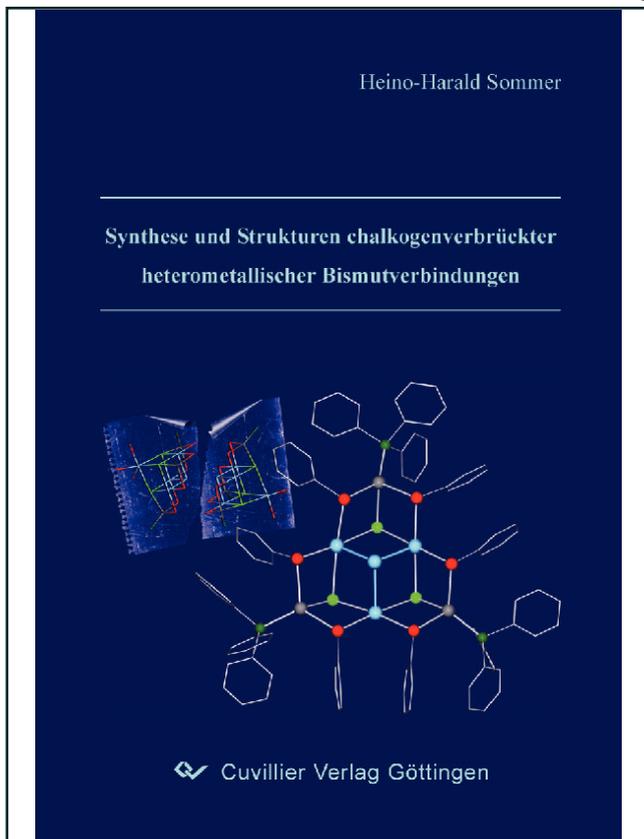




Heino-Harald Sommer (Autor)
**Synthese und Strukturen chalkogenverbrückter
heterometallischer Bismutverbindungen**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1263>

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1	EINLEITUNG	1
1.1	Bismutalkoxide und polynukleare Bismutoxocluster	1
1.2	Neutrale Thiolate der 5. Hauptgruppe.....	6
1.3	Anionische Thiolate der 5. Hauptgruppe	7
1.4	Thiolate der Hauptgruppenmetalle	8
1.5	Chalkogenverbrückte heterobimetallische Bismut/Nebengruppenelement-Komplexe	10
1.6	Wirkung des einsamen Elektronenpaares am Bismut.....	14
2	AUFGABENSTELLUNG	17
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	18
3.1	Allgemeines	18
3.2	Vorbemerkungen	18
3.2.1	Deutung der Bindungssituation in Verbindungen des Bismuts.....	18
3.3	Synthese und Strukturaufklärung der Bismuttrichalkogenolate.....	20
3.3.1	Molekülstruktur von Bi(SePh) ₃ (1).....	20
3.4	Synthese und Strukturaufklärung anionischer Halogenchalkogenobismutate	25
3.4.1	Molekülstruktur von Bi(SPh) ₃ · ¹ / ₄ NET ₄ Cl (2).....	26
3.4.2	Molekülstruktur von (PPh ₄) ₂ [Bi(SPh)Cl ₄] (3), (P(SPh) ⁿ Pr ₃) ₂ [Bi(SPh)Cl ₄] (4) und (PPh ₄) ₂ [Bi(SePh)Br ₄] (5)	29
3.4.3	Molekülstruktur von (PPh ₄) ₂ [Bi ₂ (SPh) ₂ Cl ₆] (6) und (QPh ₄) ₂ [Bi ₂ (SePh) ₂ Cl ₆] (Q=P (7), As (8))	31
3.4.4	Molekülstruktur von (PPh ₄) ₂ [Bi(SPh) ₂ Br ₂] ₂ (9).....	35
3.4.5	Vergleichende Betrachtung der [Bi(EPh)X ₄] ²⁻ - und [Bi ₂ (EPh) _{2+x} X _{6-x}] ²⁻ -Anionen	36
3.4.6	Molekülstruktur von (PPh ₄) ₄ [Bi ₈ Br ₂₈] (10).....	37
3.5	Synthese und Strukturaufklärung anionischer Bismutchalkogenolate.....	40
3.5.1	Molekülstruktur von (Na {Dibenzo-[18]Krone-6} (thf) ₂) ₂ [Bi ₂ (S-4-CH ₃ C ₆ H ₄) ₈] (11)	40
3.5.2	Molekülstruktur von (Na {[15]Krone-5} (thf))[Bi ₄ (SePh) ₁₃] (12).....	43
3.5.3	Molekülstruktur von (PPh ₄)[Bi ₄ (SePh) ₁₃] (13)	44
3.5.4	Molekülstruktur von (NET ₄) ₂ [Bi ₃ (SPh) ₈ Ph ₃] (14).....	46
3.5.5	Vergleichende Betrachtung der [Bi(SR) ₅] ²⁻ - und [Bi ₂ (SR) ₈] ²⁻ - und [Bi ₄ (SePh) ₁₃] ⁻ -Anionen.....	49
3.6	Synthese und Strukturaufklärung chalkogenolatoverbrückter Bismut/Münzmetallverbindungen	50
3.6.1	Molekülstruktur von [Ag ₁₄ (SPh) ₁₂ (μ ₆ -Cl)(PPh ₃) ₈][Bi ₂ (SPh) ₆ Cl] (15).....	50
3.6.2	Molekülstruktur von [Ag ₁₄ (SPh) ₁₂ (μ ₆ -Cl)(PPh ₃) ₈][Bi(SPh) ₂ Cl ₂] (16) und [Bi ₂ Ag ₂ Cl ₈ (PPh ₃) ₄ (thf) ₂] (17)	54
3.6.3	Molekülstruktur von [BiAg ₃ Br ₆ (PPh ₃) ₆] (18)	58
3.6.4	Molekülstruktur von [Bi ₂ Ag ₂ (SPh) ₃ Cl ₅ (PPh ₃) ₄] (20)	61
3.6.5	Molekülstruktur von [Bi ₂ Cu ₂ (SPh) ₆ Cl ₂ (PPh ₃) ₄] (21) und [Bi ₂ Ag ₂ (SPh) ₆ Cl ₂ (PPh ₃) ₄] (22).....	63
3.6.6	Molekülstruktur von [Bi ₂ M ₂ (SePh) ₆ X ₂ (PPh ₃) ₄] (23 – 26); M = Cu, Ag; X = Cl, Br.....	66
3.6.7	Vergleichende Betrachtung der Verbindungen des „BiM ⁺ “-Typs.....	68
3.6.8	Zusammenfassung der dargestellten Bismut- / Silberchalkogenolat-Verbindungen mit Triphenylphosphan	69
3.6.9	Molekülstruktur von [BiCu ₂ (SPh) ₃ Br ₂ (PPh ₃) ₃] (27)	70
3.6.10	Molekülstruktur von (Na {Dibenzo-[18]Krone-6} (thf) ₂)[BiCu ₂ (SPh) ₆ (PPh ₃) ₂] (28).....	72
3.6.11	Molekülstruktur von [Bi ₃ Ag ₆ (EPh) ₁₂ Cl ₃ (PPh ⁱ Pr ₂) ₃] (E=S (29), Se (30)).....	74
3.6.12	Vergleichende Betrachtung der erhaltenen Struktur motive des „BiM ₂ “-Typs	77
3.7	Neuartige Bismutpolyfragmente stabilisiert durch Münzmetallchalkogenolate	78
3.7.1	Synthese und Molekülstruktur von [Bi ₂ Cu ₄ (SPh) ₈ (PPh ₃) ₄] (31).....	78

3.7.2	Molekülstruktur von $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_3]_2$ (32) und $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{X}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]_2$ (X=Cl (34), Br (35))	82
3.7.3	Synthese und Molekülstruktur von $(\text{QPh}_4)_2[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]$ (Q=P (36), As (37))	88
3.7.4	Zusammenfassung und vergleichende Betrachtung der Bismutpolyfragmente	93
4	EXPERIMENTELLER TEIL	94
4.1	Allgemeines	94
4.1.1	Lösungsmittel	94
4.1.2	Spektroskopische Untersuchungen und Elementaranalyse	94
4.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen	95
4.2.1	Reinigung und Trocknung von $\text{NEt}_4\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{QPh}_4\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Q=P, As)	95
4.2.2	Reinigung von CuCl	95
4.2.3	Darstellung von CuOAc	95
4.2.4	Darstellung von $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$	95
4.2.5	Darstellung von $\text{Se}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$	96
4.2.6	Darstellung von NaSPh und $\text{Na}(\text{S}-4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$	96
4.2.7	Darstellung von NaSePh	97
4.2.8	Darstellung von CuSPh	97
4.2.9	Darstellung von AgS^iBu	97
4.2.10	Darstellung von BiPhCl_2	98
4.3	Darstellung der Bismuttrichalkogenolate	98
4.3.1	Darstellung von $\text{Bi}(\text{SPh})_3$	98
4.3.2	Darstellung von $\text{Bi}(\text{S}-4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$	98
4.3.3	Darstellung von $\text{Bi}(\text{SePh})_3$ (1)	99
4.4	Darstellung der anionischen Halogenchalkogenobismutate	100
4.4.1	Darstellung von $\text{Bi}(\text{SPh})_3\cdot\frac{1}{4}\text{NEt}_4\text{Cl}$ (2)	100
4.4.2	Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}(\text{SPh})\text{Cl}_4]$ (3)	100
4.4.3	Darstellung von $(\text{P}(\text{SPh})^n\text{Pr}_3)_2[\text{Bi}(\text{SPh})\text{Cl}_4]$ (4)	101
4.4.4	Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}(\text{SePh})\text{Br}_4]$ (5)	101
4.4.5	Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_2(\text{SPh})_2\text{Cl}_6]$ (6)	101
4.4.6	Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_2(\text{SePh})_2\text{Cl}_6]$ (7)	102
4.4.7	Darstellung von $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Bi}_2(\text{SePh})_2\text{Cl}_6]$ (8)	102
4.4.8	Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Br}_2]_2$ (9)	102
4.4.9	Darstellung von $(\text{PPh}_4)_4[\text{Bi}_8\text{Br}_{28}]$ (10)	102
4.5	Darstellung anionischer Bismutchalkogenolate	103
4.5.1	Darstellung von $(\text{Na}\{\text{Dibenzo}-[18]\text{Krone-6}\}(\text{thf})_2)_2[\text{Bi}_2(\text{S}-4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_8]$ (11)	103
4.5.2	Darstellung von $(\text{Na}\{[15]\text{Krone-5}\}(\text{thf}))[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]$ (12)	103
4.5.3	Darstellung von $(\text{PPh}_4)[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]$ (13)	104
4.5.4	Darstellung von $(\text{NEt}_4)_3[\text{Bi}_3(\text{SPh})_8\text{Ph}_3]$ (14)	104
4.6	Darstellung chalkogenverbrückter Bismut/ Münzmetallverbindungen	105
4.6.1	Darstellung von $(\text{Ag}_{14}(\text{SPh})_{12}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_8)[\text{Bi}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}]$ (15) $\cdot 2$ DME	105
4.6.2	Darstellung von $(\text{Ag}_{14}(\text{SPh})_{12}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_8)[\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Cl}_2]$ (16) und $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2\text{Cl}_8(\text{PPh}_3)_4(\text{thf})_2]$ (17) \cdot THF	105
4.6.3	Darstellung von $[\text{BiAg}_3\text{Br}_6(\text{PPh}_3)_6]$ (18) und $[\text{BiAg}_2(\text{SPh})_2\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_4]$ (19)	105
4.6.4	Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SPh})_3\text{Cl}_5(\text{PPh}_3)_4]$ (20)	106
4.6.5	Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{Cu}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (21)	106
4.6.6	Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (22) \cdot DME	107
4.6.7	Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{Cu}_2(\text{SePh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (23) \cdot DME	108

4.6.8	Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{Cu}_2(\text{SePh})_6\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (24)·DME	108
4.6.9	Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SePh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (25)·DME	109
4.6.10	Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SePh})_6\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (26)	109
4.6.11	Darstellung von $[\text{BiCu}_2(\text{SPh})_3\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (27)·4 THF	110
4.6.12	Darstellung von $(\text{Na}\{\text{Dibenzo-[18]Krone-6}\}(\text{thf})_2)[\text{BiCu}_2(\text{SPh})_6(\text{PPh}_3)_2]$ (28)·THF	111
4.6.13	Darstellung von $[\text{Bi}_3\text{Ag}_6(\text{SPh})_{12}\text{Cl}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]$ (29)	111
4.6.14	Darstellung von $[\text{Bi}_3\text{Ag}_6(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]$ (30)	112
4.7	Darstellung neuartiger Bismutpolyfragmente	112
4.7.1	Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{Cu}_4(\text{SPh})_8(\text{PPh}_3)_4]$ (31)·2 THF	112
4.7.2	Darstellung von $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_3]_2$ (32)·4 DME	113
4.7.3	Darstellung von $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{Cl}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]_2$ (34)·2 Bi(SePh) ₃ ·DME	113
4.7.4	Darstellung von $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{Br}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]_2$ (35)·2 Bi(SePh) ₃ ·DME	113
4.7.5	Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]$ (36)·½ DME	113
4.7.6	Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]$ (36)·2 DME	114
4.7.7	Darstellung von $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]$ (37)·Bi(SPh) ₃ ·3 THF	114
5	KRISTALLSTRUKTURUNTERSUCHUNGEN	115
5.1	Datensammlung und Verfeinerung	115
5.1.1	Bi(SePh) ₃ (1)	117
5.1.2	Bi(SPh) ₃ ·¼NEt ₄ Cl (2)	118
5.1.3	(PPh ₄) ₂ [Bi(SPh)Cl ₄] (3)	119
5.1.4	(P(SPh) ⁿ Pr ₃) ₂ [Bi(SPh)Cl ₄] (4)	120
5.1.5	(PPh ₄) ₂ [Bi(SePh)Br ₄] (5)	121
5.1.6	(PPh ₄) ₂ [Bi ₂ (SPh) ₂ Cl ₆] (6)	122
5.1.7	(PPh ₄) ₂ [Bi ₂ (SePh) ₂ Cl ₆] (7)	123
5.1.8	(AsPh ₄) ₂ [Bi ₂ (SePh) ₂ Cl ₆] (8)	124
5.1.9	(Ph ₄ P) ₂ [Bi(SPh) ₂ Br ₂] (9)	125
5.1.10	(Ph ₄ P) ₄ [Bi ₈ Br ₂₈] (10)	126
5.1.11	(Na{Dibenzo-[18]Krone-6}(thf) ₂) ₂ [Bi ₂ (S-4-CH ₃ C ₆ H ₄) ₈] (11)	127
5.1.12	(Na{[15]Krone-5}(thf))[Bi ₄ (SePh) ₁₃] (12)	128
5.1.13	(Ph ₄ P)[Bi ₄ (SePh) ₁₃] (13)·0,5 THF (Reaktion A)	129
5.1.14	(Ph ₄ P)[Bi ₄ (SePh) ₁₃] (13)·0,5 DME (Reaktion B)	130
5.1.15	(NEt ₄) ₂ [Bi ₃ (SPh) ₈ Ph ₃] (14)·0,25 THF (Reaktion A)	131
5.1.16	(NEt ₄) ₂ [Bi ₃ (SPh) ₈ Ph ₃] (14)·DME (Reaktion B)	132
5.1.17	(Ag ₁₄ (SPh) ₁₂ Cl(PPh ₃) ₈)[Bi ₂ (SPh) ₆ Cl] (15)·2 DME	133
5.1.18	(Ag ₁₄ (SPh) ₁₂ Cl(PPh ₃) ₈)[Bi(SPh) ₂ Cl ₂] (16)	134
5.1.19	[Bi ₂ Ag ₂ Cl ₈ (PPh ₃) ₄ (thf) ₂] (17)·THF	135
5.1.20	[BiAg ₃ Br ₆ (PPh ₃) ₆] (18)	136
5.1.21	[Bi ₂ Ag ₂ (SPh) ₃ Cl ₅ (PPh ₃) ₄] (20)	137
5.1.22	[Bi ₂ Cu ₂ (SPh) ₆ Cl ₂ (PPh ₃) ₄] (21)	138
5.1.23	[Bi ₂ Ag ₂ (SPh) ₆ Cl ₂ (PPh ₃) ₄] (22)·DME	139
5.1.24	[Bi ₂ Cu ₂ (SePh) ₆ Cl ₂ (PPh ₃) ₄] (23)·DME	140
5.1.25	[Bi ₂ Cu ₂ (SePh) ₆ Br ₂ (PPh ₃) ₄] (24)	141
5.1.26	[Bi ₂ Ag ₂ (SePh) ₆ Cl ₂ (PPh ₃) ₄] (25)·DME	142
5.1.27	[Bi ₂ Ag ₂ (SePh) ₆ Br ₂ (PPh ₃) ₄] (26)·THF	143
5.1.28	[BiCu ₂ (SPh) ₃ Br ₂ (PPh ₃) ₃] (27)·4 THF	144
5.1.29	(Na{Dibenzo-[18]Krone-6}(thf) ₂)[BiCu ₂ (SPh) ₆ (PPh ₃) ₂] (28)	145

5.1.30	[Bi ₃ Ag ₆ (SPh) ₁₂ Cl ₃ (PPh ⁱ Pr ₂) ₃] (29)	146
5.1.31	[Bi ₃ Ag ₆ (SePh) ₁₂ Cl ₃ (PPh ⁱ Pr ₂) ₃] (30)	147
5.1.32	[Bi ₂ Cu ₄ (SPh) ₈ (PPh ₃) ₄] (31)·2 THF	148
5.1.33	[Bi ₄ Ag ₃ (SePh) ₆ Cl ₃ (PPh ₃) ₃] ₂ (32)·2 DME	149
5.1.34	[Bi ₂ Ag ₂ (SePh) ₃ Cl ₅ (PPh ₃) ₄] (33)	150
5.1.35	[Bi ₄ Ag ₃ (SePh) ₆ Cl ₃ (PPh ⁱ Pr ₂) ₃] ₂ (34)·2 Bi(SePh) ₃ ·2 DME	151
5.1.36	[Bi ₄ Ag ₃ (SePh) ₆ Br ₃ (PPh ⁱ Pr ₂) ₃] ₂ (35)·2 Bi(SePh) ₃ ·2 DME	152
5.1.37	(PPh ₄) ₂ [Bi ₁₀ Cu ₁₀ (SPh) ₂₄] (36)·½ DME	153
5.1.38	(PPh ₄) ₂ [Bi ₁₀ Cu ₁₀ (SPh) ₂₄] (36)·2 DME	154
5.1.39	(AsPh ₄) ₂ [Bi ₁₀ Cu ₁₀ (SPh) ₂₄] (37)·Bi(SPh) ₃ ·4 THF	155
6	ZUSAMMENFASSUNG	156
7	ANHANG	158
7.1	Verwendete Abkürzungen	158
7.2	Bindungswertenzparameter r_0	159
7.3	Nummerierung der Verbindungen	160
8	LITERATUR	161
9	DANKSAGUNG	169
10	LEBENS LAUF	171
11	PUBLIKATIONEN	172