

Synthese und Untersuchung niedervalenter Zinnverbindungen

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Roman Kimmich

aus Bietigheim-Bissingen

Tübingen

2025

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls
Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:	31.07.2025
Dekan:	Prof. Dr. Thilo Stehle
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Andreas Schnepf
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Hermann A. Mayer

„Der Spaß muss das Tun bestimmen.“

Reinhold Messner

Inhaltsverzeichnis

1	Das Element Zinn	1
1.1	Gewinnung und Eigenschaften	2
1.2	Die Halogenide der 14. Gruppe	4
1.2.1	Zinn(IV)-Halogenide	5
1.2.2	Zinn(II)-Halogenide.....	5
1.2.3	Zinn(I)-Halogenide	6
1.2.3.1	Präparative Co-Kondensationstechnik.....	7
2	Clusterverbindungen	10
2.1	Definition von Clusterverbindungen.....	11
2.1.1	Definition nach Cotton	11
2.1.2	Definition nach Schnöckel.....	12
2.2	Der metalloide Cluster als Modellsystem	14
2.3	Darstellung metalloider Clusterverbindungen des Zinns	14
2.3.1	Reduktive Eliminierung.....	15
2.3.2	Reduktive Kupplung.....	16
2.3.3	Disproportionierungsreaktion	17
2.3.4	Darstellung metalloider Cluster über die Disproportionierungsreaktion	18
2.3.4.1	Folgereaktionen metalloider Zinncluster	21
3	Motivation und Zielsetzung der Synthese metalloider Zinncluster	22
4	Ergebnisse der Co-Kondensationsumsätze	23
4.1	Verwendete Sn(I)-Lösungen	23
4.2	Metalloide Clusterverbindungen.....	23
4.2.1	Der metalloide Cluster $\text{Sn}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6$	23
4.2.2	Die metalloiden Cluster $[\text{Na}(\text{tmeda})\text{Sn}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6]$ und $[\text{Na}(\text{tmeda})_2\text{Sn}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6]$	26
4.2.3	Der metalloide Cluster $\text{Sn}_8(\text{Si}(\text{TMS})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3)_6$	28
4.2.4	Die metalloiden Cluster $\text{Sn}_8(\text{Si}^*)_6$ und $[\text{K}(\text{tol})\{[18]\text{Krone-6}\}]_2\text{Sn}_8(\text{Si}^*)_6$	31
4.2.4.1	Vergleich der metalloiden Cluster des Typs $[\text{Sn}_8\text{R}_6]^x$ ($x = 0, 1-, 2-$).....	33
4.3	Zusammenfassung.....	35
5	Darstellung metalloider Cluster ausgehend von Sn(II)-Vorstufen	37
5.1	Metalloide Clusterverbindungen.....	37
5.1.1	Der metalloide Cluster Sn_{15}R_6	37
5.1.2	Der metalloide Cluster Sn_{14}R_6	41
5.1.2.1	Untersuchung der Bildung von 33	42
5.1.3	Der metalloide Cluster $[\text{Sn}_{10}(\text{Si}^i\text{Pr}_3)_6]^{2-}$	44
5.2	Zusammenfassung.....	48

6	Stannylene und Distannene	50
6.1	Stannylene	50
6.2	Distannene und andere Doppelbindungssysteme der Gruppe 14	51
7	Motivation und Zielsetzung der Synthese und Untersuchung von Distannenen	54
8	Ergebnisse und Untersuchungen zum Distannen $\text{Sn}_2(\text{TIPS})_4$	55
8.1	Synthese und Strukturdiskussion	55
8.2	Untersuchung der Struktur der Doppelbindung in der Gasphase, in Lösung und im Festkörper	57
8.3	Reaktion unter Oxidation des Zinns	61
8.3.1	Reaktion mit TMS-Azid	62
8.3.2	Reaktion mit 2,3-Dimethylbutadien	64
8.3.3	Reaktion mit den Chalkogenen	66
8.3.4	Reaktion mit CS_2	70
8.4	Reaktionen unter Reduktion des Zinns	75
8.4.1	Die Metallcluster Sn_7R_8 und Sn_8R_8	75
8.5	Zusammenfassung	79
9	Ergebnisse zu einem \mathcal{S}-heterozyklischen Carben	81
9.1	X,X -heterozyklische Carbene	81
9.2	Abfangreaktionen eines \mathcal{S} -heterozyklischen Carbens	82
9.3	Das SHC 59 als Ligand und Reagenz in der Komplexchemie	84
9.3.1	Reaktion von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd-CS}_2$ mit dem Distannen 44	85
9.3.2	Reaktion von $(\text{DPPE})\text{Pd-CS}_2$ mit dem Distannen 44	101
9.4	Zusammenfassung	105
10	Zusammenfassung der Arbeit	107
11	Experimentalteil	112
11.1	Analytisches Vorgehen	112
11.2	Synthesevorschriften	115
11.2.1	Synthese von tBu_3SiBr und $\text{NaSi}^i\text{tBu}_3$	115
11.2.2	Synthese von $\text{Sn}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6$ (22)	115
11.2.3	Synthese von $[\text{Na}(\text{tmeda})]\text{Sn}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6$ $[\text{Na}(\text{tmeda})]_2\text{Sn}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6$ (25)	116
11.2.4	Synthese von $(\text{TMS})_3\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3$	116
11.2.5	Synthese von KSi^*	117
11.2.6	Synthese von $\text{Sn}_8(\text{Si}^*)_6$ (26)	117
11.2.7	Synthese von $\text{Sn}_8(\text{Si}^*)_6$ $[\text{K}(\text{tol})\{[18]\text{Krone-6}\}]_2\text{Sn}_8(\text{Si}^*)_6$ (29)	118
11.2.8	Synthese von $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$	118
11.2.9	Synthese von $\text{Li}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3) \cdot 3 \text{ THF}$	119

11.2.10	Synthese von $\text{Sn}_{15}\text{Hyp}_6$ (30) und $\text{Sn}_{15}\text{Hyp}_6\text{Sn}_{14}\text{Hyp}_6$ (33)	119
11.2.11	Synthese von KSiPr_3	120
11.2.12	Synthese von $[\text{K}(\text{THF})_2([\text{18}]\text{Krone-6})_2\text{Sn}_{10}(\text{SiPr}_3)_6]$ (34)	120
11.2.13	Synthese von $\text{Sn}_2(\text{SiPr}_3)_4$ (44)	121
11.2.14	Synthese von $(\text{TIPS})_4\text{Sn}_2\text{N}(\text{TMS})$ (49)	121
11.2.15	Synthese von $(\text{TIPS})_4\text{Sn}_2\text{C}_6\text{H}_{10}$ (52)	122
11.2.16	Synthese von $[(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{SnS}]_2$ (54)	122
11.2.17	Synthese von $[(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{SnSe}]_2$ (55)	123
11.2.18	Synthese von $[(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{SnTe}]_2$ (56)	123
11.2.19	Synthese von $[(\text{TIPS})_4\text{Sn}_2\text{S}_2\text{C}]_2$ (57)	124
11.2.20	Synthese von $\text{Sn}_7(\text{SiPr}_3)_8$ (60)	124
11.2.21	Synthese von $[(\text{TIPS})_4\text{Sn}_2\text{S}_2\text{C}]\text{-BCF}$ (62)	125
11.2.22	Synthese von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{CS}_2)$ (63)	125
11.2.23	Synthese von $\text{SHC-Pd}(\text{CS}_2(\text{Sn}(\text{TIPS})_2)_2)$ (64)	126
11.2.24	Synthese von $[(\text{TIPS})_4\text{Sn}_2\text{S}_2\text{C}]\text{-Sn}(\text{TIPS})_2$ (65)	126
11.2.25	Synthese von $\text{NHC-Sn}(\text{TIPS})_2$ (67)	127
11.2.26	Synthese von $(\text{dppe})\text{Pd}(\text{CS}_2)$ (68)	128
12	Anhang	129
12.1	Daten zur Kristallstrukturanalyse	129
12.2	Daten zur EDX-Messung	139
12.3	Daten zu Absorptionmessungen	141
12.3.1	Absorptionsspektrum von 64 gemessen in <i>n</i> -Pentan	141
12.4	Daten zu quantenchemischen Rechnungen	141
12.4.1	Berechnetes Absorptionsspektrum von 44A	141
12.4.2	Berechnetes Absorptionsspektrum von 44B	142
12.4.3	Energiediagramm zum Mechanismus der Bildung von 49	142
12.5	Abkürzungsverzeichnis	144
12.6	Abbildungsverzeichnis	146
12.7	Tabellenverzeichnis	149
12.8	Erklärung zur geteilten Erstautorenschaft	150
12.9	Literaturverzeichnis	151
12.10	Publikationsliste	163
12.11	Tagungsbeiträge	164
12.12	Lebenslauf	165
12.13	Danksagung	166

Vorbemerkungen

Einige Inhalte und grafische Abbildungen dieser Arbeit wurden bereits in abgeänderter Form publiziert. Dabei handelt es sich um folgende Veröffentlichungen:

1. „*Synthesis and Investigation of a Soluble Distannene with no Trans-Bent Angle or Twisting in the Solid-State*“
Roman Kimmich, Ralf H. Kern, Markus Strienz, Aylin Koldemir, Klaus Eichele, Rainer Pöttgen, Lars Wesemann, Andreas Schnepf, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202400209.
2. „*Overview and perspectives on metalloid tin cluster chemistry*“
Roman Kimmich, Andreas Schnepf, *Dalton Trans.* **2024**, *53*, 17429-17436.
3. „*Capture of an in situ Formed Distanna-S-Heterocyclic Carbene*“
Roman Kimmich, Ralf H. Kern, Markus Strienz, Hartmut Schubert, Claudio Schrenk, Klaus Eichele, Lars Wesemann, Andreas Schnepf, *Inorg. Chem.* **2025**, *64*, 6793-6804.

Beiträge weiterer Personen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Kooperation mit weiteren Personen gearbeitet. Ralf H. Kern sowie Prof. Dr. Lars Wesemann aus dem Arbeitskreis Wesemann der Universität Tübingen, Institut für Anorganische Chemie. Aylin Koldemir sowie Prof. Dr. Rainer Pöttgen aus dem Arbeitskreis Pöttgen der Universität Münster, Institut für Anorganische und Analytische Chemie. Es sind ebenfalls Ergebnisse enthalten, welche im Rahmen eines Modulpraktikums von Paul Winkler („Syntheseoptimierung und Reaktivität von $\text{Sn}_2(\text{TIPS})_4$ “) und Anja Boborzi („Untersuchung von SnCl -Lösungen und die Synthese von $\text{Sn}_2(\text{TIPS})_4$ “) erhalten wurden. Die Ergebnisse des Modulpraktikums von Jannik Barth („Darstellung und Untersuchung metastabiler $\text{Sn}(\text{I})$ -Lösungen unter Verwendung von Alkylsubstituenten und Donormolekülen“) haben zum besseren Verständnis der Arbeit beigetragen.

1 Das Element Zinn

Die geschichtliche Relevanz des Elements Zinn wird daran deutlich, dass bereits vor knapp 7000 Jahren zinnhaltige Mineralien abgebaut und zur Herstellung von Zinnbronzen verwendet wurden.^[1] Um die härtere und beständigere Bronzelegierung herzustellen, wird dem weichen, niedrigschmelzenden Kupfer Zinn zugemischt. Die Darstellung solcher Legierungen gilt als einer der großen Fortschritte der Menschheit und leitete nach und nach weltweit das Bronzezeitalter ein. Die älteste Zinnbronze wurde im heutigen Serbien gefunden und auf das Jahr 4650 v. Chr. datiert.^[2] Durch die Verwendung des Zinns als Metall in der Legierung Bronze kann der Abbau und die Verwendung von Zinn in vielen Ländern auf eben diesen Zeitraum festgesetzt werden. Aus dem folgenden Jahrtausend stammende Artefakte konnten insbesondere in Mesopotamien und Anatolien geborgen und untersucht werden.^[2] Erst im Jahr 2200 v. Chr. begann die Bronzezeit in Westeuropa und dauerte bis ins Jahr 800 v. Chr. an.^[3] Aufgrund der weltweiten Verwendung von Zinnbronzen sind der Abbau und Ursprung der zinnhaltigen Erze historisch nicht auf einen Ort festzusetzen, sondern müssen als Gesamtsystem über viele Regionen betrachtet werden.^[3] Meist wurde Bronze verwendet, um metallische Gegenstände wie Schmuck, Töpfe und Waffen zu fertigen, wobei Zinn unabdingbar war.^[4] Während Kupfer in der Natur auch gediegen vorkommt, liegt Zinn nur als Mineral vor. Dabei ist das am häufigsten auftretende Mineral der Zinnstein (Kassiterit) mit der chemischen Zusammensetzung SnO_2 .^[5] Zur Darstellung von Bronze wurde vermutlich Kassiterit der Kupferschmelze zugesetzt, um den gewünschten Zinnanteil zu erhalten.

Ab dem 19. Jahrhundert wurde Zinn hauptsächlich in der Herstellung von Weißblech verwendet, welches aufgrund der geringen Toxizität des Zinns bis heute in der Lebensmittelindustrie als Verpackungsmaterial eingesetzt wird. Dabei wird ein dünn gewalztes Stahlblech mit Zinn beschichtet, um den Stahl vor Korrosion zu schützen.^[6] Aufgrund des inerten Charakters findet Zinn ebenfalls Anwendung als Zinnblech, welches aus reinem Zinn oder dessen Legierungen mit sehr hohen Zinnanteilen besteht.^[7] Mit dem vom elektronischen Fortschritt geprägten 20. und 21. Jahrhundert geht die Verwendung von Zinn als Lötzinn in der Elektronikindustrie einher. Die Verwendung als Lötzinn macht heute den größten Anteil des produzierten Zinns aus. Weniger ins Gewicht fallen unter anderem zinnhaltige Chemikalien, sowie das noch immer verwendete Weißblech.

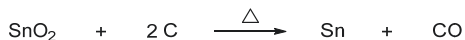
1.1 Gewinnung und Eigenschaften

Um das Vorhandensein zinnhaltiger Mineralien zu verstehen, muss die Entstehung der Erdkruste betrachtet werden. Untersuchungen zur Bildung zinnhaltiger Materialien erklären sich den Ursprung solcher damit, dass das Element Zinn in saurem Magma in Form von Fluoriden und Bromiden mittransportiert wurde. Bei Kontakt mit Wasser hat sich im Folgenden der wasserunlösliche Kassiterit abgeschieden (**Schema 1**).^[5]



Schema 1: Bildung von Kassiterit bei der Reaktion von SnF_4 mit Wasser.

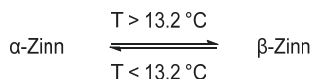
Das bei diesem Vorgang frei werdende HF -Gas reagierte mit benachbartem Gestein, weshalb Zinnlagerstätten häufig in unmittelbarer Nähe von fluoridhaltigen Mineralien gefunden werden.^[8] Metallisches Zinn wird im Folgenden durch Reduktion des SnO_2 mit Kohle gewonnen (**Schema 2**).^[8]



Schema 2: Reduktion von SnO_2 mit Kohlenstoff zur Darstellung von Rohzinn.

Bei diesem Prozess wird die Temperatur dauerhaft geringfügig über dem Schmelzpunkt von Zinn gehalten (232 °C). Durch den relativ niedrigen Schmelzpunkt des Zinns kann es als flüssiges Metall abgetrennt werden, während Verunreinigungen ungelöst zurückbleiben.^[4] Das nach **Schema 2** erhaltene Rohzinn kann im Anschluss über die Methode der Feuerraffination mit einer Reinheit von bis zu 99,85% gewonnen werden. Dieser Reinheitsgrad ist für die meisten Anwendungen ausreichend.^[9] Zur Darstellung von hochreinem Zinn (ca. 99,999%) wird das Rohzinn elektrolytisch abgeschieden.^[9] Ein nicht unwesentlicher Anteil von hochreinem Zinn wird durch Recycling von Weißblechabfällen gewonnen. Dabei wird das im Weißblech enthaltene Zinn gelöst und anschließend elektrolytisch aufgearbeitet.^[10]

Historisch wurde Zinn ebenfalls zur Darstellung von Orgelpfeifen verwendet. Dabei wurde jedoch außer Acht gelassen, dass elementares Zinn bei Temperaturen < 13,2 °C einen Phasenübergang von metallischem, „weißem“ β -Zinn zum nichtmetallischen, „grauen“ α -Zinn durchläuft (**Schema 3**).



Schema 3: Phasenübergang vom α -Zinn zum β -Zinn bei einer Temperatur von 13,2 °C.

Die schlecht isolierten Kirchengebäude unterschritten besonders in den kalten Monaten die Phasenumwandlungstemperatur. Dadurch sind die verbauten Orgelpfeifen mit der Zeit unbrauchbar geworden (**Abbildung 1**). Die Ursache dafür findet sich in den Festkörperstrukturen des Zinns und wir im Folgenden erläutern.

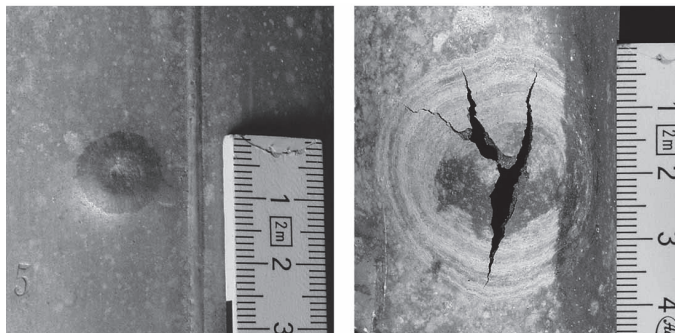


Abbildung 1: Auswirkungen der Zinnpest auf Orgelpfeifen der Müllverstedt Orgel (1890).^[11]

β -Zinn kristallisiert in einem tetragonal innenzentrierten Gitter (tI) und zeigt eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung auf (**Abbildung 2, B**). Die interatomaren Sn–Sn–Abstände sind $4 \times 301,6$ pm und $2 \times 317,5$ pm.^[12] α -Zinn kristallisiert in einem kubischen Diamantgitter (fcc) und ist im Gegensatz zum β -Zinn ein Halbleiter. Die tetraedrisch angeordneten Zinnatome um jedes weitere Zinnatom im α -Zinn zeigen Sn–Sn–Abstände von 281,0 pm (**Abbildung 2, A**).^[12] Im Vergleich zum α -Zinn ($\delta = 5,75$ g/cm³) besitzt β -Zinn eine höhere Dichte von $\delta = 7,31$ g/cm³, weshalb sich das Volumen beim erwähnten Phasenübergang (β -Zinn \rightarrow α -Zinn) um 27% vergrößert.^[13] Durch die Phasenumwandlung und der daraus resultierenden Volumenzunahme werden Gebrauchsgegenstände aus Zinn zerstört.

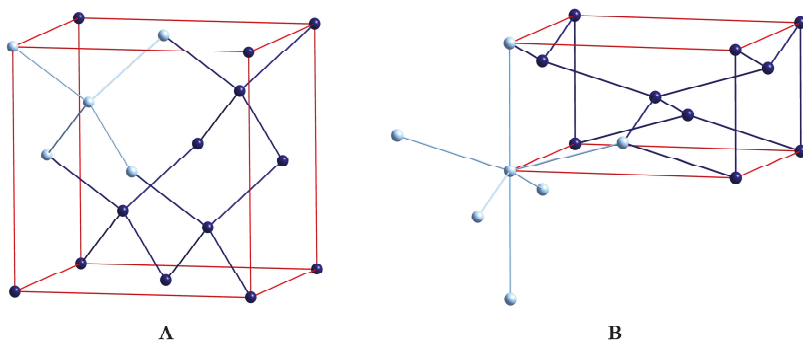


Abbildung 2: Vergleich der Elementarzellen von grauem α -Zinn^[14] (A) und weißem β -Zinn^[15] (B). In hellblau sind die Koordinationspolyeder der jeweiligen Konformation eingezeichnet.

Durch gebildete Kristallisationskeime des α -Zinns bei Temperaturen $< 13\text{ °C}$ wird der sonst langsam ablaufende Phasenübergang zum β -Zinn katalysiert.^[16] Nach und nach wandelt sich das gesamte Material um und wird als sprödes, graues α -Zinn abgeschieden. Aufgrund der stetig fortschreitenden Umwandlung wird dieses Phänomen als Zinnpest bezeichnet.^[11, 17]

Neben den Normaldruckmodifikationen α -Zinn und β -Zinn kann bei hohen Temperaturen und hohen Drücken eine dritte Modifikation, das γ -Zinn, erhalten werden.^[18] Diese Modifikation kristallisiert in einem rhombischen Gitter. Bei Drücken von größer $45 \pm 5\text{ GPa}$ liegt zudem eine kubisch innenzentrierte (bcc) Phase vor.^[19]

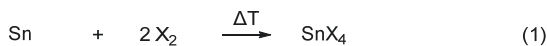
1.2 Die Halogenide der 14. Gruppe

In der Natur finden sich die Homologen Kohlenstoff, Silizium, Germanium und Zinn als vierwertige Verbindungen wieder. Im Unterschied dazu kann Blei ausschließlich in Blei(II)-Verbindungen gefunden werden. Die Stabilität der zweiwertigen Oxidationsstufe nimmt in der 14. Gruppe vom Kohlenstoff zum Blei stark zu. Dieses Verhalten kann durch den *inert-pair*-Effekt erklärt werden, nach welchem die s-Elektronen der höheren Homologen mit höherer Hauptquantenzahl einer erhöhten effektiven Kernladung unterliegen und eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern besitzen. Sie werden energetisch abgesenkt und stehen dadurch schlechter für Bindungen und Ionisierung zur Verfügung. Umgekehrt verhält es sich mit der vierwertigen Oxidationsstufe. Hier nimmt die Stabilität vom Kohlenstoff zum Blei ab. Im Gegensatz zum Blei finden sich in der Natur deshalb hauptsächlich Sn(IV)- bzw. Ge(IV)-Verbindungen, identisch zum Kohlenstoff und Silizium.^[10] Aufgrund dieser Eigenschaft können Zinn(II)-Verbindungen, wie zum Beispiel SnCl_2 , unter Oxidation des Zinns, als

Reduktionsmittel eingesetzt werden.^[10] Sowohl die zweiwertigen als auch die vierwertigen Zinnhalogenide reagieren als Lewis-Säuren und neigen zur Komplexbildung mit Anionen (besonders mit Halogeniden). Außerdem sind sie in der Lage, Lewis-Paare mit neutralen Donoren zu bilden.^[10]

1.2.1 Zinn(IV)-Halogenide

Die vierwertigen Zinnhalogenide SnX_4 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) können durch die Reaktion des Elements oder durch eine Reaktion des Oxids (SnO_2) mit den Halogenen (**Schema 4, 1**), bzw. mit Halogenwasserstoffen (**Schema 4, 2 und 3**), dargestellt werden.^[20] Die Reaktionen mit Cl_2 , Br_2 und I_2 verlaufen bereits bei Raumtemperatur oder leicht erhöhten Temperaturen, wohingegen die Reaktion mit Fluorgas (F_2) erst bei hohen Temperaturen stattfindet.^[20] Alternativ kann das Tetrafluorid durch Reaktion des SnCl_4 mit HF synthetisiert werden.^[20]



Schema 4: Darstellung der vierwertigen Zinnhalogenide ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

In der Gasphase liegen die Tetrahalogenide als isoliert voneinander vorliegende Tetraeder vor.^[10] Diese Struktur bleibt im Festkörper für die Halogenide Chlorid,^[21] Bromid^[22] und Iodid^[23] erhalten. Die Strukturen können durch die Lage der Halogen- und Zinnatome im Gitter unterschieden werden. Während die Halogenatome im SnI_4 eine kubisch dichte Kugelpackung ausbilden, bilden die Bromid-Ionen im SnBr_4 eine verzerrte hexagonal dichte Kugelpackung aus.^[22] In jeweils 1/8 der Tetraederlücken befinden sich die Zinnatome. SnF_4 kristallisiert in einem tetragonalen Kristallsystem und bildet eine Schichtstruktur aus eckenverknüpften SnF_6 -Oktaedern aus.^[24] Hierbei sind die Oktaeder über die in der Ebene liegenden F-Atome verknüpft. Dadurch kommt es zu unterschiedlichen Sn–F-Bindungslängen der äquatorialen Sn–F-Bindung im Vergleich zur axialen Sn–F-Bindung.^[25]

1.2.2 Zinn(II)-Halogenide

Die Darstellung der Dihalogenide ist vergleichbar mit der Darstellung der Tetrahalogenide. Durch Oxidation mit den Halogenen können die Dihalogenide direkt aus den Elementen synthetisiert werden (**Schema 5, 1**).^[10] Äquivalent zu den Tetrahalogeniden können auch die Dihalogenide aus dem entsprechenden Sn(II)O durch den Umsatz mit Halogenwasserstoffen gebildet werden (**Schema 5,**

3).^[10] Außerdem kann elementares Zinn durch eine Reaktion mit den Halogenwasserstoffen unter Reduktion des Protons oxidiert werden (**Schema 5, 2**), wodurch sich neben dem Dihalogenid Wasserstoff bildet. Zusätzlich ist es möglich, die Dihalogenide durch Reduktion der Tetrahalogenide unter Eliminierung von X_2 ($X = F, Cl, Br, I$) zu erhalten (**Schema 5, 4**).^[10]



Schema 5: Darstellung der zweiwertigen Zinnhalogenide ($X = F, Cl, Br, I$).

Im Gegensatz zu den Tetrahalogeniden liegen die Dihalogenide SnX_2 ($X = F, Cl, Br, I$) in der Gasphase als gewinkelte Moleküle separiert voneinander vor.^[10] Im Festkörper finden sich dagegen polymerartige Kettenmotive der Form $(\text{SnX}_2)_n$. Abhängig vom Halogenid variiert die Art der Polymerisierung und die Umgebung der Zinnatome. Für die Bromide und Chloride liegt jeweils eine schichtartige Struktur vor, bei der sechs Zinnatome ein verzerrtes trigonales Prisma aufspannen, welches von drei weiteren Zinnatomen überkappt wird.^[26] SnI_2 ^[27] und SnF_2 ^[28] bilden komplexere Strukturen mit unterschiedlichen Anordnungen von Zinn- und Halogenatomen aus.

1.2.3 Zinn(I)-Halogenide

Neben den einfach zugänglichen Sn(II)- und Sn(IV)-Halogeniden ist die Synthese von Sn(I)-Halogeniden nur mit einem höheren Aufwand möglich. Während SnCl zuerst nur spektroskopisch in einer Matrix nachgewiesen werden konnte,^[29] wurde ein synthetisch präparativer Zugang für Sn(I)-Halogenide durch Schnepf *et al.* entwickelt.^[30] Sn(I)X ($X = Cl, Br$) ist bei Temperaturen von $> -78^\circ\text{C}$ nicht beständig und tendiert zur Disproportionierung in das höher oxidierte Halogenid (Sn(II)X_2) und zum elementaren Zinn (Sn(0)) (**Schema 6**). Im Gegensatz dazu ist Ge(I)Br gegenüber der Disproportionierung bis zu Temperaturen von 90°C beständig.^[31]



Schema 6: Disproportionierungsreaktion der Sn(I)X-Verbindungen ($X = Cl, Br$).

Um geeignete Bedingungen für einen synthetischen Zugang von beispielsweise SnBr , ausgehend von der Reaktion des Metalls mit HBr , zu erhalten, wurden zu Beginn quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Dazu wurden aus den bekannten Partialdrücken und den rechnerisch bestimmten

thermodynamischen Daten die Partialdrücke der gasförmigen Verbindungen des Reaktionssystems berechnet und in Abhängigkeit der Temperatur abgebildet (**Abbildung 3**). Nach den theoretischen Berechnungen liegt bei einer Temperatur von ca. 1650 K in der Gasphase ein 33-facher Überschuss des einwertigen Halogenids gegenüber SnBr_2 vor.^[30]

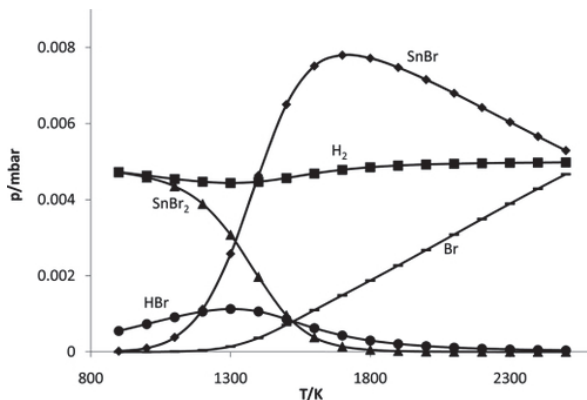


Abbildung 3: Partialdrücke der im Reaktionssystem $\text{Sn} + \text{HBr}$ vorliegenden Verbindungen aufgetragen gegen die Temperatur.^[30]

Diese harschen Reaktionsbedingungen können durch die präparative Co-Kondensationstechnik realisiert werden, wodurch die Darstellung subvalenter Zinn(I)-Halogenide möglich wird.^[32]

1.2.3.1 Präparative Co-Kondensationstechnik

Bei der Co-Kondensationstechnik handelt es sich um eine Matrixisolationstechnik. Dabei wird sich zu Nutze gemacht, dass Hochreaktivteilchen in einer inerten Matrix (je nach Anwendung können das Lösungsmittel oder Gase sein) ausgefroren und so zugänglich gemacht werden können. Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau zur präparativen Co-Kondensationstechnik wird in einer im Arbeitskreis Schnepf selbst gebauten Apparatur durchgeführt. Der Aufbau der Apparatur ist in **Abbildung 4** abgebildet und wird im Folgenden detaillierter erklärt. Das Reaktionsgefäß besteht aus einer Edelstahlglocke, welche hängend an die Apparatur montiert wird. Dadurch besteht die Möglichkeit, die Glocke von außen mit flüssigem Stickstoff oder Trockeneis zu kühlen. Innerhalb der Glocke wird der Reaktor angebracht, in welchem die eigentliche Reaktion ($\text{Sn} + \text{HX}$) abläuft. Angeschlossen an den Reaktor ist der Gastrakt, durch welchen ein Reaktivgas eingeleitet werden kann. Dabei kann der Gasfluss und damit die eingeleitete Gasmenge kontrolliert werden. An das Reaktionsgefäß ist zusätzlich der Lösungsmitteltrakt angeschlossen, durch welchen während der Reaktion ein Lösungsmittel-Donor-

Gemisch (Material zur Ausbildung der Matrix) eingeleitet werden kann. Das Gesamtsystem ist an ein Pumpensystem aus Vorpumpe (Drehschieberpumpe) und Öldiffusionspumpe angeschlossen, welche den Innenraum der Apparatur auf den benötigten Reaktionsdruck evakuieren.

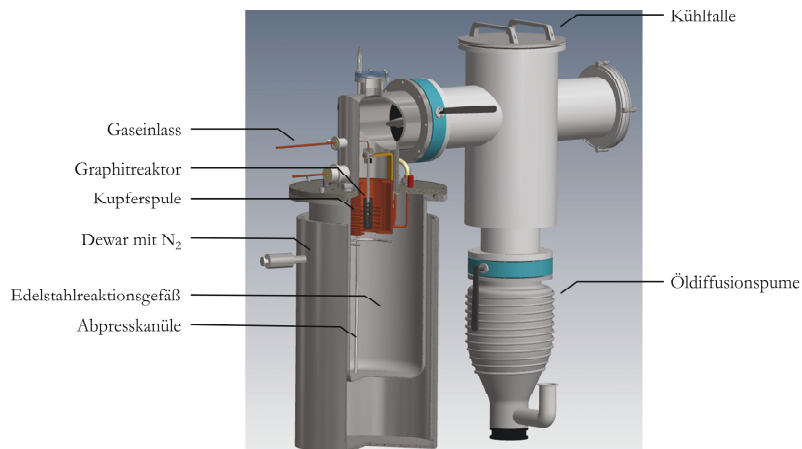
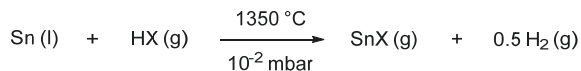


Abbildung 4: Schematischer Aufbau der Co-Kondensationsapparatur.

Ausgehend von den theoretisch berechneten Partialdrücken und Temperaturen des vorliegenden Reaktionssystems (**Abbildung 3**) wird das elementare Zinn während der Reaktion im verwendeten Graphitreaktor aufgeheizt und geschmolzen. Durch ein Feinventil kann das Reaktivgas kontrolliert in den mit flüssigem Zinn befüllten Graphitreaktor eingelassen werden. Dabei herrscht im Reaktor der nach **Abbildung 3** benötigte Druck von ca. 10^{-2} mbar und 1350 °C . Bei diesen Bedingungen reagiert das flüssige Zinn mit dem Reaktivgas HX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) nach **Schema 7**:



Schema 7: Reaktionsschema zur Darstellung von SnX mit Hilfe der präparativen Co-Kondensationstechnik.

Der entstehende Wasserstoff wird anschließend durch das Pumpensystem aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt. Zusätzlich zum eingeleiteten Reaktivgas und dem entstehenden Hochreaktivteilchen SnX wird durch einen Verdampferring gleichmäßig eine Mischung eines Lösungsmittels und eines σ -Donors eingeleitet. Das eingedampfte Lösungsmittel-Donor-Gemisch kondensiert an der stickstoffgekühlten Innenwand des Reaktionsgefäßes. Die während der Reaktion gebildeten SnX-Teilchen dürfen nach der Bildung keinen Stoßpartner finden, was zu einer spontanen

Disproportionierungsreaktion führen würde. Aufgrund des geringen Arbeitsdrucks innerhalb der Apparatur ist die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen größer als die Apparatlänge (Knudsen Bedingung).^[33] Dadurch überwiegen die Teilchen-Wand-Stöße gegenüber den Teilchen-Teilchen-Stößen und die SnX-Moleküle kondensieren gleichzeitig mit den Lösemittel-Donor-Molekülen an der mit Stickstoff gekühlten Innenwand aus (Abbildung 5).

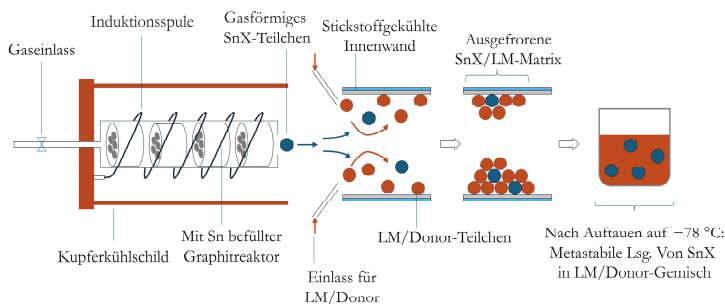


Abbildung 5: Schematischer Aufbau und das Funktionsprinzip der Co-Kondensationsapparatur.

Aufgrund der deutlich höheren Konzentration von Lösungsmittel-Donor-Molekülen werden die SnX-Moleküle in einer Matrix aus Lösungsmittel- und Donor-Molekülen eingeschlossen. Dadurch ist in der Matrix gewährleistet, dass einzelne SnX-Moleküle isoliert voneinander vorliegen und keine Disproportionierungsreaktion eingehen können. Da SnX in organischen Lösungsmitteln unlöslich zu sein scheint,^[34] wird ein zugegebener Donor benötigt. Dadurch bilden sich donorstabilisierte subvalente Sn(I)-Halogenide, welche in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Durch Auftauen der Matrix von -197 °C auf -78 °C schmilzt die Matrix und kann durch eine Stahlkanüle (Abpresskanüle aus dem Reaktionsgefäß) entnommen werden. Die Neigung zur Disproportionierung der erhaltenen Lösung wird daran deutlich, dass sich die abgenommene Lösung nach wenigen Minuten von rotbraun zu farblos verfärbt und elementares Zinn am Boden des geöffneten Gefäßes beobachtet werden kann. Die so erhaltene metastabile Lösung kann für bis zu zwei Wochen bei -78 °C gelagert werden, bevor der Prozess der Disproportionierungsreaktion zu weit fortgeschritten ist und die Lösung für Syntheseanwendungen unbrauchbar wird. Schnepf *et al.* konnten feststellen, dass eine so erhaltene SnCl-Lösung bei Raumtemperatur in elementares Zinn sowie SnCl₂ disproportioniert. Dieser Befund wird durch pulverdiffraktometrische Messungen des erhaltenen Disproportionierungsprodukts, welches ein Verhältnis von 1:1 (Sn:SnBr₂) aufweist, bestätigt. Mößbauer-Untersuchungen unterstützen dieses Ergebnis.^[30]

2 Clusterverbindungen

Die Untersuchung von Verbindungen mit Elementen in niedrigen Oxidationsstufen, sogenannten subvalenten Verbindungen, sind aufgrund der schwierigen Zugänglichkeit und erhöhten Reaktivität von stetigem Interesse. Aufgrund der niedrigeren Oxidationsstufe können solche Verbindungen als Reduktionsmittel eingesetzt werden und eine erhöhte Reaktivität mitbringen. Das Element Zinn liegt bevorzugt in der Oxidationsstufe +IV vor, weshalb man bei Sn(II)-Verbindungen bereits von subvalenten Verbindungen des Zinns spricht. Wie bereits in Kapitel 1.2.3 erwähnt, zählen Zinn(I)-Verbindungen ebenfalls zu den subvalenten Verbindungen des Zinns.

In den 1980er und 1990er Jahren konnten Sita und Mitarbeiter eine Vielzahl ungewöhnlicher Verbindungen isolieren (**Abbildung 6**). Unter anderem beschreiben sie eine Verbindung, bei welcher fünf Zinnatome propellanartig angeordnet sind (**Abbildung 6**, roter Kasten).^[35]

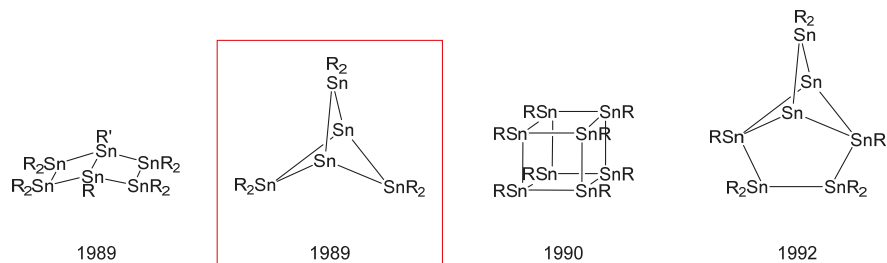


Abbildung 6: Auswahl an Verbindungen, welche von Sita *et al.* dargestellt und beschrieben wurden.

Bei dieser Verbindung sind die Oxidationsstufen der beteiligten Zinnatome interessant. Im Propellanengerüst liegen formal zwei nullwertige Zinnatome vor, welche durch Stannyleneinheiten (SnR₂) überdacht werden.^[36] Diese ungewöhnlichen Verbindungen, bei denen nullwertige Zinnatome in einer molekularen Verbindung auftreten, wurden in den folgenden Jahren genauer beschrieben (siehe Kapitel 2.1.2). Ausgehend von diesen Ergebnissen konnten Sita *et al.* durch Verwendung von zinnhaltigen Vorstufen baukastenartig eine Vielzahl an Verbindungen isolieren und charakterisieren.^[37-38] Ihnen gelang es unter anderem, ein Octastannacuban darzustellen,^[39] welches seinen Namen dem Kohlenstoff-Homolog „Cuban“^[40] und damit der würfelförmigen Struktur zu verdanken hat. Die Besonderheit dieser Verbindung ist, dass ausschließlich Sn(I)-Einheiten vorhanden sind. Das Octastannacuban wurde von Sita *et al.* erstmals als Cluster bezeichnet.

2.1 Definition von Clusterverbindungen

Wie die Arbeiten von Sita *et al.* bereits gezeigt haben, existieren metallreiche Verbindungen, welche formal einwertige, zweiwertige oder nullwertige Zinnatome beinhalten. Zur genaueren Beschreibung von Verbindungen, welche mehr als nur ein Metallatom beinhalten, beschrieb Cotton im Jahr 1966 zum ersten Mal die Substanzklasse der Metallcluster.^[41] Die von Cotton *et al.* verfasste Definition, sowie die Schwächen und Grenzen dieser Beschreibung, werden im Nachfolgenden thematisiert.

2.1.1 Definition nach Cotton

Cotton suchte nach einer Möglichkeit, Übergangsmetallkomplexe zu beschreiben, welche zwei oder mehr Metallatome besitzen. Dazu zählen anionische Verbindungen wie das $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ aber auch neutrale Übergangsmetallcarbonyle, wie beispielsweise das $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$. Anhand dieser und mehrerer anderer Beispiele definierte Cotton den Begriff der Metallcluster als „*those containing a finite group of metal atoms which are held together entirely, mainly, or at least to a significant extent, by bonds directly between the metal atoms even though some non-metal atoms may be associated intimately with the cluster*“^[41] also als Verbindungen mit mindestens einer Metall-Metall-Wechselwirkung. Überträgt man dieses Konzept auf metallreiche Verbindungen der Metalle der Haupt- und Nebengruppen, dann stellt man fest, dass die Definition von Cotton nicht hinreichend differenziert. Es existieren Verbindungen, bei denen weit mehr als ein Metall-Metall-Kontakt vorliegt und als Bindungspartner Substituenten, Liganden oder weitere Metallatome besitzen. Solche metallreichen Verbindungen können zusätzlich Ausschnitte aus Festkörperstrukturen von Metallen abbilden. Ein Beispiel für solch eine metallreiche Verbindung ist der Cluster $[\text{Al}_{77}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2)_{20}]^{2-}(\mathbf{1})$ ^[42] welcher von Schnöckel und Mitarbeitern dargestellt werden konnte (**Abbildung 7**).

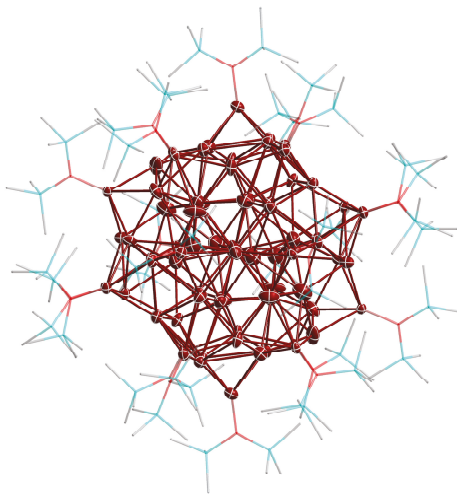


Abbildung 7: Molekülstruktur von **1** im Festkörper.^[42] Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Kohlenstoff- (grau), Silizium- (hellblau) und Stickstoffatome (rot) sind als Stäbchenmodell abgebildet. Die Aluminiumatome (dunkelrot) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Nach der Definition von Cotton kann das $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ aber auch der gezeigte Al_7 -Cluster (**1**) als Metallcluster beschrieben werden. Der Al-Cluster **1** besitzt neben $\text{Al}(\text{I})$ -Einheiten ebenfalls Aluminiumatome, welche nicht an Substituenten oder Liganden gebunden sind und die Oxidationsstufe 0 besitzen ($\text{Al}(0)$). Solche Atome werden im Folgenden als „nackte“ Metallatome bezeichnet. Um solch eine Verbindungsklasse besser abzugrenzen, beschäftigte sich die Gruppe um Schnöckel mit der Formulierung einer Definition, welche metallreiche Verbindungen distinktiver unterscheidet.

2.1.2 Definition nach Schnöckel

Aus **Abbildung 7** wird ersichtlich, weshalb es einer erweiterten Definition für metallreiche Verbindungen benötigt. Aufgrund der fortschreitenden Anzahl an Verbindungen im Bereich der 3. Hauptgruppe definierte Schnöckel 1999 den Begriff für metallreiche Verbindungen neu.^[43] Schnöckel und Mitarbeiter definierten den *metalloiden* Cluster anhand des Clusters $[\text{Al}_7(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2)_6]^{-(2)}$ ^[43] (**Abbildung 8**, links) so, dass die Definition auf beliebig metallreiche Verbindungen übertragen werden kann.

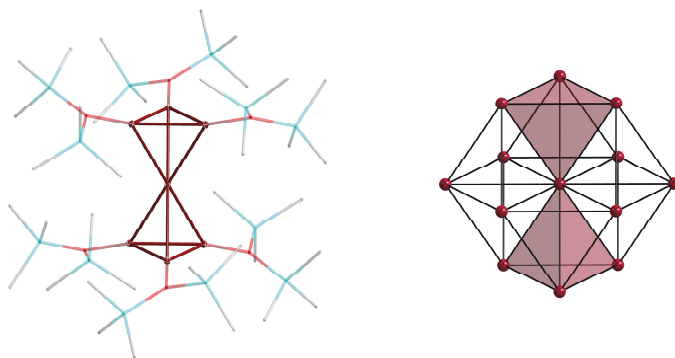


Abbildung 8: Links: Molekülstruktur von **2** im Festkörper.^[43] Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Kohlenstoff- (grau), Silizium- (hellblau) und Stickstoffatome (rot) sind als Stäbchenmodell abgebildet. Die Aluminiumatome (dunkelrot) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Rechts: Ausschnitt der fcc (*face centered cubic*) Struktur von Aluminium^[44] mit ange deutetem Al₇-Clustermotiv.

Der Al₇-Cluster (**2**) kann als zwei eckenverknüpfte Tetraeder beschrieben werden. Dabei wird eine Sandwich-Struktur ausgebildet, bei der ein zentrales Aluminiumatom von jeweils zwei Al₃R₃ Einheiten (R = N(Si(CH₃)₂)) eingeschlossen ist. Aufbauend auf den Verbindungen **1** und **2** definierte Schnöckel den metalloiden Cluster wie folgt: *Metalloid (metal-like) clusters should be epitomized by the property that the number of metal-metal contacts exceeds the number of metal-ligand contacts and by the presence of metal atoms which participate exclusively in metal-metal interactions.*^[43] Metalloide Cluster sind also Verbindungen, bei denen mehr Metall-Metall- als Metall-Ligand-Wechselwirkungen vorliegen. Außerdem muss mindestens ein „nacktes“ Metallatom vorhanden sein, d.h. ein Metallatom, welches ausschließlich Metall-Metall-Wechselwirkungen eingeht.^[43] Allgemein kann für metalloide Cluster formuliert werden: M_xR_y mit $x > y$. Etwas präzisiert wurde die Definition im darauffolgenden Jahr anhand eines Ga₁₉-Clusters durch die Eigenschaft, dass metalloide Verbindungen in definierten Bereichen des Clusters festkörperartige Strukturen des Metalls aufweisen.^[45] Dies wird deutlich bei der erneuten Betrachtung des Al₇-Clusters. Bei diesem lässt sich die hantelförmige Struktur des Al₇-Kerns in der Festkörperstruktur des Aluminiums wiederfinden (**Abbildung 8**, rechts). Der Begriff „*metalloid*“, also metallähnlich, grenzt damit Verbindungen ab, welche sich durch ihre metallähnliche Struktur und Größe von anderen molekularen Verbindungen wie z.B. mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen unterscheiden.

2.2 Der metalloide Cluster als Modellsystem

Schnöckel und Schnepf konnten eine Vielzahl von Aluminium- und Gallium-Clustern darstellen, welche die Definition eines metalloiden Clusters erfüllen.^[46] Viele der von ihnen dargestellten Verbindungen zeigen Ausschnitte aus den unterschiedlichen Modifikationen der Elemente. Die metallähnliche Eigenschaft wird deutlich. Metalloide Clusterverbindungen können als intermediär gebildete Spezies betrachtet werden, welche sich beim Prozess des Auflörens von Metallen in seine Moleküle oder bei Bildung des metallischen Festkörpers aus molekularen Vorstufen, gebildet werden. Dadurch werden in einem Bereich Erkenntnisse geschaffen, der sonst nicht zugänglich ist. aufgrund des metallreichen Charakters befinden sich metalloide Clusterverbindungen in einem besonderen Größenbereich. Während einkernige metallische Vorstufen weit unter einem Nanometer groß sind, können metalloide Clusterverbindungen, in Abhängigkeit von der Anzahl der Metallatome, deutlich über einem Nanometer groß sein. Aus diesem Grund können solche Verbindungen Eigenschaften des metallischen Festkörpers aber auch von molekularen Verbindungen besitzen. Des Weiteren sind metalloide Cluster atompräzise, d.h. bei jeder Reproduktion der Synthese werden genau die gleichen Cluster erhalten. Dadurch können Clusterverbindungen als ideale Modellsysteme für Nanopartikel betrachtet werden, welche naturgegeben eine Größenverteilung besitzen. Es lassen sich Größe-Eigenschafts-Beziehungen besser untersuchen und quantifizieren.

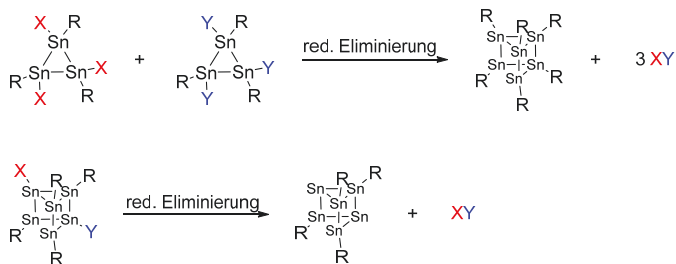
2.3 Darstellung metalloider Clusterverbindungen des Zinns

Teile der im Folgenden vorgestellten Einleitung und Abbildungen sind bereits in ähnlicher oder in abgeänderter Form in folgendem Übersichtsartikel publiziert: „*Overview and perspectives on metalloid tin cluster chemistry*“, Roman Kimmich, Andreas Schnepf, *Dalton Trans.* **2024**, *53*, 17429-17436.

Seit den 1990er Jahren konnten nur wenige Verbindungen des Elements Zinn dargestellt werden,^[47] welche die Definition einer metalloiden Clusterverbindung erfüllen.^[43] Dies liegt mitunter daran, dass komplizierte Aufbauten notwendig sind oder komplexe Reaktionssysteme vorliegen. Während in der Goldclusterchemie bereits in den 1960er Jahren metalloide Cluster beschrieben wurden,^[48] konnten metalloide Cluster der 13. und 14. Gruppe erstmals in den 1990er Jahren dargestellt werden.^[42, 49] In der Goldclustersynthese wurde und wird sich hauptsächlich der Methode der Reduktion von Gold(I)-Vorstufen bedient. Im Gegensatz dazu sind alle bekannten Zinnclusterverbindungen durch die reduktive Eliminierung, durch reduktive Kupplung oder durch die Disproportionierungsreaktion zugänglich. In den folgenden Kapiteln sollen die Synthesestrategien zur Darstellung metalloider Zinncluster sowie einige Beispiele aus der Literatur genauer beschrieben werden.

2.3.1 Reduktive Eliminierung

Bei der reduktiven Eliminierung wird von Verbindungen ausgegangen, welche geeignete Abgangsgruppen besitzen. Diese Abgangsgruppen können unter Reduktion des vorhandenen Metalls abgespalten werden (**Schema 8**).



Schema 8: Darstellung von metalloiden Clusterverbindungen über die reduktive Eliminierung.

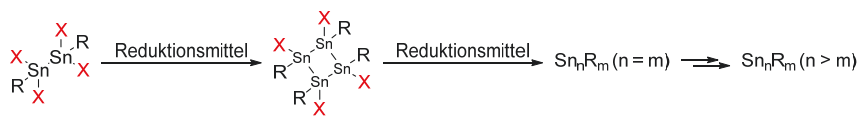
Der Prozess der reduktiven Eliminierung kann sowohl inter- als auch intramolekular verlaufen. Im Falle der intermolekularen reduktiven Eliminierung können neue Bindungen zwischen Metallen ausgebildet werden und komplexere, größere Strukturen realisiert werden (**Schema 8**, oben).^[50] Im Falle der intramolekularen reduktiven Eliminierung kann es innerhalb des Moleküls zur Ausbildung reduzierter (subvalenter) Metallatome kommen, wodurch sich zum Beispiel metalloide Clusterspezies darstellen lassen (**Schema 8**, unten).^[51]

Die reduktive Eliminierung am Beispiel von $[\text{Sn}_8(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_6]^{2-}$

1999 konnte Wiberg über die Methode der reduktiven Eliminierung den ersten metalloiden Zinncluster darstellen.^[49] Der dabei erhaltene Cluster $[\text{Sn}_8(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_6]^{2-}$ (**3**) zeigt eine würfelförmige Anordnung der acht Zinnatome mit Sn–Sn–Sn-Bindungswinkel zwischen 88.06(3) und 91.62(3)°. Obwohl nicht an allen acht Ecken des Würfels Substituenten gebunden sind, liegt ein nahezu unverzerrtes Würfelmotiv vor. Strukturell kann der Sn_8 -Cluster mit den vollständig gesättigten Verbindungen Sn_8R_8 (R = $\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Me}$ ^[52](**4**) und 2,6-diethylphenyl^[39] (**5**)) verglichen werden, welche ebenfalls ein nahezu unverzerrtes Würfelmotiv zeigen. Aufgrund der nicht vollständig gesättigten Zinnatome handelt es sich bei **3** jedoch um einen metalloiden Cluster, während bei den gesättigten Verbindungen von Metallclustern (nach Cotton) gesprochen werden kann.

2.3.2 Reduktive Kupplung

Im Unterschied zur reductiven Eliminierung, bei welcher die Verringerung der Oxidationsstufe durch das Abspalten zweier geeigneter Reste erfolgt, wird im Falle der reductiven Kupplung ein geeignetes Reduktionsmittel zugegeben, welches im Prozess der Reduktion selbst oxidiert wird. (**Schema 9**).



Schema 9: Darstellung von metalloiden Clusterverbindungen über die reductive Kupplung.

Bei der Methode der reductiven Kupplung ist die Wahl des Reduktionsmittels essenziell. Das verwendete Reagenz muss ein ausreichend großes Redoxpotential besitzen, um das Metall zu reduzieren, darf aber nicht das Metall zum Element reduzieren. Außerdem sollte das Reduktionsmittel keine ungewollten Nebenreaktionen mit dem Reaktanden eingehen.

Die reductive Kupplung am Beispiel von $\text{Sn}_8(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)_4$

Während bei den genannten Beispielen $[\text{Sn}_8(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_6]^{2-}$ (**3**) sowie Sn_8R_8 ($\text{R} = \text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Me}$ (**4**) und 2,6-diethylphenyl (**5**)) die Art sowie die Anzahl der Substituenten nur einen geringen Einfluss auf die Clusterstruktur hat, kann gegenteiliges beim Betrachten zweier würfelförmiger Ge_8R_6 Cluster ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[53] (**6**) und 2,6-(tBuO) $_2\text{C}_6\text{H}_3$ ^[54] (**7**)) festgestellt werden. In einem Fall liegt eine stark verzerrte, im Anderen eine nahezu unverzerrte Anordnung für verschiedene Substituenten vor. Durch die Reduktion einer zinnhaltigen Vorstufe konnten Power und Mitarbeiter mittels der reductiven Kupplung (**Schema 9**, rechts) ebenfalls ein Sn_8 -Derivat darstellen, Sn_8R_4 (**8**) ($\text{R} = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$).^[55] Als Reduktionsmittel verwendeten Power elementares Kalium. Beispielhaft kann hier gezeigt werden, dass die Anzahl, die Art sowie der sterische Anspruch der Substituenten die stark verzerrte Würfelstruktur beeinflussen (vergleiche **Abbildung 9**).

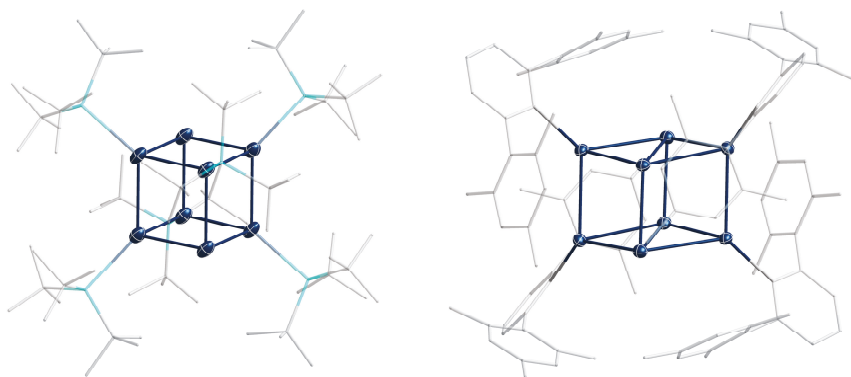
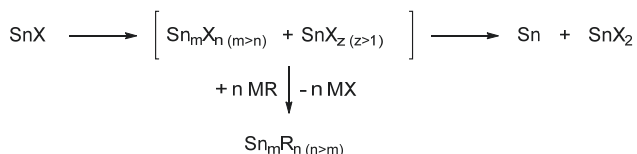


Abbildung 9: Molekülstruktur von **3**^[49] und **8**^[55] im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Kohlenstoff- (grau) und Siliziumatome (hellblau) sind als Stäbchenmodell abgebildet. Die Zinnatome (dunkelblau) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet.

2.3.3 Disproportionierungsreaktion

Wie in Kapitel 1.2.3.1 beschrieben, disproportionieren metastabile SnX-Lösungen (X = Br, Cl) bereits bei Temperaturen $> -78\text{ °C}$ zu elementarem Zinn, sowie dem höher oxidierten Zinnhalogenid. Dieses Verhalten macht man sich bei der Clustersynthese zu Nutze. Beim Aufwärmen einer donorstabilisierten SnX-Lösung bilden sich zusätzlich zu den höher oxidierten Zinnhalogeniden metallreiche Subhalogenide. Im weiteren Prozess des Erwärmens entsteht dann metallisches Zinn und entsprechend die höher oxidierten Halogenide (**Schema 10**).



Schema 10: Synthese metalloider Clusterverbindungen durch die Disproportionierungsreaktion einer Sn(I)Cl-Lösung. M = Li, Na, K.

Durch die gezielte Zugabe geeigneter Reagenzien können die Halogenide an der Oberfläche der metallreichen Subhalogenide substituiert werden. Die dabei verwendeten Reagenzien müssen besondere Eigenschaften mitbringen: Sie müssen in der Lage sein, die an der Oberfläche befindlichen Halogenide, zum Beispiel durch Salzmetathesereaktionen, zu substituieren. Außerdem müssen sie bei Temperaturen von -78 °C löslich sein und mit der metastabilen SnX-Lösung reagieren. Ist dies nicht

der Fall, disproportionieren die SnX-Teilchen vollständig zum Metall und SnX₂ bevor die Reaktion mit dem Liganden stattfindet. Zuletzt müssen die verwendeten Substituenten sterisch anspruchsvoll sein, sodass die während der Disproportionierungsreaktion gebildeten Cluster kinetisch abgeschirmt und stabilisiert werden können. Dadurch wird die Weiterreaktion zum Element unterbunden. Nur wenn all diese Bedingungen erfüllt sind, ist es möglich, metalloide Clusterverbindungen zu synthetisieren und zu isolieren.

2.3.4 Darstellung metalloider Cluster über die Disproportionierungsreaktion

Die Synthese von metalloiden Clusterverbindungen der Gruppe 13 wurde maßgeblich von Schnöckel und Mitarbeitern in den 1990er Jahren vorangetrieben.^[46] In den 2000ern begannen Schnepf und Mitarbeiter das Konzept der präparativen Co-Kondensationstechnik auf die Elemente der 14. Gruppe zu übertragen und ebneten den Weg zur Darstellung metalloider Zinncluster über die Disproportionierungsreaktion. Neben den Ergebnissen von Schnöckel und Mitarbeitern im Bereich der metalloiden Cluster der 13. Gruppe und die Adaption auf die Elemente der 14. Gruppe, sprechen theoretische Untersuchungen dafür, dass Zinncluster mit einer großen Anzahl an Zinnatomen zugänglich sein müssten.^[56] Die bei den theoretischen Untersuchungen berechneten Minimumstrukturen zeigen, dass Strukturen mit vielen Zinnatomen aus kleineren Untereinheiten aufgebaut und über Sn–Sn-Bindungen aneinander gebunden sind. Schooss und Mitarbeiter konnten zeigen, dass die Minimumstrukturen von Sn₁₈, Sn₂₀, Sn₂₃ und Sn₂₅ aus kleineren Clustereinheiten (z.B. Sn₉ oder Sn₁₀-Einheiten) bestehen, die durch Sn–Sn-Bindungen miteinander verknüpft sind.^[57] Solche Agglomerationen von Zinnclustern unter Ausbildung größerer Cluster kann man als „Cluster aus Clustern“ bezeichnen. Diese großen Agglomerate können stabil sein und isoliert werden, oder sie zerfallen in Ihre Untereinheiten. Diese besitzen dann eine offene Ligandenhülle an der Stelle, an welcher sie an andere Clustereinheiten gebunden waren.

Erste Hinweise darauf, dass „kleinste“ Einheiten als Abbauprodukte größerer Agglomerate vorliegen liefern die Arbeiten von Schrenk *et al.*, welcher den metalloiden Cluster [Sn₁₀(Hyp)₄]²⁻ (**9**) in einer, für Clusterverbindungen, sehr guten Ausbeute von 33% isolieren konnte.^[58] Verbindung **9** wurde durch den Umsatz einer Sn(I)Cl-Lösung mit dem silylbasierten Liganden LiHyp (LiSi(SiMe₃)₃) synthetisiert. Massenspektrometrische Untersuchungen zeigten, dass sich [Hyp]⁻- und [SnHyp]⁻-Einheiten abspalten, was zu den Clusterspezies [Sn₁₀(Hyp)₃]⁻ (**10**) und [Sn₉(Hyp)₃]⁻ (**11**) führt.^[58] Sowohl **10**^[59] als auch **11**^[60] können direkt aus Umsätzen der Co-Kondensationslösung erhalten werden. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass ein komplexes Reaktionsgemisch, welches unterschiedliche Clusterspezies beinhaltet, vorliegt. Durch variierende Aufarbeitungsschritte können unterschiedliche

Spezies isoliert werden. In den folgenden Jahren wurde so ein weiterer Sn_9 -Cluster ($[\text{Sn}_9(\text{Hyp})_2]^{2-}$ ^[61] (**12**)), sowie eine Vielzahl unterschiedlicher Sn_{10} -Cluster ($[\text{Sn}_{10}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_4]^{2-}$ ^[62] (**13**), $[\text{Sn}_{10}(\text{Hyp}(\text{BuMe}_2)_4]^{2-}$ ^[63] (**14**), $[\text{Sn}_{10}(\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3)_4]^{2-}$ ^[64] (**15**), $[\text{Sn}_{10}(\text{R})_5]^-$ (R = Hyp^[65] (**16**) oder Ge(SiMe₃)₃^[64] (**17**) und $\text{Sn}_{10}(\text{R})_6$ (R = Hyp^[66] (**18**) oder Ge(SiMe₃)₃^[64] (**19**)) isoliert. Als Substituenten wurde das Hypersilyl- oder Hypergermylmotiv verwendet, wobei diese unterschiedlich substituiert sein können. Die große Anzahl an bekannten Sn_9 - und Sn_{10} -Clustern kann als Hinweis auf die Existenz „kleinster“ Einheiten gesehen werden.

Den Sn_{10} -Clustern liegt das Strukturmotiv des Zentaupolyeders zugrunde, welches eine Kombination aus Würfeln und Ikosaeder ist. (**Abbildung 10, B**).

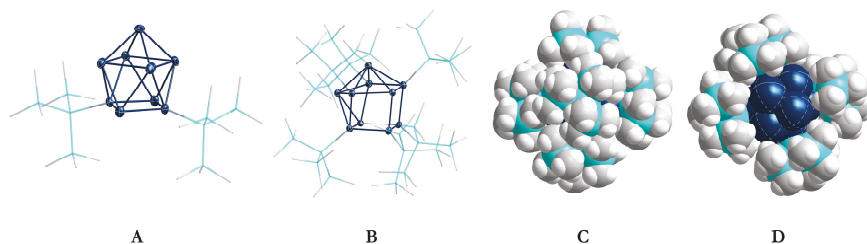


Abbildung 10: Links: **12**^[58] (A) und **18**^[66] (B) repräsentativ für das Strukturmotiv der Sn_9 - und Sn_{10} -Cluster. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Kohlenstoff- (grau) und Siliziumatome (hellblau) sind als Stäbchenmodell abgebildet. Die Zinnatome (dunkelblau) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Rechts: Kalottenmodell von **18** (C) und **9** (D) zur Veranschaulichung der offenen Ligandenhülle von **9** im Vergleich zu **18**.

Beim Betrachten des Kalottenmodells (**Abbildung 10**, rechts) wird ersichtlich, dass die vorliegende Ligandenhülle einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktivität der Verbindungen haben muss. Während **18** (C) eine vollständig geschlossene Ligandenhülle durch die sechs sterisch anspruchsvollen Hyp-Substituenten aufweist, sind die Clusterkerne der weniger substituierten Sn_{10} -Cluster schlechter abgeschirmt (D). Dadurch ist es denkbar, dass Reaktionen am Clusterkern durchgeführt werden können. Die sehr gute Ausbeute von **9** machten sich Binder *et al.* zu Nutze und untersuchten die Reaktivität gegenüber Übergangsmetallvorstufen. Dies wird in Kapitel 2.3.4.1 genauer behandelt.

Ein Großteil der durch die Disproportionierung erhaltenen metalloiden Zinncluster wurde unter Verwendung des Hypersilylsubstituenten dargestellt. Dabei wurde deutlich, dass die Art der Aufarbeitung einen großen Einfluss auf das Substitutionsmuster des Clusters hat. M. Binder stellte fest,^[67] dass durch Variation des silylbasierten Substituenten neuartige Strukturen beim Umsatz mit einer Sn(I)Cl-Lösung erhalten werden können. Setzt man eine Lösung aus Sn(I)Cl mit Supersilylnatrium

(NaSi^iBu_3) um, dann kann nach der Aufarbeitung der bislang größte strukturell charakterisierte Zinncluster $\text{Sn}_{20}(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_{10}\text{Cl}_2$ (**20**) isoliert werden (**Abbildung 11**).^[68]

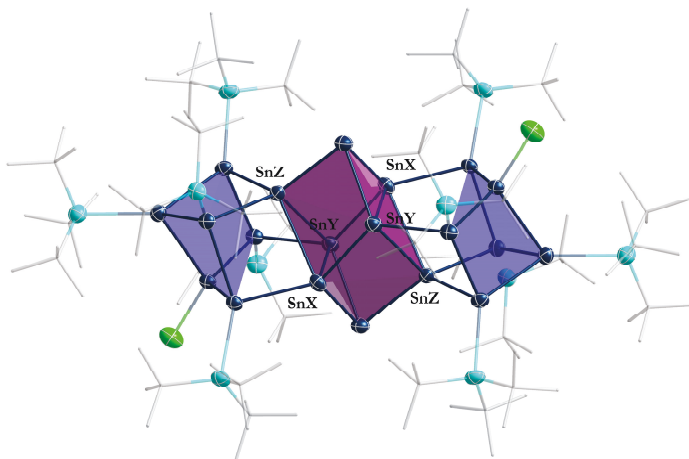


Abbildung 11: Molekülstruktur von **20** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Kohlenstoffatome (grau) sind als Stäbchenmodell abgebildet. Silizium- (hellblau) Chlor- (hellgrün) und Zinnatome (dunkelblau) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Die Molekülstruktur von **20** weist dabei besondere strukturelle Eigenschaften auf. Der Clusterkern kann in drei Untereinheiten aufgeteilt werden. Acht Zinnatome bilden eine zentrale, verzerrt kubische Anordnung aus (**Abbildung 11**, violett). Diese Anordnung ist bereits aus dem Cluster Sn_8R_4 ($\text{R} = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) von Power und Mitarbeitern (**8**) (**Abbildung 9**, rechts) bekannt.^[5] An zwei Dreiecksflächen, welche durch die Zinnatome SnX , SnY und SnZ aufgespannt werden, sind jeweils $\text{Sn}_6\text{R}_5\text{Cl}$ -Einheiten gebunden. Die vorliegenden Bindungen sind im Bereich einer Einfachbindung (282.3(2)–288.1(2) pm). Die $\text{Sn}_6\text{R}_5\text{Cl}$ -Einheiten bilden das Strukturmotiv eines verzerrten Prismas aus (**Abbildung 11**, blau), an welchem jede der sechs Ecken durch Si^iBu_3 - bzw. Chlorid-Substituenten abgesättigt ist. Eine vergleichbare vierfache Koordination findet sich im von Wiberg *et al.* dargestellten Hexastannaprisman $\text{Sn}_6(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6$ (**21**).^[69] Wird **20** im Kontext des „Cluster aus Clustern“ Modells betrachtet, dann kann **20** als Agglomerat zweier Sn_{10} -Einheiten gesehen werden. Unterstützt wird diese Annahme durch einen theoretisch berechneten Umlagerungs- und Fragmentierungsmechanismus zu zwei Sn_{10} -Einheiten. **20** kann demnach als metastabile Verbindung betrachtet werden, welche durch geeignete Wahl des Substituenten auf dem Weg zur kleineren Sn_{10} -Einheit stabilisiert wurde.

2.3.4.1 Folgereaktionen metalloider Zinncluster

Aufgrund der guten Zugänglichkeit von $[\text{Sn}_{10}(\text{Hyp})_4]^{2-}$ (**9**), untersuchten Binder *et al.* die Folgereaktionen dieses Clusters. Literaturbekannte Folgereaktionen konnten in der Germaniumclusterchemie bereits an den Clustern $[\text{Ge}_9(\text{Hyp})_3]^-$ ^[70-71] und $[\text{Ge}_9(\text{Hyp})_2]^{2-}$ ^[72] gezeigt werden. Neben der Koordination von Übergangsmetallen wie Zn, Cd, Hg oder Au konnte auch eine oxidative Kupplung zu größeren Clustern, dem $[\text{Ge}_{18}(\text{Hyp})_6]$, erreicht werden.^[73-74] Binder *et al.* ist es 2017 erstmals gelungen, den $[\text{Sn}_{10}(\text{Hyp})_4]^{2-}$ (**9**) Cluster in einer Folgereaktion mit $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{I})\text{SHyp}$ zu $[\text{Au}_3\text{Sn}_{18}(\text{Hyp})_8]^-$ umzusetzen.^[75]

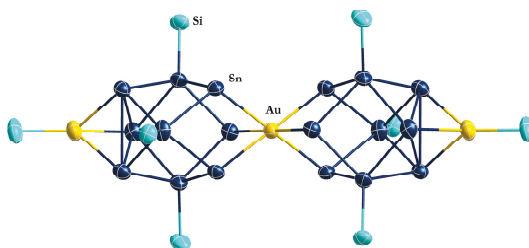


Abbildung 12: Molekülstruktur von $[\text{Au}_3\text{Sn}_{18}(\text{Hyp})_8]^-$ im Festkörper. Die Hyp-Substituenten sind durch die zentralen Siliziumatome angedeutet. Gold- (gelb), Silizium- (hellblau) und Zinnatome (dunkelblau) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Bei dieser Umsetzung liegt ein komplexes Reaktionssystem vor, bei welchem nicht nur Metathesereaktionen stattfinden, sondern zusätzlich die Abspaltung von SnHyp -Einheiten. Bis dato sind Ergebnisse, bei denen Sn_{10} -Cluster als Substituenten auftreten, nur für wenige Beispiele bekannt.

3 Motivation und Zielsetzung der Synthese metalloider Zinncluster

Die Synthese metalloider Zinncluster ist wie in der Einleitung gezeigt nicht trivial. Dies ist Motivation genug, das Feld einer unterrepräsentierten Verbindungsklasse zu erweitern und zu bereichern. Die Annahme, dass sich kleinere Clustereinheiten (Sn_{10} im Fall des Zinns, Ge_9 im Fall des Germaniums) durch den Abbau größerer Agglomerate bilden, lässt ahnen, dass weitaus größere Clusterspezies in einer vorgelagerten Reaktion gebildet werden. Die Möglichkeit größere Clusterspezies zu entdecken, motiviert dazu, ein geeignetes System zur Synthese und Isolation solcher Clusterspezies zu finden. Es soll in dieser Arbeit behandelt werden, wie Zugänge zu neuen Clusterspezies möglich sind, was für Struktur motive anzutreffen sind und wie diese charakterisiert werden können. Angelehnt an Binder *et al.* soll weiterführend untersucht werden, ob neuartige Clusterspezies geeignet sind, Folgereaktionen durchzuführen. In der Zinnclusterchemie gibt es kaum Untersuchungen zu physikalischen Eigenschaften der Clusterverbindungen. Die Untersuchung solcher Eigenschaften ist herausfordernd, da die meisten Verbindungen reaktiv gegenüber Luftsauerstoff und Wasser sind. Es ist deshalb von großem Interesse diese besondere Verbindungsklasse für weiterführende Untersuchungen zugänglich zu machen.

Neben den oben genannten Punkten können metalloide Cluster als Modellsystem für atompräzise Nanopartikel angesehen werden. Damit eröffnen sie die Möglichkeit, die interessanten Eigenschaften, welche nanoskalierte Strukturen mit sich bringen, zu untersuchen und besser zu verstehen. Im Hinblick auf akademische und industrielle Anwendungen von Nanopartikeln und Strukturen kann damit ein Beitrag zum besseren Verständnis geschaffen werden.

4 Ergebnisse der Co-Kondensationsumsätze

4.1 Verwendete Sn(I)-Lösungen

Die in dieser Arbeit verwendeten Sn(I)X-Lösungen (X = Cl, Br) beschränken sich auf Sn(I)Cl. Vorangegangene Arbeiten zeigten eine vergleichbare Reaktivität der Bromid- und Chlorid-Lösungen.^[70] Bei den Umsätzen mit den Sn(I)Br-Lösungen fällt als Metathesesalz MBr (M = Li, Na, K) aus. Dieses besitzt im Vergleich zu MCl (M = Li, Na, K) eine andere Morphologie und erschwert das Abtrennen aus der Reaktionslösung. Die metastabilen Sn(I)Cl Lösungen werden mit der in Kapitel 1.2.3.1 beschriebene Co-Kondensationsapparatur angefertigt. Dabei wird Zinn mit HCl bei einer Temperatur von 1200 °C zur Reaktion gebracht. Durch gleichzeitiges Eindampfen eines Gemischs aus Lösungsmittel und Donor (Toluol/ⁿBu₃P) können die bei der Reaktion gebildeten SnCl-Moleküle isoliert voneinander ausgefroren werden. Die nach dem Aufwärmen auf -78 °C erhaltenen metastabilen Sn(I)Cl-Lösungen können anschließend bei dieser Temperatur gelagert oder direkt zur Reaktion gebracht werden. Durch präzises Abmessen des verwendeten HCl-Gases über ein Differenzdruckmessgerät und dem Ermitteln des verwendeten Zinnmetalls kann das Verhältnis von Metall zu Halogenid in den erhaltenen Lösungen bestimmt werden. Dieses befindet sich meist im Bereich von Metall/Halogenid: 1/1.1-1.3. Das bedeutet, dass neben der einwertigen Zinnspezies auch ein kleiner Anteil an zweiwertigem Zinnhalogenid vorhanden ist. Durch Variation der Reaktortemperatur sowie der Durchflussgeschwindigkeit des verwendeten Gases kann das Verhältnis eingestellt werden. Im Folgenden werden die durch Umsätze mit einer metastabilen Sn(I)Cl-Lösung erhaltenen Verbindungen diskutiert.

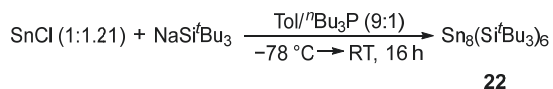
4.2 Metalloide Clusterverbindungen

4.2.1 Der metalloide Cluster Sn₈(SiⁿBu₃)₆

Wiberg *et al.* konnten im Jahr 1999 den ersten metalloiden Zinncluster [Sn₈(SiⁿBu₃)₆]²⁻ (3) synthetisieren.^[49] Dabei verwendeten sie den sterisch anspruchsvollen Supersilylsubstituenten SiⁿBu₃ und die Methodik der reduktiven Eliminierung (siehe Kapitel 2.3.1). Neben der isolierten und charakterisierten zweifach negativ geladenen Clusterspezies **3** postulierte Wiberg die Existenz der biradikalen, neutral geladenen Spezies Sn₈(SiⁿBu₃)₆. Wiberg *et al.* konnten zum damaligen Zeitpunkt jedoch nicht deren Molekülstruktur im Festkörper aufklären. Eine andere Herangehensweise wurde von uns gewählt, bei der eine Sn(I)-Lösung als Zinnquelle dient und im Zuge der Disproportionierungsreaktion metalloide Clusterspezies bildet. Binder *et al.* konnten zeigen, dass auf diesem Weg mit dem Supersilylsubstituenten Clusterspezies isoliert werden können.^[68] Angelehnt an

die Ergebnisse von Binder *et al.* wurde ebenfalls der Supersilylsubstituent gewählt, die Aufarbeitungsmethodik jedoch variiert. Das Experimentelle vorgehen und die daraus erhaltenen Verbindungen werden im Nachfolgenden beschrieben.

Durch die Reaktion von NaSi^iBu_3 mit einer $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kalten $\text{Sn}(\text{I})$ -Lösung ($\text{ToI}/^i\text{Bu}_3\text{P}$ (9:1), Sn/Cl (1:1.30)) wird eine schwarzbraune Suspension mit farblosem Feststoff (Metathesesalz) erhalten (**Schema 11**). Nachdem das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt wurde, wird der Rückstand mit Pentan extrahiert. Es wird eine intensiv schwarzbraun gefärbte Lösung erhalten.



Schema 11: Darstellung des Clusters $\text{Sn}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6$ (**22**).

Durch die Zugabe von Tetramethylethyldiamin (tmeda) und anschließendem Lagern bei Raumtemperatur bildet sich ein schwarzer, amorpher Feststoff. Die überstehende Lösung wird filtriert, der zurückbleibende Feststoff in THF gelöst und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach wenigen Tagen kristallisiert $\text{Sn}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6$ (**22**) als rote, rautenförmige Kristalle in einer kristallinen Ausbeute von 3%. Das Produkt kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass es sich bei **22** um den von Wiberg *et al.* postulierten $\text{Sn}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6$ Cluster handelt.^[49] Aufgrund der Instabilität der Kristalle in organischen Lösungsmitteln wird ausschließlich die Molekülstruktur im Festkörper zur Charakterisierung herangezogen.

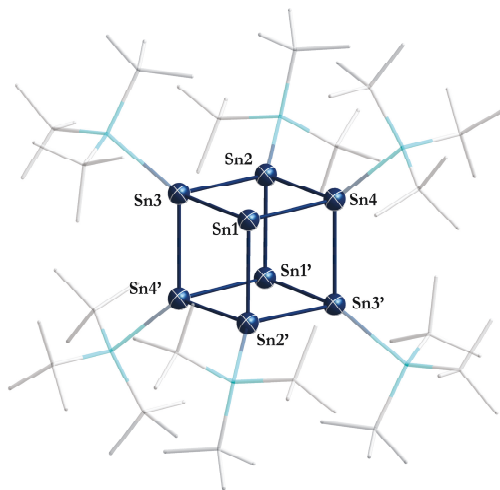


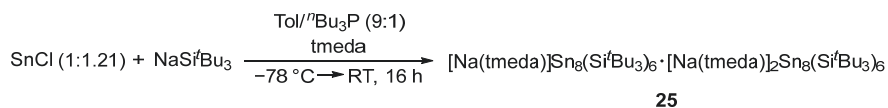
Abbildung 13: Molekülstruktur von **22** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Kohlenstoff- (grau) und Siliziumatome (hellblau) sind als Stäbchenmodell abgebildet. Die Zinnatome (dunkelblau) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Sn1-Sn2: 283.35(6), Sn1-Sn3: 283.86(5), Sn1-Sn4: 283.34(7), Sn2-Sn3: 292.03(7), Sn2-Sn4: 290.94(5), Sn3-Sn4: 291.77(6), Sn2-Si2: 265.30(14), Sn3-Si3: 266.19(19), Sn4-Si4: 265.55(15), Sn1-Sn2'-Sn3': 87.265(16), Sn1-Sn2'-Sn4': 86.781(16), Sn1-Sn3-Sn4': 86.528(16), Sn1-Sn3-Sn2: 86.582(15), Sn1-Sn4-Sn3': 87.317(16), Sn1-Sn4-Sn2: 86.888(16), Sn2-Sn3-Sn4': 90.899(18), Sn2-Sn4-Sn3': 91.677(14), Sn2-Sn1'-Sn4': 94.472(19), Sn2-Sn1'-Sn3': 94.951(15), Sn3-Sn2-Sn4: 91.572(16), Sn3-Sn1-Sn4: 91.572(16).

Identisch zu **3** sind die acht Zinnatome, welche den Clusterkern aufbauen, würfelförmig angeordnet. Dabei sind an zwei diagonal gegenüberliegenden Zinnatomen Sn1 und Sn1' keine Substituenten gebunden, weshalb es sich bei **22** um einen metalloiden Cluster handelt. An die verbleibenden sechs Ecken bindet jeweils ein Supersilylsubstituent, wodurch der Clusterkern abgeschirmt ist. Der durch die acht Zinnatome ausgebildete Würfel zeigt nahezu keine Verzerrung. Die schwache Verzerrung wird anhand der Sn-Sn-Sn-Bindungswinkel sowie den Sn-Sn-Bindungslängen deutlich. Alle Sn-Sn-Sn-Bindungswinkel befinden sich im Bereich von $86.528(16)^\circ$ bis $94.951(15)^\circ$. Bei den Sn-Sn-Bindungslängen können zwei Fälle unterschieden werden: Sn-Sn Bindungen, welche die nackten Sn-Atome Sn1 und Sn1' beinhalten ($\varnothing_{\text{Sn-SnR}}$: 283.52 ± 0.24 pm, R = Si^tBu₃) sowie Sn-Sn-Bindungen, bei welchen ausschließlich substituierte Sn-Atome beteiligt sind ($\varnothing_{\text{SnR-SnR}}$: 291.58 ± 0.46 pm, R = Si^tBu₃). Dabei ist auffällig, dass die Sn-Sn-Einfachbindungen, an welchen ein nacktes Zinnatom beteiligt ist, den für Sn-Sn-Einfachbindungen typischen Bindungsabstand von ca. 280 pm aufweisen, wie er in klassischen Sn-Sn-Einfachbindungssystemen^[77] wiederzufinden ist und von Pyykkö berechnet wurde.^[78] Der Sn-Sn-Abstand von ca. 280 pm findet sich auch in der Festkörperstruktur des α -Zinns

wieder, was den metalloiden Charakter dieser Verbindung unterstreicht. Der verlängerte interatomare Abstand zwischen zwei Zinnatomen, welche an einen Supersilylsubstituent gebunden sind ($\emptyset\text{SnR-SnR}$: 291.58 ± 0.46 pm, $\text{R} = \text{Si}^t\text{Bu}_3$) kann auf den großen sterischen Anspruch des Supersilylsubstituenten zurückgeführt werden. Der signifikante sterische und elektronische Einfluss auf die Bindungslängen im Clusterkern wird an den von Schnepf *et al.* synthetisierten Ge_8R_6 -Clustern deutlich ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$)^[53] (**6**) und $2,6\text{-}(\text{BuO})_2\text{C}_6\text{H}_3$ ^[54] (**7**). Diese Verbindungen bilden vergleichbar zu **22** keine Kontaktionenpaare aus und weisen identische Substitutionsmuster auf. Während für **6**, äquivalent zu **22**, unterschiedliche Bindungslängen für Ge-GeR (250 pm) und RGe-GeR (267 pm) ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$) vorliegen,^[53] finden sich in **7** nahezu identische Bindungslängen für beide Bindungssituationen Ge-GeR (251.7 pm) und RGe-GeR (249.3 pm) ($\text{R} = 2,6\text{-}(\text{BuO})_2\text{C}_6\text{H}_3$) wieder. Dieses Verhalten kann damit begründet werden, dass sich der aromatische $2,6\text{-}(\text{BuO})_2\text{C}_6\text{H}_3$ -Substituent und der $\text{N}(\text{TMS})_2$ -Substituent elektronisch stark unterscheiden. Im Unterschied zum $2,6\text{-}(\text{BuO})_2\text{C}_6\text{H}_3$ -Substituent besitzt der Amido-Substituent ein freies Elektronenpaar, was die Bindungssituation im Clusterkern beeinflusst. Außerdem kann der unterschiedliche sterische Anspruch der zwei Substituenten diskutiert werden. Dadurch kommt es zur Aufweitung der Bindung im $\text{Ge}_8\text{N}(\text{TMS})_2$ -Cluster. Im Falle des Si^tBu_3 -Substituenten in **22** scheint der sterische Anspruch ausschlaggebend zu sein. Dies wird unterstützt durch die unterschiedliche Abwinkelung der Supersilylsubstituenten. Während Sn1-Sn3-Si3 und Sn1-Sn4-Si4 einen Winkel von ca. $112.26 \pm 0.04^\circ$ zeigen, liegt im Fall von Sn3-Sn2-Si2 und Sn4-Sn2-Si2 ein Winkel von $130.91 \pm 2.63^\circ$ vor. Wird **22** mit Wibergs $[\text{Sn}_8(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_6]^{2-}$ (**3**) Cluster verglichen muss beachtet werden, dass **3** nicht ionensepariert, sondern als Kontaktionenpaar vorliegt. Dadurch sind im Festkörper formal alle acht Zinnatome substituiert, wodurch die Sn-Sn -Bindungslängen, im Gegensatz zu **22**, welcher zwei unsubstituierte Zinnatome beinhaltet, vergleichbar sind ($\emptyset\text{SnR-SnR}$: 288.07 ± 0.82 pm; $\emptyset\text{SnR-SnNa}$: 290.12 ± 0.66 pm in **3** und $\emptyset\text{Sn-SnR}$: 283.52 ± 0.24 pm; $\emptyset\text{SnR-SnR}$: 291.58 ± 0.46 pm in **22**, $\text{R} = \text{Si}^t\text{Bu}_3$).

4.2.2 Die metalloiden Cluster $[\text{Na}(\text{tmeda})]\text{Sn}_8(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_6$ und $[\text{Na}(\text{tmeda})]_2\text{Sn}_8(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_6$

Das komplexe Reaktionssystem der metastabilen $\text{Sn}(\text{I})\text{Cl}$ -Lösungen wird daran deutlich, dass durch eine Variation der Aufarbeitungsmethode der oben genannten Reaktion, weitere Cluster isoliert werden können. Identisch zur Synthese von **22** wird NaSi^tBu_3 mit einer $\text{Sn}(\text{I})\text{Cl}$ -Lösung ($\text{Tol}/^n\text{Bu}_3\text{P}$ (9:1), Sn/Cl (1:1.30)) bei -78°C umgesetzt (**Schema 12**).



Schema 12: Darstellung des Co-Kristallisats $[\text{Na(tmeda)}]\text{Sn}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6 \cdot [\text{Na(tmeda)}]_2\text{Sn}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6$ (**25**).

Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wird der Rückstand mit Pentan gewaschen. Der zurückbleibende amorphe Feststoff wird anschließend mit Diethylether extrahiert und die erhaltene Lösung filtriert. Durch die Zugabe von tmeda, anschließendem Aufkonzentrieren und Lagern für mehrere Tage bei 6 °C können die metalloiden Cluster $[\text{Na(tmeda)}]\text{Sn}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6$ (**23**) und $[\text{Na(tmeda)}]_2\text{Sn}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6$ (**24**) als Co-Kristallisat $[\text{Na(tmeda)}]\text{Sn}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6 \cdot [\text{Na(tmeda)}]_2\text{Sn}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6$ (**25**) erhalten werden. Das Co-Kristallisat kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ als schwarzrote Stäbchen.

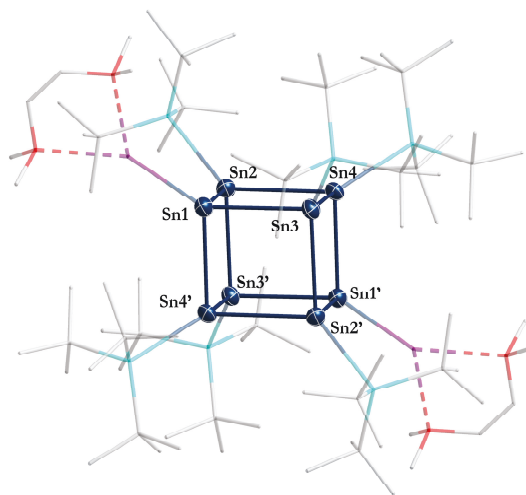


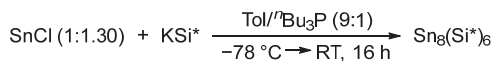
Abbildung 14: Molekülstruktur von **25** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Kohlenstoff- (grau), Silizium- (hellblau), Stickstoff- (rot) und Natriumatome (violett) sind als Stäbchenmodell abgebildet. Die Zinnatome (dunkelblau) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Sn1-Sn2: 287.64(10), Sn1-Sn3: 288.68(9), Sn1-Sn4: 288.36(9), Sn2-Sn4: 2.9236(9), Sn2-Sn3': 2.9180(9), Sn3-Sn4: 2.9039(9), Sn1-Sn2-Sn3': 91.08(2), Sn1-S2-Sn4: 91.65(2), Sn1-Sn3-Sn2': 91.50(2), Sn1-Sn3-Sn4: 91.85(2), S1-Sn4'-Sn3': 91.23(2), Sn1-Sn4'-Sn2': 91.45(2), Sn2-Sn1-Sn4': 89.44(2), Sn2-Sn1-Sn3: 388.86(2), Sn2-Sn4-Sn3: 87.63(2), Sn3-Sn1-Sn4': 89.21(2), Sn3-Sn2'-Sn4': 87.84(2), Sn4-Sn3-Sn2: 88.24(2).

Die Molekülstruktur von **25** zeigt, dass bei der Disproportionierungsreaktion neben dem Neutralcluster **22** ebenfalls die zweifach negativ geladene Spezies **24**, wie sie Wiberg erhalten konnte, synthetisiert werden kann. Zusätzlich kristallisiert die einfach negativ geladene Spezies **23** als Co-Kristalliat. Dabei sind 75% aller Na(tmEDA)-Positionen besetzt, wodurch ein Verhältnis von 1:1 für **24:23** vorliegt. Die acht Zinnatome bilden, äquivalent zu **22**, eine würfelförmige Anordnung aus, wobei die Zinnpositionen der zweifach negativ geladenen Spezies, sowie der einfach negativ geladenen Spezies, kristallografisch nicht unterschieden werden können. Es werden deshalb die Bindungslängen und Winkel des Co-Kristalliat diskutiert. Wie Wiberg bereits zeigen konnte, liegt im Festkörper keine ionenseparierte Struktur vor.^[49] Die Natriumatome binden im Festkörper an die nackten Zinnatome und bilden ein Kontaktionenpaar aus. Zusätzlich werden die Natriumatome von jeweils einem tmEDA Molekül koordiniert. Wie bereits in Kapitel 4.2.1 diskutiert, nehmen die Na(tmEDA)-Einheiten, im Unterschied zu nackten Zinnatomen (vgl. **22**), mehr Platz im Raum ein. Dadurch werden die Sn–Sn-Bindungsabstände im Clusterkern nahezu identisch und nehmen den annähernd gleichen Wert an, welchen Wiberg *et al.* für **3** beschreibt ($\varnothing_{\text{SnR–SnR}}$: 288.07 ± 0.82 pm; $\varnothing_{\text{SnR–SnNa}}$: 290.12 ± 0.66 pm in **3** und $\varnothing_{\text{SnR–SnR}}$: 288.23 ± 0.43 pm; $\varnothing_{\text{SnR–SnNa}}$: 291.52 ± 0.83 pm in **25**, R = Si(Bu₃).^[49] Zusätzlich zu vergleichbaren Sn–Sn-Bindungslängen liegen Sn–Sn–Sn-Bindungswinkel zwischen $91.85(2)^\circ$ und $87.63(2)^\circ$ vor. Vergleichbar zu **22** liegt in **25** ein nahezu unverzerrtes Würfelmotiv vor.

4.2.3 Der metalloide Cluster $\text{Sn}_8(\text{Si}(\text{TMS})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3)_6$

Ein Problem der Supersilyl-substituierten Sn₈-Cluster $[\text{Sn}_8(\text{Si}(\text{Bu}_3)_6)]^x$ ($x = 0, 1-, 2-$) besteht im Löslichkeitsverhalten. Es konnte kein Lösungsmittel gefunden werden, in welchem die Cluster ohne Zersetzung gelöst werden können. Diese Eigenschaft macht Messungen und Untersuchungen in Lösung unmöglich. Aus diesem Grund wurde ein neues Ligandensystem gesucht, welches ebenfalls in der Lage ist, Sn₈-Cluster zu stabilisieren. Da Hypersilylsubstituenten bereits erfolgreich in der Clustersynthese eingesetzt werden,^[58, 60-63, 65-66] war die Überlegung, das Hypersilylmotiv stark zu variieren, um so einen sterisch anspruchsvollen, silylbasierten Substituenten zu erzeugen. Dafür hat sich der Polysilylligand $\text{KSi}(\text{TMS})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3$ von Marschner *et al.* als geeignet herausgestellt.^[79] Zur besseren Übersichtlichkeit wird der Polysilanid-Substituent $\text{Si}(\text{TMS})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3$ nachfolgend als Si* bezeichnet.

Für die Synthese wird das oben beschriebene Kaliumsilanid auf -78 °C gekühlt und mit einer Sn(I)Cl-Lösung (Tol/PⁿBu₃ (9:1), Sn/Cl (1:1.30)) im Verhältnis 1.1:1 zur Reaktion gebracht (**Schema 13**).

**26**

Schema 13: Darstellung des Clusters $\text{Sn}_8(\text{Si}(\text{TMS})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3)_6$ (**26**) ($\text{Si}^* = \text{Si}(\text{TMS})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3$).

Bereits wenige Sekunden nach Zugabe dunkelt die rotbraune $\text{Sn}(\text{I})\text{Cl}$ -Lösung nach, sodass nach wenigen Minuten eine braunschwarze Reaktionslösung vorliegt. Nachdem die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde, wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach Zugabe des Kronenethers [18]Krone-6 und der anschließenden Lagerung bei Raumtemperatur kristallisiert der metalloide Cluster $\text{Sn}_8(\text{Si}^*)_6$ (**26**) in Form von schwarzen rautenförmigen Kristallen, welche sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen. Aufgrund der sehr geringen Ausbeute wird das Produkt ausschließlich mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. **26** kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ (**Abbildung 15**). Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass ein würfelförmiges Motiv vorliegt, bei dem sechs Si^* -Substituenten an den Clusterkern gebunden sind. Es ist auffällig, dass sich das Substitutionsmuster drastisch von bereits bekannten Sn_8R_6 -Clustern unterscheidet.

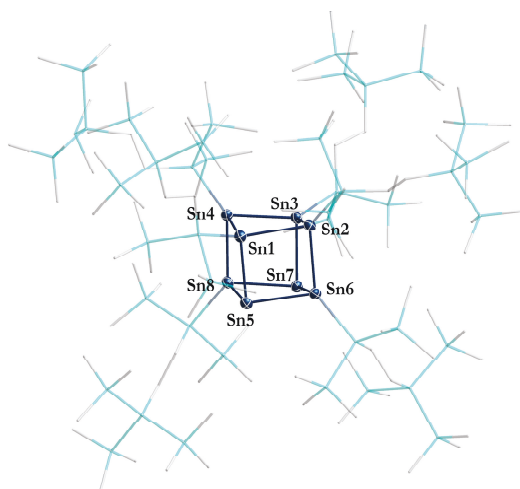


Abbildung 15: Molekülstruktur von **26** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Kohlenstoff- (grau), Silizium- (hellblau), Stickstoff- (rot) und Natriumatome (violett) sind als Stäbchenmodell abgebildet. Die Zinnatome (dunkelblau) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Sn1-Sn2: 287.03(10), Sn1-Sn4: 288.50(6), Sn1-Sn5: 286.37(8), Sn2-Sn3: 289.93(7), Sn2-Sn6: 287.94(8), Sn3-Sn4: 286.18(10), Sn3-Sn7: 285.58(8), Sn4-Sn8: 285.82(8),

Sn5-Sn6: 284.11(10), Sn5-Sn8: 285.91(6), Sn6-Sn7: 286.01(7), Sn7-Sn8: 283.61(10), Sn1-Sn2-Sn3: 82.364(23), Sn1-Sn2-Sn6: 85.803(23), Sn1-Sn4-Sn3: 82.763(23), Sn1-Sn4-Sn8: 86.043(20), Sn1-Sn5-Sn6: 86.643(23), Sn1-Sn5-Sn6: 86.425(20), Sn2-Sn1-Sn4: 96.267(23), Sn2-Sn1-Sn5: 93.512(21), Sn2-Sn3-Sn4: 96.136(24), Sn2-Sn3-Sn7: 94.039(21), Sn2-Sn6-Sn5: 93.799(21), Sn2-Sn6-Sn7: 94.377(21), Sn3-Sn2-Sn6: 85.030(19), Sn3-Sn4-Sn8: 86.024(22), Sn3-Sn7-Sn6: 86.190(19), Sn3-Sn7-Sn8: 86.551(22), Sn4-Sn1-Sn5: 93.248(19), Sn4-Sn3-Sn7: 93.327(24), Sn4-Sn8-Sn5: 93.918(19), Sn4-Sn8-Sn7: 93.825(24), Sn5-Sn6-Sn7: 74.175(22), Sn5-Sn8-Sn7: 74.265(22), Sn6-Sn5-Sn8: 104.538(24), Sn6-Sn7-Sn8: 104.640(25).

Beim Betrachten der Molekülstruktur im Festkörper sind starke Unterschiede des Sn₈-Motivs im Vergleich zu den Clustern **25** und **22** erkennbar (**Abbildung 16**). Während in den supersilylsubstituierten Sn₈-Clustern eine zur Würfelmitte punktsymmetrische Verteilung der Substituenten vorliegt, kann bei **26** ein gänzlich neues Substitutionsmotiv beobachtet werden. Bei einer der Würfelflächen sind alle vier Ecken substituiert, während an der gegenüberliegenden Fläche nur zwei Zinnatome, gegenüberliegend voneinander, an Si^tBu₃-Substituenten gebunden sind. Im Fall von **26** sind die nackten Zinnatome flächendiagonal angeordnet, während sie im Fall der bekannten Sn₈R₆-Cluster raumdiagonal angeordnet sind. Im Folgenden sollen die unterschiedlichen Formen als raumdiagonale und flächendiagonale Form bezeichnet werden. Durch die unterschiedliche Anordnung kommt es zur starken Verzerrung des Würfelkerns, was sich an den unterschiedlichen Sn–Sn–Sn-Winkeln im Clusterkern (zwischen 74.2° und 104.6°) widerspiegelt. Im Gegensatz zu dem starken Unterschied in den Bindungswinkeln, sind alle Sn–Sn-Bindungsabstände nahezu identisch. Sie liegen in einem Bereich zwischen 283.61 pm und 288.50 pm. Anhand der Sn–Sn–Si-Bindungswinkel der vollsubstituierten Würfelfläche wird der sterische Anspruch der Substituenten deutlich. Die Sn5–Sn1–Si1 und Sn7–Sn3–Si3 Winkel betragen 106.91 ± 0.12°, während die Sn6–Sn2–Si2 und Sn8–Sn4–Si4 Winkel 130.26 ± 1.73° betragen. Durch die unterschiedliche Abwinkelung nehmen die Substituenten den größtmöglichen Abstand voneinander ein.

Aufgrund der ungewöhnlichen Anordnung der Silylreste stellt sich die Frage, ob das Substitutionsmuster, wie es beim Neutralcluster **26** vorliegt (**Abbildung 16**, rechts), energetisch günstiger ist als das bekannte Substitutionsmuster für Sn₈R₆-Cluster (**Abbildung 16**, links).

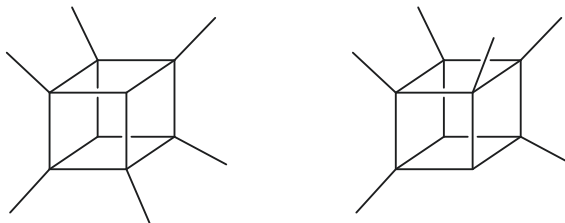
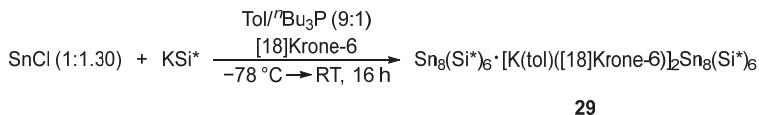


Abbildung 16: Links: Bekanntes Substitutionsmuster von Clustern des Typs Sn_8R_6 mit raumdiagonaler Anordnung der nackten Zinnatome. Rechts: „ungewöhnliches“ Substitutionsmuster des neuen metalloiden Clusters **26** mit flächendiagonaler Anordnung der nackten Zinnatome.

Um dies zu untersuchen, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, bei welchen die Minimumstrukturen und die zugehörigen Energien für $\text{Sn}_8(\text{Si}^*)_6$ mit einer flächendiagonale Anordnung der nackten Sn-Atome (**26**), sowie $\text{Sn}_8(\text{Si}^*)_6$ mit einer raumdiagonale Anordnung der nackten Sn-Atome (**27**), berechnet werden (BP86-D3BJ/def2-SV(P)//PBE0-D3BJ/def2-TZVP). Das Ergebnis der DFT-Rechnung zeigt, dass **27** um -55.4 kJ/mol günstiger ist als die Minimumstruktur der flächendiagonalen Form **26**. Die Aufarbeitungsbedingungen wurden zufällig so gewählt, dass der energetisch ungünstigere Cluster **26** als Reinsubstanz isoliert werden kann. Im nachfolgenden Kapitel 4.2.4 wird beschrieben, wie ebenfalls der „normal“ substituierte Cluster erhalten werden kann. Aufgrund der sehr geringen Substanzmenge war es nicht möglich zu untersuchen, ob sich die flächendiagonale Form **26** durch Erwärmen einer Lösung von **26** und Silylgruppenwanderung^[80] in die raumdiagonale Form **27** überführen lässt.

4.2.4 Die metalloiden Cluster $\text{Sn}_8(\text{Si}^*)_6$ und $[\text{K}(\text{tol})([18]\text{Krone-6})]_2\text{Sn}_8(\text{Si}^*)_6$

Vergleichbar zum System $[\text{Sn}_8(\text{Si}^*\text{Bu}_3)_6]^x$ ($x = 0, 1-, 2-$) können durch Variation der Aufarbeitungsmethode weitere spannende Moleküle isoliert werden. Um weitere Verbindungen zu isolieren, wird aus dem gleichen Reaktionsumsatz ($\text{KSi}(\text{TMS})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3 + \text{SnCl}$), wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben, der Rückstand nach der Extraktion mit Pentan weiterverwendet. Durch eine Extraktion mit dem polareren Lösungsmittel Toluol und der Zugabe des Komplexbildners $[18]\text{Krone-6}$ können nach der Lagerung bei 6°C für 16 Stunden mehrere rote, rautenförmige Kristalle erhalten werden (**Schema 14**).



Schema 14: Darstellung des Co-Kristallisats $\text{Sn}_8(\text{Si}^*)_6 \cdot [\text{K}(\text{tol})([\text{18}]\text{Krone-6})]_2 \text{Sn}_8(\text{Si}^*)_6$ (29) ($\text{Si}^* = \text{Si}(\text{TMS})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3$).

Diese eignen sich zur Einkristallstrukturanalyse. Bei der isolierten Verbindung handelt es sich um die metalloiden Cluster $\text{Sn}_8(\text{Si}^*)_6$ (27), sowie $[\text{K}(\text{tol})([\text{18}]\text{Krone-6})]_2 \text{Sn}_8(\text{Si}^*)_6$ (28), welche als Mischkristall $\text{Sn}_8(\text{Si}^*)_6 \cdot [\text{K}(\text{tol})([\text{18}]\text{Krone-6})]_2 \text{Sn}_8(\text{Si}^*)_6$ (29) in einem Verhältnis von **27:28 = 1:3** vorliegen. Identisch zum Supersilylsystem können auch bei der Verwendung des Polysilanids Si^* als Substituent der zweifach negativ geladene Cluster **28** erhalten werden. Dieser kristallisiert zusammen mit **27** als Mischkristall im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (**Abbildung 17**).

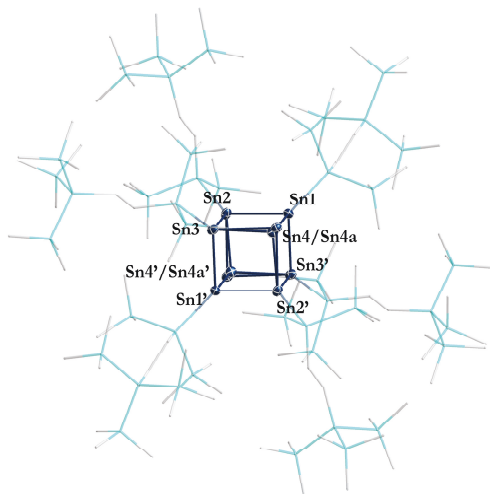


Abbildung 17: Molekülstruktur von **29** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sowie die Gegenionen sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Kohlenstoff- (grau) und Siliziumatome (hellblau) sind als Stäbchenmodell abgebildet. Die Zinnatome (dunkelblau) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Sn1-Sn2: 287.11(6), Sn1-Sn3': 286.05(6), Sn1-Sn4: 296.78(9), Sn1-Sn4a: 263.45(25), Sn2-Sn4': 297.61(12), Sn2-Sn4a': 268.11(37), Sn2-Sn3: 287.48(5), Sn3-Sn4: 296.30(12), Sn3-Sn4a: 270.28(34), Sn1-Sn4-Sn2': 84.441(27), Sn1-Sn4A-Sn2': 97.422(104), Sn1-Sn4-Sn3: 84.675(28), Sn1-Sn4A-Sn3: 96.893(99), Sn2-Sn4-Sn3': 84.279(30), Sn2-Sn4A-Sn3': 95.484(104).

Identisch zu anderen Sn_8R_6 -Clustern bilden die acht Zinnatome ein würfelförmiges Motiv aus. Für beide Spezies, neutral und zweifach negativ geladen, liegt das bekannte Substitutionsmuster vor, bei

welchem an jeweils zwei gegenüberliegenden Flächen, drei der vier Zinnatome substituiert sind. Die „nackten“ Zinnatome liegen sich dabei diagonal über den Raum gegenüber. Im Unterschied zu **25** liegen die Kaliumkationen als Gegenion ionensepariert vor, wodurch „nackte“ Zinnatome im Clusterkern zu finden sind. Die Kaliumkationen werden von jeweils einem Molekül [18]Krone-6 sowie einem Toluolmolekül koordiniert. Im Unterschied zu **23** und **24**, bei welchen die Zinnatome im Festkörper auf den gleichen Positionen liegen, befinden sich die „nackten“ Zinnatome, welche keine Substituenten tragen, auf unterschiedlichen Positionen und weisen deshalb auch unterschiedliche Bindungslängen und Winkel auf. Im Kristall sind $2/3$ der Zinnatome Sn4 und Sn4' der zweifach negativ geladenen Spezies **28** zuzuordnen und $1/3$ der Zinnatome Sn4a und Sn4a' der neutralen Spezies **27**. Der strukturelle Unterschied wird besonders an den nackten Zinnatomen deutlich. Während die Bindungswinkel SnA–Sn4–SnB (A,B = 1,3/1,2'/3,2') und SnC–Sn4'–SnD (C,D = 1',3'/1',2/3',2) für **28** durchschnittlich $84.47 \pm 0.16^\circ$ sind, sind sie für **27** deutlich weiter (durchschnittlich $96.44 \pm 0.79^\circ$). Alle Sn–Sn-Bindungslängen, bei welchem keines der „nackten“ Zinnatome beteiligt ist, liegen in einem Bereich von 286.05(6) bis 287.48(5) pm und sind etwas länger als der von Pyyköö berechnete doppelte Kovalenzradius für Zinn in einer Einfachbindungsumgebung, jedoch vergleichbar mit anderen Systemen des Typs Sn₈R₆. Alle Zinnatome, welche zur zweifach negativ geladenen Spezies gehören und an ein „nacktes“ Zinnatom binden (SnA–Sn4, A = 1,3,2' und SnB–Sn4', B = 1',3',2), weisen im Vergleich dazu deutlich längere interatomare Abstände in einem Bereich von 296.30(12) bis 297.61(12) pm auf. Im Gegensatz dazu liegen für **27** vergleichsweise kurze Abstände vor (SnA–Sn4a, A = 1,3,2' und SnB–Sn4a', B = 1',3',2: 263.45(25) bis 270.28(34) pm). Während in **23** und **24** der elektronische Einfluss kaum Auswirkung auf die Struktur des Clusterkerns zu haben scheint, verzerren die Cluster **27** und **28** bei unterschiedlicher elektronischer Struktur.

4.2.4.1 Vergleich der metalloiden Cluster des Typs [Sn₈R₆]^x (x = 0, 1–, 2–)

Für die metalloiden Cluster **26–28**, welche den Polysilanid-Substituenten (Si*) tragen, sind die strukturellen Unterschiede durch das Substitutionsmuster sowie die elektronische Struktur erklärbar. Im Gegensatz zu der Reihe der supersilylsubstituierten Cluster **22–24** zeigt der Neutralcluster **26** ein ungewöhnliches Substitutionsmuster, welches auch von anderen E₈R₆-Motiven (E = C, Si, Ge, Sn) bisher nicht bekannt ist (**Abbildung 18**). Die unsymmetrische Substitution und der sterische Anspruch spiegelt sich in den, im Unterschied zum Würfel, stark verzerrten Sn–Sn–Sn-Bindungswinkeln wider, welche Werte zwischen 74.18° und 104.6° annehmen. Im Unterschied zu den supersilylsubstituierten Clustern, bei welchen der Clusterkern negativ geladen ist, zeigen die Cluster mit der Polysilanid-Substitution Unterschiede in den Bindungswinkeln und Längen, während die supersilylsubstituierten

Cluster identische Bindungslängen und Winkel, trotz unterschiedlicher Ladung, aufzeigen. Dies kann mit der unterschiedlichen Kationensituation erklärt werden. Während für **25** ein Kontaktionenpaar im Festkörper vorliegt, befinden sich die Kaliumkationen in **28** ionensepariert vom Clusterkern, koordiniert durch einen Kronenether-Molekül und Lösungsmittel.

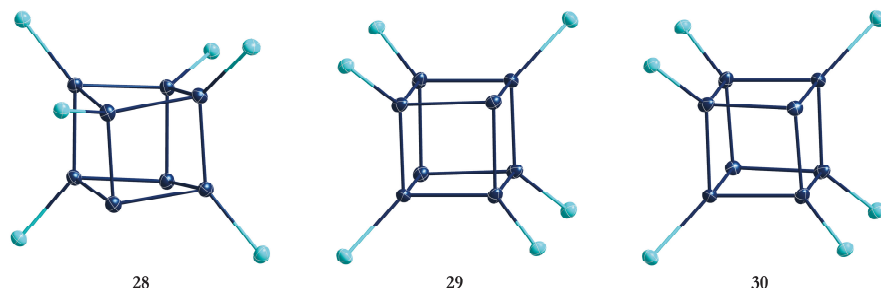


Abbildung 18: Unterschiedlicher Grad der Verzerrung in Abhängigkeit der Ladung und des Substitutionsmusters der metalloiden Cluster **26**, **27** und **28**. Die Substituenten sind durch die jeweiligen Siliziumatome angedeutet. Der Rest des Liganden wird aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Vergleicht man die Bindungswinkel der sechs Clusterverbindungen, dann kann anhand der Standardabweichung die Verzerrung des Würfelmotivs festgemacht werden (**Tabelle 1**). Beim Vergleich der interatomaren Abstände der substituierten Zinnatome in den unterschiedlich substituierten Sn_8 -Clustern kann festgehalten werden, dass die supersilylsubstituierten Cluster mit ca. 291 pm leicht länger sind als die der polysilanidsubstituierten Cluster (ca. 286 pm).

Tabelle 1: Vergleich der Bindungslängen und -Winkel in $[\text{Sn}_8\text{R}_6]^{x-}$ ($x = 0, 1-, 2-$, $\text{R} = \text{Si}^t\text{Bu}_3$, $\text{Si}^* = \text{Si}(\text{TMS})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3$).

	22	23/24	26	27	28
$\varnothing\text{Sn-SnR}$ [pm]	283.52 ± 0.24	288.23 ± 0.43	285.27 ± 1.03	267.28 ± 2.85	296.90 ± 0.54
$\varnothing\text{SnR-SnR}$ [pm]	291.58 ± 0.46	291.52 ± 0.83	287.57 ± 1.41	286.88 ± 0.61	286.88 ± 0.61
$\varnothing\text{Sn-Sn-Sn}$ [°]	89.71 ± 3.03	90.00 ± 1.55	89.75 ± 7.49	89.91 ± 3.92	89.99 ± 3.91

Anhand der interatomaren Abstände der Bindungen des Typs Sn-SnR wird deutlich, dass im Fall von **27** und **28** die elektronische Struktur ausschlaggebend für die Verzerrung ist (**27**: Sn-SnR = 267.28 ± 2.85 pm und **28**: Sn-SnR = 296.90 ± 0.54 pm). Im Gegensatz dazu scheint die Ladung bei den supersilylsubstituierten Clustern keinen Einfluss auf die vorliegenden Sn-SnR-Bindungsabstände zu haben.

4.3 Zusammenfassung

Arbeiten in der Vergangenheit haben gezeigt, dass, unter Verwendung von Silanidsubstituenten, metalloide Cluster synthetisiert werden können. Beim Einsatz des Hypersilylsubstituenten ($\text{Si}(\text{TMS})_3$) ist das Sn_{10} -Clustermotiv dominierend. Unter Verwendung des Supersilylsubstituenten konnte dagegen bereits von Binder *et al.* gezeigt werden, dass größere Cluster motive möglich sind. In diesem Kapitel wurde erläutert, wie der Supersilylsubstituent unter Verwendung der präparativen Co-Kondensationstechnik verwendet werden kann, um metalloide Cluster des Typs $[\text{Sn}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6]^x$ ($x = 0, 1-, 2-$) darzustellen. Durch variierte Aufarbeitung und Verwendung unterschiedlich polarer Lösungsmittel können aus ein und derselben Reaktionslösung der selbe Cluster in drei Oxidationsstufen isoliert werden, wobei der einfach und zweifach anionische Cluster **23** und **24** als Mischkristall **25** kristallisiert. Damit wird eine „Reihe“ an Clustern vervollständigt, welche Wiberg *et al.* bereits im Jahr 1999 begannen und postulierten. Während Wiberg *et al.* sich der Methodik der reduktiven Kupplung bedienen, scheint es, als ob sich die Methode der präparativen Co-Kondensationstechnik dazu eignet, die Cluster in unterschiedlichen Oxidationsstufen zu synthetisieren.

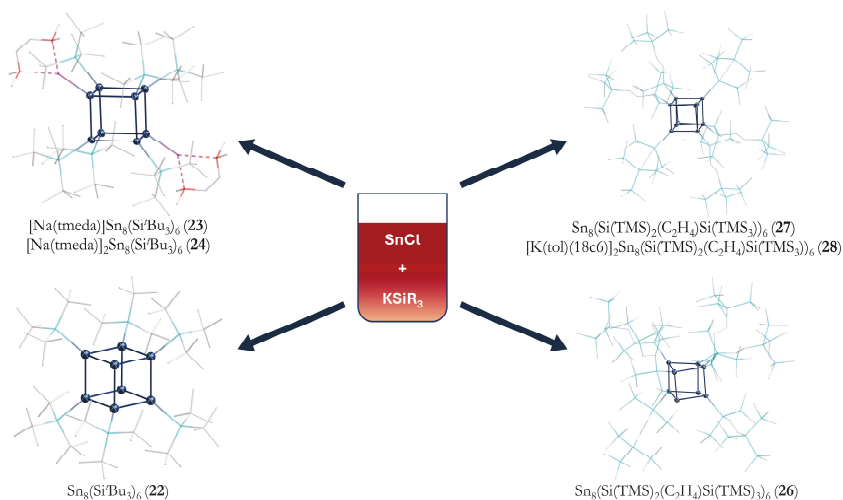


Abbildung 19: Darstellung metalloider Sn_8 -Cluster über die Co-Kondensationstechnik.

Neben dem bereits in der Clusterchemie bekannten Supersilylsubstituenten, wurde ein von Marschner *et al.* publizierter Substituent $(\text{Si}(\text{TMS})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3)$ verwendet, um Clusterspezies aus der präparativen Co-Kondensationslösung zu stabilisieren und zu isolieren. So können, ebenfalls durch eine angepasste Aufarbeitung, die metalloiden Cluster **26-28** dargestellt werden. Identisch zum Supersilylsubstituenten kristallisiert die neutrale und die zweifach negativ geladene Spezies als

Mischkristall. Im Unterschied zu den supersilylsubstituierten Clustern **23** und **24**, bei welchen die Natriumatome an die nackten Zinnatome des Clusterkerns gebunden sind, liegen die Kationen in **28** ionensepariert vor. Dadurch können die strukturellen Unterschiede zwischen **27** und **28** über die unterschiedliche elektronische Situation im Clusterkern erklärt werden. Obwohl ein identisches Substitutionsmuster vorliegt, unterscheiden sich die Cluster in Abhängigkeit ihrer Ladung. Während die neutrale Spezies **27** stumpfe Sn–Sn–Sn-Winkel $>90^\circ$ für die nackten Zinnatome zeigt, werden für die zweifach negativ geladene Spezies **28** spitzere Winkel $<90^\circ$ beobachtet. Als Ausreißer unter den sechs beschriebenen Clustern gilt der Neutralcluster **26**, welcher ein bisher noch nicht beobachtetes Substitutionsmuster für Cluster des Typs Sn_6R_6 aufzeigt. Dabei werden die Zinnatome zweier gegenüberliegender Flächen einmal von vier Silanidsubstituenten substituiert und einmal von zwei. Daraus resultiert ein stark verzerrtes Würfelmotiv.

Abschließend kann gesagt werden, dass die Verwendung von Silanidsubstituenten nicht nur die Synthese von neuartigen Clusterverbindungen ermöglicht, sondern auch den Zugang liefert, neuartige Substitutionsmuster zu erhalten. Es kann davon ausgegangen werden, dass durch weitere, variierte Silanidsubstituenten, der Weg zu anderen metalloiden Cluster mit neuen Strukturen ermöglicht werden kann. Das große Potential der Silanidsubstituenten, welches durch die präparative Co-Kondensationstechnik aufgezeigt wird, kann, wie Wiberg *et al.* bereits für das Supersilylmotiv gezeigt hat, auf die Methodik der reduktiven Kupplung erweitert werden. Im folgenden Kapitel soll untersucht werden, inwiefern Silanidliganden und stabile Zinnvorstufen unter Reduktion reagieren und ob dadurch weitere subvalente Zinnverbindungen dargestellt werden können.

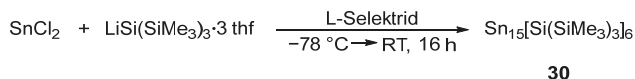
5 Darstellung metalloider Cluster ausgehend von Sn(II)-Vorstufen

Bei der präparativen Co-Kondensationstechnik wird sich zunutze gemacht, dass Lösungen von Sn(I)Cl bereits bei niedrigen Temperaturen zu elementarem Zinn und den höher oxidierten Zinnhalogeniden disproportionieren. Wie bereits in Kapitel 2.3.2 erläutert, ist eine weitere Möglichkeit der Darstellung metalloider Clusterverbindungen die Reduktion subvalenter Zinnspezies mit einem Reduktionsmittel. Neben den gängigen „starken“ Reduktionsmitteln, wie z.B. den Alkalimetallen oder KC_8 , werden häufig hydridische Reduktionsmittel verwendet, welche als „sanftere“ Reduktionsmittel angesehen werden. Das nachfolgend Kapitel soll sich mit der Synthese metalloider Clusterspezies beschäftigen, welche auf dem Weg der Reduktion von Sn(II)-Verbindungen erhalten werden können.

5.1 Metalloide Clusterverbindungen

5.1.1 Der metalloide Cluster Sn_{15}R_6

Der Hypersilylsubstituent ($\text{Hyp} = \text{Si}(\text{TMS})_3$) konnte bereits erfolgreich in der Synthese metalloider Cluster über Co-Kondensationsexperimente eingesetzt werden. Aus diesem Grund wurde für die Reduktion zinnhaltiger Vorstufen die Verwendung des Hyp-Substituenten weiter untersucht. Dazu wird eine Lösung von LiHyp auf -78°C gekühlt und mit einer, ebenfalls -78°C kalten, Lösung von SnCl_2 zur Reaktion gebracht.



Schema 15: Darstellung des Clusters $\text{Sn}_{15}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_6$ (**30**).

Die erhaltene orange Lösung wird für ca. 30 Minuten bei -78°C gerührt und anschließend mit dem Reduktionsmittel $\text{LiB}^{\text{sek}}\text{Bu}_3\text{H}$ (L-Selektid) umgesetzt. Dabei werden 0.5 oder 0.7 Äquivalente des Reduktionsmittels verwendet. Dieser Wert konnte empirisch ermittelt werden. Die Reaktionslösung wird anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei verfärbt sich die Lösung von intensiv orange zu braunschwarz. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Der schwarze Pentanextrakt wird vom Metathesalaz filtriert und anschließend mit 0.2 mL tmeda versetzt. Dadurch werden Nebenprodukte, welche nicht genauer charakterisiert werden, ausgefällt. Die Lösung wird filtriert und bei -30°C gelagert. Durch kontinuierliches Aufkonzentrieren kristallisiert nach mehreren Wochen der metalloide Cluster $\text{Sn}_{15}(\text{Hyp})_6$ (**30**) in Ausbeuten $< 1\%$ als schwarze, blockförmige Kristalle. Die erhaltenen Kristalle

eignen sich zu Einkristallstrukturanalyse. **30** kristallisiert in einem rhomboedrischen Kristallsystem in der Raumgruppe $R\bar{3}$ (**Abbildung 20**).

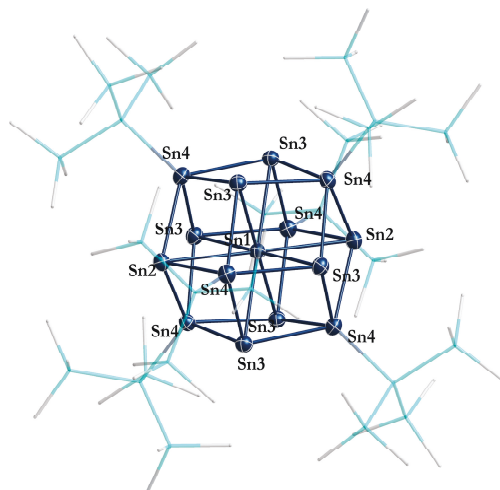


Abbildung 20: Molekülstruktur von **30** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Kohlenstoff- (grau) und Siliziumatome (hellblau) sind als Stäbchenmodell abgebildet. Die Zinnatome (dunkelblau) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Sn1-Sn2: 314.12(7), Sn1-Sn3: 316.42(4), Sn2-Sn4: 300.27(5), Sn3-Sn4: 298.76(6), Sn4-Si1: 258.66(17), Sn2-Sn1-Sn2: 180.0, Sn2-Sn1-Sn3: 109.690(7), Sn2-Sn1-Sn3: 70.310(7), Sn3-Sn1-Sn3: 180.0, Sn3-Sn1-Sn3: 70.745(7), Sn3-Sn1-Sn3: 109.252(7), Sn4-Sn2-Sn1: 65.836(13), Sn4-Sn2-Sn4: 104.398(15), Sn4-Sn3-Sn1: 65.632(11), Sn4-Sn3-Sn4: 103.682(16), Sn3-Sn4-Sn2: 74.510(13), Sn3-Sn4-Sn2: 118.758(19), Sn3-Sn4-Sn3: 75.527(13).

Die erhaltene Molekülstruktur zeigt einen Sn₁₅-Cluster, bei dem die 15 Zinnatome sphärisch angeordnet sind und durch ihre chemische Umgebung unterschieden werden können. Neben der Einkristallstrukturanalyse kann das Verhältnis der 15 Zinnatome zu den 24 Siliziumatomen mittels EDX-Untersuchungen bestätigt werden.

Tabelle 2: Ergebnisse der EDX-Untersuchung der Kristalle von **30** an Messpunkt 18 (Anhang 12.2, **Abbildung 70**, **Abbildung 71**). Gemessen bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und einem Neigungswinkel von 30°.

Element	Norm. Wt. %	Norm. Wt. % berechnet	Norm. At. %	Norm. At. % berechnet	Error (Wt. %, 3 σ)
Sn	73.79	72.54	39.98	38.46	5.00
Si	26.21	27.46	60.02	61.54	2.61

Sechs der 15 Zinnatome (Sn4) sind dabei an die Silanidsubstituenten mit einem Sn–Si-Abstand von 258.66(17) pm gebunden. Dieser Wert liegt in einem Bereich für vergleichbare Sn–Si-Einfachbindungen.^[81] Zusätzlich binden die sechs Sn4 Zinnatome an jeweils vier weitere Zinnatome (3 x Sn3, 1 x Sn2), wobei sich die Zinnatome Sn2 und Sn3 ausschließlich symmetrieeingebunden unterscheiden aber die gleiche chemische Umgebung aufweisen. Die Sn3–Sn4 bzw. Sn2–Sn4 Bindungslängen betragen 298.76(6) pm und 300.27(5) pm. Im Gegensatz zu den Sn4 Zinnatomen bilden die Sn3 und Sn2 Atome eine kubische Anordnung aus und sind an zwei unterschiedliche Zinnatome gebunden, den ligandenträgenden Sn4 Atomen sowie einem zentralen Zinnatom Sn1. Die interatomaren Abstände zwischen Sn2–Sn1 und Sn3–Sn1 betragen 314.12(7) pm und 316.42(4) pm und sind damit signifikant länger als die Abstände zwischen Sn3–Sn4 (298.76(6) pm) bzw. Sn2–Sn4 (300.27(5) pm). Sn1, Sn2 und Sn3 sind ausschließlich an Zinnatome gebunden, was den metalloiden Charakter der Verbindung unterstreicht. Die Bindungslängen zwischen Sn3–Sn4 (298.76(6) pm) und Sn2–Sn4 (300.27(5) pm) sind signifikant länger als diejenige, die im α -Zinn vorzufinden sind (281.0 pm). Sie liegt jedoch deutlich näher am durchschnittlichen Sn–Sn-Abstand im β -Zinn (309.6 pm) und unterstreicht weiterhin den metallähnlichen Charakter. Noch deutlicher wird der metalloide Charakter, wenn die Struktur der neun Zinnatome im Clusterkern genauer betrachtet wird. Dabei bildet das zentrale Zinnatom Sn1 mit den kubisch angeordneten Zinnatomen Sn2 und Sn3 eine kubisch innenzentrierte Packung aus, wie sie aus dem W-Typ bekannt ist. Diese Anordnung ist nicht nur in der Festkörperstruktur des α -Eisens zu finden,^[82] sondern auch in einer Hochdruckmodifikation von Zinn, welche bei Drücken von 45 ± 5 GPa auftritt.^[19]

Um die Verbindung in die Literatur einzuordnen, können isostrukturelle Verbindungen herangezogen werden, wie sie von Brynda *et al.* beschrieben wurden.^[83] Durch den Umsatz des Amidochloro-Stannylens $[(\text{Sn}(\text{N}(2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_3))(\mu\text{-Cl}))_2]$ mit KC_8 bzw. durch den Umsatz der Bis(amido)stannylene $\text{Sn}(\text{N}(2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_3))_2$ oder $\text{Sn}(\text{N}(2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_2\text{Ph}))_2$ mit SnCl_2 und anschließender Reduktion mit L-Selektid, konnten Brynda *et al.* zwei Sn_{15} -Cluster Sn_{15}R_6 ($\text{R} = \text{N}(2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_2\text{X})$; $\text{X} = \text{Me}$ (**31**), Ph (**32**)) darstellen, welche einen isostrukturellen Clusterkern aufzeigen. Durch die gebundenen Substituenten können **30**, **31** und **32** unterschieden werden. Während Brynda *et al.* einen amidosubstituierten Cluster darstellen konnten, liegen in **30** ausschließlich Silanidsubstituenten vor. Die von Brynda *et al.* veröffentlichten Bindungslängen stimmen sehr gut mit denen in **30** überein (Sn4–Sn2/3 in **30**: 299.52 ± 0.76 pm, in **31/32**: 302 pm and Sn2/3–Sn1 in **30**: 315.27 ± 1.15 pm, in **31/32**: 315 pm). Die direkte Synthese des korrespondierenden Bissilanido-Stannylens ($\text{Sn}(\text{Hyp})_2$) bzw. des Silanidochloro-Stannylens (ClSnHyp), welche Brynda *et al.* als Ausgangsverbindung verwenden, war nicht möglich. Wir gehen davon aus, dass sich *in situ* das

Silanidochloro-Stannylen bildet, welches von dem Reduktionsmittel L-Selektid reduziert wird. Brynda *et al.* postulieren einen Mechanismus, bei dem sich in einem ersten Schritt ein Silandiohydrido-Stannylen bildet, welches unter Wasserstoffabspaltung weiter reagiert. Ein äquivalenter Mechanismus kann auch im Fall von **30** angenommen werden. Ein signifikanter Unterschied zwischen **30**, **31** und **32** ist, dass **31** und **32** unlöslich in allen herkömmlichen organischen Lösungsmitteln sind. Die unpolaren, als Substituenten vorliegenden, Silanidreste in **30** sollten eine Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln gewährleisten. Löslichkeitsversuche zeigen, dass es möglich ist, **30** in Toluol zu lösen und an der intensiv braunen Lösung NMR-spektroskopische Untersuchungen durchzuführen (**Abbildung 21**).

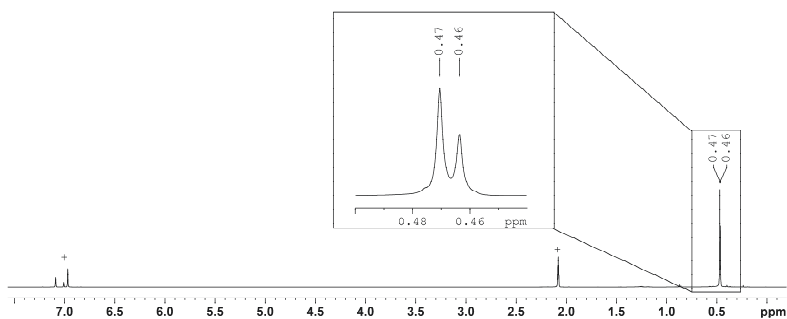


Abbildung 21: ^1H -NMR-Spektrum von **30**, gemessen bei 600 MHz in $\text{Toluol-d}_8(+)$.

Bei Betrachtung des ^1H -NMR-Spektrums (**Abbildung 21**) fällt auf, dass, entgegen der Erwartung, zwei Signale bei 0,47 ppm und 0,46 ppm vorliegen. Aufgrund der Oktaedersymmetrie in Lösung ist für **30** ausschließlich ein Signal zu erwarten da alle Hypersilyl-Gruppen chemisch äquivalent zueinander sind. Es liegt nahe, dass **30** in Lösung reagiert. Wird die Lösung in Toluol-d_8 bei erhöhten Temperaturen untersucht, kann keine signifikante Veränderung der Integralverhältnisse der zwei beobachteten Signale festgestellt werden. Aus einer konzentrierten Probe (ca. 2,5 mg **30** in 0,5 mL Toluol-d_8) kristallisiert nach Lagerung bei 6 °C für mehrere Wochen eine neuartige Verbindung als Mischkristall aus. Die erhaltenen Kristalle eignen sich zur Einkristallstrukturanalyse. Dabei sind 25% der Zinnpositionen so besetzt, dass der Sn_{15} Cluster vorliegt und 75% der Zinnpositionen in der Art, dass ein neuartiger Sn_{14} Cluster erhalten wird. Diese neuartige Struktur wird im nachfolgenden Kapitel beschrieben und diskutiert.

5.1.2 Der metalloide Cluster Sn_{14}R_6

30 und **33** kristallisieren als Mischkristall in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Nachfolgend ist die Molekülstruktur des erhaltenen Sn_{14} -Clusters **33** abgebildet (**Abbildung 22**). Identisch zu **30** sind sechs Hypersilylsubstituenten an sechs Zinnatome ($\text{Sn}_3, \text{Sn}_3', \text{Sn}_4, \text{Sn}_4', \text{Sn}_9$ und Sn_9') gebunden. Im Gegensatz zum Sn_{15} -Cluster ist die Atomposition des zentralen Zinnatoms nicht besetzt. Dadurch verzerrt die sphärische Anordnung der verbleibenden 14 Zinnatome in der Art, dass die sphärische Struktur, im Vergleich zum Sn_{15} -Cluster, in die Mitte gestaucht wird.

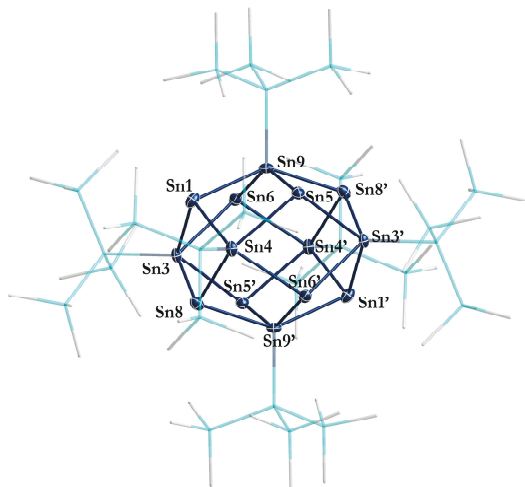


Abbildung 22: Molekülstruktur von **33** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Kohlenstoff- (grau) und Siliziumatome (hellblau) sind als Stäbchenmodell abgebildet. Die Zinnatome (dunkelblau) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: $\text{Sn}_1\text{-Sn}_3$: 293.74(12), $\text{Sn}_1\text{-Sn}_4$: 293.87(9), $\text{Sn}_1\text{-Sn}_9$: 286.34(16), $\text{Sn}_3\text{-Sn}_6$: 293.95(10), $\text{Sn}_3\text{-Sn}_5'$: 294.07(11), $\text{Sn}_3\text{-Sn}_8$: 294.16(9), $\text{Sn}_4\text{-Sn}_5$: 293.72(11), $\text{Sn}_4\text{-Sn}_6$: 294.94(11), $\text{Sn}_4\text{-Sn}_8$: 295.69(11), $\text{Sn}_5\text{-Sn}_9$: 285.15(14), $\text{Sn}_6\text{-Sn}_9$: 286.24(16), $\text{Sn}_8\text{-Sn}_9'$: 285.93(15), $\text{Sn}_1\text{-Sn}_3\text{-Sn}_5'$: 122.987(33), $\text{Sn}_1\text{-Sn}_4\text{-Sn}_8$: 71.480(24), $\text{Sn}_1\text{-Sn}_9\text{-Sn}_8'$: 142.014(47), $\text{Sn}_3\text{-Sn}_1\text{-Sn}_4$: 107.056(28), $\text{Sn}_3\text{-Sn}_6\text{-Sn}_9$: 95.312(38), $\text{Sn}_6\text{-Sn}_4'\text{-Sn}_8'$: 79.681(26).

Im Gegensatz zur kubisch innen-zentrierten Anordnung der 9 Zinnatome des Sn_{15} -Clusters (**Abbildung 23**, oben links), bilden die acht Zinnatome, welche keine Substituenten tragen, eine tetragonal primitive Anordnung aus (**Abbildung 23**, oben rechts). Der durch die Substituenten tragenden Zinnatome aufgespannte Oktaeder wird verzerrt, wodurch die Seitenlängen in die Mitte gestaucht werden. (vgl. **Abbildung 23** unten links und unten rechts).

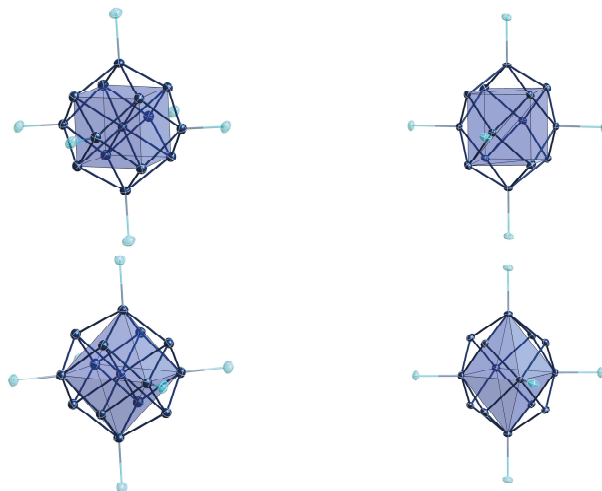


Abbildung 23: Vergleich der Strukturmodelle in den metalloiden Clustern **30** und **33**. Die Substituentenhülle ist durch die zentralen Siliziumatome des Substituenten angedeutet.

Die Dreiecksflächen des verzerrten Oktaeders in **33**, welcher durch die an Substituenten gebundenen Zinnatome aufgespannt wird, werden von den verbleibenden acht „nackten“ Zinnatomen überdacht. Dabei liegen die überdachenden Zinnatome über dem Schwerpunkt der Dreiecksflächen, welche durch die Zinnatome Sn9, Sn3 und Sn4 aufgespannt werden. Durch die verzerrt oktaedrische Anordnung sind die SnR–Sn-Bindungslängen der Zinnatome, welche an das gestauchte Sn9 bzw. Sn9' gebunden sind (285.92 ± 0.47 pm), etwas kürzer als die SnR–Sn-Bindungslängen bei denen die Zinnatome Sn3, Sn3', Sn4 und Sn4' beteiligt sind (294.27 ± 0.65 pm). Die Stauchung kann ebenfalls an den Sn–SnR–Sn-Bindungswinkeln beobachtet werden: Die gegenüber liegenden Bindungswinkel Sn–Sn9/9'–Sn betragen $141.98 \pm 0.03^\circ$ und sind signifikant größer als die Sn–Sn3/3'–Sn bzw. Sn–Sn4/4'–Sn Bindungswinkel ($121.88 \pm 0.87^\circ$). Während für das Strukturmotiv des Sn₁₅-Kerns von **30** zwei weitere Beispiele bekannt sind,^[83] ist das vorliegende Strukturmotiv für kein weiteres Element, besonders nicht für Elemente der Gruppe 14, wiederzufinden.

5.1.2.1 Untersuchung der Bildung von **33**

In Kapitel 5.1.1 wurde beschrieben, dass entgegen den Erwartungen zwei Signale im ¹H-NMR beobachtet werden. Da bei den durchgeführten NMR-Untersuchungen ausschließlich der metalloide Cluster **30** untersucht wurde, stellt sich die Frage, weshalb im ¹H-NMR zwei Signalsätze zu sehen sind. In diesem Zusammenhang ist es interessant herauszufinden, wie es durch den formalen Verlust eines

Zinnatoms zur Bildung von **33** kommt. Die naheliegendste Erklärung ist, dass es sich bei den untersuchten Kristallen der Verbindung **30** um eine Mischung des reinen, kristallinen Sn₁₅-Clusters, sowie dem Mischkristall Sn₁₅/Sn₁₄ handelt. Um dies zu überprüfen, wurden das Pulverdiffraktogramm für **30** und den Mischkristall **33** simuliert. Anschließend wurden Kristalle von **30** mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie vermessen. Nachfolgend ist das Pulverdiffraktogramm der vermessenen Kristalle sowie der simulierten Spektren abgebildet (**Abbildung 24**).

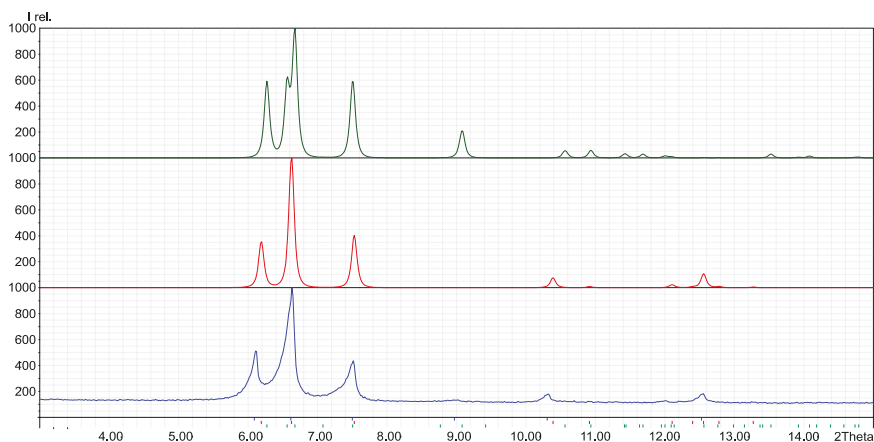


Abbildung 24: Simulierte Diffraktogramme für **30** (rot) und **33** (grün). In blau das gemessene Diffraktogramm der untersuchten Kristalle.

Wie in **Abbildung 24** zu sehen ist, sind für den Mischkristall charakteristische Reflexe bei $2\theta = 9.2^\circ$, 10.5° und 10.9° zu finden (simuliert, grün). Diese sind ausschließlich für den Mischkristall vorhanden und nicht für die Kristalle des reinen Sn₁₅-Clusters. Für **30** finden sich charakteristische Reflexe bei $2\theta = 10.3^\circ$ und 12.5° (simuliert, blau). Aus dem Vergleich der gemessenen Kristalle mit den simulierten Spektren kann geschlossen werden, dass es sich bei der untersuchten Probe ausschließlich um den reinen Sn₁₅-Cluster **30** handelt und nicht um den Mischkristall Sn₁₅/Sn₁₄ **33**. Es sind ausschließlich die charakteristischen Reflexe für **30** sichtbar. Im Anschluss an die durchgeführte Messung, wurde die Kristallmasse der untersuchten Probe vom Probenträger gelöst. Die erhaltene schwarzgelbe Lösung wird anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Dadurch kann sichergestellt werden, dass ausschließlich der Sn₁₅-Cluster zur Untersuchung in Lösung eingesetzt wird (**Abbildung 25**).

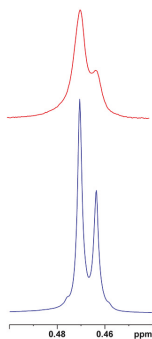


Abbildung 25: Ausschnitt aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie (rot) und der mittels Röntgen-Einkristalldiffraktometrie (blau) untersuchten Kristalle der Verbindung **30**.

In **Abbildung 25** ist zu erkennen, dass es sich bei den durch Pulverdiffraktometrie untersuchten Kristallen um die gleichen Kristalle handelt, wie die durch Einkristallstrukturanalyse untersuchten Kristalle. Vor dem Lösen ist ausschließlich der Sn_{15} -Cluster **30** in der Probe enthalten. Nach dem Lösen können jedoch zwei Signale beobachtet werden. Durch die Untersuchungen über längere Zeit und bei erhöhter Temperatur kann ebenfalls nicht festgestellt werden, dass sich eines der Signale abbaut bzw. das andere aufbaut. Aufgrund der sehr geringen Ausbeute von wenigen Kristallen, sind Folgeuntersuchungen schwer. Der Prozess, bei welchem formal ein nacktes Zinnatom aus dem Clusterinneren entfernt wird, kann zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht erklärt werden.

5.1.3 Der metalloide Cluster $[\text{Sn}_{10}(\text{Si}^i\text{Pr}_3)_6]^{2-}$

Die Synthese des Sn_{15} -Clusters **30** zeigt, dass sich die Reduktion von Sn(II)-Verbindungen als vielversprechende Synthesestrategie zur Darstellung metalloider Cluster eignet. Aus diesem Grund wurden neue, unbekannte Zinnvorstufen für die Reduktion gesucht. Über eine Metathesereaktion sollte ein Bissilanido-Stannylen $\text{Sn}(\text{TIPS})_2$ (TIPS = Triisopropylsilyl = Pr_3) dargestellt werden (**Schema 16**), welches in einer anschließenden Reduktion zur Reaktion gebracht werden soll.



Schema 16: Synthesestrategie zur Darstellung eines Bissilanido-Stannylens.

Dazu wurde SnCl_2 unter Kühlung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Mischung aus [18]Krone-6 und KSi^iPr_3 umgesetzt. Das erhaltene NMR-Spektrum zeigt einen Umsatz, bei dem es nicht möglich ist, ein Produkt

zu identifizieren. Nachdem das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt wurde, wird der Rückstand mit Pentan gewaschen. Der verbleibende Rückstand wird in THF aufgenommen und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach mehrmaligem Aufkonzentrieren kristallisiert der metalloide Cluster $[\text{K}(\text{THF})_2([18]\text{Krone-6})_2[\text{Sn}_{10}(\text{TIPS})_6]$ (**34**), neben farblosen Kristallen ($[\text{K}([18]\text{Krone-6})]\text{Cl}$), als schwarze, stäbchenförmige Kristalle aus. Die erhaltenen Kristalle eignen sich zur Einkristallstrukturanalyse. Das Produkt kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (**Abbildung 26**).

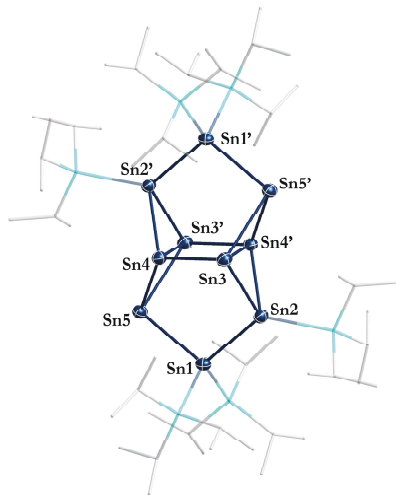


Abbildung 26: Molekülstruktur von **34** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sowie die Gegenionen sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Kohlenstoff- (grau) und Siliziumatome (hellblau) sind als Stäbchenmodell abgebildet. Die Zinnatome (dunkelblau) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Sn1-Sn2: 285.05(8), Sn1-Sn5: 289.68(8), Sn2-Sn4': 290.28(8), Sn2-Sn3: 278.60(8), Sn3-Sn4: 286.00(8), Sn3-Sn4': 315.85(9), Sn4-Sn5: 298.49(8), Sn1-Sn2-Sn3: 102.206(21), Sn1-Sn2-Sn4': 111.211(24), Sn1-Sn5-Sn3': 92.412(24), Sn1-Sn5-Sn4: 100.763(25), Sn2-Sn1-Sn5: 106.559(29), Sn2-Sn3-Sn4: 113.322(27), Sn2-Sn3-Sn4': 58.057(20), Sn2-Sn3-Sn5': 103.642(22), Sn2-Sn4'-Sn3': 88.070(26), Sn2-Sn4'-Sn3: 54.528(20), Sn2-Sn4'-Sn5: 96.613(24), Sn3-Sn2-Sn4': 67.414(22), Sn3-Sn4-Sn3': 67.66(2), Sn3-Sn4-Sn5: 100.337(27), Sn3-Sn4'-Sn5': 54.295(19), Sn3-Sn5'-Sn4': 66.005(21), Sn4-Sn3-Sn4': 112.34(2), Sn4-Sn3-Sn5': 128.206(30), Sn4-Sn3'-Sn5: 59.70(2).

Aus der erhaltenen Kristallstruktur wird ersichtlich, dass die angestrebte Synthese eines Bissilanido-Stannylens nicht erfolgreich verlaufen ist. Während durch eine Metathesereaktion neue Sn-Si-Bindungen geknüpft werden konnten, muss es zusätzlich zu Reduktions- und Oxidationsreaktionen gekommen sein. Dabei hat sich der metalloide Clusters **34** gebildet. Der Cluster **34** besteht aus 10 Zinnatomen, wobei vier Zinnatome Sn3, Sn4, Sn3' und Sn4' einen planaren Vierring in Form eines

Parallelogramms aufspannen. Die Form wird durch die vorliegenden Bindungslängen (Sn3–Sn4/Sn3'–Sn4': 286.00(8) pm vs. Sn3–Sn4'/Sn3'–Sn4: 315.85(9) pm) und Winkel (Sn3–Sn4–Sn3'/Sn3'–Sn4'–Sn3: 67.66(2)° vs. Sn4–Sn3–Sn4'/Sn4'–Sn3'–Sn4: 112.34(2)°) deutlich. Während die kurzen Seiten des Vierrings Bindungslängen im Bereich von Sn–Sn-Einfachbindungen zeigen, liegen an den langen Seiten (315.85(9) pm) Bindungslängen vor, wie sie im β -Zinn wiederzufinden sind (317.5 pm). Der Sn4-Vierring wird oberhalb und unterhalb von jeweils einer Sn₃-Einheit Sn5–Sn1–Sn2 und Sn5'–Sn1'–Sn2' überdacht, wobei Sn2 und Sn2' an jeweils einen, Sn1/Sn1' an jeweils zwei und Sn5/Sn5' an keinen TIPS-Substituenten gebunden sind. Damit finden sich in **34** Zinnatome in formal vier unterschiedlichen Oxidationsstufen wieder, Sn (–I), Sn(0), Sn(I) und Sn(II). Die vier Zinnatome mit der formalen Oxidationsstufe 0 sowie die Zinnatome Sn5 und Sn5' mit der formalen Oxidationsstufe (–I) bilden eine sesselförmige Anordnung aus.

Der Sn₁₀-Cluster **34** ist zweifach negativ geladen, wobei die Kaliumkationen ionensepariert vom Clusterkern vorliegen. Jedes Kaliumkation wird von jeweils einem Molekül Kronenether sowie zwei Molekülen THF koordiniert. Um die elektronische Situation des Clusters besser zu verstehen, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt (BP86/def-SV(P)). Unter der Annahme, dass die zwei negativen Ladungen den energetisch höchstliegenden Elektronen entsprechen, wurde das HOMO der Verbindung berechnet (**Abbildung 27**).

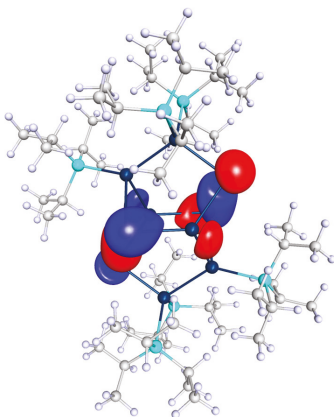


Abbildung 27: Berechnetes HOMO der Verbindung **34** (BP86/def-SV(P)).

Anhand des HOMO ist erkennbar, dass die negative Ladung des Clusters nicht lokalisiert an einem oder zwei Zinnatomen vorliegt. Die negative Ladung scheint über alle „nackten“ Zinnatome, welche das Sesselmotiv zeigen (Sn3–5 und Sn3'–Sn5') verteilt zu sein.

Schulz und Mitarbeiter konnten durch die Reduktion eines Organodistannens mit einer Mg(I)-Verbindung einen Cluster erhalten, welcher einen isostrukturellen Kern zu **34** ausbildet. Der von Schulz *et al.* erhaltene Cluster besitzt die Summenformel $\text{Sn}_{10}(\text{trip})_8$ (**35**, trip = Triisopropylphenyl) und liegt als Neutralcluster vor.^[84] Vergleichbar zu **34** sind die vier rhombisch angeordneten Sn(0)-Atome in **35** von einer Sn_3 -Kette überdacht, wobei die zwei äußeren Zinnatome an jeweils einen Substituenten gebunden sind und das zentrale, überdachende Zinnatom an zwei Substituenten gebunden ist. Vergleicht man die Bindungslängen der von Schulz und Mitarbeitern dargestellten Verbindung **35** mit **34**, lassen sich signifikante Unterschiede feststellen (**Abbildung 28**).

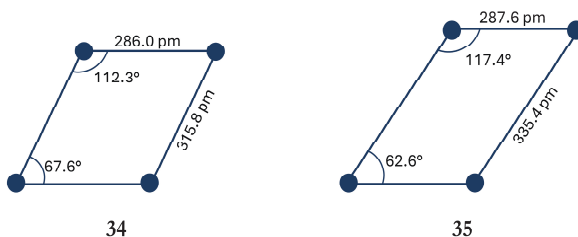


Abbildung 28: Vergleich des rhombischen Sn_4 -Motivs von **34** (links) und **35** (rechts).

In $[\text{Sn}_{10}(\text{TIPS})_6]^{2-}$ sowie $\text{Sn}_{10}(\text{trip})_8$ sind die kurzen Seiten des rhombischen Sn_4 -Motivs nahezu gleich lang (286.0 pm in **34** und 287.6 pm in **35**). Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Abstände der langen Seite (Sn_3 – Sn_4 bzw. Sn_3' – Sn_4) signifikant (**Abbildung 28**). Mit 335.4 pm ist der interatomare Abstand in **35** um 6% länger als der in **34** (315.8 pm). Zusätzlich liegt im rhombischen Motiv von **35** ein spitzerer Winkel als in **34** vor (62.6° in **35** vs. 67.6° in **34**). Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass der zusätzliche sterische Anspruch zweier trip-Substituenten zu einer Stauchung des Strukturmotivs führt. Außerdem liegt eine veränderte elektronische Situation vor, welche die Bindungsverhältnisse beeinflussen kann. Die Abstände der Zinnatome, welche an das Stannylen-Fragment gebunden sind, sind im Fall von **34** nicht gleich lang (SnR – SnR_2 vs. Sn – SnR_2). Für die Bindung Sn_2 – Sn_1 bzw. Sn_2' – Sn_1' kann der interatomare Abstand von 285.05(8) pm aus der Festkörperstruktur entnommen werden. Im Gegensatz dazu weist die Sn_5 – Sn_1 bzw. Sn_5' – Sn_1' Bindung einen Abstand von 289.67(11) pm auf und ist im Vergleich etwas länger. Für das symmetrisch substituierte $\text{Sn}_{10}(\text{trip})_8$ liegen für die SnR – SnR_2 Bindungen identische Bindungslängen von 285.79(8) pm vor.

Beide Strukturen bilden ein für Sn_{10} -Cluster ungewöhnliches Motiv aus. Der Großteil der bekannten Sn_{10} -Verbindungen bildet das Motiv des Zentaurypolyeders aus, bei welchem die Struktur motive des Würfels und des Ikosaeders vereint vorliegen. Eine mögliche Erklärung für den Unterschied in der

Struktur könnte die gewählte Synthesestrategie und damit ein unterschiedlicher Bildungsmechanismus sein. Während für die Sn₁₀-Cluster (mit Zentaurpolyeder-Motiv) die *bottom-up* Methode der Disproportionierungsreaktion Anwendung findet, werden **34** und **35** über die Methode der Reduktion synthetisiert, bei welcher eine höher oxidierte Zinnspezies unter Reduktion eine niedrigoxidierte Spezies ausbilden. Im Fall von **34** ist es wahrscheinlich, dass [Si(Pr)₃]⁻ nicht nur als Substituent, sondern auch als Reduktionsmittel unter Ausbildung des Sn₂(Pr)₆ reagiert. Einen solchen Mechanismus beschrieb Wiberg *et al.* für die Darstellung von **3**.¹⁴⁹⁾

5.2 Zusammenfassung

In Kapitel 5 wurden einige Synthesen vorgestellt, welche es ermöglichen Zinnclusterspezies darzustellen. Dabei wurden zinnhaltigen Vorstufen, besonders Sn(II)-Verbindungen verwendet. Ähnlich zur, im Kapitel 4 vorgestellten, Disproportionierungsreaktion, verlaufen die Synthesen über die reduktive Kupplung meist wenig selektiv und die isolierbaren Ausbeuten bewegen sich im Bereich < 1%. Es ist dennoch gelungen, durch Umsatz eines *in situ* generiertem Hydrido(silanido)stannylens einen Sn₁₅-Cluster zu synthetisieren, welcher mit anderen Substituenten bereits in der Literatur beschrieben wurde. Der erhaltene Sn₁₅Hyp₆-Cluster **30** besitzt als Ligand den sterisch anspruchsvollen Hypersilylsubstituenten. Im Gegensatz zum literaturbekannten Sn₁₅-Cluster war es dadurch möglich, Untersuchungen in Lösung durchzuführen. Dabei konnten weitere spannende Eigenschaften beobachtet werden. In Lösung reagiert der Sn₁₅-Cluster unter Bildung eines neuartigen Sn₁₄-Clusters weiter. Wie es zur Bildung dieses Clusters und der formalen Eliminierung eines Zinnatoms kommt, konnte zum jetzigen Zeitpunkt nicht abschließend geklärt werden. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen deuten jedoch darauf hin, dass es sich bei den untersuchten Kristallen ausschließlich um den Sn₁₅-Cluster handelt. Der neuartige Sn₁₄-Cluster muss sich in einer Folgereaktion beim Lösen des Sn₁₅-Clusters bilden.

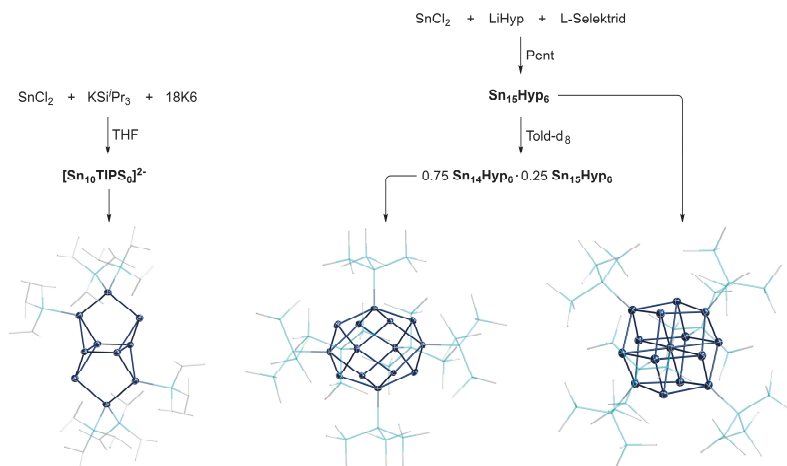


Abbildung 29: Durch die Reduktion dargestellte Clusterverbindungen des Elements Zinn.

Der Umsatz von SnCl_2 mit $\text{KSi}(\text{Pr})_3$ in Anwesenheit von [18]Krone-6 liefert den anionischen Cluster **34**. Dieser zeigt erneut ein bekanntes Strukturmotiv, welches bereits von der Gruppe von Schulz publiziert wurde. Im Unterschied zu Verbindung **35** von Schulz *et al.* variiert die Substituenten- und Ladungssituation in **34**. Während **35** neutral geladen ist und vier SnR -Einheiten besitzt, liegen in **34** zwei weitere nackte Zinnatome vor und der Cluster ist zweifach negativ geladen. Im Unterschied zur Reaktion von Schulz und Mitarbeitern, reagiert bei der Synthese von **34** der $[\text{Si}(\text{Pr})_3]$ -Substituent als Reduktionsmittel. Bei der von uns vorgestellten Reaktion handelt es sich um eine reduktive Eliminierung. Die vorgestellten Reaktionen verdeutlichen, dass das Potential der zu untersuchenden Verbindungen noch lange nicht erschöpft ist.

6 Stannylene und Distannene

6.1 Stannylene

Im Gegensatz zu Sn(I)-Halogeniden,^[32] welche ausschließlich über die präparative Co-Kondensationstechnik hergestellt werden können, liegt SnCl₂ als farbloser Feststoff vor und kann kommerziell erworben werden. Ausgehen davon können eine Vielzahl zweiwertiger Organozinnspezies dargestellt werden.^[85-91] Im Allgemeinen nennt man Verbindungen der 14. Gruppe des Typs ER₂ (E = C, Si, Ge, Sn, Pb) Tetrylene. Zinnanaloga des Typs SnR₂ werden, in Anlehnung an das Kohlenstoffanalogon, das Carben, als Stannylen bezeichnet. Stannylene zeichnen sich durch ein *lone-pair* am Zinnatom aus. Im Unterschied zu den Carbenen, welche aufgrund der energetischen Nähe der 2s und 2p Orbitale meist als Triplett-Carbene vorliegen, liegen Stannylene im Singulett-Zustand vor und besitzen ein vakantes p-Orbital.^[92] Aufgrund des energetisch tief liegenden s-Orbitals kommt die hohe Reaktivität dieser Verbindungen durch das freie p-Orbital zustande.

Stannylene können durch kinetische Abschirmung zugänglich gemacht werden (**Abbildung 30, A**),^[93-95] so dass ein Angriff eines Nucleophils in das vakante p-Orbital nur schwer erfolgen kann. Weiterhin können Stannylene thermodynamisch stabilisiert werden (**Abbildung 30, B**).^[96-97] Dazu werden die Bindungspartner am Zinnatom so gewählt, dass diese durch induktive und mesomere Effekte mit den Sn-Atomen wechselwirken können. Durch die mesomere Stabilisierung kann das vakante p-Orbital energetisch angehoben werden, während durch induktive Effekte das *lone-pair* energetisch abgesenkt wird.

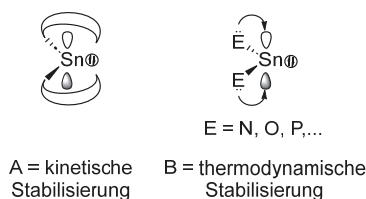


Abbildung 30: Kinetische (A) und thermodynamische (B) Stabilisierung von Stannylenen.

Neben der Darstellung von Stannylenen ausgehend von zweiwertigen Vorstufen, wie z.B. SnCl₂ oder Sn[N(TMS)₂]₂, können Stannylene auch durch Reduktion vierwertiger Vorstufen der Form R₂SnX₂ synthetisiert werden.^[92] Ein weniger häufig gesehenes Darstellungsverfahren ist die fotochemische Zersetzung sowie die Thermolyse von zinnhaltigen Vorstufen.^[92] Die Darstellung stabiler Stannylene erfordert demnach eine präzise Wahl der Synthese, sowie der verwendeten Liganden. Ein weiterer Faktor ist, dass Stannylene in einem Gleichgewicht mit ihrem Dimer vorliegen, den Distannenen.

Dieses Verhalten kann ebenfalls bei Carbenen beobachtet werden und wurde nach dem Entdecker Hans-Werner Wanzlick, als „Wanzlick-Gleichgewicht“, benannt (**Schema 17**).^[98-100]



Schema 17: Gleichgewichtssystem zwischen Stannylenen und Distannenen.

6.2 Distannene und andere Doppelbindungssysteme der Gruppe 14

Für das höhere Homolog Zinn wurde das erste Distannen von Lappert in den 1970er Jahren beschrieben. Lappert *et al.* konnten feststellen, dass das Stannylen $\text{Sn}[\text{CH}(\text{TMS})_2]_2$ in Lösung monomer vorliegt, im Festkörper sich aber das Dimer $[(\text{TMS})_2\text{HC}]_2\text{Sn}=\text{Sn}[\text{CH}(\text{TMS})_2]_2$ (**36**) bildet.^[101] Die Lage des Gleichgewichtes ist von den gewählten Substituenten abhängig. Sind die Substituenten sterisch sehr anspruchsvoll, kommt es nicht zur Dimerisierung. Werden die Substituenten kleiner gewählt, so können zwei Stannylen-Moleküle zu einem Distannen dimerisieren. Aufgrund der variablen Größe der Substituenten zeigen literaturbekannte Distannene große Unterschiede in den Sn–Sn-Bindungslängen abhängig vom sterischen Anspruch der Substituenten und der chemischen Umgebung (Bsp.: Schrenk *et al.*: 257.5(4) pm in $\text{Sn}_3[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ (**37**),^[102] Stürmann *et al.*: 279.14(4) pm in $\text{Sn}_2(2\text{-}i\text{-Bu-2,4,6-Me}_3\text{C}_6\text{H})_4$ (**38**)^[103], Henning *et al.*: 300.09(7) in $(\text{xant})\text{Sn}_2\text{Ar}_2$ ($\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}$; $\text{Mes} = \text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3$ (**39**))^[104].

Nach der Beschreibung des ersten Distannens durch Lappert,^[101] konnten zahlreiche weitere Doppelbindungssysteme des Elements Zinn gefunden werden.^[88-89, 104-110] Neben Distannenen sind auch Doppelbindungen von Germanium und Silizium bekannt.^[111] Der signifikante Unterschied zwischen diesen und der C–C-Doppelbindung liegt darin, dass die Doppelbindungen der höheren Homologen keine „klassische“, planare Anordnung der Substituenten um die Doppelbindung zeigen, sondern eine *trans-bent* Abwinkelung (vgl. **Abbildung 31**). Die Abwinkelung kann nach dem CGMT-Modell^[112-114] darauf zurückgeführt werden, dass, im Gegensatz zur C–C-Doppelbindung, zwei Singulett Fragmente (Stannylene, vgl. Kapitel 6.1), die Doppelbindung ausbilden.

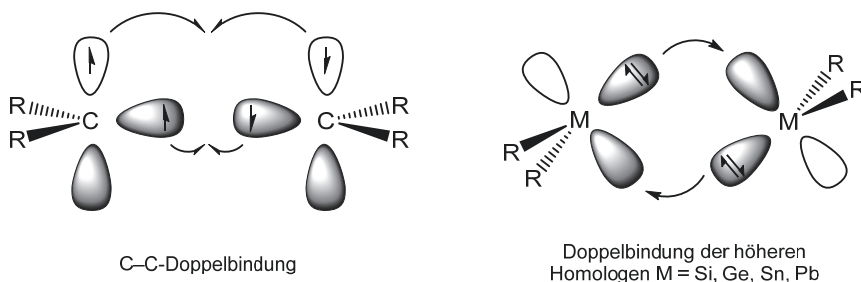


Abbildung 31: Bildung der Doppelbindung im Kohlenstoff (links) und den höheren Homologen Silizium, Germanium, Zinn und Blei (rechts).

Es kommt zur doppelten Donor-Akzeptor Wechselwirkung des gefüllten s-Orbitals eines Stannylens mit dem leeren p-Orbital eines zweiten Stannylens. Dadurch werden die, zu den Orbitalen gerichteten, Substituenten „verdreht“ bzw. winkeln ab (vgl. **Abbildung 31**, **Abbildung 32** links). Einen weiteren Sonderfall konnten Lee und Mitarbeiter bei der Verbindung $\text{Sn}_2(\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Me})_4$ ^[86] (**40**) beobachten, welche im Festkörper weder eine *trans-bent* abgewinkelte noch eine planare Struktur zeigt. Erklärt wird diese Struktur durch *out-of-plane* Interaktionen zweier Triplett-Fragmente, welche durch sterisch anspruchsvolle Silylreste in eine verdrehte (*twisted*) Konformation gezwungen werden (**Abbildung 32**, Mitte).

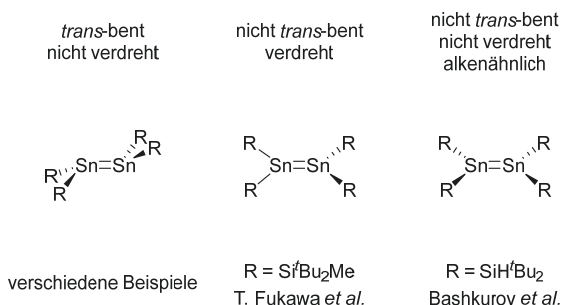


Abbildung 32: Vergleich unterschiedlicher Koordinationsmodi bekannter Sn-Sn-Doppelbindungen.

Mit dem Distannen **40** konnten Lee und Mitarbeiter neben der ungewöhnlichen Anordnung der Substituenten im Festkörper ein Distannen darstellen, welches sowohl in Lösung als auch im Festkörper die dimere Form beibehält. Solche Distannene finden sich nur sehr selten und ermöglichen die Untersuchung von Doppelbindungssystemen der höheren Homologen der Gruppe 14 in Lösung. Das Distannen **40** zeigte zum ersten Mal keine *trans-bent*-Anordnung der Substituenten um die Sn-Sn-Doppelbindung, sondern eine Verdrehung der Substituenten zueinander (**Abbildung 32**, Mitte). Die

Darstellung einer planaren Doppelbindung des Elementes Zinn war bis in das Jahr 2023 ausschließlich für stark gespannte Ringsysteme, den Cyclotristannenen bekannt. In diesen Systemen wurden, forciert durch die Ringspannung, planare Sn–Sn-Doppelbindungen mit einem Abstand von 260.1(3) pm in $\text{Sn}_3(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_4$ (**41**)^[91] und 257.5(4) pm (**37**)^[102] realisiert. Marschner *et al.* waren in der Lage in einem bicyclischen System eine Sn–Sn-Doppelbindung zu realisieren, welche einen interatomaren Abstand von 261.62(11) pm^[90] und ebenfalls eine planare Anordnung der Substituenten aufweist. Beim Vergleich der interatomaren Abstände der forcierten Systeme **37** und **41** mit den von Pyyköö *et al.* berechneten doppelten Kovalenzradien eines Zinnatoms in einer Doppelbindungsumgebung (260 pm)^[78] fällt auf, dass diese nahezu perfekt übereinstimmen. Dieses Verhalten kann auf die gute Orbitalüberlappung der planaren Doppelbindung in den erwähnten Systemen zurückgeführt werden.

2023 publizierte die Gruppe von Apeloig und Mitarbeitern die erste Verbindung, bei der eine Sn–Sn-Doppelbindung mit planarer Koordinationsumgebung vorliegt, ohne ein gespanntes Ringsystem zu besitzen.^[115] Das von Apeloig dargestellte Distannen $\text{Sn}_2(\text{Bu}_2\text{HSi})_4$ (**42**) ist die erste Verbindung mit einer Sn–Sn-Doppelbindung ohne *trans-bent*-Winkel und ohne Verdrehung der Substituenten (**Abbildung 32**, rechts). Apeloig und Mitarbeiter verwendeten bei ihrer Synthese $(\text{Bu}_2\text{HSi})_3\text{SnH}$ als Ausgangsverbindung, welches bei der Thermolyse das Distannen **42** bildet. Die Molekülstruktur im Festkörper zeigt eine planare Anordnung der Substituenten mit einer Winkelsumme um die Zinnatome von $\Sigma 4\text{Sn} = 359.9(8)^\circ$. Die Autoren schließen durch quantenchemische Rechnungen, dass die planare Koordinationsumgebung im Festkörper durch Packungseffekte erzwungen ist. Verbindung **42** ist nahezu unlöslich in organischen Lösungsmitteln, was die weitere Untersuchung erschwerte.

Im Folgenden wird ein weiteres dargestelltes Distannen beschrieben, welches ähnlich zu dem von Apeloig und Mitarbeitern, eine planare Koordinationsumgebung aufweist.

7 Motivation und Zielsetzung der Synthese und Untersuchung von Distannenen

Es gibt wohl kaum ein Element in der Chemie, das so intensiv untersucht wird wie der Kohlenstoff in der organischen Chemie. Neben unzähligen Namensreaktionen, Naturstoffsynthesen und den Bausteinen des Lebens sollte man meinen, dass die höheren Homologen der 14. Gruppe, Silizium, Germanium, Zinn und Blei ebenso intensiv untersucht und verstanden werden. Schnell fällt aber auf, dass sich die Reaktionen, welche für den Kohlenstoff bewährt funktionieren, nicht so leicht auf die schwereren Elemente übertragen lassen. Ebenfalls unterrepräsentiert sind Mehrfachbindungssysteme der höheren Homologen.

Für diese Arbeit war es deshalb interessant, neben der Darstellung von metalloiden Clusterverbindungen, subvalente Verbindungen des Zinns in Form eines Distannens herzustellen und dieses zu untersuchen. Neben der herausfordernden Synthese soll dadurch die überschaubare Menge an Zinn-Doppelbindungssystemen erweitert werden. Die Synthese solch eines Doppelbindungssystems soll anschließend so optimiert werden, dass Messungen an dem Molekül durchgeführt werden können.

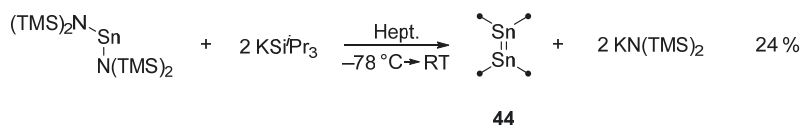
An diesem Doppelbindungssystem sollen dann für C–C-Doppelbindungssysteme bekannte Reaktionen untersucht und gezeigt werden, wie sich diese auf das höhere Homolog Zinn übertragen lassen. Dabei stehen Cycloadditionen (z.B. die Diels-Alder-Reaktion), aber auch die Oxidation mit anderen Elementen im Vordergrund.

8 Ergebnisse und Untersuchungen zum Distannen Sn₂(TIPS)₄

Teile der im Folgenden vorgestellten Ergebnisse und Abbildungen sind bereits in abgeänderter Form in folgenden Artikeln publiziert: „*Synthesis and Investigation of a Soluble Distannene with no Trans-Bent Angle or Twisting in the Solid-State*“ Roman Kimmich, Ralf H. Kern, Markus Strienz, Aylin Koldemir, Klaus Eichele, Rainer Pöttgen, Lars Wesemann, Andreas Schnepf, *Chem. Eur. J.* **2024**, e202400209^[116] und „*Capture of an in situ Formed Distanna-S-Heterocyclic Carbene*“ Roman Kimmich, Ralf H. Kern, Markus Strienz, Hartmut Schubert, Claudio Schrenk, Klaus Eichele, Lars Wesemann, Andreas Schnepf, *Inorg. Chem.* **2025**, *64*, 6793–6804.^[117] Bei diesen Arbeiten handelt es sich um ein gemeinschaftliches Projekt welches in enger Zusammenarbeit mit Ralf H. Kern angefertigt wurde. Teile der Ergebnisse sind in der Dissertation von Ralf H. Kern in eigenen Worten wiederzufinden.^[118]

8.1 Synthese und Strukturdiskussion

Ähnlich zur Synthese des Lappert-Alkyls **36**^[119] kann durch den Umsatz von SnCl₂ mit dem Alkalimetallsilanid KSiPr₃ (**43**) das Distannen Sn₂(SiPr₃)₄ (**44**) dargestellt werden. Die Reaktion mit SnCl₂ generiert jedoch einen großen Teil an nicht identifizierten Nebenprodukten sowie einen Cluster Sn₈R₈ (**45**) (R = SiPr₃). Der Metallcluster Sn₈R₈ wird im Kapitel 8.4.1 genauer beschrieben. Aufgrund der gezeigten Nebenreaktionen fällt die Ausbeute im niedrigen einstelligen Bereich aus, weshalb eine Alternativsynthese gesucht wurde. Lappert *et al.* stellten das Distannen **36** ausgehend vom Stannylen Sn[N(TMS)₂]₂ (**46**) in guten Ausbeuten her. Analog kann auch das Distannen **44** synthetisiert werden (Schema 18).



Schema 18: Darstellung des Distannens **44**, • = TIPS.

Zu einer –78 °C kalten Lösung des Liganden **43** in Pentan wird eine Lösung des Stannylens **46** in Pentan, ebenfalls auf –78 °C gekühlt, im Verhältnis 2:1 zugetropft (Schema 18). Dabei kann nach wenigen Sekunden ein Farbumschlag von gelb zu intensiv violett beobachtet werden. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt wird, liegt eine dunkelviolette Lösung vor. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Heptan extrahiert. Durch anschließendes Filtrieren bleibt ein großer Teil des Metathesesalzes zurück. Nach dem

Aufkonzentrieren und anschließendem Lagern bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert **44** als große, orange-rote, hexagonale Kristalle mit einer Ausbeute von 24%.

Das Distannen **44** kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass die TIPS-Substituenten planar um die Sn–Sn-Doppelbindung angeordnet sind (**Abbildung 33**).

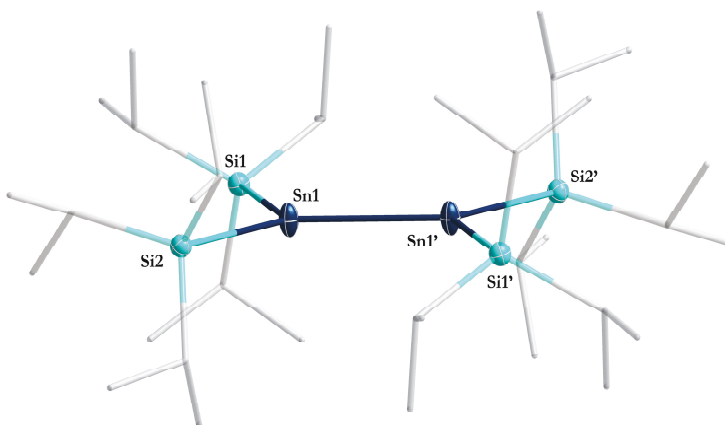


Abbildung 33: Molekülstruktur von **44** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Kohlenstoffatome (grau) sind als Stäbchenmodell abgebildet. Silizium- (hellblau) und Zinnatome (dunkelblau) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel $^\circ$: Sn1–Sn1': 262.72(2), Sn1–Si1: 258.61(3), Sn1–Si2: 261.16(3), Sn1'–Sn1–Si2: 120.342(8), Sn1'–Sn1–Si1: 118.609(7), Si1–Sn1–Si2: 120.899(9).

Das Distannen **44** besitzt zwei unterscheidbare Sn–Si-Bindungen mit einer Länge von 258.61(3) pm (Sn1–Si1) und 261.16(3) pm (Sn1–Si2). Diese Bindungslängen befinden sich im Bereich von normalen Sn–Si-Einfachbindungen und sind mit literaturbekannten Verbindungen vergleichbar.^[86, 115] Im Gegensatz zu der, von Lee *et al.* publizierten Verbindung **40**,^[86] zeigt **44** keinen *twisting*-Winkel auf. Die Winkelsumme um die zwei Zinnatome beträgt jeweils $\Sigma \angle \text{Sn} = 395.85^\circ$. Die zwei TIPS-Substituenten weisen jeweils an den Zinnatomen einen *trans-bent*-Winkel von 3.91° auf. Es liegt entgegen der allgemeinen Annahme eine Sn–Sn-Doppelbindung mit nahezu planarer Koordinationsumgebung vor. Damit ist **44** das zweite literaturbekannte Beispiel, bei welchem in der Festkörperstruktur eine planare Doppelbindung vorliegt. Der interatomare Abstand zwischen den Zinnatomen beträgt 262.72(2) pm und ist sehr nahe an der theoretisch berechneten Sn–Sn-Doppelbindung mit „klassischer“ planarer Bindungssituation, wie sie von Pyykkö *et al.* berechnet wurde (260 pm). Mit 262.82(2) pm liegt die Doppelbindung im Distannen **44** sehr nahe an der Doppelbindungslänge in **42**. Die einzigen Beispiele

für noch geringere Abstände finden sich in stark gespannten Ringsystemen, wie z.B. den Cyclotristannenen **37** und **41**.^[91, 102] Die kurze, „klassische“ Doppelbindung kann durch die planare Koordinationsumgebung und der daraus resultierenden Orbitalüberlappung erklärt werden.

8.2 Untersuchung der Struktur der Doppelbindung in der Gasphase, in Lösung und im Festkörper

Um ein besseres Verständnis über die Gründe der planaren Anordnung zu bekommen, wurden quantenmechanische Rechnungen zu **44** angefertigt. Dazu wurden DFT-Rechnungen des Distannenmoleküls in der Gasphase durchgeführt (BP86/def-SV(P), def-ecp für [Sn]).^[120-124] Die Minimumstruktur zeigt, dass in der Gasphase die *trans-bent* abgewinkelte Struktur energetisch günstiger ist als die der planaren Struktur. Wie zu erwarten ist das HOMO das $\pi_{\text{Sn}=\text{Sn}}$ -Orbital und das LUMO das $\pi^*_{\text{Sn}=\text{Sn}}$ -Orbital. Die theoretisch berechnete Minimumstruktur zeigt einen großen *trans-bent*-Winkel von 64.7°. Wird die Minimumstruktur ausgehend von der Festkörperstruktur mit fixierten Zinn- und Siliziumatomen (planare Geometrie) berechnet, dann wird eine Struktur erhalten, welche um 20.1 kJ/mol ungünstiger gegenüber der frei optimierten Struktur in der Gasphase ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass die planare Anordnung der Verbindung **44** im Festkörper auf Packungseffekte im Kristallgitter zurückzuführen ist. Diese zwingen die TIPS-Substituenten in ihre planare Struktur. Für das bessere Verständnis der geometrischen Anordnung der Substituenten wird untersucht in welcher Form **44** in Lösung vorliegt. Lappert *et al.* zeigte am Beispiel von **36** bereits im Jahr 1973^[101], dass ein Gleichgewicht zwischen der dimeren Form, dem Distannen und der monomeren Form, dem Stannylene, in Lösung relevant ist.

Distannene können durch ihren typischen Shift im ¹¹⁹Sn-NMR identifiziert werden. Distannene weisen eine chemische Verschiebung in einem Bereich von ca. 400-700 ppm auf (Wiberg *et al.*: 412 ppm für **41**^[91], Sita *et al.*: 427.3 ppm für Sn₂(Tripp)₄ (**47**)^[125], Schrenk *et al.*: 539 ppm für **37**^[102], Fukawa *et al.*: 630.7 ppm für **40**^[85], Walewska *et al.*: 730.7 ppm für 1,5-distannene-2,2,4,4,6,6,8,8-octakis(trimethylsilyl)bicyclo[3.3.0]octasil-9-ene (**48**)^[90]). Die chemische Verschiebung unterscheidet sich signifikant von denen der Stannylene, welche bei höheren Frequenzen im ¹¹⁹Sn-NMR zu finden sind.^[126] Für Verbindung **44** befindet sich das Signal im ¹¹⁹Sn-NMR bei 450.9 ppm und liegt im Bereich für Distannene. Beim Vermessen von Verbindung **44** bei hohen (90 °C), sowie niedrigen (-60 °C) Temperaturen ist keine Veränderung des Signals im ¹¹⁹Sn-NMR erkennbar. Die Bildung einer zweiten Spezies oder einer Gleichgewichtsreaktion (Distannen-Stannylene-Gleichgewicht) wird nicht beobachtet. Es kann davon ausgegangen werden, dass im Gleichgewicht Distannen-Stannylene das

Distannen stark bevorzugt wird und im untersuchten Temperaturbereich keine nachweisbare Menge des Stannylens vorliegt. Beim Vergleich der NMR-Untersuchungen in Lösung mit denen im Festkörper lässt sich eine starke Ähnlichkeit in der chemischen Verschiebung beobachten (¹¹⁹Sn-MAS-NMR: 438.4 ppm). Aus der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebung, sowohl in Lösung als auch dem Festkörper (¹¹⁹Sn-NMR in Lsg: 450.9 ppm vs. Festkörper: 438.4 ppm), kann geschlossen werden, dass eine dimere Struktur in Lösung wahrscheinlich ist. Die quantenchemischen Rechnungen haben gezeigt, dass die *trans-bent* Struktur energetisch günstiger ist, weshalb davon ausgegangen wird, dass in Lösung eben diese Struktur vorliegt. Aus den NMR-Untersuchungen kann ebenfalls geschlossen werden, dass sich die chemische Verschiebung der *trans-bent* und der planaren Struktur in Lösung kaum unterscheiden.

Um einen besseren Einblick in die geometrische Anordnung der Substituenten in Lösung zu bekommen, wurde ein Absorptionsspektrum von **44** in Pentan gemessen. Dabei sind zwei Absorptionsbanden klar detektierbar. Eine intensive Bande bei 500 nm und eine schwache Bande bei ca. 400 nm (**Abbildung 34**).

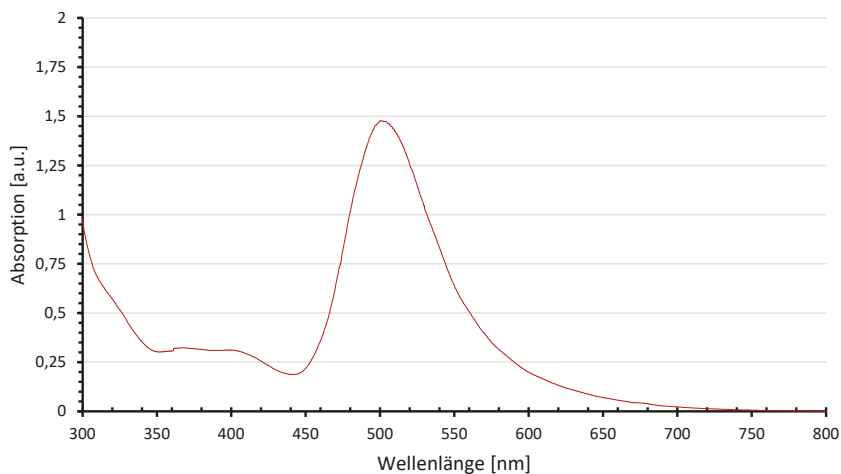


Abbildung 34: Absorptionsspektrum von **44** in Pentan.

Durch den Vergleich des gemessenen Absorptionsspektrums in Lösung mit berechneten Spektren sollen Informationen zur Geometrie des Distannen **44** in Lösung erhalten werden. Zum Vergleich werden die Absorptionsspektren für das planare **44A** (Kapitel 12.4.1, **Abbildung 75**), sowie das abgewinkelte Distannen **44B**, (12.4.2, **Abbildung 76**) berechnet. Zusätzlich zu Geometrieinformationen soll außerdem ermittelt werden, welche elektronischen Übergänge für die

farbgebenden Eigenschaften der Verbindung verantwortlich sind. Mithilfe von TD-DFT-Rechnungen (BP86/def-SV(P), def-ecp [Sn])^[120-124] unter Verwendung der RPA (*random phase approximation*) konnten die UV/Vis-Spektren für beide Fälle bestimmt werden. Das berechnete Spektrum für die *trans-bent*-Struktur zeigt, vergleichbar mit den experimentell gemessenen Spektren, eine intensive Absorptionsbande bei 545 nm sowie eine schwache Absorptionsbande bei 392 nm.

Außerdem kann die intensive Bande dem HOMO-LUMO-Übergang, dem π - π^* -Übergang, zugeordnet werden und die schwache Bande dem HOMO-3-LUMO-Übergang (**Tabelle 3** und **Abbildung 35**)

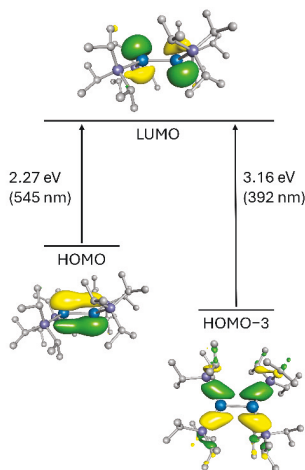


Abbildung 35: Berechnete Übergänge für die *trans-bent* Struktur von **44**.

Tabelle 3: Vergleich der experimentellen Übergänge mit den berechneten Übergängen für **A** (für die *trans-bent*-Struktur) und **B** (für die forcierte planare Struktur).

	HOMO-LUMO-Übergang	HOMO-3-LUMO-Übergang
Gemessen	500 nm	400 nm
Berechnet für Sn2(TIPS) ₄ A	545 nm	392 nm
Berechnet für Sn2(TIPS) ₄ B	487 nm	345 nm

Im Vergleich zum berechneten Absorptionsspektrum von **A**, liegt die intensive Bande für den HOMO-LUMO-Übergang für die fixierte planare Struktur **B** bei 487 nm und die schwache Bande für den HOMO-3-LUMO-Übergang bei 345 nm. Beide berechnete Fälle (**44A** und **44B**) liegen in vertretbarer Nähe zu den experimentell bestimmten Werten. Es kann damit keine Aussage über die geometrische

Anordnung der Substituenten in Lösung durch die Auswertung der Absorptionsspektren getroffen werden.

Einen weiteren Einblick in die Bindungssituation von **44** verschaffen Mößbauer-Untersuchungen. Diese wurden in Kooperation mit Aylin Koldemir aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Rainer Pöttgen (Universität Münster) angefertigt und diskutiert.^[116] Das experimentelle Spektrum von **44** zeigt bei einer Messtemperatur von 78 K ein Duplett mit einem Isomerenshift von 1.88(1) mm/s und einer Quadrupolaufspaltung von 1.38(1) mm/s. Die experimentell bestimmte Linienbreite kann auf 0.73(3) mm/s verfeinert werden und liegt in einem, für Zinn in der Oxidationsstufe ± 0 , typischen Bereich. Die formale Oxidationsstufe 0 kann durch die ähnliche Elektronegativität (Pauling)^[127] der Bindungspartner Silizium und Zinn erklärt werden. Die mößbauerspektroskopischen Untersuchungen bestätigen damit die durchgeführte Populationsanalyse,^[128] bei der dem Zinn eine Partialladung von $-0.0137 e$ zugeordnet werden kann. Die zwei Signale der Quadrupolaufspaltung zeigen unterschiedliche Intensitäten bei 78 K ($A_{21} = 1.40(7)$, $W_{21} = 1.06(6)$) und bei 6 K ($A_{21} = 1.01(2)$) (**Abbildung 36**). Die erhöhte Symmetrie bei tiefen Temperaturen deutet auf den Goldanskii-Karyagin-Effekt hin.^[129] Dieser tritt auf, wenn sich das untersuchte Atom (Zinn) in einer nicht kubischen Umgebung befindet. Die verwendeten Parameter für die Messungen bei 78 K und 6 K sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet (**Tabelle 4**).

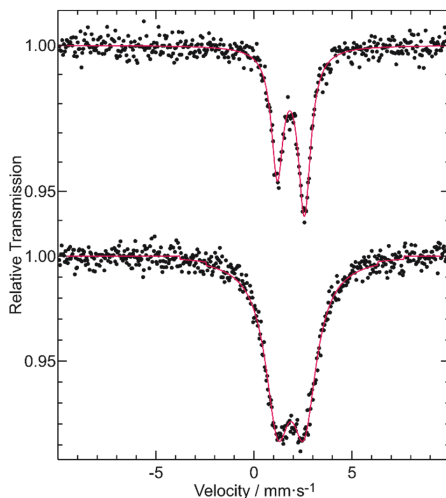


Abbildung 36: ^{119}Sn -Mößbauer-Spektrum von **44**, gemessen bei 78 K (oben) und 6 K (unten). Experimentell bestimmte Datenpunkte (schwarz) und das simulierte Spektrum (rot).

Tabelle 4: Fitting-Parameter für **44** bei 78 K und 6 K: δ = Isomerenshift, ΔE_Q = Quadrupolaufspaltung, Γ = experimentelle Linienbreite, Flächenverhältnis = A_{21} , Linienbreitenverhältnis = W_{21} . Parameter markiert mit einem „*“ werden während des Fitting-Prozesses konstant gehalten.

Temperatur [K]	Δ [mm/s]	E_Q [mm/s]	Γ [mm/s]	A_{21}	W_{21}
78	1.88(1)	1.38(1)	0.73(3)	1.40(7)	1.06(6)
6	1.89(1)	1.35(1)	1.53(1)	1.01(2)	1*

Die Einordnung von Verbindung **44** in die Literatur ist nicht direkt möglich, da **44** das erste silylsubstituierte Distannen ist, welches mithilfe von Mößbauer-Spektroskopie untersucht wurde. Um einen Vergleich zu schaffen, können alkylsubstituierte Verbindungen herangezogen werden, welche mittels Mößbauer-Spektroskopie untersucht wurden. Im Falle der alkylsubstituierten Distannen kann anhand des Isomerenshifts eine Aussage darüber getroffen werden, ob die Verbindung im Festkörper als Distannen oder als Stannylene vorliegt.^[130] Verschiebungen unterhalb von 2.00 mm/s (α -Zinn)^[131] deuten auf eine dimere oder polymere Struktur hin.^[130, 132] Die Gruppe um Cotton *et al.* beschreibt einen Zusammenhang zwischen der Sn–Sn-Bindungsstärke sowie dem Isomerenshift im Mößbauerspektrum. Cotton und Mitarbeiter ermittelten den Isomerenshift und die Quadrupolaufspaltung für $[\text{Sn}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ (2.16(3) mm/s, 2.31(5) mm/s).^[132] Zusätzlich kann die Verbindung $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SnAr}')_2$ ($\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}$; $\text{Mes} = \text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Mes}$) der Gruppe Wesemann *et al.* zum Vergleich herangezogen werden (Isomerenshift: 2.31(1) mm/s, Quadrupolaufspaltung: 2.96(2) mm/s)^[133] In beiden Fällen liegt die dimere Form vor. Wird der Isomerenshift dieser zwei Verbindungen mit dem Distannen **44** (1.88(1) mm/s) verglichen, kann der Unterschied mit der Bindungsstärke der Doppelbindung erklärt werden. Aufgrund der planaren Anordnung kommt es zu einer besseren Orbitalüberlappung, wodurch eine Bindungssituation wie in Alkenen vorliegt. Für *trans-bent* abgewinkelte Moleküle existieren schwächere Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen,^[85, 115] welche sich direkt auf den Isomerenshift auswirken. Mößbauer-Spektroskopie eignet sich hierbei als eine gute Methode, um festzustellen, wie die Bindungssituation nicht nur in alkylsubstituierten, sondern auch in silylsubstituierten Distannen ist.

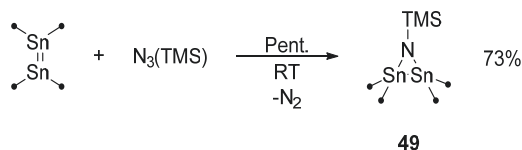
8.3 Reaktion unter Oxidation des Zinns

Die gute Zugänglichkeit, sowie die sehr gute Löslichkeit der Verbindung **44** macht sie zu einer prädestinierten Ausgangsverbindung, um Reaktivitäten an Doppelbindungssystemen des Elements Zinn zu untersuchen. Die durchgeführten Untersuchungen und Reaktivitäten werden im nachfolgenden gezeigt.

Die für das Element Zinn günstigste Oxidationsstufe ist +IV. Es lassen sich Reagenzien finden, welche in der Lage sind Zinn(II)-Verbindungen in einer Redoxreaktion zu oxidieren. Dieses Verhalten kann auch auf das Distannen **44**, eine Sn(II)-Verbindung, übertragen werden. Für die Kohlenstoffanaloge, die Olefine, sind viele Reaktionen bekannt, welche an Doppelbindungssystemen der höheren Homologen getestet werden können. Unter anderem bieten sich dafür Cycloadditionsreaktionen an, welche besonders in der organischen Chemie vielfach untersucht werden. Im Nachfolgenden werden Reaktionen vorgestellt, bei denen das Distannen **44** Cycloadditionen eingeht und unter Oxidation des Zinns mit den Elementen der Gruppe 16, den Chalkogenen, reagiert.

8.3.1 Reaktion mit TMS-Azid

Bei dem Umsatz einer Lösung von **44** in Pentan mit TMS-Azid in einem Verhältnis von 1:1.2 kann direkt nach der Zugabe eine Gasentwicklung beobachtet werden (**Schema 19**). Außerdem entfärbt sich die intensiv violette Lösung von **44** zu schwach gelb. Nach wenigen Minuten kann das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in THF gelöst werden.



Schema 19: Synthese von Azadistannacyclopropan **49**.

Das Produkt, ein Azadistannacyclopropan-Derivat (**49**), bildet sich nach einigen Tagen bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ als gelber kristalliner Feststoff und kann in einer kristallinen Ausbeute von 73% isoliert werden. Die bei der Synthese erhaltenen Kristalle eignen sich für die Kristallstrukturanalyse. **49** kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. (**Abbildung 37**).

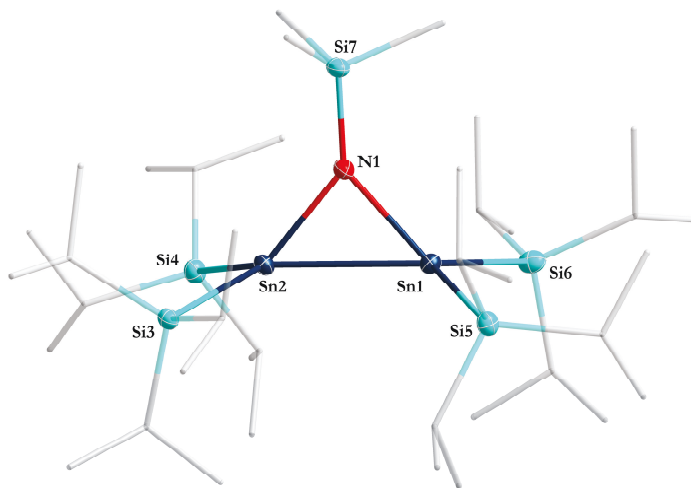
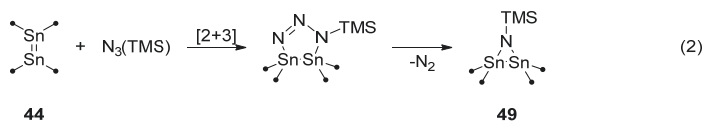
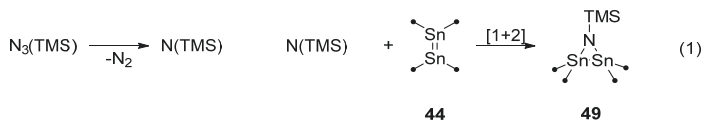


Abbildung 37: Molekülstruktur von **49** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Kohlenstoffatome (grau) sind als Stäbchenmodell abgebildet. Die Silizium- (hellblau), Stickstoff- (rot) und Zinnatome (dunkelblau) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Sn1-Sn2: 275.47(1), Sn1-N1: 211.34(11), Sn2-N1: 210.65(11), N1-Si7: 170.75(12), Sn1-Si5: 263.58(4), Sn1-Si6: 264.33(4), Sn2-Si4: 264.51(4), Sn2-Si3: 261.83(4), Sn1-N1-Si7: 140.53(7), Sn2-N1-Si7: 137.96(6), Sn1-N1-Sn2: 81.50(4), N1-Sn1-Sn2: 49.14(3), N1-Sn2-Sn1: 49.36(3), Sn1-Sn2-Si4: 123.141(9), Sn1-Sn2-Si3: 119.996(9), Si4-Sn2-Si3: 112.414(12), N1-Sn2-Si4: 120.37(3), N1-Sn2-Si3: 117.45(3), Sn2-Sn1-Si5: 117.816(9), Sn2-Sn1-Si6: 121.299(10), Si5-Sn1-Si6: 116.315(13), N1-Sn1-Si5: 118.10(3), N1-Sn1-Si6: 117.24(3).

Die Molekülstruktur von **49** im Festkörper zeigt, dass das Stickstoffatom mit TMS-Gruppe senkrecht auf der Sn-Sn-Bindung sitzt. Der Abstand der zwei Zinnatome Sn1 und Sn2 beträgt 275.47 pm. Diese Struktur ist vergleichbar mit einer von Grützmacher *et al.* synthetisierten Verbindung, bei der ebenfalls das Azadistannacyclopropanmotiv vorliegt. Grützmacher *et al.* brachten ein Stannylen mit Mes-Azid (Mes = Mesityl = C₆H₂-2,4,6-Me₃) zur Reaktion, um die Verbindung (R₂Sn)₂NMes (**50**) (R = 2,4,6-(CF₃)₃-C₆H₂) zu erhalten. Diese zeigt eine vergleichbare Sn-Sn-Bindungslänge von 270.9 pm.^[134] Äquivalent zum Cyclopropan liegt auch im Azadistannacyclopropan ein gespanntes System vor (Sn1-N1-Sn2: 81.50°, N1-Sn1-Sn2: 49.14°, N1-Sn2-Sn1: 49.36°). Dies wird deutlich durch den Vergleich des Sn-Sn-Bindungsabstands in **49** (275.47 pm) mit nicht gespannten Sn-Sn-Einfachbindungssystemen (279.30(12) pm in Sn₂TMS₆).^[77] Die trigonal planare Koordinationsumgebung um das Stickstoffatom wird auch in der von Grützmacher *et al.* beschriebenen Verbindung **50** gefunden. Im Gegensatz zur Ausgangsverbindung **44** winkeln die Substituenten in **49** in der Art ab, dass ein *out-of-plane* Winkel von 19.77° vorliegt. Im Unterschied zu **50** ist **49** bei

Raumtemperatur stabil und reagiert nicht wie (R₂Sn)₂NMes in einer Cycloreversion zum korrespondierenden Stannamin.

Die Bildung des Produktes kann über zwei Mechanismen erklärt werden: Im ersten Fall bildet sich aus dem TMS-Azid unter Abspaltung von Stickstoff ein Nitren-Fragment. Dieses kann in einer folgenden [1+2]-Cycloaddition mit der Sn–Sn-Doppelbindung das Produkt **49** ausbilden (**Schema 20**, 1).



Schema 20: Postulierte Mechanismen zur Bildung von **49**.

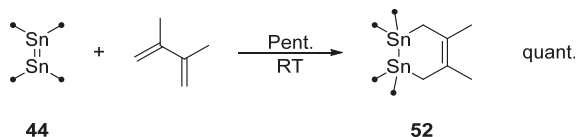
Ein zweiter, plausibler Reaktionsweg ist die Bildung eines Distannatriazol-Intermediats durch eine [2+3]-Cycloaddition. Durch anschließende Eliminierung von elementarem Stickstoff bildet sich das Produkt **49** (**Schema 20**, 2).

Um einen Einblick in einen möglichen Mechanismus zu erhalten, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt (PBE0-D3^[135-136]/def2-SV(P)^[137], def2-ecp [Sn]). N(TMS) wurde mit fixierter C₃-Symmetrie berechnet. Betrachtet werden die zwei initialen Reaktionen: Im ersten Fall die Reaktion des Distannens mit dem TMS-Azid, im zweiten Fall die Bildung eines Nitrens durch Eliminierung von Stickstoff aus TMS-Azid. Es zeigt sich, dass die Reaktion zum Distannatriazol exotherm mit einem Energiegewinn von -264.6 kJ/mol begünstigt ist (Anhang 12.4.3, **Abbildung 78**). Zur Bildung des Nitrens unter Stickstoffabspaltung muss eine Energiebarriere von 169.3 kJ/mol überwunden werden (Anhang 12.4.3, **Abbildung 77**). Damit ist es plausibel, dass die Reaktion unter Bildung eines Triazol-Intermediats abläuft unter anschließender Stickstoffeliminierung.

8.3.2 Reaktion mit 2,3-Dimethylbutadien

Die Ergebnisse aus Kapitel 8.3.1 zeigen, dass das Distannen **44** in der Lage ist, Cycloadditionen einzugehen. Aus diesem Grund wird im Folgenden untersucht, ob **44** in einer Diels-Alder-Reaktion als Dienophil reagiert und das [2+4]-Cycloadditionsprodukt ausbildet.

Als Dien wurde das 2,3-Dimethylbutadien (**51**) verwendet. Beim Umsatz einer stöchiometrischen Menge von **51** mit **44** in Pentan bei Raumtemperatur verfärbt sich die ursprüngliche Lösung nach wenigen Sekunden von intensiv violett zu blassgelb (**Schema 21**).



Schema 21: Darstellung von **52**.

Nachdem die Lösung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und der verbleibende blassgelbe Rückstand wird in THF aufgenommen. Zur Aufreinigung und zum Erhalten von Einkristallen, welche sich für die Einkristallstrukturanalyse eignen, wird die Lösung für mehrere Tage bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach wenigen Tagen kristallisiert das Produkt einer [2+4]-Cycloaddition **52** in quantitativer Ausbeute. **52** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

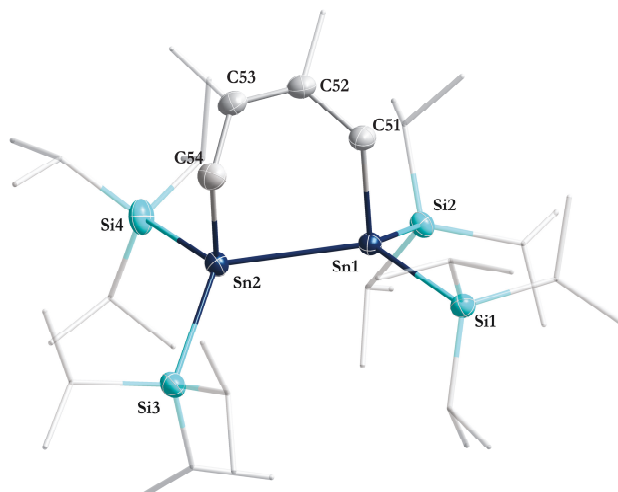
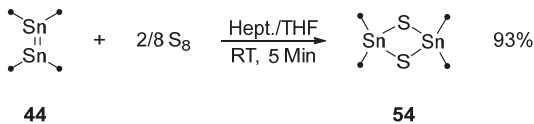


Abbildung 38: Molekülstruktur von **52** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Kohlenstoffatome (grau) sind als Stäbchenmodell abgebildet. Die Silizium- (hellblau) und Zinnatome (dunkelblau) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Sn1-Sn2: 286.63(6), Sn1-Si1: 265.63(4), Sn1-Si2: 264.89(5), Sn2-Si3: 264.89(5), Sn2-Si4: 266.70(4), Sn1-C51: 223.91(15), Sn2-C54: 223.27(16), C51-C52: 149.15(16), C52-C53: 134.94(20), C53-C54: 149.51(21), Si1-Sn1-Si2: 113.838(14), Si1-Sn1-Sn2: 123.492(16), Si2-Sn1-Sn2: 115.154(18), Sn2-Sn1-C51: 91.239(31), Sn1-Sn2-C54: 89.112(37), Si3-Sn2-Si4: 117.730(15), Si3-Sn2-Sn1: 115.803(15), Si4-Sn2-Sn1: 115.733(15).

Bei der durchgeführten Reaktion reagiert das Distannen **44** als Dienophil in einer [2+4]-Cycloaddition mit dem Dien **51**. Dabei wird die Sn–Sn-Doppelbindung in eine Einfachbindung überführt (Sn1–Sn2: 286.63(6) pm), während sich im Zuge der Cycloaddition eine neue Doppelbindung zwischen C53 und C52 ausbildet (C52–C53: 134.94(20)). Im Sechsringsystem von **52** zeigen die TIPS-Substituenten, im Gegensatz zur vorherig vorliegenden planaren Anordnung, eine verzerrt tetraedrische Anordnung um die jeweiligen Zinnatome Sn1 und Sn2. Zum Vergleich kann die von Bashkurov *et al.* hergestellte Verbindung **42** herangezogen werden, bei der das Distannen **42** mit **51** in einer identischen Reaktion umgesetzt wird.^[115] Es bildet sich das isostrukturelle Cycloadditionsprodukt (Bu₂HSi)₄Sn₂(C₆H₁₀) (**53**). In **52** und **53** liegen nahezu identische Sn–Sn-Abstände vor (**52**: 286.63(6) pm, **53**: 285.0(3) pm) und die neu gebildete C–C-Doppelbindung zeigt vergleichbare interatomare Abstände (**52**: 134.94(20) pm, **53**: 1.335(3) pm). Obwohl bei beiden Reaktionen isostrukturelle Verbindungen erhalten werden, unterscheiden sie sich in der erzielten Ausbeute. Während **52** in quantitativen Ausbeuten erhalten wird, berichten Bashkurov *et al.* von einer Ausbeute von 78% für **53**. Diese Differenz kann vermutlich darauf zurückgeführt werden, dass **42** schwerlöslich ist, und erst bei harschen Reaktionsbedingungen von 70 °C, sowie der Behandlung mit dem Ultraschallbad, die Cycloreaktion eingeht. Im Gegensatz dazu läuft die Reaktion von **44** mit **51** bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Sekunden ab.

8.3.3 Reaktion mit den Chalkogenen

Im Rahmen seines Modulpraktikums untersuchte Paul Winkler wie das Distannen **44** mit den Elementen der Gruppe 16, den Chalkogenen, reagiert.^[138] In einem initialen Versuch wird **44** mit Schwefel umgesetzt. Dabei wird **44** in Heptan gelöst und mit einer doppelt stöchiometrischen Menge an S₈ umgesetzt. Der Schwefel wird in Tetrahydrofuran gelöst und unter ständigem Rühren langsam zu einer vorgelegten Distannen-Lösung in Heptan zugetropft (Schema 22).



Schema 22: Synthese von [(TIPS)₂SnS]₂ **54**.

Nach der Zugabe der Schwefel-Lösung verfärbt sich die dunkelviolette Lösung blassgelb. Nach wenigen Minuten wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in wenig Pentan aufgenommen und die Lösung bei –30 °C gelagert. Nach wenigen Tagen kristallisiert das Produkt [(TIPS)₂SnS]₂ (**54**) als rautenförmige, gelbe Kristalle in einer sehr guten Ausbeute von 93%.

Die erhaltenen Kristalle sind geeignet für die Einkristallstrukturanalyse. Das Produkt **54** kristallisiert in einem orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbca* und ist ein Oxidationsprodukt.

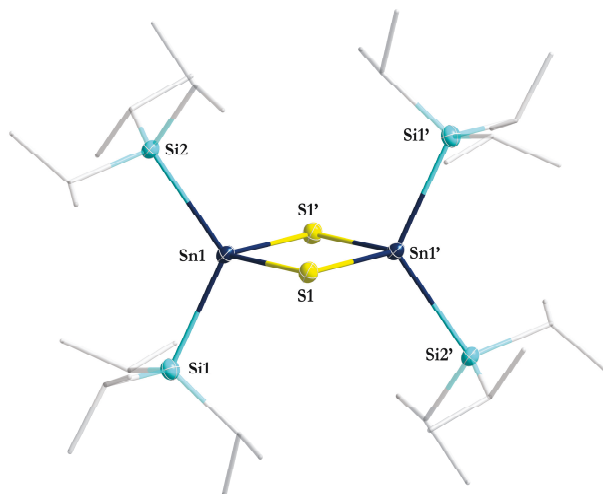


Abbildung 39: Molekülstruktur von **54** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Kohlenstoffatome (grau) sind als Stäbchenmodell abgebildet. Die Silizium- (hellblau), Schwefel- (gelb) und Zinnatome (dunkelblau) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Sn1–Sn1: 342.47(5), Sn1–Si1: 262.75(8), Sn1–Si2: 263.81(6), Sn1–S1: 246.40(6), Sn1'–S1: 246.19(6), Si2–Sn1–Si1: 120.16(2), Si2–Sn1–S1: 113.183(19), Si2–Sn1–S1': 111.827(20), Si1–Sn1–S1: 107.110(23), Si1–Sn1–S1': 108.959(22), Sn1–S1–Sn1': 88.096(19), S1–Sn1–S1': 91.904(19).

Bei der erhaltenen Struktur handelt es sich um das Oxidationsprodukt $[(\text{TIPS})_2\text{SnS}]_2$. Das Zinnatom, welches im Distannen formal die Oxidationsstufe +II besitzt, liegt anschließend in verzerrt tetraedrischer Koordinationsumgebung vor und besitzt die Oxidationsstufe +IV. Die jeweils zwei verbrückenden Schwefelatome sind Sulfide, wonach der Schwefel während der Reaktion reduziert wird. Zwei Schwefel- und Zinnatome spannen eine planare Vierecksfläche auf, welche nahezu quadratisch ist ($\text{Sn1–S1–Sn1}'$: $88.096(19)^\circ$, $\text{S1–Sn1–S1}'$: $91.904(19)^\circ$). Die vorliegenden Bindungslängen liegen in dem für Sn–S–Vierringsystemen normalen Bereichen.^[139–142] Diorganylzinn-Chalkogenverbindungen, besonders die des Schwefels sind bereits seit dem Jahr 1977 bekannt.^[143] Alle literaturbekannten Beispiele tragen dabei kohlenstoffbasierte Substituenten ($\text{R} = \text{Bu}^{[143]}$), wobei häufig Ligandenmotive verwendet werden, welche pinzerähnliche Strukturen beinhalten. Diese sind in der Lage das Zinnatom abzusättigen ($\text{R} = (\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2)^{[139]}$, $(2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)^{[140]}$, $(2\text{-(N,N)dimethylaminomethyl)phenyl})^{[141]}$ **54** ist das erste Beispiel, bei dem Silylsubstituenten am

Zinn gebunden sind. Bei sterisch anspruchsvollen Liganden kann es zur Faltung des Vierringmotives kommen.^[144-145] Dies ist die Ausnahme und ist bei **54** nicht zu beobachten.

Zusätzlich zu dem diskutierten Sn–S-Vierringsystem **54** finden sich in der Literatur einige Beispiele für Sn–E-Vierringsysteme (E = Se, Te), bei welchen anstelle des Schwefels, Tellur oder Selen vorliegen.^[139-145] So kann **44** auch mit den Chalkogenen Selen und Tellur umgesetzt werden. In beiden Fällen wird **44** in THF gelöst und äquimolar mit Selen bzw. Tellur versetzt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Selen und Tellur in THF wird die Suspension für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die vorliegende dunkelbraune Suspension spricht für eine abgelaufene Reaktion. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt und in beiden Fällen mit Pentan extrahiert. Nach ca. einer Woche können bei dem Umsatz mit Selen und Tellur sowohl rote, rautenförmige Kristalle sowie gelbe, rautenförmige Kristalle der Verbindungen $[(\text{TIPS})_2\text{SnSe}]_2$ (**55**) und $[(\text{TIPS})_2\text{SnTe}]_2$ (**56**) erhalten werden. Zusätzlich liegt viel amorpher Feststoff vor, was die Bestimmung einer Ausbeute sowie die Isolierung einer Reinsubstanz erschwert. Für die jeweiligen Verbindungen des Selen, sowie des Tellurs, konnten keine sauberen NMR-Spektren erhalten werden. Die im Kolben vorliegenden gelben Kristalle eignen sich jedoch zur Einkristallstrukturanalyse, wodurch die Strukturen der Verbindungen aufgeklärt werden können. Die Molekülstrukturen im Festkörper der isostrukturellen Verbindungen werden im Folgenden diskutiert (**Abbildung 40**).

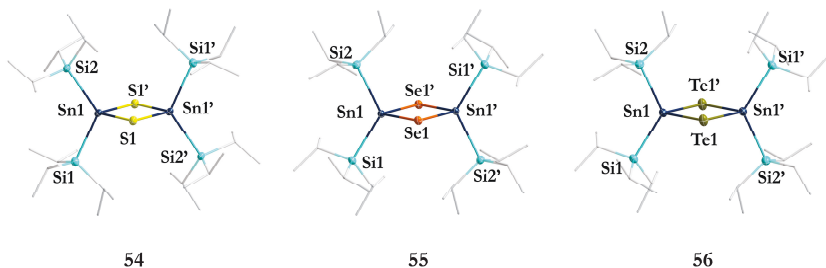


Abbildung 40: Drei isostrukturelle Verbindungen **54**, **55** und **56** beim Umsatz mit den Chalkogenen E (E = S, Se, Te). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Kohlenstoffatome (grau) sind als Stäbchenmodell abgebildet. Silizium- (hellblau), Schwefel- (gelb), Selen- (orange), Tellur- (olivgrün) und Zinnatome (dunkelblau) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] der Verbindungen **55**: Sn1-Sn1': 353.63(5), Sn1-Si1: 263.78(6), Sn1-Si2: 262.65(6), Sn1-Se1: 258.19(3), Sn1-Se1': 258.54(3), Si2-Sn1-Si1: 121.63(2), Si2-Sn1-Se1: 107.488(15), Si2-Sn1-Se1': 105.625(16), Si1-Sn1-Se1: 111.807(15), Si1-Sn1-Se1': 112.902(15), Sn1-Se1-Sn1': 86.365(8), Se1-Sn1-Se1': 93.633(8) und **56**: Sn1-Sn1': 381.95(5), Sn1-Si1: 263.24(5), Sn1-Si2: 262.47(6), Sn1-Te1: 278.27(4), Sn1-Te1': 278.13(5), Si2-Sn1-Si1: 122.559(18), Si2-Sn1-Te1: 105.833(18), Si2-Sn1-Te1': 107.177(20), Si1-Sn1-Te1: 112.029(14), Si1-Sn1-Te1': 111.869(15), Sn1-Te1-Sn1': 86.703(13), Te1-Sn1-Te1': 93.297(13).

Sowohl für Schwefel, Selen als auch für Tellur liegen isostrukturelle Verbindungen im Festkörper vor. Identisch zum Schwefel bilden sich Sn–E–Vierringsysteme (E = Se, Te) aus. Diese Struktur ist für die untersuchten Chalkogene bereits literaturbekannt. **55** und **56** unterscheiden sich dadurch von den literaturbekannten Strukturen, dass auch hier silylbasierte Substituenten am Zinn gebunden sind. Beim Vergleich der interatomaren Abstände der Zinnatome in **54**, **55** und **56** zeigt sich, dass diese für das jeweilig höhere Homolog zunehmen bei nahezu gleichbleibendem Sn–E–Sn-Bindungswinkel (**Tabelle 5**).

Tabelle 5: Vergleich der interatomaren Abstände und Sn–E–Sn-Winkel für E = S, Se und Te.

	S	Se	Te
Sn–E–Sn [°]	88.096(19)	86.365(8)	86.703(13)
Sn–Sn [pm]	342.47(5)	353.63(5)	381.95(5)

Dieses Verhalten kann durch die größer werdenden Kovalenzradien erklärt werden, welche Pyykkö *et al.* für die Elemente in einer Einfachbindungs Umgebung berechnet hat.^[78]

Um die Gruppe der Chalkogene zu vervollständigen, soll das Distannen **44** ebenfalls mit Sauerstoff umgesetzt werden. Aufgrund des Radikalcharakters von Sauerstoff werden im Vergleich zum Schwefel, Selen und Tellur komplexere Strukturen ausgebildet. In der Literatur finden sich deshalb neben peroxidverbrückten Zinn-Atomen^[142] auch oligomere, sauerstoffverbrückte Verbindungen.^[146] Um eine Reaktion von Distannen **44** mit Sauerstoff zu untersuchen, wird Umgebungsluft durch ein mit Phosphorpentoxid gefülltes U-Rohr geleitet. Dadurch wird trockene Luft generiert. Sowohl mit Stickstoff als auch mit CO₂ wird keine Reaktion beobachtet, wodurch davon ausgegangen werden kann, dass eine Reaktion mit dem enthaltenen Sauerstoff stattfindet. Das Reaktionsprodukt aus dem Umsatz mit trockener Luft konnte bisher nicht isoliert werden. Beim Umsatz mit trockener Luft tritt nach wenigen Sekunden eine vollständige Entfärbung ein. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und dem anschließenden Versuch, den farblosen Rückstand in einem anderen Lösungsmittel aufzunehmen und zu kristallisieren ist der Feststoff unlöslich. Es ist möglich, dass sich SnO₂ gebildet hat. Eine Löslichkeit in Wasser ist nicht gegeben. Versuche, direkt aus der Reaktionslösung zu kristallisieren, sind bislang gescheitert.

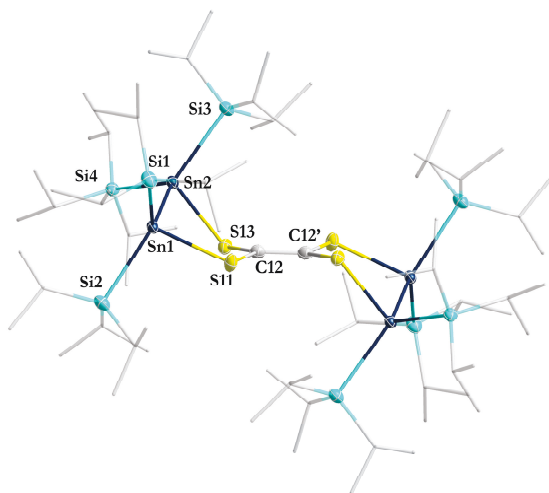


Abbildung 41: Molekülstruktur von **57** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Kohlenstoffatome (grau) sind als Stäbchenmodell abgebildet. Die Silizium- (hellblau), Schwefel- (gelb) und Zinnatome (dunkelblau) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Sn1-Sn2: 284.00(7), Sn1-S11: 247.4(2), Sn2-S13: 246.3(2), S11-C12: 177.3(8), S13-C12: 176.2(8), C12-C12': 138.7(15), S11-Sn1-Sn2: 91.84(5), S13-Sn2-Sn1: 87.77(5), C12-S11-Sn1: 107.2(3), C12-S13-Sn2: 102.0(3), S13-C12-S11: 122.1(4), C12'-C12-S11: 117.9(8), C12'-C12-S13: 119.4(8).

Beim Betrachten der Molekülstruktur wird ersichtlich, dass zwei Moleküle **44** mit zwei Molekülen CS₂ reagiert haben. Dabei reagieren zwei Moleküle Distannen mit CS₂ unter Bruch der Sn-Sn-Doppelbindung. Dabei bildet sich eine Sn-Sn-Einfachbindung sowie eine neue C-C-Doppelbindung (C12-C12') aus. Die ebenfalls neu gebildeten Sn-S-Bindungen bilden mit dem Kohlenstoffatom des CS₂ ein Fünfringsystem aus, welches über die C-C-Doppelbindung mit einer weiteren Fünfringeinheit verbunden ist. Es liegt damit ein zentrosymmetrisches Dimer vor. Ein solches Fünfringsystem mit einer Sn-Sn-Einfachbindung im Ring ist bis zu diesem Zeitpunkt nicht literaturbekannt. **57** ist das erste Beispiel dieser Art. Die vorliegende Sn-Sn-Bindungslänge beträgt 284.01(8) pm und liegt in einem normalen Bereich für Sn-Sn-Einfachbindungssysteme mit Silylsubstituenten^[77] oder Verbindungen mit Fünfringsystem.^[155-156] Die Sn-Si-Bindungen der TIPS-Substituenten, sowie die interatomaren Sn-S-Abstände, weisen keine Besonderheiten auf. Die vorliegende C-C-Doppelbindung zeigt eine nahezu planare Anordnung der Substituenten um C12-C12', wie es für eine klassische C-C-Doppelbindung zu erwarten ist. Die C12-C12'-Bindungslänge beträgt 138.58(91) pm. Diese Bindungslänge liegt leicht über „gewöhnlichen“ C-C-Doppelbindungen (ca. 134 pm),^[10] was dadurch erklärt werden kann, dass keine perfekte planare Anordnung vorliegt. Die Schwefelsubstituenten zeigen eine Abwinkelung von

7.2° aus der C₂S₄-Ebene. Die Substituenten um C12 und C12' sind nahezu trigonal planar angeordnet, was sich in den Bindungswinkeln widerspiegelt (S11–C12–S13: 122.083(468)°, S13–C12–C12': 119.406(680)°, S11–C12–C12': 118.015(579)°). Aufgrund der planaren Anordnung der Substituenten um C12–C12' und der Sn–Sn-Einfachbindung, im Gegensatz zur zu Beginn vorliegenden Doppelbindung, winkeln die Fünfringreste aus der C₂S₄-Ebene ab (**Abbildung 42**).

Eine vergleichbare Struktur wurde von Wiberg *et al.* im Jahr 2002 publiziert.^[157] Im Unterschied zur gezeigten Verbindung **57**, konnte durch den Umsatz eines Disilens [(SiⁱBu₃)PhSi]₂ mit CS₂ das [(RR'Si)₂S₂C]₂ (**58**) (R = SiⁱBu₃, R' = Ph) Dimer erhalten werden. Identisch zu **57** sind zwei Fünfringmotive über eine Kohlenstoff Doppelbindung miteinander verbunden. Im Unterschied zu **57** beinhalten die Fünfringe in **58** keine Distannen-Einheit, sondern jeweils eine Disilan-Einheit. An den Siliziumatomen sind zwei unterschiedliche Substituenten gebunden. Beim Betrachten der Strukturen in der Draufsicht auf die C₂S₄-Ebene fällt auf, dass im Fall von **58** eines der Siliziumatome eines Fünfrings ebenfalls in der aufgespannten C₂S₄-Ebene liegt (**Abbildung 42**, rechts). Nur eines, der im Fünfring befindlichen Siliziumatome ragt aus der Ebene hinaus, wodurch in **58** eine halbsesselförmige Anordnung realisiert wird.

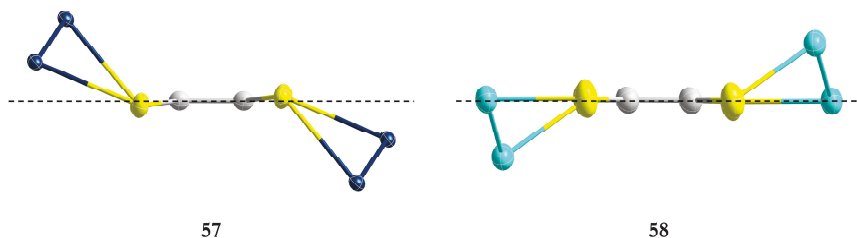


Abbildung 42: Vergleich der Anordnung der Fünfringe in **57** (links) und **58** (rechts). Seitenansicht auf die C₂S₄-Ebene. Silizium- (hellblau), Schwefel- (gelb), Kohlenstoff- (grau) und Zinnatome (dunkelblau) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Die Substituenten der jeweiligen Zinn- und Siliziumatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Im Fall von **57** liegt keines der zwei im Fünfring befindlichen Zinnatome in der C₂S₄-Ebene und eine „gefaltete“ Anordnung wird realisiert (**Abbildung 42**, links). Ein Grund kann die Homosubstitution der Zinnatome in **57** im Vergleich zu den heterosubstituierten Siliziumatomen in **58** sein. Die C–C-Doppelbindung in **58** beträgt 133.4(5) pm und liegt damit deutlich näher am klassischen Doppelbindungsabstand zweier Kohlenstoffatome. Dieses Verhalten kann durch die planare Anordnung der Substituenten in **58** im Gegensatz zur leicht abgewinkelten Anordnung der S-

Substituenten in **57** erklärt werden. Dadurch kommt es zur besseren Orbitalüberlappung, woraus ein verkürzter interatomarer Abstand resultiert.

Das vorliegende Strukturmotiv lässt sich als Tetrathioethylen-Derivat beschreiben.^[158] Dieses Strukturmotiv findet sich in den Tetrathiafulvalenen (TTF) wieder, welche ein Derivat der Fulvalene darstellen (**Abbildung 43**).

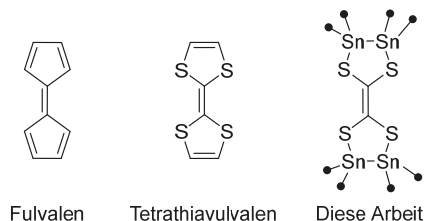
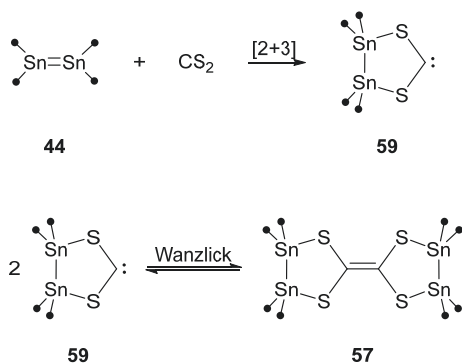


Abbildung 43: Verwandtschaft des Strukturmotives von **57** zu Fulvalenen und Tetrathiafulvalenen (TTF).

Das Pentafulvalen konnte bereits im Jahr 1968 von Escher *et al.* erfolgreich synthetisiert und isoliert werden.^[159] In den folgenden Jahren konnten diverse Substitutionsmuster gefunden werden. Eine der relevanten Entdeckungen auf diesem Gebiet war das Tetrathiafulvalen (TTF), welches im Jahr 1971 von Coffen *et al.* erstmals dargestellt wurde.^[158] Im Jahr 1972 wurde festgestellt, dass es sich bei dem TTF Derivat $[\text{TTF}]\text{Cl}$ um einen organischen Halbleiter handelt.^[160] Dies hat ein großes Interesse um die Synthese von TTF-Derivaten losgetreten. So wurden bis zum Jahr 2004 bereits über 10000 Publikationen veröffentlicht, welche sich mit der Synthese von TTF-Derivaten beschäftigten und/oder diese auf ihre elektrischen Eigenschaften untersuchten.^[161] Verbindung **57** kann als ein gesättigtes Derivat eines TTF gesehen werden. Da bis zu diesem Zeitpunkt keine weiteren TTF-Derivate mit einem Zinnrückgrat bekannt sind, ist es von Interesse, die Bildung dieser Verbindung zu verstehen und weiterführende Untersuchungen bezüglich ihrer Reaktivität und Eigenschaften durchzuführen.

Wiberg *et al.* erklären sich die Bildung von **58** durch eine vorgelagerte [2+3]-Cycloaddition eines CS_2 Moleküls mit einem Disilen unter Bildung eines Carbens. Dieses dimerisiert, wie es Wanzlick erstmals in einem Artikel 1960 beschreibt^[99] und 1961 ausgeführt^[100] hat, in einer Gleichgewichtsreaktion zum gezeigten Dimer **58**. Ein äquivalenter Mechanismus wird in dieser Arbeit für die Reaktion von **44** mit CS_2 postuliert (**Schema 24**).



Schema 24: Postulierter Mechanismus zur Bildung des Dimers **57**.

Dieser hypothetische Mechanismus eröffnet die Diskussion für die Betrachtung der als Zwischenspezies gebildeten carbenoiden Verbindung **59** (**Schema 24**). Es handelt sich um ein *S*-heterozyklisches Carben. Dieses ist gemäß dem Wanzlick-Gleichgewicht als Monomer nicht stabil und liegt im Gegensatz zu raumtemperaturstabilen *N*-heterozyklischen Carbene in seiner dimeren Form **57** vor. Dies kann über zwei in der Literatur diskutierte Phänomene erklärt werden: Franzen *et al.* diskutieren, dass bei „stabilen“ Carbene eine mesomere Stabilisierung der bei der Dissoziation einer Doppelbindung frei werdenden Elektronen über die Substituenten stattfindet.^[162] Im Gegensatz zu Franzen *et al.* erklären sich Wanzlick *et al.* die Existenz stabiler Carbene durch die mesomere Stabilisierung der bei der Dissoziation frei werdenden Elektronenlücke (vakantes p-Orbital am Carben-Kohlenstoff).^[98] In beiden Fällen kann der energetische Unterschied der Orbitale des Schwefels zum Kohlenstoff im Vergleich zu den Orbitalen des Stickstoff zum Kohlenstoff als Erklärung für die vorliegende dimere Form herangezogen werden. Daraus resultiert im Fall des SHCs ein energetisch niedriger liegendes HOMO, wodurch sich die HOMO-LUMO-Lücke verkleinert und eine Dimerisierung energetisch günstiger ist.

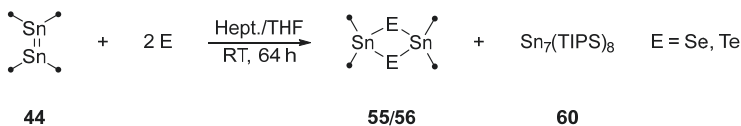
In Kapitel 9 werden Untersuchungen zum postulierten *S*-heterozyklischen Carben ausgeführt, sowie dessen Anwendung in der metallorganischen Komplexchemie genauer beleuchtet.

8.4 Reaktionen unter Reduktion des Zinns

Während die oben gezeigten Reaktionen unter Oxidation des Zinns verlaufen, konnten unerwarteterweise bei verschiedenen Reaktionen zusätzlich Reaktionsprodukte bzw. Nebenprodukte isoliert werden, bei welchen Zinn in der Oxidationsstufe +I vorliegt. Es ist neben der geplanten und erwarteten Oxidation des Zinns zusätzlich eine Reduktion des Zinns zu beobachten. Dies kann unter anderem am beteiligten Reaktionspartner liegen, welcher nicht nur als Oxidations- sondern auch als Reduktionsmittel reagieren kann. Im Nachfolgenden werden zwei Reduktionsprodukte vorgestellt, welche bei unterschiedlichen Reaktionen des Distannens erhalten werden konnten.

8.4.1 Die Metallcluster Sn_7R_8 und Sn_8R_8

Wie bereits in Kapitel 8.3.3 beschrieben können aus dem Umsatz von **44** mit den Elementen Selen und Tellur die Oxidationsprodukte **55** und **56** erhalten werden. Neben den Verbindungen **55** und **56** werden aus beiden Ansätzen zusätzlich tiefrote, rautenförmige Kristalle der Clusterverbindung $\text{Sn}_7(\text{TIPS})_8$ (**60**) erhalten (**Schema 25**).



Schema 25: Darstellung von **60**.

Weiterführende Analytik an **60** ist aufgrund der sehr geringen Ausbeute bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich gewesen. Die erhaltenen Kristalle eignen sich jedoch zur Einkristallstrukturanalyse. $\text{Sn}_7(\text{SiPr}_3)_8$ (**60**) kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur von **60** zeigt eine wiegenförmige Anordnung von sieben Zinnatomen, in welcher sechs der sieben Zinnatome jeweils an einen TIPS-Substituenten gebunden sind. Eines der Zinnatome (Sn_3) bindet an zwei TIPS-Substituenten (**Abbildung 44**).

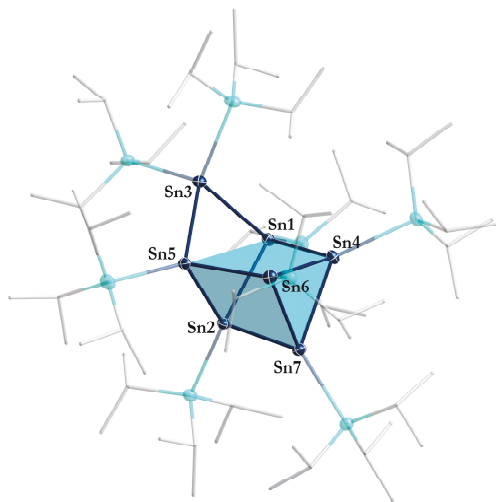


Abbildung 44: Molekülstruktur von **60** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Kohlenstoff- (grau) und Siliziumatome (hellblau) sind als Stäbchenmodell abgebildet. Die Zinnatome (dunkelblau) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Sn1-Sn2: 286.86(5), Sn1-Sn3: 286.72(7), Sn1-Sn4: 284.52(4), Sn2-Sn7: 285.03(5), Sn4-Sn6: 286.95(5), Sn1-Sn2-Sn5: 82.3898(15), Sn1-Sn4-Sn6: 100.774(13), Sn1-Sn4-Sn7: 93.378(12), Sn2-Sn7-Sn4: 85.640(12), Sn2-Sn1-Sn3: 93.310(16), Sn3-Sn5-Sn6: 105.016(12), Sn4-Sn7-Sn6: 60.517(14), Sn1-Sn5: 379.11(5).

Die wiegenförmige Anordnung der sieben Zinnatome stellt ein neues Strukturmotiv in der Zinnclusterchemie dar. Um eine Einordnung in bekannte Motive, wie dem Cuban oder dem Prisman zu erleichtern wird dem Strukturmotiv von **60** der Name Cunabulan (lat. die Wiege) gegeben. Die Struktur von **60** kann als Prisman beschrieben werden, bei welchem eine der Dreiecksseiten von einer Stannylen-Einheit überdacht ist (vgl. **Abbildung 44**, hellblauer Polyeder). Damit ist der Cluster aus sechs Sn(I)-Einheiten und einer Sn(II)-Einheit aufgebaut, womit die Gesamtoxidationszahl des Clusters zwischen +I und +II liegt. Die Zinnatome Sn4, Sn6 und Sn7 spannen ein gleichseitiges Dreieck auf, bei welchem die Bindungswinkel zwischen 59.266 und 60.517° liegen. Dementsprechend finden sich für die Bindungslängen Sn4–Sn6, Sn4–Sn7 und Sn6–Sn7 Werte von durchschnittlich 285.46 ± 1.54 pm. Im Gegensatz dazu spannen Sn1, Sn2 und Sn5 kein gleichseitiges, sondern ein gleichschenkeliges Dreieck auf, wobei der Abstand von Sn1 zu Sn5 signifikant länger ist, aufgrund der überdachenden Stannylen-Einheit (vgl. Sn4–Sn6: 286.95(5) pm und Sn1–Sn5: 379.11(5) pm). Im Fall von Sn1–Sn5 kann nicht von einer Bindung gesprochen werden. Abgesehen davon liegen alle Sn–Sn-Bindungslängen im selben Bereich mit durchschnittlich 286.06 ± 1.60 pm.

Zur Einordnung in die Literatur kann das, von Wiberg *et al.* publizierte, Hexastannaprisman Sn₆(Si^tBu₃)₆ (**21**) herangezogen werden.^[69] Im Unterschied zu **60** liegen in **21** Sn–Sn-Bindungsabstände von 291.53 ± 1.37 pm vor. Damit sind die interatomaren Abstände der Zinnatome im Hexastannaprisman, bei welchem die Zinnatome Supersilylsubstituenten tragen, etwas länger als die in **60**. Für das Octastannacuban **4** finden sich durchschnittliche Sn–Sn-Abstände von 289.13 ± 0.52 pm und sind damit ebenfalls etwas länger als die Sn–Sn-Abstände in **60**. Das einzige bekannte Struktur analogon wurde im Jahr 2018 von der Gruppe um Iwamoto und Mitarbeitern publiziert.^[163] Sie konnten durch Thermolyse einer siliziumhaltigen Vorstufe das Strukturmotiv des Cunabulans für das Element Silizium realisieren (Si₄/Bu₄Si₂Si((TMS)₂C)₂C₂H₄(C(TMS)₂)). Identisch zu **60** ist eine der Dreiecksflächen des Prismgrundmotives von einer Silyleneinheit überdacht. Im Gegensatz zum Zinnanalogon liegen jedoch unsubstituierte Siliziumatome vor, welche formal die Oxidationsstufe 0 besitzen.^[163]

Beim Betrachten des Grundmotivs des Heptastannacunabulans **60** lässt sich daraus ein Zusammenhang zu den Grundgerüsten des Hexastannaprismans und des Octastannacubans herstellen. Durch formale Addition einer Stannyleneinheit lässt sich ein Hexastannaprisman in ein Heptastannacunabulan überführen. Durch anschließende formale Addition eines Zinn-Atoms und Silylgruppenwanderung lässt sich das Heptastannacunabulan in das vollständig gesättigte Octastannacuban überführen (**Abbildung 45**).

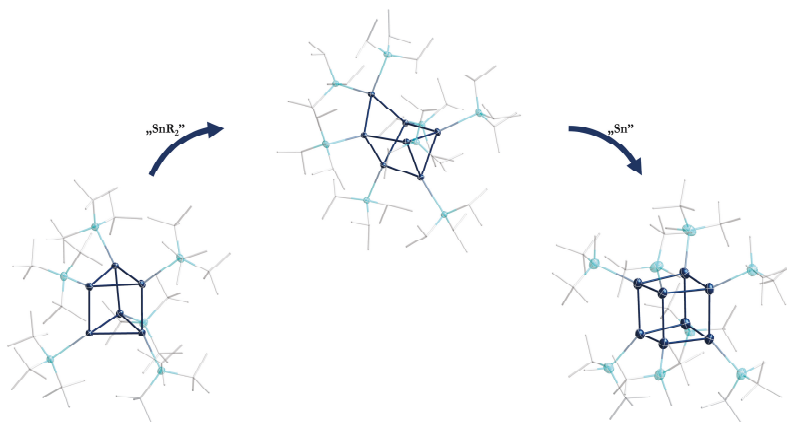


Abbildung 45: Zusammenhang der Struktur motive Prisma-Cunabulan-Cuban.

Es ist somit denkbar, dass das Strukturmotiv des Heptastannacunabulans eine Übergangsstruktur der Umwandlung eines Prismans zu einem Cuban darstellt. Ein Indiz dafür konnte von Anja Boborzi im Rahmen ihres Modulpraktikums gefunden werden.^[164] Bei der Synthese des Distannen **44** kann als

Nebenprodukt das entsprechende Octastannacuban $\text{Sn}_8(\text{TIPS})_8$ (**61**) isoliert werden. Röntgendiffraktometrie am Einkristall bestätigen die Struktur. Aufgrund von starken Fehlorderungen ist eine Diskussion der Bindungslängen und -Winkel jedoch nicht möglich. Neben der rudimentären Struktur, welche durch die Einkristallstrukturanalyse erhalten wurde, konnten die erhaltenen Kristalle jedoch NMR-spektroskopisch untersucht werden. Für die hochsymmetrische Octastannacuban-Verbindung sind auf der NMR-Zeitskala die Silylsubstituenten sowie alle Zinnatome chemisch äquivalent zueinander. Es ist demnach ausschließlich ein Signalsatz im entsprechenden ^1H -, ^{29}Si -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR zu erwarten. Während für die chemische Verschiebung im ^{29}Si -NMR kein Signal gefunden wurde, konnte für die Wasserstoff-, Kohlenstoff- sowie die Zinnatome die gesuchten Signale gefunden werden (^1H : 1.19 ppm (d) und 1.51 ppm (sept), ^{13}C : 17.4 ppm und 21.4 ppm, ^{119}Sn : -163.9 ppm). Aufgrund der geringen vermessenen Menge sind die $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ - sowie die $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplungen im ^{119}Sn -NMR nicht sichtbar. Die chemische Verschiebung im ^{119}Sn -NMR liegt in einem vergleichbaren Bereich wie das Octastannacuban $\text{Sn}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_2\text{Me})_8$ (-81.5 ppm),^[52] jedoch deutlich hochfeldverschoben im Vergleich zum aromatisch substituierten Octastannacuban von Sita *et al.* $\text{Sn}_8(2,6\text{-diethylphenyl})_8$ (+44.3 ppm).^[165] Bashkurov *et al.* erklären sich die Bildung des Octastannacubans durch eine vorgelagerte Dissoziation eines Distannen Moleküls in zwei Stannylene und anschließender Disproportionierung des Stannylens zu Stannylnradikalen (wurden über SCXRD nachgewiesen) und $\text{RSn}(\text{I})$ -Verbindungen.^[52] Diese $\text{RSn}(\text{I})$ -Verbindungen oligomerisieren unter Bildung des Cubanmotivs. Es ist denkbar, dass bei dieser Oligomerisierung zusätzlich Stannyleneinheiten eingebaut werden, welche das neuartige Cunabulan-Motiv erklären können. Bashkurov *et al.* konnten durch Isolierung eines $\text{Sn}_5(\text{Si}^i\text{Bu}_2\text{Me})_6$ zeigen, dass eben solche Stannyleneinheiten bei der Thermolyse eines Distannens entstehen und in Strukturen eingebaut werden können.^[52] Für das Distannen **44** konnte solch eine Reaktivität bei erhöhten Temperaturen nicht beobachtet werden weshalb es nahelegt, dass der Einbau im Fall von **60** bereits bei der Bildung des Clusters erfolgt. Weiterführende Untersuchungen waren bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich, da das Produkt nicht als Reinsubstanz isoliert werden konnte.

8.5 Zusammenfassung

Im zurückliegenden Kapitel 8 wurde die Synthese eines neuartigen Distannens **44** vorgestellt. Dieses bildet sowohl im Festkörper als auch in Lösung eine Doppelbindung aus. Durch den neuartigen TIPS-Substituenten wird im Festkörper eine planare Anordnung der Substituenten um die Sn–Sn-Doppelbindung aufgespannt, wodurch der interatomare Abstand einen, im Vergleich zu *trans-bent* abgewinkelten Distannenen, vergleichsweise kleinen Wert von 262.72(2) pm aufweist. DFT-Rechnungen zeigen, dass in der Gasphase eine *trans-bent* Abwinkelung vorliegt, was darauf hinweist, dass die planare Anordnung im Festkörper durch Packungseffekte erzwungen wird. ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Untersuchungen zeigen einen vergleichsweise kleinen Wert für den Isomerenshift (1.88(1) mm/s), was auf eine starke Sn–Sn-Wechselwirkung mit einer kurzen Sn–Sn-Doppelbindung zurückgeführt werden kann. Die durchgeführte Mößbauer-Messung ist die erste, welche an einem tetrasilyl-substituierten Distannen durchgeführt wurde und kann für zukünftige Arbeiten als Vergleichswert eingesetzt werden.

Aufgrund der guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und der thermischen Stabilität ist **44** gut geeignet, um Folgereaktivitäten zu untersuchen (**Abbildung 46**).

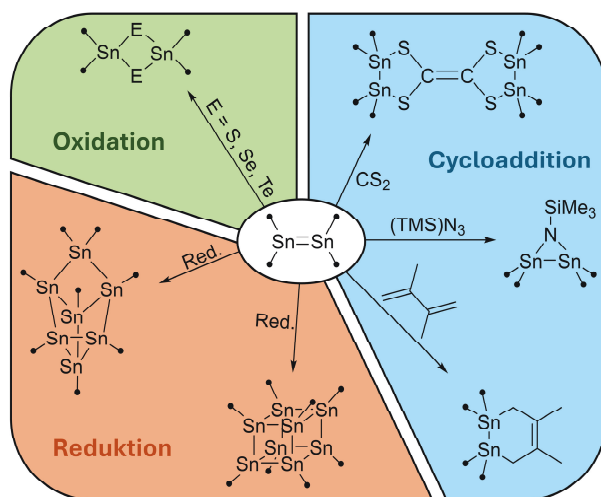


Abbildung 46: Übersicht der Reaktivitäten des Distannens **44**.

Untersuchungen zur Reaktivität zeigen, dass **44** durch einen Umsatz mit den Chalkogenen unter Ausbildung eines Sn–E-Vierringmotivs (für E = S, Se, Te) oxidiert werden kann. Zusätzlich geht **44** mit den Elementen Selen und Tellur eine Reduktion unter Ausbildung eines Heptastannacunabulans **60** ein, welches ein für das Element Zinn neuartiges Strukturmotiv aufweist. Als weiteres

Reduktionsprodukt kann das Octastannacuban **45** aus dem Umsatz von SnCl_2 mit $\text{K}(\text{TIPS})$ isoliert werden. Folgeuntersuchungen zeigen außerdem, dass **44** als Dienophil in Cycloadditionen fungieren kann. Durch den Umsatz mit einem Butadien kann das Cycloadditionsprodukt **51** in quantitativen Ausbeuten erhalten werden. Im Gegensatz dazu konnte das Cycloadditionsprodukt der Reaktion mit TMS-Azid nicht isoliert werden. Stattdessen ist es gelungen ein Folgeprodukt der Reaktion, ein Azadistannacyclopropan-Derivat zu isolieren. Der Umsatz mit dem Kumulen CS_2 liefert ein TTF-Derivat, welches nach einer vorgelagerten Cycloadditionen unter Ausbildung eines Carbens entsteht.

9 Ergebnisse zu einem *S*-heterozyklischen Carben

Teile der im Folgenden vorgestellten Ergebnisse sind in abgeänderter Form in folgendem Artikel bereits publiziert: „*Capture of an in situ Formed Distanna-S-Heterocyclic Carbene*“ Roman Kimmich, Ralf H. Kern, Markus Strienz, Hartmut Schubert, Claudio Schrenk, Klaus Eichele, Lars Wesemann, Andreas Schnepf, *Inorg. Chem.* **2025**, *64*, 6793-6804.^[17] Bei dieser Arbeit handelt es sich um ein gemeinschaftliches Projekt, welches in enger Zusammenarbeit mit Ralf H. Kern angefertigt wurde. Teile der Ergebnisse sind in der Dissertation von Ralf H. Kern in eigenen Worten wiederzufinden.^[18]

9.1 *X,X*-heterozyklische Carbene

N-heterozyklische Carbene wurden seit den 1990er Jahren intensiv untersucht.^[16] Besonders aufgrund ihrer σ -Donor-Eigenschaft finden sie häufig Anwendung in der Stabilisierung von Übergangsmetallkomplexen und spielen damit eine wichtige Rolle in der Komplexkatalyse.^[17] Beispielhaft sei der Grubbs-Katalysator genannt, welcher eine nicht wegzudenkende Rolle als Katalysator in der Olefinmetathese darstellt.^[18] Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass NHCs und deren Anwendung in der Komplexchemie in vielen Übersichtsartikeln der letzten Jahre gefunden werden können.^[169-175] In den meisten Fällen basieren *N*-heterozyklische Carbene auf dem Imidazol-Grundgerüst, bei welchem der Carben-Kohlenstoff benachbart von zwei Stickstoffatomen vorliegt (**Abbildung 47**, links).

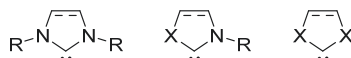


Abbildung 47: Unterschiede zwischen NHC, NXHC und XXHC basierend auf dem Imidazol-Gerüst.

Im Gegensatz zu Triplett-Carbenen liegen NHCs im Singulett-Grundzustand vor.^[176] Das ist ein Resultat aus der mesomeren und induktiven Stabilisierung des Singulett-Grundzustandes durch die benachbarten Stickstoffatome. Zusätzlich kann durch die Substituenten am Stickstoff eine kinetische Stabilisierung der Carbene erreicht werden. Deutlich unbekannter als *N*-heterozyklische Carbene sind solche, bei denen eine der NR-Einheiten des Carbens durch andere Heteroatome, wie z.B. Sauerstoff, Phosphor oder Schwefel, ersetzt wird. Diese Art von Carben soll im Folgenden als NXHC (X = P, O, S) bezeichnet werden (**Abbildung 47**, Mitte). Die dabei am häufigsten untersuchte Verbindungsklasse ist die der NSHCs. Durch einen sterisch anspruchsvollen Rest am Stickstoff (R = Dipp = diisopropylphenyl) konnten Marshall und Mitarbeiter im Jahr 1997 ein bei Raumtemperatur stabiles NSHC isolieren und mittels Röntgendiffraktometrie strukturell

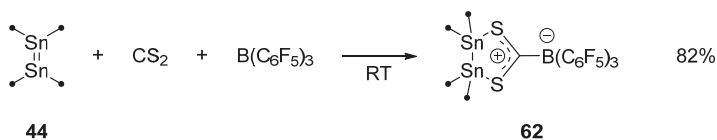
charakterisieren.^[177] Die meisten Verbindungen, welche ein NSHC enthalten, sind Komplexe, welche aus der dimeren Form synthetisiert wurden oder in Anwesenheit eines Metallatoms direkt den Metall-Carben-Komplex ausbilden. So konnten in den vergangenen Jahren einige Beispiele für NSHC-Komplexe publiziert werden.^[178] Wird das verbleibende Stickstoffatom in einem NSHC durch eine weitere Schwefeleinheit substituiert, wird das vollständig substituierte *S,S*-heterozyklische Carben (SHC) erhalten (**Abbildung 47**, rechts). Bis zu diesem Zeitpunkt sind keine Beispiele von „freien“ *S*-heterozyklischen Carbenen bekannt.

Nachfolgend soll die in Kapitel 8.3.4 postulierte und intermediär gebildete Carbenspezies genauer untersucht und ein synthetischer Beweis für deren Existenz geschaffen werden. Darauffolgend soll die Rolle eines SHCs als Ligand in der Komplexchemie, sowie als Reaktionspartner, untersucht werden.

9.2 Abfangreaktionen eines *S*-heterozyklischen Carbens

Um die in **Schema 24** postulierte SHC-Verbindung zu isolieren und damit Evidenz für ein *in situ* gebildetes Thiocarben zu liefern, muss das Carben direkt nach der Bildung abgefangen werden, bevor es dimerisiert. Solche Abfangreaktionen für *S*-heterozyklische Carbene sind in der Literatur ausschließlich von Nikawa *et al.*^[179] und in einer Folgearbeit von Kako *et al.*^[180] beschrieben. S. Nagase und Mitarbeiter beschrieben die Synthese eines intermediär gebildeten SHCs durch die Reaktion von CS₂ mit einem Cyclotetrasilen. Das gebildete Carbenintermediat kann durch einen *in situ* Umsatz mit dem C₆₀-Fulleren unter Ausbildung eines Cyclopropanderivats von C₆₀, einem Methanofulleren, abgefangen werden. Die Gruppe von T. Akasaka und Mitarbeitern verbesserten die Synthese durch ein leichter zugänglicheres Edukt.^[180] Das von Ihnen beschriebene, intermediär gebildete SHC reagiert auf vergleichbare Weise mit C₆₀. In beiden Fällen wurde das SHC in einer [1+2] Cycloaddition abgefangen. Dieser Synthesansatz lässt sich nicht auf das *in situ* gebildete SHC **59** übertragen. Angelehnt an die Arbeiten von Ibad *et al.*, welche ein C₆F₄-Fragment in Anwesenheit von CS₂ und BCF (B(C₆F₅)₃) als Carben-BCF Addukt abfangen konnten,^[181] wurde ein vergleichbares Vorgehen gewählt:

Das Distannen **44** wird dazu mit B(C₆F₅)₃ versetzt und in Pentan gelöst. Zuvor wird untersucht und bestätigt, dass **44** weder mit BCF noch mit dem Tetrathioethylen **57** in Abwesenheit von CS₂ reagiert. Zu der Lösung aus **44** und BCF in Pentan wird zügig eine äquimolare Menge an CS₂ zugetropft. Ein Farbumschlag von dunkelviolett zu blassgelb ist sichtbar. Nachdem das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt wurde, wird der verbleibende Rückstand in wenig THF aufgenommen und anschließend bei einer Temperatur von -38 °C gelagert (**Schema 26**).



Schema 26: Darstellung der Verbindung **62**.

Nach wenigen Tagen kristallisiert das Carben-BCF Addukt **62** als blassgelbe rautenförmige Kristalle in einer kristallinen Ausbeute von 82%. Die erhaltenen Kristalle eignen sich zur Kristallstrukturanalyse. **62** kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ und zeigt eine Molekülstruktur im Festkörper, bei der ein SHC-Molekül an ein BCF gebunden ist (**Abbildung 48**). Die vorliegende Festkörperstruktur bestätigt, dass sich bei der Reaktion von **44** mit CS_2 in Anwesenheit von BCF in einem ersten Schritt das *S*-heterozyklische Carben **59** bildet, welches im Folgenden das SHC-BCF-Addukt **62** bildet (**Schema 26**). In einem vorangegangenen Experiment wurde bestätigt, dass CS_2 keine Reaktion mit BCF eingeht.

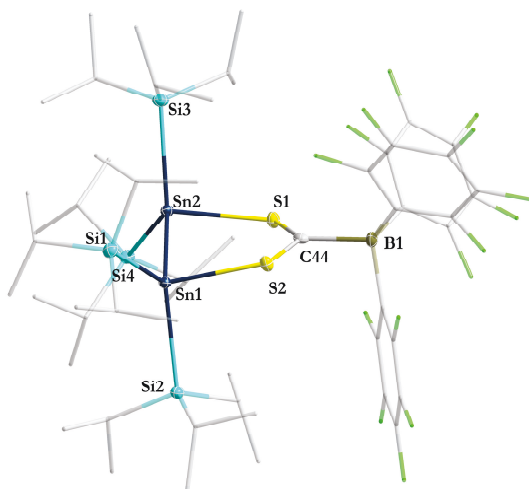
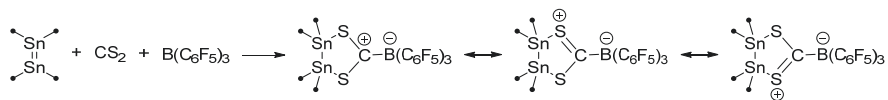


Abbildung 48: Molekülstruktur von **62** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Kohlenstoff- (grau) und Fluoratome (grün) sind als Stäbchenmodell abgebildet. Die Silizium- (hellblau), Schwefel- (gelb), Bor- (olivgrün) und Zinnatome (dunkelblau) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Sn1-Sn2: 285.31(2), Sn1-S2: 252.52(6), Sn2-S1: 254.62(6), S1-C44: 168.8(2), S2-C44: 169.3(2), C44-B1: 169.2(3), S2-Sn1-Sn2: 91.776(14), S1-Sn2-Sn1: 89.202(14), C44-S1-Sn2: 113.08(8), C44-S2-Sn1: 111.84(7), B1-C44-S2: 114.59(15), S1-C44-B1: 117.66(16), S1-C44-S2: 127.33(13).

Wie bereits für Verbindung **57** diskutiert, reagiert das Distannen **44** mit CS₂ in einer [2+3]-Cycloaddition zum Thiocarben **59**, welches gemäß **Schema 24** dimerisiert. In Gegenwart von BCF wird das Carben abgefangen, wobei im Lewis-Säure-Base-Paar ein interatomarer Abstand der zwei Zinnatome von 285.32(2) pm gefunden wird, welcher sich wie bei **57** (284.01(8) pm) im Bereich einer Sn–Sn-Einfachbindung befindet. Die Sn–S-Bindungslängen sind ebenfalls vergleichbar. **62** liefert den Beweis, dass sich bei der Reaktion des Distannens **44** mit CS₂ intermediär ein *S*-heterozyklisches Carben bildet. Dieses besitzt zusätzlich ein Distannanrückgrat, was bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht in der Literatur beschrieben wurde.

Wird die Molekülstruktur im Festkörper von **62** betrachtet, dann liegt eine nahezu trigonal planare Koordinationsumgebung um das Carben-Kohlenstoffatom C44 (S–C–B: 114.59(15)° und 117.66(16)°, S–C–S: 127.33(13)°) vor. Der Sn–Sn-Bindungsabstand in **62** ist nahezu identisch mit denen in **57** (**62**: 285.31(2) pm und **57**: 284.00(7) pm). Die vorhandenen C–S-Abstände C44–S1: 168.8(2) und C44–S2: 169.3(2) pm sind signifikant kürzer als diejenigen im TTF-Derivat **57**: 176.2(8) und 177.3(8) pm. Das kann auf die Bindung zum BCF und die daraus resultierende mesomere Stabilisierung zurückgeführt werden (**Schema 27**).



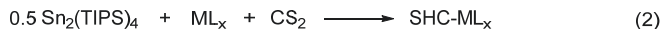
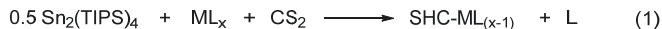
Schema 27: Mesomere Stabilisierung in **62** und die daraus resultierende Verkürzung der C–S-Bindungen.

Der vorliegende interatomare Abstand C44–B1 (169.2(3) pm) ist vergleichbar mit einem literaturbekannten NHC-BCF-Addukt (NHC = 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-ylidene, C–B: 169.6(3) pm) und weist keine Besonderheiten auf.^[182]

9.3 Das SHC **59** als Ligand und Reagenz in der Komplexchemie

Im Folgenden soll untersucht werden, ob das intermediär gebildete SHC als Ligand in der Übergangsmetallchemie eingesetzt werden kann. Dabei wird immer nach demselben Schema vorgegangen. In einem vorgelagerten Experiment wird überprüft, ob das Distannen **44** mit dem Reaktionspartner in Abwesenheit von CS₂ eine Reaktion eingeht. Falls dies nicht gegeben war, wurde eine Lösung aus **44** und dem Reaktionspartner hergestellt. Unter Rühren wurde anschließend langsam CS₂ zugegeben. Als nicht erfolgreiche Versuche wurden solche gewertet, bei denen in der anschließenden NMR-Untersuchung ausschließlich [(TIPS)₄Sn₂S₂C]₂ **57** identifiziert werden konnte.

Der erste, naheliegendste Versuch war, das Distannen **44** in Anwesenheit eines Metallkomplexes mit CS₂ umzusetzen (**Schema 28**).



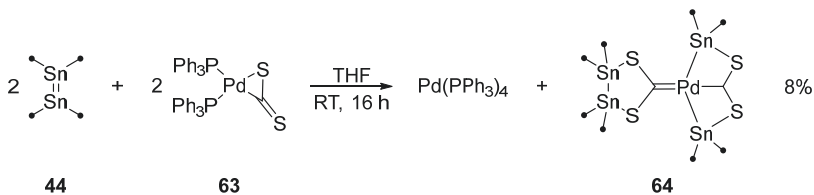
Schema 28: Postulierte Reaktionen zur Bildung eines SHC-Metall-Komplexes.

Das *in situ* gebildete Carben sollte dann in der Lage sein einen Liganden des Komplexes zu substituieren (**Schema 28**, 1) oder eine freie Koordinationsstelle zu besetzen (**Schema 28**, 2). Folgende Metallkomplexe wurden untersucht: W(CO)₆, Ru₃(CO)₁₂, Fe(CO)₅, Cr(CO)₆, Pd(PPh₃)₄, Pt(PPh₃)₄, Ni(PPh₃)₄, CpCo(CO)₂, Mo(CO)₄(pip)₂, [RhCl(CO)₂]₂, TiCl₄(THF)₂, TiCl₃(THF)₃, HfCl₄(THF)₂, ZrCl₄(THF)₂, Cr(CO)₃(NCMe)₃. In allen Fällen scheint die Dimerisierung zu **57** schneller als die Koordination oder die Substitution eines Liganden am Metallatom abzulaufen.

Für die verwandten *N,S*-heterozyklischen Carbene werden Beispiele in der Literatur beschrieben, bei welchen die dimere Form (Fulvalenderivate), hier **57**, unter C–C-Bindungsbruch als Carbeneinheit an den Metallkomplex bindet.^[178] Dieses Vorgehen kann jedoch nicht auf das Dimer **57** übertragen werden. Die untersuchten Metallkomplexe sind äquivalent zu den oben beschriebenen. Bei den oben beschriebenen Versuchen bildet sich in jedem Fall das Dimer **57**, welches nicht mit den untersuchten Komplexen weiterreagiert. Eine weitere, weniger häufig verwendete Darstellungsmethode wurde von Singh *et al.* berichtet. Sie setzten ein Eisenthio-carbonyl-Kation mit einem Thiiran um, um den kationischen SHC-Komplex zu erhalten.^[183] Die Synthese durch Umsatz eines Metall-Dithioesteranions mit Methyljodid kann nicht auf das vorliegende Reaktionssystem angewendet werden.^[184] Der vielversprechendste Ansatz zur Darstellung von SHC-Metallkomplexen scheint die Reaktion eines Metall-CS₂-Komplexes mit einem Olefin zu sein. Unter anschließender Cycloaddition des Olefins mit CS₂ konnten so wenige bekannte SHC-Metall-Komplexe dargestellt werden.^[185-189]

9.3.1 Reaktion von (PPh₃)₂Pd-CS₂ mit dem Distannen **44**

Davon ausgehend wurde der literaturbekannte (PPh₃)₂Pd-CS₂-Komplex^[190] (**63**) dargestellt und mit **44** umgesetzt in der Annahme, dass sich der (PPh₃)₂Pd-SHC Komplex bildet. Dazu werden **44** sowie **63** in THF gelöst und im Verhältnis 1:1 miteinander umgesetzt. Die erhaltene rotbraune Reaktionslösung wird anschließend für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und bei derselben Temperatur für 16 Stunden gelagert (**Schema 29**).

**Schema 29:** Darstellung des Pd-Komplexes **64**.

Bereits nach kurzer Zeit sind schwarzrote, oktaedrische Kristalle eines neuartigen Pd-Komplexes (**64**) zu erkennen. Das Produkt kann in einer kristallinen Ausbeute von 8% isoliert werden. Aufgrund der Unlöslichkeit des Produkts erfolgt die Charakterisierung ausschließlich über die Elementaranalyse, EDX (**Tabelle 6**) und die Einkristallstrukturanalyse.

Tabelle 6: Ergebnisse der EDX-Untersuchung der Kristalle von **64** an Messpunkt 118 (Anhang 12.2, **Abbildung 72**, **Abbildung 73**). Gemessen bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und einem Neigungswinkel von 30°.

Element	Norm Wt. %	Norm Wt. % berechnet	Norm At. %	Norm At. % berechnet	Error (Wt % 3 σ)
Schwefel	13.99	13.73	23.89	23.52	0.62
Zinn	50.51	50.83	23.30	23.52	1.97
Palladium	11.44	11.39	5.89	5.88	9.57
Silicium	24.07	24.05	46.93	47.06	1.05

Der neuartige Pd-Komplex **64** kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $I2/a$ (**Abbildung 49**).

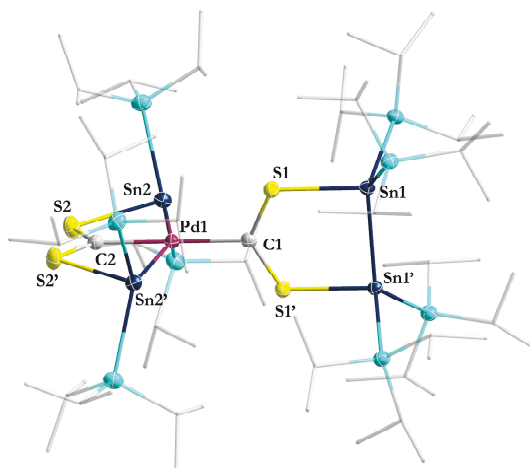
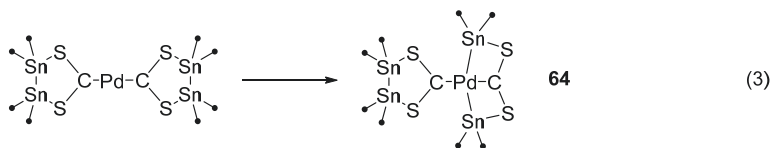
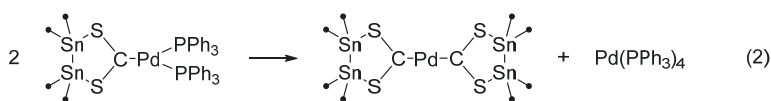
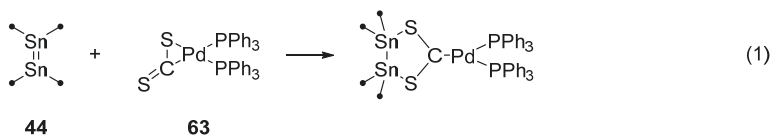


Abbildung 49: Molekülstruktur von **64** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Kohlenstoffatome (grau) des TIPS-Substituenten sind als Stäbchenmodell abgebildet. Die Zinn- (dunkelblau), Palladium- (violett), Silizium- (hellblau), Schwefel- (gelb) und Kohlenstoffatome (C1, C2, grau) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Sn1-Sn1': 281.773(18), Sn1-S1: 251.72(4), Sn2-Pd1: 264.107(10), Sn2-S2: 255.13(4), Pd1-Sn2: 264.113(10), Pd1-C1: 204.4(2), Pd1-C2: 203.2(2), S1-C1: 169.85(10), S2-C2: 169.90(12), S1-Sn1-Sn1': 92.026(8), S2-Sn2-Pd1: 77.589(10), Sn2-Pd1-Sn2': 152.247(7), C1-Pd1-Sn2: 103.876(4), C2-Pd1-Sn2: 76.124(4), C2-Pd1-C1: 180.0, C1-S1-Sn1: 113.50(6), C2-S2-Sn2: 84.26(6), S1-C1-Pd1: 116.58(6), S1-C1-S1': 126.85(13), S2-C2-Pd1: 121.18(6), S2-C2-S2': 117.64(13).

Die Molekülstruktur im Festkörper zeigt, dass ein neuartiger Pd-Komplex dargestellt werden konnte. Entgegen den Erwartungen hat sich nicht die Zielverbindung $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd-SHC}$ gebildet, sondern der unerwartete Pd-Komplex **64**. Dieser weist im Unterschied zur eigentlichen Zielverbindung keine Triphenylphosphan-Liganden auf. Neben einer SHC-Einheit ist das Pd-Atom an ein weiteres Carben-Kohlenstoffatom gebunden, welches über die Schwefelatome S2 und S2' an zwei Stannyleneinheiten $\text{Sn}(\text{TIPS})_2$ bindet. Diese sind wiederum beide an das Palladiumatom gebunden. Dadurch wird ein Bicyclus aufgespannt, bei welchem das Palladiumatom Pd1 und C2 die Brückenatome darstellen. Der Bindungswinkel C2–Pd1–C1 beträgt 180.0° . Im Gegensatz dazu beträgt der Sn2–Pd1–Sn2'-Winkel $152.247(7)^\circ$, wodurch eine verzerrt quadratisch planare Koordinationsumgebung um das Palladiumatom Pd1 aufgespannt wird.

Ein möglicher Mechanismus zu Bildung des Produktes ist eine vorgelagerte Reaktion zur eigentlichen Zielverbindung $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd-SHC}$ (**Schema 30**, 1) und anschließender Bildung eines $(\text{SHC})_2\text{Pd}$ Komplexes unter Eliminierung von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (**Schema 30**, 2). Dieser hypothetische Mechanismus

wird unterstützt durch die Isolierung von kristallinem Pd(PPh₃)₄ aus der Reaktionslösung. Der *in situ* gebildete (SHC)₂Pd Komplex reagiert in einem nächsten Schritt unter oxidativer Addition und Sn–Sn-Bindungsbruch zum isolierten Komplex **64** (Schema 30, 3). Es ist nicht möglich zu sagen, ob die postulierte oxidative Addition inter- oder intramolekular abläuft. Aufgrund der intramolekularen Abstände des Pd-Kerns zur Sn–Sn-Bindung, ist ein intermolekularer Angriff denkbar.



Schema 30: Postulierter Bildungsmechanismus von **64**.

Um die Plausibilität des Mechanismus abschätzen zu können, wurden die Minimumstrukturen der einzelnen Reaktionskomponenten berechnet und miteinander verglichen.

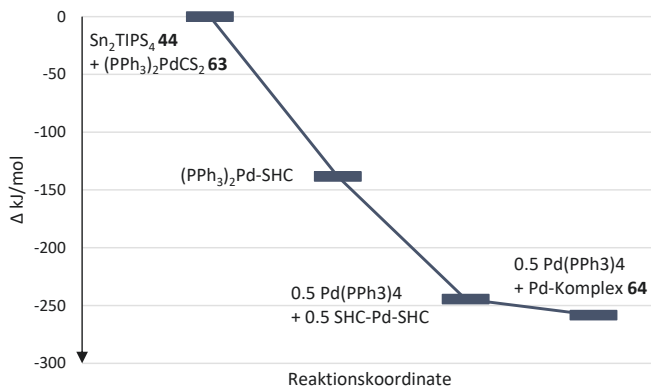


Abbildung 50: Abschätzung der Energien des postulierten Mechanismus zur Bildung von **64**.

Die berechneten Energien für die einzelnen, postulierten Reaktionsschritte zeigen, dass es sich beim ersten Schritt, der Reaktion von **63** mit **44**, um eine exotherme Reaktion handelt ($\Delta E = -138.35$ kJ/mol). Die Bildung der Folgeprodukte ist nach den quantenchemischen Rechnungen ebenfalls exotherm. Der postulierte Mechanismus kann nach dem Betrachten der berechneten Energien als möglicher Mechanismus diskutiert werden, muss dennoch kritisch betrachtet werden. Während es sich um einen möglichen Bildungsmechanismus handelt, sind zu wenig Zusatzinformationen vorhanden die ausschließen lassen, dass andere Reaktionspfade möglich sind.

Es war nicht möglich, weitere Nebenprodukte zu isolieren, welche einen tieferen Einblick in den Bildungsmechanismus erlauben würden. Die postulierte oxidative Addition hätte zur Folge, dass die Stannyleneinheiten als Stannylanionen angesehen werden können und der Pd-Kern als Pd in der Oxidationsstufe +II. Dies kann in Übereinstimmung gebracht werden mit der vorliegenden (verzerrt) quadratisch planaren Anordnung, wie sie für Pd(II)-Komplexe bekannt ist. Der ungewöhnliche Bicyclus kann demzufolge als Pincersystem gesehen werden. Während im Fall des Palladiums ausschließlich Donor-C-Donor oder Donor-N-Donor Pincersysteme (Donor = PR_2 , P(OR)_2 , NR_2 , SR, OR, SeR) bekannt sind,^[191] kann der neuartige Komplex als erstes Beispiel für ein SnCSn-Pincersystem gesehen werden, welches einen Pd(II)-Kern stabilisiert. Solche pincerstabilisierten Pd-Komplexe werden in der Literatur häufig auf ihre katalytischen Eigenschaften in den unterschiedlichsten organischen Reaktionen sowie mögliche Antitumoreigenschaften untersucht.^[192-193] Aufgrund der Unlöslichkeit von **64** in jeglichen getesteten organischen Lösungsmitteln konnten NMR-Untersuchungen sowie Untersuchungen bezüglich der Reaktivität des Komplexes nicht durchgeführt werden. Wenn **64** mit CS_2 versetzt wird, geht dieser in Lösung und zersetzt sich innerhalb weniger Minuten. Der Abbau des ursprünglichen Komplexes kann mittels Absorptionsspektroskopie beobachtet werden (Anhang 12.3.1., **Abbildung 74**)

Die geringe Ausbeute von **64** deutet auf ein komplexes Reaktionssystem mit vielen unbekanntem Nebenreaktionen und Produkten hin. Das Verständnis für die Reaktion wird durch die ungewisse Struktur und Reaktivität der Ausgangsverbindung **63** erschwert. Die Autoren des $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd-CS}_2$ Komplexes berichten, dass die Verbindung in chlorierten Lösungsmitteln stabil und löslich ist, sich in Diethylether jedoch nicht löst.^[190] Im Gegensatz dazu konnte **63** sowohl in chlorierten Lösungsmitteln als auch in Diethylether und THF gelöst werden. Ebenfalls konnte eine Zersetzung in diesen Lösungsmitteln beobachtet werden. Wird der Pd-Komplex **63** in THF aufgelöst, kann ein Farbwechsel von gelb nach grün innerhalb von 5 Minuten beobachtet werden. Nach 16 Stunden liegt eine braune Lösung vor, aus welcher rote Kristalle eines Zersetzungsproduktes isoliert werden können.

Nachfolgend ist die Molekülstruktur des Abbauproduktes abgebildet, welche die Reaktivität des Eduktes **63** in THF widerspiegelt (**Abbildung 51**).

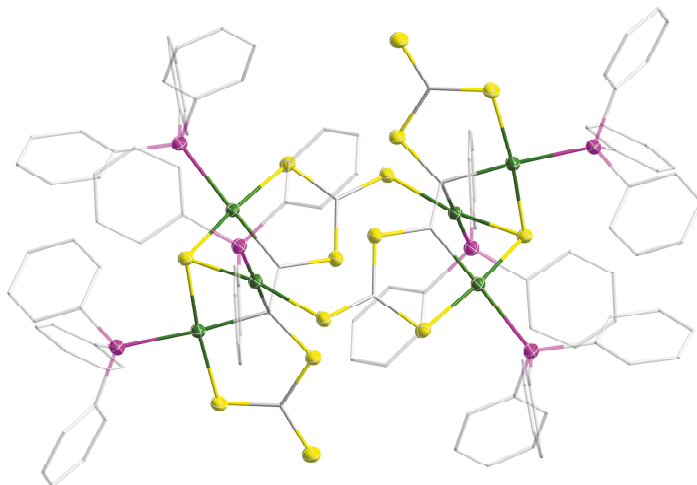
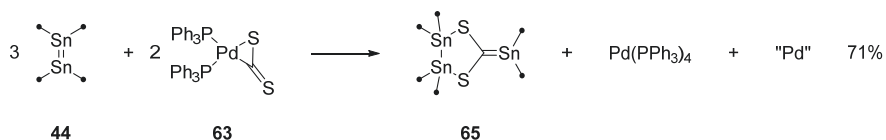


Abbildung 51: Molekülstruktur im Festkörper des Abbauproduktes von **63** in THF. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Kohlenstoffatome (grau) sind als Stäbchenmodell abgebildet. Die Schwefel- (gelb), Phosphor- (violett) und Palladiumatome (grün) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet.

Die erhaltene Struktur zeigt einen thiocarbonatverbrückten Pd₆-Komplex, auf welchen nicht im Detail eingegangen wird. Die Bildung des Pd₆-Komplexes zeigt jedoch klar auf, dass **63** in THF nicht persistent ist.

Um ungewollte Nebenreaktionen in THF zu verhindern, wird in einem weiteren Umsatz **63** in Pentan gelöst. Die orange Lösung von **63** in Pentan wird bei einer Temperatur von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit dem Distannen **44** zur Reaktion gebracht. Dazu wurde das Distannen zu einer $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalten Suspension von **63** in Pentan zügig zugetropft (**Schema 31**). Aufgrund der unzureichenden Löslichkeit von **63** kann, wie das Reaktionsprodukt zeigt, kein 1:1 Umsatz festgestellt werden. Anstelle eines äquimolaren Umsatzes reagiert das Distannen **44** im Verhältnis 3:2 mit **63**. In späteren Versuchen wurde deshalb das Verhältnis von 3:2 gewählt, um das Produkt SHC-Sn(TIPS)₂ (**65**) selektiv herzustellen. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur liegt eine dunkelviolette Reaktionslösung vor.



Schema 31: Darstellung des Stannens **65**.

Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile und der Kristallisation aus wenig THF kann das Reaktionsprodukt SHC-Sn(TIPS)₂ (**65**) in einer kristallinen Ausbeute von 71% isoliert werden. Die erhaltenen Kristalle eignen sich zur Einkristallstrukturanalyse. **65** kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur im Festkörper ist nachfolgend abgebildet (**Abbildung 52**).

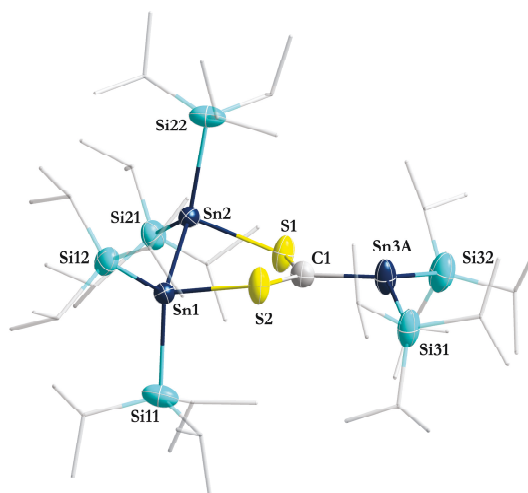


Abbildung 52: Molekülstruktur von **65** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Kohlenstoffatome (grau) der TIPS-Substituenten sind als Stäbchenmodell abgebildet. Die Silizium- (hellblau), Schwefel- (gelb), Kohlenstoff- (C1, grau) und Zinnatome (dunkelblau) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Sn1-Sn2: 281.85(3), Sn1-S2: 247.72(9), Sn2-S1: 247.84(9), Sn3A-C1: 207.3(3), S1-C1: 174.1(3), S2-C1: 174.2(3), S2-Sn1-Sn2: 89.23(2), S1-Sn2-Sn1: 89.21(2), C1-S1-Sn2: 109.12(11), C1-S2-Sn1: 109.13(11).

Die Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung **65** zeigt eine neu gebildete C–Sn-Bindung, wobei die übergeordnete Struktur als *S*-heterozyklisches Carben stabilisiertes Stannylen beschrieben werden kann. Beide Untereinheiten, SHC und Stannylen, tragen Triisopropylsilyl-Reste. Es kann davon ausgegangen werden, dass das *in situ* gebildete SHC **59** mit einem Überschuss Distannen unter Sn–Sn-Bindungsspaltung reagiert. Im Unterschied zum vorherig diskutierten Palladiumkomplex **64** ist kein

Pd-Atom in der neu gebildeten Verbindung **65** vorhanden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt Signale, die von mehreren Pd-Komplexen, welche sich in der Anzahl der Phosphane unterscheiden (PdL, PdL₂, PdL₃, PdL₄), stammen. Die genaue Zusammensetzung kann mittels NMR jedoch nicht geklärt werden.

Die neu gebildete Sn–C-Bindung weist eine Länge von 207.3(3) pm auf, was für eine Sn–C-Doppelbindung spricht. Verbindung **65** kann deshalb als Stannaethen-Derivat oder als Stannen beschrieben werden. Im Vergleich zu bereits publizierten Stannenen^[194-198] zeigt **65** einen leicht längeren Doppelbindungsabstand. Die Ausbildung der Doppelbindung kann auf den guten π -Akzeptorcharakter des SHCs **59** zurückgeführt werden. Beim Betrachten der an der Doppelbindung beteiligten Substituenten, ist es offensichtlich, dass keine planare Koordinationsumgebung um die Sn–C-Doppelbindung vorliegt. Dies wird deutlich durch die Winkelsumme um C1 und Sn3A ($\Sigma\angle\text{C1} = 359.15^\circ$, $\Sigma\angle\text{Sn3A} = 351.97^\circ$). Während um C1 eine planare Anordnung der drei Reste vorliegt, winkeln die TIPS-Substituenten mit einem Winkel von 31.54° aus der S1–C1–Sn3A-Ebene ab. Wird die Anordnung der Substituenten mit der Anordnung bereits publizierter Stannene verglichen, sind Unterschiede erkennbar. Während literaturbekannte Stannene entweder eine quasilplanare (**Abbildung 53, A**) oder verdrehte (**Abbildung 53, C**) Anordnung der Substituenten um die Doppelbindung zeigen, sind bei Stannaethen **65** um C1 eine planare und um Sn3A eine gewinkelte Anordnung vorzufinden. Die Konformation um Sn3A ist für *trans-bent* Doppelbindungen der höheren Homologen der Gruppe 14 zu erwarten (**Abbildung 53, B**). **65** ist damit das erste Beispiel einer Verbindung, bei der ein derartiger Doppelbindungsmodus vorliegt. Diese neuartige Anordnung kann als „*semi-trans-bent*“ bezeichnet werden (**Abbildung 53, D**).

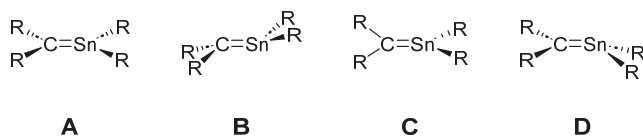
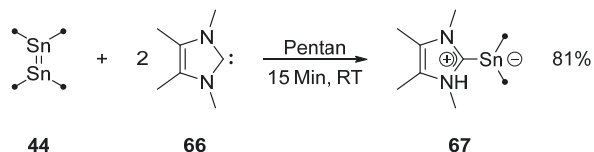


Abbildung 53: Unterscheidung der unterschiedlichen Doppelbindungsmodi bei Stannaethenen.

Das Stannaethen **65** zeigt im ^{119}Sn -NMR eine chemische Verschiebung von 111.7 ppm. Dieser Wert ist damit der niedrigste, welcher für bereits bekannte Stannaethene beobachtet wird. Diese befinden sich im Bereich von 270 ppm bis 835 ppm.^[194-198]

Für die bessere Vergleichbarkeit wurde eine weitere Verbindung dargestellt, bei der kein *S*-heterozyklisches, sondern ein *N*-heterozyklisches Carben an der Reaktion beteiligt ist. Solch eine Reaktionsführung ist bereits literaturbekannt.^[52, 90, 115, 199-204] Dabei wird 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-

ylidene ($^{4\text{Me}}\text{NHC}$, **66**) in einem Verhältnis 2:1 mit dem Distannen **44** in Pentan zur Reaktion gebracht (**Schema 32**).



Schema 32: Synthese von **67**.

Die erhaltene gelbe Reaktionslösung wird bei vermindertem Druck von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und der zurückbleibende Feststoff in wenig Diethylether gelöst. Aus dieser Lösung kristallisiert der erwartete NHC-Stannylen Komplex **67** in einer kristallinen Ausbeute von 81%. Die erhaltenen Kristalle eignen sich zur Einkristallstrukturanalyse. die Molekülstruktur im Festkörper von **67** ist nachfolgend abgebildet (**Abbildung 54**).

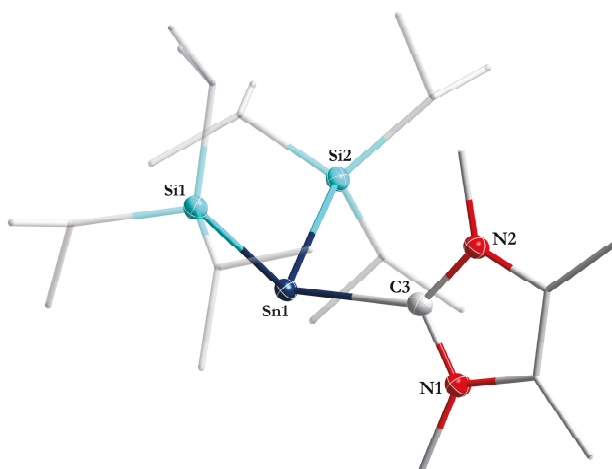


Abbildung 54: Molekülstruktur von **67** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Kohlenstoffatome (grau) der TIPS-Reste sowie die Methylgruppen des NHCs sind als Stäbchenmodell abgebildet. Die Silizium- (hellblau), Stickstoff- (rot), Kohlenstoff- (grau) und Zinnatome (dunkelblau) sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Sn1-C3: 230.18(11), Sn1-Si2: 264.25(3), Sn1-Si1: 264.97(3), N2-C3: 135.53(14), N1-C3: 135.95(14), C3-Sn1-Si2: 98.21(3), C3-Sn1-Si1: 98.85(3), Si2-Sn1-Si1: 111.89(1), N2-C3-N1: 103.86(9), N2-C3-Sn1: 133.90(8), N1-C3-Sn1: 122.16(8).

Die Molekülstrukturen im Festkörper der Verbindungen **65** und **67** zeigen signifikante Unterschiede. In Stannaethen **65** beträgt die Länge von C1–Sn3A 207.3(3) pm, wie es für in der Literatur beschriebene Sn–C-Doppelbindungen bekannt ist.^[194-198, 205] Im Vergleich dazu ist der interatomare Abstand Sn1–C3 in **67** 230.18(11) pm lang und befindet sich im Bereich einer langen Sn–C-Einfachbindung.^[78] Auch die Anordnung der Substituenten um die neu gebildete C–Sn-Bindung zeigt signifikante Unterschiede. Im Fall von **65** liegt eine Abwinkelung auf der Seite des Zinnatoms vor, während im Fall von **67** eine verzerrt trigonal pyramidale Anordnung der Reste um das Zinnatom Sn1 ausgebildet wird (Si2–Sn1–C3: 98.21(3)°, Si1–Sn1–C3: 98.85(3)°, Si1–Sn1–Si2: 111.89(1)°). Dies ist nach dem VSEPR-Modell in Übereinstimmung mit einem am Zinnatom Sn1 lokalisierten *lone-pair*, weshalb die Verbindung **67** als NHC stabilisiertes Stannylene beschrieben werden kann. Diese Art der Beschreibung lässt sich mittels DFT-Rechnungen (BP86/def2SVP//PBE0/def2TZVP-D3) unterstützen (**Abbildung 55**).

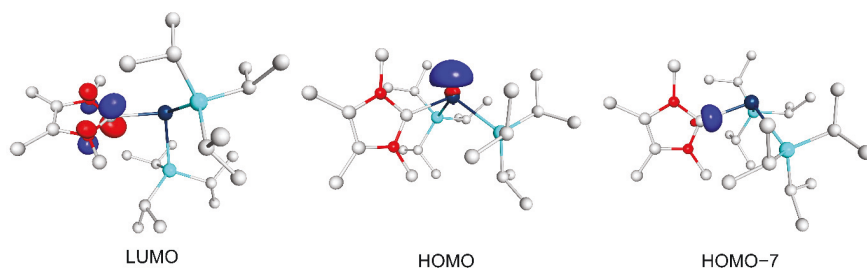


Abbildung 55: Bildliche Darstellung des NHC stabilisierten Stannylens über die Grenzorbitale.

Das vakante p-Orbital des NHCs findet sich im LUMO-Grenzorbital. Dieses weist keine Rückbindungsanteile auf. Im HOMO-7 findet sich das sp²-artige Orbital des NHCs, welches die σ -Bindung des carbenoiden Kohlenstoffs in ein p-Orbital des Zinnatoms Sn1 ausbildet. Das HOMO wird aus dem *lone-pair* am Zinnatom, welches keine bindenden Wechselwirkungen zum NHC zeigt, ausgebildet.

Die signifikanten strukturellen Unterschiede beider Verbindungen können auf die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der bei der Reaktion auftretenden Carbene zurückgeführt werden. Im Gegensatz zum NHC **66** scheint das SHC **59** bessere π -Akzeptor-Eigenschaften zu haben. Um einen besseren Einblick in die elektronischen Eigenschaften zu erhalten, wurden wiederum DFT-Rechnungen (BP86-def2SVP//PBE0-def2TZVP-D3) durchgeführt. In einem ersten Schritt wurden die Minimumstrukturen des freien SHC **59** im Triplett- und Singulett-Grundzustand berechnet. Die Rechnungen ergeben, dass der Singulett-Grundzustand, vergleichbar zu den NHCs, um 102.69 kJ/mol günstiger ist als der Triplett-Grundzustand. Im nächsten Schritt wurde die Minimumstruktur des NHCs

berechnet und für beide Fälle die Grenzorbitale gesucht, welche das *lone-pair* am carbenoiden Kohlenstoff sowie das vakante p-Orbital des Carbens abbilden. Die π -Akzeptor-Eigenschaft ist dabei umgekehrt proportional zur energetischen Lage des entsprechenden Orbitals. Die entsprechenden Grenzorbitale sowie die jeweiligen Energien sind im Folgenden abgebildet (**Abbildung 56**).

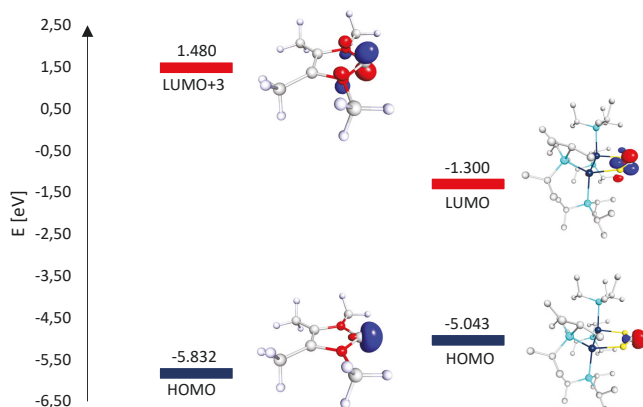


Abbildung 56: Berechnete HOMO-, LUMO- und LUMO+3-Grenzorbitale und die zugehörigen Energien für das freie NHC (**66**, links) sowie das freie SHC (**59**, rechts).

Die Grenzorbitale für das *lone-pair* am carbenoiden Kohlenstoff so wie das vakante p-Orbital wurden für die untersuchten Verbindungen **66** sowie das SHC **59** bestimmt. Im Fall des SHCs **59** findet sich das *lone-pair* im HOMO bei einer Energie von $-5,043$ eV und das p-Orbital im LUMO bei $-1,300$ eV. In beiden Fällen sind Orbitalanteile der Heteroatome S und N sichtbar. Für das NHC **66** kann das *lone-pair* ebenfalls im HOMO gefunden werden ($-5,832$ eV), während das vakante p-Orbital im Unterschied zum SHC bei höheren Energien vom LUMO+3 abgebildet wird ($-1,480$ eV). Damit können beide Carbene als vergleichbar gute σ -Donoren angesehen werden. Das SHC **59** ist aufgrund der energetisch besseren Zugänglichkeit des p-Orbitals am carbenoiden Kohlenstoff als besserer π -Akzeptor im Vergleich zum NHC **66** zu sehen. Damit lässt sich die Tendenz zur Ausbildung der Doppelbindung im Fall des SHCs erklären, während NHCs in der Regel als freie Carbene vorliegen. Ebenfalls bestätigen die Rechnungen die experimentellen Beobachtungen: Das SHC bildet mit einem Stannylenfragment aufgrund des π -Rückbindungscharakters eine Doppelbindung aus, während das NHC als reiner σ -Donor keinen Rückbindungscharakter aufweist.

Die unterschiedliche Bindungssituation des SHC-Sn(TIPS)₂ Komplexes im Gegensatz zum NHC-Sn(TIPS)₂ Komplex spiegelt sich ebenfalls in den optischen Eigenschaften der Verbindungen wider. Stannaethen **65** zeigt im Festkörper und in Lösung eine dunkelviolette Farbe, während das NHC-

Addukt **67** lediglich eine blassgelbe Farbe in Lösung und im Festkörper zeigt. Diese Unterschiede können in gemessenen Absorptionsspektren beobachtet werden (**Abbildung 57**).

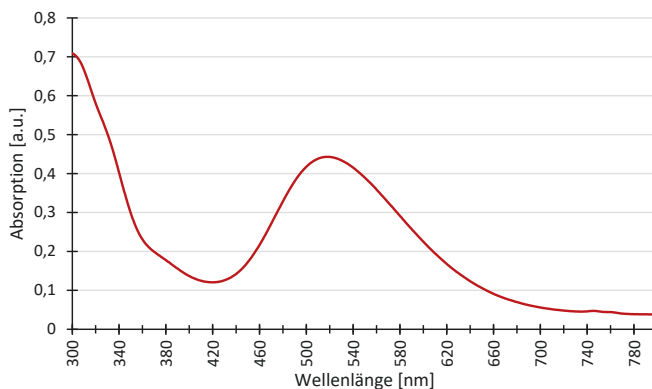


Abbildung 57: Absorptionsspektrum der Verbindung **65** gemessen in Pentan.

Das gemessene Absorptionsspektrum wurde mit Pentan als Lösungsmittel aufgenommen. Das Spektrum von Stannaethen **65** zeigt eine Schulter bei ca. 382 nm und eine intensive Bande bei 518 nm. Diese korreliert mit der komplementären violetten Farbe der Verbindung in Lösung. Um einen besseren Einblick in die farbgebenden Übergänge der Verbindung **65** zu bekommen wurden sowohl für **65**, als auch für **67**, TD-DFT-Rechnungen durchgeführt. Das berechnete Absorptionsspektrum der Verbindung **65** zeigt identisch zum Experiment eine intensive Absorptionsbande bei 482 nm (**Abbildung 58**). Dabei wird deutlich, dass es sich bei der intensiven Bande um drei separate Übergänge handelt, welche sich bei 454.3, 471.9 und 506.7 nm befinden. Der stärkste Übergang bei 506.7 nm kann zu einem großen Anteil dem HOMO-LUMO-Übergang zugeordnet werden. Außerdem können die entsprechenden Grenzorbitale, den an der Doppelbindung beteiligten p-Orbitalen zugeordnet werden.

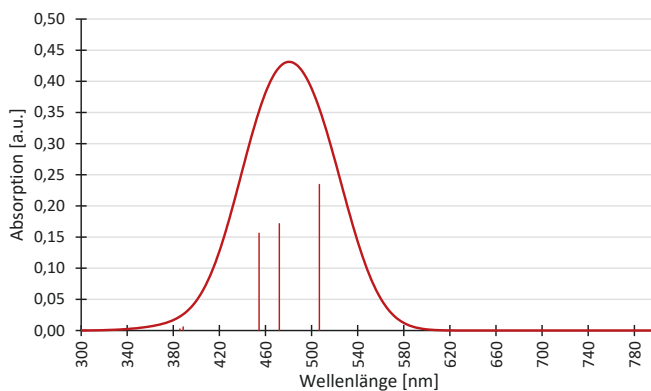


Abbildung 58: Berechnetes Absorptionsspektrum für Stannaethen **65**.

Es handelt sich bei dem intensiven Übergang um den π - π^* -Übergang. Aufgrund der hohen Übereinstimmung der berechneten Spektren mit den experimentellen Absorptionsspektren kann die beobachtete Bande bei 518 nm dem HOMO-LUMO-Übergang und damit dem für eine Doppelbindung erwarteten π - π^* -Übergang zugeordnet werden. Damit wird die neu gebildete Doppelbindung des Stannaethens hervorgehoben.

Im Gegensatz zum vermessenen Stannaethen **65** zeigt das gemessene Absorptionsspektrum des NHC-Addukts **67** zwei schwache Übergänge bei ca. 421 nm und 359 nm (**Abbildung 59**).

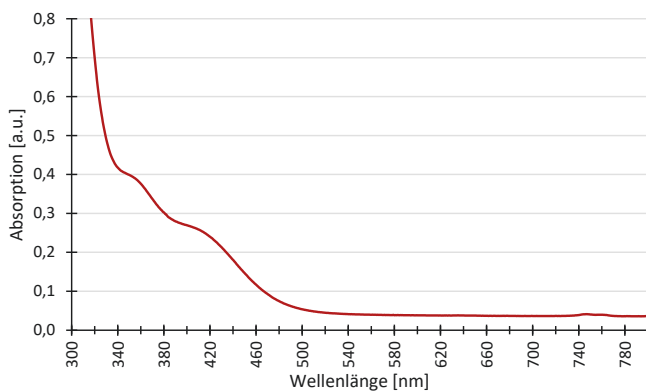


Abbildung 59: Absorptionsspektrum der Verbindung **67** gemessen in Pentan.

TD-DFT Rechnungen können Aufschluss über beteiligte Orbitale am Übergang geben. Das berechnete Absorptionsspektrum für die geometrieoptimierte Struktur von **67** ist nachfolgend abgebildet (**Abbildung 60**).

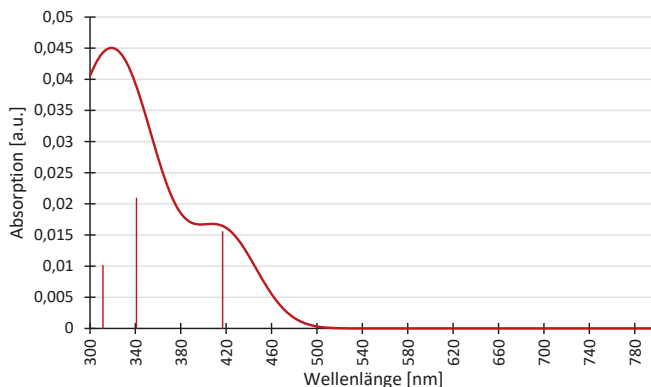


Abbildung 60: Berechnetes Absorptionsspektrum für das NHC-Stannylen-Addukt **67**.

Das berechnete Absorptionsspektrum von **67** zeigt im Gegensatz zum berechneten Spektrum von **65** blauverschobene Übergänge. Es kann zwischen zwei Absorptionsbanden unterschieden werden. Eine Absorptionsbande bei 416,9 nm und einer breiten Absorptionsbande, welche aus mehreren Übergängen zusammengesetzt ist (286,4, 311,4, 320,3 und 341,0 nm). Der Hauptanteil kann jedoch einer Absorption bei 341,0 nm zugeordnet werden. Da die berechneten Übergänge in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten sind, können die beobachteten Absorptionsbanden den entsprechenden elektronischen Übergängen zugeordnet werden. Der Übergang bei 341,0 nm (berechnet) bzw. 359 nm (experimentell) entspricht dem HOMO-LUMO-Übergang. Dieser kann als Übergang aus dem *lone-pair* des Stannylens in das vakante p-Orbital des *N*-heterozyklischen Carbens beschrieben werden. Die experimentell beobachtete Schulter bei 421 nm kann mithilfe der quantenchemischen Rechnungen dem HOMO-LUMO+2-Übergang zugeordnet werden.

Die quantenchemischen Rechnungen unterstützen die experimentellen Ergebnisse. Es stellt sich die Frage, welche Eigenschaft des SHCs bzw. des NHCs für die Energieunterschiede zwischen den vakanten p-Orbitalen verantwortlich und worauf die unterschiedlichen optischen und elektronischen Eigenschaften zurückzuführen sind. Um einen tieferen Einblick in die relevanten Faktoren zu erhalten, werden zwei Fälle unterschieden und detaillierter betrachtet: Der Einfluss des Heteroatoms im

heterozyklischen Carben sowie der Einfluss des Gruppe 14 Elements im Rückgrat des Fünfring-Gerüsts der Carbene.

Einfluss des Heteroatoms auf die Lage der Grenzorbitale

Um den Einfluss des Heteroatoms zu untersuchen, wurden die Minimumstrukturen für fünf Modellverbindungen **I-V** untersucht. Dabei wurde als Grundgerüst das SHC **59** gewählt und anschließend ein oder zwei Schwefelatome durch NMe oder CMe₂-Einheiten substituiert (**I**: *N,N*-Carben, **II**: *N,S*-Carben, **III**: *C,N*-Carben, **IV**: *C,C*-Carben, **V**: *C,S*-Carben, **Abbildung 61**). Die Molekülorbital-Energien der unbesetzten Orbitale beziehen sich auf das Molekülorbital, welches das vakante p-Orbital des Carbens ausbildet. In der untersuchten Reihe an Verbindungen besitzt das NHC **I** das am höchsten liegende unbesetzte Orbital (LUMO+9: 1.123 eV) für das carbenlokalisierte p-Orbital. Die Substitution eines der Stickstoffatome durch ein Schwefel-Atom (**II**) oder eine CMe₂ Gruppe (**III**) erzeugt ebenfalls hoch liegende MOs für Orbitalenergien des vakanten p-Orbitals (**II**: LUMO+3, **III**: LUMO+2). Vergleichbar zu **I** sollten **II** und **III** einen schwächeren π -Rückbindungscharakter aufweisen als die nachfolgend beschriebenen Modellverbindungen. In den betrachteten Carbenen, in welchen keine NR-Einheiten vorhanden sind (**IV**, **V** und **59**), sind vergleichbare Orbitalenergien für das Molekülorbital vorzufinden, welches das vakante p-Orbital ausbildet. **IV**, **V** und **59** sollten bessere π -Akzeptoren sein und im Vergleich zu **I-III** leichter Doppelbindungen ausbilden. Das kann mit dem experimentellen Befund bestätigt werden, da **59** nur als Dimer **57** isoliert werden kann. Die Carbene **II**, **V**, und **59** haben die am tiefsten liegenden HOMO-Energien (**II**: -4.732 eV, **V**: -4.773 eV and **59**: -5.043 eV) und sind die schwächsten σ -Donoren.

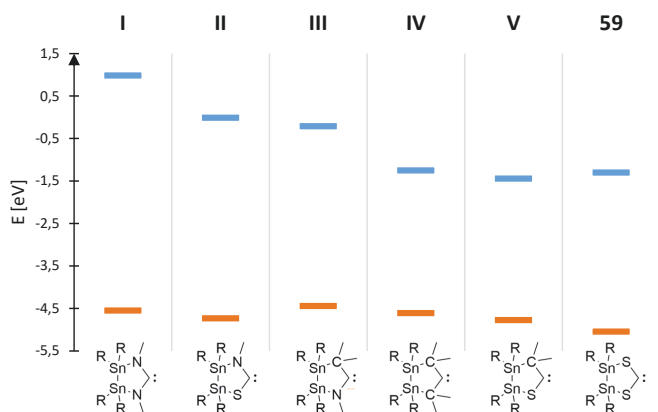


Abbildung 61: Berechnete HOMO- und LUMO-Energien für die Modellverbindungen **I-V** sowie für das SHC **59** (R = TIPS). Die LUMO-Energie bezieht sich auf das energetisch am tiefsten liegende Molekülorbital, welches das vakante p-Orbital des Carbens ausbildet und in der Lage ist eine π -Rückbindung einzugehen. Für folgende Fälle muss beachtet werden: **I:** LUMO+9, **II:** LUMO+3, **III:** LUMO+2.

Einfluss des Gruppe 14 Elements auf die Lage der Grenzorbitale

Um den Einfluss des Gruppe 14 Elements zu untersuchen, wurden erneut drei Modellverbindungen miteinander verglichen. Dazu wurden die Zinnatome des bereits diskutierten SHCs **59** durch Silizium- und Germaniumatome substituiert. Anschließend wurden die Minimumstrukturen der Modellverbindungen **Si-SHC**, **Ge-SHC** sowie **Sn-SHC (59)** berechnet und miteinander verglichen. Neben den höheren Homologen wurde ebenfalls versucht die Minimumstruktur des Kohlenstoff-Analogon zu berechnen. Dies ist nicht gelungen. Ein möglicher Grund sind die sterisch anspruchsvollen TIPS-Substituenten, die die Ausbildung eines Fünfrings mit kurzer C–C-Bindung im Rückgrat verhindern.

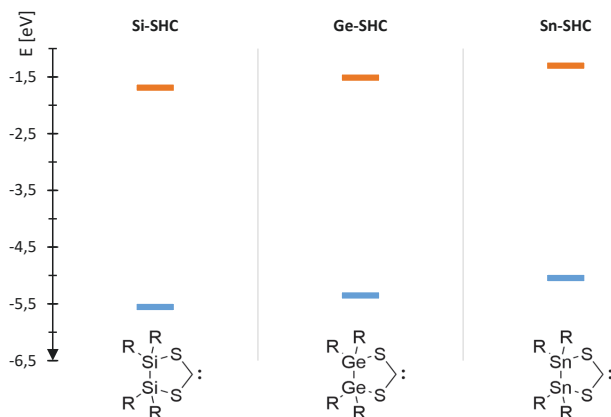


Abbildung 62: Berechnete Energien für HOMO und LUMO der Modellverbindungen **Si-SHC**, **Ge-SHC** sowie **Sn-SHC** (R = TIPS).

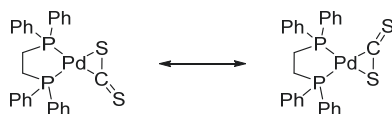
Die quantenchemischen Rechnungen zeigen, dass sich in der Reihe vom Silizium zum Zinn die Orbitalenergie des HOMOs und des LUMOs erhöhen. Ein hypothetisches *S*-heterozyklisches Carben mit einem Disilanrückgrat (**Si-SHC**) kann als schlechterer σ -Donor jedoch als besserer π -Akzeptor im Vergleich zu einem **Ge-SHC** oder **Sn-SHC** bezeichnet werden.

9.3.2 Reaktion von (DPPE)Pd-CS₂ mit dem Distannen 44

Um den eigentlichen Zielkomplex (PPh₃)₂Pd-SHC darzustellen und einen besseren Einblick in den möglichen Bildungsmechanismus zu erhalten wurde ein Pd-Komplex dargestellt, welcher anstelle zweier PPh₃ Substituenten einen chelatisierenden dppe (1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) Substituenten trägt. Der (dppe)Pd-CS₂-Komplex (**68**) wurde bereits in der Literatur beschrieben,^[206] jedoch weder röntgenkristallografisch noch NMR-spektroskopisch charakterisiert. Der chelatisierende dppe-Substituent soll durch den Chelat-Effekt^[207] stärker zum Pd-Kern binden. Dadurch sollen die Folgereaktionen, wie sie für **64** postuliert werden, unterdrückt und die Zielverbindung (dppe)Pd-SHC zugänglich gemacht werden.

Die erhöhte Stabilität des (dppe)Pd-CS₂ im Vergleich zum (PPh₃)₂Pd-CS₂ lässt sich bereits am Verhalten der Reinsubstanz in Lösung erkennen. Für (PPh₃)₂Pd-CS₂ ist kein scharfes Signal im ³¹P-NMR vorhanden, was auf die schwach gebundenen Phosphan-Liganden und der daraus resultierenden Dynamik zurückgeführt werden kann. Außerdem ist eine visuelle Farbänderung beim Auflösen des (PPh₃)₂Pd-CS₂ Komplexes in organischen Lösungsmitteln sichtbar. Im Gegensatz dazu ist für den

(dppe)Pd-CS₂ Komplex ein scharfes Signal im ³¹P-NMR zu finden und eine Zersetzung kann über mehrere Tage nicht beobachtet werden. Aufgrund der Asymmetrie des (dppe)Pd-CS₂ Komplexes sind zwei Signale für die Phosphor Kerne zu erwarten. Bei Raumtemperatur kann jedoch ausschließlich ein Signal beobachtet werden. Dieses Verhalten kann durch eine tetraedrische Anordnung der Substituenten um den Pd-Kern oder durch eine vorhandene Dynamik, wie sie in **Schema 33** abgebildet ist, erklärt werden.



Schema 33: Dynamik des (dppe)Pd-CS₂ Komplexes **68** in Lösung.

Beim Vermessen einer NMR-Probe bei einer Temperatur von $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist die zu erwartende Aufspaltung in zwei Singulettis sichtbar (**Abbildung 63**), weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die planare Anordnung der Festkörperstruktur auch in Lösung vorhanden ist. Der CS₂ Substituent geht bei Raumtemperatur die angenommene Dynamik (**Schema 33**) ein.

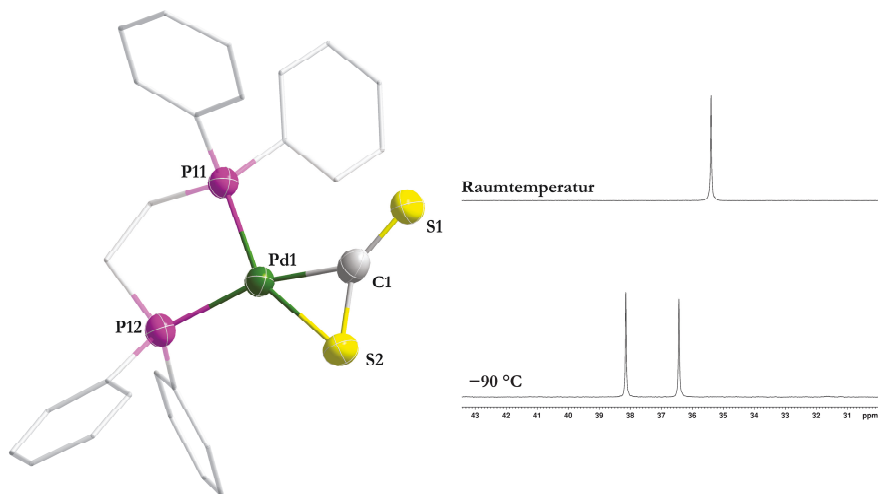


Abbildung 63: Links: Molekülstruktur von **68** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Kohlenstoffatome (grau), sind als Stäbchenmodell abgebildet. Die Phosphor- (violett), Palladium- (grün), Schwefel- (gelb) und ausgewählte Kohlenstoffatome sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Rechts: ³¹P-NMR Spektrum von **68** bei Raumtemperatur und $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Zur Synthese von (dppe)Pd-SHC wird (dppe)Pd-CS₂ in THF gelöst und mit einer Lösung von **44** in THF zur Reaktion gebracht. Die anfänglich orange Lösung des Pd-Komplexes verfärbt sich rotbraun. Anschließend wird der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch verfolgt. Besonders im ³¹P-NMR Spektrum sind Auffälligkeiten sichtbar. Nach 15 Minuten Reaktionsdauer wird das erste NMR-Spektrum gemessen und anschließend in regelmäßigen Abständen. Dabei sind drei Signale auffällig. Nach 15 Minuten können zwei Dubletts vom Dublett bei 29.8 ppm und 22.2 ppm im Verhältnis 1:1 identifiziert werden. Zusätzlich ist ein Singulett bei 30.2 ppm sichtbar (**Abbildung 64**, unten). Im Verlauf der Messungen nimmt die Intensität der zwei Signale mit dd-Multiplizität ab und die Intensität des Singulett bei 30.2 ppm nimmt zu. Nach einem Tag bei Raumtemperatur ist nur noch das Singulett bei 30.2 ppm vorhanden (**Abbildung 64**, oben).

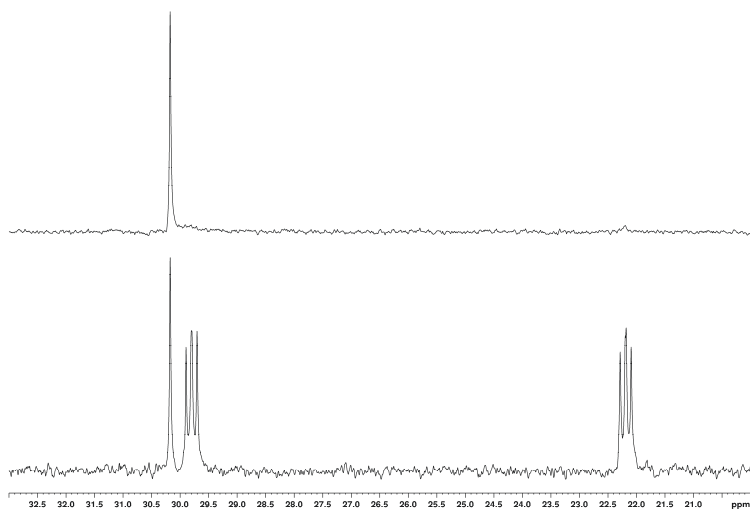
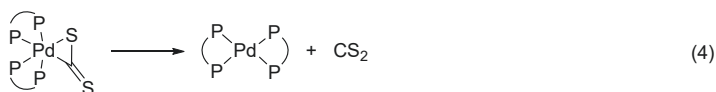
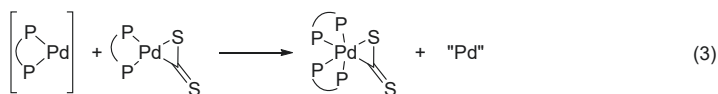
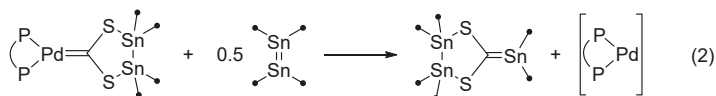
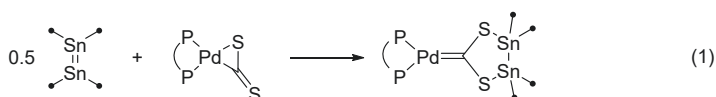


Abbildung 64: ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **68** mit **44** nach einem Tag (oben) und 15 Minuten (unten).

Nach einem Tag werden alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach mehrfachem Aufkonzentrieren kristallisieren ein farbloser Feststoff sowie intensiv violette hexagonale Kristalle. Die Einkristallstrukturanalyse ergibt, dass es sich bei der gebildeten farbigen Verbindung um das bereits diskutierte Stannen **65** handelt. Die farblosen Kristalle eigneten sich nicht zur Einkristallstrukturanalyse. Durch einen Abgleich der NMR-Daten kann jedoch angenommen werden, dass es sich bei der unbekannt Substanz um den homoleptischen Palladiumkomplex (dppe)₂Pd handelt ($\delta[\text{ppm}] = 30.4$ pm, gemessen in THF-d₈).^[208] Beim Betrachten der Signale im Protonen-NMR ist erkennbar, dass sich die Signale im aliphatischen Bereich (1 – 3 ppm)

über den betrachteten Zeitraum nicht verändern. Es sind lediglich Veränderungen im aromatischen Bereich festzustellen, welche den an Phosphan gebundenen Phenylresten zugeordnet werden können. Da die Veränderung im aliphatischen Bereich nicht mit der Veränderung im aromatischen und damit dem Phosphor-NMR korreliert kann davon ausgegangen werden, dass an der gebildeten Spezies keine Phosphanreste gebunden sind. Dies ist in Übereinstimmung mit der gemessenen Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung **65**. Ebenfalls stimmen die NMR-Signale der Reaktionslösung sehr gut mit den Signalen der Reinverbindung **65** überein. Da bereits nach 5 Minuten Reaktionszeit die Signale des Stannaethens **65** erkennbar sind wird davon ausgegangen, dass sich zu Beginn der SHC-Pd(dppe) Komplex bildet (**Schema 34**, 1).

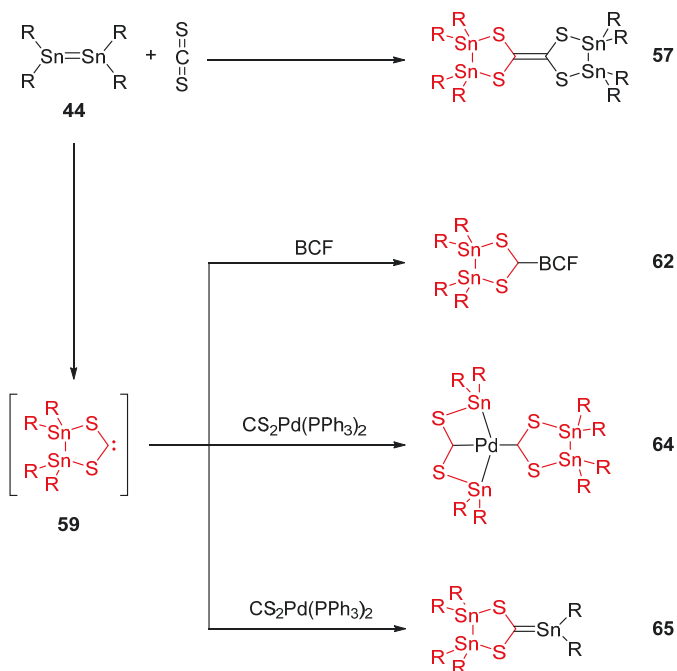


Schema 34: Postulierter Mechanismus zur Reaktion von **44** mit (dppe)Pd-CS₂.

Dieser reagiert mit einem weiteren Molekül Distannen unter Ausbildung des Stannens **65** (**Schema 34**, 2). Anschließend kommt es zur Reaktion der verbleibenden Moleküle der Verbindung **68** mit dem Pd-dppe-Fragment, wobei sich neben elementarem Palladium eine unsymmetrische Phosphan-Pd-CS₂-Verbindung bildet (**Schema 34**, 3). Diese unsymmetrische Phosphan-Verbindung sollte im ³¹P-NMR zwei Signale zeigen (vgl. **Abbildung 64**, δ[ppm] = 29.8 ppm und 22.2 ppm). Die postulierte Phosphanspezies eliminiert in einer Folgereaktion CS₂ (**Schema 34**, 4) unter Ausbildung von (dppe)₂Pd (vgl. **Abbildung 64**, δ[ppm] = 30.2 ppm). Um die Plausibilität des Mechanismus zu unterstützen, ist die Isolierung der asymmetrischen Phosphanverbindung essenziell. Dies ist Bestandteil laufender Untersuchungen.

9.4 Zusammenfassung

Der Umsatz des Distannens **44** mit CS₂ ergibt ein Tetrathioethylen-Derivat in sehr guten Ausbeuten, welches erstmals eine Distannaneinheit im Fünfringgerüst zeigt. Der postulierte Bildungsmechanismus verläuft über ein *in situ* gebildetes *S*-heterozyklisches Carben. Durch die Zugabe einer starken Lewis-Säure (BCF) konnte verhindert werden, dass das intermediär gebildete Carben dimerisiert. Das Carben kann als Lewis-Säure-Base-Addukt isoliert werden. Dadurch konnte gezeigt werden, dass das *in situ* gebildete Carben für Reaktionen zur Verfügung steht. Es ist nicht gelungen, äquivalent zur Reaktion mit BCF, das intermediär gebildete Carben als Reaktionspartner einzusetzen. Anstelle dessen stellte sich heraus, dass eine Reaktion des Distannens mit einem Metall-CS₂-Komplex zu sauberen Reaktionsumsetzungen führt (**Schema 35**).



Schema 35: Reaktionen des *S*-heterozyklischen Carbens.

Auf diesem Weg konnte durch Umsatz mit einem Pd-CS₂-Komplex ein neuartiger Pd-Komplex synthetisiert werden, welcher neben einer Carbeneinheit einen pincerartigen Bicyclus aufspannt. Dieser ist unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln, löst sich jedoch in CS₂ unter Zersetzung. Durch eine

Änderung der Stöchiometrie kann das Distannenmolekül in zwei Stannyleneinheiten unter Ausbildung einer SHC-Stannylene-Verbindung gespalten werden. Beim Betrachten der Molekülstruktur im Festkörper fällt auf, dass es sich dabei um eine neu gebildete Doppelbindung handelt. Diese zeigt eine bisher nicht beobachtete Anordnung der Substituenten um die Doppelbindung. Durch einen Umsatz mit einem NHC konnte eine NHC-Stannylene-Verbindung dargestellt werden, welche im Unterschied zu **65** keine Doppelbindung, sondern eine lange Einfachbindung ausbildet.

Die elektronischen Unterschiede des SHCs und des NHCs wurden mithilfe quantenchemischer Rechnungen untersucht. Diese zeigen, dass durch eine Substitution der Stickstoffatome im NHC mit Schwefelatomen die Energie des vakanten p-Orbitals des Carbens abgesenkt wird. Dadurch steigt der π -Rückbindungscharakter und damit die Tendenz zur Bildung des Doppelbindungssystems, wie es in **65** beobachtet wird.

In einem letzten Experiment konnte gezeigt werden, dass durch Verwendung eines chelatisierenden dppe-Liganden eine Raumtemperaturstabile SHC-Pd-CS₂-Verbindung dargestellt werden kann. Diese geht beim Umsatz mit dem Distannen **44** dennoch komplexe Reaktionen unter Ausbildung des Stannens **65** ein. Mithilfe NMR-spektroskopischer Untersuchungen konnte ein möglicher Bildungsmechanismus formuliert werden.

Abschließend kann gesagt werden, dass die Untersuchung von *S*-Heterozyklischen Carbenen vielversprechende Möglichkeiten eröffnen. Durch die Variation des Carben-Rückgrats durch eine Sn₂-Einheit kann eine weitere NMR-Sonde eingebracht, sowie die Lage der Grenzorbitale variiert werden. Die Darstellung neuartiger Carben-Metall-Komplexe gestaltet sich schwierig, da die Dimerisierung des SHCs in den meisten Fällen bevorzugt abläuft. Dennoch konnte ein erstes Beispiel für einen Pd-SHC-Komplex vorgestellt werden. In Zukunft ist es denkbar, die Anzahl solcher Komplexe weiter zu steigern, um an neuartigen SHC-Metall-Komplexen katalytische und biologische Untersuchungen durchzuführen.

10 Zusammenfassung der Arbeit

Die in dieser Arbeit behandelten drei großen Kapitel – die Darstellung metalloider Cluster, die Untersuchung eines Distannens sowie die Analyse eines δ -heterozyklischen Carbens – haben eindrucksvoll gezeigt, dass subvalente Zinnverbindungen interessante Reaktivitäten aufweisen und neuartige Struktur motive ausbilden können. Dabei wurden sich unterschiedliche Synthesemethoden zu Nutze gemacht, um unterschiedliche Verbindungen zu erhalten.

Die Darstellung metalloider Cluster erfolgte durch die Disproportionierungsreaktion, reduktive Kupplung und Eliminierung. Mit Hilfe der präparativen Co-Kondensationstechnik konnten metastabile Sn(I)Cl-Lösungen dargestellt werden, die beim Erwärmen von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf Raumtemperatur disproportionieren. Bei der Disproportionierung bilden sich metallreiche Subhalogenidverbindungen, welche an ihrer Oberfläche an Chloridionen gebunden sind. Durch die Zugabe von silylbasierten Liganden ($\text{NaSi}(\text{tBu})_3$ oder $\text{KSi}(\text{TMS})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3$) konnten verschiedene Zinncluster des Typs $[\text{Sn}_8\text{R}_6]^x$ ($x = 0, 1-, 2-$) isoliert werden. Diese unterscheiden sich sowohl in ihrer elektronischen Struktur als auch in der Anordnung der Substituenten.

Durch die Variation der Aufarbeitungsmethode können die Cluster in verschiedenen Oxidationsstufen isoliert werden. Bei Verwendung von $\text{NaSi}(\text{tBu})_3$ konnten der Neutralcluster $\text{Sn}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6$ (**22**) als Reinsubstanz sowie die Cluster $[\text{Na}(\text{tmeda})]\text{Sn}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6$ (**23**) und $[\text{Na}(\text{tmeda})]_2\text{Sn}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6$ (**24**) als Co-Kristallisat isoliert werden. Alle drei Cluster zeigen eine für Cluster vom Typ Sn_8R_6 , normale Anordnung der Substituenten. Zwei unsubstituierte Zinnatome liegen sich raumdiagonal gegenüber.

Im Falle von $\text{KSi}(\text{TMS})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3$ als Ligand konnte der Neutralcluster $\text{Sn}_8(\text{Si}(\text{TMS})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3)_6$ (**26**) als Reinsubstanz isoliert werden, wobei sich bei Clustern vom Typ Sn_8R_6 erstmals die Anordnung der Substituenten ändert. Im Gegensatz zur raumdiagonalen Anordnung zweier nackter Zinnatome sind im Falle von **26** zwei Zinnatome flächendiagonal gegenüberliegend angeordnet. Unter Verwendung des Si^* -Substituenten konnten zusätzlich die metalloiden Cluster $\text{Sn}_8(\text{Si}^*)_6$ (**27**) und $[\text{K}(\text{tol})\{[18]\text{Krone-6}\}]_2\text{Sn}_8(\text{Si}^*)_6$ (**28**) als Co-Kristallisat isoliert werden, wobei der Neutralcluster des Co-Kristallisats die literaturbekannte Anordnung der Substituenten zeigt (**Abbildung 65**).

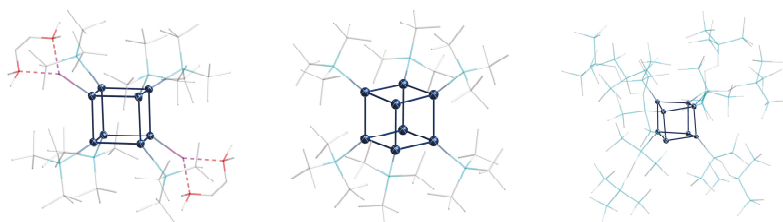


Abbildung 65: Unterschiedliche Sn_8R_6 -Cluster am Beispiel von **24** (links), **22** (Mitte) und **26** (rechts).

Aufgrund der Zersetzung der supersilylsubstituierten Cluster in organischen Lösungsmitteln und der geringen Ausbeuten konnten keine weiteren Untersuchungen durchgeführt werden.

Die Darstellung weiterer metalloider Cluster konnte durch die reduktive Eliminierung bzw. reduktive Kupplung erreicht werden. Unter Verwendung von Sn(II)-Verbindungen konnten durch Reduktion mit L-Selektrid die metalloiden Cluster $\text{Sn}_{15}(\text{Hyp})_6$ (**30**) sowie $\text{Sn}_{14}(\text{Hyp})_6$ (**33**) erhalten werden (**Abbildung 66**). Bei diesen Umsätzen wurde *in situ* das Chlorostannylen HypSnCl gebildet, welches anschließend reduziert wurde. Der Sn_{14} -Cluster konnte als Co-Kristallisat zusammen mit dem Sn_{15} -Cluster erhalten werden. Während das Strukturmotiv des Sn_{15} -Clusters bereits aus der Literatur bekannt ist, bildet der Sn_{14} -Cluster eine neuartige Struktur aus. Im Gegensatz zum literaturbekannten Sn_{15} -Cluster ist $\text{Sn}_{15}(\text{Hyp})_6$ in organischen Lösungsmitteln löslich und eröffnet die Möglichkeit zur Untersuchung in Lösung. Dabei scheint der Sn_{15} -Cluster in Lösung unter Ausbildung des Sn_{14} -Clusters weiter zu reagieren. Der genaue Ablauf konnte bisher noch nicht abschließend geklärt werden.

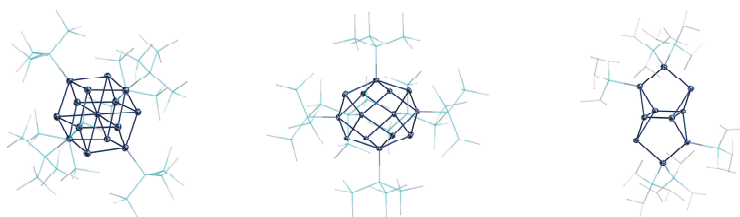


Abbildung 66: Die metalloiden Cluster **30** (links), **33** (Mitte) und **34** (rechts), welche über die reduktive Kupplung oder Eliminierung erhalten wurden.

Bei der Reaktion von SnCl_2 mit $\text{K}(\text{TIPS})$ in Gegenwart von $[\text{18}]\text{Krone-6}$ konnte nach der Aufarbeitung der metalloide Cluster $[\text{Sn}_{10}(\text{TIPS})_6]^{2-}$ (**34**) isoliert werden (**Abbildung 66**). Im Unterschied zur Synthese des Sn_{15} - und Sn_{14} -Clusters reagiert vermutlich der Substituent $[\text{Si}(\text{Pr})_3]^-$ in einer reduktiven Eliminierungsreaktion zu $\text{Si}_2(\text{Pr})_6$ unter Bildung der Verbindung **34**.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde ein neuartiges Distannen $\text{Sn}_2(\text{TIPS})_4$ (**44**) vorgestellt, welches im Festkörper eine planare Anordnung der Substituenten um die Doppelbindung zeigt und sich damit von *trans*-abgewinkelten Strukturen, wie sie für Doppelbindungen der höheren Homologen der 14. Gruppe üblich sind, unterscheidet. Mithilfe von Mößbauerspektroskopie, quantenchemischen Rechnungen und der NMR-Spektroskopie wurde die Bindungssituation im Festkörper, in Lösung und in der Gasphase untersucht. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die planare Struktur in Lösung nicht erhalten bleibt. Aufgrund der Löslichkeit in allen gängigen organischen Lösungsmitteln konnte das Distannen **44** intensiv untersucht werden (**Abbildung 67**).

44 geht eine [2+4]-Cycloaddition mit 2,4-Dimethylbutadien ein und bildet mit TMS-Azid ein Azadistannacyclopropan-Derivat (**49**) aus. Außerdem reagiert das Distannen mit den Chalkogenen S, Se und Te zu einem Sn–E-Vierring (E = S, Se, Te). Neben der Bildung des Vierrings entsteht bei der Verwendung von Selen und Tellur die Verbindung $\text{Sn}_7(\text{TIPS})_8$ (**60**). Neben der Oxidation durch die Chalkogene muss auch eine Reduktion unter Bildung des Sn_7 -Clusters **60** stattgefunden haben. Dieses Strukturmotiv war in der Zinnclusterchemie bis dahin Zeitpunkt unbekannt. In Anlehnung an das Prisman- und das Cubanmotiv wurde dieser Struktur der Name Cunabulan gegeben.

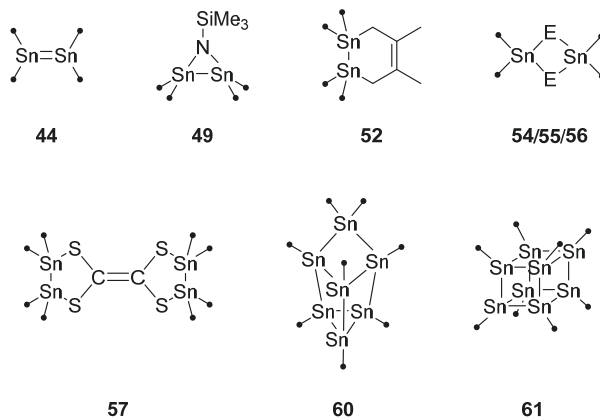


Abbildung 67: Das Distannen **44** und dessen Folgeprodukte.

Die Reaktion des Distannens **44** mit CS_2 liefert ein Tetrathiofulvalen-Derivat $[\text{TIPS}_4\text{Sn}_2\text{S}_2\text{C}]_2$ (**57**), das als Dimer zweier *S*-heterozyklischer Carbene (**59**) angesehen werden kann. Um die Existenz dieses Carbens zu untersuchen, wurde versucht, das *in situ* gebildete Carben mit geeigneten Reagenzien abzufangen. Die Reaktion mit BCF lieferte das Lewis-Säure-Base-Paar SHC-BCF (**62**) und gibt Hinweise auf die Existenz des intermediär gebildeten Carbens.

Im letzten Teil der Arbeit wurde versucht das SHC **59** auf Übergangsmetallkomplexe zu übertragen und somit neuartige SHC-Metallkomplexe darzustellen. Die Synthese von SHC-Komplexen durch den Umsatz des Distannens **44** mit einem Metallkomplex und CS₂ war nicht erfolgreich, da sich entweder das Olefin [(TIPS)₄Sn₂S₂C]₂ (**57**) oder ein untrennbares Produktgemisch gebildet hat. Um dennoch einen SHC-Metallkomplex zu erhalten, wurde der Komplex (PPh₃)₂Pd-CS₂ (**63**) synthetisiert und mit dem Distannen **44** umgesetzt. Wird das Distannen überstöchiometrisch eingesetzt, kann ein neuartiger Pd-Komplex **64** isoliert werden, in dem das Palladiumatom an zwei Carben-Kohlenstoffatome bindet und zusätzlich ein Bicyklus bildet (**Abbildung 68**). Dieser Komplex ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich und kann in Lösung nicht untersucht werden.

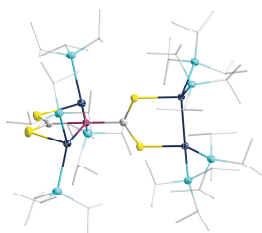


Abbildung 68: Pd-Komplex **64** als Beispiel für einen SHC-Metall-Komplex.

Bei Änderung der Stöchiometrie entsteht ein Stannaethen SHC-Sn(TIPS)₂ (**65**), in dem ein SHC mit einem Stannylenfragment reagiert hat. Diese C–Sn-Doppelbindung zeigt neue Bindungsmodi der Substituenten um die Doppelbindung und ist intensiv violett. Zum Vergleich wird das Distannen mit einem NHC umgesetzt, wobei das NHC-Stannylen-Addukt **67** entsteht. Dieses weist im Gegensatz zum Stannen keine Doppelbindung auf und ist blassgelb gefärbt.

Die unterschiedlichen Eigenschaften des NHCs und des SHCs wurden anschließend durch Absorptionsspektroskopie und quantenchemische Rechnungen untersucht (**Abbildung 69**). Es konnte festgestellt werden, dass sich die elektronischen Eigenschaften signifikant unterscheiden, wobei die theoretischen Rechnungen die experimentellen Beobachtungen bestätigen.

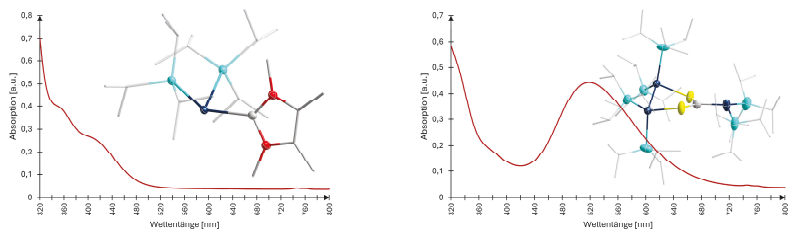


Abbildung 69: Unterschiedliche optische Eigenschaften der Verbindungen NHC-Sn(TIPS)₂ (**67**) und SHC-Sn(TIPS)₂ (**65**).

Durch neuartige metalloide Cluster und Struktur motive trägt die Arbeit zum Verständnis des komplexen Prozesses der Bildung von Metallen aus molekularen Verbindungen sowie dem Auflösen von Metallen bei. Dennoch ist viel Arbeit erforderlich, um erste grundlegende Ideen dieses Prozesses besser zu verstehen und für zukünftige Arbeiten nutzen zu können. Durch die Synthese eines neuartigen Distannens konnte die Reaktivität der höheren Homologen der Gruppe 14 untersucht und der Grundstein für weitere Arbeiten gelegt werden. Das dabei synthetisierte SHC zeichnet sich durch ungewöhnliche elektronische Eigenschaften aus und konnte in ersten Reaktionen zur Bildung neuartiger Metallkomplexe sowie eines Stannan-Derivats eingesetzt werden.

11 Experimentalteil

11.1 Analytisches Vorgehen

Allgemeine Arbeitstechniken

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente unter Inertgasatmosphäre (5.0 Ar, 99.9999% oder N₂, getrocknet über P₂O₅, H₂SO₄ und Trockenperlen) unter Verwendung der Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden vor der Verwendung entgast und über Na/Benzophenon (THF, Et₂O, Toluol, Benzol) und Calciumhydrid (Pentan) getrocknet. Verwendete Feststoffe wurden in einem Handschuhkasten der Firma GS Systemtechnik unter Argonatmosphäre gelagert und gewogen.

NMR-Spektroskopie

NMR-Spektroskopische Untersuchungen wurden an einem Bruker AVIIIHD-300, AVII+400, AVII+500 oder 700er Spektrometer durchgeführt. Die chemische Verschiebung wird in ppm gegen den externen Standard SiMe₄ (¹H, ¹³C, ²⁹Si), 85% H₃PO₄ (³¹P) und SnMe₄ (¹¹⁹Sn) angegeben. C₆D₆, Toluol-d₈, C₆D₁₂ und THF-d₈ wurden vor Verwendung entgast und über 3 Å Molekularsieb (C₆D₆, Toluol-d₈, C₆D₁₂) bzw. NaK-Legierung (THF-d₈) getrocknet. Für ²⁹Si-Messungen wurde das INEPT sowie das dept45 Pulsprogramm verwendet, für ¹³C-Messungen wurde das UDEFT Pulsprogramm verwendet.

Festkörper NMR-Spektroskopie

Festkörper ¹¹⁹Sn *cross-polarization magic-angle spinning* (CP/MAS) Spektren für Verbindung **44** wurden an einem Bruker AV III-HD NMR Spektrometer mit einem 300 MHz Großmagneten aufgenommen. Zur Probenpräparation wurde die pulverförmige Substanz in einen Zirkoniumrotator mit 4 mm Durchmesser gegeben. Die Referenzierung gegen 37.290632% (¹¹⁹Sn)^[20] wurde durch die Substitutionsmethode durchgeführt. Dabei wurde eine externe Probe CHCl₃, gelöst in Aceton in einem Zirkoniumrotator mit einer Frequenz von 1.5 kHz rotiert. Das externe Magnetfeld wurde so eingestellt, dass die ¹H chemische Verschiebung einer vorbestimmten Verschiebung von externem 1% TMS in CHCl₃ entspricht. Die Intensitäten der Rotationsseitenbanden wurden nach der Herzfeld-Berger

Methode^[210] unter Verwendung von HBA analysiert.^[211] Simulationen wurden mit WSolids1^[212] durchgeführt.

Festkörper ^{13}C *cross-polarization magic-angle spinning* (CP/MAS) Spektren für Verbindung **57** wurden an einem Bruker AV III-HD NMR Spektrometer mit einem 300 MHz Großmagneten mit einem 4 mm oder MAS-Probenkopf aufgenommen. Messungen wurden bei 300.13 (^1H) und 75.48 MHz (^{13}C)^[213] mit einer Rotationsfrequenz von 8 kHz aufgenommen. Die Kreuzpolarisation von ^1H wurde mit Nutationsfrequenzen von 90 kHz während einer Kontaktzeit von 1 ms durchgeführt. Es wurden 44000 Scans nach einer Zyklusverzögerung von 2 s aufgenommen. Die Referenzierung in Bezug auf $\Xi = 25.145020\%$ (^{13}C) wurde durch Einstellung des externen Magnetfelds so vorgenommen, dass der Hochfrequenzpeak im ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum einer externen Adamantanprobe bei 38.55 ppm entspricht.^[214]

^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie

^{119}Sn -Mößbauerspektroskopie wurde mit einer $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ Quelle mit regulärer Transmissionsgeometrie durchgeführt. Eine Palladiumfolie mit einer Dicke von 0.05 mm wurde zwischen die Probe und den Detektor platziert, um die von der Quelle emittierten SnK-Röntgenstrahlen zu verringern. Die Probe (ca. 60 mg) wurde in einem dünnwandigen PMMA-Behälter mit einem Durchmesser von 2 cm vorgelegt und mit α -Quarz vermengt, so dass eine homogene Verteilung der Probe im Behälter vorlag. Die Temperatur des Absorbers wurde mithilfe eines kommerziell erhältlichen Stickstoffbad-Kryostat auf 78 K eingestellt. Die Temperatur der Röntgenquelle wurde bei Raumtemperatur gehalten. Aufgenommene Spektren bei 6 K wurden in einem Kryostatsystem mit geschlossenem Kreislauf (Janis Research Company, SHI-850-5) durchgeführt. Obwohl eine Schwingungsisolationsauflage verwendet wurde, sind Schwingungen des Kühlkopfes auf das Spektrometer übertragen worden, wodurch es zu einer schwachen Verbreiterung der Linienbreite im aufgenommenen Spektrum gekommen ist. Die erhaltenen Daten wurden mithilfe des „*WinNormos for Igor7 program package*“^[215] durchgeführt. Grafische Nachbearbeitung wurde mithilfe des Programms CorelDRAW2023^[216] durchgeführt.

Einkristall-Röntgendiffraktometrie

Kristalle wurden bei 100 K oder bei 150 K auf den Probenhalter montiert. Es wurden folgende Geräte zur Messung verwendet:

Gerät A: Bruker APEX II DUO Diffraktometer, ausgestattet mit einem I μ S Mikrofokus-Dichtrohr und einer QUAZAR-Optik für monochromatische MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Gerät B: Bruker Smart APEX II-Diffraktometer mit Graphit monochromatisierter MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Gerät C: Rigaku XtaLAB Synergy-S Röntgendiffraktometer für Einkristallmessungen, ausgestattet mit einer PhotonJet-S-Serie von Mikrofokus-Röntgenquellen (MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) und CuK α -Strahlung ($\lambda = 1.54184$)).

Alle Geräte sind mit einem „Oxford Cryosystems“ Kryostaten ausgerüstet. Es wurden folgende Programmpakete verwendet: ApexIII (Gerät A), ApexII (Gerät B) und CrysAlisPro (Gerät C). Zusätzlich wurde „SADABS“ zur halbempirischen Absorptionskorrektur verwendet. Die Lösung der Molekülstruktur sowie die Strukturverfeinerung wurde mit folgenden Programmen durchgeführt: SHELXS, SHELXT¹ und SHELXL^[217], implementiert in Olex2^[218], WinGX^[219] oder ShelXle.^[220] Die Positionen der H-Atome wurden für alle Verbindungen mithilfe eines Reitermodells verfeinert. Für bereits publizierte Strukturen befinden sich die CCDC-Nummern im Anhang und können kostenlos online eingesehen und heruntergeladen werden (www.ccdc.cam.ac.uk).

Pulver-Röntgendiffraktometrie

Die Pulver-Röntgenbeugungsmuster von **30** wurden mit einem Stadi-P Pulverdiffraktometer (STOE, Darmstadt) unter Verwendung von monochromatischer CuK α -Strahlung ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) und einem Mythen 1K Detektor aufgenommen.

EDX-Messungen, REM-Aufnahmen

Bilder von **30** wurden an einem Rasterelektronenmikroskop des Typs HITACHI SU8030 aufgenommen. Die Elementarzusammensetzung wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie an einem EDS-Analysis Bruker QUANTAX 6G durchgeführt. Zur

Probenvorbereitung wurden Kristalle einer Probe auf einem Kohlenstoffsubstrat platziert und Messungen an unterschiedlichen Punkten der Kristalle vorgenommen.

Quantenchemische Rechnungen

Alle quantenchemischen Rechnungen wurden mittels DFT durchgeführt unter Verwendung des BP86 Funktionals (*exchange*: LDA + Becke (B88); *correlation*: LDA (VWN) + Perdew (P86)). Dazu wurde Turbomole in der Version 7.4.1 mit dem Tmolex GUI in der Version 4.4.1 verwendet.^[120, 122-124, 221] Es wurde der def2-SV(P) Basissatz verwendet.^[222] Falls vorhanden, wurden die Strukturoptimierungen ausgehend von den erhaltenen Molekülstrukturen im Festkörper durchgeführt. Bei einem erhaltenen Minimum wurde eine zweite Strukturoptimierung mit dem PBE0 Hybridfunktional (3/4(LDA+PBE0)+1/4HF; *correlation* LDA (PW)+PBE), den D3-BJ Dispersionswechselwirkungen von Grimmes sowie dem def2-TZVP Basissatz durchgeführt.^[135-136, 223-224] Das Konvergenzkriterium wurde für beide Optimierungsschritte auf 10^{-6} H gesetzt. Die Zinnatome wurden mittels def2-ecp beschrieben. Alle erhaltenen Minimumstrukturen wurden durch Schwingungsanalysen verifiziert.

TD-DFT Rechnungen für das planare und *trans-bent* abgewinkelte Distannen **44** wurden auf dem BP86/def-SV(P) Level der Theorie unter Verwendung der RPA (*random phase approximation*) durchgeführt.^[120]

TD-DFT-Rechnungen für **65** (Stannen) wurden auf dem PBE0/TZVPP Level der Theorie unter Verwendung der Tamm-Dancoff-Approximation durchgeführt. Zusätzlich wurde das Lösungsmittel Pentan durch das COSMO-Modell mit einer Dielektrizitätskonstante von $\epsilon = 1.356$ F/m simuliert.^[225-226]

11.2 Synthesevorschriften

11.2.1 Synthese von $t\text{-Bu}_3\text{SiBr}$ und NaSi^iBu_3

Die Verbindung $t\text{-Bu}_3\text{SiBr}$ sowie NaSi^iBu_3 werden nach einer Literaturvorschrift dargestellt. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[227]

11.2.2 Synthese von $\text{Sn}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6$ (**22**)

In einem Schlenkkolben wird NaSi^iBu_3 (0.98 g, 4.4 mmol, 1.1 Äq.) auf -78 °C gekühlt und mit einer -78 °C kalten SnCl -Lösung (40.0 mL, 0.1 mol/L in $\text{Tol}/\text{P}^i\text{Bu}_3$ (9:1), Sn/Cl (1:1.21), 4.0 mmol, 1.0 Äq.)

versetzt. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 16 Stunden langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei verfärbt sich die Reaktionsmischung von dunkelrot nach schwarzbraun. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan (20 mL) extrahiert. Der Pentanextrakt wird filtriert und mit tmeda (0.10 mL, 0.66 mmol, 0.17 Äq.) versetzt. Innerhalb von einer Woche scheidet sich ein schwarzer, amorpher Feststoff ab, welcher nach dem Filtrieren der Lösung in THF (20 mL) aufgenommen wird. Durch stetiges Aufkonzentrieren der Lösung und Lagern bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert das Produkt **22** als rote, rautenförmige Kristalle. Aufgrund der Labilität in THF wird das Produkt ausschließlich mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

11.2.3 Synthese von $[\text{Na}(\text{tmeda})]\text{Sn}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6 \cdot [\text{Na}(\text{tmeda})]_2\text{Sn}_8(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_6$ (**25**)

In einem Schlenkkolben wird NaSi^iBu_3 (0.98 g, 4.4 mmol, 1.1 Äq.) auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit einer $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalten SnCl_4 -Lösung (40.0 mL, 0.1 mol/L in $\text{C}_6\text{H}_6/\text{P}^n\text{Bu}_3$ (9:1), Sn/Cl (1:1.21), 4.0 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 16 Stunden langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei verfärbt sich die Reaktionsmischung von dunkelrot nach schwarzbraun. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan (20 mL) extrahiert. Der Pentanextrakt wird filtriert und der verbleibende Rückstand mit Et_2O (15 mL) extrahiert. Der Etherextrakt wird filtriert, mit tmeda (0.1 mL, 0.7 mmol, 0.2 Äq.) versetzt und auf 1/3 des Volumens aufkonzentriert. Nach einer Woche kristallisiert das Produkt **25** als schwarzrote Stäbchen. Aufgrund der geringen Ausbeute wird das Produkt ausschließlich mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

11.2.4 Synthese von $(\text{TMS})_3\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3$

Die Verbindung $(\text{TMS})_3\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3$ wird nach einer abgewandelten Literaturvorschrift dargestellt.^[228]

In einem Dreihalskolben wird Lithium (4.51 g, 0.65 mol, 13.0 Äq.) in THF (300 mL) suspendiert. Über einen Tropftrichter wird TMSCl (38.08 mL, 0.30 mol, 6.0 Äq.) zügig zugetropft. Dabei tritt eine Braunfärbung des Gemisches ein. Unter Rühren und Eisbadkühlung wird Hexachloroethylendisilan (10.01 mL, 0.05 mol, 1.0 Äq.) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für vier Tage gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch über eine Glasfritte filtriert und die erhaltene Lösung auf eiskalte, verdünnte HCl (200 mL) gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit Pentan (3 x 60 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das

Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der farblose Rückstand wird in Aceton (100 mL) suspendiert und solange mit Pentan versetzt, bis sämtlicher Feststoff gelöst ist. Die erhaltene Lösung wird für mehrere Tage bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Das Produkt wird als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten (17.41 g, 33.9 mmol, 67%).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.16 (s, 4H, C_2H_4), 0.29 (s, 54H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 8.0 (s, C_2H_4), 1.5 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{29}\text{Si-ineptnd-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -12.6 (dezett, $^2J_{\text{SiH}} = 5.6\text{ Hz}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -76.5 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

11.2.5 Synthese von KS_i^*

$\text{KS}_i(\text{TMS})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3$ wird nach einer abgewandelten Literaturvorschrift dargestellt.^[79] Zur Synthese wird neben der verwendeten Schutzgastechnik ein Glasrührfisch verwendet um Reaktionen mit dem Teflonrührfisch zu vermeiden.

Es wird $(\text{TMS})_3\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3$ (3.61 g, 6.9 mmol, 1.0 Äq.) in THF (70 mL) gelöst und mit KO^tBu (0.85 g, 7.6 mmol, 1.1 Äq.) versetzt. Die Reaktionslösung wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei tritt eine intensive Gelbfärbung der Lösung ein. Alle flüchtigen Bestandteile werden bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus Pentan (15 mL) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert. Das Produkt $\text{KS}_i(\text{TMS})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3 \cdot 0.4\text{ THF}$ wird als gelbgrüner, kristalliner Feststoff erhalten (1.20 g, 2.31 mmol, 33%).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.27 – 1.25 (m, 4H, C_2H_4), 0.54 (s, 18H, $\text{KS}_i(\text{CH}_3)_2$), 0.43 (s, 27H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{29}\text{Si-ineptnd-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -8.4 (m, $\text{KS}_i(\text{CH}_3)_2$), -12.9 (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -79.5 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -98.7 (s, $\text{KS}_i(\text{CH}_3)_2$).

11.2.6 Synthese von $\text{Sn}_8(\text{Si}^*)_6$ (26)

In einem Schlenk Kolben wird $\text{KS}_i(\text{TMS})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3 \cdot 0.8\text{ THF}$ (1.81 g, 3.3 mmol, 1.1 Äq.) auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit einer $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalten SnCl -Lösung (15.0 mL, 0.2 mol/L in $\text{Tol}/\text{P}^t\text{Bu}_3$ (9:1), Sn/Cl (1:1.30), 3.0 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 16 Stunden langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei verfärbt sich die Reaktionsmischung von dunkelrot nach schwarzbraun. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit Pentan

(20 mL) extrahiert, filtriert, mit [18]Krone-6 (0.3 mL, 1 mol/L in Pentan, 0.3 mmol, 0.3 Äq.) versetzt und bei Raumtemperatur gelagert. Nach einem Tag wird das Produkt **26** als schwarzer, kristalliner Feststoff, welcher sich zur Einkristallstrukturanalyse eignet, erhalten. Aufgrund der geringen Ausbeute wird das Produkt ausschließlich mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

11.2.7 Synthese von $\text{Sn}_8(\text{Si}^*)_6 \cdot [\text{K}(\text{tol})([\text{18}]\text{Krone-6})]_2 \text{Sn}_8(\text{Si}^*)_6$ (**29**)

In einem Schlenk Kolben wird $\text{KSi}(\text{TMS})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3 \cdot 0.8$ THF (1.81 g, 3.3 mmol, 1.1 Äq.) auf -78 °C gekühlt und mit einer -78 °C kalten SnCl_4 -Lösung (15.0 mL, 0.2 mol/L in Tol/ P^tBu_3 (9:1), Sn/Cl (1:1.30), 3.0 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 16 Stunden langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei verfärbt sich die Reaktionsmischung von dunkelrot nach schwarzbraun. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan (20 mL) extrahiert. Der zurückbleibende Feststoff wird anschließend mit Toluol (20 mL) extrahiert und filtriert. Das erhaltene Toluolextrakt wird mit [18]Krone-6 (0.3 mL, 1 mol/L in Pentan, 0.3 mmol, 0.3 Äq.) versetzt und bei 6 °C gelagert. Bereits nach wenigen Stunden wird das Produkt **32** als rote, rautenförmige Kristalle erhalten, welche sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen. Aufgrund der geringen Ausbeute wird das Produkt ausschließlich mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

11.2.8 Synthese von $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$

Die Verbindung $\text{Si}(\text{TMS})_4$ wird nach einer abgewandelten Literaturvorschrift dargestellt.^[229]

In einem Dreihalskolben wird Lithium (13.80 g, 1.99 mol, 10.0 Äq.) in THF (300 mL) suspendiert. Unter Rühren wird TMSCl (127.2 mL, 1.00 mol, 5.0 Äq.) langsam zugetropft. Dabei trübt die Suspension ein. Über einen Tropftrichter wird eine Lösung aus SiCl_4 (22.8 mL, 198.8 mmol, 1.0 Äq.) in THF (25 mL) langsam innerhalb von 30 Minuten zugetropft, so dass das Gemisch nicht siedet. Nach beendeter Zugabe wird die Suspension für eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung über einen Büchnertrichter filtriert. Das Filtrat wird im Anschluss auf eine eiskalte, verdünnte HCl (300 mL) gegeben. Die organische Phase wird über einen Scheidetrichter abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, auf die Hälfte des Volumens aufkonzentriert und bei -30 °C gelagert. Das Produkt kristallisiert als farblose, kubische Kristalle (46.50 g, 144.9 mmol, 73%).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.27 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 2.9 (s, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_4$).

$^{29}\text{Si-ineptnd-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 9.9 (m, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_4$, -135.7 (m, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_4$).

11.2.9 Synthese von $\text{Li}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_3 \cdot 3 \text{ THF}$

Die Verbindung $\text{Li}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_3$ wird nach einer abgewandelten Literaturvorschrift dargestellt.^[230] Zur Synthese wird neben der verwendeten Schutzgastechnik ein Glasrührfisch verwendet, um Reaktionen mit dem Teflonrührfisch zu vermeiden.

In einem Dreihalskolben wird $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ (25.67 g, 0.08 mol, 1.0 Äq.) in THF (150 mL) gelöst und langsam unter Rühren mit MeLi (55.0 mL, 1.6 mol/L in Et_2O , 88.0 mmol, 1.1 Äq.) versetzt. Die gelbgrüne Reaktionslösung wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile bei vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt aus Et_2O (80 mL) umkristallisiert. Das Produkt $\text{Li}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_3 \cdot 3 \text{ THF}$ wird als gelbgrüner, kristalliner Feststoff erhalten (29.76 g, 63.2 mmol, 79%).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.16 (s, 4H, $(\text{TMS})_3\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3$), 0.29 (s, 54H, $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_3\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 8.0 (s, $(\text{TMS})_3\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3$), 1.5 (s, $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_3\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$).

$^{29}\text{Si-ineptnd-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -5.1 (dezett).

11.2.10 Synthese von $\text{Sn}_{15}\text{Hyp}_6$ (30) und $\text{Sn}_{15}\text{Hyp}_6 \cdot \text{Sn}_{14}\text{Hyp}_6$ (33)

In einem Schlenkkolben werden SnCl_2 (0.38 g, 2.0 mmol, 1.0 Äq.) und $\text{LiHyp} \cdot 3 \text{ THF}$ (0.94 g, 2.0 mmol, 1.0 Äq.) eingewogen und auf -78°C gekühlt. Zu den Feststoffen wird -78°C kaltes THF (20 mL) zugegeben und gerührt. Die erhaltene rote Lösung wird für 30 Minuten bei -78°C gerührt und im Anschluss mit L-Selektrid (1.0 mL, 1 mol/L in THF, 1.0 mmol, 0.5 Äq.) versetzt. Die Lösung wird innerhalb von 16 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt, der schwarze Rückstand mit Pentan (30 mL) extrahiert, mit *tmeda* (0.2 mL) versetzt und bei Raumtemperatur gelagert. Nach drei Tagen wird die Lösung von amorphem Feststoff filtriert, aufkonzentriert und bei -30°C gelagert. Nach 30 Tagen kristallisiert das Produkt **30** als große, blockförmige, schwarze Kristalle. Aufgrund der uneindeutigen

NMR-Spektren wird das Produkt ausschließlich mittels Einkristallstrukturanalyse und EDX charakterisiert.

Durch Lagern einer konzentrierten Lösung von $\text{Sn}_{15}\text{Hyp}_6$ in Toluol- d_8 (3 mg $\text{Sn}_{15}\text{Hyp}_6$ in 0.5 mL Toluol- d_8) für mehrere Wochen bei 6 °C kristallisiert der Mischkristall $\text{Sn}_{15}\text{Hyp}_6\text{Sn}_{14}\text{Hyp}_6$ (**33**) als schwarze, rautenförmige Kristalle. Aufgrund der uneindeutigen NMR-Spektren wird das Produkt ausschließlich mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

11.2.11 Synthese von KSi^iPr_3

In einem Schlenkkolben wird Pr_3SiCl (5.78 g, 6.37 mL, 30.0 mmol, 1.0 Äq) in Heptan (120 mL) gelöst und mit Kalium (2.46 g, 63.0 mmol, 2.1 Äq) versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 18 Stunden bei 110 °C refluxiert. Dabei bildet sich KCl und die Suspension ändert ihre Farbe von farblos zu gelb. Die Suspension wird filtriert, mit Heptan (2 x 20 mL) gewaschen, aufkonzentriert und bei 6 °C gelagert. Nach wenigen Stunden kristallisiert das Produkt als blassgelbe, nadelförmige Kristalle, welche sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen (1.83 g, 9.3 mmol, 31%).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 0.93 (d, 18H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $\text{KSi}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 0.59 (sept, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $\text{KSi}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$).

$^{29}\text{Si-ineptnd-NMR}$ (59.6 MHz, THF- d_8): δ [ppm] = 21.8 – 20.9 (m).

11.2.12 Synthese von $[\text{K}(\text{THF})_2([\text{18}]\text{Krone-6})_2\text{Sn}_{10}(\text{Si}^i\text{Pr}_3)_6]$ (**34**)

In einem Schlenkkolben wird KSi^iPr_3 (0.39 g, 1.0 mmol, 2.0 Äq) und [18]Krone-6 (0.26 g, 1.0 mmol, 2.0 Äq) auf –78 °C gekühlt und in THF (10 mL) gelöst. In einem separaten Kolben wird SnCl_2 (0.19 g, 0.5 mmol, 1 Äq) in THF (5 mL) gelöst und ebenfalls auf –78 °C gekühlt. Die Lösung aus KSi^iPr_3 und [18]Krone-6 in THF wird zügig unter Rühren zur SnCl_2 Lösung zugetropft und für fünf Stunden bei –78 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und der braune Rückstand mit Pentan (10 mL) gewaschen. Der Rückstand wird anschließend in THF (10 mL) aufgenommen und bei –30 °C gelagert. Nach mehrmaligem aufkonzentrieren und filtrieren der Lösung kristallisiert das Produkt als schwarze, rautenförmige Kristalle. Aufgrund der geringen Ausbeute wird das Produkt ausschließlich mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

11.2.13 Synthese von $\text{Sn}_2(\text{SiPr}_3)_4$ (44)

In separaten Schlenkcolben werden KSiPr_3 (0.39 mg, 2.00 mmol, 2.0 Äq.) und $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (439 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in Pentan (je 10 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Über eine Stahlkanüle wird die orange Lösung von $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ in Pentan zur Lösung von KSiPr_3 in Pentan zugetropft. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von blassgelb zu intensiv violett. Die violette Lösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert (2 x 15 mL). Das Extrakt wird filtriert, aufkonzentriert und bei -30 °C gelagert. Nach drei Tagen kristallisiert das Produkt als große, hexagonale, orangefarbene Kristalle, welche sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen (208 mg, 0.24 mmol, 24%).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.66 (sept, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $\text{Sn}_2(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_4$), 1.35 (d, 72H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{Sn}_2(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_4$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 21.3 (s, $\text{Sn}_2(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_4$), 18.0 (s, $\text{Sn}_2(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_4$).

$^{29}\text{Si-dept45-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 41.7 (s).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (111.9 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 450.9 (s).

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{36}\text{H}_{84}\text{Cl}_2\text{Si}_4\text{Sn}_2$: C: 49.88; H: 9.77. Gefunden: C: 50.12; H: 9.65.

11.2.14 Synthese von $(\text{TIPS})_4\text{Sn}_2\text{N}(\text{TMS})$ (49)

$\text{Sn}_2(\text{SiPr}_3)_4$ (50.0 mg, 57.7 μmol , 1.0 Äq.) wird in Pentan (2.00 mL) gelöst. Zur Lösung wird Trimethylsilylazid (8.42 μL , 63.4 μmol , 1.1 Äq.) zügig hinzugetropft. Dabei verfärbt sich die Lösung von violett zu blassgelb und es ist eine Gasentwicklung beobachtbar. Die erhaltene Lösung wird aufkonzentriert und bei -38 °C gelagert. Nach drei Tagen wird das Produkt als gelber kristalliner Feststoff erhalten, welcher sich zur Einkristallstrukturanalyse eignet (40.2 mg, 42.1 μmol , 73%).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.64 – 1.49 (m, 12H, $\text{Sn}_2(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_4$), 1.38 – 1.33 (m, 72H, $\text{Sn}_2(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_4$), 0.47 (s, 9 H, $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-udeft-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 21.7 (s, $\text{Sn}_2(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 21.3 (s, $\text{Sn}_2(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 17.3 (s, $\text{Sn}_2(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_4$), 7.3 (s, $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$).

$^{29}\text{Si-ineptnd-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 29.1 (m, $\text{Sn}_2(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_4$), 2.4 (s, $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (111.9 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -406.5 (s).

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{39}H_{93}NSi_5Sn_2$: C: 49.10; H: 9.83.; N: 1.47. Gefunden: C: 49.57; H: 9.66; N: 1.55.

11.2.15 Synthese von $(TIPS)_4Sn_2C_6H_{10}$ (52)

$Sn_2(SiPr_3)_4$ (40.0 mg, 46.1 μ mol, 1.0 \AA q.) wird in Pentan (5 mL) gelöst und unter Rühren mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (31.2 μ L, 277.0 μ mol, 6.0 \AA q.) versetzt. Dabei verfärbt sich die Lösung von violett zu blassgelb. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in THF (2 mL) gelöst, filtriert, aufkonzentriert und bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach zwei Tagen wird das Produkt als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten, welcher sich zur Einkristallstrukturanalyse eignet (43.7 mg, 46.1 μ mol, 100%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 2.33 (s, 4H, CH_2), 1.99 (s, 6H, CCH_3), 1.55 (sept, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $Sn_2(SiCH(CH_3)_2)_4$), 1.32 (d, 36H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $Sn_2(SiCH(CH_3)_2)_4$), 1.29 (d, 36H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $Sn_2(SiCH(CH_3)_2)_4$).

$^{13}\text{C-udeft-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 125.4 (s, C_q), 23.3 (s, C_q-CH_3), 21.7 (s, $CH-CH_3$), 21.1 (s, $CH-CH_3$), 18.9 (s, CH_2), 17.7 (s, $CH-CH_3$).

$^{29}\text{Si-dept45-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 24.7 (s, $Sn_2(SiCH(CH_3)_2)_4$).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (149.2 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -346.2 (s).

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{42}H_{94}Si_4Sn_2$: C: 53.16; H: 9.98. Gefunden: C: 53.55; H: 9.97.

11.2.16 Synthese von $[(SiCH(CH_3)_2)_2SnS]_2$ (54)

Eine Maßlösung von $Sn_2(SiPr_3)_4$ in Heptan (0.03 mmol, 5.00 mL, 6 μ mol/mL, 1.0 \AA q.) wird vorgelegt und tropfenweise mit einer Maßlösung von S_8 in THF (0.06 mmol, 1.6 mL, 37.5 μ mol/mL, 2.0 \AA q.) versetzt. Dabei kommt es zu einem Farbumschlag von violett zu blassgelb. Im Anschluss wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Pentan (2 mL) aufgenommen, filtriert und die erhaltene Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Das Produkt kristallisiert nach drei Tagen als gelbe, rautenförmige Kristalle, welche sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen (26.1 mg, 28.0 μ mol, 93%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.85 (sept, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $[(SiCH(CH_3)_2)_2SnS]_2$), 1.40 (d, 72 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $[(SiCH(CH_3)_2)_2SnS]_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 20.8 (s, $[(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{SnS}]_2$), 16.3 (s, $[(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{SnS}]_2$).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (149.2 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -165.1 (s).

11.2.17 Synthese von $[(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{SnSe}]_2$ (**55**)

Eine Maßlösung von $\text{Sn}_2(\text{Si}^i\text{Pr}_3)_4$ in Heptan (0.03 mmol, 5.00 mL, 6 $\mu\text{mol/mL}$, 1.0 Äq.) wird vorgelegt. Vor der eigentlichen Reaktion wird das Heptan bei vermindertem Druck entfernt und durch THF (5 mL) ersetzt. Anschließend wird zu der tiefviolettten Lösung Selen (0.06 mmol, 4.7 mg, 2.0 Äq.) zugegeben. Die Suspension wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion liegen ein amorpher Feststoff sowie eine braune Lösung vor. Die Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan (3 mL) extrahiert. Die erhaltene rotbraune Lösung wird zur Kristallisation für drei Tage bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Das Produkt kristallisiert als gelbe rautenförmige Kristalle, welche sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen. Neben **55** kristallisiert **60** als rote rautenförmige Kristalle. **55** konnte nicht isoliert werden, weshalb keine Ausbeute und NMR-spektroskopischen Daten zur Verfügung stehen. Das Produkt wird ausschließlich mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

11.2.18 Synthese von $[(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{SnTe}]_2$ (**56**)

Eine Maßlösung von $\text{Sn}_2(\text{Si}^i\text{Pr}_3)_4$ in Heptan (0.03 mmol, 5.00 mL, 6 $\mu\text{mol/mL}$, 1.0 Äq.) wird vorgelegt. Vor der eigentlichen Reaktion wird das Heptan bei vermindertem Druck entfernt und durch THF (5 mL) ersetzt. Anschließend wird zu der tiefviolettten Lösung Tellur (0.06 mmol, 7.7 mg, 1.0 Äq.) zugegeben. Die Suspension wird für 64 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion liegen ein amorpher Feststoff sowie eine braune Lösung vor. Die Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan (3 mL) extrahiert. Die erhaltene rotbraune Lösung wird zur Kristallisation für drei Tage bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Das Produkt kristallisiert als gelbe rautenförmige Kristalle, welche sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen. Neben **56** kristallisiert **60** als rote rautenförmige Kristalle. **56** konnte nicht isoliert werden, weshalb keine Ausbeute und NMR-spektroskopischen Daten zur Verfügung stehen. Das Produkt wird ausschließlich mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

11.2.19 Synthese von [(TIPS)₄Sn₂S₂C]₂ (57)

In einem Schraubdeckelglas wird Sn₂(TIPS)₄ (50.0 mg, 57.7 μmol, 1.0 Äq.) in Pentan (5.00 mL) gelöst und unter Rühren mit CS₂ (6.98 μL, 115 μmol, 2.0 Äq.) versetzt. Direkt nach der Zugabe verfärbt sich die dunkelviolette Lösung intensiv gelb. Die Reaktionslösung wird für drei Stunden gerührt und im Anschluss bei -38 °C gelagert. Bereits nach wenigen Minuten scheidet sich das Produkt **57** als gelber, amorpher Feststoff ab (43.9 mg, 23.3 μmol, 81%). Durch Lagern einer konzentrierten Lösung von **57** in Pentan bei -30 °C können nach zwei Tagen Kristalle erhalten werden, welche sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₁₂): δ [ppm] = 1.20 – 1.37 (m, 144H, Sn₂(SiCH(CH₃)₂)₄), 1.56 – 1.74 (m, 24H, Sn₂(SiCH(CH₃)₂)₄).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₁₂): δ [ppm] = 16.7 (Sn₂(SiCH(CH₃)₂)₄), 20.3 (Sn₂(SiCH(CH₃)₂)₄), 20.8 (Sn₂(SiCH(CH₃)₂)₄), 139.2 (C₂S₄).

²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, C₆D₁₂): δ [ppm] = 29.7 (s).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.9 MHz, C₆D₁₂): δ [ppm] = -150.3 (s).

UV/Vis (*n*-Pentan, c = 0.022 mmol·L⁻¹): λ [nm] (ε [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 430 (11800).

Elementaranalyse berechnet (%) für C₇₄H₁₆₈S₄Si₈Sn₄: C 47.13, H 8.94, S 6.80. Gefunden: C 47.41, H 8.90, S 6.46.

11.2.20 Synthese von Sn₇(SiPr₃)₈ (60)

Eine Maßlösung von Sn₂(SiPr₃)₄ in Heptan (0.03 mmol, 5.00 mL, 6 μmol/mL, 1.0 Äq.) wird vorgelegt. Vor der eigentlichen Reaktion wird das Heptan bei vermindertem Druck entfernt und durch THF (5 mL) ersetzt. Anschließend wird zu der tiefvioletten Lösung Tellur (0.06 mmol, 7.7 mg, 2.0 Äq.) zugegeben. Die Suspension wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion liegen ein amorpher Feststoff sowie eine braune Lösung vor. Die Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan (3 mL) extrahiert. Die erhaltene rotbraune Lösung wird zur Kristallisation für drei Tage bei -30 °C gelagert. Das Produkt kristallisiert als rote rautenförmige Kristalle, welche sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen. Neben **60** kristallisiert **55** als gelbe rautenförmige Kristalle. **60** konnte nicht isoliert werden, weshalb keine Ausbeute und NMR-spektroskopische Daten zur Verfügung stehen. Das Produkt wird ausschließlich mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

11.2.21 Synthese von [(TIPS)₄Sn₂S₂C]-BCF (62)

In einem Schraubdeckelglas werden Tris(pentafluorophenyl)boran (47.3 mg, 92.3 μmol, 1.0 Äq.) und Sn₂(TIPS)₄ (80.0 mg, 92.3 μmol, 1.0 Äq.) vereinigt und in Pentan (10 mL) gelöst. Die dunkelviolette Lösung wird im Anschluss mit einer Lösung aus CS₂ (5.58 μL, 92.3 μmol, 1.0 Äq.) in Pentan (2 mL) unter Rühren versetzt, wobei sich die Lösung direkt nach Zugabe blassgelb verfärbt. Die Reaktionsmischung wird für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach wenigen Minuten bildet sich ein gelber Feststoff. Im Anschluss wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in *o*-DFB (3 mL) gelöst und die erhaltene Lösung von wenig Feststoff filtriert. Die erhaltene Lösung wird aufkonzentriert und zur Kristallisation bei Raumtemperatur gelagert. Nach einem Tag kristallisiert das Produkt als gelber, kristalliner Feststoff, welcher sich zur Einkristallstrukturanalyse eignet (111.0 mg, 82.3 μmol, 82%).

¹H-NMR (700.2 MHz, C₆D₆, 298 K): δ [ppm] = 1.09 – 1.14 (m, 72H, SiCH(CH₃)₂), 1.43 (sept, ³J_{HH} = 7.4 Hz, SiCH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (176.1 MHz, C₆D₆, 298 K): δ [ppm] = 17.5 (SiCH(CH₃)₂), 20.4 (SiCH(CH₃)₂), 21.0 (SiCH(CH₃)₂), 122.9 (m, verbreitert, S₂C oder *ipso*-C), 137.7 (m, N_{FC} = 248 Hz, *m*-C), 139.9 (m, N_{FC} = 245 Hz, *p*-C), 148.6 (m, N_{FC} = 243 Hz, *o*-C).

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, C₆D₆, 299 K): δ [ppm] = -7.7.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, C₆D₆, 299 K): δ [ppm] = -165.3 (s, verbreitert, *m*-F), 159.7 (t, ³J_{FF} = 20.4 Hz, *p*-F), -126.1 (s, verbreitert, *o*-F).

²⁹Si-NMR (119.2 Hz, C₆D₆, 283 K): δ [ppm] = 38.8 (s).

¹¹⁹Sn-NMR (149.2 MHz, C₆D₆, 299 K): δ [ppm] = -19.3 (s).

Elementaranalyse berechnet (%) für C₅₅H₈₄BF₁₅S₂Si₄Sn₂: C 45.40, H 5.82, S 4.41. Gefunden: C 45.96, H 5.97, S 4.33.

11.2.22 Synthese von (Ph₃P)₂Pd(CS₂) (63)

Die Verbindung (Ph₃P)₂Pd(CS₂) wird nach einer abgewandelten Literaturvorschrift dargestellt.^[190]

In einem Schlenkkolben wird Pd(PPh₃)₄ (0.50 g, 0.43 mmol, 1.0 Äq.) in Diethylether (25 mL) suspendiert und bei 40 °C refluxiert. Zur refluxierenden Lösung wird CS₂ (2.00 mL, 0.033 mol, Überschuss) zugegeben. Dabei klart die Suspension aus und verfärbt sich dunkelgelb. Die Reaktionsmischung wird für 10 Minuten bei 40 °C gerührt und anschließend von wenig amorphem

Feststoff filtriert. Bereits nach wenigen Minuten kristallisiert das Produkt als gelber, nadelförmiger, kristalliner Feststoff (188.5 mg, 0.27 mmol, 62%).

¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.33 – 7.17 (m, 30 H, (PPh₃)₂Pd(CS₂)).

11.2.23 Synthese von SHC-Pd(CS₂(Sn(TIPS)₂)₂) (64)

In einem Schraubdeckelglas werden (PPh₃)₂Pd(CS₂) (32.6 mg, 46.1 μmol, 1.0 Äq.) und Sn₂(TIPS)₄ (40.0 mg, 46.1 μmol, 1.0 Äq.) vermengt und mit THF (0.15 mL) versetzt. Die erhaltene dunkelrot-braune Lösung wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur gelagert. In dieser Zeit kristallisiert das Produkt als dunkelrote, oktaederförmige Kristalle, welche sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen (3.80 mg, 2.31 μmol, 8%). Die erhaltenen Kristalle sind vollständig unlöslich in allen herkömmlichen organischen Lösungsmitteln, weshalb weiterführende Analytik über EDX und Elementaranalyse erfolgt.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₇₄H₁₆₈PdS₄Si₈Sn₄: C 44.61, H 8.50, S 6.44. Gefunden: C 44.56, H 8.70, S 6.63.

11.2.24 Synthese von [(TIPS)₄Sn₂S₂C]-Sn(TIPS)₂ (65)

In einem Schraubdeckelglas wird (PPh₃)₂Pd(CS₂) (27.2 mg, 38.5 μmol, 1.0 Äq.) in *n*-Pentan (10.0 mL) suspendiert und auf –38 °C gekühlt. In einem zweiten Gefäß wird Sn₂(TIPS)₄ (50.0 mg, 57.7 μmol, 1.0 Äq.) in Pentan (5.0 mL) gelöst und ebenfalls auf –38 °C gekühlt. Die Lösung von Sn₂(TIPS)₄ wird unter Rühren langsam mit der Lösung von (PPh₃)₂Pd(CS₂) in Pentan versetzt. Die erhaltene violette Suspension wird innerhalb von 30 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt, eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, die Lösung von wenig Feststoff filtriert und das Lösungsmittel im Anschluss bei vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit Pentan extrahiert und die Lösung erneut filtriert. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis der Rückstand vollständig in Pentan (3.0 mL) löslich ist. Die erhaltene Lösung wird aufkonzentriert und zur Kristallisation bei Raumtemperatur gelagert. Das Produkt kristallisiert als dunkelviolette, rhombische Kristalle, welche sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen (37.3 mg, 27.1 μmol, 71%).

¹H-NMR (600.1 MHz, C₆D₁₂): δ [ppm] = 1.23 – 1.31 (m, 108H, Sn₂(SiCH(CH₃)₂)₄ + Sn(SiCH(CH₃)₂)₂), 1.54 (sept, 12H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, Sn₂(SiCH(CH₃)₂)₄), 1.75 (sept, 6H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, Sn(SiCH(CH₃)₂)₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.9 MHz, C_6D_{12}): δ [ppm] = 15.6 ($\text{Sn}(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 16.7 ($\text{Sn}_2(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_4$), 20.0 ($\text{Sn}_2(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ oder $\text{Sn}(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 20.4 ($\text{Sn}_2(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ oder $\text{Sn}(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 20.8 ($\text{Sn}_2(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ oder $\text{Sn}(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 200.1 (S_2C).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (119.2 MHz, C_6D_{12}): δ [ppm] = 31.3 (s, $\text{Sn}_2(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_3)_4$), 39.7 (s, $\text{Sn}(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_3)_2$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (223.8 MHz, C_6D_{12}): δ [ppm] = -199.3 (s, $\text{Sn}_2(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_3)_4$), 111.7 (s, $\text{Sn}(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_3)_2$).

UV/Vis (*n*-Pentan, $c = 0.029 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$): λ [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]): 518 (15200), 299 (24400).

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{35}\text{H}_{126}\text{S}_2\text{Si}_6\text{Sn}_3 + \text{C}_5\text{H}_{12}$ (*n*-Pentan, co-kristallisiert):

C 49.75, H 9.60, S 4.43. Gefunden: C 49.63, H 9.52, S 4.44.

11.2.25 Synthese von NHC-Sn(TIPS)₂ (67)

In einem Schraubdeckelglas werden $\text{Sn}_2(\text{TIPS})_4$ (40.0 mg, 46.1 μmol , 1.0 $\text{\AA}\text{q}$) und 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (11.5 mg, 92.3 μmol , 2.0 $\text{\AA}\text{q}$) in Pentan (3 mL) gelöst. Direkt nach Zugabe des Lösungsmittels kommt es zu einem Farbumschlag von dunkelviolett nach blassgelb. Die erhaltene Lösung wird für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Diethylether (2.0 mL) gelöst. Die erhaltene Lösung wird aufkonzentriert und zur Kristallisation bei $-38 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach einem Tag kristallisiert das Produkt **67** als blassgelbe Kristalle, welche sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen (41.9 mg, 75.1 μmol , 81%).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_{12}): δ [ppm] = 1.06 (s, br, 18H, $\text{Sn}(\text{Si}(\text{CHCH}_3)_2)_2$), 1.15 (s, br, 18H, $\text{Sn}(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 1.20 – 1.30, m, 6H, $\text{Sn}(\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 2.13 (s, 6H, C-CH₃), 3.99 (s, 6H, N-CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_{12}): δ [ppm] = 8.6 (C-CH₃), 15.9 (Si-CHCH₃), 20.1 (Si-CHCH₃), 20.6 (Si-CHCH₃), 38.4 (N-CH₃), 124.9 (C-CH₃), 171.2 (N_2C).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_{12}): δ [ppm] = -110.0 (s).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.2 MHz, C_6D_{12}): δ [ppm] = -465.5 (s).

UV/Vis (*n*-Pentan, $c = 0.022 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$): λ [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]): 414 (3500), 249 (5600).

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Sn}$: C 53.85, H 9.76, N 5.02. Gefunden: C 54.03, H 8.93, N 5.04.

11.2.26 Synthese von (dppe)Pd(CS₂) (68)

Die Verbindung (dppe)Pd(CS₂) wird nach einer abgewandelten Literaturvorschrift dargestellt.^[206]

In einem Schlenkrohr wird (Ph₃P)₂Pd(CS₂) (272.1 mg, 385.0 μmol, 1.0 Äq.) in CS₂ (15 mL) suspendiert. In einem separaten Kolben wird dppe (0.16 g, 0.404 mmol, 1.1 Äq.) in CS₂ (7 mL) gelöst und langsam zur (Ph₃P)₂Pd(CS₂) Suspension zugetropft. Dabei löst sich der Feststoff auf und es entsteht eine dunkelorange Reaktionslösung. Die Reaktionslösung wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile bei vermindertem Druck entfernt. Der orangerote Rückstand wird in CS₂ (15 mL) suspendiert, die Suspension für 10 Minuten refluxiert, filtriert und bei -30 °C gelagert. Das Produkt kristallisiert als roter, kristalliner Feststoff (152.0 mg, 261.6 μmol, 68%).

¹H-NMR (300.1 MHz, THF-d₈): δ [ppm] = 7.82 – 7.80 (m, 8H, H_A), 7.37 – 7.29 (m, 12H, H_A), 2.47 (d, 4H, ²J_{HP} = 14.9 Hz, C₂H₄).

¹³C-udeft-NMR (75.5 MHz, THF-d₈): δ [ppm] = 133.9 (s, C_A), 131.3 (s, C_A), 129.6 (s, C_A), 26.7 (m, C₂H₄).

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, THF-d₈): δ [ppm] = 35.4 (s).

12 Anhang

12.1 Daten zur Kristallstrukturanalyse

Verbindung	22	25
Summenformel	$C_{84}H_{174}Si_6Sn_8$	$C_{81}H_{186}N_3Na_{1,5}Si_6Sn_8$
Molekulargewicht	2302.28	2354.86
Temperatur/K	150.00(10)	100
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	12.4020(2)	14.4803(19)
$b/\text{Å}$	24.7172(3)	14.9920(19)
$c/\text{Å}$	17.8059(3)	15.034(2)
$\alpha/^\circ$	90	63.881(4)
$\beta/^\circ$	109.470(2)	76.715(4)
$\gamma/^\circ$	90	68.940(4)
Volumen/ Å^3	5146.14(15)	2724.7(6)
Z	2	1
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.486	1.435
μ/mm^{-1}	16.101	1.909
F(000)	2324.0	1194.0
Kristallgröße/ mm^3	$0.162 \times 0.089 \times 0.028$	$0.107 \times 0.081 \times 0.023$
Strahlung	CuK α ($\lambda = 1.54184$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2Θ -Bereich/ $^\circ$	7.56 bis 148.998	3.676 bis 50
	$-15 \leq h \leq 15$	$-17 \leq h \leq 17$
Indexbereich	$-30 \leq k \leq 22$	$-17 \leq k \leq 17$
	$-22 \leq l \leq 22$	$-17 \leq l \leq 17$
Gesammelte Reflexe	82200	33739
Unabhängige Reflexe	10509 [$R_{\text{int}} = 0.1047$, $R_{\text{sigma}} = 0.0395$]	9583 [$R_{\text{int}} = 0.0731$, $R_{\text{sigma}} = 0.0705$]
Daten/Restriktionen/Parameter	10509/138/545	9583/42/469
Goodness-of-fit bei F^2	1.069	1.031
Finale R-Indexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0511$, $wR_2 = 0.1399$	$R_1 = 0.0526$, $wR_2 = 0.1263$
Finale R-Indexe [gesamte Daten]	$R_1 = 0.0570$, $wR_2 = 0.1441$	$R_1 = 0.0898$, $wR_2 = 0.1495$
Größte Spitze/Loch/ $e \text{ Å}^{-3}$	1.89/-2.13	1.97/-1.05

Verbindung	26	29
Summenformel	C ₁₀₂ H ₂₉₄ Si ₄₂ Sn ₈	C _{138.32} H _{351.39} K _{1.54} O _{9.26} Si ₄₂ Sn ₈
Molekulargewicht	3650.65	4353.08
Temperatur/K	273.15	150.00(10)
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
a/Å	20.2885(9)	18.2312(3)
b/Å	36.9630(16)	18.3618(3)
c/Å	27.7188(12)	21.8381(4)
α /°	90	65.684(2)
β /°	106.0950(10)	74.896(2)
γ /°	90	85.478(2)
Volumen/Å ³	19972.2(15)	6428.4(2)
Z	4	1
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.214	1.124
μ/mm^{-1}	1.267	1.021
F(000)	7576.0	2273.0
Kristallgröße/mm ³	0.199 × 0.183 × 0.042	0.073 × 0.059 × 0.026
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 Θ -Bereich/°	3.128 bis 49.5	3.82 bis 52.744
	-23 ≤ h ≤ 23	-22 ≤ h ≤ 22
Indexbereich	-43 ≤ k ≤ 43	-22 ≤ k ≤ 22
	-32 ≤ l ≤ 32	-27 ≤ l ≤ 27
Gesammelte Reflexe	328606	100653
Unabhängige Reflexe	34179 [R _{int} = 0.1199, R _{sigma} = 0.0547]	26290 [R _{int} = 0.0550, R _{sigma} = 0.0490]
Daten/Restriktionen/Parameter	34179/126/1442	26290/636/983
Goodness-of-fit bei F ²	1.056	1.030
Finale R-Indexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0583, wR ₂ = 0.1129	R ₁ = 0.0509, wR ₂ = 0.1298
Finale R-Indexe [gesamte Daten]	R ₁ = 0.0889, wR ₂ = 0.1341	R ₁ = 0.0749, wR ₂ = 0.1410
Größte Spitze/Loch/e Å ⁻³	1.94/-1.04	1.88/-0.92

Verbindung	30	33
Summenformel	C ₅₄ H ₁₆₂ Si ₂₄ Sn ₁₅	C ₅₄ H ₁₆₂ Si ₂₄ Sn _{14.25}
Molekulargewicht	3266.34	3177.32
Temperatur/K	150	99.78
Kristallsystem	trigonal	monoklin
Raumgruppe	R $\bar{3}$	P ₂ ₁ /c
a/Å	16.1997(5)	15.208(2)
b/Å	16.1997(5)	26.920(5)
c/Å	42.799(2)	16.415(2)
α /°	90	90
β /°	90	112.186(4)
γ /°	120	90
Volumen/Å ³	9727.0(8)	6222.7(16)
Z	3	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.673	1.696
μ/mm^{-1}	3.078	3.061
F(000)	4716.0	3069.0
Kristallgröße/mm ³	0.283 × 0.183 × 0.144	0.2 × 0.175 × 0.11
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 Θ -Bereich/°	4.788 bis 50.7	4.042 bis 52.742
	-16 ≤ h ≤ 19	-19 ≤ h ≤ 19
Indexbereich	-17 ≤ k ≤ 19	-33 ≤ k ≤ 33
	-51 ≤ l ≤ 51	-20 ≤ l ≤ 20
Gesammelte Reflexe	31002	102622
Unabhängige Reflexe	3962 [R _{int} = 0.0341, R _{sigma} = 0.0203]	12707 [R _{int} = 0.0328, R _{sigma} = 0.0153]
Daten/Restriktionen/Parameter	3962/0/150	12707/228/549
Goodness-of-fit bei F ²	1.053	1.444
Finale R-Indexe [I>=2 σ (I)]	R ₁ = 0.0386, wR ₂ = 0.1161	R ₁ = 0.0612, wR ₂ = 0.1494
Finale R-Indexe [gesamte Daten]	R ₁ = 0.0459, wR ₂ = 0.1256	R ₁ = 0.0630, wR ₂ = 0.1502
Größte Spitze/Loch/e Å ⁻³	2.00/-0.72	1.04/-1.10

Verbindung	34	44
Summenformel	C ₁₁₈ H ₂₅₄ K ₂ O ₂₂ Si ₆ Sn ₁₀	C ₃₆ H ₈₄ Si ₄ Sn ₂
Molekulargewicht	3458.84	866.77
Temperatur/K	100	100
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a/Å	15.780(2)	13.6900(7)
b/Å	16.022(2)	12.1819(6)
c/Å	17.235(2)	14.6770(8)
$\alpha/^\circ$	115.897(3)	90
$\beta/^\circ$	95.945(4)	108.9490(10)
$\gamma/^\circ$	96.482(4)	90
Volumen/Å ³	3837.5(10)	2315.0(2)
Z	1	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.497	1.243
μ/mm^{-1}	1.754	1.203
F(000)	1760.0	912.0
Kristallgröße/mm ³	0.334 × 0.223 × 0.176	0.206 × 0.187 × 0.068
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 Θ -Bereich/°	3.954 bis 49.118	4.448 bis 61.02
	-18 ≤ h ≤ 18	-19 ≤ h ≤ 19
Indexbereich	-18 ≤ k ≤ 18	-17 ≤ k ≤ 17
	-20 ≤ l ≤ 20	-20 ≤ l ≤ 20
Gesammelte Reflexe	66537	72125
Unabhängige Reflexe	12839 [R _{int} = 0.0724, R _{sigma} = 0.0518]	7051 [R _{int} = 0.0303, R _{sigma} = 0.0138]
Daten/Restriktionen/Parameter	12839/140/943	7051/0/202
Goodness-of-fit bei F ²	1.074	1.068
Finale R-Indexe [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0545, wR ₂ = 0.1413	R ₁ = 0.0174, wR ₂ = 0.0409
Finale R-Indexe [gesamte Daten]	R ₁ = 0.0776, wR ₂ = 0.1615	R ₁ = 0.0207, wR ₂ = 0.0430
Größte Spitze/Loch/e Å ⁻³	2.09/-0.93	0.68/-0.40

Verbindung	49	52
Summenformel	C ₃₉ NSi ₅ Sn ₂ H ₉₃	C ₄₂ H ₉₄ Si ₄ Sn ₂
Molekulargewicht	954.01	948.91
Temperatur/K	100(2)	199.99(10)
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a/Å	12.1541(2)	9.90080(10)
b/Å	12.6912(2)	11.85460(10)
c/Å	19.3701(3)	23.2244(2)
$\alpha/^\circ$	94.7080(10)	99.1020(10)
$\beta/^\circ$	102.8910(10)	93.2540(10)
$\gamma/^\circ$	115.8340(10)	107.3650(10)
Volumen/Å ³	2566.13(7)	2553.17(4)
Z	2	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.235	1.234
μ/mm^{-1}	1.114	1.097
F(000)	1008.0	1004.0
Kristallgröße/mm ³	0.31 × 0.26 × 0.25	0.229 × 0.203 × 0.111
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 Θ -Bereich/°	6.46 bis 54.992	4.336 bis 66
	-15 ≤ h ≤ 15	-15 ≤ h ≤ 15
Indexbereich	-16 ≤ k ≤ 16	-18 ≤ k ≤ 18
	-24 ≤ l ≤ 25	-35 ≤ l ≤ 35
Gesammelte Reflexe	44517	104131
Unabhängige Reflexe	11675 [R _{int} = 0.0259, R _{sigma} = 0.0220]	19230 [R _{int} = 0.0203, R _{sigma} = 0.0141]
Daten/Restriktionen/Parameter	11675/12/463	19230/0/445
Goodness-of-fit bei F ²	1.025	1.051
Finale R-Indexe [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0174, wR ₂ = 0.0430	R ₁ = 0.0215, wR ₂ = 0.0529
Finale R-Indexe [gesamte Daten]	R ₁ = 0.0195, wR ₂ = 0.0439	R ₁ = 0.0265, wR ₂ = 0.0553
Größte Spitze/Loch/e Å ⁻³	0.82/-0.42	0.92/-0.54

Verbindung	54	55
Summenformel	C ₃₆ H ₈₄ S ₂ Si ₄ Sn ₂	C ₃₆ H ₈₄ Se ₂ Si ₄ Sn ₂
Molekulargewicht	930.89	1024.69
Temperatur/K	100	100
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
a/Å	15.7140(4)	15.8108(5)
b/Å	13.4166(4)	13.5367(4)
c/Å	22.1109(6)	21.9614(7)
α/°	90	90
β/°	90	90
γ/°	90	90
Volumen/Å ³	4661.6(2)	4700.3(3)
Z	4	4
ρ _{calc} /g/cm ³	1.326	1.448
μ/mm ⁻¹	1.286	2.736
F(000)	1952.0	2096.0
Kristallgröße/mm ³	0.228 × 0.152 × 0.08	0.281 × 0.229 × 0.042
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ-Bereich/°	4.396 bis 60.996	4.374 bis 61.046
	-22 ≤ h ≤ 22	-22 ≤ h ≤ 22
Indexbereich	-19 ≤ k ≤ 19	-19 ≤ k ≤ 19
	-31 ≤ l ≤ 31	-31 ≤ l ≤ 31
Gesammelte Reflexe	162159	139962
Unabhängige Reflexe	7111 [R _{int} = 0.0396, R _{sigma} = 0.0121]	7186 [R _{int} = 0.0881, R _{sigma} = 0.0299]
Daten/Restriktionen/Parameter	7111/0/211	7186/0/211
Goodness-of-fit bei F ²	1.046	1.103
Finale R-Indexe [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0311, wR ₂ = 0.0778	R ₁ = 0.0289, wR ₂ = 0.0611
Finale R-Indexe [gesamte Daten]	R ₁ = 0.0354, wR ₂ = 0.0815	R ₁ = 0.0414, wR ₂ = 0.0662
Größte Spitze/Loch/e Å ⁻³	1.84/-0.64	1.25/-0.53

Verbindung	56	57
Summenformel	C ₃₆ H ₈₄ Si ₄ Sn ₂ Te ₂	C ₇₄ H ₁₆₈ S ₄ Si ₈ Sn ₄
Molekulargewicht	1121.97	1885.79
Temperatur/K	149.99(10)	100
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
a/Å	16.13020(10)	12.3205(11)
b/Å	13.81500(10)	12.9200(11)
c/Å	21.9654(2)	16.9960(15)
$\alpha/^\circ$	90	87.705(2)
$\beta/^\circ$	90	70.119(2)
$\gamma/^\circ$	90	70.852(2)
Volumen/Å ³	4894.74(6)	2395.6(4)
Z	4	1
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.523	1.307
μ/mm^{-1}	2.308	1.252
F(000)	2240.0	988.0
Kristallgröße/mm ³	0.181 × 0.159 × 0.039	0.178 × 0.062 × 0.043
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 Θ -Bereich/ $^\circ$	4.302 bis 72.636	4.046 bis 52.744
	-26 ≤ h ≤ 26	-15 ≤ h ≤ 15
Indexbereich	-23 ≤ k ≤ 23	-16 ≤ k ≤ 16
	-36 ≤ l ≤ 36	-21 ≤ l ≤ 21
Gesammelte Reflexe	171140	40613
Unabhängige Reflexe	11862 [$R_{\text{int}} = 0.0260$, $R_{\text{sigma}} = 0.0103$]	9775 [$R_{\text{int}} = 0.0827$, $R_{\text{sigma}} = 0.0700$]
Daten/Restriktionen/Parameter	11862/0/199	9775/0/431
Goodness-of-fit bei F ²	1.128	1.083
Finale R-Indexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0224$, $wR_2 = 0.0551$	$R_1 = 0.0605$, $wR_2 = 0.1428$
Finale R-Indexe [gesamte Daten]	$R_1 = 0.0290$, $wR_2 = 0.0587$	$R_1 = 0.0853$, $wR_2 = 0.1580$
Größte Spitze/Loch/e Å ⁻³	1.13/-0.41	3.65/-1.09

Verbindung	62	64
Summenformel	C ₅₅ H ₈₄ BF ₁₅ S ₂ Si ₄ Sn ₂	C ₇₄ H ₁₆₈ PdS ₄ Si ₈ Sn ₄
Molekulargewicht	1454.89	1992.19
Temperatur/K	120(2)	149.99(10)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>I2/a</i>
a/Å	13.2836(3)	24.5326(2)
b/Å	21.7744(5)	14.90050(10)
c/Å	22.2690(5)	29.7469(2)
α/°	90	90
β/°	93.2710(10)	117.4400(10)
γ/°	90	90
Volumen/Å ³	6430.6(3)	9650.54(14)
Z	4	4
ρ _{calc} /g/cm ³	1.503	1.371
μ/mm ⁻¹	0.994	11.606
F(000)	2968.0	4136.0
Kristallgröße/mm ³	0.31 × 0.28 × 0.25	0.149 × 0.101 × 0.069
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)	CuKα (λ = 1.54184)
2θ-Bereich/°	6.144 bis 62.15	6.696 bis 148.996
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 18, -31 ≤ k ≤ 23 -32 ≤ l ≤ 29	-29 ≤ h ≤ 3 -18 ≤ k ≤ 18 -37 ≤ l ≤ 37
Gesammelte Reflexe	153492	192324
Unabhängige Reflexe	20592 [R _{int} = 0.0703, R _{sigma} = 0.0811]	9877 [R _{int} = 0.0415, R _{sigma} = 0.0125]
Daten/Restriktionen/Parameter	20592/0/736	9877/0/436
Goodness-of-fit bei F ²	0.997	1.058
Finale R-Indexe [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0422, wR ₂ = 0.0572	R ₁ = 0.0162, wR ₂ = 0.0403
Finale R-Indexe [gesamte Daten]	R ₁ = 0.0853, wR ₂ = 0.0659	R ₁ = 0.0165, wR ₂ = 0.0404
Größte Spitze/Loch/e Å ⁻³	0.76/-0.98	0.46/-0.56

Verbindung	65	67
Summenformel	C ₅₅ H ₁₂₆ S ₂ Si ₆ Sn ₃	C ₂₅ N ₂ Si ₂ SnH ₅₄
Molekulargewicht	1376.28	557.57
Temperatur/K	100.08	100(2)
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a/Å	14.4112(6)	8.5508(2)
b/Å	15.3274(6)	10.9327(2)
c/Å	19.4710(8)	17.4744(3)
$\alpha/^\circ$	88.3490(10)	75.1800(10)
$\beta/^\circ$	86.4880(10)	80.2220(10)
$\gamma/^\circ$	61.9570(10)	74.2390(10)
Volumen/Å ³	3788.8(3)	1510.98(5)
Z	2	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.206	1.226
μ/mm^{-1}	1.159	0.939
F(000)	1444.0	592.0
Kristallgröße/mm ³	0.36 × 0.228 × 0.212	0.35 × 0.3 × 0.27
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 Θ -Bereich/ $^\circ$	3.206 bis 61.132	6.568 bis 56.588
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 20 -21 ≤ k ≤ 21 -27 ≤ l ≤ 27	-11 ≤ h ≤ 11 -14 ≤ k ≤ 14 -20 ≤ l ≤ 23
Gesammelte Reflexe	88096	59510
Unabhängige Reflexe	23173 [$R_{\text{int}} = 0.0216$, $R_{\text{sigma}} = 0.0198$]	7485 [$R_{\text{int}} = 0.0282$, $R_{\text{sigma}} = 0.0158$]
Daten/Restriktionen/Parameter	23173/417/764	7485/0/287
Goodness-of-fit bei F ²	1.031	1.062
Finale R-Indexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0512, wR2 = 0.1510	R1 = 0.0163, wR2 = 0.0409
Finale R-Indexe [gesamte Daten]	R1 = 0.0622, wR2 = 0.1648	R1 = 0.0178, wR2 = 0.0415
Größte Spitze/Loch/e Å ⁻³	1.90/-0.79	0.41/-0.21

Verbindung	60
Summenformel	$C_{72}H_{168}Si_8Sn_7$
Molekulargewicht	2089.60
Temperatur/K	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a/Å	14.5337(6)
b/Å	14.7801(6)
c/Å	26.2883(10)
$\alpha/^\circ$	95.7210(10)
$\beta/^\circ$	94.2590(10)
$\gamma/^\circ$	115.7220(10)
Volumen/Å ³	5018.4(3)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.383
μ/mm^{-1}	1.841
F(000)	2124.0
Kristallgröße/mm ³	$0.192 \times 0.142 \times 0.141$
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 Θ -Bereich/ $^\circ$	4.574 bis 54.206
	$-18 \leq h \leq 18$
Indexbereich	$-18 \leq k \leq 18$
	$-33 \leq l \leq 33$
Gesammelte Reflexe	159322
Unabhängige Reflexe	22092 [$R_{\text{int}} = 0.0654$, $R_{\text{sigma}} = 0.0364$]
Daten/Restriktionen/Parameter	22092/0/832
Goodness-of-fit bei F ²	1.070
Finale R-Indexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0297$, $wR_2 = 0.0753$
Finale R-Indexe [gesamte Daten]	$R_1 = 0.0335$, $wR_2 = 0.0777$
Größte Spitze/Loch/e Å ⁻³	1.10/-0.49

12.2 Daten zur EDX-Messung

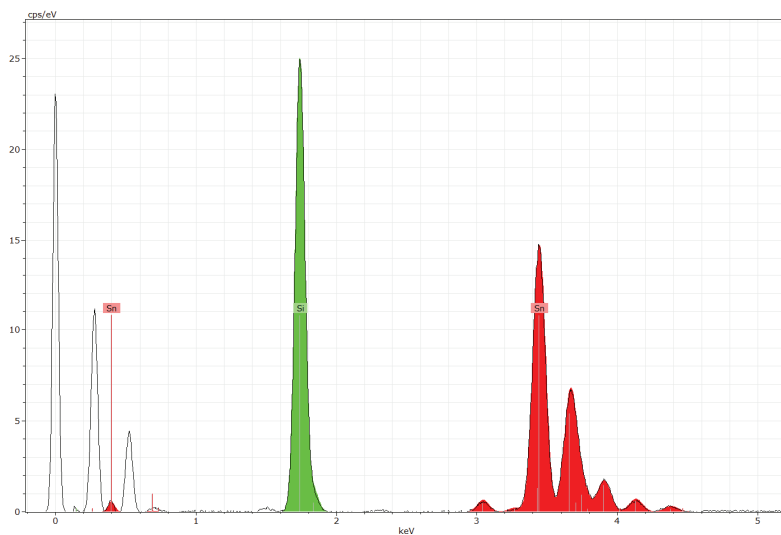


Abbildung 70: Spektrum der EDX-Messung von $\text{Sn}_{15}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6$ (**30**) an Messpunkt 18.

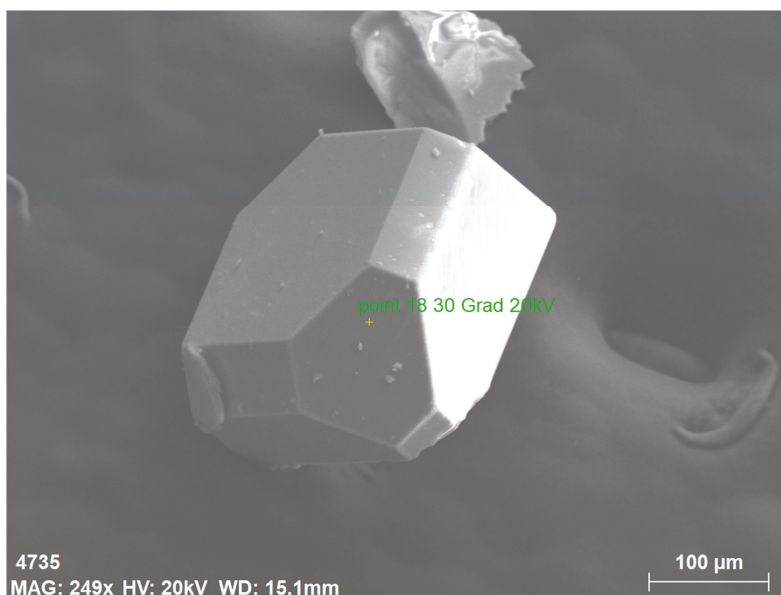


Abbildung 71: REM-Aufnahmen von **30**. Punkt 18 markiert die Position, an welcher die EDX-Messung durchgeführt wurde.

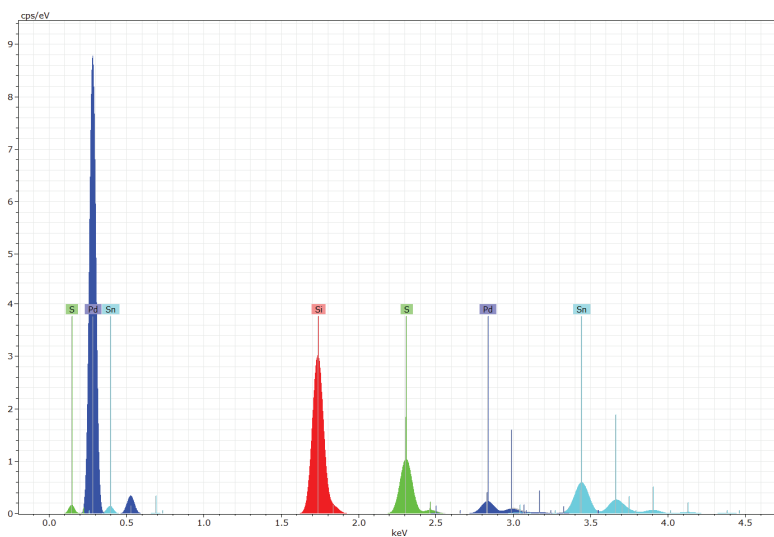


Abbildung 72: Spektrum der EDX-Messung von SHC-Pd(CS₂(SnTIPS₂)₂) (64) an Messpunkt 118.

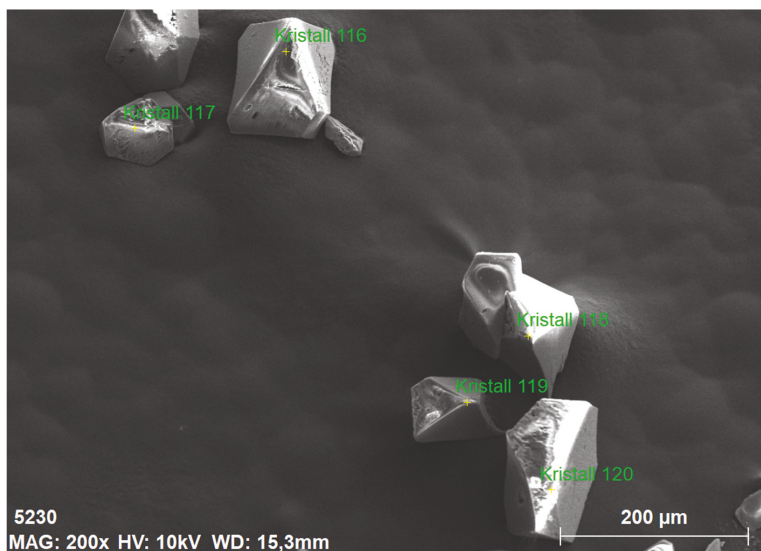


Abbildung 73: REM-Aufnahmen von 64. Punkt 118 markiert die Position, an welcher die EDX-Messung durchgeführt wurde.

12.3 Daten zu Absorptionsmessungen

12.3.1 Absorptionsspektrum von **64** gemessen in *n*-Pentan

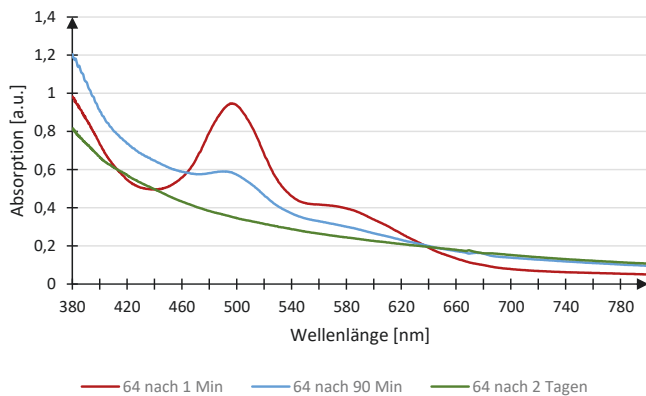


Abbildung 74: UV/Vis-Spektrum von SHC-Pd(CS₂(SnTIPS)₂) (**64**) gemessen in Pentan über einen Zeitraum von zwei Tagen.

12.4 Daten zu quantenchemischen Rechnungen

12.4.1 Berechnetes Absorptionsspektrum von **44A**

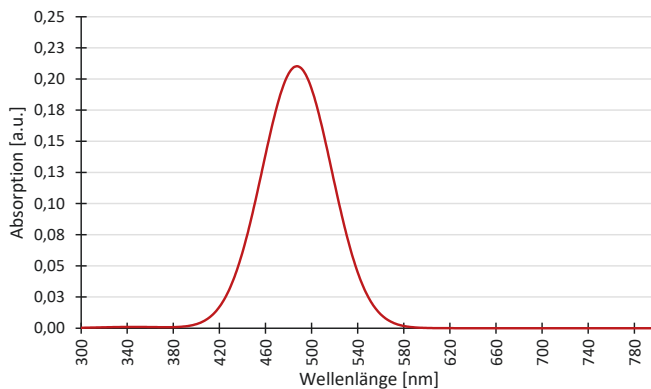


Abbildung 75: Berechnetes Absorptionsspektrum von Sn₂(TIPS)₄ **44A** (planar). Als zugrundeliegende wurden die Atomkoordinaten aus der Einkristallstrukturanalyse von **44** verwendet. Die Silizium- und Zinnatome wurden fixiert, um die planare Konformation beizubehalten. Die Geometrieoptimierung wurde ausschließlich für die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome durchgeführt.

12.4.2 Berechnetes Absorptionsspektrum von 44B

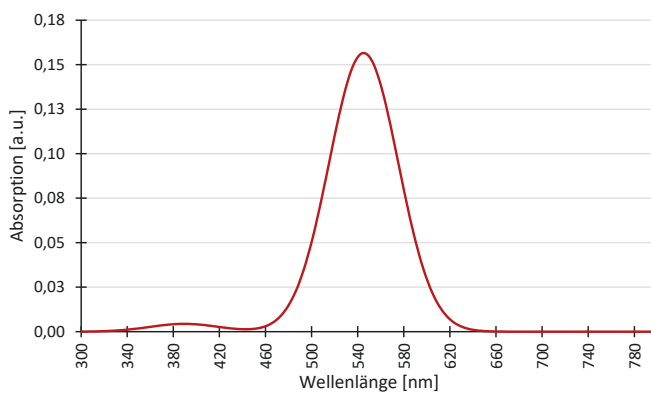


Abbildung 76: Berechnetes Absorptionsspektrum der Minimumstruktur von $\text{Sn}_2(\text{TIPS})_4$ 44B mit freier Geometricoptimierung.

12.4.3 Energiediagramm zum Mechanismus der Bildung von 49

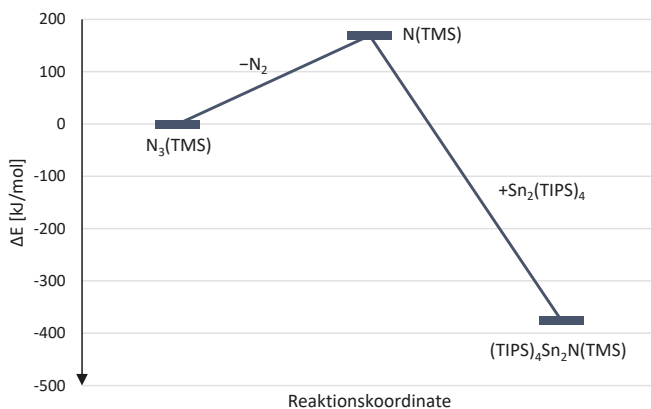


Abbildung 77: Berechnete Energien zum Mechanismus der Bildung von 49 nach Schema 20, 1.

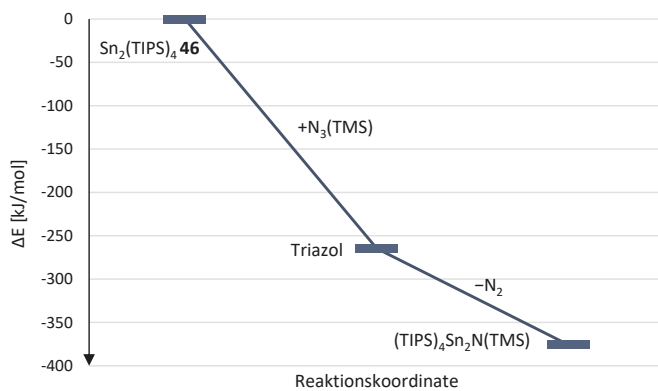


Abbildung 78: Berechnete Energien zum Mechanismus der Bildung von **49** nach **Schema 20, 2**.

12.5 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
°C	Grad Celcius
Å	Angström
a.u.	<i>arbitrary unit</i>
Äq	Äquivalente
Ar	Aromat
CGMT	Carter-Goddard-Malrieu-Trinquier-Modell
cm	Centimeter
cp	<i>cross-polarization</i>
d	Duplett
DFT	Dichtefunktionaltheorie
E	Element
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	et alii/et aliae
Et ₂ O	Diethylether
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
GGW	Gleichgewicht
GPa	Gigapascal
h	Stunde
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
Hyp	Hypersilyl
Hz	Herz
INEPT	<i>Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer</i>
<i>i</i> Pr	<i>Iso</i> -Propyl
K	Kelvin
kHz	Kilohertz
kJ	Kilojoule
LUMO	<i>Lowest Occupied Molecular Orbital</i>
M	Metall
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i>
mbar	Millibar
Me	Methyl
MeLi	Methylithium

Mes	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂
MHz	Megahertz
mL	Milliliter
mm	Millimeter
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
NSHC	<i>N,S</i> -heterozyklisches Carben
NXHC	<i>N,X</i> -heterozyklisches Carben
Ph	Phenyl
pm	Pikometer
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	<i>parts per million</i>
R	Rest
s	Sekunde
sept	Septett
SSHHC	<i>S,S</i> -heterozyklisches Carben
T	Temperatur
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
tmeda	Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl
Tol	Toluol
Tripp	Triisopropylphenyl
TTF	Tetrathiofulvalen
UDEFT	<i>Uniform Driven Equilibrium Fourier Transform</i>
vgl	vergleiche
Xant	Xanthen
λ	Lambda
μL	Mikroliter

12.6 Abbildungsverzeichnis

Nummer	Bezeichnung	Seite
1	Auswirkungen der Zinnpest auf Orgelpfeifen der Müllverstedt Orgel (1890).	3
2	Vergleich der Elementarzellen von grauem α -Zinn und weißem β -Zinn.	4
3	Partialdrücke der, im Reaktionssystem Sn + HBr, vorliegenden Verbindungen aufgetragen gegen die Temperatur.	7
4	Schematischer Aufbau der Co-Kondensationsapparatur.	8
5	Funktionsprinzip der Co-Kondensationsapparatur.	9
6	Auswahl an Verbindungen, welche von Sita <i>et al.</i> dargestellt und beschrieben wurden.	10
7	Molekülstruktur von 1 im Festkörper.	12
8	Links: Molekülstruktur von 2 im Festkörper. Rechts: Ausschnitt der fcc Struktur von Aluminium ^[43] mit angedeutetem Al ₇ -Clustermotiv.	13
9	Molekülstruktur von 3 und 8 im Festkörper.	17
10	Links: 12 (A) und 18 (B) repräsentativ für das Strukturmotiv der Sn ₉ und Sn ₁₀ Cluster. Rechts: Kalottenmodell von 18 (C) und 9 (D).	19
11	Molekülstruktur von 20 im Festkörper.	20
12	Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von [Au ₃ Sn ₁₈ (Hyp) ₈] ⁻ .	21
13	Molekülstruktur von 22 im Festkörper.	25
14	Molekülstruktur von 25 im Festkörper.	27
15	Molekülstruktur von 26 im Festkörper.	29
16	Links: Bekanntes Substitutionsmuster von Clustern des Typs Sn ₈ R ₆ . Rechts: „ungewöhnliches“ Substitutionsmuster des neuen, metalloiden Cluster 26 .	31
17	Molekülstruktur von 29 im Festkörper.	32
18	Unterschiedlicher Grad der Verzerrung in Abhängigkeit der Ladung und des Substitutionsmusters der metalloiden Cluster 26 , 27 und 28 .	34
19	Darstellung metalloider Sn ₈ -Cluster mittels Co-Kondensationstechnik.	35
20	Molekülstruktur von 30 im Festkörper.	38
21	¹ H-NMR-Spektrum von 28 , gemessen bei 600 MHz in Toluol-d ₈ (+).	40
22	Molekülstruktur von 33 im Festkörper.	41
23	Vergleich der Struktur motive in den metalloiden Clustern 32 und 35 .	42
24	Simulierte Spektren für 30 (rot) und 33 (grün). In blau das gemessene Spektrum der untersuchten Kristalle.	43
25	Ausschnitt aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen zu 30 .	44
26	Molekülstruktur von 34 im Festkörper.	45
27	Berechnetes HOMO der Verbindung 34 (BP86/def-SV(P)).	46
28	Vergleich des rhombischen Sn ₄ Motivs zwischen 34 (links) und 35 (rechts).	47
29	Durch die Reduktion dargestellte Clusterverbindungen des Elements Zinn.	49

30	Kinetische (A) und thermodynamische Stabilisierung (B) von Stannylenen.	50
31	Bildung der Doppelbindung im Kohlenstoff (links) und den höheren Homologen (rechts).	52
32	Vergleich unterschiedlicher Koordinationsmodi bekannter Sn–Sn-Doppelbindungen.	52
33	Molekülstruktur von 44 im Festkörper.	56
34	Absorptionsspektrum von 44 in Pentan.	58
35	Berechnete Übergänge für die <i>trans-bent</i> Struktur von 44 .	59
36	¹¹⁹ Sn-Mößbauer-Spektrum von 44 , gemessen bei 78 K (oben) und 6 K (unten).	60
37	Molekülstruktur von 49 im Festkörper.	63
38	Molekülstruktur von 52 im Festkörper.	65
39	Molekülstruktur von 54 im Festkörper.	67
40	Drei isostrukturelle Verbindungen 54 , 55 und 56 beim Umsatz mit den Chalkogenen E (E = S, Se, Te).	68
41	Molekülstruktur von 57 im Festkörper.	71
42	Vergleich der Anordnung der Fünfringe in 57 (links) und 58 (rechts).	72
43	Verwandtschaft des Strukturmotives von 57 zu Fulvalenen und Tetrathiafulvalenen (TTF).	73
44	Molekülstruktur von 60 im Festkörper.	76
45	Zusammenhang der Struktur motive Prisman-Cunabulan-Cuban.	77
46	Übersicht der Reaktivitäten des Distannens 44 .	79
47	Unterschiede zwischen NHC, NXHC und XXHC basierend auf dem Imidazol Gerüst.	81
48	Molekülstruktur von 62 im Festkörper.	83
49	Molekülstruktur von 64 im Festkörper.	87
50	Abschätzung der Energien des postulierten Mechanismus zur Bildung von 64 .	88
51	Molekülstruktur im Festkörper des Abbauproduktes von 63 in THF.	90
52	Molekülstruktur von 65 im Festkörper.	91
53	Unterscheidung der unterschiedlichen Doppelbindungsmodi bei Stannaethenen.	92
54	Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von 67 .	93
55	Bildliche Darstellung des NHC stabilisierten Stannylens über die Grenzorbitale.	94
56	Berechnete HOMO-, LUMO- und LUMO+3-Grenzorbitale und die zugehörigen Energien für das freie NHC (66 , links) sowie das freie SHC (59 , rechts).	95
57	Absorptionsspektrum der Verbindung 65 gemessen in Pentan.	96
58	Berechnetes Absorptionsspektrum für Stannaethen 65 .	97
59	Absorptionsspektrum der Verbindung 67 gemessen in Pentan.	97

60	Berechnetes Absorptionsspektrum für das NHC-Stannylen-Addukt 67 .	98
61	Berechnete HOMO- und LUMO-Energien für die Modellverbindungen I-V sowie für das SHC 59 (R = TIPS).	100
62	Berechnete Energien für HOMO und LUMO der Modellverbindungen Si-SHC , Ge-SHC sowie Sn-SHC (R = TIPS).	101
63	Links: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von 68 . Rechts: ^{31}P -NMR Spektrum von 68 bei Raumtemperatur und $-90\text{ }^\circ\text{C}$.	102
64	^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 68 mit 44 nach einem Tag (oben) und 15 Minuten (unten).	103
65	Unterschiedliche Sn_8R_6 -Cluster am Beispiel von 24 (links), 22 (Mitte) und 26 (rechts).	108
66	Die metalloiden Cluster 30 (links), 33 (Mitte) und 34 (rechts), welche über die reduktive Kupplung oder Eliminierung erhalten wurden.	108
67	Das Distannen 44 und dessen Folgeprodukte.	109
68	Pd-Komplex 64 als Beispiel für einen SHC-Metall-Komplex.	110
69	Unterschiedliche optische Eigenschaften der Verbindungen NHC-Sn(TIPS) $_2$ (67) und SHC-Sn(TIPS) $_2$ (65).	111
70	Spektrum der EDX-Messung von 30 . Messpunkt 18.	139
71	REM-Aufnahmen von 30 .	139
72	Spektrum der EDX-Messung von 64 . Messpunkt 118.	140
73	REM-Aufnahmen von 64 .	140
74	UV/Vis-Spektrum von 64 gemessen in Pentan über einen Zeitraum von zwei Tagen.	141
75	Berechnetes Absorptionsspektrum von 44A .	141
76	Berechnetes Absorptionsspektrum von 44B mit freier Geometrieoptimierung.	142
77	Berechnete Energien zum Mechanismus der Bildung von 49 nach Schema 20 , 1.	142
78	Berechnete Energien zum Mechanismus der Bildung von 49 nach Schema 20 , 2.	143

12.7 Tabellenverzeichnis

Nummer	Bezeichnung	Seite
1	Vergleich der Bindungslängen- und Winkel in $[\text{Sn}_8\text{R}_6]^x$ ($x = 0, 1-, 2-$, $\text{R} = \text{Si}^i\text{Bu}_3$, $\text{Si}^* = \text{Si}(\text{TMS})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{TMS})_3$).	34
2	Ergebnisse der EDX-Untersuchung der Kristalle von 30 an Messpunkt 18 (Anhang 12.2, Abbildung 70 , Abbildung 71). Gemessen bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und einem Neigungswinkel von 30°.	38
3	Vergleich der experimentellen Übergänge mit den berechneten Übergängen für A (für die <i>trans-bent-Struktur</i>) und B (für die forcierte planare Struktur).	59
4	Fitting-Parameter für 44 bei 78 K und 6 K: δ = Isomerenshift, ΔEQ = Quadrupolaufspaltung, Γ = experimentelle Linienbreite, Flächenverhältnis = $\Lambda 21$, Linienbreitenverhältnis = $W 21$. Parameter markiert mit einem „*“ werden während des Fitting-Prozesses konstant gehalten.	61
5	Vergleich der interatomaren Abstände und Sn–E–Sn-Winkel für E = S, Se und Te.	69
6	Ergebnisse der EDX-Untersuchung der Kristalle von 64 an Messpunkt 118 (Anhang 12.2, Abbildung 72 , Abbildung 73). Gemessen bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und einem Neigungswinkel von 30°.	86

12.8 Erklärung zur geteilten Erstautorenschaft

„*Synthesis and Investigation of a Soluble Distannene with no Trans-Bent Angle or Twisting in the Solid-State*“

Roman Kimmich, Ralf H. Kern, Markus Strienz, Aylin Koldemir, Klaus Eichele, Rainer Pöttgen, Lars Wesemann, Andreas Schnepf, *Chem. Eur. J.* **2024**, e202400209.

Bei dieser Arbeit handelt es sich um ein Gemeinschaftsprojekt von Roman Kimmich und Ralf H. Kern.

Roman Kimmich war verantwortlich für die Synthese der Ausgangsverbindung, die Untersuchung der Folgechemie, das Messen der Festkörperstrukturen und die Erstellung und Überarbeitung des Skripts. Ralf H. Kern war mitverantwortlich für die Untersuchung der Folgechemie, die Erhebung der analytischen Daten sowie die Korrektur und Überarbeitung des Skripts. Markus Strienz war verantwortlich für die quantenchemischen Rechnungen, Claudio Schrenk für die Lösung der Festkörperstrukturen, Aylin Koldemir für die Mößbauer-Messungen sowie den Textbaustein zu den Messungen, Rainer Pöttgen für die Korrektur des Textbausteins und Klaus Eichele für die Festkörper-NMR-Untersuchungen. Prof. Dr. Lars Wesemann sowie Prof. Dr. Andreas Schnepf betreuten das Projekt und waren mitverantwortlich bei der Überarbeitung des Skripts. Geschätzter Anteil der Erstautorenschaft: ~50%

„*Capture of an in situ Formed Distanna-S-Heterocyclic Carbene*“

Roman Kimmich, Ralf H. Kern, Markus Strienz, Hartmut Schubert, Claudio Schrenk, Klaus Eichele, Lars Wesemann, Andreas Schnepf, *Inorg. Chem.* **2025**, *64*, 6793-6804.

Bei dieser Arbeit handelt es sich um ein Gemeinschaftsprojekt von Roman Kimmich und Ralf H. Kern.

Roman Kimmich war verantwortlich für die Synthese der Ausgangsverbindung, die Untersuchung der Folgechemie, das Messen der Festkörperstrukturen und die Erstellung und Überarbeitung des Skripts. Ralf H. Kern war mitverantwortlich für die Untersuchung der Folgechemie, die Erhebung der analytischen Daten sowie die Korrektur und Überarbeitung des Skripts. Markus Strienz war verantwortlich für die quantenchemischen Rechnungen, Claudio Schrenk und Hartmut Schubert für die Lösung der Festkörperstrukturen und Klaus Eichele für die Festkörper-NMR-Untersuchungen. Prof. Dr. Lars Wesemann sowie Prof. Dr. Andreas Schnepf betreuten das Projekt und waren mitverantwortlich bei der Überarbeitung des Skripts. Geschätzter Anteil der Erstautorenschaft: ~50%

12.9 Literaturverzeichnis

- [1] M. Radivojević, T. Rehren, J. K. Cvetković, M. Jovanović, *Archaeotechnology: Studying technology from prehistory to the Middle Ages* **2014**, 235-256.
- [2] M. Radivojević, T. Rehren, J. K. Cvetković, M. Jovanović, J. P. Northover, *Antiquity* **2013**, *87*, 1030-1045.
- [3] M. Radivojević, B. W. Roberts, E. Pernicka, Z. Stos-Gale, M. Martínón-Torres, T. Rehren, P. Bray, D. Brandherm, J. Ling, J. Mei, H. Vandkilde, K. Kristiansen, S. J. Shennan, C. Broodbank, *J. Archaeol. Res.* **2019**, *27*, 131-185.
- [4] H. Sicius, *Handbuch der chemischen Elemente* Springer Spektrum Berlin, **2023**.
- [5] J. A. Charles, *Antiquity* **1975**, *49*, 19-24.
- [6] R. L. Davies, *Information Sources in Metallic Materials* **1989**, 151.
- [7] Z. Su, Y. Zhang, B. Liu, M. Lu, G. Li, T. Jiang, *JOM* **2017**, *69*, 2364-2372.
- [8] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, **2022**.
- [9] B. Barry, in *Encyclopedia Britannica*, **25th April, 2017**.
- [10] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, **2008**.
- [11] A. Eckert, *Mater. Corros.* **2008**, *59*, 254-260.
- [12] T. F. Fässler, C. Kronseder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1571-1575.
- [13] M. J. P. Musgrave, *Proc. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* **1963**, *272*, 503-528.
- [14] N. Oehl, G. Schmuelling, M. Knipper, R. Kloepsch, T. Placke, J. Kolny-Olesiak, T. Plaggenborg, M. Winter, J. Parisi, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 8500-8504.
- [15] R. Wyckoff, *Crystal Structures*, Interscience Publishers, New York **1963**, 7e83.
- [16] G. Zeng, S. D. McDonald, Q. Gu, S. Matsumura, K. Nogita, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 5767-5773.
- [17] C. Chiavari, C. Martini, G. Poli, D. Prandstraller, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 1819-1826.
- [18] A. M. Molodets, S. S. Nabatov, *High Temp.* **2000**, *38*, 715-721.
- [19] S. Desgreniers, Y. K. Vohra, A. L. Ruoff, *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 10359-10361.

- [20] A. F. Holleman, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, De Gruyter, **2019**.
- [21] H. Reuter, R. Pawlak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 925-929.
- [22] P. Brand, H. Sackmann, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 446-451.
- [23] R. G. Dickinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 958-962.
- [24] R. Hoppe, W. Dähne, *Die Naturwissenschaften* **1962**, *49*, 254-255.
- [25] M. Bork, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1557-1563.
- [26] J. Van den Berg, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 1002-1003.
- [27] R. Howie, W. Moser, I. Trevena, *Acta Crystallogr. B* **1972**, *28*, 2965-2971.
- [28] R. C. McDonald, H. H. Hau, K. Eriks, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 762-765.
- [29] K. Balasubramanian, *J. Mol. Spectrosc.* **1988**, *132*, 280-283.
- [30] C. Schrenk, R. Köppe, I. Schellenberg, R. Pöttgen, A. Schnepf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1541-1548.
- [31] A. Schnepf, R. Köppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2914-2918.
- [32] A. Pacher, C. Schrenk, A. Schnepf, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 941-944.
- [33] M. Knudsen, *Ann. Phys.* **1909**, *336*, 205-229.
- [34] C. Schrenk, Dissertation, Karlsruhe (TH) **2008**.
- [35] L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6454-6456.
- [36] L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7024-7029.
- [37] L. R. Sita, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 191-197.
- [38] L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3769-3770.
- [39] L. R. Sita, I. Kinoshita, *Organometallics* **1990**, *9*, 2865-2867.
- [40] P. E. Eaton, T. W. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3157-3158.
- [41] F. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, *20*, 389-401.
- [42] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379-381.
- [43] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2926-2928.

- [44] W. P. Davey, *Phys. Rev.* **1925**, *25*, 753-761.
- [45] A. Schnepf, G. Stösser, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9178-9181.
- [46] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3532-3554.
- [47] R. Kimmich, A. Schnepf, *Dalton Trans.* **2024**, *53*, 17429-17436.
- [48] M. McPartlin, R. Mason, L. Malatesta, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 334-334.
- [49] N. Wiberg, H.-W. Lemer, S. Wagner, H. Nöth, T. Seifert, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 877-880.
- [50] Z. Zhu, M. Brynda, R. J. Wright, R. C. Fischer, W. A. Merrill, E. Rivard, R. Wolf, J. C. Fettinger, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10847-10857.
- [51] T. Chu, G. I. Nikonov, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 3608-3680.
- [52] R. Bashkurov, Y. Kratish, N. Fridman, D. Bravo-Zhivotovskii, Y. Apeloig, *Angew Chem Int Ed Engl* **2021**, *60*, 2898-2902.
- [53] A. Schnepf, R. Köppe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 911-913.
- [54] A. Schnepf, C. Drost, *Dalton Trans.* **2005**, 3277.
- [55] B. E. Eichler, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 818-819.
- [56] H. Li, W. Chen, F. Wang, Q. Sun, Z. X. Guo, Y. Jia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 1831-1836.
- [57] A. Lechtken, N. Drebov, R. Ahlrichs, M. M. Kappes, D. Schooss, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 211102.
- [58] C. Schrenk, F. Winter, R. Pöttgen, A. Schnepf, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2992-2997.
- [59] C. Schrenk, B. Gerke, R. Pöttgen, A. Clayborne, A. Schnepf, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8222-8228.
- [60] C. Schrenk, M. Neumaier, A. Schnepf, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3989-3995.
- [61] C. Schrenk, F. Winter, R. Pöttgen, A. Schnepf, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8583-8588.
- [62] C. Schrenk, A. Schnepf, *Main Group Met. Chem.* **2013**, *36*, 161-167.
- [63] R. Kimmich, C. Schrenk, A. Schnepf, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 16013-16020.
- [64] M. Binder, C. Schrenk, T. Block, R. Pöttgen, A. Schnepf, *Molecules* **2018**, *23*, 1022.
- [65] C. Schrenk, J. Helmlinger, A. Schnepf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 589-593.

- [66] C. Schrenk, I. Schellenberg, R. Pöttgen, A. Schnepf, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1872-1876.
- [67] M. I. Binder, Dissertation, Tübingen **2019**.
- [68] M. Binder, C. Schrenk, A. Schnepf, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 12148-12151.
- [69] N. Wiberg, H. W. Lerner, H. Nöth, W. Ponikvar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1103-1105.
- [70] F. Henke, C. Schenk, A. Schnepf, *Dalton Trans.* **2009**, 42, 9141-9145.
- [71] C. Schenk, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5314-5316.
- [72] F. S. Geitner, T. F. Fässler, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 15218-15227.
- [73] O. Kysliak, C. Schrenk, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 3216-3219.
- [74] C. Gienger, C. Schrenk, A. Schnepf, S. V. Klementyeva, *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 20248-20252.
- [75] M. Binder, C. Schrenk, T. Block, R. Pöttgen, A. Schnepf, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 11314-11317.
- [76] R. Kimmich, Masterarbeit, Tübingen **2021**.
- [77] J. Baumgartner, R. Fischer, J. Fischer, A. Wallner, C. Marschner, U. Flörke, *Organometallics* **2005**, 24, 6450-6457.
- [78] P. Pyykkö, *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119, 2326-2337.
- [79] C. Mechtler, C. Marschner, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7777-7778.
- [80] O. Kysliak, A. Schnepf, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 2404-2408.
- [81] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5623-5625.
- [82] R. Wyckoff, *American Mineralogist Crystal Structure Database* **1963**, 2.
- [83] M. Brynda, R. Herber, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. Nowik, P. P. Power, A. V. Protchenko, A. Růžicka, J. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4333-4337.
- [84] J. Wiederkehr, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 12282-12285.
- [85] T. Fukawa, V. Y. Lee, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11758-11759.
- [86] V. Y. Lee, T. Fukawa, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, B. L. Tumanskii, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11643-11651.
- [87] C. Jones, A. Sidiropoulos, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9855-9857.

- [88] C. R. Stennett, M. Bursch, J. C. Fettinger, S. Grimme, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 21478-21483.
- [89] W. Zou, M. Bursch, K. L. Mears, C. R. Stennett, P. Yu, J. C. Fettinger, S. Grimme, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*.
- [90] M. Walewska, J. Hlina, W. Gaderbauer, H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 1304-1313.
- [91] N. Wiberg, H. W. Lerner, S. K. Vasisht, S. Wagner, K. Karaghiosoff, H. Nöth, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1211-1218.
- [92] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479-3511.
- [93] C. Eaborn, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, D. Patel, J. D. Smith, S. Zhang, *Organometallics* **2000**, *19*, 49-53.
- [94] U. Lay, H. Pritzkow, H. Grützmacher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 260-262.
- [95] M. Weidenbruch, J. Schlaefke, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1846-1848.
- [96] D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 895-896.
- [97] S. M. Mansell, R. H. Herber, I. Nowik, D. H. Ross, C. A. Russell, D. F. Wass, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2252-2263.
- [98] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 75-80.
- [99] H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494-494.
- [100] H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2389-2393.
- [101] M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 317.
- [102] C. Schrenk, A. Schnepf, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6756.
- [103] M. Stürmann, W. Saak, K. W. Klinkhammer, M. Weidenbruch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1955-1956.
- [104] J. Henning, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12869-12873.
- [105] P. P. Power, *Organometallics* **2020**, *39*, 4127-4138.
- [106] F. Hanusch, L. Groll, S. Inoue, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 2001-2015.

- [107] J.-D. Guo, D. J. Liptrot, S. Nagase, P. P. Power, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6235-6244.
- [108] M. Weidenbruch, H. Kilian, K. Peters, H. G. V. Schnering, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 983-985.
- [109] H. Lei, J. C. Fettingler, P. P. Power, *Organometallics* **2010**, *29*, 5585-5590.
- [110] A. Caise, A. E. Crumpton, P. Vasko, J. Hicks, C. McManus, N. H. Rees, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202114926.
- [111] V. Y. Lee, *CheM* **2012**, *2*, 35-46.
- [112] E. A. Carter, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 998-1001.
- [113] G. Trinquier, J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303-5315.
- [114] J. P. Malrieu, G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5916-5921.
- [115] R. Bashkurov, N. Fridman, D. Bravo-Zhivotovskii, Y. Apeloig, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302678.
- [116] R. Kimmich, R. H. Kern, M. Strienz, A. Koldemir, K. Eichele, R. Pöttgen, L. Wesemann, A. Schnepf, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202400209.
- [117] R. Kimmich, R. H. Kern, M. Strienz, H. Schubert, C. Schrenk, K. Eichele, L. Wesemann, A. Schnepf, *Inorg. Chem.* **2025**, *64*, 6793-6804.
- [118] R. H. Kern, Dissertation, Tübingen **2025**.
- [119] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 261.
- [120] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [121] K. Eichkorn, O. Treutler, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283-290.
- [122] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [123] C. Steffen, K. Thomas, U. Huniar, A. Hellweg, O. Rubner, A. Schroer, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 2967-2970.
- [124] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346-354.
- [125] S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6390-6391.

- [126] K. W. Zilm, G. A. Lawless, R. M. Merrill, J. M. Millar, G. G. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7236-7238.
- [127] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3570-3582.
- [128] C. Ehrhardt, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1985**, *68*, 231-245.
- [129] V. Goldanskii, S. Karyagin, *Phys. Status Solidi B.* **1975**, *68*, 693-702.
- [130] M. Bigwood, P. Corvan, J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7643-7646.
- [131] N. N. Greenwood, *Mössbauer spectroscopy*, Springer Science & Business Media, **2012**.
- [132] J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, J. D. Donaldson, J. Silvet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2286-2290.
- [133] J. Henoach, A. Auch, F. Diab, K. Eichele, H. Schubert, P. Sirsch, T. Block, R. Pöttgen, L. Wesemann, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 4135-4145.
- [134] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1017-1018.
- [135] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982-9985.
- [136] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170.
- [137] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [138] Paul Winkler, Modulpraktikum, Tübingen **2023**.
- [139] K. Jurkschat, S. Van Dreumel, G. Dyson, D. Dakternieks, T. J. Bastow, M. E. Smith, M. Dräger, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2747-2755.
- [140] B. Mairychová, L. Dostál, A. Růžička, M. Fulem, K. Růžička, A. Lyčka, R. Jambor, *Organometallics* **2011**, *30*, 5904-5910.
- [141] Z. Padělková, I. Císařová, M. S. Nechaev, A. Růžička, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2871-2874.
- [142] J. J. Schneider, J. Hagen, O. Heinemann, J. Bruckmann, C. Krüger, *Thin Solid Films* **1997**, *304*, 144-148.
- [143] H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt, R. Zimmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 547-548.
- [144] Y. Matsuhashi, N. Tokitoh, R. Okazaki, M. Goto, *Organometallics* **1993**, *12*, 2573-2583.
- [145] N. Tokitoh, Y. Matsuhashi, M. Goto, R. Okazaki, *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 1595-1598.

- [146] Z. Padělková, M. S. Nechaev, Z. Černošek, J. Brus, A. Růžička, *Organometallics* **2008**, *27*, 5303-5308.
- [147] P. P. Power, *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 488-493.
- [148] T. Kosai, T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18146-18149.
- [149] D. Wendel, T. Szilvási, D. Henschel, P. J. Altmann, C. Jandl, S. Inoue, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14575-14579.
- [150] D. Wendel, T. Szilvási, C. Jandl, S. Inoue, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9156-9159.
- [151] G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12232-12233.
- [152] T. Sasamori, T. Sugahara, T. Agou, K. Sugamata, J.-D. Guo, S. Nagase, N. Tokitoh, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5526-5530.
- [153] S. Wang, T. J. Sherbow, L. A. Berben, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 590-593.
- [154] Y. Peng, M. Brynda, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, E. Rivard, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2008**, 6042.
- [155] U. Hermann, M. Schürmann, F. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *585*, 211-214.
- [156] H. Puff, A. Bongartz, W. Schuh, R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *248*, 61-72.
- [157] N. Wiberg, W. Niedermayer, K. Polborn, P. Mayer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2730-2739.
- [158] D. L. Coffen, J. Q. Chambers, D. R. Williams, P. Garrett, N. Canfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2258-2268.
- [159] A. Escher, W. Rutsch, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1644-1654.
- [160] F. Wudl, D. Wobschall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 670-672.
- [161] M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891-4946.
- [162] V. Franzen, H. I. Joschek, *Liebigs Ann.* **1960**, *633*, 7-13.
- [163] N. Akasaka, S. Ishida, T. Iwamoto, *Inorganics* **2018**, *6*, 107.
- [164] Anja Boborzi, Modulpraktikum, Tübingen **2023**.
- [165] L. R. Sita, I. Kinoshita, *Organometallics* **1990**, *9*, 2865-2867.
- [166] V. Nair, S. Bindu, V. Sreekumar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5130-5135.

- [167] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485-496.
- [168] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- [169] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309.
- [170] D. Zhang, G. Zi, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1898-1921.
- [171] S. Bellemin-Laponnaz, S. Dagorne, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8747-8774.
- [172] S. J. Hock, L.-A. Schaper, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5073.
- [173] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.
- [174] F. Glorius, S. Bellemin-Laponnaz, *N-heterocyclic carbenes in transition metal catalysis*, Springer Science & Business Media, **2007**.
- [175] C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247-2273.
- [176] K. Hirai, T. Itoh, H. Tomioka, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3275-3332.
- [177] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann.* **1997**, *1997*, 365-374.
- [178] S. W. Chien, S. K. Yen, T. S. A. Hor, *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 727-741.
- [179] H. Nikawa, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, T. Wakahara, G. M. A. Rahman, T. Akasaka, Y. Maeda, M. T. H. Liu, A. Meguro, S. Kyushin, H. Matsumoto, N. Mizorogi, S. Nagase, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7739-7742.
- [180] M. Kako, Y. Arikawa, S. Kanzawa, M. Yamada, Y. Maeda, M. Furukawa, T. Akasaka, *Helv. Chim. Acta* **2019**, *102*, e1900064.
- [181] M. F. Ibad, P. Langer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 21016-21027.
- [182] G. Kundu, S. Pahar, S. Tothadi, S. S. Sen, *Organometallics* **2020**, *39*, 4696-4703.
- [183] M. M. Singh, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2691-2698.
- [184] R. A. Pickering, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2977-2983.
- [185] J. Amaudrut, J. Sala-Pala, J. E. Guerschais, R. Mercier, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 61-80.
- [186] H. Le Bozec, P. H. Dixneuf, R. D. Adams, *Organometallics* **1984**, *3*, 1919-1921.
- [187] H. Le Bozec, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1462-1463.
- [188] H. Le Bozec, A. Gorgues, P. H. Dixneuf, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2486-2489.

- [189] J. Y. Le Marouille, C. Lelay, A. Benoit, D. Grandjean, D. Touchard, H. Le Bozec, P. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 133-142.
- [190] M. Baird, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 865-872.
- [191] L. González-Sebastián, D. Morales-Morales, *J. Organomet. Chem.* **2019**, *893*, 39-51.
- [192] A. C. F. Caires, *Anti-Cancer Agents Med. Chem.* **2007**, *7*, 484-491.
- [193] X. Chen, K. M. Engle, D. H. Wang, J. Q. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094-5115.
- [194] A. Fatah, R. El Ayoubi, H. Gornitzka, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 2007-2013.
- [195] Y. Mizuhata, N. Takeda, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Commun.* **2005**, 5876.
- [196] M. Stürmann, W. Saak, M. Weidenbruch, A. Berndt, D. Scheschkewitz, *Heteroat. Chem.* **1999**, *10*, 554-558.
- [197] M. Weidenbruch, H. Kilian, M. Stürmann, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, D. Steiner, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 255-257.
- [198] H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 546-548.
- [199] J. Bykowski, J. Sinclair, J. Trach, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 1602-1607.
- [200] C. Müller, J. Warken, V. Huch, B. Morgenstern, I. A. Bischoff, M. Zimmer, A. Schäfer, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 6500-6510.
- [201] S. Danés, C. Müller, L. Wirtz, V. Huch, T. Block, R. Pöttgen, A. Schäfer, D. M. Andrada, *Organometallics* **2020**, *39*, 516-527.
- [202] L. Wirtz, M. Jourdain, V. Huch, M. Zimmer, A. Schäfer, *ACS Omega* **2019**, *4*, 18355-18360.
- [203] C. Müller, A. Stahlich, L. Wirtz, C. Gretsche, V. Huch, A. Schäfer, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 8050-8053.
- [204] N. Katir, D. Matioszek, S. Ladeira, J. Escudié, A. Castel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5352-5355.
- [205] H. J. Liu, M. S. Ziegler, T. D. Tilley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6622-6626.

- [206] T. Kashiwagi, N. Yasuoka, T. Ueki, N. Kasai, M. Kakudo, S. Takahashi, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 296-303.
- [207] G. T. Morgan, H. D. K. Drew, *J. Chem. Soc., Trans.* **1920**, *117*, 1456-1465.
- [208] G. T. Broadwood-Strong, P. A. Chaloner, P. B. Hitchcock, *Polyhedron* **1993**, *12*, 721-729.
- [209] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795-1818.
- [210] J. Herzfeld, A. E. Berger, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 6021-6030.
- [211] K. Eichele, **2021**, *HBA—Herzfeld-Berger Analysis* Universität Tübingen, Tübingen (Germany).
- [212] K. Eichele, **2021**, *WSolids1 1.21.7* Universität Tübingen, Tübingen (Germany).
- [213] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. d. Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795-1818.
- [214] S. Hayashi, K. Hayamizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *62*, 2429-2430.
- [215] R. A. Brand, **2020**, *WinNormos for Igor7* (7.010 oder neuer: 01/03/2020), Universität Duisburg, Duisburg (Germany).
- [216] **2023**, *CorelDRAW Graphics Suite 2023 (version 24.5.0.731)* Ottawa, Ontario (Canada).
- [217] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112-122.
- [218] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.
- [219] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849-854.
- [220] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284.
- [221] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chemical physics letters* **1995**, *240*, 283-290.
- [222] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.
- [223] D. Rappoport, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 134105.
- [224] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456-1465.
- [225] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799-805.

- [226] S. Hirata, M. Head-Gordon, *Chemical Physics Letters* **1999**, *314*, 291-299.
- [227] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 1-18.
- [228] J. R. Blanton, J. B. Diminnie, T. Chen, A. M. Wiltz, Z. Xue, *Organometallics* **2001**, *20*, 5542-5546.
- [229] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 245-253.
- [230] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 91-101.

12.10 Publikationsliste

- Roman Kimmich, Claudio Schrenk, Andreas Schnepf, „Higher stability of metalloid tin clusters obtained via the cation–anion interaction“ *Dalton Trans.* **2021**, 50, 16013-16020.
- Roman Kimmich, Ralf H. Kern, Markus Strienz, Aylin Koldemir, Klaus Eichele, Rainer Pöttgen, Lars Wesemann, Andreas Schnepf, „Synthesis and Investigation of a Soluble Distannene with no Trans-Bent Angle or Twisting in the Solid-State“ *Chem. Eur. J.* **2024**, e202400209.
- Roman Kimmich, Andreas Schnepf „Overview and perspectives on metalloid tin cluster chemistry“ *Dalton Trans.* **2024**, 53, 17429-17436.
- Roman Kimmich, Ralf H. Kern, Markus Strienz, Hartmut Schubert, Claudio Schrenk, Klaus Eichele, Lars Wesemann, Andreas Schnepf, „Capture of an in situ Formed Distanna-S-Heterocyclic Carbene“ *Inorg. Chem.* **2025**, 64, 6793-6804.

12.11 Tagungsbeiträge

- „*The magic cubes – a novel synthesis for octastannacubanes*“ – Posterpräsentation
16th International Symposium on Inorganic Ring Systems, Graz University of Technology, Graz, Austria, 24. – 29. Juli 2022.

- „Die Zauberwürfel – faszinierende, geladene Cluster mit möglicher Redoxaktivität“ – Posterpräsentation
21st Conference on Inorganic Chemistry, Marburg, Deutschland 26. – 28. September 2022.

- „*Investigation of metalloid Sn_n -Clusters with different charges*“ – wissenschaftlicher Vortrag
Skilizium 2023, Hospental, Schweiz, 25. Februar – 3. März 2023.

- „ *$Sn_2(TIPS)_4$ – The first unstrained, non-twisted, planar Distannene in the solid state*“ – Posterpräsentation
GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2023, Leipzig, Deutschland 4. – 6. September 2023.

- „*From a Planar Distannene to a New Carbene*“ – wissenschaftlicher Vortrag
Skilizium 2024, Oeschseite, Schweiz, 17. – 23. Februar 2024.

12.12 Lebenslauf

12.13 Danksagung