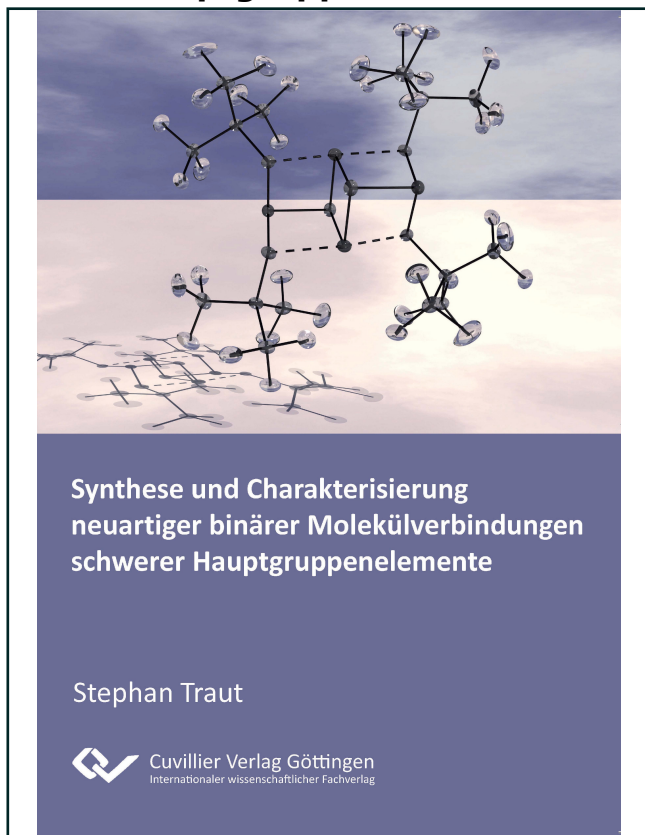




Stephan Traut (Autor)

**Synthese und Charakterisierung neuartiger binärer
Molekülverbindungen schwerer
Hauptgruppenelemente**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/397>

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 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.

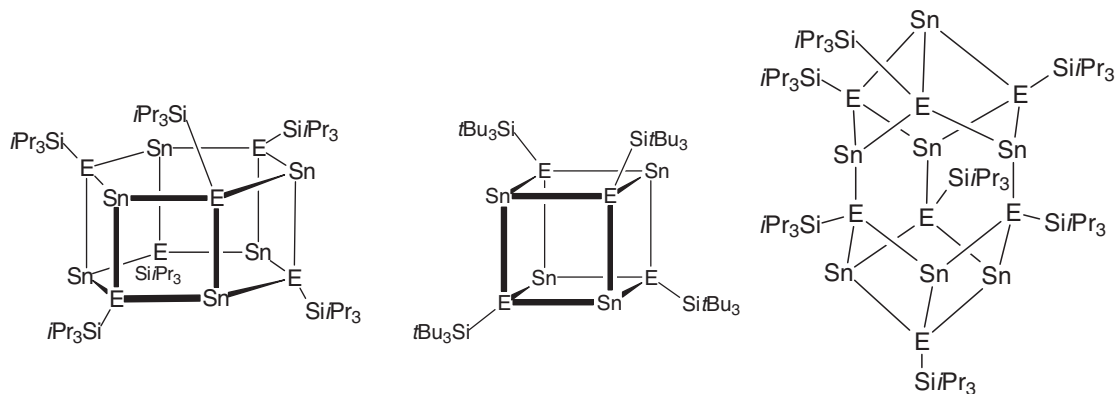


Abbildung 1: Strukturmotive homoleptischer Phosphanide und -arsanide (E = P, As) des Zinns.

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]

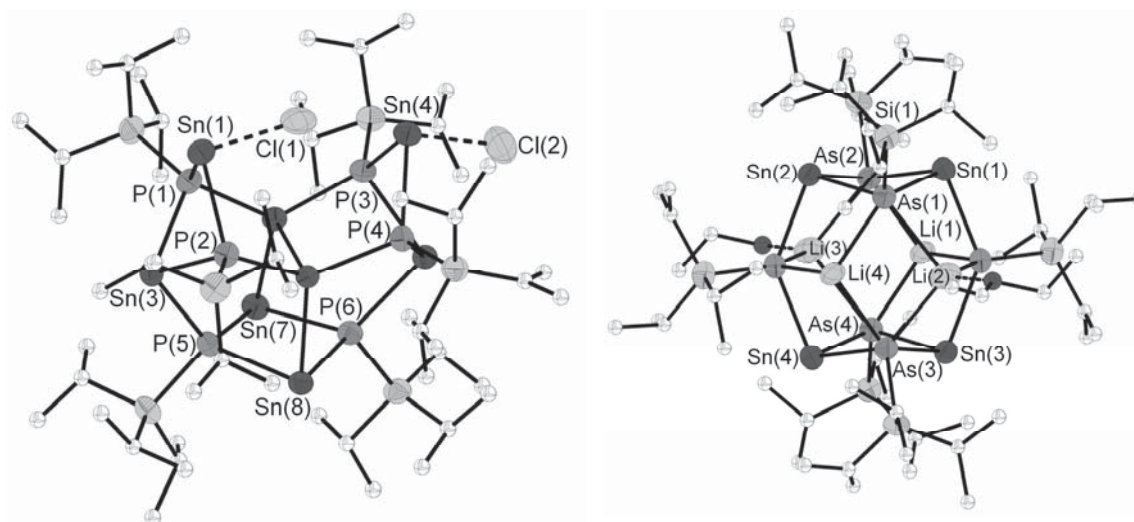


Abbildung 2: Molekülstruktur von $[(i\text{Pr}_3\text{SiP})_6\text{Sn}_8\text{Cl}_2]$ und $[(i\text{Pr}_3\text{SiAs})_6\text{Sn}_4\text{Li}_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$ im Kristall.

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{(SnMe₂)₂}₃P]^[27], die durch die Umsetzung von Me₄Sn₂H₂ mit P₄ entsteht und die Verbindung [P₄(SnMe₂)₆], die über eine katalysierte Umwandlung von P(SnMe₃)₃ dargestellt werden kann^[9]. Im weiteren Sinne kann auch das Oktobismutan Bi₈[Sn(SiMe₃)₃]₆ zu dieser Verbindungsklasse gezählt werden, bei welchem ein Hypersilylanalogon des Zinns als Ligand eingesetzt wird.^[28]

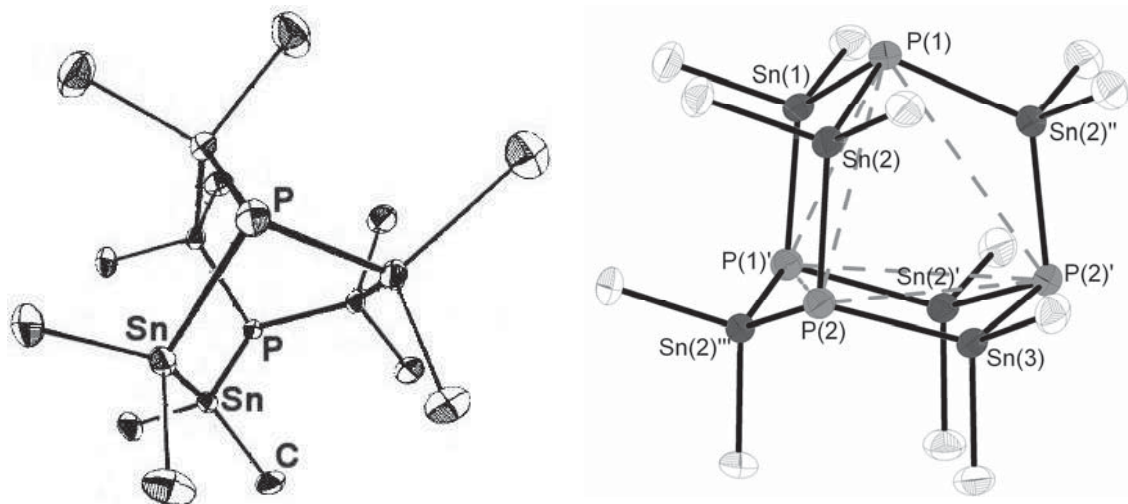


Abbildung 3: Molekülstrukturen von [P{(SnMe₂)₂}₃P] und [P₄(SnMe₂)₆].

Molekülverbindungen des Systems Pb/E (E = P, As) hingegen, wurden bisweilen nur eingeschränkt untersucht. Beispiele dafür sind die zyklische Verbindung [Pb{P(SiMe₃)₂}₂]₂^[18], welche durch die Reaktion von Pb{N(SiMe₃)₂}₂ mit dem sekundären Silylphosphan HP(SiMe₃)₂ dargestellt werden kann, sowie die bereits in Vorarbeiten der eigenen Gruppe synthetisierte Verbindung [iPr₃SiAsPb]₆^[17]. Die homoleptische, phosphanylsubstituierte Verbindung Pb(PR₂)₂ (R = arylsubstituierter Silylrest) kann durch die Reaktion von PbI₂ mit R₂PLi dargestellt werden und gilt formal als Carbenanalogon.^[29] Daneben gilt der heteroleptische Komplex R₂Si=PPb(L) (R = Silylrest, L = Diketiminatligand) als erster Vertreter einer Koordinationsverbindung eines Phosphasilylen-derivates an ein divalentes Bleiatom.^[19]

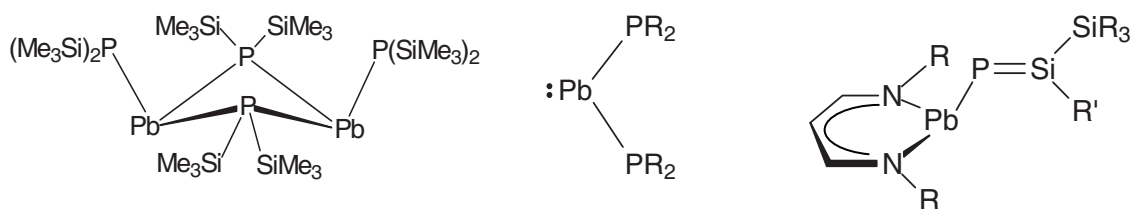


Abbildung 4: Strukturformeln der Verbindungen $[Pb\{P(SiMe_3)_2\}_2]_2$, $Pb(PR_2)_2$, und dem heteroleptischen Komplex $R_2Si=PPb(L)$ (R = Silylrest, L = Diketiminatligand).

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 $[(Me_3Si)_3SiPH]_2$ ^[35] und das Distiban $[(Me_3Si)_2CHSbH]_2$ ^[36] sind dabei ebenso literaturbekannt wie eine große Anzahl an Ringen. Neben kleinen Ringen wie dem P_3tBu_3 ^[37] und dem $[(Me_3Si)_3SiSb]_4$ ^[38] reicht die Palette über Fünf- und Sechsringe hin zu Polyzyklen, wie dem bityklischen $[(tBu_3Si)_6Sb_8]$ ^[39,40]. Daneben sind auch Käfigmoleküle wie das $\{[(Me_3Si)_2CHSb]_4Sb_4\}$ 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 $(PhP)_4$ -Ring in Gegenwart von Me_3SiOTf liefert beispielsweise das Cyclotetraphosphinophosphonium Kation $[Ph_6P_5]^+$.^[43]

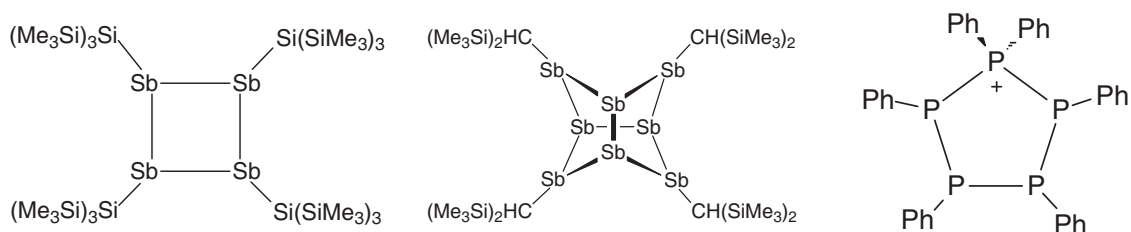


Abbildung 5: Strukturformeln der Verbindungen $[(Me_3Si)_3SiSb]_4$, $\{[(Me_3Si)_2CHSb]_4Sb_4\}$ und $[Ph_6P_5]^+$.

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 bicyklische Verbindungen, beispielsweise das $[Sb_2(PAr)_2]^{[51]}$ (Ar = 2,4,6- $(\text{tBu})_3C_6H_2$) bekannt. Darüber hinaus wurde kürzlich über die chlorverbrückten Ringverbindungen $[\text{tBuPh}_2SiP\{BiClCH(SiMe_3)_2\}_2]$, $[P_2\{BiClCH(SiMe_3)_2\}_4]$ 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]

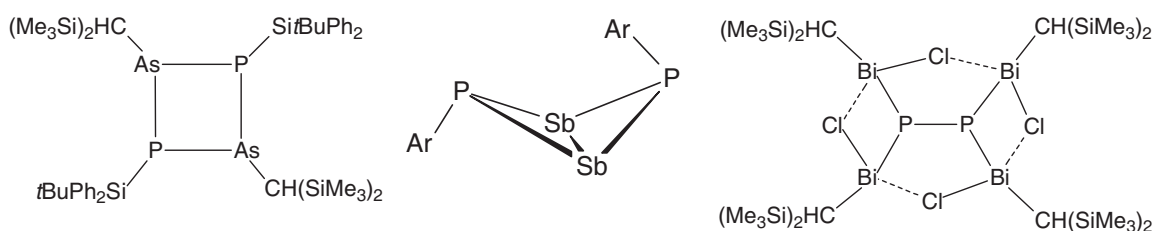


Abbildung 6: Strukturformeln der cyclischen Verbindungen $[(Me_3Si)_2HCAsPSi\text{tBuPh}_2]$, $[Sb_2(PAr)_2]$ und $[P_2\{BiClCH(SiMe_3)_2\}_4]$.

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 $\text{Me}_2\text{ThexSiPLi}_2$ ($\text{Thex} = i\text{PrMe}_2\text{C}$) 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]

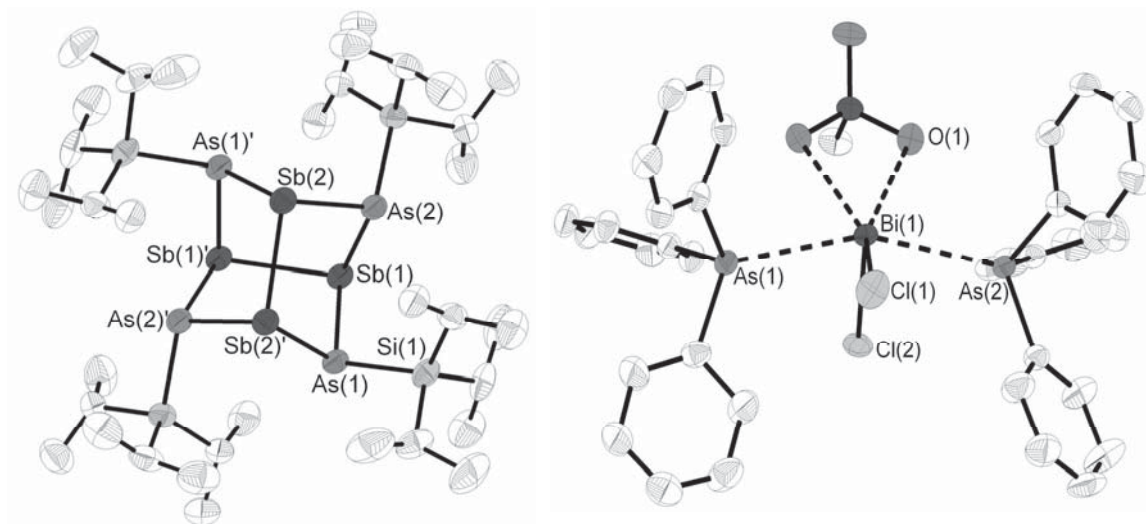


Abbildung 7: Molekülstruktur von $[(i\text{Pr}_3\text{SiAs})_4\text{Sb}_4]$ und $[\text{Cl}_2\text{Bi}(\text{AsPh}_3)_2][\text{F}_3\text{CSO}_3]$.

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]

Ringsysteme stellen das für Zinn-Tellur-Verbindungen am häufigsten vorkommende Strukturmotiv dar. Diese liegen in Abhängigkeit des sterischen Anspruchs ihrer organischen Substituenten als Vier-, Fünf- oder Sechsringe vor. Als Beispiel sei hierbei das System $(R_2SnTe)_n$ ($R = Me$ ($n = 3$)^[62], Ph ($n = 3$)^[63], tBu ($n = 2$)^[64]) genannt. In jüngster Vergangenheit wurde auch der 1-D-Phenylchalcogenolato-Komplex $^1_\infty[Sn(TePh)_2]$ beschrieben. Die Zinnatome werden in dieser Verbindung von zwei Phenyltelluroliganden μ_2 -verbrückt und bilden Ketten entlang der kristallographischen *b*-Achse.^[65]

Daneben ist die homoleptische Verbindung $[Sn\{TeSi(SiMe_3)_3\}_2]_2$ bekannt.^[66] Diese besteht aus einem Sn_2Te_2 -Ring in Schmetterlingsstruktur mit zwei terminalen Telluroliganden und kann über eine Brønstedt-Säure-Base Reaktion von $(Me_3Si)_3SiTeH$ mit $Sn\{N(SiMe_3)_2\}_2$ dargestellt werden. Bei Zugabe eines tertiären Phosphans als starke Lewis-Base, entsteht ein Lewis-Säure-Base-Addukt der Form $Me_3P \rightarrow Sn[TeSi(SiMe_3)_3]_2$.

Weiterhin sind einige salzartige Tellurostannatverbindungen in der Literatur beschrieben. Bei diesen Anionen sind $[SnTe_4]^{-}$ ^[67] als auch $[Sn_2Te_6]^{-}$ -Einheiten^[68] als Bauelemente gebräuchlich.

Von binären Molekülverbindungen mit Bi-Te-Bindung sind bisher nur zwei Stellvertreter in der Literatur erwähnt. Die Verbindung $[Bi\{TeSi(SiMe_3)_3\}_3]$ kann aus der Reaktion von $(Me_3Si)_3SiTeH$ und $Bi\{N(SiMe_3)_2\}_3$ isoliert werden. Es existieren lediglich NMR-Spektroskopische und elementaranalytische Daten und erlauben den Rückschluss auf ein dreifach $(Me_3Si)_3SiTe$ -substituiertes Bismutat. ^[69] Daneben konnte die Verbindung $[Te\{Bi(CH(SiMe_3)_2)_2\}_2]$ in der Reaktion von Na_2Te mit $ClBi\{CH(SiMe_3)_2\}_2$ in flüssigem Ammoniak dargestellt werden. Die Molekülstruktur zeigt ein zweifach organobismuts-substituiertes Telluratom.^[70]