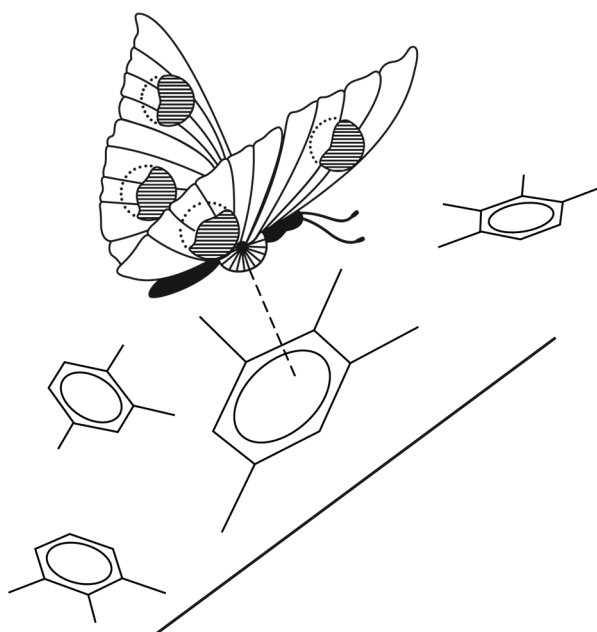


**Weiterführende strukturelle Untersuchungen  
an Systemen des Typs  
 $\text{SnCl}_2 / \text{MCl}_3 / \text{Aren}$  (mit  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ )**



**Inaugural-Dissertation**

Zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Vorgelegt von

**Johannes Merkelbach**

aus Felsberg

Düsseldorf, September 2021

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie,  
Lehrstuhl II: Material- und Strukturchemie  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. Walter Frank
2. Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 28.10.2021

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von April 2016 bis März 2021 am *Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung* der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. Walter Frank durchgeführt

Herrn Prof. Dr. Walter Frank danke ich für die interessante Themenstellung sowie die Unterstützung und den Freiraum bei der Erstellung dieser Arbeit.

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile der vorliegenden Arbeit bereits veröffentlicht:

J. Merklebach, W. Frank, *An unusual interaction revisited: Slipped Sn<sup>II</sup>— $\pi$ -arene bonding in Isodurole solvated [SnCl][MCl<sub>4</sub>] (M=Al, Ga)*, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2019**, 39, 92

J. Merklebach, W. Frank, *Synthesis, detailed geometric analysis and bondvalence method evaluation of the strength of  $\pi$ -arene bonding of two isotopic cationic Prehnitole tin(II) complexes: [{1,2,3,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>}<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][MCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (M = Al and Ga)*, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2019**, 75, 1051.



## Abkürzungsverzeichnis

VdW-Wechselwirkung	Van-der-Waals-Wechselwirkung
HGM	Hauptgruppenmetall
SKA	schwach koordinierendes Anion
$T_{\text{Smp.}}$	Schmelztemperatur
$L_{\text{sqplAren}}$	beste Ebene des Arensechsrings (englisch: <i>least square plane</i> )
$\text{Cnt}_{\text{Aren}}$	Arenzentrum
RS	<i>ring slippage</i> (siehe Kapitel 3.2.3.1 für die Definition)
$\nu_s / \delta_s$	symmetrische Streck- / Deformationsschwingung
$\nu_{\text{as}} / \delta_{\text{As}}$	asymmetrische Streck- / Deformationsschwingung
$\nu_{\text{ent}}$	entartete Streckschwingung
$\text{Cp}^-$	Cyclopentadienid-Anion
$\text{Cp}^{*-}$	Pentamethylcyclopentadienid-Anion
nb	nichtbindend
MO	Molekülorbital
HOMO	höchst besetztes Molekülorbital (englisch: <i>highest occupied molecular orbital</i> )
BSSE	Basissatz-Superpositionsfehler (englisch: <i>basis set superposition error</i> )
$C_r / C_{\text{Ring}}$	Kohlenstoffatom des Arenrings
$C_{\text{Ar}}$	Kohlenstoffatom in einem aromatischen System
$C_{\text{Methyl}}$	Kohlenstoffatom der Methylsubstituenten am Arenring
PMB	Pentamethylbenzol
HMB	Hexamethylbenzol

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
1.1. Hauptgruppenmetall-Aren-Wechselwirkungen in Lösung.....	1
1.2. $\pi$ -Arenkomplexe von Hauptgruppenmetallen.....	2
1.2.1. Koordinationsmuster in Hauptgruppenmetall- $\pi$ -Arenkomplexen.....	4
1.2.2. Bis- und Tris(Aren)-Komplexe mit Hauptgruppenmetallen.....	5
1.2.3. Sekundär- und Tertiärstruktur.....	7
1.3. Quantenchemische Rechnungen von HGM- $\pi$ -Arenkomplexen.....	9
2. Aufgabenstellung.....	11
3. Eigene Ergebnisse.....	12
3.1. Synthese und Charakterisierung von Verbindungen des Typs [Sn <sup>II</sup> Cl <sub>n</sub> ][M <sup>III</sup> Cl <sub>4</sub> ] <sub>2-n</sub> .....	12
3.2. Synthese und Charakterisierung von Zinn(II)- $\pi$ -Arenkomplexen.....	14
3.2.1. Darstellung und Eigenschaften.....	14
3.2.2. Elementaranalysen.....	15
3.2.3. Strukturuntersuchungen.....	17
3.2.4. Berechnung empirischer Bindungsordnungen.....	43
3.2.5. Raman-spektroskopische Untersuchungen.....	50
4. Vergleichende Betrachtung.....	59
4.1. Bindungsordnungssummen – Vergleich und Anwendbarkeit.....	61
4.2. Sn—Cl <sub>aq</sub> ···CH <sub>3</sub> -Wechselwirkungen.....	64

4.3.	Verlust der Planarität des koordinierenden Arens .....	67
4.4.	Säure-Base-Wechselwirkung – die Sn <sup>II</sup> - $\pi$ -Arenbindung .....	69
5.	Experimenteller Teil .....	74
5.1.	Allgemeine Arbeitstechniken .....	74
5.2.	Verwendete Edukte und Lösemittel .....	74
5.2.1.	Aufreinigungs- und Trocknungsmethoden .....	75
5.3.	Analytische Methoden .....	77
5.3.1.	Einkristallstrukturbestimmung .....	77
5.3.2.	Röntgenpulverdiffraktometrie .....	78
5.3.3.	Raman-Spektroskopie .....	78
5.3.4.	Schmelzpunktbestimmung .....	79
5.3.5.	Elementaranalyse / CHNS-Analyse .....	79
5.3.6.	Quantenchemische Rechnung .....	80
5.4.	Synthese und Charakterisierung .....	81
5.4.1.	Darstellung von Chloridozinn(II)-tetrachloridoaluminat (1) .....	82
5.4.2.	Darstellung und Charakterisierung von Chloridozinn(II)-tetrachlorido- gallat (2) und Zinn(II)-bis(tetrachloridogallat) (3) .....	83
5.4.3.	Darstellung und Charakterisierung von (1,2,3-Trimethylbenzol)- chloridozinn(II)-tetrachloridoaluminat (4) .....	85
5.4.4.	Darstellung und Charakterisierung von (1,2,3,4-Tetramethylbenzol)- chloridozinn(II)-tetrachloridoaluminat (5) .....	87

5.4.5. Darstellung und Charakterisierung von (1,2,3,5-Tetramethylbenzol)-chloridozinn(II)-tetrachloridoaluminat (6) .....	89
5.4.6. Darstellung und Charakterisierung von (1,2,3-Trimethylbenzol)-chloridozinn(II)-tetrachloridogallat (7) .....	91
5.4.7. Darstellung und Charakterisierung von (1,2,4-Trimethylbenzol)-chloridozinn(II)-tetrachloridogallat (8) .....	93
5.4.8. Darstellung und Charakterisierung von (1,3,5-Trimethylbenzol)-chloridozinn(II)-tetrachloridogallat (9) .....	94
5.4.9. Darstellung und Charakterisierung von (1,2,3,4-Tetramethylbenzol)-chloridozinn(II)-tetrachloridogallat (10) .....	98
5.4.10. Darstellung und Charakterisierung von (1,2,3,5-Tetramethylbenzol)-chloridozinn(II)-tetrachloridogallat (11) .....	100
6. Zusammenfassung .....	102
7. Summary .....	104
8. Literaturverzeichnis .....	106
9. Anhang .....	115
9.1. Verbindungsverzeichnis .....	115
9.2. Testrechnungen zur Methodenwahl für im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte quantenchemische Rechnungen.....	116
9.3. Energieberechnungen zu Bindungsbeiträgen gestaffelt ausgerichteter Arenmoleküle .....	118
9.4. Ergänzende Diagramme und Tabellen für Kapitel 4 zu dem Verbindungstyp [(Methylbenzol)SnCl][GaCl <sub>4</sub> ] .....	119
9.5. Kristallographische Informationen zu Verbindung 4 .....	122

9.6.	Kristallographische Informationen zu Verbindung 5 .....	126
9.7.	Kristallographische Informationen zu Verbindung 6 .....	128
9.8.	Kristallographische Informationen zu Verbindung 7 .....	131
9.9.	Kristallographische Informationen zu Verbindung 9a und 9b .....	135
9.10.	Kristallographische Informationen zu Verbindung 10.....	139
9.11.	Kristallographische Informationen zu Verbindung 11.....	142

# 1. Einleitung

Durch die Reaktion von niedervalenten Hauptgruppenmetallhalogeniden mit Arenen können Komplexe erhalten werden, die sich durch eine  $\pi$ -Koordination des Arens an das niedervalente Metall auszeichnen. Die Koordination erfolgt auf Basis elektrostatischer Kräfte. Über den durch das Quadrupolmoment des Arens bestehenden, partial negativ geladenen Bereich senkrecht zur Ringebene des Arens, wechselwirkt das Aren, entsprechend dem Säure-Base-Konzept nach Lewis, mit dem Metallzentrum, welches eine positive Ladung trägt. Der Übersichtsartikel von H. Schmidbaur und A. Schier<sup>[3]</sup> über das Thema der  $\pi$ -Aren-Komplexierung von *p*-Block-Elementen bietet eine gute Einführung in das Thema der  $\pi$ -Arenkomplexe mit Hauptgruppenmetallen. Zentrale Fragestellungen dieser Arbeit, wie die Art und Stärke der  $\pi$ -Koordination, sowie die Auswirkungen bei Veränderung der einzelnen Baueinheiten auf die Struktur im Kristall, stehen in enger Verbindung zu den Arbeiten von W. Frank<sup>[2]</sup> und nachfolgenden Arbeiten aus dessen Arbeitskreis<sup>[4–16]</sup>.

## 1.1. Hauptgruppenmetall-Aren-Wechselwirkungen in Lösung

Die Bildung der  $\pi$ -Arenkomplexe von Hauptgruppenmetallkationen (diese werden im Folgenden als HGM- $\pi$ -Arenkomplexe bezeichnet) aus der Lösung ist schon seit dem späten 19. Jahrhundert bekannt. Man war zunächst fasziniert von der guten Löslichkeit stark polarer, anorganischer Metallhalogenide in unpolaren Lösungsmitteln. 1879 beschäftigte sich erstmals W. Smith mit diesem ungewöhnlichen Verhalten am Beispiel des Systems Antimon(III)-chlorid/Naphthalin.<sup>[17]</sup> Dabei fielen ihm lange farblose Nadeln auf, die sich bei der Destillation der Lösung ergaben. Smith konnte die Zusammensetzung des Produkts mit drei Teilen  $\text{SbCl}_3$  und zwei Teilen Naphthalin charakterisieren.<sup>[18]</sup> Hulme und Szymański fanden 1969 bei ihren Untersuchungen des  $\text{SbCl}_3/\text{C}_{10}\text{H}_8$ -Gemisches ein Produkt mit dem Verhältnis 2:1. Im Rahmen ihrer Arbeit konnten sie erfolgreich die Verbindung  $(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{SbCl}_3)_2$  einer Einkristallstrukturanalyse unterziehen, womit ihnen erstmals die strukturelle Aufklärung eines HGM- $\pi$ -Arenkomplexes gelang.<sup>[19]</sup>

Die Halogenide der Metalle der 13. und 14. Gruppe unterscheiden sich teils stark im Lösungsverhalten mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. So sind für das Lösen von zweiwertigen Metallhalogeniden der 14. Gruppe in aromatischen Kohlenwasserstoffen starke Lewisäuren, wie Aluminiumchlorid, notwendig.<sup>[20]</sup> Die dabei entstehenden Salze, wie das  $\text{Pb}[\text{AlCl}_4]_2$ , weisen im Vergleich zum  $\text{PbCl}_2$  eine deutlich schwächere Kation-Anion-Wechselwirkung auf, was die Koordination des Arens an das Metallzentrum und damit auch die Löslichkeit im aromatischen Kohlenwasserstoff stark verbessert.

Ein weiteres Beispiel ist  $\text{GaCl}_2$ , das durch Umsetzung von  $\text{GaCl}_3$  und elementarem Gallium dargestellt werden kann.<sup>[21]</sup> Es löst sich hervorragend in vielen aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise Methylbenzolen.<sup>[22]</sup>  $\text{GaCl}_2$  ist eine gemischtvalente Verbindung entsprechend der Formel  $\text{Ga}^{\text{I}}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ .<sup>[23,24]</sup> Beim Lösen dissoziiert es in  $\text{GaCl}_4^-$ -Anionen und  $\text{Ga}^+$ -Kationen. Eingehende Untersuchungen der Lösungen von  $\text{Ga}[\text{MX}_4]$  ( $M = \text{Ga}, \text{Al}; X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) mittels  $^{71}\text{Ga}$ -NMR-Spektroskopie belegen die Wechselwirkung der  $\text{Ga}^+$ -Spezies mit dem  $\pi$ -Elektronensystem der Lösemittelmoleküle.<sup>[25,26]</sup>

## 1.2. $\pi$ -Arenkomplexe von Hauptgruppenmetallen

Durch  $\pi$ -Koordination von Arenen kann die Stabilität einer niedervalenten Metallkation-Spezies erhöht werden (im Hinblick auf die Ausgangsverbindung ohne Aren). Je elektronenreicher das Aren, desto stärker ist die Koordination und damit auch die Stabilität der Verbindung.<sup>[27,28]</sup> Anwendung findet diese stabilisierende Wirkung der  $\pi$ -Koordination von Arenen an niedervalenten HGMs beispielsweise bei der katalytischen Polymerisation von Isobuten.<sup>[29,30]</sup> Die Verwendung von Koordinationsverbindungen mit elektronenreichen Arenen erlaubt die Polymerisation auch bei erhöhten Temperaturen durchzuführen. Bei der katalytischen Reduktion von Alkenen zeigen durch Arene stabilisierte Gallium(I)-Salze teilweise erhöhte Ausbeuten im Vergleich zum Aren-freien  $\text{Ga}^{\text{I}}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$  oder auch zum Gallium(III)-chlorid.<sup>[31]</sup>

Neben dem koordinierten Metallzentrum spielt für die  $\pi$ -Arenkoordination die weitere chemische Umgebung eine wichtige Rolle. Kationische HGM- $\pi$ -Arenkomplexe sind oft nur mit schwach koordinierenden Anionen (diese werden im Folgenden als SKAs

abgekürzt) zugänglich, die nur geringe oder nahezu keine Wechselwirkungen zum Zentralatom aufweisen und damit nur wenig in Konkurrenz zu koordinierenden Arenen stehen.<sup>[32–34]</sup> Die am häufigsten verwendeten SKAs im Bereich der HGM- $\pi$ -Arenkomplexe sind vermutlich die Tetrahalogenidometallate<sup>[35,36]</sup>. L. Küppers hat sich zuletzt in seinen Arbeiten zu Verbindungen des Typs [(Aren)Ga][AlX<sub>4</sub>] mit der Wirkung des [AlX<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anions auf die  $\pi$ -Aren-Wechselwirkungen auseinandergesetzt.<sup>[37,38]</sup> Durch Variation des Halogens (X = Cl, Br, I) im Tetrahalogenidoaluminat ändern sich die experimentell ermittelten Ga<sup>+</sup>—Aren-Bindungsvalenzen, was auf die unterschiedliche Lewis-Azidität der Halogenidometallate zurückzuführen ist. Neben dem [MX<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion sind weitere SKAs bekannt, die zur Bildung von HGM- $\pi$ -Arenkomplexen eingesetzt werden, wie das [Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion<sup>[39]</sup> oder das [CHB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub>]<sup>-</sup>-Anion<sup>[40]</sup> (Beispiel-Verbindungen sind in Abbildung 1-1: Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen der Verbindungen [(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>BiCl<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>]<sup>[35]</sup> (links), [(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>Ga][Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>[39]</sup> (mittig) und [(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>In][CHB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub>]<sup>[40]</sup> (rechts) zu sehen).

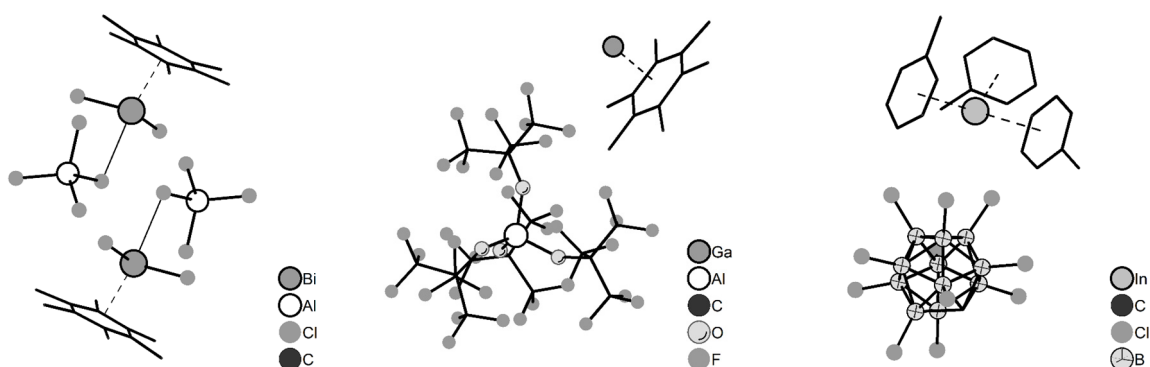


Abbildung 1-1: Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen der Verbindungen [(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>BiCl<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>]<sup>[35]</sup> (links), [(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>Ga][Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>[39]</sup> (mittig) und [(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>In][CHB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub>]<sup>[40]</sup> (rechts).

In dieser Arbeit werden HGM- $\pi$ -Arenkomplexe mit vorwiegend ionogenen Wechselwirkungen untersucht. Daneben sind auch Verbindungen bekannt, die sich durch kovalent gebundene Gruppen auszeichnen.<sup>[41,42]</sup> Insbesondere im Bereich der bioorganischen Chemie sind diese HGM- $\pi$ -Arenkomplexe von großem Interesse. Die Art der Faltung von Proteinen bzw. Rezeptoren und damit ihre Funktionalität kann stark von der  $\pi$ -Wechselwirkung von Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen mit Aryl-Gruppen der Protein-Ketten abhängig sein, beispielsweise bei der Aktivität von Membran-Proteinen in Ionenkanälen.<sup>[28,43–47]</sup>



### 1.2.1. Koordinationsmuster in Hauptgruppenmetall- $\pi$ -Arenkomplexen

Bei  $\pi$ -Arenkomplexen mit niedervalenten HGMs zeigt sich oft der Einfluss des einsamen Elektronenpaares des zentralen Metallatoms auf dessen Koordinationssphäre. Bei Verbindungen des Typs  $[(\text{Aren})\text{SnCl}][\text{MCl}_4]$  ergibt sich dabei der Koordinationstyp  $\text{AX}_{5+1}\text{E}_1$  – eine  $\psi$ -pentagonal bipyramidale Koordinationssphäre – mit dem koordinierenden Aren in axialer Position. Auch bei veränderter chemischer Umgebung des Zentralatoms scheint das Koordinationsmuster erhalten zu bleiben. So zeigt die Verbindung  $\{\text{Sn}^{\text{II}}[\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_2\}_2$  ebenfalls einen stark aufgespreizten S—Sn—S-Winkel, der auf das sterisch aktive, einsame Elektronenpaar des Zinn(II)-Atoms hinweist.<sup>[48–50]</sup> Jedoch ist das einsame Elektronenpaar nicht zwingend sterisch aktiv, was anhand der zwei Zinn(II)-Verbindungen in Abbildung 1-2 deutlich wird.<sup>[1,51]</sup>

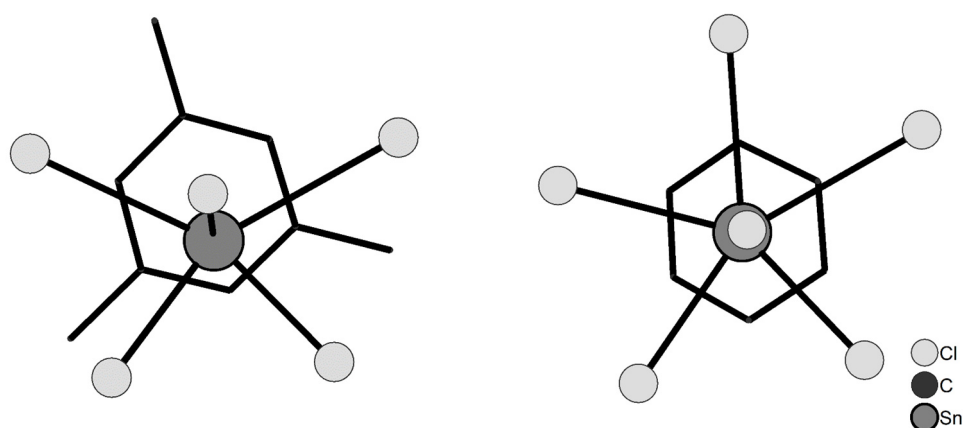


Abbildung 1-2: Ausschnitte der Zinn(II)-Koordinationssphären aus den Festkörperstrukturen der Verbindungen  $[1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{SnCl}][\text{AlCl}_4]$ <sup>[1]</sup> (links) und  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Sn}][\text{AlCl}_4]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ <sup>[2]</sup> (rechts). Der Einfluss des sterisch aktiven, einsamen Elektronenpaares wird bei dem Mesitylen-Komplex (links) durch den großen Cl—Sn—Cl-Winkel deutlich. Bei der vergleichbaren Verbindung ohne sterisch aktives, einsames Elektronenpaar (rechts) koordiniert im entsprechenden Bereich ein weiteres Chloratom.

Die Koordination des Arens durch das Metallzentrum erfolgt meist mittig zum Sechsering ( $\rightarrow \eta^6$ -koordiniert). Jedoch zeigt sich bei vielen Verbindungen eine Abweichung von der optimalen  $\eta^6$ -Koordination. Das Aren liegt in solchen Fällen verkippt und/oder verschoben zum koordinierenden Metallatom. Durch Amma *et al.* erfolgte eine Analyse dieser eher unsymmetrischen Koordination am Beispiel von Verbindungen des Typs  $[(\text{Aren})\text{SnCl}][\text{MCl}_4]$ .<sup>[1,52]</sup> Darin werden sterische Effekte der

Tetrahalogenidometallate, d.h. die repulsiven Wechselwirkungen zwischen Halogen- und Kohlenstoffatomen, als Ursache der Verkipfung und Verschiebung angeführt. Die bei manchen Verbindungen zu beobachtende Verschiebung der äquatorialen Liganden, weg vom axial koordinierten Aren, bestärkte diese Annahme.<sup>[53]</sup> W. Frank charakterisierte 1990 vier weitere Verbindungen dieses Typs<sup>[2,54]</sup>, wobei er eine genauere Analyse der intrinsischen *ring slippage*<sup>1</sup> anhand experimentell ermittelter Strukturinformationen vornahm. Dabei kam die Vermutung auf, dass elektronische und nicht sterische Effekte die Koordinationsgeometrie der HGMs maßgeblich beeinflussen. Im Hinblick auf die Ähnlichkeiten der Koordination verschiedener isoelektronischer HGM- $\pi$ -Aren-Komplexe liegt eine Betrachtung der Orbitalsituation in diesen Komplexen nahe. Untersuchungen diesbezüglich wurden bereits zu Verbindungen mit Elementen der 13. und 14. Gruppe unternommen.<sup>[1,26,55]</sup> Auch die Geometrie der  $sp^2$ -hybridisierten C-Arylatome zeigt deutliche Unterschiede je nach Koordinationsstärke des Arens<sup>[53,56,57]</sup> und kann somit weitere Einblicke in die Art der Wechselwirkung liefern. Dazu ist insbesondere die Fragestellung von Interesse, inwieweit die  $\pi$ -Aren-Wechselwirkungen mit HGMs Analogien mit der  $\pi$ -Rückbindungssituation in Übergangsmetallkomplexen aufweisen.<sup>[58–60]</sup>

Die Stärke der Wechselwirkung ist unter anderem von der Lewis-Basizität des koordinierenden Arens abhängig. Diese steigt mit steigendem Methylierungsgrad<sup>[2]</sup> und fällt mit elektronenziehenden Substituenten<sup>[47]</sup>. Als Grenzfall dieser Wechselwirkungsart sind Bindungen zu Cyclopentadienid-Liganden ( $Cp^-$ ) zu sehen, die definitorisch nicht der Gruppe der Arene zugeordnet werden. HGM- $\pi$ - $Cp^-$ -Wechselwirkungen sind, entsprechend der hohen Lewis-Basizität des  $Cp^-$ -Liganden, deutlich stärker als vergleichbare HGM- $\pi$ -Aren-Wechselwirkungen.<sup>[61–68]</sup>

### 1.2.2. Bis- und Tris(Aren)-Komplexe mit Hauptgruppenmetallen

Nachdem im Bereich der HGM- $\pi$ -Arenkomplexe anfänglich lediglich Publikationen zu Monoaren-Verbindungen erschienen, zeigte sich in den 80er Jahren durch eine Reihe von Publikationen, dass es durchaus möglich ist, eine zusätzliche Koordinationsstelle

---

<sup>1</sup> Abstand zwischen Fußpunkt des Lotes vom Metallatom zur besten Ebene des koordinierenden Arens und dessen Ringzentrum.

am Metallzentrum durch ein weiteres Aren zu besetzen.<sup>[57,69]</sup> Dabei sind Komplexe gemischt koordinierender Arene des Typs  $[(\text{Aren}^a)(\text{Aren}^b)\text{M}^n][\text{SKA}]_n$  nicht untypisch.<sup>[70,71]</sup> Typische Beispiele der Verbindungsklasse der Bis- und Tris(Aren)-Komplexe mit Hauptgruppenmetallen sind in Abbildung 1-3 abgebildet.

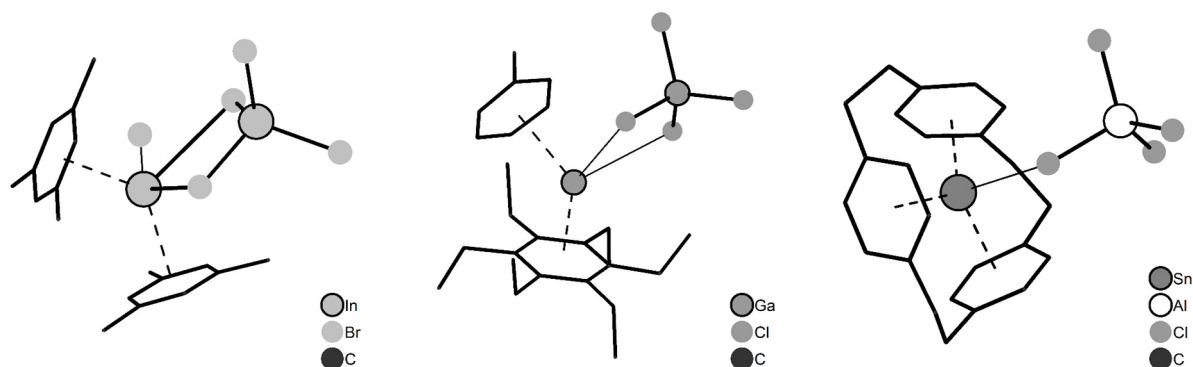


Abbildung 1-3: Darstellungen verschiedener Bis- und Tris(Aren)-Komplexe aus den Festkörperstrukturen der Verbindungen  $[\{1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\}_2\text{In}][\text{InBr}_4]$ <sup>[69]</sup> (links),  $[\{(C_2H_5)_6C_6\}\{(CH_3)C_6H_5\}Ga][GaCl_4] \cdot 0,5\{(C_2H_5)_6C_6\}$ <sup>[71]</sup> (mittig) und  $[C_{24}H_{24}Sn][AlCl_4]_2$ <sup>[72]</sup> (rechts).

Bei Versuchen niedervalente HGMs der 13. Gruppe in verschiedene Paracyclophane einzulagern, sind stattdessen Bis(aren)- $M^I$ -Koordinationspolymere entstanden, die sich durch (Paracyclophan) $M^I$ (Paracyclophan) $M^I$ -Ketten auszeichnen ( $M^I = \text{In, Tl}$ ). Diese Bis(aren)-Koordination, in Kombination mit den verbrückenden Paracyclophanen, erzeugt Ketten in einer Richtung, in der üblicherweise die koordinierten Arene nur sehr schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen (wird im Folgenden als VdW-Wechselwirkungen abgekürzt) ausbilden. Möglicherweise ist diese starke Vernetzung auch der Grund für die ungewöhnlich hohe Stabilität der Verbindungen. So zeigen die Verbindungen ([2.2]Paracyclophan)indium(I)-tetrabromidoindat(III) und ([2.2]Paracyclophosphan)thallium(I)-tetrachloridogallat(III) Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen größer als 200 °C.<sup>[73–77]</sup> Als weiterer Vertreter der Verbindungsklasse der Bis(aren)-Komplexe mit HGMs mit polycyclischen Arenen ist die Verbindung Bis[chlorido(triptycen)zinn(II)-tetrachloridoaluminat]<sup>[78]</sup> bekannt. Darüber hinaus sind monocyclische Bis(aren)-Komplexe mit Metallen der 13. Gruppe in Verbindung mit  $[Al(OR^F)_4]^-$ -Anion  $\{R^F = (\text{CF}_3)_3\}$  im Interesse aktueller Forschungen.<sup>[30,79,80]</sup>

Auch einige dreifach  $\pi$ -koordinierte HGM-Arenkomplexe sind aus der Literatur bekannt. Die Struktur der Gallium(I)-tris(aren)-Verbindung des Ga[GaBr<sub>4</sub>] mit [2.2.2]-Paracyclophan verdeutlicht die Stärke des koordinativen Effekts des Arens. Während in der Struktur des Ga[GaBr<sub>4</sub>] acht Bromatome das Ga<sup>+</sup>-Kation koordinieren, ist es im Tris(aren)-Komplex lediglich ein Bromatom.<sup>[72,74]</sup> Durch die Wahl des [Al(OR<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anions, das sehr schwache Lewis-Base-Eigenschaften besitzt, konnten in der Arbeitsgruppe von I. Krossing mehrere Verbindungen dargestellt werden, bei denen das besagte Anion nahezu gänzlich aus der Koordinationssphäre des Gallium(I)-Kations durch ungeladene,  $\pi$ -koordinierte Arene verdrängt wird.<sup>[81,82]</sup> Dabei sind sowohl Bis- als auch Tris(Aren)-Komplexe erhalten worden. Anionen und Kationen bilden in diesen Fällen lediglich VdW-Wechselwirkungen aus. Weitere Möglichkeiten, ausschließlich  $\pi$ -Koordination am zentralen Metallzentrum zu „erzwingen“, sind die Verwendung von  $\pi$ -koordinierten, arylsubstituierten Anionen, wie dem [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion<sup>[83,84]</sup>, oder die Verwendung von Cyclopentadienid-Anionen<sup>[85]</sup>.

### 1.2.3. Sekundär- und Tertiärstruktur

Die Unterschiede in den Sekundär- und Tertiärstrukturen (den intermolekularen Verknüpfungs- und Packungsmustern) von HGM- $\pi$ -Arenkomplexen sind signifikant und können teilweise auf Eigenschaften der Primärstruktur (erste Koordinationssphäre) zurückgeführt werden. Verknüpfungen zwischen den molekularen Einheiten erfolgen meist über ionische Brücken, die durch koordinierende Arene „blockiert“ werden können.<sup>[70,86]</sup>

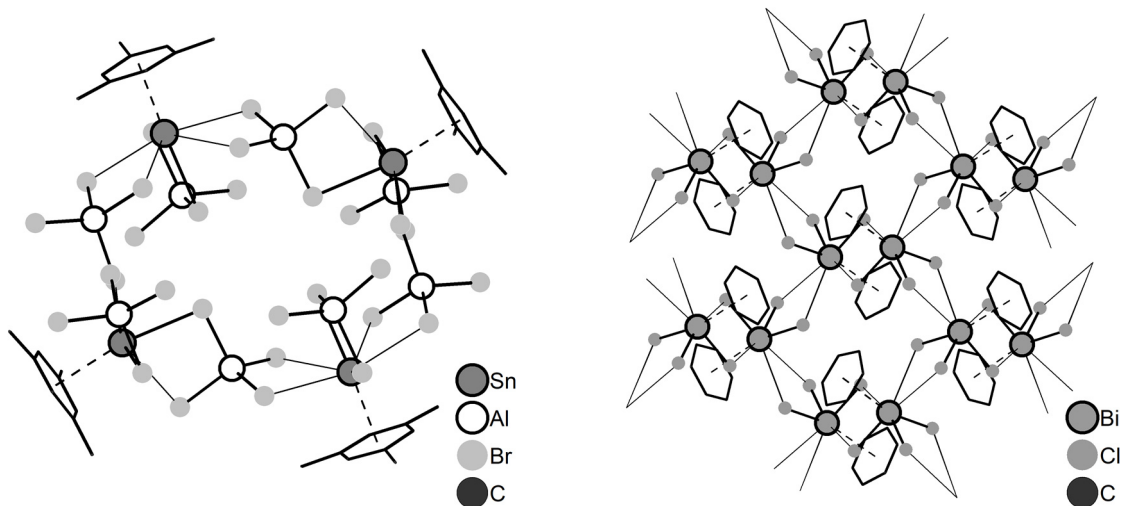


Abbildung 1-4: Darstellung der tetrameren Sekundärstruktur im Festkörper der Verbindung  $[1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Sn}][\text{AlBr}_4]_2$ <sup>[97]</sup> (links) sowie der Schichtstruktur im Festkörper der Verbindung  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{BiCl}_3]_2$ <sup>[95]</sup> (rechts).

Die Art der Sekundärstrukturen reicht von Oligomeren verschiedenster Grade und Formen<sup>[87–91]</sup> über unendliche Ketten<sup>[92]</sup> bis hin zu zweidimensionalen Netzwerken<sup>[93]</sup>. Es sind auch Strukturen von Verbindungen mit simplen Monomeren bekannt, die keine starken intermolekularen Wechselwirkungen ausbilden.<sup>[94]</sup> Beispiele zu den unterschiedlichen intermolekularen Wechselwirkungsmustern sind in Abbildung 1-4 und Abbildung 1-5 abgebildet.

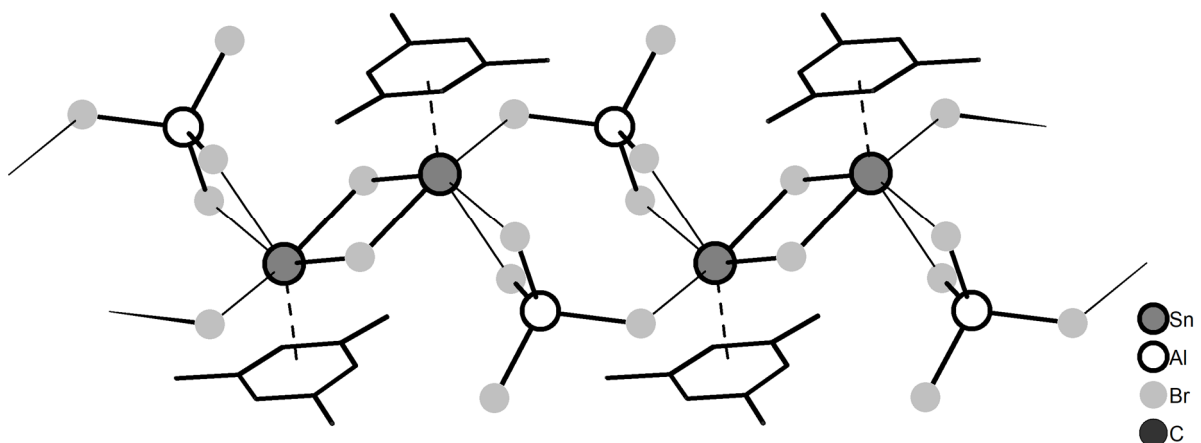


Abbildung 1-5: Ausschnitt der Verkettung aus der Festkörperstruktur von Verbindung  $[1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{SnCl}][\text{AlBr}_4]$ <sup>[68]</sup>.

Verbindungen des Typs  $[(\text{Aren})M^aX][M^bX_4]$  zeigen die Tendenz zur Bildung von Ketten.<sup>[68]</sup> Die Art der Verkettung bei dem Verbindungstyp  $[(\text{Methylbenzol})\text{SnCl}][\text{MCl}_4]$  (mit  $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ) kann sich in zwei Typen zuordnen lassen.<sup>[2]</sup> Bei den niedrig substituierten Methylbenzolen erfolgt eine Verkettung entgegen der Sn—Sn-Verbindungsline der zentralen  $\text{Sn}_2\text{Cl}_2^{2+}$ -Fragmente, während bei den Verbindungen der höher substituierten Methylbenzole eine Verkettung entlang der Sn—Sn-Achse verläuft. Bei der zweiten Variante besteht mehr Raum für das koordinierende Aren, was die Bevorzugung dieser Variante bei Verbindungen mit räumlich anspruchsvolleren Methylbenzolen erklärt.<sup>[95,96]</sup> Für den verwandten Verbindungstyp  $[(\text{Aren})M^a][M^bX_4]_2$  sind verschiedene Verknüpfungstypen bekannt, wie Tetramere<sup>[68,86,89]</sup> oder Ketten<sup>[68]</sup>.

Die Tertiärstrukturen sind geprägt durch Wechselwirkungen der Arenmoleküle – untereinander bzw. zu den anorganischen Bestandteilen. Die Arenmoleküle können schwache VdW-Wechselwirkungen zu benachbarten Arenmolekülen bzw. Halogenatomen ausbilden. Bei Verbindungen des Typs  $[(\text{Methylbenzol})\text{SnCl}][\text{MCl}_4]$  ergibt sich als Motiv eine verzerrt hexagonale Packung der Ketten zueinander. Die Form und Stärke der Verzerrung hängt stark von der Gestalt des koordinierenden Arenmoleküls ab.<sup>[2]</sup>

### 1.3. Quantenchemische Rechnungen von HGM- $\pi$ -Arenkomplexen

Untersuchungen mittels quantenchemischer Rechnungen an HGM- $\pi$ -Arenkomplexen finden Anwendung bei der Vorhersage geometrischer Anordnungen<sup>[81]</sup>, der Berechnung spektroskopischer Verschiebungen<sup>[84]</sup> sowie der qualitativen und quantitativen Beschreibung der Metall—Aren-Wechselwirkung<sup>[1,26,68]</sup>.

Eine detaillierte Betrachtung der Wechselwirkung erfolgte 2003 durch S. Konietzny. Verschiedene Arenkomplexe geladener und ungeladener Arsen-, Antimon-, Bismut- und Bleihalogenide wurden im Hinblick auf  $\pi$ -Koordinationsmuster und -stärken untersucht. Wiederkehrende Strukturmuster dieser Wechselwirkung, wie die Verkippung und Verschiebung der Ringebene, konnte Konietzny quantenchemisch bestätigen. Außerdem liefern die im Rahmen der Arbeit erfolgten Energieberechnungen zur  $\pi$ -Arenwechselwirkung quantitative Einblicke.<sup>[55]</sup>

Tabelle 1-1: Wechselwirkungsenergien ( $E$ ) und Aren-Ebenenabstände ( $d$ ) zwischen  $\text{BiR}_3$  und Benzol, berechnet mit verschiedenen Methoden und dem Basisatz def2-TZVP (der Literatur entnommen<sup>[97]</sup>).

		<b>MP2</b>	<b>BP86-D3</b>	<b>PBE-D3</b>	<b>B3LYP-D3</b>
<b>R = Cl</b>	$E$ (kJ/mol)	-38	-58	-44	-50
	$d$ (Å)	3,13	3,14	3,17	3,22
<b>R = Me</b>	$E$ (kJ/mol)	-7	-19	-11	-15
	$d$ (Å)	3,75	3,66	3,83	3,75

Mit weiteren Arbeiten aus den Arbeitsgruppen von A. Auer und M. Mehring konnten in den letzten Jahren weitere Einblicke in den Charakter der HGM- $\pi$ -Arenwechselwirkung erhalten werden. Dabei stand besonders die Stärke dispersiver Wechselwirkungsanteile in neutralen HGM- $\pi$ -Arenkomplexen, sowohl in Abhängigkeit des HGMs und dessen Liganden, als auch in Abhängigkeit des Substitutionsmusters und -Typs des koordinierenden Arens, im Fokus der quantenchemischen Untersuchungen.<sup>[97–101]</sup> Die durch quantenchemische Rechnungen erhaltenen Wechselwirkungsenergien und Abstände eröffnen die Möglichkeit eines quantitativen Vergleichs (siehe Tabelle 1-1), auch mit experimentellen Werten.

## 2. Aufgabenstellung

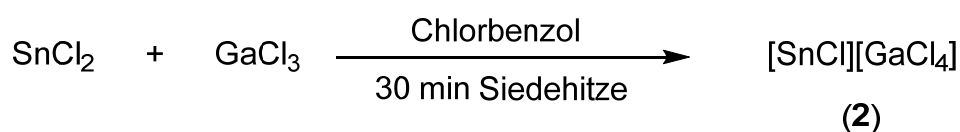
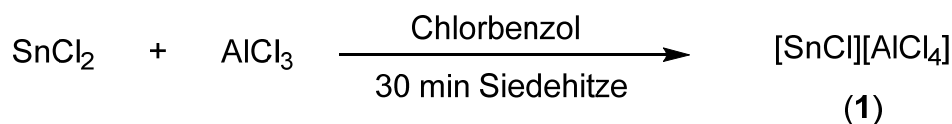
Es sind bereits eine Reihe von Zinn(II)- $\pi$ -Arenverbindungen mit Tetrahalogenido-metallatanionen bekannt.<sup>[2,9-11]</sup> Die Reihe der Methylbenzol-Komplexe dieses Verbindungs-typs weist jedoch weiterhin einige Lücken auf. Die Vielfältigkeit der Strukturmerkmale in den Festkörperstrukturen dieser Verbindungsklasse konnte im ersten Kapitel angerissen werden. Trotz der Vielfältigkeit scheint die  $\pi$ -Arenkomplexierung innerhalb der Verbindungsklasse Grundprinzipien zu unterliegen. So wird schon in frühen Arbeiten die bei manchen  $\pi$ -Aren-Verbindungstypen auftauchende *ring slippage* diskutiert.<sup>[1]</sup> W. Frank konnte in seinen Arbeiten<sup>[2]</sup> die Korrelation zwischen der Basizität des Arens und der  $\pi$ -Aren-Bindungsstärke aufzeigen. Die Bindungsstärke ist in diesem Fall über den Abstand des koordinierten Zinnatoms zur besten Ebene des Arens bzw. mittels der indirekt berechneten Sn—Aren-Bindungsordnung beziffert worden. Diese Korrelation konnte anhand von den bis zu dem damaligen Zeitpunkt aufgeklärten fünf Strukturen des Verbindungstyps gezeigt werden.

Die Reihe der titelgebenden Verbindungen soll im Rahmen dieser Arbeit weiter ergänzt werden. Unter Berücksichtigung der seit den Arbeiten von W. Frank neu entdeckten Verbindungen dieses Typs, soll das Konzept der Korrelation von Sn—Aren-Bindungsstärke und der Basizität der Arene an einem breiten Spektrum von strukturell untersuchten Verbindungen genauer betrachtet werden. Dazu sollen quantenchemische Methoden eingebracht werden, um die Leistungsfähigkeit der damals verwendeten empirischen Methoden zur Quantifizierung dieser Wechselwirkung zu überprüfen. Des Weiteren steht die intrinsische *ring slippage* bei den titelgebenden Verbindungen im Fokus dieser Arbeit. Die verschiedenen Thesen zu den Ursachen der symmetriereduzierenden  $\pi$ -Arenkoordination sollen anhand von gemessenen Festkörperstrukturen und quantenchemischen Rechnungen an Modellverbindungen genauer geprüft werden.



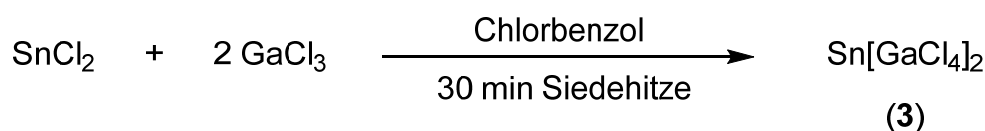
### 3. Eigene Ergebnisse

#### 3.1. Synthese und Charakterisierung von Verbindungen des Typs $[\text{Sn}^{\text{II}}\text{Cl}_n][\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_4]_{2-n}$



Schema 3-1: Reaktionsschema zur Darstellung der Chloridozinn(II)-tetrachloridometallate **1** und **2**.

Die Synthese von Verbindungen des Typs  $[\text{Sn}^{\text{II}}\text{Cl}_n][\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_4]_{2-n}$  (mit  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}$  und  $n = 0, 1$ ) kann laut Literatur durch Aufschmelzen der beiden Ausgangskomponenten Zinn(II)-chlorid und dem Metallchlorid der 13ten Gruppe im Mengenverhältnis 1:1 bzw. 1:2 erfolgen.<sup>[102]</sup> Die Bildung dieser Verbindungen aus einer Lösung mit wenig polaren Lösemitteln, wie Mesitylen, wird schon seit längerem vermutet.<sup>[89]</sup> Bei der stöchiometrischen Umsetzung von wasserfreiem und getrockneten Zinn(II)-chlorid mit hochreinem  $\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  in trockenem Chlorbenzol konnten im Rahmen dieser Arbeit sowohl Verbindungen des Typs  $[\text{Sn}^{\text{II}}\text{Cl}][\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$  als auch  $\text{Sn}^{\text{II}}[\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_4]_2$  isoliert werden. Bei der stöchiometrischen Umsetzung von  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{AlCl}_3$  scheint sich gezielt die Verbindung  $[\text{SnCl}][\text{AlCl}_4]$  (**1**) zu bilden. Bei der Umsetzung von  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{GaCl}_3$  zeigt sich die zeitlich versetzte Bildung von zunächst  $[\text{SnCl}][\text{GaCl}_4]$  (**2**) und, nachdem der Überschuss an  $\text{GaCl}_3$  in Lösung hinreichend groß ist, die Folgekristallisation von  $\text{Sn}[\text{GaCl}_4]_2$  (**3**):



Beide Salze sind deutlich anhand der Farbe und der Form der sich bildenden Kristalle zu unterscheiden (siehe Abbildung 3-1). Auch bei der Härte sind Unterschiede auszumachen: Während die feinen, nadeligen Kristalle der Verbindung **2** leicht mit

einem Spatel zerbrochen werden können, bestehen die grauen, dicktafeligen Kristalle der Verbindung **3** auch stärkerer Krafteinwirkung mittels Spatel.



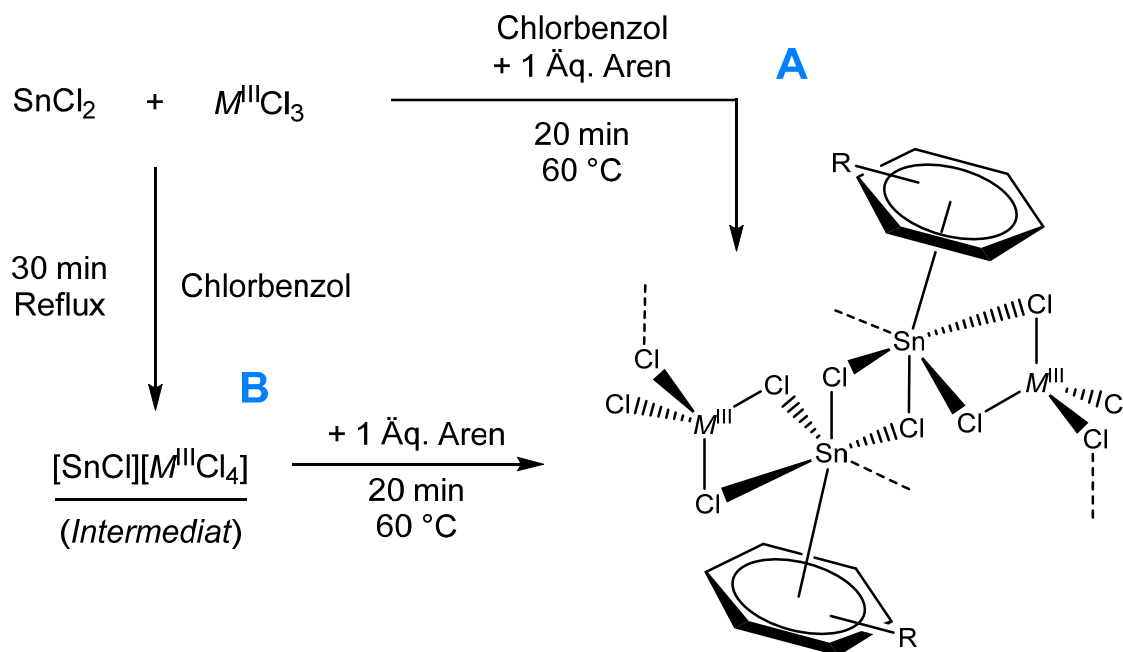
Abbildung 3-1: Darstellung der bei Umsetzung von  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{GaCl}_3$  in Chlorbenzol erhaltenen Kristalle von  $[\text{SnCl}][\text{GaCl}_4]$  (**2**, links, farblos) und  $\text{Sn}[\text{GaCl}_4]_2$  (**3**, rechts, grau). Die Unterschiede der Kristallgröße, -form und -farbe sind in dieser Darstellung deutlich zu erkennen.

Die Stabilität der Verbindungen **1**, **2** und **3** lässt eine Trocknung im Vakuum zu. Eine Lagerung der Substanzen unter Schutzgasatmosphäre ist notwendig, um die Reaktion mit Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Diese setzt bei Kontakt mit Raumluft umgehend ein und innerhalb kürzester Zeit zeigen sich Zersetzungserscheinungen.

Die Darstellung der Verbindungen **2** und **3** ist mittels Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kapitel 5.4.1 und Kapitel 5.4.2 dokumentiert. Weitere Untersuchungen zu Verbindungen des Typs  $[\text{Sn}^{\text{II}}\text{Cl}_n][\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_4]_{2-n}$  (mit  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}$  und  $n = 0, 1$ ), wie weitergehende strukturelle sowie Raman-spektroskopische Analysen, sind den Arbeiten von Herrn S. Schloots zu entnehmen.<sup>[102]</sup>

## 3.2. Synthese und Charakterisierung von Zinn(II)- $\pi$ -Arenkomplexen

### 3.2.1. Darstellung und Eigenschaften



Schema 3-2: Reaktionsschema der zwei möglichen Darstellungsweisen der Zinn(II)- $\pi$ -Arenkomplexe mit  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}$  und Aren = 1,2,3-Trimethylbenzol (**4**), 1,2,3,4-Tetramethylbenzol (**5**), 1,2,3,5-Tetramethylbenzol (**6**) sowie mit  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga}$  und Aren = 1,2,3-Trimethylbenzol (**7**), 1,2,4-Trimethylbenzol (**8**), 1,3,5-Trimethylbenzol (**9**), 1,2,3,4-Tetramethylbenzol (**10**), 1,2,3,5-Tetramethylbenzol (**11**).

Die Synthese von  $\pi$ -Arenkomplexen von Zinn(II)-Tetrahalogenidometallaten erfolgt gemäß Literatur ausgehend von den Edukten  $\text{SnX}_2$  und  $\text{MX}_3$  mit  $M = \text{Al}, \text{Ga}$  und  $X = \text{Cl}, \text{Br}$  (Reaktionsweg **A**).<sup>[52,103,104]</sup> Alternativ ist für analoge Verbindungen mit anderen HGM-Elementen auch die Synthese über Tetrahalogenidometallat-Intermediate bekannt (Reaktionsweg **B**).<sup>[69]</sup> Im vorigen Kapitel ist die Synthese solcher Intermediate anhand der Verbindungen **1-3** beschrieben. Ob die Synthese ausgehend vom Gemenge der einfachen Metallchloriden (**A**) oder über ein Intermediat (**B**) erfolgt, scheint keinen Einfluss auf den sich bildenden Aren-Komplex zu haben. Der Schritt über das Tetrahalogenidometallat-Intermediat kann aber als bevorzugte Variante für eine gezielte Synthese gesehen werden, da bei dieser Methode die Stöchiometrie der anorganischen Komponenten bei der Komplexbildung nicht weiter beachtet werden muss. Auf diese Weise konnten ausgehend von  $[\text{SnCl}][\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$  (mit  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}$ ) acht

neue Verbindungen des Typs  $[\text{ArenSnCl}][\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$  dargestellt und charakterisiert werden (siehe Tabelle 3-1).

Tabelle 3-1: Übersicht der im Rahmen der Versuche dieser Arbeit dargestellten Zinn(II)- $\pi$ -Arenkomplexe, ausgehend von  $\text{AlCl}_3$  (oben) bzw.  $\text{GaCl}_3$  (unten)

Aren	Chloridozinn(II)- tetrachloridometallat		Verbindung
Hemellitol		(4)	$[\{1,2,3-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{SnCl}][\text{AlCl}_4]$
Prehnitol	$[\text{SnCl}][\text{AlCl}_4]$	(5)	$[\{1,2,3,4-(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}][\text{AlCl}_4]$
Isodurool		(6)	$[\{1,2,3,5-(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}][\text{AlCl}_4]$
Hemellitol		(7)	$[\{1,2,3-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{SnCl}][\text{GaCl}_4]$
Pseudocumol		(8)	$[\{1,2,4-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{SnCl}][\text{GaCl}_4]$
Mesitylen	$[\text{SnCl}][\text{GaCl}_4]$	(9)	$[\{1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{SnCl}][\text{GaCl}_4]$
Prehnitol		(10)	$[\{1,2,3,4-(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}][\text{GaCl}_4]$
Isodurool		(11)	$[\{1,2,3,5-(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}][\text{GaCl}_4]$

Weitere Informationen zu den Synthesen der Verbindungen **4-11** sind Kapitel 5.4 zu entnehmen.

### 3.2.2. Elementaranalysen

Die farblosen Kristalle der Verbindungen **4-11** weisen eine hellgelbe Verfärbung auf. Diese wird durch anhaftende Mutterlauge verursacht, die bei hinreichendem Spülen mit absolut trockenem Chlorbenzol nahezu vollständig entfernt werden kann. Aufgrund der guten Vakuumbeständigkeit können die Kristalle im Hochvakuum von zusätzlich anhaftendem Lösemittel befreit werden. Dennoch zeigen sich bei der Betrachtung der elementaranalytischen Ergebnisse der Verbindungen **9** und **11** signifikante Abweichungen zu höheren Werten für Kohlenstoff und Wasserstoff, was auf noch anhaftendes Lösemittel schließen lässt. Aufgrund des unterschiedlichen Charakters der Kristallisate variieren die Ergebnisse der Befreiung von anhaftendem Lösemittel im Vakuum. So halten stark vernetzte Kristallgebilde, die sich durch das gesamte Reaktionsgefäß ziehen, das Vakuum deutlich länger zurück als einzelne Kristalle an der Wand der Reaktionskolbens.

Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen bestätigen grundsätzlich, dass die Synthesen der Verbindungen **4-11** erfolgreich waren. Die Werte legen nahe, dass es sich bei den gebildeten kristallinen Feststoffen um ein Produkt handeln muss, das aus den drei Edukten im Stoffmengenverhältnis 1:1:1 entsteht. Bei den möglichen Nebenprodukten des Typs  $[(\text{Aren})\text{Sn}][\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_4]_2$ , bei möglichen Bis(aren)-Koordinationsverbindungen sowie den Intermediaten aus der Umsetzung von  $\text{SnCl}_2$  mit  $\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  ist mit deutlich stärkeren Abweichungen zu rechnen, als sie bei den Ergebnissen der Elementaranalysen von Verbindung **4-11** vorliegen.

Abbildung 3-2: Theoretisch berechnete (*theor.*) und elementaranalytisch ermittelte (*exp.*) Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalte sowie die entsprechenden Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnisse der Verbindungen **4-11**.

Verbindung	Kohlenstoff-Gehalt [%]		Wasserstoff-Gehalt [%]		C/H-Verhältnis	
	<i>theor.</i>	<i>exp.</i>	<i>theor.</i>	<i>exp.</i>	<i>theor.</i>	<i>exp.</i>
<b>4</b>	24,37	23,98	2,71	2,63	8,99	9,12
<b>5</b>	26,25	25,93	3,06	3,06	8,58	8,47
<b>6</b>	26,25	26,19	3,06	3,10	8,58	8,45
<b>7</b>	22,23	22,20	2,47	2,43	9,00	9,14
<b>8</b>	22,23	22,37	2,47	2,72	9,00	8,22
<b>9</b>	22,23	24,66	2,47	3,02	9,00	8,17
<b>10</b>	24,00	24,03	2,80	2,84	8,57	8,48
<b>11</b>	24,00	25,85	2,80	3,09	8,57	8,37

Ursache für teils leicht erhöhte Kohlenstoff- und Wasserstoff-Werte können noch anhaftendes Lösemittel bzw. Aren-Edukt sein. Ein weiterer Grund können Umlagerungen der Methylgruppen nach Friedel-Crafts sein, die bei Umsetzung von Methylbenzolen mit Metallchloriden der dritten Hauptgruppe erfolgen können.<sup>[105]</sup> In Folge dieser Umlagerungen entstehen verschieden hoch substituierte Methylbenzole. Falls solche Nebenprodukte vorliegen, werden durch die Trocknung der Substanzen im Vakuum eher die niedriger substituierten Methylbenzol-Derivate entfernt und zurück bleiben tendenziell höher substituierte Methylbenzol-Derivate. Bei der Elementaranalyse könnten dementsprechend leicht erhöhte Kohlenstoff- und Wasserstoff-Werte detektiert werden. Dass solche Umlagerungen stattfinden,

bestätigen auch die Ergebnisse der Ramanspektroskopische Untersuchungen des Pseudocumul-Komplexes **8** (siehe Kapitel 3.2.5).

### 3.2.3. Strukturuntersuchungen

Über den in Kapitel 5.4 geschilderten Syntheseweg konnte hochwertiges kristallines Material der Verbindungen **4** bis **11** erzeugt werden, welches im Rahmen von Röntgenbeugungsexperimenten am Einkristall strukturell charakterisiert werden konnte. Bei Versuchen Einkristalle der Verbindung **8** einem Röntgenbeugungsexperiment zuzuführen, sind wiederholt aus den Reaktionsgefäßen mit dem Pseudocumul-Komplex Kristalle des Mesitylen-Komplexes **9b** entnommen worden. Bei den gewählten Reaktionsbedingungen sind die unter Friedel-Crafts-Bedingungen bekannten Umlagerungen von Methylgruppen zu erwarten, weshalb variierende Methylbenzole als Nebenprodukte nicht auszuschließen sind.<sup>[105]</sup> Die Gewinnung von Verbindung **8** aus diesen Ansätzen kann durch die Raman-Analyse (Siehe Kapitel 3.2.5) dennoch bestätigt werden. Eine Einkristallstrukturanalyse für Verbindung **8** liegt inzwischen vor. Durch die Senkung der Reaktionstemperatur konnte die Bildung von Nebenprodukten vermieden werden.<sup>[106]</sup>

Präparation und Untersuchung der Kristalle erfolgt bei tiefen Temperaturen und unter einem Schutzgasstrom, um oberflächliche Zersetzungsprozesse zu verhindern. Trotz guter Vorbereitung und schneller Präparation zeigten sich an den Beugungsmustern der am Einkristalldiffraktometer untersuchten Kristalle Hinweise auf geringfügige Zersetzungsprozesse, die auch bei den Nahaufnahmen der auf dem Goniometerkopf angebrachten Kristalle sichtbar werden (siehe Abbildung 3-3). Diese scheinen jedoch nicht maßgeblich die Qualität der bei den folgenden Messungen erhaltenen Daten zu beeinflussen. Die schwachen ringförmigen angeordnete Störintensitäten im niedrigem  $2\theta$ -Bereich der Beugungsbilder, die diesen Zersetzungsprodukten zugeordnet werden können, verschlechtern die genaue Detektion relevanter Reflexe nicht signifikant.



Abbildung 3-3: Darstellung oberflächlicher Zersetzungserscheinungen am Beispiel von kristallinem Material der Verbindung **10**. An den Enden der dünntafeligen Nadel (blaue Markierungen) ist mikrokristallines Material zu erkennen.

In Tabelle 3-2 sind ausgewählte kristallographische Daten der Verbindungen **4** bis **11** aufgeführt. Zusätzliche Informationen zu den verwendeten Diffraktometern sowie relevante Daten zu Mess-, Lösungs- und Verfeinerungsstrategien sind in den Kapiteln 5.3.1 und 5.4 zu finden. Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen, d.h. die Atomkoordinaten, die Auslenkungsparameter sind neben ausgewählten Atomabständen und Bindungswinkel im Anhang aufgeführt.

Tabelle 3-2: Ausgewählte Daten (RG = Raumgruppe) und Güteindices der Einkristallstrukturbestimmungen der Verbindungen **4** bis **7** sowie **9** bis **11**. Von Verbindung **4** und **7** sind für eine bessere Vergleichbarkeit zusätzlich zu den Parametern der konventionellen Zelle die einer adäquat umgestellten Zelle (grau) gelistet.

	Verbindung	RG	$R_1^{[a]}$	$wR_2^{[b]}$	Temp. [K]	Diffraktometer
<b>4</b>	{[(Hemellitot)SnCl][AlCl <sub>4</sub> ]} <sub>2</sub>	$P\bar{1}$	0,034	0,075	213	IPDS 2T
<b>5</b>	[(Prehnitot)SnCl][AlCl <sub>4</sub> ]	$P\bar{1}$	0,022	0,055	213	IPDS 2T
<b>6</b>	[(Isodurool)SnCl][AlCl <sub>4</sub> ]	$P\bar{1}$	0,025	0,053	213	IPDS 2T
<b>7</b>	{[(Hemellitot)SnCl][GaCl <sub>4</sub> ]} <sub>2</sub>	$P\bar{1}$	0,029	0,064	213	IPDS 2T
<b>9a</b>	[(Mesitylen)SnCl][GaCl <sub>4</sub> ]	$P\bar{1}$	0,111	0,334	213	IPDS 2T
<b>9b</b>	[(Mesitylen)SnCl][GaCl <sub>4</sub> ]	$P2_1/n$	0,024	0,048	140	APEX II
<b>10</b>	[(Prehnitot)SnCl][GaCl <sub>4</sub> ]	$P\bar{1}$	0,030	0,063	213	IPDS 2T
<b>11</b>	[(Isodurool)SnCl][GaCl <sub>4</sub> ]	$P\bar{1}$	0,032	0,070	213	IPDS 2T

	Gitterparameter [Å, °]					
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
<b>4</b>	9,3371(3)	11,3975(4)	15,8302(6)	75,837(3)	79,388(3)	85,547(3)
	15,8302(6)	9,3371(3)	11,3975(4)	85,547(3)	75,837(3)	79,388(3)
<b>5</b>	8,7512(5)	9,1357(6)	11,2803(7)	85,524(5)	72,769(5)	86,926(5)
<b>6</b>	8,4548(3)	9,2618(3)	11,2611(4)	84,858(3)	72,413(3)	90,306(3)
<b>7</b>	9,3226(3)	11,4217(4)	15,8778(5)	75,781(2)	79,642(3)	85,444(3)
	15,8778(5)	9,3226(3)	11,4217(4)	85,444(3)	75,781(2)	79,642(3)
<b>9a</b>	8,5517(12)	9,1616(12)	11,1418(15)	85,636(11)	69,263(10)	90,617(11)
<b>9b</b>	9,2175(9)	12,6588(14)	13,6781(15)	90	95,935(4)	90
<b>10</b>	8,7572(4)	9,1310(4)	11,2966(5)	85,424(3)	72,805(3)	86,886(4)
<b>11</b>	8,4443(4)	9,2521(5)	11,2835(6)	84,548(4)	72,700(4)	90,159(4)

[a]  $R_1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|$ ; mit  $l > 2\sigma(l)$

[b]  $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ; mit sämtlichen Daten

Alle Kristalle bis auf Kristalle der Verbindung **9b** wurden am selben Diffraktometer bei  $T = -60$  °C untersucht. Der R-Wert der Verbindung **9a** ist signifikant schlechter als die



*R*-Werte der restlichen Verbindungen. Ursache ist die Zersetzung des Kristalls der Verbindung **9a** während der Messung. Aus diesem Grund ist lediglich ein Teil der aufgenommenen Beugungsbilder für die Datenauswertung verwendet worden (siehe Kapitel 5.4.8 für weitere Informationen).

Bei dem Vergleich der Gitterparameter unterscheiden sich auf den ersten Blick die Strukturen der Verbindungen **4** und **7** deutlich von den anderen Strukturen. Jedoch werden durch geeignete Transformationen der Elementarzellen (grau in der Tabelle 3-2) die Ähnlichkeiten der Strukturen verdeutlicht. Durch eine im Vergleich zu den anderen Verbindungen fehlende Inversionssymmetrie im Zentrum der dimeren Einheit enthalten die Zellen ein weiteres Dimer, was die Länge der *a*-Achsen der transformierten Elementarzellen von **4** und **7** entsprechend zu den homöotypen Verbindungen der Klasse verdoppelt. Der Vergleich der Winkel zeigt ein recht einheitliches Bild für die  $\alpha$ -Winkel ( $\Delta_{\max} = 1,3 \%$ ) und sich deutlich unterscheidende Werte für  $\beta$ - und  $\gamma$ -Winkel ( $\Delta_{\max} = 15,0 \%$  bzw.  $14,2 \%$ ). Auf diese Tatsache soll im weiteren Verlauf dieser Diskussion noch genauer eingegangen werden.

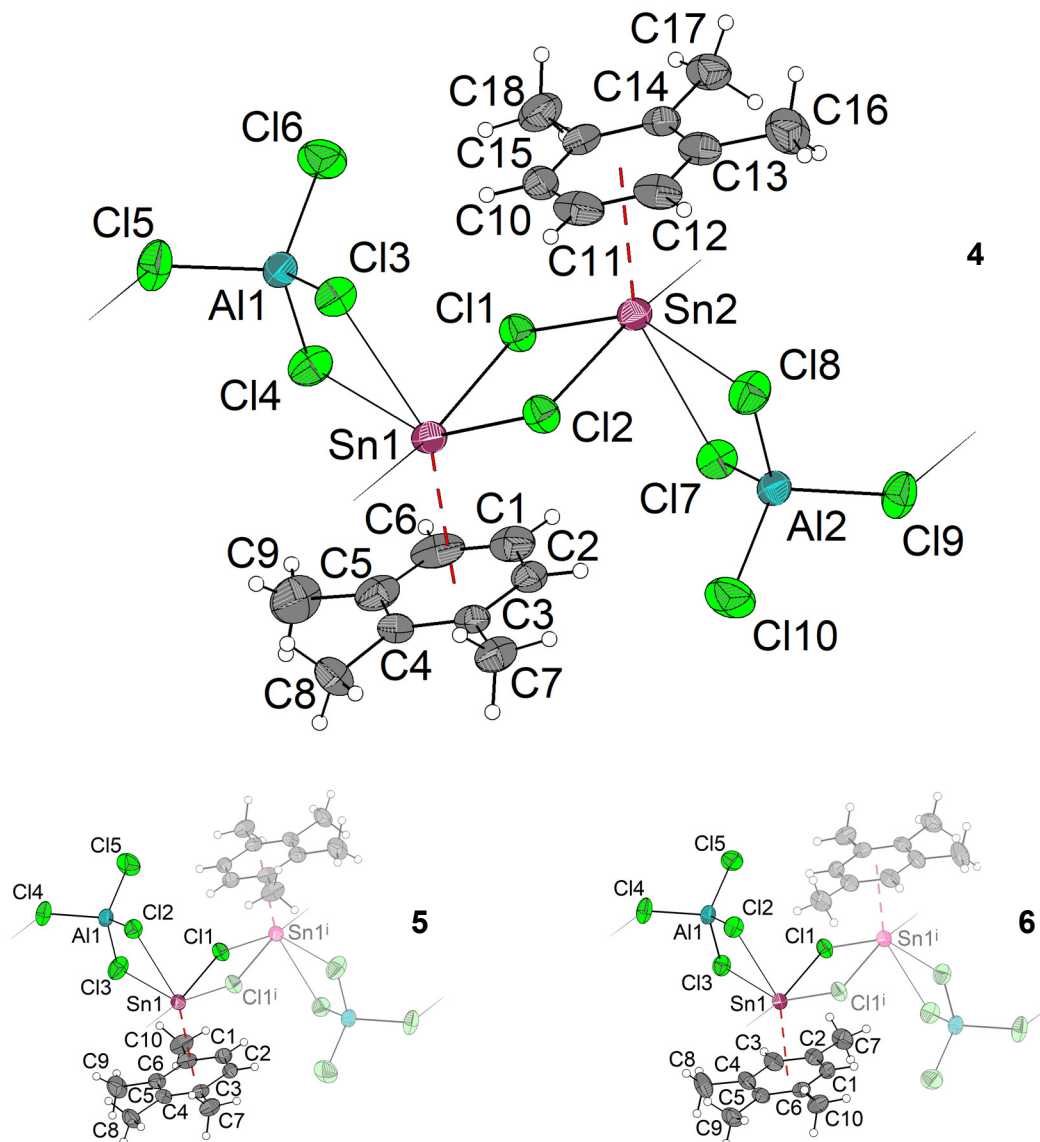


Abbildung 3-4: Gewählte asymmetrische Einheiten in den Kristallstrukturen der Verbindungen **4** bis **6**. Die durch Inversion erzeugten Atome, die die dimeren Einheiten vervollständigen, sind opak gezeigt. Symmetriecodierung: <sup>i</sup> 1-x, 1-y, 1-z.

Die Diskussion der Kristallstrukturen der Verbindungen **4** bis **11** lässt sich aufgrund der Homöotypie der Verbindungen sehr gut zusammenfassend führen. Aus diesem Grund wird im Folgenden die prinzipielle Struktur der Vertreter der  $[\text{ArenSnCl}][\text{MCl}_4]$ -Verbindungsreihe (**4-11**) diskutiert. Bei Abweichungen wird im Einzelnen auf die Unterschiede zu den anderen Verbindungen dieses Strukturtyps eingegangen.

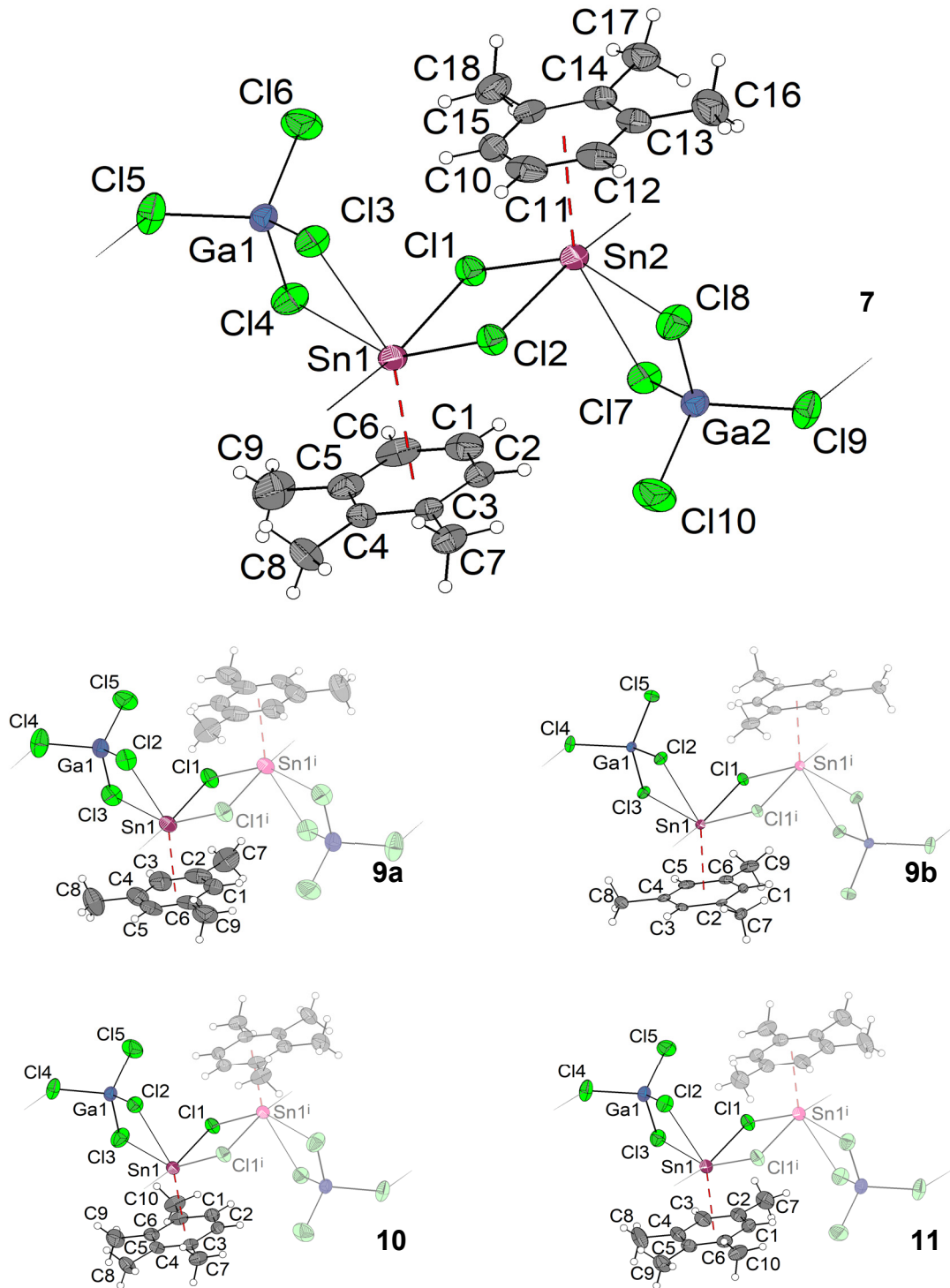


Abbildung 3-5: Gewählte asymmetrische Einheiten im Festkörper der Verbindungen **7** bis **11**. Die durch Inversion erzeugten Bereiche zur Vervollständigung der dimeren Einheit sind verblasst dargestellt. Symmetriecodierung: <sup>i</sup> 1-x, 1-y, 1-z.

Die gewählten asymmetrischen Einheiten der Verbindungen **4** und **7** bestehen jeweils aus einem zentralen  $\text{Sn}_2\text{Cl}_2^{2+}$ -Vierring, zwei assoziierten Tetrachloridometallaten-

Fragmenten und zwei  $\pi$ -komplexierenden Arenliganden. Für Verbindungen **5**, **6**, **8**, **9**, **10** und **11** sind die gewählten asymmetrischen Einheiten aufgrund der Inversionssymmetrie mit Inversionszentrum in den  $\text{Sn}_2\text{Cl}_2^{2+}$ -Vierringen halb so groß (siehe Abbildung 3-4 und Abbildung 3-5). Das komplexierende Arenmolekül sowie das assoziierte Tetrachloridometallat-Anion variieren bei den Verbindungen entsprechend der eingesetzten Edukte. Die Zinn(II)-Atome des zentralen  $\text{Sn}_2\text{Cl}_2^{2+}$ -Vierrings sind die Koordinationszentren, welche die verschiedenen Fragmente der Strukturen – sowohl intra- als auch intermolekular – verbinden.

Tabelle 3-3: Ausgewählte Sn—Cl-Abstände in der Kristallstruktur von Verbindung **4** bis **11** in Å. Symmetriecodierung: <sup>i</sup> x, y-1, z für **4** und **7**; <sup>i</sup> 1-x, 1-y, 1-z für **5,6** sowie **9-11**; <sup>ii</sup> x, 1+y, z.

Sn1/Sn2-Kontakt	{[(Hemellitol)SnCl][AlCl <sub>4</sub> ]} <sub>2</sub> ( <b>4</b> )		{[(Hemellitol)SnCl][GaCl <sub>4</sub> ]} <sub>2</sub> ( <b>7</b> )	
	Sn1-Cl-Kontakte	Sn2-Cl-Kontakte	Sn1-Cl-Kontakte	Sn2-Cl-Kontakte
Cl1/Cl2	2,6265(7)	2,6446(7)	2,6337(8)	2,6513(9)
Cl2/Cl1	2,6610(8)	2,6701(8)	2,6575(9)	2,6656(9)
Cl3/Cl7	3,0234(8)	3,0050(9)	3,0149(10)	2,9960(10)
Cl9 <sup>i</sup> /Cl5 <sup>ii</sup>	3,1410(8)	3,1599(9)	3,1177(9)	3,1445(10)
Cl4/Cl8	3,1829(8)	3,1749(9)	3,1894(10)	3,1948(10)

Sn1-Kontakt	[(Aren)SnCl][AlCl <sub>4</sub> ]			[(Aren)SnCl][GaCl <sub>4</sub> ]		
	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>9a</b>	<b>9b</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
Cl1	2,6318(6)	2,6323(5)	2,6390(4)	2,6343(8)	2,6302(8)	2,6377(8)
Cl1 <sup>i</sup>	2,6423(6)	2,6783(5)	2,6680(3)	2,6719(9)	2,6479(7)	2,6779(8)
Cl2	3,0342(7)	3,0679(6)	2,9810(4)	2,9687(9)	3,0157(9)	3,0506(10)
Cl3	3,1722(7)	3,1433(6)	3,1660(4)	3,1373(9)	3,1501(9)	3,1500(9)
Cl4 <sup>ii</sup>	3,2435(8)	3,1995(6)	3,2100(4)	3,2057(9)	3,2599(11)	3,1776(9)

Die kürzesten Kontakte der Zinnatome bestehen erwartungsgemäß zu den zwei Chloratomen des  $\text{Sn}_2\text{Cl}_2^{2+}$ -Vierrings, was auf den kovalenten Charakter der zugrundeliegenden Wechselwirkung zurückzuführen ist. Der Unterschied dieser beiden Sn—Cl-Kontakte variiert teilweise signifikant (von 0,018 Å in **10** bis 0,040 Å in **11**). Zwei weitere Chlorkontakte der Zinnatome werden zu dem Tetrachloridometallat-

Anion der asymmetrischen Einheit ausgebildet. Ein fünfter Chlorkontakt wird zu einem weiteren, symmetrieabhängigen Tetrachloridometallat-Anion ausgebildet. Die Sn—Cl-Abstände für die Verbindungen **4** bis **7** sowie **9** bis **11** sind in der Tabelle 3-3 dargestellt.

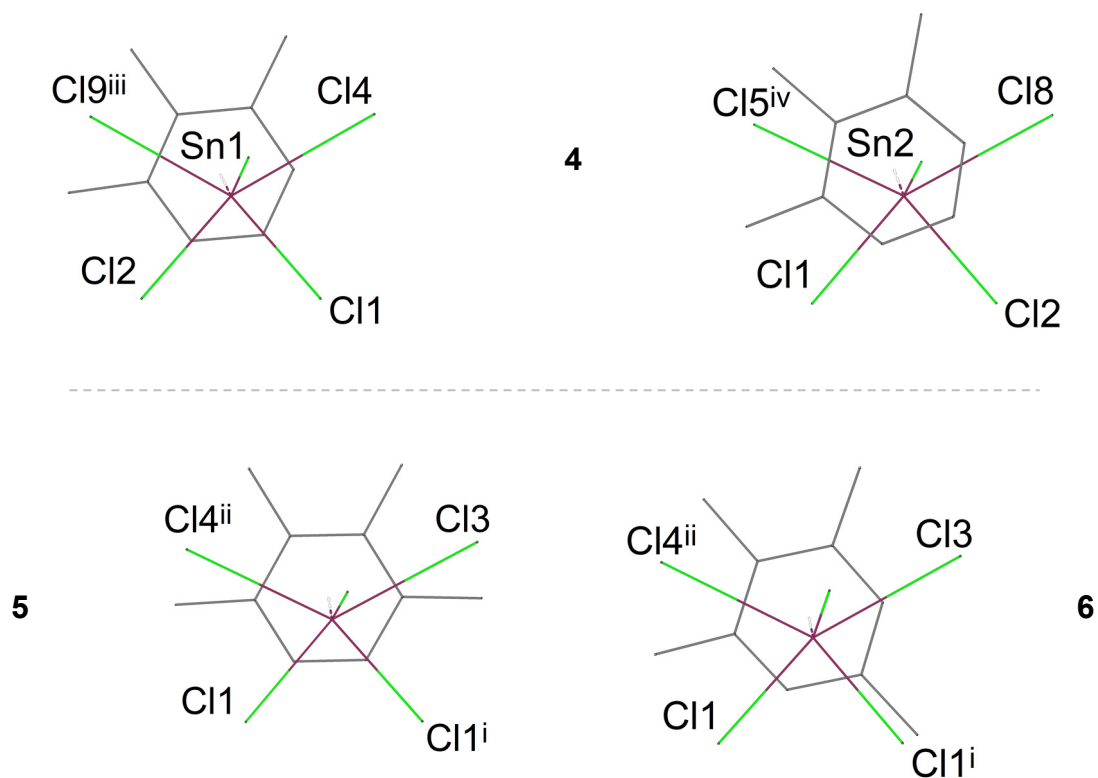


Abbildung 3-6: Koordinationssphären der Zinnatome in den Kristallstrukturen der Verbindungen **4** bis **6**. Die Blickrichtung entspricht der Senkrechten zur besten Ebene des aromatischen Sechsrings des koordinierenden Arens (grau). Symmetriecodierung: <sup>i</sup> 1-x, 1-y, 1-z; <sup>ii</sup> 1-x, 1-y, -z; <sup>iii</sup> x+1, y, z; <sup>iv</sup> x-1, y, z.

Unter Berücksichtigung des  $\pi$ -koordinierenden Arenliganden sind insgesamt sechs Koordinationsstellen an den Zinnatomen besetzt. Die mit der Koordinationszahl sechs üblicherweise verbundene Koordinationssymmetrie des Oktaeders ist nur bedingt erfüllt. Es können zwar vier planar koordinierende Chloratome definiert werden. Die durch diese vier Chloratome definierte Ebene ist stark zur Richtung der axialen Liganden verkippt und zum zentralen Zinn(II)-atom verschoben. So beträgt beispielsweise in Verbindung **5** der Abstand des Sn1-Atoms zur besten Ebene der äquatorialen Chloratome (Cl1, Cl1<sup>i</sup>, Cl3, Cl4<sup>ii</sup>) 0,6359(3) Å (Der Winkel der besten Ebene der vier äquatorialen Chloratome zur besten Ebene des koordinierenden Prehnitol-Liganden beträgt 3,49(5)°). Auch die Cl—Sn—Cl-Winkel in dieser Ebene

weichen mit einer Spanne von  $76^\circ$  bis  $120^\circ$  (beispielhaft aus Verbindung **5**) stark von dem optimalen  $90^\circ$ -Winkel eines Oktaeders ab. Der ungewöhnlich stark aufgespreizte Cl3—Sn1—Cl4<sup>iii</sup>-Winkel ( $120,325(15)^\circ$  in **5**) lässt vermuten, dass in diesem Bereich das sterisch aktive einsame Elektronenpaar des Zinn(II)-Atoms liegt und zu einer sehr stark verzerrt oktaedrischen Konfiguration des Zinns führt. Damit ergibt sich nach dem VSEPR-Modell der  $AX_{5+1}E$ -Molekültyp mit  $\psi$ -pentagonal bipyramidaler Koordinations-sphäre, wobei das „+1“ für das Aren in axialer Position steht.

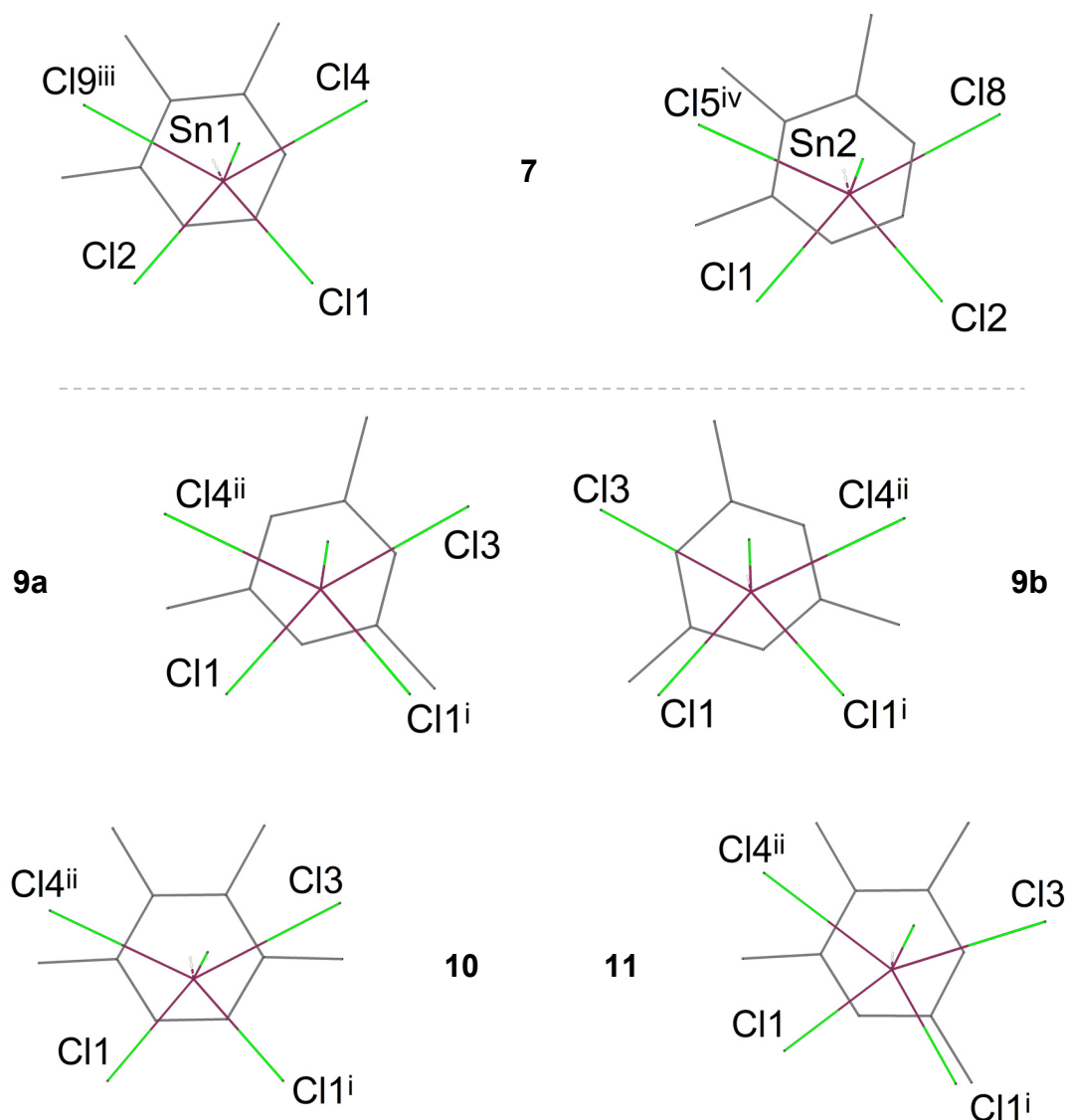


Abbildung 3-7: Koordinations-sphären der Zinnatome in den Kristallstrukturen der Verbindungen **7** bis **11**. Die Blickrichtung entspricht der Senkrechten zur besten Ebene des aromatischen Sechsrings des koordinierenden Arens (grau). Symmetriecodierung: <sup>i</sup> 1-x, 1-y, 1-z; <sup>ii</sup> 1-x, 1-y, -z; <sup>iii</sup> x+1, y, z; <sup>iv</sup> x-1, y, z.

### 3.2.3.1. Zinn(II)- $\pi$ -Arenkoordination

Grundsätzlich lässt sich bei der Betrachtung des Koordinationspolyeders senkrecht zur Ringebene des koordinierenden Arens eine Anordnung der äquatorialen Chloratome in Form eines Schmetterlingsmusters erkennen (siehe Abbildung 3-6 und Abbildung 3-7). Die üblicherweise mit diesem Motiv verbundene  $C_s$ -Symmetrie wird von den vier Chloratomen jedoch nicht erfüllt. Dies lässt sich teilweise auf die sterischen Restriktionen der koordinierenden Tetrachloridometallat-Fragmente zurückführen. So ist beispielsweise der  $Cl_2-Sn_1-Cl_3$ -Winkel stark beeinflusst durch die tetraedrische Form des chelatisierend koordinierenden Tetrachloridometallat-Ions. Das sich ergebende Schmetterlings-Motiv ist Teil jeder Struktur des Verbindungstyps  $[(C_6H_{6-n}(CH_3)_n)SnCl][MCl_4]$ . Dies bedingt sehr ähnliche Zinn(II)-Koordinationsphären innerhalb der Verbindungsklasse, die bei jeder Struktur lediglich leicht variieren – hauptsächlich bedingt durch den koordinierenden Arenliganden. Diese Ähnlichkeit in der ersten Koordinationsphäre des Zinnatoms lässt eine gute vergleichende Betrachtung der Koordination des Liganden zu, beginnend mit dem bei Abbildung 3-6 und Abbildung 3-7 offensichtlichen Aspekt einer stark verzerrten  $\eta^6$ -Koordination. In keiner der acht charakterisierten Strukturen ist das Zinnatom senkrecht auf die Ringmitte des Arenmoleküls orientiert. Auch bei den in der Literatur diskutierten Strukturen vergleichbarer Verbindungen ist diese Versetzung des Zinnatoms zum Ringzentrum – auch *ring slippage* genannt – präsent.<sup>[2]</sup> Quantitativ kann diese Verschiebung gut über drei Abstände diskutiert werden:

$d(Sn-Cnt_{Aren})$  Abstand des Zinnatoms zum Arenzentrum (engl.: *centroid*)

$d(Sn-Lsqpl_{Aren})$  Abstand des Zinnatoms zur besten Ebene des Arensechsrings (engl.: *least square plane*)

RS Abstand von der Ringmitte zum Fußpunkt des Lots, ausgehend vom Zinnatom auf die beste Ebene des Arensechsrings (engl.: *ring slippage*)

Bei der Diskussion der ring slippage wird nur auf die Länge und nicht auf die Richtung der entsprechenden Abstandsvektoren eingegangen. Selbst bei gleichen Arenliganden können die Orientierungen der Vektoren in einer Verbindung unterschiedlich sein (siehe Verbindung **4** in Abbildung 3-6).

Tabelle 3-4: Ausgewählte Abstände zur Beschreibung der Sn—Aren-Koordination in den Kristallstrukturen der Verbindungen **4** bis **11** in Å.

Verbindung		d(Sn—Cnt <sub>Aren</sub> )	d(Sn—Lsqpl <sub>Aren</sub> )	RS
<b>4</b> {[(Hemellitot)SnCl][AlCl <sub>4</sub> ]} <sub>2</sub>	Sn1	2,735(3)	2,7036(15)	0,41
	Sn2	2,732(3)	2,688(2)	0,49
<b>5</b> [(Prehnitot)SnCl][AlCl <sub>4</sub> ]		2,716(2)	2,6897(11)	0,38
<b>6</b> [(Isodurot)SnCl][AlCl <sub>4</sub> ]		2,702(3)	2,6802(9)	0,34
<b>7</b> {[(Hemellitot)SnCl][GaCl <sub>4</sub> ]} <sub>2</sub>	Sn1	2,740(4)	2,7079(17)	0,42
	Sn2	2,737(4)	2,696(2)	0,47
<b>9a</b> [(Mesitylen)SnCl][GaCl <sub>4</sub> ]		2,745(12)	2,728(5)	0,31
<b>9b</b> [(Mesitylen)SnCl][GaCl <sub>4</sub> ]		2,709(3)	2,6913(13)	0,31
<b>10</b> [(Prehnitot)SnCl][GaCl <sub>4</sub> ]		2,725(3)	2,6998(14)	0,37
<b>11</b> [(Isodurot)SnCl][GaCl <sub>4</sub> ]		2,714(3)	2,6915(15)	0,35

Die für die Strukturen der Verbindungen **4** bis **7** sowie **9** bis **11** berechneten *ring slippages* variieren im Rahmen von 0,31 Å bis 0,49 Å. Eine Korrelation zwischen der Stärke der *ring slippage* und der Anzahl der Methylgruppen des koordinierenden Arens ist nicht offensichtlich. In den Umgebungen der kristallographisch unabhängigen Zinnatome beider Hemellitot-Komplexe **4** und **7** unterscheiden sich die *ring slippages* deutlich. Dabei variieren die Werte für d(Sn—Cnt<sub>Aren</sub>) in diesen Verbindungen im Rahmen der einfachen Standardunsicherheit. Die Werte für d(Sn—Lsqpl<sub>Aren</sub>) hingegen weisen eine signifikante Differenz von 1,6 pm bzw. 1,2 pm auf.

In der Arbeitsgruppe von E. L. Amma bestand die Annahme, dass die inhärente *ring slippage* dieses Verbindungstyps durch repulsive Wechselwirkungen zwischen



Chloratomen der Tetrachloridometallate und den Kohlenstoffatomen der Arene bedingt wird.<sup>[1]</sup> Einen zugrunde liegenden elektronischen Effekt der Zinn—Aren-Wechselwirkung haben Weininger et al. ausgeschlossen, da die C—C-Bindungslängen in den Arenen der untersuchten  $\pi$ -Aren-Komplexverbindungen im „normalen“ Bereich liegen.<sup>[52]</sup> Diese Annahme deckt sich auch mit bereits publizierten Untersuchungen dieser Arbeit, bei denen die Bindungslängen der koordinierenden Isodurool-Moleküle in den Festkörpern der Verbindungen  $[\{1,2,3,4-(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2\}_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{MCl}_4]_2$  (M = Al and Ga) mit den Bindungslängen von (aus der Gasphase) berechneten Isodurool verglichen worden sind. Dabei konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden.<sup>[56]</sup> W. Frank stellte anhand einer Reihe an untersuchten Festkörperstrukturen des gleichen Verbindungstyps eine andere Interpretation der Koordinationssituation vor: Die Beobachtung eines Zusammenhangs zwischen der Position des sterisch aktiven einsamen Elektronenpaares und der (Aus-)Richtung der *ring slippage* deutet klar auf „elektronische und nicht sterische Gründe“ dieser geometrischen Verkippung und Verzerrung der Aren-Koordination hin.<sup>[2]</sup>

Um diese gegensätzlichen Annahmen zu überprüfen, sind Geometrieoptimierungen von  $\text{SnCl}^+$ -Fragmenten mit verschiedenen koordinierenden Arenmolekülen auf B3LYP/def2-SVPD-Niveau der Theorie durchgeführt worden. Auf die Tetrachloridometallat-Gegenionen ist bewusst verzichtet worden, um ihren sterischen Einfluss bei der  $\pi$ -Arenkoordination auszuschließen. Bei allen Berechnungen wird eine Anfangsorientierung der Sn—Cl-Verbindungsline senkrecht und mittig zu den koordinierenden Arenmolekülen angenommen. Die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen sind in Abbildung 3-8 und Abbildung 3-9 zu sehen. Das gewählte Niveau der Theorie bei den Rechnungen wurde nach Testrechnungen am System  $\text{SnCl}_2$  nach Abwägung der Qualität der Ergebnisse gegen den Aufwand der Berechnungen gewählt (Siehe Kapitel 9.2).

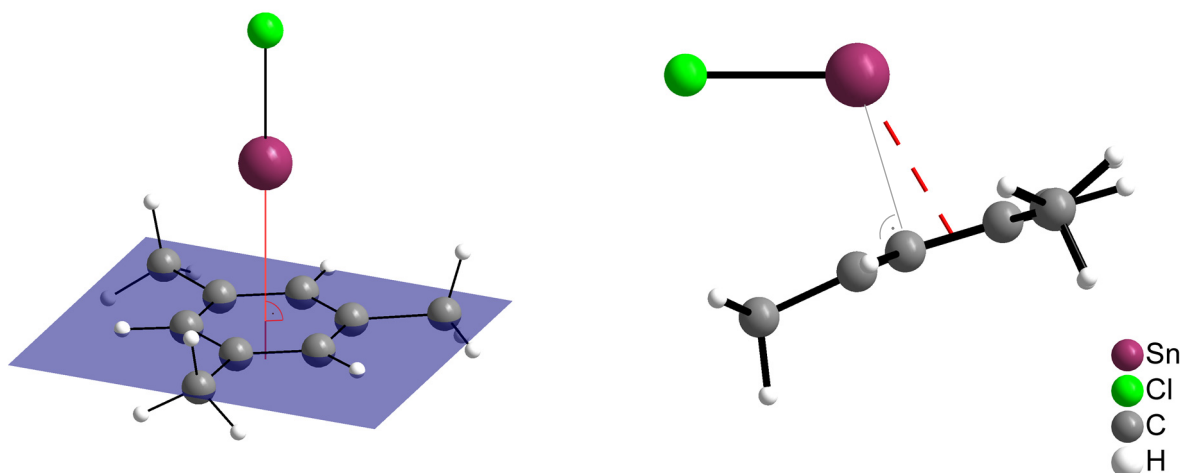


Abbildung 3-8: Die  $C_{3v}$ -symmetrische Ausgangsgeometrie (NIMAG 2; links) bei der Geometrieoptimierung (auf B3LYP/def2-SVPD-Niveau der Theorie) eines  $[(\text{Aren})\text{SnCl}]^+$ -Fragments am Beispiel des Mesitylenkomplexes. Die resultierende Minimum-Struktur (NIMAG 0; beispielhaft für den Mesitylen-Komplex abgebildet; rechts) weist eine ähnliche Verkippung und Verschiebung des Aren-Liganden wie das entsprechenden Strukturfragment im Festkörper der Verbindungen **9a** und **9b** auf.

Die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen zeigen eindeutig eine Verschiebung und Verkippung der koordinierenden Arene zu den  $\text{SnCl}^+$ -Fragmenten, wie in den Festkörperstrukturen. Die Ausrichtung der Methylsubstituenten der koordinierenden Arenmoleküle unterscheidet sich zu denen im Festkörper. Dies kann auf die Unvollständigkeit der Koordinationssphäre der Zinnatome in den Berechnungen zurückgeführt werden. Die vier zusätzlich koordinierenden Chloratome verändern zum einen die elektronische Situation am Zinnatom und damit auch die Symmetrie und Stärke der Wechselwirkung mit dem Arenliganden. Zum anderen spielen direkte Wechselwirkungen zwischen den Chloratomen und den Methylgruppen bei der Orientierung des Arens sicherlich eine Rolle. Darauf weisen auch die berechneten Hirshfeld-Oberflächen der Verbindung **6** und **11** hin, die  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen suggerieren.<sup>[56]</sup>

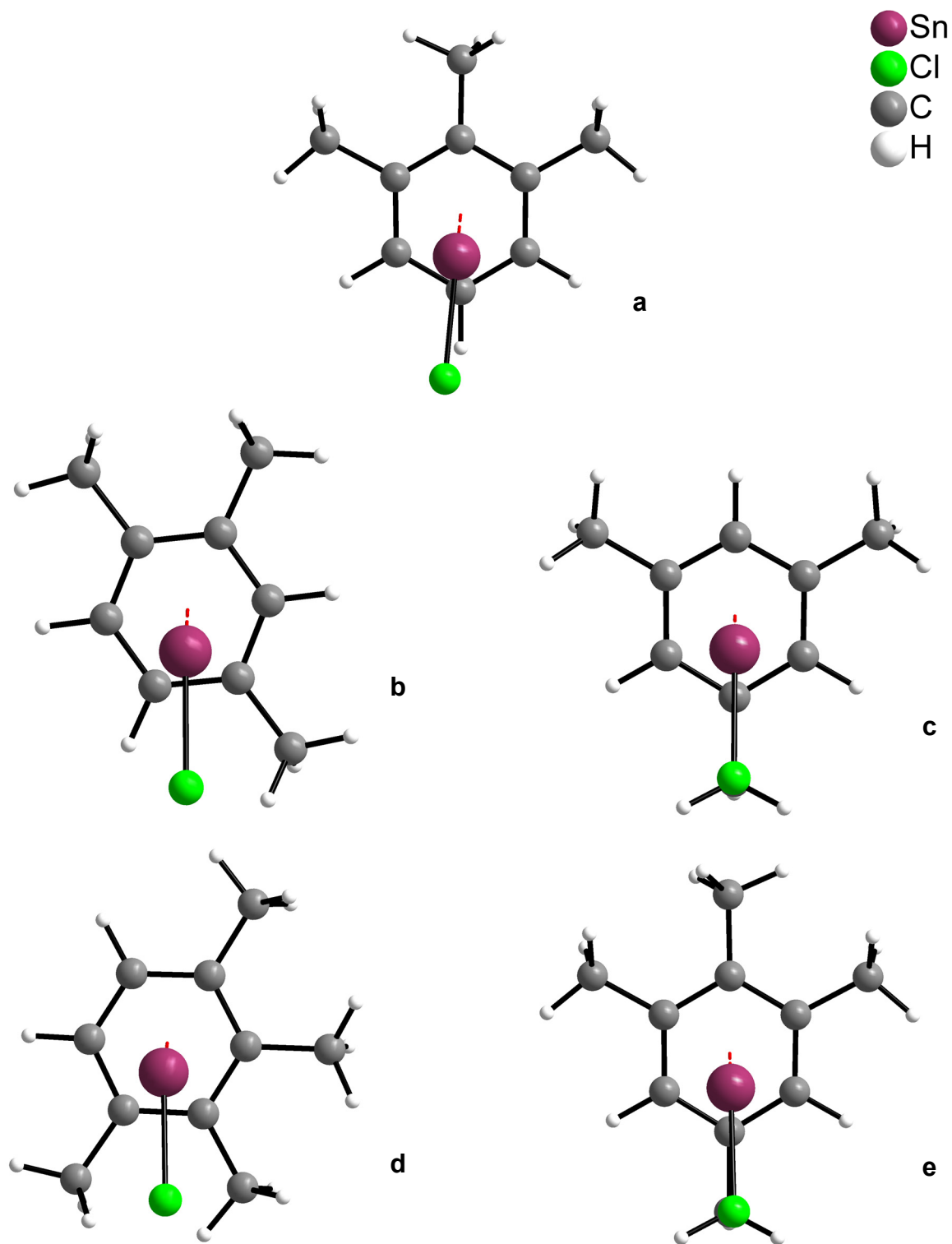


Abbildung 3-9: Darstellung der auf auf B3LYP/def2-SVPD-Niveau der Theorie berechneten [(Aren)SnCl]<sup>+</sup>-Fragmente mit Blickrichtung senkrecht zur besten Ebene des Aren-Sechsrings. Dargestellt sind die Komplexe mit den Arenen Hemellitol (a), Pseudocumol (b), Mesitylen (c), Prehnitol (d) und Isodurol (e).

Ausgewählte Abstände in den Koordinationsumgebungen der berechneten [(Aren)SnCl]<sup>+</sup>-Fragmente sind in Tabelle 3-5 festgehalten. Im Vergleich zu entsprechenden Abständen der Arenkoordination im Festkörper ist zu sehen, dass die Arenkoordination in den berechneten [(Aren)SnCl]<sup>+</sup>-Fragmenten deutlich stärker ist: Die Abstände sind kleiner (durchschnittlich ca. -2,7 % für d(Sn—Cnt<sub>Aren</sub>) und ca. -4,9 % für d(Sn—Lsqpl<sub>Aren</sub>)). Die *ring slippages* fallen in den berechneten Fragmenten mit durchschnittlich +70 % deutlich stärker aus. Dies kann damit erklärt werden, dass die Konkurrenzsituation der Arenkoordination am Zinnatom in den berechneten [(Aren)SnCl]<sup>+</sup>-Fragmenten mit nur einem Chloratom deutlich weniger ausgeprägt ist als im Festkörper, in welchem das Arenmolekül mit fünf Chloratomen um die Valenz des Zinn(II)-atoms konkurriert.

Tabelle 3-5: Ausgewählte Abstände aus quantenchemischen Geometrieoptimierung, durchgeführt auf B3LYP/def2-SVPD-Niveau der Theorie, der Fragmente des Typs [(Aren)SnCl]<sup>+</sup>. Die Strukturdaten (in Å) sind im Vergleich mit den in Tabelle 3-4 dokumentierten Strukturdaten der experimentell bestimmten Festkörperstrukturen zu betrachten.

Fragment	d(Sn—Cnt <sub>Aren</sub> )	d(Sn—Lsqpl <sub>Aren</sub> )	RS
[(Hemellitol)SnCl] <sup>+</sup>	2,6890	2,5704	0,79
[(Pseudocumol)SnCl] <sup>+</sup>	2,6687	2,5724	0,71
[(Mesitylen)SnCl] <sup>+</sup>	2,6403	2,5733	0,59
[(Prehnitol)SnCl] <sup>+</sup>	2,6071	2,5524	0,53
[(Isodurol)SnCl] <sup>+</sup>	2,6327	2,5539	0,64

Bei der Betrachtung der Abstände und Winkel der Arenmoleküle in den berechneten [(Aren)SnCl]<sup>+</sup>-Fragmenten fällt auf, dass sich die Werte teils deutlich von denen berechneter „freier“ Arenmoleküle (Geometrieoptimierung auf B3LYP/def2-SVPD-Niveau der Theorie) unterscheiden. Die C<sub>Ring</sub>—C<sub>Ring</sub>-Bindungslängen sind in dem koordinierenden Arenmolekül geringfügig, aber signifikant größer. Dabei gilt: Je kürzer die Abstände der gebundenen Kohlenstoffatome vom koordinierten Zinnatom sind, desto stärker ist die C<sub>Ring</sub>—C<sub>Ring</sub>-Bindung geschwächt. Das Gegenteil kann für die C<sub>Ring</sub>—C<sub>Methyl</sub>-Bindungslängen konstatiert werden. Die Winkel im Sechsring des koordinierenden Arenmoleküls sind ebenfalls geringfügig, aber signifikant kleiner. Auch hier zeigt sich ein stärkerer Effekt bei den Kohlenstoffatomen, die näher am koordinierten Zinnatom stehen. Am deutlichsten sind die Unterschiede bei der zu

erwartenden planaren Orientierung der Methylsubstituenten in Bezug auf die Ebene des aromatischen Sechsrings, ausgedrückt über den Winkel zweier gegenüberliegender Kohlenstoffatome im Ring und einer diesen Atomen assoziierten Methylgruppe ( $C_{\text{Methyl}}-C_{\text{Ring}}\cdots C_{\text{Ring}}$ ). Hier zeigen alle Methylsubstituenten eine deutliche Neigung aus der besten Ebene des Aren-Sechsrings heraus mit erneut einem stärkeren Effekt für die Methylgruppen, die näher am Zinnatom positioniert sind. Beispielhaft sind ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Arenmoleküle aus den quantenchemischen Rechnungen des  $[(1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)\text{SnCl}]^+$ -Fragments und des „freien“ Mesitylen-Moleküls in Tabelle 3-6 aufgelistet. Zum Vergleich sind darüber hinaus die entsprechenden Daten aus der Festkörperstruktur von  $[(1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)\text{SnCl}][\text{GaCl}_4]$  **9b** angefügt worden. Auf einen Vergleich der Daten aus dem Festkörper von **9a** ist aufgrund der schlechten Kristallqualität verzichtet worden.

Tabelle 3-6: Vergleich verschiedener Bindungslängen (in Å) und Winkel (in °) der Mesitylen-Moleküle aus den quantenchemischen Rechnungen des  $[(\text{Mesitylen})\text{SnCl}]^+$ -Fragments und dem „freien“ Mesitylen (beide Geometrieoptimierungen auf B3LYP/def2-SVPD-Niveau der Theorie) sowie der Festkörperstruktur von  $[(\text{Mesitylen})\text{SnCl}][\text{GaCl}_4]$  **9b**.

$d(C_{\text{Ring}}-C_{\text{Ring}})$	$[(\text{Mesitylen})\text{SnCl}]^+_{(\text{calc})}$	$\text{Mesitylen}_{(\text{calc})}$	<b>9b</b>
C1—C2	1,4165	1,4064	1,399(4)
C2—C3	1,4183	1,3970	1,394(4)
C3—C4	1,4048	1,4063	1,393(5)
C4—C5	1,4048	1,3970	1,390(5)
C5—C6	1,4185	1,4064	1,395(4)
C6—C1	1,4164	1,3970	1,399(4)
$d(C_{\text{Ring}}-C_{\text{Methyl}})$			
C1—C7	1,5034	1,5102	1,507(4)
C3—C8	1,5039	1,5102	1,501(5)
C5—C9	1,5038	1,5102	1,504(4)
$\sphericalangle(C_{\text{Ring}})$			
C6—C2—C1	117,605	118,495	118,5(3)
C2—C3—C4	118,417	118,495	118,2(3)
C4—C5—C6	118,414	118,495	118,4(3)

$\angle(\text{C}_{\text{Methyl}}-\text{C}_{\text{Ring}})$			
C7—C1···C4	172,077	179,433	177,7(2)
C8—C3···C6	178,370	179,433	177,7(2)
C9—C5···C2	178,349	179,433	178,8(3)

Bei der bereits publizierten Betrachtung der isotypen Verbindungen **6** und **11** konnten Bindungslängenunterschiede im Isodurool-Sechsring der Festkörperstrukturen im Vergleich zu einem berechneten „freien“ Isodurool-Molekül (Geometrieoptimierung auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau<sup>[107,108]</sup> der Theorie) nicht festgestellt werden. Die Abweichungen liegen bei den Strukturen dieser Verbindungen im Rahmen der Standardunsicherheit.<sup>[56]</sup> Jedoch zeigen sich auch bei den Strukturen dieser Verbindungen deutliche Unterschiede bei der „out-of-plane“-Orientierung der Kohlenstoffatome der Methylgruppen (Bspw. im Festkörper von **6**:  $\angle(\text{C7}-\text{C2}\cdots\text{C5}) = 176,1(2)^\circ$ ). Dieser Effekt ist bei Aren-Koordinationsverbindungen der Übergangsmetalle bekannt, bei denen der Rückbindungscharakter in Teilen die planare Anordnung der Atome in den koordinierenden  $sp^2$ -hybridisierten Systemen aufhebt.<sup>[109–111]</sup>

Um ein besseres Verständnis für die elektronischen Effekte zu entwickeln, die zur nicht-idealen  $\eta^6$ -Koordination führen, werden die Molekülorbitale von Ausgangsorientierung (I) und geometrieoptimierten Orientierung (II) des [(1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)SnCl]<sup>+</sup>-Fragments verglichen. Ausgewählte kannonische MOs sind in Abbildung 3-8 visualisiert. Die Energien der acht höchsten besetzten Molekülorbitale sind in Tabelle 3-7 aufgelistet.

Tabelle 3-7: Gegenüberstellung der auf B3LYP/def2-SVPD-Niveau der Theorie berechneten Energien [eV] der acht energetisch höchsten besetzten Molekülorbitale der [(Mesitylen)SnCl]<sup>+</sup>-Fragments der zwei betrachteten Geometrien I und II. Der Molekülorbital-Charakter ist für die Orbitale des Mesitylen und des SnCl<sup>+</sup>-Kation entsprechend ihrem Bindungstyps (nb = nichtbindend) zugewiesen. Auf die Differenzen der Orbitalenergien ( $\Delta$ ) wird im Text genauer eingegangen.

Orbital	MO-Beitragstyp			Orbitalenergien [eV]		
	Aren		SnCl <sup>+</sup>	I	II	$\Delta$
HOMO	$\pi$	+	$\pi^*$	-11,557	-11,651	-0,8%
HOMO-1	$\pi$	+	$\pi^*$	-11,558	-11,765	-1,8%
HOMO-2	$\pi$	+	$\sigma^*$	-11,966	-12,119	-1,3%

HOMO-3	$\pi$	+	$\pi$	-12,559	-12,486	0,6%
HOMO-4	$\pi$	+	$\pi$	-12,559	-12,567	-0,1%
HOMO-5	$\sigma$	+	$\sigma$	-13,715	-13,852	-1,0%
HOMO-6	$\sigma$	+	nb	-13,715	-13,850	-1,0%
HOMO-7	$\sigma$	+	$\sigma^*$	-13,954	-13,944	0,1%

Bei der Geometrieoptimierung von Anordnung I ist der Erhalt der  $C_{3v}$ -Symmetrie der  $[(1,3,5-C_6H_3(CH_3)_3)SnCl]^+$ -Einheit durch „einfrieren“ ausgewählter Winkel erfolgt. Dazu musste ein „Dummy“-Atom in die Mitte des Arenrings erzeugt werden. Die erhaltene Struktur ist ein Übergangszustand zweiter Ordnung. In der frei optimierten Struktur II erfolgt ein stärkerer  $\pi-\pi^*$ -Elektronentransfer vom Mesitylen-Molekül in das  $SnCl^+$ -Fragment, wodurch die Energieniveaus von HOMO und HOMO-1 (hauptsächlich  $\pi$ - (Mesitylen)-Charakter) sinken und die Energieniveaus von HOMO-3 und HOMO-4 (hauptsächlich  $\pi$ -(Sn—Cl)-Charakter) steigen. Zusätzlich ist ein Elektronentransfer der einsamen Elektronenpaare am  $SnCl^+$ -Fragment (sowohl am Zinnatom, als auch am Chloratom) in die bindenden  $\sigma$ -Molekülorbitale des koordinierenden Mesitylens (HOMO-5 bis -7 sowie -9 und -10) zu beobachten. Mit dieser Stärkung der  $\sigma$ -Bindungen und gleichzeitigen Schwächung der  $\pi$ -Bindungen im koordinierenden Aren kann der Verlust der Planarität der Ringsubstituenten in den Strukturen der Koordinationsverbindungen erklärt werden. Es kann vermutet werden, dass die inhärente *ring slippage* dieses Koordinationstyps durch die Wechselwirkung von einsamen Elektronenpaaren der Atome anorganischer Fragmente mit den  $\sigma$ -Molekülorbitalen des Arens herrührt. Die Vermutung, dass das sterisch aktive einsame Elektronenpaar am Zinnatom die *ring slippage* bedingt, kann anhand der Energiedifferenzen der Molekülorbitale nicht bestätigt werden. Dazu wäre ein signifikanter Energiegewinn von I zu II für das HOMO-2 zu erwarten.

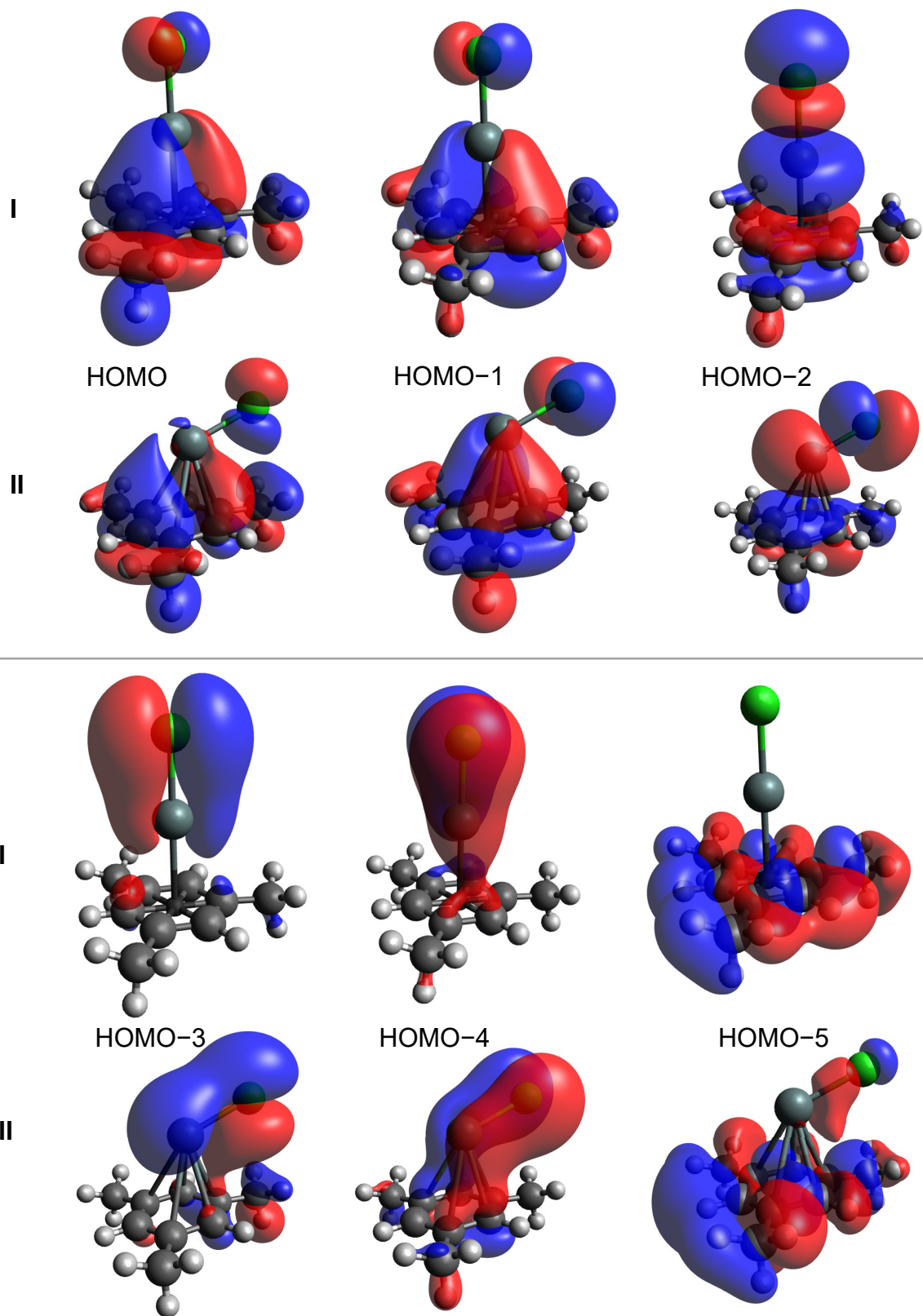


Abbildung 3-10: Ausgewählte, auf B3LYP/def2-SVPD-Niveau der Theorie berechnete Molekülorbitale von zwei unterschiedlichen Anordnungen des  $[(\text{Mesityl})\text{SnCl}]^+$ -Fragments. In den jeweils oberen Reihen sind die Orbitale aus der Geometrieoptimierung der Anordnung einer zur Arenringebene mittig und orthogonal stehenden Sn—Cl-Achse (I) ( $C_{3v}$ -Symmetrie; NIMAG 2) zu sehen. In den jeweils unteren Reihen sind die Orbitale der sich aus dieser Ausgangslage durch Geometrieoptimierung ergebenden Struktur (II) ( $C_s$ ; NIMAG 0) abgebildet.



### 3.2.3.2. Verkettung im Festkörper

Die Tetrachloridometallat-Ionen verbinden die  $\text{Sn}_2\text{Cl}_2^{2+}$ -Vierringe in der Regel intermolekular zu Ketten entlang der kristallographischen *b*-Achse. In den Festkörpern der Hemellitot-Komplexe **4** und **7** sowie der höher symmetrischen Modifikation des Mesitylenkomplexes **9b** erfolgt die Verkettung entlang der *a*-Achse. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wird zwischen zwei verschiedenen Verkettungstypen in den Festkörpern des Verbindungstyps  $[\{\text{C}_6\text{H}_{6-n}(\text{CH}_3)_n\}_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{MCl}_4]_2$  unterschieden. Da es sich bei den koordinierenden Arenliganden von **4** bis **11** um Moleküle höher substituierter Methylbenzole handelt, entspricht die Verkettung entlang (und nicht entgegen) der Sn—Sn-Verbindungsline den Erwartungen für diesen Verbindungstyp.

Die Winkel der Sn—Sn-Verbindungsline zur richtungsgebenden Achse der Verkettung liegen mit Werten zwischen  $34,9^\circ$  und  $37,2^\circ$  in einem engen Bereich. Auffallend ist, dass selbst bei der sich deutlich von den anderen Strukturen unterscheidenden Verkettung im Festkörper der Verbindung **9b** der Winkel mit  $35,3^\circ$  nicht sonderlich auffällig erscheint. Auch die allgemeine Lage und Orientierung des koordinierenden Mesitylenmoleküls unterscheidet sich nicht drastisch von der der Arenmoleküle in den anderen Aren-Komplexen. Damit liegt die Vermutung nahe, dass die Polymorphie der Verbindung **9** grundlegend hinsichtlich der Lage und Orientierung der  $\text{GaCl}_4^-$ -Einheiten im Festkörper unterscheidet. Dieser Unterschied der Lage der  $\text{GaCl}_4^-$ -Einheiten im Festkörper von Verbindung **9** scheint auf die Verkettung nur einen geringen, aber signifikanten Einfluss zu haben. Die Länge eines Kettengliedes (definiert durch den Abstand zweier symmetrieäquivalenter Atomlagen in zwei benachbarten verketteten dimeren Einheiten) ist in der Kristallstruktur von **9b** um 0,6 % größer als in der Kristallstruktur von **9a**. Bei dieser Abweichung sollte beachtet werden, dass die Festkörperstrukturen **9a** und **9b** bei verschiedenen Temperaturen untersucht worden sind. Der Unterschied der Ketten-Einheiten im Festkörper der isotypen Verbindungen mit unterschiedlichen Tetrachloridometallationen (vom Aluminat zum Gallat) liegt in einem vernachlässigbaren Bereich von  $-0,1\%$  bis  $+0,2\%$  (vergleichbar mit den Standardunsicherheiten der Atomlagen).

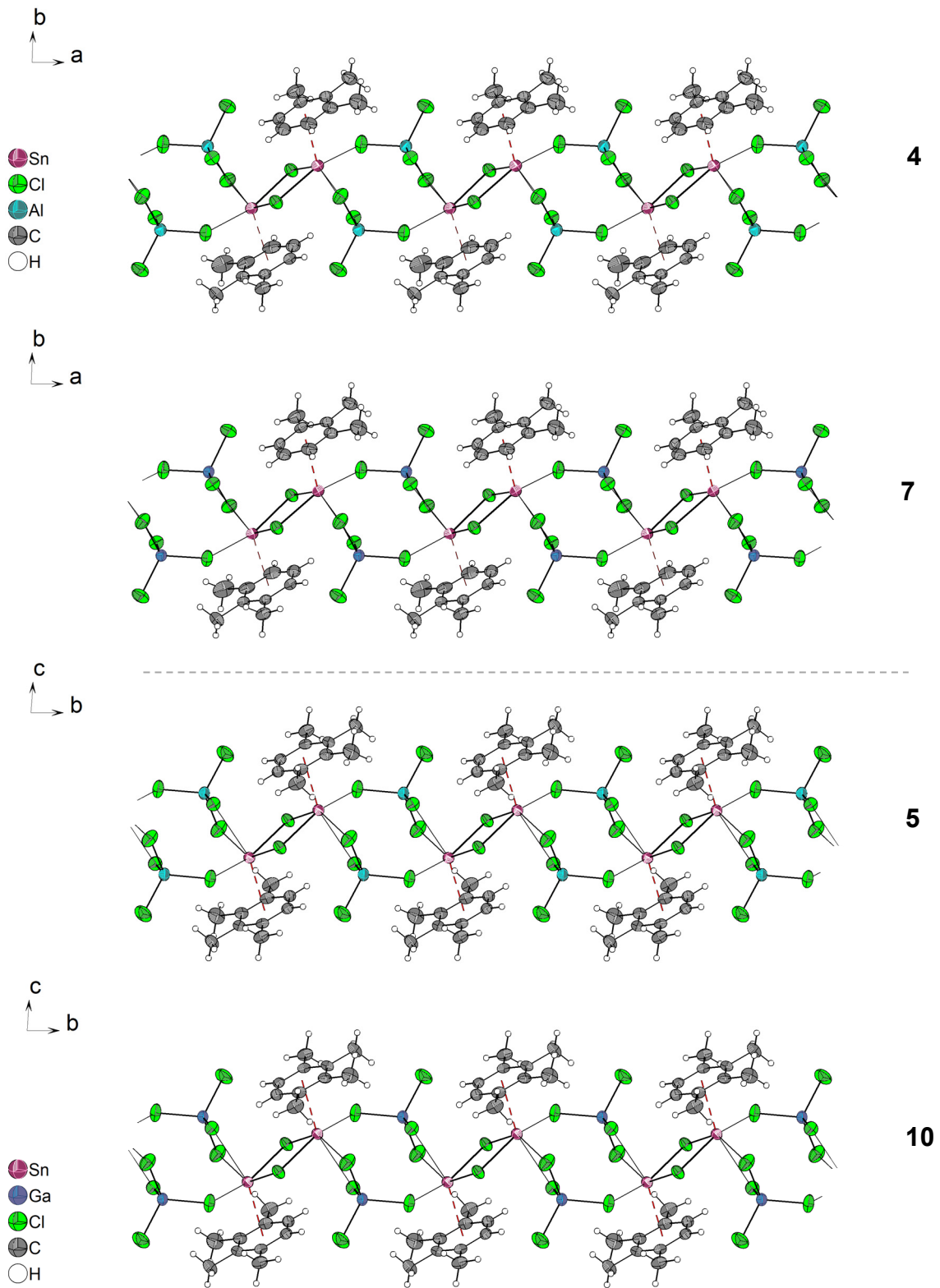


Abbildung 3-11: Ausschnitt der Ketten in den Kristallstrukturen der isotypen Paare **4** und **7** (oben) sowie **5** und **11** (unten). Die Ausschnitte sind entsprechend der Kettenfortpflanzungsrichtung der Hemellit-[100] bzw. Prehnitol-Komplexe [010] gewählt.

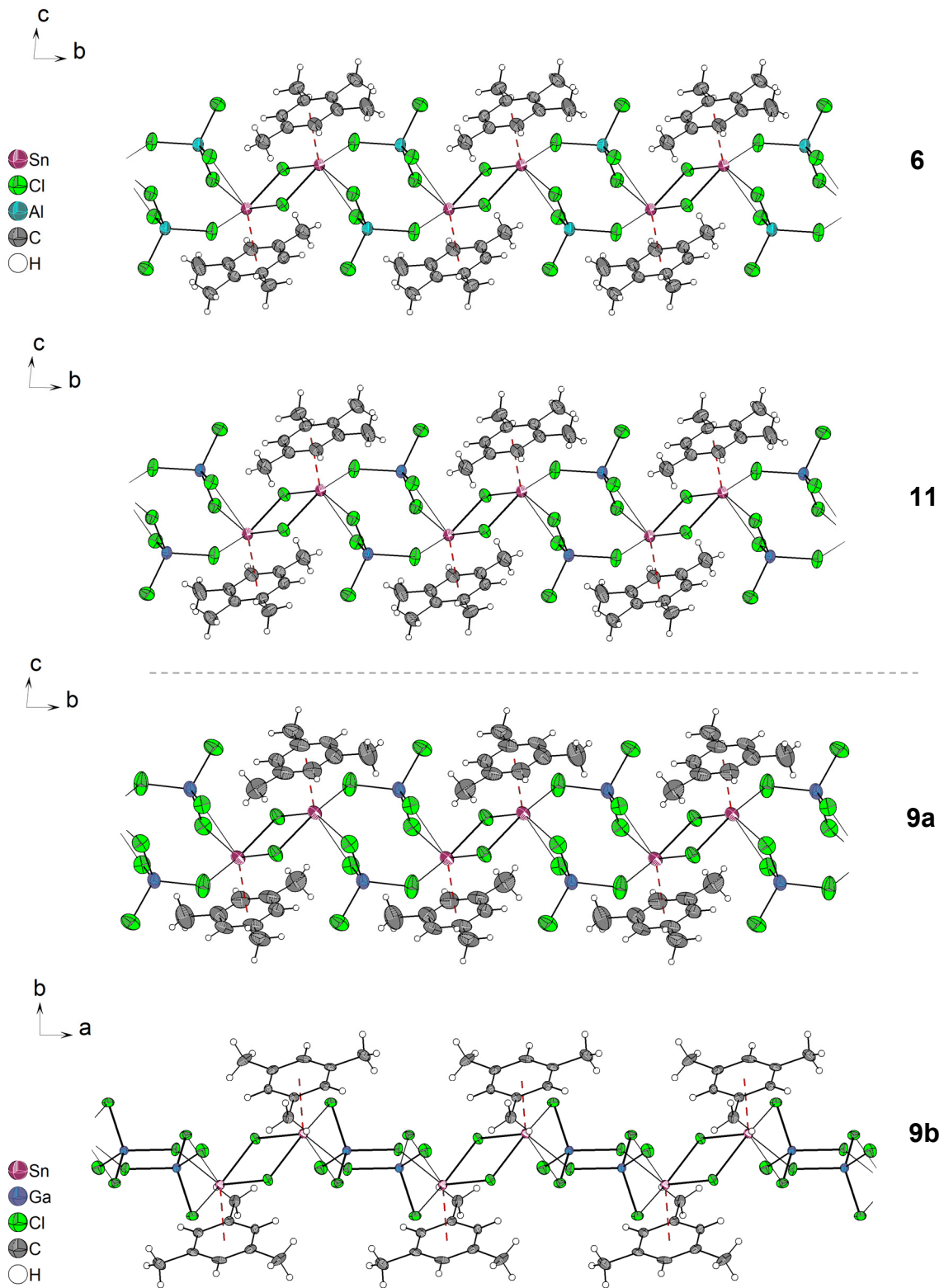


Abbildung 3-12: Ausschnitt der Ketten in den Kristallstrukturen des isotypen Paares **6** und **11** (oben) sowie den polymorphen Strukturen **9a** und **9b** (unten).

### 3.2.3.3. Packung der kettenförmigen polymolekularen Einheiten

Die  $(\{C_6H_{6-n}(CH_3)_n\}_2Sn_2Cl_2[MCl_4]_2)_n$ -Ketten sind im Festkörper Bestandteil verzerrt hexagonale Stabpackungen, ähnlich der literaturbekannten Verbindungen dieses Typs<sup>[2]</sup>. Im Festkörper von **9b** sind die Ketten verzerrt tetragonal angeordnet. In allen untersuchten Verbindungen interagieren die Ketten über VdW-Wechselwirkungen. Die Arenmoleküle richten sich dabei in einer Weise zueinander aus, die auf den ersten Blick eine  $\pi$ — $\pi$ -Wechselwirkung vermuten lässt. Jedoch sind die  $Lsqpl_{Aren}$ — $Lsqpl_{Aren}$ -Abstände mit 3,577(3) Å für **4** bis 3,622(4) Å für **11** nicht kleiner als die Summe der VdW-Radien zweier Kohlenstoffatome in aromatischen Systemen. Energieberechnungen zu Bindungsbeiträgen dieser gestaffelt ausgerichteten Arenmoleküle benachbarter Ketten ergeben lediglich Bindungsenergien von < 0,02 kJ/mol (siehe Kapitel 9.2).

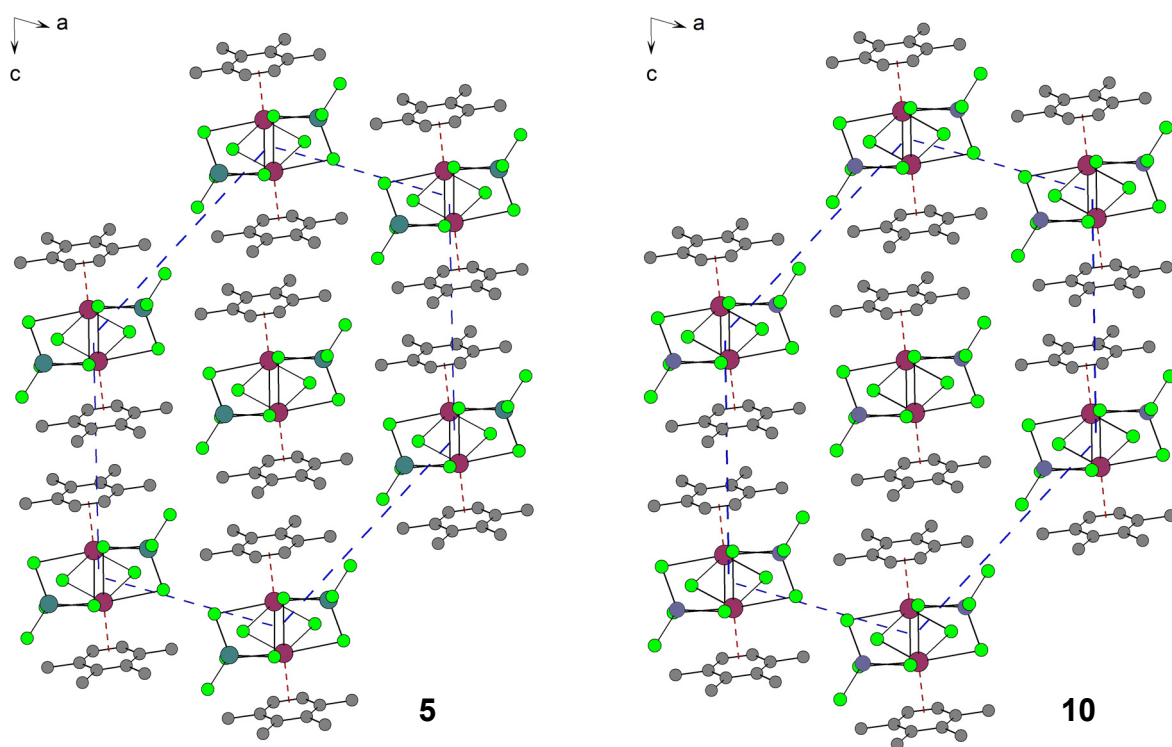
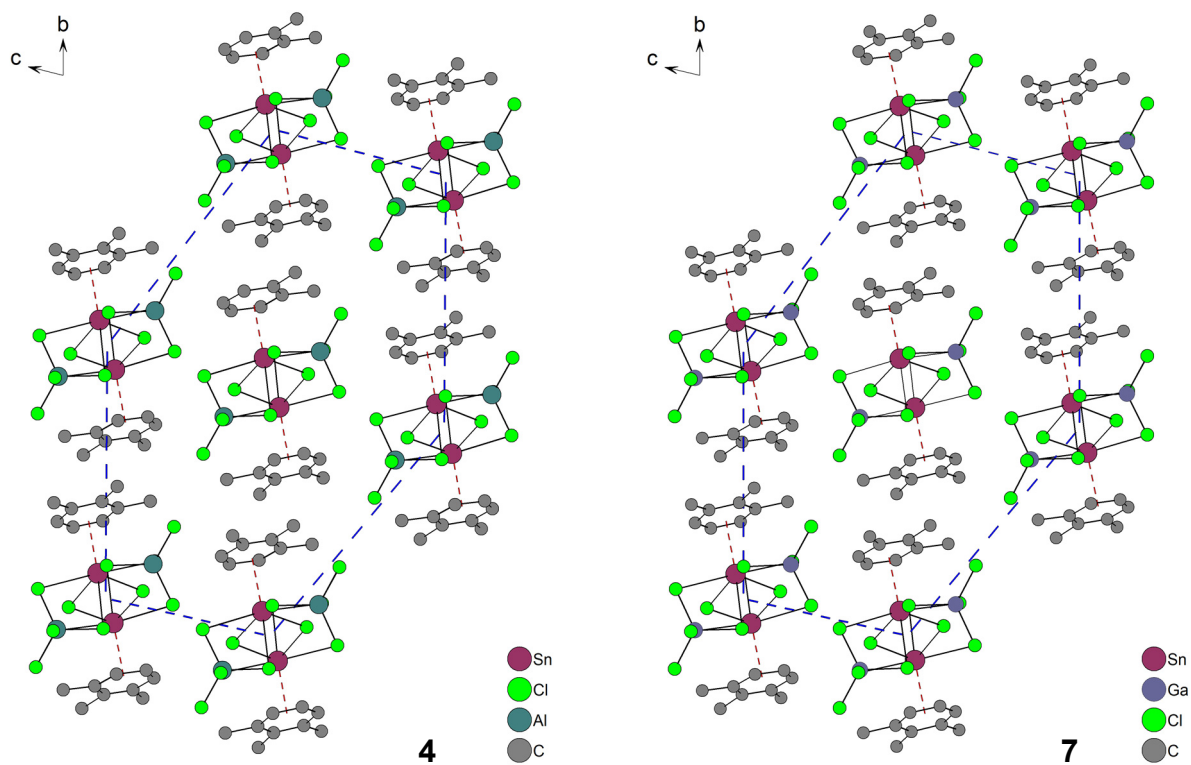


Abbildung 3-13: Anordnung der  $\{[(\text{Aren})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{MCl}_4]_2\}_n$ -Ketten in Form verzerrt hexagonaler Stabpackungen (angedeutet durch blaue gestrichelte Linien) in den Kristallstrukturen der Verbindungen **4** und **7** (oben links und rechts) sowie **5** und **10** (unten links und rechts).

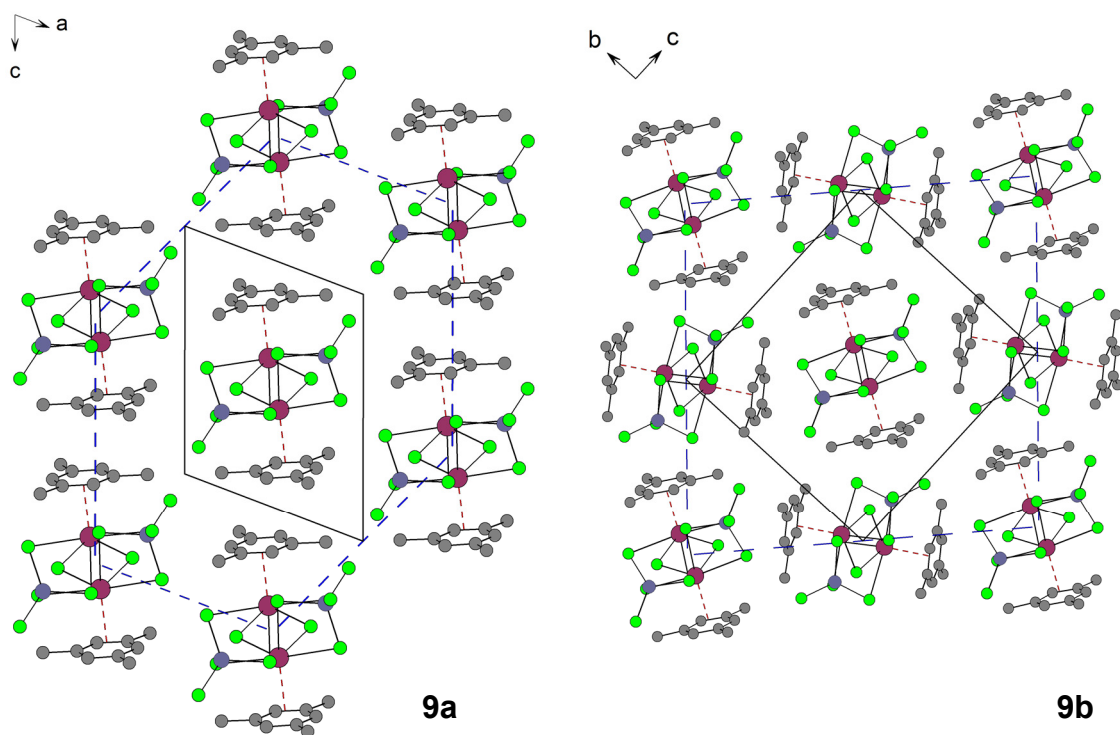
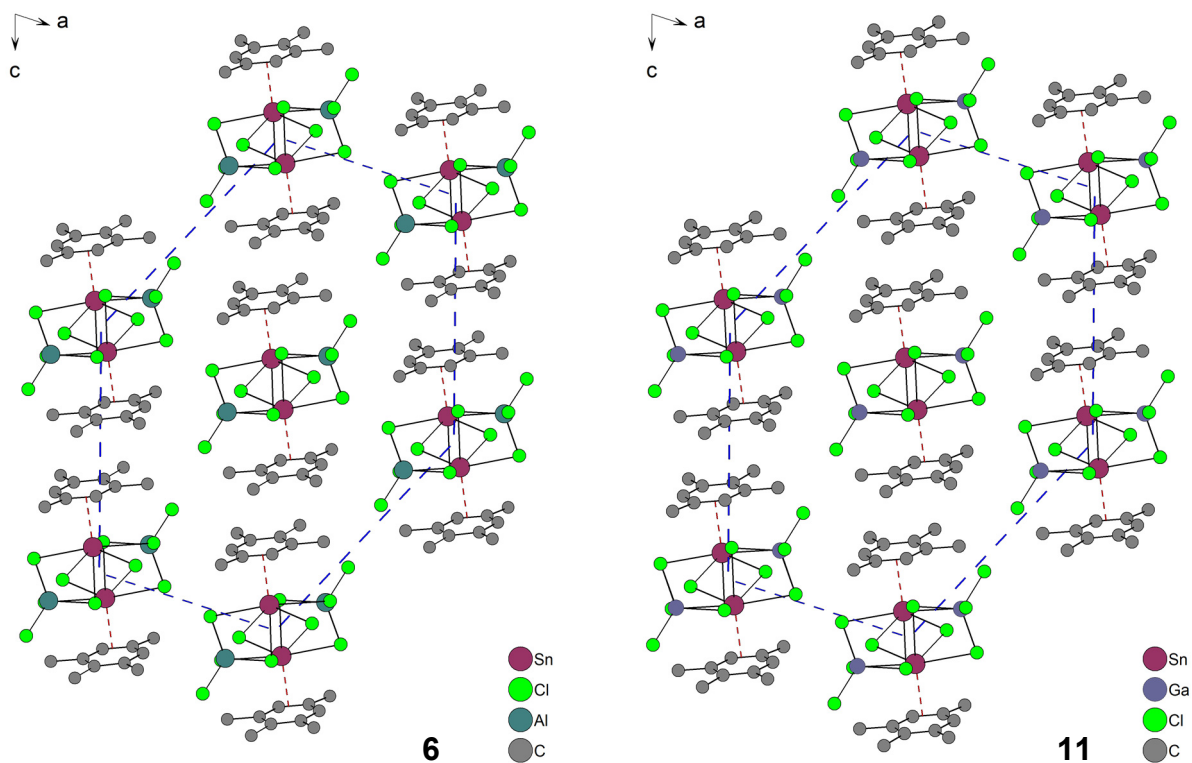


Abbildung 3-14: Anordnung der  $\{[(\text{Aren})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{MCl}_4]_2\}_n$ -Ketten in Form verzerrt hexagonaler Stabpackungen in den Kristallstrukturen der Verbindungen **6** und **11** (oben links und rechts) sowie **9a** (unten links). Die  $\{[(\text{Aren})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{MCl}_4]_2\}_n$ -Ketten bilden im Festkörper von **9b** (unten rechts) eine annähernd tetragonale Stabpackung (angedeutet durch blaue gestrichelte Linien).



$\pi-\pi$ - bzw.  $\text{CH}-\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Aren-Liganden der  $([\text{C}_6\text{H}_6\text{-n}(\text{CH}_3)_n]_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2)[\text{MCl}_4]_2$ -Ketten in der Kristallstruktur der Verbindung **9b** können aufgrund der orthogonalen Anordnung der Arenmoleküle ausgeschlossen werden. Jedoch lässt die Orientierung der  $\text{GaCl}_4^-$ -Einheiten zu Arenmolekülen benachbarter Ketten Wechselwirkungen dieser Fragmente vermuten. Die Hirshfeld-Oberflächenanalyse einer  $[\{1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\}\text{Sn}_2\text{Cl}_2]^{2+}[\text{AlCl}_4]^-$ -Einheit gibt Evidenz der Wechselwirkung zwischen einem Ring-Wasserstoffatom und dem Chloratom einer  $\text{GaCl}_4^-$ -Einheit in einer benachbarten Kette, zu erkennen an der zugespitzten Form des  $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Fingerprintplots ( $d_i$ : H,  $d_e$ : Cl).<sup>[112]</sup> Ob diese Wechselwirkung die Ausrichtung der Ketten zueinander bestimmt, ist fraglich. Die Anordnung der Ketten wird wohl grundlegend durch die Optimierung der Wirkung einer Vielzahl von Dispersionseffekten bedingt. Es ist zu vermuten, dass die hier beschriebenen  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen nur einen geringen energetischen Beitrag liefern. Das Polymorph **9a** zeigt im analogen Fingerprintplot ebenfalls  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen. Diese wirken jedoch zwischen Fragmenten der dimeren Einheit und nicht zwischen den polymolekularen Kettenstrukturen.

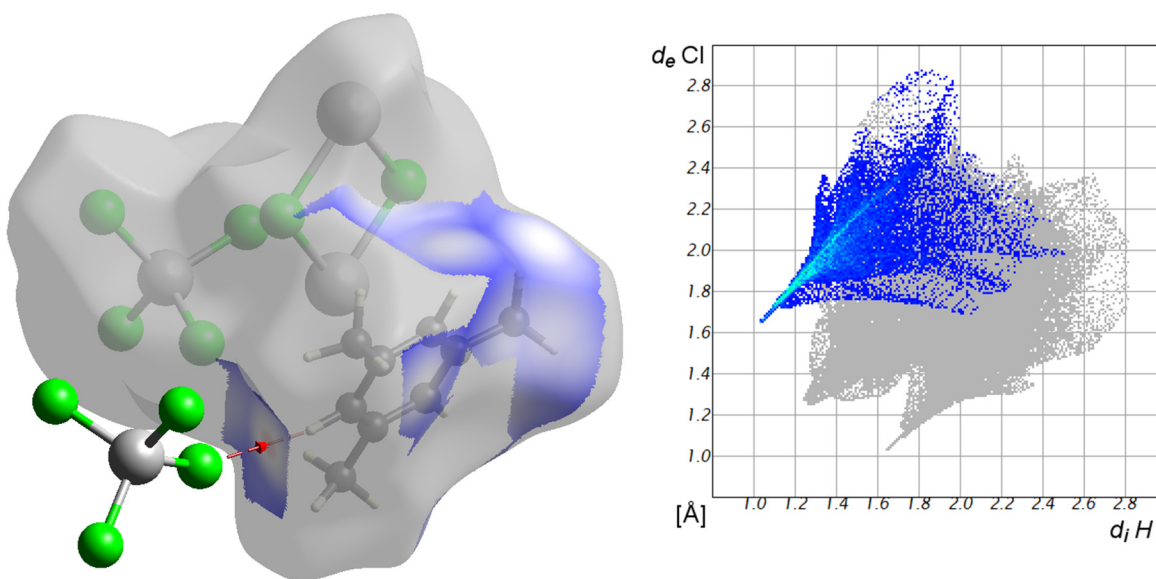


Abbildung 3-15: Normalisierte Kontaktdistanz  $d_{\text{norm}}$  projiziert auf die Hirshfeld-Oberfläche (links) der  $\text{H}_i-\text{Cl}_e$ -Wechselwirkung einer  $[(\text{Mesitylen})\text{Sn}_2\text{Cl}_2]^{2+}[\text{AlCl}_4]^-$ -Einheit aus dem Festkörper von **9b**. Die spitz zulaufende Form des Fingerprintplots (rechts;  $d_i$ : H,  $d_e$ :Cl) wird maßgeblich durch die  $\text{C}5-\text{H}5\cdots\text{Cl}5^{\text{ii}}$ -Wechselwirkung (links, rot gestrichelt) geprägt. Symmetriecodierung:  $^{\text{ii}} 0,5+x, 1,5-y, z-0,5$ .

### 3.2.4. Berechnung empirischer Bindungsordnungen

Zur weiteren Quantifizierung der Stärke der Zinn(II)- $\pi$ -Aren-Bindung ist die Bindungsstärke nach dem Brownschen Formalismus<sup>[113–115]</sup> ermittelt worden. Dazu sind zunächst die Bindungsordnungen  $s$  der Sn—Cl-Kontakte mit den Abständen  $r$  über folgende Formel bestimmt worden:

$$s = e^{r_0 - r/B}$$

$B$  und  $r_0$  sind dabei Parameter, auf die im Folgenden noch genauer eingegangen werden soll. Da im Rahmen des Brownschen Modells die Summe der Bindungsordnungen aller Bindungen zum Zinn(II)-Atom der Oxidationsstufe entsprechen und damit insgesamt Zwei ergeben muss, ergibt die Differenz zur Summe aller Sn—Cl-Bindungsordnungen die Sn—Aren-Bindungsordnung:

$$s(\text{Sn—Aren}) = 2 - \sum s(\text{Sn—Cl})$$

Für die Wahl der Parameter  $r_0$  und  $B$  kommen verschiedene Herangehensweisen in Frage. Die Herangehensweise nach W. Frank<sup>[2]</sup> ist,  $r_0$  als Sn—Cl-Einfachbindungsabstand von SnCl<sub>2</sub>-Molekülen in der Gasphase<sup>[116]</sup> festzusetzen und den Parameter  $B$  im System des kristallinen SnCl<sub>2</sub><sup>[117]</sup> so zu optimieren, dass sich eine Bindungsordnungssumme von zwei über alle relevanten Sn—Cl-Kontakte ergibt. Dieser Ansatz beruht darauf, dass  $r_0$  konstant ist und  $B$  für das System optimiert wird. Üblicherweise wird  $B$  konstant gesetzt und  $r_0$  für die gewählten Systeme optimiert. Dieser Ansatz wird in der Literatur sehr oft für neue Systeme benutzt, da sich der  $B$ -Wert von 0,37 gewissermaßen als Universalgröße auf eine Vielzahl von Strukturen anwenden lässt.<sup>[118]</sup> Zum Vergleich werden insgesamt vier verschiedene Parametersätze für die Berechnung der Bindungsordnungen der Sn—Cl-Kontakte gewählt:

- a)  $r_0$  als Sn—Cl-Abstand aus der Gasphase des SnCl<sub>2</sub> und  $B$  aus der Optimierung mit Hilfe der Kristallstruktur von SnCl<sub>2</sub><sup>[2]</sup>.

$$r_0 = 2,42 \quad B = 0,39$$



b)  $B$  von 0,37 und  $r_0$  durch Optimierung anhand der Kristallstruktur von  $\text{SnCl}_2$ .

$$r_0 = 2,44 \quad B = 0,37$$

c)  $B$  von 0,37 und  $r_0$  durch Optimierung anhand der Kristallstrukturen von  $\text{SnCl}_2$ ,  $[\text{SnCl}][\text{MCl}_4]$  sowie  $\text{Sn}[\text{MCl}_4]_2$  mit  $M = \text{Al}, \text{Ga}$ .

$$r_0 = 2,47 \quad B = 0,37$$

d) Kombination der Parametersätze aus  $b$  und  $c^*$

$$r_0 (\text{Sn}_2\text{Cl}_2^{2+}) = 2,44$$

- Primäre Sn—Cl-Kontakte im  $\text{Sn}_2\text{Cl}_2^{2+}$ -Vierring mittels Methode  $b$ .

$$r_0 (\text{AlCl}_4^-) = 2,45$$

- Sekundäre Sn—Cl-Kontakte zu den Chloratomen der Tetrachloridometallate mittels angepasstem Parametersatz  $c^*$  (Optimierung anhand der Kristallstrukturen von  $[\text{SnCl}][\text{MCl}_4]$  und  $\text{Sn}[\text{MCl}_4]_2$  mit  $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ).

$$r_0 (\text{GaCl}_4^-) = 2,47$$

$$B = 0,37$$

Auf die Verwendung anderer Parametersätze, wie beispielweise der aus der von I. Brown zur Verfügung gestellten Sammlung<sup>[118,119]</sup>, wird verzichtet, da diese Parametersätze Sn—Cl-Bindungsordnungssummen für die Basissysteme ( $\text{SnCl}_2$ ,  $[\text{SnCl}][\text{MCl}_4]$  und  $\text{Sn}[\text{MCl}_4]_2$  mit  $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ) liefern, welche deutlich vom idealen Wert abweichen. Die der Sammlung von I. Brown entnommenen Literaturwerte aus Strukturen mit harten Chloriden sind für die gewählten Systeme ungeeignet. Zur besseren Einordnung der „Qualität“ aller genannter Parametersätze sind diese in Tabelle 3-8 markiert, in der die Standardabweichungen der Sn—Cl-Bindungsordnungssummen zum idealen Wert von Zwei bei Verwendung verschiedener Parametersätze abgebildet sind. Der Terminus „Qualität“ beschränkt sich in diesem Fall auf die gewählten Basissysteme. Entsprechend dem Brownschen Formalismus sollte bei der Wahl der Parameter lediglich die Oxidationsstufe der Bindungspartner relevant sein. Durch die Auftrennung in primäre und sekundäre Kontakte bei der Optimierung der Parametersätze für Methode  $d$  soll die Relevanz der Differenzierung

dieser beiden Bindungstypen für die Berechnung akkurater Bindungsordnungen näher beleuchtet werden.

Tabelle 3-8: Standardabweichungen der Sn—Cl-Bindungsordnungssummen von SnCl<sub>2</sub>, [SnCl][MCl<sub>4</sub>] und Sn[MCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (mit M = Al, Ga) zum idealen Wert von 2,0 bei variierenden Parametern  $r_0$  und  $B$ . Standardabweichungen für verwendete (a<sup>[2]</sup>, b und c) sowie literaturbekannte (x<sup>[118]</sup>, y<sup>[119]</sup>) Wertepaare sind markiert.

$r_0 \backslash B$	0,35	0,36	0,37	0,38	0,39	0,40	0,41	0,42
2,33	1,12	0,96	(y)0,82	0,69	0,58	0,47	0,38	0,29
2,34	1,01	0,87	0,73	0,61	0,50	0,40	0,31	0,24
2,35	0,91	0,77	0,64	0,53	0,42	0,33	0,25	0,19
2,36	0,81	0,68	(x)0,56	0,45	0,35	0,27	0,20	0,14
2,37	0,71	0,59	0,47	0,37	0,29	0,21	0,15	0,10
2,38	0,62	0,50	0,40	0,31	0,23	0,16	0,11	0,07
2,39	0,53	0,42	0,33	0,24	0,18	0,12	0,08	0,04
2,40	0,45	0,35	0,26	0,19	0,13	0,08	0,05	0,02
2,41	0,37	0,28	0,20	0,14	0,09	0,05	0,03	0,01
2,42	0,29	0,21	0,15	0,09	(a)0,05	0,03	0,01	0,01
2,43	0,23	0,16	0,10	0,06	0,03	0,01	0,01	0,02
2,44	0,17	0,11	(b)0,06	0,03	0,01	0,01	0,02	0,03
2,45	0,12	0,07	0,04	0,02	0,01	0,01	0,03	0,06
2,46	0,07	0,04	0,02	0,01	0,01	0,03	0,06	0,10
2,47	0,04	0,02	(c)0,01	0,01	0,03	0,06	0,10	0,15
2,48	0,02	0,01	0,01	0,03	0,06	0,10	0,15	0,21
2,49	0,01	0,01	0,03	0,06	0,10	0,15	0,22	0,29
2,50	0,01	0,03	0,06	0,10	0,15	0,22	0,30	0,38
2,51	0,03	0,06	0,10	0,16	0,22	0,30	0,39	0,49
2,52	0,06	0,10	0,16	0,23	0,31	0,40	0,50	0,62
2,53	0,10	0,16	0,24	0,32	0,41	0,52	0,64	0,76

Tabelle 3-8 verdeutlicht, dass es im Rahmen der Unsicherheiten der empirischen Bindungslängen nicht einen optimalen Parametersatz für die gewählten Systeme gibt. Vielmehr gibt es eine Reihe gleichwertiger Parameter-Kombinationen, die die Sn—Cl-Bindungsordnungssummen bestmöglich beschrieben. Jedoch unterscheiden sich diese gleichwertigen Kombinationen, wenn man die Einzelbindungsordnungen von sehr kurzen und sehr fernen Sn—Cl-Kontakten ins Verhältnis setzt. Es gilt, dass mit kleinem  $B$  und großem  $r_0$  die Bindungsordnungsdifferenzen von nahen zu fernen Kontakten verhältnismäßig groß sind. Bei großem  $B$  und entsprechend kleinem  $r_0$  sind die Bindungsordnungsdifferenzen verhältnismäßig klein. Dieser Effekt kommt bei der gewählten Betrachtung nur wenig zum Tragen, da die Parametersätze entlang der optimalen Verteilungsskala mit 0,02 Einheiten nur gering variieren (siehe Änderung von Parametersatz  $a$  zu  $b$  in Tabelle 3-8) und diese Variationen sich durch die Bildung der Bindungsordnungssummen relativieren. Vielmehr wirkt sich die starke Veränderung von  $r_0$  deutlich auf die absolute Größe aller betrachteten Bindungsordnungen und damit auch auf die Bindungsordnungssummen aus (siehe absolute Änderung der Bindungsordnungssummen von Parametersatz  $a$  zu  $c$  in Tabelle 3-9).

Tabelle 3-9: Bindungsordnungssummen (nach Brown<sup>[113–115]</sup>) der Sn—Aren-Kontakte, indirekt ermittelt über die Sn—Cl-Abstände. Es werden jeweils vier verschiedene Wertepaare  $r_0$  und  $B$  zur Berechnung der Bindungsordnungssummen verwendet, die entsprechend der zugrundeliegenden Parametersatz ( $a$ – $d$ ) benannt sind. Verschieden grau hinterlegte Werte verdeutlichen den Einfluss der Wahl der differenzierten Methode  $d$  auf die Werte der Verbindungen 7-11.

[ArenSnCl][MCl <sub>4</sub> ]		$\Sigma s(\text{Sn—Cl})$				$s(\text{Sn—Aren})$			
		$a$	$b$	$c$	$d$	$a$	$b$	$c$	$d$
$M = \text{Al}$	Hemellitrol	1,64	1,65	1,78	1,66	0,36	0,35	0,22	0,34
		1,61	1,61	1,75	1,62	0,39	0,39	0,25	0,38
	Prehnitrol	1,62	1,63	1,76	1,64	0,38	0,37	0,24	0,36
		1,58	1,58	1,71	1,59	0,42	0,42	0,29	0,41
$M = \text{Ga}$	Hemellitrol	1,65	1,65	1,87	1,69	0,35	0,35	0,13	0,31
		1,61	1,61	1,83	1,65	0,39	0,39	0,17	0,35
	Mesitylen <sub>P21/n</sub>	1,64	1,64	1,86	1,69	0,36	0,36	0,14	0,31
		1,62	1,62	1,84	1,66	0,38	0,38	0,16	0,34
	Prehnitrol	1,63	1,63	1,85	1,67	0,37	0,37	0,15	0,33
	Isodurool	1,58	1,59	1,80	1,63	0,42	0,41	0,20	0,37

Auf den ersten Blick zeigt sich, dass sich aus der Berechnung mit dem Parametersatz *c* deutlich niedrigere  $s(\text{Sn—Aren})$ -Werte ergeben. Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen mit den Parametersätzen *a*, *b* und *d* sind im Rahmen der Methode vernachlässigbar. Die höhere Basizität des  $\text{GaCl}_4^-$ -Fragments im Vergleich zu dem  $\text{AlCl}_4^-$ -Fragment lässt eine schwächere sekundäre Sn—Cl-Koordination der Tetrachloridoaluminat-Fragmente und im Umkehrschluss eine stärkere Sn—Aren-Koordination vermuten. Hier zeigt sich die Spezifität des Parametersatzes *d* mit unterschiedlichen  $r_0$ -Werten für primäre und sekundäre Sn—Cl-Bindungen: Die Verwendung von einem höheren  $r_0$ -Wert für die Berechnung der Bindungsordnungen der Sn—Cl-Bindungen zu Chloratomen der Tetrachloridometallat-Fragmente, sorgt für eine höhere Gewichtung der Bindungsordnungen dieser sekundären Chlor-Kontakte. Ein Effekt der Basizität des Anions auf die berechnete Sn—Aren-Bindungsordnung kann somit vor allem über die differenzierte Methode *d* herausgearbeitet werden.

Zur Bewertung der verschiedenen Parametersätze sollen die damit indirekt ermittelten Zinn(II)—Aren-Bindungsordnungen mit auf Grundlage der Kristallstrukturen quantenchemisch berechneten Bindungsenergien verglichen werden. Dazu sind „*Single Point*“-Berechnungen zu den dimeren Einheiten des Typs  $\{[(\text{Aren})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{MCl}_4]_4\}^{2-}$  in den Verbindungen **4** bis **7** und **9** bis **11** durchgeführt worden. In einem zweiten Schritt ist der Abstand der koordinierenden Arene von den koordinierten Zinnatomen auf  $\geq 6$  Å erhöht und erneut eine „*Single Point*“-Rechnung durchgeführt worden, um aus der Energiedifferenz der stationären Punkte auf der Energiehyperfläche in Näherung die  $\pi$ -Aren-Wechselwirkungsenergie bestimmen zu können.

Tabelle 3-10: Berechnung der Bindungsenergie der  $\pi$ -Arenbindung für die Verbindungen **4** bis **7** und **9** bis **11**. Die Differenz der berechneten SP-Energien (MP2/SVPD-Niveau der Theorie; BSSE-korrigiert) der dimeren Einheiten des Typs  $\{[(\text{Aren})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{MCl}_4]_4\}^{2-}$  ist mit dem Faktor 0,5 multipliziert worden, um die Bindungsenergie eines Arens zu erhalten. Für die Berechnung der Einheiten mit nicht-koordinierenden Arenmolekülen („frei“) sind die Abstände der Arene zu den Zinn(II)-atomen auf  $\geq 6$  Å gesetzt worden.

$\{[(\text{Aren})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{MCl}_4]_4\}^{2-}$		SP-Energie [Hartree]		$\Delta E$ [kJ/mol]
		gebunden	frei	
M = Al	Hemellitrol	-10364,651	-10364,581	-91,6
	Prehnitrol	-10442,946	-10442,874	-94,7
	Isodurol	-10442,952	-10442,877	-99,1

$M = \text{Ga}$	Hemellitol	-17089,665	-17089,602	-83,7
	Mesitylen (P2 <sub>1</sub> /n)	-17089,727	-17089,665	-82,2
	Mesitylen (P-1)	-17089,657	-17089,583	-97,1
	Prehnitol	-17167,960	-17167,890	-91,2
	Isodurol	-17167,967	-17167,893	-97,6

Bei der Energieberechnung von Systemen mit intermolekularen Wechselwirkungen ist der Basissatz-Superpositionsfehler<sup>[120]</sup> (BSSE) zu beachten. Mittels der Counterpoise-Methode<sup>[121,122]</sup> werden um diesen Fehler korrigierte Werte berechnet. Die berechneten Werte sind im Rahmen der zu erwartenden Bindungsenergien von Hauptgruppenmetall- $\pi$ -Aren-Koordinationsverbindungen.<sup>[123]</sup>

Eine Auftragung der berechneten Bindungsenergien gegen die indirekt berechneten Bindungsordnungen der Sn—Aren-Kontakte ist in Abbildung 3-16 zu sehen. Die Verbindung **9a** wird aufgrund der schlechten Kristallqualität nicht berücksichtigt. Es wird eine lineare Abhängigkeit angenommen.<sup>[124]</sup> Diese Annahme beruht auf der exponentiellen Abhängigkeit berechneter Bindungsenergien von den Atomabständen<sup>[125]</sup>, die wiederum in einer exponentiellen Beziehung zu den Bindungsordnungen stehen. Es zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den mit verschiedenen Parametersätzen berechneten Bindungsordnungssummen. Mit dem Bestimmtheitsmaß  $R^2$  wird die Abweichung von den linearen Regressionsgeraden ausgedrückt. Es zeigen sich bei allen Methoden signifikante Abweichungen. Die Methode mit der geringsten Abweichung ist Methode *d*.

Eine genaue Einordnung der Ergebnisse dieses Vergleiches soll in Kapitel 4 vorgenommen werden.

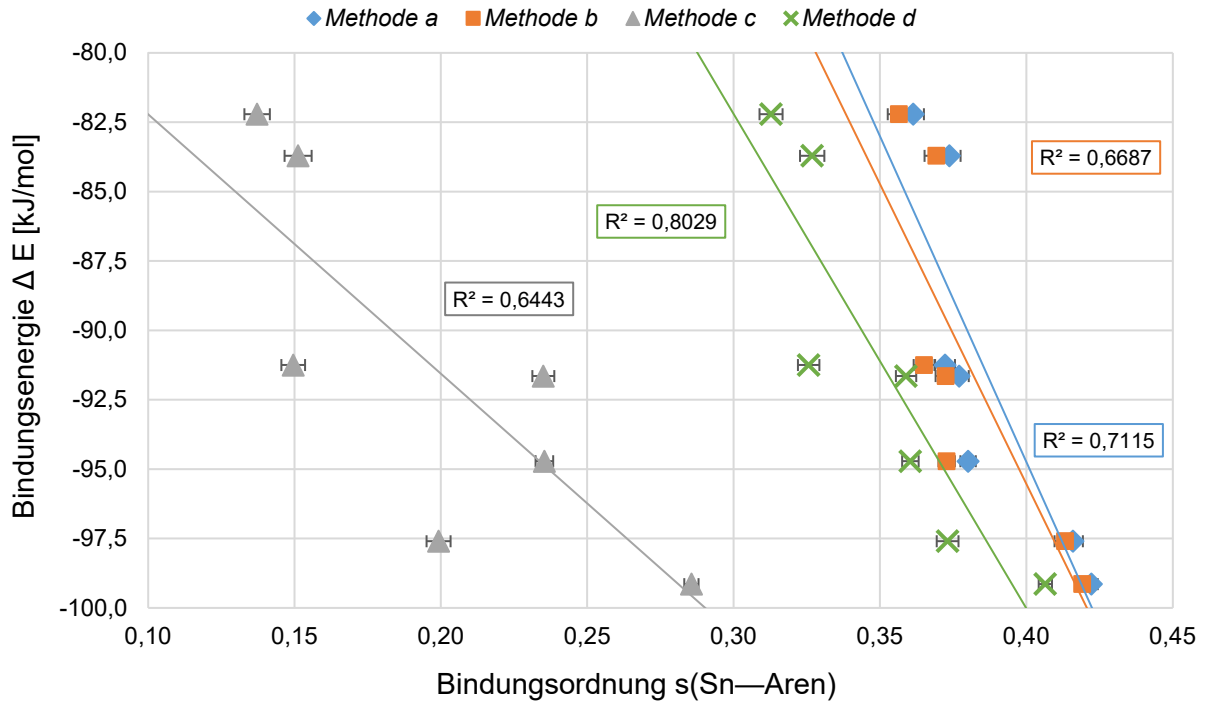


Abbildung 3-16: Vergleich der quantenchemisch berechneten Bindungsenergien der  $\pi$ -Arenkoordination mit der Bindungsordnung nach Brown für die Verbindungen **4-7** und **9-11**. Die berechneten Bindungsordnungen der Sn—Aren-Koordination sind für die Parametersätze *a* (blau), *b* (orange), *c* (grau) und *d* (grün) dargestellt. Die Werte der Verbindung **9a** sind von dem Vergleich ausgeschlossen worden.

### 3.2.5. Raman-spektroskopische Untersuchungen

Mittels Raman-spektroskopischer Untersuchungen an Hauptgruppenmetall- $\pi$ -Arenkomplexen können die wichtigsten, der bei der Einkristallstrukturanalyse ermittelten Strukturmerkmale der Verbindungen bestätigt werden. Anhand charakteristischer Linien können die Einzelfragmente im Spektrum der polymolekularen Komplexe mittels Vergleiches zu gemessenen, der Literatur entnommenen oder quantenchemisch berechneten Spektren der Edukte identifiziert werden. Die genauen Lagen einzelner Linien weisen darüber hinaus auf die Art und Stärke der Komplexierung hin.

Bettermann et al. untersuchten 1989 die  $\pi$ -Koordination von Molekülen verschiedener Arene an  $\text{Sb}^{\text{III}}$ -Fragmente mittels Ramanspektroskopie.<sup>[126]</sup> Der mit der Koordination zusammenhängende Ladungstransfer führt zu Frequenzänderungen eines Teils der Linien im Spektrum. Den betreffenden Linien sind unter anderem Schwingungen zuzuordnen, die zum großen Teil durch  $\text{C}_r\text{—C}_r$ -Streckschwingungsanteile ( $\text{C}_r$  steht für ein Kohlenstoffatom des Arenrings) definiert werden können. Auch Linien mit dominantem  $\text{C}_r\text{—H}$ - bzw.  $\text{C}_r\text{—CH}_3$ -Streckschwingungscharakter zeigen deutliche Abhängigkeiten von der Arenkomplexierung. S. Prömper ist in seiner Arbeit intensiv auf die Zuordnung und Lagevariabilität dieser spezifischen Linien bei  $\pi$ -Arenkomplexen mit Lithium eingegangen und hat damit eine wichtige Basis für die Diskussion der Schwingungsanalysen dieser Arbeit geschaffen.<sup>[16]</sup> Die von S. Prömper durchgeführte Untersuchung soll im Folgenden nachvollzogen und erweitert werden. Unter anderem ist der Effekt des Symmetrieverlustes im Aren durch die Koordination und die damit einhergehenden Abweichungen der Linien-Intensitäten im Arenmolekül von Interesse.<sup>[127]</sup>

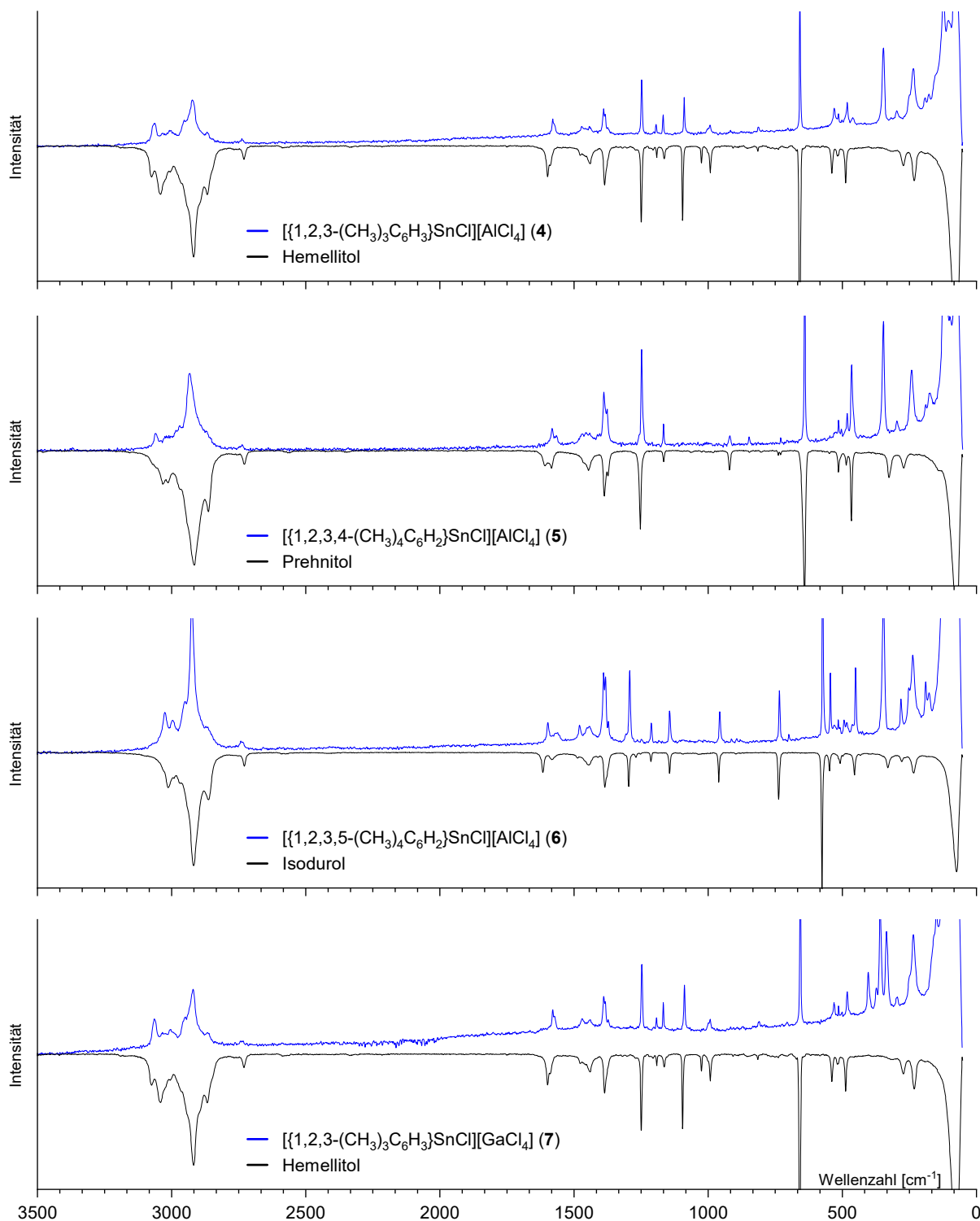


Abbildung 3-17: Raman-Spektren der Feststoffe von **4-7**. Zu jeder Verbindung wird jeweils das gemessene Spektrum des Aren-Komplexes (blau, oben) einem entsprechenden, zusätzlich gemessenen Aren-Edukt-Spektrum (schwarz, unten) gegenübergestellt. Die Intensitätsachsen der Edukt-Spektren werden zwecks besserer Übersichtlichkeit gespiegelt.



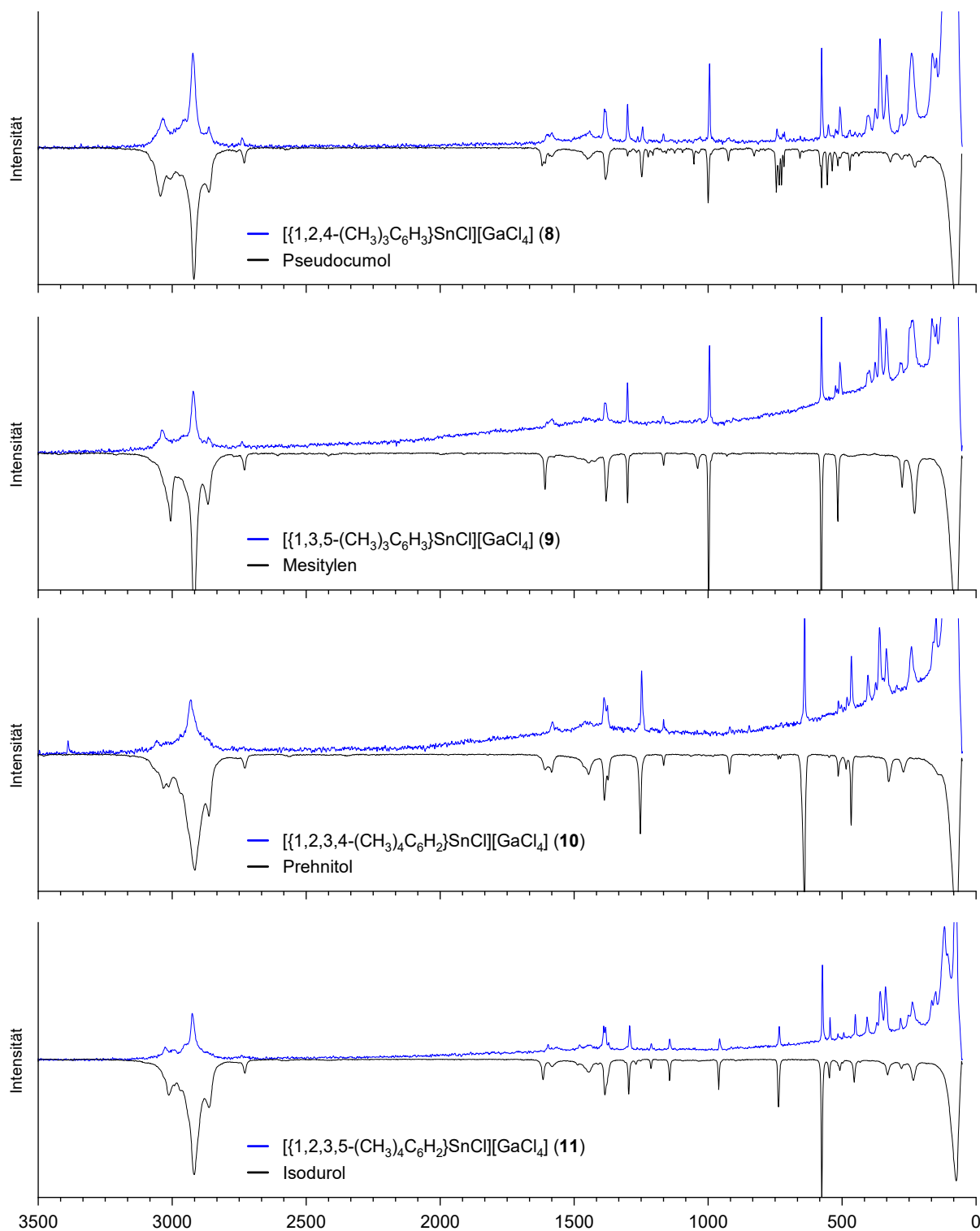


Abbildung 3-18: Raman-Spektren der Feststoffe von **8-11**. Zu jeder Verbindung wird jeweils das gemessene Spektrum des Aren-Komplexes (blau, oben) einem entsprechenden, zusätzlich gemessenen Aren-Edukt-Spektrum (schwarz, unten) gegenübergestellt. Die Intensitätsachsen der Edukt-Spektren werden zwecks besserer Übersichtlichkeit gespiegelt.

Die gemessenen Raman-Spektren der Verbindungen **4-11** werden den gemessenen Raman-Spektren der entsprechenden Edukt-Arene gegenübergestellt (siehe Abbildung 3-17 und Abbildung 3-18). Die Intermediate **1-3** konnten Raman-spektroskopisch nicht erfolgreich untersucht werden, da die Substanzen bei dem verwendeten Laser ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) starke Fluoreszenzeffekte aufweisen. Anhand von Literaturdaten werden die Linien der Schwingungen der Arenliganden<sup>[128–132]</sup> sowie die Linien der Schwingungen der Tetrachloridometallat-Gruppen<sup>[133–135]</sup> und der  $\text{Sn}_2\text{Cl}_2^{2+}$ -Fragmente<sup>[133]</sup> zugeordnet. Zusätzlich sind die Linien ungebundener Arenmoleküle (geometrieoptimiert), der koordinierenden Arenmoleküle in den  $[(\text{Aren})\text{SnCl}]^+$ -Fragmenten (geometrieoptimiert, siehe Abbildung 3-9) sowie die der  $\{[\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{MCl}_4]_2\}^{2-}$ -Fragmente ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ) aus den gemessenen Festkörperstrukturen quantenchemisch berechnet worden. Die Ergebnisse dieser Berechnungen (B3LYP/def2-SVPD-Niveau der Theorie; individueller Skalierungsfaktor<sup>[136]</sup> = 0,97) ermöglichen eine umfassendere Zuordnung der Raman-Linien, insbesondere für die sich von der Literatur unterscheidenden Spektren der Koordinations-Systeme. Die für einen weitergehenden Vergleich wichtige quantenchemische Frequenzanalyse an einer vollständigen dimeren Einheit des Typs  $\{[(\text{Aren})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{MCl}_4]_2\}$  ist im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen. Neben der Zuordnung der Linien sind Abweichungen von den Linienlagen der gemessenen oder literaturbekannten Edukte in Tabelle 3-11 und Tabelle 3-12 aufgelistet, wenn der Unterschied mehr als fünf Wellenzahlen beträgt. Kleinere Verschiebungen werden aufgrund der Messungengenauigkeit (Auflösung von  $2 \text{ cm}^{-1}$ ) der Methode nicht weiter diskutiert. Aufgrund der Iso- bzw. Homöotypie der Verbindungen werden vor allem die Unterschiede der Verbindungen diskutiert – insbesondere im Hinblick auf den Edukt-Komplex-Vergleich.

Grundsätzlich lassen sich die Spektren der Aren-Komplexe in zwei Bereiche einteilen. Die Linien der Schwingungen der koordinierenden Arene können im Bereich von  $3100 \text{ cm}^{-1}$  bis  $250 \text{ cm}^{-1}$  detektiert werden. Linien, die durch Schwingungen der anorganischen Bestandteile erzeugt werden, können von  $500 \text{ cm}^{-1}$  bis  $100 \text{ cm}^{-1}$  detektiert werden. Im überlappenden Bereich zwischen  $500 \text{ cm}^{-1}$  und  $250 \text{ cm}^{-1}$  kommt es zu Überlagerungen, welche eine Zuordnung mancher Linien verhindern. Dabei dominieren üblicherweise die Linien der anorganischen Fragmente.

Tabelle 3-11: Auflistung der in den Raman-Spektren der Verbindungen **4-11** gefundenen und zugeordneten Linien [cm<sup>-1</sup>]. Die Zuordnung erfolgte anhand von Literaturdaten<sup>[128-134]</sup> sowie berechneter Spektren (B3LYP/def2-SVPD-Niveau der Theorie) der Edukte und der verschiedenen [(Aren)SnCl]<sup>+</sup>-Fragmente. Unterschiede der Linienlagen sind bezogen auf die Edukte angefügt. Linien, die Nebenprodukten zugeordnet werden können, sind ausgegraut. Die Klassifizierung erfolgt entsprechend des primären Schwingungscharakters der Gesamtschwingung einer Linie:  $\nu_s$  = symmetrische Streckschwingung,  $\nu_{as}$  = asymmetrische Streckschwingung,  $\delta_s$  = symmetrische Deformationsschwingung,  $\delta_{as}$  = asymmetrische Deformationsschwingung.

	$\nu(\text{C—H})$					$\nu(\text{C—C})$					$\delta(\text{CH}_3)$			
	$\nu_{as}(\text{C}_r\text{—H})$	$\nu_s(\text{CH}_3)$	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$			$\nu_s(\text{C}_r\text{—C}_r)$		$\nu_{as}(\text{C}_r\text{—C}_r)$	$\nu_s(\text{C}_r\text{—CH}_3)$	$\delta_s(\text{CH}_3)$				
<b>4</b>	3065   +24	2922	3034   +12	3002	2949   +7	1579   -20	1248	658	1573   -16		1390	1384	1375	2738   +7
<b>7</b>	3062   +21	2920	3034   +12	3003	2949   +7	1579   -20	1247	657	1572   -17		1390	1384	1372	2738   +7
<b>5</b>	3060   +27	2931   +16	3024   +12		2969	1581   -27	1247	641	1565   -19		1412	1376		2737   +9
<b>10</b>	3057   +24	2930   +15	3024   +12		2970	1580   -28	1248	640	1564   -20		1388	1375		2735   +7
<b>6</b>		2924   +6	3025   +12			1598   -18		573	1566   -16	1212	1390   +6	1383   +7	1371	2742   +14
<b>11</b>		2925   +7	3027   +14			1596   -20		573	1570   -12	1212	1389   +5	1383   +7	1372	2741   +13
<b>9</b>		2922	3039			1582   -27		577	1586   -23		1390   +10	1383   +7		2738   +8
<b>8</b>		2923	3035		2952   +7	1601   -18	1244	657	1582   -26		1387	1382   +5		2739   +7

	$\delta(\text{CH}_3)$			$\delta(\text{C—C—H})$			$\delta(\text{C—C—C})$		
	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$		$\delta_s(\text{C}_r\text{—H})$	$\delta_{as}(\text{C}_r\text{—H})$	$\delta_s(\text{C}_r\text{—CH}_3)$	$\delta_{as}(\text{C}_r\text{—CH}_3)$	$\delta_s(\text{C}_r\text{—C}_r)$		
<b>4</b>	1471   -6	1442	2867	1089   -6			1194	814	482   -5
<b>7</b>	1470   -7	1440	2865	1089   -6			1193	810	481   -6
<b>5</b>	1470	1441		1166	1258	847		918	482
<b>10</b>		1440		1166	1258	846		918	482 464
<b>6</b>	1479   -7	1446	2869   +7	1143	1292			957	483 450   -6
<b>11</b>	1478   -8	1446	2869   +7	1144	1293			957	483 450   -6
<b>9</b>			2864	1167	1301		1032   -7	995	450
<b>8</b>		1443   -7	2863	1167	1301			921	471

Tabelle 3-12: Auflistung der in den Raman-Spektren der Verbindungen **4-11** gefundenen und zugeordneten Linien [ $\text{cm}^{-1}$ ]. Die Zuordnung erfolgte anhand von Literaturdaten<sup>[128-134]</sup> sowie berechneter Spektren (B3LYP/def2-SVPD-Niveau der Theorie) der Edukte und der verschiedenen [(Aren)SnCl]<sup>+</sup>-Fragmente. Linienlagen-Differenzen sind bezogen auf die Edukte angefügt. Die Klassifizierung erfolgt entsprechend des primären Schwingungscharakters der Gesamtschwingung einer Linie:  $\nu_s$  = symmetrische Streckschwingung,  $\nu_{as}$  = asymmetrische Streckschwingung,  $\delta_s$  = symmetrische Deformationsschwingung,  $\delta_{as}$  = asymmetrische Deformationsschwingung,  $\nu_{ent}$  = entartete Streckschwingung,  $\delta_{ent}$  = entartete Deformationsschwingung

	$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{C})$			$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$		$\delta(\text{out-of-plane})$			
	$\delta_{as}(\text{C}_r-\text{C}_r)$	$\delta_s(\text{C}_r-\text{CH}_3)$	$\delta_{as}(\text{C}_r-\text{CH}_3)$	$\delta_s(\text{C}_r-\text{CH}_3)$	$\delta_{as}(\text{C}_r-\text{CH}_3)$	$\delta_s(\text{C}_r-\text{C}_r)$	$\delta_{as}(\text{C}_r-\text{C}_r)$	$\delta_s(\text{C}_r-\text{CH}_3)$	$\delta_{as}(\text{C}_r-\text{CH}_3)$
<b>4</b>			336			501   -18	514   -5	297   +25	250   +18
<b>7</b>	531   -8		336			500   -19	514   -5	295   +23	235
<b>5</b>	730				513 323	503   -12		296   +24	
<b>10</b>	728		334   +9		513 328	502   -13		295   +23	
<b>6</b>	545	734	338   +9	280	508	698	516		252   +18
<b>11</b>	545	734	337   +8	280	508	700	516		252   +18
<b>9</b>	508   -7		336	277	508 283		518		246   +16
<b>8</b>	715 576	742	334   +14	276	320	552			

	[AlCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> bzw. [GaCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>							Sn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
	$\nu_s(\text{MCl}_4^-)$	$\nu_{ent}(\text{MCl}_4^-)$		$\delta_{ent}(\text{MCl}_4^-)$			$\nu(\text{O}-\text{H})$	$\nu+\delta_{Ring}(\text{Sn}-\text{Cl}-\text{Sn})$
<b>4</b>	347	530	461	191	177	122		236   -8
<b>5</b>	347	529	464	189	177	121	3369	241
<b>6</b>	346	529	463	189	177	124		237   -7
<b>7</b>	359   +12		403 372	158	149	116		234   -10
<b>10</b>	359   +12		403 374	160	149	116	3388	241
<b>11</b>	358   +11		407   +6 370   -7	166	150	118		238   -6
<b>9</b>	360   +13		405 377	165	148	112   -5		237   -7
<b>8</b>	358   +11		402 377	163	148	116		241

Bei den Verbindungen **7** und **10** sind oberhalb von  $3350\text{ cm}^{-1}$  Linien zu beobachten, die mit der Zersetzung unter Hydrolyse in Zusammenhang gebracht werden können. In diesem Bereich liegen die Linien der O—H-Streckschwingung von  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  und anderen hydroxydischen Substanzen.<sup>[137,138]</sup>

Die Linien der C—H-Streckschwingungen, erwartet bei  $3060$  Wellenzahlen, sind lediglich bei den Hemmellitol- und Prehnitol-Komplexen sichtbar – und zusätzlich stark zu höheren Wellenzahlen verschoben. Eine Erklärung für die Intensität der Linien kann die vergleichsweise symmetrische Anordnung des  $\text{Sn}_2\text{Cl}_2^{2+}$ -Fragmentes am koordinierenden Arenmolekül unter Erhalt lokaler  $\text{C}_s$ -Symmetrie sein (siehe Abbildung 3-6 und Abbildung 3-7). Die veränderte Frequenz kann durch C—H $\cdots$ Cl-Wechselwirkungen erklärt werden, die zu einer energetischen Absenkung der  $\sigma$ -bindenden Molekülorbitale mit hohem C—H-Anteil führen (siehe Tabelle 3-7). Gleiches kann für die teils deutlichen Verschiebungen der  $\text{CH}_3$ -Streckschwingungslinien zwischen  $2900$  und  $3050$  Wellenzahlen angenommen werden. Bei der Betrachtung aller Spektren zeigt sich ein deutlicher Effekt des Symmetrieverlustes des Arens durch die Koordination des Zinnatoms. So spalten sich vom Aren-Edukt zum -Komplex aufgrund der niedrigeren Symmetrie einige Linien auf. Das sorgt einerseits für sehr komplexe Linien-Ensembles, deren einzelne Linien vergleichsweise schwer zuzuordnen sind, wie im Bereich der C—H- und  $\text{CH}_3$ -Streckschwingungslinien. Andererseits können an manchen Stellen des Spektrums deutlich aufgespaltene Linien klar zugeordnet, und die Koordination damit bestätigt werden, wie die der  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen. Für Linien der Schwingungen mit hohem  $\text{C}_r$ — $\text{C}_r$ -Valenz- und -Deformationsschwingungsanteil sind Verschiebungen zu niedrigeren Wellenzahlen zu beobachten. Dies stimmt gut mit der Literatur überein.<sup>[126]</sup> Interessant ist diesbezüglich der Effekt auf die  $\text{C}_r$ — $\text{C}_r$ -Deformationsschwingungen aus der Ebene ( $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ ), die teils erst in den Spektren der Komplex-Verbindungen die für eine Zuordnung notwendige Intensität aufweisen oder stark verschoben sind. Somit kann diese charakteristische Linie, zusätzlich zu den bereits genannten Linien, für den Nachweis und die Diskussion der  $\pi$ -Arenkoordination von Hauptgruppenmetallen herangezogen werden. Das bei der Synthese des Pseudocumol-Komplexes erhaltene Kristallmaterial enthält Verunreinigungen des analogen Mesitylen-Komplexes, dessen Linien im Raman-Spektrum der Verbindung **8** bei genauer Betrachtung erkennbar sind.

So sind die Linien bei  $1170\text{ cm}^{-1}$  und  $1300\text{ cm}^{-1}$  klar dem Mesitylen-Komplex **9** zuzuordnen. Dennoch kann die Synthese des Pseudocumol-Komplexes anhand spezifischer Linien bei  $1244\text{ cm}^{-1}$ ,  $921\text{ cm}^{-1}$ ,  $742\text{ cm}^{-1}$  und  $471\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden.

Die Änderung der Linie der Sn—Cl-Schwingungen bei  $244\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen in den gemessenen Spektren der Arenkomplexe, im Vergleich zu den berechneten  $\{\text{Sn}_2\text{Cl}_2[\text{MCl}_4]_4\}^{2-}$ -Fragmenten (M = Al, Ga) weisen darauf hin, dass die Interaktion zwischen Aren und Zinn(II)-Atom zu einer Schwächung der primären Sn—Cl-Bindungen im  $\text{Sn}_2\text{Cl}_2^{2+}$ -Vierring führt. Diese Annahme wird durch das berechnete Spektrum des  $[(\text{Aren})\text{SnCl}]^+$  bestätigt. Darin weisen die entsprechenden Linien der Sn—Cl-Schwingungen einen C<sub>r</sub>—C<sub>r</sub>—CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingungsanteil (*out-of-plane*) auf.

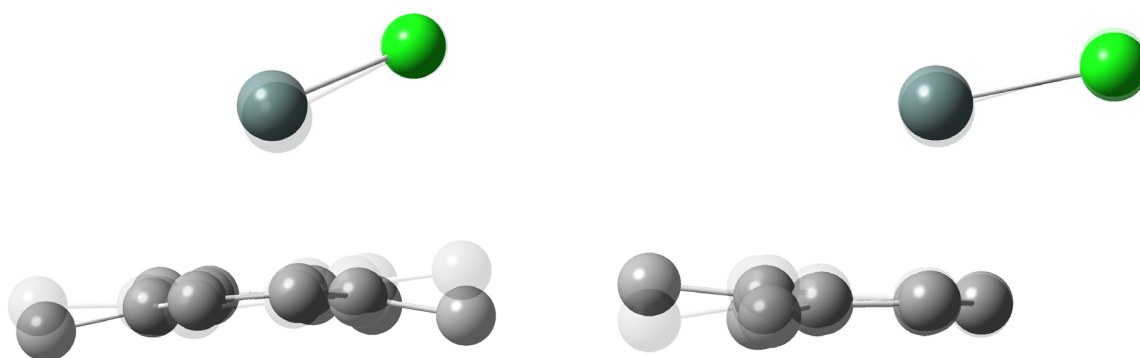


Abbildung 3-19: Veränderung der Atomlagen durch die Aren—Sn—Cl-Deformationsschwingung am Beispiel der berechneten Fragmente  $[\{1,2,3,4\text{-(CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}]^+$  (links) und  $[\{1,2,3\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{SnCl}]^+$  (rechts), sichtbar als Linie im Raman-Spektrum der Verbindungen **4** bis **11** bei  $105\text{ cm}^{-1}$ .

Eine weitere Linie von großem Interesse aus dem berechneten Komplex-Spektrum liegt bei ca.  $105\text{ cm}^{-1}$ . Diese Linie kann anhand der Visualisierung der berechneten Schwingung einer Aren—Sn—Cl-Deformation zugeordnet werden (siehe Abbildung 3-19). In nahezu allen gemessenen Komplex-Spektren findet sich in diesem Bereich eine Linie, die sowohl im entsprechenden Edukt-Aren-, als auch im  $[\text{SnCl}]\text{MCl}_4$ -Spektrum nicht zu finden ist. In der Literatur wurde diese Linie bisher nicht diskutiert. Sie könnte für diesen Verbindungstyp als Fingerprint-Linie herangezogen werden, um eine Aren-Koordination, unabhängig vom Substitutionsmuster des Arens, zu belegen. Jedoch ist in diesem niedrigen Wellenzahlenbereich eine Zuordnung von Linien

aufgrund des starken Untergrunds der Rayleigh-Strahlung erschwert. Bei Spektren von Proben schlechter Qualität könnte eine Zuordnung dieser Linie problematisch werden.

Weitere charakteristische Linien werden im Folgenden, bezogen auf die entsprechenden **Verbindungen**, verkürzt diskutiert:

- 5 / 10** Die Mischung von C<sub>r</sub>—C<sub>r</sub>-Streck- und C<sub>r</sub>—H-Deformationsschwingungen bei ca. 1250 cm<sup>-1</sup> führt zu einer Schulter in den Spektren der Komplexe.
- 5 / 10** Die Aufspaltung der C<sub>r</sub>—C<sub>r</sub>—H-Deformationsschwingung erzeugt eine zusätzliche Linie bei ca. 850 cm<sup>-1</sup>.
- 9** Die Aufspaltung der Linie der C<sub>r</sub>—C<sub>r</sub>-Deformationsschwingung (*out-of-plane*) bei 515 cm<sup>-1</sup> und Auftauchen der Linie der C<sub>r</sub>—CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingung bei 459 cm<sup>-1</sup>.
- 6 / 11** Eine neue Linie der C<sub>r</sub>—C<sub>r</sub>-Deformationsschwingung (*out-of-plane*) bei ca. 700 cm<sup>-1</sup> kann beobachtet werden.
- 9** Das Intensitätsverhältnis der beiden C<sub>r</sub>—CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingungen (*sym. vs asym.*) bei 280 cm<sup>-1</sup> verschiebt sich, wodurch die Schulter im Edukt zu einem definierten Maximum im Komplex wird.

## 4. Vergleichende Betrachtung

Die Ergebnisse zu den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen ergänzen den Kenntnisstand um wichtige Bereiche. In Kombination mit den parallel zu dieser Arbeit erzielten Forschungsergebnissen von L. Träger und P. Ferber konnte die Verbindungsklasse der  $\pi$ -Aren-Komplexe des Typs  $[\{C_6H_{6-n}(CH_3)_n\}SnCl][MCl_4]$  (mit  $M = Al, Ga$ ) vervollständigt werden. Alle Kristallstrukturen von Verbindungen dieses Typs, die im Rahmen von Forschungsarbeiten der Arbeitsgruppe von W. Frank untersucht worden sind, sind zum besseren Vergleich verfeinert worden. Dabei sind die Messdaten Absorptionskorrekturen vom selben Typ unterzogen worden, der bei den Verbindungen **4-7** und **9-11** zur Anwendung kam. Durch diese Vorgehensweise sollen unterschiedliche systematische Fehler so gut wie irgend möglich vermieden werden. Aus diesem Grund unterscheiden sich die im Folgenden aufgeführten Werte, wie interatomare Abstände, Güteindices oder Gitterparameter geringfügig von bereits veröffentlichten Daten. Die Vergleichende Betrachtung erfolgt zu großen Teilen anhand des Verbindungstyps  $[\{C_6H_{6-n}(CH_3)_n\}SnCl][AlCl_4]$ . Abbildungen und Tabellen zu dem Verbindungstyp mit  $GaCl_4^-$ -Anionen sind dem Anhang (Kapitel 9.2) zu entnehmen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf Nennungen der im Folgenden aufgeführten Quellen an weiteren Stellen dieses Kapitels verzichtet. Die Strukturen, die in diesem Kapitel vergleichend betrachtet werden, sind folgenden Quellen entnommen:



M. S. Weininger, P. F. Rodesiler, A. G. Gash, E. L. Amma, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>1972</b> , <i>94</i> , 2135. <sup>[139]</sup>	$[(p\text{-Xylol})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{AlCl}_4]_2$
W. Frank, <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> <b>1990</b> , <i>585</i> , 121. <sup>[2]</sup>	$\alpha$ - und $\beta$ - $[(\text{Toluol})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{AlCl}_4]_2$ $[(\text{Mesitylen})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{AlCl}_4]_2$
J. Merkelbach, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, <b>2014</b> . <sup>[10]</sup>	$[(\text{PMB})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{AlCl}_4]_2$ $[(\text{HMB})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{AlCl}_4]_2$
H. Kraft, Masterarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, <b>2015</b> . <sup>[96]</sup>	$[(m\text{-Xylol})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{AlCl}_4]_2$ $[(\text{Durol})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{AlCl}_4]_2$
J. Merkelbach, Masterarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, <b>2016</b> . <sup>[11]</sup>	$[(\text{Benzol})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{AlCl}_4]_2$ → Neubestimmung einer literaturbekannten Struktur <sup>[139]</sup> $[(o\text{-Xylol})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{AlCl}_4]_2$ $[(\text{Pseudocumol})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{AlCl}_4]_2$
<hr/>	
K. Höft, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, <b>2015</b> . <sup>[12]</sup>	$[(\text{Toluol})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{GaCl}_4]_2$ $[(\text{HMB})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{GaCl}_4]_2$
P. Ferber, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, <b>2018</b> . <sup>[14]</sup>	$[(\text{PMB})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{GaCl}_4]_2$
L. Träger, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, <b>2020</b> . <sup>[13]</sup>	$[(o\text{-Xylol})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{GaCl}_4]_2$ $[(m\text{-Xylol})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{GaCl}_4]_2$ $[(\text{Durol})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{GaCl}_4]_2$
L. Träger, Forschungsarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, <b>2021</b> . <sup>[106]</sup>	$[(p\text{-Xylol})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{GaCl}_4]_2$ $[(\text{Pseudocumol})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{GaCl}_4]_2$
P. Ferber, Forschungsarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, <b>in Arbeit</b> . <sup>[140]</sup>	$[(\text{Benzol})_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{GaCl}_4]_2$

## 4.1. Bindungsordnungssummen – Vergleich und Anwendbarkeit

Die in Kapitel 3.2.4 ermittelten Bindungsordnungssummen sind zusätzlich für die bereits in der Literatur bekannten Strukturen der Verbindungen dieses Typs in Tabelle 5-11 und Tabelle 5-12 ergänzt worden. Mit der Erweiterung der Analyse um die literaturbekannten Verbindungen, insbesondere um die Verbindungen mit Benzol als koordinierendem Aren, zeigt sich die Schwäche der durch den Parametersatz  $c$  ermittelten Bindungsordnungssummen. Durch den verhältnismäßig hohen  $r_0$ -Wert fallen die absoluten Werte für Den Parametersatz  $c$  deutlich geringer aus. Im Fall des Benzol-Komplexes mit  $\text{GaCl}_4^-$  als SKA führt das zu rechnerisch negativen und damit unsinnigen Valenzen für die Sn—Aren-Bindung. Damit ist der Parametersatz  $c$  ungeeignet zur Beschreibung dieses Verbindungstyps und wird bei den folgenden Betrachtungen ausgeschlossen.

Tabelle 4-1: Auf Grundlage der Einkristallstrukturdaten der Verbindungen des Typs  $\{[\text{C}_6\text{H}_{6-n}(\text{CH}_3)_n]\text{SnCl}\}[\text{AlCl}_4]$  indirekt<sup>‡</sup> und direkt<sup>†</sup> berechneten Bindungsordnungssummen, literaturbekannte Ionisationspotentiale<sup>[141]</sup> der Arene (als Größe für deren Basizität) sowie der aus den dimeren Einheiten  $\{[\text{C}_6\text{H}_{6-n}(\text{CH}_3)_n]\text{SnCl}\}[\text{AlCl}_4]_2$  der Einkristallstrukturen quantenchemisch berechnete Sn—Aren-Bindungsenergien ( $\Delta E$ ; MP2/def2-SVPD-Niveau der Theorie; BSSE-korrigiert).

[(Aren)SnCl] [AlCl <sub>4</sub> ]	s(Sn—Aren) <sup>‡</sup>				$\Sigma s(\text{Sn—C})^\dagger$	IP [eV]	$\Delta E$ [kJ/mol]
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>			
Benzol	0,237(2)	0,224(2)	0,073(2)	0,207(2)	0,3295(18)	9,23	-61,6
$\alpha$ -Toluol	0,3486(17)	0,3408(18)	0,2007(19)	0,3262(18)	0,342(2)	8,82	-69,7
$\beta$ -Toluol	0,255(4)	0,240(4)	0,091(4)	0,225(4)	0,350(3)	8,82	-69,7
<i>o</i> -Xylol	0,298(3)	0,286(3)	0,141(4)	0,271(3)	0,401(2)	8,56	-80,3
<i>m</i> -Xylol	0,372(7)	0,368(7)	0,230(8)	0,353(7)	0,447(8)	8,56	-73,9
<i>p</i> -Xylol	0,362(12)	0,357(13)	0,218(14)	0,342(13)	0,398(11)	8,44	-80,2
Hemellitol <sub>1</sub>	0,360(3)	0,354(3)	0,215(3)	0,341(3)	0,446(3)	8,42	-91,6
Hemellitol <sub>2</sub>	0,394(3)	0,391(3)	0,255(3)	0,377(3)	0,464(4)	8,42	-91,6
Pseudocumol	0,360(5)	0,353(5)	0,213(6)	0,339(5)	0,425(5)	8,27	-83,6
Mesitylen	0,399(8)	0,395(8)	0,259(9)	0,382(8)	0,442(7)	8,42	-84,5
Prehnitol	0,380(2)	0,373(2)	0,235(3)	0,360(2)	0,458(2)	8,14	-94,7
Isodurol	0,422(2)	0,419(2)	0,286(2)	0,406(2)	0,467(3)	8,07	-99,1
Durol	0,484(3)	0,482(3)	0,354(3)	0,471(3)	0,491(3)	8,05	-98,5
PMB	0,443(6)	0,438(6)	0,306(7)	0,427(6)	0,483(7)	7,92	-108
HMB	0,476(3)	0,475(3)	0,346(3)	0,463(3)	0,455(3)	7,85	-117

Alternativ zu den indirekten ermittelten Sn—Aren-Bindungsordnungen können aus den Sn—C<sub>Ring</sub>-Abständen direkt die Sn—C<sub>Ar</sub>-Bindungsordnungen (C<sub>Ar</sub>: Kohlenstoffatom in einem aromatischen System) ermittelt werden. Zur Berechnung dieser Bindungsordnungen ist in der Literatur auch ein Parametersatz von  $B = 0,37$  und  $r_0 = 2,08(3)$  dokumentiert.<sup>[119]</sup> Zur Überprüfung sind anhand der Strukturdaten der Verbindung Sn(Cp\*)<sub>2</sub><sup>[142]</sup> der  $r_0$ -Wert durch Optimierung der Bindungswerte anhand des universellen  $B$ -Wertes von  $0,37$  berechnet worden. Es ergibt sich mit  $r_0 = 2,08(5)$  ein vergleichbarer Wert.

Tabelle 4-2: Auf Grundlage der Einkristallstrukturdaten der Verbindungen des Typs  $\{[C_6H_{6-n}(CH_3)_n]SnCl\}[GaCl_4]$  indirekt<sup>‡</sup> und direkt<sup>†</sup> berechneten Bindungsordnungssummen, literaturbekannte Ionisationspotentiale<sup>[141]</sup> der Arene (als Größe für deren Basizität) sowie der aus den dimeren Einheiten  $\{[C_6H_{6-n}(CH_3)_n]SnCl\}[GaCl_4]\}_2$  der Einkristallstrukturen quantenchemisch berechnete Sn—Aren-Bindungsenergien ( $\Delta E$ ; MP2/def2-SVPD-Niveau der Theorie; BSSE-korrigiert).

[(Aren)SnCl] [GaCl <sub>4</sub> ]	s(Sn-Aren) <sup>‡</sup>				$\Sigma s(Sn-C)$ <sup>†</sup>	IP [eV]	$\Delta E$ [kJ/mol]
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>			
Benzol	0,200(2)	0,184(2)	-0,046(2)	0,132(2)	0,323(1)	9,23	-58,0
Toluol <sub>1</sub>	0,309(6)	0,300(7)	0,078(8)	0,253(7)	0,351(6)	8,82	-70,1
Toluol <sub>2</sub>	0,296(6)	0,286(7)	0,063(8)	0,239(7)	0,354(6)	8,82	-82,3
<i>o</i> -Xylol	0,268(6)	0,255(7)	0,031(7)	0,207(7)	0,357(7)	8,56	-78,3
<i>m</i> -Xylol	0,363(13)	0,358(14)	0,139(16)	0,313(14)	0,464(5)	8,56	-72,1
<i>p</i> -Xylol	0,329(7)	0,323(7)	0,101(8)	0,276(7)	0,403(7)	8,44	-73,2
Hemellitol <sub>1</sub>	0,354(3)	0,348(3)	0,129(4)	0,306(4)	0,441(0)	8,42	-83,7
Hemellitol <sub>2</sub>	0,393(3)	0,390(4)	0,173(4)	0,348(4)	0,457(4)	8,42	-83,7
Pseudocumol	0,350(7)	0,344(7)	0,125(8)	0,301(8)	0,383(4)	8,27	-82,2
Mesitylen (P-1)	0,383(15)	0,379(16)	0,162(18)	0,337(16)	0,418(0)	8,42	-81,9
Mesitylen (P2 <sub>1</sub> /n)	0,361(3)	0,356(3)	0,137(4)	0,313(3)	0,459(4)	8,42	-82,2
Prehnilol	0,372(3)	0,365(3)	0,150(4)	0,326(3)	0,449(3)	8,14	-91,2
Isodurol	0,416(3)	0,413(3)	0,199(4)	0,373(3)	0,457(13)	8,07	-97,6
Durol	0,501(3)	0,502(3)	0,296(4)	0,466(3)	0,465(3)	8,05	-97,8
PMB	0,455(2)	0,451(2)	0,244(3)	0,417(2)	0,482(3)	7,92	-108
HMB	0,467(5)	0,465(5)	0,257(6)	0,428(5)	0,440(4)	7,85	-116

Für die Aren-Komplexe mit niedersubstituierten Arenen ergeben sich verhältnismäßig hohe Bindungsordnungssummen über die direkte Methode. Für Komplexe mit höhersubstituierten Arenen unterscheiden sich die mit indirekten und direkten Methoden berechneten Valenzen kaum.

Der Vergleich der auf Grundlage der Einkristallstrukturdaten indirekt berechneten Sn—Aren-Bindungsordnung mit den quantenchemisch berechneten Bindungsstärken (MP2/def2-SVPD-Niveau der Theorie; BSSE-korrigiert) ist in Abbildung 4-1 zu sehen. Die signifikanten Abweichungen der verschiedenen Parametersätze, die bei der Gegenüberstellung der im Rahmen dieser Arbeit neu dargestellten Verbindungen in Kapitel 3.2.4 gezeigt werden konnten, ergeben sich bei der Betrachtung der Ergebnisse aller bekannter Verbindungen des Typs nicht. Die an dieser Stelle neu hinzugezogene Methode der direkten Ermittlung der Sn—Aren-Valenzen über die einzelnen Sn—C<sub>AR</sub>-Kontakte ergibt bei dem vorliegenden Vergleich eine schlechtere Übereinstimmung. Der lineare Zusammenhang der stärkeren Aren-Koordination mit steigendem Methylierungsgrad wird bei allen Methoden bestätigt. Zum Verständnis der Abweichungen von dieser linearen Korrelation muss die reduzierte Betrachtung des Zinn(II)-Koordinationszentrums über die Konkurrenz von Sn—Cl- und Sn—Aren-Bindungen hinaus erweitert werden.

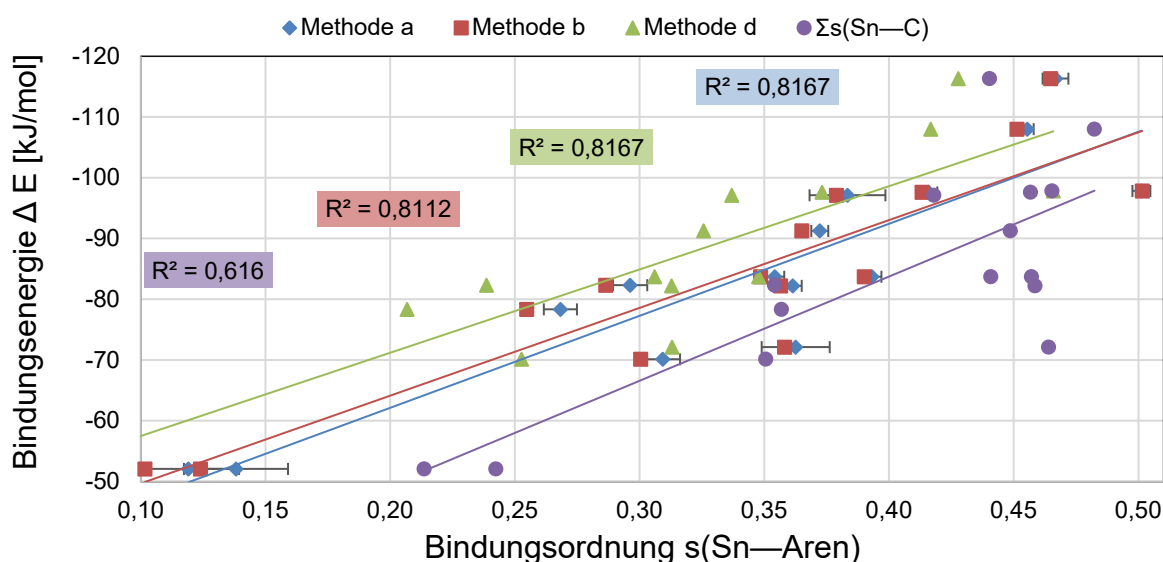


Abbildung 4-1: Vergleich der über SP-Berechnungen (MP2/def2-SVPD-Niveau der Theorie; BSSE-korrigiert) ermittelten Bindungsenergien der  $\pi$ -Arenkoordination mit den mittels der Parametersätze *a* (blau), *b* (rot) und *d* (grün) berechneten Bindungsordnungen der Sn—Aren-Bindungen sowie der über die Summe aller Sn—C-Kontakte berechneten Valenzen (violett) aller bekannter Verbindungen des

Typs  $[(C_6H_{6-n}(CH_3)_n)SnCl][AlCl_4]$ . Der Übersichtlichkeit halber sind die Standardunsicherheiten in Form von Fehlerbalken nur für die Werte des Parametersatzes  $a$  abgebildet.

Die mittels verschiedener Parametersätze berechneten Werte liegen in Komplexen mit höher substituierten Arenen näher beieinander. Das führt dazu, dass die verschiedenen Regressionsgeraden, die aus den berechneten Werten einzelner Parametersätze erstellt sind, in Abbildung 4-1 zu höheren Bindungsenergien zusammenlaufen. Die Standardunsicherheiten, die sich bei den Berechnungen der Bindungswerten aus den ermittelten Atomabständen fortpflanzen, erklären nicht die teils deutlichen Abweichungen von den Regressionsgeraden. Ein großer Teil der Strukturen, aus denen die Strukturdaten zur Berechnung der Bindungswerten entnommen worden sind, ist mit demselben Diffraktometer bei derselben Temperatur bestimmt worden. Daher können die Gerätespezifität sowie die Temperatur als maßgebliche Ursachen für die Abweichungen ausgeschlossen werden. Es ist zu vermuten, dass vor allem die Wechselwirkungen der Methylgruppen zu den äquatorial koordinierenden Chloratomen diese Abweichung von der erwarteter Bindungswert bewirken (Siehe HOMO und HOMO-5 in Abbildung 3-10). Diese sind, je nach Substitutionsmuster des koordinierenden Arenmoleküls, spezifisch für den  $\pi$ -Arenkomplex und unabhängig von der Art des Tetrachloridmetallations. Um den Einfluss der Wechselwirkungen zwischen Methylgruppen des koordinierenden Arens und den äquatorial koordinierenden Chloratomen auf die Abweichungen der erwarteten  $\pi$ -Aren-Bindungsordnungen zu bestätigen, ist jedoch eine genauere Betrachtung der Sn—Cl-Kontakte notwendig.

## 4.2. Sn—Cl<sub>äq</sub>···CH<sub>3</sub>-Wechselwirkungen

Die Sn—Aren-Bindungsordnungen sind indirekt über die Summe der Sn—Cl-Bindungsordnungen berechnet worden, wobei sich für die Sn—Cl-Abstände mit steigendem Methylierungsgrad ein Trend zu höheren Abständen des koordinierenden Arens abzeichnen sollte. Dieser Trend zeigt sich vor allen Dingen für die Sn—Cl-Abstände der axial koordinierenden Chloratome (Sn—Cl<sub>2</sub>-Abstände in Tabelle 4-3). In schon veröffentlichten Ergebnissen dieser Arbeit<sup>[56]</sup> ist die Korrelation der Stärken der Arenkoordination und der axialen Sn—Cl-Bindung bereits aufgegriffen worden. Dabei konnte der Effekt, den verschiedene SKAs ( $[AlCl_4]^-$  und  $[GaCl_4]^-$ ) auf die

Arenkoordination haben, über den Bindungspfad  $M\text{---Cl}_{\text{ax}}\text{---Sn}\text{---Lsqpl}_{\text{Aren}}$  ( $M = \text{Al, Ga}$ ) verdeutlicht werden. Eine Überlappung der bindenden  $\pi$ -MOs des koordinierenden Arens mit MOs der  $[\text{Sn}_2\text{Cl}_2][\text{MCl}_4]_2$ -Fragmente erfolgt in bester Weise mit den  $\pi$ -MOs des axial koordinierenden Chloratoms und dem Zinnatom. Aus dem  $\pi$ -Elektronensystem des Arens wird Elektronendichte in das antibindende  $\pi$ -MO der  $\text{Sn}\text{---Cl}_{\text{ax}}$ -Bindung übertragen (Siehe HOMO und HOMO-1 in Abbildung 3-10). Diese Elektronendichte-Verschiebung schwächt den  $\text{Sn}\text{---Cl}_{\text{ax}}$ -Kontakt proportional zur Stärke des  $\text{Sn}\text{---Aren}$ -Kontakts. Ein entsprechender Effekt zeigt sich auch bei den äquatorial koordinierenden Chloratomen. Jedoch schwankt die relative Stärke des Effekts innerhalb der Reihe koordinationsgleicher äquatorialer Chloratome aufgrund der wechselnden Anordnung zu benachbarten Methylgruppen: Die Stärke der  $\text{Sn}\text{---Cl}_{\text{äq}}$ -Bindungen kann durch Wechselwirkungen mit den Methylgruppen des Arenmoleküls variieren. Diese  $\text{Sn}\text{---Cl}_{\text{äq}}\cdots\text{CH}_3$ -Wechselwirkungen bedingen die unterschiedlichen Orientierungen der koordinierenden Arenmoleküle (im Hinblick auf die relative Position der Methylsubstituenten zu benachbarten Fragmenten) sowie die Abweichung der  $\text{Sn}\text{---Aren}$ -Bindungswinkel in signifikanter Weise.

Tabelle 4-3:  $\text{Sn}\text{---Cl}$ -Abstände in der ersten Koordinationssphäre der Zinnatome von Verbindungen des Typs  $[\{\text{C}_6\text{H}_{6-n}(\text{CH}_3)_n\}\text{SnCl}][\text{AlCl}_4]$ . Farbliche Markierung der Abstände von klein (grün) nach groß (rot) innerhalb der Spalte. Zuordnung der Atome wie folgt:  $\text{Cl1}_{\text{äq}}$  und  $\text{Cl1}^{\text{I}}_{\text{äq}}$  stehen für die primären  $\text{Sn}\text{---Cl}$ -Kontakte;  $\text{Cl2}_{\text{ax}}$ ,  $\text{Cl3}_{\text{äq}}$  und  $\text{Cl4}^{\text{II}}_{\text{äq}}$  stehen für die sekundären  $\text{Sn}\text{---Cl}$ -Kontakte ( $\text{ax} = \text{axial}$ ;  $\text{äq} = \text{äquatorial}$ ; Atombezeichnungen stimmen nicht an allen Stellen mit den Atombezeichnungen aus den Einkristallstrukturbestimmungen überein).

[ArenSnCl] [AlCl <sub>4</sub> ]	Sn—Cl-Abstände [Å]				
	Cl1 <sub>äq</sub>	Cl1 <sup>I</sup> <sub>äq</sub>	Cl2 <sub>ax</sub>	Cl3 <sub>äq</sub>	Cl4 <sup>II</sup> <sub>äq</sub>
Benzol	2,6203(5)	2,6519(5)	2,8251(6)	3,1567(6)	3,2917(7)
$\alpha$ -Toluol	2,6396(4)	2,6660(4)	2,8723(4)	3,1981(4)	3,3195(5)
$\beta$ -Toluol	2,6057(9)	2,6516(8)	2,840(1)	3,157(1)	3,414(1)
<i>o</i> -Xylol	2,6341(5)	2,6372(6)	2,866(2)	3,1747(6)	3,3664(7)
<i>m</i> -Xylol	2,6280(16)	2,6893(18)	2,9494(19)	3,180(2)	3,1860(18)
<i>p</i> -Xylol	2,616(3)	2,684(3)	2,921(3)	3,208(3)	3,214(4)
Hemellit <sub>1</sub>	2,6265(7)	2,6610(8)	3,0234(8)	3,1410(8)	3,1829(9)
Hemellit <sub>2</sub>	2,6446(7)	2,6701(8)	3,0050(9)	3,1599(9)	3,1749(9)
Pseudocumol	2,6117(9)	2,6783(9)	2,9761(10)	3,148(4)	3,2504(9)
Mesitylen	2,644(2)	2,656(2)	2,990(2)	3,205(2)	3,228(2)

Prehnitol	<b>5</b>	2,6318(6)	2,6423(6)	3,0342(7)	3,1722(7)	3,2435(8)
Isodurol	<b>6</b>	2,6323(5)	2,6783(5)	3,0679(6)	3,1433(6)	3,1995(6)
Durol		2,6585(8)	2,6640(8)	3,1260(8)	3,1461(9)	3,247(1)
PMB		2,6399(15)	2,6537(15)	3,0828(17)	3,2090(19)	3,2350(18)
HMB		2,6529(8)	2,6710(8)	3,0582(9)	3,3053(10)	3,1605(9)

Konkret soll dieser Zusammenhang an den Strukturdaten der Verbindungen **5** und **6** deutlich gemacht werden: In der Struktur von Verbindung **5** ist der Sn1—Cl1<sup>i</sup>-Abstand im Verhältnis zu den Sn1—Cl1<sup>i</sup>-Abständen homöotyper Strukturen der Reihe relativ kurz. Die Sn1—Cl3- und Sn1—Cl4<sup>ii</sup>-Abstände sind hingegen verhältnismäßig lang. In der Struktur von Verbindung **6** ist der Sn1—Cl1<sup>i</sup>-Abstand verhältnismäßig lang und die Sn1—Cl3- und Sn1—Cl4<sup>ii</sup>-Abstände verhältnismäßig kurz. Diese Beobachtung korreliert gut mit den Cl<sub>äq</sub>···CH<sub>3</sub>-Abständen, wie in Abbildung 4-2 dargestellt.

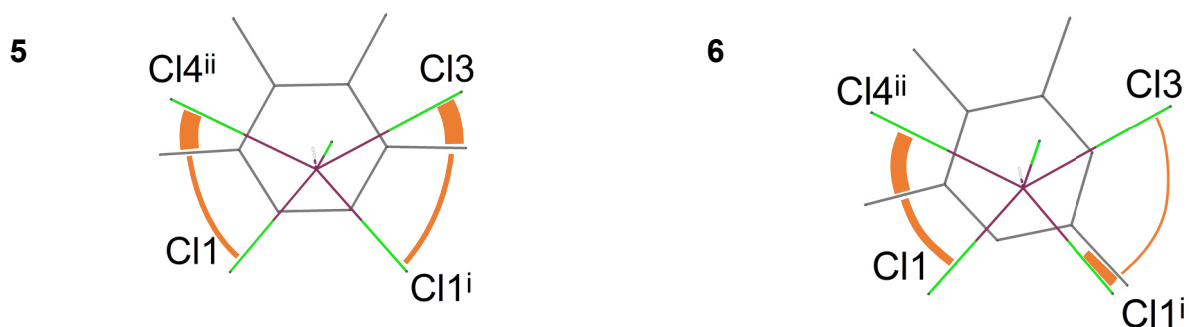


Abbildung 4-2: Orientierung der äquatorial koordinierenden Chloratome zu den Methylgruppen des axial koordinierenden Arens am Beispiel der Strukturen von Verbindung **5** (links) und **6** (rechts). Der Abstand zwischen Chloratom und nächster Methylgruppe ist durch gewichtete Kreisbögen (orange) verdeutlicht. Die Blickrichtung entspricht der Senkrechten zur besten Ebene des aromatischen Sechsrings des koordinierenden Arenmoleküls (grau). Symmetriecodierung: <sup>i</sup> 1-x, 1-y, 1-z; <sup>ii</sup> 1-x, 1-y, -z.

Neben Sn—Cl<sub>äq</sub>···CH<sub>3</sub>-Wechselwirkungen können die sterisch bedingten Spannungen innerhalb der verknüpfenden Tetrachloridometallat-Fragmente die Stärke der Sn—Cl<sub>äq</sub>-Bindungen beeinflussen. Die Tetraederstruktur dieser Fragmente wird durch verschiedene gerichtete Wechselwirkungen der Chloratome verzerrt. Die schwächer wechselwirkenden Chloratome beugen sich der Winkelverengung der stärker koordinierenden Chloratome im Tetraeder. Der resultierende größere Winkel wird von einem längeren Sn—Cl<sub>4<sup>ii</sup></sub>-Abstand begleitet. Dies ist am Beispiel von

$[\{1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\}\text{SnCl}][\text{GaCl}_4]$  für den im Vergleich zu homöotypen Verbindungen der Gruppe deutlich längeren Sn—Cl<sup>ii</sup>-Abstand in der Abbildung 4-3 gezeigt.

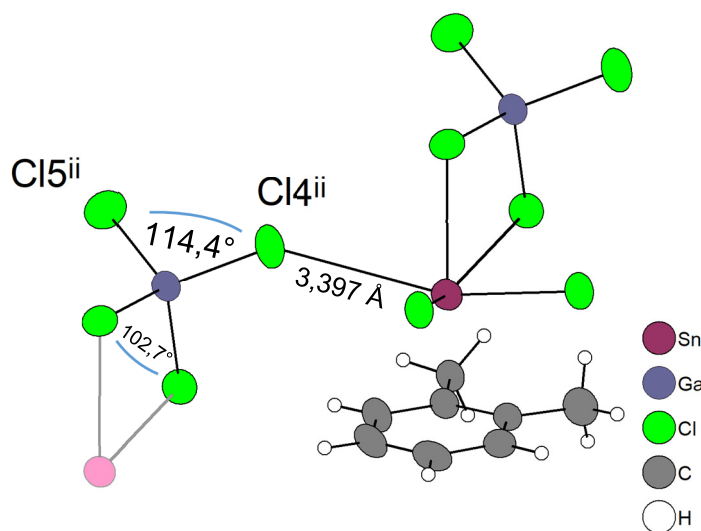


Abbildung 4-3: Ausschnitt aus der Einkristallstruktur der Verbindung  $[\{1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\}\text{SnCl}][\text{GaCl}_4]$ . Die Spannung im Tetrachloridogallat-Tetraeder ist mit dem Cl5—Ga1—Cl4-Winkel von  $114,4^\circ$  verhältnismäßig stark und ist begleitet von dem vergleichsweise großen Sn1—Cl4<sup>ii</sup>-Abstand von  $3,397 \text{ \AA}$ .

### 4.3. Verlust der Planarität des koordinierenden Arens

In Kapitel 3.2.3.1 konnte gezeigt werden, dass im Komplex Abweichungen zur in guter Näherung planaren Anordnung aller Kohlenstoffatome des Arens gefunden werden. Dies drückt sich in besonderer Weise in den  $\text{C}_{\text{Methyl}}\text{—C}_{\text{Ring}}\cdots\text{C}_{\text{Ring}}$ -Winkeln zweier im Arenring gegenüberliegender Kohlenstoffatome aus. Je nach Substitutionsmuster des koordinierenden Arens sind Winkel von  $179,8^\circ$  bis  $178,0^\circ$  zu erwarten. In Tabelle 4-4 werden für die  $\text{C}_{\text{Methyl}}\text{—C}_{\text{Ring}}\cdots\text{C}_{\text{Ring}}$ -Winkeln der Verbindungen des Typs  $[\{\text{C}_6\text{H}_{6-n}(\text{CH}_3)_n\}\text{SnCl}][\text{AlCl}_4]$  mit den entsprechenden berechneten Bindungsordnungen verglichen.



Tabelle 4-4:  $C_{\text{Methyl}}-C_{\text{Ring}}\cdots C_{\text{Ring}}$ -Winkel, definiert durch das endständige  $C_{\text{Methyl}}$ -Atom, aus Strukturen der Verbindungen des Typs  $[\{C_6H_{6-n}(CH_3)_n\}SnCl][AlCl_4]$  (siehe Anhang für den Typ  $[\{C_6H_{6-n}(CH_3)_n\}SnCl][GaCl_4]$ ). Zum Vergleich sind die mittels Parametersatz  $d$  indirekt und die direkt ermittelten Sn—Aren-Bindungsordnungen gelistet. Das Maß der Abweichung von der planaren Anordnung der Methyl-Kohlenstoffatome im Arenmolekül wird durch die Farbkodierung zum Ausdruck gebracht (rot: stark; grün: gering).

[(Aren)SnCl] [AlCl <sub>4</sub> ]	$\angle(C_{\text{Methyl}}-C_{\text{Ring}}\cdots C_{\text{Ring}})$							Bindungsordnungen	
	C7	C8	C9	C10	C11	C12	∅	$d$	$\Sigma s(\text{Sn}-\text{C})$
$\alpha$ -Toluol	179,7						179,7	0,33	0,34
$\beta$ -Toluol	178,6						178,6	0,22	0,35
<i>o</i> -Xylol	178,2	179,0					178,6	0,27	0,40
<i>m</i> -Xylol	178,5	178,4					178,4	0,35	0,45
<i>p</i> -Xylol	178,7	175,7					177,2	0,34	0,40
Hemellit <sub>1</sub>	176,8	177,8	178,2				177,6	0,34	0,45
Hemellit <sub>2</sub>	179,0	177,3	179,1				178,5	0,38	0,46
Pseudocumol	176,1	177,9	177,0				177,0	0,34	0,42
Mesitylen	178,7	178,3	177,4				178,1	0,38	0,44
Prehnitol	177,5	179,8	179,6	177,8			178,7	0,36	0,46
Isodurol	176,1	177,9	177,4	177,6			177,3	0,41	0,47
Durol	175,9	176,0	176,1	178,8			176,7	0,47	0,49
PMB	175,8	176,5	179,1	178,3	176,8		177,3	0,43	0,48
HMB	176,8	175,7	179,5	177,8	178,4	178,5	177,8	0,46	0,46

Die durchschnittliche Abweichung der  $C_{\text{Methyl}}-C_{\text{Ring}}\cdots C_{\text{Ring}}$ -Winkel von der linearen Anordnung mit  $180^\circ$  steigt tendenziell mit dem Methylierungsgrad des koordinierenden Arenmoleküls. Eine Korrelation zwischen Stärke der Arenbindung und Verlust der Planarität, die mit einer Elektronendonorfunktion der  $\pi$ -Orbitale des koordinierenden Arenmoleküls zu den bindenden und antibindenden  $\pi$ -MOs der  $Sn_2Cl_2^{2+}$ -Fragmente zu erklären wäre, ist jedoch aus den Zahlenwerten nicht abzulesen. Auch größere  $C_{\text{Ring}}-C_{\text{Ring}}$ -Abstände lassen sich in den koordinierenden Arenmolekülen im Vergleich zu den Abständen in isolierten Arenmoleküle nicht identifizieren. Bei stark  $\pi$ -gebundenen Arenmolekülen, zum Beispiel in Übergangsmetall-Arenkomplexen, wird eine entsprechende Bindungsverlängerung, verbunden mit der Deplanarisierung des Arenliganden, beobachtet.

Bei der genaueren Betrachtung der einzelnen  $C_{\text{Methyl}}-\text{C}_{\text{Ring}}\cdots\text{C}_{\text{Ring}}$ -Winkel zeigt sich auch hier die im vorigen Kapitel angesprochene  $\text{Cl}_{\text{aq}}\cdots\text{CH}_3$ -Wechselwirkung: Es sind starke Abweichungen von der Planarität des koordinierenden Arenmoleküls bei Methylgruppen zu beobachten, die einem äquatorial koordinierenden Chloratom nahe sind (siehe Abbildung 4-2). So ist bei der Struktur von  $[\{1,2,4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\}\text{SnCl}][\text{AlCl}_4]$  (**6**) die Nähe des  $\text{Cl}^{\text{i}}$ -Atoms zu der C7-Methylgruppe vermutlich die Ursache der starken Verzerrung mit einem Winkel von  $176,1^\circ$  weg vom Zinnatom. Auf den ersten Blick suggeriert die Neigung weg vom Chloratom einen abstoßenden Effekt. Die MO-Betrachtungen lassen aber einen Effekt der Stärkung der  $\sigma$ -MOs in den  $\text{C}_{\text{Ring}}-\text{CH}_3$ -Gruppen vermuten, die zu einer Veränderung der Winkel führen. Ob letztlich ein abstoßender oder bindender Effekt maßgeblich die Stärke und Richtung der Winkelverzerrung verursacht, ist unklar. Umgekehrt zeigt sich bei Methylgruppen, die kein Chloratom in der näheren Umgebung „sehen“, keine signifikante Auslenkung aus der Ebene des Arenmoleküls. So sind die Methylgruppen der Atome C8 und C9 in der Struktur von  $[\{1,2,3\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\}\text{SnCl}][\text{AlCl}_4]$  (**5**) mit  $179,8^\circ$  und  $179,6^\circ$  nahezu in der Ebene des Arenringes angeordnet.

#### 4.4. Säure-Base-Wechselwirkung – die $\text{Sn}^{\text{II}}$ - $\pi$ -Arenbindung

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, wird die  $\pi$ -Arenkoordination von Hauptgruppenmetallen auf eine Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung zurückgeführt. Dabei ist das koordinierte Metallatom die Lewis-Säure und das koordinierende Arenmolekül die Lewis-Base. Steigt die  $\pi$ -Donor-Fähigkeit mit der Basizität des koordinierenden Arenmoleküls, ist mit einer stärkeren Bindung zum Metallzentrum zu rechnen. Zur Überprüfung dieser These ist eine Gegenüberstellung von Bindungsstärke und Basizität des Arenmoleküls erforderlich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde bereits oft die nach Brown<sup>[113–115]</sup> berechnete empirische Bindungsordnung als Maß der  $\pi$ -Aren-Bindungsstärke herangezogen. Stellt man diese dem ersten Ionisationspotential (wird im Folgenden auch als IP abgekürzt) der Arene als Maß der Basizität gegenüber, ist für diese einfache Modellbetrachtung eine lineare Korrelation der Werte zu erwarten (siehe Abbildung 4-4). Die Regressionsgeraden der verschiedenen Parametersätze zur indirekten Bestimmung der Bindungsordnungen (Parametersatz *a*, *b* und *d*) unterscheiden sich hinsichtlich der Richtung, der Lage sowie der Güte der

Übereinstimmung (definiert durch das Bestimmtheitsmaß  $R^2$ ) nur gering. Die Geraden laufen zu höheren Bindungsordnungssummen zusammen, was bereits bei dem Vergleich in Kapitel 4.1 bei der Auftragung gegen die quantenchemisch berechneten Bindungsenergien aufgefallen ist.

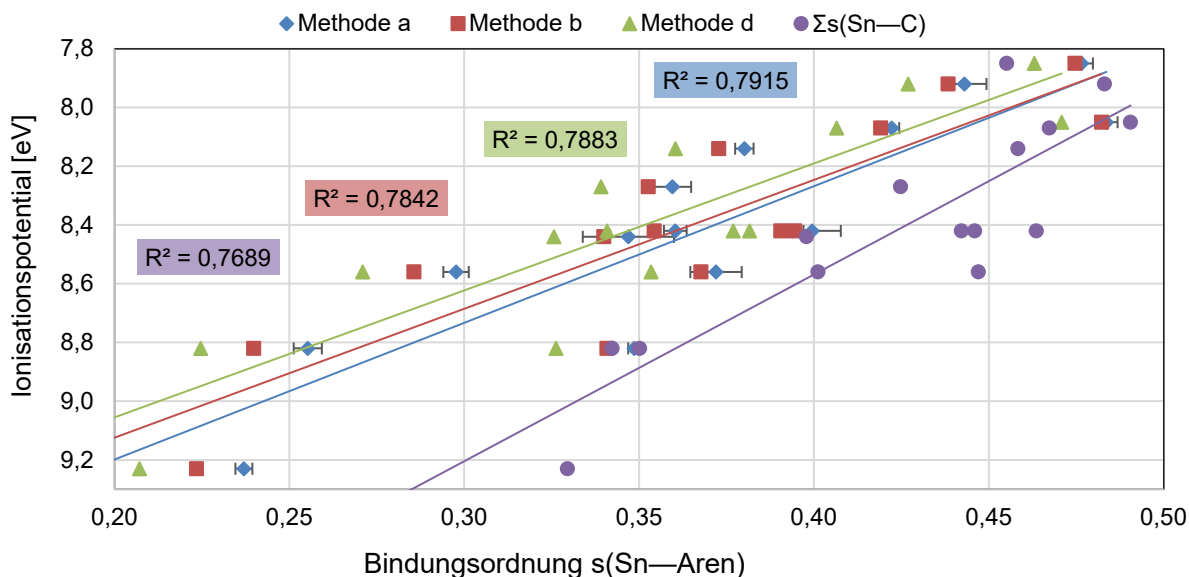


Abbildung 4-4: Auftragung berechneter Bindungsordnungen der Sn—Aren-Bindungen aus den Strukturdaten von Verbindungen des Typs  $[(C_6H_{6-n}(CH_3)_n)SnCl][AlCl_4]$  gegen die ersten Ionisationspotentiale<sup>[141]</sup> (in eV) der entsprechend koordinierenden Arenmoleküle. Standardunsicherheiten, die aus den Messungen resultieren, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit lediglich für die Werte von Parametersatz a dargestellt.

Die Regressionsgerade für die direkt aus den Sn—C<sub>Ring</sub>-Abständen ermittelten Sn—Aren-Bindungsordnungen unterscheidet sich deutlich von denen der indirekten Methoden. Während sich bei den indirekten Methoden die Unterschiede über Verschiebung der Wertegruppe als Ganzes ergeben, ist dies bei der direkten Methode nicht der Fall. Anhand von Relationen einzelner Wertepaare können die Unterschiede veranschaulicht werden: Für die indirekten Methoden ergeben sich aus den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strukturen der Verbindung  $[(C_6H_5CH_3)SnCl][AlCl_4]$  für die beiden koordinierenden Toluol-Moleküle Differenzen der Bindungsordnungen von durchschnittlich 0,10 Einheiten. Für die direkte Methode beträgt die Differenz lediglich 0,01 Einheiten. Ähnliches zeigt sich für die nicht kristallographisch unabhängigen koordinierenden Hemellitoll-Moleküle in der Struktur der Verbindung  $[\{1,2,3-C_6H_3(CH_3)_3\}SnCl][AlCl_4]$ : Die über indirekte Methoden berechneten Bindungsordnungen haben eine durchschnittliche Differenz von 0,04 Einheiten. Im Vergleich dazu ist die Differenz der

über die direkte Methode ermittelten Bindungsordnungssummen 0,02 Einheiten. Bei der Betrachtung der indirekt berechneten Bindungsordnungen der koordinierenden Xylol-Liganden in den Strukturen der Verbindungen  $[(Xylol)SnCl][AlCl_4]$  (mit *Xylol* = *o*-Xylol, *m*-Xylol, *p*-Xylol) ergibt sich folgende Reihung: *o*-Xylol < *p*-Xylol < *m*-Xylol. Die Reihung der Werte der direkten Methode ist: *p*-Xylol  $\approx$  *o*-Xylol < *m*-Xylol.

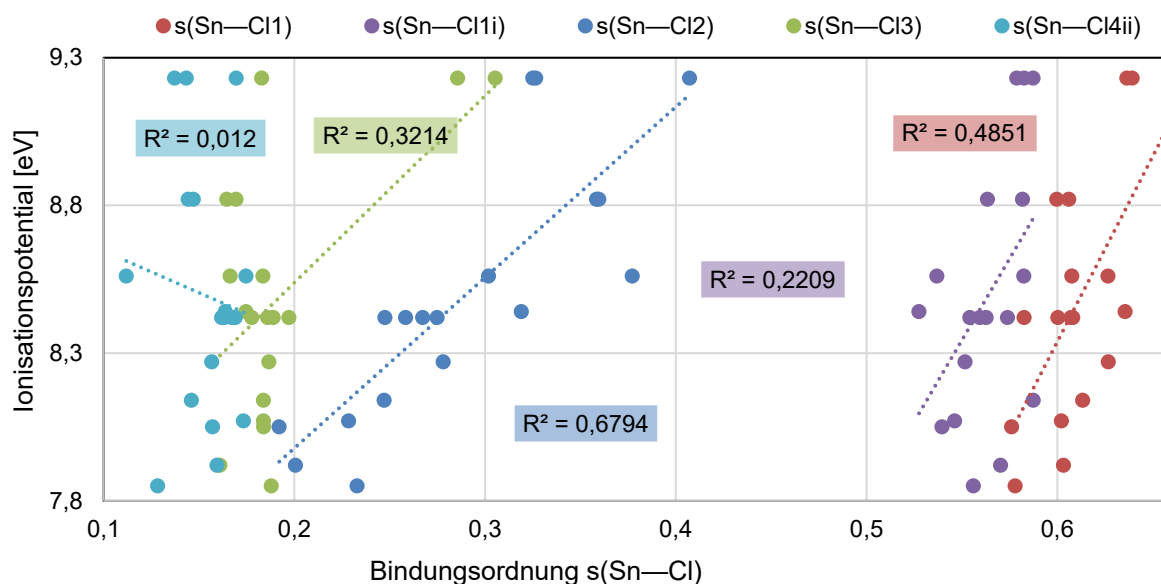


Abbildung 4-5: Auftragung ausgewählter, mittels Parametersatz  $a$  berechneter, Sn—Cl-Bindungsordnungen aus den Strukturen der Verbindungen des Typs  $[(C_6H_{6-n}(CH_3)_n)SnCl][AlCl_4]$  gegen die Ionisationspotentiale<sup>[141]</sup> (in eV) der koordinierenden Arenmoleküle. Fehlerbalken der Bindungsordnungen sind aufgrund der geringen Relevanz der Standardunsicherheiten (max.  $\pm 0,8\%$ ) nicht abgebildet.

Die Ergebnisse der direkten Bindungsordnungsberechnungen unterscheiden sich nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ von denen der indirekten Methoden. Die Vermutung liegt nahe, dass die Sn—Cl<sub>äq</sub>···C<sub>Methyl</sub>-Wechselwirkung, die sich stärker auf die über indirekten Methoden ermittelten Bindungsordnungssummen auswirkt, diese Unterschiede zwischen direkter und indirekter Methode bedingt. Zur Untersuchung dieser These werden die Bindungsordnungen der einzelnen Sn—Cl-Kontakte gegen die Ionisationspotentiale der koordinierenden Arenmoleküle in Abbildung 4-5 aufgetragen. Die zu erwartende linear ansteigende Korrelation zwischen der Bindungsordnung  $s(Sn-Cl)$  und dem IP des koordinierenden Arens kann in guter Weise nur für den axialen Sn—Cl<sub>2</sub>-Kontakt bestätigt werden. Die Bindungsordnungen für die Bindungen zwischen Zinnatom und äquatorialen Chloratomen zeigen nur geringe bis keine oder, im Falle der Sn—Cl<sub>4<sup>ii</sup></sub>-Kontakte, negative Korrelationen zu den

IPs der koordinierenden Arenmoleküle (Beurteilung anhand der Bestimmtheitsmaße aus Abbildung 4-5). Das entspricht den Erkenntnissen aus Kapitel 4.2, die die Bedeutung der axialen Bindungslinie für die Bewertung der Arenkoordination dieses Verbindungstyps herausstellen.

Die Unterschiede der einzelnen Werte eines Wertepaares bei der Anwendung der indirekten bzw. der direkten Methode, die oben bereits an einigen Beispielen gezeigt wurden ( $\alpha$ -/ $\beta$ -Toluol-Komplex, Xylol-Komplexe sowie der Hemellitol-Komplex mit den zwei kristallographisch unabhängigen koordinierenden Arenmolekülen), können auf Basis der bislang entwickelten Modellvorstellungen noch nicht erklärt werden. Die Abstände der Methylgruppen der koordinierenden Arene zu den äquatorial koordinierenden Chloratomen variieren innerhalb der betrachteten Wertepaare nicht signifikant. Über den Effekt der Sn—Cl<sub>äq</sub>···C<sub>Methyl</sub>-Wechselwirkung sind die Unterschiede zwischen direkter und indirekter Methode also nicht zu erklären.

Die Korrelation von  $\pi$ -Aren-Bindungsstärke und Basizität des Arens ist bevorzugt indirekt über die Sn—Cl<sub>ax</sub>-Bindungsordnung und das IP<sub>Aren</sub> zu beschreiben. Unter Einbeziehung der äquatorialen Sn—Cl-Kontakte wird diese reduzierte Betrachtung von Basizität zu Bindungsstärke durch die Sn—Cl<sub>äq</sub>···C<sub>Methyl</sub>-Wechselwirkungen wenig, aber signifikant beeinflusst. Die direkte Methode der Ermittlung der Bindungsstärke über die Sn—C<sub>Ring</sub>-Bindungsordnungssumme kann ebenfalls als funktionierendes, wenn auch qualitativ etwas weniger leistungsfähiges Verfahren zur Beschreibung der Korrelation genutzt werden. Die Ursachen für den Nachteil der direkten Methode konnten mit den beschriebenen einfachen Ansätzen noch nicht vollständig aufgeklärt werden.

Die lineare Korrelation der  $\pi$ -Aren-Bindungsordnung von der Basizität des koordinierenden Arens konnte für alle untersuchten Methoden zur Berechnung der Bindungsordnungen bestätigt werden. Die Abweichungen innerhalb der Reihen sind signifikant, aber gering. Im Rahmen dieser Arbeit konnten einige Ursachen für diese Abweichungen aufgezeigt werden. Eine Einflussgröße ist das Maß der Homöotypie, wie die Änderung des Verkettungstyps bei steigendem Methylierungsgrad oder die Erhöhung der Varianz der Bindungsordnungswerte bei Asymmetrie im Dimer. Eine weitere Einflussgröße ist die Tertiärstruktur, die sich im geringen Umfang auf die

primäre Koordination auswirkt. In den letzten Kapiteln konnte zusätzlich aufgezeigt werden, dass eine reine Zentralatom zentrierte Betrachtung den Bindungsverhältnissen in diesen Komplexen nicht gerecht wird. Alle diese Einflüsse summieren sich zu Unterschieden, die an keiner Stelle größer als 0,05 Bindungsordnungen sind. Damit kann das empirische Verfahren zur Berechnung von  $\pi$ -Aren-Bindungsstärken über die Bindungsordnungssummen der Zentralatome als leistungsfähiges Instrument zur Untersuchung von Hauptgruppenmetall- $\pi$ -Arenkomplexen betrachtet werden. Als empirisches Verfahren steht es den theoretisch berechneten Bindungsstärken in nichts nach. Insbesondere, da theoretische Rechnungen den Gesamtverband nicht mit zufriedenstellender Genauigkeit beschreiben können.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit der eingesetzten Edukte und der erhaltenen Produkte, werden alle Umsetzungen, Folgepräparationen und nahezu alle Aufreinigungen unter Schutzgasatmosphäre (Argon 5.0) durchgeführt. Die Umsetzungen erfolgen an einer Schlenk-Linie in sekurierten Glasapparaturen unter der Verwendung von PTFE-O-Ringen und PTFE-Ventilhähnen (J. Young, hochvakuumfähig und fettfrei). Die Glasgeräte werden zuvor sorgfältig gereinigt, mit Aceton (technisch) gespült und bei 70-80 °C im Trockenschrank bis zur Verwendung gelagert. Alle festen Edukte sowie die im Vakuum getrockneten Produkte werden unter Schutzgasatmosphäre in einer Inertgasbox des Typs LABstar der Firma MBraun gelagert, gewogen und für alle Analysen präpariert. Die für die Synthesen notwendigen flüssigen Substanzen werden in Schlenkkolben auf Molekularsieb (3-4 Å) unter Inertgasatmosphäre gelagert und mittels vorgetrockneter und mit Schutzgas gespülter Einwegspritzen in die Reaktionsgefäße überführt. Die bei den Synthesen erhaltenen Kristalle konnten im Hochvakuum (Öldrehschieberpumpe, max.  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar) von anhaftendem Lösungsmittel befreit werden. Anders als bei vergleichbaren Verbindungen dieser Klasse<sup>[57]</sup>, haben sich bei der Trocknung im Hochvakuum keine Zersetzungerscheinungen gezeigt.

### 5.2. Verwendete Edukte und Lösemittel

Chemikalie	Hersteller / Herkunft	Reinheit
Aluminiumchlorid	Sigma-Aldrich	99,99 %
Galliumchlorid	Sigma-Aldrich	99,999 %
Zinn(II)-chlorid	Fisher	> 98 %
Hemellitol	Sigma-Aldrich	90 %
Pseudocumol	Sigma-Aldrich	98 %
Mesitylen	Sigma-Aldrich	98 %

Prehnitol	Alfa Aesar	95 %
Isodurool	TCI	> 70 %
Chlorbenzol	Sigma-Aldrich	99 %
Fluorbenzol	Fluka	> 99,5 %
Aluminiumgrieß	Riedel de Haën	> 97 %
Aluminiumoxid (Alumina B)	ICN	Super I
Molekularsieb (3 Å / 4 Å)	AppliChem	-

### 5.2.1. Aufreinigungs- und Trocknungsmethoden

**Aluminiumchlorid** wird entsprechend einer modifizierten Variante der Vorschrift nach Eley & Watts<sup>[24]</sup> aufbereitet. Dazu wird das Aluminiumchlorid in einer sekurierten Sublimationsglocke mit Aluminiumgrieß in einem 1:1-Verhältnis (bezogen auf die Schichthöhe) überschichtet und in einem statischen Vakuum bei ca. 180 °C erhitzt. Nach 6 h hat sich weißer Feststoff an dem Kühlelement abgeschieden, der in der Inertgasbox umgefüllt und gelagert wird.

**Zinn(II)-chlorid** wird entsprechend der Vorschrift nach H. Stephen<sup>[143]</sup> mit Essigsäureanhydrid getrocknet. Die beiden Substanzen werden äquimolar miteinander versetzt und 2 h gerührt. Der Feststoff wird von der Lösung durch Abnutschen getrennt und mehrfach mit trockenem Diethylether gewaschen. Anschließend wird der weiße Feststoff im Hochvakuum bei 150 °C für 90 min getrocknet und in der Inertgasbox zur weiteren Verwendung gelagert.

**Hemellitol** (ca. 30 mL) wird über eine Aluminiumoxid-Säule aufgereinigt. Eine Säule mit etwa 0,7 cm Innendurchmesser wird auf eine Füllhöhe von ca. 4 cm mit Alumina B befüllt. Das Hemellitol wird mittels Druckluft innerhalb weniger Minuten durch die Säule gebracht und in einem mit Schutzgas gefüllten Schlenkkolben über Molekularsieb 4 Å aufgefangen. Dabei fallen gelbliche Verfärbungen des Aluminiumoxids auf.

**Pseudocumol** wird mittels Aluminiumchlorid desensibilisiert. Das neutral gewaschene und mit Calciumchlorid vorgetrocknete Aren wird zusätzlich unter Schutzgasatmosphäre über Calciumhydrid refluxiert und auf Molekularsieb 4 Å destilliert.



**Mesitylen** wird analog zu Pseudocumol behandelt und unter Schutzgas auf Molekularsieb 4 Å gelagert.

**Prehnitol** wird verdünnt in Chlorbenzol (0,75 mL in ca. 20 mL bzw. 0,5 mmol Prehnitol auf 2 mL Lösung) über eine Aluminiumoxid-Säule aufbereitet. Prehnitol steht nur in geringen Mengen (ca. 5 mL) zur Verfügung. Für das Volumen der Säule sind jedoch größere Mengen notwendig. Die Verwendung von Chlorbenzol als Lösemittel ermöglicht die Aufreinigung über die mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefüllte Säule. Eine Säule mit einem Innendurchmesser von etwa 0,7 cm wird auf eine Höhe von 6 cm mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gepackt und das Prehnitol-Chlorbenzol-Gemisch wird innerhalb weniger Minuten durch die Säule geführt. Das Gemisch wird für 2 h unter Schutzgasatmosphäre über Calciumhydrid refluxiert und anschließend über ein statisches Vakuum in einen Schlenkkolben über Molekularsieb 4 Å umkondensiert.

**Isodurool** wird verdünnt in Chlorbenzol (1 mL in ca. 20 mL) analog zu Prehnitol behandelt. Das aufbereitete Gemisch wird unter Schutzgas auf Molekularsieb 4 Å gelagert.

**Chlorbenzol** sowie **Fluorbenzol** werden unter Schutzgas über Calciumhydrid refluxiert und auf Molekularsieb 3 Å destilliert.

**Aluminiumgrieß** wird für mehrere Stunden im Hochvakuum bei 200 °C getrocknet und zur weiteren Verwendung in der Inertgasbox gelagert.

**Aluminiumoxid** wird im Hochvakuum für die Lagerung und Verarbeitung in der Inertgasbox entgast. Dabei wird über 3 h der mit Alumina B gefüllte Kolben wiederholt mit einem Heißluftfön im Vakuum ausgeheizt und mit Argon geflutet.

**Molekularsieb** (3 Å / 4 Å) wird für mehrere Stunden im Hochvakuum (Öldiffusionspumpe; 330 °C) getrocknet und zur weiteren Verwendung in der Inertgasbox gelagert.

## 5.3. Analytische Methoden

### 5.3.1. Einkristallstrukturbestimmung

Die Kristalle werden unter einem Polarisationsmikroskop im Schutze eines Stickstoffgekühlten, perfluorierten Öls für die Analyse ausgewählt. Dabei wird ggf. die bei der Überführung der Kristalle in das Öl entstehenden oberflächliche Pulverschicht (Hydrolyse-Produkte) vorsichtig entfernt. Aufgenommen mit einem auf dem Goniometerkopf montierten Glasfaden, wird der gewählte Kristall in den Kaltgasstrom der Kühlanlage (Desktop Cooler der Firma Oxford Cryosystems) des zweikreisigen Röntgendiffraktometer (IPDS 2T der Firma STOE & Cie GmbH; MoK $\alpha$ -Strahlung; Image-Plate, Europium-dotiertes BaFCl) gesetzt. Nach einigen Testaufnahmen wird die Belichtungszeit entsprechend der detektierten Intensitäten angepasst. Für diese Prozesse der Datenverarbeitung wird das Programm X-Area<sup>[144]</sup> genutzt.

Die Datensätze werden einer Absorptionskorrektur unterzogen. Dazu wird die semiempirische Multi-Scan-Methode MULABS<sup>[145]</sup> des Programms PLATON<sup>[146]</sup> genutzt. Die Strukturlösung erfolgt durch Direkte Methoden. Zur Strukturverfeinerung werden die Atompositionen der Nicht-Wasserstoffatome mittels Differenz-Fouriersynthese entsprechend der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zunächst isotrop und anschließend anisotrop optimiert. Sowohl die Strukturlösung als auch die -verfeinerung erfolgt mit dem in die Programmoberfläche ShelXle<sup>[147]</sup> integrierten Programmpaket SHELX-2016<sup>[148]</sup>. Wasserstoffatome werden über die Befehle AFIX 43 (C<sub>Aryl</sub>—H) bzw. AFIX 137 (C<sub>Methyl</sub>—H) generiert. Allgemeine Mess- und Verfeinerungsdaten der Einkristallstrukturanalysen sind in Kapitel 5.4 zu finden. Weitere Daten, wie Atompositionen und Auslenkungsparameter, sind dem Anhang zu entnehmen.

Die in dieser Arbeit gezeigten Strukturabbildungen sind mit dem Programm Diamond<sup>[149]</sup> erstellt worden. Ellipsoide Atomdarstellungen sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 % erzeugt worden. Bei speziell perspektivischen Abbildungen (Bspw. die Projektion senkrecht zur Arenebene) sind die Blickrichtungen in dem Programm Mercury<sup>[150]</sup> des CSD-Programmpakets<sup>[151]</sup> ermittelt worden.

Die Berechnung und Darstellung der Hirshfeld-Oberflächen erfolgt mit dem Programm CrystalExplorer<sup>[152]</sup>.

*Die Einkristallstrukturbestimmungen sind in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. G. Reiß und Frau E. Hammes durchgeführt worden.*

### **5.3.2. Röntgenpulverdiffraktometrie**

Die Proben werden in der Inertgasbox sorgfältig gemörsert und in Markröhrchen mit einem Durchmesser von 0,3 mm abgefüllt. Zuvor mit Hämatokrit-Versiegelungswachs verschlossen, werden die Markröhrchen ausgeschleust und umgehend unterhalb des Verschluss mit einem Feuerzeug abgeschmolzen. Zusätzlich wird die Abschmelzstelle mit schnell trocknendem Nagellack überzogen. Die Messung der Proben erfolgen an einem Pulverdiffraktometer des Typs STADI P der Firma STOE & Cie GmbH. Das Gerät wird mit einem Ge(111)-Monochromator für die ausgehende  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung betrieben und arbeitet im Transmissionsmodus mit Debye-Scherer-Geometrie. Als Detektor dient ein positionsempfindlicher Szintillationszähler.

Als Programm für die Datenverarbeitung der Messdaten wird WinXPOW<sup>[153]</sup> genutzt. Die in Kapitel 5.4.2 diskutierten Rietveld-Verfeinerungen werden mit dem Programm expo2014<sup>[154]</sup> durchgeführt. Hierbei werden sowohl die Ausgangsstruktur als auch das gemessene Spektrum angepasst. Die Gitterparameter werden mittels LeBail-Fits<sup>[155]</sup> und der Peakform-Modellierung Pearson VII<sup>[156]</sup> verfeinert.

*Die Aufnahmen der Röntgenpulverdiffraktogramme erfolgten in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. L. Küppers und Herrn Dr. G. Kreiner.*

### **5.3.3. Raman-Spektroskopie**

Die Probenvorbereitung erfolgt in einer Inertgasbox. Die Proben werden homogenisiert und in ein Röhrchen abgefüllt, welches mit Hämatokrit-Versiegelungswachs verschlossen wird. Die Röhrchen werden in einem einseitig verschlossenen Rohr mit Schliff unter Schutzgas außerhalb der Box gelagert, bis die Messung erfolgen kann. Alle Messungen werden an einem FT-Raman-Spektrometer des Typs MultiRam der Firma Bruker durchgeführt. Ein Nd:YAG Laser (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-

Granat-Kristall) mit einer Wellenlänge von 1064 nm und einer maximalen Leistung von 500 mW dient als Strahlungsquelle. Ein RockSolid™-Interferometer mit goldbeschichteter Optik sowie ein ungekühlter Indium-Gallium-Arsenid-Detektor ermöglichen die Detektion über den Spektralbereich von 70 bis 3500 cm<sup>-1</sup> (Stokes). Alle Raman-Spektren dieser Arbeit sind mit einer Auflösung von 2 cm<sup>-1</sup> aufgenommen worden. Raman-Spektren der anorganischen Edukte konnten nicht aufgenommen werden, da die Substanzen bei der Wellenlänge der gewählten Strahlungsquelle stark fluoreszieren.

*Die Raman-Analysen sind in Zusammenarbeit mit Frau E. Hammes durchgeführt worden.*

#### **5.3.4. Schmelzpunktbestimmung**

Die Präparation der Proben zur Schmelzpunktbestimmung erfolgt entsprechend der Probenpräparation für die Raman-Analysen (siehe Kapitel 5.3.3). Die Analysen erfolgen mit einem MP90 Schmelzpunktsystem der Firma Mettler Toledo. Die Schmelzpunkte werden anhand von Durchlichterkennung mit einem Schwellenwert von 15 % und einer Genauigkeit von  $\pm 0,2$  °C bestimmt. Die Schmelzpunkte sind durch optische Prüfung der Videoaufnahmen bestätigt worden. Die Parameter der üblichen Messstrategie sind wie folgt: Starttemperatur von 100 °C, Heizrate von 10 °C/min und eine Endtemperatur von 200 °C. Bei den gemessenen Verbindungen erfolgte der Schmelzvorgang unter Zersetzung. Alle Schmelzen sind intensiv rot. Die Farbe deutet auf Zersetzungserscheinungen der Arene durch Reaktion mit den Metallchloriden hin. Das Gemisch bleibt auch nach Abkühlen auf Raumtemperatur flüssig. Die erhaltenen Schmelztemperaturen (unter Zersetzung) sind für die unterschiedlichen Substanzen in den entsprechenden Unterkapiteln von Kapitel 5.4 gelistet.

#### **5.3.5. Elementaranalyse / CHNS-Analyse**

Die Probenpräparation erfolgt in einer Inertgasbox. Die zuvor homogenisierten Substanzen werden in drei bis vier tarierten Zinntiegeln abgefüllt, welche kaltverschweißt in mit Argon befüllten Schraubdeckelgläsern (mit PTFE-Inlet) bis zur Analyse gelagert werden. Bei jeder Messreihe werden zusätzlich einige mit Argon

befüllte Leertiegel gemessen, damit das Messergebnis um das eingeschlossene Argon korrigiert werden kann. Die befüllten Tiegel werden rückgewogen und in den Probenhalter eingesetzt. Gemessen wird an einem CHNS-Analysegerät vario MICRO cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH. Die Proben werden unter Sauerstoffatmosphäre an einer Wolfram(VI)oxid-Katalysatorschicht verbrannt. Die entstehenden Verbrennungsgase werden mittels Helium-Trägergas gaschromatographisch aufgetrennt und die unterschiedlichen Gase werden durch ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor quantifiziert. Durch Integration der detektierten Signale werden anhand der Einwaagen die Verhältnisse der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff in den Proben bestimmt. Die Diskussion der gemittelten Messwerte erfolgt in Kapitel 3.2.2. Sämtliche Messwerte sind in den entsprechenden Unterkapiteln des Kapitels 5.4 zu finden.

*Die Elementaranalysen sind in Zusammenarbeit mit Herrn P. Roloff und Herrn T. Herrmann durchgeführt worden.*

### **5.3.6. Quantenchemische Rechnung**

Anfänglich durchgeführte quantenchemische Rechnungen erfolgten mit dem Programm Gaussian 09<sup>[157]</sup> auf dem persönlichen Computer. Aufgrund höherer Leistungsanforderungen der darauffolgenden Rechnungen sind alle weiteren Rechnungen auf dem HPC-Cluster Ivybridge des „Zentrums für Informations- und Medientechnologie“ der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf erfolgt. Mit dem Wechsel auf die Hardware des HPCs erfolgte auch ein Wechsel des Programms zu Gaussian 16.<sup>[158]</sup> Bereits mit Gaussian 09 durchgeführte Rechnungen sind zur besseren Vergleichbarkeit unter Gaussian 16 wiederholt worden. Zur Erstellung der Eingabedateien und für die Auswertungen der Ausgabedateien sind die Programme GaussView 5<sup>[159]</sup> sowie Avogadro 1.2<sup>[160]</sup> genutzt worden. Bei Geometrieoptimierungen (siehe Kapitel 3.2.3.1) ist die Überprüfung des Minimumcharakters auf den jeweiligen Energiehyperflächen durch Frequenzanalysen (Abwesenheit imaginärer Frequenzen) erfolgt. Die Wahl der Methode-Basissatz-Kombination MP2<sup>[161–165]</sup>/def2-SVPD<sup>[166–170]</sup> hat sich durch Testrechnungen isolierten SnCl<sub>2</sub>-Molekülen<sup>[116]</sup> ergeben. Das gewählte Niveau der Theorie kann mit einem vertretbaren Rechenaufwand und einer guten Qualität für das Beispielsystem überzeugen. Davon abweichend gewählte Methoden

und Basissätze<sup>[171]</sup> sind an entsprechenden Stellen dokumentiert. Der für die Berechnung der Schwingungsspektren gewählte Skalierungsfaktor musste aufgrund fehlender Literaturdaten individuell ermittelt werden. Die Berechnung erfolgte entsprechend der CCCBDB<sup>[136]</sup> über die Summe der kleinsten Fehlerquadrate aller zuweisbarer Linien von berechneten und gemessenen Raman-Spektren der zwölf Methylbenzole und Benzol.

## 5.4. Synthese und Charakterisierung

Die Synthesen der  $\pi$ -Aren-Koordinationsverbindungen **4-11** erfolgen über eine einheitliche Syntheseroute mit geringen Anpassungen bei den Reaktionsbedingungen und den Einwaagen. Die Synthese wird im Folgenden in allgemeiner Weise beschrieben. Individuelle Anpassungen der Synthesevorschrift sowie die spezifischen Einwaagen für die verschiedenen Substanzen sind in den entsprechenden Unterkapiteln dokumentiert.

Ein Gemisch aus den gewählten Aren,  $MCl_3$  ( $M = Al, Ga$ ) und  $SnCl_2$  mit einem ungefähren Stoffmengenverhältnis von 1:1:1 werden in einem einseitigen verschlossenen Glasrohr mit Schliff eingewogen. Auch eine Synthese ausgehend von einem Gemisch des gewählten Arens und  $[SnCl][MCl_4]$  in einem Verhältnis von 1:1 ist in manchen Fällen erfolgt. Beide Methoden führen zum selben Ergebnis. Das Aren wird teilweise auch im Überschuss zugegeben, um die Löslichkeit der anorganischen Komponenten zu verbessern. Die festen, anorganischen Bestandteile werden in einer Inertgasbox eingewogen. Das Reaktionsgefäß wird an eine Schlenk-Linie gesetzt und die flüssigen Arene werden im Schutzgasgegenstrom mit einer Spritze zu dem Gemenge gegeben. Auf gleiche Weise wird das als Lösungsmittel fungierende Chlorbenzol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren auf die Zieltemperatur von üblicherweise 60 °C erhitzt. Die Zieltemperatur wird für 20-30 min gehalten. Die Lösungen weisen, je nach Reinheit der verwendeten Arene und der Sorgfalt bei der Synthese, verschieden starke Gelbfärbungen auf. Durch das Erwärmen der Lösungen wird diese Färbung schwächer. Das Ölbad wird nach dem Erwärmen entfernt und das Reaktionsgefäß zügig an ein sekuriertes Winkelrohr zum Dekantieren der Lösung im Schutzgasgegenstrom überführt. Die Glasapparatur sowie

das Reaktionsgemisch werden dabei mit einem Heißluftfön auf Temperatur gehalten, um ein vorzeitiges Kristallisieren der Substanzen zu verhindern. Unter die dekantierte Lösung wird das noch warme Ölbad gesetzt und die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Der ursprüngliche Farbton kehrt dabei zurück. Im abgekühlten Zustand wird das Gefäß im Schutzgasgegenstrom von der Linie genommen und dicht verschlossen bei Raumtemperatur gelagert. Über den Zeitraum von wenigen Stunden bis einigen Tagen kristallisieren die Verbindungen **4-11** aus. Die farblosen Kristalle werden durch Dekantieren von der Lösung getrennt, mehrfach mit Chlorbenzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeuten liegen bei 20-50 %.

#### **5.4.1. Darstellung von Chloridozinn(II)-tetrachloridoaluminat (1)**

Ansatzgrößen:

- SnCl<sub>2</sub>                    540 mg (2,8 mmol)
- AlCl<sub>3</sub>                     660 mL (5,0 mmol)
- Chlorbenzol             20 mL

In einer Inertgasbox wird Zinn(II)-chlorid und Aluminiumchlorid in einem Schlenkkolben eingewogen. Bei den Synthesen stellt die schlechte Löslichkeit von SnCl<sub>2</sub> in Chlorbenzol ein Problem dar. Die bei der Umsetzung entstehenden Produkte weisen eine bessere Löslichkeit auf und durch einen Überschuss an AlCl<sub>3</sub> wird das Reaktionsgleichgewicht zur Produkt-Seite verschoben. Im Schutzgasgegenstrom wird das Chlorbenzol mit einer Spritze zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Die hellgelbe Dispersion wird für 30 min unter Rühren zum Sieden (ca. 135 °C) erhitzt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag am Boden sowie in dem Kontaktbereich der Lösemitteloberfläche und der Glaswand des Schlenkkolbens. Mögliche Neben- oder Zersetzungsprodukte sowie Edukte, die in dem farblosen Feststoff vorliegen können, wirken sich auf die weiteren Umsetzungen mit den Arenen zu den Zielverbindungen **4-7** nicht weiter aus. Aus diesem Grund wird auf eine Abtrennung der Lösung durch Dekantieren verzichtet. Die Dispersion wird langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei bilden sich farblose, nadelförmige Kristalle aus, die durch Dekantieren von der

Lösung getrennt werden. Der Rückstand wird mit 5 mL Chlorbenzol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

#### **5.4.2. Darstellung und Charakterisierung von Chloridozinn(II)-tetrachloridogallat (2) und Zinn(II)-bis(tetrachloridogallat) (3)**

Ansatzgrößen:

- SnCl<sub>2</sub>                      700 mg (3,7 mmol)
- GaCl<sub>3</sub>                        750 mL (4,3 mmol)
- Chlorbenzol                15 mL + 10 mL

In einer Inertgasbox wird Zinn(II)-chlorid und Gallium(III)-chlorid in einem Schlenkkolben eingewogen. Analog zu der Synthese von **1** wird die schlechte Löslichkeit des Zinn(II)-chlorids in Chlorbenzol durch einen Überschuss an Galliumchlorid kompensiert. Im Schutzgasgegenstrom werden 15 mL Chlorbenzol mit einer Spritze zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Die hellgelbe Dispersion wird für 30 min unter Rühren zum Sieden (ca. 135 °C) erhitzt. Die Edukte lösen sich nur mäßig in dem Lösungsmittel, weshalb weitere 10 mL Chlorbenzol zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben werden. Nach erneutem Rühren der Dispersion unter Siedehitze für 10 min sind die Salze nahezu vollständig gelöst. Die heiße Lösung wird dekantiert und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei bilden sich farblose, nadelförmige Kristalle von Verbindung **2** aus. Die Mutterlösung wird dekantiert und unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt. Über einige Tage bilden sich aus der Mutterlösung dunkle, dicktafelige Kristalle der Verbindung **3** neben farblosen, nadelförmigen Kristallen der Verbindung **2**. Die Kristalle werden mit 5 mL Chlorbenzol gewaschen, im Vakuum getrocknet und in der Inertgasbox per Hand sortiert.

#### ***Röntgenpulverdiffraktometrie***

Das Diffraktogramm der Verbindung **3** ist im Rahmen der Bachelor-Arbeit von Herrn P. Ferber<sup>[14]</sup> entstanden, ohne dass eine erfolgreiche Auswertung des Diffraktogramms erfolgte. Die gemessenen Diffraktogramme der Feststoffe von Verbindungen **2** und **3** sind mittels Riedfeld-Verfeinerung den Strukturmodellen aus der Arbeit von Herrn S. Schloots<sup>[102]</sup> angeglichen worden. In beiden Diffraktogrammen sind zusätzliche



Signale zu erkennen, die den jeweiligen Verbindungen **2** und **3** nicht zugeordnet werden können. Dabei handelt es sich um Verunreinigungen durch das als Edukt eingesetzte  $\text{SnCl}_2$ .<sup>[117]</sup>

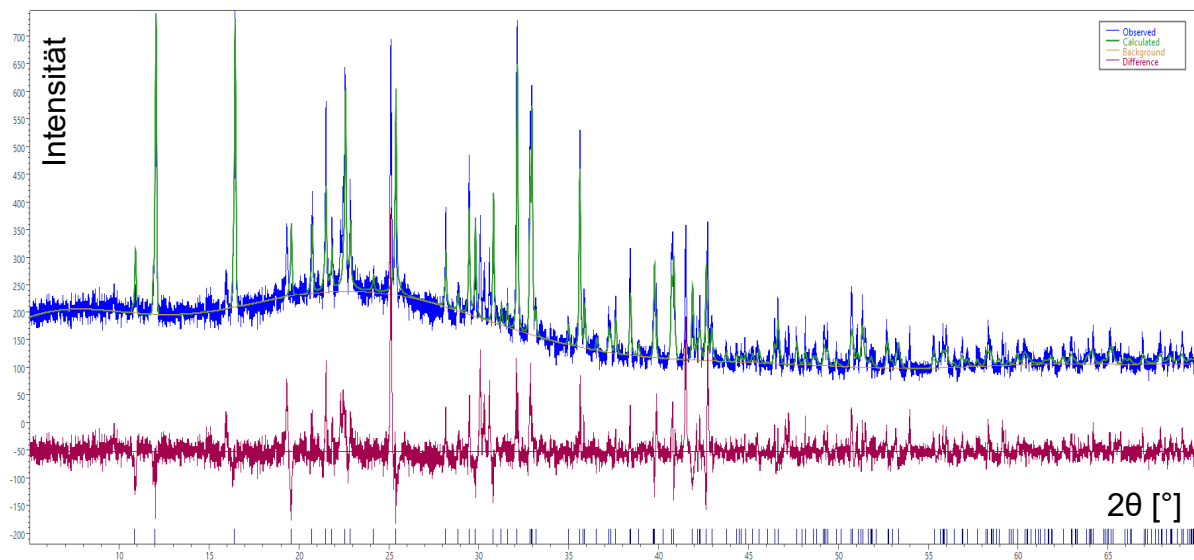


Abbildung 5-1: Aufgenommenes Röntgenpulverdiffraktogramm von  $[\text{SnCl}][\text{GaCl}_4]$  (**2**, blau). Aus der Struktur von  $[\text{SnCl}][\text{GaCl}_4]$ <sup>[102]</sup> ist ein Röntgenpulverdiffraktogramm simuliert worden und durch Rietfeld-Verfeinerung an das gemessene Diffraktogramm angepasst worden (grün). Über eine Differenz-Funktion (rot) werden die Unterschiede zwischen dem gemessenen und simulierten Spektrum dargestellt.  $R_p = 9,23$ ;  $R_{pw} = 12,96$ .

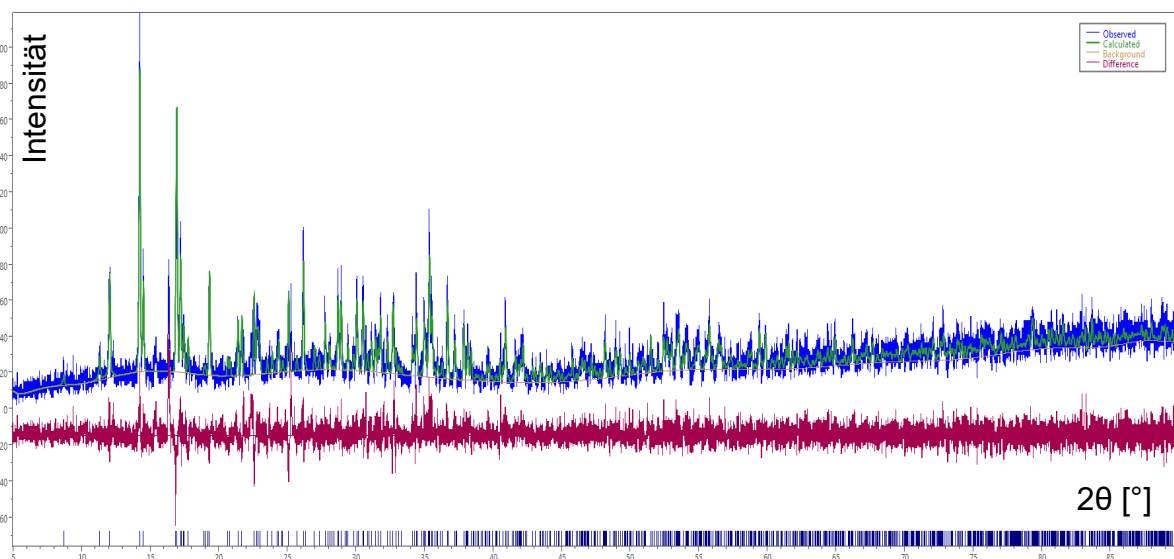


Abbildung 5-2: Aufgenommenes Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Sn}[\text{GaCl}_4]_2$  (**3**, blau). Aus der Struktur von  $\text{Sn}[\text{GaCl}_4]_2$ <sup>[102]</sup> ist ein Röntgenpulverdiffraktogramm simuliert worden. Dieses wird durch Rietfeld-Verfeinerung an das gemessene Diffraktogramm angepasst (grün). Über eine Differenz-Funktion (rot) werden die Unterschiede zwischen dem gemessenen und simulierten Spektrum dargestellt.  $R_p = 15,08$ ;  $R_{pw} = 19,73$ .

### 5.4.3. Darstellung und Charakterisierung von (1,2,3-Trimethylbenzol)-chloridozinn(II)-tetrachloridoaluminat (4)

Ansatzgrößen:

- [SnCl][AlCl<sub>4</sub>] 240 mg (0,74 mmol)
- Hemellitol 0,3 mL (2 mmol)
- Chlorbenzol 6 mL

Die Darstellung der Verbindung **4** erfolgt entsprechend der allgemeinen Syntheseroute (siehe Kapitel 5.4). Die vorgelegten Salze lösen sich nur mäßig. Um die Ausbeute zu erhöhen, wird die Lösung kurz vor dem Dekantieren zum Sieden erhitzt. Die erhaltenen Kristalle werden nach der Trennung von der Lösung dreimal mit Chlorbenzol gewaschen.

#### **Elementaranalyse**

Tabelle 5-1: Mess- sowie Vergleichswerte, wie die prozentuale Standardabweichung  $\sigma$ , der Elementaranalyse von **4**.

Messung	Kohlenstoff [%]	Wassersstoff [%]	C/H-Verhältnis [%]
1	24,18	2,930	8,253
2	23,84	2,698	8,836
3	23,58	2,803	8,412
$\sigma$	1,03	3,38	2,90
Mittelwert	23,87	2,810	8,500
Berechneter Wert	24,39	2,729	8,938

#### **Schmelzpunktbestimmung**

T<sub>Smp.</sub> (unter Zersetzung) = 154 °C

## Kristallstrukturanalyse

Tabelle 5-2: Ausgewählte Daten der Kristallstrukturbestimmung von 4.

Summenformel	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> AlCl <sub>5</sub> Sn	
M <sub>r</sub> (g/mol)	443,11	
Diffraktometer	Stoe IPDS 2T Diffraktometer	
Strahlungstyp	Mo-K <sub>a</sub>	
Messtemperatur (K)	213	
Kristallabmessungen (mm)	1,00 × 0,20 × 0,10	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$	
Gitterparameter (Å, °)	$a = 9,3371$ (3)	$\alpha = 75,837$ (3)
	$b = 11,3975$ (4)	$\beta = 79,838$ (3)
	$c = 15,8302$ (6)	$\gamma = 85,547$ (3)
V (Å <sup>3</sup> )	1606,76 (10)	
Z	4	
Berechnete Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,832	
Absorptionskorrektur	Multi-scan	
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	2,45	
T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	0,335; 0,629	
F(000)	856	
Messbereich (θ)	2,0° - 27,5°	
Indexgrenzen	$h = -10 \rightarrow 12$	
	$k = -14 \rightarrow 14$	
	$l = -20 \rightarrow 20$	
Anzahl gemessener Reflexe	24351	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	7353 [ $R_{\text{int}} = 0,048$ ]	
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	6757 / 0 / 295	
Goodness-of-fit	1,242	
Wichtungsschema a / b	0,0221 / 1,4793	
Finale R-Werte [ $l > 2s(l)$ ]	$R_1 = 0,034$	$wR_2 = 0,075$
$\Delta\rho_{\text{max}}$ ; $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å <sup>3</sup> )	0,92; -0,83	

Goodness-of-fit =  $S = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$   $n$  = Zahl der Reflexe,  $p$  = Zahl der Parameter

$R_1 = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum |F_o|$ ; mit  $l > 2s(l)$

$wR_2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ; mit sämtlichen Daten

#### 5.4.4. Darstellung und Charakterisierung von (1,2,3,4-Tetramethylbenzol)-chloridozinn(II)-tetrachloridoaluminat (5)

Ansatzgrößen:

- [SnCl][AlCl<sub>4</sub>] 170 mg (0,53 mmol)
- Prehnitol / Chlorbenzol-Gemisch 6,0 mL (1,5 mmol Prehnitol)

Die Darstellung der Verbindung **5** erfolgt entsprechend der allgemeinen Syntheseroute (siehe Kapitel 7.4). Auch bei dieser Synthese lösen sich die Feststoffe nur mäßig. Um die Ausbeute zu erhöhen, wird die Lösung kurz vor dem Dekantieren zum Sieden erhitzt. Der Rückstand ist signifikant mit schätzungsweise 30-50 % der Einwaage. Die nur wenigen erhaltenen Kristalle werden nach der Trennung von der Lösung einmal mit Chlorbenzol gewaschen. Auf wiederholtes Waschen der Kristalle wird aufgrund der bereits geringen Ausbeute verzichtet.

#### **Elementaranalyse**

Tabelle 5-3: Mess- sowie Vergleichswerte, wie die prozentuale Standardabweichung  $\sigma$ , der Elementaranalyse von **5**.

Messung	Kohlenstoff [%]	Wassersstoff [%]	C/H-Verhältnis [%]
1	25,83	3,007	8,590
2	26,01	3,078	8,450
3	25,96	3,098	8,380
$\sigma$	0,29	1,28	1,03
Mittelwert	25,93	3,061	8,473
Berechneter Wert	26,27	3,087	8,512

#### **Schmelzpunktbestimmung**

T<sub>Smp.</sub> (unter Zersetzung) = 159 °C

## Kristallstrukturanalyse

Tabelle 5-4: Ausgewählte Daten der Kristallstrukturbestimmung von **5**.

Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> AlCl <sub>5</sub> Sn	
M <sub>r</sub> (g/mol)	457,13	
Diffraktometer	Stoe IPDS 2T Diffraktometer	
Strahlungstyp	Mo-K <sub>α</sub>	
Messtemperatur (K)	213	
Kristallabmessungen (mm)	0,27 × 0,17 × 0,13	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$	
Gitterparameter (Å, °)	$a = 8,7512$ (5)	$\alpha = 85,524$ (5)
	$b = 9,1357$ (6)	$\beta = 72,769$ (5)
	$c = 11,2803$ (7)	$\gamma = 86,926$ (5)
V (Å <sup>3</sup> )	858,30 (9)	
Z	2	
Berechnete Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,769	
Absorptionskorrektur	Multi-scan	
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	2,30	
T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	0,403; 0,592	
F(000)	444	
Messbereich (θ)	2,2° - 27,5°	
Indexgrenzen	$h = -11 \rightarrow 12$	
	$k = -11 \rightarrow 11$	
	$l = -14 \rightarrow 14$	
Anzahl gemessener Reflexe	15311	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3911 [ $R_{\text{int}} = 0,038$ ]	
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	3711 / 0 / 158	
Goodness-of-fit	1,223	
Wichtungsschema a / b	0,0171 / 0,496	
Finale R-Werte [ $I > 2s(I)$ ]	$R_1 = 0,025$	$wR_2 = 0,053$
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å <sup>3</sup> )	0,56; -0,43	

Goodness-of-fit =  $S = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$   $n$  = Zahl der Reflexe,  $p$  = Zahl der Parameter

$R_1 = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum |F_o|$ ; mit  $I > 2\sigma(I)$

$wR_2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ; mit sämtlichen Daten

### 5.4.5. Darstellung und Charakterisierung von (1,2,3,5-Tetramethylbenzol)-chloridozinn(II)-tetrachloridoaluminat (6)

Ansatzgrößen:

- [SnCl]<sub>2</sub>[AlCl<sub>4</sub>] 40 mg (0,12 mmol)
- Isodurol / Chlorbenzol-Gemisch 4 mL (1,3 mmol Isodurol)

Die Darstellung der Verbindung **6** erfolgt entsprechend der allgemeinen Syntheseroute (siehe Kapitel 7.4). Erneut lösen sich die Feststoffe nur mäßig. Bei vorherige Syntheseversuchen wurde versucht die Löslichkeit durch hohe Reaktionstemperaturen von >70 °C zu verbessern. Jedoch zeigten sich bei den erhaltenen Feststoffen starke Verunreinigung durch Nebenprodukte. Um die Ausbeute dennoch zu erhöhen, wird die Lösemittelmenge um 3,5 mL auf 7,5 mL erhöht. Zusätzlich wird kurz vor dem Dekantieren zum Sieden erhitzt. Die erhaltenen Kristalle werden nach der Trennung von der Lösung dreimal mit Chlorbenzol gewaschen.

#### **Elementaranalyse**

Tabelle 5-5: Mess- sowie Vergleichswerte, wie die prozentuale Standardabweichung  $\sigma$ , der Elementaranalyse von **6**.

Messung	Kohlenstoff [%]	Wassersstoff [%]	C/H-Verhältnis [%]
1	26,44	3,214	8,227
2	26,17	3,063	8,544
3	26,02	3,064	8,492
$\sigma$	1,53	2,44	1,74
Mittelwert	26,21	3,114	8,421
Berechneter Wert	26,27	3,087	8,512

#### **Schmelzpunktbestimmung**

T<sub>Smp.</sub> (unter Zersetzung) = 152 °C

#### **Kristallstrukturanalyse**

Tabelle 5-6: Ausgewählte Daten der Kristallstrukturbestimmung von **6**.

Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> AlCl <sub>5</sub> Sn	
M <sub>r</sub> (g/mol)	457,13	
Diffraktometer	Stoe IPDS 2T Diffraktometer	
Strahlungstyp	Mo-K <sub>α</sub>	
Messtemperatur (K)	213	
Kristallabmessungen (mm)	0,82 × 0,15 × 0,15	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$	
Gitterparameter (Å, °)	$a = 8,4548$ (3)	$\alpha = 84,858$ (3)
	$b = 9,2618$ (3)	$\beta = 72,413$ (3)
	$c = 11,2611$ (4)	$\gamma = 90,306$ (3)
V (Å <sup>3</sup> )	836,73 (5)	
Z	2	
Berechnete Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,814	
Absorptionskorrektur	Multi-scan	
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	2,36	
T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	0,412; 0,643	
F(000)	444	
Messbereich (θ)	2,2° - 27,5°	
Indexgrenzen	$h = -10 \rightarrow 10$	
	$k = -10 \rightarrow 12$	
	$l = -14 \rightarrow 14$	
Anzahl gemessener Reflexe	15003	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3836 [ $R_{\text{int}} = 0,038$ ]	
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	3709 / 0 / 158	
Goodness-of-fit	1,189	
Wichtungsschema a / b	0,0236 / 0,2814	
Finale R-Werte [ $I > 2s(I)$ ]	$R_1 = 0,022$	$wR_2 = 0,055$
$\Delta\rho_{\text{max}}$ ; $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å <sup>3</sup> )	0,62; -0,26	

Goodness-of-fit =  $S = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$   $n$  = Zahl der Reflexe,  $p$  = Zahl der Parameter

$R_1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|$ ; mit  $I > 2\sigma(I)$

$wR_2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ; mit sämtlichen Daten

#### 5.4.6. Darstellung und Charakterisierung von (1,2,3-Trimethylbenzol)-chloridozinn(II)-tetrachloridogallat (7)

Ansatzgrößen:

- [SnCl][GaCl<sub>4</sub>] 90 mg (0,3 mmol)
- Hemellitol 0,20 mL (1,5 mmol)
- Chlorbenzol 5 mL

Die Darstellung der Verbindung **7** erfolgt entsprechend der allgemeinen Syntheseroute (siehe Kapitel 7.4). Die Zieltemperatur von 60 °C wird für 10 min gehalten. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Feststoffe wird die Temperatur alle 10 min um 10 °C erhöht, bis bei 110 °C eine leichte Gelbfärbung der Lösung zu erkennen ist. Diese Färbung kann auf die Bildung von ungewünschten Nebenprodukten hinweisen, weshalb die Reaktion an diesem Punkt beendet wird. Die erhaltenen Kristalle werden aufgrund von starkem Kristallisationsverhalten von der Lösung getrennt und zur weiteren Lagerung mit *n*-Hexan überschichtet.

#### **Elementaranalyse**

Tabelle 5-7: Mess- sowie Vergleichswerte, wie die prozentuale Standardabweichung  $\sigma$ , der Elementaranalyse von **7**.

Messung	Kohlenstoff [%]	Wassersstoff [%]	C/H-Verhältnis [%]
1	22,29	2,420	9,211
2	22,17	2,365	9,374
3	22,39	2,477	9,039
$\sigma$	0,40	1,89	1,49
Mittelwert	22,28	2,421	9,208
Berechneter Wert	22,25	2,489	8,938



## Kristallstrukturanalyse

Tabelle 5-8: Ausgewählte Daten der Kristallstrukturbestimmung von 7.

Summenformel	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>5</sub> GaSn	
M <sub>r</sub> (g/mol)	485,85	
Diffraktometer	Stoe IPDS 2T Diffraktometer	
Strahlungstyp	Mo-K <sub>α</sub>	
Messtemperatur (K)	213	
Kristallabmessungen (mm)	0,79 × 0,30 × 0,23	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$	
Gitterparameter (Å, °)	$a = 9,3226$ (3)	$\alpha = 75,781$ (2)
	$b = 11,4217$ (4)	$\beta = 79,642$ (3)
	$c = 15,8778$ (5)	$\gamma = 85,444$ (3)
V (Å <sup>3</sup> )	1611,06 (9)	
Z	4	
Berechnete Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	2,003	
Absorptionskorrektur	Multi-scan	
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	4,03	
T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	0,189; 0,451	
F(000)	928	
Messbereich (θ)	2,2° - 25,0°	
Indexgrenzen	$h = -11 \rightarrow 10$	
	$k = -13 \rightarrow 13$	
	$l = -18 \rightarrow 18$	
Anzahl gemessener Reflexe	22853	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	5649 [ $R_{\text{int}} = 0,043$ ]	
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	5181 / 0 / 295	
Goodness-of-fit	1,276	
Wichtungsschema a / b	0,0209 / 1,1961	
Finale R-Werte [ $I > 2s(I)$ ]	$R_1 = 0,029$	$wR_2 = 0,064$
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å <sup>3</sup> )	0,57; -0,30	

Goodness-of-fit =  $S = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$   $n$  = Zahl der Reflexe,  $p$  = Zahl der Parameter

$R_1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|$ ; mit  $I > 2\sigma(I)$

$wR_2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ; mit sämtlichen Daten

#### 5.4.7. Darstellung und Charakterisierung von (1,2,4-Trimethylbenzol)-chloridozinn(II)-tetrachloridogallat (8)

Ansatzgrößen:

- [SnCl][GaCl<sub>4</sub>] 100 mg (0,27 mmol)
- Pseudocumol 0,20 mL (1,5 mmol)
- Chlorbenzol 10 mL

Die Darstellung der Verbindung **8** erfolgt entsprechend der allgemeinen Syntheseroute (siehe Kapitel 7.4). Die geringe Löslichkeit erfordert auch hier wieder das Erhitzen der Lösung kurz vor dem Dekantieren. Kurz nach dem Dekantieren beginnt bereits die Kristallisation. Um die Kristallqualität zu verbessern, wird eine Umkristallisation in der Wärme vorgenommen, bei der die auf 60 °C erwärmte Lösung kontrolliert über mehrere Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

#### **Elementaranalyse**

Tabelle 5-9: Mess- sowie Vergleichswerte, wie die prozentuale Standardabweichung  $\sigma$ , der Elementaranalyse von **8**.

Messung	Kohlenstoff [%]	Wassersstoff [%]	C/H-Verhältnis [%]
1	22,41	2,844	7,880
2	22,34	2,665	8,383
3	22,35	2,656	8,415
$\sigma$	0,14	3,18	2,98
Mittelwert	22,37	2,722	8,226
Berechneter Wert	22,25	2,489	8,938

#### **Schmelzpunktbestimmung**

T<sub>Smp.</sub> (unter Zersetzung) = 155 °C

#### 5.4.8. Darstellung und Charakterisierung von (1,3,5-Trimethylbenzol)-chloridozinn(II)-tetrachloridogallat (**9**)

Ansatzgrößen:

- [SnCl][GaCl<sub>4</sub>] 160 mg (0,44 mmol)
- Mesitylen 0,20 mL (1,9 mmol)
- Chlorbenzol 7 mL

Die Darstellung der Verbindung **9** erfolgt entsprechend der allgemeinen Syntheseroute (siehe Kapitel 7.4). Im Vergleich zu den anderen Methylbenzolen, die für die Synthesen dieser Arbeit verwendet worden sind, weist das Mesitylen eine hohe Stabilität vor unerwünschten Umlagerungen auf, die in der Wärme bei Reaktion von Methylbenzolen mit GaCl<sub>3</sub> erfolgen können. Das erlaubt eine erhöhte Temperatur bei der Synthese von 135 °C. Dadurch wird die Löslichkeit der Feststoffe deutlich erhöht. Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist aufgrund der starken Sättigung der Lösung deutlich höher, wodurch das Kristallisieren umgehend nach dem Dekantieren der Lösung einsetzt. Die erhaltenen Kristalle von Verbindung **9b** werden nach der Trennung von der Lösung zweimal mit Chlorbenzol gewaschen.

Der Ansatz ist bei geringeren Reaktionstemperaturen von 60 °C wiederholt worden. Durch die geringe Temperatur konnte eine geringere Sättigung der Lösung erreicht werden, womit eine langsamere Kristallisationsgeschwindigkeit einhergeht. Aus der Lösung dieses Ansatzes haben sich nach einer Woche bei Raumtemperatur keine Kristalle gebildet. Nach vier weiteren Wochen Lagerung bei 4 °C haben sich wenige Kristalle der Verbindung **9a** gebildet.

## Elementaranalyse

Tabelle 5-10: Mess- sowie Vergleichswerte, wie die prozentuale Standardabweichung  $\sigma$ , der Elementaranalyse von **9**.

Messung	Kohlenstoff [%]	Wassersstoff [%]	C/H-Verhältnis [%]
1	24,78	2,989	8,290
2	24,75	3,198	7,739
3	24,47	2,871	8,523
$\sigma$	0,57	4,48	4,02
Mittelwert	24,67	3,019	8,184
Berechneter Wert	22,25	2,489	8,938

## Schmelzpunktbestimmung

T<sub>Smp.</sub> (unter Zersetzung) = 180 °C

## Kristallstrukturanalyse

Bei dem Röntgenbeugungsexperiment des Einkristalls von Verbindung **9a** hat sich der gewählte Kristall während der Messung zersetzt. Dadurch konnten lediglich 161 der aufgenommenen 397 Beugungsbilder verwendet werden. Der ausgewertete Datensatz hat eine Vollständigkeit von 93,3 %.

Tabelle 5-11: Ausgewählte Daten der Kristallstrukturbestimmung von **9a**.

Summenformel	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>5</sub> GaSn
M <sub>r</sub> (g/mol)	485,85
Diffraktometer	Stoe IPDS 2T Diffraktometer
Strahlungstyp	Mo-K <sub>α</sub>
Messtemperatur (K)	223
Kristallabmessungen (mm)	0,45 × 0,15 × 0,05
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$

Gitterparameter (Å, °)	$a = 8,5517 (12)$	$\alpha = 85,636 (11)$
	$b = 9,1616 (12)$	$\beta = 69,263 (10)$
	$c = 11,1418 (15)$	$\gamma = 90,617(11)$
$V (\text{Å}^3)$	813,3 (2)	
Z	2	
Berechnete Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,984	
Absorptionskorrektur	Multi-scan	
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	3,986	
$T_{\min}; T_{\max}$	0,267; 0,826	
$F(000)$	464	
Messbereich (θ)	2,2° - 27,5°	
	$h = -11 \rightarrow 11$	
Indexgrenzen	$k = -11 \rightarrow 11$	
	$l = -14 \rightarrow 14$	
Anzahl gemessener Reflexe	6043	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3453 [ $R_{\text{int}} = 0,131$ ]	
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	2799 / 0 / 149	
Goodness-of-fit	1,192	
Wichtungsschema a / b	0,1244 / 1,6668	
Finale $R$ -Werte [ $I > 2s(I)$ ]	$R_1 = 0,086$	$wR_2 = 0,240$
$\Delta\rho_{\max}; \Delta\rho_{\min} (\text{e}/\text{Å}^3)$	2,04; -1,98	

Goodness-of-fit =  $S = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$   $n$  = Zahl der Reflexe,  $p$  = Zahl der Parameter

$R_1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|$ ; mit  $I > 2\sigma(I)$

$wR_2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ; mit sämtlichen Daten

Die Strukturlösung und -verfeinerung der Kristallstruktur von **9b** erfolgt entsprechend der Beschreibung aus Kapitel 5.3.1. Aufgrund signifikanter Restelektronendichte um die Atome C8 und C9 werden Fehlordnungsmodelle für die Wasserstoffatome dieser Methylgruppen mittels des „PART“-Befehls erstellt. Dabei werden jeweils zwei Teillagen für die drei Wasserstoffatome der Methylgruppen erzeugt, wobei sich eine Besetzungsanteil der ersten Teillagen von 56 % ergibt.

Tabelle 5-12: Ausgewählte Daten der Kristallstrukturbestimmung von **9b**.

Summenformel	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>5</sub> GaSn	
M <sub>r</sub> (g/mol)	485,85	
Diffraktometer	Bruker APEX-II CCD	
Strahlungstyp	Mo-K <sub>α</sub>	
Messtemperatur (K)	140	
Kristallabmessungen (mm)	0,20 × 0,01 × 0,01	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2 <sub>1</sub> /n	
Gitterparameter (Å, °)	a = 9,2175 (9)	
	b = 12,6588 (14)    β = 95,935 (4)	
	c = 13,6781 (15)	
V (Å <sup>3</sup> )	1587,4 (3)	
Z	4	
Berechnete Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	2,033	
Absorptionskorrektur	Keine	
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	4,085	
T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	0,495; 0,960	
F(000)	928	
Messbereich (θ)	2,2° - 25,7°	
Indexgrenzen	h = -11 → 10	
	k = -15 → 15	
	l = -16 → 16	
Anzahl gemessener Reflexe	11236	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	2960 [R <sub>int</sub> = 0,045]	
Anzahl der Reflexe / Restriktions / Parameter	2460 / 0 / 150	
Goodness-of-fit	0,985	
Wichtungsschema a / b	0,0120 / 0	
Finale R-Werte [I > 2s(I)]	R <sub>1</sub> = 0,024	wR <sub>2</sub> = 0,044
Δρ <sub>max</sub> ; Δρ <sub>min</sub> (e/Å <sup>3</sup> )	0,45; -0,40	

Goodness-of-fit = S = {Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>] / (n-p)}<sup>1/2</sup>    n = Zahl der Reflexe, p = Zahl der Parameter

R<sub>1</sub> = Σ||F<sub>o</sub>| - |F<sub>c</sub>|| / Σ|F<sub>o</sub>| ; mit I > 2σ(I)

wR<sub>2</sub> = {Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>] / Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]}<sup>1/2</sup>, w = 1 / [σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + (a·P)<sup>2</sup> + (b·P)], P = (F<sub>o</sub><sup>2</sup> + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>)/3; mit sämtlichen Daten

#### 5.4.9. Darstellung und Charakterisierung von (1,2,3,4-Tetramethylbenzol)-chloridozinn(II)-tetrachloridogallat (**10**)

Ansatzgrößen:

- [SnCl][GaCl<sub>4</sub>] 160 mg (0,44 mmol)
- Prehnilol / Chlorbenzol-Gemisch 4,0 mL (1,0 mmol Prehnilol)

Die Darstellung der Verbindung **10** erfolgt entsprechend der allgemeinen Syntheseroute (siehe Kapitel 7.4). Auch bei dieser Synthese lösen sich die Feststoffe nur mäßig. Um die Ausbeute zu erhöhen, wird die Lösung kurz vor dem Dekantieren zum Sieden erhitzt. Die erhaltenen Kristalle werden nach der Trennung von der Lösung zweimal mit Chlorbenzol gewaschen.

#### **Elementaranalyse**

Tabelle 5-13: Mess- sowie Vergleichswerte, wie die prozentuale Standardabweichung  $\sigma$ , der Elementaranalyse von **10**.

Messung	Kohlenstoff [%]	Wassersstoff [%]	C/H-Verhältnis [%]
1	23,98	2,958	8,107
2	23,99	2,813	8,528
3	24,13	2,833	8,517
$\sigma$	0,28	2,24	2,34
Mittelwert	24,03	2,868	8,384
Berechneter Wert	24,03	2,823	8,512

#### **Schmelzpunktbestimmung**

T<sub>Smp.</sub> (unter Zersetzung) = 152 °C

## Kristallstrukturanalyse

Tabelle 5-14: Ausgewählte Daten der Kristallstrukturbestimmung von **10**.

Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>5</sub> GaSn	
M <sub>r</sub> (g/mol)	499,87	
Diffraktometer	Stoe IPDS 2T Diffraktometer	
Strahlungstyp	Mo-K <sub>α</sub>	
Messtemperatur (K)	213	
Kristallabmessungen (mm)	0,61 × 0,13 × 0,03	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$	
Gitterparameter (Å, °)	$a = 8,7572$ (4)	$\alpha = 85,424$ (3)
	$b = 9,1310$ (4)	$\beta = 72,805$ (3)
	$c = 11,2966$ (5)	$\gamma = 86,886$ (4)
V (Å <sup>3</sup> )	859,73 (7)	
Z	2	
Berechnete Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,931	
Absorptionskorrektur	Multi-scan	
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	3,77	
T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	0,207; 0,895	
F(000)	480	
Messbereich (θ)	2,2° - 27,5°	
Indexgrenzen	$h = -11 \rightarrow 11$	
	$k = -11 \rightarrow 10$	
	$l = -14 \rightarrow 14$	
Anzahl gemessener Reflexe	15021	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3935 [ $R_{\text{int}} = 0,046$ ]	
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	3619 / 0 / 159	
Goodness-of-fit	1,191	
Wichtungsschema a / b	0,0188 / 0,8724	
Finale R-Werte [ $I > 2s(I)$ ]	$R_1 = 0,030$	$wR_2 = 0,063$
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å <sup>3</sup> )	0,63; -0,40	

Goodness-of-fit =  $S = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$   $n$  = Zahl der Reflexe,  $p$  = Zahl der Parameter

$R_1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|$ ; mit  $I > 2\sigma(I)$

$wR_2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ; mit sämtlichen Daten



#### 5.4.10. Darstellung und Charakterisierung von (1,2,3,5-Tetramethylbenzol)-chloridozinn(II)-tetrachloridogallat (11)

Ansatzgrößen:

- [SnCl][GaCl<sub>4</sub>] 160 mg (0,44 mmol)
- Isodurol / Chlorbenzol-Gemisch 4 mL (1,3 mmol Isodurol)

Die Darstellung der Verbindung **11** erfolgt entsprechend der allgemeinen Syntheseroute (siehe Kapitel 7.4). Die Sättigung der Lösung wird durch kurzes Erhitzen vor dem Dekantieren erhöht. Nach einigen Tagen Lagerung bei Raumtemperatur ist keine Kristallisation zu beobachten. Die Lösung wird im Vakuum auf etwa das halbe Volumen eingeeengt. Am Folgetag sind in der Lösung Kristalle zu beobachten, die von der Lösung getrennt und zweimal mit Chlorbenzol gewaschen werden.

#### **Elementaranalyse**

Tabelle 5-15: Mess- sowie Vergleichswerte, wie die prozentuale Standardabweichung  $\sigma$ , der Elementaranalyse von **11**.

Messung	Kohlenstoff [%]	Wassersstoff [%]	C/H-Verhältnis [%]
1	25,9	3,061	8,461
2	25,8	3,112	8,290
3	-	-	-
$\sigma$	0,19	0,83	1,02
Mittelwert	25,85	3,087	8,376
Berechneter Wert	24,03	2,823	8,512

#### **Schmelzpunktbestimmung**

T<sub>Smp.</sub> (unter Zersetzung) = 153 °C

## Kristallstrukturanalyse

Tabelle 5-16: Ausgewählte Daten der Kristallstrukturbestimmung von **11**.

Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>5</sub> GaSn	
M <sub>r</sub> (g/mol)	499,87	
Diffraktometer	Stoe IPDS 2T Diffraktometer	
Strahlungstyp	Mo-K <sub>α</sub>	
Messtemperatur (K)	213	
Kristallabmessungen (mm)	0,36 × 0,14 × 0,09	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$	
Gitterparameter (Å, °)	$a = 8,4443$ (4)	$\alpha = 84,548$ (4)
	$b = 9,2521$ (5)	$\beta = 72,700$ (4)
	$c = 11,2835$ (6)	$\gamma = 90,159$ (4)
V (Å <sup>3</sup> )	837,42 (8)	
Z	2	
Berechnete Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,982	
Absorptionskorrektur	Multi-scan	
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	3,88	
T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	0,336; 0,722	
F(000)	480	
Messbereich (θ)	2,2° - 27,5°	
Indexgrenzen	$h = -10 \rightarrow 10$	
	$k = -11 \rightarrow 12$	
	$l = -14 \rightarrow 13$	
Anzahl gemessener Reflexe	11233	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3836 [ $R_{\text{int}} = 0,045$ ]	
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	3548 / 0 / 158	
Goodness-of-fit	1,179	
Wichtungsschema a / b	0,0250 / 0,9464	
Finale R-Werte [ $I > 2s(I)$ ]	$R_1 = 0,032$	$wR_2 = 0,070$
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å <sup>3</sup> )	0,71; -0,46	

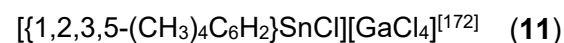
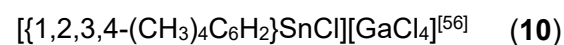
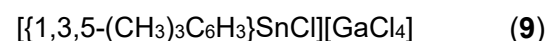
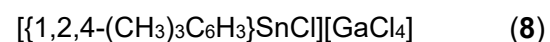
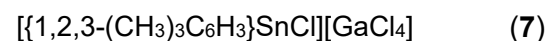
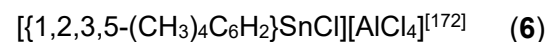
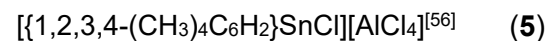
Goodness-of-fit =  $S = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$   $n$  = Zahl der Reflexe,  $p$  = Zahl der Parameter

$R_1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|$ ; mit  $I > 2\sigma(I)$

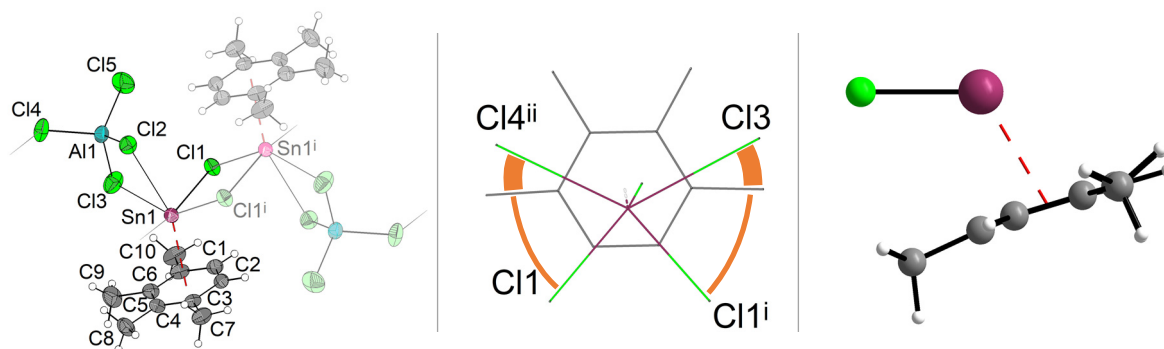
$wR_2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ,  $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ; mit sämtlichen Daten

## 6. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation konnten aus Gemischen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{SnCl}_2 / \text{MCl}_3 / \text{C}_6\text{H}_{6-n}(\text{CH}_3)_n$  (mit  $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ) acht neue Verbindungen des Typs  $\{[\text{C}_6\text{H}_{6-n}(\text{CH}_3)_n]\text{SnCl}\}[\text{MCl}_4]$  dargestellt und strukturchemisch sowie spektroskopisch charakterisiert werden. Die Optimierung der Synthese für die Umsetzungen mit den eher ungewöhnlichen Methylbenzolen verbesserte die Reproduzierbarkeit sowie die Spezifität der Assoziation zu



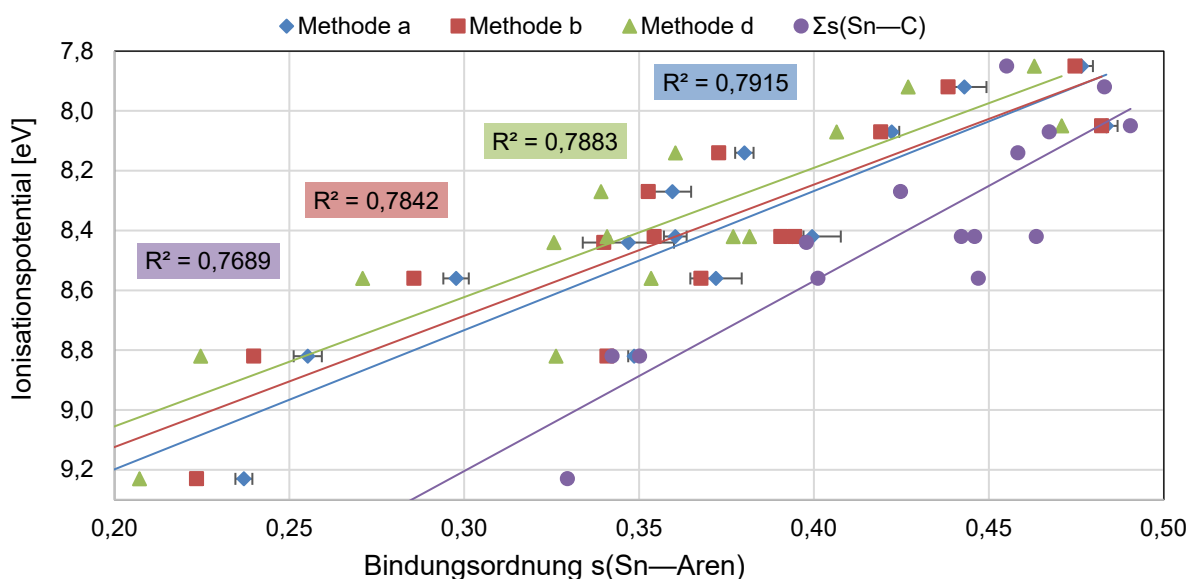
homöotypen Strukturen im Festkörper dieser Verbindungen. Es konnten für die bekannten Intermediate  $[\text{SnCl}][\text{AlCl}_4]$  (**1**),  $[\text{SnCl}][\text{GaCl}_4]$  (**2**) und  $\text{Sn}[\text{GaCl}_4]_2$  (**3**), die bisher nur aus der Schmelze synthetisiert wurden<sup>[102]</sup>, erfolgreiche Syntheserouten aus Chlorbenzol-Lösungen entwickelt werden. Die Verbindungen **4** bis **11** weisen im Festkörper eine Reihe gleicher Strukturmerkmale auf, wie die Verkettung der zentralen  $\text{Sn}_2\text{Cl}_2^{2+}$ -Ringe über  $\text{MCl}_4^-$ -Anionen oder die stark verzerrte  $\eta^6$ -Koordination der Arenmoleküle durch Zinn(II)-atome.



Aus dem Vergleich der Ergebnisse von Einkristallstrukturanalysen von **4** bis **11** mit Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen konnten Ursachen für die Eigenheiten der  $\text{Sn}^{\text{II}}$ —Aren-Koordination ermittelt werden. So konnte bewiesen werden, dass die spezielle Orientierung des koordinierenden Arens zum Zinn(II)-atom elektronischem und nicht sterischem Ursprungs ist. Die Verschiebung des Zinnatoms zum Aren-Ringzentrum sowie die Verkippung des Arenrings zum zentralen  $\text{Sn}_2\text{Cl}_2^{2+}$ -Fragment der dimeren Einheit  $\{[\text{C}_6\text{H}_{6-n}(\text{CH}_3)_n]_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2\}[\text{MCl}_4]_2$  (mit  $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ) ist bedingt durch

das sterisch aktive einsame Elektronenpaar am Zinn(II)-atom. Dabei konkurrieren die bindenden Beiträge der Sn<sup>II</sup>—Aren-Koordination mit den antibindenden Beiträgen des einsamen Elektronenpaares und ergeben, je nach Substitutionsmuster des koordinierenden Arenmoleküls, geringfügig verschiedene Koordinationsgeometrien mit unterschiedlichen „ring slippages“. Anhand einer detaillierten Auswertung hochwertiger Raman-Spektren, durch Vergleich mit quantenchemischen Frequenzanalysen, konnten die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen untermauert und neue charakteristische Fingerprint-Linien für die  $\pi$ -Aren-Komplexierung von Chloridozinn(II)-Fragmenten definiert werden.

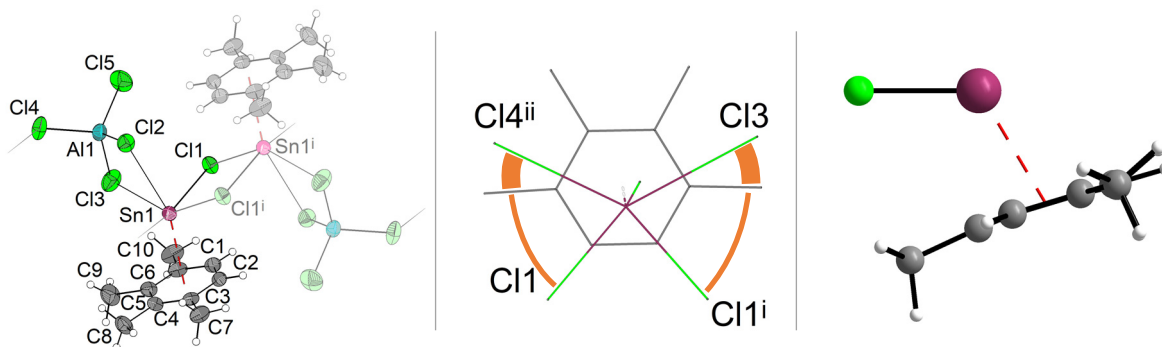
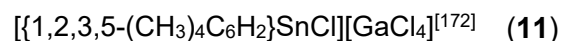
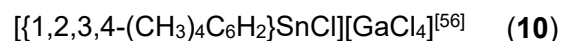
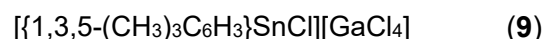
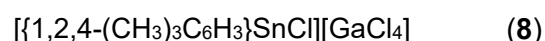
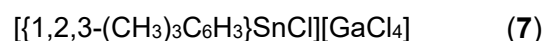
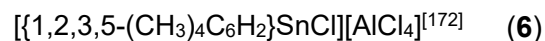
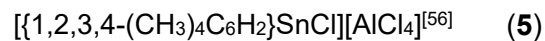
Zusammen mit den Ergebnissen der in Begleitung zu dieser Arbeit entstandenen Forschungs- und Abschlussarbeiten<sup>[13,14,106,140]</sup> ist die vollständige strukturchemische Aufklärung der Kettenpolymere des Typs  $\{[C_6H_{6-n}(CH_3)_n]_2Sn_2Cl_2[MCl_4]_2\}_n$  mit  $M = Al, Ga$  gelungen. Ein detaillierter Vergleich der Strukturdaten dieser 26 Verbindungen im Hinblick auf die Sn<sup>II</sup>—Aren-Koordination ist ein zentraler Aspekt dieser Arbeit. Der in der Literatur postulierte positiv lineare Zusammenhang von  $\pi$ -Aren-Bindungsstärke und Basizität des Arens<sup>[2]</sup> konnte in guter Weise, sowohl für verschiedene empirisch berechnete Bindungsordnungen als auch für quantenchemisch berechnete Bindungsenergien, bestätigt werden. Als Ursachen für geringe Abweichungen von dieser Korrelation konnten das Maß der Homöotypie der Strukturen, Effekte der Tertiärstruktur auf die primäre Koordination sowie Wechselwirkungen der Zinn(II)-Liganden untereinander, beispielweise in Form von Cl $\cdots$ CH<sub>3</sub>-Wechselwirkungen, nachgewiesen werden.



## 7. Summary

In the course of this doctoral thesis eight new compounds with the general formula  $[\{C_6H_{6-n}(CH_3)_n\}SnCl][MCl_4]$  ( $M = Al$  and  $Ga$ ) were isolated out of mixtures of  $SnCl_2 / MCl_3 / C_6H_{6-n}(CH_3)_n$  and characterized by x-ray diffraction and Raman spectroscopy. The use of unusual methylbenzenes required the known process of synthesis to be modified, resulting in better reproducibility and higher specificity of the crystalline products. For the three known

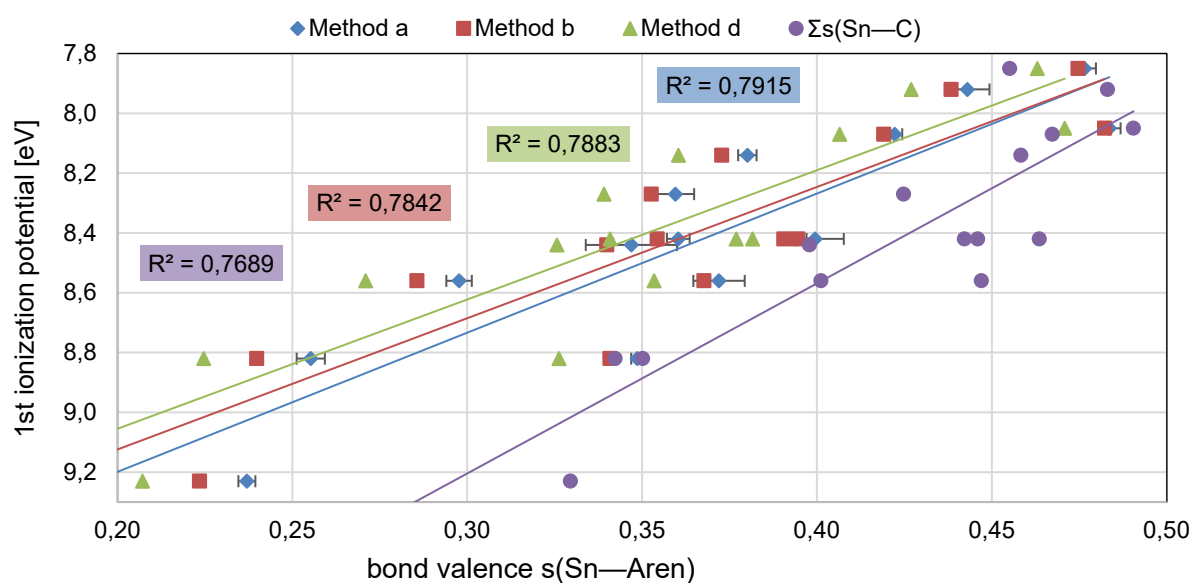
intermediates  $[SnCl][AlCl_4]$  (**1**),  $[SnCl][GaCl_4]$  (**2**) and  $Sn[GaCl_4]_2$  (**3**) a new synthesis route out of a chlorobenzene solution has been opened up, complementing the known isolation from a melted mixture of  $SnCl_2 / MCl_3$ .<sup>[102]</sup> Compounds **4** to **11** are comparable by many structural similarities, like the concatenation of  $Sn_2Cl_2^{2+}$  moieties bridged by  $MCl_4^-$  anions or highly distorted  $\eta^6$ -coordination of arene molecules by tin(II) atoms.



Outputs of quantum chemical geometry optimization were used to understand the features of tin(II)- $\pi$ -arene coordination in the structures of **4** to **11**. The special orientation of the arene molecules, tilted away from the central  $(Sn_2Cl_2)^{2+}$  fragment, to the coordinating  $Sn^{II}$  atom, shifted away from the centre of the arene ring, originates in electronic and not steric effects — in particular by the stereochemically active lone pair of the  $Sn^{II}$  atom. The bonding  $Sn^{II}$ —arene molecular orbitals are up against the antibonding orbital of the lone pair. These competing forces differ with the substitution

pattern of the coordinated arene molecule, resulting in slightly different coordination geometries and different *ring slippages*. A thorough discussion of high quality Raman spectroscopy data by comparison of quantum chemical calculated frequencies, leading to the definition of new fingerprint bands for the  $\pi$ -coordination of arenes to chlorotin(II) fragments, confirms the findings of the x-ray diffraction experiments.

In conjunction with supporting studies by members of our research group<sup>[13,14,106,140]</sup>, structural investigations of all missing ( $[\{C_6H_{6-n}(CH_3)_n\}_2Sn_2Cl_2][MCl_4]_2$ )<sub>n</sub> chain polymers with  $M = Al$  and  $Ga$  were achieved. A detailed analysis of the structural data from all 26 compounds of this type, with a particular focus on the  $Sn^{II}$ —arene coordination, is a defining feature of this work. A positive linear correlation of  $\pi$ -arene binding strength and the arene basicity, already expected in previous studies<sup>[2]</sup>, can be validated with good accuracy. This is true for binding strengths of various calculated empirical bond valences and binding energies calculated by quantum chemical methods. Small deviations of this linear regression can be explained by the degree of homotypic relationship within the system, impact onto primary coordination by interactions on the tertiary structure level and interactions between the tin(II) ligands themselves, like  $Cl \cdots CH_3$  interactions.



## 8. Literaturverzeichnis

- [1] P. F. Rodesiler, T. Auel, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7405.
- [2] W. Frank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *585*, 121.
- [3] H. Schmidbaur, A. Schier, *Organometallics* **2008**, *27*, 2361.
- [4] A. Spynow, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2015**.
- [5] B. Bredenhagen, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2013**.
- [6] B. Kugel, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2004**.
- [7] D. Neumann, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2016**.
- [8] H. Kraft, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2012**.
- [9] H. Kraft, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2014**.
- [10] J. Merkelbach, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2014**.
- [11] J. Merkelbach, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2016**.
- [12] K. Höft, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2015**.
- [13] L. Träger, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2020**.
- [14] P. Ferber, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2018**.
- [15] S. Bialek, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2013**.
- [16] S. Prömper, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2017**.
- [17] W. Smith, *J. Chem. Soc.* **1879**, *35*, 309.
- [18] W. Smith, G. W. Davis, *J. Chem. Soc.* **1882**, *41*, 411.
- [19] R. Hulme, J. T. Szymański, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 753.

- [20] A. G. Gash, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2429.
- [21] P. E. Lecoq de Boisbaudran, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1881**, *93*, 294.
- [22] A. W. Laubengayer, F. B. Schirmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1578.
- [23] G. Garton, H. M. Powell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, *4*, 84.
- [24] D. D. Eley, H. Watts, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1914.
- [25] J. W. Akitt, N. N. Greenwood, A. Storr, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4410.
- [26] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 893; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1985**, *24*, 893.
- [27] S. Mecozzi, A. P. West, Jr., D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2307.
- [28] D. A. Dougherty, *Science* **1996**, *271*, 163.
- [29] M. R. Lichtenhaler, S. Maurer, R. J. Mangan, F. Stahl, F. Mönkemeyer, J. Hamann, I. Krossing, *Chemistry* **2015**, *21*, 157.
- [30] M. R. Lichtenhaler, A. Higelin, A. Kraft, S. Hughes, A. Steffani, D. A. Plattner, J. M. Slattery, I. Krossing, *Organometallics* **2013**, *32*, 6725.
- [31] Z. Li, G. Thiery, M. R. Lichtenhaler, R. Guillot, I. Krossing, V. Gandon, C. Bour, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 544.
- [32] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2066.
- [33] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927.
- [34] I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 14178; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 13982.
- [35] W. Frank, J. Weber, E. Fuchs, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 68; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1987**, *26*, 74.
- [36] R. E. Rundle, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 757.
- [37] L. Küppers, W. Frank, *Z. Naturforsch. B* **2019**, *74*, 773.
- [38] L. Küppers, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2019**.
- [39] M. Schorpp, S. Rein, S. Weber, H. Scherer, I. Krossing, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10036.
- [40] K. M. Osman, D. R. Powell, R. J. Wehmschulte, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9195.



- [41] A. M. Preda, W. B. Schneider, M. Rainer, T. Ruffer, D. Schaarschmidt, H. Lang, M. Mehring, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 8269.
- [42] A. M. Toma, A. Pop, A. Silvestru, T. Ruffer, H. Lang, M. Mehring, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3953.
- [43] J. P. Gallivan, D. A. Dougherty, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 9459.
- [44] M. M. Gromiha, M. Suwa, *Int. J. Biol. Macromol.* **2005**, *35*, 55.
- [45] D. R. Ripoll, C. H. Faerman, P. H. Axelsen, I. Silman, J. L. Sussman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5128.
- [46] M. E. Weber, E. K. Elliott, G. W. Gokel, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 83.
- [47] W. Zhong, J. P. Gallivan, Y. Zhang, L. Li, H. A. Lester, D. A. Dougherty, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, *95*, 12088.
- [48] J. L. Lefferts, M. B. Hossain, K. C. Molloy, D. van der Helm, J. J. Zuckerman, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 326; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1980**, *19*, 309.
- [49] J. L. Lefferts, K. C. Molloy, M. B. Hossain, D. van der Helm, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1410.
- [50] T. Birchall, J. P. Johnson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 69.
- [51] H. Lüth, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7515.
- [52] M. S. Weininger, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 751.
- [53] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiroopoulos, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 60; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1984**, *23*, 76.
- [54] W. Frank, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1233.
- [55] S. Konietzny, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2003**.
- [56] J. Merkelbach, W. Frank, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2019**, *75*, 1051.
- [57] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiroopoulos, *Organometallics* **1983**, *2*, 1550.
- [58] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
- [59] E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, E. J. Wucherer, T. A. Albright, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 499.
- [60] L. J. Radonovich, M. W. Eyring, T. J. Groshens, K. J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2816.
- [61] W. Frank, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 331.

- [62] K. D. Bos, E. J. Bulten, J. G. Noltes, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, 71.
- [63] S. P. Constantine, G. M. de Lima, P. B. Hitchcock, J. M. Keates, G. A. Lawless, *Chem. Commun.* **1996**, *400*, 2337.
- [64] S. P. Constantine, G. M. de Lima, P. B. Hitchcock, J. M. Keates, G. A. Lawless, I. Marziano, *Organometallics* **1997**, *16*, 793.
- [65] F. X. Kohl, R. Dickbreder, P. Jutzi, G. Müller, B. Huber, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 871.
- [66] C. L. B. Macdonald, J. D. Gorden, A. Voigt, S. Filipponi, A. H. Cowley, *Dalton Trans.* **2008**, 1161.
- [67] E. Y. Njua, A. Steiner, L. Stahl, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3301.
- [68] M. Schleep, C. Hettich, J. Velázquez Rojas, D. Kratzert, T. Ludwig, K. Lieberth, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2926; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 2880.
- [69] J. Ebenhöch, G. Müller, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 367; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1984**, *23*, 386.
- [70] H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Polyhedron* **1990**, *9*, 283.
- [71] H. Schmidbaur, R. Nowak, Huber B., G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1447.
- [72] T. Probst, O. Steigelmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1471; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1990**, *29*, 1397.
- [73] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, J. Hofmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 265.
- [74] H. Schmidbaur, R. Hager, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 354; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1987**, *26*, 338.
- [75] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* **1986**, *5*, 1647.
- [76] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1742.
- [77] H. Schmidbaur, W. Bublak, Huber B., G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 147.
- [78] H. Schmidbaur, T. Probst, O. Steigelmann, *Organometallics* **1991**, *10*, 3176.
- [79] S. Welsch, M. Bodensteiner, M. Dušek, M. Sierka, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13041.
- [80] A. Higelin, U. Sachs, S. Keller, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10029.

- [81] M. R. Lichtenthaler, F. Stahl, D. Kratzert, B. Benkmil, H. A. Wegner, I. Krossing, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4335.
- [82] J. M. Slattery, A. Higelin, T. Bayer, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 3297; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 3228.
- [83] J. Beckmann, A. Duthie, M. Wiecko, *Main Group Met. Chem.* **2012**, 35, 179.
- [84] A. Schäfer, F. Winter, W. Saak, D. Haase, R. Pöttgen, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 10979.
- [85] J. N. Jones, J. A. Moore, A. H. Cowley, C. L. B. Macdonald, *Dalton Trans.* **2005**, 3846.
- [86] H. Schmidbaur, W. Bublak, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 402; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1985**, 24, 414.
- [87] U. Thewalt, T. Zafiropoulos, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39, 1642.
- [88] M. Uson-Finkenzeller, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 346.
- [89] H. Schmidbaur, T. Probst, B. Huber, G. Müller, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 365, 53.
- [90] W. Frank, G. Korrell, G. J. Reiß, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 506, 293.
- [91] W. Frank, G. Korrell, G. J. Reiß, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 765.
- [92] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiropoulos, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 3381.
- [93] W. Frank, J. Schneider, S. Müller-Becker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 386, 799.
- [94] W. Frank, F.-G. Wittmer, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1731.
- [95] H. Schmidbaur, T. Probst, O. Steigelmann, G. Müller, *Heteroat. Chem.* **1990**, 1, 161.
- [96] H. Kraft, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2015**.
- [97] A. M. Preda, W. B. Schneider, D. Schaarschmidt, H. Lang, L. Mertens, A. A. Auer, M. Mehring, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 13492.
- [98] A. A. Auer, D. Mansfeld, C. Nolde, W. Schneider, M. Schürmann, M. Mehring, *Organometallics* **2009**, 28, 5405.
- [99] K. Dzialkowski, A. Gehlhaar, C. Wölper, A. A. Auer, S. Schulz, *Organometallics* **2019**, 38, 2927.

- [100] M. Krasowska, A.-M. Fritzsche, M. Mehring, A. A. Auer, *ChemPhysChem* **2019**, *20*, 2539.
- [101] M. Krasowska, W. B. Schneider, M. Mehring, A. A. Auer, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 10238.
- [102] S. Schloots, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2016**.
- [103] R. W. Turner, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1877.
- [104] R. W. Turner, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3243.
- [105] D. A. McCaulay in *Friedel-Crafts and related reactions* (Hrsg.: G. A. Olah), Interscience Publisher Inc., New York, **1964**, S. 1049–1073.
- [106] L. Träger, *Forschungsarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2021**.
- [107] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294.
- [108] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [109] A. Clements, M. Lewis, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12705.
- [110] J. P. da Silva, I. C. Silva, F. R. Pavan, D. F. Back, M. P. de Araujo, *J. Inorg. Biochem.* **2017**, *173*, 134.
- [111] K. D. Redwine, J. H. Nelson, *Organometallics* **2000**, *19*, 3054.
- [112] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **2008**, *11*, 19.
- [113] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244.
- [114] I. D. Brown, *The chemical bond in inorganic chemistry. The bond valence model*, 2. Aufl., **2016**.
- [115] I. D. Brown, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6858.
- [116] M. W. Lister, L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.* **1941**, *37*, 406.
- [117] J. M. van den Berg, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 1002.
- [118] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 192.
- [119] S.-Z. Hu, Z.-X. Xie, G. J. Palenik, *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2012**, *28*, 19.
- [120] N. R. Kestner, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 252.
- [121] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.

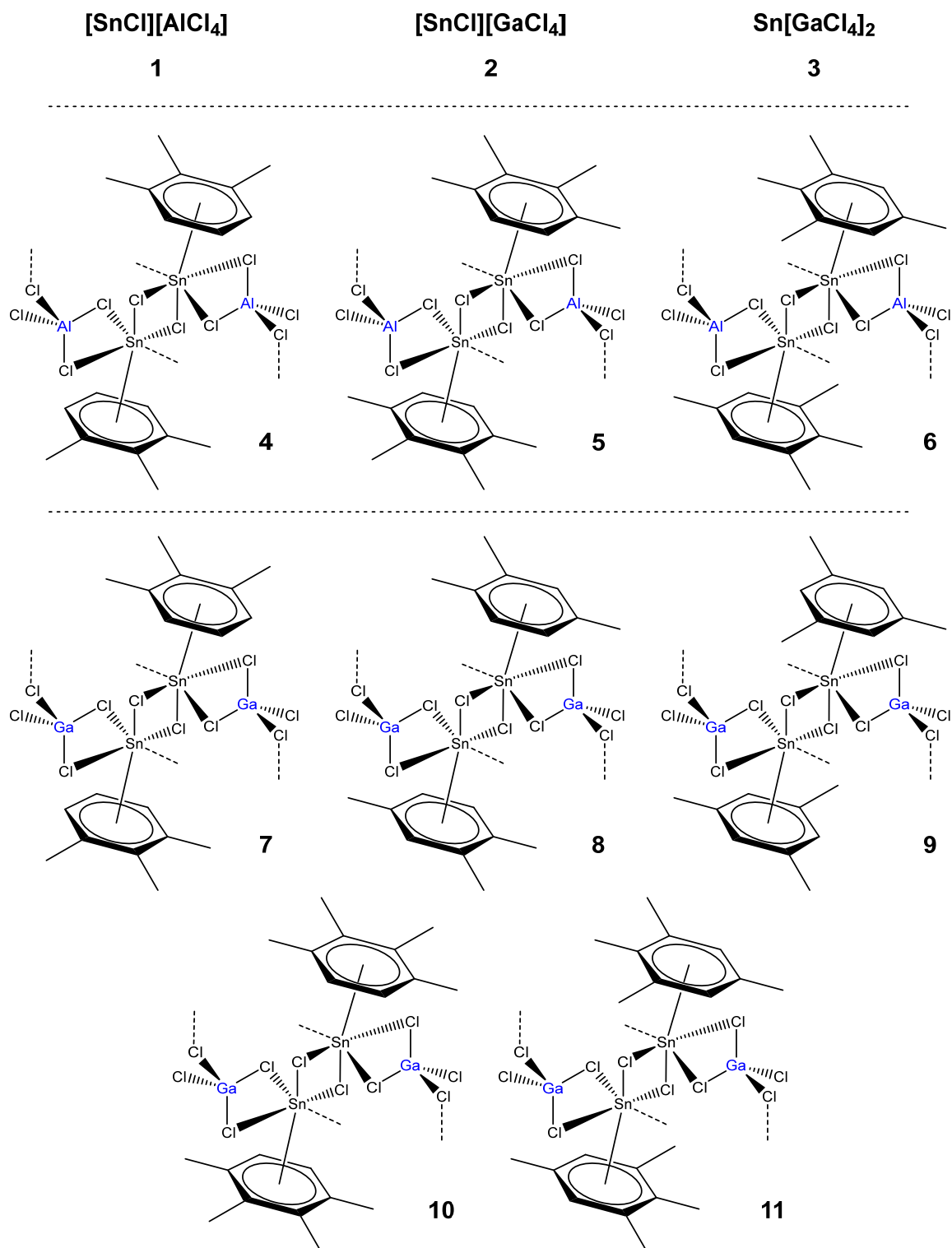
- [122] S. Simon, M. Duran, J. J. Dannenberg, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 11024.
- [123] S. Tsuzuki, T. Uchimarui, M. Mikami, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10414.
- [124] J. Ziółkowski, L. Dziembaj, *J. Solid State Chem.* **1985**, *57*, 291.
- [125] S. J. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *312*, 542.
- [126] H. Bettermann, H.-H. Perkampus, *Spectrochim. Acta A* **1989**, *45*, 735.
- [127] B. L. Tomlinson, W. L. Peticolas, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2154.
- [128] P. H. Scudder, V. Boekelheide, D. Cornutt, H. Hopf, *Spectrochim. Acta A* **1981**, *37*, 425.
- [129] O. Marie, F. Thibault-Starzyk, P. Massiani, *J. Catal.* **2005**, *230*, 28.
- [130] J.H.S. Green, D. J. Harrison, W. Kynaston, *Spectrochim. Acta A* **1971**, *27*, 807.
- [131] J.H.S. Green, D. J. Harrison, W. Kynaston, *Spectrochim. Acta A* **1971**, *27*, 793.
- [132] H. Fromherz, H. Bueren, *Angew. Chem.* **1947**, *59*, 142.
- [133] B. P. Gilbert, F. Taulelle, B. Trémillon, *J. Raman Spectrosc.* **1988**, *19*, 1.
- [134] S. Ulvenlund, A. Wheatley, L. A. Bengtsson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 245.
- [135] L. A. Woodward, A. A. Nord, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3721.
- [136] "CCCBDB Vibrational frequency scaling factors", zu finden unter <https://cccbdb.nist.gov/vibnotesx.asp>, **2020**.
- [137] S. J. Palmer, R. L. Frost, L.-M. Grand, *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42*, 1168.
- [138] K. A. Rodgers, *Clay Miner.* **1993**, *28*, 85.
- [139] M. S. Weininger, P. F. Rodesiler, A. G. Gash, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2135.
- [140] P. Ferber, *Forschungsarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **in Arbeit**.
- [141] J. O. Howell, J. M. Goncalves, C. Amatore, L. Klasinc, R. M. Wightman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3968.
- [142] P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 757.
- [143] H. Stephen, *J. Chem. Soc.* **1930**, 2786.
- [144] X-Area 1.55, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2009**.

- [145] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1995**, *51*, 33.
- [146] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7.
- [147] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281.
- [148] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **2008**, *64*, 112.
- [149] K. Brandenburg, *Diamond 4.6*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2020**.
- [150] *Mercury 4.3*, Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, UK, **2019**.
- [151] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2016**, *72*, 171.
- [152] M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, *CrystalExplorer 17*, University of Western Australia, Perth, AU, **2017**.
- [153] *WinXPOW 2.25*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2003**.
- [154] A. Altomare, N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, A. Moliterni, R. Rizzi, *Cryst. Res. Technol.* **2015**, *50*, 737.
- [155] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 447.
- [156] R. A. Young, D. B. Wiles, *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, *15*, 430.
- [157] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09*, Rev. D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- [158] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda,

- O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, Montgomery, J. A., Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16*, Revision A.03, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2016**.
- [159] R. D. Dennington II, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView 5.0.9*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- [160] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. Cheminform.* **2012**, *4*, 17.
- [161] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 275.
- [162] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 281.
- [163] M. Head-Gordon, T. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *220*, 122.
- [164] M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 503.
- [165] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [166] D. Feller, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1571.
- [167] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563.
- [168] D. Rappoport, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 134105.
- [169] K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1045.
- [170] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [171] B. P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T. D. Gibson, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **2019**, *59*, 4814.
- [172] J. Merkelbach, W. Frank, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2019**, 92.
- [173] A.Y. Nasarenko, V. P. Spiridonov, B. S. Butayev, E. Z. Zasorin, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1985**, *119*, 263.
- [174] L. Goerigk, A. Hansen, C. Bauer, S. Ehrlich, A. Najibi, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 32184.
- [175] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 84106.

# 9. Anhang

## 9.1. Verbindungsverzeichnis





## 9.2. Testrechnungen zur Methodenwahl für im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte quantenchemische Rechnungen

Ausgehend von dem empirischen Sn—Cl-Abstand in gasförmigen SnCl<sub>2</sub> von 2,42 Å<sup>[116]</sup> sind Testrechnungen zur Wahl der Methode und des Basissatzes durchgeführt worden. Es wurden zunächst Geometrieoptimierungen mit der DFT-Methode B3LYP und verschiedenen Basisätzen durchgeführt:

SnCl <sub>2</sub> auf B3LYP/...-Niveau der Theorie	d(Sn—Cl)	E [Hartree]
SBKJC	2,461	
LANL2DZ-ECP	2,453	
def2- SVPD	2,429	-1134,64
TZVPD	2,390	-1134,95
TZVPPD	2,390	-1134,95
QZVPD	2,389	-1134,98
QZVPPD	2,389	-1134,98

Die Sn—Cl-Abstände der Geometrieoptimierungen mit höheren Basissätzen der Karlsruher Arbeitsgruppe<sup>[170]</sup> lassen vermuten, dass die Sn—Cl-Atomabstände in der Gasphase eher bei 2,39 Å liegen. Weitere empirische Literaturdaten zu SnCl<sub>2</sub><sup>[173]</sup> bestätigen auch einen Abstand kürzer als 2,42 Å. Aufgrund deutlich höherer Rechenanforderungen werden die höheren Basissätze jedoch ausgeschlossen und der def2-SVPD-Basisatz für alle folgenden Rechnungen verwendet. Zum Vergleich werden zusätzlich die Ergebnisse von Geometrieoptimierungen eines SnCl<sub>2</sub> mit verschiedenen Methoden und dem def2-SVPD-Basisatz gegenübergestellt:

Methode/def2-SVPD	d(Sn—Cl)	E [Hartree]
B3LYP	2,429	-1134,64
wB97XD	2,406	-1134,95
CAMB3LYP	2,411	-1134,54
B2PW91	2,406	-1134,57
MP2 <sup>[165]</sup>	2,411	-1132,57
MP4 <sup>[165]</sup>	2,421	-1132,61

Unter den DFT-Methoden bietet B3LYP das beste Verhältnis von Qualität zu Rechenaufwand und wird damit bevorzugt verwendet. Bei der Berechnung von schwachen Wechselwirkungen zeigen sich für die gängigen DFT-Methoden (ohne Korrekturterme für Dispersionsenergien) signifikante Fehler.<sup>[174]</sup> Für Fragestellungen, in denen die Bewertung von schwachen Wechselwirkungen hohe Relevanz haben, werden aus diesem Grund die Rechnungen mittels Møller-Plesset-Methode zweiter Ordnung<sup>[165]</sup> durchgeführt.

### 9.3. Energieberechnungen zu Bindungsbeiträgen gestaffelt ausgerichteter Arenmoleküle

Um die Bindungsbeiträge der im Festkörper gestaffelten Arenmoleküle zu bewerten, sind „*Single Point*“-Rechnungen von zwei benachbarten Arenmolekülen aus den Einkristallstrukturen der Verbindungen **4-11** auf MP2-Niveau der Theorie mit dem Basissatz def2-svpd durchgeführt worden. Da das Niveau der in dieser Arbeit üblichen Rechenroutine für schwache Dispersionsenergien dieses Typs eher ungeeignet ist, wurden die Rechnungen auf verschiedenen Niveaus der Theorie mit höheren Basissätzen am Beispiel von Verbindung **4** (Die Verbindung mit dem kürzesten Aren—Aren-Ebenabstand im Festkörper von 3,577(3) Å) wiederholt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 9-1 zu sehen.

Tabelle 9-1: „Single Point“-Energien einer gestaffelten Anordnung zweier Hemellitol-Moleküle im Festkörper von Verbindung **4** (‡). Zum Vergleich sind die Energien einer zweiten Anordnung, frei von intermolekularen Wechselwirkungen, berechnet worden, bei der der Abstand der beiden Hemellitol-Moleküle auf  $\geq 6$  Å erhöht worden ist (†). Verwendet wurden die Methoden wB97xD<sup>[175]</sup> und MP2<sup>[161–165]</sup> mit den Basissätzen def2-svpd<sup>[170]</sup> und def2-qzvppd<sup>[170]</sup>. Eine BSSE-Korrektur<sup>[120]</sup> mittels Counterpoise-Methode<sup>[121,122]</sup> ist erfolgt.

Methode	Basissatz	SP-Energien [Hartree]		$\Delta$ [kJ/mol]
		nah‡	fern†	
wB97xD	def2-svpd	-349,670843	-349,670847	-0,0100
	def2-qzvppd	-350,075801	-350,075808	-0,0197
MP2	def2-svpd	-348,658376	-348,658376	0,0005
	def2-qzvppd	-349,369924	-349,369924	0,0003

## 9.4. Ergänzende Diagramme und Tabellen für Kapitel 4 zu dem Verbindungstyp [(Methylbenzol)SnCl][GaCl<sub>4</sub>]

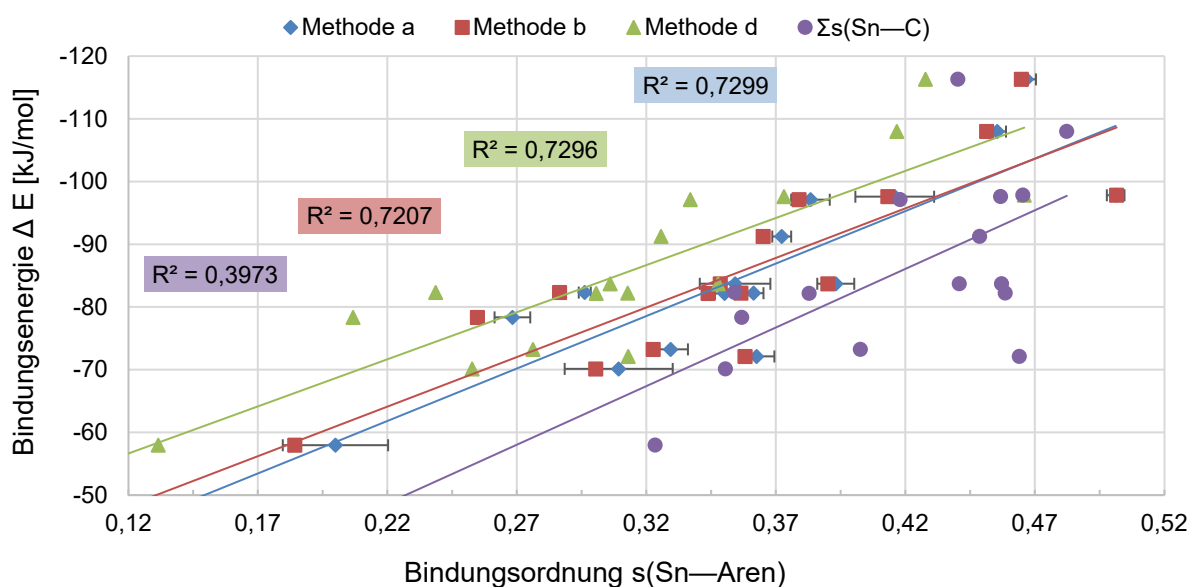


Abbildung 9-1: Vergleich der quantenchemisch berechneten Bindungsenergien der  $\pi$ -Arenkoordination mit den mittels der Methoden *a* (blau), *b* (rot) und *d* (grün) berechneten Bindungsordnungssummen der Sn—Aren-Bindungsvalenzen sowie der über die Summe aller Sn—C-Kontakte berechneten Bindungsvalenzen (violett) aller bekannter Verbindungen des Typs [(Methylbenzol)SnCl][GaCl<sub>4</sub>]. Der Übersichtlichkeit halber sind die Standardunsicherheiten in Form von Fehlerbalken nur für die Werte der Methode *a* abgebildet.

Tabelle 9-2: Sn—Cl-Abstände in der ersten Koordinationsphäre der Zinnatome von Verbindungen des Typs [(Methylbenzol)SnCl][GaCl<sub>4</sub>]. Farbliche Markierung der Abstände von klein (grün) nach groß (rot) innerhalb der Spalte. Zuordnung der Atome wie folgt: Cl1<sub>äq</sub> und Cl1<sup>i</sup><sub>äq</sub> stehen für die primären Sn—Cl-Kontakte; Cl2<sub>ax</sub>, Cl3<sub>äq</sub> und Cl4<sup>ii</sup><sub>äq</sub> stehen für die sekundären Sn—Cl-Kontakte (ax = axial; äq = äquatorial).

[ArenSnCl] [GaCl <sub>4</sub> ]	Sn—Cl-Abstände [Å]				
	Cl1	Cl1 <sup>i</sup>	Cl2	Cl3	Cl4 <sup>ii</sup>
Benzol	2,6132(5)	2,6513(5)	2,8002(5)	3,1524(5)	3,2909(5)
Toluol <sub>1</sub>	2,6351(16)	2,6651(15)	2,8528(17)	3,2022(16)	3,2567(17)
Toluol <sub>2</sub>	2,6394(15)	2,6519(15)	2,8542(17)	3,1882(17)	3,2657(17)
<i>o</i> -Xylol	2,6214(13)	2,6514(14)	2,8326(14)	3,151(2)	3,396(3)
<i>m</i> -Xylol	2,634(3)	2,685(3)	2,928(4)	3,197(4)	3,174(3)
<i>p</i> -Xylol	2,6156(16)	2,6923(16)	2,9041(17)	3,1739(18)	3,204(2)
Hemellit <sub>1</sub>	2,6337(8)	2,6575(9)	3,015(1)	3,1177(9)	3,189(1)
Hemellit <sub>2</sub>	2,6513(9)	2,6656(9)	2,996(1)	3,145(1)	3,195(1)
Pseudocumulol	2,6213(19)	2,6738(16)	2,9637(19)	3,1430(16)	3,2258(17)

Mesitylen <sub>P-1</sub>	2,6343(8)	2,6719(9)	2,9687(9)	3,1373(9)	3,2057(9)
Mesitylen <sub>P21/n</sub>	2,639(4)	2,668(3)	2,981(4)	3,166(4)	3,210(4)
Prehnitol	2,6302(8)	2,6479(7)	3,0157(9)	3,1501(9)	3,2599(11)
Isodurol	2,6377(8)	2,6779(8)	3,051(1)	3,1500(9)	3,1776(9)
Durol	2,6559(9)	2,6829(9)	3,130(1)	3,1498(11)	3,224(1)
PMB	2,6370(6)	2,6601(6)	3,1097(8)	3,2128(7)	3,2173(8)
HMB	2,6546(14)	2,6705(11)	3,0420(14)	3,1398(14)	3,3245(16)

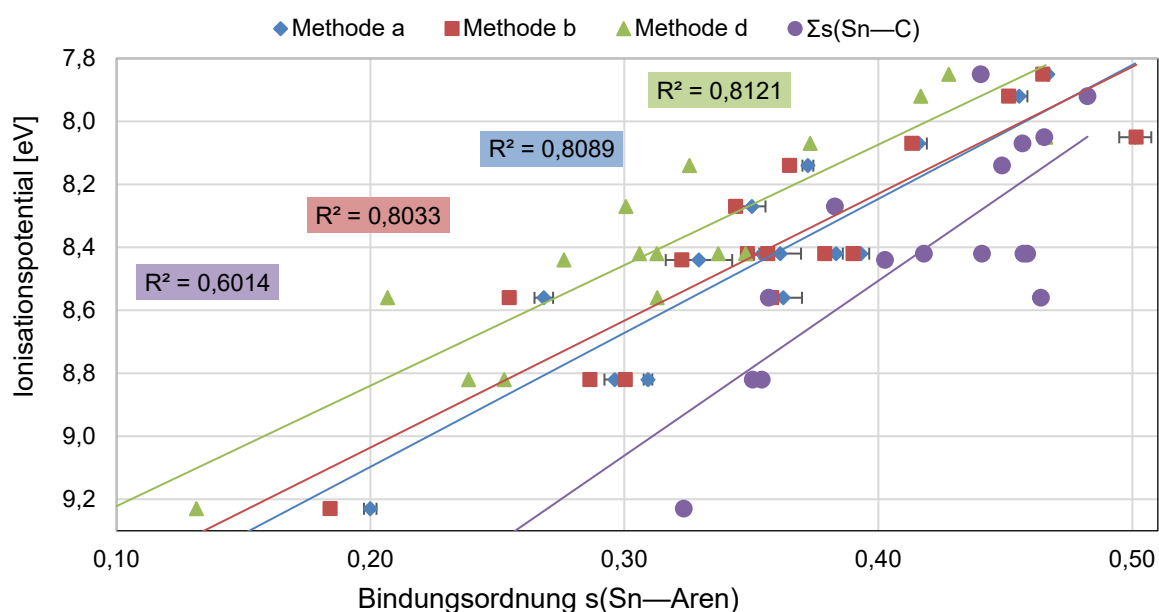


Abbildung 9-2: Auftragung berechneter Bindungsordnungssummen der Sn—Aren-Bindungen aus den Strukturdaten von Verbindungen des Typs [(Methylbenzol)SnCl][GaCl<sub>4</sub>] gegen die Ionisationspotentiale<sup>[141]</sup> (in eV) der entsprechend koordinierenden Arene. Standardunsicherheiten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit lediglich für die Werte der Methode a dargestellt.

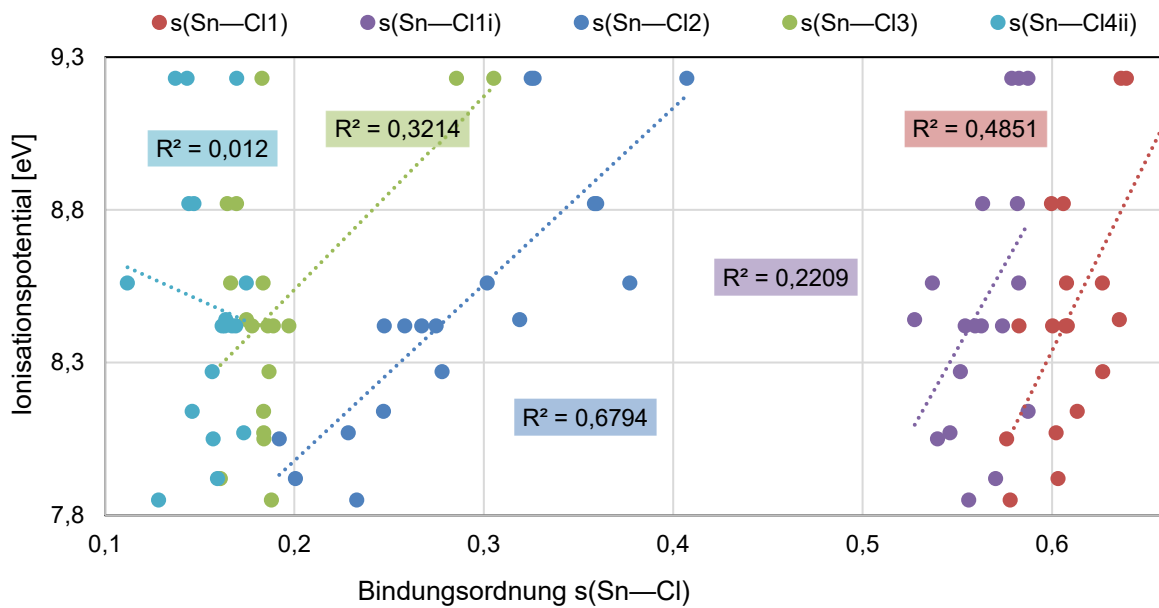


Abbildung 9-3: Auftragung ausgewählter, mittels Methode *a* berechneter, Sn—Cl-Bindungsordnungen aus den Strukturen der Verbindungen des Typs [(*Methylbenzol*)SnCl][AlCl<sub>4</sub>] gegen die Ionisationspotentiale<sup>[136]</sup> (in eV) der koordinierenden Arene. Standardunsicherheiten der Bindungsordnungen sind aufgrund der geringen Relevanz (max. ±0,8 %) nicht abgebildet.

## 9.5. Kristallographische Informationen zu Verbindung 4

Tabelle 9-3: Ortskoordinaten und isotrope ( $U_{iso}^*$ ) beziehungsweise äquivalent isotrope ( $U_{eq}$ ) Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 4.

Atom	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Sn1	0,36452(2)	0,41605(2)	0,23237(2)	0,03391(6)
Sn2	0,68999(2)	0,59624(2)	0,27959(2)	0,03476(6)
Cl1	0,55781(8)	0,57739(7)	0,14728(5)	0,03922(16)
Cl2	0,48674(8)	0,44189(7)	0,36610(5)	0,03954(16)
Cl3	0,15623(9)	0,62874(8)	0,24977(5)	0,04421(17)
Cl4	0,23855(10)	0,53560(8)	0,05544(6)	0,04877(19)
Cl5	-0,09327(9)	0,68697(10)	0,10168(6)	0,0550(2)
Cl6	0,22369(11)	0,84652(9)	0,05120(7)	0,0612(3)
Cl7	0,88072(9)	0,37687(8)	0,25907(5)	0,04365(17)
Cl8	0,81107(10)	0,46639(9)	0,45577(6)	0,0510(2)
Cl9	1,13702(8)	0,31261(9)	0,40083(6)	0,0497(2)
Cl10	0,81291(12)	0,15805(9)	0,45745(7)	0,0646(3)
Al1	0,13149(10)	0,67771(8)	0,11184(6)	0,03562(19)
Al2	0,90903(9)	0,32506(8)	0,39662(6)	0,03463(19)
C1	0,5817(4)	0,2585(3)	0,1584(3)	0,0544(10)
H1	0,666375	0,300387	0,130001	0,065*
C2	0,5664(4)	0,2041(3)	0,2464(2)	0,0436(7)
H2	0,640375	0,210623	0,278168	0,052*
C3	0,4435(3)	0,1389(3)	0,2903(2)	0,0360(6)
C4	0,3325(4)	0,1290(3)	0,2438(2)	0,0395(7)
C5	0,3458(5)	0,1871(3)	0,1534(3)	0,0529(9)
C6	0,4733(5)	0,2519(3)	0,1116(2)	0,0559(10)
H6	0,483389	0,290724	0,051296	0,067*
C7	0,4355(4)	0,0801(3)	0,3871(2)	0,0501(8)
H7A	0,435008	-0,007169	0,395929	0,075*
H7B	0,347056	0,108066	0,419855	0,075*
H7C	0,519302	0,101454	0,408011	0,075*
C8	0,2017(4)	0,0552(4)	0,2889(3)	0,0616(11)
H8A	0,199932	-0,012841	0,262405	0,092*
H8B	0,113736	0,105356	0,282145	0,092*

H8C	0,207169	0,025542	0,351165	0,092*
C9	0,2284(7)	0,1816(5)	0,1012(4)	0,0862(17)
H9A	0,248502	0,237418	0,043842	0,129*
H9B	0,135245	0,203913	0,132458	0,129*
H9C	0,225458	0,099992	0,093621	0,129*
C10	0,4868(4)	0,7944(3)	0,2896(3)	0,0571(10)
H10	0,399903	0,777821	0,273196	0,069*
C11	0,5097(5)	0,7505(3)	0,3776(3)	0,0592(11)
H11	0,438000	0,706002	0,419968	0,071*
C12	0,6375(5)	0,7732(3)	0,4008(2)	0,0524(9)
H12	0,653899	0,742553	0,459163	0,063*
C13	0,7427(4)	0,8406(3)	0,3396(2)	0,0463(8)
C14	0,7189(4)	0,8872(3)	0,2527(2)	0,0405(7)
C15	0,5920(4)	0,8626(3)	0,2263(3)	0,0460(8)
C16	0,8831(5)	0,8639(4)	0,3682(3)	0,0692(12)
H16A	0,965449	0,832555	0,332536	0,104*
H16B	0,881532	0,823617	0,429894	0,104*
H16C	0,891707	0,950274	0,360460	0,104*
C17	0,8347(4)	0,9641(3)	0,1880(3)	0,0553(9)
H17A	0,806462	0,985920	0,129926	0,083*
H17B	0,926852	0,918542	0,185412	0,083*
H17C	0,844689	1,037029	0,207441	0,083*
C18	0,5659(5)	0,9092(4)	0,1326(3)	0,0659(11)
H18A	0,641710	0,876915	0,093195	0,099*
H18B	0,567318	0,996951	0,117027	0,099*
H18C	0,471886	0,883862	0,127030	0,099*

Tabelle 9-4: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **4**.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Sn1	0,03471(11)	0,02924(10)	0,03606(11)	-0,00004(7)	-0,00266(8)	-0,00699(8)
Sn2	0,03339(11)	0,03046(11)	0,03926(11)	0,00093(7)	-0,00338(8)	-0,00841(8)
Cl1	0,0406(4)	0,0414(4)	0,0324(3)	-0,0093(3)	-0,0037(3)	-0,0016(3)
Cl2	0,0411(4)	0,0422(4)	0,0320(3)	-0,0092(3)	-0,0020(3)	-0,0028(3)
Cl3	0,0504(4)	0,0460(4)	0,0355(4)	0,0042(3)	-0,0070(3)	-0,0099(3)



Cl4	0,0563(5)	0,0489(4)	0,0408(4)	0,0087(4)	-0,0061(4)	-0,0144(3)
Cl5	0,0331(4)	0,0759(6)	0,0464(4)	0,0006(4)	-0,0061(3)	0,0023(4)
Cl6	0,0636(6)	0,0444(5)	0,0645(6)	-0,0133(4)	0,0018(5)	0,0031(4)
Cl7	0,0494(4)	0,0457(4)	0,0364(4)	0,0017(3)	-0,0069(3)	-0,0117(3)
Cl8	0,0523(5)	0,0582(5)	0,0477(4)	0,0130(4)	-0,0109(4)	-0,0253(4)
Cl9	0,0312(4)	0,0635(5)	0,0455(4)	0,0021(3)	-0,0028(3)	0,0007(4)
Cl10	0,0679(6)	0,0478(5)	0,0673(6)	-0,0205(4)	0,0028(5)	0,0026(4)
Al1	0,0313(4)	0,0362(5)	0,0344(4)	0,0000(3)	-0,0016(3)	-0,0020(4)
Al2	0,0305(4)	0,0345(4)	0,0354(4)	-0,0003(3)	-0,0009(3)	-0,0051(4)
C1	0,051(2)	0,0418(18)	0,060(2)	0,0030(15)	0,0145(18)	-0,0114(16)
C2	0,0381(16)	0,0330(15)	0,059(2)	0,0040(12)	-0,0024(14)	-0,0145(14)
C3	0,0404(15)	0,0260(13)	0,0410(16)	0,0023(11)	-0,0041(12)	-0,0096(12)
C4	0,0444(16)	0,0289(14)	0,0465(17)	-0,0004(12)	-0,0079(14)	-0,0116(12)
C5	0,077(3)	0,0426(18)	0,0480(19)	0,0165(17)	-0,0258(19)	-0,0223(15)
C6	0,084(3)	0,0394(18)	0,0345(17)	0,0125(18)	0,0084(18)	-0,0072(14)
C7	0,061(2)	0,0419(18)	0,0459(19)	0,0080(15)	-0,0132(16)	-0,0064(15)
C8	0,050(2)	0,049(2)	0,088(3)	-0,0151(17)	-0,011(2)	-0,016(2)
C9	0,121(4)	0,078(3)	0,083(3)	0,019(3)	-0,065(3)	-0,037(3)
C10	0,0364(17)	0,0393(18)	0,101(3)	0,0047(14)	-0,0070(19)	-0,032(2)
C11	0,060(2)	0,0395(18)	0,067(3)	-0,0059(16)	0,026(2)	-0,0173(17)
C12	0,071(2)	0,0411(18)	0,0418(18)	-0,0056(17)	0,0043(17)	-0,0119(15)
C13	0,060(2)	0,0359(16)	0,0437(18)	-0,0025(14)	-0,0034(15)	-0,0145(14)
C14	0,0451(17)	0,0285(14)	0,0458(17)	0,0011(12)	-0,0038(14)	-0,0079(12)
C15	0,0468(18)	0,0311(15)	0,061(2)	0,0099(13)	-0,0111(16)	-0,0137(14)
C16	0,080(3)	0,069(3)	0,066(3)	-0,012(2)	-0,027(2)	-0,017(2)
C17	0,060(2)	0,0424(19)	0,055(2)	-0,0091(16)	0,0021(18)	-0,0011(16)
C18	0,079(3)	0,049(2)	0,076(3)	0,016(2)	-0,038(2)	-0,013(2)

Tabelle 9-5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Festkörper von **4**.

Sn1—C1	2,886(3)	Cl3—Al1	2,1666(12)	Cl7—Al2	2,1701(12)
Sn1—C2	2,936(3)	Cl4—Al1	2,1357(13)	Cl8—Al2	2,1249(13)
Sn1—C6	2,992(3)	Cl5—Al1	2,1255(12)	Cl9—Al2	2,1342(12)
Sn1—C3	3,134(3)	Cl6—Al1	2,1038(13)	Cl10—Al2	2,1022(13)
Sn1—C5	3,186(3)	C1—C2	1,366(5)	C10—C15	1,402(5)

Sn1—C4	3,266(3)	C1—C6	1,373(6)	C10—C11	1,408(6)
Sn2—C10	2,852(3)	C2—C3	1,397(4)	C11—C12	1,369(6)
Sn2—C11	2,878(4)	C3—C4	1,399(5)	C12—C13	1,382(5)
Sn2—C15	3,058(3)	C3—C7	1,507(5)	C13—C14	1,398(5)
Sn2—C12	3,066(4)	C4—C5	1,409(5)	C13—C16	1,522(6)
Sn2—C13	3,252(3)	C4—C8	1,506(5)	C14—C15	1,393(5)
Sn2—C14	3,265(3)	C5—C6	1,422(6)	C14—C17	1,517(5)
Sn1—Sn2	4,0661(3)	C5—C9	1,497(6)	C15—C18	1,505(6)
Cl1—Sn1—Cl2	80,01(2)	C <sub>Aryl</sub> —H	0,9400	C <sub>Methyl</sub> —H	0,9700
Cl1—Sn1—Cl3	86,29(2)	C2—C1—C6	119,9(4)	C2—C3—C7	118,4(3)
Cl2—Sn1—Cl3	91,05(2)	C1—C2—C3	121,5(4)	C4—C3—C7	121,9(3)
Cl1—Sn1—Cl9 <sup>i</sup>	149,66(3)	C2—C3—C4	119,7(3)	C3—C4—C8	120,6(3)
Cl2—Sn1—Cl9 <sup>i</sup>	75,83(2)	C3—C4—C5	119,2(3)	C5—C4—C8	120,1(3)
Cl3—Sn1—Cl9 <sup>i</sup>	76,17(2)	C4—C5—C6	119,0(3)	C4—C5—C9	121,3(4)
Cl1—Sn1—Cl4	77,17(2)	C1—C6—C5	120,6(3)	C6—C5—C9	119,8(4)
Cl2—Sn1—Cl4	149,21(2)	C15—C10—C11	120,7(4)	C12—C13—C16	119,3(4)
Cl3—Sn1—Cl4	67,22(2)	C12—C11—C10	119,4(3)	C14—C13—C16	120,8(3)
Cl9 <sup>i</sup> —Sn1—Cl4	116,76(2)	C11—C12—C13	121,0(4)	C15—C14—C17	121,0(3)
Cl2—Sn2—Cl1	79,52(2)	C12—C13—C14	119,9(4)	C13—C14—C17	118,5(3)
Cl2—Sn2—Cl7	86,10(2)	C15—C14—C13	120,5(3)	C14—C15—C18	121,4(3)
Cl1—Sn2—Cl7	90,43(2)	C14—C15—C10	118,4(4)	C10—C15—C18	120,2(4)
Cl2—Sn2—Cl5 <sup>ii</sup>	146,33(3)	Cl6—Al1—Cl5	109,95(6)	Cl10—Al2—Cl8	112,11(6)
Cl1—Sn2—Cl5 <sup>ii</sup>	72,55(2)	Cl6—Al1—Cl4	112,27(6)	Cl10—Al2—Cl9	110,82(6)
Cl7—Sn2—Cl5 <sup>ii</sup>	75,84(2)	Cl5—Al1—Cl4	109,43(6)	Cl8—Al2—Cl9	109,34(6)
Cl2—Sn2—Cl8	76,33(3)	Cl6—Al1—Cl3	109,51(6)	Cl10—Al2—Cl7	109,63(6)
Cl1—Sn2—Cl8	148,26(2)	Cl5—Al1—Cl3	109,52(5)	Cl8—Al2—Cl7	106,84(5)
Cl7—Sn2—Cl8	67,79(2)	Cl4—Al1—Cl3	106,08(5)	Cl9—Al2—Cl7	107,94(5)
Cl5 <sup>ii</sup> —Sn2—Cl8	120,42(2)	Sn1—Cl1—Sn2	100,29(2)	Sn2—Cl2—Sn1	100,06(2)

## 9.6. Kristallographische Informationen zu Verbindung 5

Tabelle 9-6: Ortskoordinaten und isotrope ( $U_{iso}^*$ ) beziehungsweise äquivalent isotrope ( $U_{eq}$ ) Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] der Einkristallstrukturanalyse von **5**.

Atom	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Sn1	0,47692(2)	0,33451(2)	0,39790(2)	0,02841(5)
Cl1	0,70130(6)	0,48390(6)	0,44157(5)	0,03383(12)
Cl2	0,47114(7)	0,13627(7)	0,62778(6)	0,03989(13)
Cl3	0,14081(10)	0,17154(9)	0,52061(8)	0,05595(19)
Cl4	0,19952(8)	-0,14592(6)	0,69194(7)	0,04710(16)
Cl5	0,09493(11)	0,17960(10)	0,84212(8)	0,0649(2)
Al1	0,21956(9)	0,08654(7)	0,67407(7)	0,03225(15)
C1	0,3765(3)	0,5503(3)	0,2336(2)	0,0368(5)
H1	0,328417	0,633182	0,276087	0,044*
C2	0,5412(3)	0,5428(3)	0,1811(2)	0,0334(5)
H2	0,602958	0,620593	0,188869	0,040*
C3	0,6166(3)	0,4220(3)	0,1169(2)	0,0307(5)
C4	0,5228(3)	0,3063(3)	0,1069(2)	0,0329(5)
C5	0,3555(3)	0,3138(3)	0,1607(2)	0,0355(5)
C6	0,2812(3)	0,4369(3)	0,2244(2)	0,0360(5)
C7	0,7960(3)	0,4212(3)	0,0598(3)	0,0437(6)
H7A	0,821619	0,413308	-0,029242	0,066*
H7B	0,844188	0,338187	0,096116	0,066*
H7C	0,837317	0,511672	0,075896	0,066*
C8	0,6023(4)	0,1745(3)	0,0380(3)	0,0501(7)
H8A	0,560113	0,164184	-0,031249	0,075*
H8B	0,580967	0,086917	0,093939	0,075*
H8C	0,716872	0,187619	0,006926	0,075*
C9	0,2554(4)	0,1888(4)	0,1489(3)	0,0588(8)
H9A	0,263204	0,181230	0,062044	0,088*
H9B	0,144598	0,207507	0,195640	0,088*
H9C	0,294309	0,097680	0,181569	0,088*
C10	0,1022(3)	0,4510(4)	0,2828(3)	0,0506(7)
H10A	0,048845	0,451504	0,218700	0,076*
H10B	0,076109	0,542007	0,324512	0,076*

H10C            0,066806            0,368692            0,342801            0,076\*

Tabelle 9-7: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **5**.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Sn1	0,02915(8)	0,02774(8)	0,02711(8)	-0,00217(5)	-0,00577(6)	-0,00320(5)
Cl1	0,0227(2)	0,0374(3)	0,0386(3)	-0,0013(2)	-0,0019(2)	-0,0129(2)
Cl2	0,0332(3)	0,0419(3)	0,0431(3)	-0,0059(2)	-0,0083(2)	-0,0020(2)
Cl3	0,0569(4)	0,0535(4)	0,0655(5)	-0,0169(3)	-0,0331(4)	0,0179(3)
Cl4	0,0362(3)	0,0259(3)	0,0687(4)	-0,0010(2)	-0,0005(3)	0,0025(3)
Cl5	0,0583(5)	0,0650(5)	0,0575(5)	0,0055(4)	0,0079(4)	-0,0240(4)
Al1	0,0306(3)	0,0257(3)	0,0362(4)	-0,0003(3)	-0,0036(3)	-0,0013(3)
C1	0,0409(13)	0,0351(12)	0,0311(12)	0,0074(10)	-0,0070(10)	-0,0010(9)
C2	0,0369(12)	0,0334(11)	0,0301(11)	-0,0059(9)	-0,0100(10)	0,0012(9)
C3	0,0266(11)	0,0397(12)	0,0242(10)	-0,0027(9)	-0,0054(9)	0,0014(9)
C4	0,0340(12)	0,0369(12)	0,0276(11)	0,0002(9)	-0,0079(9)	-0,0060(9)
C5	0,0310(12)	0,0446(13)	0,0326(12)	-0,0065(10)	-0,0113(10)	-0,0024(10)
C6	0,0258(11)	0,0494(14)	0,0310(11)	0,0019(10)	-0,0077(9)	0,0036(10)
C7	0,0287(12)	0,0562(16)	0,0410(14)	-0,0041(11)	-0,0038(11)	0,0057(12)
C8	0,0531(17)	0,0468(15)	0,0478(16)	0,0023(13)	-0,0072(13)	-0,0196(12)
C9	0,0481(17)	0,068(2)	0,065(2)	-0,0217(15)	-0,0178(15)	-0,0145(16)
C10	0,0275(13)	0,0683(19)	0,0497(16)	0,0057(12)	-0,0060(11)	0,0092(14)

Tabelle 9-8: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] im Festkörper von **5**.

Sn1—Cl1	2,6318(6)	Cl2—Al1	2,1715(9)	C1—C2	1,386(4)
Sn1—Cl1 <sup>i</sup>	2,6423(6)	Cl3—Al1	2,1247(11)	C1—C6	1,393(4)
Sn1—Cl2	3,0342(7)	Cl4—Al1	2,1293(9)	C2—C3	1,393(3)
Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	3,1722(7)	Cl5—Al1	2,1055(10)	C3—C4	1,404(3)
Sn1—Cl3	3,2435(8)	C <sub>Aryl</sub> —H	0,9400	C3—C7	1,509(3)
Sn1—Sn1 <sup>i</sup>	4,0474(4)	C <sub>Methyl</sub> —H	0,9700	C4—C5	1,409(3)
Cl1—Sn1—Cl1 <sup>i</sup>	79,757(19)	Cl5—Al1—Cl3	113,37(5)	C4—C8	1,508(3)
Cl1—Sn1—Cl2	88,424(19)	Cl5—Al1—Cl4	110,64(5)	C5—C6	1,404(4)
Cl1 <sup>i</sup> —Sn1—Cl2	84,48(2)	Cl3—Al1—Cl4	108,80(5)	C5—C9	1,513(4)

Cl1—Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	73,401(18)	Cl5—Al1—Cl2	109,07(5)	C6—C10	1,512(3)
Cl1 <sup>i</sup> —Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	147,91(2)	Cl3—Al1—Cl2	106,38(4)	C2—C3—C7	118,7(2)
Cl2—Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	77,618(19)	Cl4—Al1—Cl2	108,39(4)	C4—C3—C7	122,5(2)
Cl1—Sn1—Cl3	145,46(2)	C2—C1—C6	121,1(2)	C3—C4—C8	119,6(2)
Cl1 <sup>i</sup> —Sn1—Cl3	74,86(2)	C1—C2—C3	121,1(2)	C5—C4—C8	120,4(2)
Cl2—Sn1—Cl3	66,354(18)	C2—C3—C4	118,8(2)	C6—C5—C9	119,9(2)
Cl4 <sup>ii</sup> —Sn1—Cl3	120,00(2)	C3—C4—C5	120,1(2)	C4—C5—C9	119,7(2)
		C6—C5—C4	120,4(2)	C1—C6—C10	118,8(3)
		C1—C6—C5	118,6(2)	C5—C6—C10	122,6(2)

## 9.7. Kristallographische Informationen zu Verbindung 6

Tabelle 9-9: Ortskoordinaten und isotrope ( $U_{iso}^*$ ) beziehungsweise äquivalent isotrope ( $U_{eq}$ ) Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] der Einkristallstrukturanalyse von **6**.

Atom	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Sn1	0,46404(2)	0,33083(2)	0,40497(2)	0,03037(5)
Cl1	0,70604(6)	0,50726(5)	0,42302(5)	0,03561(11)
Cl2	0,47789(6)	0,12263(6)	0,62912(6)	0,04269(12)
Cl3	0,13059(7)	0,14946(6)	0,53017(6)	0,04205(12)
Cl4	0,19285(7)	-0,17048(6)	0,69216(7)	0,04951(15)
Cl5	0,09106(8)	0,13818(7)	0,85252(6)	0,05425(15)
Al1	0,21673(7)	0,06083(6)	0,68003(6)	0,03360(13)
C1	0,4782(3)	0,5383(2)	0,1954(2)	0,0372(4)
H1	0,521356	0,628216	0,206168	0,045*
C2	0,3077(3)	0,5079(2)	0,2451(2)	0,0392(5)
C3	0,2486(3)	0,3720(3)	0,2326(2)	0,0416(5)
H3	0,134892	0,348244	0,268592	0,050*
C4	0,3523(3)	0,2693(3)	0,1685(2)	0,0412(5)
C5	0,5232(3)	0,3028(2)	0,1148(2)	0,0381(4)
C6	0,5872(3)	0,4380(2)	0,12966(19)	0,0373(4)
C7	0,1899(3)	0,6207(3)	0,3066(3)	0,0523(6)
H7A	0,250609	0,692726	0,334781	0,079*

H7B	0,103568	0,574324	0,377750	0,079*
H7C	0,140053	0,667505	0,246787	0,079*
C8	0,2783(4)	0,1235(3)	0,1578(3)	0,0632(8)
H8A	0,289542	0,113186	0,070729	0,095*
H8B	0,161674	0,117328	0,206098	0,095*
H8C	0,336303	0,046754	0,189837	0,095*
C9	0,6329(4)	0,1934(3)	0,0417(3)	0,0558(6)
H9A	0,610187	0,188095	-0,037263	0,084*
H9B	0,610827	0,099068	0,089424	0,084*
H9C	0,748320	0,222599	0,025832	0,084*
C10	0,7691(3)	0,4794(3)	0,0766(2)	0,0501(6)
H10A	0,832290	0,413782	0,115289	0,075*
H10B	0,787591	0,577906	0,093486	0,075*
H10C	0,804522	0,473055	-0,013039	0,075*

Tabelle 9-10: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **6**.

<b>Atom</b>	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Sn1	0,03352(8)	0,02689(8)	0,03107(8)	0,00134(5)	-0,00995(5)	-0,00429(5)
Cl1	0,0291(2)	0,0355(2)	0,0408(3)	-0,00091(18)	-0,00572(18)	-0,0130(2)
Cl2	0,0319(2)	0,0454(3)	0,0498(3)	-0,0019(2)	-0,0119(2)	-0,0021(2)
Cl3	0,0385(3)	0,0385(3)	0,0513(3)	-0,0027(2)	-0,0178(2)	-0,0012(2)
Cl4	0,0383(3)	0,0259(2)	0,0750(4)	0,00341(19)	-0,0044(3)	-0,0003(2)
Cl5	0,0562(3)	0,0538(3)	0,0437(3)	0,0109(3)	-0,0004(3)	-0,0089(3)
Al1	0,0305(3)	0,0256(3)	0,0405(3)	0,0019(2)	-0,0049(2)	-0,0018(2)
C1	0,0461(11)	0,0319(10)	0,0374(11)	0,0041(9)	-0,0187(9)	-0,0022(8)
C2	0,0433(11)	0,0420(11)	0,0376(11)	0,0140(9)	-0,0185(9)	-0,0088(9)
C3	0,0342(10)	0,0513(12)	0,0448(12)	0,0060(9)	-0,0186(9)	-0,0095(10)
C4	0,0438(11)	0,0442(11)	0,0420(11)	0,0030(9)	-0,0200(9)	-0,0137(10)
C5	0,0443(11)	0,0416(11)	0,0306(10)	0,0093(9)	-0,0124(8)	-0,0100(8)
C6	0,0395(11)	0,0409(11)	0,0304(10)	0,0023(9)	-0,0104(8)	0,0011(8)
C7	0,0526(14)	0,0542(14)	0,0560(15)	0,0249(12)	-0,0220(12)	-0,0146(12)
C8	0,0605(16)	0,0552(15)	0,084(2)	-0,0031(13)	-0,0317(15)	-0,0271(15)
C9	0,0620(16)	0,0581(15)	0,0463(14)	0,0172(13)	-0,0102(12)	-0,0211(12)
C10	0,0424(12)	0,0571(14)	0,0432(13)	-0,0025(11)	-0,0041(10)	0,0044(11)

Tabelle 9-11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Festkörper von **6**.

Sn1—Cl1 <sup>i</sup>	2,6323(5)	Cl2—Al1	2,1667(8)	C1—C2	1,396(3)
Sn1—Cl1	2,6783(5)	Cl3—Al1	2,1338(9)	C1—C6	1,407(3)
Sn1—Cl2	3,0679(6)	Cl4—Al1	2,1391(8)	C2—C3	1,386(3)
Sn1—Cl3	3,1433(6)	Cl5—Al1	2,1037(9)	C2—C7	1,513(3)
Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	3,1995(6)	C <sub>Aryl</sub> —H	0,9400	C3—C4	1,394(3)
Sn1—Sn1 <sup>i</sup>	4,0914(3)	C <sub>Methyl</sub> —H	0,9700	C4—C5	1,408(3)
Cl1 <sup>i</sup> —Sn1—Cl1	79,221(16)	Cl5—Al1—Cl3	113,08(4)	C4—C8	1,514(3)
Cl1 <sup>i</sup> —Sn1—Cl2	84,386(17)	Cl5—Al1—Cl4	110,73(4)	C5—C6	1,405(3)
Cl1—Sn1—Cl2	93,321(16)	Cl3—Al1—Cl4	108,42(4)	C5—C9	1,504(3)
Cl1 <sup>i</sup> —Sn1—Cl3	76,647(16)	Cl5—Al1—Cl2	109,37(4)	C6—C10	1,505(3)
Cl1—Sn1—Cl3	150,254(16)	Cl3—Al1—Cl2	106,42(3)	C3—C2—C7	120,8(2)
Cl2—Sn1—Cl3	67,337(15)	Cl4—Al1—Cl2	108,64(3)	C1—C2—C7	121,4(2)
Cl1 <sup>i</sup> —Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	143,650(18)	C2—C1—C6	121,9(2)	C3—C4—C8	119,1(2)
Cl1—Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	72,392(15)	C3—C2—C1	117,8(2)	C5—C4—C8	121,3(2)
Cl2—Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	75,244(16)	C2—C3—C4	122,2(2)	C6—C5—C9	121,5(2)
Cl3—Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	120,325(15)	C3—C4—C5	119,6(2)	C4—C5—C9	119,2(2)
		C6—C5—C4	119,3(2)	C5—C6—C10	121,9(2)
		C5—C6—C1	119,1(2)	C1—C6—C10	118,9(2)

## 9.8. Kristallographische Informationen zu Verbindung 7

Tabelle 9-12: Ortskoordinaten und isotrope ( $U_{\text{iso}}^*$ ) beziehungsweise äquivalent isotrope ( $U_{\text{eq}}$ ) Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] der Einkristallstrukturanalyse von 7.

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sn1	0,36647(2)	0,41597(2)	0,23323(2)	0,03119(7)
Sn2	0,69280(2)	0,59622(2)	0,27892(2)	0,03242(7)
Ga1	0,13423(4)	0,67712(3)	0,11177(2)	0,03277(10)
Ga2	0,91022(4)	0,32475(3)	0,39713(2)	0,03225(9)
Cl1	0,55901(10)	0,57882(8)	0,14781(5)	0,03695(19)
Cl2	0,48928(9)	0,44136(8)	0,36603(5)	0,03701(19)
Cl3	0,15693(10)	0,62646(8)	0,25247(6)	0,0415(2)
Cl4	0,24478(11)	0,53290(9)	0,05458(6)	0,0456(2)
Cl5	-0,09445(10)	0,68557(10)	0,10041(6)	0,0515(3)
Cl6	0,22673(13)	0,84962(9)	0,05168(8)	0,0583(3)
Cl7	0,88348(10)	0,37833(8)	0,25693(6)	0,0414(2)
Cl8	0,80979(11)	0,46811(10)	0,45769(6)	0,0490(2)
Cl9	1,14275(10)	0,31244(10)	0,40146(6)	0,0468(2)
Cl10	0,81300(14)	0,15446(10)	0,45786(8)	0,0628(3)
C1	0,5840(5)	0,2587(4)	0,1588(3)	0,0503(10)
H1	0,668535	0,300894	0,130115	0,060*
C2	0,5692(4)	0,2038(3)	0,2474(3)	0,0406(8)
H2	0,643209	0,210385	0,278913	0,049*
C3	0,4461(4)	0,1386(3)	0,2910(2)	0,0327(7)
C4	0,3355(4)	0,1296(3)	0,2438(2)	0,0363(8)
C5	0,3493(5)	0,1877(3)	0,1537(3)	0,0458(10)
C6	0,4752(5)	0,2518(4)	0,1125(3)	0,0518(11)
H6	0,485276	0,290574	0,052369	0,062*
C7	0,4378(5)	0,0791(4)	0,3872(3)	0,0476(9)
H7A	0,436249	-0,007861	0,395593	0,071*
H7B	0,349646	0,107480	0,420122	0,071*
H7C	0,522268	0,099259	0,407959	0,071*
C8	0,2037(5)	0,0568(4)	0,2882(3)	0,0572(11)
H8A	0,116032	0,107386	0,281149	0,086*
H8B	0,208140	0,026850	0,350382	0,086*



H8C	0,201954	-0,010933	0,261593	0,086*
C9	0,2321(7)	0,1830(5)	0,1013(4)	0,0787(17)
H9A	0,258263	0,232008	0,041978	0,118*
H9B	0,140489	0,213880	0,129042	0,118*
H9C	0,221754	0,100034	0,099072	0,118*
C10	0,4888(4)	0,7938(4)	0,2902(3)	0,0526(11)
H10	0,402123	0,776600	0,273979	0,063*
C11	0,5115(5)	0,7504(4)	0,3773(3)	0,0523(11)
H11	0,439282	0,706217	0,419576	0,063*
C12	0,6396(5)	0,7725(3)	0,4008(3)	0,0469(10)
H12	0,655871	0,741441	0,458976	0,056*
C13	0,7455(4)	0,8402(3)	0,3393(2)	0,0405(8)
C14	0,7225(4)	0,8864(3)	0,2522(2)	0,0377(8)
C15	0,5940(4)	0,8629(3)	0,2266(3)	0,0419(9)
C16	0,8845(6)	0,8622(5)	0,3678(3)	0,0633(12)
H16A	0,967083	0,830694	0,332206	0,095*
H16B	0,882383	0,821663	0,429327	0,095*
H16C	0,893673	0,948292	0,360257	0,095*
C17	0,8368(5)	0,9638(4)	0,1873(3)	0,0526(10)
H17A	0,811486	0,980336	0,128746	0,079*
H17B	0,931141	0,921456	0,187348	0,079*
H17C	0,840945	1,039398	0,204166	0,079*
C18	0,5682(6)	0,9093(4)	0,1336(3)	0,0622(12)
H18A	0,642641	0,875214	0,094491	0,093*
H18B	0,572448	0,996741	0,117599	0,093*
H18C	0,472810	0,886131	0,128602	0,093*

Tabelle 9-13: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **7**.

<b>Atom</b>	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Sn1	0,03092(13)	0,02705(13)	0,03467(13)	0,00026(9)	-0,00404(10)	-0,00698(9)
Sn2	0,03035(13)	0,02832(13)	0,03834(14)	0,00099(9)	-0,00483(10)	-0,00864(10)
Ga1	0,02784(19)	0,0334(2)	0,0330(2)	0,00070(15)	-0,00308(15)	-0,00228(15)
Ga2	0,02789(19)	0,0327(2)	0,0335(2)	-0,00010(15)	-0,00185(15)	-0,00550(15)
Cl1	0,0379(4)	0,0389(5)	0,0316(4)	-0,0094(4)	-0,0045(3)	-0,0020(3)

Cl2	0,0375(4)	0,0405(5)	0,0306(4)	-0,0085(4)	-0,0039(3)	-0,0029(3)
Cl3	0,0476(5)	0,0428(5)	0,0340(4)	0,0047(4)	-0,0084(4)	-0,0093(4)
Cl4	0,0524(6)	0,0449(5)	0,0394(5)	0,0085(4)	-0,0070(4)	-0,0135(4)
Cl5	0,0300(5)	0,0733(7)	0,0434(5)	0,0014(4)	-0,0075(4)	0,0011(5)
Cl6	0,0603(7)	0,0408(6)	0,0636(7)	-0,0126(5)	-0,0002(5)	0,0027(5)
Cl7	0,0470(5)	0,0432(5)	0,0350(4)	0,0020(4)	-0,0080(4)	-0,0114(4)
Cl8	0,0498(6)	0,0562(6)	0,0472(5)	0,0143(4)	-0,0119(4)	-0,0260(4)
Cl9	0,0279(4)	0,0616(6)	0,0421(5)	0,0027(4)	-0,0035(4)	0,0016(4)
Cl10	0,0664(7)	0,0461(6)	0,0658(7)	-0,0208(5)	0,0012(6)	0,0028(5)
C1	0,046(2)	0,037(2)	0,058(3)	0,0009(17)	0,015(2)	-0,0096(18)
C2	0,0355(19)	0,0321(19)	0,054(2)	0,0044(15)	-0,0049(17)	-0,0137(17)
C3	0,0349(18)	0,0254(17)	0,0387(18)	0,0039(14)	-0,0069(15)	-0,0103(14)
C4	0,0376(19)	0,0283(18)	0,044(2)	-0,0001(15)	-0,0057(16)	-0,0117(15)
C5	0,065(3)	0,035(2)	0,045(2)	0,0114(18)	-0,020(2)	-0,0207(17)
C6	0,075(3)	0,039(2)	0,0311(19)	0,011(2)	0,007(2)	-0,0046(16)
C7	0,056(2)	0,040(2)	0,043(2)	0,0071(18)	-0,0131(19)	-0,0039(17)
C8	0,050(3)	0,050(3)	0,074(3)	-0,016(2)	-0,011(2)	-0,013(2)
C9	0,110(5)	0,073(3)	0,074(3)	0,016(3)	-0,060(3)	-0,030(3)
C10	0,030(2)	0,039(2)	0,095(4)	0,0050(16)	-0,007(2)	-0,032(2)
C11	0,054(3)	0,035(2)	0,059(3)	-0,0038(18)	0,023(2)	-0,0184(19)
C12	0,064(3)	0,038(2)	0,037(2)	-0,0019(19)	0,0033(19)	-0,0137(16)
C13	0,049(2)	0,0304(18)	0,042(2)	-0,0022(16)	-0,0019(17)	-0,0115(15)
C14	0,044(2)	0,0261(17)	0,041(2)	0,0015(15)	-0,0027(16)	-0,0081(15)
C15	0,043(2)	0,0277(18)	0,056(2)	0,0082(16)	-0,0101(18)	-0,0127(16)
C16	0,072(3)	0,064(3)	0,060(3)	-0,012(2)	-0,026(2)	-0,013(2)
C17	0,057(3)	0,038(2)	0,055(2)	-0,0087(19)	0,001(2)	-0,0019(18)
C18	0,074(3)	0,046(3)	0,074(3)	0,016(2)	-0,040(3)	-0,014(2)

Tabelle 9-14: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Festkörper von 7.

Sn1—Cl1	2,6337(8)	Ga1—Cl6	2,1416(10)	Ga2—Cl10	2,1397(11)
Sn1—Cl2	2,6575(9)	Ga1—Cl5	2,1642(10)	Ga2—Cl8	2,1653(10)
Sn1—Cl3	3,0149(10)	Ga1—Cl4	2,1745(10)	Ga2—Cl9	2,1736(10)
Sn1—Cl9 <sup>i</sup>	3,1177(9)	Ga1—Cl3	2,2104(10)	Ga2—Cl7	2,2131(9)
Sn1—Cl4	3,1894(10)	C1—C6	1,372(6)	C10—C11	1,397(7)

Sn2—Cl2	2,6513(9)	C1—C2	1,379(6)	C10—C15	1,407(6)
Sn2—Cl1	2,6656(9)	C2—C3	1,396(5)	C11—C12	1,373(6)
Sn2—Cl7	2,9960(10)	C3—C4	1,403(5)	C12—C13	1,389(5)
Sn2—Cl5 <sup>ii</sup>	3,1445(10)	C3—C7	1,502(5)	C13—C14	1,403(5)
Sn2—Cl8	3,1948(10)	C4—C5	1,408(5)	C13—C16	1,505(6)
Sn1—Sn2	4,0673(4)	C4—C8	1,504(5)	C14—C15	1,397(5)
Cl1—Sn1—Cl2	80,02(3)	C5—C6	1,403(6)	C14—C17	1,512(5)
Cl1—Sn1—Cl3	86,25(3)	C5—C9	1,499(6)	C15—C18	1,496(6)
Cl2—Sn1—Cl3	90,95(3)	C <sub>Aryl</sub> —H	0,9400	C <sub>Methyl</sub> —H	0,9700
Cl1—Sn1—Cl9 <sup>i</sup>	149,26(3)	C6—C1—C2	119,9(4)	C11—C10—C15	120,9(4)
Cl2—Sn1—Cl9 <sup>i</sup>	75,44(3)	C1—C2—C3	121,1(4)	C12—C11—C10	119,7(4)
Cl3—Sn1—Cl9 <sup>i</sup>	76,03(3)	C2—C3—C4	119,3(3)	C11—C12—C13	120,6(4)
Cl1—Sn1—Cl4	76,66(3)	C3—C4—C5	119,7(3)	C12—C13—C14	120,1(4)
Cl2—Sn1—Cl4	149,75(3)	C6—C5—C4	119,1(4)	C15—C14—C13	120,2(3)
Cl3—Sn1—Cl4	68,68(2)	C1—C6—C5	120,9(4)	C14—C15—C10	118,5(4)
Cl9 <sup>i</sup> —Sn1—Cl4	118,11(3)	C2—C3—C7	118,5(3)	C12—C13—C16	118,9(4)
Cl2—Sn2—Cl1	79,56(3)	C4—C3—C7	122,3(3)	C14—C13—C16	121,0(4)
Cl2—Sn2—Cl7	86,11(3)	C3—C4—C8	120,6(3)	C15—C14—C17	120,7(3)
Cl1—Sn2—Cl7	90,53(3)	C5—C4—C8	119,8(4)	C13—C14—C17	119,2(4)
Cl2—Sn2—Cl5 <sup>ii</sup>	145,65(3)	C6—C5—C9	119,5(4)	C14—C15—C18	121,1(4)
Cl1—Sn2—Cl5 <sup>ii</sup>	71,92(3)	C4—C5—C9	121,4(4)	C10—C15—C18	120,4(4)
Cl7—Sn2—Cl5 <sup>ii</sup>	75,60(3)	Cl6—Ga1—Cl5	109,87(5)	Cl10—Ga2—Cl8	112,49(5)
Cl2—Sn2—Cl8	75,75(3)	Cl6—Ga1—Cl4	112,91(5)	Cl10—Ga2—Cl9	110,80(5)
Cl1—Sn2—Cl8	148,82(3)	Cl5—Ga1—Cl4	109,09(5)	Cl8—Ga2—Cl9	109,15(4)
Cl7—Sn2—Cl8	69,22(2)	Cl6—Ga1—Cl3	109,36(5)	Cl10—Ga2—Cl7	109,60(5)
Cl5 <sup>ii</sup> —Sn2—Cl8	122,05(3)	Cl5—Ga1—Cl3	109,48(4)	Cl8—Ga2—Cl7	107,01(4)
		Cl4—Ga1—Cl3	106,04(4)	Cl9—Ga2—Cl7	107,60(4)

## 9.9. Kristallographische Informationen zu Verbindung 9a und 9b

Tabelle 9-15: Ortskoordinaten und isotrope ( $U_{\text{iso}}^*$ ) beziehungsweise äquivalent isotrope ( $U_{\text{eq}}$ ) Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] der Einkristallstrukturanalyse von **9a**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sn1	0,47003(11)	0,32622(8)	0,40400(9)	0,0388(4)
Ga1	0,20781(19)	0,06691(13)	0,69377(16)	0,0439(5)
Cl1	0,7091(4)	0,5034(3)	0,4217(4)	0,0445(7)
Cl2	0,4788(5)	0,1307(4)	0,6278(4)	0,0541(9)
Cl3	0,1260(5)	0,1457(4)	0,5375(4)	0,0559(9)
Cl4	0,1807(5)	-0,1704(4)	0,7164(6)	0,0715(14)
Cl5	0,0795(8)	0,1610(5)	0,8702(5)	0,0757(13)
C1	0,490(2)	0,5317(16)	0,1835(15)	0,051(3)
H1	0,531039	0,624933	0,191092	0,061*
C2	0,316(2)	0,494(2)	0,2366(17)	0,066(5)
C3	0,262(2)	0,356(2)	0,2257(19)	0,062(4)
H3	0,147760	0,329994	0,262684	0,074*
C4	0,370(3)	0,2576(19)	0,1633(19)	0,062(4)
C5	0,540(2)	0,289(2)	0,1080(16)	0,057(4)
H5	0,612442	0,218985	0,063626	0,068*
C6	0,601(2)	0,427(2)	0,1194(15)	0,059(4)
C7	0,193(3)	0,615(3)	0,303(3)	0,083(6)
H7A	0,189050	0,690171	0,238257	0,125*
H7B	0,233278	0,658944	0,364141	0,125*
H7C	0,082360	0,570953	0,348181	0,125*
C8	0,307(4)	0,097(2)	0,153(3)	0,096(8)
H8A	0,230942	0,102791	0,105508	0,143*
H8B	0,249339	0,050129	0,238439	0,143*
H8C	0,402177	0,040824	0,107764	0,143*
C9	0,792(3)	0,465(3)	0,061(2)	0,077(5)
H9A	0,833521	0,448303	-0,030026	0,115*
H9B	0,849455	0,404141	0,105287	0,115*
H9C	0,811919	0,567505	0,069860	0,115*

Tabelle 9-16: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **9a**.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Sn1	0,0375(6)	0,0411(5)	0,0375(6)	0,0066(3)	-0,0112(4)	-0,0118(3)
Ga1	0,0359(8)	0,0356(7)	0,0523(10)	0,0079(5)	-0,0047(7)	-0,0092(6)
Cl1	0,0295(14)	0,0467(13)	0,054(2)	0,0052(11)	-0,0070(14)	-0,0204(13)
Cl2	0,0409(18)	0,0575(16)	0,066(2)	0,0036(14)	-0,0208(18)	-0,0079(16)
Cl3	0,0411(19)	0,0617(18)	0,066(2)	-0,0006(15)	-0,0192(19)	-0,0121(16)
Cl4	0,042(2)	0,0401(14)	0,116(4)	0,0122(14)	-0,008(2)	-0,0063(18)
Cl5	0,083(3)	0,078(2)	0,053(3)	0,022(2)	-0,004(3)	-0,021(2)
C1	0,054(9)	0,057(7)	0,044(8)	0,009(6)	-0,019(8)	-0,009(6)
C2	0,053(10)	0,105(13)	0,039(9)	0,028(9)	-0,014(8)	-0,014(8)
C3	0,052(9)	0,080(10)	0,065(11)	-0,005(8)	-0,034(9)	-0,008(8)
C4	0,065(11)	0,074(9)	0,061(11)	0,003(8)	-0,036(10)	-0,015(8)
C5	0,055(10)	0,079(9)	0,035(7)	0,002(8)	-0,012(8)	-0,021(7)
C6	0,054(9)	0,094(11)	0,033(7)	0,016(8)	-0,018(8)	-0,012(7)
C7	0,057(11)	0,095(13)	0,095(17)	0,023(10)	-0,024(12)	0,004(12)
C8	0,093(17)	0,083(12)	0,13(2)	-0,018(12)	-0,057(17)	-0,034(13)
C9	0,060(11)	0,102(14)	0,051(11)	-0,003(11)	0,004(10)	-0,019(10)

Tabelle 9-17: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] im Festkörper von **9a**.

Sn1—Cl1 <sup>i</sup>	2,639(4)	Ga1—Cl5	2,136(5)	C1—C6	1,40(2)
Sn1—Cl1	2,668(3)	Ga1—Cl4	2,170(3)	C1—C2	1,42(3)
Sn1—Cl2	2,981(4)	Ga1—Cl3	2,174(4)	C2—C3	1,37(3)
Sn1—Cl3	3,166(4)	Ga1—Cl2	2,225(4)	C2—C7	1,57(3)
Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	3,210(4)	C <sub>Aryl</sub> —H	0,9400	C3—C4	1,34(3)
Sn1—Sn1 <sup>i</sup>	4,0934(16)	C <sub>Methyl</sub> —H	0,9700	C4—C5	1,38(3)
Cl1 <sup>i</sup> —Sn1—Cl1	79,04(11)	Cl5—Ga1—Cl4	111,7(2)	C4—C8	1,59(2)
Cl1 <sup>i</sup> —Sn1—Cl2	85,40(11)	Cl5—Ga1—Cl3	113,3(2)	C5—C6	1,39(3)
Cl1—Sn1—Cl2	90,96(11)	Cl4—Ga1—Cl3	108,3(2)	C6—C9	1,56(3)
Cl1 <sup>i</sup> —Sn1—Cl3	76,57(10)	Cl5—Ga1—Cl2	109,2(2)	C3—C2—C7	123,1(18)
Cl1—Sn1—Cl3	149,65(11)	Cl4—Ga1—Cl2	108,57(16)	C1—C2—C7	118,1(18)
Cl2—Sn1—Cl3	69,42(10)	Cl3—Ga1—Cl2	105,57(16)	C3—C4—C8	121,3(19)
Cl1 <sup>i</sup> —Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	146,61(13)	C6—C1—C2	118,7(16)	C5—C4—C8	117(2)

Cl1—Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	72,64(11)	C3—C2—C1	118,8(18)	C5—C6—C9	120,1(18)
Cl2—Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	77,87(13)	C4—C3—C2	121,6(17)	C1—C6—C9	119,5(17)
Cl3—Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	122,34(10)	C3—C4—C5	122,0(16)		
		C4—C5—C6	118,6(18)		
		C5—C6—C1	120,3(17)		

Tabelle 9-18: Ortskoordinaten und isotrope ( $U_{\text{iso}}^*$ ) beziehungsweise äquivalent isotrope ( $U_{\text{eq}}$ ) Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] der Einkristallstrukturanalyse von **9b**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sn1	0,31316(2)	0,41646(2)	0,46138(2)	0,01483(7)
Ga1	0,11812(4)	0,47145(3)	0,69161(3)	0,01482(9)
Cl1	0,52861(8)	0,43259(6)	0,60708(6)	0,01854(18)
Cl2	0,15996(9)	0,57839(6)	0,56948(6)	0,02152(19)
Cl3	0,18915(9)	0,31547(6)	0,65097(6)	0,0221(2)
Cl4	-0,11393(8)	0,46761(7)	0,70500(6)	0,0231(2)
Cl5	0,23383(9)	0,52824(7)	0,82531(6)	0,0288(2)
C1	0,4703(3)	0,2725(2)	0,3473(2)	0,0187(8)
H1	0,564714	0,299785	0,340274	0,022*
C2	0,3546(3)	0,2986(2)	0,2774(2)	0,0162(7)
C3	0,2152(3)	0,2611(2)	0,2909(2)	0,0171(7)
H3	0,135239	0,279170	0,244410	0,021*
C4	0,1915(4)	0,1979(2)	0,3711(2)	0,0198(8)
C5	0,3102(4)	0,1716(2)	0,4377(2)	0,0237(8)
H5	0,295052	0,127857	0,492101	0,028*
C6	0,4505(4)	0,2074(2)	0,4272(2)	0,0204(8)
C7	0,3800(3)	0,3636(3)	0,1884(2)	0,0230(8)
H7A	0,391867	0,316540	0,132858	0,035*
H7B	0,468401	0,406180	0,202806	0,035*
H7C	0,296299	0,410249	0,171634	0,035*
C8	0,0402(4)	0,1597(3)	0,3849(3)	0,0332(10)
H8A	-0,010953	0,140623	0,320940	0,050*
H8B	-0,013583	0,215965	0,414693	0,050*
H8C	0,046603	0,097708	0,428020	0,050*
H8D	0,028601	0,086672	0,361649	0,050*

H8E	-0,031876	0,204751	0,347249	0,050*
H8F	0,025342	0,162873	0,454754	0,050*
C9	0,5772(4)	0,1743(3)	0,4983(3)	0,0324(10)
H9A	0,641290	0,127612	0,465119	0,049*
H9B	0,541229	0,136745	0,553642	0,049*
H9C	0,631877	0,237020	0,522744	0,049*
H9D	0,664704	0,213045	0,484175	0,049*
H9E	0,593861	0,098304	0,491803	0,049*
H9F	0,555832	0,190029	0,565527	0,049*

Tabelle 9-19: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **9b**.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Sn1	0,01386(12)	0,01521(12)	0,01579(12)	-0,00111(10)	0,00328(9)	-0,00218(10)
Ga1	0,01372(19)	0,01474(19)	0,01652(19)	0,00053(16)	0,00403(16)	-0,00017(15)
Cl1	0,0166(4)	0,0219(4)	0,0166(4)	-0,0048(4)	-0,0007(3)	0,0033(3)
Cl2	0,0264(5)	0,0164(4)	0,0233(4)	0,0010(4)	0,0098(4)	0,0030(4)
Cl3	0,0259(5)	0,0144(4)	0,0282(5)	0,0001(4)	0,0128(4)	-0,0001(4)
Cl4	0,0134(4)	0,0297(5)	0,0267(5)	0,0039(4)	0,0055(4)	0,0112(4)
Cl5	0,0296(5)	0,0334(5)	0,0227(5)	-0,0045(4)	0,0002(4)	-0,0074(4)
C1	0,0133(17)	0,0187(18)	0,0242(19)	-0,0004(15)	0,0034(16)	-0,0081(15)
C2	0,0184(18)	0,0159(17)	0,0152(17)	-0,0003(15)	0,0053(15)	-0,0086(14)
C3	0,0188(18)	0,0165(18)	0,0152(17)	0,0004(15)	-0,0022(15)	-0,0067(14)
C4	0,027(2)	0,0115(17)	0,0219(19)	-0,0019(16)	0,0096(17)	-0,0081(15)
C5	0,046(2)	0,0106(17)	0,0160(19)	-0,0027(17)	0,0086(18)	-0,0015(14)
C6	0,026(2)	0,0160(18)	0,0186(18)	0,0048(16)	0,0006(16)	-0,0061(14)
C7	0,0229(19)	0,029(2)	0,0181(18)	0,0011(17)	0,0046(16)	-0,0008(16)
C8	0,034(2)	0,027(2)	0,041(2)	-0,0105(18)	0,012(2)	-0,0095(18)
C9	0,043(2)	0,029(2)	0,024(2)	0,0187(19)	-0,0046(19)	-0,0035(17)

Tabelle 9-20: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] im Festkörper von **9b**.

Sn1—Cl1 <sup>i</sup>	2,6339(8)	Ga1—Cl5	2,1437(9)	C1—C6	1,396(4)
Sn1—Cl1	2,6720(8)	Ga1—Cl4	2,1661(8)	C1—C2	1,396(4)
Sn1—Cl2	2,9689(8)	Ga1—Cl3	2,1705(9)	C2—C3	1,399(4)

Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	3,1370(9)	Ga1—Cl2	2,2148(9)	C2—C7	1,507(4)
Sn1—Cl3	3,2061(8)	C <sub>Aryl</sub> —H	0,9400	C3—C4	1,394(4)
Sn1—Sn1 <sup>i</sup>	4,0867(5)	C <sub>Methyl</sub> —H	0,9700	C4—C5	1,389(5)
Cl1 <sup>i</sup> —Sn1—Cl1	79,25(3)	Cl5—Ga1—Cl4	110,12 (4)	C4—C8	1,506(4)
Cl1 <sup>i</sup> —Sn1—Cl2	89,17(3)	Cl5—Ga1—Cl3	112,76(4)	C5—C6	1,392(4)
Cl1—Sn1—Cl2	86,03(3)	Cl4—Ga1—Cl3	109,14(4)	C6—C9	1,501(4)
Cl1 <sup>i</sup> —Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	72,95(2)	Cl5—Ga1—Cl2	109,17(4)	C1—C2—C7	120,7(3)
Cl1—Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	147,09(2)	Cl4—Ga1—Cl2	109,15(3)	C3—C2—C7	120,9(3)
Cl2—Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	76,43(2)	Cl3—Ga1—Cl2	106,39(3)	C5—C4—C8	121,2(3)
Cl1 <sup>i</sup> —Sn1—Cl3	146,48(2)	C6—C1—C2	121,5 (3)	C3—C4—C8	120,4(3)
Cl1—Sn1—Cl3	74,15(2)	C1—C2—C3	118,4(3)	C1—C6—C9	121,1(3)
Cl2—Sn1—Cl3	69,19(2)	C4—C3—C2	121,3(3)	C5—C6—C9	120,8(3)
Cl4 <sup>ii</sup> —Sn1—Cl3	122,85(2)	C5—C4—C3	118,4(3)		
		C4—C5—C6	122,1(3)		
		C5—C6—C1	118,1(3)		

## 9.10. Kristallographische Informationen zu Verbindung 10

Tabelle 9-21: Ortskoordinaten und isotrope ( $U_{iso}^*$ ) beziehungsweise äquivalent isotrope ( $U_{eq}$ ) Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] der Einkristallstrukturanalyse von **10**.

Atom	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Sn1	0,47800(3)	0,33402(2)	0,39806(2)	0,02851(7)
Ga1	0,21897(4)	0,08688(3)	0,67385(3)	0,03207(9)
Cl1	0,70126(9)	0,48508(8)	0,44090(7)	0,03401(16)
Cl2	0,47583(10)	0,13670(9)	0,62569(8)	0,04000(18)
Cl3	0,13767(13)	0,17396(11)	0,51841(10)	0,0565(3)
Cl4	0,19852(11)	-0,15005(8)	0,69054(10)	0,0478(2)
Cl5	0,09428(15)	0,18003(13)	0,84578(11)	0,0647(3)
C1	0,3774(4)	0,5506(4)	0,2329(3)	0,0371(7)
H1	0,329489	0,633503	0,275414	0,045*
C2	0,5410(4)	0,5434(3)	0,1811(3)	0,0336(7)
H2	0,602458	0,621255	0,189244	0,040*



C3	0,6171(4)	0,4228(3)	0,1169(3)	0,0302(6)
C4	0,5229(4)	0,3065(4)	0,1077(3)	0,0332(6)
C5	0,3557(4)	0,3147(4)	0,1609(3)	0,0347(7)
C6	0,2820(4)	0,4382(4)	0,2238(3)	0,0363(7)
C7	0,7956(4)	0,4214(4)	0,0599(3)	0,0427(8)
H7A	0,843862	0,339759	0,097891	0,064*
H7B	0,836981	0,512916	0,073581	0,064*
H7C	0,820956	0,410548	-0,028637	0,064*
C8	0,6018(5)	0,1745(4)	0,0399(4)	0,0508(9)
H8A	0,565192	0,167741	-0,032529	0,076*
H8B	0,574127	0,086337	0,094543	0,076*
H8C	0,716902	0,184167	0,013912	0,076*
C9	0,2550(5)	0,1895(5)	0,1494(4)	0,0576(11)
H9A	0,274776	0,172411	0,062410	0,086*
H9B	0,142685	0,214933	0,185517	0,086*
H9C	0,283184	0,101114	0,192932	0,086*
C10	0,1028(4)	0,4526(5)	0,2823(4)	0,0498(9)
H10A	0,076073	0,547075	0,318238	0,075*
H10B	0,068563	0,374497	0,346766	0,075*
H10C	0,049016	0,445628	0,219297	0,075*

Tabelle 9-22: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **10**.

<b>Atom</b>	<b><math>U^{11}</math></b>	<b><math>U^{22}</math></b>	<b><math>U^{33}</math></b>	<b><math>U^{12}</math></b>	<b><math>U^{13}</math></b>	<b><math>U^{23}</math></b>
Sn1	0,03029(11)	0,02764(10)	0,02696(10)	-0,00227(8)	-0,00654(8)	-0,00418(7)
Ga1	0,03203(19)	0,02496(16)	0,03544(18)	-0,00007(13)	-0,00419(15)	-0,00201(13)
Cl1	0,0232(3)	0,0375(4)	0,0389(4)	-0,0014(3)	-0,0023(3)	-0,0141(3)
Cl2	0,0342(4)	0,0422(4)	0,0428(4)	-0,0056(3)	-0,0091(3)	-0,0034(3)
Cl3	0,0597(6)	0,0533(5)	0,0654(6)	-0,0165(5)	-0,0345(5)	0,0165(5)
Cl4	0,0363(4)	0,0249(3)	0,0711(6)	-0,0009(3)	-0,0002(4)	0,0021(4)
Cl5	0,0594(6)	0,0664(6)	0,0553(6)	0,0050(5)	0,0074(5)	-0,0249(5)
C1	0,0429(19)	0,0349(16)	0,0314(16)	0,0070(14)	-0,0089(14)	-0,0026(13)
C2	0,0399(18)	0,0323(15)	0,0292(14)	-0,0078(13)	-0,0113(13)	0,0022(12)
C3	0,0278(15)	0,0388(16)	0,0237(13)	-0,0024(12)	-0,0079(12)	0,0017(11)
C4	0,0356(17)	0,0391(16)	0,0252(14)	0,0003(13)	-0,0085(13)	-0,0072(12)

C5	0,0314(16)	0,0448(17)	0,0309(15)	-0,0069(13)	-0,0127(13)	-0,0028(13)
C6	0,0282(16)	0,0474(18)	0,0313(15)	0,0038(13)	-0,0075(13)	0,0018(13)
C7	0,0291(17)	0,058(2)	0,0374(17)	-0,0043(15)	-0,0045(14)	0,0034(15)
C8	0,053(2)	0,049(2)	0,050(2)	0,0032(18)	-0,0112(19)	-0,0225(17)
C9	0,047(2)	0,068(3)	0,063(3)	-0,020(2)	-0,018(2)	-0,012(2)
C10	0,0278(17)	0,067(2)	0,050(2)	0,0048(17)	-0,0079(16)	0,0100(18)

Tabelle 9-23: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Festkörper von **10**.

Sn1—Cl1	2,6302(8)	Ga1—Cl5	2,1440(10)	C1—C2	1,378(5)
Sn1—Cl1 <sup>i</sup>	2,6479(7)	Ga1—Cl3	2,1627(10)	C1—C6	1,387(5)
Sn1—Cl2	3,0157(9)	Ga1—Cl4	2,1691(8)	C2—C3	1,395(4)
Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	3,1501(9)	Ga1—Cl2	2,2160(9)	C3—C4	1,408(4)
Sn1—Cl3	3,2599(11)	C <sub>Aryl</sub> —H	0,9400	C3—C7	1,504(4)
Sn1—Sn1 <sup>i</sup>	4,0505(4)	C <sub>Methyl</sub> —H	0,9700	C4—C5	1,409(5)
Cl1—Sn1—Cl1 <sup>i</sup>	79,76(2)	Cl5—Ga1—Cl3	113,85(5)	C4—C8	1,504(5)
Cl1—Sn1—Cl2	88,37(3)	Cl5—Ga1—Cl4	110,71(5)	C5—C6	1,404(5)
Cl1 <sup>i</sup> —Sn1—Cl2	84,56(3)	Cl3—Ga1—Cl4	108,38(4)	C5—C9	1,517(5)
Cl1—Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	73,00(2)	Cl5—Ga1—Cl2	109,02(4)	C6—C10	1,515(5)
Cl1 <sup>i</sup> —Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	147,47(3)	Cl3—Ga1—Cl2	106,44(4)	C2—C3—C7	119,2(3)
Cl2—Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	77,34(2)	Cl4—Ga1—Cl2	108,22(4)	C4—C3—C7	122,4(3)
Cl1—Sn1—Cl3	146,03(3)	C2—C1—C6	121,4(3)	C3—C4—C8	119,6(3)
Cl1 <sup>i</sup> —Sn1—Cl3	74,35(3)	C1—C2—C3	121,2(3)	C5—C4—C8	120,4(3)
Cl2—Sn1—Cl3	67,83(2)	C2—C3—C4	118,4(3)	C6—C5—C9	119,9(3)
Cl4 <sup>ii</sup> —Sn1—Cl3	121,37(3)	C3—C4—C5	120,1(3)	C4—C5—C9	119,7(3)
		C6—C5—C4	120,4(3)	C1—C6—C10	119,0(3)
		C1—C6—C5	118,5(3)	C5—C6—C10	122,5(3)

## 9.11. Kristallographische Informationen zu Verbindung 11

Tabelle 9-24: Ortskoordinaten und isotrope ( $U_{\text{iso}}^*$ ) beziehungsweise äquivalent isotrope ( $U_{\text{eq}}$ ) Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] der Einkristallstrukturanalyse von **11**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sn1	0,46560(3)	0,33046(2)	0,40494(2)	0,02965(7)
Ga1	0,21518(5)	0,06072(4)	0,67825(4)	0,03259(10)
Cl1	0,70582(10)	0,50850(9)	0,42346(8)	0,03484(17)
Cl2	0,48214(11)	0,12246(10)	0,62722(9)	0,04139(19)
Cl3	0,12787(11)	0,15301(9)	0,52565(9)	0,04092(19)
Cl4	0,19069(11)	-0,17497(9)	0,68856(11)	0,0478(2)
Cl5	0,08934(14)	0,13709(12)	0,85436(9)	0,0529(2)
C1	0,4794(5)	0,5384(4)	0,1940(3)	0,0368(7)
H1	0,522521	0,628624	0,204246	0,044*
C2	0,3091(5)	0,5085(4)	0,2431(3)	0,0375(8)
C3	0,2505(5)	0,3725(4)	0,2303(4)	0,0403(8)
H3	0,136776	0,348720	0,265747	0,048*
C4	0,3536(5)	0,2702(4)	0,1672(4)	0,0407(8)
C5	0,5244(5)	0,3028(4)	0,1156(3)	0,0364(7)
C6	0,5882(5)	0,4383(4)	0,1300(3)	0,0358(7)
C7	0,1914(6)	0,6209(5)	0,3044(4)	0,0518(10)
H7A	0,253462	0,696666	0,326948	0,078*
H7B	0,110476	0,575286	0,378894	0,078*
H7C	0,134739	0,663070	0,246849	0,078*
C8	0,2790(6)	0,1243(5)	0,1571(5)	0,0627(13)
H8A	0,287916	0,114709	0,070541	0,094*
H8B	0,163002	0,117759	0,206363	0,094*
H8C	0,338249	0,047109	0,188055	0,094*
C9	0,6355(6)	0,1938(5)	0,0431(4)	0,0552(11)
H9A	0,610605	0,186067	-0,034675	0,083*
H9B	0,616956	0,099830	0,091917	0,083*
H9C	0,750599	0,225345	0,025359	0,083*
C10	0,7706(5)	0,4799(5)	0,0777(4)	0,0506(10)
H10A	0,804546	0,479950	-0,012312	0,076*
H10B	0,834376	0,410406	0,112767	0,076*

H10C            0,789876            0,576146            0,099122            0,076\*

Tabelle 9-25: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **11**.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Sn1	0,03351(13)	0,02568(11)	0,03032(12)	0,00127(8)	-0,00986(9)	-0,00454(8)
Ga1	0,02998(19)	0,02476(17)	0,0389(2)	0,00186(14)	-0,00442(15)	-0,00176(14)
Cl1	0,0280(4)	0,0344(4)	0,0409(4)	-0,0008(3)	-0,0052(3)	-0,0140(3)
Cl2	0,0311(4)	0,0436(5)	0,0486(5)	-0,0021(3)	-0,0114(4)	-0,0020(4)
Cl3	0,0387(4)	0,0370(4)	0,0495(5)	-0,0030(3)	-0,0180(4)	-0,0008(4)
Cl4	0,0367(5)	0,0244(4)	0,0736(7)	0,0030(3)	-0,0046(4)	-0,0008(4)
Cl5	0,0562(6)	0,0538(6)	0,0406(5)	0,0106(5)	-0,0009(4)	-0,0088(4)
C1	0,046(2)	0,0319(16)	0,0355(18)	0,0043(14)	-0,0182(15)	-0,0007(13)
C2	0,0415(19)	0,0405(18)	0,0356(18)	0,0143(15)	-0,0176(15)	-0,0091(14)
C3	0,0348(18)	0,048(2)	0,044(2)	0,0056(15)	-0,0189(16)	-0,0099(16)
C4	0,045(2)	0,0426(19)	0,0402(19)	0,0043(16)	-0,0184(16)	-0,0141(15)
C5	0,0432(19)	0,0388(17)	0,0293(16)	0,0090(15)	-0,0131(14)	-0,0068(13)
C6	0,0391(18)	0,0392(18)	0,0295(16)	0,0028(14)	-0,0123(14)	0,0011(13)
C7	0,049(2)	0,053(2)	0,059(3)	0,0238(19)	-0,021(2)	-0,0149(19)
C8	0,062(3)	0,054(3)	0,082(3)	-0,001(2)	-0,030(3)	-0,030(2)
C9	0,057(3)	0,055(2)	0,051(2)	0,017(2)	-0,006(2)	-0,021(2)
C10	0,043(2)	0,058(2)	0,043(2)	-0,0045(18)	-0,0054(17)	0,0075(18)

Tabelle 9-26: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] im Festkörper von **11**.

Sn1—Cl1 <sup>i</sup>	2,6377(8)	Ga1—Cl5	2,1430(11)	C1—C2	1,396(5)
Sn1—Cl1	2,6779(8)	Ga1—Cl3	2,1718(10)	C1—C6	1,400(5)
Sn1—Cl2	3,0506(10)	Ga1—Cl4	2,1786(9)	C2—C3	1,387(5)
Sn1—Cl3	3,1500(9)	Ga1—Cl2	2,2131(9)	C2—C7	1,511(5)
Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	3,1776(9)	C <sub>Aryl</sub> —H	0,9400	C3—C4	1,388(5)
Sn1—Sn1 <sup>i</sup>	4,0978(5)	C <sub>Methyl</sub> —H	0,9700	C4—C5	1,405(5)
Cl1 <sup>i</sup> —Sn1—Cl1	79,13(3)	Cl5—Ga1—Cl3	113,78(4)	C4—C8	1,516(6)
Cl1 <sup>i</sup> —Sn1—Cl2	84,43(3)	Cl5—Ga1—Cl4	110,81(5)	C5—C6	1,406(5)
Cl1—Sn1—Cl2	93,34(3)	Cl3—Ga1—Cl4	108,06(4)	C5—C9	1,508(5)
Cl1 <sup>i</sup> —Sn1—Cl3	76,17(3)	Cl5—Ga1—Cl2	109,15(4)	C6—C10	1,510(5)

Cl1—Sn1—Cl3	150,72(3)	Cl3—Ga1—Cl2	106,38(4)	C3—C2—C7	120,9(4)
Cl2—Sn1—Cl3	68,95(2)	Cl4—Ga1—Cl2	108,45(4)	C1—C2—C7	121,6(4)
Cl1 <sup>i</sup> —Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	143,00(3)	C2—C1—C6	122,1(3)	C3—C4—C8	118,9(4)
Cl1—Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	71,91(2)	C3—C2—C1	117,5(3)	C5—C4—C8	121,5(4)
Cl2—Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	74,96(3)	C2—C3—C4	122,4(4)	C4—C5—C9	119,6(4)
Cl3—Sn1—Cl4 <sup>ii</sup>	121,98(2)	C3—C4—C5	119,6(3)	C6—C5—C9	121,0(4)
		C4—C5—C6	119,3(3)	C1—C6—C10	118,9(3)
		C1—C6—C5	119,1(3)	C5—C6—C10	122,0(3)

# Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. W. Frank für die herzliche Aufnahme in den Arbeitskreis, die vielen anregenden wissenschaftlichen Gespräche und die Schaffung eines Arbeitsumfelds, welches zu einem regen wissenschaftlichen Austausch einlud.

Herrn Prof. Dr. C. Ganter danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei Frau E. Hammes, Herrn P. Roloff, Herrn Dr. G. Kreiner, Herrn Dr. Reiß und Herrn T. Herrmann möchte ich mich für die Durchführung diverser Messungen bedanken. Weiterhin bedanke ich mich bei Frau K. Skierkowska, Herrn Dr. Reiß, Herrn Dr. W. Poll und Herrn Dr. P. Barthen für die gute Organisation der Praktika und die gute Zusammenarbeit. Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Frau A. Stefanidou und Frau T. Michel für die Unterstützung bei organisatorischen Dingen.

Ich danke Herrn Dr. G. Kreiner für seine akribische Durchsicht und seine neuen Perspektiven bei dem Korrekturlesen dieser Arbeit. Auch Herrn F. Freese, Herrn M. Lichte und Herr C. Romas danke ich für ihre Beiträge bei der Korrektur dieser Arbeit.

Ich danke meinen Kollegen und Kolleginnen des Arbeitskreises für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die spaßigen Momente während und außerhalb der Arbeitszeit.

Mein besonderer Dank gilt meiner Lebensgefährtin, die mir mit Rat und Tat in wichtigen Momenten zur Seite stand und in schwierigen Zeiten für mich da war.

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Die Dissertation wurde in der vorliegenden oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht und ich habe bisher keinen erfolglosen Promotionsversuch unternommen.

Düsseldorf, den 08.12.2021

---

Johannes Merkelbach