

Ein monomeres Bismutsilanolat zur Synthese des Bismutoxoclusters $[\text{Bi}_{22}\text{O}_{26}(\text{OSiMe}_2t\text{Bu})_{14}]^{**}$

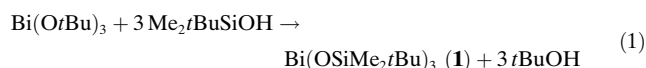
Dirk Mansfeld, Michael Mehring* und Markus Schürmann

Das gegenwärtige Interesse an Bismutoxidmaterialien – Beispiele sind die heterometallischen Phasen $\text{Bi}/\text{Mo}/\text{O}$,^[1,2] $\text{Bi}/\text{Ti}/\text{O}$,^[3] $\text{Bi}/\text{Nb}/\text{O}$,^[4] $\text{Bi}/\text{Sr}/\text{Ta}/\text{O}$ ^[5] und $\text{Bi}/\text{V}/\text{O}$ ^[6] – gründet sich auf deren Verwendung als Katalysatoren, ferroelektrische Bauelemente, Sauerstoffionenleiter und nichttoxische Pigmente. Außerdem wurde kürzlich berichtet, dass Übergangsmetall-dotiertes Bismutoxid als selektives Sensormaterial für die Detektion von NO eingesetzt werden kann.^[7] Im konventionellen Verfahren werden Bismutoxidmaterialien bei hohen Temperaturen ausgehend von Bismutnitrat oder Bismutsubcarbonat synthetisiert. In den letzten Jahren wurde gezeigt, dass homo- und heterometallische Bismutalkoxide potenzielle Ausgangsverbindungen für die Synthese von Bismutoxidmaterialien durch Sol-Gel-Prozesse oder chemische Gasphasenabscheidung sind.^[8,9] Hierzu wurden mehrere homo- und heterometallische Bismutalkoxide sowie einige Bismutoxocluster mit bis zu neun Bismutatomen synthetisiert und strukturell charakterisiert.^[2,9–13] Wenige Informationen sind hingegen über die entsprechenden Silanolate verfügbar. Einzelne Beispiele von Bismutsilanolaten sind zwar in der Literatur beschrieben,^[11,14,15] Einkristallröntgenstrukturanalysen existieren bislang jedoch nur für $\text{Bi}(\text{OSiPh}_3)_3(\text{thf})_3$ ^[11] und $\text{Bi}(\text{OSiPh}_2t\text{Bu})_3$.^[15]

Wir haben zur Herstellung von Bismutoxidmaterialien Verbindungen des Typs $\text{Bi}(\text{OSiR}_3)_3$ gewählt, deren thermisch induzierte Zersetzung der Überlegung zufolge Bi_2O_3 und $\text{R}_3\text{SiOSiR}_3$ liefern sollte. Unsere Annahme wurde durch die Beobachtung gestützt, dass heterometallische Bismut- und Antimonalkoxide partiell Ether eliminieren (unter Bildung kleiner Metalloxocluster) oder aber Alkene (unter Bildung von MOH mit anschließender Kondensation zu Oxoclustern).^[13,16] Zum Beispiel verläuft die Reaktion von $\text{Sb}(\text{O-SiMe}_3)_3$ mit NaOSiMe_3 unter partieller Eliminierung von Hexamethyldisiloxan und Bildung des heterometallischen Clusters $[\text{Na}_4\text{Sb}_2(\text{O})(\text{OSiMe}_3)_8]$.^[17] Bismutsilanolate sollten bevorzugt auf diese Weise reagieren, da die Enthalpie der

Siloxanbildung deutlich höher ist als die der Etherbildung und die Eliminierung eines Silaethers aus einem Silanyloxid nicht sehr wahrscheinlich ist. Ein weiterer Vorteil von Bismutsilanolaten ist die gute Löslichkeit in organischen Solventien – eine wichtige Voraussetzung für einen Einsatz bei Materialsynthesen in Lösung. Hier berichten wir über die Synthese, Charakterisierung und thermisch induzierte Zersetzung von $\text{Bi}(\text{OSiMe}_2t\text{Bu})_3$ (**1**). Die partielle Hydrolyse von **1** führte zur Bildung des neuartigen Metalloxoclusters $[\text{Bi}_{22}\text{O}_{26}(\text{OSiMe}_2t\text{Bu})_{14}]$ (**2**).

Das Bismutsilanolat $\text{Bi}(\text{OSiMe}_2t\text{Bu})_3$ (**1**) wurde durch die Reaktion von $\text{Bi}(\text{OrBu})_3$ mit $t\text{BuMe}_2\text{SiOH}$ in hoher Ausbeute hergestellt [Gl. (1)]. Die niedrig schmelzende Verbindung kann leicht durch Kugelrohrdestillation unter reduziertem Druck gereinigt werden.



Einkristalle von **1** wurden erhalten, indem die Substanz erwärmt und anschließend das entstandene Öl auf -20°C gekühlt wurde. Die Molekülstruktur mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Koordinationsgeometrie von **1** entspricht der einer trigonalen Pyramide, in der die drei Sauerstoffatome und das Bismutatome die Eckpositionen besetzen. Die Bi-O-Bindungslängen liegen im Bereich zwischen 2.003(14) und 2.054(16) Å und sind damit von der gleichen Größenordnung

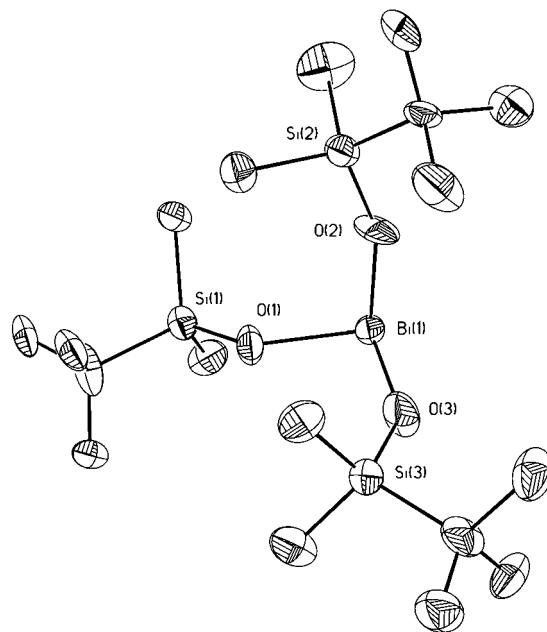


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** (thermische Schwingungsellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Es wurden zwei kristallographisch unabhängige Moleküle mit nahezu gleicher Struktur im Kristallgitter gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Bi(1)-O(1) 2.054(10), Bi(1)-O(2) 2.006(15), Bi(1)-O(3) 2.018(12), Si(1)-O(1) 1.615(12), Si(2)-O(2) 1.596(16), Si(3)-O(3) 1.595(13); O(1)-Bi(1)-O(2) 97.0(5), O(1)-Bi(1)-O(3) 96.9(5), O(2)-Bi(1)-O(3) 97.9(7), Si(1)-O(1)-Bi(1) 134.0(7), Si(2)-O(2)-Bi(1) 156.6(8), Si(3)-O(3)-Bi(1) 144.3(8).

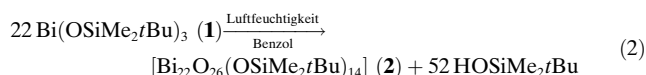
[*] D. Mansfeld, Dr. M. Mehring, Dr. M. Schürmann
Universität Dortmund
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
44221 Dortmund (Deutschland)
Fax: (49) 231-755-5048
E-mail: michael.mehring@uni-dortmund.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Fachbereich Chemie der Universität Dortmund und Prof. Klaus Jurkschat unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Molekülstruktur von **2** mit Atomnummierungen und eine Ansicht des $[\text{Bi}_{22}\text{O}_{26}]^{14+}$ -Strukturfragmentes mit einer Liste ausgewählter Bindungslängen und -winkel) sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

wie bei $\text{Bi}(\text{OSiPh}_3)_3(\text{thf})_3$ (2.04(1) Å)^[11] und $\text{Bi}(\text{OSiPh}_2t\text{Bu})_3$ (2.041(4)–2.062(4) Å).^[15] Die O-Bi-O-Bindungswinkel deuten mit Werten zwischen 94.0(5)° und 99.6(6)° auf einen starken s-Charakter des freien Elektronenpaares hin. Im Unterschied zu Bismutalkoxiden, die häufig über intermolekulare Bi...O-Bindungen aggregieren, ist **1** wegen der sterisch anspruchsvollen organischen Gruppen monomer. Hierzu sollte erwähnt werden, dass in $\text{Bi}(\text{OSiPh}_3)_3(\text{thf})_3$ die THF-Moleküle die Koordinationssphäre des Bismutatoms erweitern und dass $\text{Bi}(\text{OSiPh}_2t\text{Bu})_3$ durch die Ausbildung intermolekularer Bismut- π -Wechselwirkungen dimerisiert. Das Bismutsilanolat **1** kann bei einer Temperatur von 150°C im Vakuum (10^{-2} Torr) ohne Zersetzung verdampft werden und ist in organischen Lösungsmitteln wie THF, CHCl_3 , Ether, Benzol und Hexan löslich.

In Gegenwart von Luftfeuchtigkeit setzt die Hydrolyse von in Benzol gelöstem **1** langsam ein, und es entsteht der Bismutoxocluster $[\text{Bi}_{22}\text{O}_{26}(\text{OSiMe}_2t\text{Bu})_{14}]$ (**2**) [Gl. (2)]. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, wenn das Benzol langsam verdampft und nur Einkristalle gebildet werden. Wird die Hydrolyse durch den Zusatz von Wasser beschleunigt oder das Lösungsmittel zu schnell verdampft, so bildet sich ein amorpher, bislang nicht eindeutig charakterisierter Feststoff. Es sollte erwähnt werden, dass Einkristalle von **2** zusammen mit amorphem Feststoff nach der Hydrolyse von **1** in Isopropylalkohol erhalten wurden.



Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** in einer C_6D_6 -Lösung, die der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt wurde und aus der sich Einkristalle von **2** abgeschieden haben, zeigt ausschließlich Signale, die $t\text{BuMe}_2\text{SiOH}$ und nichtumgesetztem **1** zugeordnet werden können. Wir schließen daraus, dass die Umwandlung von **1** in **2** schnell und ohne Nebenprodukte verläuft. Der Cluster **2** hat eine Molmasse von 6851 g mol^{-1} und ist nahezu unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln, kann aber ohne Zersetzung in organischen Lösungsmitteln dispergiert werden.

Die Molekülstruktur von **2** besteht aus einem $[\text{Bi}_{22}\text{O}_{26}]^{14+}$ -Kern, der von einer hydrophoben Schicht von vierzehn $t\text{BuMe}_2\text{SiO}^-$ -Liganden umgeben ist (Abbildung 2). Acht Sauerstoffatome der Silanolatgruppen sind μ_2 - und sechs weitere μ_3 -verbrückend. Die Bi-O-Bindungslängen liegen im Bereich zwischen 2.126(9) und 3.347(11) Å und sind damit deutlich kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien von Bismut ($r_{\text{vdW}}(\text{Bi}) = 2.40 \text{ Å}$)^[18] und Sauerstoff ($r_{\text{vdW}}(\text{O}) = 1.50 \text{ Å}$).^[19] Der $[\text{Bi}_{22}\text{O}_{26}]^{14+}$ -Kern ist aus drei Schichten A, A' und B aufgebaut (Abbildung 3). Die symmetrieverknüpften Schichten A und A' bestehen aus sieben Bismutatom- und sechs μ_3 -verbrückenden Sauerstoffatomen. Zwei dieser Sauerstoffatome, O9 und O14, binden an zwei Bismutatom- aus der Schicht A und ein Bismutatom aus der Schicht B. Alle weiteren Sauerstoffatome der Schicht A sind ausschließlich an Bismutatom- dieser Schicht gebunden. Die Bindungen zwischen den Bismutatom- und den μ_3 -Sauerstoffatom- sind zwischen 2.037(8) und 2.655(8) Å lang, und die Summe der Bindungswinkel liegt unter der Annahme einer μ_3 -Verbrückung zwischen 355.8° und 358.4°. Es treten zusätzlich

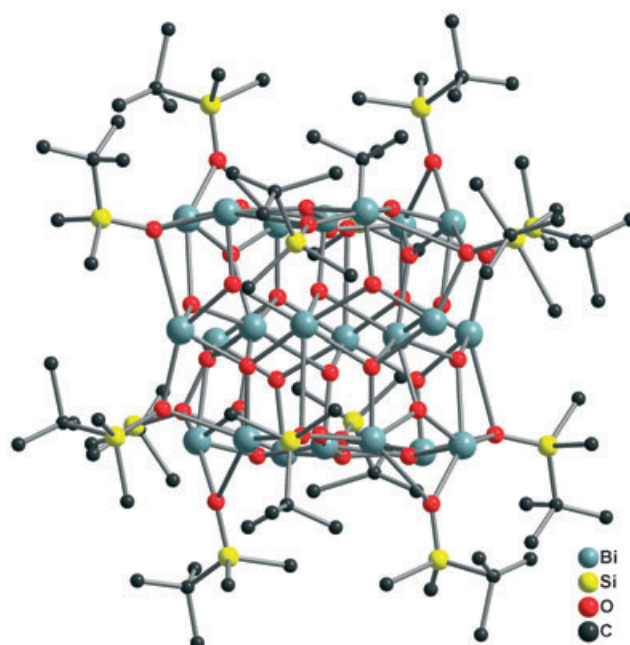


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2**; die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet.

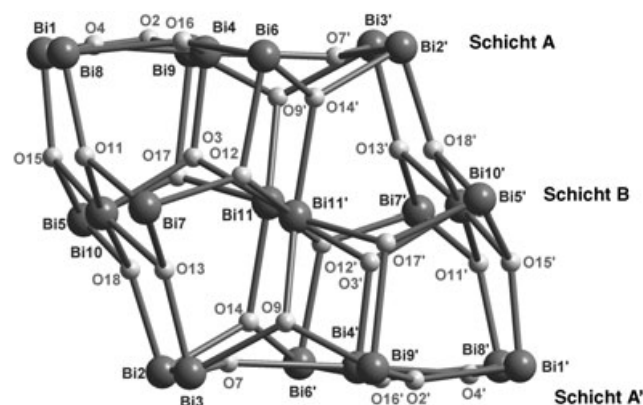


Abbildung 3. Ansicht des $[\text{Bi}_{22}\text{O}_{26}]^{14+}$ -Strukturfragments von **2**. Die Struktur ist aus drei Schichten mit sieben (Schicht A und A') und acht Bismutatom- (Schicht B) aufgebaut. Symmetrietransformationen: $a = -x + 1/2, -y + 1/2, -z$; typische Bindungslängen und -winkel: Bi-O 2.037(8)–2.655(8) Å; Bi-O-Bi 93.6(3)–138.2(4)°; O-Bi-O 67.5(3)–171.8(3)° (Details siehe Hintergrundinformationen).

einige Bismut-Sauerstoff-Abstände auf, die zwar geringfügig kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien sind, aber die μ_3 -Verbrückung nicht signifikant beeinflussen. Die Schicht B wird von acht Bismutatom- und vierzehn Sauerstoffatom- gebildet. Alle Sauerstoffatom- dieser Schicht koordinieren an zwei Bismutatom- der Schicht B und an ein Bismutatom der Schicht A oder A'. Unter der Annahme einer μ_3 -Verbrückung ist die Abweichung der Bindungswinkelsumme (Bi-O-Bi: 342.9–356.2°) vom Idealwert 360° in dieser Schicht größer als bei den Schichten A und A'. Die stärksten Abweichungen werden für die Sauerstoffatom- O3 und O3' gefunden (Bi-O-Bi: 342.9°), was sich auch in den Bindungslängen zeigt. Beobachtet werden zwei kurze Bi-O-Bindungen

von 2.112(9) und 2.157(7) Å, eine wesentlich längere Bindung von 2.835(8) Å sowie ein zusätzlicher langer Abstand von 3.036(9) Å, der kleiner ist als die Summe der Van-der-Waals-Radien von Bismut und Sauerstoff. Dies bedeutet, dass die Koordinationsgeometrie dieser Sauerstoffatome zwischen der einer μ_3 - und μ_4 -Verbrückung liegt. Die Bi-O-Abstände aller weiteren μ_3 -verbrückten Sauerstoffatome der Schicht B liegen im Bereich von 2.039(9) bis 2.481(9) Å. Die Sauerstoffatome O13 und O18 zeigen zwar zusätzlich Bi-O-Abstände, die unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien liegen (O18-Bi11 3.121(3) Å, O13-Bi11' 2.768(3) Å), jedoch weicht die Summe der Bindungswinkel nur geringfügig von 360° ab (Bi-O13-Bi 354.0°, Bi-O18-Bi 356.2°).

Das Bismut-Sauerstoff-Gerüst, das von Bi7, Bi10, Bi11 und den symmetrieäquivalenten Bismutatomen gebildet wird, ist mit β -Bi₂O₃ strukturell verwandt,^[20] auch wenn die Bindungslängen und -winkel stark abweichen. Die Gerüststruktur von **2** entspricht einer [Bi₂O₂]_n-Leiteranordnung, wie sie auch in β -Bi₂O₃ and α -Bi₂O₃ gefunden wird (Abbildung 4).

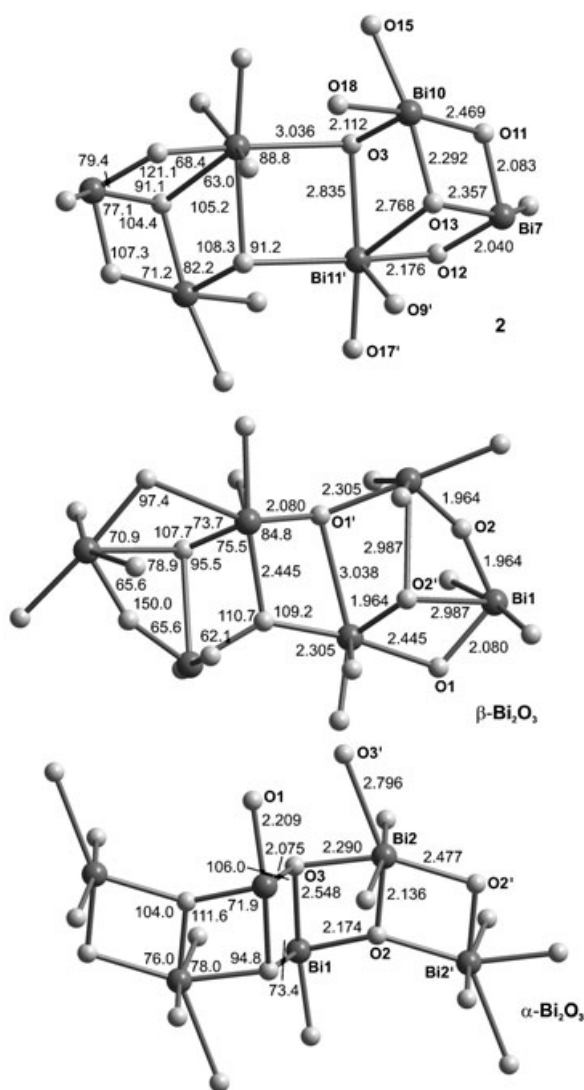


Abbildung 4. Vergleich der Bindungslängen [Å] und Winkel [°] im [Bi₂O₂]_n-Leiterfragment von **2**, β -Bi₂O₃ und α -Bi₂O₃.

Alternativ kann das Strukturfragment auch bestehend aus zwei dimerisierten Heterocubanstrukturen beschrieben werden, in denen jeweils eine Ecke nicht besetzt ist. Diese Bi₃O₄-Einheiten treten auch in β -Bi₂O₃, nicht jedoch in α -Bi₂O₃ auf. Die mittlere Bi-O-Bindungslänge in der [Bi₂O₂]_n-Einheit von **2** (2.42 Å) entspricht dem Wert für β -Bi₂O₃ (2.40 Å), doch einzelne Abstände weichen zwischen 0.11 und 0.96 Å voneinander ab. Ähnlich verhält es sich mit den Bi-O-Bi-Bindungswinkeln, die starke Unterschiede aufweisen.

Wir haben orientierende Untersuchungen zum thermischen Verhalten von **1** und **2** durchgeführt. Die Thermolyse im Temperaturbereich von 25 bis 700 °C führt zur Bildung von Bi₁₂SiO₂₀ (JCPDS 80-0627).^[21] In beiden Fällen lag der Kohlenstoffgehalt unterhalb der Nachweisgrenze. Die thermische Zersetzung zwischen 25 und 350 °C liefert β -Bi₂O₃ (JCPDS 78-1793) als einziges kristallines Produkt neben geringen Mengen an amorphem SiO₂. Bei Temperaturen knapp oberhalb von 400 °C reagiert das metastabile β -Bi₂O₃ mit dem SiO₂ zu Bi₁₂SiO₂₀.^[22] Im DTA-TG-Diagramm wird dieser Prozess durch einen exothermen Peak ohne zugehörigen Massenverlust angedeutet. Es wurde berichtet, dass die Thermolyse der Schichtverbindungen (BiO)₂(CO₃) und BiO(OMe) ebenfalls zu β -Bi₂O₃ führt, wogegen die Hydrolyse von Bi(OEt)₃ in Benzol α -Bi₂O₃ ergibt.^[20,23,24]

Wir haben über die Synthese und Charakterisierung des Bismutsilanolats Bi(OSiMe₂tBu)₃ (**1**) berichtet, das unzerlegt verdampft werden kann und in polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich ist. Diese Eigenschaften machen **1** zu einem guten Kandidaten für den Sol-Gel-Prozess und für die chemische Gasphasenabscheidung zur Herstellung von Bismutoxidmaterialien. Die partielle Hydrolyse von **1** führt zum Bismutoxidcluster [Bi₂₂O₂₆(OSiMe₂tBu)₁₄] (**2**). Der Cluster hat einen Durchmesser von etwa 2 nm und kann als ein silanolatüberdachtes „molekulares Bismutoxid“ betrachtet werden. Es ist eine mögliche Modellsubstanz für die Bildung und Oberflächenchemie von Metalloxid-Nanopartikeln. Bei der Thermolyse von **1** und **2** unterhalb von 350 °C wird metastabiles β -Bi₂O₃ gebildet. Die Molekülstruktur von **2** enthält das zentrale Strukturmotiv von β -Bi₂O₃ in seinem [Bi₂₂O₂₆]¹⁴⁺-Kern, was die Bildung von β -Bi₂O₃ auf molekularer Ebene erklärt. Bei höheren Temperaturen führt die Thermolyse von **1** und **2** zu einem Sillenit (Bi₁₂SiO₂₀), das wegen seiner elektrooptischen Eigenschaften und möglichen Verwendung als holographisches Speichermedium von großem Interesse ist.^[25]

Experimentelles

Synthese von 1: Eine Lösung von Bi(OrBu)₃^[12] (16.68 g, 38.88 mmol) in Toluol (100 mL) wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von tBuMe₂SiOH^[26] (15.47 g, 117.20 mmol) in Toluol (50 mL) versetzt. Die Lösung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, das Lösungsmittel und tBuOH werden im Vakuum bei 40 °C entfernt und der Rückstand wird in *n*-Pentan fast vollständig gelöst. Der Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum (10 mbar) bei 40 °C entfernt. Eine Kugelrohrdestillation des Rohproduktes (150 °C, 1.4 × 10⁻² mbar) liefert **1** (21.30 g, 91 %) in Form eines farblosen Feststoffs (Schmp. 63 °C). ¹H-NMR (200.13 MHz, C₆D₆): δ = 0.24 (s, 6H, SiCH₃), 1.06 ppm (s, 9H, CCH₃); ¹³C-NMR

(50.33 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.85$ ($SiCH_3$), 19.84 (CCH_3), 26.37 ppm (CCH_3); ^{29}Si -NMR (59.63 MHz, C_6D_6): $\delta = 13.7$ ppm; C,H-Analyse ber. (%) für $C_{18}H_{45}BiO_3Si_3$ (602.8): C 35.9, H 7.5; gef.: C 35.6, H 8.0; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2952$ (s), 2928 (s), 2893 (s), 2884 (s), 2855 (s), 2821 (w), 2799 (w), 2767 (w), 2735 (w), 2708 (w), 2645 (w), 1471 (s), 1463 (s), 1443 (w), 1434 (w), 1407 (m), 1387 (m), 1360 (m), 1254 (s), 1213 (w), 1091 (w sh.), 1040 (w sh.), 1006 (m sh.), 939 (s sh.), 880 (vs b.), 830 (s sh.), 769 (s), 671 (s), 666 (s), 576 (m sh.), 554 (s), 499 (s), 470 (m) cm^{-1} .

Synthese von **2**: $Bi(OSiMe_2tBu)_3$ (**1**, 10.20 g, 16.92 mmol) wird in Benzol gelöst, und durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit entsteht nahezu quantitativ der Bismutoxocluster **2**: $2C_6H_6$; Schmp. 108°C (Zersetzung). C,H-Analyse ber. (%) für $C_{96}H_{222}Bi_{12}O_{40}Si_{14}$ (7007.56): C 16.5, H 3.2; gef.: C 16.4, H 3.1; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3090$ (w), 3071 (w), 3034 (w), 2946 (s), 2922 (s), 2879 (s), 2851 (s), 2805 (w sh.), 2796 (w sh.), 2765 (w sh.), 2731 (w sh.), 2704 (w sh.), 2645 (w sh.), 1470 (s), 1462 (s), 1443 (m), 1429 (m), 1403 (m), 1386 (m), 1357 (m), 1327 (m), 1250 (s), 1209 (m), 1036 (w sh.), 1005 (m sh.), 909 (s b.), 826 (s), 813 (s), 784 (m sh.), 764 (s), 681 (m), 660 (s), 540 (vs b.), 475 (s b.) cm^{-1} .

Die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden mit den farblosen Kristallen von **1** ($0.02 \times 0.08 \times 0.04$ mm³) und **2**: $2C_6H_6$ ($0.12 \times 0.10 \times 0.06$ mm³) an einem Nonius-KappaCCD-Diffraktometer bei 173 K durchgeführt. Kristalldaten für **1**: $C_{18}H_{45}BiO_3Si_3$, $M = 602.79$ g mol⁻¹, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 13.452(3)$, $b = 10.0431(18)$, $c = 39.891(6)$ Å, $\beta = 90.891(6)^\circ$, $V = 5335.2(17)$ Å³, $Z = 8$, $\mu(Mo_{K\alpha}) = 6.757$ mm⁻¹, 9758 unabhängige Reflexe ($\theta_{min} = 2.95^\circ$, $\theta_{max} = 25.50^\circ$), davon 5141 mit $I \geq 2\sigma(I)$, $R_1 = 0.0817$, wR (alle Daten) = 0.2344. Differenzelektronendichte (Maximum/Minimum): 4.692/−1.964 e Å⁻³. Die hohe Restelektronendichte befindet sich in einem Abstand von 0.918 Å am Bismutatome Bi1. Nach der Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe und der Korrektur der Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte mit dem Programm SCALEPACK^[27] ($T_{min} = 0.774$, $T_{max} = 0.341$) wurde ein interner R -Wert von 0.128 erhalten. Kristalldaten für **2**: $2C_6H_6$: $C_{96}H_{222}Bi_{12}O_{40}Si_{14}$, $M = 7007.56$ g mol⁻¹, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 30.8244(10)$, $b = 22.4631(15)$, $c = 24.9469(5)$ Å, $\beta = 91.739(7)^\circ$, $V = 17265.1(17)$ Å³, $Z = 4$, $\mu(Mo_{K\alpha}) = 22.484$ mm⁻¹, 15700 unabhängige Reflexe ($\theta_{min} = 2.92^\circ$, $\theta_{max} = 25.45^\circ$), davon 7399 mit $I \geq 2\sigma(I)$, $R_1 = 0.0465$, wR (alle Daten) = 0.0829; Differenzelektronendichte (Maximum/Minimum): 2.308/−1.899 e Å⁻³. Nach der Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe und der Korrektur der Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte mit dem Programm SCALEPACK^[27] ($T_{min} = 0.346$, $T_{max} = 0.164$) wurde ein interner R -Wert von 0.069 erhalten. Zwei $SiMe_2tBu$ -Gruppen (C21-C36) und zwei tBu -Gruppen (C65, C66, C73-C76) wurden isotrop verfeinert. CCDC 243439 und CCDC 243440 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 29. Juli 2004

Stichwörter: Bismut · Clusterverbindungen · Hydrolyse · Materialwissenschaften · Silanolate

- [1] a) C. Limberg, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6112–6136; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5932–5954; b) C. Limberg, M. Hunger, W. Habicht, E. Kaifer, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3359–3365; c) R. K. Grasselli, J. D. Burrington, *Adv. Catal.* **1981**, *30*, 133–163; d) A. Castro, P. Begue, B. Jimenez, J. Ricote, R. Jimenez, J. Galy, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3395–3401; e) A. M. Beale, G. Sankar, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 146–153.
- [2] M. Hunger, C. Limberg, P. Kircher, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1171–1174; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1105–1108.

- [3] a) B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, W. Jo, *Nature* **1999**, *401*, 682–684; b) M. Schuisky, K. Kukli, M. Ritala, A. Harsta, M. Leskelä, *Chem. Vap. Deposition* **2000**, *6*, 139–145; c) W. F. Su, Y. T. Lu, *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *80*, 632–637; d) Y. Kageyama, T. Yoshida, Y. Mitsushima, K. Suzuki, K. Kato, *Integr. Ferroelectr.* **2001**, *36*, 173–181.
- [4] J. H. Thurston, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2014–2023.
- [5] a) C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott, J. F. Scott, *Nature* **1995**, *374*, 627–629; b) Y. Tsunoda, W. Sugimoto, Y. Sugahara, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 632–635.
- [6] a) J. H. Thurston, T. O. Ely, D. Trahan, K. H. Whitmire, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4407–4416; b) J. W. Pell, K. M. Delak, H. C. zur Loye, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1764–1770; c) *High Performance Pigments* (Hrsg.: H. M. Smith), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [7] A. Cabot, A. Marsal, J. Arbiol, J. R. Morante, *Sens. Actuators B* **2004**, *99*, 74–89.
- [8] a) K. H. Whitmire, *Chemtracts: Inorg. Chem.* **1995**, *7*, 167–181; b) S. Parola, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, S. Jagner, M. Hakansson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4631–4635; c) Y. Kim, H. K. Chae, K. S. Lee, W. I. Lee, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2317–2319; d) Y. T. Kim, C. Hwang, H. K. Chae, Y. K. Lee, W. I. Lee, Y. W. Dong, H. Yun, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, *19*, 301–304; e) E. P. Turevskaya, V. B. Berge, K. A. Vorotilov, A. S. Sigov, D. Benlian, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 889–893; f) F. Soares Carvalho, P. Thomas, J. P. Mercurio, B. Frit, S. Parola, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, *8*, 759–763.
- [9] a) J. H. Thurston, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4194–4205; b) P. A. Williams, A. C. Jones, M. J. Crosbie, P. J. Wright, J. F. Bickley, A. Steiner, H. O. Davies, T. J. Leedham, G. W. Critchlow, *Chem. Vap. Deposition* **2001**, *7*, 205–209.
- [10] a) M. A. Matchett, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 358–360; b) C. M. Jones, M. D. Burkart, K. H. Whitmire, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 466–467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 451–452; c) C. M. Jones, M. D. Burkart, R. E. Bachman, D. L. Serra, S. J. Hwu, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5136–5144; d) T. J. Boyle, D. M. Pedrotty, B. Scott, J. W. Ziller, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1959–1974; e) M.-C. Massiani, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J.-C. Daran, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 301–302; f) A. Haaland, H. P. Verne, H. V. Volden, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Acta Chem. Scand.* **1993**, *47*, 1043–1045; g) R. C. Mehrotra, A. K. Rai, *Indian J. Chem.* **1966**, *4*, 537; h) V. G. Kessler, N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 549–551; i) T. A. Hanna, G. Keitany, C. Ibarra, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2451–2455; j) C. M. Jones, M. D. Burkart, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1638–1639; k) M. Hunger, C. Limberg, P. Kircher, *Organometallics* **2000**, *19*, 1044–1050; l) S. Parola, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, C. Bois, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 737–739; m) J. W. Pell, W. C. Davis, H. C. zur Loye, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5754–5755; n) N. N. Sauer, E. Garcia, R. Ryan, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, *180*, 921–924; o) K. H. Whitmire, C. M. Jones, M. D. Burkart, J. C. Hutchinson, A. L. McKnight, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *271*, 149–154; p) S. C. James, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, U. Weckenmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4159–4161.
- [11] M.-C. Massiani, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J.-C. Daran, *Polyhedron* **1991**, *10*, 437–445.
- [12] W. J. Evans, J. J. H. Hain, J. W. Ziller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1628–1629.
- [13] a) J. L. Jolas, S. Hoppe, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3335–3340; b) K. H. Whitmire, S. Hoppe, O. Sydora, J. L. Jolas, C. M. Jones, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 85–97; c) M. Veith, E.-C. Yu, V. Huch, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 26–32.

- [14] a) H. Schmidbaur, M. Bergfeld, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 363, 84–88; b) K. W. Terry, K. Su, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *Polyhedron* **1998**, 17, 891–897.
- [15] D. Mansfeld, M. Mehring, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1795–1797.
- [16] K. G. Caulton, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 969–995.
- [17] M. Baier, P. Bissinger, J. Blümel, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 947–950.
- [18] N. C. Norman, *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*, Blackie, London, **1998**.
- [19] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.
- [20] S. K. Blower, C. Greaves, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, 44, 587–589.
- [21] Die DTA-TG-Diagramme von **1** und **2** wurden unter Argon mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 6 K min^{-1} in zwei Temperaturbereichen aufgenommen, und die Produkte wurden analysiert. 1) 25–350 °C (XRD, EDX); 2) 25–700 °C (XRD, EDX, Analyse ber. (%) für $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$: Bi 87.8, Si 1.0; gef. (**1**): Bi 87.2, Si 1.0; gef. (**2**): Bi 86.3, Si 0.8; der Kohlenstoffgehalt lag jeweils unterhalb der Nachweisgrenze).
- [22] a) B. Aurivillius, L. G. Sillen, *Nature* **1945**, 155, 305–306; b) H. S. Horowitz, A. J. Jacobson, J. M. Newsam, J. T. Lewandowski, M. E. Leonowicz, *Solid State Ionics* **1989**, 32/33, 678–690.
- [23] F. Reifler, H. R. Oswald, R. A. Gubser, C. Baerlocher, A. Reller, *Solid State Ionics* **1996**, 84, 283–291.
- [24] E. P. Turevskaya, V. B. Bergo, M. I. Yanovskaya, N. Ya. Turova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1996**, 41, 695–699.
- [25] a) H. Vogt, K. Buse, H. Hesse, E. Kratzig, R. R. Garcia, *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 3167–3173; b) M. Valant, D. Suvorov, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, 84, 2900–2904; c) P. S. Aithal, P. P. Kiran, D. N. Rao, *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **2000**, 9, 217–225.
- [26] S. Sieburth, W. Mu, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 7584–7586.
- [27] Z. Otwinowski, W. Minor in *Macromolecular Crystallography, Part A*, Vol. 276 (Hrsg.: C. W. Carter, Jr., R. M. Sweet), Academic Press, New York, **1997**, S. 307–326.