

**Einfluss von  
strukturdirigierenden Agenzien  
auf  
*super*-Berlinerblau Derivate**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
Eyck-Michael Poll  
aus Hamburg

**Hamburg 2000**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1996 bis Juli 2000 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Prof. Dr. R.D. Fischer angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. R.D. Fischer

2. Gutachter: Prof. Dr. M. Fröba

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 30.08.2000

## *Danksagung*

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. R.D. Fischer, danke ich für das vielseitige und interessante Thema, seine fördernde und wohlwollende Unterstützung und die Möglichkeit, durch Bereitstellung der finanziellen und technischen Mittel den gewährten wissenschaftlichen Freiraum nach eigenem Dafürhalten und Interesse auszufüllen.

Mein besonderer Dank gilt den Herren Prof. Dr. U. Behrens, Prof. Dr. J. Kopf und Dr. F. Olbrich für ihre stete Hilfsbereitschaft bei kristallografischen Fragestellungen.

Für seine stete Hilfsbereitschaft bei röntgenpulverdiffraktometrischen Fragestellungen möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. M. Fröba bedanken.

Für die erfolgreiche und engagierte Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Festkörper-NMR-Spektroskopie danke ich den Herren Prof. Dr. R.K. Harris, Dr. D.C. Apperley, P. Avasle und Frau M. Sc. N.A. Davies, Universität Durham, U.K..

Weiterhin möchte ich mich bei den Mitarbeitern der Serviceeinrichtungen des Institutes für Anorganische und Angewandte Chemie für ihre tatkräftige Unterstützung bedanken :  
Frau Isabelle Nevoigt - Röntgenpulverdiffraktogramme, Frau Gabi Gaeske - CHN-Analysen, Heinz Graeske - Logistik, Herrn Thorsten Roth und Herrn Jens Köster – Glasapparatebau, Herrn Dr. E. Haupt, Frau U. Gralla, Frau G. Eggers, Frau D. Loose und Herrn K. Kühne - NMR, Herrn Dr. Frank Meyberg - ICP/MS, Frau H. Effinger - Naßanalysen, Frau Bärbel Höppner und Frau Marlies Heffter - Raman- und UV-Spektren, Herrn J. Ludwig, Herrn Dr. K.-H. Klaska (Mineralogie) – Röntgenpulverdiffraktogramme.

Besonders herzlich möchte ich mich bei Frau Katrin Rechter und Frau Sabine Samba für die Unterstützung bei den präparativen Arbeiten im Labor bedanken.

Bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises, insbesondere Rolf Eckhardt, Hilka Hanika-Heidl, Marcus Rehbein und Kathrin Schierwater möchte ich mich herzlich für die gute Zusammenarbeit und die vielen wertvollen Hinweise bedanken. Mein besonderer Dank gilt hierbei Dr. Eric Siebel und Bernd Hasse.

# Inhaltsverzeichnis

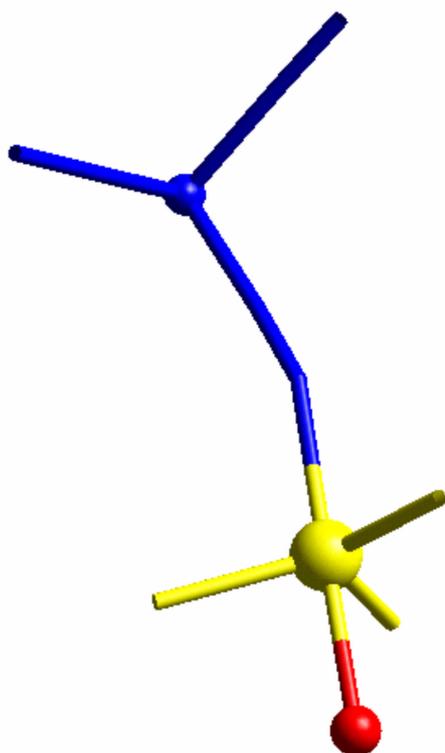
<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1. Zielsetzung.....	4
<b>2. Die Wirkung von Tetraalkylammonium-Kationen auf [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>M(CN)<sub>6</sub>]:     strukturdirigierend oder lückenfüllend?</b> .....	<b>7</b>
2.1. Die Strukturisomere des [( <i>n</i> Pr <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ·2 H <sub>2</sub> O] ( <b>6</b> bzw. <b>7</b> ).....	9
2.2. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von <b>6</b> und <b>7</b> .....	10
2.3. Das cis-Isomer des [( <i>n</i> Pr <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ·2 H <sub>2</sub> O] ( <b>6</b> ).....	12
2.4. Die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von <b>6</b> .....	16
2.5. Diskussion der Ergebnisse von <b>6</b> .....	19
2.6. Das trans-Isomer des [( <i>n</i> Pr <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ·2 H <sub>2</sub> O] ( <b>7</b> ).....	20
2.7. Die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten des trans-Isomer <b>7</b> .....	24
2.8. Diskussion der Ergebnisse von <b>7</b> .....	26
2.9. Die Struktur von [( <i>n</i> Bu <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Fe <sup>III</sup> (CN) <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O] ( <b>4</b> ).....	27
2.10. Diskussion der Ergebnisse.....	29
2.11. Die Struktur des [( <i>n</i> Pen <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O ( <b>8</b> ).....	30
2.12. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von <b>8</b> und [( <i>n</i> Pen <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O ( <b>9</b> ).....	35
2.13. CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von [( <i>n</i> Pen <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O ( <b>9</b> ).....	36
2.14. Diskussion der Ergebnisse.....	37
2.15. Thermische Analysen von <b>6</b> , <b>7</b> , <b>8</b> und [( <i>n</i> Bu <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O] ( <b>4a</b> ).....	38
2.16. DSC der cis/trans-Isomere des [( <i>n</i> Pr <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ·2 H <sub>2</sub> O].....	38
2.17. TG/DTA-Messung von [( <i>n</i> Bu <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O] ( <b>4a</b> ).....	39
2.18. TG/DTA-Messung von [( <i>n</i> Pen <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O ( <b>9</b> ).....	40
2.19. Diskussion der Ergebnisse.....	41
2.20. Das Polymer [(Et <sub>3</sub> Sn) <sub>3</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ] ( <b>10</b> ).....	42
2.21. Diskussion der Ergebnisse des 2. Kapitel.....	43
<b>3. Das Polymer [(R<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Ir(CN)<sub>6</sub>] (<b>11</b>)</b> .....	<b>45</b>
3.1. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von [( <i>n</i> Pr <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Ir(CN) <sub>6</sub> ·2 H <sub>2</sub> O] ( <b>13</b> ) und [( <i>n</i> Bu <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Ir(CN) <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O] ( <b>14</b> ).....	46
3.2. Die Röntgenstrukturanalyse von [( <i>n</i> Pr <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Ir(CN) <sub>6</sub> ·2 H <sub>2</sub> O] ( <b>13</b> ).....	47

3.3. Die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von <b>13</b> .....	52
3.4. Diskussion der Ergebnisse von <b>13</b> .....	54
3.5. Die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von <b>14</b> .....	54
3.6. Diskussion der Ergebnisse für <b>14</b> .....	55
<b>4. Die Verbindung [(nPr<sub>4</sub>P)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O] (<b>15</b> bzw. <b>16</b>).....</b>	<b>57</b>
4.1. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von <b>15</b> und <b>16</b> .....	58
4.2. Die Struktur des trans Isomers [(nPr <sub>4</sub> P)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ·2 H <sub>2</sub> O] ( <b>16</b> ).....	60
4.3. Die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von <b>16</b> .....	63
4.4. Diskussion der Ergebnisse für <b>15</b> bzw. <b>16</b> .....	66
<b>5. Die Struktur des [(nBu<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] (<b>17</b>).....</b>	<b>67</b>
5.1. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von <b>17</b> und [(nBu <sub>4</sub> N)(Me <sub>2</sub> Sn(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SnMe <sub>2</sub> ) <sub>0.5</sub> Cu <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ] ( <b>20</b> ).....	72
5.2. Die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von <b>17</b> und ( <b>20</b> ).....	74
5.3. Das Strukturmodell für [(nBu <sub>4</sub> N)(Me <sub>2</sub> Sn(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SnMe <sub>2</sub> ) <sub>0.5</sub> Cu <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ] ( <b>20</b> ).....	76
5.4. Diskussion der Ergebnisse.....	79
<b>6. Die Verbindung [(nPen<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>{(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>(μ-OH)}<sub>2</sub>{Ni(CN)<sub>4</sub>}<sub>2</sub>] (<b>26</b>).....</b>	<b>80</b>
6.1. Die <sup>1</sup> H-NMR-Daten von [(nBu <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn)Ni(CN) <sub>4</sub> ] ( <b>30</b> ).....	81
6.2. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von <b>26</b> , <b>30</b> und [(nPen <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn)Ni(CN) <sub>4</sub> ] ( <b>31</b> ).....	82
6.3. Die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von [(nBu <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn)Ni(CN) <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O] ( <b>30</b> ).....	83
6.4. Die Struktur des [(nPen <sub>4</sub> N){(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> (μ-OH)}Ni(CN) <sub>4</sub> ] ( <b>26</b> ).....	85
6.5. Diskussion der Ergebnisse.....	90
6.6. Exkurs: die Verbindung [(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>3</sub> (μ-OH)CrO <sub>4</sub> ] ( <b>33</b> ).....	90
<b>7. Die Struktur des {μ-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(SnMe<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub>·2 (H<sub>2</sub>O·2,2'-Bipyridin) (<b>22</b>).....</b>	<b>93</b>
7.1. Die Verbindung [(Me <sub>2</sub> Sn(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SnMe <sub>2</sub> ) <sub>1.5</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ] ( <b>35</b> ).....	97
7.2. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von [(nPr <sub>4</sub> N)(L <sub>2</sub> )Co(CN) <sub>6</sub> ·2 H <sub>2</sub> O] ( <b>36</b> ) und [(nBu <sub>4</sub> N)(L <sub>2</sub> )Co(CN) <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O] ( <b>38</b> ).....	98
7.3. Die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von <b>36</b> .....	102
7.4. Diskussion der Ergebnisse für <b>36</b> .....	103
7.5. Die Verbindung [(Me <sub>2</sub> Sn(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SnMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ] ( <b>41</b> ).....	104
7.6. Wirt-Gast-Verbindungen von [(Me <sub>2</sub> Sn(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SnMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ] ( <b>41</b> ).....	107
7.7. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von [(Et <sub>4</sub> N)(L <sub>2</sub> ) <sub>1.5</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ] ( <b>43</b> ) und	

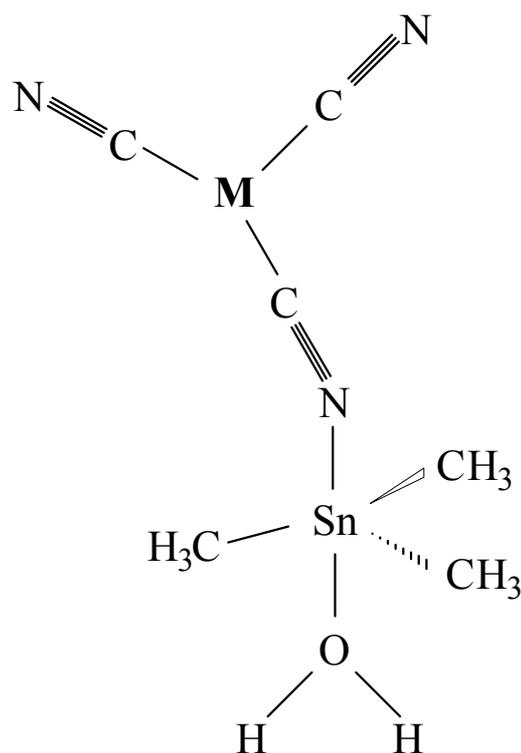
[(Et <sub>4</sub> N)Cl(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ] ( <b>45</b> ).....	109
7.8. Die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von <b>42</b> und <b>44</b> .....	110
7.9. Diskussion der Ergebnisse für <b>42</b> und <b>44</b> .....	113
<b>8. Strukturanalyse von <i>super</i>-Berlinerblau-Derivate mittels Rietveld-Methode.....</b>	<b>114</b>
8.1. Einleitung.....	114
8.2. Die Rietveld-Methode.....	114
8.3. Zielsetzung.....	117
8.4. Durchführung der Analyse.....	119
8.5. Diskussion der Ergebnisse.....	122
8.6. Ausblick.....	123
<b>9. Experimenteller Teil.....</b>	<b>124</b>
9.1. Allgemeine Arbeitstechniken.....	124
9.2. Analytische Methoden.....	124
9.3. Röntgenografische Methoden.....	125
9.4. Präparativer Teil.....	126
9.5. Entsorgung.....	139
9.6. Gefahrenhinweise.....	140
<b>10. Zusammenfassung.....</b>	<b>142</b>
<b>11. Summary.....</b>	<b>147</b>
<b>12. Anhang.....</b>	<b>151</b>
<b>13. Verwendete Abkürzungen.....</b>	<b>195</b>
<b>14. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>196</b>
<b>15. Nummerierung der Verbindungen.....</b>	<b>200</b>
<b>16. Liste der Veröffentlichungen.....</b>	<b>201</b>

## Erläuterung zu den Abbildungen

Bis auf die ORTEP-Plots wurden alle Abbildungen zur besseren Übersicht und Verdeutlichung stilisiert. Hierfür wurde ein durchgängiger Farbcode gewählt, um eine hohe Wiedererkennung und Übertragbarkeit zu gewährleisten.



stilisierte Abbildung



entsprechende chemische Struktur

- blau: Die Cyanometallate wurden immer in blau abgebildet. Dabei wird das Zentralmetall teilweise als Kugel und die Cyanogruppen als Striche dargestellt.
- gelb: Die Trimethylzinngruppe wird immer in gelb wiedergegeben. In einigen Abbildungen wurde zur besseren Übersichtlichkeit die Methylgruppen weggelassen.
- rot: Der Sauerstoff wurde immer als rote Kugel dargestellt.
- schwarz: In schwarz wurden die Tetraalkylammoniumkationen abgebildet. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden diese auch nur als Kugel wiedergegeben.
-

### 1. Einleitung

Seitdem Lehn 1987 den Nobelpreis in Chemie für seine wegweisenden Beiträge erhalten hat, gewann die supramolekulare Chemie eine immer größer werdende Bedeutung. Diese beschäftigt sich mit der Struktur und Funktion organisierter komplexer Einheiten aus bereits molekularen Bausteinen, <sup>[1]</sup> wobei die Architektur nicht alle chemischen und physikalischen Eigenschaften der organischen Verbindung beinhaltet. <sup>[2]</sup> D.h., dass die Supramoleküle nicht die Summe der Eigenschaften der aufbauenden Moleküle in deren Struktur und charakteristischen Eigenschaften widerspiegeln. <sup>[2]</sup>

Ausschlaggebend für die Bildung des Supramoleküls ist die „molekulare Erkennung“ der Reaktanden. Ebenso, wie im lebenden Organismus die Enzym-Substrat-Wechselwirkung eine bestimmte Reaktion hervorruft, führt eine Rezeptor-Substrat-Wechselwirkung zu einer bestimmten Spezies Supramolekül. <sup>[1]</sup>

Da sich in Einkristallen Millionen von Einzelmolekülen durch präzise gegenseitige Erkennung zu hochmolekularen Aggregaten selbstorganisieren, wie Strukturchemiker und Kristallografen schon erkannten, sind „Supramoleküle“ eigentlich schon lange bekannt. <sup>[2]</sup> Besonders der Weg dorthin, die „Selbstorganisation“, stand in den letzten Jahren im Mittelpunkt der Forschung. Deren Steuerung würde sich bei der Entwicklung neuer Materialien für spezielle Anwendungszwecke, wie z.B. in der Elektronik, der Sensortechnik und der Katalyse, welche einen gezielten, wohl definierten Einbau von Funktionalitäten benötigen, sehr vorteilhaft auswirken. <sup>[3]</sup>

Erwünscht sind somit die Charakterisierung und Vorhersage des Reaktionsweges, welcher zur Bildung von kristallinen, nichtoxidischen, mesoporösen, anorganischen oder organometallischen Netzwerken führt. Es müssen also Methoden zur Quantifizierung der Struktur-Eigenschafts-Relationen entwickelt werden. <sup>[3]</sup>

Im Bereich der Zeolithe, welche als molekulare Siebe und Katalysatoren Anwendung finden, <sup>[4]</sup> wurde die Selbstorganisation über den Einsatz von organischen, strukturdirigierenden Agenzien, welche teilweise als Wirt-Gast-Precursoren anzusprechen sind, erreicht. <sup>[5]</sup> Daher waren im Rahmen der Synthese der kristallinen Zeolithe auch die Art der Wirt-Gast-Wechsel-

wirkungen von Interesse, um die Vorhersage der bei der Selbstorganisation entstehenden prä-determinierten Produkte zu verbessern. Hierzu wurden von nichtkalzinierten Zeolithen und deren Zwischenstufen die Strukturbestimmung durch Röntgenstruktur- oder Rietveld-Analyse angestrebt <sup>[6]</sup> und/oder auch durch Multikern-Festkörper-NMR-Spektroskopie (<sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si) charakterisiert <sup>[5]</sup>. Anhand der verschiedenen Ergebnisse wurden die diversen Wirt-Gast-Wechselwirkungen von Davis und Lobo <sup>[7]</sup> hinsichtlich des Einflusses des organischen Agens bei der Ausbildung von anorganischen Netzwerkstrukturen definiert:

- Das Gastmolekül fungiert nur als „*Füllmolekül*“ (engl.: pore filler). D.h. es verhindert die Ausbildung einer kompakteren Phase.
  
- Das Gastmolekül wirkt *strukturdirigierend*, d.h. dass
  - a) es eine eindeutige Beziehung zwischen Wirt und Gast gibt und
  - b) sich nur ein ganz spezielles Produkt ausbildet.Dabei muss die sich bildende Gerüststruktur nicht zwangsläufig exakt die Form des Gastmoleküls nachahmen.
  
- Das Gastmolekül wirkt als echtes *Templat*, d.h., dass
  - a) es eine eindeutige Beziehung zwischen Wirt und Gast gibt,
  - b) zusätzlich das Gastmolekül noch durch Wechselwirkungen mit dem Wirtsgitter in seiner Lage fixiert wird (Einschränkung der Orientierungs- und Rotationsdynamik) und
  - c) das dreidimensionale Netzwerk die Geometrie des organischen Moleküls identisch wider spiegelt.

Der Fall des Füllmoleküls liegt bei der größten Zahl der Zeolithe vor. Während das Wirtsgitter oft eine hohe Symmetrie aufweist, ist der „Gast“ fehlgeordnet oder zeigt eine Pseudosymmetrie. <sup>[8]</sup> Hat aber der „Gast“ einen strukturdirigierenden Einfluss auf das Wirtsgitter und wird somit über eine definierte Wechselwirkung fixiert, so ist dessen Strukturbestimmung im Wirtsgitter möglich. Als Beispiel hierfür seien die als Tripelhelix angeordneten Wassermoleküle im VPI-5 oder das Kobaltocen im Nonasil genannt. <sup>[8]</sup>

Als Beispiel für die Untersuchung des strukturdirigierenden Einflusses sei die Synthese von ZSM-5 mit Tetrapropylammoniumkationen, deren einzelne Schritte mittels Multikern-Festkörper-NMR-Spektroskopie ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) charakterisiert wurden, genannt. <sup>[5]</sup>

Ähnlich den klassischen Zeolithen in Topologie und Funktion (i.e. hinsichtlich des Aufbaus eines negativ geladenen Wirtsgitters) sind die Derivate des *super*-Berlinerblau's. Der Begriff *super*-Berlinerblau wurde von Pauling eingeführt, als er, ähnlich der klassischen Berlinerblau-Darstellung, Silbernitrat mit Kaliumhexacyanocobaltat in Wasser umsetzte und ein weißes, kristallines Pulver der Zusammensetzung  $[\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6]$  (**1**) erhielt. <sup>[9]</sup> Die Struktur wurde 1968 mittels Röntgenpulverdiffraktometrie gelöst und offenbarte drei gleiche und unabhängige sich gegenseitig durchdringende Netzwerke <sup>[9]</sup>. Der kürzeste  $\text{Co}\cdots\text{Co}$ -Abstand innerhalb desselben Netzwerkes beträgt ca. 1 nm und ist damit doppelt so lang wie der  $\text{Fe}^{\text{II}}\cdots\text{Fe}^{\text{III}}$ -Abstand im normalen Berlinerblau. Daraus resultiert auch ein theoretisch achtfach größerer Hohlraum.

Angeregt durch dieses Ergebnis, beschäftigten sich viele Arbeitsgruppen mit der Synthese cyanidhaltiger, nanoporöser Koordinationspolymere auf Grund der einfachen Darstellung. Ein weiterer Vorteil war der steuerbare Einfluss des Metallkations auf die Koordination bei Verwendung des stäbchenförmigen Cyanidanions. <sup>[10]</sup> Bei der Synthese dieser sich selbstorganisierenden Netzwerke wurde auf die Erfahrungen der Templatforschung der Zeolithchemie zurückgegriffen, um die Selbstdurchdringung, die zu einer Energieabsenkung (Stabilisierung) führt, zu verhindern.

Yünlü verhinderte diese Selbstdurchdringung durch Verwendung eines anderen Spacers <sup>[11]</sup>. Mit seiner Forschung legte er den Grundstein der *super*-Berlinerblau-Derivate des Typs  $[(\text{R}_3\text{E})_x \{ \text{M}(\text{CN})_y \}^{x-}]$  mit  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, \text{Ph}$ ,  $\text{E} = \text{Pb}, \text{Sn}$  und  $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}^{\text{II/III}}, \text{Ni}$ . <sup>[11]</sup>

Ein besonderes Strukturmerkmal dieser Verbindungsklasse ist die trigonal-bipyramidale Koordination des Lewis-sauren Spacers  $\text{R}_3\text{E}$  in der  $(-\text{CN}-\text{R}_3\text{E}-\text{NC}-)$ -Brücke.

Die durch Selbstorganisation gebildeten Netzwerke sind durchweg luftstabil, aber im direkten Vergleich zu den klassischen Zeolithen mit Zersetzungstemperaturen zwischen 250-350°C thermisch weniger beständig. Der Vorteil dieser Netzwerke liegt in der teilweise sehr einfachen Darstellung, dem erheblich besseren Kristallisationsvermögen und der Einführung des NMR-spektroskopisch messbaren Kerns  $^{119}\text{Sn}$ .

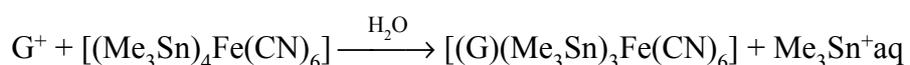
Auch können mit Koordinationspolymeren der allgemeinen Formel  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{M}(\text{CN})_6]$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) sehr effiziente Lewis-Basen-katalysierte Ionenaustauschreaktionen durchgeführt werden. <sup>[11, 12, 13, 14, 15]</sup>

Besonders soll auf die kontrollierte, reversible Zerlegbarkeit dieser Koordinationspolymere hingewiesen werden. Alle Polymere lassen sich in schwach alkalisch-wässrigen Medien in ihre Komponenten zerlegen, welche meist in Lösung gehen. Durch erneutes Ansäuern dieser Lösung wird die meist quantitative Wiederausfällung des ursprünglichen bzw. eines besonders stabilen, verwandten Polymers bewirkt.

### 1.1. Zielsetzung

Schwarz setzte im Rahmen seiner Dissertation das Koordinationspolymer  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (**2**) mit Tetraalkylammoniumchloriden  $(\text{R}_4\text{N})\text{Cl}$  ( $\text{R} = \text{Methyl}, \text{Ethyl}, n\text{Propyl}, n\text{Butyl}$ ) im wässrigen Medium um. <sup>[14]</sup> Bei diesen Ionenaustauschreaktionen wurde festgestellt, dass nur im Fall des  $\text{Et}_4\text{N}^+$ -Ions ein 100%iger Austausch stattgefunden hat. Daraus schloss er auf ein selektives Verhalten von **2** gegenüber neu eintretenden Gastkationen.

#### Ionenaustausch



Mit dem Ionenaustausch wurde auch gleichzeitig die Struktur des Wirtes verändert. Die Koordinationsverbindung **2** kristallisiert in voluminösen Schichten, welche über Wasserstoffwechselwirkungen verbunden sind. <sup>[25]</sup> Durch das Einführen eines Gastes per Ionenaustausch resultiert ein dreidimensional vernetztes Wirtsgitter.

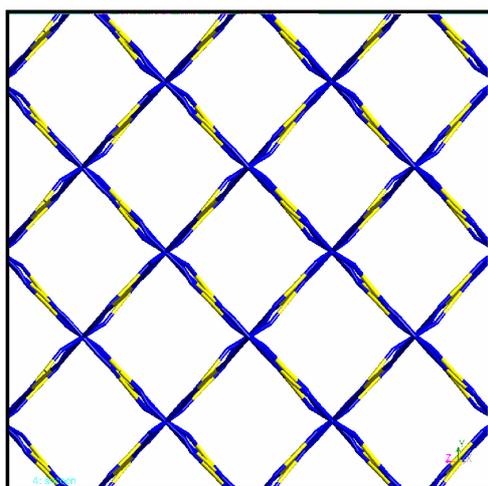
Auf Grund dieser Ergebnisse führte Schwarz erste „Ionenaustauschversuche“ mit  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (**3**) durch. Erwartungsgemäß für ein dreidimensionales Netzwerk ohne überschüssige negative Ladung verliefen die Umsetzungen von **3** mit Substituenten wie

$\text{Cp}_2\text{Co}^+$  oder  $\text{Et}_4\text{N}^+$  negativ. Überraschend war, dass sich **3** allerdings mit  $n\text{Pr}_4\text{N}$ - oder  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kationen zu Produkten der Zusammensetzung  $[(\text{R}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot x \text{H}_2\text{O}]$  umsetzte. Da sich dabei die Struktur umlagern musste, wie die Röntgenstrukturanalyse der Wirt-Gast-Verbindung  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  <sup>[14, 16]</sup> (**4**) bewies, wurde diese Umsetzung „Remodeling“ genannt.

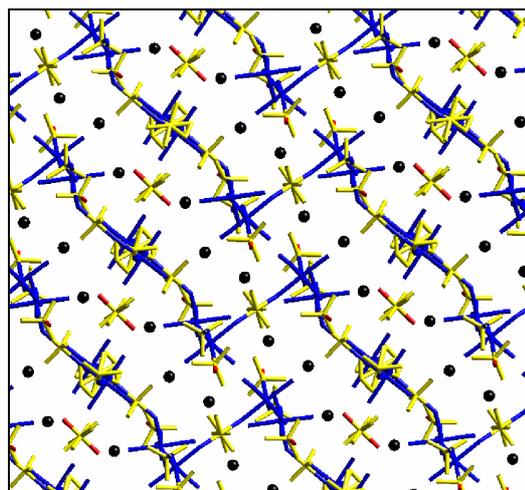
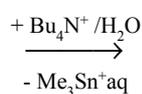
### Remodeling



Die Verbindung **4** wurde zusätzlich mittels CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert. <sup>[14, 16]</sup>



Struktur des zu **3** isostrukturellen  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$  <sup>[17]</sup> (**5**).



Struktur von **4**.

Die vorliegende Arbeit behandelt den Einfluss von Tetraalkylammonium-Kationen  $R_4N^+$  mit  $R = \text{Ethyl}, n\text{Propyl}, n\text{Butyl}, n\text{Pentyl}, n\text{Hexyl}$  auf das Koordinationspolymer  $[(Me_3Sn)_3M(CN)_6]$  ( $M = Co, Fe, Ir$ ) als „strukturdirigierendes Agens“. Hierzu wurden die Produkte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, Multikern-Festkörper-NMR-Spektroskopie ( $^{13}C, ^{15}N, ^{119}Sn, ^{59}Co$ ) und, wenn möglich, Röntgenstrukturanalyse charakterisiert und die Ergebnisse im Bezug der Definition von Davis und Lobo bewertet.

In Kapitel 4 wird der Einfluss des Tetrapropylphosphonium-Kations auf  $[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6]$  (**5**) in Hinsicht der Definition als strukturdirigierendes Agens untersucht und mit den Ergebnissen für das Tetrapropylammonium-Kation verglichen.

Das Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Strukturaufklärung von  $[(Bu_4N)(Me_3Sn)Cu_2(CN)_4]$  (**17**) und  $[(Bu_4N)(Me_2Sn(CH_2)_3SnMe_2)_{0.5}Cu_2(CN)_4]$  (**20**) mittels des strukturdirigierenden Einflusses von Tetrabutylammonium-Kationen.

Das Kapitel 6 beschäftigt sich auch mit dem Einfluss von Tetraalkylammonium-Kationen  $R_4N^+$  mit  $R = \text{Ethyl}, n\text{Propyl}, n\text{Butyl}, n\text{Pentyl}$  in Remodeling- und Co-Fällungsumsetzungen, hier jedoch auf das zweidimensional vernetzte Koordinationspolymer  $[(Me_3Sn)_2Ni(CN)_4]$  (**27**).

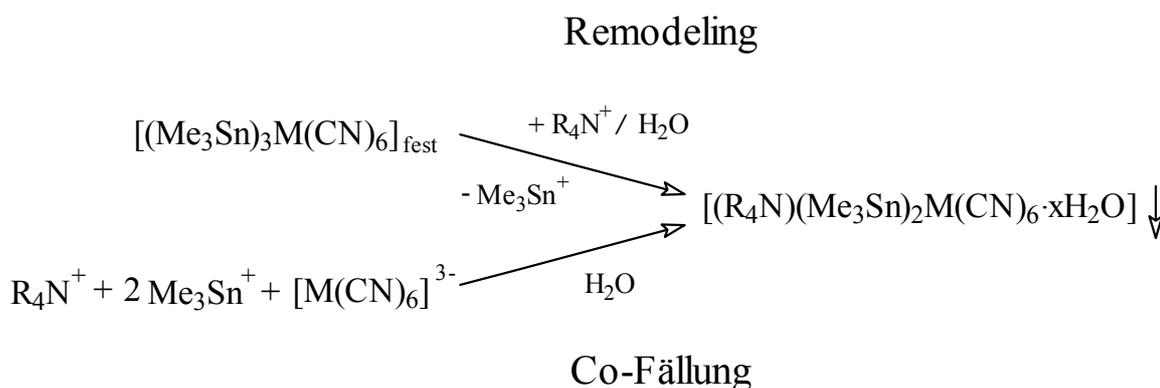
In Kapitel 7 werden neuere Erkenntnisse zu dem Spacer  $[Me_2Sn(CH_2)_3SnMe_2]^{2+}$  (**21**; =  $L_2$ ) behandelt. Es wird die Struktur der supramolekularen Verbindung  $[\mu-(CH_2)_3(SnMe_2Br)_2 \cdot 2(H_2O \cdot 2,2'\text{-Bipyridin})]$  (**22**) vorgestellt und das Verhalten der Koordinationspolymere  $[(Me_2Sn(CH_2)_3SnMe_2)_{1.5}Co(CN)_6]$  <sup>[18]</sup> (**35**) und  $[(Me_2Sn(CH_2)_3SnMe_2)_2Fe(CN)_6]$  <sup>[18]</sup> (**41**) gegenüber Tetraalkylammonium-Kationen  $R_4N^+$  mit  $R = \text{Methyl}, \text{Ethyl}, n\text{Propyl}$  und  $n\text{Butyl}$  beschrieben. Die Ergebnisse wurden unter dem Gesichtspunkt des strukturdirigierenden Einflusses bewertet.

Den Abschluss dieser Arbeit bildet Kapitel 8, in dem die Anwendbarkeit der Rietveld-Methode auf *super*-Berlinerblau-Derivate am Beispiel von  $[(Et_4N)(Me_3Sn)_3Fe(CN)_6]$  <sup>[13,14]</sup> (**43**) erörtert wird.

## 2. Die Wirkung von Tetraalkylammonium-Kationen auf

[(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>M(CN)<sub>6</sub>]: **strukturdirigierend oder lückenfüllend?**

In der Literatur wird der strukturdirigierende Einfluss von Tetraalkylammoniumkationen R<sub>4</sub>N<sup>+</sup> auf die Struktur des resultierenden Produktes beschrieben. <sup>[19,20]</sup> In diesem Kapitel wird die Wirkung von R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ionen auf Koordinationspolymere des Typs [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>M(CN)<sub>6</sub>] mit M = Fe (**3**) und Co (**5**) untersucht. Hierzu wurden **3** und **5** mit R<sub>4</sub>N<sup>+</sup> (R = Et, *n*Pr, *n*Bu, *n*Pen, *n*Hex) in Remodeling-Versuchen umgesetzt und, um eine Abhängigkeit des Syntheseweges zu berücksichtigen, das Umsetzungsprodukt auch durch Co-Fällung dargestellt.



Alle Umsetzungen wurden im wässrigen Medium bei pH < 7 durchgeführt. Die Tabelle 2.1 gibt einen Überblick der Umsetzungsergebnisse.

R	Remodeling	Co-Fällung
Et	[(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>[11]</sup> ( <b>3</b> )	[(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>3</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ] <sup>[11]</sup> ( <b>5</b> )
<i>n</i> Pr	[( <i>n</i> Pr <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ·2 H <sub>2</sub> O] ( <b>6</b> )	[( <i>n</i> Pr <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ·2 H <sub>2</sub> O] ( <b>7</b> )
<i>n</i> Bu	[( <i>n</i> Bu <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O] <sup>[14]</sup> ( <b>4</b> )	<b>4</b>
<i>n</i> Pen	[( <i>n</i> Pen <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O ( <b>8</b> )	<b>8</b>
<i>n</i> Hex	keine Reaktion	keine Reaktion

Tabelle 2.1: Übersicht der Umsetzungsergebnisse von **3** bzw. **5** mit R<sub>4</sub>N-Kationen.

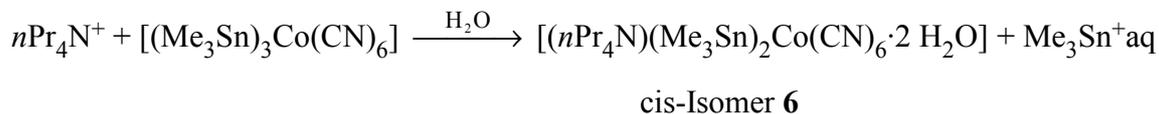
Das Ergebnis der Remodelingumsetzung von **3** mit Et<sub>4</sub>N-Kationen wurde der Literatur entnommen <sup>[14]</sup>. Es entspricht dem Ergebnis der Co-Fällung, in der auch nur das Co-Homologe Polymer **5** erhalten wurde. Erfolgreicher waren die Umsetzungen von **3** bzw. **5** mit R<sub>4</sub>N-Kationen, deren Alkylreste in der Größenordnung R = *n*Pr bis *n*Pen lagen. Von jeder dieser Umsetzungen (Remodeling bzw. Co-Fällung) wurden ein feinkristallines Pulver und für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle als Produkt erhalten. Das Ende der Versuchsreihe bilden die Umsetzungen von **5** mit *n*Hex<sub>4</sub>N-Kationen, in denen wieder nur die Stammverbindung **5** erhalten wurde.

Die Produkte **6**, **7** und **8** wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, Multikern-Festkörper-NMR-Spektroskopie (<sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, <sup>119</sup>Sn, <sup>59</sup>Co) und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die entsprechenden Daten für **4** wurden der Literatur <sup>[14,16]</sup> entnommen.

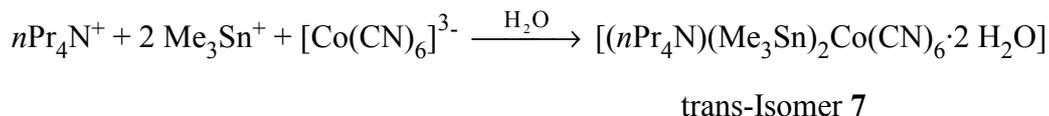
In den folgenden Abschnitten werden die Produkte im Einzelnen besprochen und die Ergebnisse in Bezug auf die Definition von Davis und Lobo für strukturdirigierende Agenzien bewertet.

## 2.1. Die Strukturisomere des [(nPr<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O]

Remodeling:



Co-Fällung:



Bei der Darstellung der Verbindung [(nPr<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O] zeigte die Art der Durchführung überraschender Weise einen Einfluss auf die Struktur des Produktes. Bei beiden resultierte ein Netzwerk, welches aus anionischen [(Me<sub>3</sub>SnOH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>]-Einheiten und nPr<sub>4</sub>N-Kationen besteht und außer durch elektrostatische Wechselwirkungen auch durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten wird. Desweiteren gleichen sich beide Produkte in den Ergebnissen der Elementaranalysen. Aber bei dem Remodeling resultiert eine cis-Anordnung der (Me<sub>3</sub>SnOH<sub>2</sub>)-Fragmente am Hexacyanocobaltat, während bei der Co-Fällung das trans-Isomer entsteht (Abbildung 2.1).

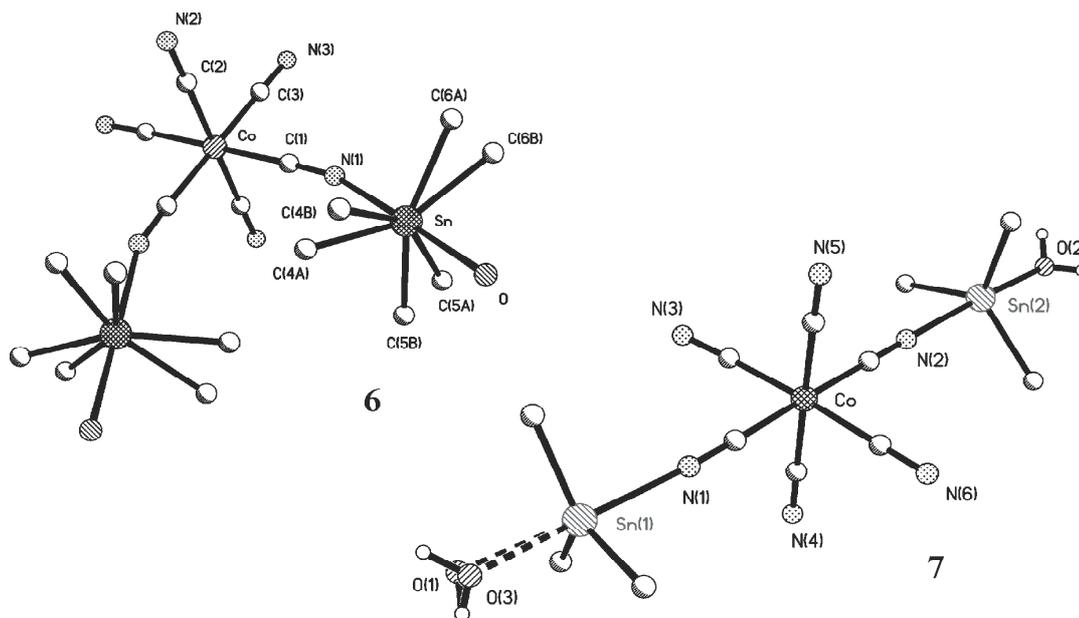
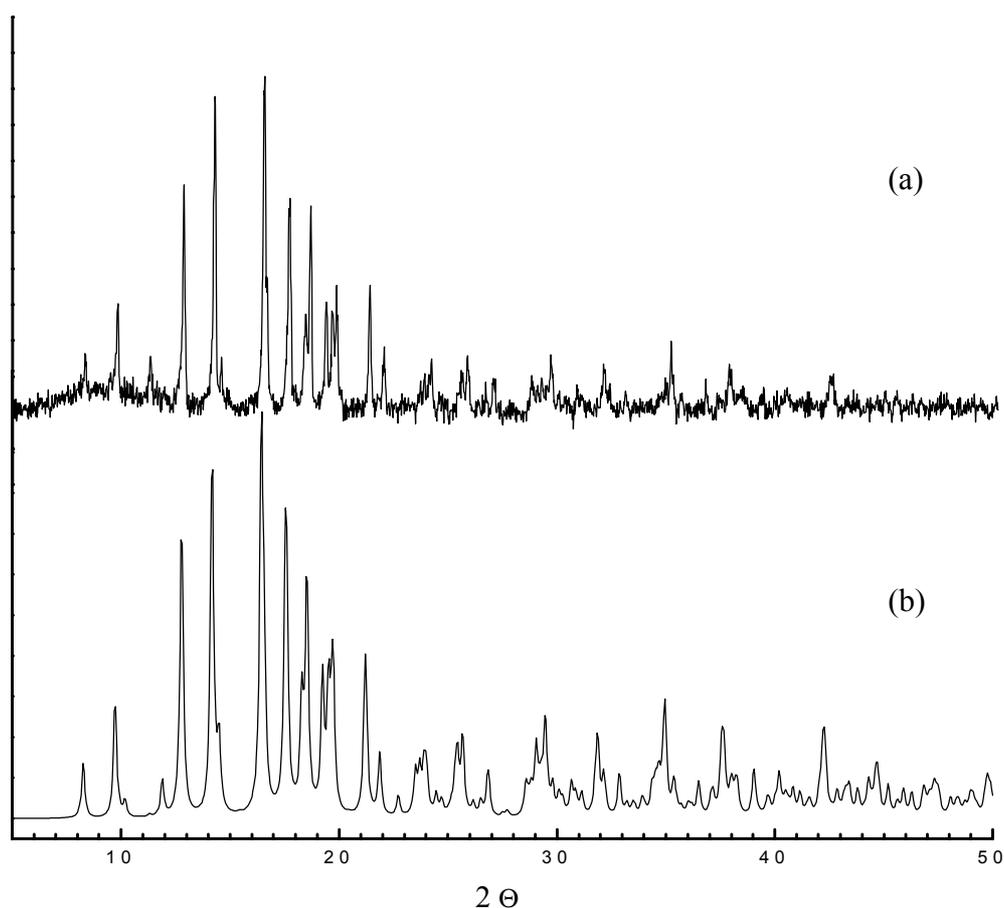


Abbildung 2.1: ORTEP-Plots der anionischen [(Me<sub>3</sub>SnOH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>]-Einheiten von **6** und **7**.

## 2.2. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von 6 und 7

Der Vergleich der experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramme von **6** und **7** bestätigt, dass es sich wirklich um zwei verschiedene Strukturen handelt. Werden dann die jeweiligen aus den Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramme mit den experimentellen verglichen, so ist im Fall des cis-Isomers **6** eine sehr gute Übereinstimmung zu erkennen (Abbildung 2.2). Im Falle von **7** ist dagegen eine Ähnlichkeit auf den ersten Blick nicht zu erkennen (Abbildung 2.3). Wird aber die Vorzugsrichtung des experimentellen Röntgenpulverdiffraktogrammes berücksichtigt, so ergibt sich eine bessere Übereinstimmung der Simulation des trans-Isomers **7** zum experimentellen Diffraktogramm (Abbildung 2.3).



---

Abbildung 2.2: Vergleich des experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramms von **6** (a) mit dem aus den Röntgenstrukturdaten simulierten Diffraktogramm (b).

---

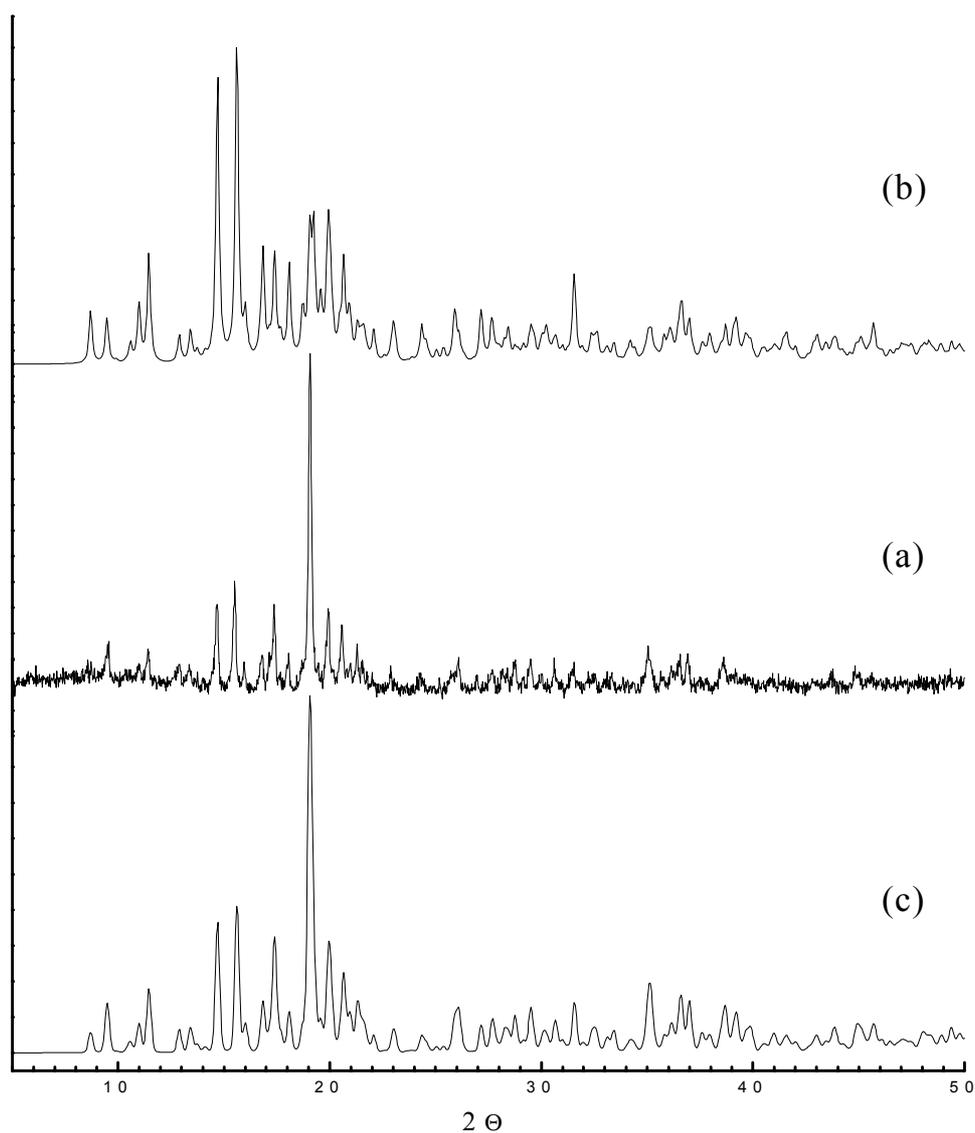


Abbildung 2.3: Vergleich des experimentellen Röntgenpulverdiffraktogrammes von **7** (a) mit dem aus den Röntgenstrukturdaten simulierten Diffraktogramm (b) und der Simulation mit Vorzugsrichtung (c).

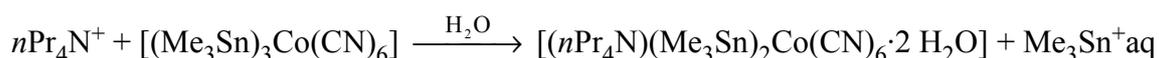
CERIUS<sup>2</sup> [21] verwendet für diese Problematik das March-Dollase-Model [22,23], welches die Vorzugsrichtung über die Funktion

$$\left(R_0 \cos \alpha\right)^2 + \left(\frac{\sin \alpha^2}{R_0}\right)^{-\frac{3}{2}}$$

berücksichtigt.  $\alpha$  ist der Winkel (in Radiant) zwischen  $hkl$  und dem Vorzugsrichtungs-Vektor. Die Vorzugsrichtung wurde durch Veränderung der Parameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $R_0$  simuliert, wobei  $a$ ,  $b$  und  $c$  die Parameter des Vorzugsrichtungs-Vektors und  $R_0$  den Parameter der March-Dollase-Funktion darstellen. Ein Wert von  $R_0 = 1.0$  entspricht einer Nicht-Vorzugsrichtung. Für die Simulation des trans-Isomers **7** (Abbildung 2.3 c) wurden die Parameter mit folgenden Werten angepasst:  $a = 0.0$ ,  $b = 0.05$ ,  $c = 0.0$  und  $R_0 = 0.65$ .

### 2.3. Das cis-Isomer des [(nPr<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O] (**6**)

Remodeling:



Aus der beim Remodeling anfallenden Mutterlauge konnten nach mehreren Tagen für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle isoliert werden. Diese wurden bei Raumtemperatur auf einem Synthex P2<sub>1</sub> Vierkreis-Diffraktometer mit monochromatischer Mo-K $\alpha$ -Strahlung vermessen.

Die Schweratomlagen wurden mittels einer dreidimensionalen Pattersonsynthese lokalisiert. Die Lagen der C- und N-Atome konnten in Differenzfourier- und least-squares-Rechnungszyklen in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2 ermittelt und wie die Schweratome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome wurden mit einem fixierten C-H-Abstand von 96 pm isotrop verfeinert.

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Hexacyanocobaltat, an dem ein hydratisierter Stanna-Isonitrilligand, bestehend aus einem Zinnatom mit sechs halben Methyl-C-Atomen, koordiniert und einem zu 50 Prozent besetzten, fehlgeordneten Tetrapropylammoniumkation (Abbildung 2.4).

Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2.2 aufgeführt. Die Kristalldaten befinden sich im Anhang.



2. Wirkung von R<sub>4</sub>N-Kationen auf [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>M(CN)<sub>6</sub>]

Die kürzesten Wasserstoffbrücken werden von den α-CH<sub>2</sub>-Gruppen C7...N3 mit ca. 313 pm und C10...N2 mit ca. 317 pm gebildet (Tabelle 2.2).

Abstand	[pm]	Winkel	[°]
<b>Sn-N1</b>	232.4(11)	<b>Sn-N1-C1</b>	160.5(12)
<b>Sn-O</b>	228.9(8)	<b>N1-Sn-O</b>	178.2(5)
<b>Sn-C4A</b>	216.3(11)	<b>N1-Sn-C4A</b>	84.4(16)
-C5A	217.1(11)	-C5A	85.2(19)
-C6A	217.0(10)	-C6A	86.6(9)
-C4B	217.6(10)	-C4B	101.9(14)
-C5B	216.8(10)	-C5B	92.3(8)
-C6B	215.3(10)	-C6B	94.8(9)
		(N1-Sn-CiA) <sub>ave</sub>	85.4;
		(N1-Sn-CiB) <sub>ave</sub>	96.3°
		<b>O-Sn-C4A</b>	95.7(16)
		-C5A	93.1(18)
		-C6A	95.0(9)
		-C4B	79.2(13)
		-C5B	85.9(8)
		-C6B	86.0(9)
O...N2	269.4(16)	(O-Sn-CiA) <sub>ave</sub>	94.6
O...N3	267.4(15)	(O-Sn-CiB) <sub>ave</sub>	83.4
C7...N3	313(3)	C9...N3	375(3)
C10...N2	317(4)	C15...N2	377(3)
C16...N2	356(3)		

Tabelle 2.2: Übersicht der wichtigsten Bindungsabstände, -winkel und C-H...N-Wechselwirkungen von **6**.

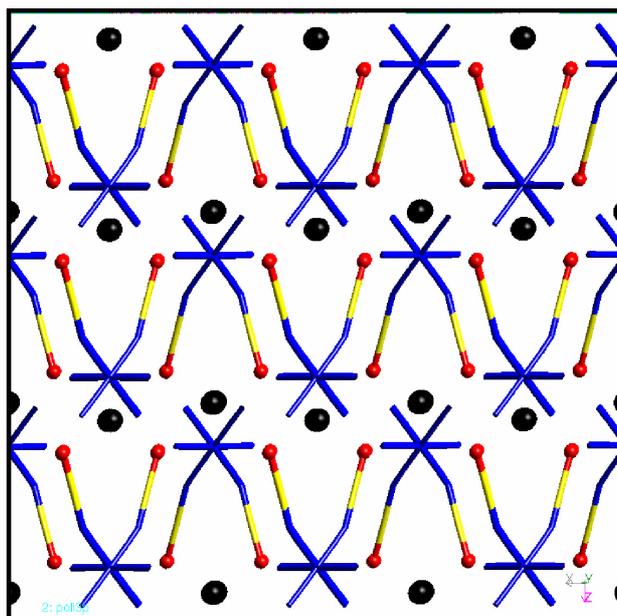


Abbildung 2.5: Ansicht von **6** in Blickrichtung entlang der b-Achse. Der Übersicht wegen wurde das  $nPr_4N$ -Fragment als schwarze Kugel dargestellt.  
(Wasserstoffbrücken wurden nicht mit eingezeichnet)

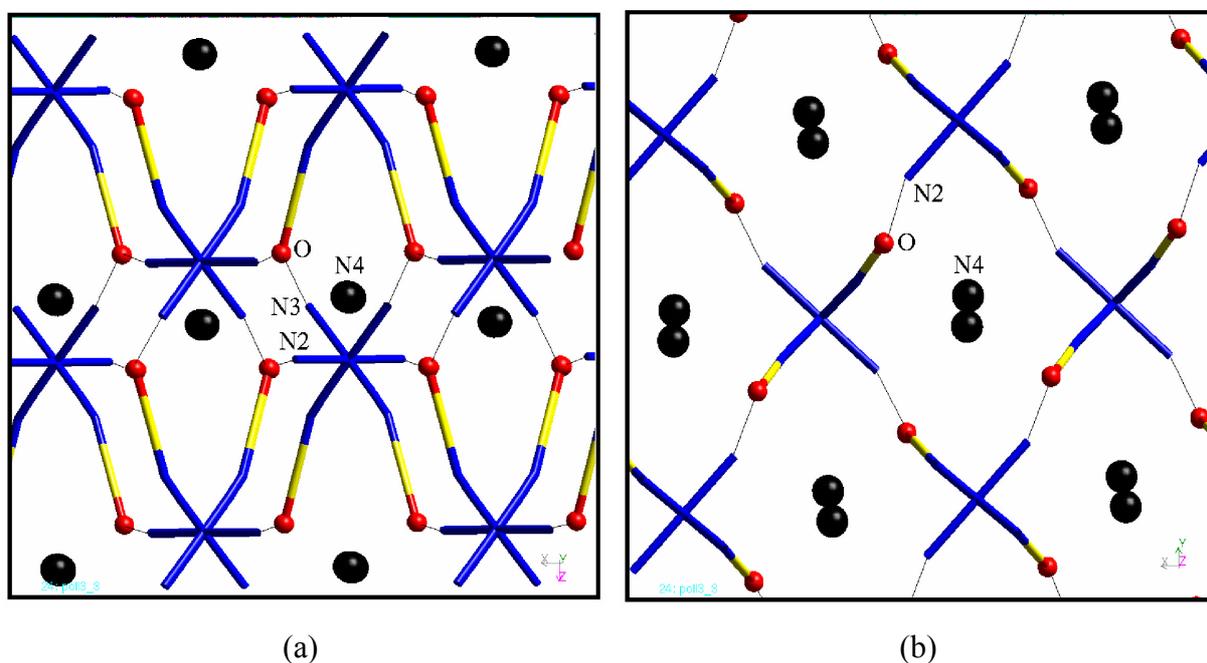


Abbildung 2.6: Visualisierung der O-H...N-Wechselwirkungen von **6** in den Blickrichtungen entlang der b- (a) und c-Achse (b). Zarte Verbindungsstriche stellen die Wasserstoffbrücken dar. Das  $nPr_4N$ -Fragment wurde der Übersichtlichkeit wegen nur als N4 dargestellt.

## 2.4. Die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von **6**

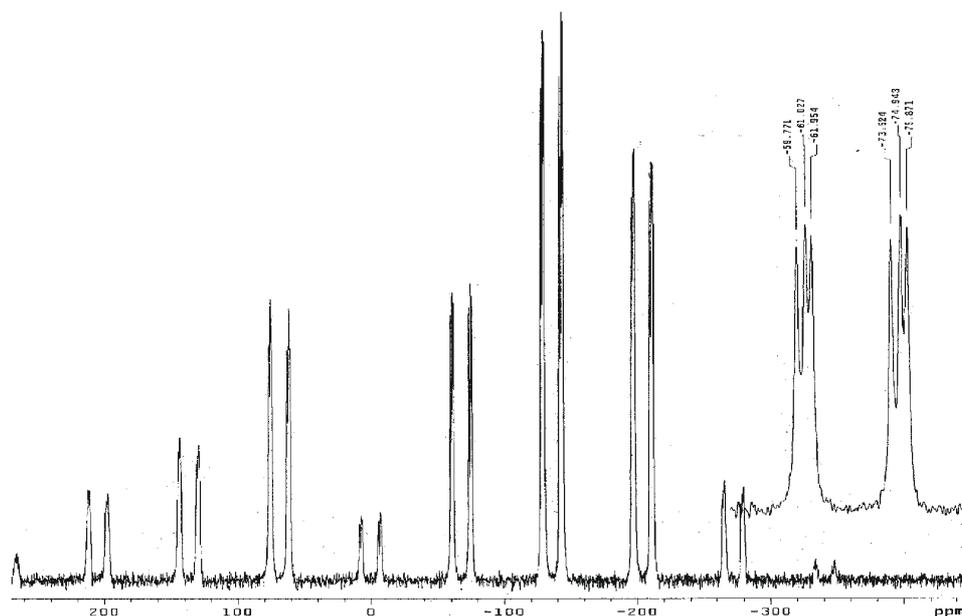
In Tabelle 2.3 werden die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von **6** wiedergegeben. Im <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum werden für die Methyl-C-Atome der Me<sub>3</sub>Sn-Gruppe nur zwei Signale gefunden bei  $\delta = 1.2$  ppm und  $\delta = 2.2$  ppm, trotz der kristallographisch sechs unterscheidbaren. Das Auftreten von nur zwei Signalen statt sechs ist damit zu erklären, dass sich bei Raumtemperaturmessung die Methylgruppen um die N-Sn-O-Achse drehen können und somit nur ein Signal liefern. <sup>[16, 24]</sup> Auf Grund der fehlgeordneten Me<sub>3</sub>Sn-Einheit werden allerdings zwei Signale gefunden. Bei einer Tieftemperaturmessung würden die zwei Signale zu sechs aufgespalten werden. <sup>[16, 24]</sup> Auch im <sup>119</sup>Sn-Festkörper-NMR-Spektrum werden zwei Signale für die fehlgeordnete Me<sub>3</sub>Sn-Gruppe gefunden. Die chemischen Verschiebungen von  $\delta = -75^{(a)}$  und  $-61^{(b)}$  ppm (a:  $|J_{\text{SnN}}| = 131$  Hz; b:  $|J_{\text{SnN}}| = 122$  Hz) entsprechen dem Bereich für ein an Cyanometallat gebundenes Zinn, dessen trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre durch ein Sauerstoffatom abgesättigt wird. <sup>[25b]</sup> Überraschend war die sehr deutliche Aufspaltung von jedem Signal zu einem unsymmetrischen Triplett (Abbildung 2.7). Erklärt werden kann die Aufspaltung durch die Kopplung mit einem <sup>14</sup>N-Kern <sup>[77]</sup>, wodurch auch die N-Sn-O-Koordination bestätigt wird. Bei einer N-Sn-N-Koordination würde ein Quintett resultieren. Die Signale für die zwei verschiedenen Cyanidgruppen, terminal oder koordiniert, der asymmetrischen Einheit bilden im <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum eine komplizierte Hauptbande bei  $\delta = 130$  ppm, welche bei  $\delta = 250$  ppm eine zu zwei Signalen aufgesplante Seitenbande aufweist. Durch das große Quadrupolmoment des <sup>59</sup>Co wird die Aufspaltung des <sup>13</sup>C-Cyanid-Signales in die erwarteten 3-4 Signale verhindert. Zwar war eine Aufspaltung durch eine <sup>15</sup>N-Anreicherung erreicht worden, aber eine vollständige Interpretation nicht möglich.

Dafür ist das <sup>15</sup>N-Festkörper-NMR-Spektrum aussagekräftiger für die Cyanidgruppen. Es werden, wie erwartet, für die Cyanid-N-Atome zwei Signalgruppen im Verhältnis 1:2 (koordiniert zu terminal) gefunden. Die Signale bei  $\delta = -125.4$  und  $-125$  ppm werden dem am Sn-Atom gebundenen Cyanid-N-Atom zugeordnet. Dies ist ein weiteres Indiz für die in der asymmetrischen Einheit gefundene Fehlordnung am Sn-Atom. Für die terminalen Cyanid-N-Atome werden auch zwei Signale bei  $\delta = -98$  und  $-95$  ppm in einem 1:3-Verhältnis gefunden. Im <sup>59</sup>Co-Festkörper-NMR-Spektrum wird eine Hauptbande bei ca.  $\delta = -30$  ppm gefunden, welche

dem Bereich der komplexen  $^{59}Co$ -Resonanz von  $[(Me_3Sn)_3Co(CN)_6]$  **5** entspricht. <sup>[16]</sup> Das Erscheinungsbild des Signals entspricht dem typischen für einen Kern mit Quadrupoleigenschaften zweiter Ordnung. Dies konnte erfolgreich für eine Quadrupolkopplungskonstante von 8 MHz und einen Asymmetriefaktor von 0.6 simuliert werden. Die tatsächliche chemische Verschiebung beträgt somit  $\delta = -8$  ppm.

Das  $nPr_4N$ -Kation zeigt im  $^{15}N$ -Festkörper-NMR-Spektrum nur *ein* Signal bei  $\delta = -308$  ppm, welches nicht auf die gefundene Fehlordnung schließen lässt.

Im  $^{13}C$ -Festkörper-NMR-Spektrum werden für die Kohlenstoffe des  $Pr_4N$ -Kations vier Banden gefunden, wobei die Signale bei  $\delta = 11.5$  und  $12.5$  ppm im Verhältnis 1:2 den terminalen  $\gamma$ - $CH_3$ -Gruppen, das Signal bei  $\delta = 15.8$  ppm den  $\beta$ - $CH_2$ - und das bei  $\delta = 60.1$  ppm den  $\alpha$ - $CH_2$ -Gruppen zugeordnet werden. Auch dieses Ergebnis spiegelt die gefundene Fehlordnung nicht wider.



---

Abbildung 2.7:  $^{119}Sn$ -Festkörper-NMR-Spektrum von **6**.

2. Wirkung von R<sub>4</sub>N-Kationen auf [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>M(CN)<sub>6</sub>]

Kern	Position	6	7	8
<sup>119</sup> Sn	Me <sub>3</sub> Sn	-75 <sup>a</sup>	-79	-106
		-61 <sup>b</sup>		-124
				-129
<sup>15</sup> N	CN <sup>c</sup>	-95	-92	-73
		-98		-78
		-125.0		-120, -123,
		-125.4		-124, -125
	R <sub>4</sub> N	-308	-309	-309
				-310
<sup>13</sup> C	CN	ca. 130 <sup>d</sup>	ca. 130 <sup>d</sup>	ca. 136, 121
	α-CH <sub>2</sub>	60.1	ca. 61 <sup>e</sup>	59, 58
	β-CH <sub>2</sub>	15.8	16.5	31 bis 28
	γ-CH <sub>3/2</sub> ,	12.5	13.6, 12.4,	24 bis 20
		11.5	11.6, 11.0	
	δ-CH <sub>2</sub>			17 bis 15
	ε-CH <sub>3</sub>			15.8, 15.5
	Me <sub>3</sub> Sn	2.2 <sup>f</sup>	ca. 0.5 <sup>e</sup>	1.2 <sup>h</sup> , 0.7 <sup>h</sup> ,
1.2 <sup>g</sup>			0.5 <sup>h</sup> , 0.3 <sup>h</sup>	
<sup>59</sup> Co		-8	-46	-91 <sup>i</sup>

a: |J<sub>SnN</sub>| = 170 Hz (für <sup>15</sup>N) aus Messung einer <sup>15</sup>N-angereicherten Probe;

b: |J<sub>SnN</sub>| = 134 Hz (für <sup>15</sup>N) aus Messung einer <sup>15</sup>N-angereicherten Probe;

c: Die relativen Intensitäten der drei Banden sind 55:20:25 (d.h. innerhalb der Fehlertoleranzen 3:1:1), wobei die letzte Bande das Dublett bei δ<sub>N</sub> = -125.0/-125.4 ppm repräsentiert;

d: Kompliziertes Multiplett;

e: Breites Singulett;

f: |J<sub>SnC</sub>| = 554 Hz;

g: |J<sub>SnC</sub>| = 546 Hz;

h: |J<sub>SnC</sub>| = ca. 570 Hz für jede Seite;

i: Breites Hauptbandensingulett (chemische Verschiebung wird durch Quadrupoleffekte zweiter Ordnung beeinflusst).

Tabelle 2.3: Übersicht der CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von **6**, **7** und **8** (δ in ppm).

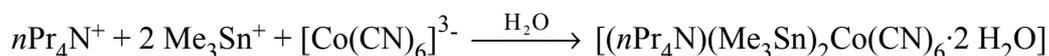
## 2.5. Diskussion der Ergebnisse für 6

Die Ergebnisse der CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie verhalten sich widersprüchlich zu der gefundenen asymmetrischen Einheit, welche aber durch den Vergleich des experimentellen Diffraktogramms mit dem aus den Röntgenstrukturdaten simulierten bestätigt wurde. Somit kann der Einfluss der  $nPr_4N$ -Fragmente auf Grund der widersprüchlichen Ergebnisse nicht eindeutig bewertet werden. Die eindeutige Lokalisierung des  $nPr_4N$ -Fragments in der asymmetrischen Einheit und die teilweise sehr kurzen C-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen deuten auf einen strukturdirigierenden Einfluss hin. Die Fehlordnung des  $nPr_4N$ -Fragments im Kristall wird auf eine bei der Röntgenstrukturmessung zu klein bestimmte Elementarzelle (i.e. eine zu kurze c-Achse) zurückgeführt. Gegen einen strukturdirigierenden Einfluss spricht die mangelnde Aufspaltung der C-Atome des  $nPr_4N$ -Kations im  $^{13}C$ -Festkörper-NMR-Spektrum, welche durch eine „festere“ Wirt-Gast-Wechselwirkung erwirkt werden sollte.

Ob der hier beschriebene Einfluss des  $nPr_4N$ -Fragments strukturdirigierend ist, bleibt offen, aber dieser ist massgeblich an der Stabilisierung der resultierenden Struktur beteiligt.

## 2.6. Das trans-Isomer des [(nPr<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O] (7)

### Co-Fällung:



Aus der bei der Co-Fällung anfallenden Mutterlauge konnte nach mehreren Tagen für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle isoliert werden. Diese wurden bei -100° C auf einem axis Smart-CCD-Diffraktometer mit monochromatischer Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung vermessen. Die Schweratome konnten durch direkte Methoden lokalisiert werden. Die Lagen der C- und N-Atome konnten in Differenzfourier- und least-squares-Rechnungszyklen in der Raumgruppe Pbc<sub>a</sub> ermittelt werden und wurden wie die Schweratome anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden mit einem fixierten C-H-Abstand von 96 pm isotrop verfeinert, bis auf die H-Atome HO1A, HO1B, HO2A und HO2B, welche ebenfalls durch Differenzfourier- und least-squares-Rechnungszyklen gefunden und isotrop verfeinert werden konnten (in einem Abstand zwischen 71(5) - 87(4) pm). Der Sauerstoff am Sn1 ist fehlgeordnet und wurde als O1 und O3 mit jeweils 50 % Besetzung verfeinert.

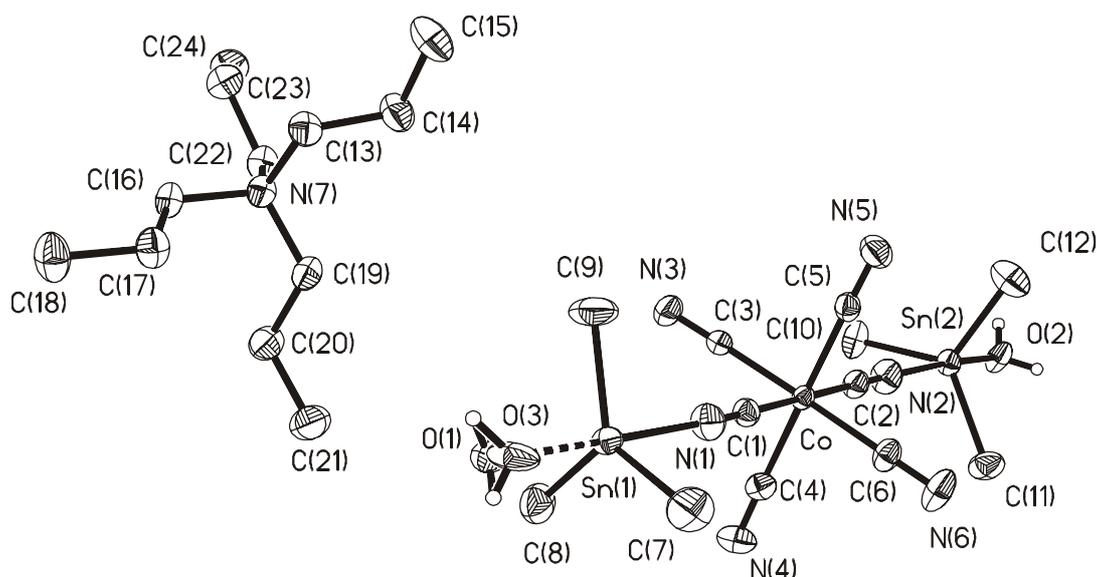
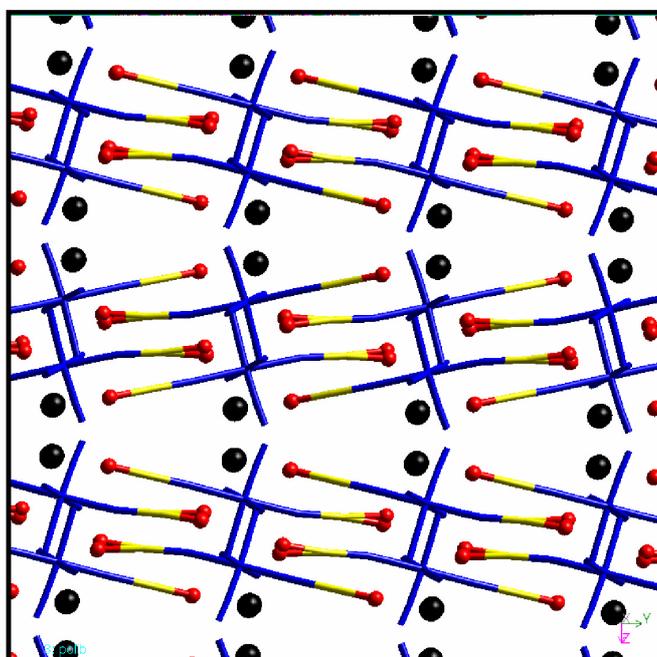


Abbildung 2.8: ORTEP-Plot der asymmetrischen Einheit von 7 (50 % Ellipsoide)

(Raumgruppe: Pbc<sub>a</sub>; R<sub>1</sub> = 2.17 %; R<sub>w</sub><sup>2</sup> = 4.41)

Die asymmetrische Einheit besteht hier im Gegensatz zur cis-Struktur **6** aus einem vollständigen Hexacyanocobaltat, an dem in trans-Stellung zwei hydratisierte Stanna-Isonitrilliganden koordinieren, und einem nicht fehlgeordneten Tetrapropylammoniumkation (Abbildung 2.8). Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2.4 aufgeführt. Die Kristalldaten befinden sich im Anhang.

Die Zinnatome sind an die Cyanid-N-Atome im Abstand  $d(Sn1-N1) = 228.9(2)$  pm und  $d(Sn2-N2) = 232.9(2)$  pm gebunden. Während die Anordnung C2-N2-Sn2 mit  $178.1(2)^\circ$  fast linear ist, weicht dieser bei C1-N1-Sn1 mit  $169.7(2)^\circ$  etwas davon ab. Die Methyl-C-Atome sind mit  $d(Sn-C)$  ca. 212 pm an den Zinnatomen mit einem mittleren N-Sn-C-Winkel größer  $90^\circ$  leicht zum O-Atom hin gebunden. Damit sind die Sn-C-Bindungen etwas kürzer als bei **6**, und die N-Sn-C-Winkel weniger stark verzerrt. Der Sn-O-Abstand beträgt für  $d(Sn1-O1) = 228(1)$  pm, für  $d(Sn1-O3) = 227(2)$  pm und für  $d(Sn2-O2) = 225.7(2)$  pm. Damit gleichen die Sn-O-Abstände dem Wert bei **6**. Dagegen weichen die N-Sn-O-Winkel etwas von  $180^\circ$  ab. Dieser Winkel beträgt für die N1-Sn1-O1-Gruppierung  $173.0(4)^\circ$ , für N1-Sn1-O3  $172.0(9)^\circ$  und für N2-Sn2-O2  $174.91(6)^\circ$ .



---

Abbildung 2.9: Ansicht der Struktur von **7** in Blickrichtung der a-Achse. Der besseren Übersicht wegen wurde das  $nPr_4N$ -Kation als schwarze Kugel dargestellt.

2. Wirkung von R<sub>4</sub>N-Kationen auf [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>M(CN)<sub>6</sub>]

Abstand	[pm]	Winkel	[°]
<b>Sn1-N1</b>	228.9(2)	<b>Sn1-N1-C1</b>	169.7(2)
<b>Sn2-N2</b>	232.9(2)	<b>Sn2-N2-C2</b>	178.1(2)
<b>Sn1-O1</b>	228(1)	<b>N1-Sn1-O1</b>	173.0(4)
-O3	227(2)	-O3	172.0(9)
<b>Sn2-O2</b>	225.7(2)	<b>N2-Sn2-O2</b>	174.91(6)
<b>Sn1-C7</b>	210.9(2)	<b>N1-Sn1-C7</b>	91.08(9)
-C8	211.9(2)	-C8	91.09(8)
-C9	211.3(3)	-C9	90.98(9)
<b>Sn2-C10</b>	211.9(2)	<b>N2-Sn2-C10</b>	90.32(8)
-C11	211.9(2)	-C11	90.63(8)
-C12	211.5(2)	-C12	92.58(9)
<b>O1...N4</b>	274(2)	<b>O1-H-N4</b>	146(4)
...N5	277(2)	-N5	165(3)
<b>O3...N4</b>	272(3)	<b>O3-H-N4</b>	158(5)
...N5	274(3)	-N5	155(4)
<b>O2...N3</b>	271.3(2)	<b>O2-H-N3</b>	174(3)
...N6	267.9(2)	-N6	171(3)
C22...N4	336.6(3) <sup>a</sup>	C24...N4	361.6(3)
C19...N5	345.4(3) <sup>a</sup>	C16...N4	364.2(3) <sup>a</sup>
C20...N3	345.5(3)	C23...N6	368.0(3)
C21...N3	351.2(3)	C24...N5	374.2(3)
C23...N4	352.7(3)	C13...N6	378.9(3)
C13...N3	355.0(3) <sup>a</sup>		

a: α-CH<sub>2</sub> Gruppe

Tabelle 2.4: Übersicht der wichtigsten Bindungsabstände, -winkel und C...N-Abstände von 7.

Im Kristall bildet **7** eine Struktur, in der sich die anionischen  $[(Me_3SnOH_2)_2Co(CN)_6]$ -Einheiten zu Strängen anordnen (Abbildung 2.9), die wie bei **6** nur durch elektrostatische und O-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Innerhalb der Stränge sind es die O-Atome O1 und O3 mit Bindungslängen  $d(O1-N4) = 274(2)$  pm,  $d(O1-N5) = 277(2)$  pm,  $d(O3-N4) = 272(2)$  pm und  $d(O3-N5) = 274(3)$  pm. Verbrückt werden die Stränge über O2-N3 mit  $d(O-N) = 271.3(2)$  pm und  $d(O2-N6) = 267.9(2)$  pm (Abbildung 2.10). Während bei O1/O3 der O-H $\cdots$ N-Winkel deutlich von  $180^\circ$  abweicht, beträgt dieser bei O2 fast  $180^\circ$ .

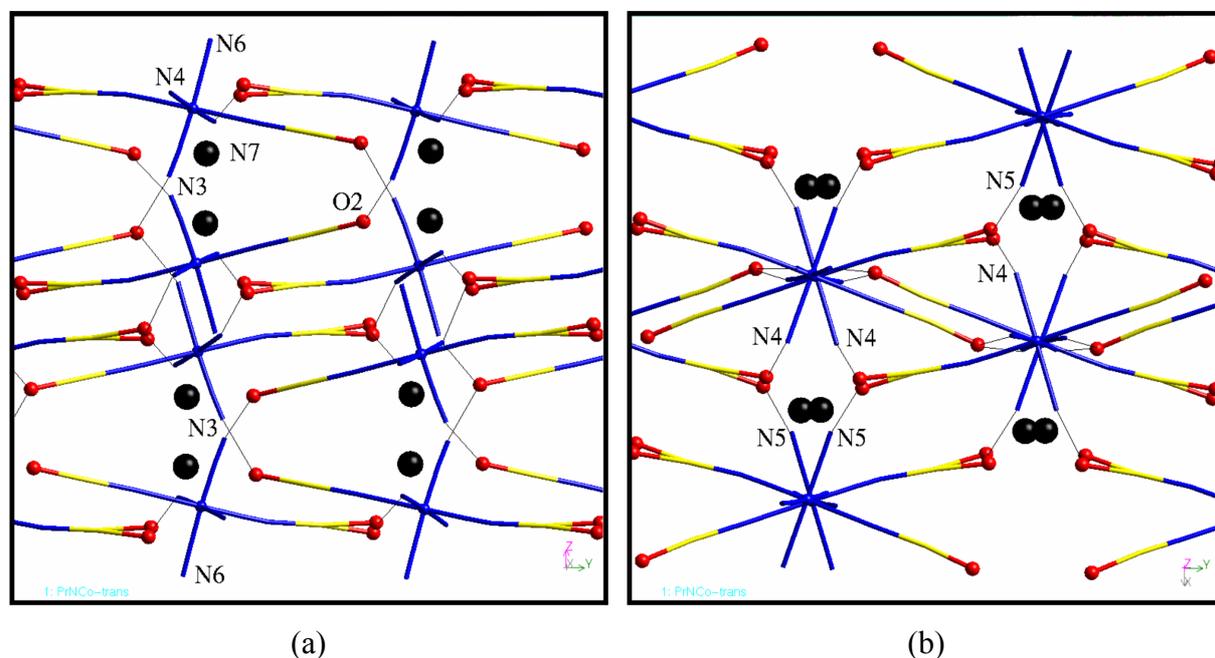


Abbildung 2.10: Visualisierung der O-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen von **7**. Perspektiven in Richtung der a- (a) und c-Achse (b). Die schwarzen Verbindungsstriche stellen die Wasserstoffbrücken dar. Das  $nPr_4N$ -Fragment wurde der Übersichtlichkeit wegen nur als N7 (große schwarze Kugeln) dargestellt.

Zwischen den Strängen sind die  $nPr_4N$ -Kationen angeordnet. Auch hier werden wieder eine große Anzahl an C-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen zwischen den terminalen Cyanid-N-Atomen und den C-Atomen des  $nPr_4N$ -Fragmentes je Formeleinheit unter 400 pm gefunden. Und auch hier werden die kürzesten Wasserstoffbrücken von  $\alpha$ -CH $_2$ -Gruppen gebildet, welche aber mit

d(C22-N4) = ca. 336 pm und d(C19-N5) = ca. 345 pm deutlich länger als bei dem cis-Isomer **6** sind. Die hohe Zahl der Wechselwirkungen pro Formeleinheit lässt vermuten, dass diese massgeblich an der Stabilisierung der Struktur beteiligt sind.

## 2.7. Die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten des trans-Isomer **7**

Die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von **7** sind in Tabelle 2.3 aufgeführt. Statt der erwarteten zwei <sup>119</sup>Sn-, sechs <sup>15</sup>N- und zwei <sup>13</sup>C-Signalen (für die beiden rotierenden Methylgruppen am Sn-Atom) zeigen die jeweiligen Spektren jeweils nur *ein* Signal.

Im <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum fallen die sechs kristallografisch unterscheidbaren Methyl-C-Atome bei  $\delta = 0.5$  ppm zu einem breiten Signal zusammen (Abbildung 2.11), unter dem die erwarteten zwei Signale für die rotierenden Methylgruppen liegen könnten. Es deutet aber auch darauf hin, dass es eine molekulare Beweglichkeit gibt, welche zu schnell für die NMR-Zeitskala ist. Die Zinnresonanz im <sup>119</sup>Sn-Festkörper-NMR-Spektrum entspricht mit  $\delta = -79$  ppm wieder dem Bereich für trigonal-bipyramidal koordinierte N-Sn-O-Fragmente <sup>[25b]</sup>, welche aber im Gegensatz zu **6** nicht aufgespalten ist.

Für die Cyanid-C-Atome wird im <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum wieder nur eine komplizierte Hauptbande bei  $\delta = 130$  ppm gefunden, wobei diesmal keine aufgespaltene Seitenbande identifiziert werden konnte. Auch das <sup>15</sup>N-Festkörper-NMR-Spektrum lässt keine eindeutige Interpretation zu. Das einzige Signal, welches aus einer verrauschten Messung bestimmt werden konnte, entspricht mit  $\delta = -92$  ppm dem Bereich der terminalen Cyanid-N-Atome. Unter diesem Signal liegen demnach die vier kristallografisch unterscheidbaren, terminalen N-Atome, während im Bereich für die verbrückenden, Sn-koordinierten N-Atome kein Signal gefunden wurde. Selbst eine <sup>15</sup>N-Anreicherung führte zu keinem besseren Ergebnis.

Das <sup>59</sup>Co-Festkörper-NMR-Spektrum unterscheidet sich auch von dem für **6**. Es zeigt ein Signal, welches durch einen Quadrupoleffekt zweiter Ordnung beeinflusst wird. Durch eine Simulation konnte die wahre chemische Verschiebung mit  $\delta = -46$  ppm bestimmt werden.

Ferner zeigten die Berechnungen, dass **7** eine höhere Quadrupolkopplungskonstante mit ca. 13 MHz, aber einen Asymmetriefaktor von 0 besitzt.

Auch für das Pr<sub>4</sub>N-Kation zeigten sich Unterschiede. Im <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum gleichen die chemischen Verschiebungen der C-Atome für die α-CH<sub>2</sub>-Gruppen mit δ = 61.2 ppm und der β-CH<sub>2</sub> mit δ = 16.5 ppm den Werten von **6**, aber es werden für die terminalen γ-CH<sub>3</sub>-Gruppen vier Signale mit δ = 11.0, 11.6, 12.3 und 13.6 ppm gefunden.

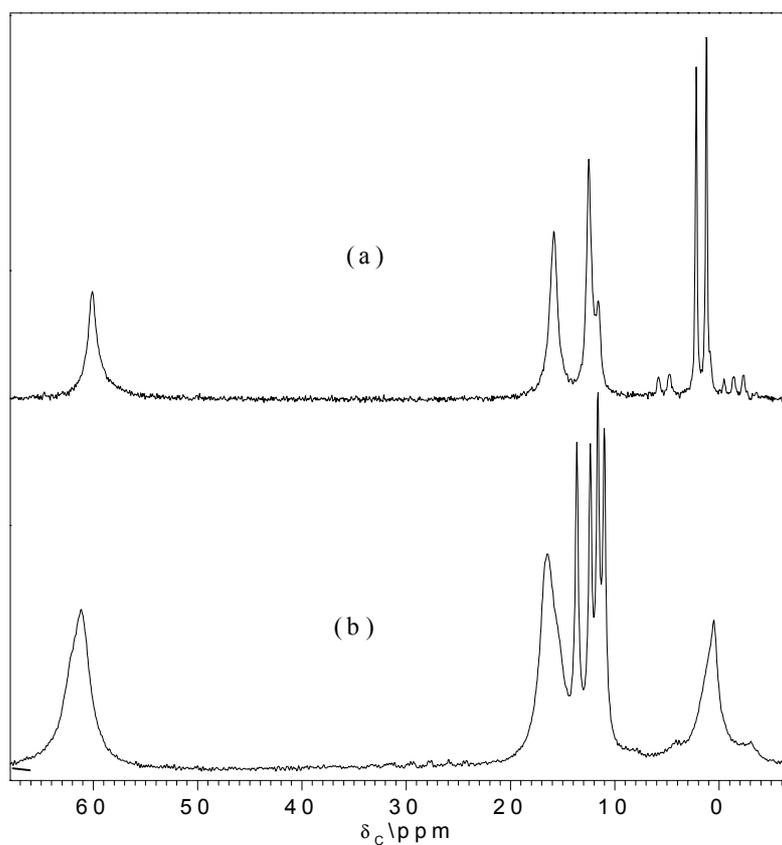


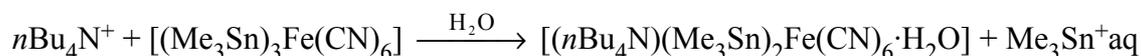
Abbildung 2.11: <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektren von **6** (a) und **7** (b) ohne den Resonanzbereich der Cyanid-C-Atome.

## 2.8. Diskussion der Ergebnisse für 7

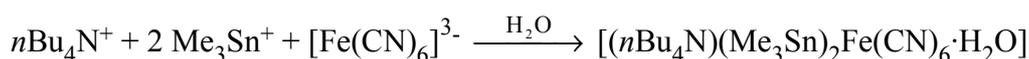
Das  $nPr_4N$ -Kation wird im Gegensatz zu dem cis-Isomer **6** ohne Fehlordnung im Kristall lokalisiert. Die Röntgenstrukturanalyse wurde aber bei Tieftemperatur durchgeführt, so dass die asymmetrische Einheit den eingefrorenen Zustand der Wirt-Gast-Verbindung wiedergibt. Die dort gefundene große Anzahl an C-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen bis 400 pm lässt auf eine Fixierung im Netzwerk schliessen. Aussagekräftiger für die Bewertung des strukturdirigierenden Einflusses sind die Ergebnisse der bei Raumtemperatur durchgeführten CP/MAS-Festkörper-NMR-Messungen. Die dabei gefundene Aufspaltung der  $\gamma$ -CH<sub>3</sub>-Gruppen belegt die Fixierung des  $nPr_4N$ -Kations durch C-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen, so dass auf einen strukturdirigierenden Einfluss des  $nPr_4N$ -Kations geschlossen werden kann.

## 2.9. Die Struktur von [(nBu<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O] (4)

Remodeling:



Co-Fällung:



Die Wirt-Gast-Verbindung [(nBu<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O] (4) wurde erstmals 1994 von Schwarz <sup>[14]</sup> dargestellt. Es zeigte sich, dass es unabhängig von der Darstellungsweise nur zu einem Produkt kommt. Die Struktur wurde von Schwarz gelöst und war schon Gegenstand mehrerer Veröffentlichungen <sup>[14, 16, 25a]</sup>. Bisher wurde davon ausgegangen, dass es sich bei der (trotz umfangreicher Visualisierungsversuche) komplizierten Struktur um ein dreidimensionales anionisches Gitter aus unendlichen -Fe-CN-Sn-NC-Fe-∞- (Kette 1) und endlichen H<sub>2</sub>O→Sn-NC-Fe-CN-Sn-NC-Fe-CN-Sn←H<sub>2</sub>O-Ketten (Kette 2) handelt (Abbildung 2.12), in dessen Hohlräumen sich hydratisierte Trimethylzinn-Fragmente [Me<sub>3</sub>Sn·2 H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> und Tetrabutylammonium-Kationen befinden. Die bisherigen Betrachtungen und Ergebnisse erwiesen sich als korrekt bis auf die Angabe der Vernetzungsdimension. Unter Anwendung der hochentwickelten Visualisierungssoftware CERIU<sup>2</sup> konnte letztlich ermittelt werden, dass es sich um ein zweidimensionales Netzwerk handelt. In Abbildung 2.13 wird dieses in Blickrichtung der ab-Diagonale deutlich. Die Netzebenen bilden eine Art β-Faltblattstruktur, vergleichbar der von Proteinen, welche sich exakt übereinander stapeln. In dem sich bildenden Zwischenraum (kürzester d(Fe···Fe) ca. 1.37 nm) befinden sich die kationischen Gäste. Über die terminalen Cyanide (9 Stück) der [Fe(CN)<sub>6</sub>]-Einheiten werden die „Faltblattebenen“ durch O-H···N- und/oder C-H···N-Wechselwirkungen untereinander verbunden und stabilisiert. Die gefundenen Abstände gleichen in der Größenordnung den Werten für 6 und 7. Die hydratisierten Stanna-Isonitritgruppen der endlichen Ketten bilden O-H···N-Wasserstoffbrückenbindungen zu den terminalen Cyanid-N-Atomen in Abständen zwischen d(O···N) = 265 – 280 pm aus, während die [Me<sub>3</sub>Sn·2 H<sub>2</sub>O]-Einheit mit d(O···N) ca. 270 und 280 pm wechselwirkt. Die kürzeste C-H···N-Wechselwirkung der C-Atome der nBu<sub>4</sub>N-Kationen wird mit einem Abstand von d(C···N) = 316.5 pm angegeben <sup>[25a]</sup>. Zur Entscheidung, ob es sich auch um einen

strukturdirigierenden Einfluss handelt, werden nochmals die  $^{13}C$ -Festkörper-NMR-Daten des  $nBu_4N$ -Fragmentes betrachtet <sup>[14,16]</sup>.

In der asymmetrischen Einheit von **4** werden drei unterscheidbare  $nBu_4N$ -Kationen gefunden, welche im  $^{13}C$ -Festkörper-NMR ein Multiplett bei ca.  $\delta = 59$  ppm für die C-Atome der  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppen liefern. Die  $\beta$ -CH<sub>2</sub>-Gruppen erscheinen als ein breites Signal bei  $\delta = 24.8$  ppm, und die  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>-Gruppen als breite Bande mit drei Signalen bei  $\delta = 19.7, 19.9$  und  $20.6$  ppm. Die  $\delta$ -CH<sub>3</sub>-Gruppen zeigen zwischen  $\delta = 13.6$ - $15.5$  ppm ein komplexes Multiplett, welches aus bis zu 12 einzelnen Signalen bestehen kann. Diese Anzahl korreliert sehr gut mit der Anzahl der Methyl-C-Atome der drei  $nBu_4N$ -Fragmente in der asymmetrischen Einheit.

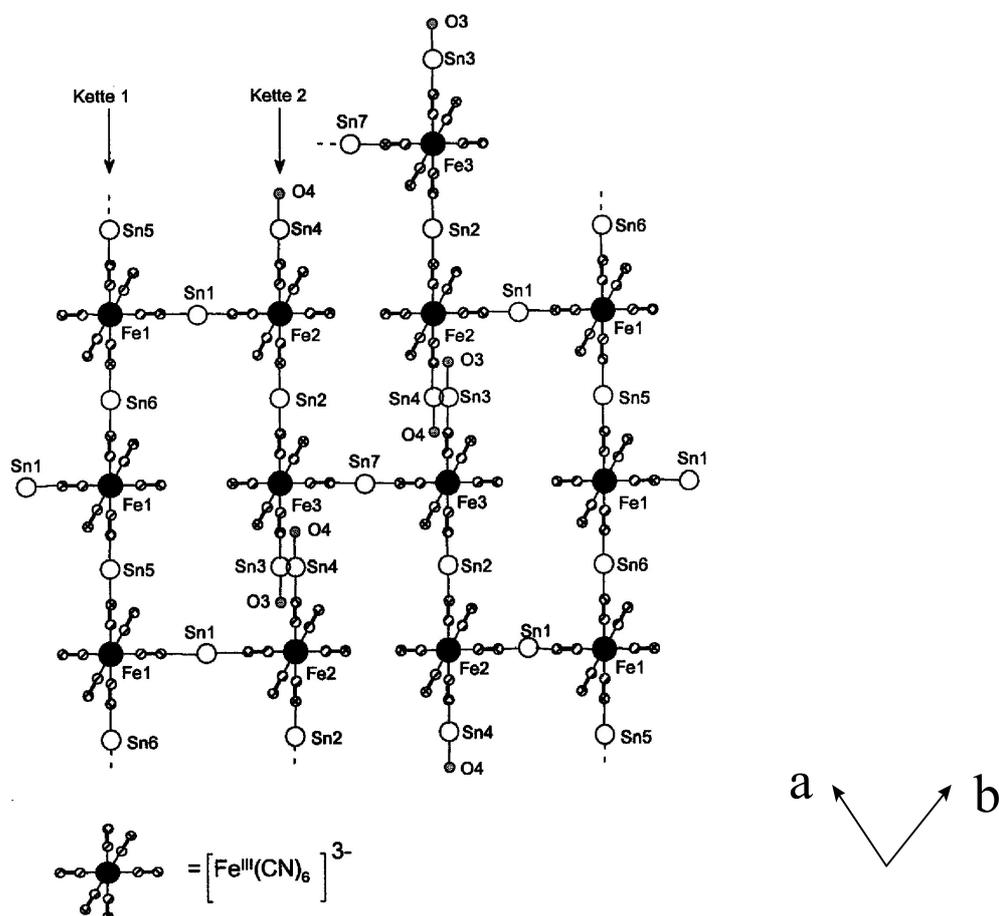


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Struktur von **4**. <sup>[14, 6, 25a]</sup>

Kette 1 und Kette 2 verlaufen entlang der c-Achse.

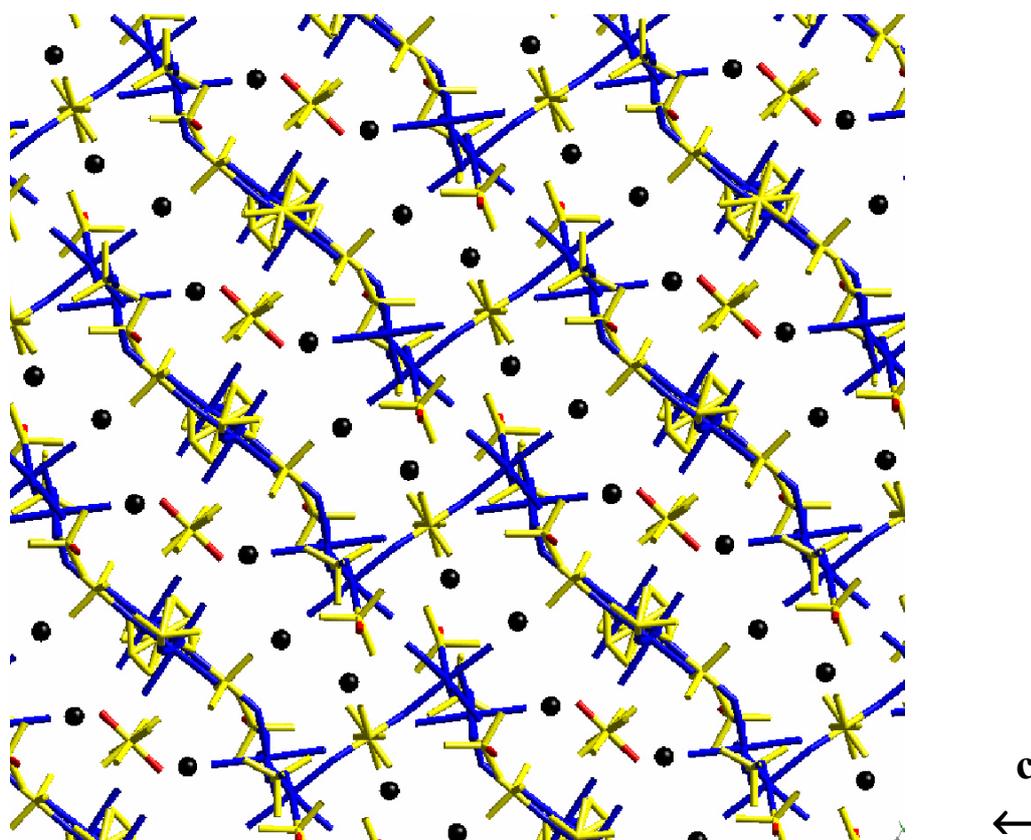


Abbildung 2.13: Ansicht der Struktur **4** in Richtung ab-Diagonale.

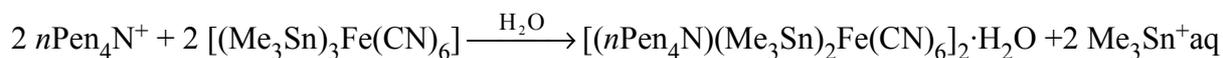
Die Ebenen erstrecken sich entlang der ab-Diagonalen.

## 2.10. Diskussion der Ergebnisse für **4**

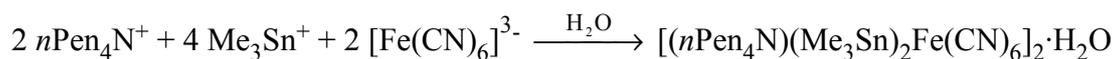
Basierend auf diesen Ergebnissen lässt sich ein strukturdirigierender Einfluss der  $nBu_4N$ -Kationen annehmen. Zum einen wird unabhängig vom Syntheseweg nur ein Produkt, die Wirt-Gast-Verbindung **4** (**4a** bei  $M = Co$ ), erhalten. Zum anderen wurde eine nur sehr geringe Fehlordnung der  $nBu_4N$ -Kationen gefunden, welche auf eine Fixierung derselben durch Wirt-Gast-Wechselwirkungen schließen lässt. Diese spiegelt sich in der großen Anzahl der gefundenen Wasserstoffbrücken bis 400 pm (13 Stück <sup>[25a]</sup>) und in der Aufspaltung der  $^{13}C$ -Resonanzen der  $nBu_4N$ -Kationen im CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektrum wider. Besonders die Aufspaltung der  $\delta$ - $CH_3$ -Gruppen, welche auf jeweils vier unterscheidbare Methylgruppen pro  $nBu_4N$ -Kation hinweisen.

2.11. Die Struktur des [(*n*Pen<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**8**)

Remodeling:



Co-Fällung:



Unabhängig von der Art der Darstellungsweise, Remodeling oder Co-Fällung, wird nur ein Produkt, die Wirt-Gast-Verbindung [(*n*Pen<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**8**), erhalten. Aus den bei der Darstellung anfallenden Mutterlaugen konnten nach mehreren Tagen für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Diese wurden bei -100° C auf einem Siemens axS Smart-CCD-Diffraktometer unter Verwendung monochromatischer Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung vermessen.

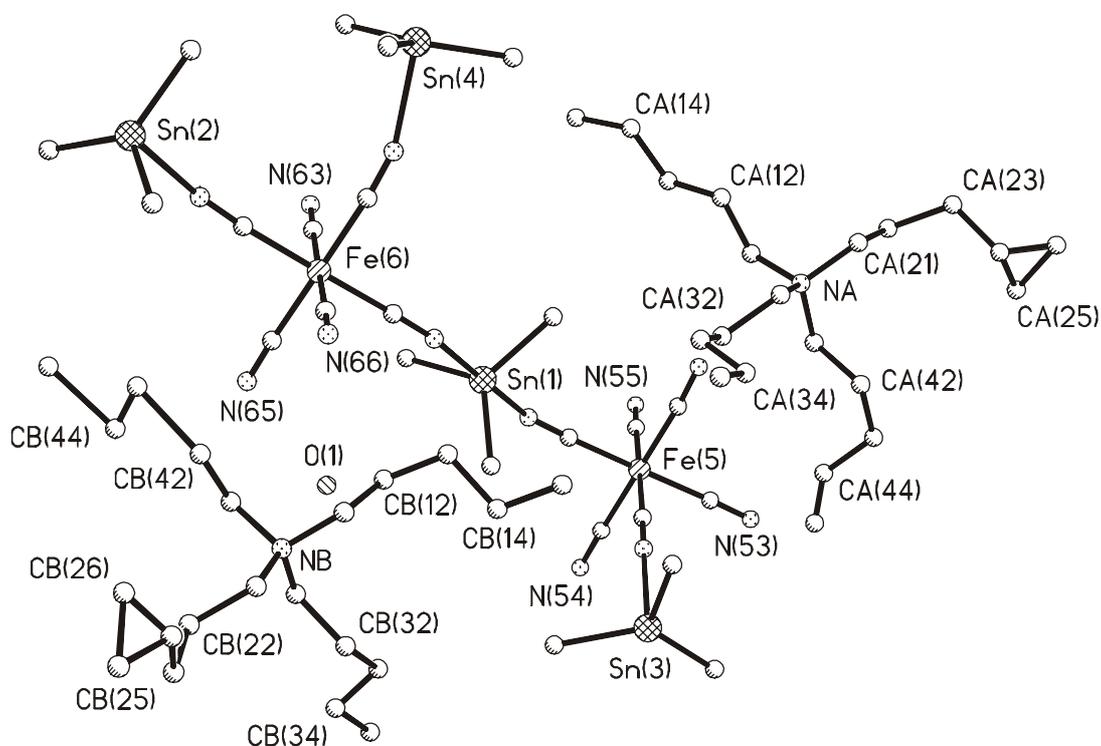


Abbildung 2.14: ORTEP-Plot der asymmetrischen Einheit von **8**.

(Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n; R<sub>1</sub> = 3.77 %; R<sub>w</sub><sup>2</sup> = 7.83)

Die Schweratome wurden mittels einer dreidimensionalen Pattersonsynthese lokalisiert. Die Lagen der C- und N-Atome konnten in Differenzfourier- und least-squares-Rechnungszyklen in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n ermittelt und wie die Schweratome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome wurden mit einem fixierten C-H-Abstand von 96 pm isotrop verfeinert.

Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Hexacyanoferrat(III)-Einheiten, welche über vier Trimethylzinn-Bausteine verbrückt werden, zwei Tetrapentylammoniumkationen und einem Wassermolekül (Abbildung 2.14). Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2.5 wiedergegeben. Die Kristalldaten befinden sich im Anhang.

Die Methylgruppen sind im Abstand d(Sn-C) ca. 212 pm am Zinnatom gebunden und bilden zu den linearen N-Sn-N-Achsen Winkel von ca. 90° aus. Die Abstände der Sn-N-Bindungen, insgesamt acht, liegen zwischen 229.4 pm und 234.1 pm.

Abstand	[pm]	Winkel	[°]
<b>Sn1-C1i</b>	210.4(4)-211.3(4)	N51- <b>Sn1</b> -N61	179.41(9)
<b>Sn2-C2i</b>	211.4(4)-212.2(4)	N62- <b>Sn2</b> -N63	178.78(13)
<b>Sn3-C3i</b>	210.9(4)-212.2(4)	N52- <b>Sn3</b> -N53	177.52(12)
<b>Sn4-C4i</b>	211.1(4)-211.5(5)	N54- <b>Sn4</b> -N64	179.63(14)
<b>Sn1-N51</b>	232.9(3)	<b>Sn1</b> -N51-C51	147.7(3)
-N61	232.9(3)	-N61-C61	152.8(3)
<b>Sn2-N62</b>	229.4(3)	<b>Sn2</b> -N62-C62	161.2(3)
-N63	234.1(3)	-N63-C63	162.4(3)
<b>Sn3-N52</b>	232.9(3)	<b>Sn3</b> -N52-C52	170.2(3)
-N53	230.6(3)	-N53-C53	153.2(3)
<b>Sn4-N64</b>	231.3(3)	<b>Sn4</b> -N64-C64	161.4(3)
-N54	230.9(3)	-N54-C54	161.9(3)

Tabelle 2.5: Übersicht der wichtigsten Bindungsabstände und -winkel von **8**.

Die C-N-Sn-Winkel weichen stark mit Werten von  $147.7^\circ$  bis  $170.2^\circ$  von einer linearen Anordnung ab. Damit ähneln sie den Werten für die nichtlinearen Ketten von **5**.<sup>[25a]</sup>

Die asymmetrische Einheit bildet im Kristall ein dreidimensionales Netzwerk, welches entlang der Kristallachsendiagonalen bc stark der Bezugsverbindung **5** ähnelt (Abbildungen 2.15 und 2.16). Es scheint, dass **8** wie **5** Kanäle der Größe  $1 \times 1 \text{ nm}$  besitzt. Bei Veränderung des Betrachtungswinkels wird der Unterschied deutlicher. Entlang der ab-Diagonale und der c-Achse werden Hohlräume der Dimension  $2 \text{ nm}^3$  erkennbar (Abbildungen 2.17 und 2.18). In diesen Hohlräumen befinden sich die  $nPen_4N$ -Kationen und die  $H_2O$ -Moleküle, welche über O-H $\cdots$ N- und C-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen zwischen den freien, sich gegenüberliegenden Cyanid-N-Atomen koordiniert sind. Insgesamt befinden sich in einem Hohlraum zwei  $nPen_4N$ -Kationen und ein Wassermolekül. Der Abstand des Wassersauerstoffs zu dem terminalen Cyanidstickstoff N65 beträgt  $d(O-N) = 296.(9) \text{ pm}$ , und zum N65'-Atom  $d(O-N) = 298.0(7) \text{ pm}$ . Die Arme der  $nPen_4N$ -Kationen reichen in den Hohlraum und durch die Wände hindurch (Abbildung 2.19), so dass es zu einer großen Anzahl an C-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen mit den terminalen Cyanidstickstoffen N55, N56, N65 und N66 kommt. Besonders zu erwähnen ist der sehr kurze Abstand von N56 zu CA41 mit  $d(C\cdots N) = 329.8(7) \text{ pm}$ . In Tabelle 2.6 werden die Werte der C-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen aufgeführt.

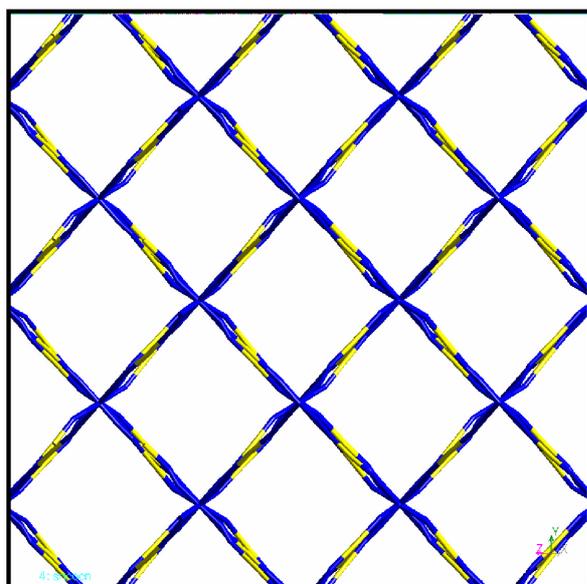


Abbildung 2.15: Ansicht von **5** in Richtung der ac-Diagonale.

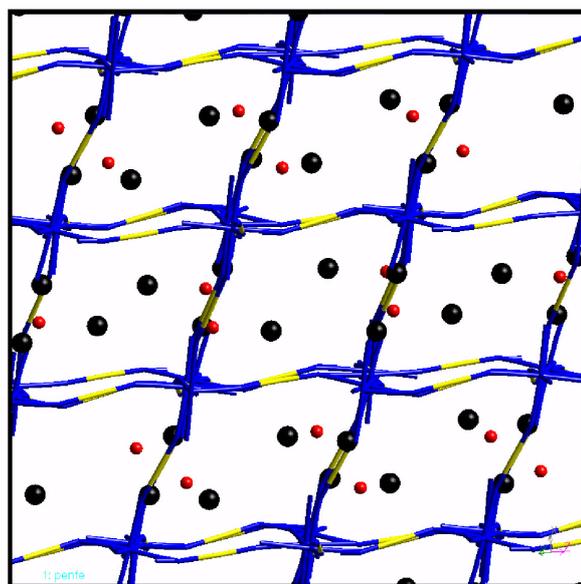


Abbildung 2.16: Ansicht von **8** in Richtung der bc-Diagonale.

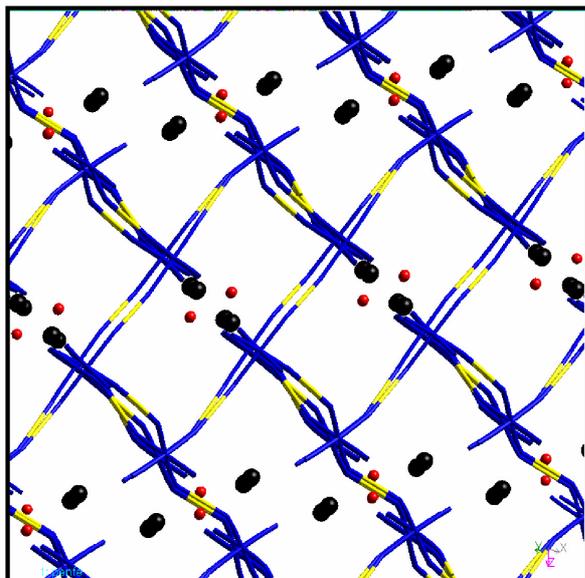


Abbildung 2.17: Ansicht von **8** in Richtung der ab-Diagonale.

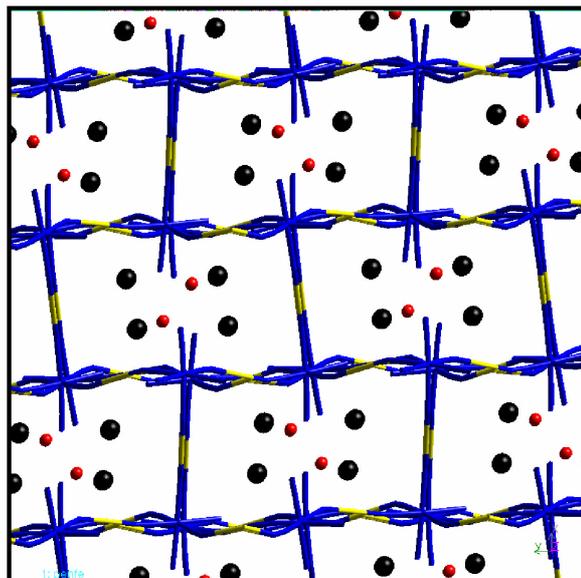


Abbildung 2.18: Ansicht von **8** in Richtung der c-Achse.

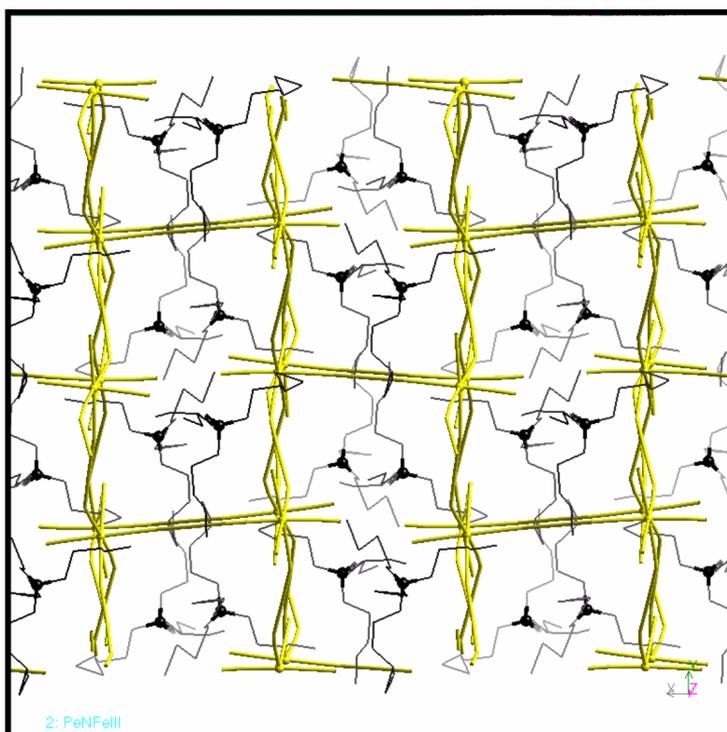


Abbildung 2.19: Ansicht von **8** in Richtung der c-Achse. Zur besseren Übersicht wurde das  $[(Me_3Sn)_2Fe(CN)_6]^-$ -Netzwerk gelb eingefärbt, das  $nPen_4N$ -Kation in schwarz und die  $H_2O$ -Atome weggelassen.

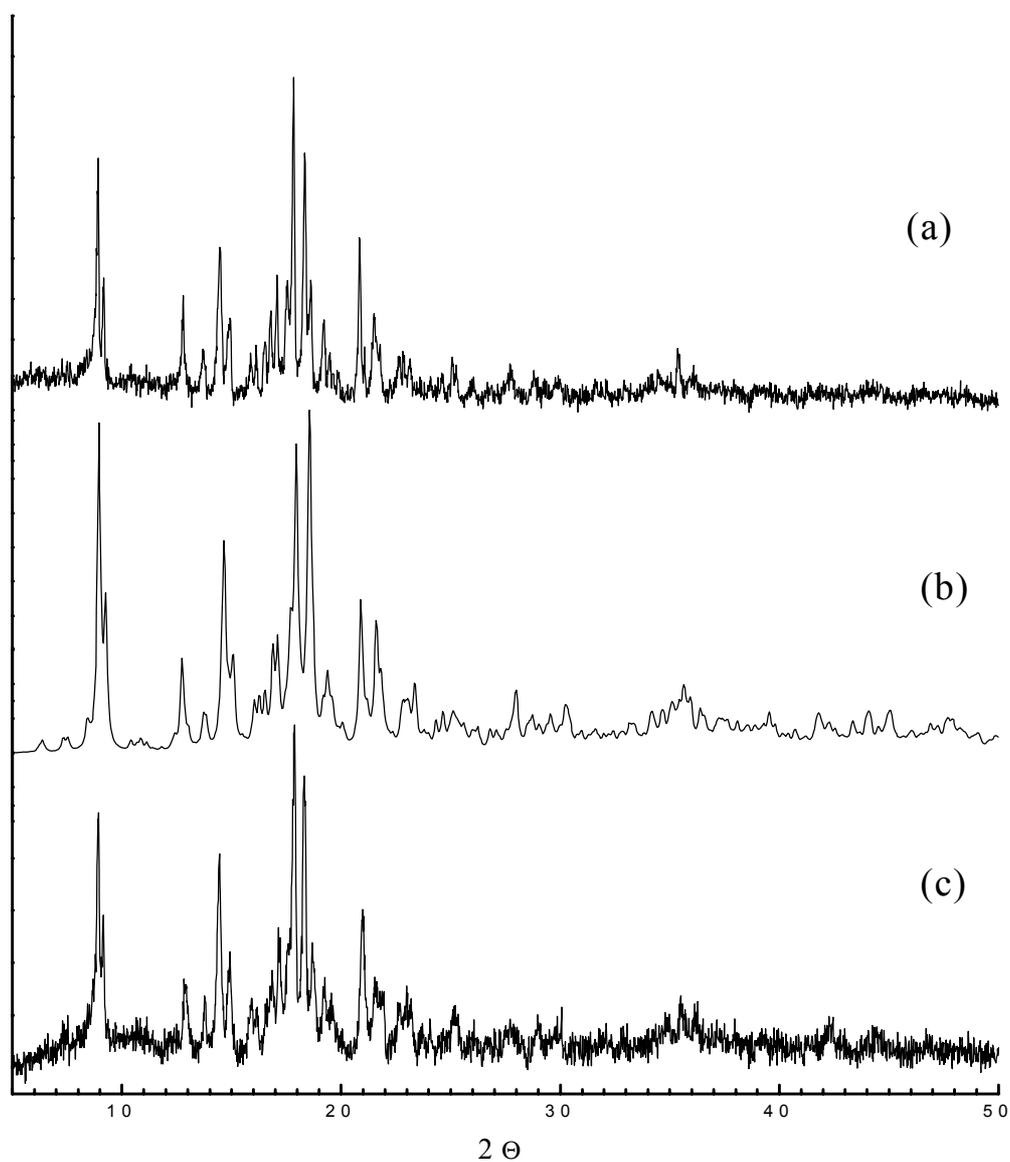
2. Wirkung von R<sub>4</sub>N-Kationen auf [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>M(CN)<sub>6</sub>]

Abstand	[pm]	Abstand	[pm]
<b>O</b> ...N65	296.7(7)	<b>O</b> ...N65'	298.0(7)
<b>N55</b> ...CA12	377.9(6)	<b>N65</b> ...CB31 <sup>(a)</sup>	351.3(7)
...CA21 <sup>(a)</sup>	341.0(6)	...CB33	386.5(11)
...CA22	360.3(6)	...CB34	387.4(13)
...CA23	365.3(7)	...CB41 <sup>(a)</sup>	357.5(7)
...CB11 <sup>(a)</sup>	337.4(6)	...CB42	392.9(19)
...CB21 <sup>(a)</sup>	332.6(6)	...CB43	375.0(12)
		...CB44	371.8(16)
<b>N56</b> ...CA11 <sup>(a)</sup>	336.5(6)	<b>N66</b> ...CA21 <sup>(a)</sup>	343.4(6)
...CA11' <sup>(a)</sup>	370.5(6)	...CA31 <sup>(a)</sup>	339.1(6)
...CA12	370.2(7)	...CA42	395.0(8)
...CA13	351.1(7)	...CB11 <sup>(a)</sup>	366.5(7)
...CA22	387.0(7)	...CB12	360.5(7)
...CA41 <sup>(a)</sup>	329.8(7)	...CB13	361.4(7)
...CA44	388.0(11)	...CB42	355.4(10)

a:  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppen der *n*Pen<sub>4</sub>N-Fragmente.

Tabelle 2.6: Übersicht der X...N-Abstände (X = O, C) von **8**.

## 2.12. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von **8** und **9**



---

Abbildung 2.20: Vergleich der experimentellen Röntgenpulverdiagramme von **8** (a) und **9** (c) mit dem simulierten Diffraktogramm von **8** (b).

In Abbildung 2.20 wird das aus seinen Einkristalldaten simulierte Diffraktogramm von **8** mit den experimentellen Röntgenpulverdiffraktogrammen von Bulkmenen der Wirt-Gast-Ver-

bindungen [(*n*Pen<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**8**) und [(*n*Pen<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**9**) verglichen. Die beiden experimentellen Diffraktogramme zeigen eine sehr große Übereinstimmung in Lage und Intensität der Reflexe mit dem simulierten. Somit sollte **9** isostrukturell zu **8** sein, so dass die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von **9** mit der asymmetrischen Einheit von **8** verglichen werden können.

Ein direkter Vergleich von CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten und asymmetrischer Einheit für **8** ist auf Grund des Paramagnetismus des Fe(III) nicht möglich.

### 2.13. Die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von [(*n*Pen<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**9**)

Die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von **9** sind in Tabelle 2.3 wiedergegeben. Im <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum werden zwischen δ = 0-2 ppm vier Banden (0.3, 0.5, 0.7 und 1.2 ppm) gefunden, welche den Methyl-C-Atomen an den vier Zinnatomen der asymmetrischen Einheit zugeordnet werden. Es werden nur 4 der erwarteten 12 Signale gefunden, da bei Raumtemperaturmessungen die Energiebarriere der Rotation der Methylgruppen um die N-Sn-N-Achse so gering ist, dass statt drei Signalen pro Me<sub>3</sub>Sn-Fragment nur eines beobachtet wird.<sup>[16]</sup>

Im <sup>119</sup>Sn-Festkörper-NMR-Spektrum werden nur drei Hauptbanden (δ = -129.3, -123.7 und -105.5 ppm) für die vier Sn-Atome der asymmetrischen Einheit gefunden, aber das Signal bei δ = -123.7 ppm ist jedoch fast doppelt so intensiv und lässt auf eine Überlagerung zweier Signale schliessen. In der asymmetrischen Einheit wurden zwei verschiedene Arten von Cyanidgruppen (terminal bzw. gebunden) im Verhältnis 2:1 gefunden. Hierfür werden im <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum zwei breite Banden gefunden, wobei jene bei δ = 121 ppm den vier terminalen Cyanidgruppen (N55, N56, N65 und N66) und bei δ = 136 ppm den acht verbrückenden Cyanidgruppen zugeordnet wird. Die Banden werden durch die Kopplung mit <sup>59</sup>Co und <sup>15</sup>N verbreitert. Das <sup>15</sup>N-NMR-Spektrum zeigt sechs Signale für die Cyanid-N-Atome. Zugeordnet werden die vier Signale bei δ = -125.3, -124.2, -122.6 und -119.5 ppm den verbrückenden Cyanid-N-Atomen und die beiden Signale bei δ = -78.2 und -73.5 ppm den terminalen.

Trotz des Vorliegens zweier Fe-Atome in der asymmetrischen Einheit von **8** erscheint für die entsprechenden zwei Co-Atome von **9** im <sup>59</sup>Co-Festkörper-NMR-Spektrum nur *ein* relativ breites Signal bei  $\delta = -91$  ppm. Die Quadrupolkopplungskonstante entspricht der von **7**, aber weder konnte die wahre chemische Verschiebung bestimmt, noch die beiden nicht äquivalenten Co-Atome getrennt werden.

Für die beiden *n*Pen<sub>4</sub>N-Kationen werden im <sup>15</sup>N-Festkörper-NMR-Spektrum zwei Signale bei  $\delta = -310.5$  und  $-309.2$  ppm gefunden. Im <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum werden für die  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppen der Pentylarme nur eine breite Bande mit zwei Peaks bei  $\delta = 57.1$  und  $\delta = 59.0$  ppm gefunden. Den  $\delta$ -,  $\gamma$ - und  $\beta$ -CH<sub>2</sub>-Gruppen werden zwei Banden zwischen  $\delta = 20 - 30$  ppm mit jeweils vier Peaks bei  $\delta = 20.4, 21.8, 23.1, 23.7$  ppm und  $\delta = 28.2, 29.1, 30.0, 30.5$  ppm zugeordnet. Eine eindeutigere Zuordnung war nicht möglich. Für die  $\epsilon$ -CH<sub>3</sub>-Gruppen wurde eine Bande zwischen  $\delta = 15 - 17$  ppm mit vier Peaks bei  $\delta = 15.5, 15.8, 16.1$  und  $16.3$  ppm gefunden.

## 2.14. Diskussion der Ergebnisse für **8** und **9**

Vergleichend mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse und der CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie für [(*n*Bu<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O] (**4**) lässt sich auch für die *n*Pen<sub>4</sub>N-Ionen ein strukturdirigierender Einfluss interpretieren. Zum einen sind die Verbindungen **8** oder **9** unabhängig vom Syntheseweg eindeutig darstellbar und zum anderen weist die ausbleibende Fehlordnung der *n*Pen<sub>4</sub>N-Kationen auf eine Stabilisierung derselben durch Wirt-Gast-Wechselwirkungen hin. Diese spiegeln sich auch einerseits in den vielen C-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen im Netzwerk und andererseits in der Aufspaltung der <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Signale der *n*Pen<sub>4</sub>N-C-Atome wider.

### 2.15. Thermische Analysen von 4a, 6, 7 und 9

Um weitere Informationen zu erhalten, wurden die Polymere **6**, **7**, **4a** und **8** entweder mittels DSC oder der Kombination TG/DTA untersucht. Die Dynamische Differenzkalometrie (DSC) und die Differenz-Thermoanalyse (DTA) messen die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einer inerten Referenzsubstanz im Verlauf eines Temperaturprogrammes.<sup>[26]</sup> Diese unterscheiden sich nur im Aufbau und der Messmethodik. Die Thermogravimetrie (TG) registriert die Gewichtsänderung der Probe als Funktion von Zeit und/oder Temperatur. In der Kombination TG/DTA kann der Massenverlust einem bestimmten chemischen Ereignis zugeordnet werden.<sup>[26]</sup>

Rehbein<sup>[27]</sup> untersuchte mittels TG/DTA die Stammverbindung [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Co(CN)<sub>6</sub>] (**5**) und machte folgende Ergebnisse. Bis 300°C war kein Massenverlust festzustellen, aber bei 360°C wurde ein schwarzes Intermediat (SnO<sub>2</sub>, CoSn<sub>2</sub>, CoO und elementares Sn) nach 47 % Massenverlust isoliert. Bis 1000°C nahm an der Luft die Masse durch Oxidation wieder zu und es wurde ein dunkelgrünes Produkt aus 0.5 Teilen Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> und 1.6 Teilen SnO<sub>2</sub> erhalten.<sup>[27]</sup>

### 2.16. DSC der cis/trans-Isomere des [(nPr<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O]

Von den beiden Isomeren **6** und **7** war nur eine qualitative DSC-Messung zugänglich, da es sich in Vorversuchen gezeigt hatte, dass die Proben bei Temperaturen über 300° C den Probentiegel verlassen und somit das hochempfindliche TG/DTA-Messgerät verunreinigt hätten. Beide Messungen starteten bei 30° C und wurden auf ca. 90° Celsius mit einer Aufheizrate von 1° C/min erwärmt. Die Messkurve (Energie gegen Temperatur) des trans-Isomers **7** (Abbildung 2.21) zeigte im Vergleich zu der Referenzprobe einen endothermen Ausschlag zwischen 30–34° C und danach einen exothermen Verlauf. Die Messkurve des cis-Isomers **6** (Abbildung 2.22) hingegen zeigte einen endothermen Verlauf im Vergleich zu der Referenzprobe.

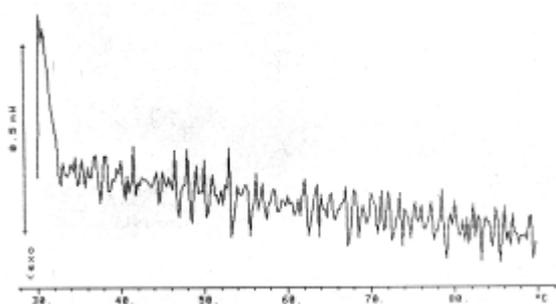


Abbildung 2.21: DSC-Kurve von 7.

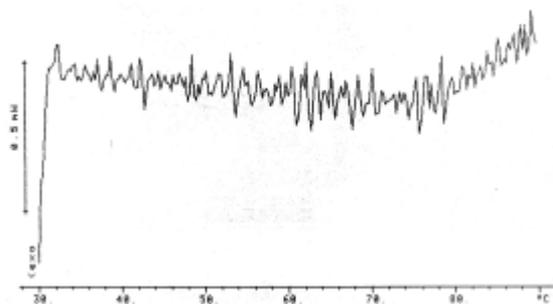


Abbildung 2.22: DSC-Kurve von 6.

---

### 2.17. TG/DTA-Messung von [(nBu<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O] (4a)

Es konnte mit der zu 4 isostrukturellen Wirt-Gast-Verbindung 4a eine TG/DTA-Messung durchgeführt werden. Diese wurde bei 30° C gestartet und mit einer Heizrate von 10° C/min, einem Abtastintervall von 3 sek. und einer Abtastrate von 2 Punkten/° C bei 1000° C beendet. Die Messung wurde ohne Isolierung von Mediaten durchgeführt.

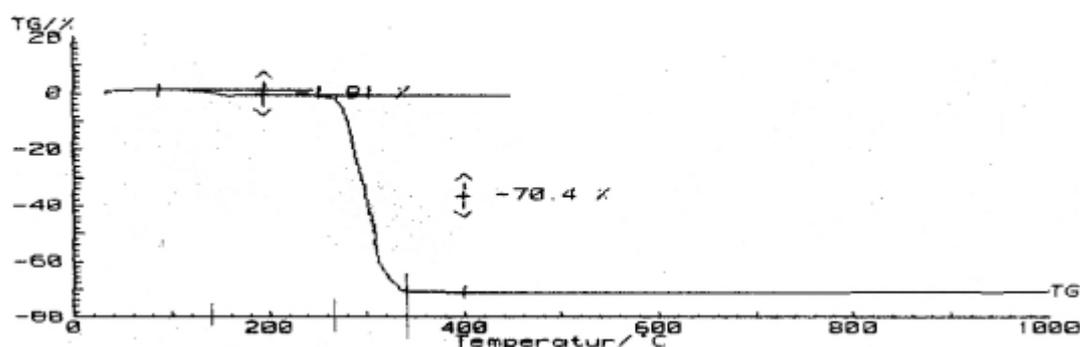


Abbildung 2.23: TG-Kurve von 4a.

---

In zwei endothermen Schritten zwischen ca. 140°-260° C wurden ca. 1.91 % Massenverlust registriert. Dies würde dem Massenanteil an H<sub>2</sub>O entsprechen. Danach verlor die Probe zwischen 270°-340° C in einem exothermen Schritt ca. 70 % ihrer Masse. Dies könnte dem Massenanteil von den Fragmenten (*n*Bu<sub>4</sub>N)CN (ca. 33 %), Me<sub>3</sub>SnCN (ca. 23 %) und zwei (CN)<sub>2</sub> (ca. 13 %) entsprechen. Bis 1000° C war kein Massenverlust mehr zu beobachten und es wurde ein dunkelgrüner Rückstand erhalten. Es hat trotz einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre eine Reduktion des Co<sup>III</sup> zu Co<sup>II</sup> stattgefunden. Nach Abzug aller Massenverluste müsste sich Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> und SnO<sub>2</sub> gebildet haben.

### 2.18. TG/DTA-Messung von [(*n*Pen<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (9)

Auch mit der Wirt-Gast-Verbindung **9** wurde eine TG/DTA-Messung mit der gleichen Parametereinstellung wie für **4a** durchgeführt. Bis ca. 260° C wird kein Massenverlust registriert, wohl aber ein kleiner endothermer Schritt bei ca. 200° C. Zwischen 260°-320° C verliert die Probe in einem exothermen Schritt ca. 66 % ihrer Masse und zwischen 340°-370° C in einem zweiten exothermen Schritt ca. 7.7 %. Zwischen 820°- 1000° C wird noch ein Massenverlust von 1.66 % registriert.

Der Massenverlust von 66 % könnte den Fragmenten (*n*Pen<sub>4</sub>N)CN (ca. 38 %), Me<sub>3</sub>SnCN (ca. 22 %) und (CN)<sub>2</sub> (ca. 6 %) und der Massenverlust von 7.7 % könnte (CN)<sub>2</sub> (ca. 6 %) entsprechen. Für den Verlust der 1.66 % gibt es bisher keine Vermutungen. Auch hier wurde wieder ein dunkelgrüner Rückstand erhalten, so dass auch hier auf eine Reduktion des Co<sup>III</sup> auf Co<sup>II</sup> geschlossen wird. Nach Abzug aller Massenverluste müsste sich wieder Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> und SnO<sub>2</sub> gebildet haben.

## 2.19. Diskussion der Ergebnisse

Alle Verbindungen des Typs [(R<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>·x H<sub>2</sub>O] mit R = *n*Pr, *n*Bu, *n*Pen zersetzen sich bei ca. 300° C unter Blaufärbung. Bei den thermischen Zersetzungen bis 1000° C wurde ein dunkelgrüner Rückstand erhalten, welcher von der Farbe her dem Rückstand der thermischen Zersetzung der Stammverbindung [(Me<sub>3</sub>Sn)Co(CN)<sub>6</sub>] (**5**) ähnelt. Dessen dunkelgrüner Rückstand wies eine Zusammensetzung von 0.5 Teilen Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> und 1.6 Teilen SnO<sub>2</sub> auf. <sup>[27]</sup> Das dabei entstehende Doppeloxyd Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, ein inverser Spinell, lässt sich normalerweise durch Reaktion von SnO<sub>2</sub>, CoO und KCl (Flussmittel) über 1000° C darstellen. <sup>[27]</sup>

## 2.20. Das Polymer [(Et<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Co(CN)<sub>6</sub>] (**10**)

Das Polymer [(Et<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Co(CN)<sub>6</sub>] (**10**) wurde erstmals von Yünlü dargestellt <sup>[11]</sup> und von Brimah ausführlich charakterisiert <sup>[28]</sup>. Die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse sprachen für ein höher symmetrisches Polymer als das Me<sub>3</sub>Sn-homologe **5**. Basierend auf CP/MAS-Festkörper-NMR-Ergebnissen und dem Raumbedarf der Ethylreste am Zinnatom wurde eine kubische Struktur vermutet. Dem widersprach das Röntgenpulverdiffraktogramm, da die gefundenen Reflexe nicht die Bedingungen für einen kubischen Gittertyp erfüllten. <sup>[28]</sup>

Bisher entzog sich die Verbindung **10** der Bildung von Einkristallen, so dass versucht wurde, über den strukturdirigierenden Einfluss von Tetraalkylammoniumsalzen (R<sub>4</sub>N)X mit R = Me, Et, *n*Pr, *n*Bu, *n*Pen und X = Br, Cl mehr Informationen über dieses Koordinationspolymer zu erhalten. Die Ergebnisse der Umsetzungsversuche, Remodeling und Co-Fällung, werden in Tabelle 2.7 wiedergegeben.

Anhand der Ergebnisse ist zu erkennen, dass das Koordinationspolymer **10** inert gegen das Remodeling ist. Aber auch die Co-Fällung führt nur zu der Stammverbindung **10**.

R	Remodeling	Co-Fällung
Me	keine Reaktion	[(Et <sub>3</sub> Sn) <sub>3</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ] ( <b>10</b> )
Et	keine Reaktion	<b>10</b>
<i>n</i> Pr	keine Reaktion	<b>10</b>
<i>n</i> Bu	keine Reaktion	<b>10</b>
<i>n</i> Pen	keine Reaktion	<b>10</b>

Tabelle 2.7: Übersicht der Umsetzungsergebnisse von **10** mit (R<sub>4</sub>N)X mit X = Cl, Br.

In diesem Fall wirkt das Et<sub>3</sub>Sn-Fragment selbst als strukturdirigierendes Agens und führt unabhängig des Syntheseweges und der Reaktionsbedingungen „selbstorganisierend“ stets nur zu dem Koordinationspolymer [(Et<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Co(CN)<sub>6</sub>] (**10**).

## 2.21. Diskussion der Ergebnisse aus Kapitel 2

Anhand der Ergebnisse ist ein strukturdirigierender Einfluss der R<sub>4</sub>N-Kationen auf das Koordinationspolymer [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Co(CN)<sub>6</sub>] (**5**) nicht zu übersehen. Von der völligen Auflösung der dreidimensionalen Struktur durch *n*Pr<sub>4</sub>N-Kationen über die zweidimensionale Vernetzung im Fall des *n*Bu<sub>4</sub>N-Kations zu einer dreidimensionalen mit größeren Hohlräumen im Fall des *n*Pen<sub>4</sub>N-Kations. Dabei ist auffällig, dass hydrophilere (Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) oder hydrophobere (Hex<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) Tetraalkylammonium-Kationen keinen Einfluss auf **5** ausüben.

Mit der Länge des Alkylrestes am R<sub>4</sub>N-Kation nimmt die Anzahl der H<sub>2</sub>O-Moleküle in der resultierenden Struktur ab. Während es bei **6** bzw. **7** zwei H<sub>2</sub>O-Moleküle pro Formeleinheit sind, verbleibt bei **8** bzw. **9** pro Formeleinheit nur noch ein halbes H<sub>2</sub>O-Molekül in der Struktur. Auch ändert sich mit dem H<sub>2</sub>O-Gehalt die Koordinationsumgebung des Me<sub>3</sub>Sn-Fragments von einer N-Sn-OH<sub>2</sub>- (**6** bzw. **7**) über eine Kombination aus N-Sn-N- und N-Sn-OH<sub>2</sub>- (für das Wirtsgitter bei **4** bzw. **4a**) zu einer reinen N-Sn-N-Koordination (**8** bzw. **9**).

Aus der Sicht des HSAB-Prinzips<sup>[69, 70, 71]</sup> von Pearson konkurrieren zwei Lewis-Basen (H<sub>2</sub>O bzw. CN) um das Lewis-acide Me<sub>3</sub>Sn-Kation. Dabei gilt das H<sub>2</sub>O-Molekül als harte, das Cyanidanion bzw. der Cyanometallatkomplex als weiche Base und das Me<sub>3</sub>Sn-Kation als harte Säure. Nach Definition von Pearson bilden *hart-hart* oder *weich-weich* Säure-Basen-Kombinationen stabile Bindungen, d.h. es dürfte eigentlich nicht zur Ausbildung von **5** kommen. Aber zusätzlich muss noch die „Stärke“ der betrachteten Lewis-Säuren und -Basen berücksichtigt werden, welche eine entscheidende Rolle für die Stabilität eines „Säure-Base-Addukts“ haben.<sup>[70,71]</sup> Auch hier ergeben die Kombinationen *stark-stark* und *schwach-schwach* die stabileren Verbindungen. Die Stärke der Lewis-Basen geht aus der Stärke als Brönstedt-Base hervor, während die Stärke der Lewis-Säure sich näherungsweise aus der Stärke der sich unter Wasseraddition an die Lewis-Säure bildenden Brönstedt-Base abschätzen lässt.<sup>[70]</sup> Danach stellt das hydratisierte Me<sub>3</sub>Sn-Kation, und somit das Kation selbst, eine schwache Säure dar. Nach Brönstedt stellt das H<sub>2</sub>O-Molekül eine sehr schwache Base dar, während das Cyanid- bzw. das Cyanometallat-Anion als schwache Base gilt. Die Verbindung H<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] zum Beispiel ist eine starke Säure, so dass dessen Anion als schwache Base angesehen werden kann.<sup>[72]</sup>

Somit ist die Bildung von **5** auf Grund der Kombination der schwachen Lewis-Säure  $Me_3Sn^+$  mit der schwachen Lewis-Base  $[Co(CN)_6]^{3-}$  zu erklären.

Die  $R_4N$ -Kationen beeinflussen in Abhängigkeit vom jeweiligen Alkylrest die Bindungspartner der  $Me_3Sn$ -Gruppe abgestuft zur Ausbildung der trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre. Während die kleineren, mehr hydrophilen  $R_4N$ -Kationen mit  $R = Me$  oder  $Et$  keinen Einfluss auf die Bildung von **5** zeigen, stabilisiert das etwas größere und hydrophobere  $nPr_4N^+$  den Zustand, in dem das  $Me_3Sn^+$ -Fragment einerseits von der schwachen und weichen Base  $[Co(CN)_6]^{3-}$  und andererseits von der harten und schwachen Lewis-Base  $H_2O$  koordiniert wird. Das  $nBu_4N$ -Kation aber zeigt den ausgeprägtesten Einfluss auf die ambivalente Lewis-Säure  $Me_3Sn^+$ , deren Anwesenheit dazu führt, dass hier die Kombinationen der Lewis-Säure-Base-Addukte *schwach-schwach* (N-Sn-N), *hart-hart* ( $H_2O-Sn-OH_2$ ) und wie bei **6** bzw. **7** die Kombination der beiden Möglichkeiten (N-Sn- $OH_2$ ) nebeneinander stabilisiert werden. In Anwesenheit des noch größeren und hydrophoberen  $nPen_4N$ -Kations bildet sich wieder allein die *schwach-schwach* Kombination (N-Sn-N) aus.

Die Bildung der  $R_4N^+$  ( $R = nPr, nBu, nPen$ ) enthaltenen Strukturen ist nur auf Grund der „ambivalenten“ Eigenschaft der  $Me_3Sn$ -Gruppe möglich.

Anhand dieser Betrachtungen ist auch das stark veränderte Verhalten der Koordinationsverbindung  $[(Et_3Sn)Co(CN)_6]$  (**10**) gegenüber  $R_4N$ -Kationen zu erklären. Das  $Et_3Sn$ -Kation wird durch die mehr Elektronen schiebenden  $C_2H_5$ -Reste gegenüber dem  $Me_3Sn$ -Kation zu einer etwas weniger starken Lewis-Säure, so dass mit  $[Co(CN)_6]^{3-}$  ein gegenüber **5** etwas stabileres Säure-Base-Addukt (Polymer **10**) resultiert. Somit ist auch die Neigung des  $Et_3Sn$ -Kations, die härtere Base  $H_2O$  zu koordinieren, schwächer. Somit verschlechtert sich aber auch die Voraussetzung für die Ausbildung der oben beschriebenen Wirt-Gast-Verbindungen.

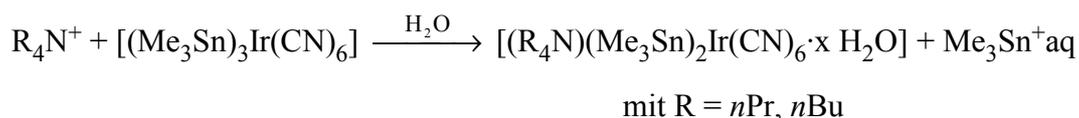
### 3. Das Polymer [(R<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Ir(CN)<sub>6</sub>] (**11**)

Polymere vom Typ [(R<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Ir(CN)<sub>6</sub>] mit R = Me, Et, *n*Pr, *n*Bu, Ph wurden erstmals von Siebel im Rahmen seiner Diplomarbeit <sup>[29]</sup> dargestellt und ausführlich charakterisiert. Über einen Vergleich der experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramme von [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Ir(CN)<sub>6</sub>] (**11**) und [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Co(CN)<sub>6</sub>] (**5**) mit dem aus den Kristalldaten simulierten von **5** wurde festgestellt, dass **11** trotz gewisser Intensitätsunterschiede der Reflexe die Struktur von **5** besitzt. <sup>[25, 29]</sup> Gestützt wurde dieses Ergebnis durch die IR-, Raman- und <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Das Polymer [(Et<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Ir(CN)<sub>6</sub>] (**12**) dagegen zeigte keine Übereinstimmung zu der homologen Kobaltverbindung [(Et<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Co(CN)<sub>6</sub>] (**10**).



Angeregt durch diese Ergebnisse, bestand nun das Interesse, ob Tetraalkylammoniumsalze den entsprechenden Einfluss auf **11** wie auf **5** ausüben. Hierzu wurden die Koordinationsverbindungen [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Ir(CN)<sub>6</sub>] (**11**) und zum Vergleich [(Et<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Ir(CN)<sub>6</sub>] (**12**) Remodeling-Versuchen mit ausgewählten Tetraalkylammoniumsalzen (R<sub>4</sub>N)Cl (R = Me, Et, *n*Pr, *n*Bu) unterzogen. Die Ergebnisse der Umsetzungen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Die Umsetzungsreihe mit Polymer **12** hatte immer die Isolation der unveränderten Ausgangsverbindung zum Ergebnis, wie durch IR-spektroskopische sowie elementaranalytische Untersuchungen bestätigt wurde. Das Polymer **12** ist also genauso inert gegen die Remodeling-Umsetzungen wie das Co-Homologe **10**. Die Umsetzungen mit dem Polymer **11** zeigten dagegen einerseits erwartungsgemässe sowie überraschende Ergebnisse.

#### Remodeling:



Die Umsetzungen mit den Tetraalkylammoniumsalzen (R<sub>4</sub>N)Cl, R = *n*Pr und *n*Bu führten zu den im Prinzip schon bekannten Verbindungen [(*n*Pr<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Ir(CN)<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O] (**13**) und

$[(nBu_4N)(Me_3Sn)_2Ir(CN)_6 \cdot H_2O]$  (**14**). Überraschenderweise wurde **11** in Gegenwart der Salze  $Me_4NCl$  und  $Et_4NCl$  rückstandslos aufgelöst, d.h. es konnte kein Feststoff isoliert werden. Es wurde anschliessend herausgefunden, dass sich das Polymer **11** rückstandslos in grösseren Mengen Wasser löst und erklärt, weshalb Siebel **11** aus stark konzentrierten Lösungen darstellte.

Von **13** konnten für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

R	$[(Me_3Sn)_3Ir(CN)_6]$ ( <b>11</b> )	$[(Et_3Sn)_3Ir(CN)_6]$ ( <b>12</b> )
Me	kein Rückstand	<b>12</b>
Et	kein Rückstand	<b>12</b>
<i>n</i> Pr	$[(nPr_4N)(Me_3Sn)_2Ir(CN)_6 \cdot 2 H_2O]$ ( <b>13</b> )	<b>12</b>
<i>n</i> Bu	$[(nBu_4N)(Me_3Sn)_2Ir(CN)_6 \cdot H_2O]$ ( <b>14</b> )	<b>12</b>

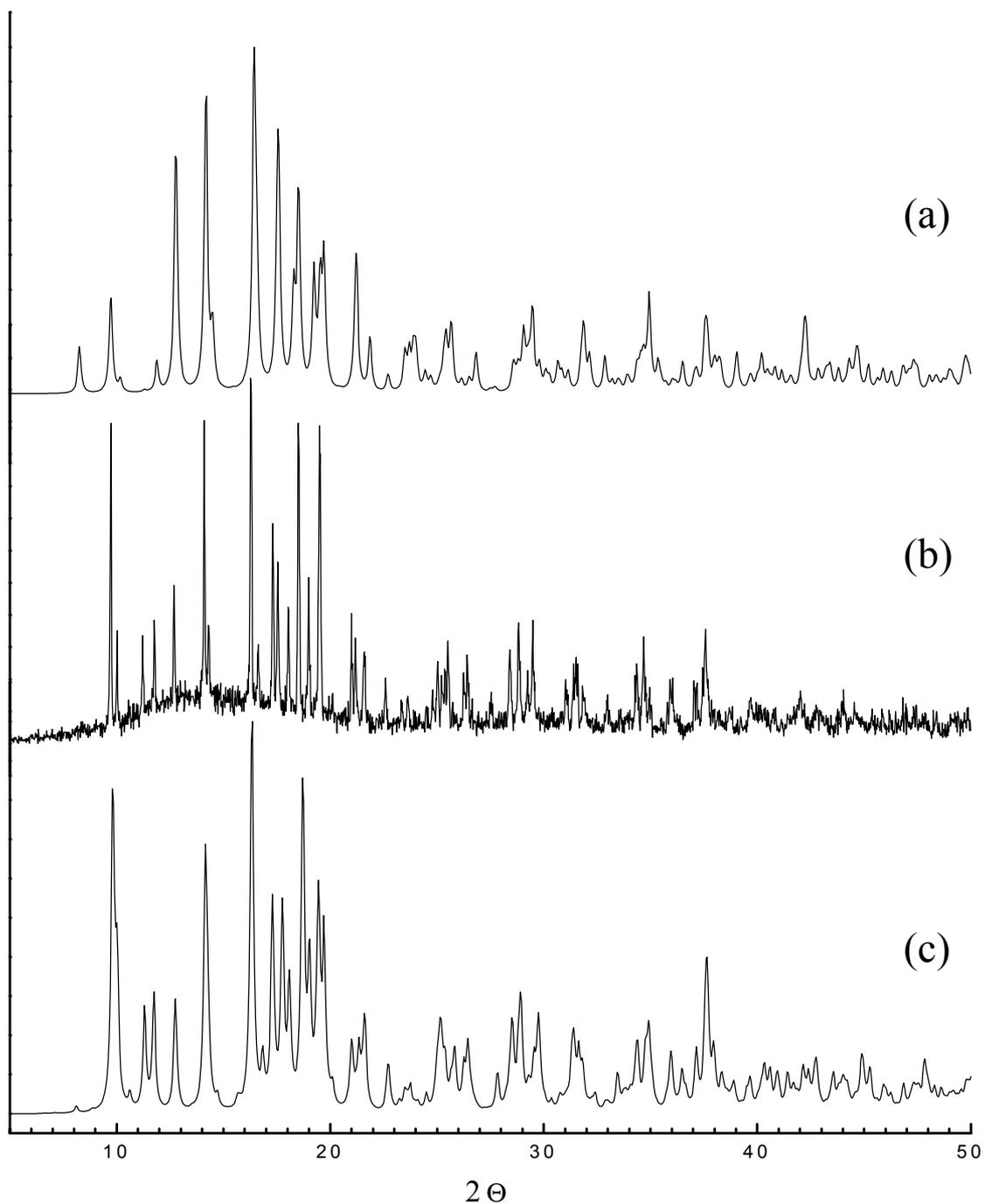
Tabelle 3.1: Übersicht der Umsetzungsergebnisse von  $R_4NCl$  mit  $[(R_3Sn)_3Ir(CN)_6]$ .

### 3.1. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von **13** und **14**

In Abbildung 3.1 werden die experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramme von  $[(nPr_4N)(Me_3Sn)_2Co(CN)_6 \cdot 2 H_2O]$  (**6**),  $[(nPr_4N)(Me_3Sn)_2Ir(CN)_6 \cdot 2 H_2O]$  (**13**) und das aus den Röntgenstrukturdaten von **13** simulierte Diffraktogramm miteinander verglichen. Die Simulation zeigt eine gute Übereinstimmung mit der experimentellen Kurve, aber auch die beiden experimentellen Ergebnisse sind sich bis auf Intensitätsunterschiede der Reflexe sehr ähnlich. Somit sollten sich die Strukturen ähneln oder gar gleichen.

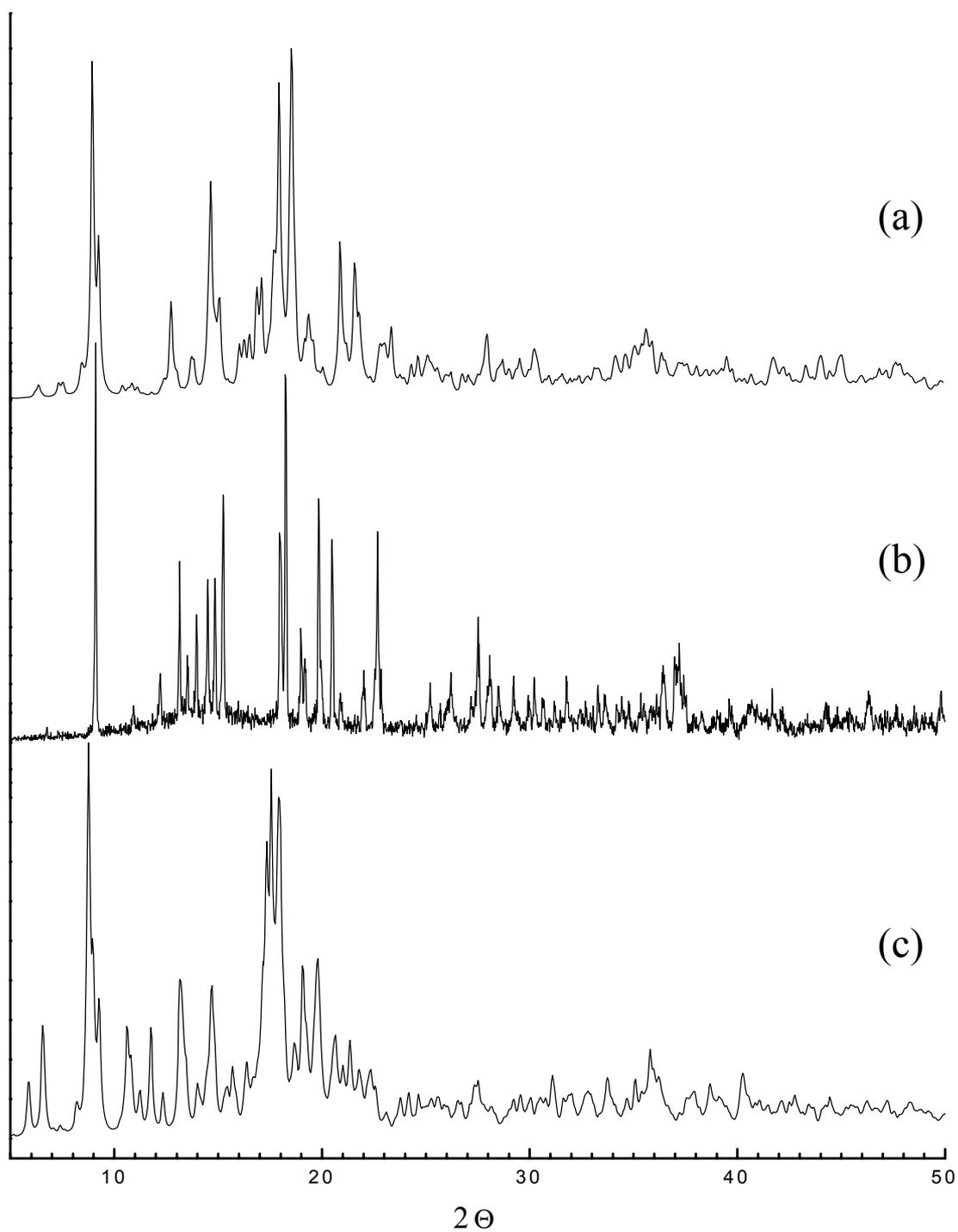
In Abbildung 3.2 wird das experimentelle Röntgenpulverdiffraktogramm von  $[(nBu_4N)(Me_3Sn)_2Ir(CN)_6 \cdot H_2O]$  (**14**) mit den simulierten Diffraktogrammen von  $[\{(nPent_4N)(Me_3Sn)_2Fe(CN)_6\}_2 \cdot H_2O]$  (**8**) und  $[(nBu_4N)(Me_3Sn)_2Fe(CN)_6 \cdot H_2O]$  (**4**) miteinander verglichen. Obwohl die Elementaranalyse und die Ergebnisse einer  $^1H$ -NMR-Messung in  $NaOD/D_2O$  die Stöchiometrie von **14** bestätigen, zeigt das Diffraktogramm keine Überein-

stimmung zum Fe-Homologen **4**. Aber es zeigt im Reflexmuster gewisse Ähnlichkeit zu **8**.



---

Abbildung 3.1: Vergleich des experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramms von **13** (b) mit dem simulierten von **13** (c) und dem experimentellen von **6** (a).



---

Abbildung 3.2: Vergleich des experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramms von **14** (b) mit den aus den Röntgenstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen von **4** (c) und **8** (a).

### 3.2. Die Röntgenstrukturanalyse von $[(nPr_4N)(Me_3Sn)_2Ir(CN)_6 \cdot 2 H_2O]$ (**13**)

Aus der beim Remodeling anfallenden Mutterlauge konnte nach mehreren Tagen für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle isoliert werden. Diese wurden bei  $-100^\circ C$  auf einem axS Smart-CCD-Diffraktometer mit monochromatischer Mo- $K_\alpha$ -Strahlung vermessen.

Die Schweratome wurden mittels direkter Methoden lokalisiert. Die Lagen der C- und N-Atome konnten in Differenzfourier- und least-squares-Rechnungszyklen in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  ermittelt und wie die Schweratome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome wurden mit einem fixierten C-H-Abstand von 96 pm isotrop verfeinert.

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Hexacyanoiridat, an dem cisoid zueinander zwei hydratisierte Stanna-Isonitrilliganden koordinieren und einem Tetrapropylammonium-Kation (Abbildung 3.3).

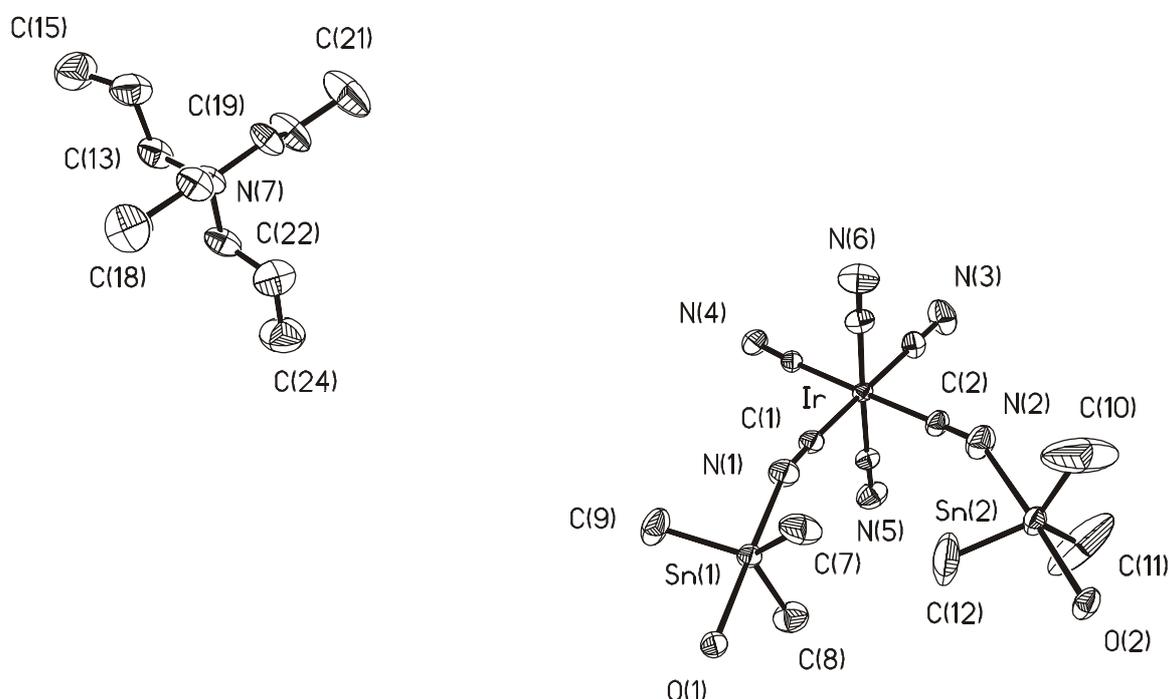


Abbildung 3.3: ORTEP-Plot der asymmetrischen Einheit von **13** (50 % Ellipsoide).

(Raumgruppe:  $P2_12_12_1$ ;  $R_1 = 2.87\%$ ;  $R_w^2 = 6.68$ )

### 3. Das Polymer [(R<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Ir(CN)<sub>6</sub>] (**11**)

Damit ist die asymmetrische Einheit von **13** doppelt so groß wie die des Co-Homologen **6**, aber das *n*Pr<sub>4</sub>N-Kation nicht fehlgeordnet.

Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Die Kristall-  
daten befinden sich im Anhang.

Abstand	[pm]	Winkel	[°]
<b>Sn1-N1</b>	233.2(5)	<b>Sn1-N1-C1</b>	164.6(4)
-O1	228.6(3)	<b>N1-Sn1-O1</b>	177.08(16)
-C7	212.3(5)	<b>N1-Sn1-C7</b>	94.1(2)
-C8	212.3(6)	-C8	90.9(2)
-C9	212.0(6)	-C9	91.9(2)
<b>Sn2-N2</b>	234.7(5)	<b>Sn2-N2-C2</b>	151.4(4)
-O2	227.5(3)	<b>N2-Sn2-O2</b>	177.69(15)
-C10	207.6(9)	<b>N2-Sn2-C10</b>	90.8(3)
-C11	205.5(8)	-C11	91.6(3)
-C12	209.5(8)	-C12	89.0(3)
<b>O1</b> ····N3	264.7(6)	<b>Sn1-O1</b> ····N3	108.88(17)
N6	268.9(7)	N6	113.67(19)
<b>O2</b> ····N4	277.6(5)	<b>Sn2-O2</b> ····N4	128.0(2)
N5	271.5(6)	N5	117.53(18)
<b>N3</b> ····C16 <sup>(a)</sup>	353.2(7)	<b>N5</b> ····C22 <sup>(a)</sup>	355.5(8)
C19 <sup>(a)</sup>	388.3(8)	C13 <sup>(a)</sup>	360.3(8)
<b>N4</b> ····C20	369.1(8)	<b>N6</b> ····C14	380.1(8)
C22 <sup>(a)</sup>	382.5(8)	C18	382.7(10)
C13 <sup>(a)</sup>	396.8(8)	C19 <sup>(a)</sup>	399.0(8)

a:  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe.

Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungsabstände, -winkel und X···N-Wechselwirkungen (X = O, N) von **13**.

### 3. Das Polymer $[(R_3Sn)_3Ir(CN)_6]$ (**11**)

An dem oktaedrisch koordinierten Hexacyanoiridat hängen die beiden  $Me_3Sn$ -Fragmente in cis-Stellung mit Abständen von  $d(N1-Sn1) = 233.2(5)$  pm und  $d(N2-Sn2) = 234.7(5)$  pm. Damit sind die Sn-N-Bindungen unwesentlich länger als bei **6** ( $d(Sn-N) = 232.4$  pm). Der C-N-Sn-Winkel beträgt für C1-N1-Sn1  $164.4(5)^\circ$  und für C2-N2-Sn2  $151.5(5)^\circ$ . Damit liegen diese um den Wert von **6** mit C-N-Sn =  $160.5^\circ$ . Die Methyl-C-Atome C7, C8 und C9 haben zu Sn1 einen Abstand von  $d(Sn-C)$  ca. 212 pm und sind leicht zum O1-Atom geneigt. Im Vergleich haben die Methyl-C-Atome C10, C11 und C12 zu Sn2 einen etwas kürzeren Abstand mit  $d(Sn-C)$  ca. 208 pm und sind nicht zum O2-Atom geneigt. Die erhöhten Temperaturfaktoren der Methylgruppen am Sn2 deuten aber auf eine leichte Fehlordnung oder Beweglichkeit hin. Insgesamt sind die Me-Sn-Bindungslängen kürzer als bei **6** ( $d(Sn-C)$  ca. 217 pm). Der N-Sn-O-Winkel beträgt bei beiden fast  $180^\circ$  entsprechend zu den Ergebnissen von **6**. Das O-Atom des Wassermoleküls am Sn1 hat einen Sn1-O1-Abstand von  $228.5(3)$  pm und am Sn2 einen Sn2-O2-Abstand von  $227.4(4)$  pm, welche dem Wert von **6** entsprechen ( $d(Sn-O) = 228.9$ ).

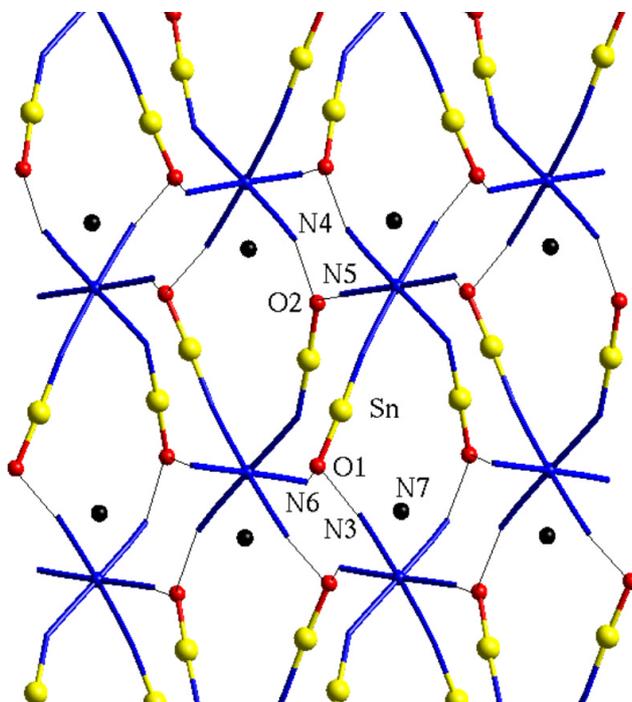


Abbildung 3.4: Struktur von **13** in Blickrichtung entlang der b-Achse. Die  $nPr_4N$ -Kationen werden als N7 und die Wasserstoffbrücken als schwarze Striche dargestellt.

Auch hier werden die isolierten, anionischen [(Me<sub>3</sub>SnOH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ir(CN)<sub>6</sub>]-Fragmente wieder durch Wasserstoffbrücken und elektrostatische Wechselwirkungen miteinander verknüpft, wobei ein dreidimensionales Netzwerk entsteht (Abbildung 3.4).

Vom O1-Atom haben die Wasserstoffbrücken zu den terminalen N-Atomen der Cyanidgruppen Abstände von  $d(\text{O1-N3}) = 264.7(6)$  pm und  $d(\text{O1-N6}) = 269.2(7)$  pm. Die Wasserstoffbrückenbindungen vom O2-Atom zu den Cyanid-N-Atomen sind mit  $d(\text{O2-N4}) = 277.4(6)$  pm und  $d(\text{O2-N5}) = 271.7(7)$  pm etwas länger. Vergleichend liegen die Werte der Wasserstoffbrückenbindungen um die von **6** mit  $d(\text{O-N}) = 267.4$  und  $269.4$  pm.

Es werden auch wieder eine große Zahl von C-H $\cdots$ N-Kontakten je Formeleinheit unter 400 pm registriert (Tabelle 3.2). Der kürzeste C $\cdots$ N-Abstand beträgt hier  $d(\text{C-N})$  ca. 353 pm und ist damit sehr viel länger als in der Struktur von **6**, welcher mit  $d(\text{C-N}) = 313$  pm angegeben wird. Trotzdem wird diesen C-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen eine nicht zu unterschätzende Stabilisierung der Struktur zugerechnet.

### 3.3. Die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von **13**

In Tabelle 3.3 werden die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von **13** wiedergegeben. Die Werte entsprechen denen für das fehlgeordnete cis-Isomer **6** gefundenen, aber sie korrelieren hier sehr viel besser mit der gefundenen asymmetrischen Einheit für **13**.

Im <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum werden für die Methyl-C-Atome der Me<sub>3</sub>Sn-Gruppen nur zwei Signale bei  $\delta = 1.2$  ppm und  $\delta = 1.9$  ppm gefunden, trotz der kristallografisch sechs unterscheidbaren. Das Auftreten von nur zwei Signalen statt sechs ist damit zu erklären, dass sich bei Raumtemperaturmessungen die Methylgruppen um die N-Sn-O-Achse drehen können und somit jeweils nur ein Signal liefern.<sup>[16]</sup> Im <sup>119</sup>Sn-Festkörper-NMR-Spektrum werden zwei Signale für die Me<sub>3</sub>Sn-Gruppen gefunden. Die chemischen Verschiebungen von  $\delta = -76.7$  und  $-61.8$  ppm entsprechen dem Bereich für an Cyanometallat gebundene Zinnatome, deren trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre durch ein Sauerstoffatom abgesättigt wird. Im Gegensatz zu dem fehlgeordneten Co-Homologen **6** findet keine Aufspaltung der

### 3. Das Polymer [(R<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Ir(CN)<sub>6</sub>] (**11**)

---

Signale in Multipletts statt. Die <sup>13</sup>C-Resonanz für die zwei verschiedenen Cyanidgruppen (terminal bzw. koordiniert) der asymmetrischen Einheit lieferte nur eine komplizierte Hauptbande bei  $\delta = 106$  ppm, welche im Vergleich zu dem Ergebnis von **6** ( $\delta = 130$  ppm) etwas Hochfeld verschoben ist. Eine <sup>15</sup>N-Festkörper-NMR-Messung lag bis zum Ende dieser Arbeit nicht vor.

Im <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum werden für die Kohlenstoffe des *n*Pr<sub>4</sub>N-Kations vier Banden gefunden. Die Signale bei  $\delta = 11.4$  und  $\delta = 12.2$  ppm im Verhältnis 1:2 werden den terminalen  $\gamma$ -CH<sub>3</sub>-Gruppen, das Signal bei  $\delta = 16.0$  ppm den  $\beta$ -CH<sub>2</sub>- und bei  $\delta = 60.2$  ppm den  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppen zugeordnet.

Kern	Position	<b>13</b>	<b>14</b>
<sup>119</sup> Sn	Me <sub>3</sub> Sn	-76.7	-66
		-61.8	
<sup>13</sup> C	CN	106	103
	$\alpha$ -CH <sub>2</sub>	60.2	57.5
	$\beta$ -CH <sub>2</sub>	16.0	20.26
	$\gamma$ -CH <sub>3/2</sub>	12.2	16.4
		11.4	15.5
	$\delta$ -CH <sub>3</sub>		12.8
	Me <sub>3</sub> Sn	1.2	1.3
1.9		2.0	

---

Tabelle 3.3: Festkörper-NMR-Daten ( $\delta$  in ppm) von **13** und **14**.

### 3.4. Diskussion der Ergebnisse für **13**

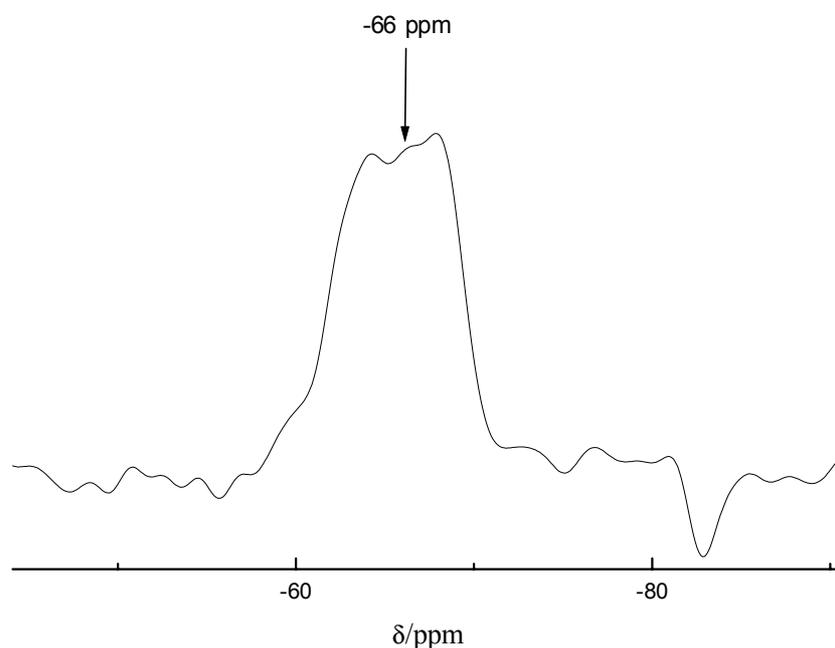
Im Gegensatz zu dem Co-Homologen **6** korrelieren bei **13** alle Ergebnisse miteinander. Die gefundene asymmetrische Einheit wird durch die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie *und* der CP/MAS-Festkörper-NMR-Messungen bestätigt. Offen bleibt aber wie bei **6** die Frage des strukturdirigierenden Einflusses des  $nPr_4N$ -Kations. Die Verbindung **13** ähnelt in seinen „Wirt-Gast“-Wechselwirkungen denen von **6**, aber in **13** ist das  $nPr_4N$ -Kation nicht fehlgeordnet. Die eindeutigere Lokalisierung des  $nPr_4N$ -Kations im Gitter könnte durch die doppelt so große *c*-Achse der Elementarzelle begründet werden, andererseits auch durch die Fixierung der Struktur bei  $-100^\circ C$  (man vergleiche hierzu die Kristalldaten im Anhang). Dem gegenüber steht die fehlende Aufspaltung der C-Atome des  $nPr_4N$ -Kations im  $^{13}C$ -Festkörper-NMR-Spektrum, welche eine Fixierung durch C-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen und somit einen strukturdirigierenden Einfluss bei Raumtemperatur belegen würde. Zumindest spielt das  $nPr_4N$ -Fragment eine entscheidene Rolle bei der Stabilisierung der resultierenden Struktur, wie anhand der großen Anzahl an Wasserstoffbrücken bis 400 pm zu erkennen ist.

### 3.5. Die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von **14**

In Tabelle 3.3 sind die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von **14** wiedergegeben. Im  $^{13}C$ -Festkörper-NMR-Spektrum werden für die Methyl-C-Atome der  $Me_3Sn$ -Gruppen zwei Signale bei  $\delta = 1.3$  ppm und  $\delta = 1.9$  ppm gefunden. Dies lässt im Vergleich zu **13** auf mindestens zwei kristallografisch unterscheidbare Zinnatome schliessen. Dieses wird durch die sich überlagernden Singulets im  $^{119}Sn$ -Festkörper-NMR-Spektrum bei  $\delta = -66$  ppm bestätigt (Abbildung 3.5). Die chemische Verschiebung der Zinnresonanz entspricht dem Bereich für an Cyanometallat gebundene Zinnatome, deren trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre durch ein Sauerstoffatom abgesättigt wird.

Auch die Cyanid-C-Resonanz im  $^{13}C$ -Festkörper-NMR gibt keine weitere Auskunft, da es wie bei **13** nur eine breite Hauptbande bei  $\delta = 103$  ppm liefert.

Für die Kohlenstoffe des  $nBu_4N$ -Kations werden im  $^{13}C$ -Festkörper-NMR-Spektrum vier Banden gefunden. Das Signal bei  $\delta = 12.8$  ppm wird den terminalen  $\delta$ -CH<sub>3</sub>-Gruppen und die Signale bei  $\delta = 15.5$  und  $16.4$  ppm den  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>-Gruppen zugeordnet. Für die  $\beta$ - und  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppen wird jeweils ein breites Signal gefunden ( $\beta$ -CH<sub>2</sub>  $\delta = 20.3$  ppm,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>  $\delta = 57.5$  ppm).



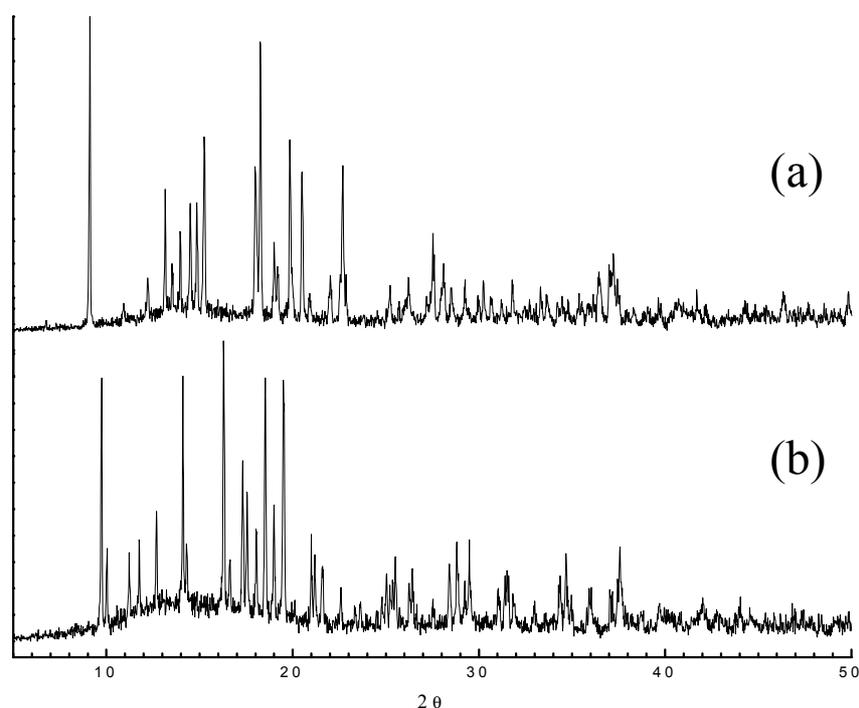
---

Abbildung 3.5: Ausschnitt des  $^{119}Sn$ -Festkörper-NMR-Spektrums von **14**.

### 3.6. Diskussion der Ergebnisse für **14**

Schon der Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von **14** mit seinem Fe-Homologen **4** zeigte, dass sich die beiden Strukturen nicht ähneln. Dies wird auch beim Vergleich der Ergebnisse der Multikern-Festkörper-NMR-Messungen deutlich. Die Verbindung  $[(nBu_4N)(Me_3Sn)_2Fe(CN)_6 \cdot H_2O]$  (**4**) stellt die vereinfachte Darstellung der komplexen Formel  $[(nBu_4N)_3 \{Me_3Sn(OH_2)_2\}_{0.5}(Me_3Sn)_{5.5} \{Fe(CN)_6\}_3 \cdot (H_2O)_2]$  dar. Für die Sn-Atome in **4**

wurden im  $^{119}\text{Sn}$ -Festkörper-NMR-Spektrum mehrere Signale gefunden, welche wie folgt zugeordnet wurden. Das Signal bei  $\delta = + 21.5$  ppm wurde dem  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{OH}_2)_2$ -Fragment zugeordnet, die Signalgruppe zwischen  $\delta = -66$  bis  $-73$  ppm den O-Sn-N koordinierten Zinnatomen und die Signalgruppe zwischen  $\delta = -105$  bis  $-123$  ppm den N-Sn-N koordinierten. Dem gegenüber steht nur ein sich überlagerndes Signal bei  $\delta = - 66$  ppm für **14**, welches auch nur für eine O-Sn-N-Koordination spricht. D.h. die Struktur von **14** müsste eigentlich eher der von **13** entsprechen. Dafür spricht auch das Ergebnis der  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Messung für **13** und **14**, in der sich Aussehen und Lage der Signale für die Cyanid-C-Atome gleichen, dagegen die man-gelnde Ähnlichkeit der Röntgenpulverdiffraktogramme (Abbildung 3.6). Das  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Fragment aber besitzt in **14** im Gegensatz zu **13** und **4** keinen strukturdirigierenden Einfluss, wie sich anhand der breiten und nicht aufgespaltenen Signale der  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Messung interpretieren lässt. In **14** erfüllt das  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kation nach der Definition von Davis und Lobo wohl die Rolle des geladenen „Füllmaterials“ (engl.: pore filler), welches sich bewegen und somit fehlordnen kann.



---

Abbildung 3.6: Vergleich der experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramme von **13** (b) und **14** (a).

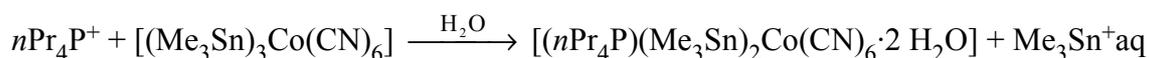
---

#### 4. Die Verbindung $[(n\text{Pr}_4\text{P})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$

Um einen Einfluss des Zentralatoms des strukturdirigierenden Agens auf die Bildung von Produkten des Typs  $[(n\text{Pr}_4\text{E})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$  E = N bzw. P zu untersuchen, wurde das N-Atom gegen das schwerere Phosphoratom ausgetauscht. Die Phosphoniumionen, in diesem Fall das Tetrapropylphosphonium-Kation, haben ähnliche chemischen Eigenschaften wie die Ammoniumionen<sup>[73]</sup>, so dass die Umsetzungen zu  $[(n\text{Pr}_4\text{P})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$  als homologe Strukturisomere von  $[(n\text{Pr}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ , **6** und **7**, anfallen sollten.

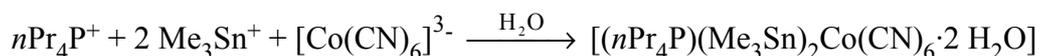
Wie bei der Darstellung von  $[(n\text{Pr}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$  zeigte der Syntheseweg auch hier einen Einfluss auf die Struktur des Produkts  $[(n\text{Pr}_4\text{P})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ .

##### Remodeling:



**15**

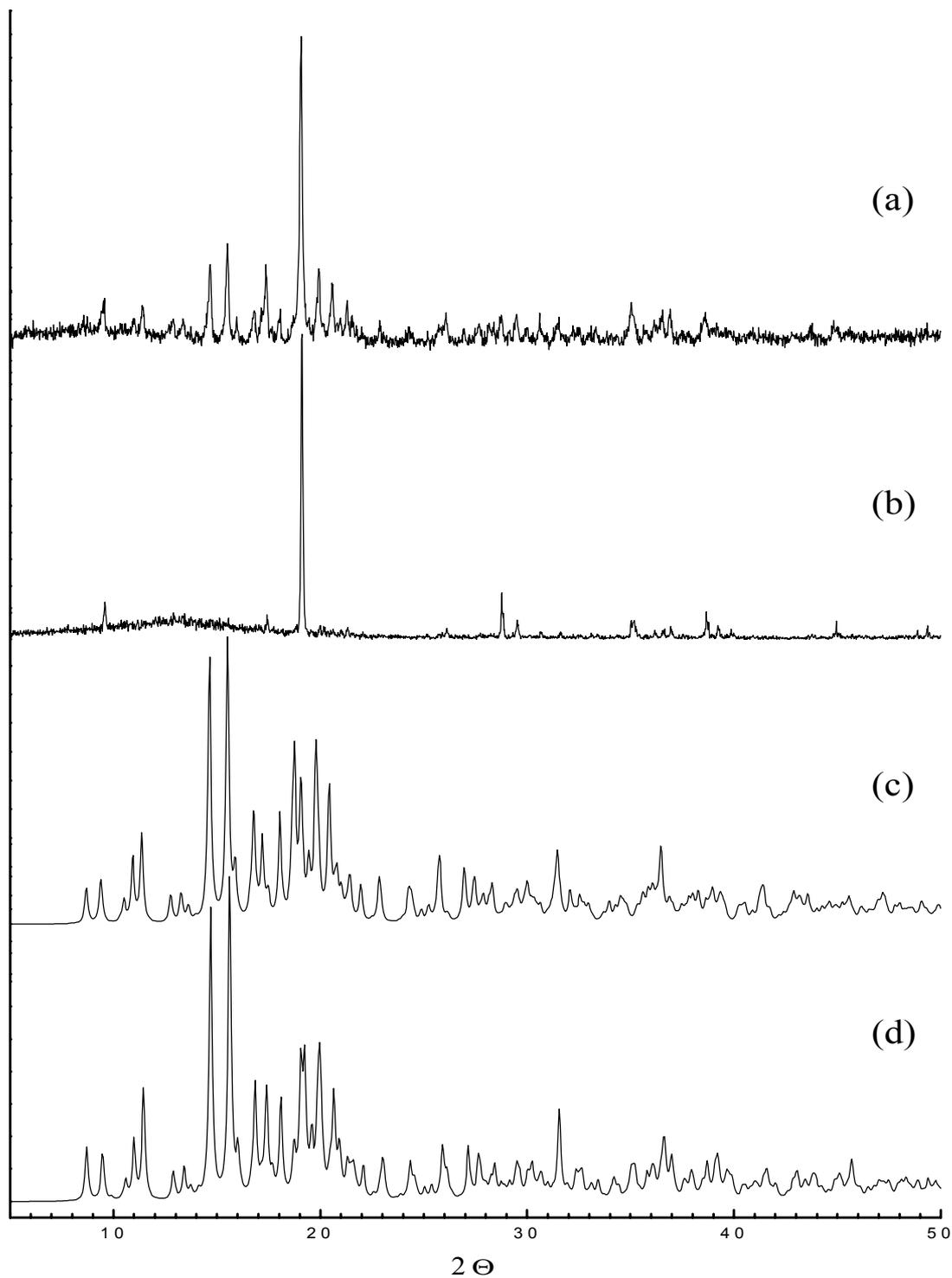
##### Co-Fällung:



trans-Produkt **16**

Die Produkte **15** und **16** entsprechen von der Stöchiometrie her der Verbindung  $[(n\text{Pr}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$  (**6** bzw. **7**), aber nur das Co-Fällungsprodukt **16** erwies sich als isostrukturell zu **7**. Dabei entstand wieder ein Netzwerk, welches aus anionischen  $[(\text{Me}_3\text{SnOH}_2)_2\text{Co}(\text{CN})_6]$ -Einheiten und  $\text{Pr}_4\text{P}$ -Kationen besteht und auch nur durch elektrostatische und E-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen (E = C bzw. O) zusammengehalten wird. Das Remodeling-Produkt **15** dagegen zeigte keine Ähnlichkeit zu den Ergebnissen von **6** oder **7**. Die Umsetzungen fanden im schwach sauren Bereich statt.

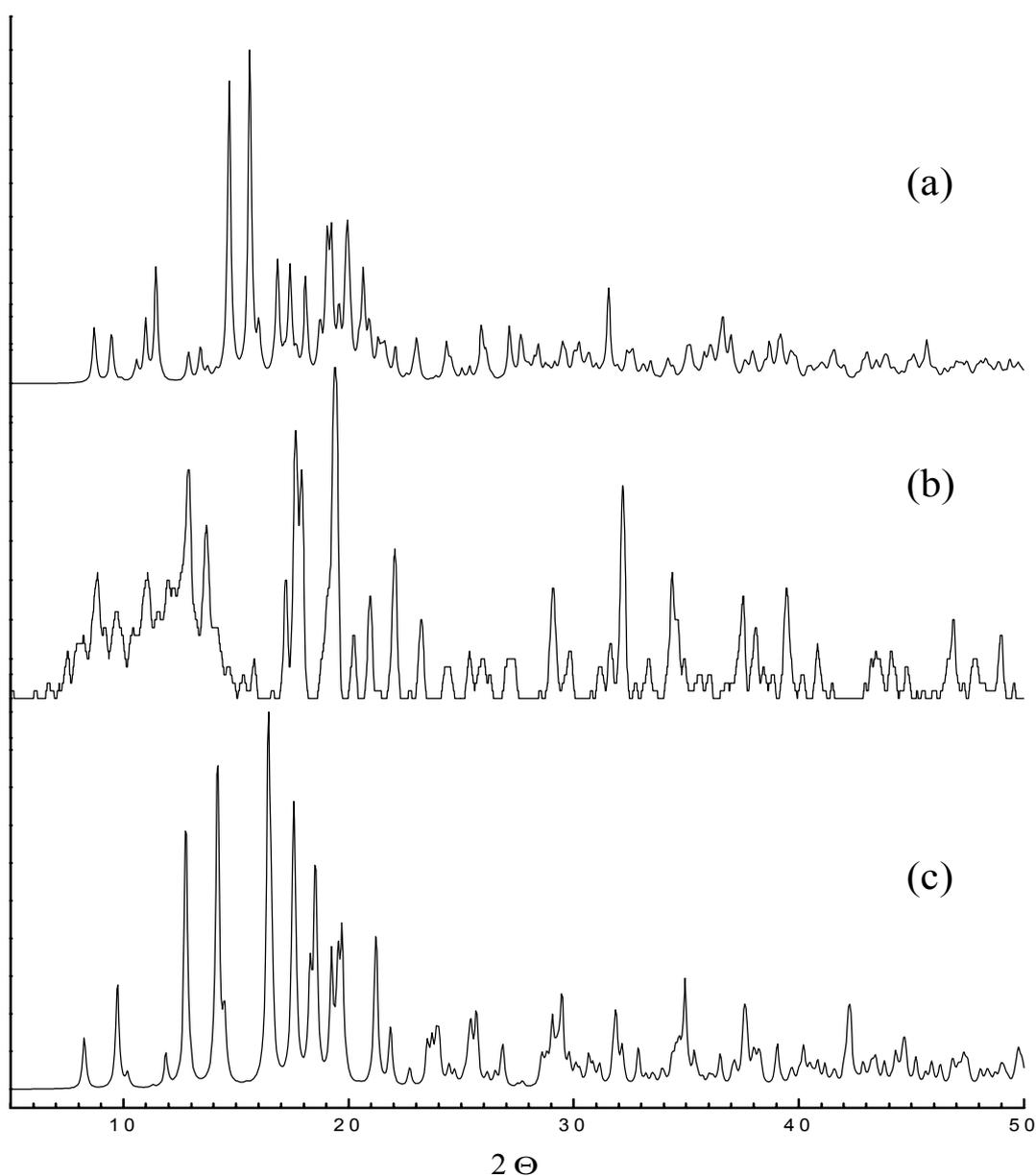
#### 4.1. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von 15 und 16



---

Abbildung 4.1: Vergleich der experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramme von **7** (a) und **16** (b) und dem simulierten von **16** (c) und **7** (d).

Wie schon bei dem trans Produkt **7** besteht zwischen dem experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramm von **16** und dem aus den Röntgenstrukturdaten simulierten Diffraktogramm keine große Ähnlichkeit (Abbildung 3.1, b und c). Werden aber die Diffraktogramme mit dem jeweiligen Ergebnis von **7** verglichen, so zeigt sich eine starke Übereinstimmung in Lage und Intensität der Reflexe. Die Verbindung **16** hat wie **7** im experimentellen Diffraktogramm eine Vorzugsrichtung. In Abschnitt 2.2. wurde gezeigt, dass durch Anwenden der March-Dollase-



---

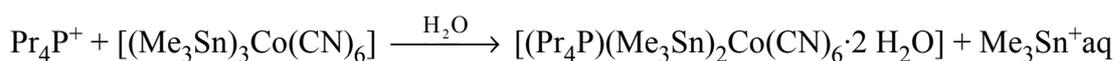
Abbildung 4.2: Vergleich des experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramms von **15** (b, geglättet) mit den simulierten Diffraktogrammen von **7** (a) und **6** (c).

---

Näherung auf die Simulation eine starke Übereinstimmung zum experimentellen zu erreichen war. Auf Grund der Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie sollten die Strukturen von **7** und **16** beträchtliche Ähnlichkeiten aufweisen oder gar isostrukturell sein.

Das experimentelle Röntgenpulverdiffraktogramm von **15** dagegen zeigt überhaupt keine Ähnlichkeit mit den simulierten Diffraktogrammen von **6** und **7** (Abbildung 4.2). Aber überraschend war das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse der aus der Mutterlauge von **15** isolierten Einkristalle, deren Struktur der des trans-Isomers **16** entsprachen.

#### 4.2. Die Struktur des trans Isomers $[(n\text{Pr}_4\text{P})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ (**16**)



Aus der beim Remodeling anfallenden Mutterlauge konnten nach mehreren Tagen für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle isoliert werden. Diese wurden bei  $-100^\circ \text{C}$  auf einem Siemens axis Smart-CCD-Diffraktometer mit monochromatischer Mo- $K_\alpha$ -Strahlung vermessen. Die Schweratome konnten durch direkte Methoden lokalisiert werden. Die Lagen der C- und N-Atome konnten in Differenzfourier- und least-squares-Rechnungszyklen in der Raumgruppe Pbc<sub>a</sub> ermittelt und wie die Schweratome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome wurden mit einem fixierten C-H-Abstand von 96 pm isotrop verfeinert, bis auf die H-Atome H1A, H1B, H2A und H2B, welche ebenfalls durch Differenzfourier- und least-squares-Rechnungszyklen gefunden und isotrop verfeinert werden konnten (O-H-Abstand von 78(4) - 86(4) pm). Das O-Atom des H<sub>2</sub>O-Moleküls am Sn1 ist fehlgeordnet und wurde als O1 und O3 mit jeweils 50 % Besetzung anisotrop verfeinert.

Entsprechend dem Strukturergebnis der Co-Fällungs-Umsetzung mit  $n\text{Pr}_4\text{N}$ -Kationen besteht die asymmetrische Einheit von **16** aus einem Hexacyanocobaltat, an dem in trans-Stellung zwei hydratisierte Stanna-Isonitril liganden koordinieren, und einem Tetrapropylphosphonium-Kation (Abbildung 4.3).

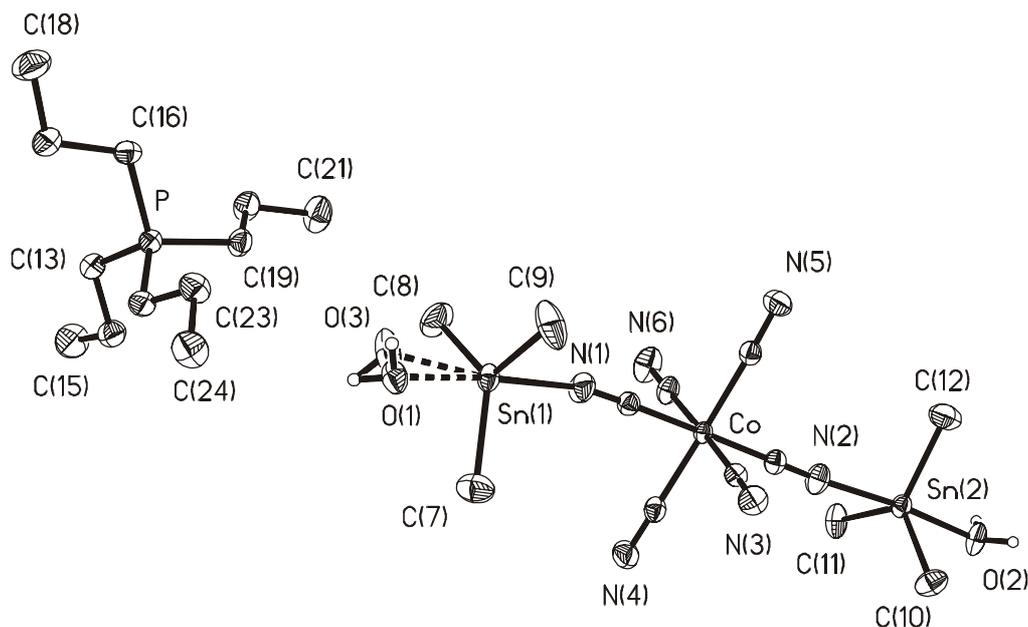


Abbildung 4.3: ORTEP-Plot der asymmetrischen Einheit von **16** (50 % Ellipsoide).

(Raumgruppe:  $Pbca$ ;  $R_1 = 2.27\%$ ;  $R_w^2 = 5.36$ )

In Abbildung 4.4 wird die Kristallstruktur von **16** gezeigt, welche der isostrukturellen Verbindung **7** entspricht.

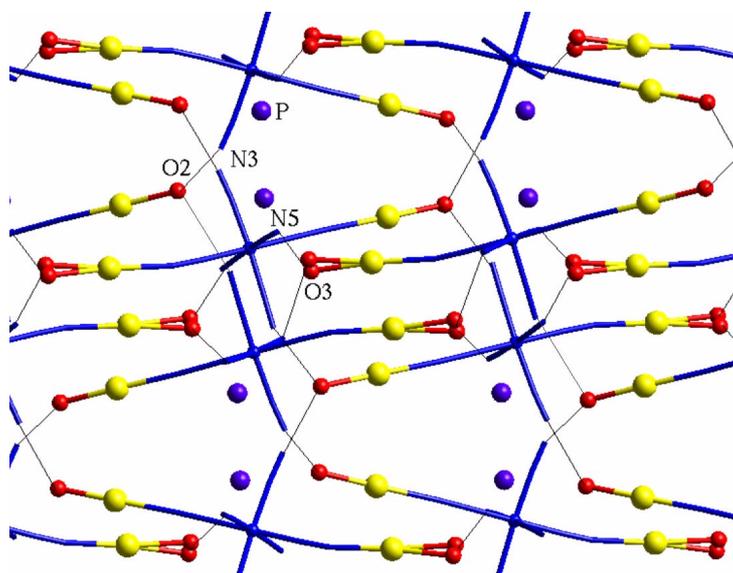


Abbildung 4.4: Ansicht von **16** in Blickrichtung der  $a$ -Achse. Zur besseren Übersicht wurde das  $n\text{Pr}_4\text{P}$ -Ion als blaue Kugel dargestellt. Zarte Verbindungsstriche symbolisieren die  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkungen.

4. Die Verbindung [(nPr<sub>4</sub>P)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O]

Abstand [pm]	<b>16</b>	<b>7</b>	Winkel [°]	<b>16</b>	<b>7</b>
<b>Sn1-N1</b>	229.88(17)	228.9(2)	<b>Sn1-N1-C1</b>	167.50(17)	169.7(2)
<b>Sn2-N2</b>	234.44(17)	232.9(2)	<b>Sn2-N2-C2</b>	176.56(18)	178.1(2)
<b>Sn1-O1</b>	229.1(10)	228(1)	<b>N1-Sn1-O1</b>	173.89(17)	173.0(4)
-O3	229.3(10)	227(2)	-O3	172.7(2)	172.0(9)
<b>Sn2-O2</b>	227.75(15)	225.7(2)	<b>N2-Sn2-O2</b>	175.34(7)	174.91(6)
<b>Sn1-C7</b>	212.0(2)	210.9(2)	<b>N1-Sn1-C7</b>	91.45(9)	91.08(9)
-C8	211.1(2)	211.9(2)	-C8	90.65(9)	91.09(8)
-C9	210.9(2)	211.3(3)	-C9	91.52(9)	90.98(9)
<b>Sn2-C10</b>	211.8(2)	211.9(2)	<b>N2-Sn2-C10</b>	90.46(8)	90.32(8)
-C11	212.0(2)	211.9(2)	-C11	90.73(8)	90.63(8)
-C12	212.5(2)	211.5(2)	-C12	92.07(9)	92.58(9)
<b>O1...N4</b>	277.7(9)	274(2)	<b>O1-H-N4</b>	158(4)	146(4)
...N5	277.9(9)	277(2)	-N5	167(3)	165(3)
<b>O3...N4</b>	273.3(10)	272(3)	<b>O3-H-N4</b>	154(4)	158(5)
...N5	275.1(10)	274(3)	-N5	158(3)	155(4)
<b>O2...N3</b>	275.0(2)	271.3(2)	<b>O2-H-N3</b>	176(3)	174(3)
...N6	269.8(3)	267.9(2)	-N6	162(4)	171(3)
C22...N4	340.4(3) <sup>a</sup>		C15...N3	354.0(3)	
C14...N3	343.3(3)		C19...N4	363.0(3) <sup>a</sup>	
C13...N5	343.5(3) <sup>a</sup>		C24...N4	369.7(3)	
C23...N4	350.0(3)		C16...N6	370.8(3) <sup>a</sup>	
C16...N3	351.6(3) <sup>a</sup>		C24...N5	370.9(3)	

a: α-CH<sub>2</sub> Gruppe

Tabelle 4.1: Übersicht der wichtigsten Bindungslängen, -winkel und X-N-Abständen (X = C, O) von **16** und **7**.

Bis auf die Sn-C-Bindungen der Methylgruppen, welche einen Abstand von  $d(\text{Sn-C})$  ca. 212 pm haben, sind die Werte der Sn-N- und Sn-O-Bindungen unwesentlich länger als in der Wirt-Gast-Verbindung **7**. In Tabelle 4.1 werden die wichtigsten Bindungslängen und -winkel aufgeführt und mit den Werten von **7** verglichen. Die Kristalldaten befinden sich im Anhang.

Die  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Fragmente haben einen Sn-N-Abstand von  $d(\text{Sn1-N1}) = 229.74(18)$  pm und  $d(\text{Sn2-N2}) = 234.36(18)$  pm. Wie auch bei **7** beträgt der Winkel der Gruppierung C2-N2-Sn2 fast  $180^\circ$  ( $176.56(18)^\circ$ ), während dieser in der Gruppierung C1-N1-Sn1 mit  $167.5(18)$  deutlich davon abweicht. Die koordinierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle haben zum  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Fragment einen Abstand von  $d(\text{Sn-O}) = 229.1(10)$  pm für Sn1-O1, für Sn1-O3 =  $229.5(2)$  pm und für Sn2-O2 =  $227.81(16)$  pm. Die O-H-Abstände und die O-H $\cdots$ N-Winkel entsprechen in ihren Werten denen von **7**, so dass auch wieder O-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen anzunehmen sind, welche die anionischen  $[(\text{Me}_3\text{SnOH}_2)_2\text{Co}(\text{CN})_6]$ -Fragmente untereinander verbinden. Auch hier liegen die Bindungslängen der O $\cdots$ N-Wechselwirkungen zwischen  $d(\text{O}\cdots\text{N}) = 268.9 - 277.6$  pm.

Die Tetrapropylphosphonium-Kationen liegen wie die  $n\text{Pr}_4\text{N}$ -Kationen in **7** zwischen den Strängen und stabilisieren das Netzwerk über C-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen zwischen den terminalen Cyanid-N-Atomen und den Propyl-C-Atomen. Die Anzahl und Abstände der C-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen unterscheiden sich in ihren Werten nicht wesentlich von den Ergebnissen für **7**, in welchem 9 C-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen zwischen  $d(\text{C-N}) = 336 - 370$  pm gefunden wurden (vergleiche Tabelle 2.4).

### 4.3. Die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von **16**

Während sich die Ergebnisse der CP/MAS-Festkörper-NMR-Messungen von **6** und **7** schon unterschieden im Verhältnis der gefundenen Signale zu den unterscheidbaren Atomen der jeweiligen asymmetrischen Einheit, so enttäuscht besonders das Ergebnis der  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Messung von **16** im Vergleich zu **7** (Abbildung 4.5). Trotz der wieder großen asymmetrischen Einheit für **16** werden statt der jeweils zwei erwarteten  $^{119}\text{Sn}$ - und zwei  $^{13}\text{C}$ -Signale

(für die beiden rotierenden Methylgruppen am Sn-Atom) in den jeweiligen Spektren jeweils nur *ein* Signal gefunden (Tabelle 4.2).

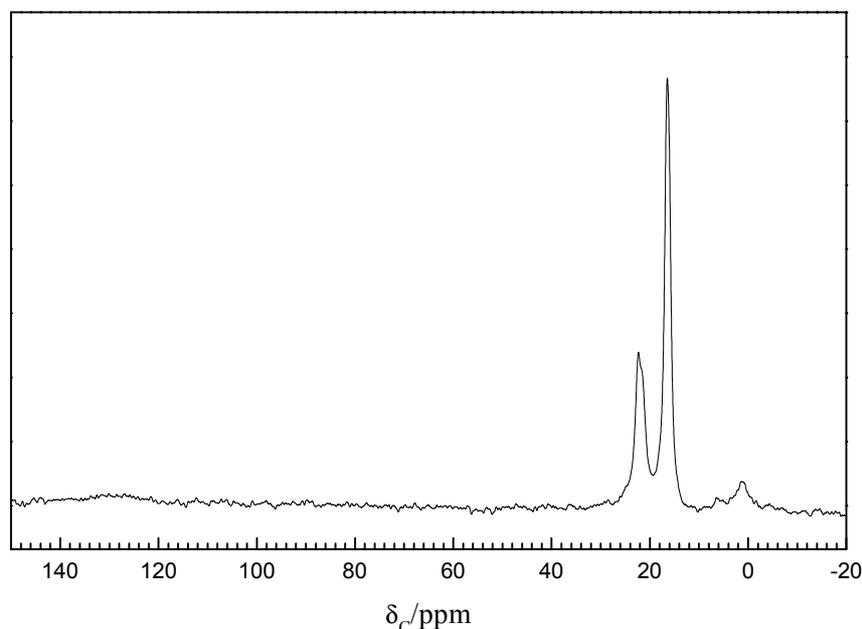


Abbildung 4.5:  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum von **16**.

Im  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR Spektrum liefern die sechs kristallografisch unterscheidbaren Methyl-C-Atome bei  $\delta = 1.1$  ppm nur ein breites, flaches Signal. Unter diesem könnten die erwarteten zwei Signale für die rotierenden Methylgruppen liegen. Die Sn-Resonanz im  $^{119}\text{Sn}$ -Festkörper-NMR-Spektrum entspricht mit  $\delta = -77.1$  ppm wieder dem Bereich für trigonalbipyramidal koordinierte N-Sn-O-Fragmente. Für die Cyanid-C-Atome wird im  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum nur ein sehr flaches, breites Signal bei  $\delta = 130$  ppm gefunden.

Eine  $^{15}\text{N}$ -Festkörper-NMR Messung für die Cyanid-N-Atome lag bis zum Ende dieser Arbeit nicht vor. Es ist aber fraglich, ob diese zugänglich ist, da auch schon die  $^{15}\text{N}$ -angereicherte Messung für **7** stark verrauscht war.

Im  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektrum wird für das eine  $n\text{Pr}_4\text{P}$ -Fragment ein Signal bei  $\delta = 30.8$  ppm gefunden. Im Vergleich zu der Reihe  $\text{Me}_4\text{P}^+$   $\delta = 24.4$  ppm und  $\text{Et}_4\text{P}^+$   $\delta = 40.1$  ppm<sup>[30]</sup> ist

---

#### 4. Die Verbindung $[(n\text{Pr}_4\text{P})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$

---

der Wert etwas Hochfeld verschoben. Bei den Daten handelt es sich aber um Messungen der Reinstsubstanzen.

Auch für die C-Atome des  $\text{Pr}_4\text{P}$ -Kations zeigen sich Unterschiede. Auf Grund der geringeren Elektronegativität des P-Atoms wird im  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum für die  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ -Gruppen ein Signal bei  $\delta = 21.9$  ppm gefunden. Die chemische Verschiebungen für die  $\beta$ - $\text{CH}_2$ - und  $\gamma$ - $\text{CH}_3$ -Gruppen fallen bei  $\delta = 16.3$  ppm zusammen. Alle Signale sind im Vergleich zu **7** Tieffeld verschoben (vergleiche Tabelle 2.3). Besonders sollte beachtet werden, dass diese beiden Signale die intensivsten im  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum sind, aber nicht aufgespalten werden wie bei **7** (Abbildung 4.5).

Kern	Position	<b>16</b>
$^{119}\text{Sn}$	$\text{Me}_3\text{Sn}$	-77.1
$^{13}\text{C}$	CN	130
	$\alpha$ - $\text{CH}_2$	21.9
	$\beta/\gamma$ - $\text{CH}_{2/3}$	16.3
	$\text{Me}_3\text{Sn}$	1.1
$^{31}\text{P}$	P- $\text{R}_4$	30.8

Tabelle 4.2: Festkörper-NMR-Daten ( $\delta$ -Werte in ppm) von **16**.

#### 4.4. Diskussion der Ergebnisse für **16**

Überraschend war das Ergebnis, dass Tetrapropylphosphonium-Kationen einen stärkeren Einfluss im Remodeling-Prozess besitzen, als die  $n\text{Pr}_4\text{N}$ -Kationen. Es scheint das bestehende Netzwerk aufzulösen trotz neutraler bis schwach saurer Reaktionsbedingungen, so dass bei der Kristallisation der hydratisierten Bausteine das trans-Produkt bevorzugt wird, wie die Einkristallstrukturlösung bestätigt.

Einen strukturdirigierenden Einfluss des  $n\text{Pr}_4\text{P}$ -Kations zu postulieren, erscheint dagegen anhand der obigen Ergebnisse schwierig. Zum einen führen die unterschiedlichen Synthesewege nicht zu demselben Produkt wie es die Definition von Davis und Lobo verlangt. Dies könnte aber vielleicht durch eine länger dauernde Remodeling-Umsetzung erreicht werden, weil aus deren Mutterlauge die Kristalle des trans-Produkt **16** isoliert wurden. Zum anderen wird zwar das  $n\text{Pr}_4\text{P}$ -Kation ohne kristallografische Fehlordnung in der Struktur von **16** gefunden, aber die Ergebnisse der  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Messung sprechen gegen eine Fixierung im resultierenden Netzwerk. Eine Fixierung durch Wirt-Gast-Wechselwirkungen müsste eine Aufspaltung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen des  $n\text{Pr}_4\text{N}$ -Kations erwirken. Die Festkörper-NMR-Ergebnisse spiegeln auch eher die wahre Struktur der Verbindung wider, weil diese bei Raumtemperatur erhalten wurden. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse aber visualisiert den eingefrorenen, „fixierten“ Zustand bei  $-100^\circ \text{C}$ .

Wäre ein strukturdirigierender Einfluss des  $n\text{Pr}_4\text{P}$ -Kations zumindest in der Struktur von **16** vorhanden, d.h. würde es durch Wirt-Gast-Wechselwirkungen fixiert, so müssten die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und der CP/MAS-Festkörper-NMR-Messungen besser korrelierbar sein.

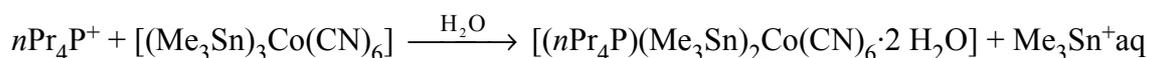
Abschliessend betrachtet, besitzt das  $n\text{Pr}_4\text{P}$ -Kation einen stärkeren aber nicht vergleichbaren Einfluss auf die resultierende Struktur der Wirt-Gast-Verbindung als das  $n\text{Pr}_4\text{N}$ -Kation.

#### 4. Die Verbindung $[(n\text{Pr}_4\text{P})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$

Um einen Einfluss des Zentralatoms des strukturdirigierenden Agens auf die Bildung von Produkten des Typs  $[(n\text{Pr}_4\text{E})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$  E = N bzw. P zu untersuchen, wurde das N-Atom gegen das schwerere Phosphoratom ausgetauscht. Die Phosphoniumionen, in diesem Fall das Tetrapropylphosphonium-Kation, haben ähnliche chemischen Eigenschaften wie die Ammoniumionen<sup>[73]</sup>, so dass die Umsetzungen zu  $[(n\text{Pr}_4\text{P})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$  als homologe Strukturisomere von  $[(n\text{Pr}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ , **6** und **7**, anfallen sollten.

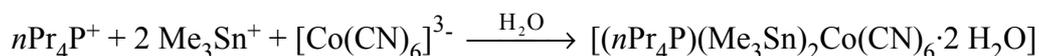
Wie bei der Darstellung von  $[(n\text{Pr}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$  zeigte der Syntheseweg auch hier einen Einfluss auf die Struktur des Produkts  $[(n\text{Pr}_4\text{P})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ .

##### Remodeling:



**15**

##### Co-Fällung:



trans-Produkt **16**

Die Produkte **15** und **16** entsprechen von der Stöchiometrie her der Verbindung  $[(n\text{Pr}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$  (**6** bzw. **7**), aber nur das Co-Fällungsprodukt **16** erwies sich als isostrukturell zu **7**. Dabei entstand wieder ein Netzwerk, welches aus anionischen  $[(\text{Me}_3\text{SnOH}_2)_2\text{Co}(\text{CN})_6]$ -Einheiten und  $\text{Pr}_4\text{P}$ -Kationen besteht und auch nur durch elektrostatische und E-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen (E = C bzw. O) zusammengehalten wird. Das Remodeling-Produkt **15** dagegen zeigte keine Ähnlichkeit zu den Ergebnissen von **6** oder **7**. Die Umsetzungen fanden im schwach sauren Bereich statt.

#### 4.1. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von 15 und 16

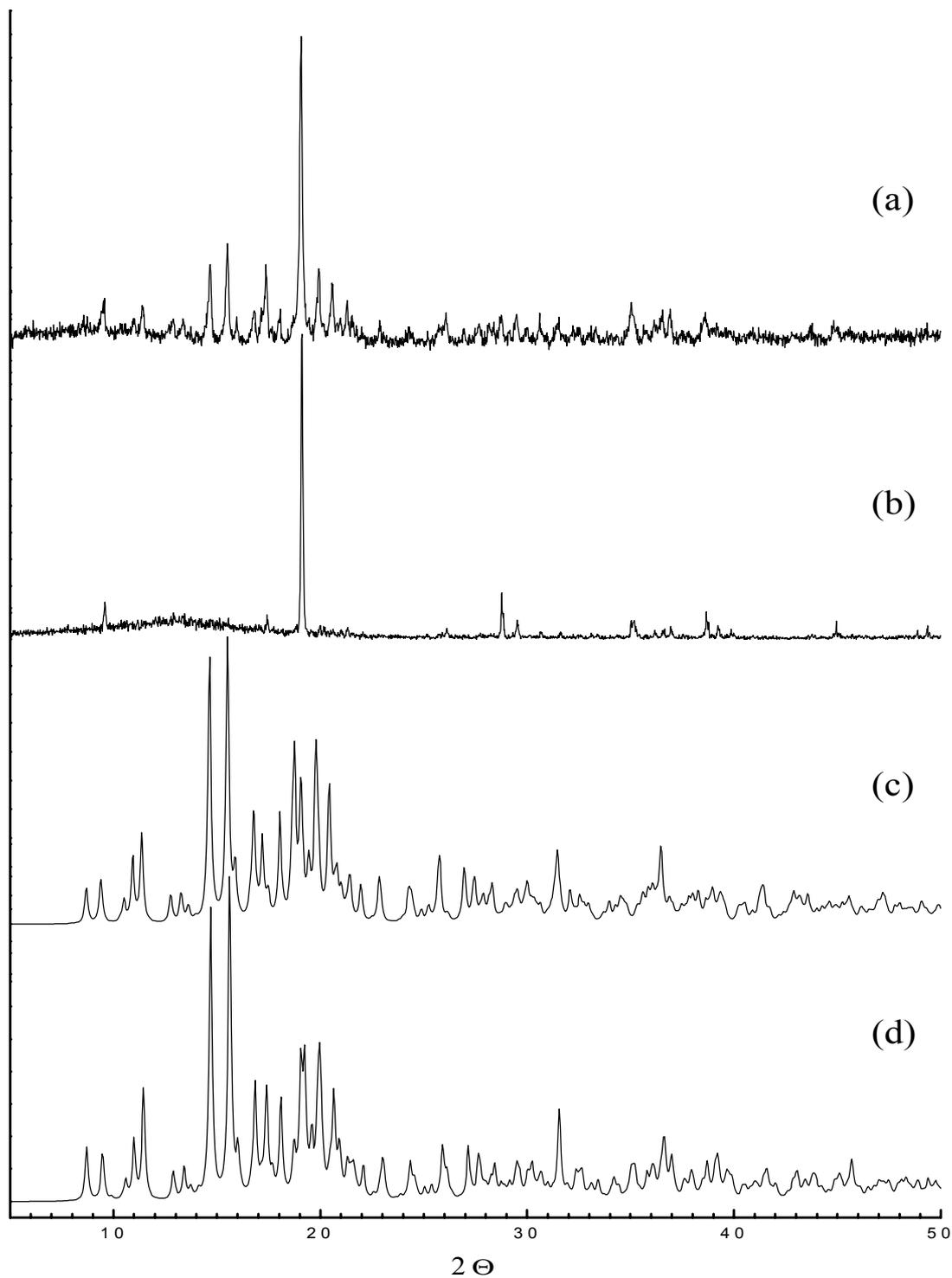
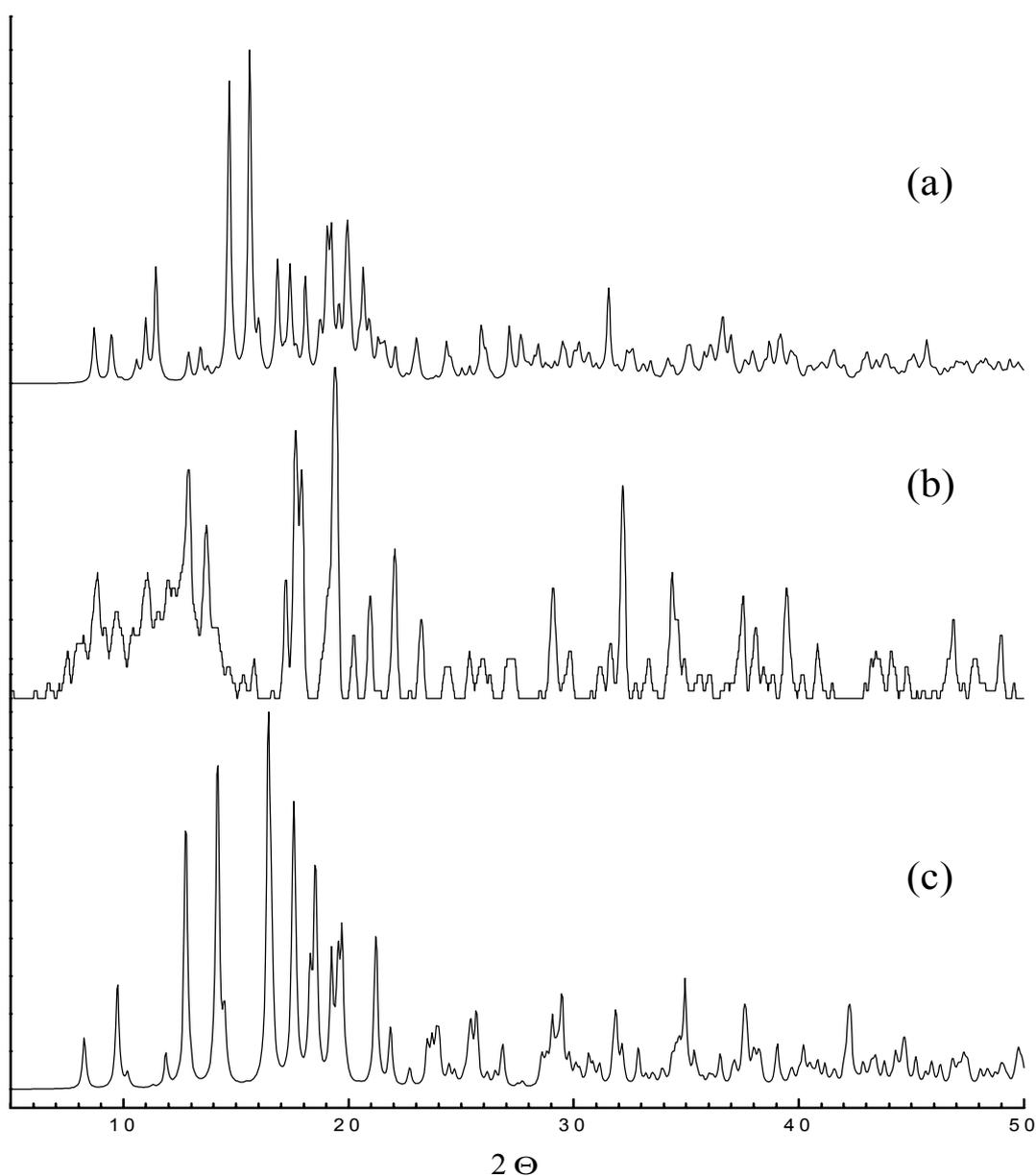


Abbildung 4.1: Vergleich der experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramme von 7 (a) und 16 (b) und dem simulierten von 16 (c) und 7 (d).

Wie schon bei dem trans Produkt **7** besteht zwischen dem experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramm von **16** und dem aus den Röntgenstrukturdaten simulierten Diffraktogramm keine große Ähnlichkeit (Abbildung 3.1, b und c). Werden aber die Diffraktogramme mit dem jeweiligen Ergebnis von **7** verglichen, so zeigt sich eine starke Übereinstimmung in Lage und Intensität der Reflexe. Die Verbindung **16** hat wie **7** im experimentellen Diffraktogramm eine Vorzugsrichtung. In Abschnitt 2.2. wurde gezeigt, dass durch Anwenden der March-Dollase-



---

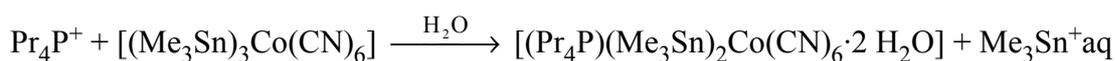
Abbildung 4.2: Vergleich des experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramms von **15** (b, geglättet) mit den simulierten Diffraktogrammen von **7** (a) und **6** (c).

---

Näherung auf die Simulation eine starke Übereinstimmung zum experimentellen zu erreichen war. Auf Grund der Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie sollten die Strukturen von **7** und **16** beträchtliche Ähnlichkeiten aufweisen oder gar isostrukturell sein.

Das experimentelle Röntgenpulverdiffraktogramm von **15** dagegen zeigt überhaupt keine Ähnlichkeit mit den simulierten Diffraktogrammen von **6** und **7** (Abbildung 4.2). Aber überraschend war das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse der aus der Mutterlauge von **15** isolierten Einkristalle, deren Struktur der des trans-Isomers **16** entsprachen.

#### 4.2. Die Struktur des trans Isomers $[(n\text{Pr}_4\text{P})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ (**16**)



Aus der beim Remodeling anfallenden Mutterlauge konnten nach mehreren Tagen für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle isoliert werden. Diese wurden bei  $-100^\circ \text{C}$  auf einem Siemens axis Smart-CCD-Diffraktometer mit monochromatischer  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung vermessen. Die Schweratome konnten durch direkte Methoden lokalisiert werden. Die Lagen der C- und N-Atome konnten in Differenzfourier- und least-squares-Rechnungszyklen in der Raumgruppe  $\text{Pbca}$  ermittelt und wie die Schweratome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome wurden mit einem fixierten C-H-Abstand von 96 pm isotrop verfeinert, bis auf die H-Atome H1A, H1B, H2A und H2B, welche ebenfalls durch Differenzfourier- und least-squares-Rechnungszyklen gefunden und isotrop verfeinert werden konnten (O-H-Abstand von 78(4) - 86(4) pm). Das O-Atom des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls am Sn1 ist fehlgeordnet und wurde als O1 und O3 mit jeweils 50 % Besetzung anisotrop verfeinert.

Entsprechend dem Strukturergebnis der Co-Fällungs-Umsetzung mit  $n\text{Pr}_4\text{N}$ -Kationen besteht die asymmetrische Einheit von **16** aus einem Hexacyanocobaltat, an dem in trans-Stellung zwei hydratisierte Stanna-Isonitril liganden koordinieren, und einem Tetrapropylphosphonium-Kation (Abbildung 4.3).

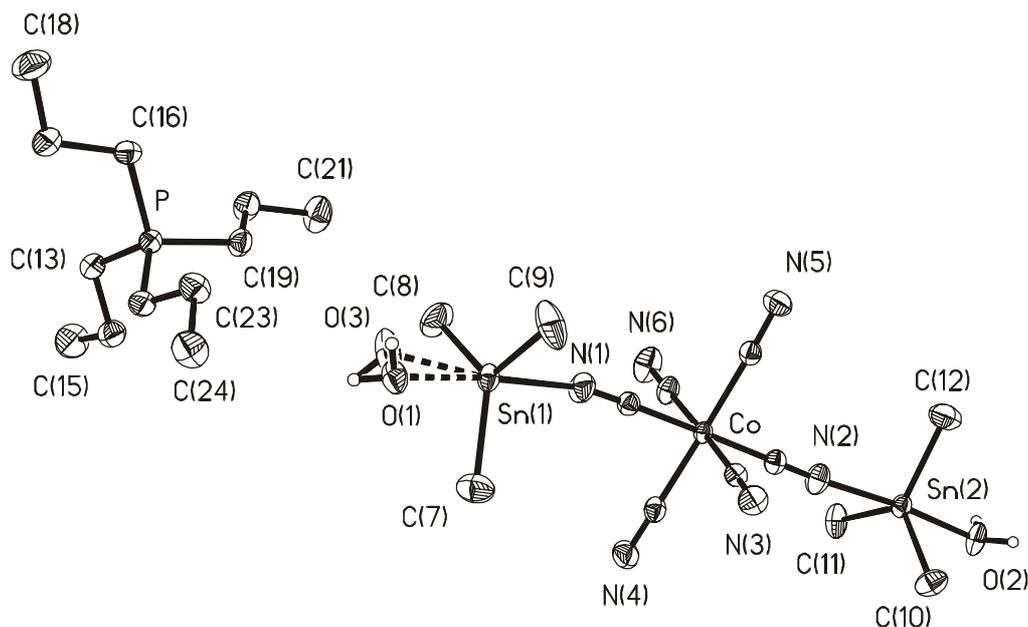


Abbildung 4.3: ORTEP-Plot der asymmetrischen Einheit von **16** (50 % Ellipsoide).

(Raumgruppe:  $Pbca$ ;  $R_1 = 2.27\%$ ;  $R_w^2 = 5.36$ )

In Abbildung 4.4 wird die Kristallstruktur von **16** gezeigt, welche der isostrukturellen Verbindung **7** entspricht.

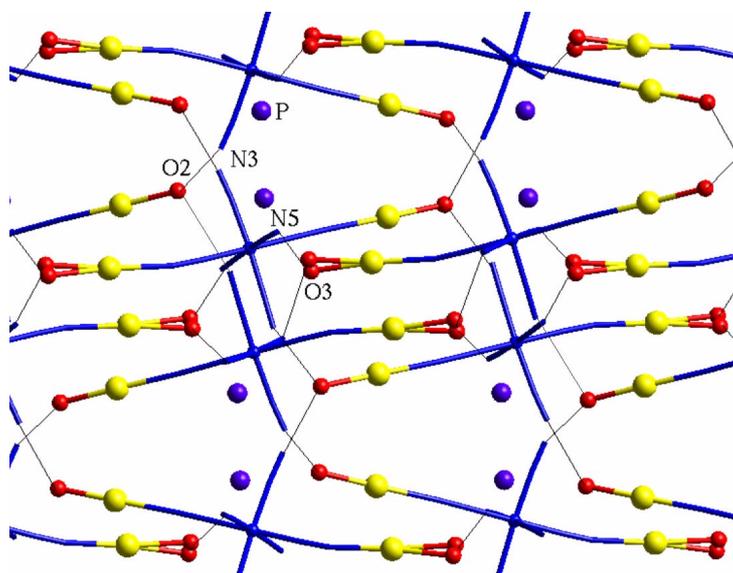


Abbildung 4.4: Ansicht von **16** in Blickrichtung der  $a$ -Achse. Zur besseren Übersicht wurde das  $n\text{Pr}_4\text{P}$ -Ion als blaue Kugel dargestellt. Zarte Verbindungsstriche symbolisieren die  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkungen.

4. Die Verbindung [(nPr<sub>4</sub>P)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O]

Abstand [pm]	<b>16</b>	<b>7</b>	Winkel [°]	<b>16</b>	<b>7</b>
<b>Sn1-N1</b>	229.88(17)	228.9(2)	<b>Sn1-N1-C1</b>	167.50(17)	169.7(2)
<b>Sn2-N2</b>	234.44(17)	232.9(2)	<b>Sn2-N2-C2</b>	176.56(18)	178.1(2)
<b>Sn1-O1</b>	229.1(10)	228(1)	<b>N1-Sn1-O1</b>	173.89(17)	173.0(4)
-O3	229.3(10)	227(2)	-O3	172.7(2)	172.0(9)
<b>Sn2-O2</b>	227.75(15)	225.7(2)	<b>N2-Sn2-O2</b>	175.34(7)	174.91(6)
<b>Sn1-C7</b>	212.0(2)	210.9(2)	<b>N1-Sn1-C7</b>	91.45(9)	91.08(9)
-C8	211.1(2)	211.9(2)	-C8	90.65(9)	91.09(8)
-C9	210.9(2)	211.3(3)	-C9	91.52(9)	90.98(9)
<b>Sn2-C10</b>	211.8(2)	211.9(2)	<b>N2-Sn2-C10</b>	90.46(8)	90.32(8)
-C11	212.0(2)	211.9(2)	-C11	90.73(8)	90.63(8)
-C12	212.5(2)	211.5(2)	-C12	92.07(9)	92.58(9)
<b>O1...N4</b>	277.7(9)	274(2)	<b>O1-H-N4</b>	158(4)	146(4)
...N5	277.9(9)	277(2)	-N5	167(3)	165(3)
<b>O3...N4</b>	273.3(10)	272(3)	<b>O3-H-N4</b>	154(4)	158(5)
...N5	275.1(10)	274(3)	-N5	158(3)	155(4)
<b>O2...N3</b>	275.0(2)	271.3(2)	<b>O2-H-N3</b>	176(3)	174(3)
...N6	269.8(3)	267.9(2)	-N6	162(4)	171(3)
C22...N4	340.4(3) <sup>a</sup>		C15...N3	354.0(3)	
C14...N3	343.3(3)		C19...N4	363.0(3) <sup>a</sup>	
C13...N5	343.5(3) <sup>a</sup>		C24...N4	369.7(3)	
C23...N4	350.0(3)		C16...N6	370.8(3) <sup>a</sup>	
C16...N3	351.6(3) <sup>a</sup>		C24...N5	370.9(3)	

a: α-CH<sub>2</sub> Gruppe

Tabelle 4.1: Übersicht der wichtigsten Bindungslängen, -winkel und X-N-Abständen (X = C, O) von **16** und **7**.

Bis auf die Sn-C-Bindungen der Methylgruppen, welche einen Abstand von  $d(\text{Sn-C})$  ca. 212 pm haben, sind die Werte der Sn-N- und Sn-O-Bindungen unwesentlich länger als in der Wirt-Gast-Verbindung **7**. In Tabelle 4.1 werden die wichtigsten Bindungslängen und -winkel aufgeführt und mit den Werten von **7** verglichen. Die Kristalldaten befinden sich im Anhang.

Die  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Fragmente haben einen Sn-N-Abstand von  $d(\text{Sn1-N1}) = 229.74(18)$  pm und  $d(\text{Sn2-N2}) = 234.36(18)$  pm. Wie auch bei **7** beträgt der Winkel der Gruppierung C2-N2-Sn2 fast  $180^\circ$  ( $176.56(18)^\circ$ ), während dieser in der Gruppierung C1-N1-Sn1 mit  $167.5(18)$  deutlich davon abweicht. Die koordinierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle haben zum  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Fragment einen Abstand von  $d(\text{Sn-O}) = 229.1(10)$  pm für Sn1-O1, für Sn1-O3 =  $229.5(2)$  pm und für Sn2-O2 =  $227.81(16)$  pm. Die O-H-Abstände und die O-H $\cdots$ N-Winkel entsprechen in ihren Werten denen von **7**, so dass auch wieder O-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen anzunehmen sind, welche die anionischen  $[(\text{Me}_3\text{SnOH}_2)_2\text{Co}(\text{CN})_6]$ -Fragmente untereinander verbinden. Auch hier liegen die Bindungslängen der O $\cdots$ N-Wechselwirkungen zwischen  $d(\text{O}\cdots\text{N}) = 268.9 - 277.6$  pm.

Die Tetrapropylphosphonium-Kationen liegen wie die  $n\text{Pr}_4\text{N}$ -Kationen in **7** zwischen den Strängen und stabilisieren das Netzwerk über C-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen zwischen den terminalen Cyanid-N-Atomen und den Propyl-C-Atomen. Die Anzahl und Abstände der C-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen unterscheiden sich in ihren Werten nicht wesentlich von den Ergebnissen für **7**, in welchem 9 C-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen zwischen  $d(\text{C-N}) = 336 - 370$  pm gefunden wurden (vergleiche Tabelle 2.4).

### 4.3. Die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von **16**

Während sich die Ergebnisse der CP/MAS-Festkörper-NMR-Messungen von **6** und **7** schon unterschieden im Verhältnis der gefundenen Signale zu den unterscheidbaren Atomen der jeweiligen asymmetrischen Einheit, so enttäuscht besonders das Ergebnis der  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Messung von **16** im Vergleich zu **7** (Abbildung 4.5). Trotz der wieder großen asymmetrischen Einheit für **16** werden statt der jeweils zwei erwarteten  $^{119}\text{Sn}$ - und zwei  $^{13}\text{C}$ -Signale

(für die beiden rotierenden Methylgruppen am Sn-Atom) in den jeweiligen Spektren jeweils nur *ein* Signal gefunden (Tabelle 4.2).

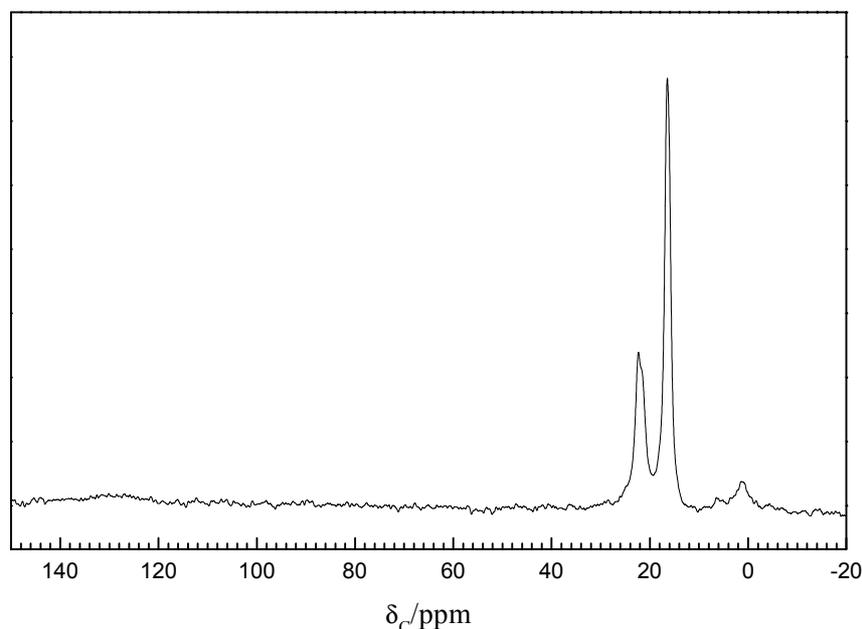


Abbildung 4.5:  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum von **16**.

Im  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR Spektrum liefern die sechs kristallografisch unterscheidbaren Methyl-C-Atome bei  $\delta = 1.1$  ppm nur ein breites, flaches Signal. Unter diesem könnten die erwarteten zwei Signale für die rotierenden Methylgruppen liegen. Die Sn-Resonanz im  $^{119}\text{Sn}$ -Festkörper-NMR-Spektrum entspricht mit  $\delta = -77.1$  ppm wieder dem Bereich für trigonalbipyramidal koordinierte N-Sn-O-Fragmente. Für die Cyanid-C-Atome wird im  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum nur ein sehr flaches, breites Signal bei  $\delta = 130$  ppm gefunden.

Eine  $^{15}\text{N}$ -Festkörper-NMR Messung für die Cyanid-N-Atome lag bis zum Ende dieser Arbeit nicht vor. Es ist aber fraglich, ob diese zugänglich ist, da auch schon die  $^{15}\text{N}$ -angereicherte Messung für **7** stark verrauscht war.

Im  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektrum wird für das eine  $n\text{Pr}_4\text{P}$ -Fragment ein Signal bei  $\delta = 30.8$  ppm gefunden. Im Vergleich zu der Reihe  $\text{Me}_4\text{P}^+$   $\delta = 24.4$  ppm und  $\text{Et}_4\text{P}^+$   $\delta = 40.1$  ppm<sup>[30]</sup> ist

---

#### 4. Die Verbindung $[(n\text{Pr}_4\text{P})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$

---

der Wert etwas Hochfeld verschoben. Bei den Daten handelt es sich aber um Messungen der Reinstsubstanzen.

Auch für die C-Atome des  $\text{Pr}_4\text{P}$ -Kations zeigen sich Unterschiede. Auf Grund der geringeren Elektronegativität des P-Atoms wird im  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum für die  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ -Gruppen ein Signal bei  $\delta = 21.9$  ppm gefunden. Die chemische Verschiebungen für die  $\beta$ - $\text{CH}_2$ - und  $\gamma$ - $\text{CH}_3$ -Gruppen fallen bei  $\delta = 16.3$  ppm zusammen. Alle Signale sind im Vergleich zu **7** Tieffeld verschoben (vergleiche Tabelle 2.3). Besonders sollte beachtet werden, dass diese beiden Signale die intensivsten im  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum sind, aber nicht aufgespalten werden wie bei **7** (Abbildung 4.5).

Kern	Position	<b>16</b>
$^{119}\text{Sn}$	$\text{Me}_3\text{Sn}$	-77.1
$^{13}\text{C}$	CN	130
	$\alpha$ - $\text{CH}_2$	21.9
	$\beta/\gamma$ - $\text{CH}_{2/3}$	16.3
	$\text{Me}_3\text{Sn}$	1.1
$^{31}\text{P}$	P- $\text{R}_4$	30.8

Tabelle 4.2: Festkörper-NMR-Daten ( $\delta$ -Werte in ppm) von **16**.

#### 4.4. Diskussion der Ergebnisse für **16**

Überraschend war das Ergebnis, dass Tetrapropylphosphonium-Kationen einen stärkeren Einfluss im Remodeling-Prozess besitzen, als die  $n\text{Pr}_4\text{N}$ -Kationen. Es scheint das bestehende Netzwerk aufzulösen trotz neutraler bis schwach saurer Reaktionsbedingungen, so dass bei der Kristallisation der hydratisierten Bausteine das trans-Produkt bevorzugt wird, wie die Einkristallstrukturlösung bestätigt.

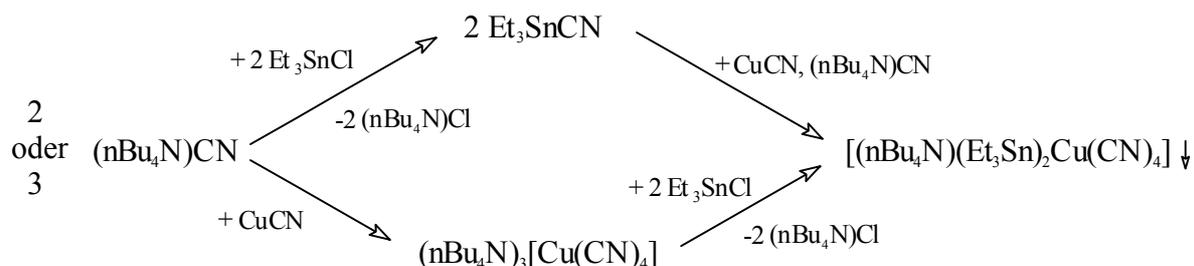
Einen strukturdirigierenden Einfluss des  $n\text{Pr}_4\text{P}$ -Kations zu postulieren, erscheint dagegen anhand der obigen Ergebnisse schwierig. Zum einen führen die unterschiedlichen Synthesewege nicht zu demselben Produkt wie es die Definition von Davis und Lobo verlangt. Dies könnte aber vielleicht durch eine länger dauernde Remodeling-Umsetzung erreicht werden, weil aus deren Mutterlauge die Kristalle des trans-Produkt **16** isoliert wurden. Zum anderen wird zwar das  $n\text{Pr}_4\text{P}$ -Kation ohne kristallografische Fehlordnung in der Struktur von **16** gefunden, aber die Ergebnisse der  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Messung sprechen gegen eine Fixierung im resultierenden Netzwerk. Eine Fixierung durch Wirt-Gast-Wechselwirkungen müsste eine Aufspaltung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen des  $n\text{Pr}_4\text{N}$ -Kations erwirken. Die Festkörper-NMR-Ergebnisse spiegeln auch eher die wahre Struktur der Verbindung wider, weil diese bei Raumtemperatur erhalten wurden. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse aber visualisiert den eingefrorenen, „fixierten“ Zustand bei  $-100^\circ \text{C}$ .

Wäre ein strukturdirigierender Einfluss des  $n\text{Pr}_4\text{P}$ -Kations zumindest in der Struktur von **16** vorhanden, d.h. würde es durch Wirt-Gast-Wechselwirkungen fixiert, so müssten die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und der CP/MAS-Festkörper-NMR-Messungen besser korrelierbar sein.

Abschliessend betrachtet, besitzt das  $n\text{Pr}_4\text{P}$ -Kation einen stärkeren aber nicht vergleichbaren Einfluss auf die resultierende Struktur der Wirt-Gast-Verbindung als das  $n\text{Pr}_4\text{N}$ -Kation.

### 5. Die Struktur des $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Cu}_2(\text{CN})_4]$ (**17**)

Brimah et al. <sup>[31]</sup> veröffentlichten 1994 die Struktur von  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Et}_3\text{Sn})_2\text{Cu}(\text{CN})_4]$  (**18**). Die Darstellung wird in der nachfolgenden Reaktionsgleichung wiedergegeben:



Der Versuch, das Trimethylzinnhomologe darzustellen, führte zu dem Koordinationspolymer  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Cu}_2(\text{CN})_4]$  (**17**), welches als „Entgleisungsprodukt“ (engl.: derailment) bezeichnet wurde. Es wies nicht die gewünschte Zusammensetzung für ein diamandoides System auf. Zudem war es in dieser Stöchiometrie nur als Pulver zugänglich, welches mittels Elementaranalyse, Röntgenpulverdiffraktometrie und Multikern-Festkörper-NMR-Spektroskopie ausführlich charakterisiert worden war. Bei der Darstellung der Bulkmenen von **17** wurden aus der Mutterlauge bisher nur Einkristalle der Zusammensetzung  $[(n\text{Bu}_4\text{N})\text{Cu}_2(\text{CN})_3]$  (**19**) isoliert. Deren Struktur wurde von Siebel <sup>[25,31]</sup> mittels Röntgenstrukturanalyse gelöst. Bei **19** handelt sich um ein dreidimensionales, anionisches  $\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ -Netzwerk, in denen die  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kationen abwechselnd die aus 5 oder 7 Kupferatomen gebildeten Kanäle besetzen. Es gelang später, Einkristalle der Zusammensetzung  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Cu}_2(\text{CN})_4]$  (**17**) aus der Mutterlauge einer Co-Fällung zu isolieren. Die Einkristalle von **17** zeigten in den Ergebnissen der IR- und Raman-Spektroskopie eine große Übereinstimmung mit den schon bekannten Literaturdaten <sup>[31]</sup>.

Die für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle wurden bei  $-100^\circ \text{C}$  auf einem Siemens axs Smart-CCD Diffraktometer unter Verwendung monochromatischer  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung vermessen.

## 5. Die Struktur des $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Cu}_2(\text{CN})_4]$ (**17**)

Die Lagen der Schweratome wurden mit Hilfe der direkten Methoden in der Raumgruppe  $C2/m$  ermittelt. Die Lagen der C- und N-Atome konnten mittels Differenzfourier- und least-squares-Rechnungszyklen bestimmt werden. Die C- und N-Atome der Cyanogruppen zwischen den Cu-Atomen waren röntgenografisch nicht unterscheidbar. Die Wasserstoffatome wurden mit einem fixierten C-H-Abstand von 96 pm isotrop verfeinert.

Das Sn-Atom ist zu 10 % fehlgeordnet und konnte wie das Cu-, die C- und N-Atome anisotrop verfeinert werden, während die Methylgruppen am Sn-Atom so stark fehlgeordnet sind, dass hier eher von einem „Methylgruppenkranz“ geredet werden kann, deren Lagen isotrop gerechnet wurden. Zur Visualisierung des Methylgruppenkranzes wurden versuchsweise die sechs Punkte mit der höchsten Elektronendichte der Fouriertransformation ausgewählt.

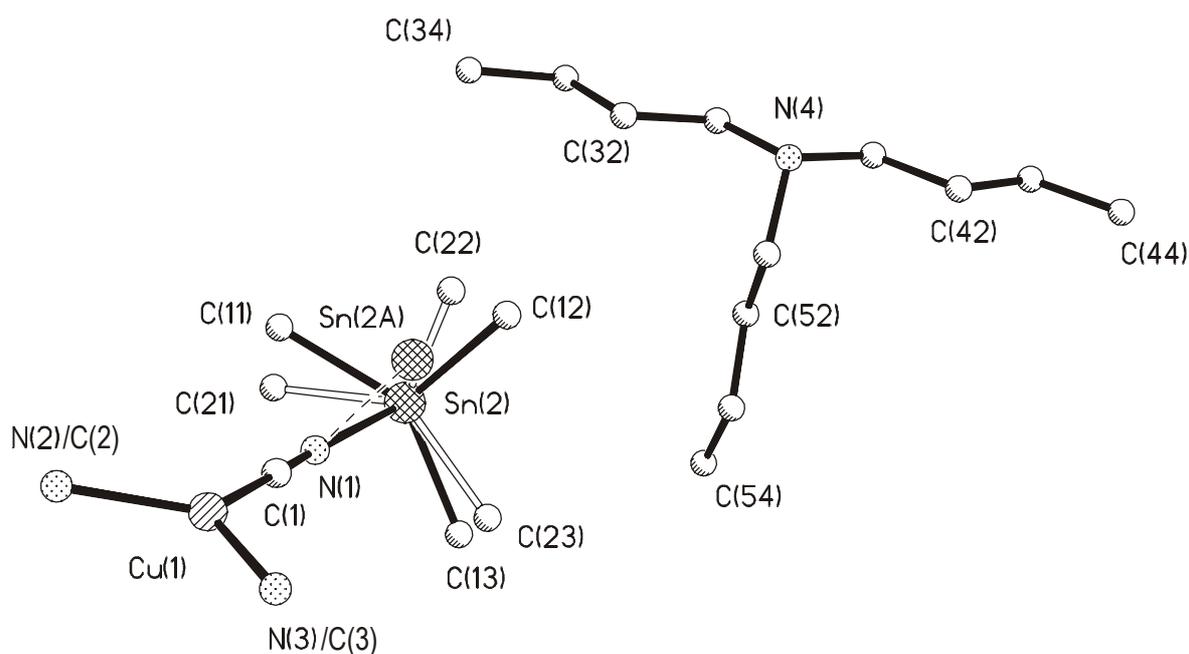


Abbildung 5.1: ORTEP-Plot der asymmetrischen Einheit von **17**.

(Raumgruppe:  $C2/m$ ;  $R_1 = 4.31\%$ ;  $R_w^2 = 11.24$ )

Die asymmetrische Einheit von **17** (Abbildung 5.1) besteht aus einem dreifach koordinierten Cu-Atom mit einer zum  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Fragment verbrückenden und zwei halben, jeweils zur Hälfte mit C- und N-Atomen besetzten, Cyanogruppen, welche als Stickstoffe verfeinert wurden. Eine Spezifizierung als N- oder C-Atom oder die Besetzung der Positionen jeweils zur Hälfte mit Stickstoff und Kohlenstoff führte zu keinem besseren Ergebnis.

Desweiteren umfasst **17** ein halbes zu 5 % fehlgeordnetes Sn-Atom mit sechs  $\frac{1}{4}$  Methylgruppen und einem nicht fehlgeordneten 0.5  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kation. Für die weiteren Betrachtungen wird das zu 4 % fehlgeordnete Atom Sn2A vernachlässigt. Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 5.1 zu finden. Das Cu-Atom ist trigonal-planar koordiniert, wobei die Summe der drei C/N-Cu-C/N-Winkel entsprechend der Verbindung **19**  $360^\circ$  beträgt. Dies belegt die trigonal-planare Koordinationssphäre der Kupfer(I)-Atome. Während bei **19** die Cu-C/N-C/N-Winkel im Intervall  $166.1(9)^\circ - 177(3)^\circ$  stark variieren, liegen die Werte für die drei in **17** mit  $172.99(9)^\circ$ ,  $177.1(4)^\circ$  und  $179.0(4)^\circ$  fast im linearen Bereich. Das Sn-Atom ist trigonal-bipyramidal koordiniert. Die N1-Sn2-Bindungslänge liegt mit  $d(\text{Sn-N}) = 231.1(4)$  pm im literaturbekannten Bereich <sup>[25,31]</sup>, der N-Sn-N-Winkel weicht jedoch mit  $166.71(19)^\circ$  stark von  $180^\circ$  ab verglichen etwa mit  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Et}_3\text{Sn})_2\text{Cu}(\text{CN})_4]$  (**18**). <sup>[31]</sup> Die sechs Methylgruppen am Sn-Atom sind ein Versuch der Visualisierung der vielen fehlgeordneten Methyl-C-Atome, welche wie ein Ring um das Sn-Atom liegen. Die Methyl-C-Atome konnten in zwei Gruppierungen unterteilt werden. Die Sn-C-Abstände liegen bei der Gruppierung C11-C13 zwischen  $d(\text{Sn-C}) = 214 - 230$  pm und bei C21-C23 zwischen  $d(\text{Sn-C}) = 203 - 219$  pm. Die Bindungslängen, welche einen Wert um  $d(\text{Sn-C}) = 206$  pm haben, sind deutlich größer als bei **18**, liegen aber bis auf einen „Ausreißer“ mit  $d(\text{Sn-C}) = 231.1$  pm im Vergleich mit anderen  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -haltigen Polymeren im entsprechenden Bereich. Die Summe der Winkel beträgt in beiden Gruppierungen  $360^\circ$ .

Im Gegensatz zu **19** bildet **17** ein Schichtgitter mit einem  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  Abstand von  $d(\text{Cu-Cu}) = 0.709$  nm zwischen den Ebenen (Abbildung 5.2, a). Die Sn-Atome liegen alternierend etwas ausserhalb der Ebene und haben paarweise einen Abstand von  $d(\text{Sn-Sn}) = 0.619$  nm zueinander (Abbildung 5.2, b). Innerhalb der Ebenen haben die Sn-Atome einen Abstand von  $d(\text{Sn-Sn}) = 0.85$  nm. Die Ebenen liegen auf Deckung, so dass unendliche, hexagonale Kanäle resultieren (Abbildung 5.3). Der Durchmesser der Kanäle in **17** beträgt ca.  $1.631$  nm x  $0.841$  nm.

5. Die Struktur des  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Cu}_2(\text{CN})_4]$  (**17**)

	<b>17</b>	<b>19</b> <sup>[25a]</sup>	<b>18</b> <sup>[31]</sup>
<b>Cu-C/N</b>	190.6(4) - 194.7(2)	188(2) - 195(2)	196.5(9) / 196.7(8)
C/N $\equiv$ N/C	114.3(5) - 117.5(5)	115(3) - 122(4)	112.9(10) / 114.4(9)
C/N- <b>Cu</b> -C/N	124.10(14) $^\circ$	124.3(8) $^\circ$	( 105.4(3) $^\circ$ ) <sup>a</sup>
	123.06(14) $^\circ$	120.5(9) $^\circ$	( 106.0(6) $^\circ$ ) <sup>a</sup>
	112.82(10) $^\circ$	115.1(9) $^\circ$	( 107.5(4) $^\circ$ ) <sup>a</sup>
			( 123.8(4) $^\circ$ ) <sup>a</sup>
<b>Cu</b> -C/N-N/C	179.0(4) $^\circ$	173(2) $^\circ$	167.2(7) $^\circ$
	172.96(9) $^\circ$	172(2) $^\circ$	173.9(9) $^\circ$
	177.1(3) $^\circ$	178.7(18) $^\circ$	
<b>Sn2</b> -N-C	171.9(4) $^\circ$		163.9(10) $^\circ$ / 149.3(9) $^\circ$
<b>Sn2</b> -N1	231.1(4)		232.7(8) / 234.0(7)
N- <b>Sn2</b> -N	166.71(19) $^\circ$		178.8(6) $^\circ$ / 178.0(4) $^\circ$
<b>Sn1</b> -C11	219(4)		205.8(18)
C12	( 231.1 ) <sup>b</sup>		206(2)
C13	214.9(17)		206(2)
C21	219.9(15)		205.9(6)
C22	202(3)		205.9(6)
C23	209(2)		
C11- <b>Sn2</b> -C12	( 110.2 $^\circ$ ) <sup>b</sup>		130.8(10) $^\circ$
C11 C13	138.6(13) $^\circ$		100.2(14) $^\circ$
C12 C13	( 111.1 $^\circ$ ) <sup>b</sup>		128.1(13) $^\circ$
C21- <b>Sn2</b> -C22	115.8(8) $^\circ$		117.9(7) $^\circ$
C21 C23	125.6(10) $^\circ$		
C22 C23	118.6(9) $^\circ$		

a: Daten eines tetraedrisch koordiniertem Cu-Komplex.

b: Die Werte wurden einem SHELXL-Lauf entnommen.

Tabelle 5.1: Übersicht ausgewählter Bindungsabstände (in pm) und -winkel von **17**, **18** und **19**.

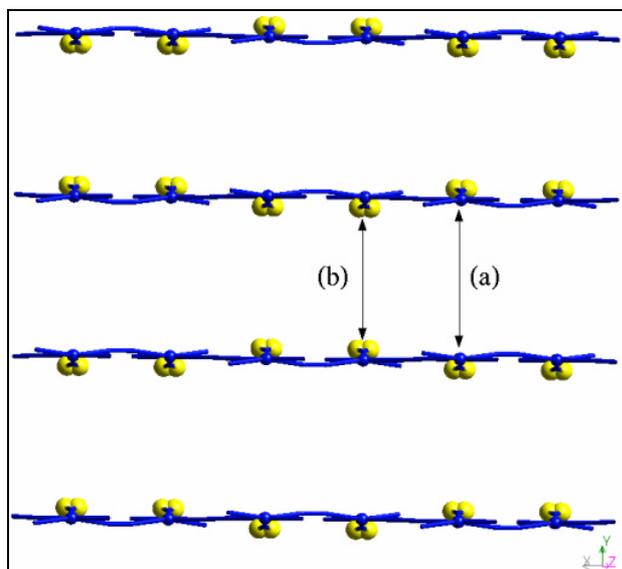


Abbildung 5.2: Struktur von **17** in Blickrichtung der ac-Diagonale (Methylgruppen wurden weggelassen).

(a) Cu-Cu-Abstand = 0.70819(6) nm.

(b) Sn-Sn-Abstand = 0.61939(12) nm

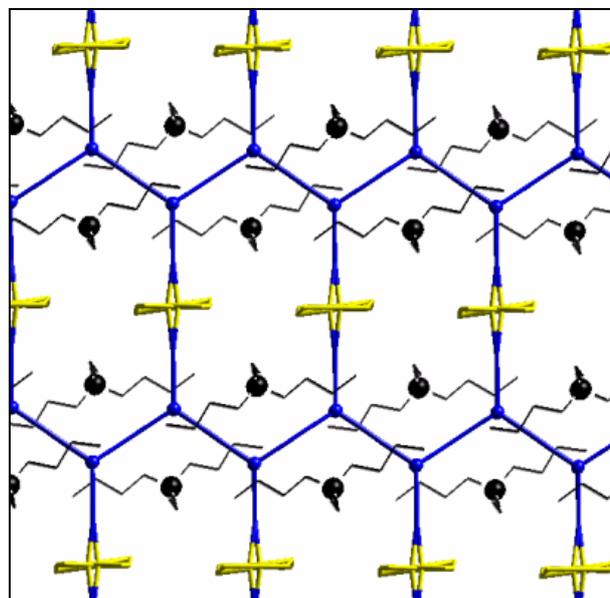


Abbildung 5.3: Struktur von **17** in Blickrichtung b-Achse.

Zwischen den Ebenen befinden sich in den hexagonalen Kanälen die  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kationen, welche zum Teil durch die Ebenen ragen. Im Gegensatz zu **19** liegen die  $\beta$ - und  $\gamma$ -C-Atome nahe den Cyanid-N-Atomen (Tabelle 5.2). Diese C-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen sind sogar kürzer als die für **19** angegebenen, bei denen  $\alpha$ -C-Atome beteiligt sind. Besonders sei auf den C-H $\cdots$ Cu-Abstand eines  $\gamma$ -C-Atoms (C33) und eines  $\delta$ -C-Atoms (C44) des  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kations hingewiesen, welche mit  $d(\text{C33}\cdots\text{Cu}) = 358.47(14)$  pm und  $d(\text{C44}\cdots\text{Cu}) = 365.9(2)$  pm deutlich kürzer sind, als die für **19** <sup>[25a]</sup> erwähnten kürzesten Abstände für die Wechselwirkungen der Cu-Atome mit zwei  $\delta$ -C-Atomen. Diese wurden mit größer 390 pm angegeben.

5. Die Struktur des  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Cu}_2(\text{CN})_4]$  (**17**)

Verbindung	C-H $\cdots$ N-Bindung		d(C $\cdots$ N) [pm]	
<b>19</b> <sup>[25a]</sup>	N2	C25	364.5(4)	
		C13	380.0(5)	
	N4	C33	370.2(5)	
	N6	C21	361.3(4)	
		C33	387.3(5)	
	N10	C1	381.0(5)	
		C11	386.2(5)	
	N11	C25	363.8(4)	
	<b>17</b>	N2	C52	357.6(4)
				359.3(4)
			C31	381.4(3)
N3		C44	397.1(4)	
		C43	356.8(3)	
			385.0(3)	
		C52	379.7(4)	
			386.2(4)	
		C42	380.0(3)	
		C41	398.8(3)	

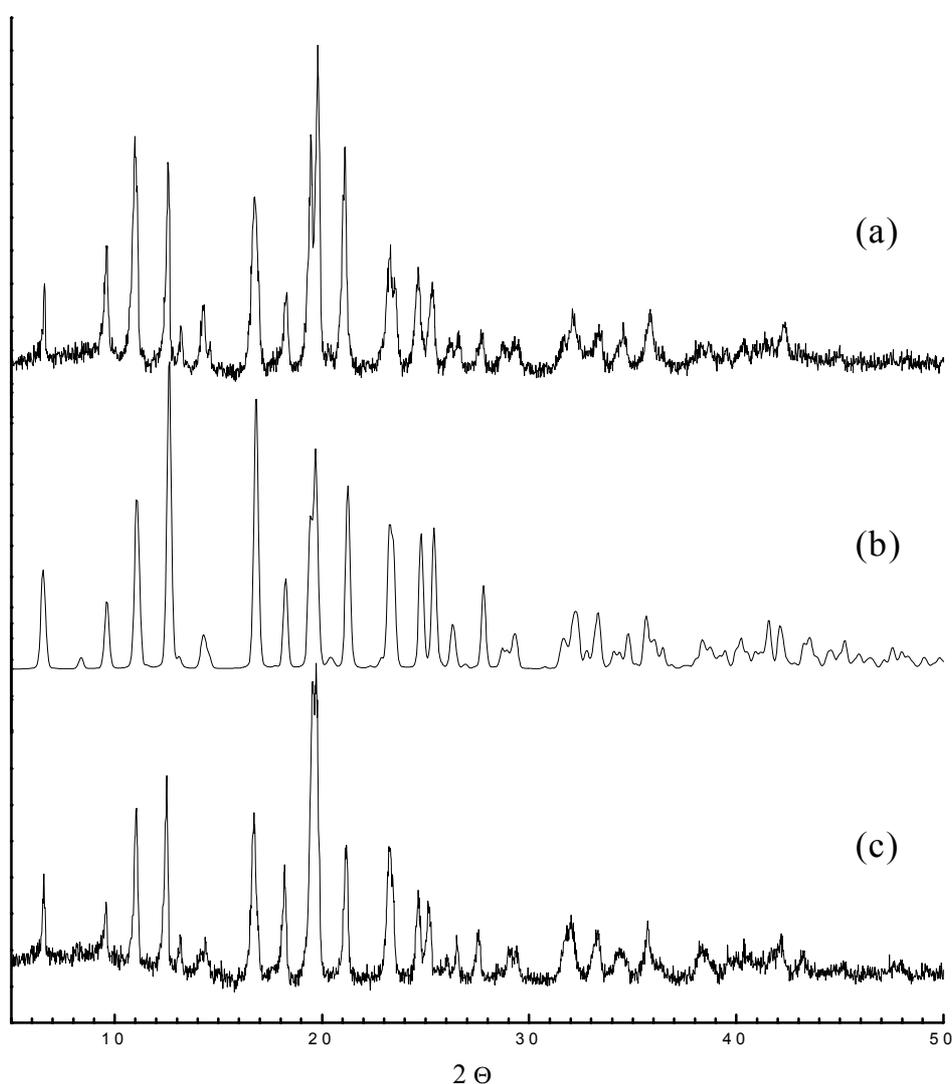
Tabelle 5.2: Übersicht der C-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen von **17** und **19**.

### 5.1. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von **17** und

#### $[(\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_2)_{0.5}\text{Cu}_2(\text{CN})_4]$ (**20**)

In Abbildung 5.4 wird das mittels CERIUSt<sup>2</sup> simulierte Röntgenpulverdiffraktogramm von **17** mit dem experimentellen der als Pulver anfallenden Bulkmenge verglichen. Zusätzlich wird das Röntgenpulverdiffraktogramm von  $[(\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_2)_{0.5}\text{Cu}_2(\text{CN})_4]$  <sup>[18]</sup> (**20**) in

die Betrachtungen mit einbezogen, da schon Schütze eine große Ähnlichkeit der Röntgenpulverdiffraktogramme von **17** und **20** aufgefallen war. Das aus den Röntgenstrukturdaten simulierte Diffraktogramm zeigt eine sehr große Übereinstimmung mit dem von **17**, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Struktur vom Bulkmaterial und dem Einkristall übereinstimmen. Somit kann auf Basis der Röntgenstrukturlösung von **17** auch ein Strukturmodell für **20** entwickelt werden.



---

Abbildung 5.4: Vergleich der experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramme von **17** (a) und **20** (c) und dem simulierten von **17** (b).

Bei der Lösung der Struktur von **17** wurde vom Programm XPREP<sup>[32]</sup> auch die Raumgruppe  $P2_1/c$  vorgeschlagen, und auch ein entsprechender Verfeinerungsversuch unternommen. Aber das simulierte Röntgenpulverdiffraktogramm zeigte jedoch keine so große Übereinstimmung mit dem experimentellen, so dass in dieser Richtung keine weiteren Schritte unternommen wurden.

## 5.2. Die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von **17** und **20**

Schütze führte schon einen detaillierten Vergleich der CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von **17** und **20** durch, und bereits in seiner Dissertation war auf die Ähnlichkeit der Spektren der beiden Verbindungen hingewiesen worden.<sup>[18]</sup> Die Werte sind zum Vergleich in Tabelle 5.3 wiedergegeben. Nun besteht die Möglichkeit, die Ergebnisse der Festkörper-NMR-Messung von **17** mit der röntgenografisch ermittelten asymmetrischen Einheit zu vergleichen. Im  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum werden für das  $\text{Bu}_4\text{N}$ -Kation drei Signale für die  $\delta\text{-CH}_3$ -Gruppen bei  $\delta = 13.43, 14.51, 15.55$  ppm, drei für die  $\gamma\text{-CH}_2$ -Gruppen bei  $\delta = 19.82$  sh,  $20.23$  sh,  $21.76$  ppm und nur eines für die  $\beta\text{-CH}_2$ -Gruppen bei  $\delta = 24.46$  ppm gefunden. Für die  $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen werden zwei Signale bei  $\delta = 58.58$  und  $60.01$  ppm gefunden. Im  $^{15}\text{N}$ -Festkörper-NMR-Spektrum wird ein Signal für das  $\text{Bu}_4\text{N}$ -N-Atom bei  $\delta = -307.68$  ppm gefunden. Diese Ergebnisse korrelieren gut mit den röntgenografischen Ergebnissen der asymmetrischen Einheit von **17**.

Für die Cyanid-C-Atome werden im  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum drei Signale bei  $\delta = 139, 151$  und  $157$  ppm gefunden, welches wieder gut mit der asymmetrischen Einheit korreliert. Im  $^{15}\text{N}$ -Festkörper-NMR-Spektrum wird ein Signal bei  $\delta = -138.13$  ppm gefunden, welches dem Bereich für koordinierte Cyanid-N-Atome entspricht.

Für das fehlgeordnete Sn-Atom wird nur *ein* Signal bei  $\delta = -166$  ppm gefunden, wobei die chemische Verschiebung mit der gefundenen trigonal-bipyramidalen N-Sn-N-Koordination übereinstimmt. Für die Methyl-C-Atome des Sn-Atomes wird nur ein Signal bei  $\delta = 0.72$  ppm gefunden. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der gefundenen starken Fehlordnung

5. Die Struktur des  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Cu}_2(\text{CN})_4]$  (**17**)

der Methylgruppen in der asymmetrischen Einheit von **17**. Werden die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von **17** und **20** verglichen (Tabelle 5.3), zeigen die jeweiligen chemischen Verschiebungen von **17** bei **20** nur sehr kleine strukturbezogene Unterschiede.

Es werden im  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum für die  $\gamma$ - $\text{CH}_3$ -Gruppen des  $\text{Bu}_4\text{N}$ -Kations nur zwei Signale ( $\delta = 19.93$  sh und  $21.62$  ppm) gefunden, wobei es sich bei  $\delta = 19.93$  ppm auch nur um eine Schulter handelt. Desweiteren wird nur ein breites Signal bei  $\delta = 151.99$  ppm für die Cyanid-C-Atome gefunden. Darüber hinaus wurde noch ein Signal für die C-Atome der Trimethylenbrücke zwischen den Sn-Atomen bei  $\delta = 22.76$  ppm gefunden. Bis auf das Signal für die Trimethylenbrücke weisen die Ergebnisse auf eine starke Ähnlichkeit der Strukturen von **17** und **20** hin.

Kern	<b>17</b> <sup>[31]</sup>	<b>20</b> <sup>[18]</sup>	Zuordnung
$^{13}\text{C}$	0.72	0.51	Me-Sn
	-	22.76	$\text{CH}_2$ -Sn; $-\text{CH}_2-$
	13.43 / 14.51 / 15.55	13.90 / 14.39 / 15.64	$\delta$ - $\text{Bu}_4\text{N}$
	19.82 sh/ 20.23sh/ 21.76	19.93 sh/ 21.62	$\gamma$ - $\text{Bu}_4\text{N}$
	24.46	24.95	$\beta$ - $\text{Bu}_4\text{N}$
	58.28 / 60.01	58.04 / 60.23	$\alpha$ - $\text{Bu}_4\text{N}$
	139 / 151 / 157	151.99 br	CN
$^{15}\text{N}$	-138.13	-138.25	CN
	-307.68	-307.68	$\text{Bu}_4\text{N}$
$^{119}\text{Sn}$	-166.0	-167.8	

Tabelle 5.3: Vergleich der Festkörper-NMR-Daten von **17** und **20** in [ppm].

### 5.3. Das Strukturmodell für $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_2)_{0.5}\text{Cu}_2(\text{CN})_4]$ (**20**)

Wie von Schütze schon erwähnt, ist es durchweg schwierig, Einkristalle von Koordinationsverbindungen mit dem Spacer  $(\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_2)^{2+} = \text{L}_2$  (**21**) zu erhalten. Auch der Einsatz von Einlagerungsgästen in das Wirtsgitter führte zu keiner Einkristallbildung. Es sind bisher nur feinkristalline Produkte zugänglich. Beim Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme mit jeweils  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -homologen Verbindungen zeigte nur die Verbindung **20** eine solch starke Ähnlichkeit mit ihrem Homologen **17**. Aber auch die Ergebnisse der CP/MAS-Festkörper-NMR-Messung von **20** und **17** zeigen eine so gute Übereinstimmung, so dass auf Basis der Röntgenstrukturdaten von **17** ein Strukturmodell für **20** vorgeschlagen werden kann. Die Verbindung **17** bildete ein Schichtgitter mit einem  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  Abstand von  $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 0.708$  nm, worin die Zinnatome paarweise einen Abstand von  $d(\text{Sn}-\text{Sn}) = 0.619$  nm zueinander haben (Abbildung 5.3). Für das Strukturmodell für **20** müsste das von **17** nur leicht modifiziert werden, indem an zwei Zinnatomen je eine Methylgruppe durch eine Methylengruppe verbunden wird, so dass die Ebenen durch einen Trimethylenspacer verbrückt werden. Zur besseren Vorstellung wurden in Abbildung 5.7 die jeweiligen Zinnpaare mit einem orangen Balken verbunden. Dies entspricht dem Spacer  $(\text{Me}_2\text{Sn}-(\text{CH}_2)_3-\text{SnMe}_2) (= \text{L}_2)$  (**21**), so dass mit den kristallografischen Daten von  $[(\text{L}_2)\text{Br}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}] \cdot 2$  (2, 2'-Bipyridin) (**22**) verglichen werden kann (siehe Kapitel 7). Für die beiden dort miteinander verbrückten Zinnatome wird ein Abstand von  $d(\text{Sn}-\text{Sn}) = 0.61714(7)$  nm angegeben. Zwar sind auch in **22** die Zinnatome trigonal-bipyramidal koordiniert, aber es handelt sich nicht um Polymere. Für eine bessere Bestätigung der angenommenen Struktur von **20** wird mit den kristallografischen Daten von Strukturen des Leitertyps <sup>[33,34]</sup> verglichen, in denen  $\text{Sn}_4\text{X}_4\text{O}_2$ -Schichten ( $X = \text{Cl}, \text{AcO}$ ) über Trimethylenbrücken verbunden werden (Abbildung 5.6).

In den Verbindungen  $\{[(R)(X)\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{Sn}(X)(R)]\text{O}\}$  <sup>[33]</sup> mit  $X = \text{Cl}$ ,  $R = \text{Me}_3\text{SiCH}_2$  (**23**) und  $X = \text{AcO}$ ,  $R = \text{Me}_3\text{SiCH}_2$  (**24**) werden zwei Leiterschichten und in  $\{[(R)(X)\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{Sn}(X)(\text{CH}_2)_3\text{Sn}(X)(R)]\text{O}_{3/2}\}$  mit  $X = \text{Cl}$ ,  $R = \text{Me}_3\text{SiCH}_2$  <sup>[34]</sup> (**25**) drei Schichten (Abbildung 5.8) miteinander verknüpft.

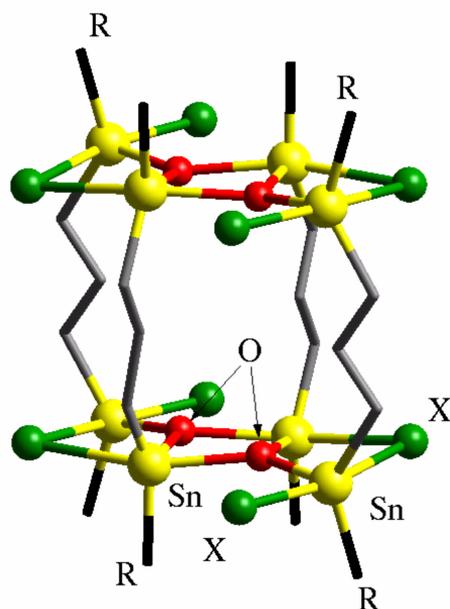


Abbildung 5.6: Ansicht der  $\text{Sn}_4\text{X}_4\text{O}_2$ -Schichten ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{AcO}$ ) über Trimethylenbrücken verbunden.

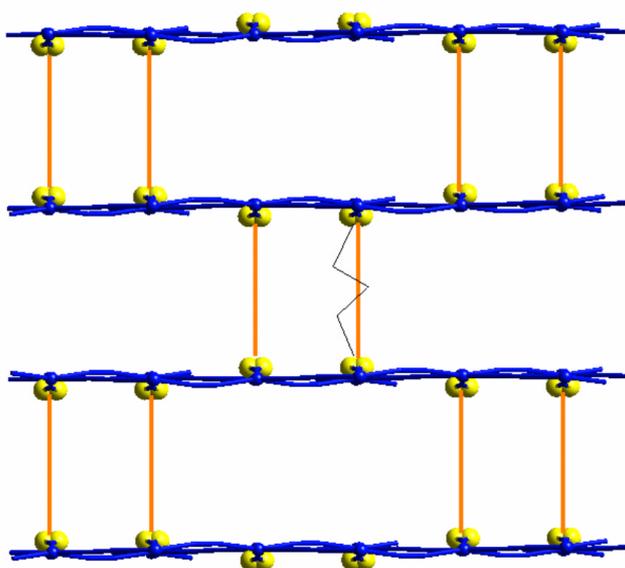


Abbildung 5.7: Strukturmodell für **20**. Die orangen Balken symbolisieren die Trimethylenbrücken.

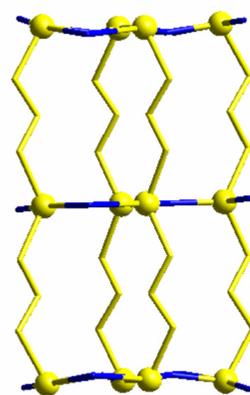


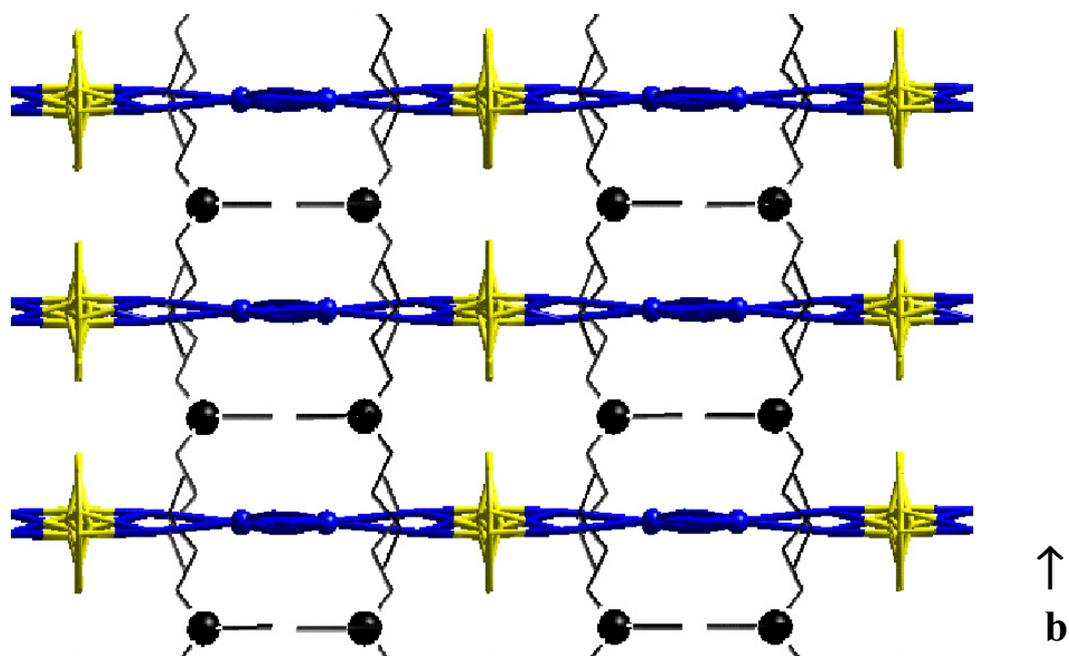
Abbildung 5.8: Stark vereinfachte Darstellung von **25**.

---

## 5. Die Struktur des $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Cu}_2(\text{CN})_4]$ (**17**)

---

Die Leiterebenen haben in **23** einen Abstand von  $d(\text{Sn-Sn}) = 0.61394(11)$  bis  $0.61921(12)$  nm zwischen den Zinnatomen, in **24** von  $d(\text{Sn-Sn}) = 0.62697(7)$  bis  $0.63547(7)$  nm und in **25** von  $d(\text{Sn-Sn}) = 0.6097(4)$  bis  $0.6211(4)$  nm. Dies entspricht sehr dem Abstand der Zinnpaare in **17**, so dass von dem für **20** angenommenen Strukturmodell ausgegangen werden kann. Auch das Röntgenpulverdiffraktogramm spricht dafür, da eine zusätzliche Methylengruppe keinen zusätzlichen Reflex erzeugt und diese, wie gezeigt, ohne strukturelle Veränderungen eingefügt werden kann. Desweiteren zeigt Abbildung 5.9, dass die Trimethylenbrücken nicht mit den Armen der  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kationen kollidieren.



---

Abbildung 5.9: Ansicht der Struktur von **17** in Blickrichtung ac-Diagonale. Die Trimethylenbrücken würden zwischen den Sn-Atomen (gelb) in Richtung b-Achse verlaufen.

#### 5.4. Diskussion der Ergebnisse

Der strukturdirigierende Einfluss des  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kations auf Koordinationspolymere vom Typ  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{E})\text{Cu}_2(\text{CN})_4]$  mit  $\text{E} = \text{Me}_3\text{Sn}$  oder  $(\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_2)_{0.5}$  ist nicht zu übersehen.

Trotz Austausch des Spacers resultiert nur eine Struktur. Aber auch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Cu}_2(\text{CN})_4]$  (**17**) und besonders die Ergebnisse der CP/MAS-Festkörper-NMR-Messungen bestätigen die Fixierung des  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kations im Wirtsgitter. Das  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kation wird im Gegensatz zum Sn-Atom ohne Fehlordnung lokalisiert, wobei es sich um eine Tieftemperaturmessung handelte. Dabei wurde eine große Anzahl an C-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen unter 400 pm registriert, welche auf eine Fixierung des  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kations hindeuten. Die Aufspaltung der C-Atome des  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kations im  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum bestätigen den Einfluss als strukturdirigierend, da es sich dabei um eine Raumtemperaturmessung handelte und somit eine „Fixierung“ des Kations durch Tieftemperatur ausgeschlossen werden kann.

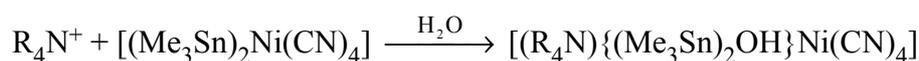
Unter dem Aspekt des *Crystal Engineering* wurde durch Zufall von Schütze das prädeterminierte Produkt dieser Umsetzung, ein Schichtgitter, unter der Verwendung des verbrückenden Spacers  $(\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_2)$  (**21**) in ein dreidimensionales Netzwerk überführt. Auch hier spiegelt sich die Wechselwirkung des  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kations mit dem Wirt in der Aufspaltung der C-Resonanzen im  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum wider.

## 6. Die Verbindung $[(n\text{Pen}_4\text{N})_2\{(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\mu\text{-OH})\}_2\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}_2]$ (26)

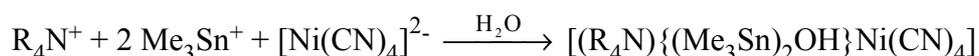
Erst kürzlich wurde die Struktur von  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (27), einem zweidimensionalen Schichtgitter, von Eckhardt aufgeklärt.<sup>[35]</sup> Dieses Polymer ähnelt in seiner Zusammensetzung dem klassischen Grundkörper der Hofmann-Clathrate, in denen u.a. Benzol zwischen  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -Ebenen (28) eingelagert ist. Das 1897 von Hofmann und Küspert gefundene  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ <sup>[36]</sup> (29) konnte erst ein halbes Jahrhundert später kristallografisch von Powell und Rayner aufgeklärt werden<sup>[37]</sup>. Es handelt sich dabei auch um ein Schichtgitter, dessen Ebenen durch Wechselwirkungen mit dem Benzol miteinander verbunden werden. Durch die Art der Wirt-Gast-Verbindungen blieben die Hofmann-Clathrate der Formel  $[\text{M}(\text{L})_2\text{M}'(\text{CN})_4] \cdot \text{G}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ;  $\text{L} = \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{NMeH}_2, \text{NH}_2(\text{CH}_2)_x\text{NH}_2$ , etc;  $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$  und  $\text{G} = \text{Benzol}, \text{Pyrrole}, \text{Dioxan}, \text{Anilin}$  oder  $\text{Biphenyl}$ )<sup>[38]</sup> bis heute Gegenstand theoretischen Untersuchungen<sup>[39]</sup>. Diese beschäftigten sich mit den zwischenmolekularen Wechselwirkungen, da nur aromatische 5- oder 6-Ringe mit maximal sehr kleinen Substituenten eingelagert werden. Es konnte durch ab initio-Rechnungen an 29 gezeigt werden, dass hauptsächlich die Benzol...Cyanid-Wasserstoffbrücken die Clathrate neben schwachen Benzol...NH<sub>3</sub>- und Benzol...Benzol-Wechselwirkungen stabilisieren.<sup>[40,41]</sup>

Im Polymer 27 wurde statt der  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2$ - zwei  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Fragmente als Spacer verwendet, wobei, wie schon erwähnt, auch ein Schichtgitter entstand. Im Gegensatz zu den Hofmann-Clathraten wurde hier das Einwirken von Tetraalkylammoniumsalzen auf 27 untersucht.

Hierzu wurde 27 in wässrigen Lösungen von  $\text{R}_4\text{N}^+$ -Bromid oder -Chlorid ( $\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}, n\text{Bu}, n\text{Pen}$ ) über Nacht behandelt. Parallel wurden Co-Fällungsumsetzungen durchgeführt. Über die Ergebnisse dieser Versuchsreihe gibt Tabelle 6.1 Auskunft.



Co-Fällung:



Die Umsetzungen mit den Tetraalkylammonium-Kationen  $\text{R}_4\text{N}^+$ ,  $\text{R} = \text{Et}$  oder  $n\text{Pr}$  zeigten keinen Einfluss auf 27. Die Umsetzung mit  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Bromid führte abhängig vom Syntheseweg zu

6. Die Verbindung  $[(n\text{Pen}_4\text{N})_2\{(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\mu\text{-OH})\}_2\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}_2]$  (**26**)

verschiedenen Produkten. Die Remodeling-Umsetzung von **27** mit  $n\text{Bu}_4\text{NBr}$  führte zu  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Ni}(\text{CN})_4\cdot\text{H}_2\text{O}]$  (**30**) während bei der Co-Fällung  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\mu\text{-OH})\text{Ni}(\text{CN})_4]$  <sup>[25,67]</sup> (**31**) isoliert wurde. Überraschend war der Einbau des Hydroxids zum Ladungsausgleich, obwohl die Darstellung, wie alle anderen, aus schwach saurem bis neutralem Medium stattfand. Von **31** konnten Einkristalle isoliert werden, deren Röntgenstrukturanalyse und Charakterisierung von Siebel durchgeführt wurde. <sup>[25,67]</sup> Die Umsetzung mit  $n\text{Pen}_4\text{NBr}$  führte auch zu entsprechenden Produkten, aber im Gegensatz zu dem Ergebnis mit  $n\text{Bu}_4\text{NBr}$  entstand bei der Remodeling-Umsetzung die Hydroxid enthaltene Verbindung  $[(\text{Pen}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\mu\text{-OH})\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (**26**) und bei der Co-Fällung die Verbindung  $[(n\text{Pen}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (**32**).

R	Ionenaustausch / Remodeling	Co-Fällung
Et	keine Reaktion	<b>27</b>
$n\text{Pr}$	keine Reaktion	<b>27</b>
$n\text{Bu}$	$[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Ni}(\text{CN})_4\cdot\text{H}_2\text{O}]$ ( <b>30</b> )	$[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\mu\text{-OH})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ <sup>[25,67]</sup> ( <b>31</b> )
$n\text{Pen}$	$[(n\text{Pen}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\mu\text{-OH})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ( <b>26</b> )	$[(n\text{Pen}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ( <b>32</b> )

Tabelle 6.1: Übersicht der Umsetzungsergebnisse von **27** mit  $\text{R}_4\text{N}$ -Kationen.

### 6.1. Die $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **30**

Um das Ergebnis der Elementaranalyse von **30** zu ergänzen und zu bestätigen, wurde die Verbindung in  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$  rückstandslos gelöst und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch der Quotient von  $n\text{Bu}_4\text{N}$ - zu  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Kationen bestimmt. Für die Methylprotonen des  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Fragmentes wird ein Singulett bei  $\delta = 0.21$  ppm gefunden, umgeben von den Kopplungssatelliten mit  $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 65$  Hz. Die Protonen des  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Fragmentes zeigen vier Signale, ein Triplett bei  $\delta = 0.79$  ppm für die Protonen an den Methylgruppen, ein Sextett bei  $\delta = 1.21$  ppm für die an den  $\gamma\text{-CH}_2$ -Gruppen, ein Quintett bei  $\delta = 1.50$  ppm für die an den  $\beta\text{-CH}_2$ -Gruppen und ein

Triplet bei  $\delta = 3.05$  ppm für die an den  $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen. Durch Vergleich der Integrale über dem Signal der Methylprotonen des  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Fragments mit den Methylprotonen des  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Fragments wurde ein stöchiometrisches Verhältnis von 1:1 bestimmt (Daten befinden sich im experimentellen Teil). Somit werden die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigt.

## 6.2. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von **26**, **30**, **31**

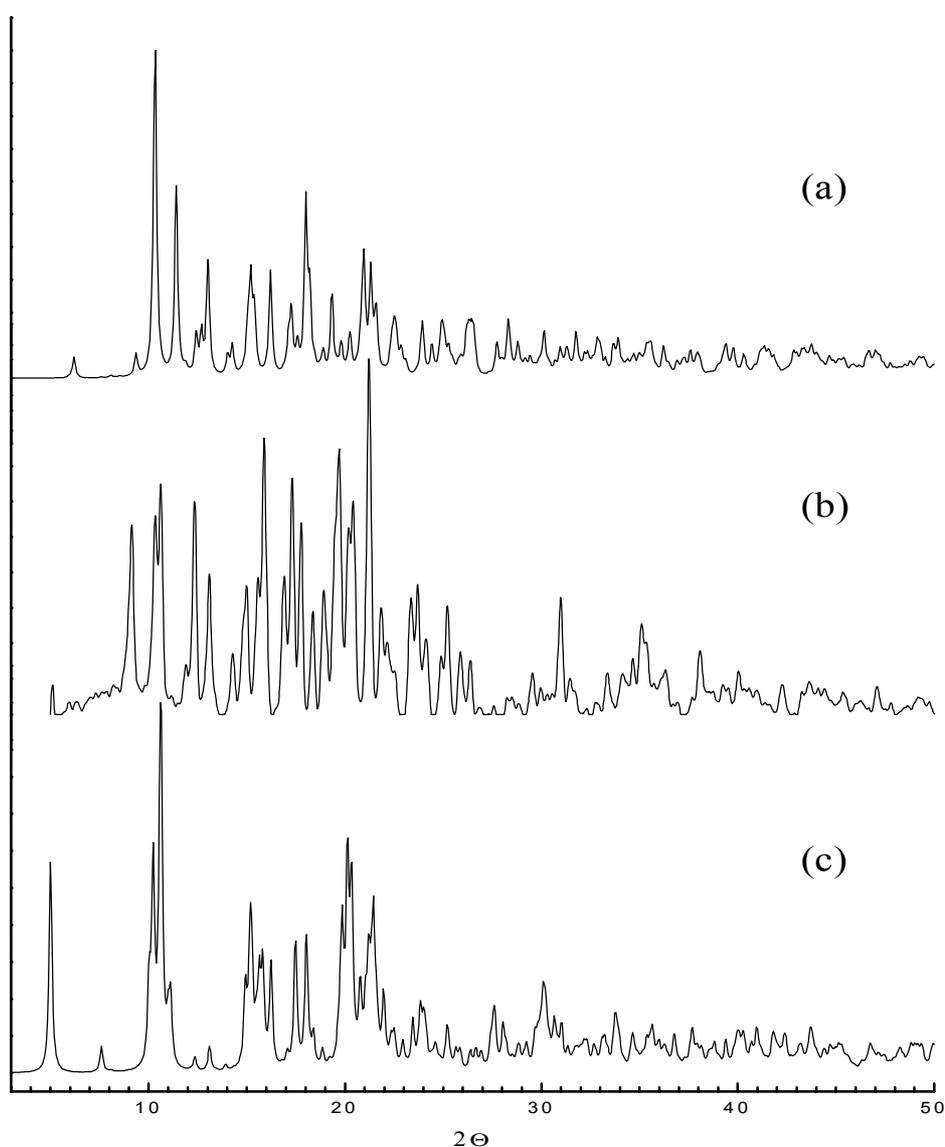


Abbildung 6.1: Vergleich des experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramms von **30** (b) mit den simulierten von **31** (a) und **26** (c).

In Abbildung 6.1 werden die Röntgenpulverdiffraktogramme, experimentell bzw. simuliert, von **26**, **30** und **31** einander gegenüber gestellt. Der Vergleich des experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramms von **30** mit dem aus den Röntgenstrukturdaten simulierten von **31** bestätigt, dass sich **27** abhängig vom Syntheseweg mit  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kationen zu verschiedenen Wirt-Gast-Verbindungen umsetzt. Die beiden Diffraktogramme zeigen keine große Ähnlichkeit. Das Diffraktogramm von **30** zeigt aber auch keine Ähnlichkeit zu dem aus den Röntgenstrukturdaten simulierten von **26**.

### 6.3. Die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Ni}(\text{CN})_4\cdot\text{H}_2\text{O}]$ (**30**)

Von der Verbindung **30** wurde ein  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum angefertigt. Die Daten werden in Tabelle 6.2 aufgeführt. Für die Methyl-C-Atome der  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Gruppe wird im  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum ein schwaches Signal bei  $\delta = 0.7$  ppm gefunden, welches keine weitere Interpretation zulässt. Die Cyanid-C-Atome zeigen sechs Signale um  $\delta = 130$  ppm, welche als 2:1 Dubletts zugeordnet werden und somit auf mindestens drei unterschiedliche Cyanidgruppierungen hinweisen. Die Aufspaltung könnte auf dem Effekt zweiter Ordnung durch Kopplung mit einem Quadrupolkern wie  $^{14}\text{N}$  resultieren.

Für die C-Atome des  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kation werden wie bei **31** eine große Anzahl an Signalen gefunden. Die drei Signale um  $\delta = 15$  ppm werden den C-Atomen der  $\delta\text{-CH}_3$ -Gruppen, die zwei Signale um  $\delta = 21$  ppm den  $\gamma\text{-CH}_2$ -Gruppen und die drei Signale um  $\delta = 25$  ppm den  $\beta\text{-CH}_2$ -Gruppen zugeordnet. Für die C-Atome der  $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen werden vier Signale um  $\delta = 59$  ppm gefunden. Werden die Ergebnisse des  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kations mit den entsprechenden Daten von **31** verglichen, könnte die Aufspaltung der  $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen auf vier unterschiedliche Tetrabutylammonium-Kationen hinweisen. Diese Deutung basiert auf dem Ergebnis von **31**, wonach die zwei kristallografisch unterscheidbaren  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kationen zwei Signale im  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum für die  $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen zeigten.<sup>[25a]</sup> Diese Aufspaltung könnte aber auch auf ein  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kation mit vier kristallografisch unterscheidbaren  $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen hinweisen. Da

6. Die Verbindung  $[(n\text{Pen}_4\text{N})_2\{(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\mu\text{-OH})\}_2\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}_2]$  (**26**)

aber keine röntgenstrukturanalytischen Daten von **30** vorliegen, kann keine eindeutigere Interpretation durchgeführt werden.

Kern	Zuordnung	<b>30</b>	<b>31</b> <sup>[25a]</sup>
<sup>13</sup> C	Me-Sn		0.57
		0.7	1.95
	δ-CH <sub>3</sub>		12.99
		13.8	13.5
		14.4	14.1
	γ-CH <sub>2</sub>	16.2	15.1
			17.6
			19.7
		20.9	20.2
	β-CH <sub>2</sub>	21.5	20.4
		24.2	21.5
		25.2	24.5
		26.4	
	α-CH <sub>2</sub>	58.0	
		58.7	
		59.6	59.0
		61.0	60.8
	CN	127.4 (124.4) <sup>a</sup>	13 Signale zwischen 120.2 bis 140.5
132.6 (129.8) <sup>a</sup>			
137.4 (135.2) <sup>a</sup>			

a: in Klammern das jeweils schwächere Signal des 2:1 Dubletts.

Tabelle 6.2: Die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von **30** und **31** (δ in ppm).

#### 6.4. Die Struktur des $[(n\text{Pen}_4\text{N})\{(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\mu\text{-OH})\}\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (**26**)

Bei der Behandlung von  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (**27**) mit einer wässrigen Lösung von  $n\text{Pen}_4\text{NBr}$  konnte nach einigen Tagen gelbe Einkristalle der Zusammensetzung  $[(n\text{Pen}_4\text{N})\{(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\mu\text{-OH})\}\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (**26**) isoliert werden. Dabei soll darauf hingewiesen werden, dass nicht wie bei den vorherigen Umsetzungen ein feinkristallines Pulver (Bulkmaterial) erhalten werden konnte, sondern die Hauptmenge sich zusammenballte und im Filter verklebte.

Die Einkristalle wurden bei  $-100^\circ\text{C}$  mit monochromatischer  $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung vermessen. Die Schweratomlagen wurden mit Hilfe der direkten Methoden in der Raumgruppe  $\bar{P}1$  ermittelt. Die Lagen der C- und N-Atome konnten in Differenzfourier- und least-squares-Rechnungszyklen bestimmt werden. Bis auf das H-Atom H1 wurden die Wasserstoffatome mit einem fixierten C-H-Abstand von 96 pm isotrop verfeinert. H1 (gebunden an O1) wurde ebenfalls durch Differenzfourier- und least-squares-Rechnungszyklen gefunden und isotrop verfeinert.

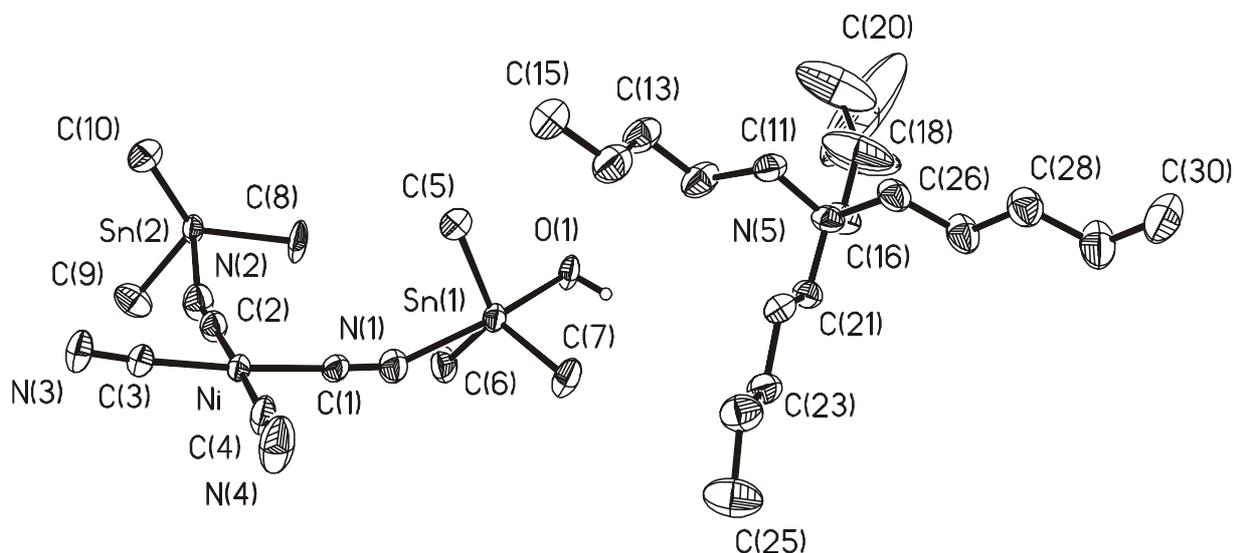


Abbildung 6.2: ORTEP-Plot der asymmetrischen Einheit von **26** (50 % Ellipsoide).

(Raumgruppe:  $\bar{P}1$ ;  $R_1 = 5.58\%$ ;  $R_w^2 = 11.62$ )

Die asymmetrische Einheit besteht aus einer Tetracyanonickelat-Einheit, welche an zwei Cyanogruppen  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Fragmente trägt und einem Tetrapentylammonium-Kation. Das Zinnatom  $\text{Sn1}$  wird noch von einer Hydroxidgruppe koordiniert (siehe Abbildung.6.2).

In Tabelle 6.3 sind die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel wiedergegeben. Diese stimmen im wesentlichen mit denen, die für **31** gefunden wurden, überein. Die Kristalldaten befinden sich im Anhang.

Wie auch schon für **31** gefunden, werden die Sn-Atome an die N-Atome in einem Abstand von  $d(\text{Sn-N})$  ca. 250 pm und an das verbrückende O-Atom mit  $d(\text{Sn-O})$  ca. 215 pm koordiniert. Damit sind die Sn-N-Abstände länger als in **27**, welche dort mit  $d(\text{Sn-N})$  ca. 234 pm angegeben werden. Der Winkel im Sn-O-Sn-Fragment beträgt  $133.6^\circ$ . Die C-Sn-N-Winkel sind alle kleiner als  $90^\circ$  und die C(Me)-Sn-O-Winkel alle größer als  $90^\circ$ . Diese Werte weisen wie bei **31** auf eine erhebliche Verzerrung der trigonal-bipyramidalen Koordination an den Sn-Atomen hin. Dieses wird besonders deutlich im Vergleich mit **27**, in dem die Sn-Atome ideal trigonal-bipyramidal koordiniert mit N-Sn-N-Winkeln von ca.  $180^\circ$  und N-Sn-Me-Winkel von ca.  $90^\circ$  sind.

In der Literatur <sup>[42, 43, 44]</sup> werden mehrere Verbindungen erwähnt, in denen trigonal-bipyramidale Trimethylzinn-Fragmente über eine  $\text{OH}^-$ -Gruppe verbrückt werden und mittels Wasserstoffbrücken des Typs  $\text{O-H}\cdots\text{Akzeptoratom}$ , N- oder O-Atom, Koordinationsnetzwerke bilden. Die Bindungslängen der Sn-O-Bindung liegen zwischen  $d(\text{Sn-O}) = 209$  <sup>[42]</sup> –  $226$  <sup>[44]</sup> pm und die Bindungslängen zum axial koordinierten Partner, N- oder O-Atom, zwischen  $d(\text{Sn-X}) = 240$  <sup>[42]</sup> –  $275$  <sup>[43]</sup> pm. Die Winkel der (Sn-OH-Sn)-Fragmente sind mit Werten zwischen  $136^\circ$  -  $138^\circ$  etwas größer als bei **26** und zeigen somit an den Sn-Atomen auch nur eine leicht verzerrte trigonal-bipyramidale Koordination vom Brücken-O-Atom weg.

Der bindungsstreckende Einfluss der Sn-OH-Sn-Verbrückung auf die Bindungslänge der axial koordinierten Atome ist in der Verbindung  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3(\mu\text{-OH})\text{CrO}_4]$  <sup>[45]</sup> (**33**) besonders deutlich zu erkennen. Dieses sich gegenseitig durchdringende Koordinationspolymer besteht aus  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Anionen, welche einerseits direkt über  $\text{Me}_3\text{Sn}^+$ -Fragmente und andererseits über  $(\text{Me}_3\text{Sn-OH-SnMe}_3)^+$ -Fragmente verbrückt werden. Die Sn-O-Bindungslängen der direkten Verbrückung zweier  $\text{CrO}_4^-$  über  $\text{Me}_3\text{Sn}^+$  betragen  $d(\text{Sn-O}) = 216.1$  und  $229.06$  pm. Durch die OH-Brücke im  $(\text{Me}_3\text{Sn-OH-SnMe}_3)^+$ -Fragmente werden die Bindungen auf  $d(\text{Sn-O}) = 247.77$

6. Die Verbindung  $[(n\text{Pen}_4\text{N})_2\{(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\mu\text{-OH})\}_2\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}_2]$  (**26**)

und 251.08 pm gestreckt. D.h., dass die Bildung einer  $(\text{Me}_3\text{Sn-OH-SnMe}_3)^+$ -Verbrückung eine Bindungsverlängerung des axial koordinierten Atoms um ca. 20 - 35 pm zur Folge hat.

Abstand	[pm]	Winkel	[°]
<b>Ni</b> -C1	187.9(5)	<b>C1-Ni-C2</b>	91.1(2)
C2	187.1(5)	<b>C2-Ni-C3</b>	89.2(3)
C3	188.4(5)	<b>C3-Ni-C4</b>	89.5(2)
C4	186.7(6)	<b>C4-Ni-C1</b>	90.4(2)
<b>C1</b> -N1	115.5(7)	<b>Ni-C1-N1</b>	177.8(5)
<b>C2</b> -N2	115.0(7)	<b>Ni-C2-N2</b>	179.3(5)
<b>C3</b> -N3	115.1(7)	<b>Ni-C3-N3</b>	175.6(5)
<b>C4</b> -N4	113.8(8)	<b>Ni-C4-N4</b>	178.5(6)
<b>N1</b> -Sn1	253.7(5)	<b>C1-N1-Sn1</b>	156.2(4)
<b>Sn1</b> -C5	211.7(6)	<b>N1-Sn1-C5 / C6 / C7</b>	81.6(2) / 82.2(2) / 90.6(2)
C6	211.5(6)	<b>C5-Sn1-C6 , etc.</b>	119.4(3) / 117.8(3) / 120.3(3)
C7	213.8(5)	<b>C5 / C6 / C7-Sn1-O1</b>	94.6(2) / 96.0(2) / 95.0(2)
O1	213.4(4)	<b>N1-Sn1-O1</b>	174.31(17)
<b>N2</b> -Sn2	247.6(5)	<b>C2-N2-Sn2</b>	162.7(5)
<b>Sn2</b> -C8	213.1(5)	<b>N2-Sn2-C8 / C9 / C10</b>	81.5(2) / 87.5(2) / 87.4(2)
C9	211.2(6)	<b>C8-Sn2-C9 , etc.</b>	120.6(3) / 118.0(3) / 119.5(3)
C10	211.7(6)	<b>C8 / C9 / C10-Sn2-O1</b>	93.0(2) / 95.0(2) / 95.8(2)
<b>O1</b> -Sn2	216.0(5)	<b>O1-Sn2-N2</b>	174.53(16)
<b>O1</b> -H1	89(9)	<b>Sn1-O1-Sn2</b>	133.6(2)
		<b>Sn1-O1-H1</b>	114(5)
		<b>Sn2-O1-H1</b>	108(5)

Tabelle 6.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **26**.

6. Die Verbindung  $[(n\text{Pen}_4\text{N})_2\{(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\mu\text{-OH})\}_2\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}_2]$  (**26**)

Aus zwei asymmetrischen Einheiten, verbrückt über das O-Atom, bildet sich wie bei **31** ein  $\text{Ni}_2\text{Sn}_4\text{O}_2\text{H}_2(\text{CN})_8$ -Ring. Anders als bei **31**, in der die Ringe durch O-H $\cdots$ N Wechselwirkungen unendlich ausgedehnte, gewellte Schichten bildet, werden bei **26** diese zu unendlichen Bändern verbrückt (Abbildung 6.3). In **26** ist die O-H $\cdots$ N Wasserstoffbrücke etwas länger als bei **31** mit einem Abstand  $d(\text{O}\cdots\text{N}) = 285.8(7)$  pm zwischen O1 und dem terminalen N-Atom N3, aber nahezu linear mit einem O-H-N-Winkel von  $171(8)^\circ$ .

Die Bänder haben einen Ni $\cdots$ Ni-Abstand von 0.925 nm übereinander (Abbildung 6.3, Pfeil) und schrägseitlich einen Abstand von 0.920 und 1.009 nm. In den Zwischenräumen ordnen sich die  $n\text{Pen}_4\text{N}$ -Kationen an, welche die Bänder über C-H $\cdots$ N- und elektrostatische Wechselwirkungen am N4 miteinander verbrücken (Abbildung 6.4). Wie zu erkennen, werden die Bänder oder besser ausgedrückt, das terminale Cyanid-N-Atom N4 von zwei Armen des  $n\text{Pen}_4\text{N}$ -Kations in die Zange genommen. Während normalerweise davon ausgegangen wird, dass besonders die  $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen am  $n\text{Pen}_4\text{N}$ -Kation an den koordinativen Bindungen beteiligt sind, ist die Situation hier anders. Die  $\beta$ - und  $\gamma\text{-CH}_2$ -Gruppen (C22; C23 und C27; C28) bilden in diesem Fall besonders kurze C-H $\cdots$ N Wasserstoffbrücken zum N-Atom N4 mit Abständen  $d(\text{C}\cdots\text{N})$  von 331.4(8) pm bis 359.1(10) pm (Tabelle 6.4). Entsprechend wie bei **31** werden auch potentielle C-H $\cdots$ Ni-Wechselwirkungen, hauptsächlich zwischen  $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen und Nickel, beobachtet, welche aber sehr viel länger mit  $d(\text{C11}\cdots\text{Ni}) = 373.6(7)$  pm und  $d(\text{C11}\cdots\text{Ni}) = 386.4(8)$  pm sind als bei **31** mit  $d(\alpha\text{-CH}_2\cdots\text{Ni})$  ca. 344 pm.

N-Atom	O-H $\cdots$ N	Brücke	C-H $\cdots$ N	Brücke
<b>N3</b>	<b>O1</b>	285.8(7)	C15	386.6(11)
<b>N4</b>			C22	331.4(8)
			C23	336.1(9)
			C27	337.0(10)
			C28	359.1(10)
			C21	365.0(11)
				366.4(8)
			C24	378.3(10)
			C26	384.8(9)

Tabelle 6.4: Potentielle X-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen in **26** (in pm).

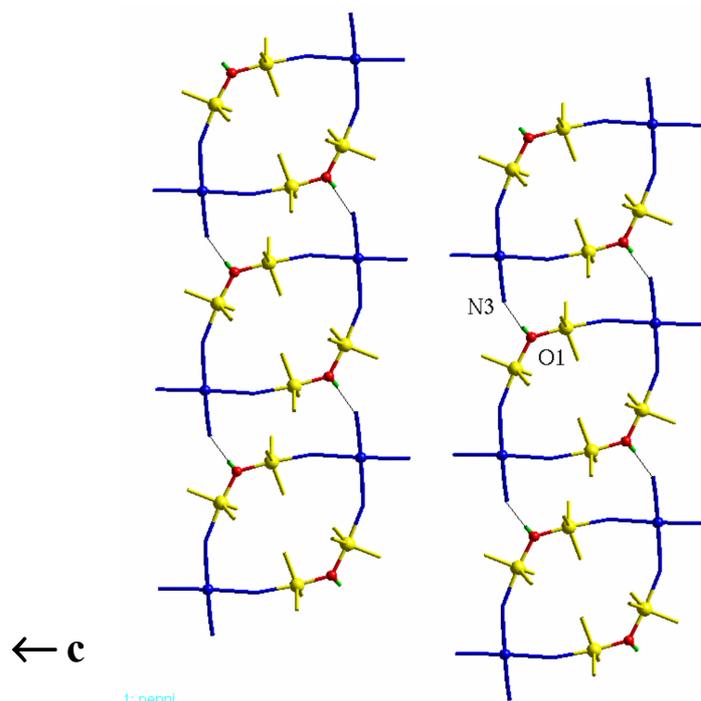


Abbildung 6.3: Ansicht der Struktur von **26** in Blickrichtung der a-Achse. Die dünnen schwarzen Striche symbolisieren die C-H...N-Brücken. ( $n\text{Pen}_4\text{N}^+$ -Ionen wurden weggelassen)

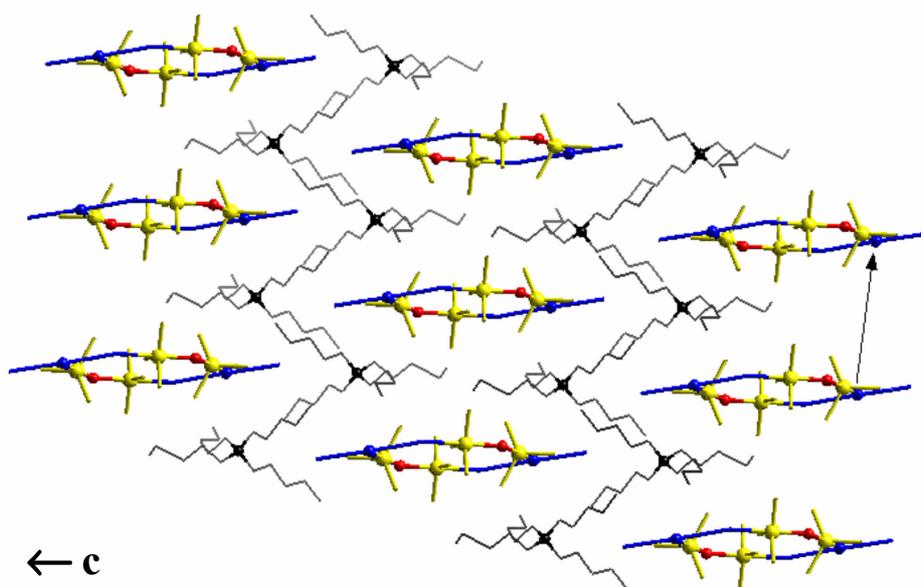


Abbildung 6.4: Ansicht der Struktur von **26** in Blickrichtung b-Achse.

## 6.5. Diskussion der Ergebnisse

Werden die Ergebnisse der Umsetzungen von  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$  mit den Kationen  $n\text{Bu}_4\text{N}^+$  oder  $n\text{Pen}_4\text{N}^+$  unter der Fragestellung eines eindeutigen strukturdirigierenden Einflusses bewertet, so kann dieser für beide Tetraalkylammonium-Kationen verneint werden. Zum einen sind die erhaltenen Wirt-Gast-Systeme (**30** oder **31** bzw. **26** oder **32**), abhängig vom Syntheseweg, wobei sich auch noch die Stöchiometrien unterscheiden. Bei unabhängiger Betrachtung der Produkte kann durch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von einem strukturdirigierenden Einfluss in Abhängigkeit des Syntheseweges gesprochen werden. Dieses wird bei **31** durch die Ergebnisse der  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Messung bestätigt, in der für die  $\gamma$ - und  $\delta$ -C-Atome der  $n\text{Bu}_4\text{N}$  Kationen eine Aufspaltung der Signale gefunden wurde. Für **30** ist die eindeutige Interpretation der im Festkörper-NMR-Spektrum auftretende Aufspaltung ohne Einkristallröntgenstrukturanalyse nicht möglich. Entsprechendes gilt für **26**, da auf Grund der fehlenden Bulkmenge eine Multikern-CP/MAS-Festkörper-NMR-Messung nicht möglich war, um die „Fixierung“ der  $n\text{Pen}_4\text{N}$ -Kationen durch Tieftemperatur ausschliessen zu können.

## 6.6. Exkurs: die Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3(\mu\text{-OH})\text{CrO}_4]$ <sup>[45]</sup> (**33**)

Bei der Verbindung  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3(\mu\text{-OH})\text{CrO}_4]$  (**33**) handelt es sich auch um ein Entgleisungsprodukt wie schon im Kapitel 5 erwähnt. 1974 versuchten Dominges und Sheldrick die für  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CrO}_4]$  <sup>[68]</sup> (**46**) vorgeschlagene Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse zu bestätigen. Es wurde zwar die Verbindung  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CrO}_4]$  in ausreichender Menge dargestellt, aber die Isolation von für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle bereitete Schwierigkeiten. Bei diesen Kristallisationsversuchen wurde nur **33** (und auch nur in sehr kleinen Mengen) erhalten, dessen Röntgenstruktur zwar gelöst, aber auch nicht näher beschrieben wurde. Die supramolekulare Architektur soll nun hier vorgestellt werden.

6. Die Verbindung  $[(n\text{Pen}_4\text{N})_2\{(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\mu\text{-OH})\}_2\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}_2]$  (26)

Das Netzwerk von **33** besteht aus tetraedrisch koordinierten  $[\text{CrO}_4]^{2-}$ -Einheiten, welche alternativ über  $\text{Me}_3\text{Sn}$ - oder  $\{\text{Me}_3\text{Sn}(\mu\text{-OH})\text{SnMe}_3\}$ -Spacer miteinander verbunden werden. Einer dieser dabei entstehenden quasi adamantoiden Hohlräume wird in Abbildung 6.5 gezeigt. Die Cr-Atome wurden mit schwarzen Strichen verbunden, um den adamantoiden Hohlraum hervorzuheben. Supramolekular resultiert ein sich gegenseitig durchdringendes Netzwerk, welches über eine  $\text{O-H}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkung zwischen dem O-Atom des  $\{\mu\text{-OH}(\text{Me}_3\text{Sn})_2\}$ -Spacer und  $\text{O}_3$  des  $[\text{CrO}_4]$ -Fragments stabilisiert wird (Abbildung 6.6). Dies ist besonders erwähnenswert auf Grund der nur *einen* Hydroxidgruppe pro Formeleinheit. In Abbildung 6.6 wird diese Wasserstoffbrücke vergrößert dargestellt. Trotz der sich durchdringenden Netzwerke resultieren Kanäle der Größenordnung  $1 \times 1 \text{ nm}$  (Abbildung 6.7), welche denen der Verbindung  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$  (**5**) ähneln.

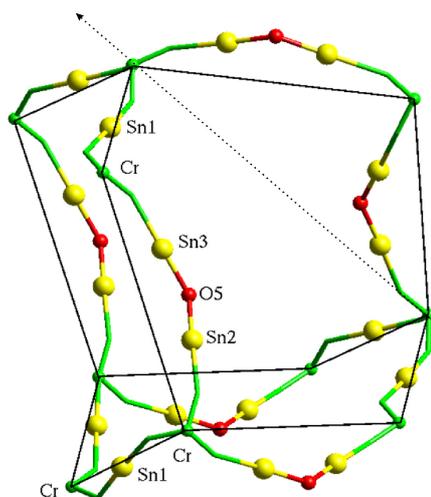


Abbildung 6.5: Aufbau von **33**.

grün =  $\text{CrO}_4$ ; gestrichelte Linie:  
Verlauf der c-Achse

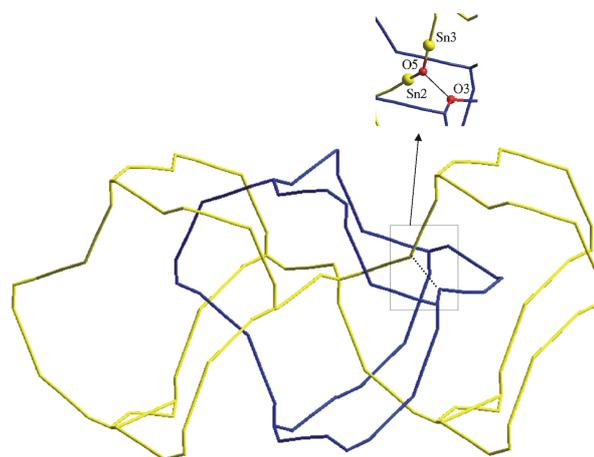
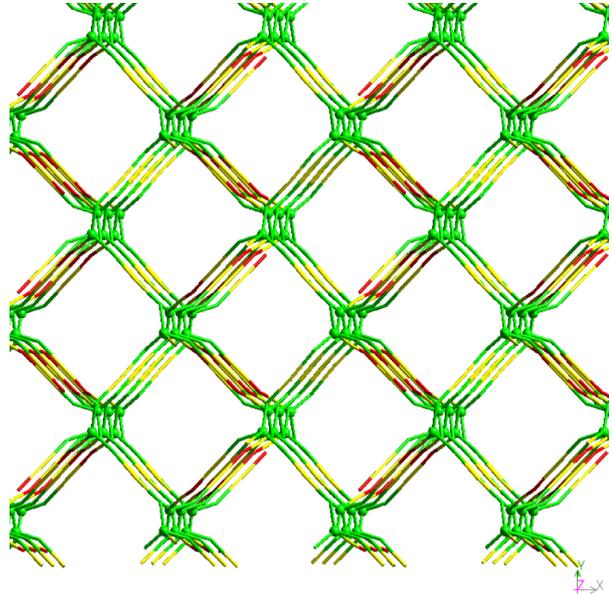


Abbildung 6.6: Ansicht des sich durchdringenden Gitters von **33**.

Abbildung 6.7: Ansicht von **33** in Blickrichtung c-Achse.



## 7. Die Struktur des { $\mu$ -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(SnMe<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub>·2 (H<sub>2</sub>O·2,2'-Bipyridin) (22)

Der trimethylen-verbrückte Spacer (L<sub>2</sub>)X<sub>2</sub> (L<sub>2</sub> = Me<sub>2</sub>SnC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SnMe<sub>2</sub>, X = Cl<sup>[18]</sup>, Br) war Gegenstand der Dissertation von Schütze<sup>[18]</sup> und der eigenen Diplomarbeit 1996<sup>[46]</sup>. Die mit (L<sub>2</sub>) (21) als Spacer dargestellten Koordinationsverbindungen wurden mittels IR- und Raman-Spektroskopie, Multikern-Festkörper-NMR-Spektroskopie (<sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, <sup>59</sup>Co, <sup>119</sup>Sn) und Röntgenpulverdiffraktometrie ausführlich charakterisiert. Es wurden die gleichen stöchiometrischen Verhältnisse, wie für die trigonal-bipyramidal koordinierten Me<sub>3</sub>Sn-Homologen, gefunden. Desweiteren wurden die Koordinationsverbindungen in umfangreichen Versuchsreihen wie Ionenaustausch, Remodeling oder Co-Fällung untersucht, aber bei keinem der Syntheseansätze wurde bislang Einkristalle aus der Mutterlauge isoliert. Auch Ansätze der gezielten Einkristallzucht<sup>[66]</sup> von (L<sub>2</sub>)-enthaltende Koordinationspolymeren führten zu keinem positiven Ergebnis. Es wurde immer maximal ein gut streuendes Pulver erhalten.

Seitdem sind Strukturen von Verbindungen veröffentlicht worden, wie schon im Kapitel 5 erwähnt, in denen Sn<sub>4</sub>X<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-Schichten (X = Cl, AcO) über -Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Sn- oder -Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Sn-Fragmente miteinander verbunden sind.<sup>[33, 34]</sup> Unbekannt sind bisher Strukturen, in denen die Zinnatome von -Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Sn- Fragmenten an N-haltige Verbindungen koordinieren. Bisher sind nur entsprechende Strukturen von { $\mu$ -CH<sub>2</sub>(SnMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>} (34) bekannt, in denen aromatische Stickstoffheterocyklen wie Pyridin oder Pyrazin an die Zinnatome koordiniert sind.<sup>[47]</sup>

Angeregt durch die Ergebnisse mit 34, wurde versucht, entsprechende Einkristalle durch Adduktbildung mit aromatischen Stickstoffheterozyklen der Formel (L<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>·X mit X = Pyridin, 2,2'- oder 4,4'-Bipyridin und Pyrimidin zu züchten.<sup>[47]</sup> Erfolgreich zeigte sich nur die Umsetzung von (L<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub> mit 2,2'-Bipyridin (bpy), wobei aber Einkristalle der Zusammensetzung (L<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>·2 (H<sub>2</sub>O·bpy) (22) isoliert wurden. Die für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle wurden bei -100° C auf einem axis Smart-CCD-Diffraktometer mit monochromatischer Mo-K <sub>$\alpha$</sub> -Strahlung vermessen.

Die Lagen der Schweratome wurden mit Hilfe der direkten Methoden für die Raumgruppe C2/c ermittelt. Die Lagen der C- und N-Atome konnten in Differenzfourier- und least-

squares-Rechnungszyklen bestimmt und wie die Schweratome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome wurden mit einem fixierten C-H-Abstand von 96 pm isotrop verfeinert.

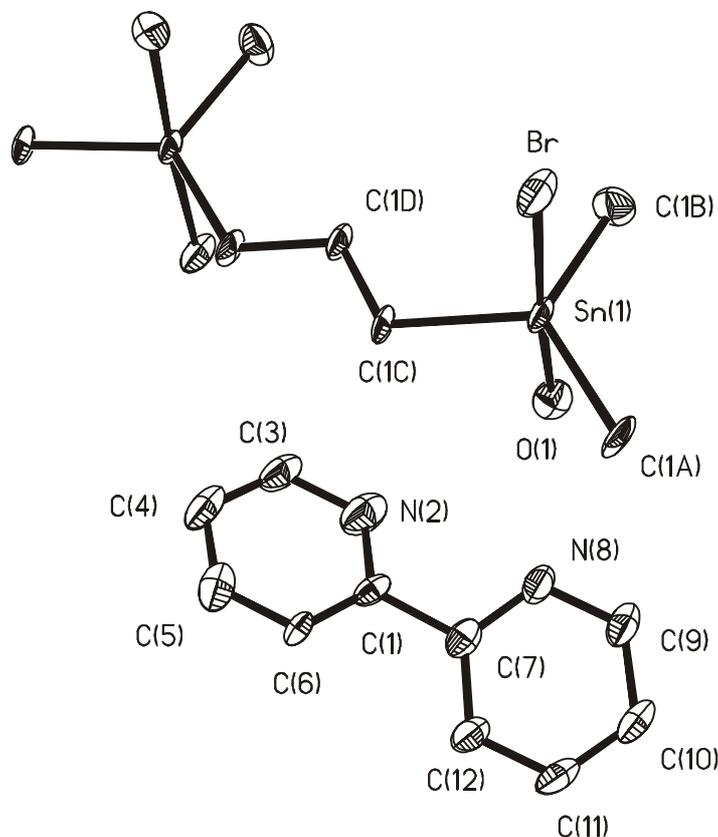


Abbildung 7.1: ORTEP-Plot der asymmetrischen Einheit von **22** (50 % Ellipsoide).

(Raumgruppe: C2/c;  $R_1 = 5.42\%$ ;  $R_w^2 = 14.06$ )

Die beiden Ringebenen haben ein Winkel von  $33.5^\circ$  zueinander. Die nicht indizierten Atome geben den gespiegelten Anteil des Spacers wieder.

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem 2,2'-Bipyridin und einem trigonal-bipyramidalen Zinnatom, welches axial von einem Bromatom und einem H<sub>2</sub>O-Molekül und meridial von zwei Methylgruppen und einer halben Trimethylenbrücke koordiniert wird. Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 7.1 wiedergegeben. Die kristallografischen Daten befinden sich im Anhang.

7. Der Spacer [Me<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>] (**21**)

Die C-Atome haben eine Abstand von d(Sn-C) ca. 214 pm zum Sn-Atom und die drei C-Sn-C-Winkel bilden die Winkelsumme von 360°. Dies entspricht den Literaturdaten für die Me<sub>3</sub>Sn-Fragmente in **5** [17]. Das Sn-Atom ist nicht ganz ideal trigonal-bipyramidal koordiniert, wie anhand der Winkel zu den axial gebundenen Liganden (Br bzw. OH<sub>2</sub>) zu erkennen ist. Der Sn-Br-Abstand beträgt ca. 270 pm, der Sn-O-Abstand ca. 237 pm, und der Br-Sn-O-Winkel beträgt 174° zueinander.

Abstand	[pm]	Winkel	[°]
<b>Sn1-</b> C1A	213.1(4)	C1A- <b>Sn1</b> -C1B	122.8(2)
C1B	214.4(6)	C1A- <b>Sn1</b> -C1C	116.9(2)
C1C	214.7(4)	C1C- <b>Sn1</b> -C1B	119.35(19)
O1	237.7(4)	Sn1- <b>C1C</b> -C1D	113.9(3)
Br2	270.30(7)	O1- <b>Sn1</b> -C1A / C1B / C1C	87.45(17) / 83.01(17) / 90.11(16)
<b>C1C-</b> C1D	152.7(6)	Br2- <b>Sn1</b> -C1A / C1B / C1C	94.77(14) / 91.87(14) / 93.03(13)
		O1- <b>Sn1</b> -Br2	174.83(9)
<b>Sn1 -</b> Sn1	617.14(7)		

Tabelle 7.1: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **22**.

Im Kristall bilden je zwei asymmetrische Einheiten den eigentlichen Spacerliganden L<sub>2</sub> (**21**), in dem die zwei Sn-Atome über eine Trimethylenbrücke miteinander verbunden sind und die Br-Atome in trans-Stellung zueinander stehen. Der kürzeste Sn-Sn-Abstand beträgt d(Sn-Sn) ca. 0.617 nm und liegt zwischen den schon in Kapitel 5 erwähnten Literaturwerten für {[R(X)Sn-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Sn(X)R]O}<sub>n</sub> (R = Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>, X = AcO oder Cl), deren Sn-Sn-Abstände mit 0.613 und 0.619 nm angegeben werden [33, 34].

Entgegen der Erwartung koordinierte das 2,2'-Bipyridinmolekül nicht direkt am Zinnatom, sondern nur über eine O-H···N-Brückenbindung mit d(O-N8) = 271.8(6) pm. In Abbildung 7.2 wird die Struktur visualisiert. Das 2,2'-Bipyridin bildet eine Doppelschicht, in deren Lücken/Mulden sich die Bromatome von [(L<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O] anordnen. Der kürzeste Abstand einer

möglichen  $\text{Br}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkung zum 2,2'-Bipyridin beträgt  $d(\text{Br}\cdots\text{C}3)$  ca. 375 pm. Trotz keiner erkennbar starken Wechselwirkungen bilden die beiden Moleküle ein gemeinsames Kristallnetzwerk und lassen sich in der Röntgenstrukturanalyse ohne Schwierigkeiten lokalisieren. Damit wäre die Verbindung  $[(\text{L}_2)\text{Br}_2 \cdot 2 (\text{H}_2\text{O} \cdot 2,2'\text{-Bipyridin})]$  (**22**) ein schönes Beispiel für die von Desiraju beschriebenen Supramoleküle, welche nur durch intermolekulare Wechselwirkungen aufgebaut werden <sup>[2]</sup>.

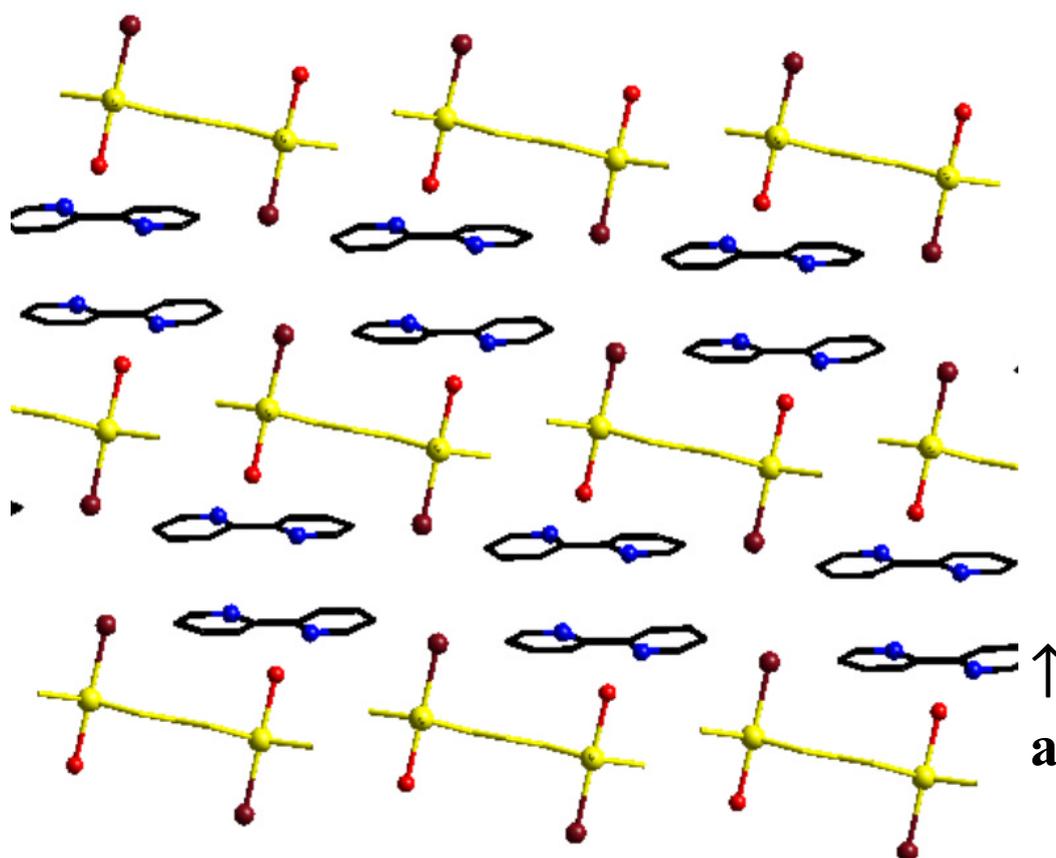


Abbildung 7.2: Ansicht der Struktur von **22** in Blickrichtung b-Achse.

### 7.1. Die Verbindung [(Me<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>)<sub>1.5</sub>Co(CN)<sub>6</sub>] (35)

Die Koordinationsverbindung [(Me<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>)<sub>1.5</sub>Co(CN)<sub>6</sub>] (35) wurde schon von Schütze dargestellt und auch ausführlich charakterisiert. [18, 47] Das Polymer 35 ist schwerlöslicher als [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Co(CN)<sub>6</sub>] (5) und zeigte den Schwingungsspektren zufolge im Gegensatz zu 5 eine ideale Oktaeder-Symmetrie für die [Co(CN)<sub>6</sub>]-Einheit. Die Annahme höherer Symmetrie wurde durch Ergebnisse der Multikern-Festkörper-NMR-Spektroskopie unterstützt. Besonders auffällig äußerte sich die erhöhte Symmetrie im Röntgenpulverdiffraktogramm, welches im Vergleich zu 5 weniger, wenn gleich breitere Reflexe aufwies.

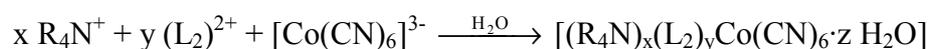
Analog zur homologen Me<sub>3</sub>Sn-Verbindung 5 wurde der strukturdirigierende Einfluss von Tetraalkylammoniumsalzen (R<sub>4</sub>N)X (R = Et, *n*Pr, *n*Bu, *n*Pen und X = Cl, Br) auf die Verbindung 35 unter dem Aspekt der Strukturaufklärung untersucht.

Entsprechend zu den Ausführungen in Kapitel 2 wurde 35 Remodeling- und Co-Fällungsumsetzungen unterzogen. Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Tabelle 7.2 wiedergegeben.

#### Remodeling



#### Co-Fällung



R	Remodeling	Co-Fällung
Et	keine Reaktion	<b>35</b>
<i>n</i> Pr	[( <i>n</i> Pr <sub>4</sub> N)(L <sub>2</sub> )Co(CN) <sub>6</sub> ·2 H <sub>2</sub> O] (36)	<b>36</b>
<i>n</i> Bu	[( <i>n</i> Bu <sub>4</sub> N) <sub>0.5</sub> (L <sub>2</sub> ) <sub>1.25</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O] [18] (37)	[( <i>n</i> Bu <sub>4</sub> N)(L <sub>2</sub> )Co(CN) <sub>6</sub> ·2 H <sub>2</sub> O](38)
<i>n</i> Pen	keine Reaktion	[( <i>n</i> Pen <sub>4</sub> N) <sub>0.625</sub> (L <sub>2</sub> ) <sub>1.18</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ]·H <sub>2</sub> O (39)

Tabelle 7.2: Übersicht der Versuchsergebnisse von 35 mit R<sub>4</sub>N-Kationen.

Die Stöchiometrie der Wirt-Gast-Verbindungen wurde sowohl durch  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen überprüft als auch elementaranalytisch bestätigt. Hierzu wurden die Verbindungen in  $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$  aufgelöst, und das Verhältnis der relativen Integrale der Methylprotonen der Zinnliganden zu denen der  $\text{R}_4\text{N}$ -Fragmente bestimmt. Die Zuordnung der Signale befindet sich im experimentellen Teil.

Die Verbindung **36** lässt sich durch Remodeling und Co-Fällung darstellen und zeigt hinsichtlich der erwarteten Stöchiometrie gute Übereinstimmung mit dem  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Homologen  $[(n\text{Pr}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$  (**6** bzw. **7**). Die entsprechende Umsetzung mit den  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kationen zeigt dagegen eine Abhängigkeit vom Syntheseweg. Wie schon Schütze zeigte <sup>[18]</sup>, wird durch das Remodeling die kompliziert zusammengesetzte Verbindung **37** erhalten. Über die Co-Fällungsreaktion hingegen wird die zu  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  (**4**) stöchiometrisch ähnlichere Verbindung **38** erhalten. Die Verbindung **39** ( $\text{R} = n\text{Pen}$ ) ist nur über die Co-Fällung zugänglich und zeigt stöchiometrisch überhaupt keine Ähnlichkeit mit der  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -homologen Verbindung  $[(n\text{Pen}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**9**).

## 7.2. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von **36** und **38**

Auch in der Güte der Röntgenpulverdiffraktogramme unterscheiden sich die Verbindungen **36**, **37**, **38** und **39**. Während **36** und **38** jeweils ein an Reflexen reiches Röntgenpulverdiffraktogramm liefern, zeigen **37** und **39** nur verrauschte, eher für amorphe Verbindungen typische Diffraktogramme. Beim Vergleich des experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramms von **36** mit dem simulierten Diffraktogramm des  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Homologen cis-Isomers **6** ergab sich eine gewisse Ähnlichkeit im Erscheinungsbild und der Anordnung der Reflexe (Abbildung 7.4). Eine noch weitergehende Ähnlichkeit wurde durch eine Simulation auf der Basis der röntgenografischen Ergebnisse von  $[(n\text{Pr}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ir}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$  (**13**), in der das Zentralatom Iridium rechnerisch gegen Kobalt ausgetauscht war, erreicht. Somit können Aussagen vor allem zur Struktur des anionischen Fragments  $[\{\mu\text{-(CH}_2)_3(\text{SnMe}_2\text{OH}_2)_2\}\text{Co}(\text{CN})_6]$  von **36** gemacht werden. Ein vollständiges Übertragen der kristallografischen Daten von **13** auf **36** ist nicht möglich, da sich die Reflexe von **36** im Vergleich zu **13** zu größeren  $2\Theta$ -Werten ver-

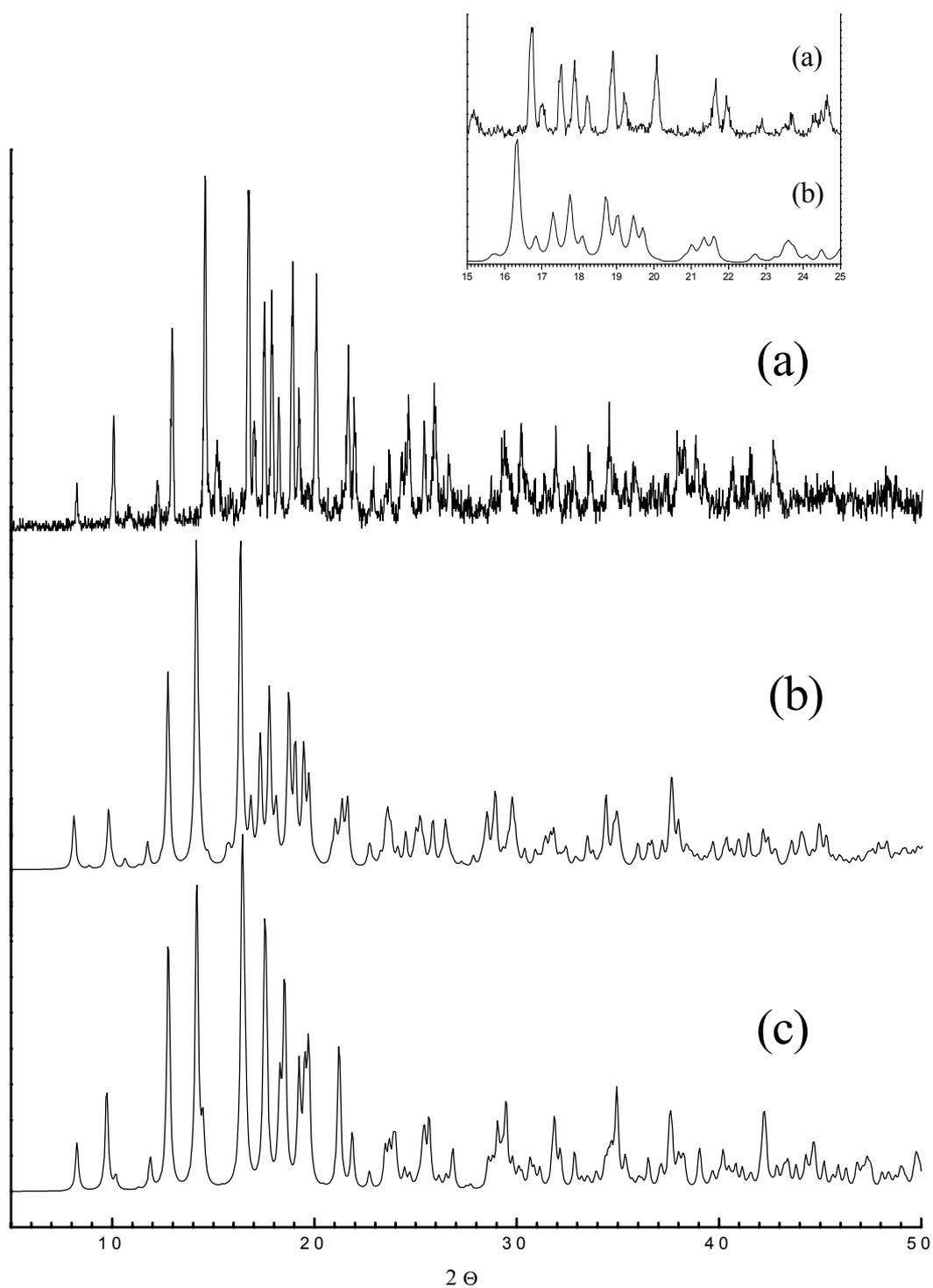
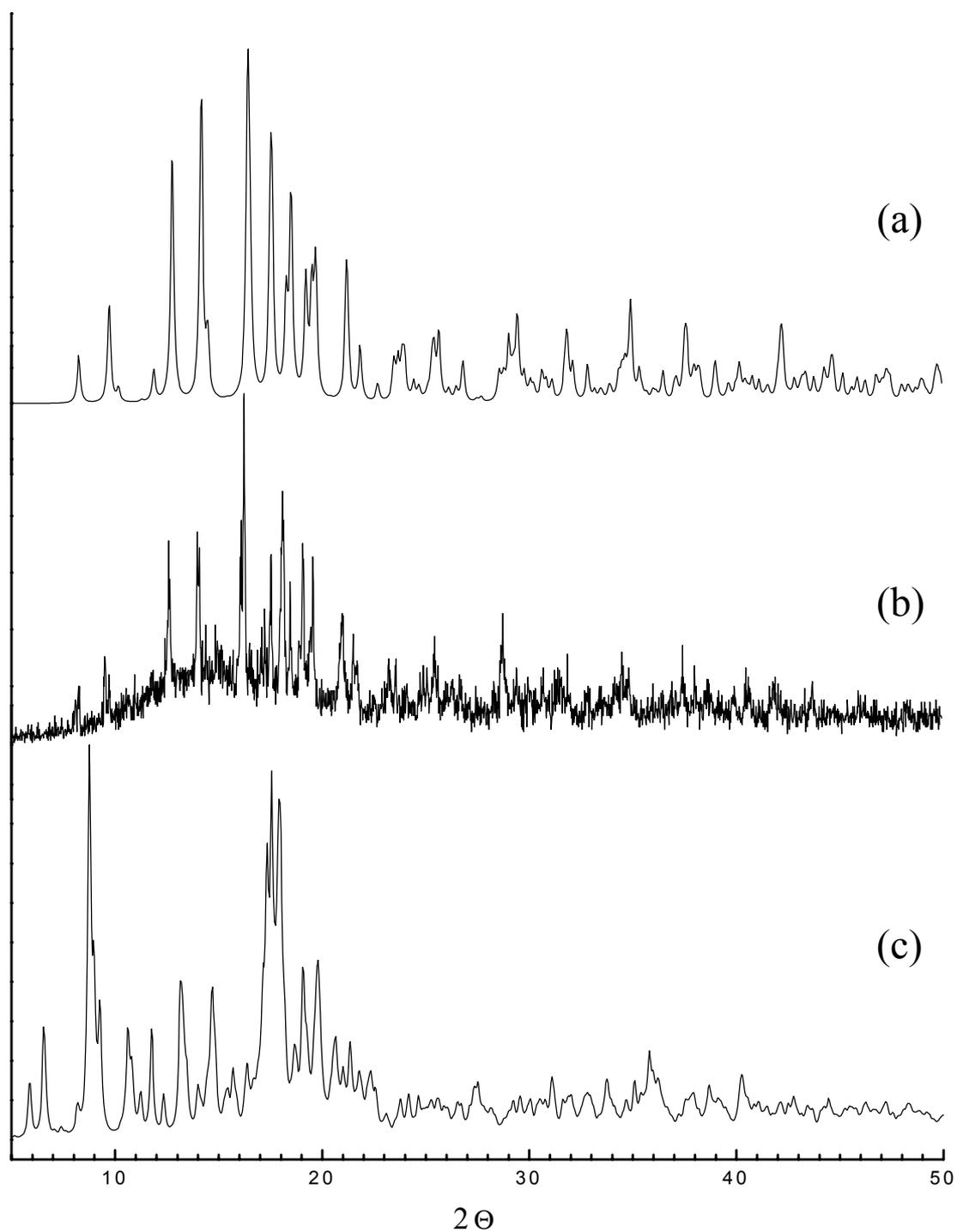


Abbildung 7.4: Vergleich des experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramms von **36** (a) mit dem simulierten Diffraktogramm von **13** mit  $\text{Ir} = \text{Co}$  (b) bzw. dem simulierten von **6** (c).

Einschub oben: Vergrößerter Ausschnitt von (a) und (b).



---

Abbildung 7.5: Vergleich des experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramms von **38** (b) mit dem simulierten Diffraktogramm von **6** (a) bzw. dem simulierten von **4** (c).

schieben. Zur Verdeutlichung wurde in Abbildung 7.4 der Bereich zwischen  $15 - 25^\circ 2\theta$  vergrößert für **36** und der auf **13** basierenden Simulation dargestellt. Ursache dafür könnten die etwas veränderten Zellparameter sein. Die asymmetrische Einheit von **36** kann im übrigen versuchsweise sehr leicht aus der von **13** visualisiert werden. Bei dem Spacer ( $L_2$ ) (**21**) handelt es sich um zwei Zinnatome, welche über eine Trimethylenbrücke verbunden sind, so dass der Abstand der beiden Sn-Atome in **13** in der Größenordnung von dem für **22** bestimmten Abstand liegen sollte ( $d(\text{Sn-Sn}) = 0.617 \text{ nm}$ ). Der Sn-Sn-Abstand wurde in der Struktur von **13** mit  $d(\text{Sn-Sn})$  ca.  $0.610 \text{ nm}$  bestimmt, d.h. die Trimethylenbrücke könnte ohne hier größere strukturelle Änderungen eingefügt werden. Dieses denkbare Modell ist in Abbildung 7.6 visualisiert.

Sehr überraschend fiel der Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms von **38** mit den aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von **6** und der  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -homologen Verbindung **4** aus (Abbildung 7.5). Es zeigte sich beim Vergleich der Diffraktogramme von **38** und **4** keine Übereinstimmung in der Lage der Reflexe. Überraschend war aber, dass **38** eine gewisse Ähnlichkeit im Erscheinungsbild und der Anordnung der Reflexe zu **6** hatte. Dies deutet darauf hin, dass **38** das selbe anionische Fragment  $[\{\mu-(\text{CH}_2)_3(\text{SnMe}_2\text{OH}_2)_2\}\text{Co}(\text{CN})_6]$  enthält und strukturell ähnlich zu **36** aufgebaut sein müsste.

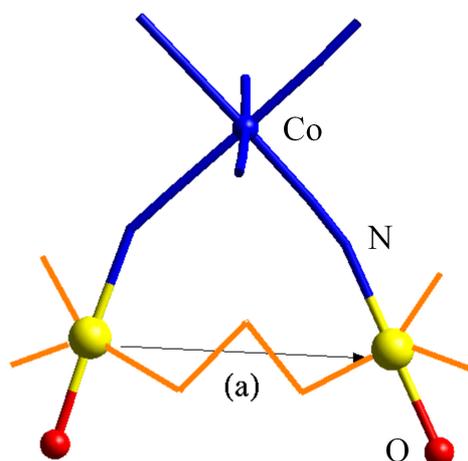


Abbildung 7.5: Strukturvorschlag für das anionische  $[\{\mu-(\text{CH}_2)_3(\text{SnMe}_2\text{OH}_2)_2\}\text{Co}(\text{CN})_6]$ -Fragment von **36**.

(a) Sn-Sn-Abstand:  $0.61024(5) \text{ nm}$  (aus den Daten von **13** bestimmt)

orange : Angenommene Anordnung von  $L_2$  (**21**).

### 7.3. Die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von 36

In Tabelle 7.3 werden die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von **36** mit den Daten von **13** verglichen. Die Werte entsprechen im Vergleich den für **13** gefundenen Ergebnissen.

Im <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum werden für die Methyl-C-Atome des Spacers (L<sub>2</sub>) drei Signale bei δ = -1.72, 0.54 und 3.2 ppm gefunden. Das Signal bei δ = 0.54 ppm ist doppelt so intensiv beiden anderen, d.h., es kann als überlagertes Signal von zwei Methylgruppen interpretiert werden. Für die Methyl-C-Atome sollten auch vier Signale gefunden werden für eine asymmetrische Einheit in der Größenordnung der von **13**, da durch die Trimethylenbrücke die Rotation der Methylgruppen eingeschränkt wird. Für die C-Atome der Trimethylenbrücke wird wie gewöhnlich nur ein Signal bei δ = 23.3 ppm gefunden.<sup>[18]</sup> Im <sup>119</sup>Sn-Festkörper-NMR-Spektrum werden wieder zwei Signale gefunden. Die chemischen Verschiebungen von δ = -76.6 und -61.6 ppm entsprechen dem Bereich für an Cyanometallat gebundene Zinnatome, deren trigonal-bipyramidale Koordinationsphäre durch ein Sauerstoffatom abgesättigt wird, und weisen wie bei **13** auf zwei kristallografisch unterscheidbare Sn-Atome hin. Die <sup>13</sup>C-Resonanz für die zwei verschiedenen Cyanidgruppen (terminal bzw. koordiniert) der asymmetrischen Einheit lieferte nur eine komplizierte Hauptbande bei δ = 128 ppm, deren chemische Verschiebung sehr gut mit dem Ergebnis von **6** (δ = 130 ppm) korreliert. Eine <sup>15</sup>N-Festkörper-NMR-Messung lag bis zum Ende dieser Arbeit nicht vor. Diese Ergebnisse bestätigten das angenommen Strukturmodell für das anionische Fragment



Im <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum werden für die Kohlenstoffe der nPr<sub>4</sub>N-Kationen vier Banden gefunden. Die Signale bei δ = 11.4, 12.4 und 13.4 ppm werden den terminalen γ-CH<sub>3</sub>-Gruppen, das Signal bei δ = 16.0 ppm den β-CH<sub>2</sub>- und bei δ = 60.0 ppm den α-CH<sub>2</sub>-Gruppen zugeordnet.

7. Der Spacer [Me<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>] (**21**)

Kern	Position	<b>36</b>	<b>13</b>	
<sup>119</sup> Sn	SnMe <sub>2/3</sub>	-71.6	-76.7	
		-61.6	-61.8	
<sup>13</sup> C	CN	128	106	
	α-CH <sub>2</sub>	60.0	60.2	
	μ-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	23.3		
	β-CH <sub>2</sub>	16.0	16.0	
	γ-CH <sub>3</sub>	13.4		
		12.4	12.2	
		11.4	11.4	
		SnMe <sub>2/3</sub>	3.2	1.9
			0.54	1.2
			-1.72	

Tabelle 7.3: Festkörper-NMR-Daten ( $\delta$  in ppm) von **13** und **36**.

#### 7.4. Diskussion der Ergebnisse für **36**

Die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von **36** sprechen für einen strukturdirigierenden Einfluss des *n*Pr<sub>4</sub>N-Kations, da für die  $\gamma$ -CH<sub>3</sub>-Gruppen im <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum drei Signale gefunden werden. Diese Aufspaltung entsteht durch die C-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen bis 400 pm mit den [ $\mu$ -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(SnMe<sub>2</sub>OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Co(CN)<sub>6</sub>-Fragmenten wie sie bei **13** vorkommen, um die resultierende Struktur zu stabilisieren (Vergleiche hierzu: 3. Kapitel, Tabellen 3.2 und 3.3). Zum anderen wird unabhängig von der Darstellungsweise nur ein einheitliches Produkt, die Verbindung [(*n*Pr<sub>4</sub>N)(L<sub>2</sub>)Co(CN)<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O] (**35**), isoliert. Durch einen Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme konnte die strukturelle Ähnlichkeit mit dem cis-Isomer [(*n*Pr<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O] (**6**) festgestellt werden. Da aber eine Wirt-Gast-Verbindung ähnlich dem trans-Isomer **7** nicht dargestellt werden konnte, muss dem Spacer (L<sub>2</sub>) (**21**)

ein noch größerer strukturdirigierenden Einfluss als den  $n\text{Pr}_4\text{N}^+$ -Ionen zugerechnet werden. Bestätigt wird diese Vermutung durch das Ergebnis der Umsetzungen mit  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kationen. In der Co-Fällung wird die Verbindung  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{L}_2)\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$  (**38**) erhalten, dessen Röntgenpulverdiffraktogramm dem von **36** ähnelt und somit aus den gleichen anionischen  $[\{\mu\text{-(CH}_2)_3(\text{SnMe}_2\text{OH}_2)_2\}\text{Co}(\text{CN})_6]$ -Bausteinen aufgebaut sein muss. Für die Remodeling-Umsetzung resultierte ein amorphes Röntgenpulverdiffraktogramm, welches auf ein ungeordnetes System hindeutet, in dem keinerlei Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast bestehen und somit auch kein strukturdirigierender Einfluss.

### 7.5. Die Verbindung $[(\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_2)_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (**41**)

Auch die Koordinationsverbindung  $[(\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_2)_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (**40**) wurde von Schütze dargestellt und ausführlich charakterisiert <sup>[18]</sup>. Die Verbindung **40** zeigte aber deutliche Unterschiede gegenüber der  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -homologen Verbindung  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (**2**). Auch entsprachen die Ergebnisse der Elementaranalyse nicht der erwarteten Stöchiometrie, wobei besonders auffällig die Reproduzierbarkeit der unerwarteten Elementaranalysenergebnisse war. Anhand der CP/MAS-Festkörper-NMR-spektroskopischen Daten wurde für **40** eine andere Struktur vermutet.

Bessere Übereinstimmung der Elementaranalysenergebnisse mit der eingangs erwarteten Stöchiometrie wurde durch Digerieren von **40** mit wässrigem Acetonitril während eines Tages erreicht. Es hat dabei offenbar ein Remodelingprozess stattgefunden, da freigewordene  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen als Berlinerblau im wässrigen Acetonitril nachgewiesen werden konnten.

Das so dargestellte  $[(\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_2)_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (**41**) zeigte im Röntgenpulverdiffraktogramm auch wieder weniger Reflexe als das  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Homologe **2** (Abbildung 7.6), aber im Gegensatz zum Ergebnis von Schütze sind nun die Reflexe ausgeprägter. Auch die Ergebnisse der IR- und Ramanspektroskopie veränderten sich. Im IR-Spektrum wurde für die  $\nu(\text{CN})$ -

Schwingungen nur eine breite Bande bei 2052 cm<sup>-1</sup> gefunden, welche bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen als die von Schütze gefundenen liegt (2135 sh, 2070 cm<sup>-1</sup>). Diese liegt aber zwischen den beiden ν(CN)-Schwingungen (2045 und 2073 cm<sup>-1</sup>) [28], welche für **2** gefunden wurden. Im Raman-Spektrum werden für die ν(CN)-Schwingungen fünf Banden bei 2063, 2099, 2135, 2142 und 2161 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Die ersten drei Werte sind von der Größenordnung der für **40** (2062 sh, 2093, 2134 cm<sup>-1</sup>) und **2** (2067, 2088, 2128 cm<sup>-1</sup>) gefundenen.

Basierend auf diesen neuen Erkenntnissen wurde eine <sup>15</sup>N-angereicherte Probe von **41** dargestellt und CP/MAS-Festkörper-NMR-spektroskopisch untersucht (Tabelle 7.4).

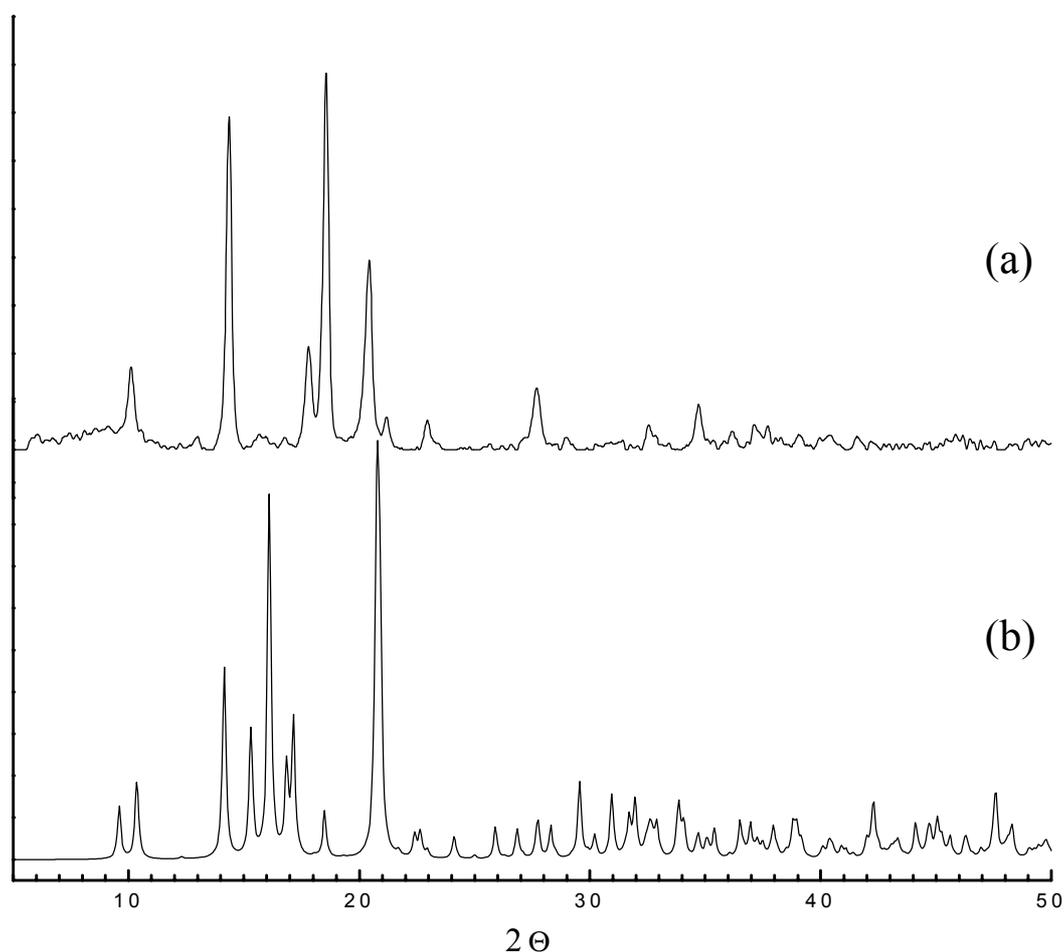


Abbildung 7.6: Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogrammes von **41** (a) mit dem simulierten von **2** (b).

7. Der Spacer [Me<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>] (**21**)

Im <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum werden für die Methylgruppen der Sn-Atome zwei Signale gefunden. Diese liegen mit  $\delta = -0.7$  und  $2.8$  ppm nah bei dem einen von Schütze gefundenen Signal ( $\delta = 1.7$  ppm) und deuten, verglichen mit den Ergebnissen für **36**, auf mindestens zwei kristallografisch unterscheidbare Methylgruppen hin.

Für die C-Atome der Trimethylenbrücke wird, wie gewöhnlich, nur ein Signal bei  $\delta = 22.9$  ppm gefunden. Ebenso für die Cyanid-C-Atome, deren chemische Verschiebung mit  $\delta = 175.4$  ppm dem gemittelten  $\delta$ -Werten von **2** entspricht. Im <sup>119</sup>Sn-Festkörper-NMR-Spektrum wird für die Sn-Atome nur ein breites Signal bei  $\delta = -130$  ppm gefunden, welches gegenüber **2** und **40** stark Hochfeld verschoben ist. Die von Schütze gefundene Verschiebung ( $\delta = -71$  ppm) entspricht dem Ergebnis von **36** (Tabelle 7.3) für die hydratisierten Stanna-Isonitrilgruppierungen, so dass damit, mangels Vernetzung über N-Sn-N-Brücken, die für **40** gefundenen Unstimmigkeiten erklärt werden könnten. Im <sup>15</sup>N-Festkörper-NMR-Spektrum werden zwei Signale ( $\delta = -155.1$  und  $-123.4$  ppm im Verhältnis 1:2) gefunden, welche auf mindestens zwei kristallografisch unterscheidbare Cyanid-N-Atome hindeuten.

Kern	Umgebung	<b>2</b> <sup>[25b]</sup>	<b>40</b>	<b>41</b>	
<sup>13</sup> C	Sn-CH <sub>3/2</sub>	1.2	1.7	-0.71	
		4.3		2.81	
	C-CH <sub>2</sub> -C		23.0	22.92	
		CN	169.6	169	
			175.2		175.4
<sup>15</sup> N	CN	178.9			
		-161.2	nicht	-155.1	
		-124	bestimmt	-123.4	
<sup>119</sup> Sn		-109			
		-107 / -108	-71	-130	
		46 / 47			

Tabelle 7.4: CP/MAS-Festkörper-NMR-Ergebnisse für **2**, **40** und **41** (mit Cyanid-<sup>15</sup>N-angereichert).

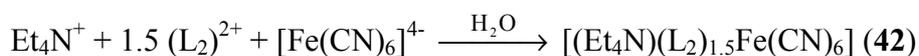
Die gefundenen chemische Verschiebungen entsprechen einer N-Sn-N-Koordination und deuten somit auf eine Verbrückung der [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>-Einheiten hin.

Bis auf die <sup>119</sup>Sn-Resonanzen zeigt das Polymer **41** mit diesen neuen Ergebnissen eine größere Ähnlichkeit zu der Stammverbindung **2**.

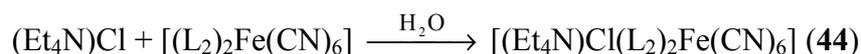
### 7.6. Wirt-Gast-Verbindungen von [(Me<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] (**41**)

Im Rahmen der eigenen Diplomarbeit waren bereits erste Versuche zur Darstellung von Wirt-Gast-Verbindungen vom Typ [(G<sup>+</sup>)(L<sub>2</sub>)<sub>1.5</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] unternommen worden, welche den schon besser erschlossenen Derivaten des Me<sub>3</sub>Sn-homologen [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] (**2**) entsprechen sollten <sup>[13, 14, 15]</sup>, getätigt. Es wurde versucht, Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Methylviologen (MV<sup>2+</sup>), Tetrathiofulvalen (TTF<sup>+</sup>) oder Cp<sub>2</sub>M<sup>+</sup> (M = Co, Ni, Cr) durch Co-Fällung bzw. Ionenaustausch als Gast einzulagern. Während die Ergebnisse der Umsetzungen mit Cp<sub>2</sub>M<sup>+</sup> (M = Co, Ni, Cr) den Literaturangaben entsprachen <sup>[14, 15]</sup>, zeigte die mit Et<sub>4</sub>NCl durchgeführte Versuchsreihe unerwartete Resultate. Das Ergebnis der Co-Fällung [(Et<sub>4</sub>N)(L<sub>2</sub>)<sub>1.5</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>], (**42**), entsprach zwar formal noch dem Me<sub>3</sub>Sn-Homologen [(Et<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] <sup>[13,14,49]</sup> (**43**), aber der Versuch des „Ionenaustausch“ erwies sich als eine echte Einlagerungsreaktion mit [(Et<sub>4</sub>N)Cl(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] (**44**) als Produkt. Größere Gäste wie MV<sup>2+</sup> oder TTF<sup>+</sup> wurden allerdings nicht eingelagert <sup>[46]</sup>.

#### Co-Fällung



#### Insertion



Die unterschiedlichen Stöchiometrien von **42** und **44** wurde sowohl durch <sup>1</sup>H-NMR-Messungen belegt als auch elementaranalytisch bestätigt. Dazu wurden die Wirt-Gast-Verbindungen in NaOD/ D<sub>2</sub>O aufgelöst und die relativen Integrale der Sn-gebundenen Methylprotonensigna-

le zu denen der Et<sub>4</sub>N-Kationen ins Verhältnis gesetzt. Desweiteren wurden beide Wirt-Gast-Systeme IR-spektroskopisch charakterisiert (siehe Experimentellen Teil). Nur von [(Et<sub>4</sub>N)(Me<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>)<sub>1.5</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] (**42**) war schon damals ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen und mit dem des Wirt-Gast-Systems [(Et<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] (**43**) verglichen worden. Dabei hatte sich eine große Ähnlichkeit ergeben (Abbildung 7.7).

Überraschend war somit die Anwesenheit von Chlorid im Insertionsprodukt (**44**). Zum Nachweis wurde **44** in KOH gelöst, das [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>-Anion mittels CuSO<sub>4</sub> im salpetersaurem Medium ausgefällt, und der rotbraune Niederschlag abfiltriert. Im stark salpetersauren Filtrat wurde dann Cl<sup>-</sup> eindeutig als AgCl nachgewiesen.

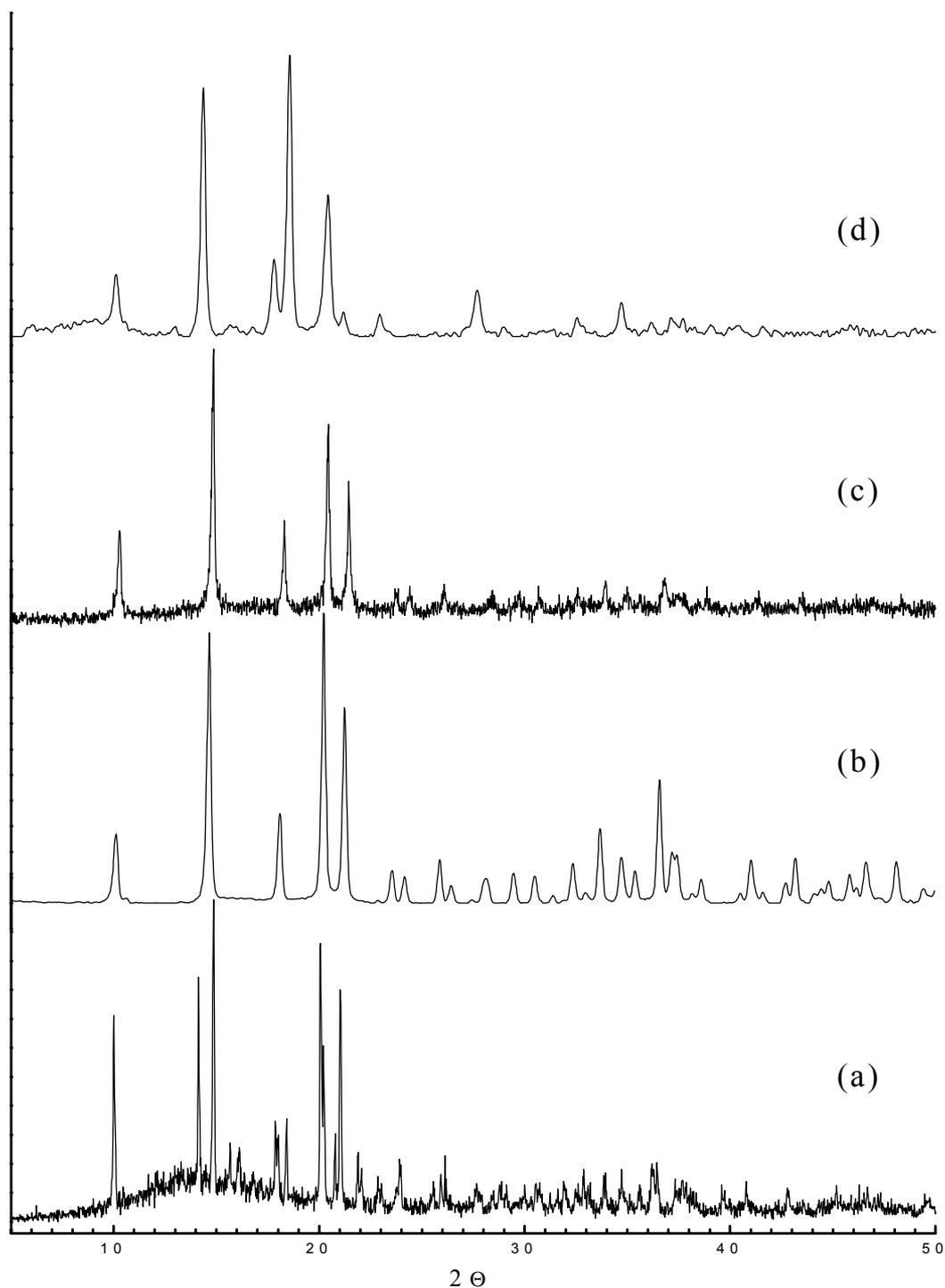
Aufgrund dieser Ergebnisse wurde **41** auch mit anderen Tetraalkylammoniumsalzen (R<sub>4</sub>N)X (R = *n*Pr, *n*Bu, *n*Pen und X = Cl, Br) in Remodeling- (bzw. Insertions-) und Co-Fällungsversuchen umgesetzt. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind in Tabelle 7.5 zusammengestellt. Es bestätigt sich hier der Trend, dass größere Gäste als Et<sub>4</sub>N-Kationen bzw. -salze nicht mehr eingelagert werden. Bezüglich Insertionsversuchen verhält sich **41** inert gegenüber R<sub>4</sub>N-Kationen mit R = *n*Pr, *n*Bu, aber auch durch Co-Fällungsreaktionen war deren Einbau nicht mehr möglich.

Um eine eventuelle Abhängigkeit der Insertion vom Anion des jeweiligen Et<sub>4</sub>N-Salzes zu überprüfen, wurde **41** auch mit Et<sub>4</sub>NBr umgesetzt. Es wurde die zu **44** entsprechende Wirt-Gast-Verbindung [(Et<sub>4</sub>N)Br(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] (**47**) erhalten. Die Stöchiometrie wurde sowohl durch <sup>1</sup>H-NMR-Messungen belegt als auch elementaranalytisch bestätigt. Das Bromid wurde als Eosin<sup>[75]</sup> nachgewiesen.

R	„Remodeling“	Co-Fällung
Et	[(Et <sub>4</sub> N)Cl(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ] ( <b>44</b> ) [(Et <sub>4</sub> N)Br(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ] ( <b>47</b> )	[(Et <sub>4</sub> N)(L <sub>2</sub> ) <sub>1.5</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ] ( <b>42</b> )
<i>n</i> Pr	keine Reaktion	<b>41</b>
<i>n</i> Bu	keine Reaktion	<b>41</b>

Tabelle 7.5: Ergebnisse der Umsetzungen von **41** mit R<sub>4</sub>N-Kationen.

### 7.7. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von 42 und 44



---

Abbildung 7.7: Vergleich der experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramme von **43** (a), **42** (b), **44** (c) und **41** (d). (Diffraktogramme von **41** und **42** wurden geglättet)

---

In Abbildung 7.7 werden die experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramme der Verbindungen **41**, **42**, **43** und **44** einander gegenüber gestellt. Wie schon in der Diplomarbeit erwähnt, besteht große Ähnlichkeit von **43** mit **42**. Auch hier wird wieder der strukturordnende Einfluss des Spacers (L<sub>2</sub>) (**21**) sichtbar, welcher sich im Röntgenpulverdiffraktogramm durch die kleinere Anzahl an Reflexen zeigt. Besonders überraschend ist, dass das Röntgenpulverdiffraktogramm von **44** nahezu deckungsgleich mit dem von **42** ist.

### 7.8. CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von **42** und **44**

In Tabelle 7.6 werden die Festkörper-NMR-Daten von **42**, **43** und **44** miteinander verglichen. Die Daten für **43** wurden der Literatur entnommen <sup>[14]</sup>.

Kern	Umgebung	<b>43</b> <sup>[14]</sup>	<b>42</b>	<b>44</b>
<sup>13</sup> C	Sn-CH <sub>x</sub>	2.9	2.8	3.9
	CH <sub>3</sub> -C-N	9.2	8.7	9.9
	C-CH <sub>2</sub> -C		22.7	24.1
	Sn-CH <sub>2</sub> -C		25.5	26.4
	C-CH <sub>2</sub> -N	53.6	53.2	54.5
<sup>15</sup> N				61.1
	CN	~172	173	173.5
	CN	-124.8 <sup>(a)</sup>		nicht
		-123.1 <sup>(a)</sup>	-121	bestimmt
<sup>119</sup> Sn		-115.9 <sup>(a)</sup>		
	R <sub>4</sub> N	-372.6	-310	
		-181.2	-161.7	-163
		-157.7		

a: Ergebnisse einer 10 %iger <sup>15</sup>N-Anreicherung

Tabelle 7.6: CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von **42**, **43** und **44** (δ in ppm).

Die schon beim Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme festgestellte Ähnlichkeit der Strukturen lässt sich in den Ergebnissen der CP/MAS-Festkörper-NMR-Messungen wiedererkennen. Von **43** konnten keine Einkristalle erhalten werden, aber durch den Vergleich mit den CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von [(Cp<sub>2</sub>Co)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] <sup>[14]</sup> (**45**) und die darauf gefundene Ähnlichkeit, wurde vermutet, dass beide Wirt-Gast-Verbindungen bis auf die Gäste isostrukturell sein könnten <sup>[14]</sup>. Somit können versuchsweise die Festkörper-NMR-Daten auf die asymmetrischen Einheit von **45** <sup>[14]</sup> bezogen werden. Die asymmetrische Einheit von **45** besteht aus einem halben Hexacyanoferration, für dessen Cyanid-C-Atome im <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum drei Signale bei  $\delta = 166.4, 175.0$  und  $179.5$  ppm gefunden worden sind. Diese entsprechen der chemischen Verschiebung von koordinierten Cyanidgruppen. Im <sup>15</sup>N-Festkörper-NMR-Spektrum werden drei Signale ( $\delta = -123.2, -121.5$  und  $-112.0$  ppm) im Bereich für koordinierten Cyanidgruppen gefunden. Diese Anzahl korreliert auch sehr gut mit der asymmetrischen Einheit von **45**.

Für die beiden kristallografisch unterscheidbaren Me<sub>3</sub>Sn-Gruppen wurden im <sup>119</sup>Sn-Festkörper-NMR-Spektrum auch zwei Signale gefunden, welche mit chemischen Verschiebungen von  $\delta = -189.5$  und  $-139.6$  ppm dem Bereich für an Cyanid koordinierten, trigonal-bipyramidalen Sn-Atomen entsprechen. Im <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum fielen die Signale der unterscheidbaren Methyl-C-Atome bei  $\delta = 4.1$  ppm zusammen.

Für den hier interessierenden Gast, in diesem Fall also Tetraethylammonium, wurde im <sup>15</sup>N-Festkörper-NMR-Spektrum (von **43**) ein Signal bei  $\delta = -372.6$  ppm gefunden. Das <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum zeigte je ein Signal bei  $\delta = 9.2$  ppm für die Methyl- und bei  $\delta = 53.6$  ppm für die Methylen-Gruppen.

Werden diese Ergebnisse mit denen für **42** und **44** verglichen, so können große Ähnlichkeiten in den Werten der chemischen Verschiebungen für **43** und **45** festgestellt werden. Für die Methyl-C-Atome am Zinn wird im <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum jeweils nur ein breites Signal für **42** bei  $\delta = 2.8$  ppm und für **44** bei  $\delta = 3.9$  ppm gefunden. Für die Trimethylengruppen werden bei **42** zwei Signale gefunden, wobei das bei  $\delta = 22.7$  ppm der mittleren CH<sub>2</sub>- ( $\beta$ -CH<sub>2</sub>) und das bei  $\delta = 25.5$  ppm den Sn-koordinierten CH<sub>2</sub>-Gruppen ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>) zugeordnet wird <sup>[48]</sup>. Für **44** wird für die Trimethylenbrücke ein breites, sich überlagerndes Signal mit  $\delta = 24.1$  ( $\beta$ -CH<sub>2</sub>) und  $26.4$  ppm ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>) gefunden. Im <sup>119</sup>Sn-Festkörper-NMR-Spektrum wird jeweils nur ein breites Signal für **42** ( $\delta = -161.7$  ppm) und **44** ( $\delta = -163.0$  ppm) gefunden, welche fast dem

Mittelwert der bei **43** gefunden Resonanzen entsprechen. So könnte es bei den breiten Signalen möglich sein, dass darin die Resonanzen für zwei unterscheidbare Sn-Atome zusammen fallen.

Auch wird für das Hexacyanoferration statt mehrerer Signale in den jeweiligen Festkörper-NMR-Spektren nur *eines* gefunden. Im <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum wird für beide, **42** bzw. **44**, bei ca.  $\delta = 173$  ppm ein breites Signal für die Cyanid-C-Atome gefunden, deren Lage dem für **43** entspricht. Im <sup>15</sup>N-Festkörper-NMR-Spektrum wurde für die Cyanid-N-Atome von **42** ein Signal bei  $\delta = -121$  ppm gefunden. Auch diese chemische Verschiebung entspricht dem Mittelwert der Daten für **43**.

Für das Et<sub>4</sub>N-Kation der Verbindung **42** wird im <sup>15</sup>N-Festkörper-NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = -310$  ppm gefunden, welches im Vergleich zu **43** stark Tieffeld verschoben ist. Die chemische Verschiebung entspricht aber dem Bereich, der für die Tetraalkylammonium-N-Atome in Kapitel 2, Tabelle 2.3, gefunden wurde ( $\delta = -309$  ppm), so dass der Wert für **43** als ungewöhnlicher angesehen werden muss. Eine Erklärung für diese Hochfeldverschiebung bei **43** gibt es nicht. Im <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum werden für die Ethylreste des Et<sub>4</sub>N-Kations jeweils zwei Signale gefunden. In der Wirt-Gast-Verbindung **42** betragen die chemischen Verschiebungen für die Methyl-C-Atome  $\delta = 8.7$  ppm und  $\delta = 53.2$  ppm für die  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppen. Für **44** betragen die chemischen Verschiebungen für die Methyl-C-Atome  $\delta = 9.9$  ppm, während für die  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppen zwei Signale bei  $\delta = 54.5$  ppm und  $\delta = 61.6$  ppm im Verhältnis 5:1 gefunden werden.

Die Werte entsprechen den für **43** gefundenen bis auf die Aufspaltung der  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppen bei **44**. Besonders auffällig ist, dass die Signale der Ethylreste schmaler im Vergleich zu denen des Spacers L<sub>2</sub> (**21**) sind, so dass auf eine erhöhte Beweglichkeit des Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Fragments geschlossen wird.

## 7.9. Diskussion der Ergebnisse für **42** und **44**

Anhand der CP-MAS-Festkörper-NMR-Daten wird vermutet, dass sich das Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ion im Wirtsgitter bewegt. D.h., es hat keinen strukturdirigierenden Einfluss auf das Wirtsgitter. Dieses korreliert sehr gut mit den Ergebnissen aus Abschnitt 7.5, welche einen stärkeren strukturdirigierenden Einflusses des Spacer (Me<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>) (**21**) im Vergleich mit den Kationen *n*Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup> und *n*Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> voraussetzten. Der strukturdirigierende Einfluss von **21** zeigt sich hier besonders in dem Ergebnis der Umsetzungen von **41** mit den Kationen *n*Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup> und *n*Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, bei denen immer die Bezugsverbindung **41** erhalten wurde.

Wird sich auf die Definition von Davis und Lobo bezogen, so nimmt das Et<sub>4</sub>N-Fragment hier die Rolle des „Lückenfüllers“ (engl.: pore filler) an. Werden aber die signifikant geprägten Röntgenpulverdiffraktogramme, besonders das von **44**, berücksichtigt, so muss dem Et<sub>4</sub>N-Kation zumindest ein strukturordnender Einfluss eingeräumt werden.

## 8. Strukturanalyse von *super*-Berlinerblau-Derivate mittels Rietveld-Methode

### 8.1. Einleitung

Wie in den vorherigen Kapiteln schon erwähnt wurde, sind von vielen Koordinationsverbindungen bestenfalls nur ein gut streuendes Röntgenpulverdiffraktogramm zugänglich. Über den Vergleich von Pulverdiffraktogrammen, von denen die Einkristallröntgenstrukturdaten bekannt sind, kann eine quantitative Aussage über deren Strukturaufbau gemacht werden. Es gibt in der Chemie viele Bereiche, in denen größtenteils auch nur Pulverdaten zu Verfügung stehen wie zum Beispiel bei den Zeolithen <sup>[50, 51]</sup>, HT-Supraleitern <sup>[52]</sup> oder molekulare Magneten des Berlinerblau-Typs <sup>[53]</sup>, welche durch die Rietveld-Methode visualisiert werden konnten. Die Rietveld-Methode kann allerdings nur erfolgreich angewendet werden, wenn ein strukturell vergleichbares Startmodell vorhanden ist. <sup>[54, 55, 56]</sup>

### 8.2. Die Rietveld-Methode <sup>[54, 55, 56, 57]</sup>

Ein Pulverdiffraktogramm ist ein leicht zugänglicher und charakteristischer Fingerabdruck einer Substanz, welches seine Information als Intensität  $y_i$  in Abhängigkeit vom Winkel  $2\theta$  bei konstanter Wellenlänge wiedergibt.

Rietveld entwickelte eine Kurvenanpassungsmethode zur Analyse von Pulverdiffraktogrammen, bei der die Differenz zwischen dem gesamten beobachteten ( $y_{obs, i}$ ) und dem berechneten Intensitätenprofil ( $y_{calc, i}$ ) nach dem kleinsten Fehlerquadrate-Verfahren (least-square-fit) minimiert wird. <sup>[56, 58]</sup> Die Rietveld-Methode steht eigentlich als Synonym für „*full-pattern-fitting structure refinement method*“. <sup>[58]</sup>

Die Methode betrachtet ein Diffraktogramm zusammengesetzt aus vielen unabhängigen Reflexprofilen, wovon jedes eine eigene Peakhöhe und Peaklage mit einer Fläche proportional der Integralen Intensität des Bragg-Reflexes  $I_K$  besitzt.  $K$  steht für die Miller-Indizes  $h,k,l$  und  $I_K$  ist proportional zu dem Quadrat des Strukturformfaktors  $|F_K|^2$ . Dabei findet aber kein Vergleich der Integralen Intensitäten der einzelnen Bragg-Reflexe statt.

Mathematisch wird für die *least-square-refinement*-Methode die Funktion:

$$\Delta y = \sum_i w_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2 \quad w_i = \frac{1}{y_i} \quad (1)$$

minimiert. Dabei erfolgt die Summation über alle Punkte  $i$  im Diffraktogramm. Der Gewichtungsfaktor  $w_i$  berücksichtigt nur die statistischen Fehler in den Zählraten der gemessenen Intensitäten  $y_i$ , welche die gesamte Intensität an jeder Position  $2\Theta_i$  wiedergeben. Die beobachtete Intensität  $y_{obs,i}$  wird aus der Differenz

$$y_{obs,i} = y_i - B_i \quad (2)$$

gebildet, welche die Untergrundintensität  $B_i$  an jeder Position  $2\Theta_i$  berücksichtigt. Die Untergrundintensität  $B_i$  wird grafisch in den Bereichen ohne Bragg-Reflexe entweder durch lineare Interpolation über den gesamten Meßbereich oder unter Verwendung einer Polynomfunktion (meistens 5. Grades) bestimmt. <sup>[57]</sup>

Für die berechnete Intensität  $y_{calc,i}$  muss eine größere Anzahl an Parametern berücksichtigt werden:

$$y_{calc,i} = S \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\Theta_i - 2\Theta_K) P_K A \quad (3)$$

mit

- $S$ : Skalierungsfaktor,
- $K$ : repräsentiert ein Indizes-Tripel  $h, k, l$ ,
- $L_K$ : Lorentz- und Polarisationsfaktor,
- $F_K$ : Strukturfaktor für die  $K$ -te Bragg-Reflexion aus *einer* Elementarzelle,
- $\phi$ : Reflex-Profil-Funktion; determiniert die Peak-Form,
- $P_K$ : Vorzugsrichtungs-Funktion,
- $A$ : Absorptionsfaktor.

Der Lorentzfaktor  $L_K$  berücksichtigt die Verzerrung der Kurve bei großen  $2\Theta$ -Werten. Der Strukturfaktor  $F_K$  beinhaltet die Atomkoordinaten  $x, y$  und  $z$  in der Elementarzelle. Dessen Betragsquadrat  $|F_K|^2$  ist proportional der Intensität, d.h. diese ist eine Funktion der Atomkoordinaten, während die Richtung der Reflexe allein durch das Gitter bestimmt werden. Für

die Reflex-Profil-Funktion  $\phi$  werden in der Literatur eine Vielzahl von diversen Funktionen genannt, welche aber alle die Halbwertsbreite  $H$  als:

$$H_K^2 = U \tan^2 \Theta + V \tan \Theta + W \quad (4)$$

enthalten <sup>[57, 58]</sup>. Die Gleichung (4) gibt den *full-width-at-half-maximum*-Verlauf in Abhängigkeit vom Winkel  $\Theta$  für die Reflexprofile wieder.  $U$ ,  $V$ , und  $W$  werden auch als Profil-Parameter bezeichnet, da sie die Peakform letztendlich determinieren. Die Funktion  $P_K$  berücksichtigt eine vorhandene Vorzugsrichtung, und der Absorptionsfaktor  $A$  die Absorption der Probe in Abhängigkeit der Instrumentengeometrie.

Die genannten Parameter werden in zwei Klassen, die Profil- oder Struktur-Parameter, eingeteilt. Zu den Profil-Parametern werden unter anderem:

- $U$ ,  $V$ , und  $W$ ,
- der Nullpunkt in  $2\theta$ ,
- die Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$

gezählt, während zu den Struktur-Parametern beispielsweise:

- der Skalierungsfaktor  $S$ ,
- die Atomkoordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  der einzelnen Atome

gehören.

Die Profil-Parameter werden durch die Peakprofile bestimmt, während, wie schon erwähnt, die Struktur-Parameter von den integralen Intensitäten der Reflexe abhängen.

Bei der großen Anzahl an verfeinerbaren Parametern muss es wie in der Röntgenstrukturanalyse eine Bewertungsgrundlage geben, welche die Übereinstimmung des Modells mit der „Wirklichkeit“ beurteilen. Hierfür werden sogenannte Zuverlässigkeitsfaktoren oder R-Werte berechnet. In der Literatur wird aber eher der Wert  $\chi^2$  zitiert, welcher dem „*Goodness of fit*“ der Röntgenstrukturanalyse entspricht. <sup>[55]</sup>

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \frac{\sum_i w_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2}{(N-P)} \quad (5)$$

Während der gewichtete R-Wert  $R_{wp}$  das Model mit der Wirklichkeit vergleicht:

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2}{\sum_i w_i (y_{obs,i})^2} \right\}^{1/2} \quad (6)$$

reflektiert der Wert  $R_{exp}$  die Qualität der Daten (i.e. die Zählratenstatistik):

$$R_{exp} = \left\{ (N - P) / \sum_i w_i (y_{obs,i})^2 \right\}^{1/2} \quad (7)$$

wobei  $N$ , für die Anzahl der Reflexe und  $P$  für die Anzahl der Parameter steht. Der Wert  $\chi^2$  sollte wie in der Röntgenstrukturanalyse für ein gutes Modell um  $\chi^2 \approx 1$  liegen. Einen mit der Röntgenstrukturanalyse vergleichbaren R-Wert gibt  $R_F$  wieder, welcher die Übereinstimmung der beobachteten mit den berechneten Strukturformfaktoren  $F_K$  bestimmt:

$$R_F = \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs) - F_{hkl}(calc)|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs)|} \quad (8)$$

Trotz dieser Gütefaktoren dürfen die wichtigsten Kriterien nicht aus den Augen verloren werden. Zum einen die Übereinstimmung der berechneten Kurve mit dem experimentellen Diffraktogramm (Fit) und zum anderen die Bewertung der Lösung unter dem Aspekt eines chemisch sinnvollen Modells<sup>[56]</sup>.

### 8.3. Zielsetzung

Schwarz verglich die CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von  $[(Cp_2Co)(Me_3Sn)_3Fe(CN)_6]$  (**45**) mit  $[(Et_4N)(Me_3Sn)_3Fe(CN)_6]$  (**43**) und postulierte anhand der sehr ähnlichen Ergebnisse, dass **45** und **43** isostrukturell sein müssten.<sup>[14]</sup> Der Vergleich des experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramms von **43** mit dem simulierten von **45** zeigt keine so große Ähnlichkeit (Abbildung 8.1). Wird aber nur das Wirtsgitter als Diffraktogramm simuliert, d.h. ohne den Gast  $Cp_2Co^+$ , so zeigt sich bereits ein gewisse Ähnlichkeit im Muster der Reflexe.

Auf dieser Basis sollte anhand der Röntgenstrukturlösung von  $[(Cp_2Co)(Me_3Sn)_3Fe(CN)_6]$ <sup>[14]</sup> (**45**) exemplarisch an  $[(Et_4N)(Me_3Sn)_3Fe(CN)_6]$ (**43**) die Anwendbarkeit der Rietveld-Methode

für *super*-Berlinerblau-Derivate überprüft werden. Als Datenquelle für **43** diente das auf dem Bruker Advance D8 (Cu-K $\alpha$ -Strahlung mit Ni-Filter) vermessene Röntgenpulverdiffraktogramm mit einer Maximalintensität von 2100 Counts.

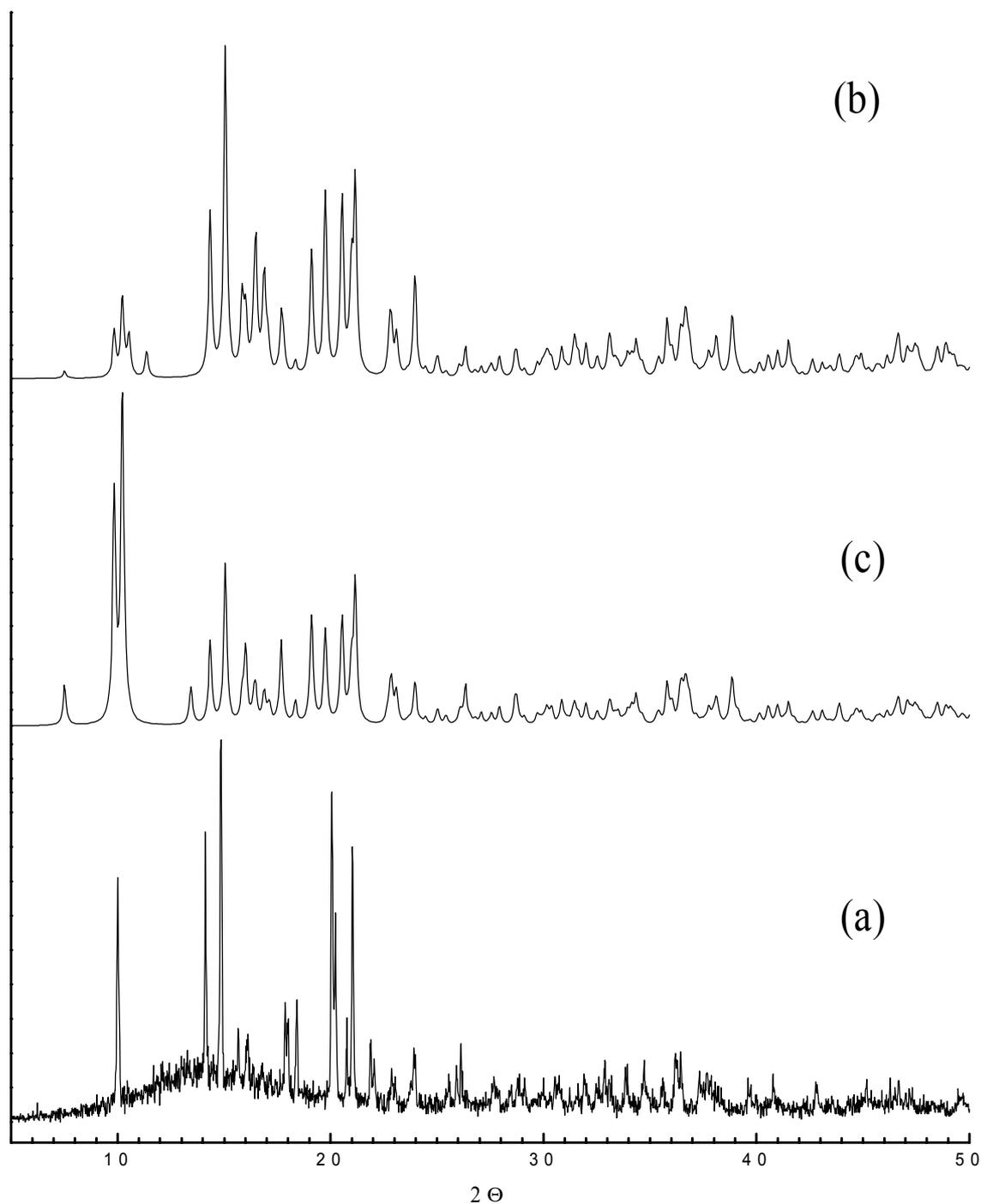


Abbildung 8.1: Vergleich des experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramms von **43** (a) mit den simulierten Kurven von **45** mit Gast  $Cp_2Co^+$  (b) bzw. ohne diesen Gast (c)

### 8.4. Durchführung der Analyse

Die Rietveld-Analyse wurde mit dem im Internet frei zugänglichen Programmpaket WinPlotter<sup>[59]</sup> durchgeführt. Es enthält Module für die automatische Peakindizierung, für die Bestimmung der Gitterparameter die Programme DICVOL und TREOR und für die eigentliche Analyse das Programm FULLPROOF. Die indizierten 50 Peaks im Bereich  $2\Theta$  3 – 50° wurden in die entsprechenden Eingabedateien für DICVOL oder TREOR überführt. Beide Programme arbeiten als „black box“-Verfahren, so dass bis auf die Auswahl der maximalen Werte für Volumen, Winkel und Gitterparameter kein weiterer Einfluss genommen werden kann. Die Lösungen der Programme sind abhängig von der Qualität der Datenauswahl. Für **43** wurde von TREOR keine Lösung angegeben, während DICVOL eine große Anzahl an Lösungen lieferte. Unter der Annahme, dass **43** strukturell **45** ähnelt, erwies sich nur eine Lösung als sinnvoll. Das Ergebnis wird den Daten von **45** in Tabelle 8.1 gegenübergestellt.

	<b>43</b>	<b>45</b> <sup>[14]</sup>
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/m (12)	C2/c (15)
a [Å]	17.576	17.995
b [Å]	16.238	15.570
c [Å]	12.563	12.360
$\beta$ [°]	93.76	92.60

Tabelle 8.1: Vergleich der Gitterparameter von **43** und **45**.

Die Gitterparameter zeigen in ihren Werten eine große Ähnlichkeit, aber **43** und **45** unterscheiden sich in der Raumgruppe. Für **43** wurde die Raumgruppe C2/m bestimmt, welche eine Symmetrie niedriger als die für **45** (C2/c) ist. Desweiteren handelt es sich dabei um eine seltenere Raumgruppe.

Im weiteren Verlauf der Rietveld-Analyse wurden zuerst die Profil-Parameter, welche oben genannt wurden, verfeinert. Dabei dürfen nicht alle Parameter gleichzeitig zur Verfeinerung (*profile matching*) freigegeben werden. Nach Literaturangaben<sup>[60]</sup> hatte es sich bewährt, dass zuerst der Nullpunkt in  $2\Theta$  als Parameter freigegeben wird und dann in der Reihenfolge Gitterparameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $\beta$ , Peakform, die Parameter  $U$ ,  $V$  und  $W$ . Dabei soll angemerkt sein, daß die Parameter  $U$ ,  $V$  und  $W$  nicht als Gruppe freigegeben werden durften, sondern, wie in der Literatur angegeben, zunächst nur einzeln oder maximal zu zweit in jeglicher Kombination. Führt die Freigabe zu einer Verbesserung im Wert  $\chi^2$ , wurde der nächste Parameter freigegeben, bis alle Parameter gleichzeitig verfeinert werden konnten. Das *profile matching* wurde mit folgenden Werten beendet:

Profil-Funktion: Pseudo-Voigt

Nullpunkt: -0.167,

$a = 17.590 \text{ \AA}$ ,  $b = 16.237 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.556 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.88^\circ$ ,

Peakform: 0.127,

$U = -0.0098$ ,  $V = 0.0021$ ,  $W = 0.0128$ ,

$\chi^2 = 1.13$ ,  $R_F = 0.33$ .

Die Abbildung 8.2 zeigt die Bildschirmdarstellung des *profile matching* Fits von **42**. Die blaue Kurve stellt die Differenz von  $y_{obs, i}$  zu  $y_{calc, i}$  dar und zeigt, dass der Fit der berechneten Kurve an die experimentelle erfolgreich war. Die Bragg Position gibt die Reflexlagen der für die Raumgruppe erlaubten  $K\alpha_1$ - und  $K\alpha_2$ -Peaks an. Neben dem Ausgabefile wird auch ein hkl-Datensatz für SHELXL erhalten (optional einstellbar).

Dieses Ergebnis des *profile matching* erlaubte nun die eigentliche Rietveld-Analyse, d.h. die Bestimmung der Struktur, durchzuführen. Hierzu wurden die Struktur-Parameter nach dem selben Muster wie die Profil-Parameter verfeinert, d.h. wieder wurden die entsprechenden Parameter in einer gegebenen Reihenfolge freigegeben. Es hatte sich bewährt, erst die Atompositionen und danach die Profil-Parameter freizugeben, um einen Programmabbruch zu verhindern. Als Startwerte für die Atompositionen wurden die Koordinaten einer Patterson-Lösung des hkl-Satzes aus dem letzten Lauf des *profile matching* verwendet. Hierbei werden

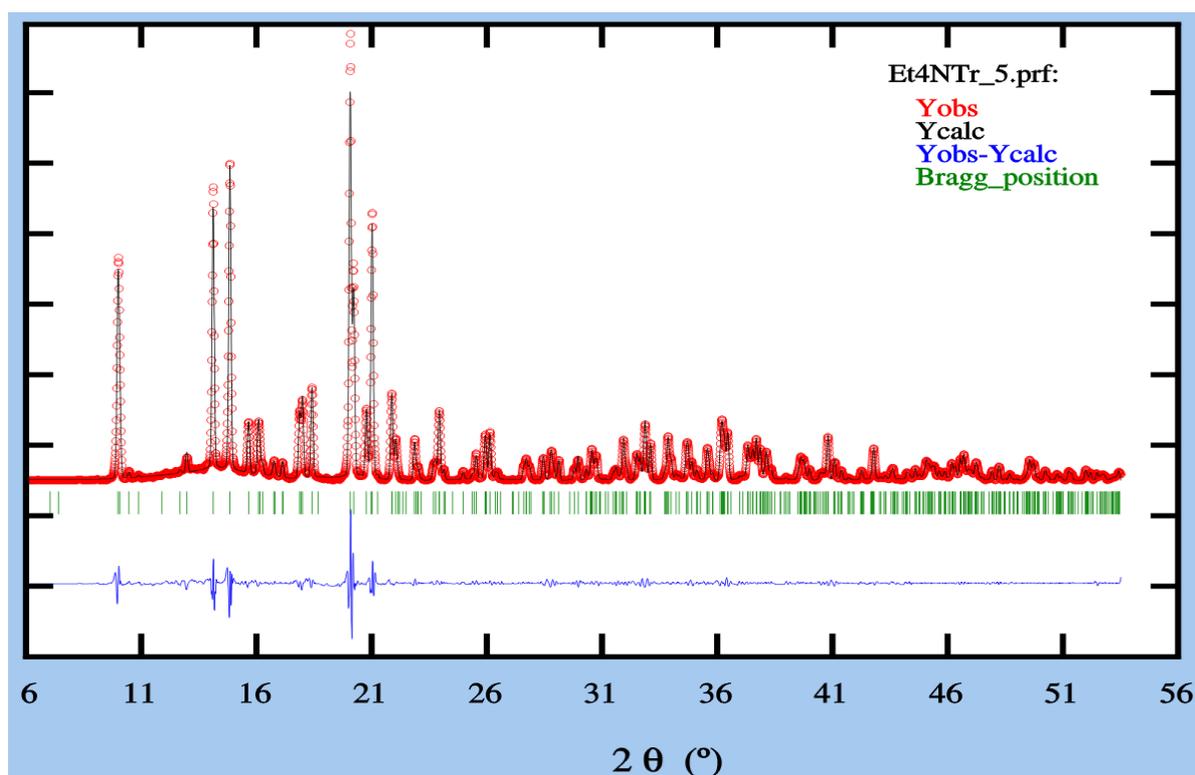


Abbildung 8.2: WINPLOTR-Bildschirmdarstellung des *profile matching* Fits von **43**.

nur die Schweratome lokalisiert, so dass für die Koordinaten der leichteren Atome (die Atome der Cyanidbrücke) rechnerisch ermittelt werden mussten. Die benötigten Bindungslängen wurden aus Röntgenstrukturdaten und EXAFS-Messungen von *super*-Berlinerblau-Derivaten entnommen ( $d(\text{Fe}-\text{C}) \approx 190 \text{ pm}$ ;  $d(\text{C}-\text{N}) \approx 115 \text{ pm}$ ;  $d(\text{N}-\text{Sn}) \approx 230 \text{ pm}$ ) <sup>[25a]</sup>.

Die Freigabe der Atompositionen für die Cyanidbrücken führte zu dem Ergebnis, dass die Atompositionen in die Schweratomlagen hinein verfeinert wurden. Um dieses zu verhindern, wurden „soft distance constraints“ eingeführt, welche mehr oder weniger starre Abstände zwischen den einzelnen Atomen der Gerüststruktur definieren. Mit diesen Vorgaben wurden die Leichtatompositionen aus der Elementarzelle heraus verfeinert. Auch der Versuch, die Leichtatome mittels eines „rigid body“-Modells <sup>[61]</sup> zu fixieren, führte zu keinem Erfolg. Obwohl ein Teil des Kristallsystems, das Hexacyanoferrat, als starrer Körper definiert wurde, zeigte das Ergebnis der Verfeinerungsrechnung, dass auch hier die Leichtatompositionen aus der Elementarzelle heraus verfeinert wurden.

### 8.5. Diskussion der Ergebnisse

Die hier durchgeführte Rietveld-Analyse kann als Teilerfolg angesehen werden. Es wird zwar keine vollständige Strukturlösung erreicht, aber anhand der lokalisierten Schweratome konnte eine Visualisierung einer idealisierten Gitterstruktur erreicht werden (Abbildung 8.3). Es wurden zwei Fe-Atome mit einer Besetzungszahl von 0.25 und drei Sn-Atome mit einer Besetzungszahl von 0.5 gefunden, welches einem Fe zu Sn-Verhältnis von 1:3 entspricht. Die Abstände zwischen den Atomen liegen mit  $d(\text{Fe-Sn}) \approx 520$  pm im chemisch sinnvollen Bereich für ein Fe-Sn-System, welches über eine Cyanidbrücke verknüpft wird. Anhand der EXAFS- und Röntgenstrukturdaten ergibt sich für eine lineare Fe-CN-Sn-Gruppierung der maximale Wert von  $d(\text{Fe-Sn}) \approx 535$  pm. Eine weitere Bestätigung findet das Ergebnis, wenn das aus der Patterson-Lösung simulierte Diffraktogramm mit dem experimentellen von **43** verglichen wird (Abbildung 8.4). Das simulierte Diffraktogramm zeigt eine starke Übereinstimmung zu dem experimentellen in der Lage der Reflex und in den Intensitäten. Dieses Ergebnis bestätigt einerseits die gefundene Raumgruppe C2/m für **43**, zeigt aber auch, dass das Profil des Diffraktogramms hauptsächlich von den Schweratomen geprägt wird und somit die Lokalisation der Leichtatome auf Basis dieser Röntgenpulverdaten nicht möglich ist.

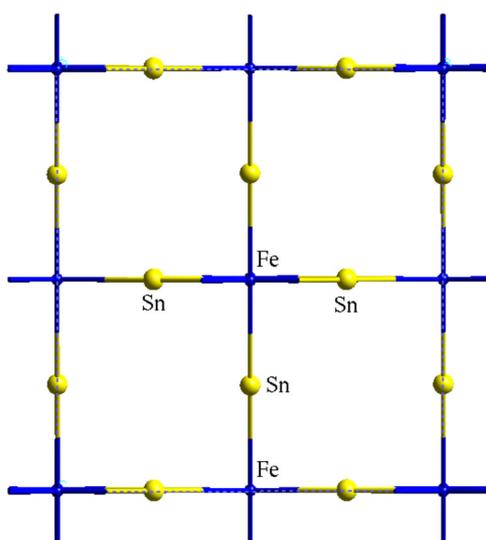


Abbildung 8.3: Ansicht der idealisierten Gitterstruktur in Blickrichtung der a-Achse.

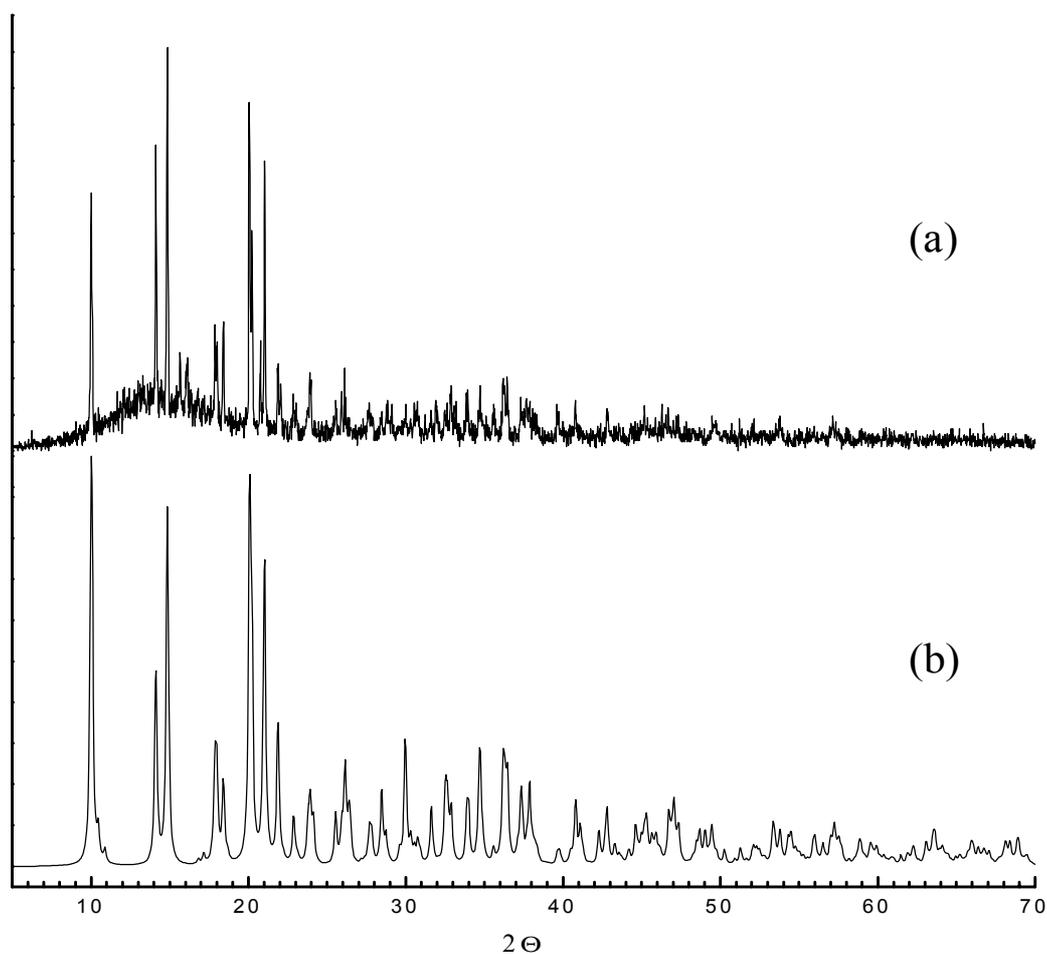


Abbildung 8.4: Vergleich des experimentellen Diffraktogramms von **43** (a) mit dem aus der Patterson-Lösung simulierten (b).

## 8.6. Ausblick

Es hat sich gezeigt, dass für eine erfolgreiche Rietveld-Analyse die im Institut erhältlichen Röntgenpulverdaten nicht ausreichen. Erfolgversprechender wären Daten aus Synchrotron- und Neutronenbeugungsversuche. Die intensiven Synchrotron-Röntgenstrahlen ermöglichen eine besser Auflösung im Diffraktogramm, d.h. das sich überlagernde Reflexe trennen und somit mehr Informationen zur Verfügung stehen. Die Neutronenbeugung dagegen bietet die Möglichkeit der Lokalisierung der Leichtatome gegenüber Eisen und Zinn, welches in den Röntgenbeugungsversuchen nur schwer möglich ist.

## 9. Experimenteller Teil

### 9.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Die Mehrzahl der Edukte und Produkte waren luftstabil, so dass das Arbeiten unter N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre (Schlenk-Technik) nur selten erforderlich war. Dort, wo es dennoch nötig war, wird es explizit in der Darstellung erwähnt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und durch Destillation unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre konditioniert. Die Substanzen wurden in der Regel im Ölpumpenvakuum ( $p < 10 \text{ Pa}$  ( $10^{-1} \text{ mbar}$ )) getrocknet. Zum Abdichten der Schläufe wurde das lösungsmittelresistente Schläuffett „Triboflon“ der Fa. Merck verwendet. Die benötigten Chemikalien wurden von den Firmen Aldrich, Fluka, Merck und Riedel de Haen bezogen.

### 9.2. Analytische Einrichtungen und Bestimmungsmethoden

#### Elementaranalysen

Die C/H/N-Analysen wurden in der Analytik-Abteilung des Instituts für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg unter Verwendung des Elementaranalysators CHN-O-Rapid der Firma Heraeus nach dem Prinzip der Verbrennungsanalyse durchgeführt. Der Metallgehalt wurde nasschemisch bestimmt. Für die Bestimmung der Metalle der zinnhaltigen Polymere wurden diese mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> nach folgender Vorschrift aufgeschlossen, um die Bildung von schwerlöslichen SnO<sub>2</sub> zu unterbinden: 50-100 mg der aufzuschliessenden Substanz werden in einem Kjeldahl-Kolben mit 5 mL konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 0.5 mL 100%iger HNO<sub>3</sub> versetzt und langsam bis zum Sieden der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhitzt. Nach ca. 1 Stunde soll der Aufschluss beendet sein. Treten bei der Verdünnung mit Wasser keine braunen Dämpfe auf, so hat die Salpetersäuremenge nicht ausgereicht, und die Lösung muss (nach Vertreiben des zugegebenen Wassers) erneut mit 0.5 mL 100%iger HNO<sub>3</sub> versetzt und erhitzt werden. Steigen nun bei der Verdünnung mit Wasser nitrose Gase auf, so ist die Oxidation vollständig

und es wird sofort 10 mL konz. HCL zugegeben, um  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  komplex in Lösung zu halten. Anschliessend wurde erwärmt, bis eine klare Lösung resultiert.

Die Metalle wurden nach folgenden Methoden bestimmt:

Sn - photometrisch mit Pyridyl-3-fluoron

Fe - photometrisch mit 1,10-Phenathroliumchlorid

Co - photometrisch mit Nitroso-R-Salz

Die Infrarotspektren wurden mit einem Puls-Transformer (FT)-IR-1720 der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Die Ramanspektren wurden an einem Ramanov U-1000 der Firma Jobin Yvon gemessen.

Die NMR-Spektren in Lösung wurden an einem 200 MHz-Multikern-NMR-Spektrometer Gemini 200 der Fa. Varian, bzw. an einem 360 MHz-Multikern-Spektrometer AM360 der Fa. Bruker mittels Puls-Fourier-Transform Technik aufgenommen. Für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren diente das Lösungsmittel als Referenzsignal.

Die  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  und  $^{119}\text{Sn}$ -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren wurden am Industrial Research Laboratory, Department of Chemistry der Universität Durham, UK, mit einem Varian VXR 300 aufgenommen. Die  $^{13}\text{C}$ -Messungen erfolgten mit TMS (0 ppm) und Adamantan (38.4 ppm) als ersten bzw. zweiten externen Standart und wurden bei 75.4 MHz aufgenommen. Die  $^{15}\text{N}$ -Spektren wurden mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $\delta(\text{NO}_3^-)$  0 ppm) als externen Standart bei 30.4 MHz, während die  $^{119}\text{Sn}$ -Spektren ebenfalls unter der Verwendung zweier externer Standarts ( $\text{Me}_4\text{Sn}$ , 0 ppm;  $\text{Ph}_4\text{Sn}$ , -97.4 ppm) bei 111.9 MHz aufgenommen wurden.

Die DSC-Messung wurden an einem Mettler DSC 27 HP Wärmestromkalorimeter durchgeführt und die TG/DTA-Messungen mit einem Netzsch STA 409 System.

### 9.3. Röntgenografische Methoden

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden nach dem Debey-Scherre-Verfahren mit einem Philips X'PERT, Philips PW 1050 oder Bruker Advance D8 Diffraktometer unter Verwendung von  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung und eines Ni-Filters aufgenommen.

Für einen deutlicheren Vergleich wurden teilweise die Röntgenpulverdiffraktogramme mit dem Programm "PowderX" <sup>[61]</sup>, Cheng Dong, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, geglättet.

Die Simulation der Röntgenpulverdiffraktogrammen aus den Röntgenstrukturdaten erfolgte mit dem im Programmpaket CERIUS<sup>2</sup>, V4.0 <sup>[21]</sup> enthaltenen Modul Diffraction-Crystal <sup>[76]</sup>.

Die Aufnahme der Messdaten für die Röntgen-Einkristall-Strukturanalysen erfolgten nach der  $\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik auf Vierkreisdiffraktometern des Typs SYNTEX P2<sub>1</sub>, Siemens, Y290, Hilger & Watts oder axs Smart-CCD <sup>[79]</sup>, Siemens, Universität Magdeburg. Alle Messungen wurden mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Für Tieftemperatur-Messungen wurden geeignete Einkristalle in hochviskosem Öl, für Raumtemperaturmessungen in Lindemannkapillaren präpariert.

Zur Bestimmung der Struktur wurde das Programmpaket SHELXTL-PLUS V4.21, Siemens Analytical Instruments, Madison, Wisconsin, US, sowie die Programme SHELXL 93 (LINUX, VMS) <sup>[63]</sup> genutzt.

Die Zeichnung der Moleküle erfolgte im Fall der ORTEP-Plots mittels des Programmes XP (Bestandteil des Programmpaketes SHELXTL-PLUS). Die anderen Zeichnungen wurden mit CERIUS<sup>2</sup> V4.0 angefertigt. Die Ermittlung der diversen Abstände und Winkel erfolgte unter Verwendung des Programmes PLATON <sup>[64]</sup>, aber auch mit der entsprechenden Funktion von CERIUS<sup>2</sup> V4.0.

### 9.4. Präparativer Teil

Die Darstellung der Koordinationsverbindungen des Typs  $[(E_3Sn)_3M(CN)_6]$  mit E = Me, Et und M = Fe, Co, Ir, die Verbindung  $[(Me_3Sn)_2Ni(CN)_4]$  und Verbindungen des Typs  $[(Me_2Sn(CH_2)_3SnMe_2)_xM(CN)_6]$  mit x = 1.5, M = Co und x = 2, M = Fe erfolgte nach den bekannten Methoden <sup>[11, 12, 18]</sup>. Modifizierungen werden explizit erwähnt.

Allgemeine Darstellung der behandelten Verbindungen

**Remodeling / Insertion**

Die entsprechende Koodinationsverbindung wurde in einer wässrigen Lösung des Tetraalkylammoniumsalzes suspendiert und während 1 Tages behandelt. Das schwerlösliche Produkt wurde abfiltriert, 3 mal mit destilliertem Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Co-Fällung**

Die wässrige Lösung des Reaktionsgemisches aus Cyanometallat und Tetraalkylammoniumsalz wurde mit der wässrigen Lösung des entsprechenden Spacers  $E_3SnCl$  ( $E = Me, Et$ ) bzw.  $\{\mu-(CH_2)_3(Me_2SnBr)_2\}$  versetzt und 1 Tag lang gerührt. Das schwerlösliche Produkt wurde abfiltriert, 3 mal mit destilliertem Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**[(*n*Pr<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O] (6) Remodeling**

Einwaagen: 500 mg (0.711 mmol) [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Co(CN)<sub>6</sub>], 180 mg (0.811 mmol) *n*Pr<sub>4</sub>NCl

Ausbeute: 450 mg (90.0 %) Zersetzung: 300° C unter Blaufärbung

Elementaranalyse: C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>CoSn<sub>2</sub> (765.06)

%	N	C	H	O
theor.	12.82	37.68	6.59	4.18
exp.	12.73	37.45	6.43	4.23

IR:  $\nu_{CN}$ : 2125, 2136 cm<sup>-1</sup>  $\nu_{SnC}$ : 553 cm<sup>-1</sup>

Raman:  $\nu_{CN}$ : 2148, 2157, 2173 cm<sup>-1</sup>

**[(*n*Pr<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O] (7) Co-Fällung**

Einwaagen: 217 mg (0.653 mmol) K<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>], 144 mg (0.650 mmol) *n*Pr<sub>4</sub>NCl

260 mg (0.652 mmol) Me<sub>3</sub>SnCl

Ausbeute: 450 mg (90.0 %) Zersetzung: 300° C unter Blaufärbung

Elementaranalyse: C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>CoSn<sub>2</sub> (765.06)

## 9. Experimenteller Teil

%	N	C	H	O
theor.	12.82	37.68	6.59	4.18
exp.	12.73	37.45	6.43	4.23

IR:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2137, 2147, 2158, 2174  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_{\text{SnC}}$ : 555  $\text{cm}^{-1}$

Raman:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2149, 2160, 2175  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ , pH = 9,  $\delta$  in ppm): exemplarisch für **6** und **7**

$\delta = 0.59$  (s, 18 H,  $\text{Me}_3\text{Sn}$ ,  $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ : 65 Hz), 0.94 (t, 12 H,  $\gamma\text{-Me}$ ), 1.70 (m, 8 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ),  
3.16 (m, 8 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ )

### **$[(n\text{Pen}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (**8**) Remodeling**

Einwaagen: 300 mg (0.426 mmol)  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 242.1 mg (0.639 mmol)  
 $n\text{Pen}_4\text{NBr}$

Ausbeute: 250 mg (83.3 %)                      Zersetzung: 172-180° C unter Blaufärbung  
300° C schwarz.

Elementaranalyse:  $\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{N}_7\text{O}_{0.5}\text{FeSn}_2$  (847.13)

%	N	C	H	O
theor.	11.57	45.37	7.50	0.94
exp.	11.44	45.22	7.18	0.36

IR:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2130  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_{\text{SnC}}$ : 553  $\text{cm}^{-1}$

### **$[(n\text{Pen}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6]\cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (**9**) Remodeling**

Einwaagen: 300 mg (0.425 mmol)  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$ , 160.72 mg (0.425 mmol)  
 $n\text{Pen}_4\text{NBr}$

Ausbeute: 260 mg (86.6 %)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{N}_7\text{O}_{0.5}\text{CoSn}_2$  (850.21)

%	N	C	H	O
theor.	11.53	45.21	7.47	0.94
exp.	11.59	44.88	7.32	0.70

## 9. Experimenteller Teil

---

IR:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2144  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_{\text{SnC}}$ : 554  $\text{cm}^{-1}$

Raman:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2137, 2155, 2175  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ , pH = 9,  $\delta$  in ppm): exemplarisch für **8**, **9** und **9a**

$\delta$  = 0.43 (s, 18 H,  $\text{Me}_3\text{Sn}$ ,  $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ : 65 Hz), 0.94 (t, 12 H,  $\epsilon$ -Me) 1.38 (m, 16 H,  $\delta$ - $\text{CH}_2$ ,  $\gamma$ - $\text{CH}_2$ ), 1.71 (m, 8 H,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 3.23 (m, 8 H,  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ )

### **$[(n\text{Pen}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ (**9a**) Co-Fällung**

Einwaagen: 116 mg (0.349 mmol)  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , 132.1 mg (0.349 mmol)  $n\text{Pen}_4\text{NBr}$ ,  
132.1 mg (0.349 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$

Ausbeute: 100 mg (86.2 %)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{N}_7\text{O}_{0.5}\text{CoSn}_2$  (850.21)

%	N	C	H	O
theor.	12.82	37.68	6.59	4.18
exp.	12.73	37.45	6.43	4.23

IR:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2144  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_{\text{SnC}}$ : 554  $\text{cm}^{-1}$

Raman:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2155, 2174  $\text{cm}^{-1}$

### **$[(n\text{Pr}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ir}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ (**13**) Remodeling**

Einwaagen: 97 mg (0.116 mmol)  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Ir}(\text{CN})_6]$ , 26 mg (0.117 mmol)  $n\text{Pr}_4\text{NCl}$

Ausbeute: 50 mg (48 %) Zersetzung:  $\geq 305^\circ\text{C}$  (gelber Schaum)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{N}_7\text{O}_2\text{IrSn}_2$  (898.26)

%	N	C	H
theor.	10.91	32.09	5.61
exp.	10.66	31.77	5.56

IR:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2138, 2147  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_{\text{SnC}}$ : 553  $\text{cm}^{-1}$

Raman:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2155, 2184  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ , pH = 9,  $\delta$  in ppm):

$\delta$  = 0.38 (s, 18 H,  $\text{Me}_3\text{Sn}$ ,  $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ : 66 Hz), 0.94 (t, 12 H,  $\gamma$ -Me), 1.67 (m, 8 H,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ),  
3.20 (m, 8 H,  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ )

**[(*n*Bu<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Ir(CN)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O] (14) Remodeling**

Einwaagen: 91 mg (0.108 mmol) [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Ir(CN)<sub>6</sub>], 35 mg (0.109 mmol) *n*Bu<sub>4</sub>NBr

Ausbeute: 57 mg (56.4 %)

Elementaranalyse: C<sub>28</sub>H<sub>56</sub>N<sub>7</sub>OIrSn<sub>2</sub> (935.93)

%	N	C	H
theor.	10.47	35.92	6.03
exp.	10.18	35.14	6.21

IR:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2142 cm<sup>-1</sup>  $\nu_{\text{SnC}}$ : 555 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, D<sub>2</sub>O/NaOD, pH = 9,  $\delta$  in ppm):

$\delta$  = 0.38 (s, 18 H, Me<sub>3</sub>Sn, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H): 65 Hz), 0.94 (t, 12 H,  $\delta$ -Me), 1.33 (m, 8 H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>),  
1.65 (m, 8 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.20 (m, 8 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>)

**Darstellung von Tetrapropylphosphonium <sup>[65]</sup>**

Eine Reaktionsmischung aus 5 g (31.20 mmol) Tripropylphosphin, 3 mL (32.93 mmol) 1-Brompropan und 50 mL Toluol wurde für 3-4 Tage bei 130° C im Autoklaven erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt abfiltriert, 3 mal mit Toluol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 8.2 g (88 %) C<sub>9</sub>H<sub>28</sub>BrP (283.23)

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, D<sub>2</sub>O,  $\delta$  in ppm):

$\delta$  = 0.94 (t, 12 H,  $\gamma$ -Me), 1.49 (m, 8 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.02 (m, 8 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (200 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 32.29 ppm

**[(*n*Pr<sub>4</sub>P)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O] (15) Remodeling**

Einwaagen: 300 mg (0.4 mmol) [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Co(CN)<sub>6</sub>], 120 mg (0.4 mmol) *n*Pr<sub>4</sub>PBr

Ausbeute: 150 mg (ca. 50 %) Zersetzung: 255° C unter Blaufärbung  
330° C schwarz.

Elementaranalyse: C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>PCoSn<sub>2</sub> (781.99)

## 9. Experimenteller Teil

%	N	C	H	O	P	Co	Sn
theor.	10.74	36.86	6.44	4.09	3.96	7.54	30.35
exp.	10.62	36.52	6.22	3.60	3.68	7.43	31.42

IR:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2139, 2152  $\text{cm}^{-1}$        $\nu_{\text{SnC}}$ : 552  $\text{cm}^{-1}$

Raman:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2140, 2153, 2172  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ , pH = 9,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.09$  (s, 18 H,  $\text{Me}_3\text{Sn}$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ : 62 Hz), 0.94 (t, 12 H,  $\gamma\text{-Me}$ ), 1.48 (m, 8 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ),  
2.02 (m, 8 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ).

### **$[(n\text{Pr}_4\text{P})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ (16) Co-Fällung**

Einwaagen: 217 mg (0.653 mmol)  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , 185 mg (0.653 mmol)  $n\text{Pr}_4\text{PBr}$   
260 mg (0.652 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$

Ausbeute: 420 mg (84 %)      Zersetzung: 290° C unter Blaufärbung  
330° C schwarz

Elementaranalyse:  $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}_2\text{PCoSn}_2$  (781.99)

%	N	C	H	O	P	Co	Sn
theor.	10.74	36.62	6.44	4.09	3.96	7.54	30.33
exp.	10.64	36.61	6.21	3.59	3.68	7.43	30.42

IR:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2136, 2144, 2156, 2171  $\text{cm}^{-1}$        $\nu_{\text{SnC}}$ : 555  $\text{cm}^{-1}$

Raman:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2143, 2146, 2156, 2172  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ , pH = 9,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.06$  (s, 18 H,  $\text{Me}_3\text{Sn}$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ : 62 Hz), 0.94 (t, 12 H,  $\gamma\text{-Me}$ ), 1.60 (m, 8 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ),  
2.02 (m, 8 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ )

### **$[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Cu}_2(\text{CN})_4]$ (17) Co-Fällung**

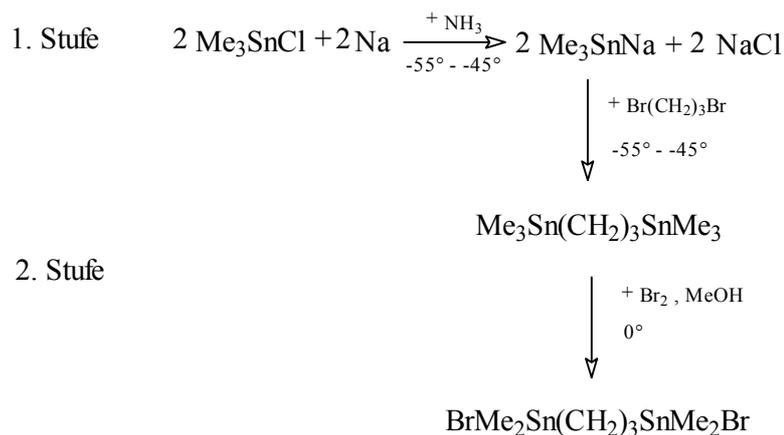
Einwaagen: 450 mg (5.024 mmol)  $\text{CuCN}$ ,      1.34 g (4.991 mmol)  $n\text{Bu}_4\text{NCN}$   
500 mg (2.512 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$

Ausbeute: 800 mg (90.0 %)

IR:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2112  $\text{cm}^{-1}$        $\nu_{\text{SnC}}$ : 551  $\text{cm}^{-1}$

Raman:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2131, 2170  $\text{cm}^{-1}$

### Darstellung von $(\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_2)\text{Br}_2$ (21)



#### 1. Stufe

##### Durchführung <sup>[18]</sup>

25.0 g (125.7 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  werden in 50 mL abs. Pentan gelöst und bei  $-80^\circ\text{C}$  ca. 120 mL  $\text{NH}_3$  einkondensiert. Die Reaktionsmischung lässt man auf  $-55^\circ$  bis  $-45^\circ\text{C}$  sich erwärmen und gibt zu dieser unter kräftigen Rühren im  $\text{N}_2$ -Gegenstrom 6.7 g (289.4 mmol) kleingeschnittenes Natrium. Das Natrium löst sich unter Blaufärbung der Lösung. Anschliessend wird durch ein Septum vorsichtig 7 mL (68.6 mmol) 1,3-Dibrompropan zugetropft. Das flüssige  $\text{NH}_3$  wird über Nacht abgedampft und der gelbliche Rückstand mit 100 mL Pentan und 300 mL Wasser extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, das Pentan abdestilliert und der flüssige Rückstand 10 min mit einer Mischung aus 1 mL 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 50 mL Aceton behandelt. Sofort anschliessend wird die Lösung mit 100 mL Pentan versetzt und zweimal mit 200 mL dest. Wasser gewaschen. Die org. Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und eingengt. Das Produkt wird als farblose Flüssigkeit isoliert.

Ausbeute: 14.2 g (53 % d. Theorie)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.04$  (s, 18 H,  $\text{Me}_3\text{Sn}$ ,  $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ : 51 Hz), 0.85 (t, 4 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.72 (q, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ).

**2. Stufe**

2 g (4.0 mmol) 1,3-Bis-(trimethylzinn)-propan werden in ca. 30 mL Methanol gelöst und bei 0° C unter Lichtausschluss mit 0.21 mL Br<sub>2</sub> (4.099 mmol) in 20 mL Methanol tropfenweise versetzt. Nach 1 Stunde rühren wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt.

Es wird ein hellbraunes Produkt erhalten.  $C_7H_{18}Br_2Sn_2$  (499.78)

Ausbeute: 10.9 g (100 % d. Theorie) Smp.: 63-65°C [74]

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):

δ = 0.73 (s, 12 H, Me<sub>2</sub>Sn, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H): 54 Hz), 1.42 (t, 4 H, α-CH<sub>2</sub>), 2.04 (q, 2 H, β-CH<sub>2</sub>)

**[(Me<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>·2 (H<sub>2</sub>O·2,2'-Bipyridin)] (22)**

In einer kleinen Menge von kochendem Benzol werden 500 mg (1.00 mmol) (Me<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub> und 312.38 mg (2.0 mmol) 2,2'-Bipyridin gelöst. Diese Reaktionsmischung wird mit CCl<sub>4</sub> bis zu ersten Trübung versetzt. Das Produkt wird nach dem langsamen Abdampfen der Lösungsmittel erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm):

δ = 0.71 (s, 12 H, Me<sub>2</sub>Sn, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H): 52 Hz), 1.41 (t, 4 H, α-CH<sub>2</sub>), 2.04 (q, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 7.34 (m, 4 H), 7.68 (t, 4 H), 8.40 (s, 2 H), 8.44 (s, 2 H), 8.73 (d, 4 H)

**[(*n*Pen<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>(μ-OH)Ni(CN)<sub>4</sub>] (26) Remodeling**

Einwaagen: 100 mg (0.204 mmol) [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>], 154.4 mg (0.408 mmol) *n*Pen<sub>4</sub>NBr

Ausbeute: kein Bulkmaterial

Elementaranalyse: C<sub>30</sub>H<sub>63</sub>N<sub>5</sub>ONiSn<sub>2</sub> (805.94)

%	N	C	H
theor.	8.68	44.71	7.82
exp.	n. best.	n. best.	n. best.

IR:  $\nu_{CN}$ : 2125, 2147 cm<sup>-1</sup>  $\nu_{SnC}$ : 552 cm<sup>-1</sup>

**[(*n*Bu<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)Ni(CN)<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O] (31) Remodeling**

Einwaagen: 100 mg (0.204 mmol) [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>], 66 mg (0.205 mmol) *n*Bu<sub>4</sub>NBr

Ausbeute: 95 mg (ca. 80 %)

Elementaranalyse: C<sub>23</sub>H<sub>47</sub>N<sub>5</sub>ONiSn (586.62)

%	N	C	H	O	Ni	Sn
Theor.	11.92	47.00	8.07	2.72	9.87	20.42
exp.	11.95	46.70	8.05	2.68	9.95	19.26

IR:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2129, 2134, 2145, 2155 cm<sup>-1</sup>  $\nu_{\text{SnC}}$ : 557 cm<sup>-1</sup>

Raman:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2149, 2156 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, D<sub>2</sub>O/NaOD, pH = 9,  $\delta$  in ppm):

$\delta$  = 0.38 (s, 9 H, Me<sub>3</sub>Sn, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H): 65 Hz), 0.94 (t, 12 H,  $\delta$ -Me), 1.37 (m, 8 H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>),  
1.65 (m, 8 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.20 (m, 8 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>)

**[(*n*Pen<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)Ni(CN)<sub>4</sub>] (32) Co-Fällung**

Einwaagen: 197.1 mg (0.818 mmol) K<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>], 309.7 mg (0.818 mmol) *n*Pen<sub>4</sub>NBr  
163.0 mg (0.818 mmol) Me<sub>3</sub>SnCl

Ausbeute: 400 mg (78 %)

Elementaranalyse: C<sub>27</sub>H<sub>53</sub>N<sub>5</sub>NiSn (626.69)

%	N	C	H
theor.	11.21	51.91	8.48
exp.	10.54	51.15	8.53

IR:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2130, 2148, 2160 cm<sup>-1</sup>  $\nu_{\text{SnC}}$ : 554 cm<sup>-1</sup>

**[(*n*Pr<sub>4</sub>N)(Me<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>)Co(CN)<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O] (36) Remodeling**

Einwaagen: 100 mg (0.138 mmol) [(Me<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>)<sub>1.5</sub>Co(CN)<sub>6</sub>], 30.61 mg (0.138 mmol) *n*Pr<sub>4</sub>NCl

Ausbeute: 80 mg (75 %)

Elementaranalyse: C<sub>25</sub>H<sub>50</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>CoSn<sub>2</sub> (776.58)

## 9. Experimenteller Teil

---

%	N	C	H
theor.	12.62	38.66	6.44
exp.	12.25	37.40	6.25

IR:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2139, 2145  $\text{cm}^{-1}$        $\nu_{\text{SnC}}$ : 553  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ , pH = 9,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.36$  (s, 12 H,  $\text{Me}_2\text{Sn}$ ,  $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ : 62 Hz), 1.19 (t, 4 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 2.07 (q, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ )

$n\text{Pr}_4\text{N}$ :  $\delta = 0.94$  (t, 12 H,  $\gamma\text{-Me}$ ), 1.69 (m, 8 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 3.16 (m, 8 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ )

### **$[(n\text{Pr}_4\text{N})(\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_2)\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ (36) Co-Fällung**

Einwaagen: 89.7 mg (0.27 mmol)  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , 59.87 mg (0.27 mmol)  $n\text{Pr}_4\text{NCl}$

134.95 mg (0.27 mmol)  $(\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_2)\text{Br}_2$

Ausbeute: 200 mg (95.4 %)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{N}_7\text{O}_2\text{CoSn}_2$  (776.58)      siehe oben.

IR:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2139, 2145  $\text{cm}^{-1}$        $\nu_{\text{SnC}}$ : 553  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ , pH = 9): siehe oben.

### **$[(n\text{Bu}_4\text{N})_{0.5}(\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_2)_{1.25}\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (37) Remodeling**

Weitere experimentelle Daten unter <sup>[18]</sup>.

Hier werden nur die verbesserten Daten aufgeführt.

Elementaranalyse:  $\text{C}_{22.75}\text{H}_{42.5}\text{N}_{6.5}\text{OCoSn}_{2.5}$  (778.42)

%	N	C	H	O	Co	Sn
theor.	11.69	35.10	5.46	2.05	7.57	38.10
exp.	10.64	35.7	5.68	1.89	6.34	43.57

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ , pH = 9,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.36$  (s, 12 H,  $\text{Me}_2\text{Sn}$ ,  $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ : 52 Hz), 1.19 (t, 4 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.95 (q, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ )

$n\text{Bu}_4\text{N}$ :  $\delta = 0.94$  (t, 6 H,  $\delta\text{-Me}$ ), 1.34 (m, 4 H,  $\gamma\text{-CH}_2$ ), 1.64 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 3.19 (m, 4 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ )

**[(*n*Bu<sub>4</sub>N)(Me<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>)Co(CN)<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O] (38) Co-Fällung**

Einwaagen: 73.09 mg (0.22 mmol) K<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>], 61.1 mg (0.22 mmol) *n*Bu<sub>4</sub>NCl  
 117.2 mg (0.234 mmol) (Me<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>

Ausbeute: 170 mg (ca. 93 %) Zersetzung: 300° C hellblau  
 340° C dunkelblau

C<sub>29</sub>H<sub>58</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>CoSn<sub>2</sub> (832.68)

IR:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2136 cm<sup>-1</sup>  $\nu_{\text{SnC}}$ : 553 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, D<sub>2</sub>O/NaOD, pH = 9,  $\delta$  in ppm):

$\delta$  = 0.37 (s, 12 H, Me<sub>2</sub>Sn, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H): 52 Hz), 1.20 (t, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.99 (q, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>)  
*n*Bu<sub>4</sub>N:  $\delta$  = 0.94 (t, 12 H,  $\delta$ -Me), 1.35 (m, 8 H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.65 (m, 8 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.20 (m, 8 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>)

**[(*n*Pen<sub>4</sub>N)<sub>0.625</sub>(Me<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>)<sub>1.18</sub>Co(CN)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O (39) Co-Fällung**

Einwaagen: 73.09 mg (0.22 mmol) K<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>], 88.7 mg (0.208 mmol) *n*Pen<sub>4</sub>NI  
 117.2 mg (0.234 mmol) (Me<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>

Ausbeute: 170 mg (94 %)

Elementaranalyse: C<sub>26.9</sub>H<sub>51.6</sub>N<sub>6.625</sub>OCoSn<sub>2.236</sub> (823.76)

%	N	C	H
theor.	11.26	39.22	6.26
exp.	10.55	38.65	6.18

IR:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2144 cm<sup>-1</sup>  $\nu_{\text{SnC}}$ : 552 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, D<sub>2</sub>O/NaOD, pH = 9,  $\delta$  in ppm):

$\delta$  = 0.41 (s, 12 H, Me<sub>2</sub>Sn, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H): 62 Hz), 1.38 (t, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.03 (q, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>)  
*n*Pen<sub>4</sub>N:  $\delta$  = 0.94 (t, 7.5 H,  $\epsilon$ -Me), 1.24 (m, 5 H,  $\delta$ -CH<sub>2</sub>), 1.38 (m, 5 H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.71 (m, 5 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.24 (m, 5 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>)

**[(Me<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O] (41) Fällung**

Einwaagen: 120 mg (0.324 mmol) K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (N<sup>15</sup>, 98 %), 171.23 mg (0.465 mmol)  
 K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 784.13 mg (1.57 mmol) (Me<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>

## 9. Experimenteller Teil

---

Modifikation: Das Produkt wurde für 1 d in wässrigen CH<sub>3</sub>CN (1:9 H<sub>2</sub>O zu CH<sub>3</sub>CN) digeriert, filtriert, 3 x mit H<sub>2</sub>O gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 700 mg (97.6 %)

Elementaranalyse: C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>OFeSn<sub>4</sub> (909.22)

%	N	C	H	O
theor.	9.24	26.41	4.18	1.75
exp.	9.06	26.11	4.28	1.22

IR:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2049, 2032 cm<sup>-1</sup>       $\nu_{\text{SnC}}$ : 551 cm<sup>-1</sup>

Raman:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2063, 2099, 2135, 2142, 2161 cm<sup>-1</sup>

### [(Et<sub>4</sub>N)(Me<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>)<sub>1.5</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] (42) Co-Fällung

Einwaagen: 147.45 mg (0.30 mmol) K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], 55.2 mg (0.30 mmol) Et<sub>4</sub>NCl·H<sub>2</sub>O  
300 mg (0.60 mmol) (Me<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>

Ausbeute: 250 mg (98 %)      Zersetzung: 280° C

Elementaranalyse: C<sub>24.5</sub>H<sub>47</sub>N<sub>7</sub>FeSn<sub>3</sub> (850.21)

%	N	C	H
theor.	10.91	32.09	5.61
exp.	10.66	31.77	5.56

IR:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2052 cm<sup>-1</sup>       $\nu_{\text{SnC}}$ : 548 cm<sup>-1</sup>

Raman:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2080, 2123 cm<sup>-1</sup>       $\nu_{\text{SnC}}$ : 526 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, D<sub>2</sub>O/NaOD, pH = 9,  $\delta$  in ppm):

$\delta$  = 0.06 (s, 18 H, Me<sub>2</sub>Sn, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H): 60 Hz), 0.94 (m, 6 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.67 (q, 3 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>)

Et<sub>4</sub>N:  $\delta$  = 0.94 (m, 12 H,  $\beta$ -CH<sub>3</sub>), 2.95 (m, 8 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>)

### [(Et<sub>4</sub>N)Cl(Me<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] (44) Insertion

Einwaagen: 300 mg (0.337 mmol) [(Me<sub>2</sub>Sn(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>], 61.9 mg (0.337 mmol) Et<sub>4</sub>NCl

Ausbeute: 350 mg (98.3 %)      Zersetzung: 300° C unter Graufärbung

Elementaranalyse: C<sub>28</sub>H<sub>56</sub>N<sub>7</sub>ClFeSn<sub>4</sub> (1056.94)

## 9. Experimenteller Teil

---

%	N	C	H
theor.	9.28	31.82	5.34
exp.	10.85	32.29	5.20

IR:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2049  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_{\text{SnC}}$ : 549  $\text{cm}^{-1}$

Raman:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2081, 2126  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_{\text{SnC}}$ : 532, 546  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ , pH = 9,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.07$  (s, 24 H,  $\text{Me}_2\text{Sn}$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ : 62 Hz), 0.94 (m, 8 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.67 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ )

$\text{Et}_4\text{N}$ :  $\delta = 0.94$  (m, 12 H,  $\beta\text{-CH}_3$ ), 2.95 (m, 8 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ )

### **$[(\text{Et}_4\text{N})\text{Br}(\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_2)_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (47) Insertion**

Einwaagen: 200 mg (0.224 mmol)  $[(\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_2)_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 47.07 mg (0.224 mmol)  $\text{Et}_4\text{NCl}$

Ausbeute: 240 mg (97.3 %) Zersetzung: 300° C unter Graufärbung

Elementaranalyse:  $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{N}_7\text{BrFeSn}_4$  (1100.86)

%	N	C	H
theor.	8.90	30.54	5.09
exp.	10.92	31.68	4.96

IR:  $\nu_{\text{CN}}$ : 2048  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_{\text{SnC}}$ : 549  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ , pH = 9,  $\delta$  in ppm):

$\delta = 0.07$  (s, 24 H,  $\text{Me}_2\text{Sn}$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ : 62 Hz), 0.94 (m, 8 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.67 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ )

$\text{Et}_4\text{N}$ :  $\delta = 0.94$  (m, 12 H,  $\beta\text{-CH}_3$ ), 2.95 (m, 8 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ )

### 9.5. Entsorgung

Reste organischer Substanzen oder Lösungsmittelreste wurden in die entsprechenden Sammelbehälter für brennbare bzw. halogenierte Lösungsmittel entsorgt.

Die festen Zinnorganyle und Koordinationspolymere wurden gesammelt und als feste, cyanidhaltige Metallsalzmischung entsorgt.

Die flüssigen Zinnorganyle wurden in konz. KOH-Lösung gelöst und nach Zugabe von 30 %iger  $\text{H}_2\text{O}_2$  vorsichtig für 1 h erhitzt. Dabei wurden all eventuell freien Cyanide zu ungiftigeren Cyanaten oxidiert. Diese Suspension wurde bis fast zur Trockne eingedampft, vorsichtig in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgenommen und das restliche Wasser verdampft. Der abgekühlten Lösung wurden mehrere mL 100%iger  $\text{HNO}_3$  zugefügt und anschliessend solange erhitzt, bis keine nitrosen Gase mehr entstanden. Falls keine klare Lösung entstanden war, wurden wieder einige mL 100%iger  $\text{HNO}_3$  zugefügt und erhitzt. Dieser Vorgang wurde sooft wiederholt, bis eine klare Lösung resultierte. Diese Lösung wurde mit Wasser auf das vierfache Volumen verdünnt und in das Sammelgebilde für saure Schwermetallabfälle gegeben.

## 9.6. Gefahrenhinweise

Chemikalie	Gef.-Symbol	R-Sätze	S-Sätze
1-Brompropan $C_3H_7Br$	Xn	10-20	9-24
1,3-Dibrompropan $C_3H_6Br_2$	Xn, N	10-22-38-52/53	25-61
2,2'-Bipyridin $C_{10}H_8N_2$	Xn	21/22	22-36/37
Acetonitril $CH_3CN$	T, F	11-23/24/25	16-27-45
Ammoniak $H_3N$	T, N	10-23-34-50	9-16-26-36/37/39-45-61
Benzol $C_6H_6$	F, T	45-11-E48/23/24/25	53-45
Brom $Br_2$	$T^+$ , C, N	26-35-50	7/9-26-45-61
Diethylether $C_4H_{10}O$	$F^{+*}$ , Xn	12-19-22-66-67	9-16-29-33
Kaliumhexacyanocobaltat $C_6N_6CoK_3$	--	23/24/25	45-26-22-36/37/39
Kaliumhexacyanoferrat(II)-3-hydrat $C_6N_6FeK_4 \cdot 3 H_2O$	--	52/53	50.1-61
Kaliumhexacyanoferrat(III) $C_6N_6FeK_3$	--	--	--
Methanol $CH_3OH$	F, T	11-23/24/25-39/23/24/25	7-16-36/37-45
Natrium	C, F	14/15-34	5.3-8-43.7-45
Tetrabutylammoniumchlorid $C_{16}H_{36}ClN$	Xi	36/37/38	26-36
Tetrachlorkohlenstoff $CCl_4$	T, N	23/24/25-40-48/23-52/53-59	23.2-36/37-45-59-61

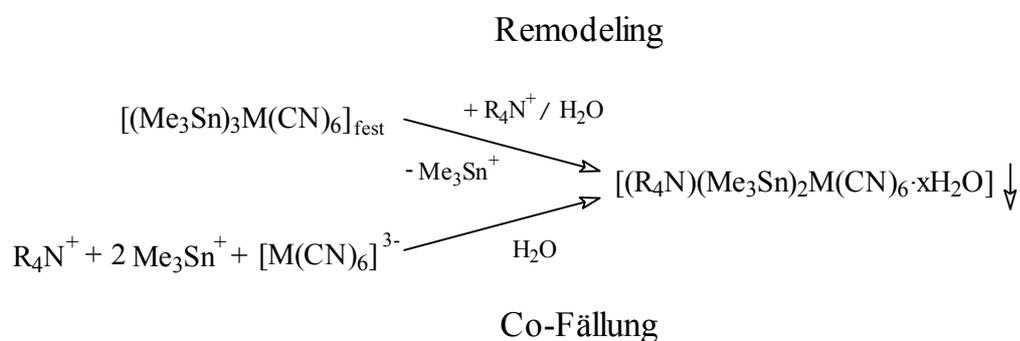
## 9. Experimenteller Teil

Chemikalie.	Gef.-Symbol	R-Sätze	S-Sätze
Tetraethylammoniumbromid C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> BrN	Xn	22-36/37/38	26-36
Tetraethylammoniumchlorid C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> ClN	Xn	22-36/37/38	26-36
Tetrahexylammoniumbromid C <sub>24</sub> H <sub>52</sub> BrN	Xi	36/37/38	26-36
Tetramethylammoniumchlorid C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> ClN	T	21-25	36/37-45
Tetrapentylammoniumbromid C <sub>20</sub> H <sub>44</sub> BrN	Xi	36/37/38	26-36
Tetrapropylammoniumchlorid C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> ClN	Xi	36/37/38	26-36
Toluol C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Xn, F	11-20	16-25-29-33
Triethylzinnchlorid C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> ClSn	T <sup>+</sup>	26/27/28	26-27-28.1-45
Trimethylzinnchlorid C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> ClSn	T <sup>+</sup>	26/27/28-34	26-27-28.1-45
Tripropylphosphin C <sub>9</sub> H <sub>27</sub> P	C	34	26-36/37/39-45

## 10. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Wirkung von Tetraalkylammonium-Kationen auf *super*-Berlinerblau-Derivate unter dem Aspekt eines strukturdirigierenden Einflusses. Unter *super*-Berlinerblau-Derivaten werden Koordinationsverbindungen des Typs  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_x\text{M}(\text{CN})_6]$  ( $x = 3, 4$ ;  $\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{III}}, \text{Ir}^{\text{III}}$ ) verstanden.

Hierzu wurden die dreidimensional vernetzten Koordinationsverbindungen  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{M}(\text{CN})_6]$  mit  $\text{M} = \text{Co}$  (**5**),  $\text{Fe}$  (**3**) jeweils in Remodeling- bzw. Co-Fällungsreaktionen mit  $\text{R}_4\text{N}$ -Kationen ( $\text{R} = \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}, n\text{Pen}, n\text{Hex}$ ) umgesetzt.



In Abhängigkeit der Größe des Alkylrestes und somit der Abnahme der hydrophilen Eigenschaften resultierten Wirt-Gast-Verbindungen von unterschiedlicher Struktur und wechselndem  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt. Während das  $\text{Et}_4\text{N}$ -Kation keinen positiven oder negativen Einfluss auf die Bildung von  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{M}(\text{CN})_6]$  hat, wurde mit der Verlängerung des Alkylrestes zum  $n\text{Pr}$  ein sehr deutlicher Einfluss erkennbar. Als alternatives Produkt wurde  $[(n\text{Pr}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{M}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$  (**6** bzw. **7**) erhalten, welches aber in Abhängigkeit des Synthesewegs zwei isomere Modifikationen aufweist. Beide Modifikationen bestehen aus anionischen  $[(\text{Me}_3\text{SnOH}_2)_2\text{M}(\text{CN})_6]$ -Bausteinen, welche nur durch elektrostatische und Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind und durch  $\text{C-H}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkungen zwischen den nicht fehlgeordneten  $n\text{Pr}_4\text{N}$ -Kationen und den terminalen N-Atomen stabilisiert werden. Die dabei registrierten kürzesten  $\text{E-H}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkungen ( $\text{E} = \text{O}$  bzw.  $\text{N}$ ) betragen für  $d(\text{O}\cdots\text{N}) = 268$  pm und für  $d(\text{C}\cdots\text{N}) = 313\text{-}337$  pm. Der wesentliche Unterschied zwischen den Modifikationen liegt in der Anordnung der  $\text{Me}_3\text{SnOH}_2$ -Fragmente. Aus der Remodeling-Umsetzung resultiert eine *cis*-Anordnung der  $\text{Me}_3\text{SnOH}_2$ -Fragmente am Hexacyanometallat (*cis*-Isomer), während aus der Co-Fällung eine *trans*-Anordnung (*trans*-Isomer) erhalten wird (Abbildung 10.1). Die Strukturen der Isomeren wurden mittels

Röntgenstrukturanalyse bestimmt und über einen Vergleich mit dem jeweiligen experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramm bestätigt.

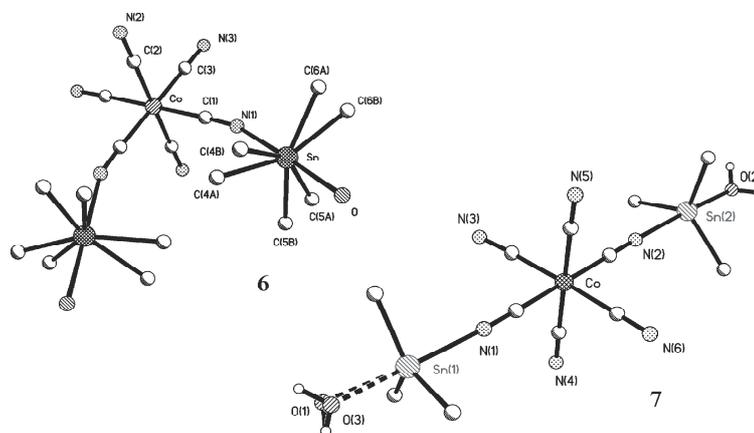


Abbildung 10.1: ORTEP-Plots der  $[(\text{Me}_3\text{SnOH}_2)_2\text{M}(\text{CN})_6]$ -Bausteinen vom cis-Isomer **6** und dem trans-Isomer **7**.

Der strukturdirigierende Einfluss der  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kationen führt zu dem Wirt-Gast-System  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{M}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  (**4** [14, 16, 25, 67] bzw. **4a**), welches entgegen den Strukturvorstellungen vorheriger Veröffentlichungen [14, 16, 25, 67] unabhängig vom Syntheseweg ein zweidimensionales,  $\beta$ -Faltblatt-ähnliches Netzwerk bildet. Zwischen den Ebenen ordnen sich die Gäste an und verbinden diese über E-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen (E = O bzw. N) mit kürzesten Abständen von  $d(\text{O}\cdots\text{N})$  ca. 270 pm und  $d(\text{C}\cdots\text{N})$  ca. 317 pm. Das größte der auf  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{M}(\text{CN})_6]$  wirksamen  $\text{R}_4\text{N}$ -Kationen enthält  $\text{R} = n\text{Pen}$ . Dessen besonders hydrophobe Natur spiegelt sich deutlich in der Struktur von  $[(n\text{Pen}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**8** bzw. **9**) wider. Die Wirt-Gast-Verbindung **8** bzw. **9** bilden auch unabhängig vom Syntheseweg ein anionisches, dreidimensionales Netzwerk (verbunden nur über N-Sn-N-Brücken) mit Hohlräumen in der Größe von  $2 \text{ nm}^3$ , in denen sich zwei  $n\text{Pen}_4\text{N}$ -Kationen und ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül befinden. Die nicht fehlgeordneten Gäste zeigen eine große Anzahl an E-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen (E = O bzw. N) zum Netzwerk mit kürzesten Abständen von  $d(\text{O}\cdots\text{N})$  ca. 298 pm und  $d(\text{C}\cdots\text{N})$  ca. 333 pm.

Die Wirt-Gast-Verbindungen **4a**, **6**, **7** und **9** wurden auch mittels DSC oder TG/DTA untersucht. Entsprechend den Ergebnissen von  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$  (**5**) wurden die Verbindungen in  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  und  $\text{SnO}_2$  überführt.<sup>[27]</sup>

Die Koordinationsverbindungen des Typs  $[(\text{Et}_3\text{Sn})_3\text{M}(\text{CN})_6]$  mit  $\text{M} = \text{Co}$  (**10**),  $\text{Ir}$  (**12**) dagegen zeigten sich inert gegenüber dem strukturdirigierenden Einfluss der  $\text{R}_4\text{N}$ -Kationen ( $\text{R} = \text{Me}$  bis  $n\text{Pen}$ ). Es wurde unabhängig von der Darstellungsart (d.h. Remodeling oder Co-Fällung) nur die Verbindung  $[(\text{Et}_3\text{Sn})_3\text{M}(\text{CN})_6]$  (**10** bzw. **12**) erhalten.

Auch zeigte der Wechsel zum schwereren Homologen  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Ir}(\text{CN})_6]$  (**11**) eine Wirkung auf den strukturdirigierenden Einfluss der  $\text{R}_4\text{N}$ -Kationen mit  $\text{R} = n\text{Pr}$ ,  $n\text{Bu}$ . Während in der Remodeling-Umsetzung von **11** mit  $n\text{Pr}_4\text{N}$ -Kationen das zu **6** homologe cis-Isomer  $[(n\text{Pr}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ir}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$  (**13**) erhalten wurde, so zeigte das zwar stöchiometrisch zu **4** ähnliche  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ir}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  (**14**) keine Ähnlichkeit in der Struktur mehr. Die Wirt-Gast-Verbindung **13** konnte röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt werden und bestätigte den isostrukturellen Aufbau zu **6**. Die zur Stabilisierung beteiligten kürzesten Wechselwirkungen wurden mit Abständen  $d(\text{O}-\text{H} \cdots \text{N})$  ca. 265 pm und  $d(\text{C}-\text{H} \cdots \text{N})$  ca. 354 pm bestimmt.

Desweiteren wurde die Wirkung von  $n\text{Pr}_4\text{P}$ -Kationen auf die Koordinationsverbindung  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$  (**5**) in Remodeling- und Co-Fällungsumsetzung untersucht. Es wurde entsprechend zu **6** bzw. **7** die Koordinationsverbindung  $[(n\text{Pr}_4\text{P})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{M}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$  (**15** bzw. **16**) erhalten, aber es zeigt sich tendenziell, dass sich unabhängig von der Darstellungsart das zu **7** homologe trans-Isomer bildet. In der Co-Fällung wurde eindeutig das trans-Isomer **16** erhalten, und aus der Mutterlauge der Remodelingumsetzung Einkristalle der trans-Konformation isoliert. Die für **16** kürzesten Wechselwirkungen betragen  $d(\text{O}-\text{H} \cdots \text{N})$  ca. 270 pm und  $d(\text{C}-\text{H} \cdots \text{N})$  ca. 340 pm.

Es konnte endlich auch die Struktur der schon bekannten Wirt-Gast-Verbindung  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Cu}_2(\text{CN})_4]$  <sup>[31]</sup> (**17**) mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Dabei handelt es sich um eine Schichtstruktur, deren Ebenen und somit die Cu- und Sn-Atome deckungsgleich übereinander liegen mit  $d(\text{Cu} \cdots \text{Cu})$  ca. 0.709 nm und  $d(\text{Sn} \cdots \text{Sn})$  ca. 0.619 nm. Es resultieren hexagonale Kanäle, in denen sich die  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kationen zwischen und mit einem Teil der Butylarme durch die Schichten anordnen. Die somit resultierenden Wechselwirkungen ( $d(\text{C}-\text{H} \cdots \text{N})$  ca. 357 pm;  $d(\text{C}-\text{H} \cdots \text{Cu})$  ca. 358 pm) sind noch kürzer als die für

$[(n\text{Bu}_4\text{N})\text{Cu}_2(\text{CN})_3]$  <sup>[25, 31]</sup> (**19**) angegebenen Werte. Anhand dieser Strukturlösung konnte für die Verbindung  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_2)_{0.5}\text{Cu}_2(\text{CN})_4]$  <sup>[18]</sup> (**20**), deren strukturelle Ähnlichkeit mit **17** durch die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie und Multikern-CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie bestätigt wurde, ein Strukturmodell entwickelt werden. So können zwei im Abstand von  $d(\text{Sn}\cdots\text{Sn})$  ca. 0.619 nm übereinander liegende Sn-Atome durch eine Trimethylenbrücke miteinander verbunden werden, ohne dass die Struktur von **17** verändert werden muss. Auf Basis dieser Modifikation resultiert für **20** ein dreidimensionales Wirt-Gast-System.

Auf Grund der Ergebnisse der durch Co-Fällung dargestellten Verbindung  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\mu\text{-OH})\text{Ni}(\text{CN})_4]$  <sup>[25, 67]</sup> (**31**) wurde  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (**27**) in Remodeling- und Co-Fällungsreaktionen wieder mit  $n\text{Bu}_4\text{N}$ - bzw.  $n\text{Pen}_4\text{N}$ -Kationen umgesetzt. Auch hier zeigte der Syntheseweg einen Einfluss auf die erhaltenen Produkte. Während mit  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kationen in der Remodelingumsetzung  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (**30**) und in der Co-Fällung **31** erhalten wurde, resultierten mit  $n\text{Pen}_4\text{N}$ -Kationen im Remodeling das zu **30** homologe  $[(n\text{Pen}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\mu\text{-OH})\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (**26**) und in der Co-Fällung  $[(n\text{Pen}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (**32**). Die Verbindungen **30** und **32** zeigten keine Ähnlichkeiten in den Röntgenpulverdiffraktogrammen zueinander oder zu denen von **26** oder **31**. Im Gegensatz zu **31** bilden die  $\text{Ni}_2\text{Sn}_4\text{O}_2(\text{CN})_8$ -Ringe in **26** über O-H $\cdots$ N-Wasserstoffbrücken ( $d(\text{O}\cdots\text{N})$  ca. 286 pm) unendliche Bänder, welche über C-H $\cdots$ N-Wechselwirkungen der  $n\text{Pen}_4\text{N}$ -Kationen miteinander verknüpft werden ( $d(\text{C}\cdots\text{N})$  ca. 331 pm).

Der von Schütze eingeführte Spacer  $\{\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_2\}$  <sup>[18]</sup> (**21**) konnte als supramolekulares Derivat  $[\{\mu\text{-(CH}_2)_3(\text{Me}_2\text{SnBr})_2\}\cdot 2(\text{H}_2\text{O}\cdot 2,2'\text{-Bipyridin})]$  (**22**) erhalten und strukturell visualisiert werden. Somit konnte der Sn-Sn-Abstand innerhalb des Spacers mit  $d(\text{Sn}\cdots\text{Sn})$  ca. 0.617 nm bestimmt werden. Die Struktur von **22** besteht aus zwei Molekülen, dem 2,2'-Bipyridin und der  $\{\mu\text{-(CH}_2)_3(\text{Me}_2\text{SnBr}\cdot\text{H}_2\text{O})_2\}$ -Einheit, welche ohne ersichtlich starken Wechselwirkungen ein geordnetes Netzwerk bilden.

Wie sein  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -homologes **5** wurde auch  $[(\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_2)_{1.5}\text{Co}(\text{CN})_6]$  <sup>[18]</sup> (**35**) in Remodeling und Co-Fällung mit  $\text{R}_4\text{N}$ -Kationen (R = Me, Et,  $n\text{Pr}$ ,  $n\text{Bu}$ ,  $n\text{Pen}$ ) umgesetzt. Der miteinander konkurrierende strukturdirigierende Einfluss des Spacers  $\text{L}_2$  und des  $\text{R}_4\text{N}^+$ -Ions spiegelt sich in den einzelnen Produkte und deren Strukturen deutlich wider. So wird in Ge-

genwart von  $n\text{Pr}_4\text{N}$ -Kationen unabhängig vom Syntheseweg  $[(n\text{Pr}_4\text{N})(\text{L}_2)\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$  (**36**) erhalten, welches strukturell dem cis-Isomer **6** ähnelt. Auch in der Co-Fällung mit  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -Kationen wird das zum cis-Isomer **6** ähnliche  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{L}_2)\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$  (**38**) erhalten, während im Remodeling  $[(n\text{Bu}_4\text{N})_{0.5}(\text{L}_2)_{1.25}\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  <sup>[18]</sup> (**37**) isoliert worden war, welches wie das Co-Fällungsprodukt  $[(n\text{Pen}_4\text{N})_{0.625}(\text{L}_2)_{1.18}\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**39**) keine Ähnlichkeit mit den entsprechenden  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Homologen zeigte.

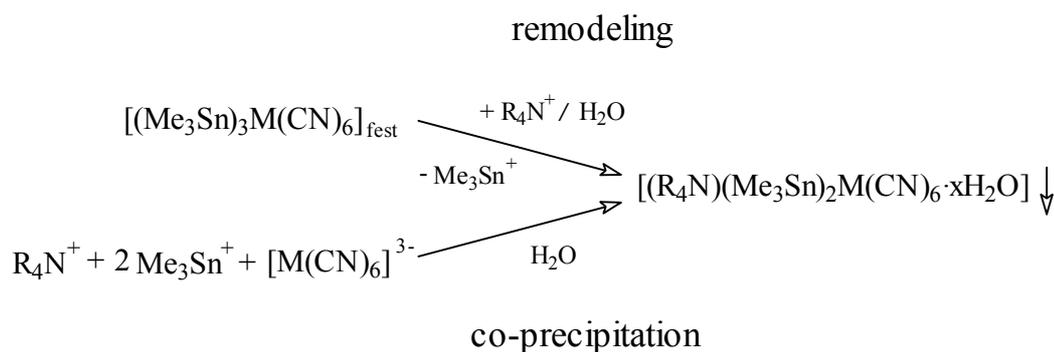
Es konnte gezeigt werden, dass durch Digerieren der Vorstufe von  $[(\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH})_3\text{SnMe}_2)_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$  <sup>[18]</sup> (**40**) in wässrigen Acetonitril erstmals das reine Homologe von  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$  <sup>[11]</sup> (**3**) erhalten wird. Auch hier zeigte sich in den Umsetzungsreihen mit  $\text{R}_4\text{N}$ -Kationen der starke Einfluss des Spacers  $\text{L}_2$ . Es wurden nur die Wirt-Gast-Verbindungen  $[(\text{Et}_4\text{N})(\text{L}_2)_{1.5}\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (**42**; Co-Fällung) und  $[(\text{Et}_4\text{N})\text{Cl}(\text{L}_2)_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (**44**; Insertion) erhalten, welche stöchiometrisch zwar unterschiedlich waren, aber in den Röntgenpulverdiffraktogrammen und Multikern-CP/MAS-Festkörper-NMR-Ergebnissen eine große Übereinstimmung zueinander und zu  $[(\text{Et}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$  <sup>[13, 14, 39]</sup> (**43**) zeigten.

Den Abschluss der Arbeit bildet der Versuch, die Struktur der Wirt-Gast-Verbindung  $[(\text{Et}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$  <sup>[13, 14, 39]</sup> (**43**) mittels Rietveld-Analyse aufzuklären. Es konnten bislang die Schweratomlagen mittels der Patterson-Methode in der Raumgruppe  $\text{C2/m}$  lokalisiert werden.

## 11. Summary

This thesis is focused on the effect of quaternary ammonium ions on *super*-Prussian-blue-derivates as structure directing agents. *Super*-Prussian-blue-derivates are coordination compounds of the type  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_x\text{M}(\text{CN})_6]$  ( $x = 3, 4$ ;  $\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{III}}, \text{Ir}^{\text{III}}$ ).

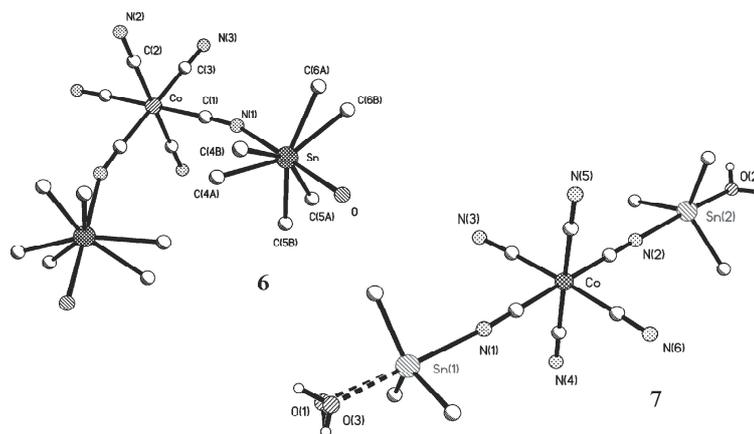
The three-dimensional coordination compounds  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{M}(\text{CN})_6]$  with  $\text{M} = \text{Co}$  (**5**),  $\text{Fe}$  (**3**) react in „exchange“-based remodeling and co-precipitation, respectively with  $\text{R}_4\text{N}$ -cations ( $\text{R} = \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}, n\text{Pen}, n\text{Hex}$ ):



An elongation of the alkyl groups, and the concomitant decrease of the hydrophilic properties, results in host-guest compounds of different structures and  $\text{H}_2\text{O}$ -contents. As the  $\text{Et}_4\text{N}$ -cation exerts no effect on  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{M}(\text{CN})_6]$  (**5**), with  $n\text{Pr}_4\text{N}$  two isomeric, new 3D-frameworks of the compound  $[(n\text{Pr}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{M}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$  (**6** resp. **7**) result. Both modifications contain anionic  $[(\text{Me}_3\text{SnOH}_2)_2\text{M}(\text{CN})_6]$ -units, connected only by electrostatic and hydrogen short-range forces and stabilized by  $\text{C-H} \cdots \text{N}$ -hydrogen bonds ( $\text{E} = \text{O}$  resp.  $\text{N}$ ) between the non disordered  $n\text{Pr}_4\text{N}$ -cation and terminal cyanide  $\text{N}$  atoms. The shortest observed  $\text{E-H} \cdots \text{N}$ -distances ( $\text{E} = \text{O}$  resp.  $\text{N}$ ) are for  $d(\text{O} \cdots \text{N}) = 268 \text{ pm}$  and for  $d(\text{C} \cdots \text{N}) = 313\text{-}337 \text{ pm}$ .

The essential difference between both modifications is the orientation of the two  $\text{Me}_3\text{SnOH}_2$ -fragments. While the remodeling reaction leads to the *cis*-isomer **6**, co-precipitation affords the *trans*-isomer **7** (Picture 11.1).

Contrary to previous publications<sup>[14, 16, 25, 67]</sup> the structure of the already known host-guest-compound  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{M}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  (**4**<sup>[14, 16, 25, 67]</sup> resp. **4a**) must be considered as a similar  $\beta$ -pleated sheet network with the guests between the sheets. The structure is also stabilized by hydrogen bonds ( $d(\text{O} \cdots \text{N})$  about  $270 \text{ pm}$  and  $d(\text{C} \cdots \text{N})$  about  $317 \text{ pm}$ ).



Picture 11.1: ORTEP-Plots of the  $[(\text{Me}_3\text{SnOH}_2)_2\text{M}(\text{CN})_6]$ -units of the cis-isomer **6** and the trans-Isomer **7**.

The largest of the structure directing agents adopted is the  $n\text{Pen}_4\text{N}$ -cation which leads with  $\text{M} = \text{Fe}$  vis.  $\text{Co}$  to  $[(n\text{Pen}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**8** resp. **9**) a 3D-framework with cavities of  $2 \text{ nm}^3$ . In each cavity, two  $n\text{Pen}_4\text{N}$ -cations and one  $\text{H}_2\text{O}$ -molecule are located, and fixed via E-H $\cdots$ N-short-range forces (E = O resp. N) to the framework ( $d(\text{O}\cdots\text{N})$  about 298 pm and  $d(\text{C}\cdots\text{N})$  about 333 pm).

The host-guest compounds **4a**, **6**, **7** and **9** were also analysed by DSC or DTA/TG. Like  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{M}(\text{CN})_6]$  (**5**), they finally decomposed to  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  and  $\text{SnO}_2$ .<sup>[27]</sup>

In contrast, the quaternary ammonium ions show no structure directing effect towards the compound typ  $[(\text{Et}_3\text{Sn})_3\text{M}(\text{CN})_6]$  with  $\text{M} = \text{Co}$  (**10**), Ir (**12**).

Corresponding to **5**, the quaternary ammonium ions  $\text{R}_4\text{N}^+$  with  $\text{R} = n\text{Pr}$  and  $n\text{Bu}$  show a structure directing effect also in „exchange“-based remodeling reactions to the heavier homologue  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Ir}(\text{CN})_6]$  (**11**). Thus, reaction of **11** with  $n\text{Pr}_4\text{N}$ -cations affords the cis-isomer  $[(n\text{Pr}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ir}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  (**13**), which is also stabilized by hydrogen bonds ( $d(\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{N})$  about 265 pm and  $d(\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{N})$  about 354 pm).  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ir}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  (**14**) which is not isostructural with **4** resp. **4a** displays nevertheless stoichiometric similarity with the latter systems.

With the heavier  $n\text{Pr}_4\text{P}$ -cation, both „exchange“-based remodeling (with **5**) and co-precipitation leads to the trans isomer  $[(n\text{Pr}_4\text{P})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{M}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$  (**15** resp. **16**) which resemble **7**. As co-precipitation clearly affords the trans-isomer **16**, crystals for the structure determination were obtained from the mother liquor of the remodeling reaction. As for **7**, the resulting structure was stabilized by hydrogen bonds with  $d(\text{O}-\text{H}\cdots\text{N})$  about 270 pm and  $d(\text{C}-\text{H}\cdots\text{N})$  about 340 pm.

As single crystals had finally become available, the structure of the longer known compound  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Cu}_2(\text{CN})_4]$  <sup>[31]</sup> (**17**) could also be determined. **17** forms a congruent 2D-layered framework with interlayer distances of  $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$  about 0.709 nm and  $d(\text{Sn}\cdots\text{Sn})$  about 0.619 nm. Owing to an eclipsed arrangement of the sheets, hexagonal channels result, wherein the  $n\text{Bu}_4\text{N}$ -cations are located. The short-range forces of **17** resulting here are shorter with  $d(\text{C}-\text{H}\cdots\text{N})$  about 357 pm and  $d(\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cu})$  about 358 pm than those mentioned for  $[(n\text{Bu}_4\text{N})\text{Cu}_2(\text{CN})_3]$  <sup>[25, 31]</sup> (**19**). Based on the structural data of **17**, it was possible to develop a model of the architecture of  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_2)_{0.5}\text{Cu}_2(\text{CN})_4]$  <sup>[18]</sup> (**20**). Owing to the trimethylene containing spacer,  $\{\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_2\}$ , a 3D host-guest framework results for **20**.

Inspired by the result of the co-precipitation product  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\mu\text{-OH})\text{Ni}(\text{CN})_4]$  <sup>[25, 67]</sup> (**31**), the coordination compound  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (**27**) was also reacted with  $n\text{Bu}_4\text{N}$ - and  $n\text{Pen}_4\text{N}$ -cations, respectively, in remodeling and co-precipitation reactions. Depending on specific details of the synthesis, the following products resulted:  $[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (**30**; remodeling),  $[(n\text{Pen}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (**32**; co-precipitation) and in the remodeling reaction the **31** like compound  $[(n\text{Pen}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\mu\text{-OH})\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (**26**). All these compounds differ from each other. In contrast to **31**, the  $\text{Ni}_2\text{Sn}_4\text{O}_2(\text{CN})_8$  units in **26** are connected by  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ -contacts ( $d(\text{O}\cdots\text{N})$  about 286 pm) to infinite ribbons, which are stabilized by  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ -hydrogen bonds with the  $n\text{Pen}_4\text{N}$ -cations ( $d(\text{C}\cdots\text{N})$  about 331 pm).

It was also possible to isolate the  $(\text{CH}_2)_3$ -linked spacer  $\{\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{SnMe}_2\}$  <sup>[18]</sup> (**21**) (initially introduced by Schütze) in the supramolecular assembly  $[\{\mu\text{-}(\text{CH}_2)_3(\text{Me}_2\text{SnBr})_2\} \cdot 2(\text{H}_2\text{O} \cdot 2,2'\text{-bipyridine})]$  (**22**) which holds together only by short-range forces. The intramolecular distance of the Sn-atoms turns out to be  $d(\text{Sn}\cdots\text{Sn})$  about 0.617 nm.

In analogy to the Me<sub>3</sub>Sn-homologue **5**, [(Me<sub>2</sub>Sn(CH)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>)<sub>1.5</sub>Co(CN)<sub>6</sub>]<sup>[18]</sup> (**35**) was also subjected both to „exchange“-based remodeling and co-precipitation with R<sub>4</sub>N-cations (R = Me, Et, *n*Pr, *n*Bu, *n*Pen). The „inherent“ structure directing effect of the {Me<sub>2</sub>Sn(CH)<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub>} spacer leads to the product [(*n*Pr<sub>4</sub>N)(L<sub>2</sub>)Co(CN)<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O] (**36**) and [(*n*Bu<sub>4</sub>N)(L<sub>2</sub>)Co(CN)<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O] (**38**) co-precipitation, which display structures similar to the cis-isomer **6**. The remodeling product [(*n*Bu<sub>4</sub>N)<sub>0.5</sub>(L<sub>2</sub>)<sub>1.25</sub>Co(CN)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O]<sup>[18]</sup> (**37**) and the co-precipitation product [(*n*Pen<sub>4</sub>N)<sub>0.625</sub>(L<sub>2</sub>)<sub>1.18</sub>Co(CN)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O (**39**) differ structurally from the comparable Me<sub>3</sub>Sn-homologues.

It was, furthermore, shown that the treatment of „[(Me<sub>2</sub>Sn(CH)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>[18]</sup> (**40**) with CH<sub>3</sub>CN results in a product which compares better with the Me<sub>3</sub>Sn-homologue [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>[11]</sup> (**3**). As for the former compound **35**, the spacer L<sub>2</sub> affects the reaction of [(Me<sub>2</sub>Sn(CH)<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] (**41**) and R<sub>4</sub>N-cations significantly. Only the host-guest compounds [(Et<sub>4</sub>N)(L<sub>2</sub>)<sub>1.5</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] (**42**; co-precipitation) and [(Et<sub>4</sub>N)Cl(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] (**44**; insertion) could be isolated. In spite of the different stoichiometry both the X-ray-powder diffraction patterns and the CP/MAS-solid-state NMR features turn out to be surprisingly similar with those of [(Et<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>[13, 14, 39]</sup> (**43**).

This thesis was completed by a first attempt to solve the structure of the host-guest-compound [(Et<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>[13, 14, 39]</sup> (**43**) by means of the Rietveld method. The heavy-atom positions could in fact be located with the Patterson method in the space group C2/m.

## 12. Anhang

Die folgenden Tabellen mit den kristallografischen Daten, den Atomkoordinaten, den Bindungslängen und -winkeln und den äquivalenten isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern für die verschiedenen in dieser Arbeit kristallografisch aufgeklärten Wirt-Gast-Verbindungen wurden mittels des Programms CIFTAB<sup>[78]</sup> erstellt. Die Tabellen sind zur Vereinfachung in englischer Sprache abgefasst. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können unter Angabe der CCDC-Nummer, wenn vorhanden, beim *Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: (+44)1223-336-033; email: deposit@ccdc.ac.uk)* angefordert werden.

Table	Formula	Ident. Code / CCDC N°	Compd N°	Page
12.1	$[(\text{Pr}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$	poll3p / 143545	<b>6</b>	152
12.6	$[(\text{Pr}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$	pollb / 133000	<b>7</b>	157
12.11	$[(\text{Pen}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	penfe / 143546	<b>8</b>	162
12.16	$[(\text{Pr}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ir}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$	prnir / 143216	<b>13</b>	171
12.21	$[(\text{Pr}_4\text{P})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$	prpco / 143211	<b>16</b>	176
12.26	$[(n\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Cu}_2(\text{CN})_4]$	buncuc2m / 150095	<b>17</b>	181
12.31	$[(\text{Pen}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\mu\text{-OH})\text{Ni}(\text{CN})_4]$	penni / 141309	<b>26</b>	187
12.36	$[\{\mu\text{-}(\text{CH}_2)_3(\text{Me}_3\text{SnBr})_2\} \cdot 2(\text{H}_2\text{O} \cdot 2,2'\text{-Bipyridin})]$	l2bipy	<b>22</b>	192

**12.1 Crystal data [(Pr<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O] (6)**

Identification code	poll3p	CCDC:	143545
Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> Co N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>		
Formula weight	760.99		
Temperature	293(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system, space group	Orthorhombic, P2(1)2(1)2		
Unit cell dimensions	a = 11.478(3) Å	alpha = 90 deg.	
	b = 14.893(10) Å	beta = 90 deg.	
	c = 10.706(4) Å	gamma = 90 deg.	
Volume	1830.1(15) Å <sup>3</sup>		
Z, Calculated density	2, 1.381 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorption coefficient	1.829 mm <sup>-1</sup>		
F(000)	764		
Theta range for data collection	2.34 to 32.56 deg.		
Index ranges	-2<=h<=17, -4<=k<=22, -2<=l<=16		
Reflections collected / unique	5567 / 4747 [R(int) = 0.0403]		
Completeness to 2theta =	32.56 93.9%		
Absorption correction	None		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		
Data / restraints / parameters	4747 / 36 / 237		
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.037		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0701, wR2 = 0.1732		
R indices (all data)	R1 = 0.0918, wR2 = 0.2013		
Absolute structure parameter	0.00(9)		
Largest diff. peak and hole	0.483 and -1.459 e. Å <sup>-3</sup>		

## 12. Anhang

Table 12.2: Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **6**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Sn	3197 (1)	1429 (1)	4100 (1)	87 (1)
Co	5000	0	8170 (1)	58 (1)
O	2708 (11)	1863 (7)	2117 (8)	125 (4)
C (1)	4154 (10)	607 (7)	6911 (9)	81 (3)
N (1)	3661 (13)	946 (9)	6103 (11)	129 (5)
C (2)	6141 (9)	915 (7)	8181 (11)	82 (3)
N (2)	6845 (10)	1470 (8)	8195 (15)	126 (4)
C (3)	4154 (11)	609 (7)	9431 (8)	82 (3)
N (3)	3634 (14)	991 (9)	10173 (9)	122 (5)
C (4A)	4873 (18)	870 (2)	3600 (5)	220 (3)
C (4B)	4910 (2)	1710 (2)	3320 (4)	167 (16)
C (5A)	1700 (2)	550 (2)	4270 (6)	270 (4)
C (5B)	2397 (19)	155 (10)	3630 (2)	97 (6)
C (6A)	3110 (2)	2772 (10)	4880 (3)	111 (8)
C (6B)	2133 (19)	2534 (12)	4720 (3)	109 (8)
N (4)	-62 (14)	388 (10)	9536 (14)	84 (5)
C (7)	1040 (2)	1077 (14)	9266 (16)	101 (7)
C (8)	540 (2)	1780 (2)	8590 (3)	165 (17)
C (9)	1530 (4)	2420 (2)	8370 (3)	169 (16)
C (10)	-1210 (2)	780 (2)	10070 (4)	210 (2)
C (11)	-530 (5)	1060 (7)	11100 (5)	450 (12)
C (12)	-1240 (7)	1660 (4)	11850 (5)	560 (15)
C (13)	676 (17)	-404 (18)	10300 (2)	125 (13)
C (14)	-180 (2)	-1029 (18)	10600 (4)	133 (15)
C (15)	370 (4)	-1680 (4)	11450 (5)	230 (4)
C (16)	-686 (19)	27 (18)	8260 (2)	109 (8)
C (17)	200 (2)	-360 (2)	7550 (2)	128 (12)
C (18)	-290 (4)	-710 (3)	6380 (3)	210 (3)

Table 12.3: Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [deg] for **6**.

Sn-C(6B)	2.153(10)	Co-C(1)	1.891(10)
Sn-C(4A)	2.163(11)	Co-C(1)#1	1.891(10)
Sn-C(5B)	2.168(10)	C(1)-N(1)	1.151(14)
Sn-C(5A)	2.171(11)	C(2)-N(2)	1.157(12)
Sn-C(6A)	2.170(10)	C(3)-N(3)	1.144(14)
Sn-C(4B)	2.176(10)	N(4)-C(13)#2	1.08(2)
Sn-O	2.289(8)	N(4)-N(4)#2	1.16(3)
Sn-N(1)	2.324(11)	N(4)-C(10)	1.55(3)
Co-C(2)	1.890(9)	N(4)-C(14)#2	1.51(3)
Co-C(2)#1	1.890(9)	N(4)-C(16)	1.63(2)
Co-C(3)#1	1.895(10)	N(4)-C(7)	1.65(2)
Co-C(3)	1.895(10)	N(4)-C(13)	1.66(2)

12. Anhang

N(4)-C(16)#2	1.73(3)	C(3)#1-Co-C(1)	179.93(19)
C(7)-C(8)	1.39(2)	C(3)-Co-C(1)	90.9(5)
C(8)-C(9)	1.50(3)	C(2)-Co-C(1)#1	89.6(5)
C(10)-C(11)	1.41(2)	C(2)#1-Co-C(1)#1	90.9(5)
C(11)-C(12)	1.46(3)	C(3)#1-Co-C(1)#1	90.9(5)
C(13)-C(14)	1.40(2)	C(3)-Co-C(1)#1	179.9(6)
C(14)-C(15)	1.48(3)	C(1)-Co-C(1)#1	89.1(6)
C(16)-C(17)	1.40(2)	N(1)-C(1)-Co	176.6(10)
C(17)-C(18)	1.47(3)	C(1)-N(1)-Sn	160.5(12)
		N(2)-C(2)-Co	179.4(10)
		N(3)-C(3)-Co	178.5(12)
C(6B)-Sn-C(4A)	151.0(10)	C(13)#2-N(4)-N(4)#2	96(2)
C(6B)-Sn-C(5B)	120.0(7)	C(13)#2-N(4)-C(10)	32(2)
C(4A)-Sn-C(5B)	89.0(10)	N(4)#2-N(4)-C(10)	119(2)
C(6B)-Sn-C(5A)	89.1(10)	C(13)#2-N(4)-C(14)#2	62.5(14)
C(4A)-Sn-C(5A)	119.6(8)	N(4)#2-N(4)-C(14)#2	127.1(18)
C(5B)-Sn-C(5A)	32.4(11)	C(10)-N(4)-C(14)#2	69.1(17)
C(6B)-Sn-C(6A)	31.8(9)	C(13)#2-N(4)-C(16)	110.6(16)
C(4A)-Sn-C(6A)	119.5(8)	N(4)#2-N(4)-C(16)	74.2(12)
C(5B)-Sn-C(6A)	151.1(9)	C(10)-N(4)-C(16)	93.5(17)
C(5A)-Sn-C(6A)	119.0(8)	C(14)#2-N(4)-C(16)	156.8(19)
C(6B)-Sn-C(4B)	118.9(7)	C(13)#2-N(4)-C(7)	128.2(18)
C(4A)-Sn-C(4B)	34.5(13)	N(4)#2-N(4)-C(7)	122(2)
C(5B)-Sn-C(4B)	117.5(7)	C(10)-N(4)-C(7)	118.6(14)
C(5A)-Sn-C(4B)	149.9(12)	C(14)#2-N(4)-C(7)	66.3(14)
C(6A)-Sn-C(4B)	90.8(10)	C(16)-N(4)-C(7)	113.1(11)
C(6B)-Sn-O	86.0(9)	C(13)#2-N(4)-C(13)	89(2)
C(4A)-Sn-O	95.7(16)	N(4)#2-N(4)-C(13)	40.0(12)
C(5B)-Sn-O	85.9(8)	C(10)-N(4)-C(13)	121.2(15)
C(5A)-Sn-O	93.1(18)	C(14)#2-N(4)-C(13)	89.1(19)
C(6A)-Sn-O	95.0(9)	C(16)-N(4)-C(13)	113.5(13)
C(4B)-Sn-O	79.2(13)	C(7)-N(4)-C(13)	97.9(13)
C(6B)-Sn-N(1)	94.8(9)	C(13)#2-N(4)-C(16)#2	159(2)
C(4A)-Sn-N(1)	84.4(16)	N(4)#2-N(4)-C(16)#2	65.5(10)
C(5B)-Sn-N(1)	92.3(8)	C(10)-N(4)-C(16)#2	148.1(17)
C(5A)-Sn-N(1)	85.2(19)	C(14)#2-N(4)-C(16)#2	136.8(17)
C(6A)-Sn-N(1)	86.6(9)	C(16)-N(4)-C(16)#2	55.9(15)
C(4B)-Sn-N(1)	101.9(14)	C(7)-N(4)-C(16)#2	72.8(15)
O-Sn-N(1)	178.2(5)	C(13)-N(4)-C(16)#2	83.1(13)
C(2)-Co-C(2)#1	179.3(7)	C(8)-C(7)-N(4)	104.1(15)
C(2)-Co-C(3)#1	89.2(4)	C(7)-C(8)-C(9)	104.3(19)
C(2)#1-Co-C(3)#1	90.3(5)	C(11)-C(10)-N(4)	86.0(13)
C(2)-Co-C(3)	90.3(5)	C(10)-C(11)-C(12)	108(2)
C(2)#1-Co-C(3)	89.2(4)	C(14)-C(13)-N(4)	103.2(15)
C(3)#1-Co-C(3)	89.1(7)	C(13)-C(14)-C(15)	106(2)
C(2)-Co-C(1)	90.9(5)	C(17)-C(16)-N(4)	105.8(15)
C(2)#1-Co-C(1)	89.6(5)	C(16)-C(17)-C(18)	109(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y,z #2 -x,-y,z

## 12. Anhang

Table 12.4: Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **6**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12 ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn	90 (1)	77 (1)	94 (1)	4 (1)	-24 (1)	18 (1)
Co	57 (1)	81 (1)	38 (1)	0	0	-10 (1)
O	180 (10)	120 (6)	75 (4)	26 (4)	25 (6)	82 (7)
C (1)	91 (6)	91 (6)	61 (4)	-18 (5)	-18 (5)	19 (5)
N (1)	160 (11)	121 (8)	104 (8)	-18 (7)	-67 (8)	47 (8)
C (2)	76 (5)	82 (5)	89 (6)	37 (5)	-15 (5)	-24 (4)
N (2)	104 (7)	103 (7)	172 (12)	36 (8)	9 (9)	-38 (7)
C (3)	104 (7)	85 (5)	58 (4)	-21 (4)	20 (5)	-22 (5)
N (3)	176 (12)	123 (8)	67 (5)	-32 (5)	38 (7)	-33 (9)
N (4)	54 (7)	119 (13)	79 (8)	-2 (9)	-16 (9)	4 (10)
C (7)	140 (2)	111 (15)	50 (8)	7 (10)	-33 (11)	-15 (15)
C (8)	100 (2)	260 (5)	130 (2)	60 (3)	7 (19)	-60 (3)
C (9)	250 (5)	180 (4)	79 (17)	0 (2)	-10 (3)	-10 (3)
C (10)	170 (3)	190 (3)	260 (6)	30 (4)	0 (4)	110 (3)
C (11)	220 (9)	1000 (4)	120 (4)	150 (10)	-60 (6)	-20 (15)
C (12)	1200 (4)	350 (12)	130 (5)	80 (6)	-70 (12)	-500 (2)
C (13)	87 (15)	220 (4)	66 (12)	11 (17)	9 (12)	-70 (2)
C (14)	94 (19)	120 (2)	180 (4)	-10 (2)	-50 (2)	-2 (16)
C (15)	170 (4)	400 (10)	120 (3)	110 (5)	0 (3)	150 (6)
C (16)	103 (16)	122 (19)	103 (16)	-20 (2)	-12 (15)	-4 (17)
C (17)	100 (2)	150 (3)	130 (2)	-50 (2)	12 (19)	40 (2)
C (18)	290 (7)	180 (4)	160 (3)	-60 (3)	-40 (4)	80 (5)

Table 12.5: Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **6**.

	x	y	z	U(eq)
H(4A1)	4814	227	3564	150(2)
H(4A2)	5439	1034	4223	150(2)
H(4A3)	5109	1098	2805	150(2)
H(4B1)	5197	1184	2903	150(2)
H(4B2)	5435	1872	3981	150(2)
H(4B3)	4853	2195	2735	150(2)
H(5A1)	1952	-41	4499	150(2)
H(5A2)	1292	525	3488	150(2)
H(5A3)	1183	778	4905	150(2)
H(5B1)	2647	-295	4216	150(2)
H(5B2)	2624	-18	2803	150(2)
H(5B3)	1564	213	3669	150(2)
H(6A1)	3878	3015	4952	150(2)
H(6A2)	2753	2747	5694	150(2)
H(6A3)	2647	3148	4345	150(2)
H(6B1)	1340	2434	4466	150(2)
H(6B2)	2411	3081	4346	150(2)
H(6B3)	2172	2581	5609	150(2)
H(7A)	1368	1296	10042	1800(8)
H(7B)	1643	781	8787	1800(8)
H(8A)	-80	2062	9055	1800(8)
H(8B)	228	1561	7799	1800(8)
H(9A)	1850	2599	9157	140(4)
H(9B)	1248	2936	7928	140(4)
H(9C)	2121	2127	7881	140(4)
H(10A)	-1538	1266	9583	1800(8)
H(10B)	-1794	332	10276	1800(8)
H(11A)	162	1372	10806	1800(8)
H(11B)	-288	548	11589	1800(8)
H(12A)	-760	1962	12454	140(4)
H(12B)	-1832	1322	12276	140(4)
H(12C)	-1606	2101	11321	140(4)
H(13A)	1268	-671	9766	1800(8)
H(13B)	1043	-164	11040	1800(8)
H(14A)	-469	-1327	9857	1800(8)
H(14B)	-834	-735	11013	1800(8)
H(15A)	-222	-2009	11897	140(4)
H(15B)	858	-1373	12037	140(4)
H(15C)	832	-2097	10975	140(4)
H(16A)	-1284	-411	8455	1800(8)
H(16B)	-1041	521	7809	1800(8)
H(17A)	557	-850	8015	1800(8)
H(17B)	795	79	7367	1800(8)
H(18A)	-910	-1126	6567	140(4)
H(18B)	303	-1012	5913	140(4)
H(18C)	-598	-221	5896	140(4)

**12.6 Crystal data for [(Pr<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O] (7)**

Identification code	pollb	CCDC: 133000
Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> CoN <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	
Formula weight	765.02	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pbca	
Unit cell dimensions	a = 18.6990(2) Å	alpha = 90 deg.
	b = 18.6298(2) Å	beta = 90 deg.
	c = 20.3276(2) Å	gamma = 90 deg.
Volume	7081.30(13) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	8, 1.435 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.891 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3088	
Crystal size	0.4 x 0.4 x 0.3 mm	
Theta range for data collection	1.84 to 28.36 deg.	
Index ranges	-19<=h<=24, -24<=k<=24, -19<=l<=27	
Reflections collected / unique	45812 / 8817 [R(int) = 0.0249]	
Completeness to 2theta =	28.36 91.8%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8319	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8817 / 0 / 408	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.101	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0217, wR2 = 0.0441	
R indices (all data)	R1 = 0.0281, wR2 = 0.0465	
Extinction coefficient	0.000355(19)	
Largest diff. peak and hole	0.605 and -0.726 e. Å <sup>-3</sup>	

## 12. Anhang

Table 12.7: Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **7**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U (eq)
Sn (1)	1434 (1)	5225 (1)	4551 (1)	24 (1)
C (7)	1667 (2)	5128 (2)	5562 (1)	50 (1)
C (8)	379 (1)	5489 (1)	4259 (1)	45 (1)
C (9)	2258 (2)	5120 (1)	3846 (1)	54 (1)
O (3)	1813 (18)	6371 (8)	4710 (2)	55 (6)
O (1)	1605 (11)	6435 (5)	4504 (7)	33 (2)
Sn (2)	-295 (1)	-118 (1)	3599 (1)	24 (1)
C (10)	-765 (1)	246 (1)	2711 (1)	39 (1)
C (11)	-885 (1)	-130 (1)	4489 (1)	42 (1)
C (12)	756 (1)	-535 (2)	3569 (2)	54 (1)
O (2)	-786 (1)	-1199 (1)	3380 (1)	33 (1)
Co	662 (1)	2530 (1)	4163 (1)	18 (1)
C (1)	993 (1)	3454 (1)	4370 (1)	24 (1)
N (1)	1184 (1)	4025 (1)	4482 (1)	35 (1)
C (2)	317 (1)	1603 (1)	3950 (1)	26 (1)
N (2)	108 (1)	1039 (1)	3824 (1)	36 (1)
C (3)	586 (1)	2849 (1)	3280 (1)	22 (1)
N (3)	557 (1)	3076 (1)	2758 (1)	33 (1)
C (4)	-286 (1)	2841 (1)	4334 (1)	26 (1)
N (4)	-859 (1)	3026 (1)	4445 (1)	37 (1)
C (5)	1615 (1)	2221 (1)	4008 (1)	24 (1)
N (5)	2196 (1)	2037 (1)	3929 (1)	36 (1)
C (6)	760 (1)	2262 (1)	5058 (1)	28 (1)
N (6)	832 (1)	2109 (1)	5599 (1)	44 (1)
N (7)	2335 (1)	7255 (1)	1853 (1)	24 (1)
C (13)	3105 (1)	7028 (1)	1976 (1)	29 (1)
C (14)	3219 (1)	6235 (1)	2102 (1)	36 (1)
C (15)	4018 (1)	6079 (1)	2132 (1)	49 (1)
C (16)	2328 (1)	8062 (1)	1731 (1)	26 (1)
C (17)	2477 (1)	8530 (1)	2327 (1)	32 (1)
C (18)	2393 (1)	9312 (1)	2128 (1)	42 (1)
C (19)	1891 (1)	7066 (1)	2453 (1)	28 (1)
C (20)	1122 (1)	7338 (1)	2456 (1)	34 (1)
C (21)	809 (1)	7230 (1)	3139 (1)	44 (1)
C (22)	2022 (1)	6877 (1)	1254 (1)	27 (1)
C (23)	2425 (1)	6973 (1)	612 (1)	34 (1)
C (24)	2034 (1)	6581 (1)	62 (1)	39 (1)

Table 12.8: Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [deg] for **7**.

Sn(1)-C(7)	2.109(2)	Sn(2)-N(2)	2.3292(16)
Sn(1)-C(9)	2.113(2)	Co-C(1)	1.8762(18)
Sn(1)-C(8)	2.119(2)	Co-C(2)	1.8932(18)
Sn(1)-O(3)	2.272(9)	Co-C(3)	1.8955(17)
Sn(1)-O(1)	2.279(9)	Co-C(6)	1.8955(19)
Sn(1)-N(1)	2.2885(17)	Co-C(4)	1.8970(19)
O(3)-O(1)	0.58(3)	Co-C(5)	1.8993(19)
Sn(2)-C(12)	2.115(2)	C(1)-N(1)	1.146(2)
Sn(2)-C(11)	2.119(2)	C(2)-N(2)	1.150(2)
Sn(2)-C(10)	2.119(2)	C(3)-N(3)	1.145(2)
Sn(2)-O(2)	2.2572(14)	C(4)-N(4)	1.148(2)

## 12. Anhang

---

C(5)-N(5)	1.148(2)	C(10)-Sn(2)-N(2)	90.32(7)
C(6)-N(6)	1.145(3)	O(2)-Sn(2)-N(2)	174.91(6)
N(7)-C(19)	1.517(2)	C(1)-Co-C(2)	179.24(8)
N(7)-C(13)	1.520(2)	C(1)-Co-C(3)	87.09(8)
N(7)-C(22)	1.523(2)	C(2)-Co-C(3)	92.53(8)
N(7)-C(16)	1.525(2)	C(1)-Co-C(6)	89.68(8)
C(13)-C(14)	1.515(3)	C(2)-Co-C(6)	90.70(8)
C(14)-C(15)	1.522(3)	C(3)-Co-C(6)	176.76(8)
C(16)-C(17)	1.519(3)	C(1)-Co-C(4)	89.23(8)
C(17)-C(18)	1.519(3)	C(2)-Co-C(4)	90.12(8)
C(19)-C(20)	1.524(3)	C(3)-Co-C(4)	90.42(8)
C(20)-C(21)	1.521(3)	C(6)-Co-C(4)	89.72(8)
C(22)-C(23)	1.517(3)	C(1)-Co-C(5)	90.35(8)
C(23)-C(24)	1.522(3)	C(2)-Co-C(5)	90.31(8)
		C(3)-Co-C(5)	90.46(7)
C(7)-Sn(1)-C(9)	120.17(12)	C(6)-Co-C(5)	89.38(8)
C(7)-Sn(1)-C(8)	118.98(10)	C(4)-Co-C(5)	179.01(8)
C(9)-Sn(1)-C(8)	120.75(12)	N(1)-C(1)-Co	178.11(18)
C(7)-Sn(1)-O(3)	83.1(12)	C(1)-N(1)-Sn(1)	169.65(17)
C(9)-Sn(1)-O(3)	87.4(2)	N(2)-C(2)-Co	179.70(14)
C(8)-Sn(1)-O(3)	96.4(11)	C(2)-N(2)-Sn(2)	178.08(16)
C(7)-Sn(1)-O(1)	95.5(5)	N(3)-C(3)-Co	176.21(17)
C(9)-Sn(1)-O(1)	87.8(3)	N(4)-C(4)-Co	179.16(18)
C(8)-Sn(1)-O(1)	83.6(6)	N(5)-C(5)-Co	178.34(17)
O(3)-Sn(1)-O(1)	14.7(8)	N(6)-C(6)-Co	178.57(18)
C(7)-Sn(1)-N(1)	91.08(9)	C(19)-N(7)-C(13)	108.81(14)
C(9)-Sn(1)-N(1)	90.97(8)	C(19)-N(7)-C(22)	108.98(14)
C(8)-Sn(1)-N(1)	91.10(9)	C(13)-N(7)-C(22)	111.55(14)
O(3)-Sn(1)-N(1)	172.1(13)	C(19)-N(7)-C(16)	110.72(14)
O(1)-Sn(1)-N(1)	173.0(5)	C(13)-N(7)-C(16)	108.00(14)
O(1)-O(3)-Sn(1)	83.3(18)	C(22)-N(7)-C(16)	108.78(13)
O(3)-O(1)-Sn(1)	82.0(15)	C(14)-C(13)-N(7)	115.61(16)
C(12)-Sn(2)-C(11)	120.33(11)	C(13)-C(14)-C(15)	109.41(18)
C(12)-Sn(2)-C(10)	118.54(11)	C(17)-C(16)-N(7)	115.83(15)
C(11)-Sn(2)-C(10)	121.01(10)	C(16)-C(17)-C(18)	108.63(16)
C(12)-Sn(2)-O(2)	92.58(9)	N(7)-C(19)-C(20)	116.28(15)
C(11)-Sn(2)-O(2)	86.97(7)	C(21)-C(20)-C(19)	108.80(17)
C(10)-Sn(2)-O(2)	87.08(7)	C(23)-C(22)-N(7)	116.24(15)
C(12)-Sn(2)-N(2)	92.50(9)	C(22)-C(23)-C(24)	109.66(17)
C(11)-Sn(2)-N(2)	90.62(8)		

---

12. Anhang

Table 12.9: Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 7. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12 ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	28 (1)	20 (1)	24 (1)	-3 (1)	5 (1)	-5 (1)
C (7)	57 (2)	62 (2)	32 (1)	-10 (1)	-12 (1)	3 (1)
C (8)	39 (1)	51 (1)	45 (1)	13 (1)	-3 (1)	5 (1)
C (9)	60 (2)	42 (1)	59 (2)	-13 (1)	35 (1)	-3 (1)
O (3)	52 (8)	26 (3)	88 (12)	-19 (4)	48 (9)	-15 (4)
O (1)	32 (4)	23 (2)	44 (4)	-2 (2)	13 (4)	-6 (2)
Sn (2)	30 (1)	19 (1)	23 (1)	-2 (1)	-1 (1)	-2 (1)
C (10)	49 (1)	34 (1)	36 (1)	10 (1)	-11 (1)	-9 (1)
C (11)	58 (2)	35 (1)	32 (1)	-10 (1)	12 (1)	-3 (1)
C (12)	38 (1)	50 (2)	72 (2)	-7 (1)	-2 (1)	9 (1)
O (2)	60 (1)	20 (1)	19 (1)	-2 (1)	1 (1)	-9 (1)
Co	22 (1)	15 (1)	17 (1)	0 (1)	0 (1)	-2 (1)
C (1)	26 (1)	21 (1)	24 (1)	-1 (1)	0 (1)	0 (1)
N (1)	40 (1)	24 (1)	41 (1)	-4 (1)	0 (1)	-6 (1)
C (2)	32 (1)	24 (1)	22 (1)	1 (1)	-1 (1)	-2 (1)
N (2)	48 (1)	24 (1)	37 (1)	-4 (1)	-1 (1)	-9 (1)
C (3)	21 (1)	23 (1)	23 (1)	0 (1)	1 (1)	2 (1)
N (3)	37 (1)	37 (1)	25 (1)	6 (1)	1 (1)	1 (1)
C (4)	30 (1)	24 (1)	24 (1)	-5 (1)	1 (1)	-5 (1)
N (4)	28 (1)	40 (1)	43 (1)	-12 (1)	6 (1)	-1 (1)
C (5)	30 (1)	22 (1)	21 (1)	0 (1)	-2 (1)	2 (1)
N (5)	34 (1)	39 (1)	36 (1)	0 (1)	-3 (1)	10 (1)
C (6)	38 (1)	21 (1)	25 (1)	1 (1)	-1 (1)	-7 (1)
N (6)	68 (1)	39 (1)	24 (1)	7 (1)	-4 (1)	-13 (1)
N (7)	22 (1)	25 (1)	25 (1)	3 (1)	-4 (1)	-2 (1)
C (13)	21 (1)	31 (1)	33 (1)	2 (1)	-5 (1)	-1 (1)
C (14)	32 (1)	32 (1)	45 (1)	2 (1)	-4 (1)	5 (1)
C (15)	38 (1)	44 (1)	64 (2)	-6 (1)	-11 (1)	14 (1)
C (16)	29 (1)	22 (1)	27 (1)	4 (1)	-4 (1)	-2 (1)
C (17)	40 (1)	29 (1)	28 (1)	0 (1)	-8 (1)	-1 (1)
C (18)	63 (2)	28 (1)	36 (1)	-4 (1)	-13 (1)	-1 (1)
C (19)	28 (1)	30 (1)	27 (1)	7 (1)	-2 (1)	-3 (1)
C (20)	28 (1)	42 (1)	33 (1)	6 (1)	-1 (1)	0 (1)
C (21)	40 (1)	55 (2)	37 (1)	6 (1)	8 (1)	2 (1)
C (22)	25 (1)	27 (1)	28 (1)	1 (1)	-6 (1)	-4 (1)
C (23)	35 (1)	35 (1)	31 (1)	-3 (1)	0 (1)	-6 (1)
C (24)	44 (1)	39 (1)	33 (1)	-8 (1)	-1 (1)	-4 (1)

## 12. Anhang

Table 12.10: Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 7.

	x	y	z	U (eq)
H(7A)	1520	4652	5718	121 (15)
H(7B)	1406	5498	5808	109 (13)
H(7C)	2182	5190	5632	102 (13)
H(8A)	76	5061	4288	156 (19)
H(8B)	383	5665	3805	88 (11)
H(8C)	190	5864	4550	121 (15)
H(9A)	2113	5354	3436	160 (2)
H(9B)	2350	4610	3764	111 (13)
H(9C)	2695	5347	4013	113 (14)
HO1A	2012 (18)	6610 (17)	4393 (16)	69 (10)
HO1B	1561 (19)	6599 (18)	4862 (18)	68 (11)
H(10A)	-1275	338	2782	99 (12)
H(10B)	-709	-122	2370	90 (11)
H(10C)	-529	689	2569	87 (10)
H(11A)	-1398	-154	4390	100 (13)
H(11B)	-784	308	4739	78 (10)
H(11C)	-747	-550	4750	110 (13)
H(12A)	840	-761	3141	99 (12)
H(12B)	816	-891	3919	102 (13)
H(12C)	1100	-144	3633	126 (16)
HO2A	-691 (14)	-1431 (14)	3054 (14)	47 (8)
HO2B	-769 (14)	-1492 (15)	3660 (14)	50 (8)
H(13A)	3395	7169	1589	35 (6)
H(13B)	3288	7300	2359	36 (6)
H(14A)	2997	5951	1746	48 (7)
H(14B)	2992	6098	2524	61 (8)
H(15A)	4093	5566	2214	51 (7)
H(15B)	4235	6358	2489	74 (10)
H(15C)	4240	6212	1713	67 (9)
H(16A)	2688	8173	1389	32 (6)
H(16B)	1853	8195	1552	25 (5)
H(17A)	2969	8443	2489	41 (6)
H(17B)	2138	8413	2685	42 (7)
H(18A)	2479	9620	2511	62 (8)
H(18B)	1908	9393	1963	48 (7)
H(18C)	2740	9428	1782	44 (7)
H(19A)	2136	7259	2847	29 (5)
H(19B)	1881	6537	2496	19 (5)
H(20A)	1112	7854	2338	38 (6)
H(20B)	836	7071	2128	45 (7)
H(21A)	306	7375	3139	73 (10)
H(21B)	1074	7524	3457	61 (8)
H(21C)	847	6723	3263	57 (8)
H(22A)	1994	6357	1351	28 (5)
H(22B)	1527	7052	1190	25 (5)
H(23A)	2915	6779	657	34 (6)
H(23B)	2461	7490	505	43 (7)
H(24A)	2281	6666	-356	47 (7)
H(24B)	1542	6761	32	53 (8)
H(24C)	2027	6066	156	54 (8)

**12.11 Crystal data for [(Pen<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (8)**

Identification code	penfe	CCDC:	143546
Empirical formula	C <sub>64</sub> H <sub>120</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>14</sub> O Sn <sub>4</sub>		
Formula weight	1688.20		
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system, space group	Monocline, P2(1)/n		
Unit cell dimensions	a = 19.6796(2) Å	alpha = 90 deg.	
	b = 15.56840(10) Å	beta = 103.83 deg.	
	c = 28.59780(10) Å	gamma = 90 deg.	
Volume	8507.85(11) Å <sup>3</sup>		
Z, Calculated density	4, 1.318 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorption coefficient	1.530 mm <sup>-1</sup>		
F(000)	3448		
Crystal size	0.5 x 0.4 x 0.4 mm		
Theta range for data collection	1.14 to 29.23 deg.		
Index ranges	-26<=h<=25, -20<=k<=11, -39<=l<=37		
Reflections collected / unique	56835 / 21962 [R(int) = 0.0275]		
Completeness to 2theta =	29.23 91.8%		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7793		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		
Data / restraints / parameters	21962 / 0 / 808		
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.036		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0377, wR2 = 0.0783		
R indices (all data)	R1 = 0.0607, wR2 = 0.0895		
Largest diff. peak and hole	1.562 and -1.578 e.Å <sup>-3</sup>		

Table 12.12: Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **8**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Sn(1)	7671(1)	7282(1)	41(1)	30(1)
C(11)	8391(3)	7577(3)	-378(2)	69(1)
C(12)	7993(3)	6560(3)	682(2)	77(2)
C(13)	6629(2)	7716(3)	-182(2)	78(2)
Sn(2)	7469(1)	2657(1)	-2647(1)	34(1)
C(21)	8420(2)	2859(3)	-2851(2)	68(1)
C(22)	6554(3)	3286(3)	-3041(2)	72(1)
C(23)	7381(3)	1793(3)	-2091(2)	71(1)
Sn(3)	7738(1)	6714(1)	2356(1)	38(1)
C(31)	7700(3)	7559(3)	2932(2)	73(2)
C(32)	8697(3)	6427(4)	2184(2)	77(2)
C(33)	6819(3)	6153(3)	1930(2)	75(1)
Sn(4)	5067(1)	5096(1)	-2462(1)	38(1)
C(41)	5747(2)	5601(3)	-2864(2)	58(1)
C(42)	4927(2)	3753(3)	-2439(2)	66(1)
C(43)	4548(3)	5940(4)	-2083(2)	79(2)
Fe(5)	7589(1)	9603(1)	1301(1)	23(1)
C(51)	7848(2)	8965(2)	794(1)	27(1)
N(51)	7950(2)	8533(2)	493(1)	37(1)
C(52)	7574(2)	8518(2)	1630(1)	35(1)
N(52)	7588(2)	7882(2)	1833(1)	51(1)
C(53)	7298(2)	10205(2)	1807(1)	36(1)
N(53)	7150(2)	10581(2)	2111(1)	57(1)
C(54)	8547(2)	9741(2)	1661(1)	38(1)
N(54)	9111(2)	9815(2)	1889(1)	57(1)
C(55)	7647(2)	10710(2)	1000(1)	29(1)
N(55)	7679(2)	11375(2)	837(1)	44(1)
C(56)	6631(2)	9448(2)	936(1)	30(1)
N(56)	6078(2)	9345(2)	701(1)	48(1)
Fe(6)	7561(1)	4882(1)	-1248(1)	22(1)
C(61)	7429(2)	5586(2)	-725(1)	26(1)
N(61)	7385(2)	6039(2)	-417(1)	38(1)
C(62)	7682(2)	4181(2)	-1776(1)	34(1)
N(62)	7704(2)	3751(2)	-2094(1)	49(1)
C(63)	7701(2)	5912(2)	-1590(1)	34(1)
N(63)	7761(2)	6520(2)	-1802(1)	49(1)
C(64)	6585(2)	4944(2)	-1585(1)	36(1)
N(64)	6019(2)	4991(2)	-1810(1)	54(1)
C(65)	8547(2)	4890(2)	-928(1)	30(1)
N(65)	9127(2)	4936(2)	-728(1)	48(1)
C(66)	7383(2)	3834(2)	-931(1)	28(1)
N(66)	7276(2)	3200(2)	-759(1)	45(1)
NA	4168(1)	8310(2)	396(1)	38(1)
CA11	4514(2)	8699(2)	22(1)	40(1)
CA12	4286(2)	8341(3)	-481(1)	44(1)
CA13	4759(2)	8685(3)	-785(1)	47(1)
CA14	4619(3)	8306(4)	-1285(2)	75(2)
CA15	5134(3)	8561(5)	-1564(2)	107(2)
CA21	3397(2)	8555(2)	293(1)	37(1)
CA22	3234(2)	9512(2)	302(2)	52(1)
CA23	2485(3)	9645(3)	344(2)	64(1)
CA24	2364(4)	9456(4)	836(2)	95(2)
CA25	2612(8)	10101(7)	1185(4)	86(4)
CA26	1859(9)	9782(10)	974(5)	121(6)
CA31	4190(2)	7341(2)	394(2)	44(1)
CA32	4922(2)	6946(3)	494(2)	62(1)
CA33	4862(3)	5967(4)	435(2)	81(2)
CA34	4559(3)	5509(3)	780(2)	77(2)
CA35	4523(3)	4533(3)	703(2)	70(1)
CA41	4570(2)	8654(3)	878(1)	51(1)
CA42	4348(2)	8298(4)	1315(1)	65(1)
CA43	4731(3)	8714(6)	1765(2)	125(3)

## 12. Anhang

CA44	5495 (5)	8756 (10)	1878 (2)	292 (11)
CA45	5923 (5)	8617 (7)	2215 (5)	224 (7)
NB	9162 (2)	2955 (2)	520 (1)	43 (1)
CB11	8391 (2)	3158 (2)	466 (2)	49 (1)
CB12	8167 (2)	4086 (2)	385 (2)	52 (1)
CB13	7409 (2)	4173 (3)	409 (2)	54 (1)
CB14	7303 (3)	4080 (4)	922 (2)	84 (2)
CB15	6588 (3)	4231 (4)	956 (2)	97 (2)
CB21	9244 (2)	2023 (2)	670 (2)	48 (1)
CB22	9971 (2)	1638 (3)	717 (2)	58 (1)
CB23	10004 (2)	753 (3)	950 (2)	63 (1)
CB24	9444 (3)	129 (3)	693 (3)	92 (2)
CB25	9660 (4)	-761 (6)	705 (4)	63 (2)
CB26	9426 (6)	-158 (8)	285 (4)	76 (3)
CB31	9630 (2)	3524 (3)	890 (1)	58 (1)
CB32	9500 (4)	3455 (5)	1392 (2)	110 (3)
CB33	9857 (4)	4552 (7)	1710 (2)	159 (4)
CB34	10369 (5)	4076 (6)	1835 (3)	162 (5)
CB35	10700 (5)	5116 (6)	2183 (3)	186 (5)
CB41	9377 (3)	3103 (3)	54 (2)	65 (1)
CB42	9056 (4)	2537 (5)	-360 (2)	119 (3)
CB43	9195 (5)	2597 (5)	-1002 (6)	368 (16)
CB44	9743 (5)	2650 (8)	-795 (3)	199 (6)
CB45	9952 (5)	2687 (6)	-1424 (4)	172 (5)
O(1)	9416 (2)	5598 (4)	274 (2)	129 (2)

Table 12.13: Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [deg] for **8**.

Sn(1)-C(13)	2.108(4)	Fe(5)-C(52)	1.938(3)
Sn(1)-C(11)	2.113(4)	Fe(5)-C(56)	1.939(3)
Sn(1)-C(12)	2.113(4)	Fe(5)-C(55)	1.941(3)
Sn(1)-N(51)	2.329(3)	C(51)-N(51)	1.150(4)
Sn(1)-N(61)	2.329(3)	C(52)-N(52)	1.145(4)
Sn(2)-C(21)	2.114(4)	C(53)-N(53)	1.142(4)
Sn(2)-C(22)	2.120(4)	N(53)-Sn(3)#4	2.306(3)
Sn(2)-C(23)	2.122(4)	C(54)-N(54)	1.151(4)
Sn(2)-N(62)	2.294(3)	N(54)-Sn(4)#5	2.309(3)
Sn(2)-N(63)#1	2.341(3)	C(55)-N(55)	1.144(4)
Sn(3)-C(32)	2.109(4)	C(56)-N(56)	1.146(4)
Sn(3)-C(33)	2.114(5)	Fe(6)-C(61)	1.923(3)
Sn(3)-C(31)	2.122(4)	Fe(6)-C(62)	1.923(3)
Sn(3)-N(53)#2	2.306(3)	Fe(6)-C(63)	1.933(3)
Sn(3)-N(52)	2.329(3)	Fe(6)-C(64)	1.934(3)
Sn(4)-C(42)	2.111(4)	Fe(6)-C(66)	1.938(3)
Sn(4)-C(41)	2.114(4)	Fe(6)-C(65)	1.939(3)
Sn(4)-C(43)	2.115(5)	C(61)-N(61)	1.146(4)
Sn(4)-N(54)#3	2.309(3)	C(62)-N(62)	1.139(4)
Sn(4)-N(64)	2.313(3)	C(63)-N(63)	1.145(4)
Fe(5)-C(51)	1.922(3)	N(63)-Sn(2)#6	2.341(3)
Fe(5)-C(53)	1.923(3)	C(64)-N(64)	1.148(4)
Fe(5)-C(54)	1.933(3)	C(65)-N(65)	1.150(4)

C(66)-N(66)	1.145(4)	C(21)-Sn(2)-C(23)	122.5(2)
NA-CA31	1.510(5)	C(22)-Sn(2)-C(23)	118.7(2)
NA-CA41	1.513(4)	C(21)-Sn(2)-N(62)	91.91(15)
NA-CA21	1.522(4)	C(22)-Sn(2)-N(62)	91.70(16)
NA-CA11	1.524(4)	C(23)-Sn(2)-N(62)	89.64(16)
CA11-CA12	1.508(5)	C(21)-Sn(2)-N(63)#1	88.19(15)
CA12-CA13	1.515(5)	C(22)-Sn(2)-N(63)#1	89.32(16)
CA13-CA14	1.508(6)	C(23)-Sn(2)-N(63)#1	89.28(16)
CA14-CA15	1.486(7)	N(62)-Sn(2)-N(63)#1	178.78(13)
CA21-CA22	1.526(5)	C(32)-Sn(3)-C(33)	118.0(2)
CA22-CA23	1.521(6)	C(32)-Sn(3)-C(31)	120.7(2)
CA23-CA24	1.511(6)	C(33)-Sn(3)-C(31)	121.3(2)
CA24-CA26	1.260(13)	C(32)-Sn(3)-N(53)#2	92.45(16)
CA24-CA25	1.417(12)	C(33)-Sn(3)-N(53)#2	89.92(18)
CA31-CA32	1.529(5)	C(31)-Sn(3)-N(53)#2	88.75(16)
CA32-CA33	1.534(7)	C(32)-Sn(3)-N(52)	89.93(16)
CA33-CA34	1.456(7)	C(33)-Sn(3)-N(52)	89.57(17)
CA34-CA35	1.535(7)	C(31)-Sn(3)-N(52)	89.44(16)
CA41-CA42	1.524(5)	N(53)#2-Sn(3)-N(52)	177.52(12)
CA42-CA43	1.476(7)	C(42)-Sn(4)-C(41)	119.33(19)
CA43-CA44	1.463(10)	C(42)-Sn(4)-C(43)	121.1(2)
CA44-CA45	1.139(11)	C(41)-Sn(4)-C(43)	119.6(2)
NB-CB41	1.509(5)	C(42)-Sn(4)-N(54)#3	89.91(16)
NB-CB21	1.511(5)	C(41)-Sn(4)-N(54)#3	92.31(15)
NB-CB31	1.511(5)	C(43)-Sn(4)-N(54)#3	88.55(16)
NB-CB11	1.523(5)	C(42)-Sn(4)-N(64)	89.48(16)
CB11-CB12	1.511(5)	C(41)-Sn(4)-N(64)	88.17(15)
CB12-CB13	1.515(6)	C(43)-Sn(4)-N(64)	91.58(16)
CB13-CB14	1.538(6)	N(54)#3-Sn(4)-N(64)	179.36(14)
CB14-CB15	1.453(7)	C(51)-Fe(5)-C(53)	177.53(14)
CB21-CB22	1.528(5)	C(51)-Fe(5)-C(54)	93.36(14)
CB22-CB23	1.525(6)	C(53)-Fe(5)-C(54)	88.40(15)
CB23-CB24	1.520(7)	C(51)-Fe(5)-C(52)	87.36(13)
CB24-CB26	1.241(11)	C(53)-Fe(5)-C(52)	90.97(14)
CB24-CB25	1.448(9)	C(54)-Fe(5)-C(52)	87.91(15)
CB31-CB32	1.522(6)	C(51)-Fe(5)-C(56)	85.96(13)
CB32-CB33	1.983(12)	C(53)-Fe(5)-C(56)	92.26(14)
CB33-CB34	1.235(9)	C(54)-Fe(5)-C(56)	179.17(14)
CB34-CB35	1.930(11)	C(52)-Fe(5)-C(56)	91.57(14)
CB41-CB42	1.491(8)	C(51)-Fe(5)-C(55)	94.07(13)
CB42-CB43	1.922(19)	C(53)-Fe(5)-C(55)	87.69(14)
CB43-CB44	1.102(10)	C(54)-Fe(5)-C(55)	89.08(14)
CB44-CB45	1.939(11)	C(52)-Fe(5)-C(55)	176.74(14)
		C(56)-Fe(5)-C(55)	91.45(13)
C(13)-Sn(1)-C(11)	119.6(2)	N(51)-C(51)-Fe(5)	173.4(3)
C(13)-Sn(1)-C(12)	120.1(2)	C(51)-N(51)-Sn(1)	147.7(3)
C(11)-Sn(1)-C(12)	120.3(2)	N(52)-C(52)-Fe(5)	177.7(3)
C(13)-Sn(1)-N(51)	89.05(15)	C(52)-N(52)-Sn(3)	170.2(3)
C(11)-Sn(1)-N(51)	91.79(14)	N(53)-C(53)-Fe(5)	177.3(3)
C(12)-Sn(1)-N(51)	88.96(14)	C(53)-N(53)-Sn(3)#4	153.2(3)
C(13)-Sn(1)-N(61)	90.51(15)	N(54)-C(54)-Fe(5)	177.9(3)
C(11)-Sn(1)-N(61)	88.08(14)	C(54)-N(54)-Sn(4)#5	161.9(3)
C(12)-Sn(1)-N(61)	91.60(14)	N(55)-C(55)-Fe(5)	177.8(3)
N(51)-Sn(1)-N(61)	179.41(9)	N(56)-C(56)-Fe(5)	176.5(3)
C(21)-Sn(2)-C(22)	118.7(2)	C(61)-Fe(6)-C(62)	179.35(13)

## 12. Anhang

C(61)-Fe(6)-C(63)	89.03(13)	CA24-CA23-CA22	114.8(4)
C(62)-Fe(6)-C(63)	90.80(14)	CA26-CA24-CA25	70.0(10)
C(61)-Fe(6)-C(64)	93.25(13)	CA26-CA24-CA23	121.8(8)
C(62)-Fe(6)-C(64)	86.12(14)	CA25-CA24-CA23	114.5(7)
C(63)-Fe(6)-C(64)	87.25(15)	NA-CA31-CA32	115.4(3)
C(61)-Fe(6)-C(66)	92.53(13)	CA31-CA32-CA33	109.5(4)
C(62)-Fe(6)-C(66)	87.62(13)	CA34-CA33-CA32	116.4(5)
C(63)-Fe(6)-C(66)	177.23(13)	CA33-CA34-CA35	113.7(5)
C(64)-Fe(6)-C(66)	90.37(14)	NA-CA41-CA42	115.3(3)
C(61)-Fe(6)-C(65)	86.29(13)	CA43-CA42-CA41	111.6(4)
C(62)-Fe(6)-C(65)	94.33(14)	CA44-CA43-CA42	119.7(7)
C(63)-Fe(6)-C(65)	89.09(13)	CA45-CA44-CA43	133.7(8)
C(64)-Fe(6)-C(65)	176.32(14)	CB41-NB-CB21	111.4(3)
C(66)-Fe(6)-C(65)	93.29(12)	CB41-NB-CB31	106.1(3)
N(61)-C(61)-Fe(6)	175.6(3)	CB21-NB-CB31	111.0(3)
C(61)-N(61)-Sn(1)	152.8(3)	CB41-NB-CB11	111.2(3)
N(62)-C(62)-Fe(6)	175.1(3)	CB21-NB-CB11	105.3(3)
C(62)-N(62)-Sn(2)	161.2(3)	CB31-NB-CB11	112.1(3)
N(63)-C(63)-Fe(6)	177.6(3)	CB12-CB11-NB	117.4(3)
C(63)-N(63)-Sn(2)#6	162.4(3)	CB11-CB12-CB13	109.5(3)
N(64)-C(64)-Fe(6)	175.8(3)	CB12-CB13-CB14	113.1(4)
C(64)-N(64)-Sn(4)	161.4(3)	CB15-CB14-CB13	113.7(5)
N(65)-C(65)-Fe(6)	176.3(3)	NB-CB21-CB22	115.8(3)
N(66)-C(66)-Fe(6)	177.7(3)	CB23-CB22-CB21	109.6(3)
CA31-NA-CA41	110.4(3)	CB24-CB23-CB22	114.6(4)
CA31-NA-CA21	106.1(2)	CB26-CB24-CB25	67.7(7)
CA41-NA-CA21	111.6(3)	CB26-CB24-CB23	122.6(9)
CA31-NA-CA11	112.0(3)	CB25-CB24-CB23	115.1(5)
CA41-NA-CA11	105.9(2)	NB-CB31-CB32	114.0(3)
CA21-NA-CA11	110.9(3)	CB31-CB32-CB33	104.5(4)
CA12-CA11-NA	116.3(3)	CB34-CB33-CB32	77.9(8)
CA11-CA12-CA13	109.6(3)	CB33-CB34-CB35	78.3(7)
CA14-CA13-CA12	114.1(4)	CB42-CB41-NB	117.1(5)
CA15-CA14-CA13	114.2(5)	CB41-CB42-CB43	126.8(7)
NA-CA21-CA22	116.4(3)	CB44-CB43-CB42	80.6(10)
CA23-CA22-CA21	110.2(3)	CB43-CB44-CB45	84.4(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

- #1  $-x+3/2, y-1/2, -z-1/2$  #2  $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$   
 #3  $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$  #4  $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$   
 #5  $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$  #6  $-x+3/2, y+1/2, -z-1/2$

12. Anhang

Table 12.14: Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **8**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12 ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1)	35(1)	28(1)	29(1)	-7(1)	13(1)	-1(1)
C(11)	85(3)	68(3)	74(3)	-31(2)	54(3)	-30(3)
C(12)	139(5)	44(3)	40(2)	-2(2)	5(3)	-2(3)
C(13)	45(2)	76(3)	104(4)	-43(3)	-1(3)	12(2)
Sn(2)	47(1)	29(1)	30(1)	-9(1)	15(1)	-2(1)
C(21)	63(3)	80(3)	72(3)	-31(3)	39(2)	-20(2)
C(22)	73(3)	62(3)	76(3)	-11(2)	8(3)	23(3)
C(23)	108(4)	60(3)	49(3)	7(2)	25(3)	-15(3)
Sn(3)	53(1)	32(1)	35(1)	10(1)	19(1)	3(1)
C(31)	119(4)	52(3)	48(3)	-5(2)	16(3)	18(3)
C(32)	66(3)	100(4)	77(3)	36(3)	41(3)	24(3)
C(33)	78(3)	68(3)	78(3)	1(3)	14(3)	-22(3)
Sn(4)	30(1)	41(1)	36(1)	-2(1)	-4(1)	4(1)
C(41)	59(3)	54(3)	56(3)	8(2)	3(2)	-13(2)
C(42)	64(3)	47(3)	87(4)	6(2)	20(3)	-7(2)
C(43)	61(3)	96(4)	72(3)	-28(3)	0(2)	28(3)
Fe(5)	27(1)	21(1)	20(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
C(51)	30(2)	22(1)	29(2)	-1(1)	5(1)	-2(1)
N(51)	45(2)	31(2)	38(2)	-7(1)	16(1)	-4(1)
C(52)	45(2)	30(2)	29(2)	0(1)	8(1)	1(1)
N(52)	71(2)	36(2)	46(2)	13(1)	14(2)	2(2)
C(53)	50(2)	29(2)	32(2)	-5(1)	14(2)	-5(2)
N(53)	88(3)	41(2)	51(2)	-19(2)	35(2)	-12(2)
C(54)	42(2)	38(2)	30(2)	1(1)	1(1)	-1(2)
N(54)	41(2)	69(2)	50(2)	3(2)	-13(2)	-6(2)
C(55)	30(2)	26(2)	32(2)	-2(1)	9(1)	-1(1)
N(55)	48(2)	33(2)	52(2)	8(1)	13(2)	-2(1)
C(56)	33(2)	29(2)	30(2)	-1(1)	11(1)	-3(1)
N(56)	32(2)	62(2)	49(2)	-1(2)	5(1)	-11(2)
Fe(6)	27(1)	19(1)	19(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
C(61)	31(2)	22(1)	23(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
N(61)	48(2)	32(2)	35(2)	-9(1)	14(1)	-2(1)
C(62)	41(2)	30(2)	33(2)	-7(1)	11(1)	-6(1)
N(62)	66(2)	44(2)	43(2)	-19(1)	24(2)	-10(2)
C(63)	43(2)	30(2)	27(2)	4(1)	7(1)	4(1)
N(63)	69(2)	38(2)	43(2)	15(1)	15(2)	2(2)
C(64)	38(2)	43(2)	27(2)	-3(1)	3(1)	4(2)
N(64)	38(2)	77(3)	39(2)	0(2)	-5(1)	8(2)
C(65)	35(2)	24(2)	30(2)	1(1)	8(1)	-1(1)
N(65)	35(2)	45(2)	58(2)	2(2)	1(1)	-5(1)
C(66)	24(1)	27(2)	32(2)	-1(1)	6(1)	-2(1)
N(66)	46(2)	34(2)	58(2)	9(1)	17(2)	-6(1)
NA	33(1)	44(2)	36(2)	6(1)	8(1)	-12(1)
CA11	38(2)	50(2)	33(2)	5(2)	9(1)	-16(2)
CA12	39(2)	55(2)	39(2)	-3(2)	10(2)	-9(2)
CA13	39(2)	63(3)	41(2)	6(2)	13(2)	4(2)
CA14	70(3)	104(4)	56(3)	-16(3)	26(2)	-11(3)
CA15	90(4)	178(7)	65(4)	-5(4)	44(3)	1(4)
CA21	35(2)	37(2)	41(2)	4(1)	11(1)	-4(1)
CA22	70(3)	37(2)	51(2)	7(2)	17(2)	0(2)
CA23	93(4)	52(3)	57(3)	16(2)	35(3)	27(2)
CA24	154(6)	81(4)	74(4)	20(3)	74(4)	33(4)
CA25	138(11)	78(8)	49(6)	-4(5)	35(7)	12(7)
CA26	148(14)	126(12)	116(11)	60(10)	86(11)	62(11)
CA31	34(2)	39(2)	61(2)	14(2)	13(2)	-2(2)
CA32	39(2)	67(3)	82(3)	25(2)	21(2)	10(2)
CA33	66(3)	85(4)	103(4)	32(3)	42(3)	31(3)
CA34	78(3)	69(3)	97(4)	16(3)	48(3)	17(3)
CA35	76(3)	59(3)	85(4)	10(3)	40(3)	12(2)
CA41	48(2)	71(3)	34(2)	3(2)	7(2)	-28(2)
CA42	52(2)	106(4)	36(2)	10(2)	10(2)	-28(3)

## 12. Anhang

CA43	126 (5)	215 (8)	37 (3)	-4 (4)	25 (3)	-101 (6)
CA44	165 (9)	660 (3)	40 (3)	45 (8)	-5 (4)	-271 (14)
CA45	154 (9)	201 (11)	373 (18)	187 (13)	176 (11)	99 (9)
NB	50 (2)	40 (2)	38 (2)	1 (1)	8 (1)	-8 (1)
CB11	46 (2)	37 (2)	60 (2)	-4 (2)	8 (2)	-3 (2)
CB12	72 (3)	35 (2)	52 (2)	-1 (2)	19 (2)	-6 (2)
CB13	73 (3)	38 (2)	58 (3)	0 (2)	28 (2)	4 (2)
CB14	94 (4)	81 (4)	89 (4)	28 (3)	46 (3)	34 (3)
CB15	107 (5)	93 (5)	104 (5)	2 (4)	53 (4)	18 (4)
CB21	40 (2)	41 (2)	58 (2)	10 (2)	5 (2)	-4 (2)
CB22	39 (2)	69 (3)	62 (3)	17 (2)	4 (2)	0 (2)
CB23	43 (2)	58 (3)	84 (3)	16 (2)	6 (2)	7 (2)
CB24	62 (3)	47 (3)	154 (6)	-18 (3)	-1 (4)	12 (2)
CB25	47 (5)	47 (5)	95 (7)	10 (5)	18 (5)	16 (4)
CB26	80 (7)	77 (7)	76 (7)	8 (6)	31 (6)	21 (6)
CB31	65 (3)	61 (3)	47 (2)	-2 (2)	10 (2)	-33 (2)
CB32	146 (6)	135 (6)	41 (3)	-16 (3)	7 (3)	-86 (5)
CB33	158 (8)	262 (12)	64 (4)	11 (6)	41 (5)	111 (8)
CB34	220 (10)	169 (8)	143 (7)	81 (6)	131 (7)	118 (8)
CB35	270 (12)	198 (9)	103 (6)	-75 (6)	73 (7)	-186 (9)
CB41	95 (4)	64 (3)	43 (2)	19 (2)	28 (2)	27 (3)
CB42	118 (5)	177 (7)	45 (3)	-18 (4)	-15 (3)	106 (5)
CB43	210 (11)	40 (4)	660 (3)	-55 (9)	-284 (18)	54 (6)
CB44	179 (9)	313 (15)	73 (5)	87 (7)	-34 (5)	-115 (9)
CB45	168 (9)	140 (8)	242 (12)	-71 (8)	118 (9)	-70 (7)
O (1)	94 (3)	147 (5)	138 (4)	-2 (4)	15 (3)	-2 (3)

Table 12.15: Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **8**.

	x	y	z	U(eq)
H(11A)	8709	7090	-372	145 (4)
H(11B)	8662	8086	-245	145 (4)
H(11C)	8137	7691	-711	145 (4)
H(12A)	8034	6940	960	145 (4)
H(12B)	8447	6293	692	145 (4)
H(12C)	7646	6112	690	145 (4)
H(13A)	6319	7225	-289	145 (4)
H(13B)	6590	8123	-449	145 (4)
H(13C)	6495	8001	88	145 (4)
H(21A)	8800	2941	-2562	145 (4)
H(21B)	8380	3372	-3055	145 (4)
H(21C)	8523	2359	-3031	145 (4)
H(22A)	6502	3838	-2888	145 (4)
H(22B)	6145	2926	-3044	145 (4)
H(22C)	6593	3384	-3372	145 (4)
H(23A)	7070	1318	-2228	145 (4)
H(23B)	7189	2096	-1851	145 (4)
H(23C)	7845	1565	-1936	145 (4)
H(31A)	7921	7284	3239	145 (4)
H(31B)	7212	7694	2925	145 (4)
H(31C)	7951	8090	2897	145 (4)
H(32A)	8966	6029	2424	145 (4)
H(32B)	8965	6958	2184	145 (4)

## 12. Anhang

---

H(32C)	8607	6161	1865	145(4)
H(33A)	6408	6412	2012	145(4)
H(33B)	6822	5534	1992	145(4)
H(33C)	6799	6253	1589	145(4)
H(41A)	5872	6193	-2762	145(4)
H(41B)	5513	5595	-3207	145(4)
H(41C)	6172	5250	-2809	145(4)
H(42A)	4695	3612	-2181	145(4)
H(42B)	5384	3468	-2376	145(4)
H(42C)	4638	3556	-2748	145(4)
H(43A)	4160	6222	-2310	145(4)
H(43B)	4878	6374	-1916	145(4)
H(43C)	4365	5613	-1847	145(4)
HA1A	4421	9325	7	84(2)
HA1B	5026	8621	135	84(2)
HA1C	3796	8509	-625	84(2)
HA1D	4311	7706	-470	84(2)
HA1E	4701	9316	-813	84(2)
HA1F	5251	8567	-618	84(2)
HA1G	4619	7672	-1258	84(2)
HA1H	4146	8484	-1465	84(2)
HA1I	5115	9185	-1612	145(4)
HA1J	5021	8272	-1877	145(4)
HA1K	5605	8395	-1386	145(4)
HA2A	3188	8264	533	84(2)
HA2B	3163	8326	-28	84(2)
HA2C	3561	9787	578	84(2)
HA2D	3298	9786	3	84(2)
HA2E	2350	10247	259	84(2)
HA2F	2173	9271	105	84(2)
HA2G	2379	10646	1076	145(4)
HA2H	3118	10167	1228	145(4)
HA2I	2510	9934	1491	145(4)
HA2J	1441	9427	861	145(4)
HA2K	1769	10363	842	145(4)
HA2L	1975	9808	1327	145(4)
HA3A	3921	7136	76	84(2)
HA3B	3952	7125	639	84(2)
HA3C	5183	7089	826	84(2)
HA3D	5183	7185	267	84(2)
HA3E	4577	5842	107	84(2)
HA3F	5336	5733	455	84(2)
HA3G	4080	5730	756	84(2)
HA3H	4840	5632	1109	84(2)
HA3I	4341	4262	958	145(4)
HA3J	4992	4311	714	145(4)
HA3K	4211	4402	389	145(4)
HA4A	4519	9287	876	84(2)
HA4B	5073	8526	914	84(2)
HA4C	3839	8391	1274	84(2)
HA4D	4436	7672	1337	84(2)
HA4E	4555	9310	1762	84(2)
HA4F	4597	8415	2035	84(2)
HA4G	5622	8391	1629	84(2)
HA4H	5593	9353	1793	84(2)
HA4I	6016	9136	2415	145(4)
HA4J	6351	8441	2123	145(4)
HA4K	5770	8154	2399	145(4)
HB1A	8118	2818	192	84(2)
HB1B	8257	2955	759	84(2)
HB1C	8222	4279	67	84(2)
HB1D	8466	4451	635	84(2)
HB1E	7128	3729	201	84(2)
HB1F	7233	4742	280	84(2)
HB1G	7444	3494	1040	84(2)
HB1H	7615	4491	1136	84(2)
HB1I	6560	4176	1292	145(4)

## 12. Anhang

---

HB1J	6278	3808	758	145 (4)
HB1K	6444	4811	839	145 (4)
HB2A	8903	1680	432	84 (2)
HB2B	9119	1964	984	84 (2)
HB2C	10070	1588	395	84 (2)
HB2D	10329	2018	917	84 (2)
HB2E	10469	498	962	84 (2)
HB2F	9962	822	1286	84 (2)
HB2G	9656	-1010	1019	145 (4)
HB2H	10133	-796	653	145 (4)
HB2I	9336	-1081	451	145 (4)
HB2J	9373	318	55	145 (4)
HB2K	9028	-552	188	145 (4)
HB2L	9861	-467	290	145 (4)
HB3A	9560	4128	782	84 (2)
HB3B	10124	3373	907	84 (2)
HB3C	9756	2960	1569	84 (2)
HB3D	8995	3387	1376	84 (2)
HB3E	9909	5027	1490	84 (2)
HB3F	9639	4742	1970	84 (2)
HB3G	10606	3917	1579	84 (2)
HB3H	10306	3579	2036	84 (2)
HB3I	11202	5184	2205	145 (4)
HB3J	10620	5083	2508	145 (4)
HB3K	10446	5610	2013	145 (4)
HB4A	9266	3706	-45	84 (2)
HB4B	9892	3038	119	84 (2)
HB4C	8544	2583	-397	84 (2)
HB4D	9184	1943	-249	84 (2)
HB4E	9081	2065	-1195	84 (2)
HB4F	9003	3116	-1186	84 (2)
HB4G	9925	2136	-601	84 (2)
HB4H	9854	3185	-605	84 (2)
HB4I	10375	2352	-1418	145 (4)
HB4J	10026	3284	-1508	145 (4)
HB4K	9558	2444	-1665	145 (4)

---

**12.16 Crystal data for [(Pr<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Ir(CN)<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O] (13)**

Identification code	prnir	CCDC: 143210
Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> Ir N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	
Formula weight	898.29	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Orthorhombic, P2(1)2(1)2(1)	
Unit cell dimensions	a = 11.2369(2) Å	alpha = 90 deg.
	b = 15.07290(10) Å	beta = 90 deg.
	c = 21.8015(2) Å	gamma = 90 deg.
Volume	3692.58(8) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	4, 1.616 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.964 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1744	
Crystal size	0.7 x 0.5 x 0.3 mm	
Theta range for data collection	1.64 to 29.51 deg.	
Index ranges	-13<=h<=15, -20<=k<=17, -22<=l<=30	
Reflections collected / unique	25512 / 9597 [R(int) = 0.0387]	
Completeness to 2theta =	29.51 95.6%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.564877	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	9597 / 0 / 339	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.029	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0301, wR2 = 0.0735	
R indices (all data)	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0751	
Absolute structure parameter	-0.007(5)	
Extinction coefficient	0.00184(9)	
Largest diff. peak and hole	2.016 and -2.113 e.Å <sup>-3</sup>	

## 12. Anhang

Table 12.17: Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **13**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ir (1)	7497 (1)	9850 (1)	8410 (1)	21 (1)
C (1)	8253 (4)	9215 (3)	9130 (2)	32 (1)
N (1)	8657 (5)	8888 (4)	9559 (2)	47 (1)
C (2)	6416 (4)	10477 (3)	9016 (2)	31 (1)
N (2)	5817 (5)	10826 (4)	9365 (2)	51 (1)
C (3)	6693 (4)	10489 (4)	7710 (2)	33 (1)
N (3)	6206 (5)	10830 (4)	7316 (2)	54 (2)
C (4)	8569 (4)	9229 (3)	7789 (2)	26 (1)
N (4)	9134 (4)	8890 (3)	7417 (2)	40 (1)
C (5)	8701 (4)	10851 (3)	8493 (2)	29 (1)
N (5)	9348 (4)	11426 (4)	8544 (2)	47 (1)
C (6)	6268 (4)	8879 (3)	8309 (2)	33 (1)
N (6)	5562 (5)	8338 (4)	8238 (2)	53 (1)
Sn (1)	9385 (1)	8606 (1)	10542 (1)	30 (1)
C (7)	7684 (5)	8318 (5)	10913 (3)	59 (2)
C (8)	10080 (6)	9913 (4)	10602 (3)	52 (2)
C (9)	10414 (7)	7523 (4)	10224 (3)	60 (2)
O (1)	10171 (3)	8381 (3)	11495 (2)	38 (1)
Sn (2)	5442 (1)	11378 (1)	10353 (1)	34 (1)
C (10)	3713 (9)	10884 (13)	10326 (5)	199 (10)
C (11)	5659 (15)	12664 (6)	10063 (4)	165 (7)
C (12)	6820 (12)	10579 (11)	10684 (5)	201 (10)
O (2)	5149 (4)	11884 (3)	11324 (2)	44 (1)
N (7)	7413 (4)	4594 (3)	2273 (2)	41 (1)
C (13)	6859 (5)	5015 (5)	1707 (3)	47 (2)
C (14)	7737 (5)	5473 (5)	1269 (3)	58 (2)
C (15)	7055 (7)	5800 (7)	717 (4)	78 (2)
C (16)	8300 (4)	3876 (5)	2101 (3)	47 (1)
C (17)	7831 (7)	3138 (6)	1716 (4)	71 (2)
C (18)	8797 (7)	2466 (7)	1606 (4)	88 (3)
C (19)	8083 (5)	5271 (5)	2652 (3)	49 (2)
C (20)	7374 (6)	6081 (6)	2860 (4)	71 (2)
C (21)	8154 (8)	6723 (7)	3195 (4)	83 (3)
C (22)	6369 (5)	4197 (5)	2634 (3)	52 (2)
C (23)	6707 (6)	3687 (7)	3214 (3)	75 (3)
C (24)	5579 (8)	3313 (9)	3510 (5)	114 (4)

Table 12.18: Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [deg] for **13**.

Ir(1)-C(3)	2.019(5)	C(2)-Ir(1)-C(5)	89.7(2)
Ir(1)-C(6)	2.025(5)	C(3)-Ir(1)-C(4)	88.87(19)
Ir(1)-C(1)	2.025(5)	C(6)-Ir(1)-C(4)	89.92(19)
Ir(1)-C(2)	2.028(5)	C(1)-Ir(1)-C(4)	92.88(19)
Ir(1)-C(5)	2.035(5)	C(2)-Ir(1)-C(4)	178.98(19)
Ir(1)-C(4)	2.040(4)	C(5)-Ir(1)-C(4)	90.36(19)
C(1)-N(1)	1.150(6)	N(1)-C(1)-Ir(1)	176.3(5)
N(1)-Sn(1)	2.332(5)	C(1)-N(1)-Sn(1)	164.4(5)
C(2)-N(2)	1.143(6)	N(2)-C(2)-Ir(1)	178.9(5)
N(2)-Sn(2)	2.347(5)	C(2)-N(2)-Sn(2)	151.5(5)
C(3)-N(3)	1.140(7)	N(3)-C(3)-Ir(1)	177.6(5)
C(4)-N(4)	1.150(6)	N(4)-C(4)-Ir(1)	176.7(4)
C(5)-N(5)	1.137(7)	N(5)-C(5)-Ir(1)	178.0(5)
C(6)-N(6)	1.148(7)	N(6)-C(6)-Ir(1)	178.2(5)
Sn(1)-C(7)	2.120(6)	C(7)-Sn(1)-C(9)	117.3(3)
Sn(1)-C(9)	2.117(6)	C(7)-Sn(1)-C(8)	119.9(3)
Sn(1)-C(8)	2.123(6)	C(9)-Sn(1)-C(8)	122.3(3)
Sn(1)-O(1)	2.285(3)	C(7)-Sn(1)-O(1)	88.3(2)
Sn(2)-C(11)	2.054(8)	C(9)-Sn(1)-O(1)	88.36(19)
Sn(2)-C(10)	2.081(10)	C(8)-Sn(1)-O(1)	86.5(2)
Sn(2)-C(12)	2.090(9)	C(7)-Sn(1)-N(1)	94.1(2)
Sn(2)-O(2)	2.274(4)	C(9)-Sn(1)-N(1)	91.8(2)
N(7)-C(19)	1.515(8)	C(8)-Sn(1)-N(1)	91.0(2)
N(7)-C(16)	1.517(7)	O(1)-Sn(1)-N(1)	177.12(18)
N(7)-C(13)	1.520(7)	C(11)-Sn(2)-C(10)	116.1(8)
N(7)-C(22)	1.535(7)	C(11)-Sn(2)-C(12)	124.2(8)
C(13)-C(14)	1.537(9)	C(10)-Sn(2)-C(12)	119.7(8)
C(14)-C(15)	1.510(9)	C(11)-Sn(2)-O(2)	89.2(3)
C(16)-C(17)	1.491(10)	C(10)-Sn(2)-O(2)	90.6(3)
C(17)-C(18)	1.504(10)	C(12)-Sn(2)-O(2)	88.8(3)
C(19)-C(20)	1.526(10)	C(11)-Sn(2)-N(2)	91.8(3)
C(20)-C(21)	1.496(10)	C(10)-Sn(2)-N(2)	90.9(3)
C(22)-C(23)	1.527(9)	C(12)-Sn(2)-N(2)	88.9(3)
C(23)-C(24)	1.529(10)	O(2)-Sn(2)-N(2)	177.63(16)
		C(19)-N(7)-C(16)	106.8(4)
		C(19)-N(7)-C(13)	111.4(5)
		C(16)-N(7)-C(13)	111.5(4)
		C(19)-N(7)-C(22)	111.3(5)
		C(16)-N(7)-C(22)	110.6(5)
		C(13)-N(7)-C(22)	105.4(4)
		N(7)-C(13)-C(14)	115.4(4)
		C(15)-C(14)-C(13)	108.4(5)
		C(17)-C(16)-N(7)	116.0(5)
		C(16)-C(17)-C(18)	109.8(6)
		N(7)-C(19)-C(20)	116.2(4)
		C(21)-C(20)-C(19)	110.9(6)
		C(23)-C(22)-N(7)	115.5(5)
		C(24)-C(23)-C(22)	109.2(7)
C(3)-Ir(1)-C(6)	87.5(2)		
C(3)-Ir(1)-C(1)	178.1(2)		
C(6)-Ir(1)-C(1)	91.7(2)		
C(3)-Ir(1)-C(2)	90.1(2)		
C(6)-Ir(1)-C(2)	90.0(2)		
C(1)-Ir(1)-C(2)	88.1(2)		
C(3)-Ir(1)-C(5)	90.6(2)		
C(6)-Ir(1)-C(5)	178.13(19)		
C(1)-Ir(1)-C(5)	90.2(2)		

Table 12.19 Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **13**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12 ]$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ir (1)	26 (1)	21 (1)	15 (1)	0 (1)	0 (1)	1 (1)
C (1)	45 (3)	34 (2)	17 (2)	1 (2)	-6 (2)	6 (2)
N (1)	62 (3)	50 (3)	29 (2)	0 (2)	-10 (2)	10 (2)
C (2)	35 (2)	32 (2)	26 (2)	-5 (2)	6 (2)	6 (2)
N (2)	58 (3)	54 (3)	40 (3)	-6 (2)	14 (2)	7 (2)
C (3)	34 (2)	39 (3)	28 (2)	5 (2)	4 (2)	5 (2)
N (3)	56 (3)	71 (4)	35 (3)	20 (2)	-2 (2)	20 (3)
C (4)	30 (2)	30 (2)	20 (2)	-2 (2)	-1 (2)	6 (2)
N (4)	41 (2)	48 (3)	32 (2)	-9 (2)	4 (2)	4 (2)
C (5)	32 (2)	29 (2)	25 (2)	-3 (2)	2 (2)	-3 (2)
N (5)	50 (2)	42 (3)	49 (3)	-8 (2)	9 (2)	-11 (2)
C (6)	41 (3)	36 (3)	22 (2)	2 (2)	2 (2)	-7 (2)
N (6)	62 (3)	52 (3)	47 (3)	12 (2)	-2 (2)	-27 (3)
Sn (1)	38 (1)	32 (1)	20 (1)	0 (1)	-3 (1)	5 (1)
C (7)	42 (3)	81 (5)	53 (4)	-3 (3)	-3 (3)	-18 (3)
C (8)	63 (4)	41 (3)	53 (4)	2 (3)	-2 (3)	-9 (3)
C (9)	96 (5)	52 (4)	31 (3)	-4 (3)	9 (3)	31 (4)
O (1)	43 (2)	44 (2)	26 (2)	-6 (2)	-2 (1)	12 (2)
Sn (2)	42 (1)	34 (1)	27 (1)	-1 (1)	4 (1)	12 (1)
C (10)	105 (8)	390 (3)	99 (9)	-131 (13)	39 (7)	-107 (12)
C (11)	400 (2)	37 (4)	54 (5)	12 (4)	62 (10)	13 (9)
C (12)	240 (15)	257 (18)	107 (8)	-98 (10)	-85 (9)	218 (15)
O (2)	70 (2)	37 (2)	25 (2)	0 (1)	-2 (2)	22 (2)
N (7)	25 (2)	63 (3)	35 (2)	3 (2)	-3 (2)	4 (2)
C (13)	32 (3)	70 (5)	39 (3)	5 (3)	-10 (2)	3 (2)
C (14)	45 (3)	73 (5)	55 (4)	11 (3)	-7 (3)	-5 (3)
C (15)	85 (5)	90 (6)	60 (5)	23 (4)	-15 (4)	3 (5)
C (16)	29 (2)	76 (4)	34 (3)	5 (3)	-3 (2)	9 (3)
C (17)	68 (5)	78 (6)	66 (5)	-11 (4)	-14 (4)	13 (4)
C (18)	86 (6)	82 (7)	95 (7)	2 (5)	11 (5)	28 (5)
C (19)	27 (3)	80 (5)	42 (3)	-8 (3)	-6 (2)	-2 (3)
C (20)	47 (4)	92 (6)	73 (5)	-31 (4)	-3 (3)	2 (4)
C (21)	81 (5)	88 (7)	81 (6)	-30 (5)	-4 (4)	-7 (5)
C (22)	27 (2)	75 (5)	53 (4)	9 (3)	4 (2)	-4 (3)
C (23)	53 (4)	117 (8)	56 (4)	28 (5)	13 (3)	-1 (4)
C (24)	82 (6)	157 (12)	102 (8)	46 (8)	37 (6)	-11 (6)

Table 12.20: Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **13**.

	x	y	z	U(eq)
H(7A)	7074	8411	10598	166 (13)
H(7B)	7528	8710	11262	166 (13)
H(7C)	7663	7699	11050	166 (13)
H(8A)	9788	10197	10978	166 (13)
H(8B)	9822	10258	10245	166 (13)
H(8C)	10951	9888	10612	166 (13)
H(9A)	11255	7627	10319	166 (13)
H(9B)	10315	7462	9780	166 (13)
H(9C)	10148	6977	10427	166 (13)
H(10A)	3271	11100	10684	166 (13)
H(10B)	3735	10234	10332	166 (13)
H(10C)	3320	11087	9950	166 (13)
H(11A)	5267	13067	10352	166 (13)
H(11B)	5304	12735	9655	166 (13)
H(11C)	6510	12805	10043	166 (13)
H(12A)	6645	9956	10594	166 (13)
H(12B)	6892	10659	11129	166 (13)
H(12C)	7569	10749	10486	166 (13)
H(13A)	6264	5458	1843	73 (6)
H(13B)	6429	4549	1476	73 (6)
H(14A)	8126	5978	1479	73 (6)
H(14B)	8361	5049	1140	73 (6)
H(15A)	7600	6104	436	105 (9)
H(15B)	6434	6214	850	105 (9)
H(15C)	6687	5295	507	105 (9)
H(16A)	8969	4158	1880	73 (6)
H(16B)	8626	3620	2484	73 (6)
H(17A)	7546	3375	1319	73 (6)
H(17B)	7151	2852	1927	73 (6)
H(18A)	8548	2058	1280	105 (9)
H(18B)	8942	2130	1983	105 (9)
H(18C)	9529	2771	1482	105 (9)
H(19A)	8774	5480	2410	73 (6)
H(19B)	8399	4970	3022	73 (6)
H(20A)	7020	6377	2498	73 (6)
H(20B)	6718	5889	3132	73 (6)
H(21A)	7677	7228	3335	105 (9)
H(21B)	8783	6934	2919	105 (9)
H(21C)	8515	6428	3549	105 (9)
H(22A)	5824	4685	2751	73 (6)
H(22B)	5924	3792	2360	73 (6)
H(23A)	7257	3197	3109	73 (6)
H(23B)	7116	4088	3505	73 (6)
H(24A)	5781	3040	3904	105 (9)
H(24B)	5228	2865	3239	105 (9)
H(24C)	5006	3793	3576	105 (9)

**12.21 Crystal data for [(Pr<sub>4</sub>P)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O] (16)**

Identification code	prpco	CCDC: 143211
Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>47</sub> Co N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> P Sn <sub>2</sub>	
Formula weight	778.96	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pbca	
Unit cell dimensions	a = 18.811 Å	alpha = 90 deg.
	b = 18.9278(2) Å	beta = 90 deg.
	c = 20.3692(2) Å	gamma = 90 deg.
Volume	7252.47(10) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	8, 1.427 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.889 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3128	
Crystal size	0.6 x 0.5 x 0.4 mm	
Theta range for data collection	1.82 to 29.19 deg.	
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 25, -24 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected / unique	47583 / 9508 [R(int) = 0.0284]	
Completeness to 2theta =	29.19 89.6%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.757854	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	9508 / 0 / 352	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.079	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0233, wR2 = 0.0566	
R indices (all data)	R1 = 0.0299, wR2 = 0.0597	
Extinction coefficient	0.00040(3)	
Largest diff. peak and hole	1.415 and -0.762 e. Å <sup>-3</sup>	

Table 12.22: Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **16**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sn (1)	8553 (1)	172 (1)	4553 (1)	23 (1)
C (7)	9603 (1)	410 (2)	4249 (1)	43 (1)
C (8)	8313 (2)	93 (2)	5564 (1)	49 (1)
C (9)	7731 (2)	81 (2)	3855 (2)	52 (1)
O (1)	8215 (4)	1332 (5)	4690 (4)	45 (2)
O (3)	8389 (4)	1371 (5)	4493 (4)	30 (1)
Sn (2)	10320 (1)	-5092 (1)	3594 (1)	23 (1)
C (10)	10796 (1)	-4734 (1)	2713 (1)	36 (1)
C (11)	10910 (2)	-5116 (1)	4484 (1)	40 (1)
C (12)	9269 (1)	-5494 (2)	3567 (2)	48 (1)
O (2)	10792 (1)	-6173 (1)	3367 (1)	32 (1)
Co	9333 (1)	-2487 (1)	4180 (1)	17 (1)
C (1)	8980 (1)	-1584 (1)	4396 (1)	22 (1)
N (1)	8778 (1)	-1020 (1)	4506 (1)	33 (1)
C (2)	9703 (1)	-3391 (1)	3957 (1)	24 (1)
N (2)	9927 (1)	-3944 (1)	3827 (1)	34 (1)
C (3)	8395 (1)	-2821 (1)	4024 (1)	22 (1)
N (3)	7823 (1)	-3023 (1)	3954 (1)	34 (1)
C (4)	9402 (1)	-2147 (1)	3302 (1)	21 (1)
N (4)	9422 (1)	-1899 (1)	2788 (1)	31 (1)
C (5)	9234 (1)	-2770 (1)	5069 (1)	26 (1)
N (5)	9158 (1)	-2934 (1)	5607 (1)	41 (1)
C (6)	10269 (1)	-2156 (1)	4363 (1)	24 (1)
N (6)	10829 (1)	-1952 (1)	4485 (1)	36 (1)
P	7689 (1)	2739 (1)	6827 (1)	24 (1)
C (13)	8194 (1)	2939 (1)	7555 (1)	28 (1)
C (14)	8962 (1)	2659 (1)	7551 (1)	33 (1)
C (15)	9296 (1)	2726 (2)	8226 (1)	46 (1)
C (16)	6780 (1)	3001 (1)	6951 (1)	28 (1)
C (17)	6688 (1)	3778 (1)	7139 (1)	35 (1)
C (18)	5912 (1)	3987 (2)	7160 (2)	47 (1)
C (19)	7718 (1)	1798 (1)	6678 (1)	28 (1)
C (20)	7559 (1)	1349 (1)	7291 (1)	33 (1)
C (21)	7650 (2)	566 (1)	7140 (1)	44 (1)
C (22)	8056 (1)	3204 (1)	6129 (1)	26 (1)
C (23)	7674 (1)	3048 (1)	5481 (1)	32 (1)
C (24)	8044 (1)	3410 (1)	4904 (1)	41 (1)

Table 12.23: Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [deg] for **16**.

Sn(1)-C(9)	2.109(2)	Sn(2)-N(2)	2.3436(18)
Sn(1)-C(8)	2.112(2)	Co-C(1)	1.8856(19)
Sn(1)-C(7)	2.119(2)	Co-C(5)	1.899(2)
Sn(1)-O(3)	2.295(9)	Co-C(2)	1.903(2)
Sn(1)-N(1)	2.2974(18)	Co-C(3)	1.903(2)
Sn(1)-O(1)	2.303(9)	Co-C(4)	1.9047(19)
O(1)-O(3)	0.524(9)	Co-C(6)	1.905(2)
Sn(2)-C(10)	2.118(2)	C(1)-N(1)	1.154(3)
Sn(2)-C(12)	2.119(2)	C(2)-N(2)	1.158(3)
Sn(2)-C(11)	2.126(2)	C(3)-N(3)	1.151(3)
Sn(2)-O(2)	2.2781(16)	C(4)-N(4)	1.148(3)

## 12. Anhang

C(5)-N(5)	1.147(3)	C(10)-Sn(2)-O(2)	87.13(8)
C(6)-N(6)	1.149(3)	C(12)-Sn(2)-O(2)	92.03(9)
P-C(16)	1.798(2)	C(11)-Sn(2)-O(2)	87.12(8)
P-C(13)	1.803(2)	C(10)-Sn(2)-N(2)	90.46(8)
P-C(22)	1.808(2)	C(12)-Sn(2)-N(2)	92.56(10)
P-C(19)	1.808(2)	C(11)-Sn(2)-N(2)	90.74(8)
C(13)-C(14)	1.539(3)	O(2)-Sn(2)-N(2)	175.40(7)
C(14)-C(15)	1.516(3)	C(1)-Co-C(5)	89.96(8)
C(16)-C(17)	1.530(3)	C(1)-Co-C(2)	179.11(8)
C(17)-C(18)	1.514(3)	C(5)-Co-C(2)	90.51(8)
C(19)-C(20)	1.539(3)	C(1)-Co-C(3)	90.75(8)
C(20)-C(21)	1.525(3)	C(5)-Co-C(3)	88.50(9)
C(22)-C(23)	1.532(3)	C(2)-Co-C(3)	90.02(8)
C(23)-C(24)	1.528(3)	C(1)-Co-C(4)	86.37(8)
		C(5)-Co-C(4)	176.28(8)
		C(2)-Co-C(4)	93.17(8)
		C(3)-Co-C(4)	91.00(8)
		C(1)-Co-C(6)	88.99(8)
		C(5)-Co-C(6)	89.85(9)
		C(2)-Co-C(6)	90.26(8)
		C(3)-Co-C(6)	178.33(8)
		C(4)-Co-C(6)	90.63(8)
		N(1)-C(1)-Co	177.21(18)
		C(1)-N(1)-Sn(1)	167.50(18)
		N(2)-C(2)-Co	179.46(18)
		C(2)-N(2)-Sn(2)	176.56(18)
		N(3)-C(3)-Co	177.42(18)
		N(4)-C(4)-Co	175.21(18)
		N(5)-C(5)-Co	178.4(2)
		N(6)-C(6)-Co	178.77(18)
		C(16)-P-C(13)	109.12(10)
		C(16)-P-C(22)	109.91(10)
		C(13)-P-C(22)	110.05(10)
		C(16)-P-C(19)	108.91(10)
		C(13)-P-C(19)	109.15(10)
		C(22)-P-C(19)	109.67(10)
		C(14)-C(13)-P	114.72(14)
		C(15)-C(14)-C(13)	110.77(19)
		C(17)-C(16)-P	114.01(15)
		C(18)-C(17)-C(16)	111.5(2)
		C(20)-C(19)-P	113.75(15)
		C(21)-C(20)-C(19)	110.61(18)
		C(23)-C(22)-P	113.83(14)
		C(24)-C(23)-C(22)	111.24(18)
C(9)-Sn(1)-C(8)	119.63(13)		
C(9)-Sn(1)-C(7)	120.29(13)		
C(8)-Sn(1)-C(7)	119.95(12)		
C(9)-Sn(1)-O(3)	86.9(2)		
C(8)-Sn(1)-O(3)	95.39(18)		
C(7)-Sn(1)-O(3)	84.20(18)		
C(9)-Sn(1)-N(1)	91.55(9)		
C(8)-Sn(1)-N(1)	90.61(10)		
C(7)-Sn(1)-N(1)	91.43(9)		
O(3)-Sn(1)-N(1)	173.79(14)		
C(9)-Sn(1)-O(1)	87.5(2)		
C(8)-Sn(1)-O(1)	83.7(2)		
C(7)-Sn(1)-O(1)	95.2(2)		
O(3)-Sn(1)-O(1)	13.1(2)		
N(1)-Sn(1)-O(1)	172.86(17)		
O(3)-O(1)-Sn(1)	82.6(19)		
O(1)-O(3)-Sn(1)	84(2)		
C(10)-Sn(2)-C(12)	119.19(11)		
C(10)-Sn(2)-C(11)	120.54(11)		
C(12)-Sn(2)-C(11)	120.13(12)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 12.24: Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **16**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	27 (1)	19 (1)	23 (1)	-2 (1)	-4 (1)	4 (1)
C (7)	37 (1)	44 (1)	49 (2)	10 (1)	6 (1)	-4 (1)
C (8)	55 (2)	63 (2)	28 (1)	-10 (1)	10 (1)	3 (1)
C (9)	64 (2)	38 (1)	54 (2)	-2 (1)	-37 (2)	-5 (1)
O (1)	45 (5)	24 (3)	67 (5)	-14 (3)	-28 (3)	13 (3)
O (3)	27 (3)	21 (2)	40 (3)	-4 (2)	-6 (2)	5 (2)
Sn (2)	27 (1)	18 (1)	22 (1)	-2 (1)	2 (1)	1 (1)
C (10)	40 (1)	33 (1)	34 (1)	9 (1)	11 (1)	6 (1)
C (11)	57 (2)	34 (1)	29 (1)	-7 (1)	-11 (1)	3 (1)
C (12)	33 (1)	47 (2)	65 (2)	-5 (1)	7 (1)	-10 (1)
O (2)	55 (1)	21 (1)	18 (1)	-3 (1)	-1 (1)	7 (1)
Co	20 (1)	14 (1)	16 (1)	0 (1)	-1 (1)	1 (1)
C (1)	24 (1)	20 (1)	22 (1)	0 (1)	0 (1)	0 (1)
N (1)	38 (1)	21 (1)	40 (1)	-2 (1)	4 (1)	6 (1)
C (2)	28 (1)	21 (1)	22 (1)	0 (1)	0 (1)	1 (1)
N (2)	42 (1)	24 (1)	36 (1)	-4 (1)	1 (1)	8 (1)
C (3)	27 (1)	20 (1)	21 (1)	0 (1)	1 (1)	-1 (1)
N (3)	28 (1)	37 (1)	37 (1)	-1 (1)	1 (1)	-9 (1)
C (4)	21 (1)	21 (1)	22 (1)	0 (1)	-1 (1)	-1 (1)
N (4)	37 (1)	34 (1)	24 (1)	4 (1)	0 (1)	-2 (1)
C (5)	36 (1)	19 (1)	24 (1)	0 (1)	0 (1)	5 (1)
N (5)	65 (2)	35 (1)	23 (1)	5 (1)	1 (1)	7 (1)
C (6)	26 (1)	22 (1)	26 (1)	-4 (1)	-3 (1)	4 (1)
N (6)	26 (1)	37 (1)	45 (1)	-10 (1)	-6 (1)	1 (1)
P	23 (1)	20 (1)	27 (1)	-1 (1)	5 (1)	0 (1)
C (13)	27 (1)	28 (1)	29 (1)	-5 (1)	4 (1)	0 (1)
C (14)	28 (1)	36 (1)	35 (1)	-5 (1)	0 (1)	2 (1)
C (15)	42 (1)	56 (2)	42 (1)	-5 (1)	-11 (1)	4 (1)
C (16)	22 (1)	27 (1)	36 (1)	-1 (1)	7 (1)	-1 (1)
C (17)	29 (1)	29 (1)	47 (1)	-3 (1)	4 (1)	4 (1)
C (18)	33 (1)	46 (2)	61 (2)	3 (1)	8 (1)	12 (1)
C (19)	35 (1)	20 (1)	30 (1)	-1 (1)	7 (1)	0 (1)
C (20)	44 (1)	25 (1)	30 (1)	1 (1)	10 (1)	-1 (1)
C (21)	70 (2)	26 (1)	38 (1)	4 (1)	14 (1)	-2 (1)
C (22)	26 (1)	24 (1)	29 (1)	1 (1)	5 (1)	-2 (1)
C (23)	32 (1)	33 (1)	31 (1)	2 (1)	-1 (1)	-4 (1)
C (24)	48 (1)	42 (1)	31 (1)	6 (1)	-1 (1)	-7 (1)

Table 12.25: Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **16**.

	x	y	z	U(eq)
H (7A)	9896	-18	4271	101 (4)
H (7B)	9805	772	4540	101 (4)
H (7C)	9596	588	3797	101 (4)
H (8A)	8526	492	5799	101 (4)
H (8B)	8505	-351	5737	101 (4)
H (8C)	7796	100	5624	101 (4)
H (9A)	7709	-406	3693	101 (4)
H (9B)	7824	402	3487	101 (4)
H (9C)	7276	205	4060	101 (4)
H (10A)	10564	-4297	2570	101 (4)
H (10B)	10743	-5095	2372	101 (4)
H (10C)	11303	-4643	2789	101 (4)
H (11A)	10779	-5537	4737	101 (4)
H (11B)	10805	-4692	4742	101 (4)
H (11C)	11420	-5131	4383	101 (4)
H (12A)	8930	-5105	3614	101 (4)
H (12B)	9202	-5831	3927	101 (4)
H (12C)	9189	-5734	3147	101 (4)
HO2	10726 (15)	-6351 (16)	3091 (14)	38 (8)
H (13A)	8208	3459	7612	45 (2)
H (13B)	7944	2738	7940	45 (2)
H (14A)	8963	2157	7415	45 (2)
H (14B)	9247	2929	7229	45 (2)
H (15A)	9787	2553	8210	61 (3)
H (15B)	9023	2445	8542	61 (3)
H (15C)	9293	3222	8361	61 (3)
H (16A)	6509	2909	6543	45 (2)
H (16B)	6572	2704	7302	45 (2)
H (17A)	6905	3861	7575	45 (2)
H (17B)	6940	4078	6816	45 (2)
H (18A)	5871	4484	7289	61 (3)
H (18B)	5662	3691	7481	61 (3)
H (18C)	5700	3920	6725	61 (3)
H (19A)	7368	1679	6333	45 (2)
H (19B)	8195	1672	6511	45 (2)
H (20A)	7886	1487	7650	45 (2)
H (20B)	7066	1440	7439	45 (2)
H (21A)	7554	289	7537	61 (3)
H (21B)	8138	477	6993	61 (3)
H (21C)	7316	427	6793	61 (3)
H (22A)	8033	3718	6216	45 (2)
H (22B)	8563	3074	6083	45 (2)
H (23A)	7665	2531	5406	45 (2)
H (23B)	7176	3216	5509	45 (2)
H (24A)	7801	3286	4495	61 (3)
H (24B)	8540	3254	4882	61 (3)
H (24C)	8029	3924	4966	61 (3)

**12.26 Crystal data for [(nBu<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] (17)**

Identification code	buncuc2m
Empirical formula	C <sub>23</sub> H <sub>45</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>5</sub> Sn
Formula weight	637.41
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monocline, C2/m
Unit cell dimensions	a = 16.7353(2) Å    alpha = 90 deg. b = 14.0191(2) Å    beta = 106.4950(10) deg. c = 14.08230(10) Å    gamma = 90 deg.
Volume	3167.93(6) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.336 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.129 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1304
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.1 mm
Theta range for data collection	1.51 to 28.97 deg.
Index ranges	-15<=h<=22, -18<=k<=17, -17<=l<=18
Reflections collected / unique	10729 / 4109 [R(int) = 0.0385]
Completeness to 2theta =	28.97    47.0%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4109 / 0 / 178
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.970
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0431, wR2 = 0.1124
R indices (all data)	R1 = 0.0668, wR2 = 0.1267
Largest diff. peak and hole	0.603 and -0.883 e.Å <sup>-3</sup>

Table 12.27: Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **17**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sn (2)	159 (1)	2206 (1)	5017 (1)	53 (1)
Sn (2A)	171 (3)	2724 (3)	5028 (4)	14 (1)
C (11)	-1070 (3)	2600 (3)	5130 (3)	173 (15)
C (12)	944 (10)	3558 (11)	4994 (11)	56 (4)
C (13)	877 (11)	935 (13)	5019 (12)	55 (4)
C (21)	-1115 (9)	1833 (14)	5023 (11)	55 (3)
C (22)	407 (14)	3613 (19)	5000 (19)	108 (8)
C (23)	1102 (12)	1236 (17)	5000 (14)	63 (5)
Cu (1)	999 (1)	2526 (1)	8961 (1)	33 (1)
C (1)	642 (2)	2352 (3)	7561 (2)	52 (1)
N (1)	428 (3)	2261 (3)	6719 (3)	88 (1)
N (2)	228 (2)	2695 (2)	9755 (2)	38 (1)
N (3)	2154 (2)	2518 (2)	9749 (2)	40 (1)
N (4)	1659 (2)	5000	1960 (2)	23 (1)
C (31)	714 (2)	5000	1524 (3)	27 (1)
C (32)	204 (2)	5000	2260 (3)	35 (1)
C (33)	-725 (2)	5000	1695 (3)	43 (1)
C (34)	-1289 (3)	5000	2387 (4)	68 (2)
C (41)	2016 (2)	5000	1072 (3)	32 (1)
C (42)	2946 (3)	5000	1278 (4)	46 (1)
C (43)	3166 (3)	5000	285 (4)	60 (2)
C (44)	4100 (4)	5000	429 (6)	89 (2)
C (51)	1957 (2)	4124 (2)	2614 (2)	29 (1)
C (52)	1664 (2)	3170 (2)	2140 (2)	36 (1)
C (53)	2044 (2)	2356 (2)	2832 (3)	51 (1)
C (54)	1709 (3)	1395 (3)	2427 (3)	66 (1)

Table 12.28: Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [deg] for 17.

Sn(2)-Sn(2)#1	0.5213(19)	C(32)-C(33)	1.533(5)
Sn(2)-Sn(2A)	0.726(4)	C(33)-C(34)	1.537(6)
Sn(2)-Sn(2A)#1	0.903(4)	C(41)-C(42)	1.501(5)
Sn(2)-C(11)#1	1.69(4)	C(42)-C(43)	1.543(6)
Sn(2)-C(21)#1	1.700(15)	C(43)-C(44)	1.518(7)
Sn(2)-C(22)	2.02(3)	C(51)-C(52)	1.512(4)
Sn(2)-C(23)	2.09(2)	C(52)-C(53)	1.518(4)
Sn(2)-C(13)	2.149(17)	C(53)-C(54)	1.508(5)
Sn(2)-C(11)	2.19(4)		
Sn(2)-C(22)#1	2.19(3)		
Sn(2)-C(21)	2.199(15)		
Sn(2)-N(1)	2.311(4)		
Sn(2A)-Sn(2A)#1	0.555(8)	Sn(2)#1-Sn(2)-Sn(2A)	91.3(4)
Sn(2A)-Sn(2)#1	0.903(4)	Sn(2)#1-Sn(2)-Sn(2A)#1	53.4(2)
Sn(2A)-C(22)	1.31(3)	Sn(2A)-Sn(2)-Sn(2A)#1	37.9(6)
Sn(2A)-C(22)#1	1.57(2)	Sn(2)#1-Sn(2)-C(11)#1	157.5(15)
Sn(2A)-C(11)#1	1.60(4)	Sn(2A)-Sn(2)-C(11)#1	69.8(15)
Sn(2A)-C(12)	1.755(16)	Sn(2A)#1-Sn(2)-C(11)#1	106.5(15)
Sn(2A)-C(21)#1	2.032(17)	Sn(2)#1-Sn(2)-C(21)#1	160.8(6)
Sn(2A)-C(11)	2.13(4)	Sn(2A)-Sn(2)-C(21)#1	106.8(7)
Sn(2A)-C(12)#1	2.195(16)	Sn(2A)#1-Sn(2)-C(21)#1	143.9(7)
Sn(2A)-N(1)	2.387(6)	C(11)#1-Sn(2)-C(21)#1	37.4(14)
Sn(2A)-N(1)#1	2.465(6)	Sn(2)#1-Sn(2)-C(22)	101.9(6)
C(11)-C(12)#1	1.38(4)	Sn(2A)-Sn(2)-C(22)	11.0(7)
C(11)-Sn(2A)#1	1.60(4)	Sn(2A)#1-Sn(2)-C(22)	48.5(7)
C(11)-Sn(2)#1	1.69(4)	C(11)#1-Sn(2)-C(22)	58.8(14)
C(12)-C(11)#1	1.38(4)	C(21)#1-Sn(2)-C(22)	95.9(9)
C(12)-Sn(2A)#1	2.195(16)	Sn(2)#1-Sn(2)-C(23)	139.0(6)
C(12)-Sn(2)#1	2.643(15)	Sn(2A)-Sn(2)-C(23)	129.5(7)
C(13)-Sn(2)#1	2.478(17)	Sn(2A)#1-Sn(2)-C(23)	166.3(6)
C(21)-C(23)#1	0.84(2)	C(11)#1-Sn(2)-C(23)	60.0(15)
C(21)-Sn(2)#1	1.700(15)	C(21)#1-Sn(2)-C(23)	22.8(7)
C(21)-Sn(2A)#1	2.032(17)	C(22)-Sn(2)-C(23)	118.6(9)
C(22)-C(22)#1	1.36(4)	Sn(2)#1-Sn(2)-C(13)	123.8(5)
C(22)-Sn(2A)#1	1.57(2)	Sn(2A)-Sn(2)-C(13)	144.8(6)
C(22)-Sn(2)#1	2.19(3)	Sn(2A)#1-Sn(2)-C(13)	175.5(5)
C(23)-C(21)#1	0.84(2)	C(11)#1-Sn(2)-C(13)	75.4(15)
C(23)-Sn(2)#1	2.505(19)	C(21)#1-Sn(2)-C(13)	38.1(7)
Cu(1)-C(1)	1.906(3)	C(22)-Sn(2)-C(13)	134.0(8)
Cu(1)-N(3)	1.936(3)	C(23)-Sn(2)-C(13)	15.4(6)
Cu(1)-N(2)	1.947(2)	Sn(2)#1-Sn(2)-C(11)	17.3(11)
C(1)-N(1)	1.144(5)	Sn(2A)-Sn(2)-C(11)	76.4(12)
N(1)-Sn(2)#1	2.364(4)	Sn(2A)#1-Sn(2)-C(11)	39.6(12)
N(1)-Sn(2A)#1	2.465(6)	C(11)#1-Sn(2)-C(11)	146(3)
N(2)-N(2)#2	1.165(5)	C(21)#1-Sn(2)-C(11)	176.2(14)
N(3)-N(3)#3	1.175(5)	C(22)-Sn(2)-C(11)	87.4(14)
N(4)-C(31)	1.525(4)	C(23)-Sn(2)-C(11)	153.9(14)
N(4)-C(41)	1.531(4)	C(13)-Sn(2)-C(11)	138.6(13)
N(4)-C(51)#4	1.531(3)	Sn(2)#1-Sn(2)-C(22)#1	64.6(6)
N(4)-C(51)	1.532(3)	Sn(2A)-Sn(2)-C(22)#1	26.8(7)
C(31)-C(32)	1.519(5)	Sn(2A)#1-Sn(2)-C(22)#1	11.4(7)

C(11)#1-Sn(2)-C(22)#1	96.1(17)	C(22)-Sn(2A)-C(21)#1	109.8(11)
C(21)#1-Sn(2)-C(22)#1	133.4(9)	C(22)#1-Sn(2A)-C(21)#1	165.0(10)
C(22)-Sn(2)-C(22)#1	37.5(12)	C(11)#1-Sn(2A)-C(21)#1	32.1(15)
C(23)-Sn(2)-C(22)#1	156.1(9)	C(12)-Sn(2A)-C(21)#1	79.7(7)
C(13)-Sn(2)-C(22)#1	171.5(8)	Sn(2A)#1-Sn(2A)-C(11)	12.2(15)
C(11)-Sn(2)-C(22)#1	49.9(12)	Sn(2)-Sn(2A)-C(11)	84.3(12)
Sn(2)#1-Sn(2)-C(21)	14.8(5)	Sn(2)#1-Sn(2A)-C(11)	49.6(12)
Sn(2A)-Sn(2)-C(21)	105.0(6)	C(22)-Sn(2A)-C(11)	112.7(17)
Sn(2A)#1-Sn(2)-C(21)	67.5(6)	C(22)#1-Sn(2A)-C(11)	57.3(13)
C(11)#1-Sn(2)-C(21)	171.6(16)	C(11)#1-Sn(2A)-C(11)	169(3)
C(21)#1-Sn(2)-C(21)	148.3(11)	C(12)-Sn(2A)-C(11)	142.7(14)
C(22)-Sn(2)-C(21)	115.8(8)	C(21)#1-Sn(2A)-C(11)	137.5(14)
C(23)-Sn(2)-C(21)	125.6(10)	Sn(2A)#1-Sn(2A)-C(12)#1	32.9(5)
C(13)-Sn(2)-C(21)	110.2(8)	Sn(2)-Sn(2A)-C(12)#1	121.0(6)
C(11)-Sn(2)-C(21)	28.7(11)	Sn(2)#1-Sn(2A)-C(12)#1	85.8(5)
C(22)#1-Sn(2)-C(21)	78.3(8)	C(22)-Sn(2A)-C(12)#1	75.8(12)
Sn(2)#1-Sn(2)-N(1)	89.4(4)	C(22)#1-Sn(2A)-C(12)#1	20.3(9)
Sn(2A)-Sn(2)-N(1)	87.1(5)	C(11)#1-Sn(2A)-C(12)#1	152.8(17)
Sn(2A)#1-Sn(2)-N(1)	88.9(3)	C(12)-Sn(2A)-C(12)#1	105.9(10)
C(11)#1-Sn(2)-N(1)	101.3(15)	C(21)#1-Sn(2A)-C(12)#1	173.7(7)
C(21)#1-Sn(2)-N(1)	97.9(5)	C(11)-Sn(2A)-C(12)#1	37.0(11)
C(22)-Sn(2)-N(1)	90.0(7)	Sn(2A)#1-Sn(2A)-N(1)	91.5(10)
C(23)-Sn(2)-N(1)	96.2(5)	Sn(2)-Sn(2A)-N(1)	75.2(5)
C(13)-Sn(2)-N(1)	94.7(5)	Sn(2)#1-Sn(2A)-N(1)	77.6(3)
C(11)-Sn(2)-N(1)	80.2(11)	C(22)-Sn(2A)-N(1)	108.5(12)
C(22)#1-Sn(2)-N(1)	86.4(7)	C(22)#1-Sn(2A)-N(1)	100.1(9)
C(21)-Sn(2)-N(1)	84.7(4)	C(11)#1-Sn(2A)-N(1)	101.3(16)
Sn(2A)#1-Sn(2A)-Sn(2)	88.7(4)	C(12)-Sn(2A)-N(1)	106.4(6)
Sn(2A)#1-Sn(2A)-Sn(2)#1	53.4(2)	C(21)#1-Sn(2A)-N(1)	86.9(5)
Sn(2)-Sn(2A)-Sn(2)#1	35.3(3)	C(11)-Sn(2A)-N(1)	79.5(12)
Sn(2A)#1-Sn(2A)-C(22)	107.6(10)	C(12)#1-Sn(2A)-N(1)	94.1(4)
Sn(2)-Sn(2A)-C(22)	162.9(11)	Sn(2A)#1-Sn(2A)-N(1)#1	75.4(10)
Sn(2)#1-Sn(2A)-C(22)	160.9(11)	Sn(2)-Sn(2A)-N(1)#1	73.5(5)
Sn(2A)#1-Sn(2A)-C(22)#1	52.7(9)	Sn(2)#1-Sn(2A)-N(1)#1	69.6(3)
Sn(2)-Sn(2A)-C(22)#1	141.3(10)	C(22)-Sn(2A)-N(1)#1	105.1(12)
Sn(2)#1-Sn(2A)-C(22)#1	106.0(9)	C(22)#1-Sn(2A)-N(1)#1	96.4(10)
C(22)-Sn(2A)-C(22)#1	55.5(18)	C(11)#1-Sn(2A)-N(1)#1	88.3(16)
Sn(2A)#1-Sn(2A)-C(11)#1	164(2)	C(12)-Sn(2A)-N(1)#1	104.0(6)
Sn(2)-Sn(2A)-C(11)#1	84.9(16)	C(21)#1-Sn(2A)-N(1)#1	84.5(5)
Sn(2)#1-Sn(2A)-C(11)#1	119.3(16)	C(11)-Sn(2A)-N(1)#1	85.1(12)
C(22)-Sn(2A)-C(11)#1	78.0(17)	C(12)#1-Sn(2A)-N(1)#1	91.3(4)
C(22)#1-Sn(2A)-C(11)#1	132.9(19)	N(1)-Sn(2A)-N(1)#1	146.3(3)
Sn(2A)#1-Sn(2A)-C(12)	137.3(6)	C(12)#1-C(11)-Sn(2A)#1	72(2)
Sn(2)-Sn(2A)-C(12)	133.0(7)	C(12)#1-C(11)-Sn(2)#1	97(2)
Sn(2)#1-Sn(2A)-C(12)	167.1(6)	Sn(2A)#1-C(11)-Sn(2)#1	25.2(7)
C(22)-Sn(2A)-C(12)	30.1(10)	C(12)#1-C(11)-Sn(2A)	73.9(19)
C(22)#1-Sn(2A)-C(12)	85.6(11)	Sn(2A)#1-C(11)-Sn(2A)	4.2(5)
C(11)#1-Sn(2A)-C(12)	48.2(15)	Sn(2)#1-C(11)-Sn(2A)	23.9(6)
Sn(2A)#1-Sn(2A)-C(21)#1	140.9(6)	C(12)#1-C(11)-Sn(2)	93(2)
Sn(2)-Sn(2A)-C(21)#1	53.2(6)	Sn(2A)#1-C(11)-Sn(2)	21.1(7)
Sn(2)#1-Sn(2A)-C(21)#1	88.3(6)	Sn(2)#1-C(11)-Sn(2)	5.2(4)

Sn(2A)-C(11)-Sn(2)	19.3(4)	C(21)#1-C(23)-Sn(2A)	39.3(16)
C(11)#1-C(12)-Sn(2A)	59.9(19)	Sn(2)-C(23)-Sn(2A)	12.4(2)
C(11)#1-C(12)-Sn(2A)#1	69.1(19)	Sn(2)#1-C(23)-Sn(2A)	20.19(19)
Sn(2A)-C(12)-Sn(2A)#1	9.9(2)	C(1)-Cu(1)-N(3)	124.10(14)
C(11)#1-C(12)-Sn(2)	46.7(18)	C(1)-Cu(1)-N(2)	123.06(14)
Sn(2A)-C(12)-Sn(2)	13.3(2)	N(3)-Cu(1)-N(2)	112.82(10)
Sn(2A)#1-C(12)-Sn(2)	22.93(19)	N(1)-C(1)-Cu(1)	179.0(4)
C(11)#1-C(12)-Sn(2)#1	55.7(19)	C(1)-N(1)-Sn(2)	171.9(4)
Sn(2A)-C(12)-Sn(2)#1	4.4(2)	C(1)-N(1)-Sn(2)#1	172.6(4)
Sn(2A)#1-C(12)-Sn(2)#1	13.61(16)	Sn(2)-N(1)-Sn(2)#1	12.74(5)
Sn(2)-C(12)-Sn(2)#1	9.34(8)	C(1)-N(1)-Sn(2A)	156.7(4)
Sn(2)-C(13)-Sn(2)#1	10.07(10)	Sn(2)-N(1)-Sn(2A)	17.67(10)
C(23)#1-C(21)-Sn(2)#1	106(2)	Sn(2)#1-N(1)-Sn(2A)	21.90(11)
C(23)#1-C(21)-Sn(2A)#1	126(2)	C(1)-N(1)-Sn(2A)#1	157.5(4)
Sn(2)#1-C(21)-Sn(2A)#1	20.0(2)	Sn(2)-N(1)-Sn(2A)#1	21.48(10)
C(23)#1-C(21)-Sn(2)	101.5(19)	Sn(2)#1-N(1)-Sn(2A)#1	17.11(10)
Sn(2)#1-C(21)-Sn(2)	4.48(15)	Sn(2A)-N(1)-Sn(2A)#1	13.00(19)
Sn(2A)#1-C(21)-Sn(2)	24.2(2)	N(2)#2-N(2)-Cu(1)	172.96(9)
C(23)#1-C(21)-Sn(2A)	117.9(19)	N(3)#3-N(3)-Cu(1)	177.1(3)
Sn(2)#1-C(21)-Sn(2A)	12.4(2)	C(31)-N(4)-C(41)	105.8(3)
Sn(2A)#1-C(21)-Sn(2A)	8.08(17)	C(31)-N(4)-C(51)#4	111.41(17)
Sn(2)-C(21)-Sn(2A)	16.37(16)	C(41)-N(4)-C(51)#4	110.82(17)
Sn(2A)-C(22)-C(22)#1	72.0(10)	C(31)-N(4)-C(51)	111.41(17)
Sn(2A)-C(22)-Sn(2A)#1	19.7(5)	C(41)-N(4)-C(51)	110.82(17)
C(22)#1-C(22)-Sn(2A)#1	52.6(9)	C(51)#4-N(4)-C(51)	106.7(3)
Sn(2A)-C(22)-Sn(2)	6.1(4)	C(32)-C(31)-N(4)	116.4(3)
C(22)#1-C(22)-Sn(2)	77.9(6)	C(31)-C(32)-C(33)	109.2(3)
Sn(2A)#1-C(22)-Sn(2)	25.5(4)	C(32)-C(33)-C(34)	112.7(4)
Sn(2A)-C(22)-Sn(2)#1	7.8(4)	C(42)-C(41)-N(4)	117.8(3)
C(22)#1-C(22)-Sn(2)#1	64.5(6)	C(41)-C(42)-C(43)	109.0(4)
Sn(2A)#1-C(22)-Sn(2)#1	12.0(4)	C(44)-C(43)-C(42)	112.3(5)
Sn(2)-C(22)-Sn(2)#1	13.50(17)	C(52)-C(51)-N(4)	115.7(2)
C(21)#1-C(23)-Sn(2)	51.6(16)	C(51)-C(52)-C(53)	110.9(3)
C(21)#1-C(23)-Sn(2)#1	59.3(17)	C(54)-C(53)-C(52)	112.7(3)
Sn(2)-C(23)-Sn(2)#1	7.85(12)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,y,-z+1 #2 -x,y,-z+2 #3 -x+1/2,-y+1/2,-z+2

#4 x,-y+1,z

## 12. Anhang

Table 12.29: Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **17**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (2)	54 (1)	89 (1)	15 (1)	7 (1)	5 (1)	11 (1)
Cu (1)	30 (1)	48 (1)	19 (1)	2 (1)	5 (1)	4 (1)
C (1)	58 (2)	76 (3)	24 (2)	4 (1)	13 (2)	5 (2)
N (1)	125 (4)	115 (3)	19 (2)	1 (2)	12 (2)	-1 (3)
N (2)	30 (1)	61 (2)	21 (1)	2 (1)	2 (1)	2 (1)
N (3)	32 (1)	56 (2)	34 (1)	0 (1)	11 (1)	5 (1)
N (4)	21 (1)	33 (2)	15 (1)	0	2 (1)	0
C (31)	21 (2)	36 (2)	20 (2)	0	-1 (1)	0
C (32)	22 (2)	52 (3)	28 (2)	0	3 (2)	0
C (33)	23 (2)	47 (3)	55 (3)	0	4 (2)	0
C (34)	34 (3)	90 (5)	84 (4)	0	23 (3)	0
C (41)	38 (2)	39 (2)	25 (2)	0	16 (2)	0
C (42)	37 (2)	49 (3)	60 (3)	0	27 (2)	0
C (43)	75 (4)	42 (3)	86 (4)	0	61 (3)	0
C (44)	90 (5)	74 (4)	137 (6)	0	89 (5)	0
C (51)	25 (1)	39 (2)	19 (1)	5 (1)	1 (1)	3 (1)
C (52)	40 (2)	38 (2)	30 (1)	0 (1)	12 (1)	3 (1)
C (53)	42 (2)	40 (2)	68 (2)	13 (2)	10 (2)	7 (1)
C (54)	79 (3)	38 (2)	89 (3)	3 (2)	37 (2)	9 (2)

Table 12.30: Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **17**.

	x	y	z	U(eq)
H (31A)	556	5569	1095	51 (3)
H (31B)	556	4431	1095	51 (3)
H (32A)	339	5572	2688	51 (3)
H (32B)	339	4428	2688	51 (3)
H (33A)	-851	4429	1264	51 (3)
H (33B)	-851	5571	1264	51 (3)
H (34A)	-1209	4405	2767	96 (7)
H (34B)	-1873	5053	1993	96 (7)
H (34C)	-1144	5542	2843	96 (7)
H (41A)	1796	4432	664	51 (3)
H (41B)	1796	5568	664	51 (3)
H (42A)	3185	4428	1668	51 (3)
H (42B)	3185	5572	1668	51 (3)
H (43A)	2918	4429	-101	51 (3)
H (43B)	2918	5571	-101	51 (3)
H (44A)	4376	5375	1018	96 (7)
H (44B)	4218	5282	-154	96 (7)
H (44C)	4308	4343	516	96 (7)
H (51A)	2574	4125	2828	51 (3)
H (51B)	1767	4187	3216	51 (3)
H (52A)	1823	3108	1518	51 (3)
H (52B)	1049	3135	1974	51 (3)
H (53A)	2656	2362	2949	51 (3)
H (53B)	1930	2457	3477	51 (3)
H (54A)	1985	894	2891	96 (7)
H (54B)	1816	1292	1786	96 (7)
H (54C)	1107	1373	2342	96 (7)

**12.31 Crystal data for [(Pen<sub>4</sub>N)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>(μ-OH)Ni(CN)<sub>4</sub>] (26)**

Identification code	penni	CCDC: 141309
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>63</sub> N <sub>5</sub> Ni O Sn <sub>2</sub>	
Formula weight	805.94	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Tricline, P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.2499(18) Å	alpha = 73.30(3) deg.
	b = 12.600(3) Å	beta = 76.05(3) deg.
	c = 18.679(4) Å	gamma = 71.34(3) deg.
Volume	1948.8(7) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	2, 1.373 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.776 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	828	
Theta range for data collection	2.31 to 30.07 deg.	
Index ranges	-12<=h<=2, -17<=k<=17, -26<=l<=25	
Reflections collected / unique	14720 / 11401 [R(int) = 0.0342]	
Completeness to 2theta =	30.07 99.7%	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	11401 / 3 / 369	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.005	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0558, wR2 = 0.1162	
R indices (all data)	R1 = 0.1016, wR2 = 0.1350	
Largest diff. peak and hole	1.621 and -1.461 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 12.32: Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **26**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sn (1)	3609 (1)	342 (1)	2128 (1)	31 (1)
C (5)	1880 (8)	228 (5)	1610 (4)	44 (1)
C (6)	5967 (8)	-313 (6)	1695 (4)	50 (2)
C (7)	3049 (9)	639 (5)	3246 (3)	47 (2)
Sn (2)	5990 (1)	-2966 (1)	-398 (1)	30 (1)
C (8)	5602 (10)	-1461 (5)	4 (3)	54 (2)
C (9)	8140 (8)	-4226 (6)	-384 (4)	50 (2)
C (10)	4081 (8)	-3419 (6)	-543 (4)	47 (2)
O (1)	3473 (5)	2101 (3)	1568 (2)	37 (1)
Ni	3798 (1)	-4163 (1)	2611 (1)	27 (1)
C (1)	3805 (7)	-2695 (4)	2659 (3)	33 (1)
N (1)	3790 (7)	-1779 (4)	2667 (3)	47 (1)
C (2)	4757 (7)	-3927 (4)	1597 (3)	34 (1)
N (2)	5354 (7)	-3791 (4)	975 (3)	45 (1)
C (3)	3634 (6)	-5583 (4)	2544 (3)	31 (1)
N (3)	3471 (7)	-6411 (4)	2470 (3)	43 (1)
C (4)	2897 (8)	-4457 (5)	3631 (3)	41 (1)
N (4)	2331 (10)	-4651 (6)	4249 (3)	74 (2)
N (5)	-1475 (5)	5139 (4)	3269 (3)	34 (1)
C (11)	-2038 (7)	4565 (5)	2816 (3)	38 (1)
C (12)	-767 (8)	3813 (7)	2338 (4)	51 (2)
C (13)	-1463 (8)	3102 (6)	2048 (4)	50 (2)
C (14)	-1836 (11)	2101 (7)	2647 (4)	65 (2)
C (15)	-2530 (10)	1355 (7)	2382 (5)	63 (2)
C (16)	-456 (8)	5870 (5)	2762 (4)	47 (2)
C (17)	-1143 (12)	6802 (9)	2115 (7)	110 (5)
C (18)	83 (14)	7436 (9)	1578 (7)	129 (6)
C (19)	-289 (13)	7841 (12)	681 (7)	152 (7)
C (20)	740 (3)	8600 (3)	490 (2)	950 (10)
C (21)	-507 (6)	4243 (4)	3842 (3)	32 (1)
C (22)	-1215 (7)	3297 (5)	4348 (3)	34 (1)
C (23)	-127 (7)	2520 (5)	4898 (3)	40 (1)
C (24)	-797 (9)	1600 (6)	5484 (4)	51 (2)
C (25)	237 (10)	909 (8)	6077 (5)	72 (2)
C (26)	-2939 (7)	5855 (5)	3673 (4)	41 (1)
C (27)	-2691 (8)	6625 (6)	4101 (5)	51 (2)
C (28)	-4251 (8)	7205 (6)	4514 (4)	50 (2)
C (29)	-4123 (9)	7979 (7)	4981 (6)	69 (2)
C (30)	-5633 (10)	8573 (8)	5374 (5)	72 (2)

Table 12.33: Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [deg] for **26**.

Sn(1)-C(6)	2.115(6)	O(1)-Sn(1)-N(1)	174.44(15)
Sn(1)-C(5)	2.118(6)	C(7)-Sn(1)-N(1)	90.6(2)
Sn(1)-O(1)	2.138(4)	C(9)-Sn(2)-C(10)	118.0(3)
Sn(1)-C(7)	2.138(6)	C(9)-Sn(2)-C(8)	120.5(3)
Sn(1)-N(1)	2.537(5)	C(10)-Sn(2)-C(8)	119.6(3)
Sn(2)-C(9)	2.111(6)	C(9)-Sn(2)-O(1)#1	95.0(2)
Sn(2)-C(10)	2.117(6)	C(10)-Sn(2)-O(1)#1	95.5(2)
Sn(2)-C(8)	2.131(5)	C(8)-Sn(2)-O(1)#1	93.11(19)
Sn(2)-O(1)#1	2.160(4)	C(9)-Sn(2)-N(2)	87.5(2)
Sn(2)-N(2)	2.477(5)	C(10)-Sn(2)-N(2)	87.4(2)
O(1)-Sn(2)#1	2.160(4)	C(8)-Sn(2)-N(2)	81.6(2)
Ni-C(4)	1.867(6)	O(1)#1-Sn(2)-N(2)	174.69(14)
Ni-C(2)	1.871(5)	Sn(1)-O(1)-Sn(2)#1	133.35(17)
Ni-C(1)	1.879(5)	C(4)-Ni-C(2)	177.7(3)
Ni-C(3)	1.884(5)	C(4)-Ni-C(1)	90.4(2)
C(1)-N(1)	1.155(7)	C(2)-Ni-C(1)	91.1(2)
C(2)-N(2)	1.149(7)	C(4)-Ni-C(3)	89.5(2)
C(3)-N(3)	1.150(7)	C(2)-Ni-C(3)	89.1(2)
C(4)-N(4)	1.138(8)	C(1)-Ni-C(3)	175.5(2)
N(5)-C(16)	1.503(8)	N(1)-C(1)-Ni	177.8(5)
N(5)-C(11)	1.522(7)	C(1)-N(1)-Sn(1)	156.2(4)
N(5)-C(26)	1.528(7)	N(2)-C(2)-Ni	179.4(5)
N(5)-C(21)	1.531(7)	C(2)-N(2)-Sn(2)	162.7(5)
C(11)-C(12)	1.531(9)	N(3)-C(3)-Ni	175.6(5)
C(12)-C(13)	1.526(9)	N(4)-C(4)-Ni	178.4(6)
C(13)-C(14)	1.498(10)	C(16)-N(5)-C(11)	111.2(5)
C(14)-C(15)	1.532(10)	C(16)-N(5)-C(26)	111.8(5)
C(16)-C(17)	1.523(10)	C(11)-N(5)-C(26)	105.4(4)
C(17)-C(18)	1.582(13)	C(16)-N(5)-C(21)	106.6(4)
C(18)-C(19)	1.690(14)	C(11)-N(5)-C(21)	111.1(4)
C(19)-C(20)	1.476(18)	C(26)-N(5)-C(21)	110.7(4)
C(21)-C(22)	1.515(8)	N(5)-C(11)-C(12)	115.4(5)
C(22)-C(23)	1.521(8)	C(13)-C(12)-C(11)	109.9(5)
C(23)-C(24)	1.527(9)	C(14)-C(13)-C(12)	112.8(6)
C(24)-C(25)	1.524(10)	C(13)-C(14)-C(15)	114.8(6)
C(26)-C(27)	1.518(8)	N(5)-C(16)-C(17)	116.6(6)
C(27)-C(28)	1.524(9)	C(16)-C(17)-C(18)	112.0(7)
C(28)-C(29)	1.530(9)	C(17)-C(18)-C(19)	109.5(8)
C(29)-C(30)	1.484(11)	C(20)-C(19)-C(18)	88.4(18)
		C(22)-C(21)-N(5)	116.3(4)
C(6)-Sn(1)-C(5)	119.4(3)	C(21)-C(22)-C(23)	109.0(5)
C(6)-Sn(1)-O(1)	96.0(2)	C(22)-C(23)-C(24)	113.3(5)
C(5)-Sn(1)-O(1)	94.7(2)	C(25)-C(24)-C(23)	112.6(6)
C(6)-Sn(1)-C(7)	117.8(3)	C(27)-C(26)-N(5)	115.9(5)
C(5)-Sn(1)-C(7)	120.3(3)	C(26)-C(27)-C(28)	108.8(5)
O(1)-Sn(1)-C(7)	94.89(19)	C(27)-C(28)-C(29)	113.0(6)
C(6)-Sn(1)-N(1)	82.2(2)	C(30)-C(29)-C(28)	113.8(7)
C(5)-Sn(1)-N(1)	81.7(2)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y,-z

12. Anhang

Table 12.34: Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **26**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12 ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	41 (1)	23 (1)	31 (1)	-9 (1)	-8 (1)	-9 (1)
C (5)	48 (4)	43 (3)	47 (3)	-15 (3)	-15 (3)	-12 (3)
C (6)	39 (3)	43 (3)	73 (5)	-33 (3)	-10 (3)	1 (3)
C (7)	77 (5)	41 (3)	33 (3)	-13 (2)	-4 (3)	-31 (3)
Sn (2)	41 (1)	23 (1)	28 (1)	-11 (1)	-4 (1)	-7 (1)
C (8)	101 (6)	32 (3)	34 (3)	-22 (2)	-1 (3)	-21 (3)
C (9)	41 (4)	48 (3)	45 (3)	-2 (3)	0 (3)	-2 (3)
C (10)	44 (4)	56 (4)	48 (4)	-17 (3)	-9 (3)	-19 (3)
O (1)	64 (3)	23 (2)	28 (2)	-10 (1)	-3 (2)	-17 (2)
Ni	34 (1)	22 (1)	25 (1)	-9 (1)	-7 (1)	-5 (1)
C (1)	50 (3)	27 (2)	26 (2)	-4 (2)	-14 (2)	-11 (2)
N (1)	70 (4)	30 (2)	44 (3)	-7 (2)	-18 (3)	-13 (2)
C (2)	46 (3)	27 (2)	29 (2)	-6 (2)	-5 (2)	-10 (2)
N (2)	63 (4)	38 (3)	31 (2)	-9 (2)	-1 (2)	-14 (2)
C (3)	34 (3)	31 (2)	30 (2)	-12 (2)	-2 (2)	-11 (2)
N (3)	58 (3)	39 (3)	41 (3)	-23 (2)	4 (2)	-20 (2)
C (4)	62 (4)	31 (3)	35 (3)	-16 (2)	-3 (3)	-16 (3)
N (4)	128 (7)	56 (4)	40 (3)	-21 (3)	14 (4)	-40 (4)
N (5)	26 (2)	36 (2)	41 (2)	-5 (2)	-11 (2)	-8 (2)
C (11)	34 (3)	47 (3)	36 (3)	-10 (2)	-11 (2)	-11 (2)
C (12)	42 (4)	78 (5)	43 (3)	-27 (3)	-1 (3)	-21 (3)
C (13)	48 (4)	74 (5)	34 (3)	-23 (3)	-2 (3)	-18 (3)
C (14)	88 (6)	62 (4)	54 (4)	-14 (3)	-28 (4)	-19 (4)
C (15)	72 (5)	64 (5)	62 (5)	-25 (4)	-20 (4)	-16 (4)
C (16)	38 (3)	43 (3)	55 (4)	6 (3)	-12 (3)	-16 (3)
C (17)	68 (6)	89 (7)	138 (9)	70 (7)	-48 (6)	-34 (5)
C (18)	110 (9)	82 (7)	192 (13)	82 (8)	-103 (9)	-66 (7)
C (19)	48 (6)	155 (12)	157 (12)	74 (10)	7 (7)	-12 (7)
C (20)	130 (3)	2000 (3)	960 (16)	-1000 (2)	150 (6)	-130 (7)
C (21)	31 (3)	30 (2)	36 (3)	-6 (2)	-9 (2)	-7 (2)
C (22)	37 (3)	41 (3)	30 (2)	-10 (2)	-8 (2)	-14 (2)
C (23)	43 (3)	43 (3)	35 (3)	-7 (2)	-12 (3)	-11 (3)
C (24)	55 (4)	53 (4)	44 (3)	-1 (3)	-10 (3)	-21 (3)
C (25)	67 (5)	79 (5)	58 (5)	22 (4)	-18 (4)	-32 (4)
C (26)	27 (3)	38 (3)	58 (4)	-14 (3)	-10 (3)	-5 (2)
C (27)	34 (3)	43 (3)	81 (5)	-25 (3)	-8 (3)	-9 (3)
C (28)	42 (4)	49 (4)	60 (4)	-17 (3)	-4 (3)	-11 (3)
C (29)	48 (4)	68 (5)	104 (7)	-49 (5)	-5 (4)	-13 (4)
C (30)	69 (5)	95 (6)	72 (5)	-50 (5)	1 (4)	-29 (5)

## 12. Anhang

Table 12.35: Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **26**.

	x	y	z	U(eq)
H(5A)	1116	-67	1993	101(6)
H(5B)	2342	-278	1270	101(6)
H(5C)	1398	979	1333	101(6)
H(6A)	6555	-616	2103	101(6)
H(6B)	6346	293	1335	101(6)
H(6C)	6072	-915	1451	101(6)
H(7A)	3644	1116	3282	101(6)
H(7B)	3286	-83	3607	101(6)
H(7C)	1967	1017	3351	101(6)
H(8A)	4569	-1274	279	101(6)
H(8B)	5732	-831	-419	101(6)
H(8C)	6330	-1599	332	101(6)
H(9A)	8955	-3858	-487	101(6)
H(9B)	8295	-4644	-765	101(6)
H(9C)	8148	-4747	105	101(6)
H(10A)	3333	-2737	-747	101(6)
H(10B)	3618	-3803	-63	101(6)
H(10C)	4428	-3924	-886	101(6)
H(1)	3570(9)	2510(6)	1860(4)	70(2)
H(11A)	-2694	5159	2482	64(4)
H(11B)	-2673	4092	3166	64(4)
H(12A)	-267	4297	1913	64(4)
H(12B)	8	3305	2643	64(4)
H(13A)	-2400	3593	1857	64(4)
H(13B)	-738	2821	1629	64(4)
H(14A)	-2559	2389	3063	64(4)
H(14B)	-896	1620	2839	64(4)
H(15A)	-2634	692	2782	101(6)
H(15B)	-1863	1110	1945	101(6)
H(15C)	-3530	1794	2253	101(6)
H(16A)	480	5366	2546	64(4)
H(16B)	-155	6236	3073	64(4)
H(17A)	-2015	7361	2323	64(4)
H(17B)	-1522	6458	1821	64(4)
H(18A)	1117	6923	1593	64(4)
H(18B)	28	8107	1749	64(4)
H(19A)	78	7223	415	64(4)
H(19B)	-1360	8250	639	64(4)
H(20A)	952	8874	-46	101(6)
H(20B)	1699	8176	678	101(6)
H(20C)	255	9241	726	101(6)
H(21A)	477	3888	3566	64(4)
H(21B)	-295	4642	4163	64(4)
H(22A)	-1376	2853	4042	64(4)
H(22B)	-2209	3630	4627	64(4)
H(23A)	115	2989	5159	64(4)
H(23B)	832	2147	4612	64(4)
H(24A)	-1804	1966	5736	64(4)
H(24B)	-938	1080	5228	64(4)
H(25A)	-251	365	6444	101(6)
H(25B)	399	1420	6326	101(6)
H(25C)	1215	505	5835	101(6)
H(26A)	-3590	6334	3300	64(4)
H(26B)	-3501	5335	4029	64(4)
H(27A)	-2220	7202	3750	64(4)
H(27B)	-2004	6170	4463	64(4)
H(28A)	-4727	6618	4847	64(4)
H(28B)	-4921	7663	4145	64(4)
H(29A)	-3469	7516	5356	64(4)
H(29B)	-3622	8553	4649	64(4)
H(30A)	-5467	9027	5665	101(6)
H(30B)	-6138	8012	5705	101(6)
H(30C)	-6271	9064	5006	101(6)

**12.36 Crystal data for [ $\mu$ -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>SnBr)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2(H<sub>2</sub>O $\cdot$ 2,2'-Bipyridin)] (22)**

Identification code	l2bipy	
Empirical formula	C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	
Formula weight	843.78	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c	
Unit cell dimensions	a = 24.34990(10) Å	alpha = 90 deg.
	b = 6.51120(10) Å	beta = 119.5570(10) deg.
	c = 23.326 Å	gamma = 90 deg.
Volume	3217.02(5) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	4, 1.742 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.065 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1640	
Theta range for data collection	1.92 to 29.21 deg.	
Index ranges	- 29<=h<=32, -8<=k<=8, -31<=l<=31	
Reflections collected / unique	10296 / 4044 [R(int) = 0.0683]	
Completeness to 2theta =	29.21 42.8%	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4044 / 0 / 174	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.011	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0542, wR2 = 0.1406	
R indices (all data)	R1 = 0.0702, wR2 = 0.1519	
Extinction coefficient	0.00000(10)	
Largest diff. peak and hole	2.492 and -2.395 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 12.37: Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **22**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sn (1)	254 (1)	4571 (1)	1328 (1)	23 (1)
Br	1513 (1)	4639 (1)	2161 (1)	36 (1)
O (1)	-850 (2)	4839 (6)	589 (2)	32 (1)
C (1A)	316 (2)	2888 (9)	579 (2)	31 (1)
C (1B)	199 (2)	7858 (9)	1326 (3)	35 (1)
C (1C)	72 (2)	2840 (8)	2000 (2)	24 (1)
C (1D)	0	4160 (11)	2500	27 (2)
C (1)	-1682 (2)	-188 (8)	537 (2)	23 (1)
N (2)	-1816 (2)	1481 (9)	817 (2)	46 (1)
C (3)	-1770 (3)	1233 (10)	1430 (3)	38 (1)
C (4)	-1607 (3)	-667 (11)	1737 (3)	41 (2)
C (5)	-1495 (2)	-2259 (11)	1403 (3)	39 (1)
C (6)	-1533 (2)	-2048 (8)	823 (2)	21 (1)
C (7)	-1728 (2)	14 (8)	-124 (3)	27 (1)
N (8)	-1568 (2)	1839 (7)	-262 (2)	31 (1)
C (9)	-1627 (2)	2125 (10)	-860 (2)	36 (1)
C (10)	-1846 (3)	586 (9)	-1343 (3)	36 (1)
C (11)	-1998 (2)	-1297 (10)	-1188 (3)	37 (1)
C (12)	-1937 (2)	-1598 (9)	-575 (2)	32 (1)

Table 12.38: Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [deg] for **22**.

Sn(1)-C(1A)	2.131(4)	C(1B)-Sn(1)-O(1)	83.01(17)
Sn(1)-C(1B)	2.144(6)	C(1C)-Sn(1)-O(1)	90.11(16)
Sn(1)-C(1C)	2.147(4)	C(1A)-Sn(1)-Br	94.77(14)
Sn(1)-O(1)	2.377(4)	C(1B)-Sn(1)-Br	91.87(14)
Sn(1)-Br	2.7030(7)	C(1C)-Sn(1)-Br	93.03(13)
C(1C)-C(1D)	1.527(6)	O(1)-Sn(1)-Br	174.83(9)
C(1D)-C(1C)#1	1.526(6)	C(1D)-C(1C)-Sn(1)	113.9(3)
C(1)-C(6)	1.343(7)	C(1C)#1-C(1D)-C(1C)	111.5(6)
C(1)-N(2)	1.388(7)	C(6)-C(1)-N(2)	122.6(5)
C(1)-C(7)	1.496(7)	C(6)-C(1)-C(7)	117.2(4)
N(2)-C(3)	1.386(7)	N(2)-C(1)-C(7)	120.1(5)
C(3)-C(4)	1.385(9)	C(3)-N(2)-C(1)	118.5(6)
C(4)-C(5)	1.401(9)	C(4)-C(3)-N(2)	119.6(6)
C(5)-C(6)	1.316(6)	C(3)-C(4)-C(5)	117.3(5)
C(7)-N(8)	1.338(7)	C(6)-C(5)-C(4)	123.9(6)
C(7)-C(12)	1.391(7)	C(5)-C(6)-C(1)	118.1(5)
N(8)-C(9)	1.343(6)	N(8)-C(7)-C(12)	122.0(5)
C(9)-C(10)	1.401(8)	N(8)-C(7)-C(1)	116.3(5)
C(10)-C(11)	1.379(9)	C(12)-C(7)-C(1)	121.7(5)
C(11)-C(12)	1.377(7)	C(7)-N(8)-C(9)	118.5(5)
		N(8)-C(9)-C(10)	122.6(5)
C(1A)-Sn(1)-C(1B)	122.8(2)	C(11)-C(10)-C(9)	118.1(5)
C(1A)-Sn(1)-C(1C)	116.9(2)	C(12)-C(11)-C(10)	119.5(5)
C(1B)-Sn(1)-C(1C)	119.35(19)	C(11)-C(12)-C(7)	119.3(5)
C(1A)-Sn(1)-O(1)	87.45(17)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,y,-z+1/2

Table 12.39: Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **22**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn (1)	38 (1)	25 (1)	15 (1)	0 (1)	19 (1)	0 (1)
Br	40 (1)	51 (1)	19 (1)	1 (1)	16 (1)	0 (1)
O (1)	35 (2)	31 (2)	33 (2)	1 (2)	18 (2)	7 (2)
C (1A)	52 (3)	36 (3)	17 (2)	-2 (2)	25 (2)	8 (2)
C (1B)	46 (3)	22 (3)	43 (3)	-6 (2)	26 (3)	-1 (2)
C (1C)	35 (2)	31 (3)	16 (2)	2 (2)	21 (2)	-2 (2)
C (1D)	47 (4)	27 (4)	16 (3)	0	22 (3)	0
C (1)	16 (2)	37 (3)	17 (2)	-8 (2)	9 (2)	-1 (2)
N (2)	42 (3)	65 (4)	37 (3)	-12 (3)	24 (2)	-6 (2)
C (3)	39 (3)	54 (4)	27 (3)	-13 (3)	21 (2)	-4 (3)
C (4)	38 (3)	69 (5)	20 (3)	-4 (3)	16 (2)	-4 (3)
C (5)	33 (3)	55 (4)	29 (3)	8 (3)	16 (2)	0 (3)
C (6)	23 (2)	29 (2)	13 (2)	0 (2)	11 (2)	3 (2)
C (7)	21 (2)	40 (3)	23 (3)	0 (2)	13 (2)	4 (2)
N (8)	38 (2)	39 (3)	20 (2)	1 (2)	17 (2)	-1 (2)
C (9)	38 (3)	50 (3)	20 (2)	4 (2)	15 (2)	0 (3)
C (10)	37 (3)	57 (4)	19 (3)	-3 (2)	17 (2)	2 (2)
C (11)	40 (3)	51 (4)	22 (3)	-14 (2)	16 (2)	-5 (3)
C (12)	32 (2)	41 (3)	23 (2)	-8 (2)	16 (2)	-5 (2)

Table 12.40: Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **22**.

	x	y	z	U(eq)
H (1A1)	-109	2542	226	72 (9)
H (1A2)	557	1623	767	72 (9)
H (1A3)	530	3726	399	72 (9)
H (1B1)	617	8442	1467	72 (9)
H (1B2)	52	8295	1630	72 (9)
H (1B3)	-98	8339	880	72 (9)
H (1C1)	-319	2031	1744	35 (9)
H (1C2)	423	1860	2241	35 (9)
H (1D1)	375	5054	2735	35 (9)
H (1D2)	-375	5054	2265	35 (9)
H (3)	-1850	2358	1637	67 (8)
H (4)	-1572	-880	2156	67 (8)
H (5)	-1384	-3570	1608	67 (8)
H (6)	-1459	-3178	613	67 (8)
H (9)	-1516	3422	-960	67 (8)
H (10)	-1889	832	-1764	67 (8)
H (11)	-2144	-2379	-1502	67 (8)
H (12)	-2036	-2891	-460	67 (8)

### 13. Verwendete Abkürzungen

Et	Ethyl
Me	Methyl
<i>n</i> Bu	<i>n</i> Butyl
<i>n</i> Pr	<i>n</i> Propyl
<i>n</i> Pen	<i>n</i> Pentyl
CP	Cross Polarisation
G <sup>+</sup>	Gastkation
MAS	Magic Angle Spinning
sh	Schulter

**14. Literaturverzeichnis**

- [1] Römpp, *Chemie-Lexikon* (Hrsg.: J. Falbe, M. Regnitz), 9. Auflage, 1995, **5**, 4398 (Paperback Auflage).
- [1] G.R. Desiraju, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 2541-2558.
- [2] C.L. Bowes, G.A. Ozin, *Adv. Mater.*, **1996**, *8*, 13-27.
- [3] H.G. Karge, J. Weitkamp (Hrsg.), *Molecular Sieves*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1999**, *2*, Preface to the Series.
- [4] S.L. Burkett, M.E. Davis, *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 920 und 1453.
- [5] H.G. Karge, J. Weitkamp (Hrsg.), *Molecular Sieves*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1999**, *2*, Preface to Volume 2.
- [7] M.E. Davis, Lobo, *Chem. Mater.*, **1992**, *4*, 756.
- [8] H.G. Karge, J. Weitkamp (Hrsg.), *Molecular Sieves*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1999**, *2*, 16-18.
- [9] L. Pauling, P. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **1968**, *60*, 362-367.
- [10] S.R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 1558-1595.
- [11] K. Yünlü, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1983**.
- [12] P. Brandt, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1991**.
- [13] S. Eller, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1992**.
- [14] P. Schwarz, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1994**.
- [15] U. Nolte, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1995**.
- [16] P. Schwarz, E. Siebel, R.D. Fischer, N.A. Davis, D.C. Apperley, R.K. Harris, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 919-926.
- [17] K. Yünlü, N. Höck, R.D. Fischer, *Angew. Chem.*, **1985**, *97*, 863- .
- [18] J.U. Schütze, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1996**.
- [19] H. Gies, B. Marler, U. Werthmann in *Molecular Sieves* (Hrsg.: H.G. Karge, J. Weitkamp), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1999**, *1*, 35-62.
- [20] T.J. Pinnavaia, E.P. Prouzet, *U.S. Pat. No. 5,800,799*, **1998**.
- [21] CERIU<sup>2</sup> V4.0, BIOSYM/Molecular Simulations, Cambridge, UK, **1992-1999**.
- [22] CERIU<sup>2</sup>, BIOSYM/Molecular Simulations, Cambridge, UK, **1997**, *Analytical Instruments*, 36.
- [23] *The Rietveld Method* (Hrsg.: R.A. Young), Oxford University Press, Oxford, **1993**, S. 93.
- [24] R.K. Harris, M. Sünnetçioğlu und R.D. Fischer, *Spectrochem. Acta*, **1994**, *50A*, 2069.

- [25] a) E. Siebel, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1998**.  
b) S. Eller, P.Schwarz, A.K. Brimah, R.D. Fischer, D.C. Apperley, N.A. Davies and R.K. Harris, *Organometallics*, **1993**, *12*, 3232-3240.
- [26] H.K.Cammenga, M. Epple, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1284-1301.
- [27] M. Rehbein, M. Epple, R.D. Fischer, *Sol. Stat. Chem.*, akzeptiert.
- [28] A.K. Brimah, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1991**.
- [29] E. Siebel, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1992**.
- [30] R.K. Harris, B.E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, **1978**, 101.
- [31] A.K. Brimah, E. Siebel, R.D. Fischer, N.A. Davies, D.C. Apperley, R.K. Harris, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *475*, 85-94.
- [32] XPREP; siehe Manual für das Programmpaket SHELXTL-PLUS, Siemens Analytical Instruments, Madison, Wisconsin, US
- [33] a) D. Daternieks, K. Jurkschat, D. Schollmeyer, H. Wu, *Organometallics*, **1994**, *13*, 4121-4123.  
b) M. Mehring, K. Jurkschat et al., *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *574*, 176-192.
- [34] M. Mehring, K. Jurkschat et al., *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 1150-1152.
- [35] R. Eckhardt, R.D. Fischer,
- [36] K.A. Hofmann, F.A. Küspert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1897**, *15* 204-207.
- [37] J.H. Rayner, H.M. Powell, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 319-328.
- [38] T. Iwamoto in *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 6* (Hrsg.: J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn), Pergamon, Oxford, **1996**, 634-690.
- [39] K.R. Dunbar, R.A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.*, **1997**, *45*, 283-391
- [40] E. Ruiz, S.Alvarez, R. Hoffmann, J. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 8207-8221.
- [41] E. Ruiz, J.J. Novoa, S. Alvarez, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 2296-2306.
- [42] R. Allmann, R. Hohlfeld, S. Olejnik, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *210*, 51 (CSD-Nummer: 811223; CSD-Name: MESNAZ).
- [43] J.B. Hall, D. Britton, *Acta Crystallogr., Sect. B5*, **1972**, *28*, 2133 (CSD-Nummer: 721221; CSD-Name: TMTICH)
- [44] A.S. Saurage, D.R. Billodeaux, R.P. Hammer, F.R. Fronczek, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1999**, (CSD-Nummer: 990312; CSD-Name: JISKEB02)
- [45] A.M. Domingos, G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 477 (CSD-Nummer: 740621; CSD-Name: TMSNCM).
- [46] E.-M. Poll, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1996**.

- [47] M. Austin, K. Gebreyes, H.G. Kuivila, K. Swami, J.A. Zubieta, *Organometallics*, **1987**, *6*, 834-842.
- [48] J.U. Schütze, R. Eckhardt, R.D. Fischer, D.C. Apperley, N.A. Davies, R.K. Harris, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *534*, 187-194.
- [49] S. Eller, P. Brandt, A.K. Brimah, P. Schwarz, R.D. Fischer, *Angew. Chem.*, **1989**, *101*, 1274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 1263.
- [50] H. van Königsveld, J.M. Bennett in *Molecular Sieves* (Hrsg.: H.G. Karge, J. Weitkamp), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1999**, *2*, 1-29.
- [51] A.N. Fitch, H. Jobic in *Molecular Sieves* (Hrsg.: H.G. Karge, J. Weitkamp), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1999**, *2*, 31-70.
- [52] R.B. Von Dreele in *The Rietveld Method* (Hrsg.: R.A. Young), Oxford University Press, Oxford, **1993**, 227-235.
- [53] G. Malecki, A. Ratuszna, *Powder Diffr.*, **1999**, *14*, 25-30
- [54] *The Rietveld Method* (Hrsg.: R.A. Young), Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- [55] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, *32*, 36-50.
- [56] A.K. Cheetham, A.P. Wilkinson, *Angew. Chem.*, **1992**, *104*, 1594-1608.
- [57] M. Fröba, *Synchrotron und Neutronenstrahlung: Erzeugung, Eigenschaften und Anwendungen (Vorlesung 13.205)*, Universität Hamburg, **1998**.
- [58] R.A. Young in *The Rietveld Method* (Hrsg.: R.A. Young), Oxford University Press, Oxford, **1993**, 1-38.
- [59] WinPLOTR; T. Roisnel; J. Rodriguez-Carvajal, Beta Version, Juni **1999**  
(Web: <http://www-llb.cea.fr/fullweb/winplotr/winplotr.htm>)
- [60] R.E. Dinnebier, *ENRAF-GUFI 1.05, User's Manual*, ENRAF-NONIUS, Solingen, **1992-93**, 157.
- [61] WinPLOTR, *Online-Manual zu FULLPROF*, und  
V. Rodriguez, J. Rodriguez-Carvajal, *J. Applied Cryst.*, in Vorbereitung.
- [62] C. Dong, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, *32*, 838.
- [63] SHELLXL-93: G. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**. Siehe aber auch G. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. A*, **1990**, 467
- [64] PLATON: A.L. Spek, *Acta Cryst.*, **1990**, *A46*, C34.
- [65] Autorenkollektiv, *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, *18. berichtigte Auflage*, **1990**, 203.
- [66] a) J. Hulliger, *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 151-171.  
b) J. Lu, W.T.A. Harrison, A.J. Jacobson, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 2759-2760.

- [67] E. Siebel, P. Schwarz, R.D. Fischer, *Solid State Ionics*, **1997**, 101-103, 285-292.
- [68] H.C. Clark, R.G. Goel, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 1428.
- [69] a) R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533.  
b) R.G. Pearson, *Coordination Chemistry Reviews*, **1990**, 100, 403-425.
- [70] A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin·New York, **1995**, 245-248.
- [71] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, Fourth Edition, HarperCollins College Publishers, U.S., **1993**, 344-355.
- [72] A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin·New York, **1995**, 1519.
- [73] A. Streitwieser, C.H. Heathcock, E.M. Kosower, *Organische Chemie*, 2. Aufl., Übersetzt von S. Dehmlow, VCH, Weinheim, **1994**, 840.
- [74] T.N. Mitchel, D. Rutschow, B. Vieler, *Main Group Met. Chem.*, **1990**, 13, 89-98.
- [75] G. Jander, H. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 13., neubearbeitete Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1989**, 452.
- [76] CERIOUS<sup>2</sup>, BIOSYM/Molecular Simulations, Cambridge, UK, **1997**, *Analytical Instruments*, 7-60.
- [77] R.K. Harris, A.C. Olivieri, *Prog. NMR Spectry.*, **1992**, 25, 435.
- [78] SHELXL-93 : G. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**.  
Siehe aber auch: G. Sheldrick, *Acta Cryst. Sec. A*, **1990**, 467.
- [79] Bei Messungen auf dem axis Smart-CCD Diffraktometer automatisch eine Adsorptionskorrektur wurde mittels des Programms SADABS durchgeführt.

## 15. Nummerierung der Verbindungen

[Ag <sub>3</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ]	<b>1</b>	[(Pent <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> (μ-OH)Ni(CN) <sub>4</sub> ]	<b>26</b>
[(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ]	<b>2</b>	[(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> ]	<b>27</b>
[(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ]	<b>3</b>	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> ]	<b>28</b>
[( <i>n</i> Bu <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O]	<b>4</b>	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> ]·2 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	<b>29</b>
[( <i>n</i> Bu <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O]	<b>4a</b>	[( <i>n</i> Bu <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn)Ni(CN) <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O]	<b>30</b>
[(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>3</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ]	<b>5</b>	[( <i>n</i> Bu <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> (μ-OH)Ni(CN) <sub>4</sub> ]	<b>31</b>
[( <i>n</i> Pr <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ·2 H <sub>2</sub> O]	<b>6</b>	[( <i>n</i> Pen <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn)Ni(CN) <sub>4</sub> ]	<b>32</b>
[( <i>n</i> Pr <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ·2 H <sub>2</sub> O]	<b>7</b>	[(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>3</sub> (μ-OH)CrO <sub>4</sub> ]	<b>33</b>
[( <i>n</i> Pen <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	<b>8</b>	{μ-CH <sub>2</sub> (SnMe <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> }	<b>34</b>
[( <i>n</i> Pen <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	<b>9</b>	[(Me <sub>2</sub> Sn(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SnMe <sub>2</sub> ) <sub>1.5</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ]	<b>35</b>
[(Et <sub>3</sub> Sn) <sub>3</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ]	<b>10</b>	[( <i>n</i> Pr <sub>4</sub> N)(L <sub>2</sub> )Co(CN) <sub>6</sub> ·2 H <sub>2</sub> O]	<b>36</b>
[(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>3</sub> Ir(CN) <sub>6</sub> ]	<b>11</b>	[( <i>n</i> Bu <sub>4</sub> N) <sub>0.5</sub> (L <sub>2</sub> ) <sub>1.25</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O]	<b>37</b>
[(Et <sub>3</sub> Sn) <sub>3</sub> Ir(CN) <sub>6</sub> ]	<b>12</b>	[( <i>n</i> Bu <sub>4</sub> N)(L <sub>2</sub> )Co(CN) <sub>6</sub> ·2 H <sub>2</sub> O]	<b>38</b>
[( <i>n</i> Pr <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Ir(CN) <sub>6</sub> ·2 H <sub>2</sub> O]	<b>13</b>	[( <i>n</i> Pen <sub>4</sub> N) <sub>0.625</sub> (L <sub>2</sub> ) <sub>1.18</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O]	<b>39</b>
[( <i>n</i> Bu <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Ir(CN) <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O]	<b>14</b>	[(Me <sub>2</sub> Sn(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SnMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ]	<b>40</b>
[( <i>n</i> Pr <sub>4</sub> P)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ·2 H <sub>2</sub> O]	<b>15</b>	[(Me <sub>2</sub> Sn(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SnMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ]	<b>41</b>
[( <i>n</i> Pr <sub>4</sub> P)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Co(CN) <sub>6</sub> ·2 H <sub>2</sub> O]	<b>16</b>	(modifiziert)	
[( <i>n</i> Bu <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn)Cu <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ]	<b>17</b>	[(Et <sub>4</sub> N)(L <sub>2</sub> ) <sub>1.5</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ]	<b>42</b>
[( <i>n</i> Bu <sub>4</sub> N)(Et <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Cu(CN) <sub>4</sub> ]	<b>18</b>	[(Et <sub>4</sub> N)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ]	<b>43</b>
[( <i>n</i> Bu <sub>4</sub> N)Cu <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub> ]	<b>19</b>	[(Et <sub>4</sub> N)Cl(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ]	<b>44</b>
[(Bu <sub>4</sub> N)(Me <sub>2</sub> Sn(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SnMe <sub>2</sub> ) <sub>0.5</sub> Cu <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ]	<b>20</b>	[(Cp <sub>2</sub> Co)(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ]	<b>45</b>
(Me <sub>2</sub> Sn-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -SnMe <sub>2</sub> ) (= L <sub>2</sub> )	<b>21</b>	[(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ]	<b>46</b>
{μ-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (SnMe <sub>2</sub> Br) <sub>2</sub> ·2 (H <sub>2</sub> O·2,2'-Bipyridin)}	<b>22</b>	[(Et <sub>4</sub> N)Br(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ]	<b>47</b>
{[( <i>R</i> )( <i>X</i> )Sn(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Sn( <i>X</i> )( <i>R</i> )]O}			
mit <i>X</i> = Cl, <i>R</i> = Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub>	<b>23</b>		
mit <i>X</i> = AcO, <i>R</i> = Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub>	<b>24</b>		
{[( <i>R</i> )( <i>X</i> )Sn(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Sn( <i>X</i> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Sn( <i>X</i> )( <i>R</i> )]O <sub>3/2</sub> }			
mit <i>X</i> = Cl, <i>R</i> = Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub>	<b>25</b>		

## 16. Liste der Veröffentlichungen

1. E.-M. Poll and R. D. Fischer  
Polymeric  $[(R_4N)\{(Me_3Sn)_2OH\}Ni(CN)_4]_n$ : From layers ( $R = nC_4H_9$ ) to infinite ribbons ( $R = nC_5H_{11}$ ).  
*Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, 3,259-261.
2. E.-M. Poll, S. Samba, R. D. Fischer, F. Olbrich, N. A. Davies, P. Avasle, D. C. Apperley and R.K. Harris  
Simple Quaternary Ammonium Ions  $R_4N^+$  ( $R = nPr, nBu, nPen$ ) as Versatile Structure Directors for the Synthesis of Zeolite-Like, Heterobimetallic Cyanide Frameworks  
*J. Solid State Chem.*, **2000**, 152, 286-301.

### Poster:

3. R. Lombilla, E. Siebel, E.-M. Poll, R.D. Fischer, Berichtskolloquium zum Schwerpunktprogramm „Nanostrukturierte Wirt/Gast-Systeme“, 10.-11.09.1998 in Bonn / Bad Godesberg. Titel: „Funktionalisierung von Koordinationspolymeren“
4. E.-M. Poll, R.D. Fischer, GDCh, Fachgruppe Festkörperchemie, 9. Vortragstagung, Synthesepinzipien in der Festkörperchemie, 23.-25.09.1998 in Saarbrücken. Titel: „Spaltung von *super*-Berlinerblaupolymeren durch Tetraalkylammonium: verschiedene supramolekulare Modifikationen,“
5. E.-M. Poll, R.D. Fischer, Workshop '98 Jungchemiker präsentieren Poster und Kurzvorträge, 8.-10.10.1998 in Bielefeld. Titel: „Spaltung von *super*-Berlinerblaupolymeren durch Tetraalkylammonium: verschiedene supramolekulare Modifikationen,“ (1. Preis in der Kategorie Poster)

6. H. Hanika-Heidl, K. Schierwater, E.-M. Poll, XI. Tage der Seltenen Erden, 3.-5.12. **1998** in Köln. Titel: „Zweikernige Organo-Metallkomplexe mit gleichen oder verschiedenen Lanthanoiden“
  
7. M. Ling, E.-M. Poll, R.D. Fischer, M. Fröba and N. Oberender, Berichtskolloquium zum DFG-Schwerpunktprogramm „Nanoporöse Kristalle“, 23.-25.06.**1999** in Bonn / Bad Godesberg. Titel: „How Porous are *super*-Prussian Blue Derivates in Reality?“

**Vorträge:**

8. E.-M. Poll, R.D. Fischer, GDCh-JCF, 1. Norddeutsches Doktoranden-Kolloquium des Verbunds Norddeutscher Universitäten Bremen-Hamburg-Kiel-Oldenburg-Rostock, 23.-24.10.**1998** in Hamburg. Titel: „Reaktionen von *super*-Berlinerblau-Polymeren mit Tetraalkylammoniumionen“
  
9. E.-M. Poll, R.D. Fischer, E.O. Fischer Tagung im Schloß Haindorf, 13.-15.05.**1999** in Langenlois. Titel: „Zinn(IV)organo-Koordinationspolymere: Wechselspiel von Struktur und Reaktivität“
  
10. E.-M. Poll, R.D. Fischer, Workshop '99 Jungchemiker präsentieren Poster und Kurzvorträge, 03.-05.10.**1999** in Paderborn. Titel: „Zinn(IV)organo-Koordinationspolymere: Wechselspiel von Struktur und Reaktivität“

## Lebenslauf

Name: **Eyck-Michael Poll**  
Geb.: 16.Juli 1968 in Hamburg  
Familienstand: ledig

### **Berufliche Tätigkeiten:**

03.2000-08.2000 *Wissenschaftlicher Mitarbeiter* der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogrammes „Nanoporöse Kristalle“.

10.1999-03.2000 *Wissenschaftlicher Mitarbeiter* der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogrammes „Reaktivität von Festkörper“.

10.1996-09.1999 *Wissenschaftlicher Mitarbeiter* am Institut für Angewandte und Anorganische Chemie: Lehrtätigkeit im „Grundpraktikum der anorganischen und analytischen Chemie“.

09.1996-10.1997 *Schulungsleiter* für den Umgang mit Online-Chemiedatenbanken im Rahmen des Projektes „Endnutzerförderung Chemiedatenbanken“ der GdCh.

seit 01.1989 *Übungsleiter Leichtathletik* im Eimsbütteler Turnverein e.V.

### **Ausbildung:**

10.1996-08.2000 Anfertigung der Dissertation bei Prof. Dr. R.D. Fischer

01.1996-09.1996 Anfertigung der Diplomarbeit bei Prof. Dr. R.D. Fischer

10.1993-12.1995 Universität Hamburg: Aufnahme des Hautstudiums

07.1993 Vordiplom

10.1989-09.1993 Christian Albrechts Universität zu Kiel: Grundstudium in Chemie

07.1988-09.1989 Grundwehrdienst: Fallschirmjäger im Saarland

08.1976-06.1988 Grundschule und Gymnasium in Hamburg

Hobbys: Leichtathletik, Tanzen, Golf

### **Versicherung**

Der Unterzeichner versichert, alle dieser Arbeit zugrunde liegenden Ergebnisse selbständig erworben zu haben und keine, ausser den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln, zum Verfassen dieser Arbeit genutzt zu haben.

Diese Arbeit ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner Prüfungsbehörde vorgelegt worden.

Hamburg, den 14.07.2000