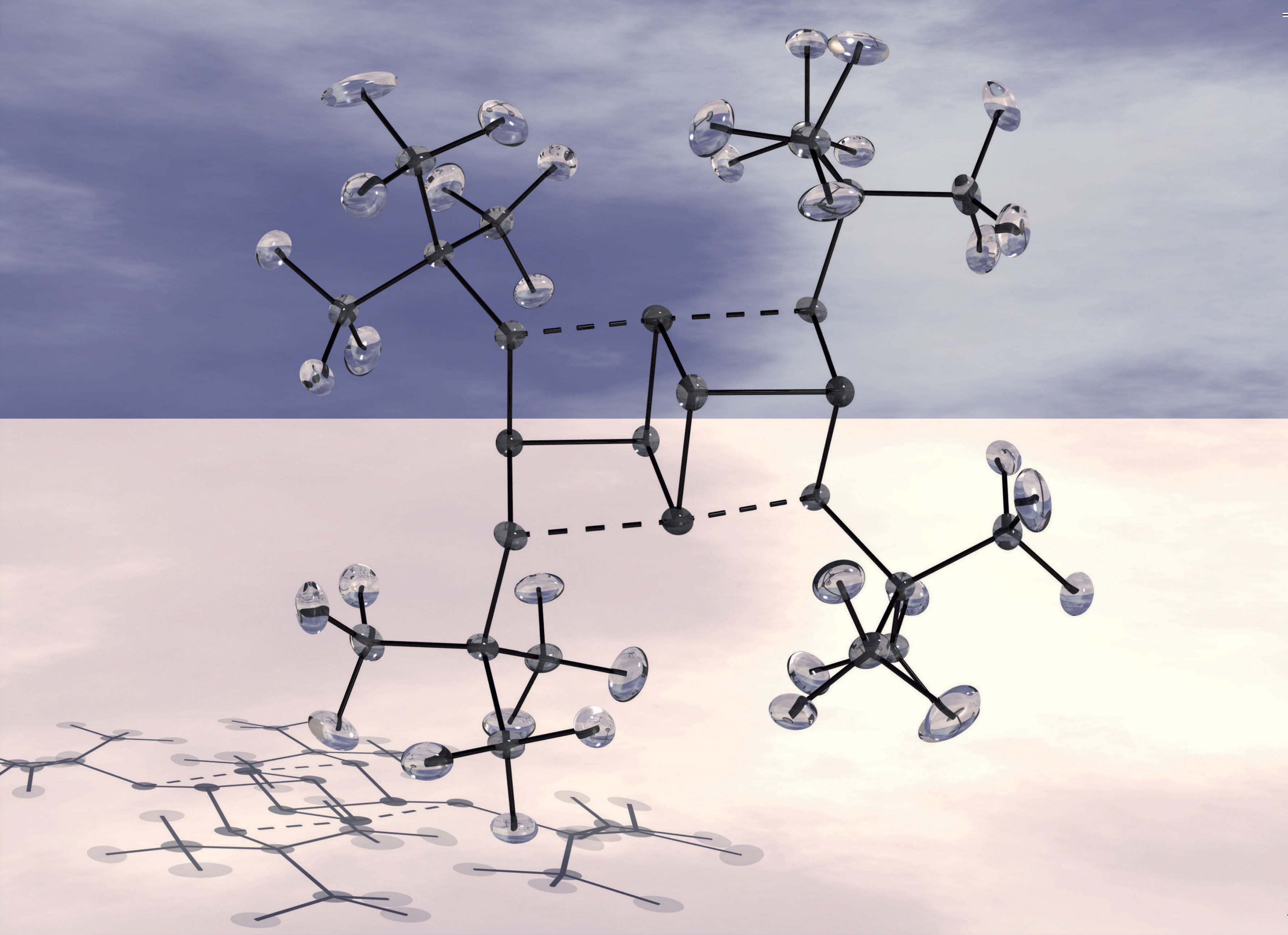




Synthese und Charakterisierung neuartiger binärer Molekülverbindungen schwerer Hauptgruppenelemente

Stephan Traut



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Synthese und Charakterisierung neuartiger binärer Molekülverbindungen schwerer Hauptgruppenelemente

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. Nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich

vorgelegte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Stephan Traut

aus

Pforzheim

Dekan: Prof. Dr. Stefan Bräse

Referent: Prof. Dr. Carsten von Hänisch

Koreferent: Prof. Dr. Annie Powell

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Februar 2011

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2011

Zugl.: Karlsruhe (KIT), Univ., Diss., 2011

978-3-86955-704-5

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2011

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2011

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-704-5

Diese Arbeit wurde unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Carsten von Hähnisch in der Zeit vom März 2008 bis Februar 2011 am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie und am Fachbereich Chemie der Phillips-Universität Marburg angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG.....	1
1.1	ALLGEMEINER TEIL	1
1.2	BINÄRE MOLEKÜLVERBINDUNGEN.....	2
1.2.1	Binäre Gruppe 14/15-Molekülverbindungen.....	2
1.2.2	Binäre Interpnikogen-Molekülverbindungen.....	5
1.2.3	Binäre Tellurverbindungen der 14. und 15. Gruppe.....	7
1.3	THERMOELEKTRISCHE MATERIALIEN	9
1.3.1	Der Seebeck-Effekt.....	9
1.3.2	Gütezah zT nach Altenkirch	10
1.3.3	Binäre Molekülverbindungen als Vorläufer für thermoelektrische Materialien.....	10
2	AUFGABENSTELLUNG UND ZIELSETZUNG	12
3	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	14
3.1	SYNTHESEPRINZIPIEN	14
3.2	DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON SILYLVERBINDUNGEN DER PNKOGENE UND CHALCOGENE.....	14
3.2.1	Silylverbindungen des Phosphors, Arsens und Tellurs.....	15
3.2.2	Dilithiumphosphandiide und -arsandiide.....	16
3.2.3	Darstellung und Charakterisierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBiCl}_2$ (4).....	20
3.3	BINÄRE 14/15-MOLEKÜLVERBINDUNGEN	22
3.3.1	Untersuchungen zu Reaktion der primären Phosphane bzw. Arsane $t\text{Bu}_2\text{PhSiEH}_2$ mit den Amiden $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$).....	22
3.3.2	Untersuchungen zur Reaktion des Dilithiumsilylarsandiids $[\text{tBu}_2\text{PhSiAsLi}_2]_8$ (2) mit SnCl_2	27
3.3.3	Untersuchungen zur Reaktion des primären Silylphosphans $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPH}_2$ mit den Amiden $\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$)	32
3.3.4	Untersuchungen zur Reaktion der gemischt silylierten Phosphane bzw. Arsane $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiE}(\text{SiMe}_3)_2$ mit MCl_2 ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$).....	35
3.3.5	Darstellung und Charakterisierung der Blei-Antimon-Käfigverbindung $[(i\text{Pr}_3\text{SiSb})_6\text{Pb}_4]$ (16).....	41
3.4	BINÄRE 15/15-MOLEKÜLVERBINDUNGEN	44
3.4.1	Untersuchungen zur Darstellung von Phosphor-Bismut-Verbindungen	44
3.4.2	Untersuchungen zur Darstellung von Arsen-Antimonverbindungen und Arsen-Bismutverbindungen.....	47
3.5	BINÄRE GRUPPE 16 -MOLEKÜLVERBINDUNGEN	55
3.5.1	Untersuchungen zur Reaktion gemischt silylierter Tellurverbindungen mit MCl_2 ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$).....	55

3.5.2	Untersuchungen zur Reaktion gemischt silylierter Tellur-verbindungen mit BiCl_3 und RBiCl_2 ($\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$).....	62
4	EXPERIMENTELLER TEIL	71
4.1	ALLGEMEINER TEIL	71
4.1.1	Arbeitstechnik	71
4.1.2	Schutzgas.....	71
4.1.3	Lösungsmittel.....	71
4.1.4	Spektroskopische Untersuchungen	71
4.2	DARSTELLUNG DER AUSGANGSVERBINDUNGEN	73
4.2.1	Darstellung von $[\text{LiPH}_2 \cdot (\text{dme})]$	73
4.2.2	Darstellung von tBu_2PhSiH	74
4.2.3	Darstellung von $\text{tBu}_2\text{PhSiCl}$	74
4.2.4	Darstellung von $\text{tBu}_2\text{PhSiBr}$	75
4.2.5	Darstellung von $[\text{tBu}_2\text{PhSiNa}(\text{thf})]$	75
4.2.6	Darstellung von $[\text{tBu}_2\text{PhSiTeNa}(\text{thf})_2]$	76
4.3	DARSTELLUNG VON SILYLVERBINDUNGEN DES PHOSPHORS, ARSENS UND TELLURS	77
4.3.1	Darstellung von $\text{tBu}_2\text{PhSiPH}_2$	77
4.3.2	Darstellung von $\text{tBu}_2\text{PhSiAsH}_2$	78
4.3.3	Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAs}(\text{SiMe}_3)_2$	79
4.3.4	Darstellung von $\text{tBu}_2\text{PhSiTeSiMe}_3$	80
4.4	DARSTELLUNG VON DILITHIUMPHOSPHANDIIDEN UND -ARSANDIIDEN	81
4.4.1	Darstellung von $[\text{tBu}_2\text{PhSiPLi}_2]_8$ (1).....	81
4.4.2	Darstellung von $[\text{tBu}_2\text{PhSiAsLi}_2]_8$ (2)	81
4.4.3	Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPLi}_2]_6 \cdot 2 \text{ tol}$ (3).....	82
4.5	DARSTELLUNG VON $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBiCl}_2$ (4)	83
4.6	DARSTELLUNG VON 14/15-MOLEKÜLVERBINDUNGEN.....	84
4.6.1	Darstellung von $[\text{tBu}_2\text{PhSiPSn}]_4$ (5)	84
4.6.2	Darstellung von $[\text{tBu}_2\text{PhSiPPb}]_4$ (6)	84
4.6.3	Darstellung von $[\text{tBu}_2\text{PhSiAsSn}]_4$ (7)	85
4.6.4	Darstellung von $[\text{tBu}_2\text{PhSiAsPb}]_4 \cdot 2 \text{ thf}$ (8).....	86
4.6.5	Darstellung von $[(\text{tBu}_2\text{PhSiAs})_4\text{Sn}_3\text{Li}_2 \cdot 6 \text{ Et}_2\text{O}$ (9)	87
4.6.6	Darstellung von $[(\text{tBu}_2\text{PhSiAsSn})_4 \cdot \text{SnCl}(\text{Bu})]$ (10).....	87
4.6.7	Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPSn}]_4$ (11).....	88
4.6.8	Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPPb}]_4$ (12).....	89
4.6.9	Darstellung von $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiP}\}_2\text{Sn}_3\text{Cl}_3] \cdot [\text{Li}(\text{thf})_4]^+ \cdot [\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiP}\}_2\text{Sn}_3\text{Cl}_2] \cdot \text{tol}$ (13)	89
4.6.10	Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAsSn}]_4 \cdot 2 \text{ tol}$ (14).....	90
4.6.11	Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAsPb}]_4 \cdot 2 \text{ tol}$ (15).....	91
4.6.12	Darstellung von $[(\text{iPr}_3\text{SiSb})_6\text{Pb}_4]$ (16).....	91
4.7	DARSTELLUNG VON 15/15-MOLEKÜLVERBINDUNGEN.....	92
4.7.1	Darstellung von $[\text{tBu}_2\text{PhSiP}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]$ (17).....	92

4.7.2	Darstellung von $[P(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_3]$ (18).....	92
4.7.3	Darstellung von $[(\text{tBu}_2\text{PhSiAs})_4\text{Sb}_4] \cdot \text{tol}$ (19)	93
4.7.4	Darstellung von $[\text{tBu}_2\text{PhSiAs}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]$ (20).....	94
4.7.5	Darstellung von $[\text{iPr}_3\text{SiAs}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]$ (21) und $[\text{As}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]_2$ (22)	94
4.7.6	Darstellung von $[\text{As}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]_2$ (22).....	95
4.8	DARSTELLUNG VON GRUPPE 16-MOLEKÜLVVERBINDUNGEN	96
4.8.1	Darstellung von $[(\text{tBu}_2\text{PhSiTe})_4\text{Sn}_2]$ (23).....	96
4.8.2	Darstellung von $[(\text{tBu}_2\text{PhSiTe})_4\text{Pb}_2]$ (24).....	96
4.8.3	Darstellung von $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}\}_4\text{Te}_2\text{Sn}_4]$ (25).....	97
4.8.4	Darstellung von $[(\text{tBu}_2\text{PhSiTe})_3\text{Bi}]$ (26).....	98
4.8.5	Darstellung von $[(\text{tBu}_2\text{PhSiTe})_2\text{BiC}(\text{SiMe}_3)_3]$ (27)	99
4.8.6	Darstellung von $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}\}_2\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ (28).....	99
4.8.7	Darstellung von $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}\}_2\text{BiC}(\text{SiMe}_3)_3] \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (29).....	100
5	ZUSAMMENFASSUNG	101
6	KRISTALLSTRUKTURANALYSEN	108
6.1	ALLGEMEINES.....	108
6.2	KRISTALLSTRUKTURDATEN.....	110
6.2.1	$[\text{tBu}_2\text{PhSiAsLi}_2]_8$ (2).....	110
6.2.2	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPLi}_2]_6 \cdot 2 \text{ tol}$ (3).....	111
6.2.3	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBiCl}_2$ (4).....	112
6.2.4	$[\text{tBu}_2\text{PhSiPSn}]_4$ (5).....	113
6.2.5	$[\text{tBu}_2\text{PhSiPPb}]_4$ (6)	114
6.2.6	$[\text{tBu}_2\text{PhSiAsPb}]_4 \cdot 2 \text{ thf}$ (8).....	115
6.2.7	$[(\text{tBu}_2\text{PhSiAs})_4\text{Sn}_3\text{Li}_2] \cdot 6 \text{ Et}_2\text{O}$ (9).....	116
6.2.8	$[(\text{tBu}_2\text{PhSiAsSn})_4 \cdot \text{Sn}(\text{Cl})\text{Bu}]$ (10).....	117
6.2.9	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPSn}]_4$ (11).....	118
6.2.10	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPPb}]_4$ (12).....	119
6.2.11	Darstellung von $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiP}\}_2\text{Sn}_3\text{Cl}_3]^- \cdot [\text{Li}(\text{thf})_4]^+ \cdot [\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiP}\}_2\text{Sn}_3\text{Cl}_2] \cdot \text{tol}$ (13)	120
6.2.12	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAsSn}]_4 \cdot 2 \text{ tol}$ (14).....	121
6.2.13	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAsPb}]_4 \cdot 2 \text{ tol}$ (15).....	122
6.2.14	$[(\text{iPr}_3\text{SiSb})_6\text{Pb}_4]$ (16).....	123
6.2.15	$[\text{tBu}_2\text{PhSiP}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]$ (17).....	124
6.2.16	$[P(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_3]$ (18)	125
6.2.17	$[(\text{tBu}_2\text{PhSiAs})_4\text{Sb}_4] \cdot \text{tol}$ (19).....	126
6.2.18	$[\text{tBu}_2\text{PhSiAs}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]$ (20).....	127
6.2.19	$[\text{iPr}_3\text{SiAs}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]$ (21).....	128
6.2.20	$[\text{As}(\text{BiCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2]_2$ (22)	129
6.2.21	$[(\text{tBu}_2\text{PhSiTe})_4\text{Sn}_2]$ (23).....	130
6.2.22	$[(\text{tBu}_2\text{PhSiTe})_4\text{Pb}_2]$ (24).....	131

6.2.23	$[\{(Me_3Si)_3SiTe\}_4Te_2Sn_4]$ (25).....	132
6.2.24	$[(tBu_2PhSiTe)_3Bi]$ (26).....	133
6.2.25	$[(tBu_2PhSiTe)_2BiC(SiMe_3)_3]$ (27).....	134
6.2.26	$[\{(Me_3Si)_3SiTe\}_2BiCH(SiMe_3)_2]$ (28).....	135
6.2.27	$[\{(Me_3Si)_3SiTe\}_2BiC(SiMe_3)_3] \cdot Et_2O$ (29).....	136
7	ANHANG	137
7.1	VERWENDETE ABKÜRZUNGEN.....	137
7.2	NUMMERIERUNG DER VERBINDUNGEN	138
7.3	LITERATURVERZEICHNIS	139
7.4	LEBENS LAUF	147
7.5	PUBLIKATIONS LISTE.....	149
7.6	DANKSAGUNGEN.....	150

1 Einleitung

1.1 Allgemeiner Teil

Binäre Molekülverbindungen der Hauptgruppenelemente werden bereits seit längerer Zeit erforscht. Neben einfachen Verbindungen mit einigen wenigen Schweratomen wurden in den vergangenen Jahren auch Käfig- und Clusterverbindungen dieser Elementkombinationen untersucht. Das Interesse gilt dabei sowohl der Synthese als auch den optischen wie elektronischen Eigenschaften.^[1]

Diese mehrkernigen Metallkomplexe lassen sich in zwei Gruppen unterteilen:

- „Nackte“ Clustermoleküle
- Ligandenstabilisierte Clustermoleküle

„Nackte“ Clustermoleküle werden auf Grund ihrer hohen Reaktivität vorwiegend in inerten Matrizen oder in der Gasphase unter (Ultra-) Hochvakuumbedingungen dargestellt. Bei Gasphasen-Messungen werden Wechselwirkungen mit Oberflächen oder Lösungsmitteln vermieden; sie liefern somit intrinsische Eigenschaften der jeweiligen Spezies, lassen sich aber nicht als stabile Materialien isolieren.^[2]

Ligandenstabilisierte Cluster- und Käfigverbindungen können im Allgemeinen isoliert werden, da die Ligandenhülle eine Kondensation zur binären Phase verhindert. Die Gestalt und Eigenschaften dieser Verbindungen hängen dabei wesentlich von den sterischen, als auch elektronischen Eigenschaften der Liganden ab. Als Bindeglied zwischen einzelnen Atomen und dem Festkörper sind besonders ligandenstabilisierte Übergangsmetallcluster ein intensiv untersuchtes Feld der metallorganischen Chemie.^[3] Zu den Hauptgruppenelementcluster- und Käfigverbindungen sind bislang erheblich weniger Untersuchungen durchgeführt worden.^[4]

Neben dem rein akademischen Interesse an derartigen Cluster- und Käfigverbindungen, besteht auch die Möglichkeit zu einer Anwendung als

Vorstufen zur Darstellung von Festphasen durch moderne Methoden wie dem MOCVD- oder dem Sol-Gel-Verfahren, beispielsweise in der Halbleiterindustrie.^[5]

1.2 Binäre Molekülverbindungen

1.2.1 Binäre Gruppe 14/15-Molekülverbindungen

Im Gegensatz zu den starken Fortschritten bei Gruppe 13/15- Verbindungen für die Halbleitertechnik, werden Molekülverbindungen, besonders der höheren Homologen der Elemente der 14. und 15. Gruppe nur von wenigen Arbeitsgruppen untersucht. Während in den Systemen Sn/E (E = P, As) noch einige Vertreter bekannt sind,^[6-14] sind Molekülverbindungen des Systems Pb/E sehr selten.^[15-20] Zur Stabilisierung derartiger Gruppe 14/15 Verbindungen haben sich in der Vergangenheit silylsubstituiert Gruppe 15-Elemente bewährt.

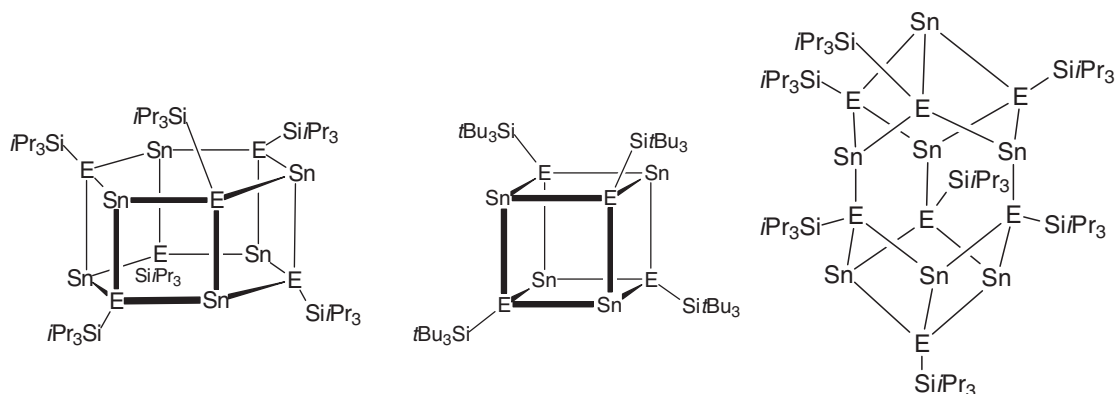


Abbildung 1: Struktur motive homoleptischer Phosphanide und -arsanide (E = P, As) des Zinns.

In Abhängigkeit von der Synthesemethode und der Wahl des sterischen Anspruchs der exocyclischen Silylreste am Pnikogen bilden sich unterschiedliche polyedrische Struktur motive. So entsteht beispielsweise in einer Brønsted- Säure-Base-Reaktion von primären Silylphosphanen und -arsanen mit $\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ entweder ein Heterokubankäfig der Form $[\text{tBu}_3\text{SiESn}]_4$ (E = P^[12], As^[14]) oder ein hexagonales Prisma der Struktur $[\text{iPr}_3\text{SiESn}]_6$ (E = P^[13], As^[14]). Die Salzeliminierungsreaktion von $\text{iPr}_3\text{SiELi}_2$ mit SnCl_2 führt hingegen nicht zum erwarteten hexagonalen Prisma, sondern zu einer siebenkernigen Käfigverbindung des Typs $[\text{iPr}_3\text{SiESn}]_7$ (E = P, As).^[10]

Neben einer Abhängigkeit der Struktur von den verwendeten Silylresten, besteht auf die Reaktion auch ein Einfluss der verwendeten Stöchiometrie von metallierten Pnikogeniden zu den Metallsalzen. Führt man beispielsweise die Reaktion von $i\text{Pr}_3\text{SiELi}_2$ mit einem Überschuss an SnCl_2 im Verhältnis 1:1,2 durch, entsteht nicht die erwartete siebenkernige Käfigverbindung, sondern der zinnreiche Cluster $[(i\text{Pr}_3\text{SiP})_6\text{Sn}_8\text{Cl}_2]$ der neben $i\text{Pr}_3\text{Si}$ - auch Cl-Substituenten aufweist und Sn-Sn-Bindungen besitzt.^[10] Es ist also möglich durch einen Überschuss an Zinnsalzen subvalente Zinnatome in ein Molekül einzubringen. Die Reaktion von einem Überschuss an $i\text{Pr}_3\text{SiAsLi}_2$ mit SnCl_2 im Verhältnis 1:0,66 ergibt hingegen ein $\text{Sn}_4\text{As}_6\text{Li}_4$ -Rhombendodekaeder, bestehend aus einem $[(i\text{Pr}_3\text{SiAs})_6\text{Sn}_4]^{4-}$ -Fragment und vier Li^+ -Kationen, die durch je drei As-Atome des Sn_4As_6 -Gerüst koordiniert werden.^[10] Bekannt ist darüber hinaus die Verbindung $[\{\text{Sn}(\mu\text{-PMes})\}_2(\text{MesP})_2\text{Li}_2]$, erhalten aus der Umsetzung von $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ mit $\text{MesP}(\text{H})\text{Li}$.^[21]

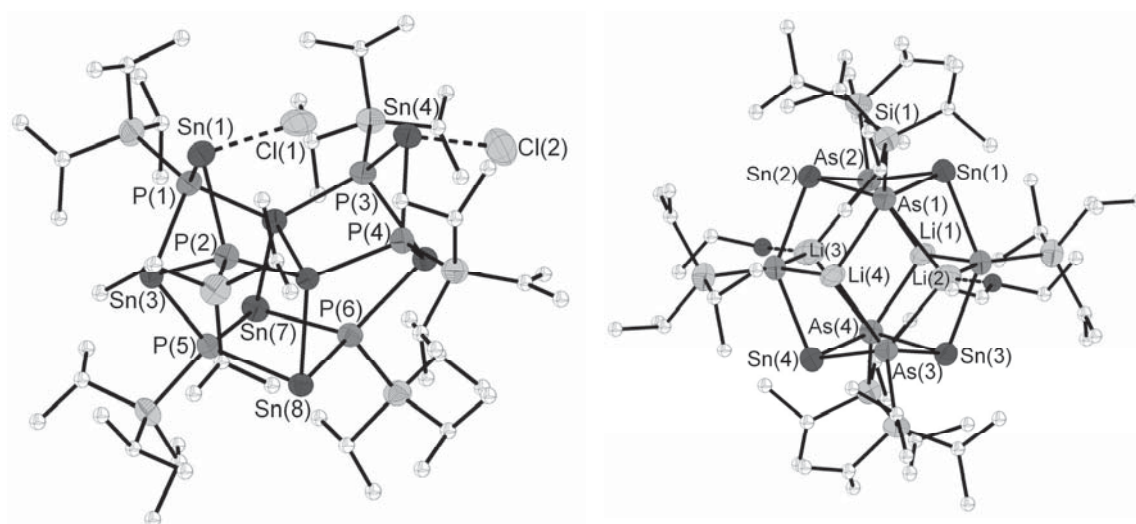


Abbildung 2: Molekülstruktur von $[(i\text{Pr}_3\text{SiP})_6\text{Sn}_8\text{Cl}_2]$ und $[(i\text{Pr}_3\text{SiAs})_6\text{Sn}_4\text{Li}_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$ im Kristall.

Neben den genannten Verbindungen mit Zinn in der Oxidationsstufe 2 bzw. <2, sind auch Phosphor- und Arsenverbindungen des vierwertigen Zinns bekannt. Diese weisen meist monomere, dimere oder trimere Struktur motive auf.^[22-26]

Monomere Stannylverbindungen des Typs $t\text{Bu}_3\text{SnEH}_2$ ($\text{E} = \text{P}^{[23]}$, $\text{As}^{[25]}$) können über die Reaktion von $t\text{Bu}_3\text{SnCl}$ mit den Alkalimetallphosphaniden bzw. -arsaniden NaEH_2 dargestellt werden. Hingegen führt die Reaktion von $t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ mit NaEH_2 unter Kondensation zu Dimeren des Typs $(t\text{Bu}_2\text{SnEH})_2$

($E = P^{[22]}$, $As^{[25]}$). Ungewöhnlich ist hingegen die Käfigverbindung $[P\{(SnMe_2)_2\}_3P]^{[27]}$, die durch die Umsetzung von $Me_4Sn_2H_2$ mit P_4 entsteht und die Verbindung $[P_4(SnMe_2)_6]$, die über eine katalysierte Umwandlung von $P(SnMe_3)_3$ dargestellt werden kann^[9]. Im weiteren Sinne kann auch das Oktobismutan $Bi_8[Sn(SiMe_3)_3]_6$ zu dieser Verbindungsklasse gezählt werden, bei welchem ein Hypersilylanalogon des Zinns als Ligand eingesetzt wird.^[28]

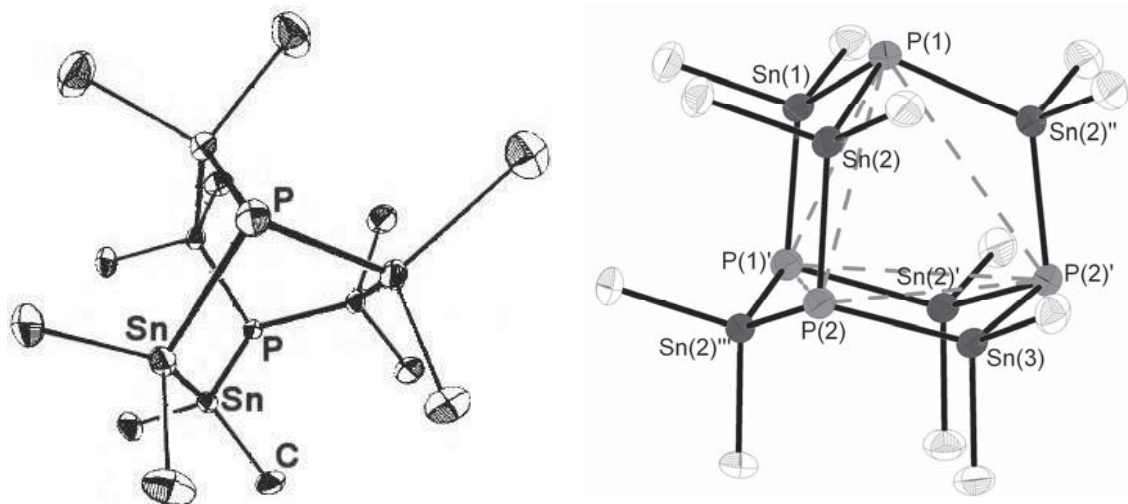


Abbildung 3: Molekülstrukturen von $[P\{(SnMe_2)_2\}_3P]$ und $[P_4(SnMe_2)_6]$.

Molekülverbindungen des Systems Pb/E ($E = P, As$) hingegen, wurden bisweilen nur eingeschränkt untersucht. Beispiele dafür sind die zyklische Verbindung $[Pb\{P(SiMe_3)_2\}_2]_2^{[18]}$, welche durch die Reaktion von $Pb\{N(SiMe_3)_2\}_2$ mit dem sekundären Silylphosphan $HP(SiMe_3)_2$ dargestellt werden kann, sowie die bereits in Vorarbeiten der eigenen Gruppe synthetisierte Verbindung $[iPr_3SiAsPb]_6^{[17]}$. Die homoleptische, phosphanylsubstituierte Verbindung $Pb(PR_2)_2$ ($R =$ arylsubstituierter Silylrest) kann durch die Reaktion von PbI_2 mit R_2PLi dargestellt werden und gilt formal als Carbenanalogon.^[29] Daneben gilt der heteroleptische Komplex $R_2Si=PPb(L)$ ($R =$ Silylrest, $L =$ Diketiminatligand) als erster Vertreter einer Koordinationsverbindung eines Phosphasilylen-derivates an ein divalentes Bleiatom.^[19]

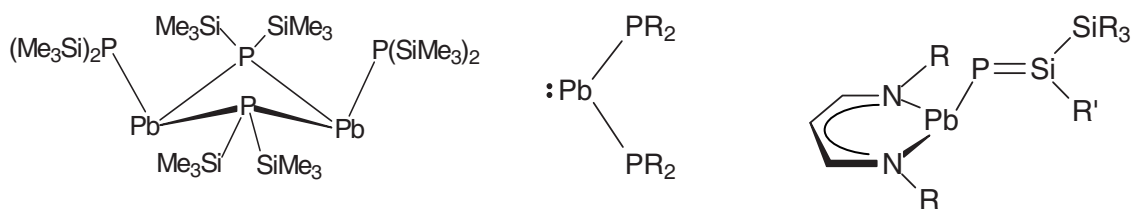


Abbildung 4: Strukturformate der Verbindungen $[\text{Pb}\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$, $\text{Pb}(\text{PR}_2)_2$, und dem heteroleptischen Komplex $\text{R}_2\text{Si}=\text{PPb}(\text{L})$ (R = Silylrest, L = Diketiminatligand).

1.2.2 Binäre Interpnikogen-Molekülverbindungen

Homonukleare Ringe und Polyzyklen der Elemente der 15. Gruppe sind schon längere Zeit im Fokus der Forschung.^[30-34] Die dabei beobachteten Molekülstrukturen weisen eine große strukturelle Vielfalt auf.

Dimere Molekülverbindungen wie das Diphosphan $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPH}]_2$ ^[35] und das Distiban $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbH}]_2$ ^[36] sind dabei ebenso literaturbekannt wie eine große Anzahl an Ringen. Neben kleinen Ringen wie dem P_3tBu_3 ^[37] und dem $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSb}]_4$ ^[38] reicht die Palette über Fünf- und Sechsringe hin zu Polyzyklen, wie dem bityklischen $[(\text{tBu}_3\text{Si})_6\text{Sb}_8]$ ^[39,40]. Daneben sind auch Käfigmoleküle wie das $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_4\text{Sb}_4$ bekannt.^[41] In jüngerer Zeit wird dieses Forschungsgebiet vor allem durch neue, kationische Phosphoniumverbindungen bereichert.^[42,43] Die Insertionsreaktion von Ph_2PCl in den viergliedrigen $(\text{PhP})_4$ -Ring in Gegenwart von Me_3SiOTf liefert beispielsweise das Cyclotetraphosphinophosphonium Kation $[\text{Ph}_6\text{P}_5]^+$.^[43]

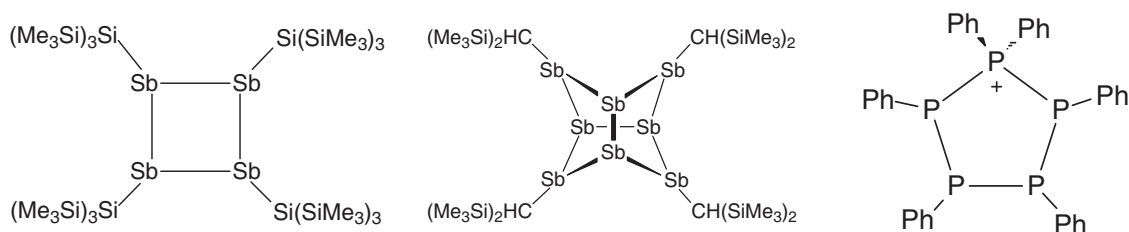


Abbildung 5: Strukturformate der Verbindungen $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSb}]_4$, $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_4\text{Sb}_4$ und $[\text{Ph}_6\text{P}_5]^+$.

Binäre Molekülverbindungen der Elemente der 15. Gruppe sind hingegen weitgehend unerforscht. In erster Linie standen dabei die Systeme E/N

(E = P - Bi) im Mittelpunkt der Forschung, wie beispielsweise Phosphor-Stickstoff-Heterozyklen.^[44] In der jüngeren Vergangenheit gelang es, eine ganze Reihe an Aziden und Polyaziden des Arsens, Antimons und Bismutes darzustellen und zu charakterisieren.^[45-47] Einige Vertreter dieser hoch endothermen Substanzklasse sind die binären Verbindungen $E(N_3)_3$ (E = Sb^[46], Bi^[47]).

Trotz ihrer sehr ähnlichen Elektronegativitäten (P 2.19; As 2.18; Sb 2.05; Bi 2.02)^[48] sind binäre Molekülverbindungen, besonders der höheren Homologen der 15. Gruppe, sehr selten.

Neben einigen zyklischen Verbindungen die in ihrer Art den homonuklearen Spezies ähneln, wie die Ringe $(P_2As\text{tBu}_3)^{[49]}$ und $[(Me_3Si)_2HCAsPSi\text{tBuPh}_2]^{[50]}$, sind auch bizyklische Verbindungen, beispielsweise das $[Sb_2(PAr)_2]^{[51]}$ (Ar = 2,4,6- $(tBu)_3C_6H_2$) bekannt. Darüber hinaus wurde kürzlich über die chlorverbrückten Ringverbindungen $[tBuPh_2Si\{BiClCH(SiMe_3)_2\}_2]$, $[P_2\{BiClCH(SiMe_3)_2\}_4]$ und $[P\{BiClCH(SiMe_3)_2\}_3]$ berichtet. Diese konnten aus Umsetzungen von Dilithiumphosphaniden mit den organosilylsubstituierten Chloriden der Elemente As - Bi erhalten werden.^[50]

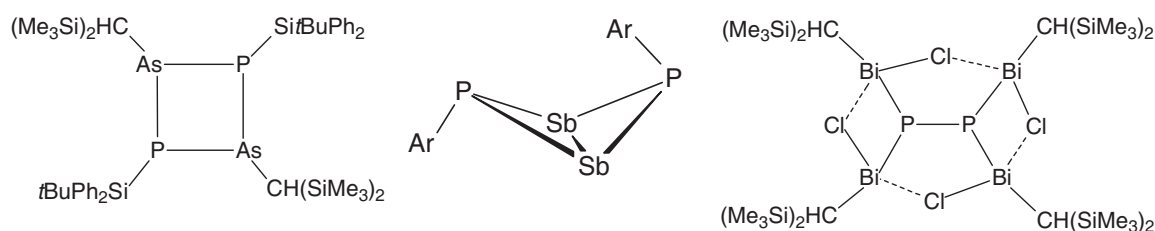


Abbildung 6: Strukturmodelle der zyklischen Verbindungen $[(Me_3Si)_2HCAsPSi\text{tBuPh}_2]$, $[Sb_2(PAr)_2]$ und $[P_2\{BiClCH(SiMe_3)_2\}_4]$.

Doppelbindungen zwischen schweren Elementen der Hauptgruppen werden über das CGMT-Modell beschrieben und gelten gemeinhin als nichtklassische Doppelbindungen.^[52] Neben dem phosphanylsubstituierten Dibismuthen $[BiP(Si\text{tBuPh}_2)_2]_2$ gibt es auch Vertreter mit heteronuklearer Doppelbindung.^[53] Sterisch sehr anspruchsvolle Arylreste stabilisieren die Sb-Bi-Doppelbindung in der Verbindung $BbtSbBiBbt$ (Bbt = 2,6-[bis(trimethylsilyl)methyl]-4-[tris(trimethylsilyl)methyl]phenyl).^[54]

Binäre Cluster- und Käfigmoleküle der 15. Gruppe sind nahezu unbekannt. Lediglich zwei Verbindungen sind in diesem Zusammenhang literaturbeschrieben und wurden in Vorarbeiten der eigenen Gruppe dargestellt. So liefert die Tieftemperaturreaktion von $\text{Me}_2\text{ThexSiPLi}_2$ (Thex = $i\text{PrMe}_2\text{C}$) mit SbCl_3 im Verhältnis 3:2 die Käfigverbindung $[(\text{ThexMe}_2\text{SiP})_4\text{Sb}_4]$. In analoger Weise kann auch ein Sb_4As_4 -Käfig durch die Umsetzung von $i\text{Pr}_3\text{SiAsLi}_2$ mit SbCl_3 gewonnen werden.^[55]

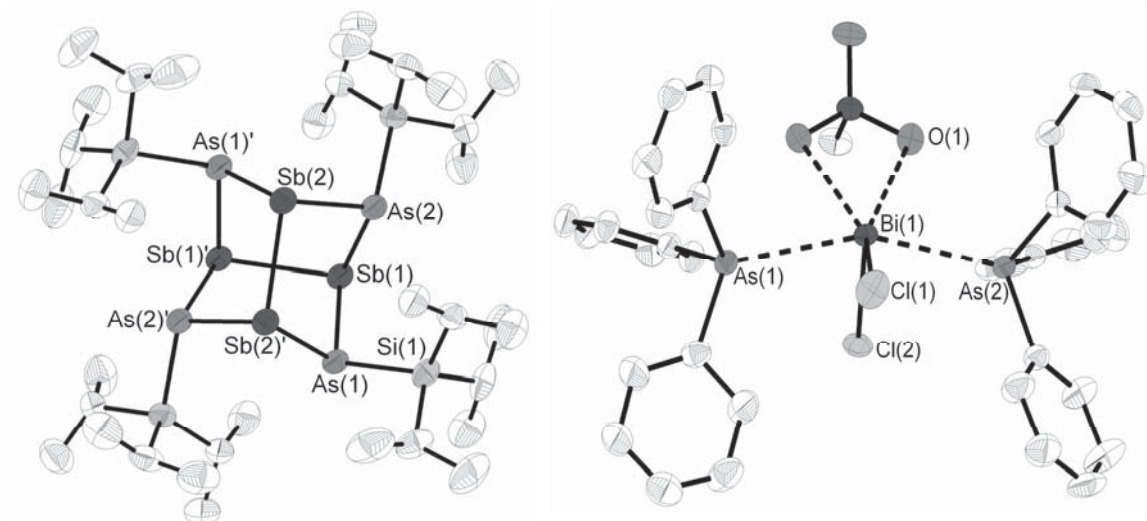


Abbildung 7: Molekülstruktur von $[(i\text{Pr}_3\text{SiAs})_4\text{Sb}_4]$ und $[\text{Cl}_2\text{Bi}(\text{AsPh}_3)_2][\text{F}_3\text{CSO}_3]$.

Abgesehen von Verbindungen mit kovalenten Bindungen, wurden in jüngster Vergangenheit auch Koordinationskomplexe der Systeme As/Sb und As/Bi beschrieben. In einer Lewis-Säure-Base-Reaktion von Ph_3As mit BiCl_3 in Anwesenheit eines Halogenidabstraktionsreagens entsteht der kationische Komplex $[\text{Cl}_2\text{Bi}(\text{AsPh}_3)_2]^+$ mit $[\text{F}_3\text{CSO}_3]^-$ als Gegenion.^[56] Darüber hinaus ist die neutrale Koordinationsverbindung $[\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2\text{Bi}_2\text{I}_6]$ literaturbekannt.^[57]

1.2.3 Binäre Tellurverbindungen der 14. und 15. Gruppe

Binäre Molekülverbindungen des Systems E/Te (E = Sn, Pb, Bi) sind von großem Interesse, aufgrund ihrer potentiellen Verwendung als Einkomponenten-Vorstufen für thermoelektrische Materialien (siehe Kapitel 1.3.3). Während von den Chalkogeniden Schwefel und Selen noch einige Vertreter bekannt sind, konnten von Tellur nur wenige Spezies isoliert werden.^[58-61]