig voneinander Si oder Ge sind;
 - X¹ bis X⁴ unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus H, SiH₃, Halogen und Si(Y)₃, ausgewählt sind;
 - Y unabhängig aus C₁ bis C₂₀ Alkyl und Halogen ausgewählt ist;
 - R¹ bis R¹² unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus C₁ bis C₂₀ Alkyl, C₂ bis C₂₀ Alkenyl, C₂ bis C₂₀ Alkynyl, C₃ bis C₂₀ Cycloalkyl, C₆ bis C₂₀ Aryl, C₇ bis C₂₀ Arylalkyl, C₇ bis C₂₀ Alkylaryl und Z, ausgewählt sind; und
 - Z unabhängig aus der Gruppe, bestehend aus H, Halogen und C₁ bis C₂₀ Alkyl ausgewählt ist.
2. Verbindung nach Anspruch 1, wobei mindestens drei von E¹ bis E⁶ Ge sind und die übrigen von E¹ bis E⁶ Si sind.
3. Verbindung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei R¹ bis R¹² unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus C₁ bis C₂₀ Alkyl und Halogen ausgewählt sind.

4. Verbindung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei R^1 bis R^{12} unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus Methyl und Cl ausgewählt sind.
5. Verbindung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei X^1 bis X^4 unabhängig aus der Gruppe, bestehend aus H, SiH_3 , $Si(C_1 \text{ bis } C_4 \text{ Alkyl})_3$, Cl und $SiCl_3$, ausgewählt sind.
6. Verbindung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei X^1 bis X^4 unabhängig aus der Gruppe, bestehend aus $SiCl_3$ und $Si(CH_3)_3$, ausgewählt sind.
7. Verfahren zum Herstellen einer Verbindung der Formel (I) nach einem der vorangehenden Ansprüche umfassend

- das Reagieren einer Verbindung der Formel (II)



mit einer Verbindung der Formel (III)



wobei

- Hal^1 bis Hal^8 unabhängig voneinander Halogen sind; und
 - R^1 und R^2 wie in einem der vorangehenden Ansprüche definiert sind; und
 - Kristallisieren des Produkts der Reaktion der Verbindungen (II) und (III).
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Reagieren der Verbindung mit der Formel (II) mit der Verbindung der Formel (III) in Gegenwart eines Katalysators erfolgt.
 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, ferner umfassend das Reagieren des nach dem Kristallisieren erhaltenen Produkts mit einem Grignard-Reagenz.

10. Verwendung der Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Herstellen eines Si- und Ge-enthaltenden Festkörpers.