



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>

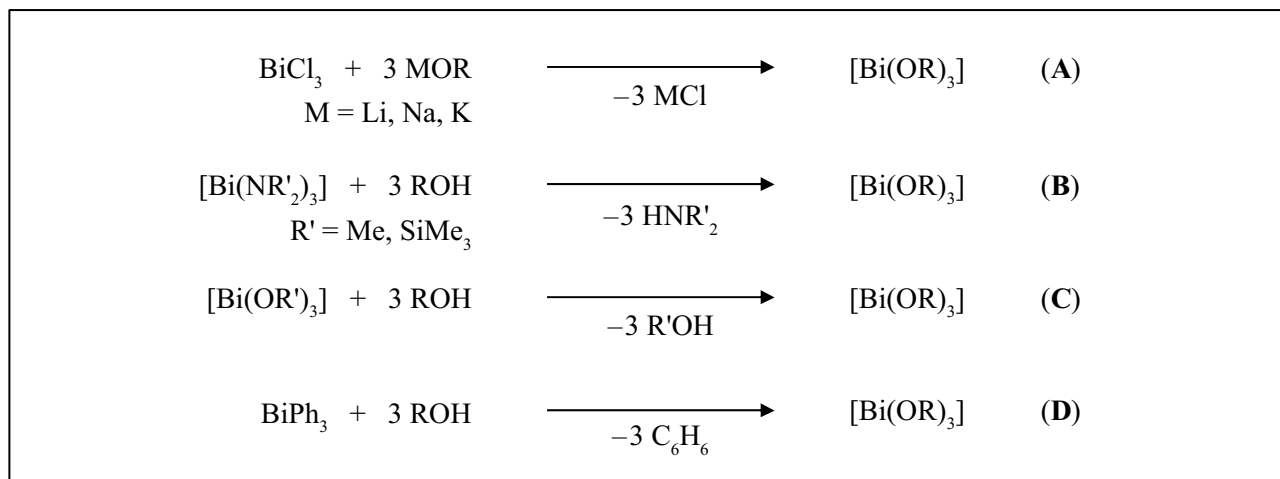
1 Einleitung

Bismut ist ein Element, das im Vergleich zu den anderen Hauptgruppenmetallen erst in jüngster Zeit eine zunehmende Aufmerksamkeit erfahren hat. Die vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten reichen von der Herstellung leichtschmelzender Legierungen und metallurgischen Zusätzen (z. B. Lagermetalle) bis hin zu Verbindungen in pharmazeutischen Präparaten wie z. B. Pepto-Bimol[®] (Wirkstoff: BBS=Bismutsubsalicylat) mit adstringierender, antiseptischer und diuretischer Wirkung [1]. Darüber hinaus wird Bismut als Katalysator in der Kunstfaserproduktion [2], als nicht toxisches gelbes Pigment (BiVO_4 [3]) und in Bereichen der Photo- und Thermoelektrizität eingesetzt [4]. Im Zuge der zunehmenden Miniaturisierung der Bauteile elektronischer Geräte, ist auch der Anspruch an die darin eingesetzten Materialien gewachsen. Die Erzeugung und Optimierung solcher Materialien ist aktuell von großer Bedeutung. In diesem Zusammenhang spielen bismuthaltige Metalloxide mit *Perowskit* ähnlichen Kristallstrukturen eine immer wichtigere Rolle, weil einige dieser Verbindungen interessante elektrische und optische Eigenschaften haben. Ein weiteres Hauptaugenmerk ist die Entwicklung heterometallischer Bismutoxide wie $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ [5] (*Aurivilius* Phase [6]), dessen ferroelektrische Eigenschaften in Speichermedien (FRAM, NVRAM) ausgenutzt werden könnten. Das Bismut(III)-Verbindungen in den Fokus anwendungsorientierter Forschung geraten sind, liegt zum einen an der Vielseitigkeit der anorganischen Verbindungen des Bismut, das Koordinationszahlen von 2 bis 9 einnehmen kann und zum anderem an den interessanten physikalischen Eigenschaften als Folge des einsamen Elektronenpaares [7]. Aufgrund der zunehmenden Bedeutung umweltpolitischer Aspekte, kommt der für ein Schwermetall geringen Toxizität des Bismuts, im Vergleich mit anderen Schwermetallen wie Quecksilber, Cadmium, Zinn oder Blei, eine immer größere Bedeutung zu.

1.1 Bismutalkoxide und polynukleare Bismutoxocluster

Für moderne Methoden wie CVD oder das Sol-Gel-Verfahren gelten Bismutalkoxide als molekulare Vorstufen zur Darstellung von hochreinem Bismutoxid. Die relativ geringe Löslichkeit und Flüchtigkeit von $\text{Bi}(\text{OR})_3$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{}^i\text{Pr}$) beschränken jedoch deren Einsatz als Precursoren. Bewährt haben sich z. B. $\text{Bi}(\text{OCMe}_2\text{Et})_2$ und $\text{Bi}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$ für die Synthese von Bi-Ta-O und Bi-Sr-Ta-O-Filmen [5].

Die Darstellungsmöglichkeiten der Bismutalkoxide sind im folgenden Schema 1.1 angegeben. Die konventionelle Methode und meist praktizierte Synthese ist die Salzeliminierung bei der Reaktion eines Bismuthalogenides mit einem Alkalimetallalkoholat (Reaktion A). Jedoch werden auch homo- und heterometallische Bismutoxocluster aus der Metathese-Reaktion A als Reaktionsprodukt beobachtet. Beispielsweise reagiert BiCl_3 und NaOC_6F_5 in THF zu $[\text{NaBi}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{OC}_6\text{F}_5)_9(\text{thf})_2]$ [8]. Außerdem zeigte es sich, dass zur Synthese eines bestimmten Bismutalkoxides die Wahl des Lösungsmittels unerlässlich ist.



Schema 1.1: Methoden zur Darstellung der Bismutalkoxide (R=organische Gruppe)

Obwohl die Strukturen der Bismutalkoxide $\text{Bi}(\text{OR})_3$ (R=Me, Et, ^iPr) nicht geklärt sind, wird wegen der schweren Löslichkeit dieser Substanzen eine polymerartige Struktur vermutet. Aus der Metathese-Reaktion A werden in EtOH Kristalle erhalten, die als $[\text{Bi}(\text{OEt})_3]_8 \cdot 7 \text{EtOH}$ charakterisiert werden konnten [9]. In dem achtgliedrigen $\text{Bi}(\text{OEt})_3$ -Ring werden sieben Bismutatome verzerrt oktaedrisch und eines verzerrt pyramidal durch Sauerstoffatome koordiniert (Abbildung 1.1). Jedes Bismutatome ist über zwei μ_2 -(OEt)-Liganden mit dem Nächsten verbrückt, und zwar so, dass die Bismutatome eine Kronenform bilden.

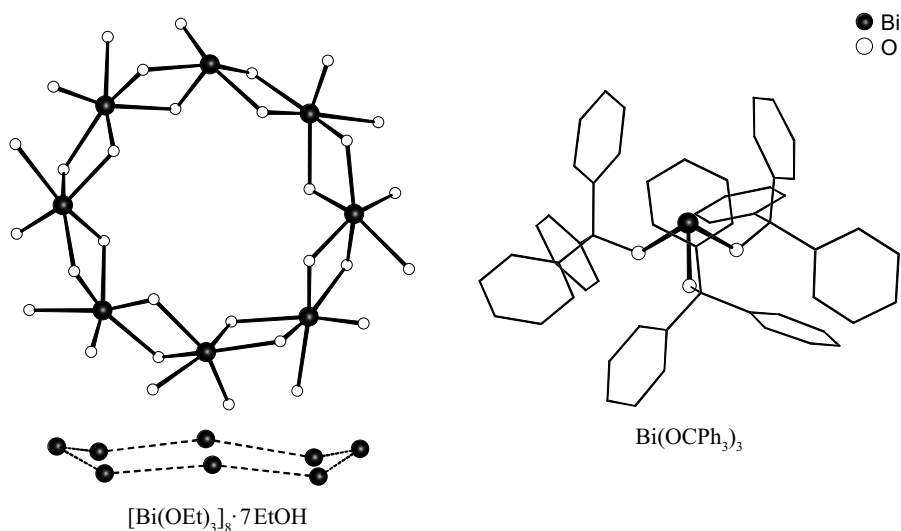


Abbildung 1.1: Molekülstruktur von $[\text{Bi}(\text{OEt})_3]_8 \cdot 7 \text{EtOH}$ und $\text{Bi}(\text{OCPh}_3)_3$

Es scheint als ob die einfachen Bismutalkoxide $\text{Bi}(\text{OR})_3$ oligomer vorliegen, obgleich polymere Komplexe nicht ausgeschlossen werden können. $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ kann hingegen problemlos kristallisiert werden, jedoch treten bei der Strukturverfeinerung Probleme auf, die deren Strukturbestimmung nicht ermöglichen. Strukturell charakterisierte Bismutalkoxide wie z. B. $\text{Bi}(\text{OCPh}_3)_3$ [10] (Abbildung 1.1) und $\text{Bi}(\text{O}-2,6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ [11] bilden eine trigonale Pyramide aus, in der das Bismutatome und die Sauerstoffatome die Eckpositionen besetzen.

Die Darstellung von Bismutchalkogenid-Chalkogenolatverbindungen des $[\text{BiE}(\text{ER})_n]$ -Typs ($\text{R}=\text{org. Gruppe}$) sind schon seit geraumer Zeit Gegenstand wissenschaftlichen Interesses. Insbesondere reine Bismutchalkogenid-Chalkogenolatverbindungen mit verbrückenden Sauerstoffatomen sind in einer großen Vielfalt synthetisiert und strukturell charakterisiert worden. Als gängige Methode zur Darstellung solcher Verbindungen hat sich die Hydrolyse von $\text{Bi}(\text{OR})_3$ -Verbindungen erwiesen. Es entstehen kleinere Aggregate von Bismutoxocluster, dessen Bi–O-Kern durch die organische Hülle geschützt wird. Die Chemie der Hydrolyse ist durch die Bildung eines $[\text{Bi}_6\text{O}_{4+x}(\text{OH})_{4-x}]^{(6+x)+}$ -Kations bestimmt, welches in einem pH-Bereich von 0 bis 3 beständig ist [12]. Bei einem pH-Wert von 3 bis 13 ist das nonanukleare Bismutoxohydroxokation $[\text{Bi}_9(\mu_3\text{-O})_8(\mu_3\text{-OH})_6]^{5+}$ stabil und beinhaltet als Untereinheit das $[\text{Bi}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-O})_4]$ -Fragment [13]. Weitere Beispiele hierfür sind $[\text{Bi}_9(\mu_3\text{-O})_7(\text{OC}_6\text{F}_5)_{13}]$ [14], $[\text{Bi}_9(\mu_3\text{-O})_7(\text{O}-2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_{13}]$ [15] und $[\text{Bi}_9(\mu_3\text{-O})_7(\text{OSiMe}_3)_{13}]$ [16].

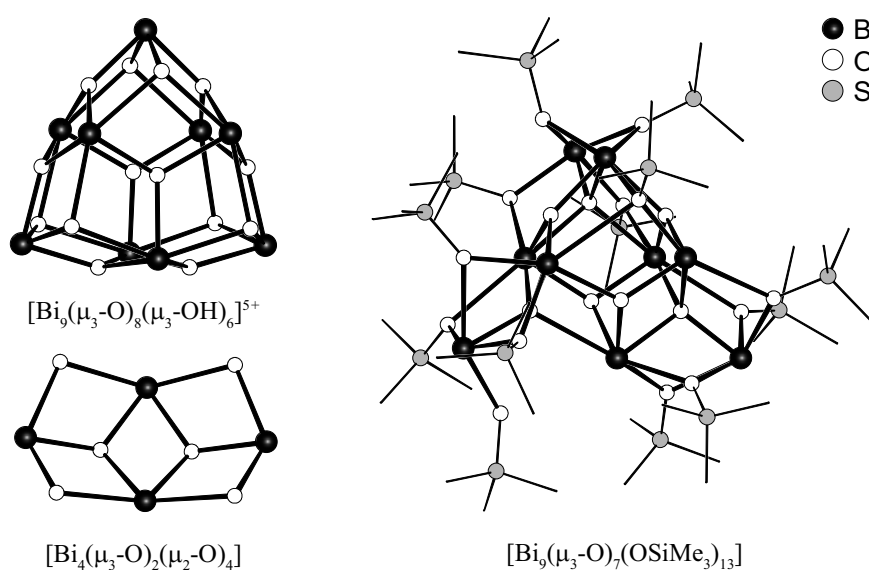


Abbildung 1.2: Molekülstruktur von $[\text{Bi}_9(\mu_3\text{-O})_8(\mu_3\text{-OH})_6]^{5+}$, des $[\text{Bi}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-O})_4]$ -Fragments in $[\text{Bi}_9(\mu_3\text{-O})_8(\mu_3\text{-OH})_6]^{5+}$ und $[\text{Bi}_9(\mu_3\text{-O})_7(\text{OSiMe}_3)_{13}]$

Die ähnlichen Radien der Na^+ und Bi^{3+} -Ionen ($r(\text{Na}^+)=116 \text{ pm}$, $r(\text{Bi}^{3+})=117 \text{ pm}$) ermöglichen eine leichte Bildung heterometallischer Bismutoxocluster. In Abbildung 1.3 ist die Struktur von $[\text{Bi}_2\text{Na}_4(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-O})_8(\text{OC}_6\text{F}_5)_8(\text{thf})_4]$ gezeigt, in welchen die Metallatome in Form eines Oktaeders angeordnet sind und dessen Flächen von μ_3 -Oxoliganden verbrückt werden. Im Gegensatz zum Kation $[\text{Bi}_6\text{O}_{4+x}(\text{OH})_{4-x}]^{(6+x)+}$ befindet sich in der Mitte des Moleküls ein verbrückendes $\mu_6\text{-O}$ -Atom.

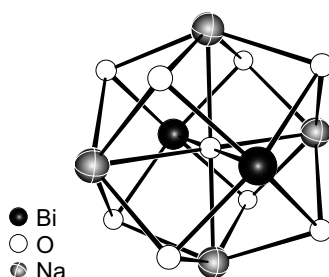


Abbildung 1.3: Struktur des $[\text{Bi}_2\text{Na}_4(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-O})_8]$ -Fragments in $[\text{Bi}_2\text{Na}_4(\mu_6\text{-O})(\text{OC}_6\text{F}_5)_8(\text{thf})_4]$

Erst kürzlich berichtete *Mehring*, dass aus einem Bismutalkoholat wie z. B. $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ bei der Reaktion mit $^t\text{BuMe}_2\text{SiOH}$ monomeres Bismutsilanolat $\text{Bi}(\text{OSiMe}_2^t\text{Bu})_3$ hergestellt werden kann. Das Bismutsilanolat setzt sich anschließend langsam durch partielle Hydrolyse in Benzol zu einem Bismutoxocluster $[\text{Bi}_{22}\text{O}_{26}(\text{OSiMe}_2^t\text{Bu})_{14}]$ um (Abbildung 1.4) [17]. Weitere Bismutoxocluster $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{OSiMe}_3)_{13}]$, $[\text{Bi}_{18}\text{O}_{18}(\text{OSiMe}_3)_{18}]$ und $[\text{Bi}_{20}\text{O}_{18}(\text{OSiMe}_3)_{24}]$ konnten durch Hydrolyse von $\text{Bi}(\text{OSiMe}_3)_3$ dargestellt werden [16]. Die Reaktion von BiCl_3 mit NaOSiMe_3 in THF liefert als Hauptprodukt $[\text{Bi}_2\text{Na}_4\text{O}(\text{OSiMe}_3)_8]$ und die zwei größeren heterometallischen Bismutoxocluster $[\text{Bi}_{18}\text{Na}_4\text{O}_{20}(\text{OSiMe}_3)_{18}]$ und $[\text{Bi}_{33}\text{NaO}_{38}(\text{OSiMe}_3)_{24}]$. Durch Luftfeuchtigkeit entsteht aus dieser Umsetzung der bislang größten heterometallische Bismutoxocluster $[\text{Bi}_{50}\text{Na}_2\text{O}_{64}(\text{OH})_2(\text{OSiMe}_3)_{22}]$.

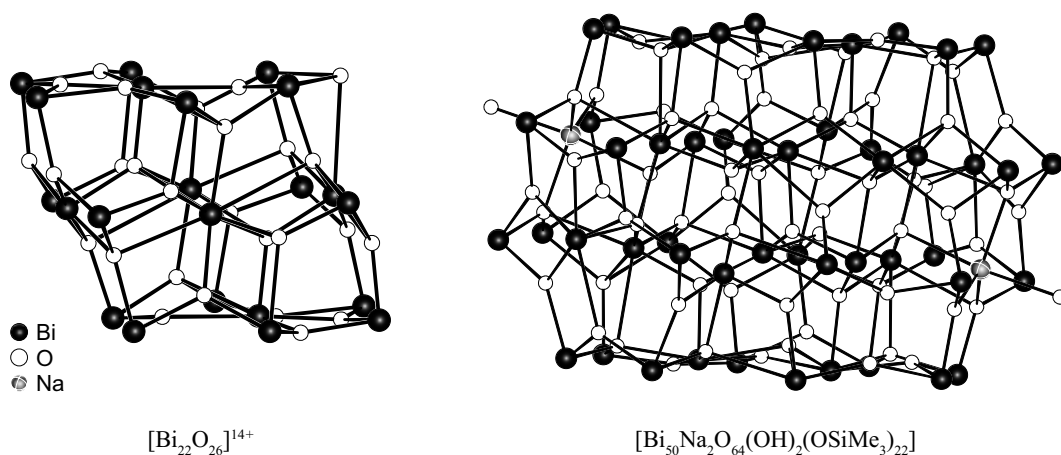


Abbildung 1.4: Molekülstruktur des $[\text{Bi}_{22}\text{O}_{26}]^{14+}$ -Fragments in $[\text{Bi}_{22}\text{O}_{26}(\text{OSiMe}_2^t\text{Bu})_{14}]$ und von $[\text{Bi}_{50}\text{Na}_2\text{O}_{64}(\text{OH})_2(\text{OSiMe}_3)_{22}]$

Das dominante Strukturmotiv dieser homo- und heterometallischer Bismutoxocluster ist das hexanukleare $[\text{Bi}_6\text{O}_8]^{2+}$ -Fragment (Abbildung 1.5).

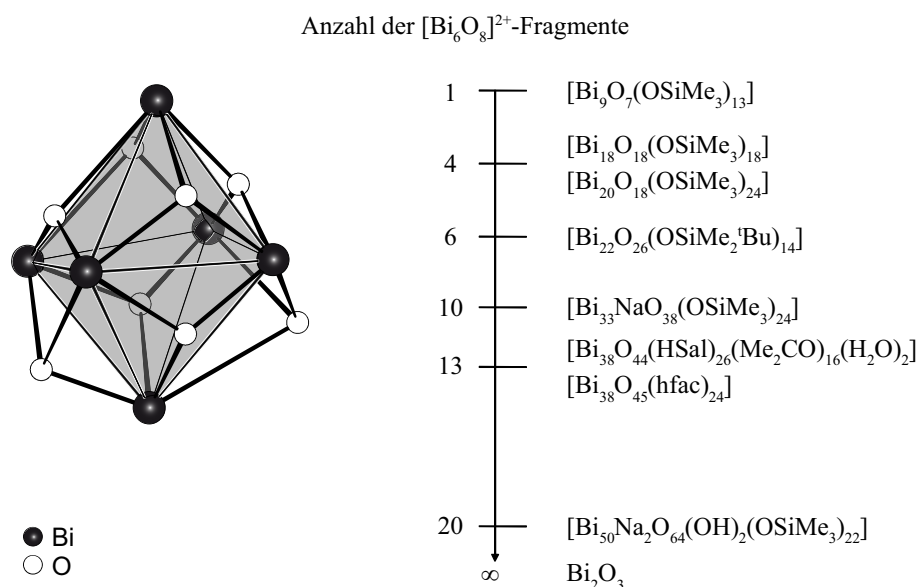


Abbildung 1.5: $[\text{Bi}_6\text{O}_8]^{2+}$ -Fragment (links), Anzahl dieser Fragmente in den Bismutoxoclustern

Die Bismutatome bilden eine annähernd kubisch dichteste Packung aus. In den Tetraederlücken befinden sich die Sauerstoffatome. Außerdem findet sich in Teilen dieser Strukturen das Strukturmotiv von $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ wieder, so dass diese als „Ausschnitte“ aus dem Festkörper angesehen werden können. Die Thermolyse von $[\text{Bi}_{22}\text{O}_{26}(\text{OSiMe}_2^t\text{Bu})_{14}]$ liefert bis $350\text{ }^\circ\text{C}$ kristallines $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ neben amorphem SiO_2 . Bei höheren Temperaturen *ca.* $700\text{ }^\circ\text{C}$ entsteht die sehr stabile Verbindung des *Sillenit*-Typs $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ [18]. Weitere beeindruckende Beispiele dieser Verbindungsklasse sind die bis jetzt größten homometallischen Bismutoxocluster $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{44}(\text{Hsal})_{26}(\text{Me}_2\text{CO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_2]$ [19] (Hsal=Salicylat) und $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]$ [20] (hfac=Hexafluoroacetylacetonat). In beiden Fällen werden die Bismutoxocluster durch Aggregation aus dem kleineren Verbindungen $[\text{Bi}_9(\mu_3\text{-O})_7(\text{R})_{13}]$ (R=Hsal, hfac) gebildet. Wie in Abbildung 1.6 zu erkennen ist, haben beiden Clusterkerne einen ähnlichen Bi–O–Aufbau, der augenscheinlichste Unterschied ist das $\mu_6\text{-O}$ -Atom in der Mitte des $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]$ -Clusters.

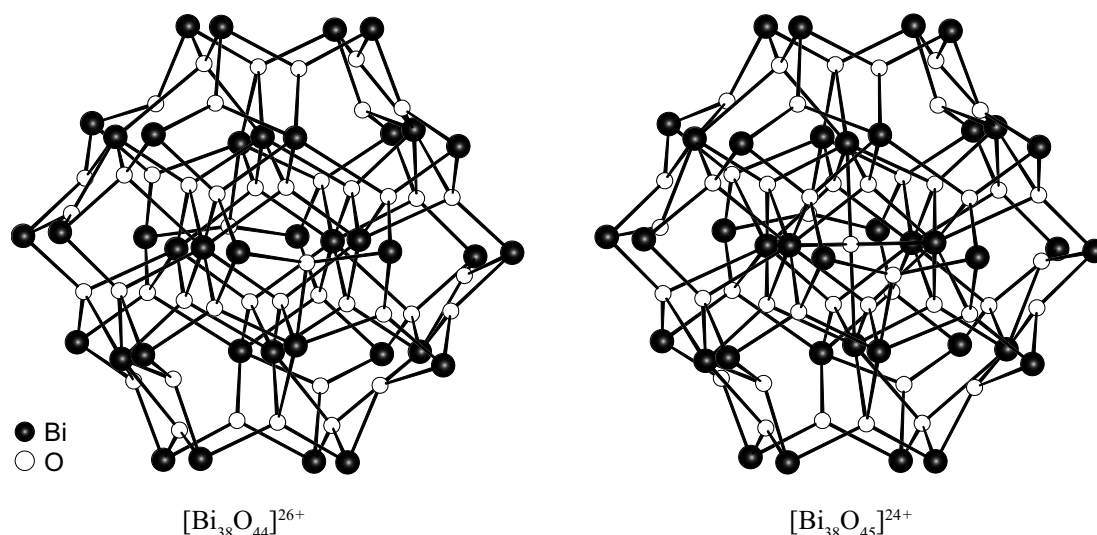


Abbildung 1.6: $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{44}]^{26+}$ - und $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}]^{24+}$ -Clusterkern in $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{44}(\text{Hsal})_{26}(\text{Me}_2\text{CO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_2]$ bzw. $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]$

Hingegen ist über die Verbrückung der Bismutatome durch Schwefel- bzw. Selenatome in molekularen Clusterverbindungen nur wenig berichtet worden. Lediglich aus Chloroaluminatschmelzen konnten kubanartige Polykationen $[\text{Bi}_4\text{E}_4]^{4+}$ (E=S, Se [21], Te [22]) dargestellt werden.

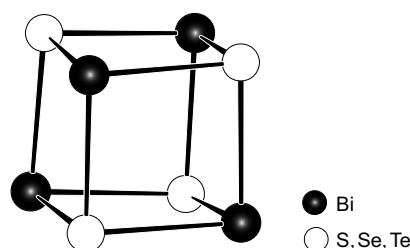


Abbildung 1.7: Molekülstruktur des $[\text{Bi}_4\text{E}_4]^{4+}$ -Kations (E=S, Se, Te)

1.2 Neutrale Thiolate der 5. Hauptgruppe

In der Diplomarbeit von *Sommer* konnten die Strukturen von $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ und $\text{Bi}(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ aufgeklärt werden [23]. Die analoge Verbindung des Arsen $\text{As}(\text{SPh})_3$ [24] und Antimon $\text{Sb}(\text{SPh})_3$ [25] sind ebenfalls strukturell bekannt. Jedoch haben die Strukturen der Thiolate von Hauptgruppenelementen, im Vergleich mit analogen Übergangsmetallkomplexen, bisher nur ein geringes Interesse gefunden, obwohl sie teilweise seit über 70 Jahren bekannt sind. Von den neutralen Bismutthiolatverbindungen der Formel $\text{Bi}(\text{SR})_3$ mit $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ [26], C_6Cl_5 [27], C_6F_5 [28,29], 4-Me C_6H_4 , 2,6-Me $_2\text{C}_6\text{H}_3$, 3,5-Me $_2\text{C}_6\text{H}_3$ [30], 2,4,6- $^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ [31], Et, Benzyl [32] und ^tBu [33] liegen strukturelle Erkenntnisse für $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$ [30] und $\text{Bi}(\text{S-2,4,6-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3$ [31] vor. *Bochmann* hat Untersuchungen an dreifach substituierten Arylchalkogenolatverbindungen des Antimon und Bismut $\text{Q}(\text{ER})_3$ ($\text{Q}=\text{Sb, Bi}$; $\text{E}=\text{S, Se, Te}$; $\text{R}=\text{2,4,6-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, 2,4,6- $^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$, 2,4,6- $^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) durchgeführt und die Kristallstrukturen von $\text{Q}(\text{E-2,4,6-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3$ ($\text{Q}=\text{Sb, Bi}$; $\text{E}=\text{S, Se}$) bestimmt [34]. Die Thiolate des Arsen, Antimon und Bismut nehmen Strukturen ein, in denen das Pnikogenatom trigonal pyramidal von Schwefelatomen koordiniert wird, d. h. die Struktur lässt sich von einem Tetraeder ableiten, in dem das einsamen Elektronenpaar die ψ -tetraedrische (ψ =pseudo) Position einnimmt. Neben den intramolekularen Q–S-Bindungen bilden sich in manchen Verbindungen intermolekulare Wechselwirkungen aus. Die Ausbildung der schwachen intermolekularen Q–S-Wechselwirkungen führen im Kristall zu Dimeren ($\text{Sb}(\text{SPh})_3$, $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$) oder zu Ketten ($\text{Sb}(\text{S-3,5-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SPh})_3$, $\text{Bi}(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$) (Abbildung 1.17). Mit wachsendem sterischem Anspruch der Substituenten an den Phenylringen nimmt die Tendenz zur Ausbildung intermolekularer Wechselwirkungen ab. Die Thiolate $\text{Sb}(\text{S-2,4,6-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3$, $\text{Q}(\text{E-2,4,6-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3$ ($\text{Q}=\text{Sb, Bi}$; $\text{E}=\text{S, Se}$) und $\text{Bi}(\text{S-2,4,6-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3$ liegen monomer vor.

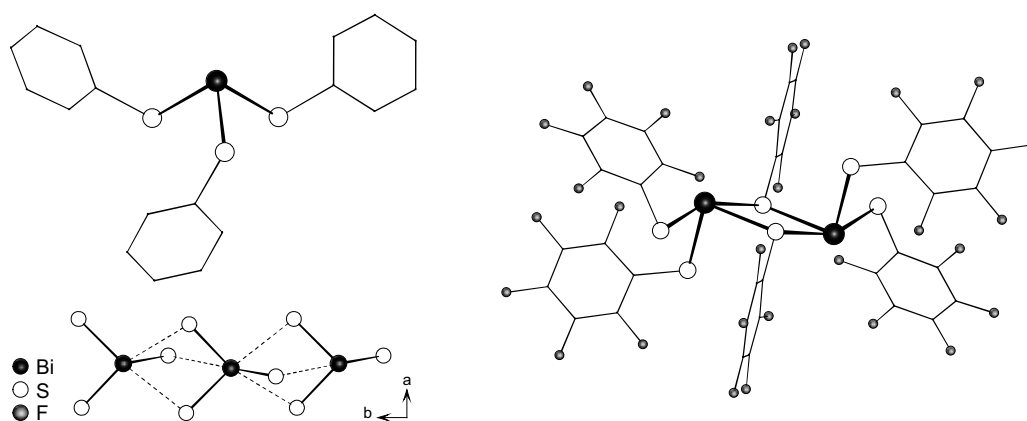


Abbildung 1.8: Molekülstruktur von $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ und Verknüpfung zu einem eindimensionalen Strang (links), dimeres $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$ -Molekül (rechts)

Lewis-Base Addukte des Typs $[\text{Bi}(\text{SR})_3\text{L}_2]$ (L =Lewis-Base) konnten von *Norman* ausgehend von $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{Cl}_5)_3$ dargestellt und strukturell charakterisiert werden. In $[\text{Bi}(\text{SC}_6\text{Cl}_5)_3(\text{bipy})]$,

$[\text{Bi}(\text{SC}_6\text{Cl}_5)_3(\text{dmf})_2]$ und $[\text{Bi}(\text{SC}_6\text{Cl}_5)_3(2\text{-pic})_3]$ nimmt die Lewis-Base eine *cis*-Position in der Basisfläche der tetragonalen Pyramide oder eine *fac*-Stellung in oktaedrischen Komplexen ein [27].

1.3 Anionische Thiolate der 5. Hauptgruppe

Mehr strukturelle Erkenntnisse liegen für anionischen Bismutthiolate vor. Die Metathese-Reaktion A (Schema 1.1) von BiCl_3 mit NaSC_6F_5 liefert nicht wie gewünscht $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$ sondern es bildet sich die ionische Verbindung $(\text{Na}_2(\text{thf})_4)[\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_5]$ [29]. Weitere Beispiele sind die Anionen von $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_7]^-$, $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_8]^{2-}$, $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6\text{Br}]^-$, $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6\text{Cl}_2]^{2-}$, $[\text{Bi}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_9\text{Br}_2]^{2-}$ [35] und $[\text{Bi}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_{11}]^{2-}$ [27], die aus der Reaktion von $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$ mit einem Salz der 5. Hauptgruppe (NEt_4Br , PPh_4Br) hergestellt werden konnten. Auffällig ist, dass die trigonale BiS_3 -Pyramide in den Anionen in eine ψ -trigonal-bipyramidale oder ψ -oktaedrische Struktur übergeht.

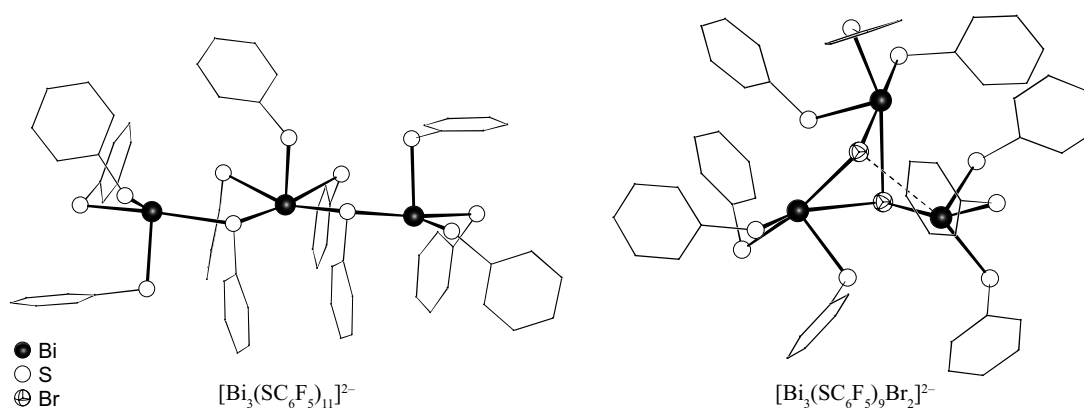


Abbildung 1.9: Struktur des $[\text{Bi}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_{11}]^{2-}$ - und $[\text{Bi}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_9\text{Br}_2]^{2-}$ -Anions (ohne F-Atome)

Bei der Reaktion von BiBr_3 mit $\text{Se}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ in Gegenwart von P^nPr_3 können rote Kristalle der Zusammensetzung $(\text{HP}^n\text{Pr}_3)[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]$ isoliert werden. In einer analogen Reaktion mit PPh_3 als Phosphanreagenz ist die neutrale Verbindung $[\text{Bi}_6(\text{SePh})_{16}\text{Br}_2]$ herstellbar [36].

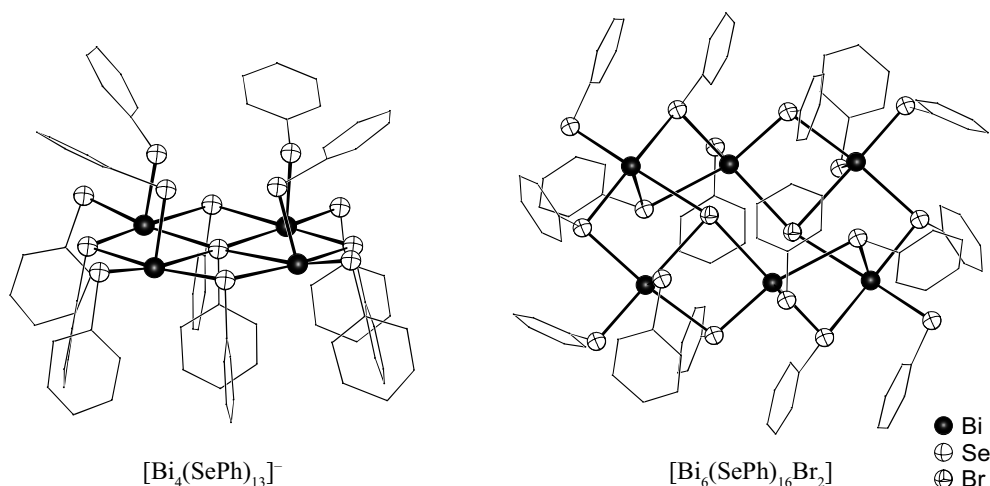


Abbildung 1.10: Molekülstruktur des $[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]^-$ -Anions und $[\text{Bi}_6(\text{SePh})_{16}\text{Br}_2]$ im Kristall

Die reichhaltige Chemie der Bismutoxocluster konnte bis jetzt nicht auf die schwereren Homologen, dem Schwefel und Selen, ausgeweitet werden. Wie beschrieben sind zwar einige polynukleare Bismutthiolat- und Bismutselenolatanionen dargestellt worden, jedoch keine Bismutchalkogenid-Chalkogenolato-Cluster des Schwefel oder Selen.

1.4 Thiolate der Hauptgruppenmetalle

Molekulare Verbindungen der niedervalenten schweren Hauptgruppenelementen Tl(I), Sn(II) und Pb(II) mit Schwefel oder Selen als Donorligand sind ebenfalls nur wenige Beispiele bekannt, jedoch unterscheiden sich die Strukturen der Thiolate erheblich von denen der 5. Hauptgruppe. In der Chemie der Thiolate der 3. Hauptgruppe zeigt sich, dass neben Monomeren ($\text{Tl}(\text{S}_2\text{PET}_2)$ [37]) und Dimeren ($[\text{Tl}(\text{S}_2\text{CNR}_2)]_2$ $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, {}^n\text{Pr}, {}^i\text{Pr}, {}^n\text{Bu}$ [38]) häufig käfigartige Strukturen entstehen. Zu diesen gehören die von *Krebs* dargestellten Thalliumthiolate $\text{Tl}_8(\text{S}^t\text{Bu})_8$, TlSPh , $\text{Tl}(\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)$ [39] und $\text{Tl}[\text{Tl}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ [40]. Die Struktur von TlSPh ist aus den käfigartigen Strukturelementen $[\text{Tl}_5(\text{SPh})_6]^-$ und $[\text{Tl}_7(\text{SPh})_6]^+$ aufgebaut. Das $\text{Tl}_8(\text{S}^t\text{Bu})_8$ besteht hingegen aus zwei kubanartigen $[\text{Tl}_3(\text{S}^t\text{Bu}_3)_4]$ -Untereinheiten, mit einer abwechselnden Anordnung der Schwefel- und Thalliumatomen, wobei eine Thalliumecke fehlt. Die beiden Untereinheiten sind über einen Tl_2S_2 -Ring miteinander verbunden. Interessant an diesen Verbindungen sind die sehr kleinen S–Tl–S-Winkel von $76,3^\circ$ bis $91,8^\circ$ (Mittelwert: 82°), die auf den Raumbedarf der inerten Elektronenpaare an den Thalliumatomen zurückgeführt werden könnten. Eine kettenartige Struktur wird in $\text{Tl}(\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)$ [39] und der Schwefelverbindung von $[\text{TlSR}]$ ($\text{R}=2,4,6-(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$) beobachtet (faltblattartigen polymeren Aufbau) [41]. Die analoge sauerstoffhaltige Verbindung liegt als Dimer vor. Das Anion in $[\text{Tl}_7(\text{Sthff})_6][\text{PF}_6]$ ($\text{Sthff}=\text{Tetrahydrofurfurylthiolat}$) vereinigt beide Merkmale, indem Tl_6S_6 -Käfige über Thalliumatome zu einer eindimensionalen polymeren Kette verknüpft sind [42]. Die außerordentliche Vielfalt der Strukturen zeigt, dass die Tendenz zur Bildung polycyclischer und käfigartiger Struktureinheiten in den Thallium(I)-thiolaten sehr ausgeprägt ist.

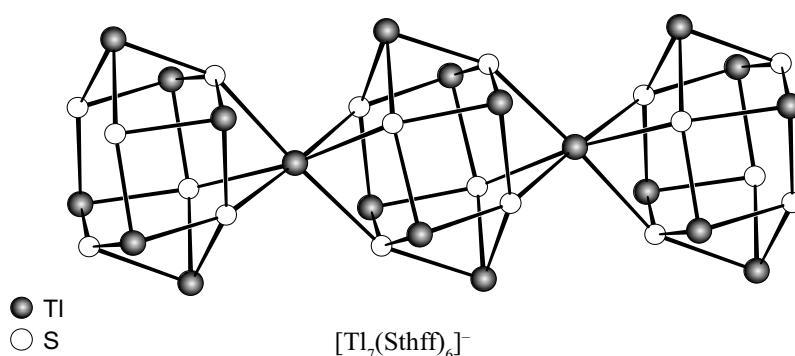


Abbildung 1.11: Molekülstruktur des $[\text{Tl}_7(\text{Sthff})_6]^-$ -Anions im Kristall

Vom schwersten Element der 4. Hauptgruppe sind ebenfalls interessante Strukturen bekannt. Die Blei(II)-thiolate bilden neben polymerartige auch käfigartige Struktur motive aus. $\text{Pb}(\text{SPh})_2$ oder $\text{Pb}(\text{S}-4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$ sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich, jedoch konnten in thiolhaltigen

Lösungsmittel Kristalle erhalten werden. Diese zeigen einen polymerartigen Aufbau unter Ausbildung sekundärer Pb-S-Wechselwirkungen. Ein zweidimensionaler Polymer liegt in $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$ vor, mit einer trigonal-pyramidalen (ψ -Tetraeder) und verzerrt oktaedrischen Koordination um Blei [43]. Eine dimere Spezies findet sich in $[\text{Pb}_2(\text{Se}_2\text{PPhOMe})_2]$ mit einer verzerrt trigonal-pyramidalen Koordination um Blei [44]. Mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am Arylring konnte das Trimere von $\text{Pb}(\text{S-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ isoliert werden [45].

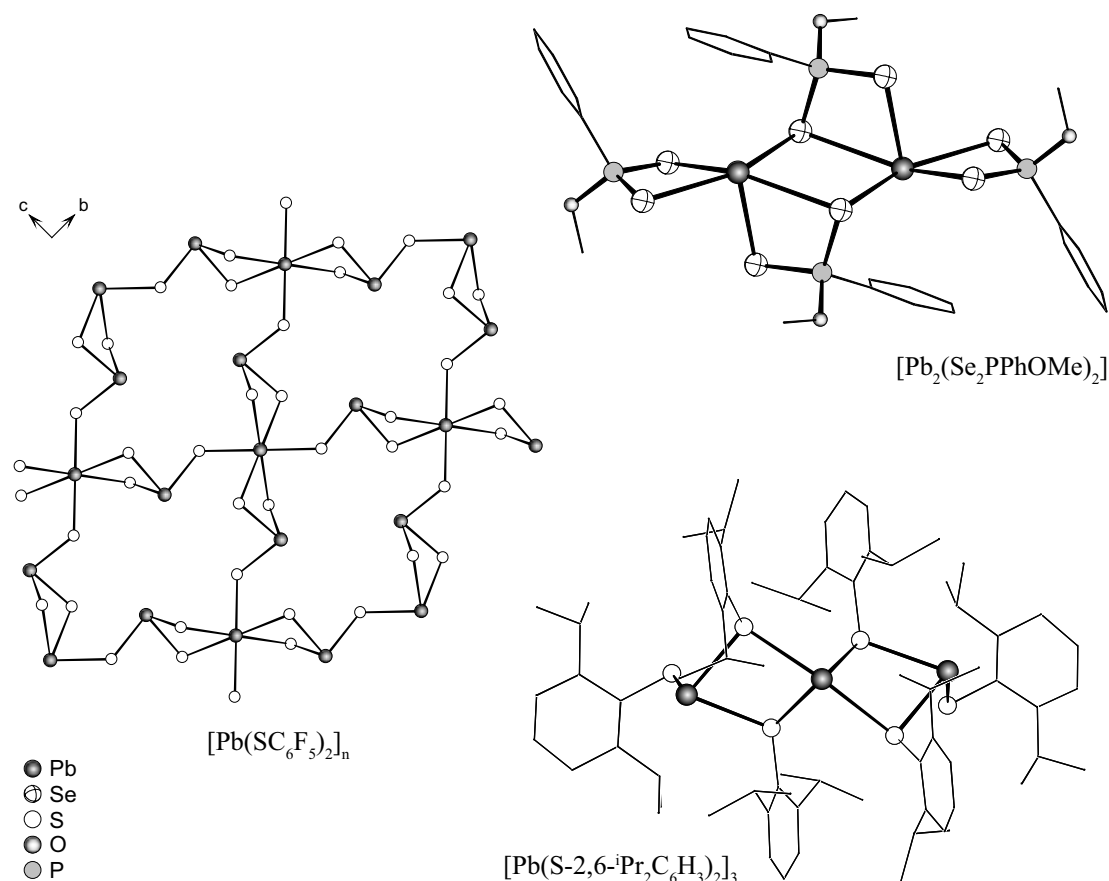


Abbildung 1.12: Molekülstruktur von $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$ und $[\text{Pb}_2(\text{Se}_2\text{PPhOMe})_2]$

Die anionischen Bleichalkogenolate $(\text{AsPh}_4)[\text{Pb}(\text{EPh})_3]$ ($\text{E}=\text{S}, \text{Se}$) bilden trigonale Pyramiden aus, ähnlich wie die neutralen Thiolate der 5. Hauptgruppe [46]. Bei der Hydrolyse von $\text{Pb}(\text{SR})_2$ ($\text{R} = 2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$) [47]; $2,6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) [48]) konnten zunächst von *Edelmann* und später von *Eichhöfer* Bleithiolato-Oxocluster erhalten werden. In Abbildung 1.13 sind die Molekülstrukturen der erhaltenen Verbindungen $[\text{Pb}_5\text{O}(\text{S-2,4,6-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2)_8]$ [47], $[\text{Pb}_{10}(\text{S-2,6-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_{20}]$, $[\text{Pb}_6\text{S}(\text{S-2,6-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_{10}(\text{thf})_4]$, $[\text{Pb}_8\text{O}_2(\text{S-2,6-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_{12}]$ und $[\text{Pb}_{14}\text{O}_6(\text{S-2,6-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_{16}]$ [48] gezeigt. Auffällig an $[\text{Pb}_6\text{S}(\text{S-2,6-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_{10}(\text{thf})_4]$ ist die strukturelle Verwandtschaft zu dem $[\text{Bi}_6\text{O}_8]$ -Fragment, welches in der Chemie der Bismutoxocluster weit verbreitet ist.