

Silylierte Oligogermane und polycyclische Silicium-Germanium-Verbindungen, Verfahren zur Herstellung derselben sowie die Verwendung derselben zum Herstellen eines Si- und Ge-enhaltenden Festkörpers

Gebiet der Erfindung

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

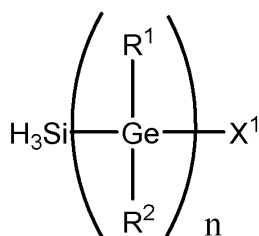
Ritter et al. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9855 beschreibt die Verwendung von $(\text{H}_3\text{Ge})_x\text{SiH}_{4-x}$ zum Herstellen von Halbleiternanostrukturen auf Silizium.

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

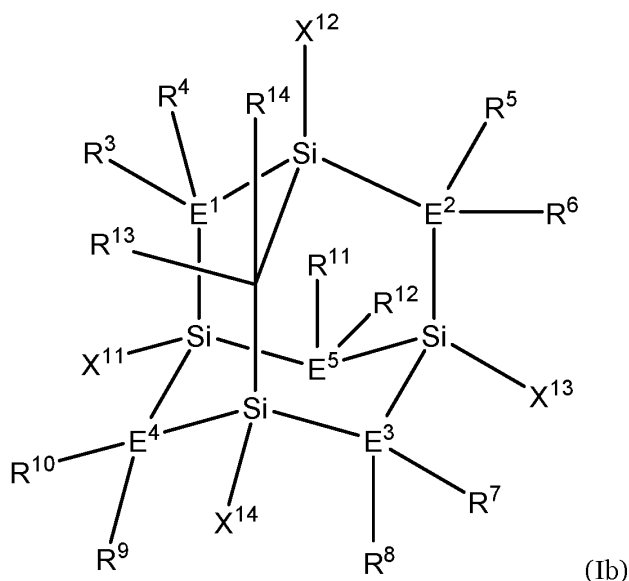
Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Verbindung der Formel (Ia) oder (Ib)



(Ia)

wobei in der Formel (Ia)

- n eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist;
- R^1 und R^2 unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus C_1 bis C_{20} Alkyl, C_2 bis C_{20} Alkenyl, C_2 bis C_{20} Alkynyl, C_3 bis C_{20} Cycloalkyl, C_6 bis C_{20} Aryl, C_7 bis C_{20} Arylalkyl und C_7 bis C_{20} Alkylaryl, ausgewählt sind; und
- X^1 aus der Gruppe, bestehend aus H, SiH_3 , Halogen und $Si(Y^1)_3$ mit Y^1 = Halogen, ausgewählt ist;



wobei in der Formel (Ib)

- E^1 bis E^6 unabhängig voneinander Si oder Ge sind;
- X^1 bis X^4 unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus H, SiH_3 , Halogen und $Si(Y^2)_3$, ausgewählt sind;
- Y^2 unabhängig aus C_1 bis C_{20} Alkyl und Halogen ausgewählt ist;
- R^3 bis R^4 unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus C_1 bis C_{20} Alkyl, C_2 bis C_{20} Alkenyl, C_2 bis C_{20} Alkynyl, C_3 bis C_{20} Cycloalkyl, C_6 bis C_{20} Aryl, C_7 bis C_{20} Arylalkyl, C_7 bis C_{20} Alkylaryl und Z, ausgewählt sind; und
- Z unabhängig aus der Gruppe, bestehend aus H, Halogen und C_1 bis C_{20} Alkyl ausgewählt ist.

Verbindung der Formel (Ia)

Es kann vorgesehen sein, dass n eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist. Es kann weiterhin vorgesehen sein, dass n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist. Es kann weiterhin vorgesehen sein, dass n eine

ganze Zahl von 1 bis 4 ist. Ebenso kann vorgesehen sein, dass n eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist. Ebenso kann vorgesehen sein, dass n eine ganze Zahl von 2 bis 8 ist. Ebenso kann vorgesehen sein, dass n eine ganze Zahl von 2 bis 6. Ebenso kann vorgesehen sein, dass n eine ganze Zahl von 2 bis 5. Schließlich kann vorgesehen sein, dass n eine ganze Zahl von 2 bis 4.

Es kann vorgesehen sein, dass R^1 und R^2 unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus C_1 bis C_{12} Alkyl, C_2 bis C_{12} Alkenyl, C_2 bis C_{12} Alkynyl, C_3 bis C_{12} Cycloalkyl, C_6 bis C_{12} Aryl, C_7 bis C_{13} Arylalkyl und C_7 bis C_{13} Alkylaryl, ausgewählt sind.

Es kann vorgesehen sein, dass R^1 und R^2 unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus C_1 bis C_{12} Alkyl, C_6 bis C_{12} Aryl, C_7 bis C_{13} Arylalkyl und C_7 bis C_{13} Alkylaryl, ausgewählt sind.

Es kann vorgesehen sein, dass R^1 und R^2 unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus C_1 bis C_{20} Alkyl und C_6 bis C_{20} Aryl ausgewählt sind.

Es kann vorgesehen sein, dass R^1 und R^2 unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus C_1 bis C_{12} Alkyl und C_6 bis C_{12} Aryl ausgewählt sind.

Es kann vorgesehen sein, dass R^1 und R^2 unabhängig voneinander Phenyl oder Methyl sind.

Es kann vorgesehen sein, dass R^1 und R^2 gleich sind. In diesem Zusammenhang kann vorgesehen sein, dass alle in der Verbindung der Formel (Ia) enthaltenen R^1 und R^2 gleich sind und ausgewählt sind aus einer der im Vorangehenden genannten Gruppen.

Es kann vorgesehen sein, dass X^1 aus der Gruppe, bestehend aus H, SiH_3 , Cl und $SiCl_3$, ausgewählt ist.

Verbindung der Formel (Ib)

Es kann vorgesehen sein, dass mindestens drei von E^1 bis E^6 Ge sind und die übrigen von E^1 bis E^6 Si sind. Es kann vorgesehen sein, dass vier, fünf oder sechs von E^1 bis E^6 Ge sind und die/das übrige(n) von E^1 bis E^6 Si sind/ist. Es kann vorgesehen sein, dass vier oder fünf von E^1 bis E^6 Ge sind und die/das übrige(n) von E^1 bis E^6 Si sind/ist.

Es kann vorgesehen sein, dass R^3 bis R^{14} unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus C_1 bis C_{12} Alkyl, C_2 bis C_{12} Alkenyl, C_2 bis C_{12} Alkynyl, C_3 bis C_{12} Cycloalkyl, C_6 bis C_{12} Aryl, C_7 bis C_{13} Arylalkyl, C_7 bis C_{13} Alkylaryl, und Halogen, ausgewählt sind.

Es kann vorgesehen sein, dass R^3 bis R^{14} unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus C_1 bis C_{12} Alkyl, C_6 bis C_{12} Aryl, C_7 bis C_{13} Arylalkyl, C_7 bis C_{13} Alkylaryl, und Halogen, ausgewählt sind.

Es kann vorgesehen sein, dass R^3 bis R^{14} unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus C_1 bis C_{20} Alkyl, C_6 bis C_{20} Aryl und Halogen, ausgewählt sind.

Es kann vorgesehen sein, dass R^3 bis R^{14} unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus C_1 bis C_{12} Alkyl und Halogen ausgewählt sind.

Es kann vorgesehen sein, dass R^3 bis R^{14} unabhängig voneinander Cl oder Methyl sind.

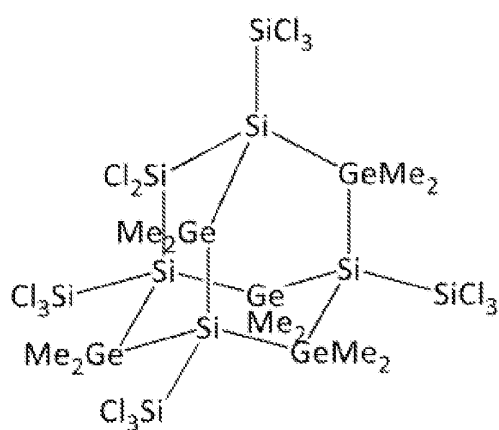
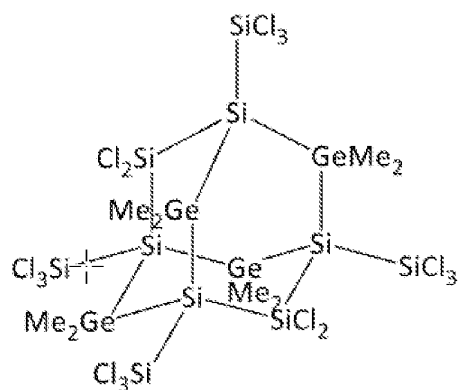
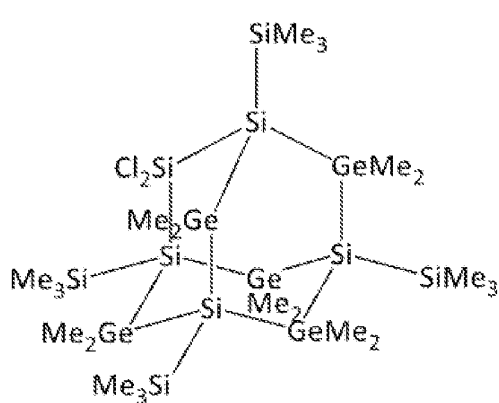
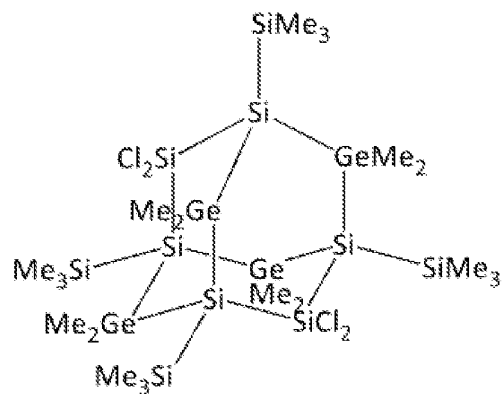
Es kann vorgesehen sein, dass zwei R^n , die direkt mit dem gleichen E^m verbunden sind (das heißt, die beiden R in den Paaren R^3 und R^4 , R^5 und R^6 , R^7 und R^8 , R^9 und R^{10} , R^{11} und R^{12} , sowie R^{13} und R^{14}), gleich sind.

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.

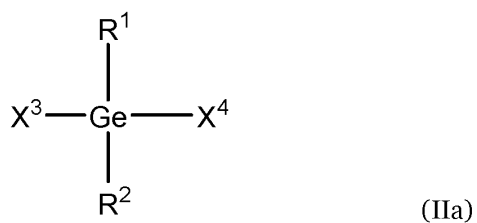
Es kann vorgesehen sein, dass X^{11} bis X^{14} unabhängig aus der Gruppe, bestehend aus H, SiH_3 , $Si(C_1$ bis C_{20} Alkyl) $_3$, Cl und $SiCl_3$, ausgewählt sind. Es kann vorgesehen sein, dass X^{11} bis X^{14} unabhängig aus der Gruppe, bestehend aus H, SiH_3 , $Si(C_1$ bis C_{12} Alkyl) $_3$, Cl und $SiCl_3$, ausgewählt sind. Es kann vorgesehen sein, dass X^{11} bis X^{14} 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^{11} bis X^{14} 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^{11} bis X^{14} 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 (Ib) ausgewählt ist aus einer der folgenden Verbindungen C_1 bis C_4 .

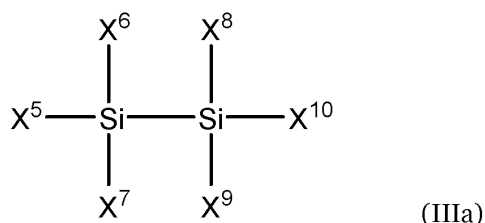
**C1****C2****C3****C4**

Verfahren zum Herstellen einer Verbindung der Formel (Ia)

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



mit einer Verbindung der Formel (IIIa)



wobei X^3 bis X^{10} unabhängig voneinander Halogen sind; und R^1 und R^2 wie im Vorangehenden definiert sind; und Hydrierens des Produkts, das durch Reagieren der Verbindung mit der Formel (IIa) mit der Verbindung der Formel (IIIa) erhalten wird.

Das Verhältnis von Verbindung (IIa) zu Verbindung (IIIa) kann von 10:1 bis 1:20; 5:1 bis 1:1; 2:1 bis 1:10; 1,5:1 bis 1:8; 1,2:1 bis 1:5; 1:1 bis 1:4 sein.

Es kann vorgesehen sein, dass das Reagieren der Verbindung mit der Formel (IIa) mit der Verbindung der Formel (IIIa) 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 $[(\text{R}')_4\text{P}]\text{Cl}$ oder $[(\text{R}')_4\text{N}]\text{Cl}$, wobei die Reste R' unabhängig voneinander C_1 bis C_{12} Alkyl, C_6 bis C_{12} Aryl, C_7 bis C_{13} Arylalkyl und C_7 bis C_{13} Alkylaryl, ausgewählt sind. Es kann vorgesehen sein, dass der Katalysator $[(\text{R}')_4\text{N}]\text{Cl}$ ist, wobei R' ausgewählt ist aus Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl und Phenyl. Es kann vorgesehen sein, dass der Katalysator $[(\text{R}')_4\text{N}]\text{Cl}$ ist, wobei R' ausgewählt *n*-Butyl ist.

Es kann vorgesehen sein, dass das Reagieren der Verbindung mit der Formel (IIa) mit der Verbindung der Formel (IIIa) in einem Lösungsmittel erfolgt. In dem Verfahren kann mindestens 5 mol Lösungsmittel pro mol Verbindung (IIIa), alternativ von 10 mol bis 100 mol Lösungsmittel pro mol Verbindung (IIIa) 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.

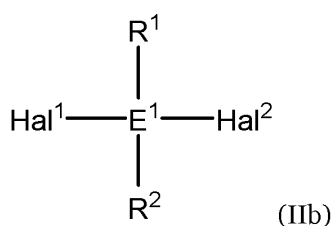
Es kann vorgesehen sein, dass das Reagieren der Verbindung mit der Formel (IIa) mit der Verbindung der Formel (IIIa) bei einer Temperatur in einem Bereich von 0°C bis 50°C, 10°C bis 40°C, 15°C bis 30°C, 20°C bis 25°C, oder 22°C (=Raumtemperatur) erfolgt.

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

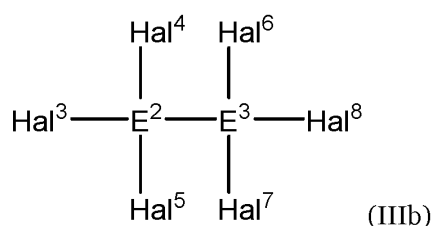
Es kann vorgesehen sein, dass das Hydrieren des Produkts, das durch Reagieren der Verbindung mit der Formel (IIa) mit der Verbindung der Formel (IIIa) erhalten wird durch Zugabe eines Hydrierungsmittels erfolgt. Es kann vorgesehen sein, dass das Hydrierungsmittel Lithiumaluminiumhydrid ist.

Verfahren zum Herstellen einer Verbindung der Formel (Ib)

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



mit einer Verbindung der Formel (IIIb)



wobei Hal¹ bis Hal⁸ unabhängig voneinander Halogen sind; und R³ und R⁴ wie im Vorangehenden definiert sind; und

- Kristallisieren des Produkts der Reaktion der Verbindungen (IIb) und (IIIb).

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

Das molare Verhältnis von Verbindung (IIb) zu Verbindung (IIIb) 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 (IIb) mit der Verbindung der Formel (IIIb) 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 $[(R^3)_4N]Cl$ ist, wobei R^3 ausgewählt ist aus Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl und Phenyl. Es kann vorgesehen sein, dass der Katalysator $[(R^3)_4N]Cl$ ist, wobei R^3 ausgewählt *n*-Butyl ist.

Es kann vorgesehen sein, dass das Reagieren der Verbindung mit der Formel (IIb) mit der Verbindung der Formel (IIIb) in einem Lösungsmittel erfolgt. In dem Verfahren kann mindestens 5 mol Lösungsmittel pro mol Verbindung (IIIb), alternativ von 10 mol bis 100 mol Lösungsmittel pro mol Verbindung (IIIb) 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 (IIb) mit der Verbindung der Formel (IIIb) 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 (IIb) mit der Verbindung der Formel (IIIb) 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 (Ib) mit X^{11} bis $X^{14} = SiHal_3$ mit einem Grignard-Reagenz der Formel $R-Mg-Hal$ mit $R = Acyl$ in THF oder Diethylether eine Verbindung der Formel (Ib) mit X^{11} bis $X^{14} = SiAcyl_3$ erhalten wird. Es kann vorgesehen sein, dass durch Reagieren einer Verbindung der Formel (Ib) mit X^{11} bis $X^{14} = SiHal_3$ mit einem Grignard-Reagenz der Formel $R-Mg-Hal$ mit $R = Alkyl$ in THF oder Diethylether eine Verbindung der Formel (Ib) mit X^{11} bis $X^{14} = SiAlkyl_3$ erhalten wird. Es kann vorgesehen sein, dass durch Reagieren einer Verbindung der Formel (Ib) mit X^{11} bis $X^{14} = SiCl_3$ mit einem Grignard-Reagenz der Formel $R-Mg-Hal$ mit $R = C_1$ bis C_4 Alkyl in Diethylether eine Verbindung der Formel (Ib) mit X^{11} bis $X^{14} = Si(C_1 \text{ bis } C_4 \text{ Alkyl})_3$ erhalten wird. Es kann vorgesehen sein, dass durch Reagieren einer Verbindung der Formel (Ib) mit X^{11} bis $X^{14} = SiCl_3$ mit einem Grignard-Reagenz der Formel $R-Mg-Hal$ mit $R = Methyl$ in Diethylether eine Verbindung der Formel (Ib) mit X^{11} bis $X^{14} = SiMe_3$ erhalten wird.

Herstellen eines Si- und Ge-enthaltenden Festkörpers

Die Aufgabe wird ebenso gelöst durch die Verwendung einer im Vorangehenden beschriebenen Verbindung nach der Formel (Ia) oder der Formel (Ib) zum Herstellen eines Si- und Ge-enthaltenden Festkörpers.

Es kann vorgesehen sein, dass der Si- und Ge-enthaltende 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-enthaltenden 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-enthaltenden 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-enthaltenden 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-enthaltenden 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-enthaltenden 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-enthaltenden 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-enthaltenden 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-enthaltenden 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-enthaltenden 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-enthaltenden 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-enthaltenden 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-enthaltenden Festkörpers das Erhitzen der Verbindung auf eine Temperatur von etwa 600 °C umfasst.

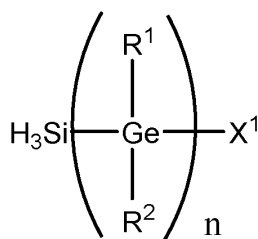
Es kann vorgesehen sein, dass das Herstellen des Si- und Ge-enthaltenden Festkörpers das Abscheiden von SiGe umfasst. Es kann vorgesehen sein, dass das Herstellen des Si- und Ge-enthaltenden Festkörpers das gleichzeitige Abscheiden von Si und Ge umfasst. Es kann vorgesehen sein, dass das stöchiometrische Verhältnis von Si zu Ge in dem Si- und Ge-enthaltenden Festkörper dem stöchiometrischen Verhältnis von Si zu Ge in der Verbindung

der Formel (Ia) oder der Formel (Ib) entspricht. Es kann vorgesehen sein, dass das stöchiometrische Verhältnis von Si zu Ge in dem Si- und Ge-enthaltenden Festkörper dem stöchiometrischen Verhältnis von Si zu Ge in der Verbindung der Formel (Ia) oder der Formel (Ib) mit einer Abweichung von $\pm 10\%$ entspricht.

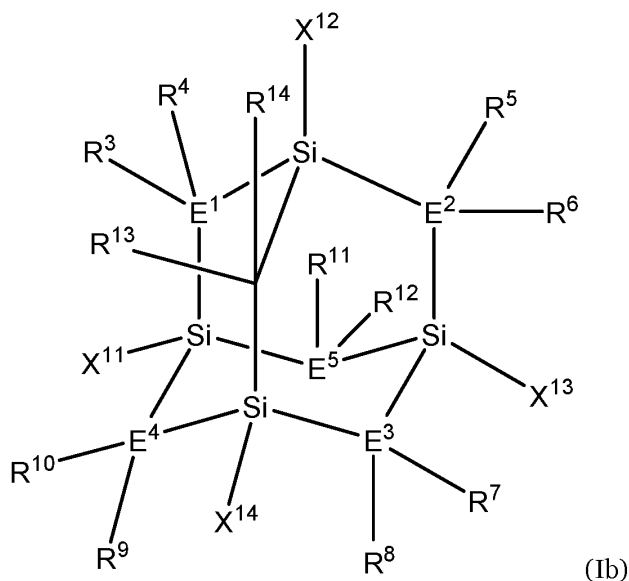
Es kann vorgesehen sein, dass der Si- und Ge-enthaltenden Festkörper weitere Elemente in einer Menge von 10 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des Si- und Ge-enthaltenden Festkörpers, enthält. Es kann vorgesehen sein, dass der Si- und Ge-enthaltenden Festkörper weitere Elemente in einer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



(Ia)



während des Herstellens des Si- und Ge-enthaltenden Festkörpers mit der Bildung von R¹-H und R²-H, bzw. R³-H und R⁴-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.

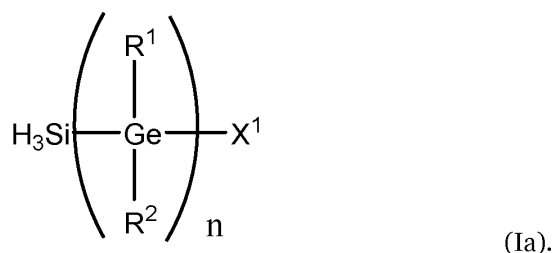
Detaillierte Beschreibung der Erfindung

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.

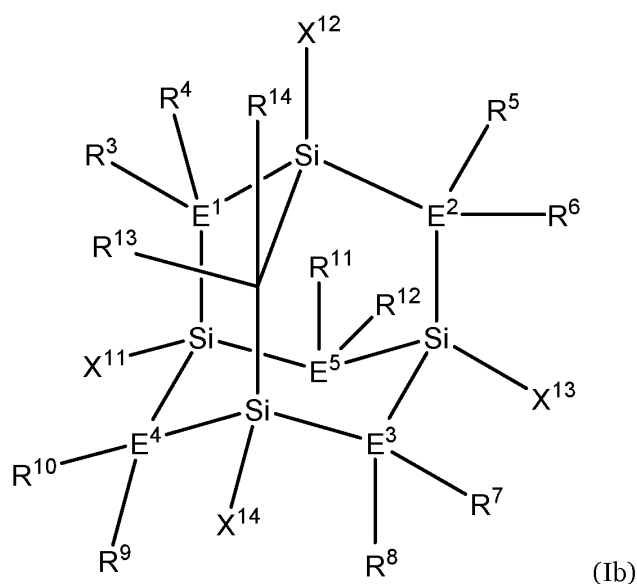
Fig. 1 zeigt die Kristallstruktur der Verbindung A7.

Fig. 2 zeigt die Kristallstruktur der Verbindung A8.

Die vorliegende Erfindung betrifft die neuartigen silylierten Oligogermane der Formel (Ia)



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

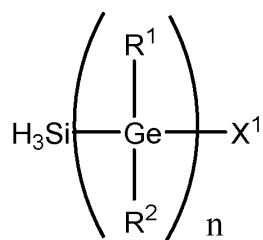


Verbindungen der Formel (Ia) sind über eine neuartige Synthese, beispielsweise ausgehend von Diorganylchlorgerman und Hexachlordisilan, zugänglich. Beispielsweise durch Zugabe von Tetrabutylammoniumchlorid und nachfolgender Hydrierung mit Lithiumaluminiumhydrid sind die Zielverbindungen (Ia) herstellbar. Diese Oligogermane 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.

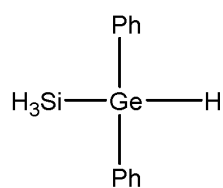
Verbindungen der Formel (Ib) sind über eine neuartige Synthese, beispielsweise ausgehend von Diorganylchlorgerman und Hexachlordisilan, zugänglich. Beispielsweise durch Zugabe von Tetrabutylammoniumchlorid und optionaler nachfolgender Umsetzung mit einem Grignard-Reagenz sind die Zielverbindungen (Ib) 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.

Allgemeine Syntheseroute für die Verbindungen der Formel (Ia)

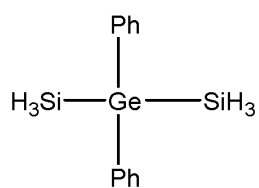
Die Umsetzung von Diorganodichlorgermanen mit Hexachlordisilan unter Zugabe von Tetrabutylammoniumchlorid gefolgt von der Hydrierung mit LiAlH_4 führt zur selektiven Bildung der silylierten Oligogermane $\text{H}_3\text{Si}-(\text{GeR}_2)_n-\text{X}^1$ (mit $n = 1 - 4$; R = Alkyl, Aryl; $\text{X}^1 = \text{H}, \text{Cl}, \text{SiH}_3, \text{SiCl}_3$).



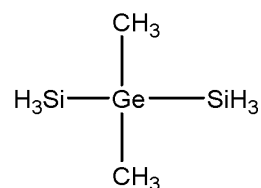
Besonders bevorzugte Verbindungen, die auf diesem Weg hergestellt werden können, sind die folgenden Verbindungen A1 bis A8



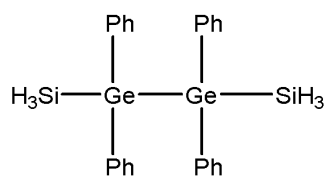
A1



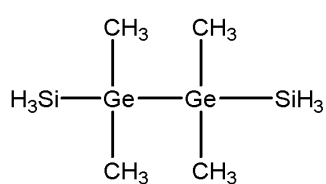
A2



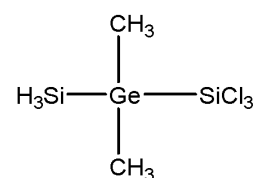
A3



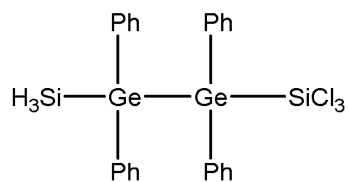
A4



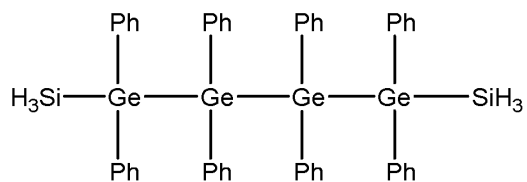
A5



A6



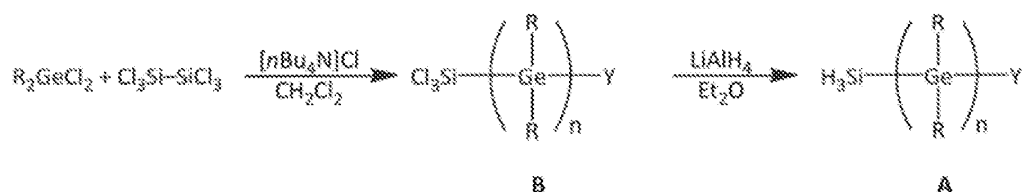
A7



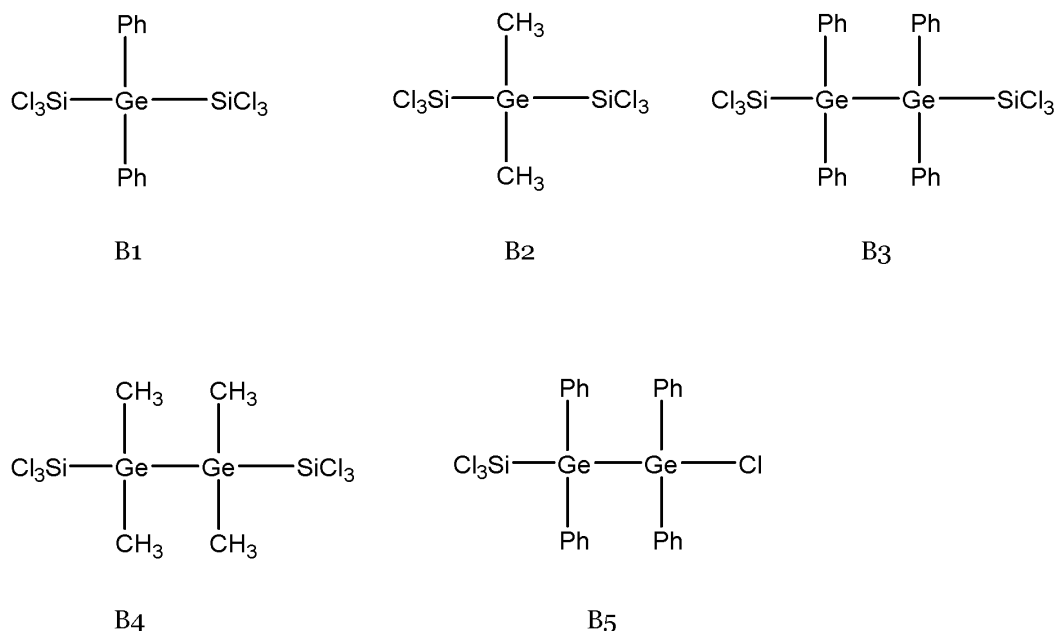
A8

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen kann nach dem folgenden Schema 1 erfolgen.

Schema 1:



Schema 1 zeigt die Umsetzung von Diorganodichlorgermanen mit Hexachlordisilan unter Zugabe von Tetrabutylammoniumchlorid zu den trichlorsilylierten Oligogermanen $Cl_3Si-(GeR_2)_n-Y$ (**B**, mit $n = 1 - 4$; $R = \text{Alkyl, Aryl}$; $Y = Cl, SiCl_3$). Die anschließende Hydrierung mit $LiAlH_4$ führt zur selektiven Darstellung der silylierten Oligogermane $H_3Si-(GeR_2)_n-Y$ (**A**, mit $n = 1 - 4$; $R = \text{Alkyl, Aryl}$; $Y = H, Cl, SiH_3, SiCl_3$).



Synthesebeispiele für die Verbindungen der Formel (Ia)

Synthese von $Cl_3Si-Ph_2Ge-SiCl_3$ (**B1**)

Eine Lösung von $[nBu_4N]Cl$ (90 mg, 0.34 mmol, 0.2 eq.), Ph_2GeCl_2 (500 mg, 1.70 mmol, 1 eq.), 5 mL CH_2Cl_2 und Si_2Cl_6 (1800 mg, 6.80 mmol, 4 eq.) wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter vermindertem Druck von allen flüchtigen Bestandteile befreit. Der orangefarbene zähe Rückstand wurde mit 6 mL *n*Hexan extrahiert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Auf diese Weise wurde $Cl_3Si-Ph_2Ge-SiCl_3$ (79%, 659 mg, 1.34 mmol) als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten.

1H NMR (500.2 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 7.57 - 7.52$ (m, 4H), $7.44 - 7.35$ ppm (m, 6H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 136.0 (*ortho*), 131.1 (*para*), 129.9 (*meta*), 129.4 ppm (*ipso*).

^{29}Si NMR (99.4 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 9.7 ppm.

EA (%): Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{Ge}$ [495.70 g/mol]: C 29.08, H 2.03; gefunden: C 29.51, H 2.07.

Synthese von $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{Me}_2\text{Ge}-\text{SiCl}_3$ (B2)

$[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Cl}$ (200 mg, 0.73 mmol, 0.2 eq.), Me_2GeCl_2 (500 mg, 3.63 mmol, 1 eq.), 10 mL CH_2Cl_2 und Si_2Cl_6 (1950 mg, 7.26 mmol, 2 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 extrahiert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Auf diese Weise wurden 370 mg einer farblosen Flüssigkeit erhalten. NMR-Spektroskopie und GC/MS bestätigten das Vorliegen einer Mischung von $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{Me}_2\text{Ge}-\text{SiCl}_3$ und $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{Me}_2\text{Ge}-\text{Me}_2\text{Ge}-\text{SiCl}_3$.

$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{Me}_2\text{Ge}-\text{SiCl}_3$ wurde anhand folgender Signale identifiziert:

^1H NMR (500.2 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 0.79 ppm (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = - 5.2 ppm.

^{29}Si NMR (99.4 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 13.2 ppm.

Synthese von $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{SiCl}_3$ (B3)

$[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Cl}$ (180 mg, 0.65 mmol, 0.2 eq.), Ph_2GeCl_2 (900 mg, 3.02 mmol, 1 eq.), 10 mL

CH_2Cl_2 und Si_2Cl_6 (1600 mg, 5.95 mmol, 2 eq.) wurden für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Rohprodukt wurde tropfenweise mit insgesamt 2.5 mL CH_2Cl_2 gewaschen, um $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{SiCl}_3$ als farblosen Feststoff in 88% Ausbeute (956 mg, 1.32 mmol) zu erhalten.

^1H NMR (500.2 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 7.62 – 7.56 (m, 8H), 7.54 – 7.38 ppm (m, 12H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 136.3 (*ortho*), 132.2 (*ipso*), 130.5 (*para*), 129.4 ppm (*meta*).

^{29}Si NMR (99.4 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 12.4 ppm.

EA (%): Berechnet für $C_{24}H_{20}Si_2Cl_6Ge_2$ [722.55 g/mol]: C 39.90, H 2.79; gefunden: C 40.64, H 3.02.

Synthese von $Cl_3Si-Me_2Ge-Me_2Ge-SiCl_3$ (B4)

$[nBu_4N]Cl$ (800 mg, 2.91 mmol, 0.4 eq.), Me_2GeCl_2 (1000 mg, 7.27 mmol, 1 eq.), 20 mL CH_2Cl_2 und Si_2Cl_6 (3900 mg, 14.54 mmol, 2 eq.) wurden für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Rohprodukt wurde viermal mit je 5 mL *n*Hexan extrahiert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat entfernt. Auf diese Weise wurde $Cl_3Si-Me_2Ge-Me_2Ge-SiCl_3$ (34%, 589 mg, 1.24 mmol) als farblose Flüssigkeit erhalten.

1H NMR (500.2 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 0.72 ppm (s, 12H).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = - 4.3 ppm.

^{29}Si NMR (99.4 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 16.7 ppm.

Synthese von $Cl_3Si-Ph_2Ge-Ph_2Ge-Cl$ (B5)

$[nBu_4N]Cl$ (10 mg, 0.03 mmol, 0.1 eq.), Ph_2GeCl_2 (100 mg, 0.34 mmol, 1 eq.), 1 mL CD_2Cl_2 und Si_2Cl_6 (90 mg, 0.34 mmol, 1 eq.) wurden in einem Gläschen gemischt und anschließend der halbe Ansatz in ein NMR-Rohr gegeben. Nach dem Abschmelzen im Ölpumpenvakuum wurden in der Reaktionslösung mittels NMR-Spektroskopie $Cl-Ph_2Ge-Ph_2Ge-Cl$, $Cl_3Si-Ph_2Ge-Ph_2Ge-Cl$ und $Cl_3Si-Ph_2Ge-Ph_2Ge-SiCl_3$ nachgewiesen.

$Cl_3Si-Ph_2Ge-Ph_2Ge-Cl$ wurde anhand folgender Signale identifiziert:

1H NMR (500.2 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 7.80 – 7.00 (m, 20H).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $Cl_3Si-Ph_2Ge-Ph_2Ge-Cl$: δ = 136.6 (*ipso*), 136.1 (*ortho*), 134.1 (*ortho*), 131.8 (*ipso*), 131.0 (*para*), 130.6 (*para*), 129.5 (*meta*), 129.2 ppm (*meta*).

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

Synthese von H_3Si-Ph_2Ge-H (A1)

Das Produkt aus der Synthese von $H_3Si-Ph_2Ge-SiH_3$ wurde für 6 Monate bei Raumtemperatur gelagert. Die anschließende Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie und GC/MS bestätigte die Bildung von H_3Si-Ph_2Ge-H .

H₃Si–Ph₂Ge–H wurde anhand folgender Signale identifiziert:

¹H NMR (500.2 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7.70 – 7.20 (m), 5.07 (Ge–H, q, J = 3.2 Hz, 1H), 3.57 ppm (SiH₃, d, J = 3.2 Hz, 3H).

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 136.1 (*ipso*), 135.5 (*ortho*), 129.3 (*para*), 128.9 ppm (*meta*).

²⁹Si NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = – 94.9 ppm (qd, $^1J_{\text{HSi}} = 199.7$ Hz, $^2J_{\text{HSi}} = 13.3$ Hz).

Synthese von H₃Si–Ph₂Ge–SiH₃ (A2)

Cl₃Si–Ph₂Ge–SiCl₃ (400 mg, 0.807 mmol, 1 eq.) wurde in 10 mL Et₂O gelöst und portionsweise LiAlH₄ (93 mg, 2.42 mmol, 3 eq.) zugegeben. Die Lösung blieb klar und farblos und es fiel ein grauer Feststoff aus. Nach Rühren für 30 Minuten wurden unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand für 16 Stunden mit 8 mL *n*Hexan gerührt. Die Filtration der *n*Hexan-Lösung und die Befreiung des Extrakts von allen flüchtigen Bestandteilen unter vermindertem Druck, lieferte H₃Si–Ph₂Ge–SiH₃ (55%, 128 mg, 0.443 mmol) als viskose, farblose Flüssigkeit. Das Produkt wurde mittels NMR-Spektroskopie, sowie GC/MS identifiziert.

¹H NMR (500.2 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7.42 – 7.38 (m, 4H), 7.27 – 7.23 (m, 6H), 3.50 ppm (s, 6H).

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 136.8 (*ipso*), 135.4 (*ortho*), 129.1 (*para*), 128.9 ppm (*meta*).

²⁹Si NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = – 91.2 ppm (qq, $^1J_{\text{HSi}} = 200$ Hz, $^3J_{\text{HSi}} = 3$ Hz).

Synthese von H₃Si–Me₂Ge–SiH₃ (A3) und H₃Si–Me₂Ge–Me₂Ge–SiH₃ (A5)

50 mg einer Mischung von Cl₃Si–Me₂Ge–SiCl₃ (B2) und Cl₃Si–Me₂Ge–Me₂Ge–SiCl₃ (B4) wurde im NMR-Rohr in 0.8 mL Et₂O gelöst und langsam ein Überschuss LiAlH₄ (15 mg, 0.4 mmol, ca. 3 eq.) zugegeben. 0.2 mL der Lösung wurden für eine GC/MS-Probe entnommen und mit weiteren 0.5 mL Et₂O verdünnt. Die restliche Reaktionslösung wurde im NMR-Rohr unter Vakuum abgeschmolzen und NMR-spektroskopisch vermessen. GC/MS und NMR-Spektroskopie bestätigten die Bildung von H₃Si–Me₂Ge–SiH₃ und H₃Si–Me₂Ge–Me₂Ge–SiH₃.

¹H NMR (500.2 MHz, Et₂O, 298 K): H₃Si–Me₂Ge–SiH₃: δ = 0.93 ppm; H₃Si–Me₂Ge–Me₂Ge–SiH₃: δ = 0.89 ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, Et₂O, 298 K): $\text{H}_3\text{Si}-\text{Me}_2\text{Ge}-\text{SiH}_3$: $\delta = -4.0$ ppm; $\text{H}_3\text{Si}-\text{Me}_2\text{Ge}-\text{Me}_2\text{Ge}-\text{SiH}_3$: $\delta = -4.8$ ppm.

^{29}Si NMR (99.4 MHz, Et₂O, 298 K): $\text{H}_3\text{Si}-\text{Me}_2\text{Ge}-\text{SiH}_3$: $\delta = -90.8$ ppm (qm, $^1J_{\text{HSi}} = 196$ Hz); $\text{H}_3\text{Si}-\text{Me}_2\text{Ge}-\text{Me}_2\text{Ge}-\text{SiH}_3$: $\delta = -94.7$ ppm (qm, $^1J_{\text{HSi}} = 191$ Hz).

Synthese von $\text{H}_3\text{Si}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{SiH}_3$ (A4)

$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{SiCl}_3$ (200 mg, 0.280 mmol, 1 eq.) wurde in 6 mL Et₂O gelöst und portionsweise LiAlH_4 (37 mg, 0.98 mmol, 3.5 eq.) zugegeben. Die Lösung blieb klar und farblos und es fiel ein grauer Feststoff aus. Nach Rühren für 30 Minuten wurden unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand für 16 Stunden mit 8 mL *n*Hexan gerührt. Die Filtration der *n*Hexan-Lösung und die Befreiung des Extrakts von allen flüchtigen Bestandteilen unter vermindertem Druck, lieferte $\text{H}_3\text{Si}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{SiH}_3$ (55%, 128 mg, 0.44 mmol) als farblosen, kristallinen Feststoff. Das Produkt wurde mittels NMR-Spektroskopie identifiziert.

^1H NMR (500.2 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 7.44 - 7.39$ (m, 8H), $7.38 - 7.27$ (m, 13H), 3.60 ppm (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 127.1$ (*ipso*), 135.8 (*ortho*), 129.1 (*para*), 128.8 ppm (*meta*).

^{29}Si NMR (99.4 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = -92.6$ ppm (q, $^1J_{\text{HSi}} = 199.6$ Hz).

Synthese von $\text{H}_3\text{Si}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{SiCl}_3$ (A6)

In einem NMR-Rohr wurde $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{SiCl}_3$ (50 mg, 0.10 mmol, 1 eq.) in 0.5 mL Et₂O vorgelegt und LiAlH_4 (6 mg, 0.14 mmol, 1.4 eq.) zugegeben. Aus der farblosen Reaktionslösung fiel ein grauer Feststoff aus. Die ^{13}C und ^{29}Si NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{SiCl}_3$, $\text{H}_3\text{Si}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{SiCl}_3$ und $\text{H}_3\text{Si}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{SiH}_3$ als Reaktionsprodukte.

NMR-Signale von $\text{H}_3\text{Si}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{SiCl}_3$:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, Et₂O, 298 K): $\delta = 135.7$ (*ortho*), 132.6 (*ipso*), 130.4 (*para*), 129.7 ppm (*meta*).

^{29}Si NMR (99.4 MHz, Et₂O, 298 K): $\delta = 15.7, -93.4$ ppm (q, $^1J_{\text{HSi}} = 207$ Hz).

Synthese von $\text{H}_3\text{Si}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{SiCl}_3$ (A7)

$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{SiCl}_3$ (200 mg, 0.280 mmol, 1 eq.) wurde in 2 mL Et_2O vorgelegt und langsam LiAlH_4 (10 mg, 0.28 mmol, 1 eq.) zugegeben. Die Lösung blieb farblos und es fiel ein grauer Feststoff aus. Der Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat unter Umgebungsdruck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit 4 mL *n*Hexan extrahiert und anschließend unter Umgebungsdruck alle flüchtigen Bestandteile des Extrakts entfernt. Die ^{13}C und ^{29}Si NMR-spektroskopische Untersuchung des erhaltenen Feststoffs bestätigte das Vorliegen des Edukts $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{SiCl}_3$, $\text{H}_3\text{Si}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{SiCl}_3$ und $\text{H}_3\text{Si}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{SiH}_3$. Mittels Röntgendiffraktometrie konnte zudem die Kristallstruktur von $\text{H}_3\text{Si}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{SiCl}_3$ erhalten werden.

NMR-Signale von $\text{H}_3\text{Si}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{SiCl}_3$:

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\text{H}_3\text{Si}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{SiCl}_3$: $\delta = 136.2$ (*ortho*), 136.0 (*ortho*), 135.5 (*ipso*), 133.6 (*ipso*), 130.1 (*para*), 129.6 (*para*), 129.3 (*meta*), 129.0 ppm (*meta*).

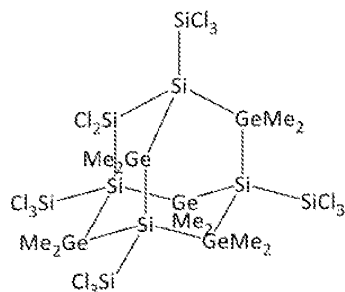
^{29}Si NMR (99.4 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = -90.7$ ppm (q, $^1J_{\text{HSi}} = 204$ Hz).

Synthese von $\text{H}_3\text{Si}-(\text{Ph}_2\text{Ge})_4-\text{SiH}_3$ (A8)

Ein NMR-Rohr wurde mit $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Cl}$ (10 mg, 0.03 mmol, 0.2 eq.), Ph_2GeCl_2 (50 mg, 0.17 mmol, 1 eq.), 0.5 mL CD_2Cl_2 und Si_2Cl_6 (90 mg, 0.34 mmol, 2 eq.) befüllt. Die ^{13}C und ^{29}Si NMR-spektroskopische Untersuchung der klaren, farblosen Lösung bestätigte das Vorliegen von $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{SiCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{Ph}_2\text{Ge}-\text{SiCl}_3$ und SiCl_4 . Das NMR-Rohr wurde geöffnet und unter Umgebungsdruck alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wurde in einem neuen NMR-Rohr in 0.5 mL Et_2O gelöst und LiAlH_4 (7 mg, 0.17 mmol, 1 eq.) zugegeben. Es lag daraufhin eine farblose Lösung mit einem grauen Bodensatz und einem feinen, farblosen Feststoff darüber vor. Die ^{13}C und ^{29}Si NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung lieferte die Signale mehrerer unbekannter Spezies, die nicht genauer charakterisiert werden konnten. Nach dem Öffnen des NMR-Rohrs und dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter Umgebungsdruck wurde ein Kristall erhalten, der mittels Röntgendiffraktometrie als das Tetragerman $\text{H}_3\text{Si}-(\text{Ph}_2\text{Ge})_4-\text{SiH}_3$ identifiziert wurde.

Synthesebeispiele für die Verbindungen der Formel (Ib)

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



C1

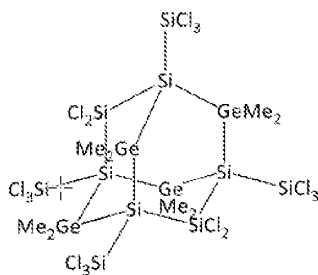
[*n*Bu₄N]Cl (161 mg, 0.58 mmol, 0.2 eq.), Me₂GeCl₂ (500 mg, 2.88 mmol, 1 eq.), 10 mL CH₂Cl₂ und Si₂Cl₆ (3092 mg, 11.5 mmol, 4 eq.) wurden für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Rohprodukt wurde zweimal mit je 5 mL *n*Hexan gewaschen und der Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst. Mit der Zeit kristallisierte ein farbloser Feststoff aus. Waschen mit CH₂Cl₂ lieferte C1 (4%, 32 mg, 0.025 mmol) als farblosen kristallinen Feststoff. Das Produkt wurde mittels Röntgendiffraktometrie (orthorhombisch, Cmc2₁) und NMR-Spektroskopie charakterisiert.

¹H NMR (500.2 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 1.00, 0.94, 0.93 ppm.

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 2.57, 2.23, 1.97 ppm.

²⁹Si NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 16.2, 12.1, – 80.7, – 83.3 ppm.

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



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

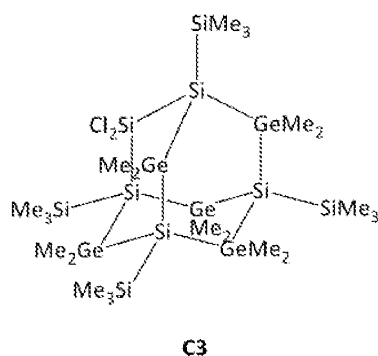
Tagen hatten sich farblose Kristalle gebildet, die mittels Filtration isoliert werden konnten. Waschen mit CH_2Cl_2 lieferte C2 (18%, 163 mg, 0.13 mmol) als farblosen kristallinen Feststoff. Das Produkt wurde mittels Röntgendiffraktometrie (trigonal, R-3) und NMR-Spektroskopie charakterisiert.

^1H NMR (500.2 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 1.03$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 1.59$ ppm.

^{29}Si NMR (99.4 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 11.9, -80.8$ ppm.

Synthese von $\text{C}_{22}\text{H}_{66}\text{Cl}_2\text{Ge}_5\text{Si}_9$ (C3)

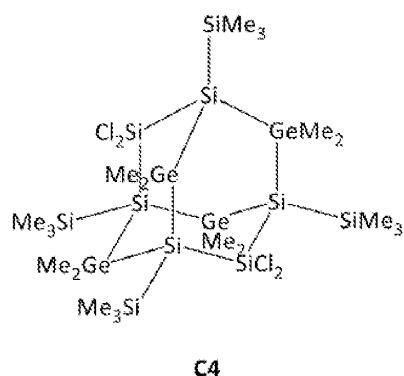


C1 (12 mg, 0.009 mmol, 1 eq.) und 0.5 mL Et_2O wurden in ein NMR-Röhrchen gefüllt und unter Eiskühlung eine Et_2O -Lösung von MeMgBr (3 M, 0.1 mL, 0.30 mmol, 30 eq.) zugegeben. Das NMR-Rohr wurde unter Vakuum zugeschmolzen. Nach etwa zwei Wochen bei Raumtemperatur konnte mittels NMR-Spektroskopie eine vollständige Umwandlung beobachtet werden. Das NMR-Rohr wurde daraufhin geöffnet, der Inhalt gemeinsam mit 3 mL Et_2O in einen Schlenkkolben 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 $n\text{Hexan}$ 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, Cmcm) und NMR-Spektroskopie charakterisiert.

^1H NMR (500.2 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 0.66, 0.61, 0.59, 0.35, 0.27$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 4.06, 3.81, 3.60, 3.27, 2.92$ ppm.

^{29}Si NMR (99.4 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = -2.6, -3.5, -91.5, -97.2$ ppm.

Synthese von $C_{20}H_{60}Cl_4Ge_4Si_{10}$ (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.

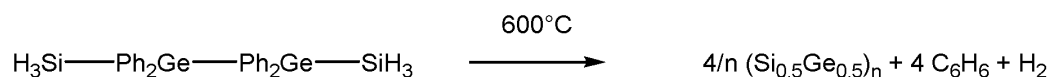
¹H NMR (500.2 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 0.70, 0.37 ppm.

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.

Herstellung von Si- und Ge-enhaltenden Festkörpern

Si- und Ge-enhaltenden Festkörper können ausgehend von den erfindungsgemäßen Verbindungen, beispielsweise nach dem folgenden Reaktionsschema hergestellt werden.

**Abscheidung von SiGe bei 600 °C**

H₃Si–Ph₂Ge–Ph₂Ge–SiH₃ (13 mg, 0.025 mmol) wurde in einen Tiegel eingewogen und eine Thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt. Dazu wurde unter Argon-Atmosphäre mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min auf 600 °C erhitzt, für 5 Minuten diese Temperatur gehalten und anschließend die Probe in der gleichen Geschwindigkeit wieder auf

Raumtemperatur abgekühlt. Der erhaltene Rückstand, ein bräunliches Pulver, wurde mittels EDX untersucht. Zu diesem Zweck wurde ein Teil der Probe auf einen Träger aufgebracht und für eine bessere Messgenauigkeit mit Gold beschichtet. Die anschließende Messung zeigte neben Silicium und Germanium nur Gold, sowie kleine Mengen an Kohlenstoff, Sauerstoff und Aluminium. Die Auswertung der Daten zweier analysierter Bereiche ergab ein Silicium-Germanium-Verhältnis von 1.0:1.0 bzw. 1.0:1.1.

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.