

Synthese und Struktur von Tetrakisilylgerman, Ge(SiH₃)₄, und weiteren Silylgermanen**

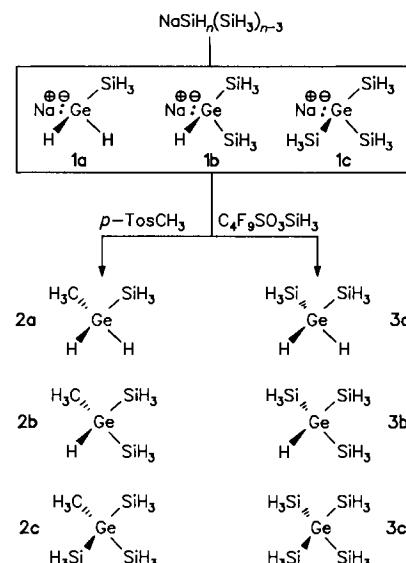
Von Thomas Lobreyer, Heinz Oberhammer
und Wolfgang Sundermeyer*

Amorphe Legierungs- oder Mischhalbleiter (a-SiGe:H, a-SiC:H) scheinen für eine effektivere Nutzung verschiedener spektraler Bereiche der Sonnenstrahlung und damit für eine Steigerung der Energieausbeute von Dünnschicht-Solarzellen besonders geeignet zu sein^[1]. Die bisher zur plasmachemischen Abscheidung aus der Gasphase (PE-CVD) verwendeten Gemische aus SiH₄/GeH₄ und SiH₄/CH₄ führen aufgrund des unterschiedlichen Depositionsverhaltens von GeH₄, CH₄ und SiH₄ nicht im gesamten relevanten Energiebereich zu befriedigender optoelektronischer Schichtqualität^[2]. Eine wesentliche Verbesserung der Schichten wird von solchen chemischen Verbindungen erwartet, bei denen ein Teil der Bindungen des amorphen Netzwerkes des Legierungshalbleiters bereits im Molekül vorgebildet ist. Geeignete Prozeßgase zur Abscheidung von a-SiGe:H-Mischhalbleiterschichten wären somit Silylgermane der Zusammensetzung GeH_n(SiH₃)_{4-n} ($n = 0-3$). Wir berichten hier über die erste Synthese von Tetrakisilylgerman und weiterer Silylgermane.

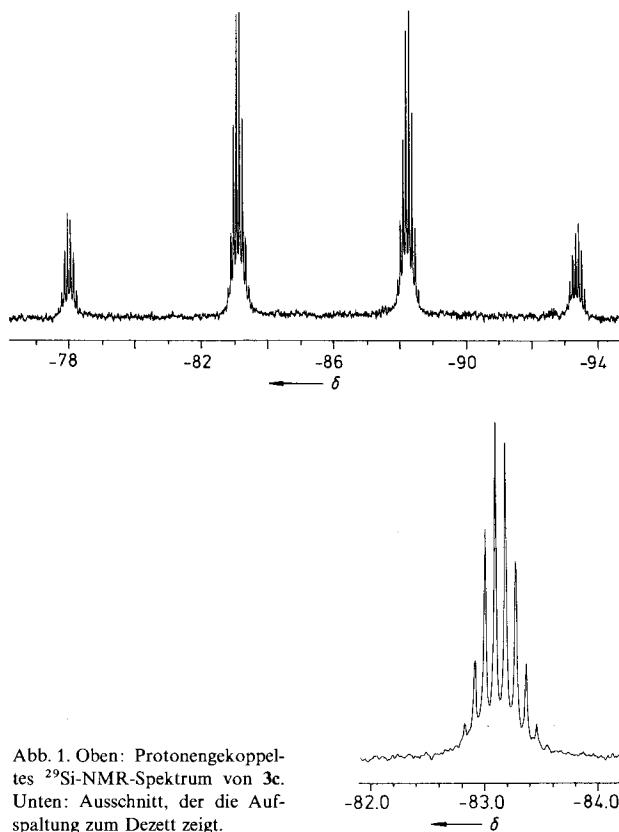
Bei der Umsetzung von Monosilan und Monogerman mit dispergierten Alkalimetallen beobachteten wir^[3, 4] daß SiH₄ mit Natrium in einer Aufbaureaktion zu definierten Natriumsilylsilanen NaSiH_n(SiH₃)_{3-n} ($n = 0-3$) reagiert^[5]. Erste Versuche zur Klärung des Mechanismus dieser unter Wasserstoffentwicklung verlaufenden Si-Si-Bindungsbildung führten wir mit Monogerman durch, um die Aufbaureaktion auf eine mögliche Si-Ge-Bindungsknüpfung hin zu untersuchen. Leitet man GeH₄ in die frisch hergestellte, auf 100 °C gehaltene Lösung der Natriumsilylsilane in Diglyme ein, so wird ebenfalls eine heftige Wasserstoffentwicklung sowie die Abspaltung von SiH₄ beobachtet. Überraschenderweise verschwinden dabei die für die negativ geladenen zentralen Si-Atome typischen Signale^[6] im ²⁹Si-NMR-Spektrum. Dagegen treten nur drei, im Vergleich zu den Signalen der Natriumsilane geringfügig hochfeldverschobene Signale bei $\delta = -88.1$, -84.9 und -79.3 für SiH₃-Substituenten auf, die den neuartigen Natriumsilylgermanen NaGeH_n(SiH₃)_{3-n} ($n = 2,1,0$), **1a-c** zugeordnet werden können.

Dies belegen insbesondere auch die Folgereaktionen von **1a-c** mit *p*-Toluolsulfonsäuremethylester (*p*-TosCH₃), deren Produkte, die Methylsilylgermane **2a**^[7], **2b** und **2c**^[5], durch präparative Gaschromatographie isoliert werden konnten. Methylsilane als Folgeprodukte eventuell nicht mit GeH₄ abreaktiver Natriumsilane konnten nicht nachgewiesen werden. Weitere Versuche zur Klärung des Reaktionsmechanismus der beiden Aufbaureaktionen sind im Gange. Als für die Synthese der Si-Ge-haltigen Prozeßgase besonders interessant erwies sich die Silylierung der Natriumsilylgermanide **1a-c** mit Nonafluorbutansulfonsäuresilylester, C₄F₉SO₃SiH₃, über den wir kürzlich berichteten^[3]. Hierbei

erhält man entsprechend dem Gehalt der Lösung an **1a-c** in guten Ausbeuten die Silylgermane GeH_n(SiH₃)_{4-n} ($n = 2,1,0$) **3a-c**.



Besondere Aufmerksamkeit widmeten wir zunächst dem symmetrisch aufgebauten Ge(SiH₃)₄ **3c**, das somit in einer zweistufigen Synthese nach präparativ-gaschromatographischer Reinigung mit einer Ausbeute von 47% (neben 15% **3a**^[8] und 24% **3b**) als wasserklare, bei -54 °C schmelzende und bei 86.6 °C/193 Torr siedende, selbstentzündliche Flüssigkeit isoliert werden konnte. Für die CVD-Abscheidung wurde die Dampfdruckkurve aufgenommen. Sie wird durch $\lg p = -1348 T^{-1} + 6.02$ beschrieben (gemessen im Bereich von 28.9 °C/36 Torr bis 86.6 °C/193 Torr). Das protonengekoppelte ²⁹Si-NMR-Spektrum (Abb. 1) belegt, wie auch das



* Prof. Dr. W. Sundermeyer, Dipl.-Chem. T. Lobreyer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg 1

Prof. Dr. H. Oberhammer
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Universität Tübingen

** Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt Nr. 0328980 A) sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der Degussa AG, der Messer-Griesheim AG und der BASF AG danken wir für Chemikalien, den Herren Dr. R. Geist bzw. M. Steiner und O. Walter danken wir für die Aufnahme der Massenspektren bzw. der ²⁹Si-NMR-Spektren.

Massenspektrum, eindeutig die Existenz von **3c**; die Kopplung der Si-Atome mit den benachbarten H-Atomen ergibt ein Quartett bei $\delta = -85.18$ ($^1J_{\text{Si},\text{H}} = 203.75$ Hz), das durch die übrigen neun Protonen zu einem Dezett aufgespalten ist ($^3J_{\text{H},\text{H}} = 3.66$ Hz).

Die Struktur von $\text{Ge}(\text{SiH}_3)_4$ in der Gasphase wurde durch Elektronenbeugungsanalyse bestimmt^[19]. Das Molekül hat die erwartete T_d -Symmetrie mit nahezu frei rotierenden Silylgruppen. Die Strukturparameter sind in Abbildung 2 angegeben. Die Ge–Si-Bindung ist mit $2.370(1)$ Å geringfügig länger als in $\text{CH}_3\text{Ge}(\text{SiH}_3)_4$ ($2.366(2)$ Å^[15]) und stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem für H_3GeSiH_3 berichteten Wert ($2.357(20)$ ^[10]) überein.

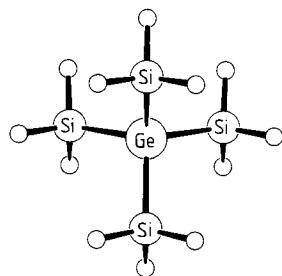


Abb. 2. Molekülstruktur von $\text{Ge}(\text{SiH}_3)_4$ **3c** im Gaszustand (Abstände [Å] und Winkel [°], Fehlergrenzen sind 3σ -Werte): Ge–Si = $2.370(1)$, Si–H = $1.497(7)$, H–Si–H = $106.8(11)$.

Experimentelles

1a–c: In einem Reaktor mit Begasungsührer und Trombenbrecher [3] werden 10 g (0.44 mol) Natrium bei 100°C in 500 mL Diglyme dispersiert und mit kontinuierlich zugeführtem Monosilan zu Natriumsilaniden der Zusammensetzung $\text{NaSiH}_n(\text{SiH}_3)_{3-n}$ ($n = 0–3$) umgesetzt [5]. Nach 3 h ersetzt man Monosilan, ohne Unterbrechung der Gaszufuhr, durch Monogerman, welches bei gleichen Reaktionsbedingungen 50 min eingeleitet wird. Der während der gesamten Reaktion gebildete Wasserstoff entweicht über eine nachgeschaltete Kühlzelle (-196°C), in der gleichzeitig gebildetes, wiederverwertbares Monosilan aufgefangen wird. Nach Abbruch der Reaktion filtriert man die entstandene rötliche Lösung über eine G4-Fritte. Die Lösung enthält die gemischten Silylgermanide $\text{NaGeH}_n(\text{SiH}_3)_{3-n}$ ($n = 0–2$) mit einer Gesamtausbeute von 70% (bezogen auf eingesetztes Natrium).

2a–c: In einem 500 mL -Stickstoffkolben mit Septum und nachgeschalteter Kühlzelle werden zu 150 mL (87 mmol) der **1a–c** enthaltenden Lösung bei -50°C 30 g (104 mmol) *p*-Toluolsulfonsäuremylester, gelöst in 100 mL Diglyme, mit einer Spritze rasch zugetropft. Die entstehende völlig entfärbte Suspension wird noch 10 min bei -50°C gerührt. Während des Erwärmens auf Raumtemperatur fängt man die flüchtigen Reaktionsprodukte im Vakuum in der Kühlzelle (-196°C) auf und reinigt das Substanzgemisch durch fraktionierende Kondensation. Die Isolierung von **2a–c** erfolgt mittels präparativer Gaschromatographie [11].

3a–c: 150 mL (87 mmol) der **1a–c** enthaltenden Lösung werden in einem 500 mL -Stickstoffkolben mit Septum und nachgeschalteter Kühlzelle bei -50°C mit 29.7 g (90 mmol) frisch bereitetem Nonafluorbutansulfonsäureisylester [3] versetzt. Die entstehende Suspension bleibt schwach gelblich gefärbt. Nach Entfernen der Kühlzelle kondensiert man die flüchtigen Produkte im Vakuum in der Kühlzelle (-196°C) aus und trennt von Monosilan durch fraktionierende Kondensation ab. Die Isolierung von **3a–c** erfolgt mittels präparativer Gaschromatographie [11].

2b: Ausb. 25% ; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz , C_6D_6): $\delta = 0.30$ (d, 3 H , $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.39$ Hz, CH_3), 3.17 (m, 1 H , GeH), 3.41 (d, 6 H , $^1J(\text{Si},\text{H}) = 197.8$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.66$ Hz, SiH_3); $^{29}\text{Si-NMR}$ (17.75 MHz , C_6D_6): $\delta = -91.47$; IR (Gas): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2993.9$ w, 2926.5 w, 2156.0 vs, 2148.3 vs, 2030.7 vs, 937.2 m, 896.7 m, 890.0 m, 872.6 m, 866.8 vs, 808.0 m, 677.9 m, 671.1 m, 667.3 m; MS (70 eV): m/z $154–141$ (CGeSiH_3), $140–126$ (GeSi_2H_3), $124–110$ (CGeSiH_2), $107–98$ (GeSiH_2), $76–70$ (GeH_2), $32–28$ (SiH_2).

3b: Ausb. 24% ; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz , C_6D_6): $\delta = 2.20$ (m, 1 H , $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.15$ Hz, GeH), 3.47 (d, 9 H , $^1J(\text{Si},\text{H}) = 204.10$ Hz, SiH_3); $^{29}\text{Si-NMR}$ (17.75 MHz , C_6D_6): $\delta = -90.40$; IR (Gas): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2163.7$ vs, 2030.7 s, 964.2 s, 952.7 s, 903.5 s, 863.0 vs, 668.3 s, 662.4 s; MS (70 eV): m/z $170–154$ (GeSi_2H_3), $140–126$ (GeSi_2H_3), $108–98$ (GeSiH_2), $77–72$ (GeH_2), $32–28$ (SiH_2).

3c: Ausb. 47% ; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz , C_6D_6): $\delta = 3.57$ (s, 12 H , $^1J(\text{Si},\text{H}) = 203.75$ Hz, $^3J(\text{Si},\text{H}) = 3.66$ Hz, SiH_3); $^{29}\text{Si-NMR}$ (17.75 MHz ,

C_6D_6): $\delta = -85.18$ (qdez); IR (Gas): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2161.8$ vs, 2155.1 vs, 2149.3 vs, 963.3 w, 952.7 w, 930.5 w, 860.1 vs, 84.0 w; MS (70 eV): m/z $190–182$ (GeSi_4H_x), $170–154$ (GeSi_3H_x), $138–126$ (GeSi_2H_x), $107–98$ (GeSiH_x), $79–72$ (GeH_x), $32–28$ (SiH_x).

Ein eingegangen am 11. Dezember 1992 [Z 5743]

- [1] G. H. Bauer, *Statusbericht Photovoltaik BMFT*, **1990**, *25*, 1–14.
- [2] R. D. Plättner, W. W. Kröhler, *Statusbericht Photovoltaik BMFT*, **1990**, *26*, 1–15.
- [3] T. Lobreyer, J. Oeler, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2405–2410.
- [4] T. Lobreyer, J. Oeler, W. Sundermeyer, DOS 4139113.6 (28. November 1991/03. Juni 1993), Degussa AG.
- [5] T. Lobreyer, J. Oeler, W. Sundermeyer, H. Oberhammer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, im Druck.
- [6] F. Fehér, M. Krancher, *Z. Naturforsch. B*, **1985**, *40*, 1301–1305.
- [7] M. D. Sefcik, M. A. Ring, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5168–5173.
- [8] K. M. Mackay, S. T. Hosfield, S. R. Stobart, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2937–2942.
- [9] Die Elektronenbeugungsintensitäten wurden mit einem Gasdiffaktographen KD-G2 bei zwei Kameraabständen (25 und 50 cm), mit einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV aufgenommen. Die Temperatur des Probengefäßes betrug 3°C , die der Einlaufdüse 10°C . Die Photoplatte wurden mit den üblichen Methoden (H. Oberhammer, W. Gombler, H. Willner, *J. Mol. Struct.* **1981**, *70*, 273) ausgewertet und Intensitäten in den s-Bereichen $2–18$ und $8–35$ Å⁻¹ zur Strukturbestimmung verwendet. Die Schwingungsamplituden ($\text{Ge–Si} = 0.058(2)$ Å, $\text{Si–Si} = 0.182(8)$ Å) weisen auf sehr niedrige Frequenz Deformationsschwingungen des GeSi_4 -Gitters hin, welche experimentell bei 84 cm^{-1} gefunden werden. Schwingungskorrekturen für interatomare Abstände wurden mit Hilfe eines diagonalen Kraftfeldes berechnet, das aus den Schwingungsamplituden abgeleitet wurde ($f(\text{Ge–Si}) = 1.5\text{ mdyn Å}^{-1}$ und $f(\text{Si–Ge–Si}) = 0.2\text{ mdyn Å}^{-1}$).
- [10] A. P. Cox, R. Varma, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 2007.
- [11] Gaschromatographie: Perkin Elmer F 21; gepackte Säule, Trägermaterial Chromosorb W, 25% SE-30, Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Detektor temp. 150°C), Säulenofentemp. $30–120^\circ\text{C}$.

2,2'-Bipyrimidin(oxalato)kupfer(II)-Komplexe: vom einkernigen Komplex zum zweidimensionalen Schichtpolymer**

Von *Giovanni De Munno, Miguel Julve**, *Francesco Nicolo'*, *Francesc Lloret, Juan Faus, Rafael Ruiz* und *Ekkehard Sinn*

Die Herstellung und die Chemie von Oxalatoübergangsmetallkomplexen – wir beschränken uns auf Cu^{II}-Komplexe – sind bereits ausführlich untersucht worden^[1]. Die Ligandeneigenschaften von Oxalat (ox) sowohl in Lösung^[2] als auch im festen Zustand^[3] sind umfassend beschrieben worden. Mehrkernige Bischelat-Oxalatokomplexe haben das Interesse von Magnetochemikern in den letzten 15 Jahren auf sich gelenkt^[3,4], da sie elektronische Effekte zwischen paramagnetischen Zentren, die mehr als 5 \AA voneinander entfernt sind, übertragen können. Oxalatoverbrückte Cu^{II}-Komplexe sind die ersten Beispiele für Komplexe mit Orbitalen

[*] Prof. M. Julve, Dr. F. Lloret, Prof. J. Faus, R. Ruiz
Departament de Química Inorgànica, Facultat de Química de la Universitat de València
Dr. Moliner 50, E-46100-Burjassot, València (Spanien)

Prof. G. De Munno,
Dipartimento di Chimica, Università della Calabria
I-87030 Arcavacata di Rende, Cosenza (Italien)

Dr. F. Nicolo'
Dipartimento di Chimica e Struttura Molecolare, Università di Messina
Messina (Italien)

Prof. E. Sinn
School of Chemistry, University of Hull
Kingston upon Hull, HU6 7RX (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von der DGICYT (Projekt PB 91-0807-002-01) und vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologia gefördert. R. R. dankt dem Conselleria de Cultura, Educació i Ciència für ein Doktorandenstipendium.