

# **Untersuchungen zu Synthese und Struktur spezieller Addukte von *N*-heterocyclischen Carbenen mit niedervalenten Verbindungen von Elementen der 14. Gruppe**

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

**Chantal Siemes**  
aus Oberhausen

Düsseldorf, Dezember 2022

aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie,  
Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung  
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: 7.12.2022

Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit wurden am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Walter Frank durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Walter Frank möchte ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, sowie für die interessante Themenstellung und seine stete Unterstützung während meiner Promotionsarbeit danken.

*Meiner Familie gewidmet:*

*Elisabeth & Kurt Bakalara*

*Ulrike, Peter & Joel Siemes*

# Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
1.1	<i>N</i> -heterocyclische Carbene – NHCs .....	1
1.2	Tetrylene mit Si, Ge, Sn und Pb.....	4
1.2.1	Stannylene .....	7
1.2.2	Germylene.....	8
1.3	Tetrylen—NHC-Addukte.....	9
2.	Zielsetzung .....	11
3.	Eigene Ergebnisse .....	12
3.1	Herstellung und Eigenschaften der Stannylene—NHC-Addukte 1-3 .....	12
3.1.1	Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie .....	13
3.1.2	Charakterisierung mittels Schwingungsspektroskopie.....	15
3.1.3	Festkörperstrukturen der Verbindungen 1, 2 und 3 .....	20
3.1.4	Studien zu Molekülorbitalen und Wechselwirkungsenergien .....	28
3.2	Herstellung und Eigenschaften der Germylene—NHC-Addukte 4-6.....	31
3.2.1	Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie .....	32
3.2.2	Charakterisierung mittels Schwingungsspektroskopie.....	34
3.2.3	Festkörperstrukturen der Verbindungen 4, 5 und 6 .....	38
3.2.4	Studien zu Molekülorbitalen und Wechselwirkungsenergien .....	46
3.3	Vergleich der Stannylene— und Germylene—Imidazolyriden Addukte .....	49
3.4	Herstellung und Eigenschaften des <i>N,N,N',N'</i> -Tetrakis(trimethylsilyl)- $\lambda^2$ -stannandiamin—1,3,4,5-tetramethyl-2-thion-imidazol-Adduktes 7 .....	53
3.4.1	Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie .....	54
3.4.2	Charakterisierung mittels Schwingungsspektroskopie.....	56
3.4.3	Festkörperstruktur der Verbindung 7 .....	59
3.4.4	Studien zu Molekülorbitalen und Bindungsvalenzen.....	63
3.5	Herstellung und Eigenschaften des Bis(stannyl)stannylens 8.....	65
3.5.1	Festkörperstruktur der Verbindung 8 .....	68
3.6	Herstellung und Eigenschaften des Heterocubans 9 .....	72

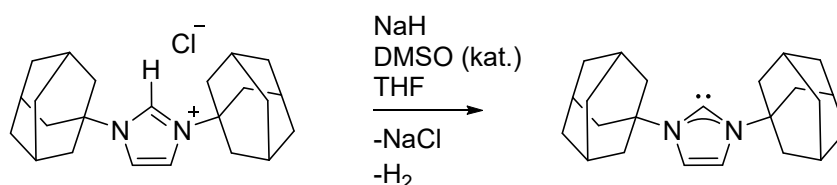
3.6.1	Charakterisierung mittels Schwingungsspektroskopie .....	74
3.6.2	Festkörperstruktur der Verbindung 9 .....	75
4.	Experimenteller Teil .....	80
4.1	Allgemeine Arbeitstechniken .....	80
4.2	Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel .....	80
4.2.1	Nach Literaturvorschrift synthetisierte Verbindungen .....	80
4.2.2	Chemikalien aus kommerziellen Quellen .....	81
4.3	Analyseverfahren .....	81
4.3.1	NMR-Spektroskopie .....	81
4.3.2	Infrarot-, Ferninfrarot und Raman-Spektroskopie .....	82
4.3.3	Elementaranalyse / CHNS-Analyse .....	82
4.3.4	Schmelzpunktbestimmung / DSC Messungen .....	83
4.3.5	Pulverdiffraktometrie .....	83
4.3.6	Einkristallröntgenstrukturanalyse .....	83
4.3.7	Quantenchemische Berechnungen .....	84
4.4	Synthesevorschriften .....	85
4.4.1	Synthese von 2-(1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-stannetid- 4-yliden)—1',3'-diethyl-4',5'-dimethyl-imidazol-2'-yliden (VS— <sup>Me</sup> I <sub>Me</sub> , 1) <sup>[99]</sup> .....	85
4.4.2	Synthese von 2-(1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-stannetid- 4-yliden)—1',3'-diethyl-4',5'-dimethyl-imidazol-2'-yliden (VS— <sup>Me</sup> I <sub>Et</sub> , 2) <sup>[99]</sup> .....	87
4.4.3	Synthese von 2-(1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-stannetid- 4-yliden)—1',3'-di- <i>isopropyl</i> -4',5'-dimethyl-imidazol-2'-yliden (VS— <sup>Me</sup> I <sub>Pr</sub> , 3) .....	89
4.4.4	Synthese von 2-(1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-germetidin- 4-yliden)—1',3',4',5'-tetramethyl-imidazol-2'-yliden (VG— <sup>Me</sup> I <sub>Me</sub> , 4) .....	92
4.4.5	Synthese von 2-(1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-germetidin- 4-yliden)—1',3'-diethyl-4',5'-dimethyl-imidazol-2'-yliden (VG— <sup>Me</sup> I <sub>Et</sub> , 5) .....	94
4.4.6	Synthese von 2-(1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-germetidin- 4-yliden)—1',3'-di- <i>isopropyl</i> -4',5'-dimethyl-imidazol-2'-yliden (VG— <sup>Me</sup> I <sub>Pr</sub> , 6) .....	96
4.4.7	Synthese von ( <i>N,N,N',N'</i> -Tetrakis(trimethylsilyl)- $\lambda^2$ -stannandiamin)—1,3,4,5- tetramethylimidazol-2-thion .....	98

4.4.9	Synthese von Bis- <i>N,N'</i> -di- <i>isopropyl</i> -formimidamidat-bis(1,3-di- <i>tert</i> -butyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-stannyl)-stannylene (Stannylstannylene, 8) .....	101
4.4.10	Synthese von Dichloro(3,5,7-tri- <i>tert</i> -butyl-4-methyl-1 $\lambda^4$ -oxa-3 $\lambda^4$ ,5 $\lambda^4$ ,7 $\lambda^4$ -triaza-4-sila-2 $\lambda^3$ ,6 $\lambda^3$ ,8 $\lambda^3$ -tristannacuban-1-yl)zinn(II)-trichloridostannat(II) (Heterocuban, 9)	102
5.	Zusammenfassung .....	105
6.	Summary .....	107
7.	Literaturverzeichnis .....	109
8.	Anhang .....	115
8.1	Abkürzungsverzeichnis .....	115
8.3	Anhang zu Kapitel 3.1 .....	116
8.3.1	Anhang zu VS— <sup>Me</sup> I Me (1) .....	116
8.3.2	Anhang zu VS— <sup>Me</sup> I Et (2) .....	122
8.3.3	Anhang zu VS— <sup>Me</sup> I Pr (3) .....	127
8.4	Anhang zu Kapitel 3.2 .....	134
8.4.1	Anhang zu VG— <sup>Me</sup> I Me (4) .....	134
8.4.2	Anhang zu VG— <sup>Me</sup> I Me (5) .....	139
8.4.3	Anhang zu VG— <sup>Me</sup> I Pr (6) .....	144
8.5	Anhang zu Kapitel 3.4 .....	150
8.5.1	Anhang zu LS— <sup>Me</sup> I Me-Thion (7) .....	150
8.6	Anhang zu Kapitel 3.53.1 .....	156
8.6.1	Anhang zu Bis(stannyl)stannylene (8) .....	156
8.7	Anhang zu Kapitel 3.6 .....	159
8.7.1	Anhang zu Heterocuban (9) .....	159
8.8	Verbindungsverzeichnis .....	163

# 1. Einleitung

## 1.1 *N*-heterocyclische Carbene – NHCs

Carbene sind definitionsgemäß Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs mit einem Elektronensextett, welches zwei freie Elektronen enthält. Die beiden nichtbindenden Elektronen können dabei gepaart mit antiparallelem Spin (Singulett-Carbene) oder nach der Hund'schen Regel mit parallelem Spin (Triplett-Carbene) vorliegen. Singulett-Carbene sind meist am Carben-Kohlenstoffatom gewinkelt, während Triplett-Carbene häufig eine lineare Struktur aufweisen. Das erste Carben wurde bereits im Jahr 1862 durch die Umsetzung von Chloroform und Kaliummethoxid dargestellt<sup>[1]</sup>. Unter Eliminierung von Chlorwasserstoff entstand -damals noch unbemerkt- das Dichlorcarben, welches jedoch so hochreaktiv war, dass man es nicht isolieren konnte. Viele führende Köpfe der organischen Chemie versuchten im Laufe der Jahre, die aufgrund ihrer Folgeprodukte schon länger als Zwischenstufe postulierten Carbene in stabiler Form darzustellen. Diese Bemühungen lieferten jedoch aufgrund der noch fehlenden analytischen Methoden zunächst nur falsch positive Ergebnisse oder Dimere<sup>[2]</sup>. Erst 1991 konnte von Arduengo das erste freie, stabile Carben (siehe Schema 1-1) synthetisiert und kristallisiert werden<sup>[3]</sup>. Dieses Carben ist ein Imidazolylen und somit ein *N*-heterocyclisches Carben (NHC), daher vereint es durch seine Adamantyl-Gruppen, die Aromatizität, sowie die enthaltenen Stickstoffatome, sterische und elektronische Stabilisierung.

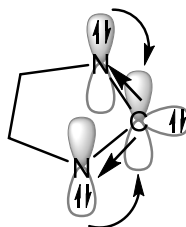


**Schema 1-1:** Reaktionsgleichung zur Synthese von 1,3-Di-1-adamantylimidazol-2-yliden, dem ersten freien stabilen Carben.

Zunächst wurde die sterische Stabilisierung als ausschlaggebender Faktor für die außergewöhnliche Beständigkeit des Carbens angesehen. Sterische Stabilisierung erfolgt in der Regel durch große, sterisch anspruchsvolle Reste in der Nähe des Carben-Kohlenstoffatoms, um dieses zangenartig vor dem Angriff reaktiver Gruppen zu schützen. Ein Konzept, welches diese Abschirmung quantitativ beschreibt, ist das „verdeckte Volumen“ nach Cavallo<sup>[4]</sup>. Um das „verdeckte Volumen“ (%V<sub>bur</sub>) zu berechnen, wurden NHC Komplexe mit Ruthenium und Nickel untersucht, bei denen die Bindungslänge zwischen Carben-Kohlenstoffatom und Metallatom zwischen 2.00 und 2.28 Å betrug. Um das Metallatom wurde eine theoretische Kugel mit einem Radius von 3 Å aufgespannt und anschließend berechnet, wieviel dieses Kugelvolumens bereits durch den NHC-Liganden

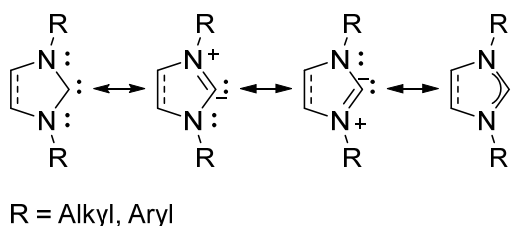


verdeckt werden. Clavier und Nolan erweiterten dieses Modell für die Berechnung des „verdeckten Volumens“ von Phosphinliganden, linearen NHC-Komplexen, sowie NHC-Komplexen mit weiteren Metallzentren<sup>[5]</sup>. Die Darstellung von NHCs mit sterisch immer weniger anspruchsvollen Resten an den Stickstoffatomen bis hin zu Methylgruppen im 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (Arduengo 1992<sup>[6]</sup>) zeigt jedoch, dass die sterische Abschirmung nicht der Hauptgrund für die Stabilität der NHCs sein kann. Wenngleich die gesättigten Imidazolidinyli- den-Analoga beträchtlich weniger beständig sind als die aromatischen Imidazolyli- dene, so kann auch die Aromatizität nicht der entscheidende Faktor sein, da es auch acyclische stabile Carbene, wie beispielsweise das 1996 synthetisierte Bis(diisopropylamino)carben gibt<sup>[7]</sup>. Weitaus bedeutender für die enorme kinetische Stabilität vieler NHCs ist demnach deren elektronische Stabilisierung durch die induktiven und mesomeren Effekte der Stickstoffatome, die sich unter dem Begriff „push-pull-Effekt“ zusammenfassen lassen (siehe Schema 1-2).



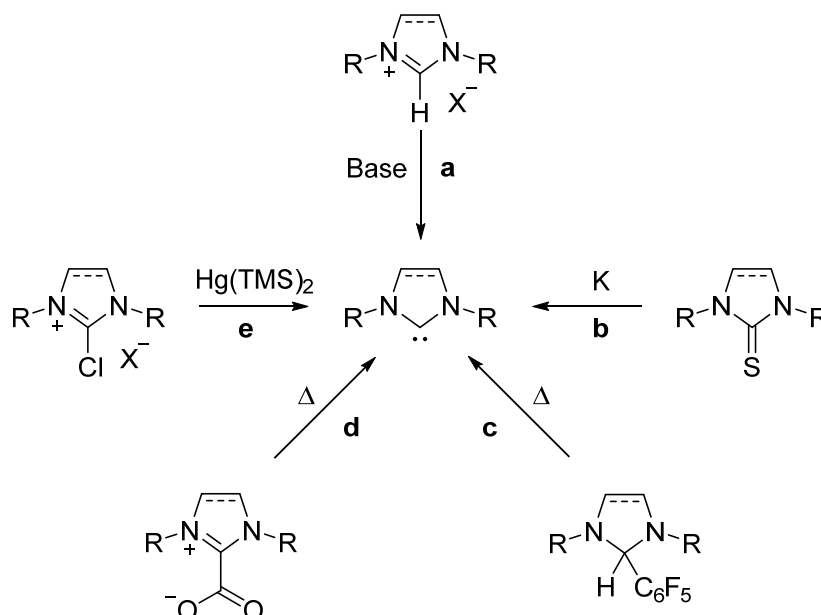
**Schema 1-2:** „push-pull-Effekt“ bei NHCs (in Anlehnung an<sup>[8]</sup>).

Arduengo stellte bereits 1994 mittels Photoelektronenspektroskopie eine „Ei-förmige“ Elektronenverteilung am Carben-Zentrum fest, welche auf einen Singulett-Grundzustand der NHCs mit einem einsamen Elektronenpaar in einem  $\sigma$ -Orbital hindeutet<sup>[9]</sup>. Dieses Orbital wird durch negative induktive ( $-I$ ) Effekte der Heteroatome energetisch abgesenkt und der Singulett-Zustand so stabilisiert. Auch mesomere Effekte wirken sich stabilisierend auf den Grundzustand von NHCs aus. Die  $\pi$ -Elektronen der Stickstoffatome wechselwirken mit dem leeren  $p_{\pi}$ -Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms ( $+M$  Effekt), dabei ist dieser Effekt für aromatische Ringe deutlicher ausgeprägt. Dadurch wird das  $p_{\pi}$ -Orbital energetisch angehoben und es kommt zu der Bildung eines Vier-Elektronen-drei-Zentren- $\pi$ -Systems<sup>[8]</sup>, in dem die N–C-Bindungen einen partiellen Doppelbindungscharakter ausbilden. Schema 1-3 zeigt die denkbaren Resonanzstrukturen von Imidazolyli- denen und Imidazolinylidenen, zwei der häufigsten Grundgerüste von NHCs.



**Schema 1-3:** Mesomere Grenzstrukturen von NHCs.

Die außergewöhnliche Stabilität von NHCs ist also neben der Sterik und der Aromatizität vor allem auf elektronische Effekte zurückzuführen. Demnach liegen NHCs im Grundzustand als Singulett-Carbene vor und sind grundsätzlich elektronenreiche, nucleophile Spezies, die amphiphil Eigenschaften als starke  $\sigma$ -Donoren und  $\pi$ -Akzeptoren in ihren Verbindungen aufweisen<sup>[8,10]</sup>. Bereits direkt nach der Entdeckung der ersten stabilen Carbene wurden die Eigenschaften von NHCs auch quantenchemisch berechnet, um die Ergebnisse aus den Kristallstrukturanalysen und der Photoelektronenspektroskopie zu verifizieren<sup>[9,11]</sup>. Dabei wurden auch die Molekülorbitale von NHCs, sowie von den schwereren Homologen, den Silylenen und Germylenen analysiert. Die quantenchemischen Berechnungen zeigten schon damals, dass das HOMO von NHCs einem einsamen Elektronenpaar am Carben-Kohlenstoffatom zuzuordnen ist und die Carbene einen Singulettcharakter aufweisen. *N*-heterocyclische Carbene sind aufgrund ihrer leichten synthetischen Zugänglichkeit beliebte Liganden in Übergangs- und Hauptgruppenmetall-Komplexen.



**Schema 1-4:** Häufige Syntheserouten für freie NHCs (in Anlehnung an<sup>[12]</sup>).

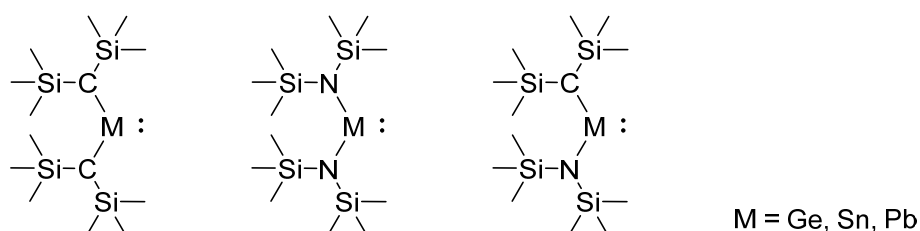
Die häufigste Darstellungsmethode freier NHCs ist die Deprotonierung des Kations eines Vorläufersalzes (Schema 1-4 (a)). Weiterhin liefert auch die Entschwefelung eines

Thioharnstoffes durch Reduktion mit Kalium freie *N*-heterocyclische Carbene (Schema 1-4 (b)). Andere Synthesemethoden stellen die Vakuumpyrolyse unter Entfernung flüchtiger Nebenprodukte (Schema 1-4 (c)), *in situ* Bildung unter Verwendung von NHC-CO<sub>2</sub>- oder NHC-Metall-Addukten (Schema 1-4 (d)) sowie Behandlung von 2-Chlorazoliumsalzen mit Bis(trimethylsilyl)quecksilber dar (Schema 1-4 (e)).<sup>[12]</sup> Die Bindungseigenschaften in NHC-Metall-Komplexen sind aufgrund der möglichen Donor- sowie Akzeptorfunktionalität von NHCs immer wieder ein Thema aktueller Forschung<sup>[13,14]</sup>. Durch ihre Fähigkeit, mit nahezu allen Metallen stabile Bindungen einzugehen, sind *N*-heterocyclische Carbene auch in aktueller Forschung beliebte Liganden und werden in der Katalyse von unter anderem (Cyclo-)Isomerisierungen, Alkin-Kupplungen, Hydrosilylierung, Enol-Ester-Synthesen, Anregungen von Carbonylgruppen, *in situ* C–H Funktionalisierung, sowie zur Photokatalyse und kooperativen Photoredox/NHC-Katalyse eingesetzt<sup>[15–18]</sup>. Weitere Anwendung finden NHC-Metall Komplexe derzeit auch in „organischen Licht emittierenden Dioden“ (OLEDs), da sie verschiedenfarbiges Licht erzeugen und somit in der jeweiligen Emitterschicht eingesetzt werden können<sup>[19–21]</sup>. Des Weiteren können NHCs eine Vielzahl von empfindlichen Verbindungen stabilisieren, z.B. Nanopartikel<sup>[22,23]</sup>, monomere organometallische Verbindungen<sup>[24]</sup> oder hochreaktive Hauptgruppenmoleküle<sup>[25]</sup>. Ein weiteres Anwendungsgebiet von NHC-Derivaten ist der Einsatz als kationische Komponente in ionischen Flüssigkeiten, hierbei werden einige Reaktionen von dem Carben katalysiert. Untersuchungen mithilfe von Cyclovoltametrie, Massenspektroskopie, IR Spektroskopie sowie theoretischen Berechnungen von Orbital- und Bindungsenergien zeigen, dass je nach Bedingungen ein Carben oder ein durch Wasserstoffbrückenbindung verbundenes Addukt in der ionischen Flüssigkeit vorhanden ist<sup>[26–28]</sup>.

## 1.2 Tetrylene mit Si, Ge, Sn und Pb

Silylene, Germylene, Stannylene und Plumbylene (zusammengefasst Tetrylene) sind die schwereren Homologen der Carbene aus der 14. Gruppe des Periodensystems. Somit sind sie entsprechend der Definition der Carbene niedervalente (meist organische) Verbindungen mit einem Atom der 14. Gruppe in der Oxidationsstufe +II und einem einsamen Elektronenpaar an diesem Elementatom. Streng genommen sind somit auch die leichteren Carbene definitionsgemäß Tetrylene, sie sollen jedoch im Rahmen dieser Arbeit als eigene Gruppe behandelt werden. Tetrylene sind seit ihrer Entdeckung bis heute Gegenstand der Forschung, wie zahlreiche Übersichtsartikel zu Synthese, Eigenschaften und Folgereaktionen dieser Verbindungsklasse zeigen<sup>[29–34]</sup>. Die ersten stabilen Tetrylene, die Dicyclopentadienylverbindungen Dicyclopentadienylblei und Stannocen, wurden 1956 von Fischer synthetisiert<sup>[35,36]</sup>. Diese enthalten zwar Metall–Kohlenstoff  $\pi$ -Bindungen,

können jedoch aufgrund des einsamen Elektronenpaares als Tetrylene gewertet werden. Dihalogenide der Elemente Zinn, Germanium und Blei werden nur dann zu den Tetrylenen gezählt, wenn ihre Reaktivität zu den Carbenen analog ist. Manche Germaniumdihalogenide reagieren beispielweise auch wie Halogenatome, die an das Germanium gebunden sind. Tetrylene liegen genau wie NHCs im Singulett-Zustand vor, das einsame Elektronenpaar sollte hierbei durch seinen hohen s-Charakter relativ inert sein. Dieser Singulett-Zustand wurde 1981 für Germylene<sup>[37]</sup> und 1984 für Stannylene<sup>[38]</sup> jeweils durch stereospezifische Cycloadditionen an konjugierte Diene bewiesen, die jeweils nur die stereochemischen Produkte liefern, die für Singulett-Tetrylene zu erwarten sind. Die höheren Tetrylene sind außerdem, analog zu den leichteren Carbenen, oft weder luft- noch feuchtigkeitsstabil<sup>[39]</sup>. Die interessante Farbigkeit der Tetrylene wird in der Literatur immer wieder erwähnt, da die farbgebende Absorption mit steigender Ordnungszahl der Elemente immer langwelliger erscheint: Germylene sind in Lösung meist gelb, Stannylene gelb-orange bis rot und Plumbylene sind häufig rot bis rot-violett<sup>[40,41]</sup>. Erste Versuche, Alkylverbindungen oder Amide mit Elementen der 14. Gruppe zu synthetisieren, führten zu Verbindungen mit den Elementen in der Oxidationsstufe +IV, Oligomerisierung oder nur zu der Bildung von reaktiven Zwischenstufen. Generell polymerisieren nicht stabilisierte Tetrylene leicht und bilden dann beispielsweise cyclische Verbindungen wie die Cyclostannane<sup>[42]</sup>. Durch sterische Abschirmung des zweiwertigen Metallatoms bzw. elektronische Stabilisierung konnten die ersten stabilen Tetrylene mit  $\sigma$ -Bindungen jedoch 1973 und 1974 von Lappert und Mitarbeitern hergestellt und isoliert werden<sup>[43,44]</sup> (siehe Abbildung 1-1). Die sterische Stabilisierung erfolgt durch den Einbau von großen Trimethylsilylresten.



**Abbildung 1-1:** Strukturformeln der ersten Tetrylene mit  $\sigma$ -Bindungen.

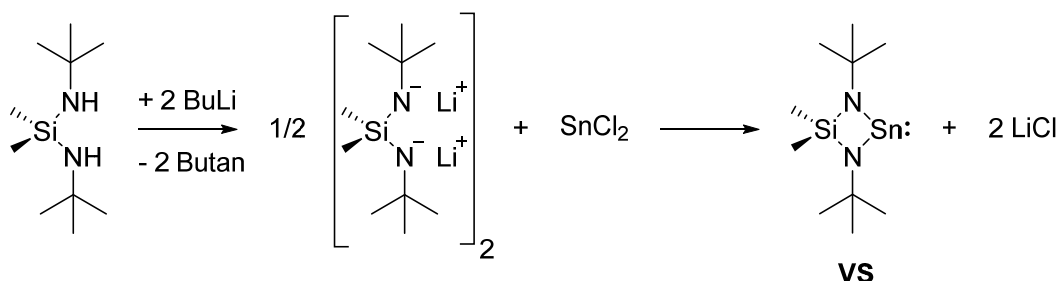
Die von Lappert und seiner Arbeitsgruppe 1976 genauer beschriebenen Tetrylene sind in der Gasphase und in Lösung monomer, bilden im Kristall aber Dimere aus<sup>[45]</sup>. Das erste auch im Kristall monomere Stannylene wird von zwei Arbeitsgruppen beansprucht: 1988 stellten White *et al.* das 2-Pyridylbis(trimethylsilyl)methylzinn(II) her<sup>[46]</sup>, Kira *et al.* vermuteten hier jedoch intramolekulare Stabilisierung und erklärten 1991 ihr Dialkylstannylene zum ersten im Kristall tatsächlich monomeren Stannylene<sup>[47]</sup>. Diese Tetrylene sind hauptsächlich durch sterisch anspruchsvolle Reste intramolekular

stabilisiert. Elektronische Stabilisierung kann zum Einen durch die Einführung stickstoffgebundener Reste in Form eines „push-pull-Effektes“ analog zu den Carbenen erfolgen, zum anderen durch den Einbau des zweiwertigen Metalls in einen aromatischen Ring<sup>[8,40]</sup>. Ähnlich wie Carbene lassen sich Tetrylene jedoch auch durch einige intermolekulare Maßnahmen stabilisieren, zum Beispiel durch Donorwechselwirkungen. So sind zum Beispiel Donorkomplexe von Germaniumdihalogeniden mit Dioxan oder Pyridin kommerziell erhältlich, Stannylene werden auch in neuerer Forschung mit Amidoliganden oder Tetrahydrofuran stabilisiert<sup>[48]</sup>. Silylierte Tetrylene können durch Phosphanliganden oder NHCs stabilisiert und vor Dimerisierung und Umlagerungsreaktionen geschützt werden. Die Folgechemie dieser stabilisierten Tetrylene mit Übergangsmetallen wurde ebenfalls untersucht<sup>[49]</sup>. Stabilisierende Donorwechselwirkungen können auch intramolekular ausgebildet werden, zum Beispiel in Tetrylenen mit einer PGeP/PSnP-Zangenstruktur. Die Chemie dieser intramolekular donorstabilisierten Tetrylene mit Übergangsmetallkomplexen wurde weitergehend untersucht<sup>[50]</sup>. In *N*-heterocyclischen Verbindungen werden sterische und elektronische Stabilisierung vereint, daher gibt es nicht nur NHCs, sondern auch höhere *N*-heterocyclische Tetrylene wie *N*-heterocyclische Germylene (NHGe), *N*-heterocyclische Stannylene (NHSn) sowie Plumbylene und Silylene<sup>[51]</sup>. Bevor es zur Synthese und Charakterisierung dieser gut stabilisierten Tetrylene kam, wurden jedoch zunächst Untersuchungen zu einfachen Gruppe 14 Metallalkylen sowie Metallamiden angestellt, was zu vielen Publikationen, unter anderem in der Reihe „Subvalent Group 14 Metal Alkyls and Amides“, führte. Diese Reihe begann im Jahr 1976 mit der Synthese der oben bereits erwähnten Bis(trimethylsilyl)methyltetrylene<sup>[45]</sup> und endete im Jahr 1993 mit Part 16, dann allerdings unter dem Namen „Subvalent Group 14 Metal Compounds“. In dieser Reihe wurden schon zu Beginn des allgemeinen Forschungsinteresses an Tetrylenen unter anderem die Chemie und Folgereaktionen des Stannylens und Plumbylens untersucht (Part 2<sup>[52]</sup>), Mößbauer Spektren ausgewertet (Part 3<sup>[53]</sup>), Eigenschaften und Photochemie der Metallamide untersucht (Part 5<sup>[54]</sup>), die Chemie mit Übergangsmetallen beleuchtet (Part 7<sup>[55]</sup>), sowie auch erste Berechnungen zu Molekülorbitalen von Modellverbindungen durchgeführt (Part 8<sup>[56]</sup>). Die Anwendungsmöglichkeiten von höheren Tetrylenen sind gleichermaßen vielfältig wie die von NHCs, dazu gehören in der neueren Forschung unter anderem: Die Aktivierung von kleinen Molekülen wie H<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> durch oxidative Addition<sup>[57]</sup>, Aktivierung von weißem Phosphor und C–F-Bindungen<sup>[33]</sup>,  $\sigma$ -Metathese zur Bildung von Element 14<sup>II</sup> Hydriden, die dann weiter zur Reduktion von CO<sub>2</sub> eingesetzt werden können<sup>[58]</sup> sowie der Einsatz in der Katalyse von beispielsweise Cyanosilylierung und Hydroborierung<sup>[59,60]</sup>. Weiterhin können Tetrylene als Precursoren für die atomic layer deposition dienen, die für zukünftige Anwendungen in Gassensoren, energiesparenden Fenstern oder Solarzellen interessant

ist<sup>[61]</sup>. Tetrylene werden außerdem als Liganden in Übergangsmetallkomplexen eingesetzt und können so in LEDs verwendet werden<sup>[62]</sup>, Reaktionen mit ungesättigten Substraten wie Alkenen oder Ketonen eingehen, sowie eine ganze Reihe von Reaktionen katalysieren, zum Beispiel die oxidative Addition in Hydridbindungen, [2+2]-Cycloadditionen mit CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Formaldehyd und Nitroso-Verbindungen, 1,2-Hydrid- oder Arylmigration, Metathesereaktionen<sup>[63]</sup>.

### 1.2.1 Stannylene

Als erstes bei Raumtemperatur isolierbares Stannylene überhaupt wird, wie eingangs erwähnt, häufig das von Fischer 1956 synthetisierte Stannocen genannt<sup>[35]</sup>. Die Darstellung von einfachen Dialkylstannylene mit  $\sigma$ -Bindungen gestaltete sich jedoch zunächst so schwierig, das trotz der vielen Erkenntnisse zum Dimethylzinn im Jahr 1963 immer noch so wenig Daten zur Molmasse vorlagen, dass das Auftreten von cyclischen Oligomeren und Polymeren immer noch als wahrscheinlich galt<sup>[64]</sup>. Dimethylzinn wurde schließlich 1982 in der Gasphase aus Me<sub>2</sub>SnH<sub>2</sub> und aktivierten Argonatomen oder aus dem kristallinen Hexamer dargestellt, konnte aber nur in einer Matrix isoliert und IR spektroskopisch untersucht werden<sup>[65]</sup>. Lappert *et al.* hatten aufgrund der Instabilität von Stannylene zunächst mit Liganden gearbeitet, die den Ausschluss von zwei gängigen Zerfallsmechanismen garantieren: Assoziative Prozesse und  $\beta$ -Eliminierung wurden durch die Wahl von beispielsweise Trimethylsilylgruppen ausgeschlossen, was zu der oben bereits erwähnten Reihe von Verbindungen führte<sup>[66]</sup>. Die Arbeitsgruppe um Veith setzte auf die später in der Carbenchemie erfolgreiche sterische und elektronische Stabilisierung von *N*-heterocyclischen Verbindungen. Mit einem Silandiamid als bidentatem Liganden wurde 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 $\lambda^2$ -diazasilastannetidid erhalten<sup>[67]</sup> (siehe Schema 1-5). Dieses durch seinen viergliedrigen Heterocyclus sehr gespannte Stannylene wird häufig auch als Veith-Stannylene (**VS**) bezeichnet und ist eines der wenigen Stannylene, das in Lösung monomer vorliegt, wie eine Molmassenbestimmung in Benzol zeigt<sup>[68]</sup>.



**Schema 1-5:** Reaktionsgleichung zur Synthese von **VS**.

Die Entdeckung des Veith-Stannylens zog eine umfangreiche Forschung zu dessen Reaktivität und seinen Analoga nach sich, die in der Reihe „Cyclische Diazastannylene“ veröffentlicht wurde. Diese Reihe begann 1975 mit der Synthese von **VS** und endete 1992

nach 32 Teilen. Einige Beispiele für die Themen sind nachfolgend genannt: Synthese des *N,N'*-Isopropylderivats und Untersuchungen zu den gebildeten intermolekularen Säure-Base-Addukten, die zu einem Elektronenoktett am Zinnatom führen (Part 2<sup>[68]</sup>), Oxidationsreaktionen mit Sauerstoff, Schwefel oder Zinntetrachlorid, die zu Spiroverbindungen führen (Part 3<sup>[69]</sup>), Umsetzungen mit *tert.*-Butylamin, bei denen Käfigverbindungen wie Norcubane entstehen (Part 16<sup>[41]</sup>), sowie die Synthese analoger Tetrylene mit Germanium und Blei und deren Umsetzung mit  $\text{PCl}_3$  (Part 19<sup>[70]</sup>). Weiterhin wurden im Zuge dieser Reihe auch zwei nicht polymere Addukte von **VS** mit nicht chelatisierenden Liganden synthetisiert: Das Addukt mit dem *N*-Donor *tert.*-Butylamin (Part 15<sup>[71]</sup>) und das Addukt mit Triphenylmethylenphosphoran als *C*-Donor (Part 23<sup>[72]</sup>). Bei der Charakterisierung von Stannylenen bieten sich neben den üblichen spektroskopischen Methoden noch zwei weitere an, um das Zinnatom und seine Bindungssituation zu untersuchen. Schon früh wurden Mößbauer Spektren der Zinnverbindungen angefertigt, um die Oxidationsstufe des Zinnatoms aufzuklären. Des Weiteren sind mit  $^{115}\text{Sn}$ ,  $^{117}\text{Sn}$  und  $^{119}\text{Sn}$  insgesamt drei Zinn-Nuklide mit einem Spin von  $1/2$  NMR-aktiv.  $^{119}\text{Sn}$  ist der sensitivste Kern und daher werden von Stannylenen häufig auch  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Von den Reaktionsprodukten der Stannylene gibt es oft keine Dokumentation zu den chemischen Verschiebungen der Zinnresonanzen, jedoch konnte in mehreren Fällen eine starke Hochfeldverschiebung des Signals durch eine zusätzliche Donorbindung beobachtet werden<sup>[73–75]</sup>. In einer kürzlich veröffentlichten Studie wurden quantenchemische Berechnungen zur Vorhersage von chemischen Verschiebungen in  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren durchgeführt, deren typische Fehler liegen jedoch weiterhin in einem Bereich von 100 bis 200 ppm und die Werte sind daher nicht immer aussagekräftig<sup>[76]</sup>.

### 1.2.2 Germylene

Die ersten Alkyl- und Arylgermylene mit  $\sigma$ -Bindungen sind bereits 1963 publiziert worden, lagen jedoch analog zu den gleichzeitig beschriebenen Stannylenen zunächst als Tetramere und Pentamere vor<sup>[77]</sup>. Einfache Dialkylgermylene kann man im Gegensatz zu Stannylenen auch aus Benzonorbonadienen herstellen<sup>[78]</sup>. Die Photolyse eines Azids führte zum Germaniumdimethyl, welches jedoch auch nur durch eine Kohlenwasserstoffmatrix zu stabilisieren war<sup>[79]</sup>, Germaniumdiphenyl wurde durch Photolyse aus dem Digerman erhalten<sup>[80]</sup>. Um die Stabilität von Germylenen zu erhöhen, wurde zunächst mit sterischer Stabilisierung gearbeitet: Lappert *et. al* stellten wie oben bereits erwähnt ein Germylen mit zwei Bis(trimethylsilyl)methylresten dar<sup>[40]</sup> und Bis(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)germylen beispielsweise ist unter Schutzgasatmosphäre bis  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  kristallin<sup>[81]</sup>. Analog zum Veith-Stannylen wurde 1982 auch das 1,3-Di-*tert.*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 $\lambda^2$ -diazasilagermetidin (Veith-Germylen, **VG**) dargestellt<sup>[41]</sup>. Die Reaktivität dieses NHGes und

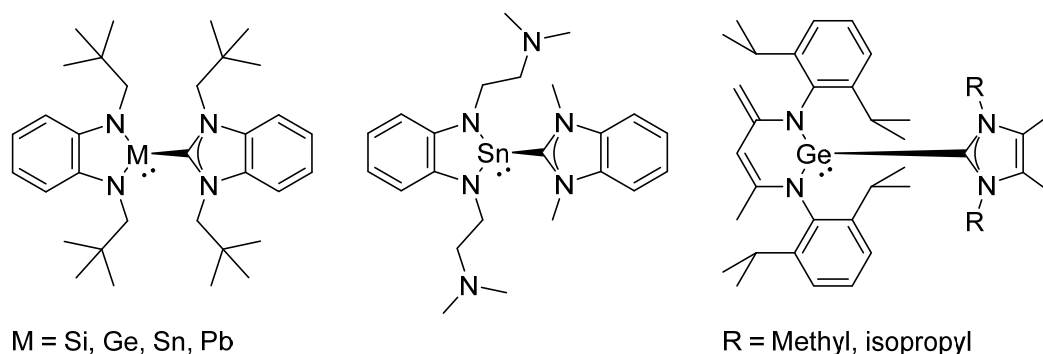
die des Plumbylens unterscheiden sich teilweise sehr stark von der des Stannylens, wie unter anderem die Umsetzung der Tetrylene mit  $\text{PCl}_3$  zeigt, bei der das Stannylen zwei Chloratome bindet, im Plumbylen das Bleiatom durch eine  $\text{PCl}$  Einheit ersetzt wird und sich das Germylen unter Bildung eines Trigermaphosphans oxidativ in die  $\text{P}-\text{Cl}$  Bindung einschleibt<sup>[70,82]</sup>. Die Reaktivität von Germylen beinhaltet neben denen oben allgemein für Tetrylene genannten Beispielen auch die Insertion in  $\sigma$ -Bindungen von Alkoholen, da das Lappert-Germylen in die  $\text{O}-\text{H}$ -Bindungen von Methanol und Ethanol insertiert<sup>[83]</sup>. Obwohl Germylene generell gut durch Donorbindungen stabilisiert werden können, sind keine einfachen Addukte des Veith-Germylens in der Literatur beschrieben.

### 1.3 Tetrylen—NHC-Addukte

Wie bereits in 1.1 angesprochen, sind *N*-heterocyclische Carbene dazu in der Lage, anderweitig nicht isolierbare Verbindungen zu stabilisieren und daher auch schon früh zur Synthese von stabilen Tetrylenderivaten eingesetzt worden. Das aus heutiger Sicht erste Addukt eines NHCs an ein Germylen wurde zunächst als zwitterionische Verbindung formuliert und ist das 1993 von Arduengo dargestellte Germaniumdiodid—NHC-Addukt<sup>[84]</sup>. Zwei Jahre später wurde auch ein Zinndihalogenid mit sterisch wenig anspruchsvollen NHCs stabilisiert<sup>[85]</sup>; ein NHC-Addukt eines sterisch anspruchsvollen Alkylstannylens wurde im gleichen Jahr zunächst ebenfalls als zwitterionische Verbindung angesehen, ist jedoch im Nachhinein ebenfalls als Addukt zu betrachten<sup>[74]</sup>. Die sterisch wenig anspruchsvollen Imidazolylidene mit Methyl-, Ethyl-, oder Isopropylresten an den Stickstoffatomen eigneten sich weiterhin zur Adduktbildung mit einem Diorganogermylen mit Mesitylresten<sup>[86]</sup>, weiteren Alkylgermylenen<sup>[87]</sup> sowie Arylchlorogermylenen und -silylenen<sup>[88]</sup>. Germaniumdichlorid bildet nicht nur mit Dioxan ein Donoraddukt, auch mit einem Imidazolylidene mit aromatischen Substituenten an den Stickstoffatomen lässt sich das Dihalogenid stabilisieren<sup>[89]</sup>. Weiterhin lassen sich auch Addukte aus Dihydriden wie dem Germaniumdihydrid und einem NHC darstellen<sup>[90]</sup>. Die Stabilisierung der Metallhydride  $\text{GeH}_2$  und  $\text{SnH}_2$  wurde weitergehend untersucht, dabei wurde festgestellt, dass Metallhydrid—NHC-Addukte zusätzlich eine Metall-Metall-Wechselwirkung mit Wolframpentacarbonyl ausbilden können<sup>[91]</sup>. Dieses Verhalten gibt Aufschluss über die im Addukt neu geknüpfte  $\text{Ge}-\text{C}$  beziehungsweise  $\text{Sn}-\text{C}$ -Bindung: Da das einsame Elektronenpaar am Metallatom anscheinend auch im Addukt noch vorhanden und reaktiv ist und an einer Metall-Metall-Wechselwirkung beteiligt sein kann, kann man davon ausgehen, dass die Adduktbindung zwischen Germylen und NHC eher durch das einsame Elektronenpaar am NHC gebildet wird. Direkte Anwendungsmöglichkeiten von Tetrylen—NHC-Addukten sind derzeit noch nicht publiziert worden, es wird aber unter



anderem die Koordinationschemie von NHC-Addukten disilylierter Germylene und Stannylene mit Gruppe 1 Metallen untersucht<sup>[92]</sup>. Weiterhin werden Tetrylen—NHC-Addukte als Bausteine für Verbindungen mit Elementen der 14. Gruppe in ungewöhnlichen Oxidationsstufen verwendet oder auch für Reaktionen mit Übergangsmetallen eingesetzt, in denen dann neuartige Metall-Metall-Wechselwirkungen ausgebildet werden<sup>[93]</sup>. Darüber hinaus eignen sich Germylene und Stannylene mit einer guten Abgangsgruppe wie beispielsweise Germyl- oder Silylsubstituenten gut für die Herstellung von Nanomaterialien. Diese Tetrylene können jedoch durch die gegebene sterische Stabilisierung allein nicht als Monomere isoliert werden und liegen daher als reaktive Zwischenstufe vor. Ihre Stabilisierung durch Adduktbildung mit NHCs wird untersucht<sup>[94]</sup>. Der interessanteste Aspekt von NHC—Tetrylen-Addukten ist sicherlich die Bindungssituation der Metall—Kohlenstoff-Bindung, daher werden zusätzlich zu den experimentellen Methoden auch quantenchemische Berechnungen zur Charakterisierung verwendet und ein Vergleich gängiger Funktionale und Basisätze erstellt, um die Bindung bestmöglich zu beschreiben<sup>[95]</sup>. Erstaunlicherweise gibt es trotz der vielen bereits bekannten *N*-heterocyclischen Carbene, Germylene und Stannylene nur einige wenige Beispiele für Addukte von NHCs mit NHGes oder NHSns.



**Abbildung 1-2:** Literaturbekannte NHC—NHSn- und NHC—NHGe-Addukte.

Lappert *et al.* konnten 2000 NHC-Addukte mit jeweils einem *N*-heterocyclischen Silylen, Germylen, Stannylene und Plumbylen darstellen<sup>[96]</sup> (siehe Abbildung 1-2 (links)), Hahn *et al.* synthetisierten 2001 ein NHC—Sn-Addukt, von dem sie eine zwitterionische Struktur annahmen<sup>[97]</sup> (siehe Abbildung 1-2 (Mitte)). Die Arbeitsgruppe um Driess veröffentlichte 2009 die Synthese von NHC—NHGe-Addukten mit sterisch wenig anspruchsvollen Substituenten an den Stickstoffatomen und Methylgruppen im NHC-Rückgrat<sup>[98]</sup> (siehe Abbildung 1-2 (rechts)).

## 2. Zielsetzung

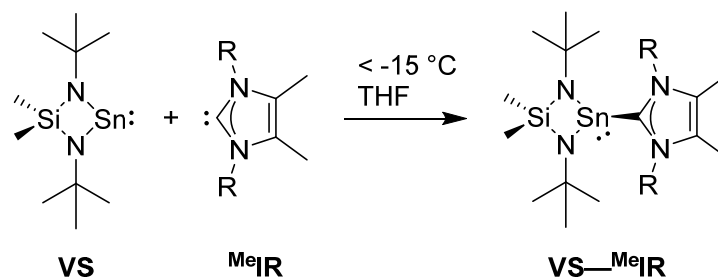
Tetrylen—NHC-Addukte sind seit ihrer Entdeckung ein Gegenstand vielfältiger Untersuchungen, da die Stabilisierung von höheren Tetrylenen durch NHC-Addukte deren kommerziellen Zugang sowie den Einsatz in weiterführenden Umsetzungen ermöglicht<sup>[89,91,93,94]</sup>. Sowohl Carbene, als auch höhere Tetrylene sind durch ihre einsamen Elektronenpaare und die unbesetzten  $\pi$ -Orbitale theoretisch in der Lage,  $\sigma$ -Hinbindungs-, sowie  $\pi$ -Rückbindungswechselwirkungen zu ihren Bindungspartnern auszubilden. Das Hauptaugenmerk dieser Forschungsarbeit ist es daher, die Natur der Element–Kohlenstoff-Bindung genauer zu verstehen und zu charakterisieren. Da es derzeit nur einige wenige Addukte von höheren *N*-heterocyclischen Tetrylenen an NHCs gibt, soll diese Verbindungsklasse hauptsächlich berücksichtigt werden. Das in früheren Arbeiten verwendete Veith-Stannylen ist aufgrund seiner sterisch anspruchsvollen *tert.*-Butylgruppen nicht in der Lage, Addukte mit arylsubstituierten NHCs zu bilden, aus diesem Grund werden sterisch wenig anspruchsvolle NHCs gewählt, die bereits zur Stabilisierung anderer Tetrylene erfolgreich eingesetzt wurden. Aufbauend auf zwei bereits in früherer Arbeit dargestellte Stannylen—NHC-Addukte<sup>[99]</sup> sollen daher weitere Addukte mit den *N*-heterocyclischen Veith-Tetrylenen und sterisch wenig anspruchsvollen NHCs synthetisiert und mithilfe von NMR-Spektroskopie, Schwingungsspektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse sowie quantenchemischen Rechnungen zur Bindungssituation charakterisiert werden. Weiterhin soll überprüft werden, inwiefern sich der Austausch des Metalls im Tetrylen und der steigende sterische Anspruch an den Stickstoffatomen der NHC-Einheit auf die Adduktbindung und Packung und Symmetrie der Kristallstruktur auswirken.

Weitere Ziele dieser Arbeit sind zum einen die Fortführung der Untersuchungen zu der Reaktivität des Veith-Stannylens mit Donormolekülen, die das Zinnatom in der Oxidationsstufe +II auch in dreikernigen molekularen Gemischtvalenzverbindungen stabilisieren können. Zum anderen soll geklärt werden, ob ein acyclisches Stannylen durch vergleichbare Bindungen zu Schwefel-Donoren stabilisiert werden kann und ob der dreizählige Ligand *N,N,N'*-Tri-*tert*-butyl-1-methylsilantriamin in Verbindung mit  $\text{SnCl}_4$  Käfigverbindungen analog zu dem bereits bekannten Norcuban aus der Reaktion mit  $\text{SnCl}_2$  ausbildet<sup>[100]</sup>.

### 3. Eigene Ergebnisse

#### 3.1 Herstellung und Eigenschaften der Stannylen—NHC-Addukte 1-3

Bereits in meiner Masterarbeit habe ich zwei Addukte von sterisch wenig anspruchsvollen *N*-heterocyclischen Carbenen mit dem auch als Veith-Stannylen (**VS**) bekannten 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ<sup>2</sup>-diazasilastannetidin hergestellt.<sup>[99]</sup> Dabei sind 1,3,4,5-Tetramethyl-imidazol-2-yliden (**<sup>Me</sup>IME**) und 1,3-Diethyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden (**<sup>Me</sup>IEt**) verwendet worden. Entsprechend einer weiteren Steigerung des sterischen Anspruchs wird nach den Imidazolyridenen mit Methyl- und Ethylresten ein drittes NHC mit Isopropylresten an den Stickstoffatomen des fünfgliedrigen Rings verwendet. Das Addukt **VS—<sup>Me</sup>IPr** (**3**) von Veith-Stannylen und 1,3-Di-*isopropyl*-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden (**<sup>Me</sup>IPr**) wird analog zu den Addukten **VS—<sup>Me</sup>IME** (**1**) und **VS—<sup>Me</sup>IEt** (**2**) erhalten, indem beide Edukte in THF gelöst und anschließend in der Kälte zur Reaktion gebracht werden. Anschließende Entfernung des Lösungsmittels *in vacuo* resultiert in bräunlichen Feststoffen mit teils pastöser Konsistenz. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle werden durch Sublimation der Feststoffe im statischen Vakuum erhalten.



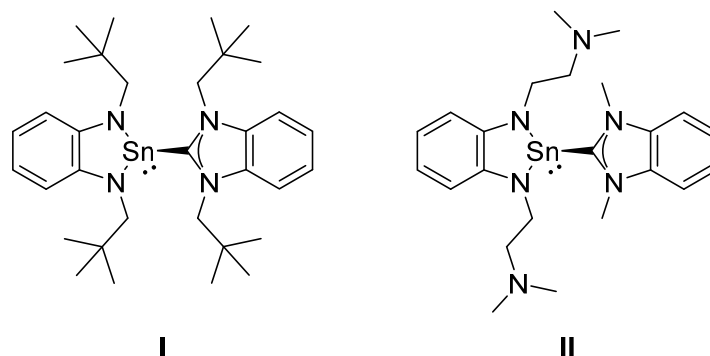
**Abbildung 3-1:** Allgemeine Reaktionsgleichung für die Stannylen—NHC-Addukte **1** bis **3**.

Die Elementaranalysen der Addukte **1** bis **3** zeigen eingedenk der extremen Empfindlichkeit der Proben gute Übereinstimmungen mit den berechneten Werten. Abweichungen kommen zum einen durch anhaftendes Öl an den untersuchten Kristallen, zum anderen durch die schnelle Zersetzung der Proben an der Luft bei der Probenpräparation zu Stande. Vor allem Verbindung **1** zersetzt sich an der Luft nahezu sofort unter Hydrolyse.

Alle DSC-Kurven der NHC—NHC-Addukte weisen endotherme Effekte auf, die für eine Zersetzung sprechen. Der Effekt für die Zersetzungstemperatur der Methyl-NHC-Verbindung **1** ist eher breit, während die anderen beiden Kurven scharfe Effekte für die Zersetzungstemperatur zeigen. Die Verbindungen zersetzen sich bei  $T_{\text{onset}}$ :  $67\text{ }^\circ\text{C}$  (**1**),  $112\text{ }^\circ\text{C}$  (**2**) und  $128\text{ }^\circ\text{C}$  (**3**). Die Temperaturen  $T_{\text{max}}$  betragen entsprechend  $83\text{ }^\circ\text{C}$  (**1**),  $116\text{ }^\circ\text{C}$  (**2**) und  $136\text{ }^\circ\text{C}$  (**3**). Andere thermische Effekte sind nicht zu messen. Die steigende Zersetzungstemperatur und daraus folgend auch höhere Stabilität der Addukte wird daher

durch höheren sterischen Anspruch der  $N,N'$ -Substituenten am  $N$ -heterocyclischen Carben erzielt. Dies zeigen auch das Verhalten der Addukte an Luft sowie die Ergebnisse der Elementaranalyse qualitativ.

Das hier verwendete Veith-Stannylen ist bereits kurz nach seiner Entdeckung und weiterführend in den 1980er und 90er Jahren sehr ausführlich untersucht worden. Im Zuge dessen sind viele Addukte oder metallorganische Komplexe mit **VS** dargestellt worden. Auch NHC-Addukte an Zinn(II)-Verbindungen sind in der Literatur zahlreich zu finden. Dennoch sind bisher nur zwei Beispiele für Addukte von  $N$ -heterocyclischen Stannylenen (NHSns) an  $N$ -heterocyclische Carbene (NHCs) bekannt, die mit den Addukten **1** bis **3** vergleichbar sind. Bei diesen literaturbekannten Addukten handelt es sich jedoch in beiden Fällen um fünfgliedrige-NHSn—fünfgliedrige-NHC-Addukte (siehe Abbildung 3-2) und nicht um viergliedrige-NHSn an fünfgliedrige-NHC-Addukte wie bei **1** bis **3**.



**Abbildung 3-2:** Strukturformeln der vergleichbaren NHSn—NHC-Addukte von Lappert *et al.* (I)<sup>[96]</sup> und Hahn *et al.* (II)<sup>[97]</sup>.

### 3.1.1 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Die Charakterisierung der Stannylen—NHC-Addukte über NMR-Spektroskopie wird beispielhaft für das Ethyl-NHC-Addukt **VS—MeIEt (2)** erläutert. Die nicht abgebildeten NMR-Spektren sind im Anhang zu finden. Für die NMR-Spektroskopie wird ein kleiner Teil der Reaktionslösung in ein NMR-Röhrchen mit Young-Hahn überführt, *in vacuo* getrocknet und mit deuteriertem Toluol versetzt. Für die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie wird dem NMR-Röhrchen noch der Standard (Tetramethylzinn in Benzol- $d_6$ ), der zuvor in einer separaten Glasampulle abgeschmolzenen wurde, beigefügt.

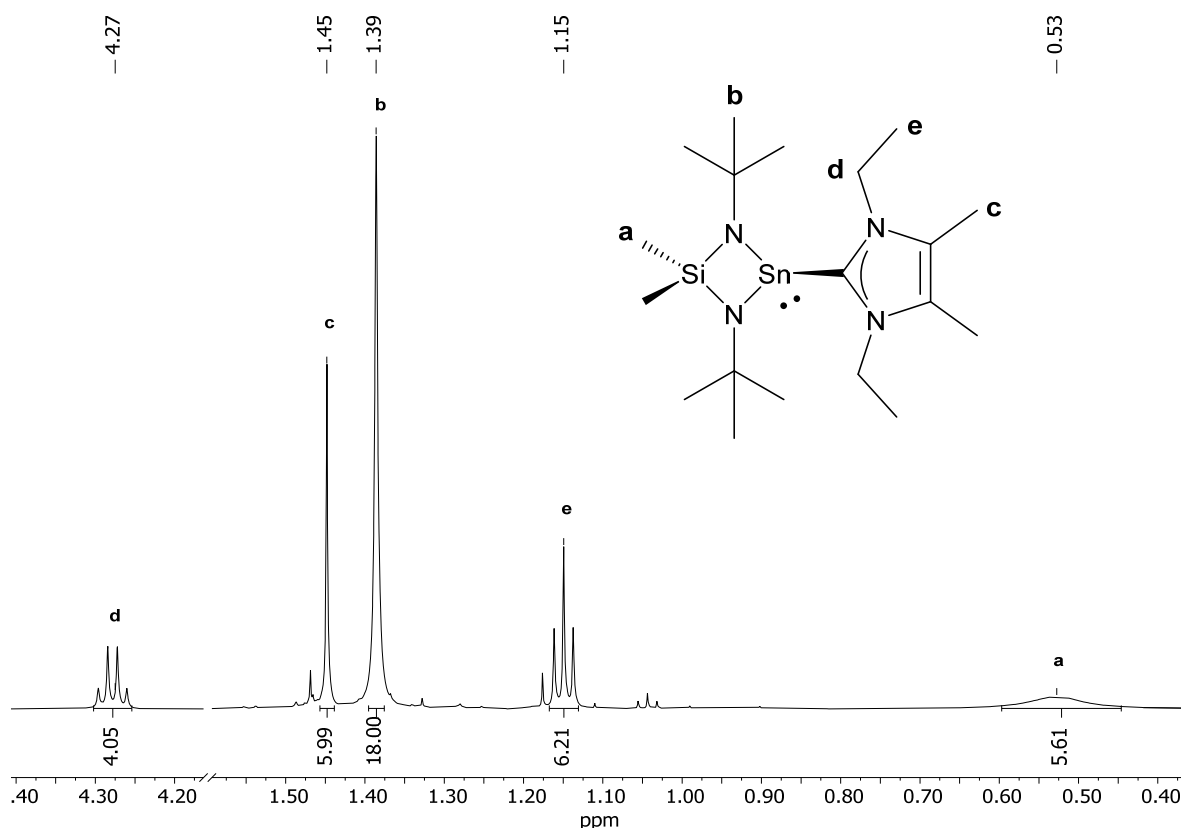
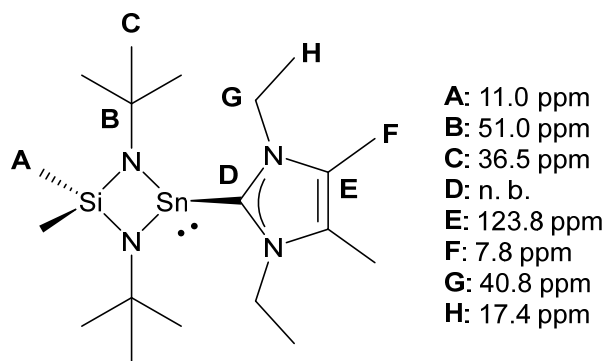


Abbildung 3-3:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **VS-MeEt (2)** in  $\text{Toluol-d}_8$ .

Das Signalverhältnis im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** ist wie erwartet 4:6:18:6:6. Für die Wasserstoffatome der Methylgruppen am Siliciumatom (**a**) wird ein breites Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 0.53 ppm erhalten. Eine solche Koaleszenz der Signale der beiden chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Methylgruppen ist auch in den Spektren der Addukte von **VS** mit *tert.*-Butylamin<sup>[71]</sup> und Triphenylmethylphosphoran<sup>[101]</sup> zu finden. Die Methylen- (**d**) und Methylwasserstoffatome (**e**) der Ethylreste am NHC erzeugen ein Quartett mit einer chemischen Verschiebung von 4.27 ppm und ein Triplett mit einer chemischen Verschiebung von 1.15 ppm. Die Kopplungskonstante beträgt jeweils  $^3J_{\text{H,H}} = 7,2$  Hz. Die anderen beiden Signale sind wie zu erwarten Singuletts mit chemischen Verschiebungen von 1.45 und 1.39 ppm. Somit liegen alle chemischen Verschiebungen im erwarteten Bereich. Kleine Signale von Verunreinigungen stammen aus der NHC-Synthese, da die Reduktion des NHC-Vorläufers mit einem Überschuss an elementarem Kalium nicht immer vollständig abläuft. Im  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** werden 7 Singuletts detektiert, ihre chemischen Verschiebungen sind in Abbildung 3-4 angegeben. Für das Kohlenstoffatom **D** wird kein Signal im NMR-Spektrum detektiert, da die Intensität dieses Signals möglicherweise zu schwach ist, um sich vom Grundrauschen zu unterscheiden.



**Abbildung 3-4:** Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** in Toluol- $d_8$ .

Im  $^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird das Signal des externen Standards auf  $\delta = 0.0$  ppm referenziert. Das Signal für das Zinnatom der Adduktverbindung **2** wird bei einer chemischen Verschiebung von 60.1 ppm detektiert und ist damit im Vergleich zum freien Stannylen ( $\delta = 641.5$  ppm) stark hochfeldverschoben. Die Signale der Zinnatome in den Verbindungen **1** und **3** liegen bei 51.8 ppm und 85.9 ppm. Eine Hochfeldverschiebung des Zinn-NMR-Signals bei Adduktbildung wird auch in der Literatur beschrieben, so beträgt die chemische Verschiebung des Signals eines NHC-Addukts von  $\text{Sn}[1,2-(^t\text{BuCH}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_6]$  10.5 ppm, während die des entsprechenden freien Stannylens 269.0 ppm beträgt<sup>[96]</sup>. Bis(amino)stannylene mit zusätzlichen intramolekularen Donorbindungen weisen ebenfalls  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signale im Hochfeldbereich auf, zum Beispiel mit zusätzlicher *N*-Donor-Bindung in  $\text{MeN}((\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3)_2\text{Sn}$  ( $\delta_{\text{Sn}} = 129$  ppm)<sup>[75]</sup> oder *S*-Donor-Bindung in  $\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Sn}$  ( $\delta_{\text{Sn}} = 77.6$  ppm)<sup>[73]</sup>.

### 3.1.2 Charakterisierung mittels Schwingungsspektroskopie

Die Stannylene—NHC-Addukte **1** bis **3** werden schwingungsspektroskopisch untersucht. Dabei werden von allen drei Verbindungen IR- und FIR-Spektren aufgenommen, von Verbindung **3** wird zusätzlich ein Raman-Spektrum aufgenommen. Raman Messungen von **1** und **2** zeigen ausschließlich Fluoreszenz und können nicht ausgewertet werden. Zusätzlich werden alle Schwingungsspektren mittels quantenchemischer Rechnungen auf M052X/def2TZVPP-Niveau der Theorie simuliert und mit den gemessenen Spektren verglichen. Diese Kombination aus Methode und Basissatz hat sich in einer Studie zur Berechnung der Stabilität von Tetrylen—NHC-Addukten als die mit der besten Übereinstimmung mit experimentellen Werten erwiesen<sup>[95]</sup> und wird daher für alle folgenden quantenchemischen Berechnungen zu Spektroskopie, Stabilität der Adduktbindung und zur Darstellung von Molekülorbitalen verwendet. Im Folgenden werden ausschließlich die Spektren von Verbindung **3** gezeigt und besprochen, dennoch gelten die gemachten Zuordnungen und Erkenntnisse ebenso für die IR- und FIR-Spektren der Verbindungen **1** und **2**, die im Anhang angefügt sind.

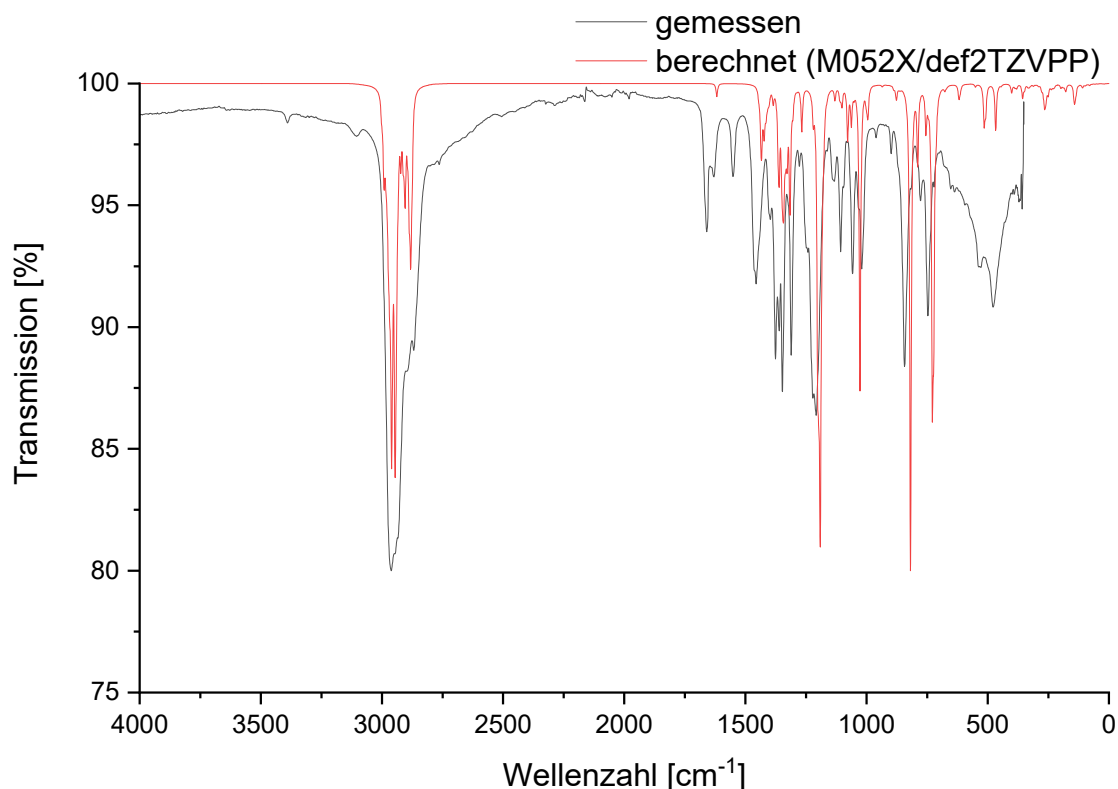
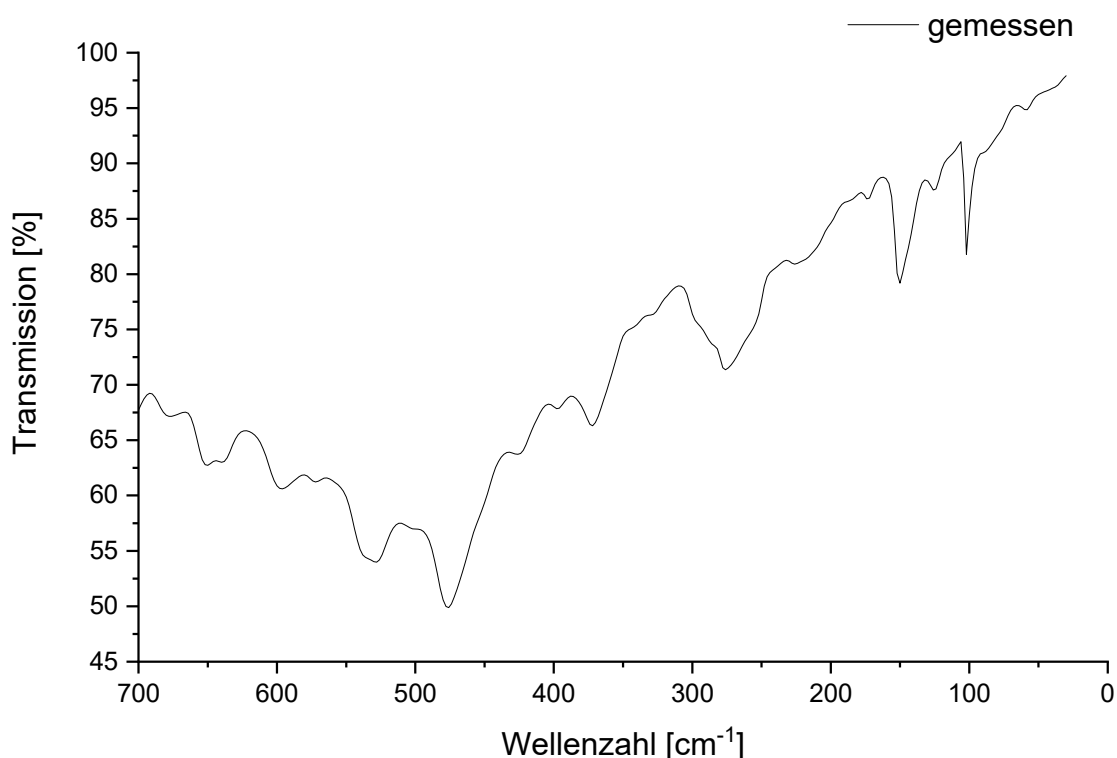


Abbildung 3-5: Gemessenes und berechnetes IR-Spektrum von **VS-MeIPr (3)**.

Abbildung 3-5 zeigt beispielhaft für die Verbindungen **1** bis **3** das gemessene und das berechnete IR-Spektrum für **VS-MeIPr (3)** im direkten Vergleich. Auch wenn die berechneten Intensitäten nicht immer den gemessenen entsprechen, lässt sich feststellen, dass die Wellenzahlen der berechneten Banden bei den intensiveren Signalen sehr gut mit denen des gemessenen Spektrums übereinstimmen. In allen IR-Spektren der Verbindungen **1** bis **3** werden die intensitätstärksten Absorptionsbanden für C-H-Valenzschwingungen im Bereich von ca. 2970 cm<sup>-1</sup> bis 2870 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Bei 1659 cm<sup>-1</sup> zeigt das Spektrum von **3** die Bande der C-C-Valenzschwingung der Kohlenstoffatome des Rückgrats des NHC-Rings. Weitere spezifische Banden im IR-Spektrum von **3** sind bei 1456 cm<sup>-1</sup> und 1376 cm<sup>-1</sup> zu finden und können den C-H-Deformationsschwingungen, sowie den symmetrischen CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingungen der *tert*-Butylgruppen zugeordnet werden. Zusätzliche C-H-Deformationsschwingungen erzeugen die Banden bei 1360 cm<sup>-1</sup>, 1311 cm<sup>-1</sup> und 1208 cm<sup>-1</sup>. Die Bande bei 1221 cm<sup>-1</sup> ist der für die Stannylen-Einheit typischen N-Si-N-Valenzschwingung zuzuordnen. Andere

charakteristische Banden sind bei  $1107\text{ cm}^{-1}$  und  $1058\text{ cm}^{-1}$  zu finden und können C–N- und C–N–C-Valenzschwingungen zugeordnet werden.



**Abbildung 3-6:** Gemessenes FIR-Spektrum von **VS-MeI/Pr (3)**.

Im FIR-Spektrum der Verbindung **3** lassen sich weitere Banden erkennen, auch wenn diese im Vergleich zum sehr hohen Untergrund alle nur eine schwache oder sehr schwache Intensität aufweisen. Die Bande bei  $476\text{ cm}^{-1}$  in Abbildung 3-6 wird von einer N–Si–N-out-of-plane-Deformationsschwingung hervorgerufen, bei der sich der Ring der Stannylen-Einheit entlang der Si–Sn-Achse zusammenfaltet. Torsionsschwingungen um die C–CH<sub>3</sub>-Achsen der NHC-Einheit verursachen die Bande bei  $276\text{ cm}^{-1}$ . Das Raman-Spektrum (siehe Anhang) bestätigt die vorgenommenen Zuordnungen, auch wenn deutlich weniger Signale zu erkennen sind. Alle oben genannten Signale sind mit leicht abweichenden Wellenzahlen auch in den IR- und FIR-Spektren der Verbindungen **1** und **2** zu finden. Während die Banden in den IR-Spektren hauptsächlich durch Schwingungen entweder des NHC-Teils oder des Stannylen-Teils des Addukts hervorgerufen werden, lassen sich in den FIR-Spektren einige Banden identifizieren, die für Stannylen–NHC-Addukte spezifisch sind und sich auf die Sn–C-Bindung fokussieren. Eine Zusammenfassung der Wellenzahlen dieser FIR-Banden für alle drei Stannylen-Addukte (**1-3**) zeigt Tabelle 3-1.



**Tabelle 3-1:** Wellenzahlen ausgewählter gemessener und berechneter FIR-Banden von **1**, **2** und **3**. Berechnungen wurden auf M052X/def2TZVPP-Niveau der Theorie durchgeführt.

	„Kippen“ $\sigma_{\text{N-Sn-C}}$		„Atmung“ $\nu_{\text{Sn-C}}$		Torsions-Twist NHC i. R. d. Spiegelebene		„Falten“ i. R. d. Spiegelebene	
	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
<b>VS—<sup>Me</sup>IMe (1)</b>	124 152	122 153	104	108	n. b.	13	n.b.	16
<b>VS—<sup>Me</sup>IEt (2)</b>	124 152	130 154	104	105	n. b.	31	n.b.	22
<b>VS—<sup>Me</sup>IiPr (3)</b>	102 110	98 108	88	81	n. b.	19	n.b.	28

n. b. = nicht beobachtet

Im oben gezeigten, experimentell bestimmten FIR-Spektrum von **3** werden die Banden bei  $110\text{ cm}^{-1}$  und  $102\text{ cm}^{-1}$  von einer N–Sn–C-Deformationsschwingung erzeugt. Bei dieser Schwingung kippt der NHC-Ring zum Stannylen-Ring hin ab, sodass sich die stickstoffgebundenen Reste am NHC in die Nähe der *tert*-Butylgruppen am Stannylen bewegen. Die Schwingung, die die Bande bei  $88\text{ cm}^{-1}$  erzeugt, kann man als „Atmungs“-Schwingung des gesamten Addukt-moleküls beschreiben, wobei sich die Hauptamplitude der Schwingung auf die Sn–C-Adduktbindung fokussiert. Diese Schwingung kommt daher in ihrem Charakter einer Sn–C-Valenzschwingung am nächsten. Die berechneten FIR-Spektren zeigen zwei weitere Banden, die als addukt-spezifisch bezeichnet werden können, deren Gegenstücke jedoch in den experimentellen Spektren nicht identifiziert werden können. Beide Schwingungen gleichen das Molekül während der Bewegung einer Spiegelsymmetrie an. Bei der Torsions-Twist-Schwingung dreht sich das entsprechende NHC entlang der Sn–C-Bindung. Der Rest des Moleküls bleibt nahezu unbeweglich, die Bindungslängen und Winkel der Stannylen- und NHC-Einheiten ändern sich nur geringfügig. Die „Faltung“ in Richtung der Spiegelebene gleicht einem Abklappen der gesamten NHC-Einheit an dem ehemaligen Carben-Kohlenstoffatom, wobei die Adduktbindung selbst starr bleibt. Um diese Bewegung mit einem Beispiel aus der Natur zu vergleichen, kann man sich den Flossenschlag eines Haifisches vorstellen, wobei der Körper des Hais weiterhin starr in Bewegungsrichtung orientiert bleibt. Obwohl keins der Moleküle in der Festkörperstruktur oder der berechneten Minimumstruktur in der Gasphase eine Spiegelsymmetrie aufweist (siehe Kapitel 3.1.3), lässt sich durch diese Schwingungen ein eindeutiger Trend zur Spiegelsymmetrie feststellen, die durch sterische und

elektronische Effekte jedoch verzerrt wird. Innerhalb der Stannylen-Reihe lässt sich bezüglich der Wellenzahlen der erwähnten vier adduktspezifischen Schwingungen kein eindeutiger Trend bei steigendem sterischem Anspruch am NHC feststellen, die Wellenzahlen für das Isopropyl-Derivat sind jedoch die niedrigsten. Die Gründe für diese Tatsache sind noch nicht bekannt und könnten das Ziel weiterer Forschung in diesem Gebiet sein. Die Lage der Banden in den experimentell bestimmten IR-Spektren des Adduktes im Vergleich zum freien Stannylen<sup>[102]</sup> verändert sich nur relativ geringfügig. Die charakteristische Bande der CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingungen der *tert.*-Butylgruppen liegt beispielsweise im IR-Spektrum des Adduktes **3** bei 1376 cm<sup>-1</sup>, im Spektrum von **VS** bei 1378 cm<sup>-1</sup>. Auch die Banden der Ringschwingungen ändern sich wenig bis gar nicht, wie die Bande der N–Si–N-Valenzschwingung, die in beiden Spektren bei 1221 cm<sup>-1</sup> liegt. In der Beschreibung des IR-Spektrums von **VS** aus der Literatur werden drei Banden exakt zugeordnet. Zum einen die der Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Rockingschwingung bei 845 cm<sup>-1</sup>, die (wenn auch weniger intensiv) im Spektrum von **3** bei 843 cm<sup>-1</sup> zu finden ist. Zum anderen die der SiC<sub>2</sub>-Valenzschwingung bei 811 cm<sup>-1</sup>, die im Spektrum von **3** nicht mehr zu finden ist. Letztlich wird in der Literatur noch die Bande bei 764 cm<sup>-1</sup> SiN<sub>2</sub>-Valenzschwingungen im Veith-Stannylen zugeordnet, diese ist im Spektrum von **3** allerdings erst bei 747 cm<sup>-1</sup> zu finden. Damit zeigt sich anscheinend ein Einfluss der Adduktbildung auf den gesamten Vierring des **VS**-Fragments. Hierfür kann jedoch leider keine entsprechende Veränderung in den Bindungslängen der Kristallstruktur gefunden werden (siehe Kapitel 3.1.3). Die meisten weiteren Schwingungen zeigen für **VS** und **3** jedoch entsprechende Signale bei ähnlichen Wellenzahlen in beiden Spektren.

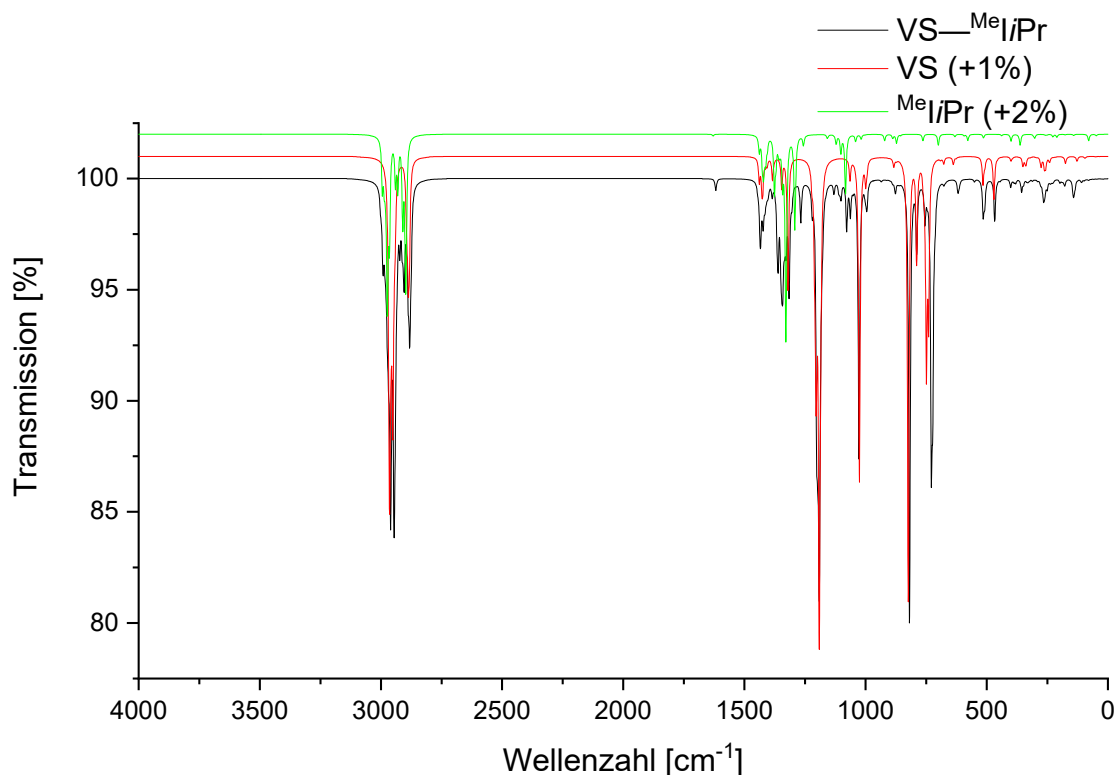


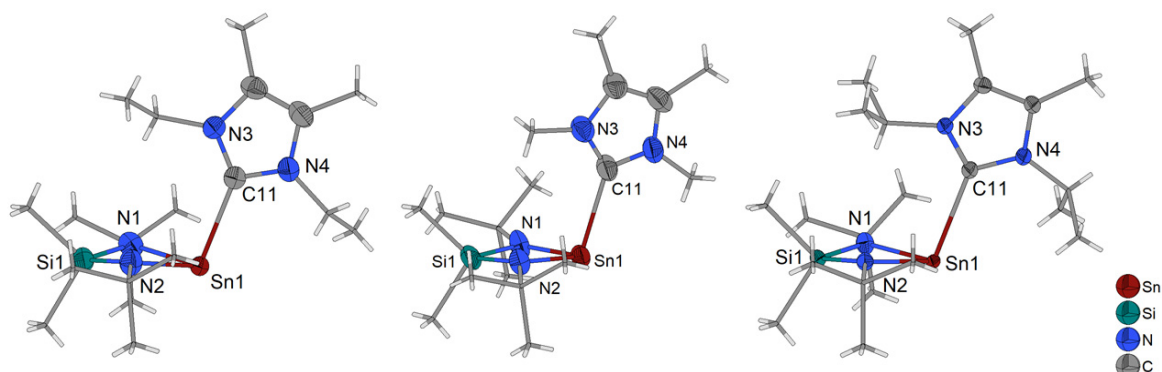
Abbildung 3-7: Vergleich der berechneten IR-Spektren von VS—<sup>Me</sup>I/Pr, VS und <sup>Me</sup>I/Pr.

Der Vergleich der berechneten IR-Spektren der Edukte mit dem der Adduktverbindung zeigt ein ähnliches Ergebnis. Das in Abbildung 3-7 schwarz dargestellte Spektrum von VS—<sup>Me</sup>I/Pr (**3**) lässt sich näherungsweise als Summe der beiden Spektren der Edukte VS (rot) und <sup>Me</sup>I/Pr (grün) verstehen. Die Wellenzahlen der Banden sind in allen Spektren nahezu identisch und auch die Intensität der Banden ist, wenn man den vertikalen Versatz in der Abbildung mit einbezieht, fast gleich. Der augenscheinlich größte Unterschied liegt bei der intensiven Bande mit der kleinsten Wellenzahl im Fingerprint Bereich, die für das Addukt **3** bei 729 cm<sup>-1</sup> und für VS bei 750 cm<sup>-1</sup> berechnet wird. Diese wird von SiN<sub>2</sub>-Valenzschwingungen erzeugt und ist wie bereits erwähnt auch im gemessenen Spektrum für das Addukt zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

### 3.1.3 Festkörperstrukturen der Verbindungen 1, 2 und 3

Die Addukte kristallisieren in unterschiedlichen Raumgruppen: VS—<sup>Me</sup>IMe (**1**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ , das Ethyl-Derivat VS—<sup>Me</sup>IEt (**2**) in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  und das Isopropyl-Derivat VS—<sup>Me</sup>I/Pr (**3**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Aufgrund von Fehlordnungen wird bei der Verfeinerung die *tert*-Butylgruppe an N1 in **1** und **3** in zwei Teillagen aufgespalten. Daher sind alle folgenden Angaben zu Bindungslängen und Winkeln für diese Verbindungen die Mittelwerte der beiden unabhängigen Teillagen. Die in den Addukte bestimmten Bindungslängen und

Winkel werden mit den Werten der Edukte aus den Kristallstrukturen von  $\text{Me}^e\text{IME}^{[6]}$ ,  $\text{Me}^e\text{IEt}^{[103]}$ ,  $\text{Me}^e\text{iPr}^{[103]}$  und mit dem Monomer in der roten Modifikation von  $\text{VS}^{[104]}$ , welche Monomere und Dimere enthält, verglichen.



**Abbildung 3-8:** Asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen von **1** (links), **2** (Mitte) und **3** (rechts). Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 40 %.

Die asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen bestehen jeweils aus einem einzelnen Adduktmolekül (siehe Abbildung 3-8). Die Adduktmoleküle liegen in einer gewinkelten Konformation um das Zinnatom vor, was auf die stereochemische Aktivität eines einsamen Elektronenpaares an diesem schließen lässt, was wiederum einen entscheidenden Hinweis auf den Charakter der jeweiligen Sn–C-Bindungen liefert. Ein Vergleich zwischen den gemessenen Bindungslängen und Winkeln der Addukte mit den berechneten Werten der Minimumstrukturen in der Gasphase zeigt Tabelle 3-2. Mit einer Toleranz von 0.01 haben die berechneten Strukturen Punktgruppen von  $C_1$  (**1** bis **3**),  $C_{2v}$  ( $\text{Me}^e\text{IME}$ ),  $C_2$  ( $\text{Me}^e\text{IEt}$ ,  $\text{Me}^e\text{iPr}$ ) und  $C_s$  ( $\text{VS}$ ). Die Werte in Tabelle 3-2 und Tabelle 3-3 sind für die experimentellen Strukturen teilweise Mittelwerte, für die berechneten Strukturen entweder Mittelwerte oder aufgrund von Symmetriebedingungen gleich.

**Tabelle 3-2:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Stannylen—NHC-Addukte. Berechnungen wurden auf M052X/def2TZVPP-Niveau der Theorie durchgeführt.

Bindungslänge/ Winkel [Å/°]	VS— <sup>Me</sup> IMe 1		VS— <sup>Me</sup> IEt 2		VS— <sup>Me</sup> IPr 3	
	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
<b>Tetrylen-Einheit</b>						
<b>N1/2–Sn</b>	2.108(14)	2.127	2.122(2)	2.127	2.119(1)	2.125
<b>N1–Sn–N2</b>	72.5(6)	72.4	72.08(6)	72.6	72.24(5)	72.6
<b>Winkel zwischen Ebenen (Si, N1, Sn) und (Si, N2, Sn)</b>	13.3(3)	20.3	19.72(9)	20.1	15.7(8)	20.1
<b>NHC-Einheit</b>						
<b>C11–N3/4</b>	1.343(10)	1.344	1.353(2)	1.344	1.359(2)	1.349
<b>N–C–N</b>	105.7(7)	104.3	104.3(2)	104.5	104.4(1)	104.5
<b>Addukt</b>						
<b>Sn–C11</b>	2.446(8)	2.415	2.374(2)	2.412	2.446(2)	2.486
<b>N–Sn–C11</b>	98.7(3)	96.0	98.70(6)	97.3	100.03(5)	98.6
<b>Si–Sn–C11</b>	106.1(2)	104.9	108.04(5)	106.6	108.42(4)	108.1
<b>Φ1 (180°- N3/4–C11–Sn)</b>	52.9(6)	52.5	52.3(2)	52.4	52.7(1)	52.4
<b>Φ2 (180°- N1/2–Sn–C11)</b>	81.3(3)	84.0	81.30(6)	82.7	79.97(5)	81.4
<b>Winkel zwischen Ebenen (Si, Sn, C11) und (N3, C11, N4)</b>	19.3(8)	19.4	16.98(7)	9.0	11.68(4)	6.2

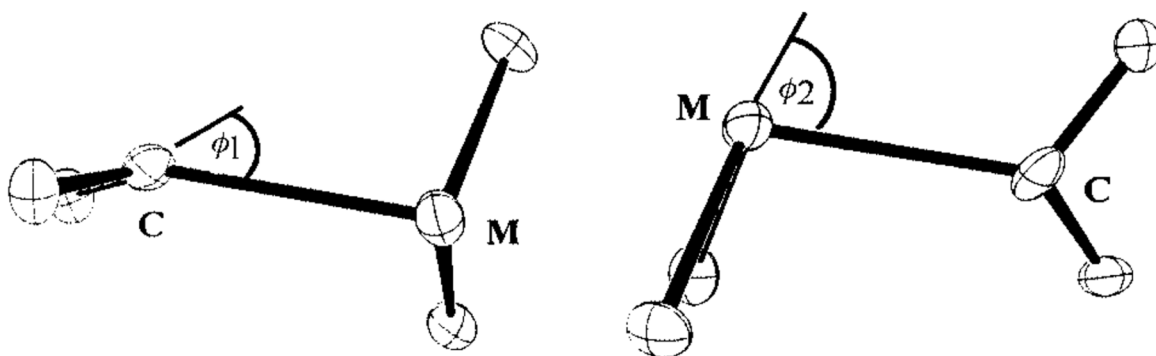
Die geometrischen Parameter der Edukte (gemessen und berechnet) sind zum Vergleich in Tabelle 3-3 zusammengefasst.

**Tabelle 3-3:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Edukte (**VS**, <sup>Me</sup>**IMe**, <sup>Me</sup>**IEt** und <sup>Me</sup>**iPr**). Berechnungen wurden auf M052X/def2TZVPP-Niveau der Theorie durchgeführt.

Bindungslänge/ Winkel [Å/°]	Tetrylen		NHC			
	VS		<sup>Me</sup> IMe		<sup>Me</sup> IEt	
	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
<b>N1/2–Sn</b>	2.131(8)	2.066				
<b>N1–Sn–N2</b>	73.2(2)	75.2				
<b>Winkel zwischen Ebenen (Si, N1, Sn) und (Si, N2, Sn)</b>	0.0(3)	0.1				
Bindungslänge/ Winkel [Å/°]	<sup>Me</sup> IMe		<sup>Me</sup> IEt		<sup>Me</sup> iPr	
	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
<b>C11–N3/4</b>	1.363(1)	1.354	1.371(7)	1.353	1.355(2)	1.351
<b>N–C–N</b>	101.49(5)	102.05	101.93(7)	102.28	102.6(1)	102.57

In den Kristallstrukturen der Stannylen—NHC-Addukte sind die Sn–N-Bindungslängen im Vergleich zum Veith-Stannylen nur in nicht signifikantem Ausmaß um maximal 0.02(1) Å (**1**) abweichend. In den berechneten Strukturen sind die Bindungslängen um bis zu 0.06 Å länger. Dieser Befund kann mit der Kristallstruktur des Edukts **VS** begründet werden. In dieser zeigt selbst das Monomer eine schwache Sn–Sn-Wechselwirkung mit dem Dimer, was eine größere Sn–N-Bindungslänge im Edukt verursacht. Daher sind die Bindungslängen in den Kristallstrukturen von **1** bis **3** und **VS** nahezu gleich. Die N–Sn–N-Bindungswinkel in den Addukten sind in den Kristallstrukturen von **1** und **2** um 0.7° und 1.12° kleiner als in **VS**. Diese Veränderung ist analog zu der Verkleinerung der N–Sn–N-Winkel in den berechneten Strukturen, hier fällt sie aufgrund der fehlenden Effekte der Kristallstruktur mit einer Verkleinerung von bis zu 2.8° größer aus. Der größte Unterschied in den Kristallstrukturparametern der Stannylen-Einheit im Vergleich mit dem Edukt liegt jedoch in der Konformation des Tetrylens. Der Vierring des Stannylens ist im Edukt planar und in den Kristallstrukturen der Addukte entlang der Sn-Si-Achse um 13.3(3)° (**1**) bis 19.63(7)° (**2**) gefaltet. Diese Faltung lässt sich auch in den berechneten Minimumstrukturen in der Gasphase beobachten, dort sind Faltungswinkel von 20.3° (**1**) und 20.1° (**2** und **3**) zu finden. Nicht nur der Stannylen-Teil des Moleküls ändert sich aufgrund der neu geknüpften Sn–C-Bindung, auch die NHC-Einheit der Verbindungen **1** bis **3** wird durch die Adduktbildung leicht verändert. Durch den starren Charakter des aromatischen Rings sind die Änderungen im NHC-Teil als grundsätzlich geringer als die des Stannylens-Teils zu erwarten. Die Änderungen der C–N-Bindungslängen zeigen dies qualitativ, da sie in den Kristallstrukturen von einer insignifikanten Verlängerung um 0.004(2) Å in **3** bis zu einer

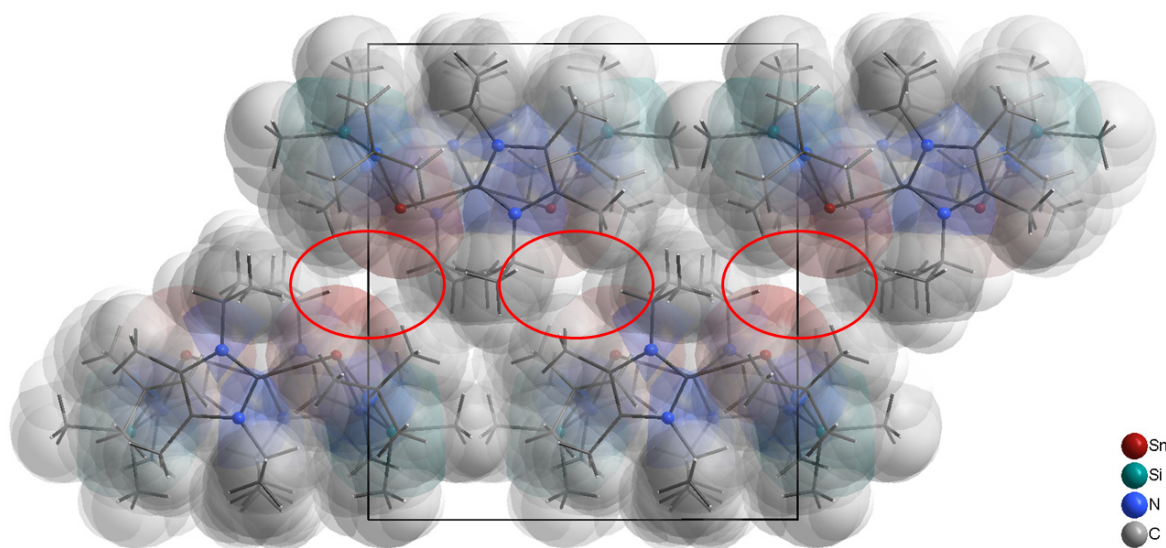
leichten Verkürzung um 0.02(1) Å in **1** reichen und in den berechneten Strukturen ebenfalls nur eine unbedeutende Verkürzung um 0.002 Å (**3**) bis 0.01 Å (**1**) stattfindet. Des Weiteren werden die stumpfen N–C–N-Winkel im Vergleich zu den freien NHCs nur wenig bis moderat um 1.8(1)° (**3**), 2.37(7)° (**2**) und 4.21(7)° (**1**) aufgeweitet, in den berechneten Strukturen beträgt die Aufweitung nur 1.93° (**3**) bis 2.25° (**1**). Der interessanteste Aspekt der Kristallstrukturen von **1** bis **3** betrifft die Frage nach dem Charakter der Sn–C-Bindung. Dabei sind drei theoretische Möglichkeiten zu diskutieren: Handelt es sich um eine Sn→C-Adduktbindung, um eine C→Sn-Adduktbindung, oder um eine Sn=C-Doppelbindung? Um diese Frage zu beantworten, lassen sich die Winkel um die Sn–C-Bindung beziehungsweise die vorherrschende Konformation, die Packungsdiagramme der Strukturen sowie die Bindungslänge der Sn–C-Bindung selbst zu Rate ziehen: Die N–Sn–C-Winkel von **1**, **2** und **3** sind in den experimentell bestimmten Strukturen mit einer Spanne von 98.7(3)° (**1**) bis 100.03(5)° (**3**) etwas größer als ihre berechneten Gegenstücke (96.0° (**1**) bis 98.6° (**3**)). Die Winkel bestätigen erneut die verzerrte  $\psi$ -tetraedrische Koordination des Metallatoms. Die Si–Sn–C-Winkel in **1** bis **3** werden mit steigendem sterischem Anspruch der *N,N'*-Substituenten der NHC-Einheit immer größer (+2.3(2)°), da die großen *tert.*-Butylgruppen an der Tetrylen-Einheit die stickstoffgebundenen Reste des NHCs verdrängen. Dieser Trend ist kein Effekt der Kristallpackung, da er sich auch in den berechneten Strukturen wiederfinden lässt. Auf Basis der Arbeiten von Lappert *et al.*<sup>[96]</sup> wurden die Winkel  $\Phi_1$  ( $\Phi_1 = 180^\circ - \text{N}3/4\text{-C}11\text{-Sn}$ ) und  $\Phi_2$  ( $\Phi_2 = 180^\circ - \text{N}1/2\text{-Sn-C}11$ ) (siehe Abbildung 3-9) bestimmt, um die Konformation der Sn–C-Bindung genauer zu beschreiben.



**Abbildung 3-9:** Bildliche Darstellung der Faltungswinkel  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  (entnommen aus <sup>[96]</sup>).

Die  $\Phi_1$ -Winkel in den Kristallstrukturen betragen 52.9(6)° (**1**), 52.3(2)° (**2**) und 52.7(1)° (**3**) und sind sich zum einen untereinander sehr ähnlich und zum anderen sehr ähnlich zu den jeweils berechneten Winkeln (52.9° (**1**), 52.4° (**2** und **3**)). Diese gute Übereinstimmung lässt sich auch bei den  $\Phi_2$ -Winkeln mit experimentellen Werten von 81.3(3)° (**1**), 81.30(6)° (**2**) und 79.97(5)° (**3**) und berechneten Werten von 84.0° (**1**), 82.7° (**2**) und 81.4° (**3**) finden. Die Winkel um die Zinnatome in den Addukten **1** bis **3** lassen auf eine verzerrte tetraedrische

Koordination um das Zinnatom schließen, der ideale Tetraederwinkel von  $109.5^\circ$  wird nicht erreicht. Dies deutet auf die Wirkung eines einsamen Elektronenpaares am Zinnatom hin, welches stereochemisch aktiv ist und so den Rest der Koordinationssphäre ausfüllt. Weiterhin lassen sich in den raumerfüllenden Darstellungen der Elementarzellen beziehungsweise in Packungsdiagrammen Lücken identifizieren, die jeweils an den Zinnatomen zu finden sind (siehe beispielhaft für Verbindung **3** rote Ellipsen in Abbildung 3-10) und Raum für ein einsames Elektronenpaar bieten.



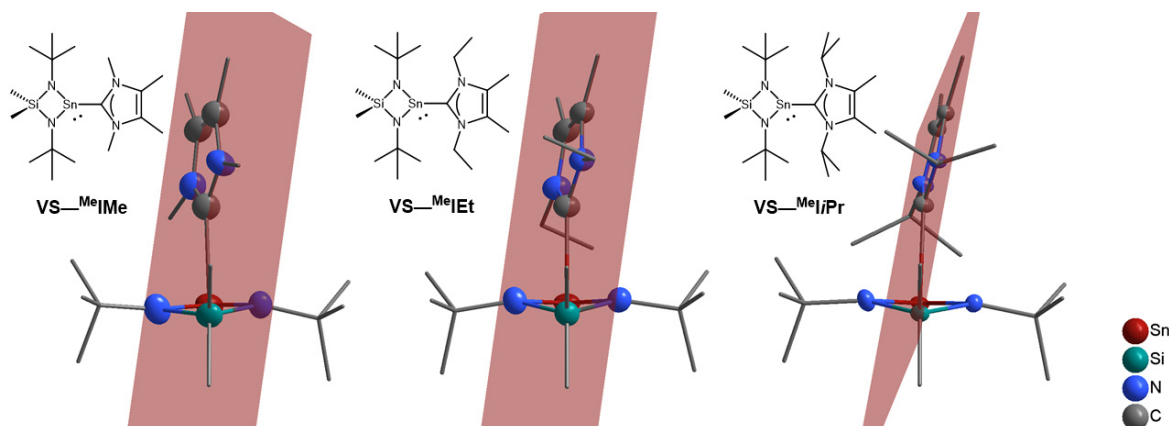
**Abbildung 3-10:** Packungsdiagramm von **3** entlang  $[0\ 0\ 1]$ . Die van-der-Waals-Radien sind als transparente Kugeln dargestellt. Lücken in der Packung sind durch rote Ellipsen gekennzeichnet.

Die Sn–C-Bindungslängen in den experimentell bestimmten Kristallstrukturen von **1** bis **3** betragen  $2.446(8)\text{ \AA}$  (**1**),  $2.374(2)\text{ \AA}$  (**2**) und  $2.446(2)\text{ \AA}$  (**3**), die in den berechneten Strukturen  $2.415\text{ \AA}$  (**1**),  $2.412\text{ \AA}$  (**2**) und  $2.486\text{ \AA}$  (**3**). Im Vergleich von experimentell bestimmten und berechneten Strukturen lässt sich kein globaler Trend feststellen, allerdings ist der Wert für das Ethylderivat **2** in beiden Fällen der niedrigste. Diese Tatsache ist noch nicht ausreichend erforscht, um hierfür eine Erklärung zu liefern. Alle bisher gemachten Beobachtungen lassen qualitativ darauf schließen, dass die Verbindungen **1** bis **3** als Lewis-Säure-Base Addukte aufzufassen sind. Hierbei fungiert das jeweilige NHC als Base und stellt sein einsames Elektronenpaar zur Verfügung, um die Sn–C-Bindung zu formen, denn das einsame Elektronenpaar am Zinnatom ist im Addukt offensichtlich stereochemisch noch aktiv. Der Vergleich der Strukturparameter von **1** bis **3** mit denen literaturbekannter Addukte von **VS** und den in Abbildung 3-2 gezeigten vergleichbaren NHSn—NHC-Addukten zeigt folgendes: Das Addukt von **VS** an den *N*-Donor *tert.*-Butylamin weist eine um  $0.025(8)\text{ \AA}$ <sup>[71]</sup> kürzere Sn–N-Bindungslänge auf, das Addukt mit dem C-Donor Triphenylmethylphosphoran besitzt eine um  $0.014(8)\text{ \AA}$ <sup>[72]</sup> kürzere



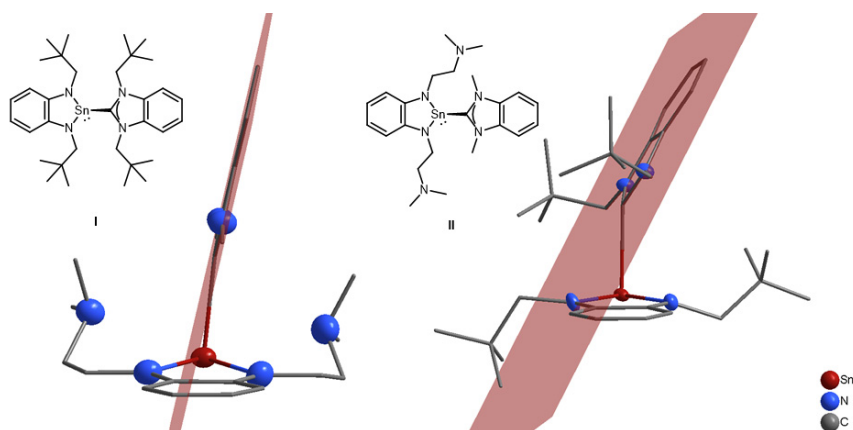
Bindung. Im Gegensatz dazu sind die Sn–N-Bindungslängen in literaturbekannten Addukten von fünfgliedrigen NHSns an NHCs im Vergleich zu den jeweiligen Edukten um 0.035(5) Å (I)<sup>[96]</sup> und 0.033(4) Å (II)<sup>[97]</sup> signifikant länger. Die Sn–N-Bindungslängen in den Addukten **1** bis **3** ändern sich nur insignifikant. Die N–Sn–N-Winkel in den Addukten im Gegensatz zum Edukt, dem reinen **VS**, zeigen mit einer Verkleinerung um 0.7° bzw. 1.12° in **1** und **2** und einer Aufweitung in Verbindung **3** um 2.04° keinen eindeutigen Trend. In den **VS** Addukten aus der Literatur verändert sich der N–Sn–N-Winkel um +1.02(8)°<sup>[71]</sup> und -0.5(2)°<sup>[72]</sup>, auch hier ist also kein genereller Trend zu einem größeren oder kleineren Winkel durch die Adduktbildung zu erkennen. Der größte Unterschied in der Geometrie der Stannylen-Einheit der Addukte im Vergleich mit dem Edukt liegt wie oben bereits erwähnt in der Konformation des Vierrings, der im Edukt planar und in den Addukten um bis zu um 19.63(7)° (**2**) gefaltet vorliegt. Andere **VS** Addukte zeigen eine ähnliche Faltung, beispielsweise das Addukt von **VS** und *tert*-Butylamin (12.7(9)°)<sup>[71]</sup> oder das Addukt mit Triphenylmethylenphosphoran (6.8(4)°)<sup>[72]</sup>. Die leichten Veränderungen in der NHC-Einheit der Addukte im Vergleich zu den jeweiligen freien NHCs sind im Einklang mit literaturbekannten Addukten. Die oben bereits erwähnten Addukte von *N*-heterocyclischen Stannylenen an *N*-heterocyclische Carbene zeigen ähnliche geweitete N–C–N-Winkel (Aufweitung um 1.5(4)° (I)<sup>[96]</sup> und 1.9(3)° (II)<sup>[97]</sup>) in der NHC-Einheit wie die Addukte **1** bis **3**. Um den Charakter der neugeknüpften Sn–C-Bindung zu beschreiben, werden die Strukturparameter der Addukte **1** bis **3** und die vergleichbarer Addukte aus der Literatur gegenübergestellt. Die N–Sn–C-Winkel in den Addukten liegen bei 98.7(3)° (**1**) bis 100.03(5)° (**3**). Vergleichbare NHC—Sn<sup>II</sup>-Addukte zeigen N–Sn–C-Winkel ab 95.9(1)° (II)<sup>[97]</sup>. Dieser kleinste literaturbekannte Winkel wird durch sterische Hinderung und die Wechselwirkungen der in diesem Molekül vorliegenden 2-(Diamino)ethyl-Substituenten mit dem Zinnatom hervorgerufen. Weiterhin zeigt das NHC—NHSn-Addukt von Lappert *et al.* (I) Winkel zwischen 98.4(2)° und 99.6(2)°<sup>[96]</sup>. Die neu gebildeten Addukte liegen daher am oberen Rand der Skala für N–Sn–C-Winkel. Die vergleichbaren  $\Phi_1$ - und  $\Phi_2$ -Winkel in der Arbeit von Lappert *et al.* betragen  $\Phi_1 = 27^\circ$  und  $\Phi_2 = 79^\circ$ . Die Addukte **1** bis **3** zeigen also eine stärker gewinkelte Konformation um das C-Atom und eine vergleichbare Konformation um das Sn-Atom. Das wichtigste Argument in der Diskussion um den Bindungscharakter sind die Sn–C-Bindungslängen, die in diesen Verbindungen 2.446(8) Å (**1**), 2.374(2) Å (**2**) und 2.446(2) Å (**3**) betragen. Einerseits sind die Sn–C-Bindungslängen in **1** bis **3** größer als die analoger Sn–C-Bindungen in NHC-Addukten mit Zinn(II)-chlorid (2.310(3)-2.341(7) Å<sup>[90,105]</sup>). Andererseits sind sie sehr ähnlich zu den Bindungslängen in den am besten vergleichbaren NHC—Sn-Addukten zum einen mit einer Diarylzinn(II)-Verbindung (2.379(4) Å<sup>[74]</sup>) und zum anderen den NHC-Addukten mit fünfgliedrigen *N*-heterocyclischen Carbenen (2.472(5) Å (I)<sup>[96]</sup> und 2.391(4) Å (II)<sup>[97]</sup>) aus

Abbildung 3-2. Zusammenfassend lassen also die Bindungslängen, Bindungswinkel und die Konformation der Verbindungen in den jeweiligen Kristallstrukturen darauf schließen, dass es sich bei **1**, **2** und **3** um Addukte mit einer C→Sn-Adduktbindung handelt.



**Abbildung 3-11:** NHC-*N,N'*-Substituentenabhängigkeit der molekularen Strukturen im Festkörper von **1** (links), **2** (Mitte) und **3** (rechts). Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 40 %. Least-squares-Flächen, die von den Ringatomen der NHCs aufgespannt werden, sind mit 50 % Transparenz eingezeichnet.

Die Moleküle der drei Addukte sind weder in der experimentell bestimmten Kristallstruktur, noch in der berechneten Minimumstruktur in der Gasphase spiegelsymmetrisch (siehe Abbildung 3-11 und Tabelle 3-2). Spannt man Ebenen auf, die den Stannylenring senkrecht in zwei Hälften teilen (Blickrichtung in Abbildung 3-11) und vergleicht mit den Ebenen, die durch die Ringatome der NHCs aufgespannt werden (rot markiert in Abbildung 3-11), so werden Winkel von  $19.3(8)^\circ$  (**1**),  $17.05(5)^\circ$  (**2**) und  $11.68(4)^\circ$  (**3**) zwischen den jeweiligen Ebenen gemessen. Die Winkel zwischen den oben erwähnten Ebenen in **2** und **3** sind, wenn man die Adduktbindung und nicht die einzelnen Teile betrachtet, die einzigen Strukturparameter, die in den berechneten Minimumstrukturen in der Gasphase deutlich von denen in den gemessenen Kristallstrukturen abweichen. Die berechneten Winkel sind mit  $9.0^\circ$  (**2**) und  $6.2^\circ$  (**3**) erheblich kleiner als die experimentell bestimmten, nichtsdestotrotz ist keines der Adduktmoleküle in seiner berechneten Minimumstruktur spiegelsymmetrisch. Des Weiteren lässt sich auch in den berechneten Strukturparametern der Trend von Annäherung an die Spiegelsymmetrie mit steigendem sterischem Anspruch der NHCs feststellen, da der berechnete Winkel zwischen den Ebenen von  $19.4^\circ$  (**1**) über  $9.0^\circ$  (**2**) bis hin zu  $6.2^\circ$  (**3**) abnimmt. Auch andere Stannylen—NHC-Addukte zeigen eine solche Abweichung von der Spiegelsymmetrie mit Winkeln von  $29.2(2)^\circ$  (**I**)<sup>[96]</sup> und  $5.8(3)^\circ$  (**II**)<sup>[97]</sup> (siehe Abbildung 3-12). In den in dieser Arbeit synthetisierten Addukten kann eine stetige Annäherung an die Spiegelsymmetrie mit steigendem sterischem Anspruch der Substituenten am NHC festgestellt werden.

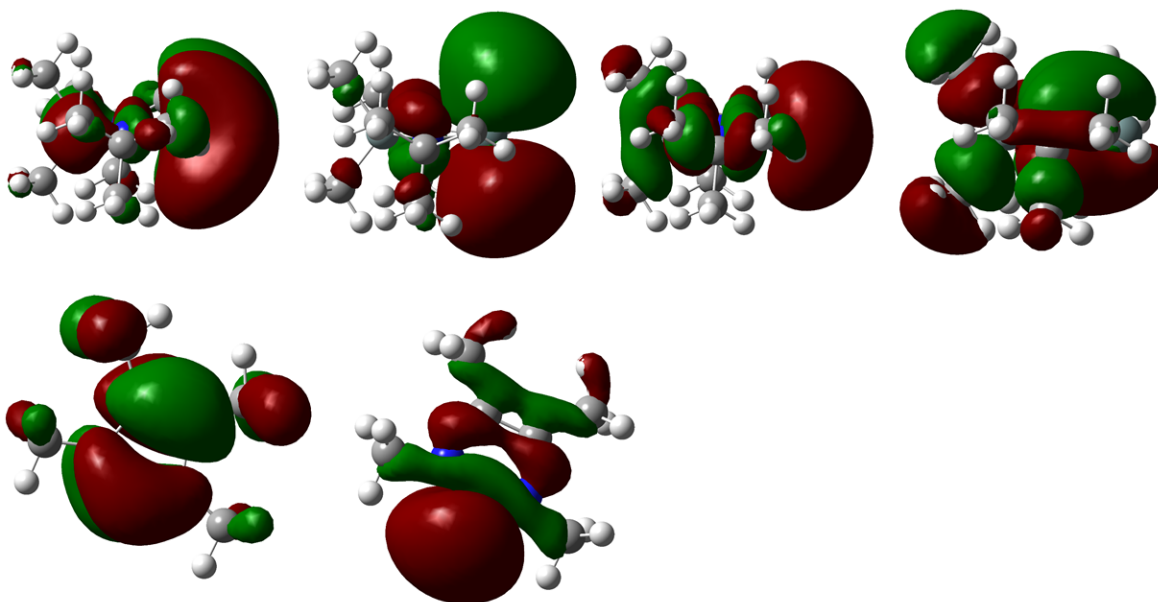


**Abbildung 3-12:** Asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen der Vergleichsverbindungen **I** (links) und **II** (rechts). Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 40 %. Least-squares Flächen, die von den Ringatomen der NHCs aufgespannt werden, sind mit 50 % Transparenz eingezeichnet.

In den Kristallen liegen die intermolekularen Abstände im Bereich der Summen der van-der-Waals-Radien, also sind alle Moleküle nur über van-der-Waals-Wechselwirkungen verbunden. Hierbei werden die van-der-Waals-Radien angenommen, die im DIAMOND<sup>[106]</sup> Programm implementiert sind und den Mittelwerten gängiger Radien<sup>[107]</sup> entsprechen. Wie bereits erwähnt, sind in allen Packungsdiagrammen Lücken für die einsamen Elektronenpaare an den Zinnatomen zu finden. Zusätzlich dazu sind im Packungsdiagramm von **1** Lücken von der Größe von Methylen-Einheiten ersichtlich, die in der Kristallstruktur des Ethylderivats **2** nicht mehr zu finden sind. Diesem Trend folgend zeigt auch die Kristallstruktur von **3** keine weiteren nennenswerten Lücken im Packungsplot. Zusammenfassend ist die Kristallstruktur von Verbindung **3** sowohl die symmetrischste, bezogen auf die asymmetrische Einheit, als auch die am dichtesten gepackte, da die Erhöhung des sterischen Anspruchs an der NHC-Einheit eine dichtere und symmetrischere Packung der Moleküle bedingt.

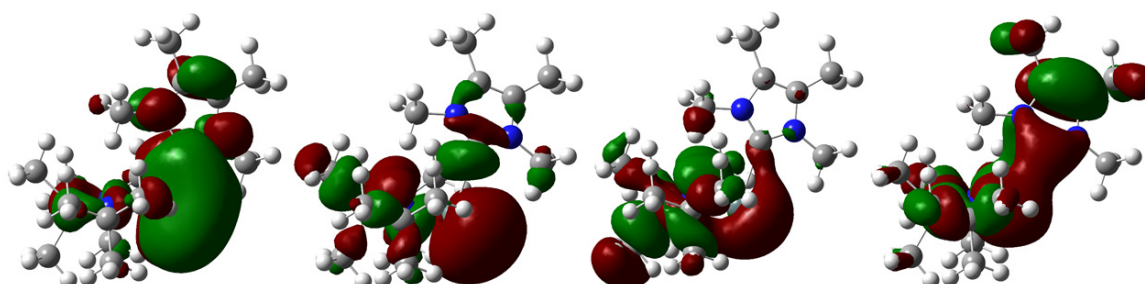
### 3.1.4 Studien zu Molekülorbitalen und Wechselwirkungsenergien

Um die neu geknüpften Sn–C-Bindungen in den Addukten **1**, **2** und **3** weitergehend zu untersuchen, werden die visuellen Darstellungen der Molekülorbitale aus den quantenchemischen Berechnungen der Addukte betrachtet und anschließend mit den Molekülorbitalen von **VS** und den NHCs verglichen. Diese Betrachtung erfolgt beispielhaft für Verbindung **1**, dabei werden die LUMOS bis hin zu LUMO+2 und die HOMOs bis HOMO-10 untersucht.



**Abbildung 3-13:** Obere Reihe v. l. n. r.: LUMO+1 von **VS**, LUMO von **VS**, HOMO-1 von **VS** und HOMO-2 von **VS**. Untere Reihe: HOMO von **MeIMe** (links) und HOMO-1 von **MeIMe** (rechts). Alle Molekülorbitale wurden auf M052X/def2TZVPP-Niveau der Theorie berechnet.

Während in Abbildung 3-13 die relevanten Molekülorbitale der Edukte dargestellt sind, zeigt Abbildung 3-14 die vier wichtigsten Molekülorbitale von Verbindung **4**.



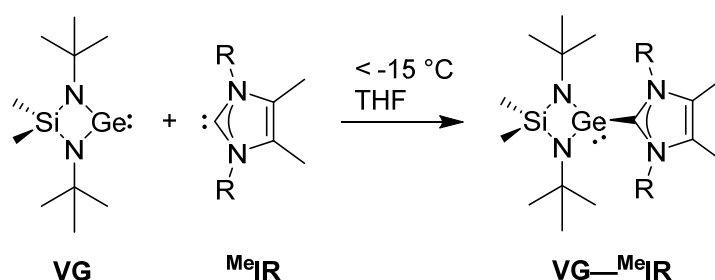
**Abbildung 3-14:** V. l. n. r.: LUMO, HOMO, HOMO-2 und HOMO-4 von **VS-MeIMe (1)**, berechnet auf M052X/def2TZVPP-Niveau der Theorie.

Das HOMO von **4** entsteht aus dem HOMO-1 von **VS** und in gewissem Maße der antibindenden Kombination dieses Orbitals mit dem HOMO-1 des NHCs. Dieses Molekülorbital repräsentiert nur das einsame Elektronenpaar am Zinnatom und steuert keine Elektronendichte zu der Adduktbindung bei. Das HOMO-2 von **4** ist hauptsächlich auf der Stannyleneinheit zentriert und leitet sich vom HOMO-2 von **VS** und einer marginalen Beteiligung des HOMO-1 des NHCs ab. Dieses Molekülorbital zeigt eine geringe Beteiligung an der Elektronendichte der Sn–C-Adduktbindung. Das HOMO-4 von **4** leitet sich von einer Wechselwirkung des HOMO des NHCs mit dem LUMO+1 von **VS** ab, da beide eine Knotenebene in derselben Orientierung wie das Molekülorbital der Adduktverbindung aufweisen. Dieses Molekülorbital wird als das mit dem größten Beitrag

an der Sn–C-Wechselwirkung betrachtet. Das LUMO von **4** leitet sich aus der Kombination des LUMO+1 von **VS** und des LUMO+3 des NHCs (nicht gezeigt) ab. Das LUMO von **VS** ist hauptsächlich an dem LUMO+2 des Adduktes beteiligt, während die Beteiligung des LUMOs des NHCs sich hauptsächlich auf das LUMO+1 von **4** beschränkt. Diese drei unbesetzten Molekülorbitale des Adduktes sowie alle anderen hierin betrachteten Molekülorbitale zeigen keine weitere Beteiligung an der Sn–C-Bindung, da sie bezüglich dieser Bindung antibindend oder nur auf einer der beiden Addukt-Einheiten (NHSn oder NHC) lokalisiert sind. Die Adduktbindung kann daher nicht als einfache HOMO-LUMO-Wechselwirkung aber dennoch aus einfachen MO-Wechselwirkungen in HOMO-2 und HOMO-4 beschrieben werden. Diese Molekülorbitale bestätigen die aufgrund der Beschreibung der Kristallstrukturen gemachte Annahme, dass es sich hier um eine Adduktbindung mit C→Sn-Charakter handelt. Im Rahmen der theoretischen Berechnungen wurden auch die Wechselwirkungsenergien der Addukte berechnet. Dazu wurden die Strukturen des monomeren NHSns und der monomeren NHCs getrennt voneinander geometrieoptimiert. Dann wurden die Einheiten so zusammengefügt wie die Strukturparameter aus den Kristallstrukturbestimmungen es vorgeben und anschließend erneut geometrieoptimiert. Die Wechselwirkungsenergien wurden dann über die Differenz zwischen den Gesamtenergien der unkoordinierten Edukt-Einheiten und der Gesamtenergien der Addukt-moleküle bestimmt. Dabei wurde der Basissatz-Superpositions-Fehler (basis-set superposition error, BSSE)<sup>[108]</sup> über die Counterpoise-Korrektur<sup>[109,110]</sup> eliminiert. Das Isopropyl-NHC-Addukt **3** zeigt mit -78.92 kJ/mol die geringste Wechselwirkungsenergie und sollte daher als das instabilste Addukt gelten. Dies spiegelt sich aber zumindest im Verhalten von **1** bis **3** gegenüber Luft und Wasser nicht wieder und auch in der Kristallstruktur von **3** ist keine längere Sn–C-Bindung als in den Addukten **1** und **2** zu finden. Das Ethyl-NHC-Addukt **2** hat mit -98.33 kJ/mol (-93.40 kJ/mol für **1**) die höchste berechnete Wechselwirkungsenergie und sollte daher laut Berechnung die stärkste Adduktbindung beinhalten. Dies lässt sich durch die experimentell bestimmten Kristallstrukturen bestätigen, da die Sn–C-Bindungslänge in **2** die kürzeste der drei NHSn—NHC-Addukte ist. Eine abschließende Berechnung der empirischen Bindungswerten nach der Brownschen Bond-Valence-Methode<sup>[111–113]</sup> bestätigt das Vorhandensein einer typischen Adduktbindung in diesen Verbindungen, da Bindungswerten  $s < 0.5$  im Allgemeinen als Werte für schwache Adduktbindungen angesehen werden. Die aus den experimentell bestimmten Werten, sowie den Parametern  $R_0 = 2.077$  und  $b = 0.370$ <sup>[113]</sup> berechneten Bindungswerten betragen:  $s = 0.36$  (**1**),  $0.45$  (**2**) und  $0.37$  (**3**). Die Bindungswerten für die jeweiligen Sn–C-Bindungen liegen damit im Bereich von Adduktbindungen, da erst Bindungswerten um einen Wert von  $s = 1$  auf eine typische kovalente Einfachbindung hindeuten würden.

### 3.2 Herstellung und Eigenschaften der Germylen—NHC-Addukte 4-6

Die Herstellung von NHC-Addukten gelingt nicht nur mit dem Veith-Stannylen, sondern auch mit dessen 1982 entdeckten Germanium Analogon, dem 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 $\lambda^2$ -diazasilagermetidin<sup>[41]</sup>, auch Veith-Germylen (**VG**) genannt. Hierzu werden die sterisch wenig anspruchsvollen NHCs <sup>Me</sup>**IME**, <sup>Me</sup>**IEt** und <sup>Me</sup>**IPr** erneut in Tetrahydrofuran gelöst. Danach werden sie mit dem ebenfalls in THF gelösten Veith-Germylen in der Kälte zur Reaktion gebracht und das Lösungsmittel abschließend *in vacuo* entfernt. Die erhaltenen gelben bis gelb-orangen Feststoffe werden im statischen Vakuum thermisch behandelt, um aus der Gasphase geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalysen von **VG—<sup>Me</sup>IME** (**4**), **VG—<sup>Me</sup>IEt** (**5**) und **VS—<sup>Me</sup>IPr** (**6**) zu erhalten.

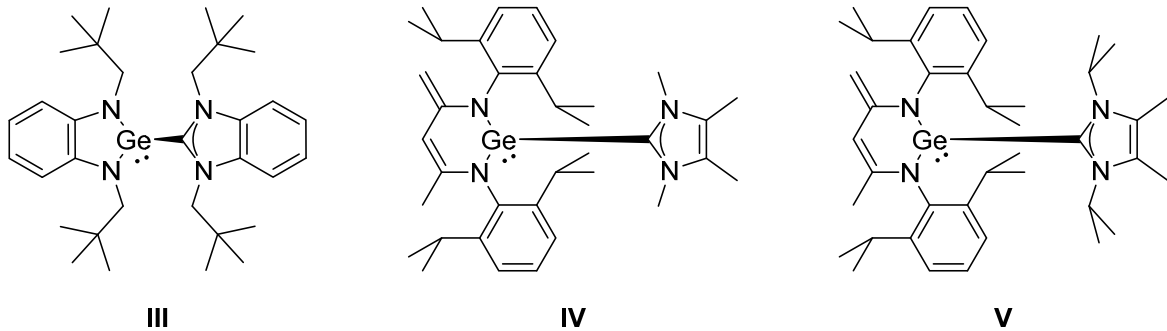


**Abbildung 3-15:** Allgemeine Reaktionsgleichung für die Germylen—NHC-Addukte **4** bis **6**.

Die Germylen-Addukte sind in subjektiver Betrachtung deutlich empfindlicher gegenüber Luft und Luftfeuchtigkeit als die Stannylen-Addukte. Sie zersetzen sich bei der Probenpräparation für die Einkristallröntgenstrukturanalyse und die Elementaranalyse erheblich schneller. Auch bei den Germylen-Addukten haftet an den untersuchten farblosen bis schwach gelben Kristallen noch Öl an, dennoch sind die Ergebnisse der Elementaranalysen zufriedenstellend. Die größten Abweichungen werden wiederum bei den Werten für das Germylen-Addukt mit dem kleinsten NHC (<sup>Me</sup>**IME**) gefunden, da das Addukt **4** analog zu **1** das instabilste in dieser Reihe ist.

Alle DSC-Kurven der NHGe—NHC-Addukte weisen endotherme Effekte auf, die eine Zersetzung bei höheren Temperaturen belegen. Die Effekte für **VG—<sup>Me</sup>IEt** (**5**) und **VS—<sup>Me</sup>IPr** (**6**) sind sehr scharf, für **VG—<sup>Me</sup>IME** (**4**) wird eine Kurve mit zwei breiten, eng beieinanderliegenden Effekten erhalten. Die zugehörigen Temperaturen betragen  $T_{\text{onset}}$ : 63 °C und 76 °C (**4**), 115 °C (**5**) und 123 °C (**6**). Die Temperaturen  $T_{\text{max}}$  betragen: 67 °C und 87 °C (**4**), 121 °C (**5**) und 125 °C (**6**). Demnach wird der direkt gewonnene optische Eindruck von höherer Stabilität bei größerem sterischem Anspruch am NHC auch durch die steigenden Zersetzungstemperaturen bestätigt. In der aktuellen Forschung werden nicht nur Stannylene, sondern auch andere Tetrylene wie Germylene und Plumbylene sowie deren Komplexe untersucht. Auch wenn die Fähigkeit von Germylenen,

im speziellen die des Veith-Germylens, oxidative Additionsreaktionen zu vollziehen, sie zum Gegenstand gegenwärtiger Untersuchungen<sup>[14]</sup> macht, so sind dennoch nur drei weitere NHGe—NHC-Addukte literaturbekannt<sup>[96,98]</sup>. Im Gegensatz zu dem hier verwendeten Veith-Germylen, welches ein viergliedriges *N*-heterocyclisches Germylen ist, sind die in der Literatur verwendeten Germylene fünfgliedrige NHGes (siehe Abbildung 3-16).



**Abbildung 3-16:** Strukturformeln der vergleichbaren NHGe—NHC-Addukte von Lappert *et al.* (III)<sup>[96]</sup> und Driess *et al.* (IV und V)<sup>[98]</sup>.

### 3.2.1 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Exemplarisch für die Germylen—NHC-Addukte **4** bis **6** werden hier die NMR-Spektren von **VG—<sup>Me</sup>IEt** (**5**) ausgewertet. Die weiteren NMR-Spektren sind im Anhang zu finden. Alle Spektren werden von Lösungen der Substanzen in deuteriertem Toluol aufgenommen, nachdem ein Teil der Reaktionslösung zuvor in ein Young-NMR-Röhrchen überführt und dort *in vacuo* zur Trockne eingedampft wird.

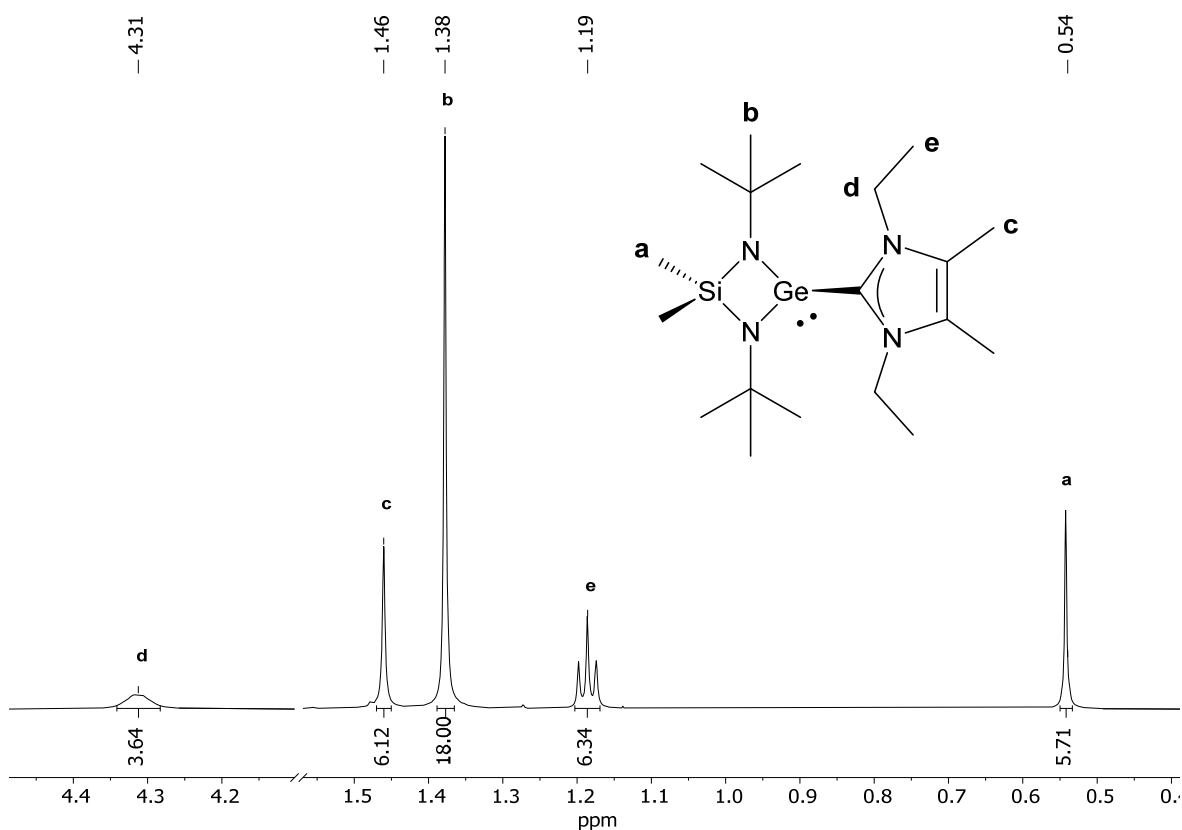
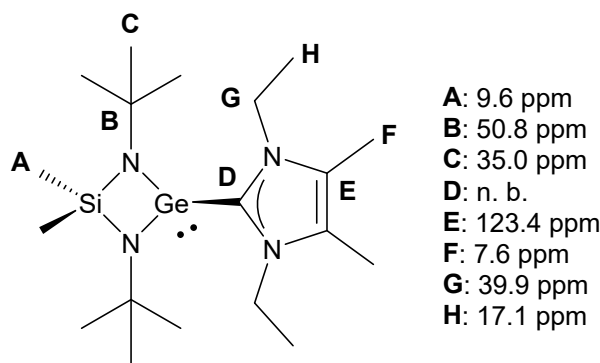


Abbildung 3-17:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **VG-MeIEt (5)** in  $\text{Toluol-}d_8$ .

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** sind die Signale der Verbindung im Intensitätsverhältnis von 4:6:18:6:6 zu finden. Die Wasserstoffatome der siliciumgebundenen Methylgruppen (**a**) erzeugen ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 0.54 ppm. Ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von  $^3J_{\text{H,H}} = 7,2$  Hz bei einer chemischen Verschiebung von 1.19 ppm wird von den Methylwasserstoffatomen (**e**) der Ethylreste der NHC-Einheit hervorgerufen. Die Singulettts bei chemischen Verschiebungen von 1.38 und 1.46 ppm werden durch die Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppen (**b**) sowie die der Methylgruppen im NHC Rückgrat (**c**) hervorgerufen. Für die Methylenwasserstoffatome der Ethyl-Reste (**d**) wird ein Quartett erwartet, jedoch nur ein breites, nicht näher identifizierbares Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von 4.31 ppm erhalten. In Lösung weist das Addukt daher einen dynamischen Charakter auf, da ein schneller Austausch des NHCs am  $\text{NHGe}$  in diesem Bereich der NMR-Zeitskala möglich ist.





**Abbildung 3-18:** Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5** in Toluol- $d_8$ .

Im  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5** werden 7 von erwarteten 8 Singulettts detektiert. Für das Kohlenstoffatom **D** wird analog zu den Stannylen-Addukten kein Signal im NMR-Spektrum detektiert, da es sich um das schlecht detektierbare, ehemalige Carben-Kohlenstoffatom handelt. Die chemischen Verschiebungen und Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lassen sich Abbildung 3-18 entnehmen.

### 3.2.2 Charakterisierung mittels Schwingungsspektroskopie

Für die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen der Addukte **4** bis **6** werden IR-, FIR- und Raman-Spektren aufgenommen. Für Verbindung **4** kann kein Raman-Spektrum ausgewertet werden, da das Messgerät nur Fluoreszenz aufzeichnet. In den Raman-Spektren von **5** und **6** ist zwischen  $1700\text{ cm}^{-1}$  und  $0\text{ cm}^{-1}$  Fluoreszenz zu beobachten, die kleinere Signale überdecken könnte. Auch für die Germylen—NHC-Addukte werden alle Schwingungsspektren zusätzlich mit simulierten Spektren verglichen, die auf DFT-Rechnungen auf M052X/def2TZVPP-Niveau der Theorie basieren. Im Folgenden werden erneut ausschließlich die Spektren von einer Verbindung (in diesem Fall Verbindung **6**) gezeigt und besprochen, dennoch gelten die gemachten Zuordnungen und Erkenntnisse ebenso für die IR-, FIR- und Raman-Spektren der Verbindungen **4** und **5**, die im Anhang angefügt sind.

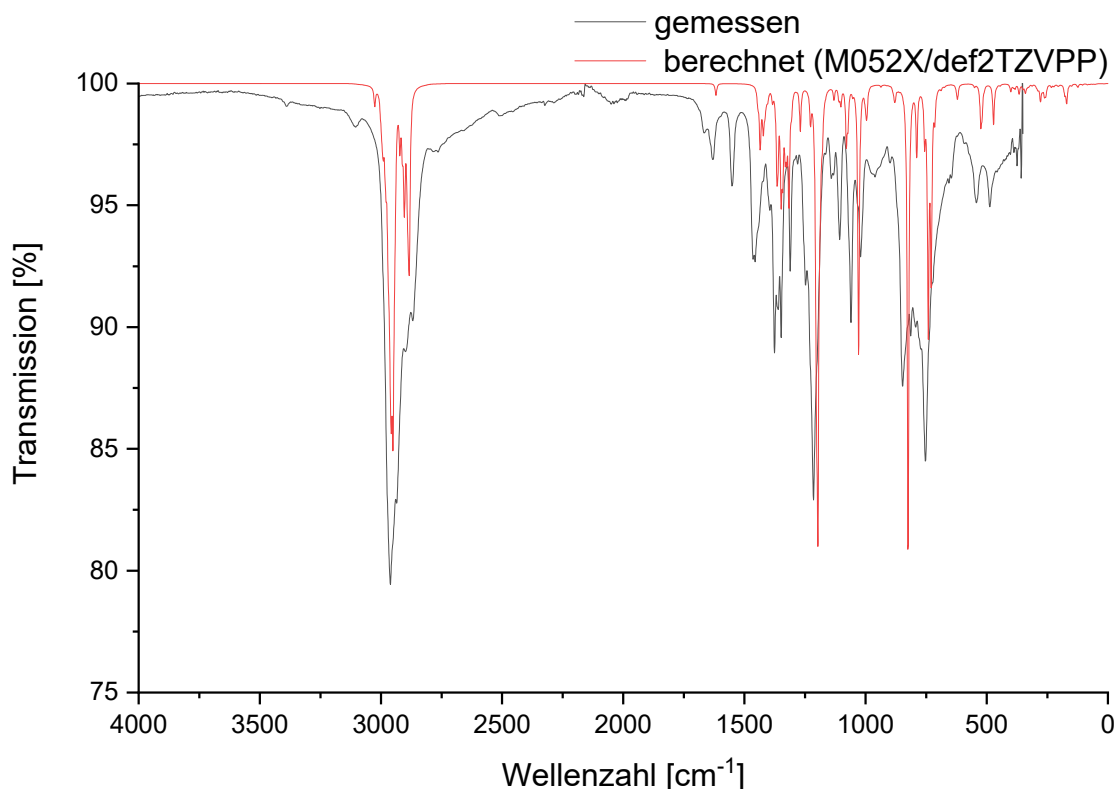


Abbildung 3-19: Gemessenes und berechnetes IR-Spektrum von **VG-M<sup>6</sup>IPr (6)**.

In Abbildung 3-19 sind das gemessene und das berechnete IR-Spektrum von Verbindung **6** dargestellt. Die Intensitäten der gemessenen und berechneten Banden stimmen nicht immer überein, die Wellenzahlen sind jedoch vor allem bei den intensiveren Banden sehr ähnlich. C–H-Valenzschwingungen erzeugen in allen IR- und Ramanspektren die intensivsten Signale bei Wellenzahlen zwischen 2970 cm<sup>-1</sup> und 2860 cm<sup>-1</sup>. Die C–C-Valenzschwingungen des NHC-Rückgrats erzeugen im IR-Spektrum von **6** eine Bande bei 1631 cm<sup>-1</sup>. Die Banden bei 1456 cm<sup>-1</sup>, 1376 cm<sup>-1</sup>, 1361 cm<sup>-1</sup>, 1348 cm<sup>-1</sup> und 1311 cm<sup>-1</sup> können alle den unterschiedlichen C–H-Deformationsschwingungen des Adduktes zugeschrieben werden. Dabei sind die Signale bei 1376 cm<sup>-1</sup> und 1348 cm<sup>-1</sup> beispielsweise charakteristisch für die Schwingungen von *tert*-Butyl- und Isopropylgruppen. Die N–Si–N-Valenzschwingungen rufen charakteristische Banden bei 1215 cm<sup>-1</sup> (symmetrisch) und 753 cm<sup>-1</sup> (asymmetrisch) hervor. Bei 1107 cm<sup>-1</sup> und 1060 cm<sup>-1</sup> werden die Signale der C–N–C-Valenzschwingungen im NHC und der C–N-Valenzschwingung im *tert*-Butylrest detektiert. Die Bande bei 1021 cm<sup>-1</sup> wird von C–H-Deformationsschwingungen der Methylgruppen im NHC-Rückgrat hervorgerufen. In den Raman-Spektren sind wegen der erwähnten Fluoreszenz deutlich weniger Signale zu erkennen, dennoch lassen sich die genannten Zuordnungen bestätigen.

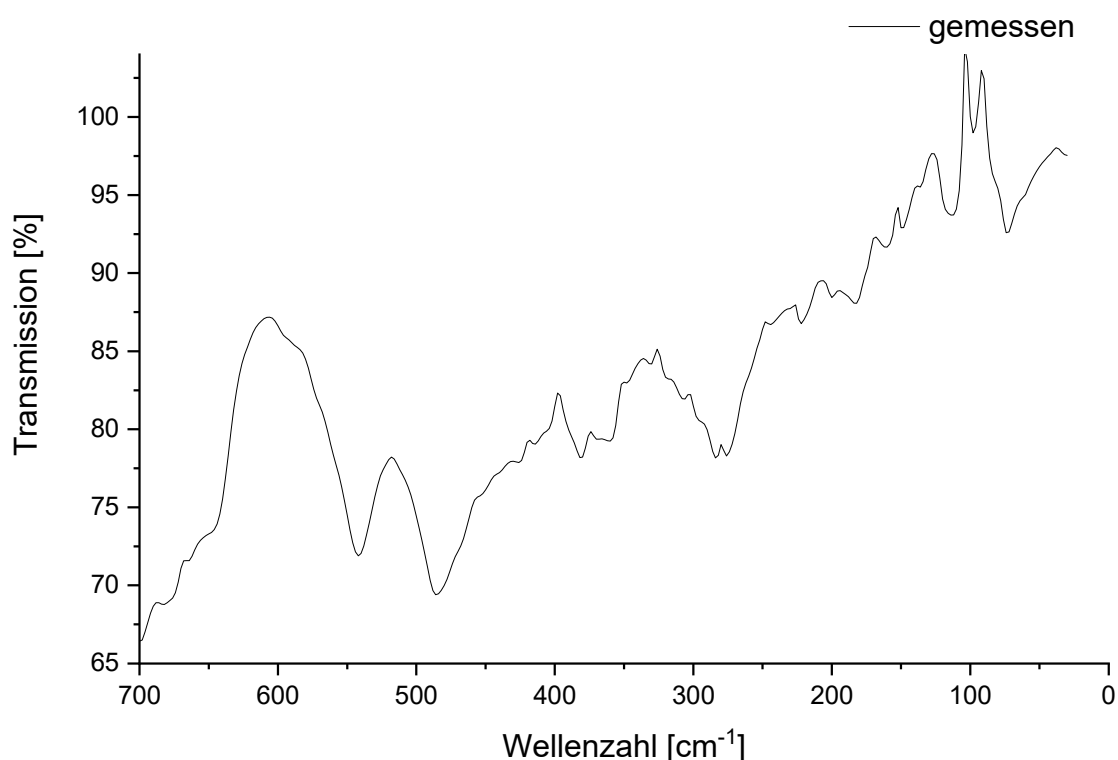


Abbildung 3-20: Gemessenes FIR-Spektrum von VG—Me/Pr (6).

In den FIR-Spektren der Verbindungen **4** bis **6** sind zusätzlich zu einem hohen Grundrauschen mehrere schwache bis sehr schwache Banden zu erkennen, dennoch lassen sich einige davon charakteristischen Schwingungen zuordnen. Die N–Si–N-out-of-plane-Deformationsschwingung erzeugt im FIR-Spektrum von **6** (Abbildung 3-20) die Bande bei 486 cm<sup>-1</sup>. Im Verlauf dieser Schwingung faltet sich der Ring der Germylen-Einheit entlang der Si-Ge-Achse zusammen. Die Bande bei 276 cm<sup>-1</sup> wird von Torsionsschwingungen der C–CH<sub>3</sub>-Gruppen im NHC-Rückgrat hervorgerufen. Die für die Germylen–NHC-Addukte typischen Schwingungen dieser Verbindungsklasse sind hauptsächlich im FIR-Bereich zu verorten. Bei 114 cm<sup>-1</sup> wird die Bande der N–Ge–C-Deformationsschwingung detektiert, die einem Abknicken der stickstoff-gebundenen Reste des NHC-Rings in die Ebene des Germylen-Rings gleicht. Die Ge–C-Valenzschwingung, die einem „Atmen“ des ganzen Moleküls entspricht, erzeugt Banden bei 98 cm<sup>-1</sup> und 74 cm<sup>-1</sup>. Auch für die Addukte **4** und **5** lassen sich ähnliche Signale detektieren. In den berechneten FIR-Spektren der Germylen-Verbindungen lassen sich zwei weitere adduktspezifische Banden identifizieren, die in den experimentell bestimmten Spektren nicht beobachtet werden. Eine Zusammenfassung der Wellenzahlen aller adduktspezifischen FIR-Banden für die drei Germylen-Addukte (**4-6**) zeigt Tabelle 3-4.

**Tabelle 3-4:** Wellenzahlen ausgewählter gemessener und berechneter FIR-Banden von **4**, **5** und **6**. Berechnungen wurden auf M052X/def2TZVPP-Niveau der Theorie durchgeführt.

	„Kippen“ $\sigma_{\text{N-Ge-C}}$		„Atmung“ $\nu_{\text{Ge-C}}$		Torsions-Twist NHC i. R. d. Spiegelebene		„Falten“ i. R. d. Spiegelebene	
	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
<b>VG—<sup>Me</sup>IMe (4)</b>	134	136	118	118	n. b.	28	n.b.	20
<b>VG—<sup>Me</sup>IEt (5)</b>	146	150	112	117	n. b.	34	n.b.	25
	n.b.	153						
<b>VG—<sup>Me</sup>I/Pr (6)</b>	114	123	74	86	n. b.	36	n.b.	16
			98	104				

n. b. = nicht beobachtet

Die Schwingungen, deren Banden in den berechneten Spektren keine Beobachtung in den experimentellen Spektren gegenübergestellt werden konnte, gleichen die Molekülstruktur der Germylen—NHC-Addukte der Spiegelsymmetrie an. Dabei dreht sich das entsprechende NHC bei der Torsions-Twist-Schwingung entlang der Ge—C-Bindung, während der Rest des Moleküls nahezu unverändert bleibt. Die „Faltung“ in Richtung der Spiegelebene gleicht einem Abklappen der gesamten NHC-Einheit an dem ehemaligen Carben-Kohlenstoffatom, wobei die Adduktbindung selbst starr bleibt. Innerhalb der Germylen-Reihe sind die Wellenzahlen für das Isopropyl-Derivat bei den erwähnten vier adduktspezifischen Schwingungen erneut am niedrigsten, ein weiterer Trend lässt sich im Zusammenhang mit dem sterischen Anspruch der NHC-Einheiten nicht feststellen. Die Wellenzahlen für die in den experimentell bestimmten Spektren detektierten Banden sind für das Addukt **6** und das freie Germylen **VG**<sup>[102]</sup> sehr ähnlich. Im IR-Spektrum von **6** liegt die Bande der CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingung bei 1376 cm<sup>-1</sup>, im Spektrum von **VG** leicht verschoben bei 1382 cm<sup>-1</sup>. Die Banden der Ringschwingungen ändern sich auch nur geringfügig, beispielsweise die der N—Si—N-Valenzschwingung, die bei 1215 cm<sup>-1</sup> (**6**) und 1211 cm<sup>-1</sup> (**VG**) detektiert wird. In der Literatur werden für **VG** drei Banden zugeordnet: Die Bande der Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Rockingschwingung wird im Spektrum von **VG** bei 853 cm<sup>-1</sup> detektiert, im Spektrum von **6** ist diese Bande etwas intensiver bei 847 cm<sup>-1</sup> zu finden. Eine weitere Bande wird sowohl für **VG** als auch für **6** bei 814 cm<sup>-1</sup> detektiert und ist der SiC<sub>2</sub>-Valenzschwingung zuzuordnen. Die Bande der SiN<sub>2</sub>-Valenzschwingung wird für **VG** bei 787 cm<sup>-1</sup> und für **6** bei 793 cm<sup>-1</sup> detektiert. Auch die weiteren, in der Literatur nicht näher bestimmten Signale sind für beide Verbindungen bei ähnlichen Wellenzahlen zu finden.

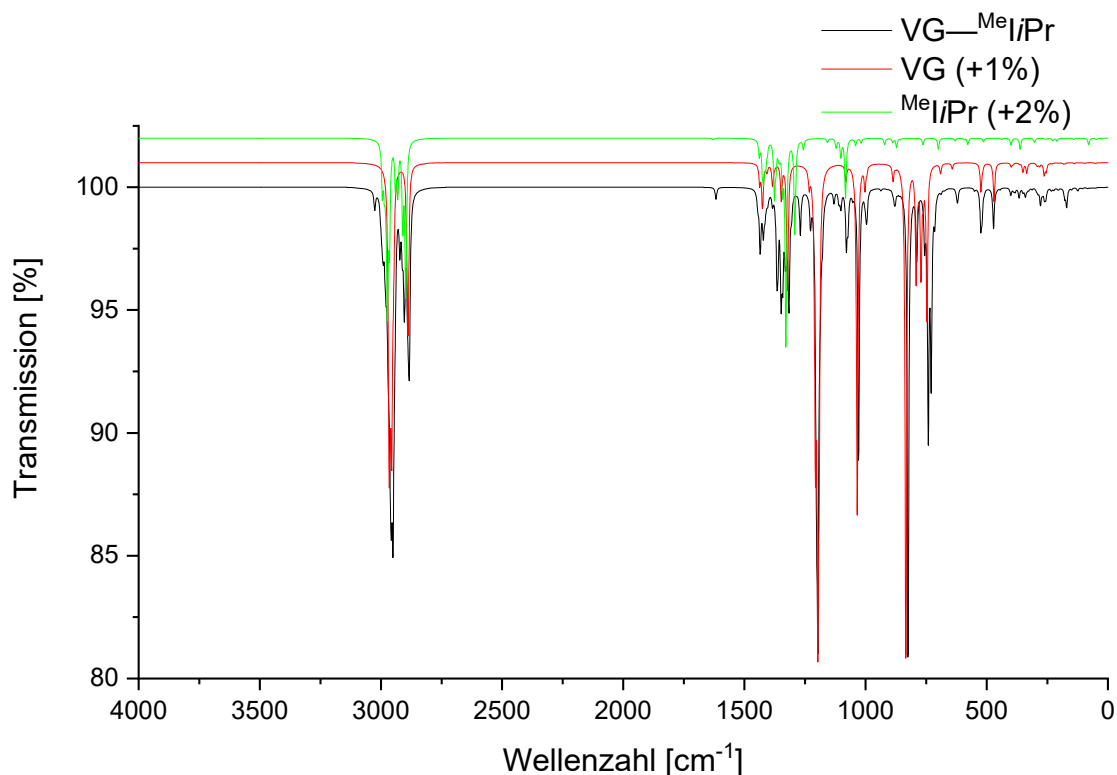


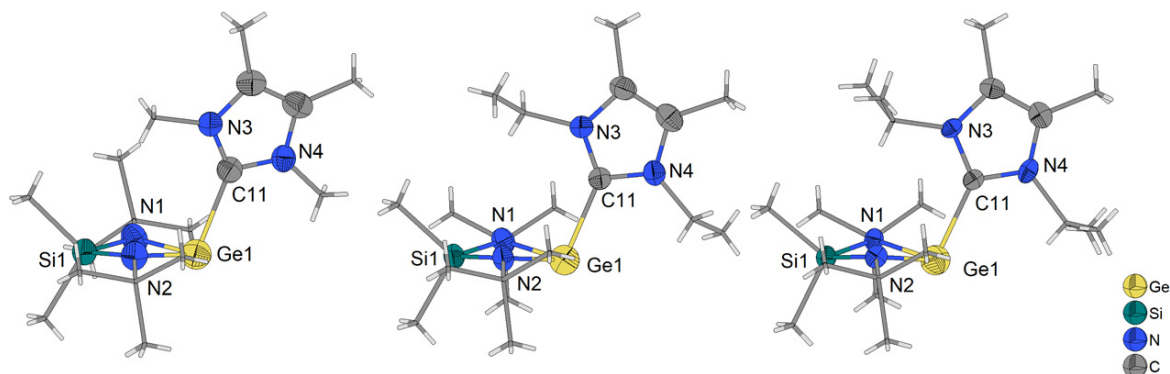
Abbildung 3-21: Vergleich der berechneten IR-Spektren von **VG-MeIiPr**, **VG** und **MeIiPr**.

Der Vergleich der berechneten IR-Spektren der beiden Edukte mit dem Spektrum des Adduktes zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung der Banden, wenn man die Wellenzahlen und die Intensitäten betrachtet (siehe Abbildung 3-21). Formal erhält man das Spektrum von **VG-MeIiPr (6)** (schwarz), wenn man die Spektren der Edukte **VG** (rot) und **MeIiPr** (grün) addieren würde. Die Bande der SiN<sub>2</sub>-Valenzschwingung, welche in den berechneten Spektren der Zinnverbindungen die mit der größten Abweichung in Bezug auf die Wellenzahl war, wird in diesen Spektren bei 742 cm<sup>-1</sup> (**6**) und 748 cm<sup>-1</sup> (**VG**) gefunden.

### 3.2.3 Festkörperstrukturen der Verbindungen 4, 5 und 6

Die Festkörperstrukturen der Verbindungen wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Das Addukt **VG-MeIME (4)** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c*. Das Ethyl-Derivat **VG-MeIEt (5)** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* und das Isopropyl-Derivat **VS-MeIiPr (6)** in der azentrischen Raumgruppe *Cc*. Die Isopropyl-Gruppen in **6** sind fehlgeordnet und werden mit zwei Teillagen verfeinert. Bindungslängen und Winkel der betroffenen Atome werden im Folgenden als Mittelwert beider unabhängiger Teillagen angegeben. Vergleiche zwischen den in den Addukten

bestimmten Bindungslängen und Winkel werden mit den Werten der Edukte aus den Kristallstrukturen von **Me<sup>i</sup>Ime**<sup>[6]</sup>, **Me<sup>i</sup>Et**<sup>[103]</sup>, **Me<sup>i</sup>Pr**<sup>[103]</sup> und **VG**<sup>[115]</sup>, gezogen.



**Abbildung 3-22:** Asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen von **4** (links), **5** (Mitte) und **6** (rechts). Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 40 %.

Wie in Abbildung 3-22 zu sehen ist, bestehen die asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen von **4** bis **6** jeweils nur aus einem vollständigen Adduktmolekül. In allen gezeigten Addukten wird eine gewinkelte Konformation am Germaniumatom beobachtet, die für eine stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaars spricht. Für die drei Germolen—NHC-Addukte werden ebenfalls die Minimumstrukturen in der Gasphase auf M052X/def2TZVPP-Niveau der Theorie berechnet. Vergleicht man die Bindungslängen und Winkel der berechneten Strukturen mit denen, die experimentell durch Kristallstrukturanalysen erhalten werden, so lassen sich bei den meisten Werten gute Übereinstimmungen erkennen (siehe Tabelle 3-5). Die Punktgruppen der berechneten Strukturen werden mit einer Toleranz von 0.01 auf  $C_1$  (**4** bis **6**),  $C_{2v}$  (**Me<sup>i</sup>Ime**) und  $C_2$  (**Me<sup>i</sup>Et**, **Me<sup>i</sup>Pr**, **VG**) bestimmt. In Tabelle 3-5 und Tabelle 3-6 sind teilweise Mittelwerte für die experimentell bestimmten und berechneten Strukturen gegeben, oder die Werte sind aufgrund der Symmetriebedingungen gleich.

**Tabelle 3-5:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Germylen—NHC-Addukte. Berechnungen wurden auf M052X/def2TZVPP-Niveau der Theorie durchgeführt.

Bindungslänge/ Winkel [Å/°]	VG— <sup>Me</sup> IMe 4		VG— <sup>Me</sup> IEt 5		VG— <sup>Me</sup> IPr 6	
	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
<b>Tetrylen-Einheit</b>						
<b>N1/2–Ge</b>	1.935(5)	1.939	1.938(3)	1.943	1.941(3)	1.942
<b>N1–Ge–N2</b>	77.5(2)	78.2	77.5(2)	78.1	77.5 (1)	78.0
<b>Winkel zwischen Ebenen (Si, N1, Ge) und (Si, N2, Ge)</b>	14.1(3)	16.1	19.8(1)	21.5	23.7(1)	21.9
<b>NHC-Einheit</b>						
<b>C11–N3/4</b>	1.350(8)	1.344	1.350(4)	1.344	1.364(6)	1.349
<b>N–C–N</b>	104.7(5)	104.3	104.1(3)	104.6	104.3(4)	104.31
<b>Addukt</b>						
<b>Ge–C11</b>	2.223(6)	2.226	2.191(3)	2.193	2.199(4)	2.259
<b>N–Ge–C11</b>	101.2(2)	98.9	100.3(1)	99.3	100.5(2)	100.2
<b>Si–Ge–C11</b>	110.1(2)	108.1	111.31(8)	110.9	113.2(1)	112.2
<b>Φ1 (180°- N3/4–C11–Ge)</b>	52.7(5)	52.2	52.3(2)	52.5	52.5(3)	52.5
<b>Φ2 (180°- N1/2–Ge–C11)</b>	79.1(3)	81.1	79.9(2)	80.7	79.4(2)	79.8
<b>Winkel zwischen Ebenen (Si, Ge, C11) und (N3, C11, N4)</b>	20.7(3)	22.5	17.1(1)	11.7	7.6(2)	4.5

Die geometrischen Parameter der Edukte (gemessen und berechnet) sind zum Vergleich in Tabelle 3-6 zusammengefasst.

**Tabelle 3-6:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Edukte (VG, <sup>Me</sup>I<sub>Me</sub>, <sup>Me</sup>I<sub>Et</sub> und <sup>Me</sup>I<sub>Pr</sub>). Berechnungen wurden auf M052X/def2TZVPP-Niveau der Theorie durchgeführt.

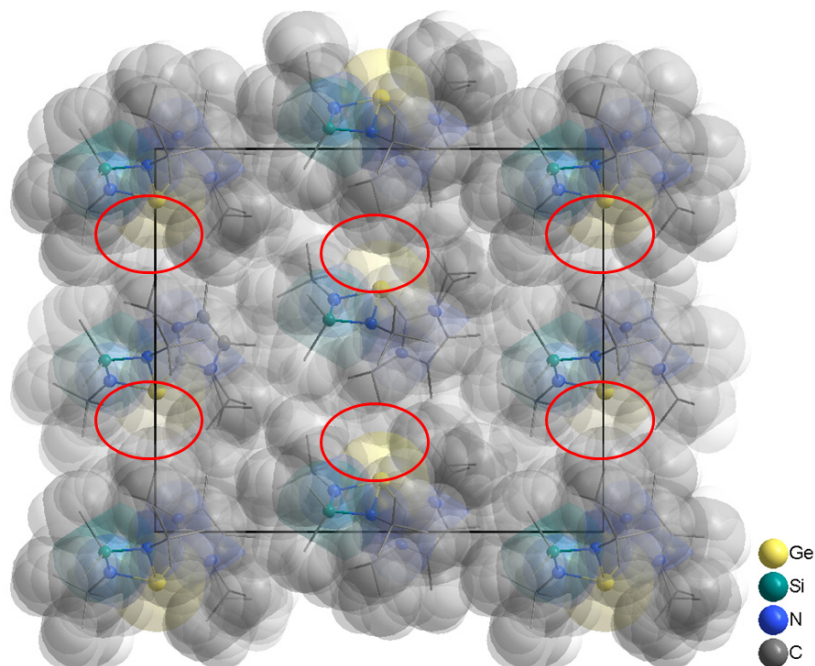
Bindungslänge/ Winkel [Å/°]	Tetrylen					
	VG		NHC			
	gem.	ber.	<sup>Me</sup> I <sub>Me</sub>		<sup>Me</sup> I <sub>Pr</sub>	
			gem.	ber.	gem.	ber.
<b>N1/2–Ge</b>	1.858(1)	1.871				
<b>N1–Ge–N2</b>	81.33(6)	81.32				
<b>Winkel zwischen Ebenen (Si, N1, Ge) und (Si, N2, Ge)</b>	2.08(7)	0.0				
Bindungslänge/ Winkel [Å/°]	VG		NHC			
	VG		<sup>Me</sup> I <sub>Me</sub>		<sup>Me</sup> I <sub>Pr</sub>	
	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
<b>C11–N3/4</b>	1.363(1)	1.354	1.371(7)	1.353	1.355(2)	1.351
<b>N–C–N</b>	101.49(5)	102.05	101.93(7)	102.28	102.6(1)	102.57

In den Kristallstrukturen der Addukte **4** bis **6** sind die Ge–N-Bindungen um 0.085(5) Å bis 0.091(5) Å länger als im freien Gertylen, in den berechneten Strukturen ist eine Differenz von 0.064 Å bis 0.070 Å zu beobachten. Die N–Ge–N-Winkel in den Kristallstrukturen werden durch die Adduktbildung um 3.83(2)° kleiner, dies ist ein signifikanter Unterschied im Vergleich zum freien Gertylen. Auch in den berechneten Strukturparametern ist eine signifikante Verkleinerung des N–Ge–N-Winkels zu beobachten, hier liegt sie bei 3.12° und ist somit nur unwesentlich kleiner als in den experimentellen Strukturen. Die größte Änderung in den Strukturparametern der Tetrylen-Einheit lässt sich in der Konformation des Gertylen-Vierlings finden. Im freien Gertylen ist dieser mit einem Winkel von 2.08(7)° (experimentell) und 0.0° (berechnet) zwischen den beiden von Si-, N-, und Ge-Atomen aufgespannten Ebenen planar oder nahezu planar. In den Kristallstrukturen und den berechneten Minimumstrukturen liegt jeweils der Ring an der gedachten Si–Ge-Achse gefaltet vor. In den Kristallstrukturen werden Faltungswinkel von 14.1(3)° (**4**), 19.8(1)° (**5**) und 23.7(1)° (**6**) beobachtet. Für diese Winkel der Tetrylen-Einheit liegen für die berechneten Minimumstrukturen im Vergleich zwar die größten Unterschiede zu den gemessenen Strukturen vor, dennoch sind die Werte von 16.1° (**4**), 21.5° (**5**) und 21.9° (**6**) gut vergleichbar und zeigen einen ähnlichen Trend. Mit steigendem sterischem Anspruch der stickstoffgebundenen Substituenten am NHC steigt auch der Faltungswinkel der Gertylen-Einheiten in den Addukten. Nicht nur die Gertylen-Einheit ändert sich im Zuge der Adduktbildung, die neu geknüpften Ge–C-Bindungen haben in **4** bis **6** ebenfalls Auswirkungen auf die NHC-Einheit, dabei folgen jedoch nicht alle Änderungen durch die



Adduktbildung einem eindeutigen Trend. So sind die C–N-Bindungen in den Addukten nur insignifikant verändert. In **1** und **2** ist die C–N-Bindung um 0.013(8) Å (**1**) bis 0.021(7) Å (**2**) kürzer, in Verbindung **3** ist sie um 0.009(6) Å länger. In den berechneten Strukturen findet eine Verkürzung der Bindung um 0.002 Å (**3**) bis 0.01 Å (**1**) statt. Weiterhin sind die stumpfen N–C–N-Winkel in den Kristallstrukturen nur wenig, aber signifikant um 3.2(5)° (**4**), 2.2(3)° (**5**) und 1.7(4)° (**6**) aufgeweitet, in den berechneten Strukturen nur um 2.3° (**4**), 2.3° (**5**) und 1.7° (**6**). Auch für die neu synthetisierten NHGe—NHC-Addukte muss die Frage nach dem Ge–C-Bindungscharakter beantwortet werden. Um zu klären, ob es sich um eine Ge→C-, C→Ge- oder Ge=C-Bindung handelt, werden die Bindungswinkel und die Konformation um die Ge–C-Bindung, die Packungsdiagramme, sowie die Bindungslängen selbst betrachtet: Die N–Ge–C-Winkel in den Kristallstrukturen liegen hier bei 101.2(2)° (**4**), 100.3(1)° (**5**) und 100.5(2)° (**6**) und sind damit nur minimal größer als ihre Gegenwerte in den berechneten Strukturen mit Winkeln von 98.9° (**4**) bis 100.2° (**6**). Hier liegt demnach keine ideale  $\psi$ -Tetraederkonformation um das Germaniumatom vor. Die Reste an den Stickstoffatomen der NHC-Einheiten beeinflussen die Koordinationssphäre des Germaniumatoms ebenfalls. Mit steigendem sterischem Anspruch dieser Reste wird auch der Si–Ge–C-Winkel immer größer (110.1(2)° (**4**), 111.31(8)° (**5**) und 113.2(1)° (**6**)), da die *tert*-Butylgruppen des Germylens mit ihrem großen sterischen Anspruch die Ethyl- und Isopropylreste von **5** und **6** stärker verdrängen als die Methylreste von **4**. Diese Koordinationsgeometrie ist nicht nur in den Kristallstrukturen zu finden, auch die berechneten Minimumstrukturen der Gasphase zeigen Winkel, die alle nur wenig kleiner sind als die experimentell bestimmten (108.1° (**4**), 110.9° (**5**) und 112.2° (**6**)). Daher lassen sich Packungseffekte als Ursache für diesen Trend ausschließen. Um das Germaniumatom liegt somit in allen NHGe—NHC-Addukten eine verzerrt  $\psi$ -tetraedrische Konformation vor, da das einsame Elektronenpaar die Winkel zwischen den anderen Bindungspartnern verzerrt. Die Konformation der Ge–C-Bindung lässt sich auch mit den Winkeln ( $\Phi_1 = 180^\circ - \text{N}3/4\text{--C}11\text{--Ge}$ ) und  $\Phi_2$  ( $\Phi_2 = 180^\circ - \text{N}1/2\text{--Ge--C}11$ ) (siehe Abbildung 3-9) nach Lappert *et al.*<sup>[96]</sup> beschreiben. Diese Winkel weisen innerhalb der Reihe von **4** bis **6** kaum Unterschiede zueinander auf und sind auch sehr ähnlich zu den jeweils berechneten Winkeln.  $\Phi_1$  beträgt in den gemessenen Strukturen 52.3(2)° (**5**) bis 52.7(5)° (**4**), während in den berechneten Strukturen Winkel von 52.2° (**4**) bis 52.5° (**5** und **6**) gefunden werden.  $\Phi_2$  beschreibt die andere Seite der Ge–C-Bindung und ist mit Werten von 79.1(3)° (**4**) bis 79.9(2)° (**5**) (gemessen) und 79.8° (**6**) bis 81.1° (**4**) deutlich stumpfer als  $\Phi_1$ . Auch diese Winkel zeigen eine verzerrt tetraedrische Koordination um das Germaniumatom in allen Addukten mit **VG** auf, was weiterhin auf die stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares an diesem Metallatom hindeutet. Die Verbindungen werden daher qualitativ als Lewis-Säure-Base-Addukte aufgefasst, bei denen das ehemalige einsame

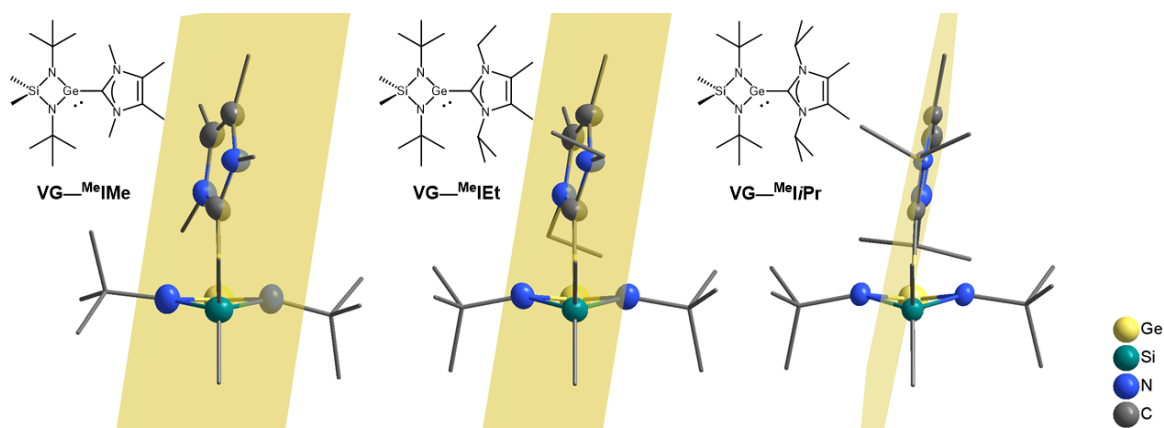
Elektronenpaar der NHC-Einheit die Bindungselektronen der Ge–C-Bindung beisteuert. Ein weiteres Indiz für diese Theorie zur Bindungssituation sind die Lücken in den raumerfüllenden Darstellungen der Elementarzellen, die sich in allen Verbindungen am Germaniumatom identifizieren lassen (siehe beispielsweise rote Ellipsen im Packungsdiagramm von **6** in Abbildung 3-23). Diese Lücken befinden sich jeweils an der Stelle, wo das einsame Elektronenpaar des Germaniumatoms vermutet wird.



**Abbildung 3-23:** Packungsdiagramm von **6** entlang [1 0 0]. Die van-der-Waals-Radien sind als transparente Kugeln dargestellt. Lücken in der Packung sind durch rote Ellipsen gekennzeichnet.

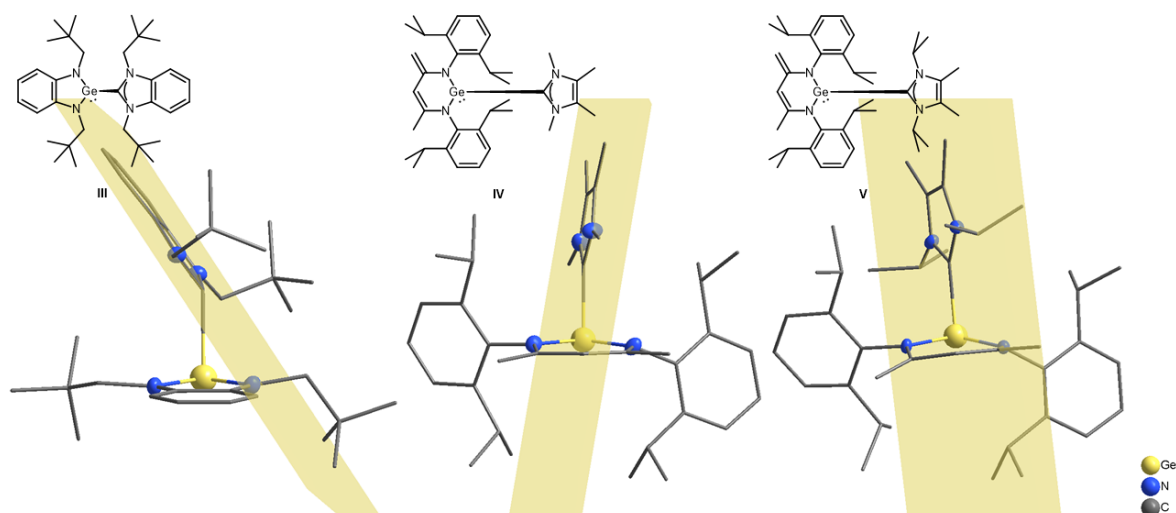
Die Ge–C-Bindungslängen in den Verbindungen **4** bis **6** betragen 2.223(6) Å (**4**), 2.191(3) Å (**5**) und 2.199(4) Å (**6**) in den Kristallstrukturen und 2.226 Å (**4**), 2.193 Å (**5**) und 2.259 Å (**6**) in den berechneten Strukturen. Mit steigendem sterischem Anspruch der NHC-Einheit lässt sich weder in den gemessenen, noch in den berechneten Strukturen ein Trend in der Ge–C-Bindungslänge feststellen, in beiden Reihen ist jedoch die Adduktbindung im Ethyl-Derivat **5** die kürzeste. Zusammenfassend weisen bis hierhin alle gemachten Beobachtungen bezüglich Winkeln, Konformation und Bindungslängen darauf hin, dass es sich bei den Verbindungen **4** bis **6** um NHGe–NHC-Addukte handelt, bei denen das einsame Elektronenpaar der NHC-Einheit im Sinne einer Lewis-Base die Bindungselektronen für die neu geknüpfte Ge–C-Bindung liefert. Die **VG**-Einheit behält als Lewis-Säure ihr einsames Elektronenpaar, welches weiterhin stereochemisch aktiv bleibt. Der Vergleich der experimentell bestimmten Strukturen mit literaturbekannten vergleichbaren Verbindungen stützt diese These. Im Gegensatz zum Veith-Stannylen gibt es vom Veith-Germolen keine vergleichbaren binären Addukte, an Hand derer die ermittelten geringfügigen Änderungen dieses speziellen Tetrylens durch die Adduktbindung

verglichen werden können. Wenn man andere *N*-heterocyclische-Germolen—NHC-Addukte in den Vergleich mit einbezieht, so folgen die signifikanten Unterschiede, die sich durch die Adduktbildung ergeben, den gleichen Trends wie den hier beobachteten: Während in den Addukten **4** bis **6** die Ge–N-Bindungen um 0.085(5) Å bis 0.091(5) Å länger sind als im freien Germolen, sind auch in den Addukten von fünfgliedrigen NHGes an NHCs die Ge–N-Bindungslängen größer als in den jeweiligen Edukten (0.034(3) Å (**III**)<sup>[96]</sup> und 0.062(3) Å (**IV** und **V**)<sup>[98]</sup>). Die N–Ge–N-Winkel werden in **4** bis **6** um bis zu 3.83(2)° kleiner, auch bei den Vergleichsverbindungen **III** bis **V** ist diese Veränderung im N–Ge–N-Winkel durch die Adduktbildung zu beobachten. Hier fällt sie mit Werten von -0.6(1)° (**III**)<sup>[96]</sup>, -0.8(1)° (**IV**)<sup>[98]</sup> und -0.55(9)° (**V**)<sup>[98]</sup> jedoch deutlich geringer aus. Die größte Änderung in den Strukturparametern, die Faltung des Germolen-Vierrings, lässt sich leider nicht mit bekannten Verbindungen aus der Literatur vergleichen, da keine Informationen zu monomeren Addukten von **VG** in der Literatur vorhanden sind. Die Auswirkungen der neu geknüpften Ge–C-Bindungen auf die NHC-Einheit sind analog zu denen, die von NHGe—NHC-Addukten in der Literatur beschrieben sind. So sind die stumpfen N–C–N-Winkel in **4** bis **6** um 1.7(4)° (**6**) bis 3.2(5)° (**4**), aufgeweitet, vergleichbar mit der Aufweitung von 1.9(2)° (**III**)<sup>[96]</sup> und 2.8(5)° (**IV** und **V**)<sup>[98]</sup> in den literaturbekannten Verbindungen. Die Koordination des Germaniumatoms in den Verbindungen **4**, **5** und **6** wird mit der in den Vergleichsverbindungen **III** bis **V** verglichen, um die Ge–C-Bindung genauer zu beschreiben. Die N–Ge–C-Winkel liegen in den hier synthetisierten Addukten bei 100.3(1)° (**5**) bis 101.2(2)° (**4**) und sind damit im Bereich von vergleichbaren Verbindungen mit 101.1(1)° bis 101.3(1)° (**III**)<sup>[96]</sup> und 94.85(9)° bis 103.29(9)° (**IV** und **V**)<sup>[98]</sup>. Mit Winkeln von  $\Phi_1 = 52.3(2)^\circ$  (**5**) bis  $52.7(5)^\circ$  (**4**) und  $\Phi_2 = 79.1(3)^\circ$  (**4**) bis  $79.9(2)^\circ$  (**5**), sind die Addukte **4** bis **6** am Kohlenstoffatom deutlich stärker gewinkelt als das Addukt von Lappert *et al.*<sup>[96]</sup> ( $\Phi_1 = 31^\circ$ ). Die Konformation des Moleküls um das Germaniumatom ist in **4** bis **6** jedoch ähnlich wie in der Vergleichsstruktur, da  $\Phi_2$  dort  $75^\circ$  beträgt. Die Ge–C-Bindungen in den Verbindungen **4** bis **6** betragen 2.191(3) Å (**5**) bis 2.223(6) Å (**4**) und sind somit länger als die meisten vergleichbaren Ge–C-Bindungen in Ge<sup>II</sup>—NHC-Addukte (2.054(6) Å<sup>[116]</sup> bis 2.192(3) Å (**III**)<sup>[98]</sup>). Lediglich ein NHGe—NHC-Addukt in der Literatur weist mit 2.339(3) Å (**III**)<sup>[96]</sup> eine noch längere Ge–C-Bindung auf, diese wird jedoch durch sterisch äußerst anspruchsvolle *tert*-Butylethyl-Gruppen auf beiden Seiten der Adduktbindung bedingt. Auch der Vergleich der experimentell bestimmten Strukturparameter mit den Bindungslängen und -winkeln literaturbekannter Addukte bestätigt daher insgesamt die Annahme, dass es sich bei den gewinkelten Verbindungen **4**, **5** und **6** um Addukte mit einer C→Ge-Adduktbindung handelt.



**Abbildung 3-24:** NHC- $N,N'$ -Substituentenabhängigkeit der molekularen Strukturen im Festkörper von **4** (links), **5** (Mitte) und **6** (rechts). Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 40 %. Least-squares Flächen, die von den Ringatomen der NHCs aufgespannt werden, sind mit 50 % Transparenz eingezeichnet.

Keines der Moleküle von **VG-MeIMe** (**4**), **VG-MeIEt** (**5**) und **VG-MeIPr** (**6**) weist in der Kristallstruktur oder in der berechneten Minimumstruktur in der Gasphase eine Spiegelsymmetrie auf (siehe Abbildung 3-24 und Tabelle 3-5). Betrachtet man die Moleküle entlang einer Ebene, die den Germylenring senkrecht in zwei Hälften teilt (Blickrichtung in Abbildung 3-24), so sind die Ebenen, die durch die Atome der NHC-Ringe aufgespannt werden (gelb markiert in Abbildung 3-24) um Winkel von  $20.7(3)^\circ$  (**4**),  $17.1(1)^\circ$  (**5**) und  $7.6(2)^\circ$  (**6**) zur ersten Ebene geneigt. Literaturbekannte Germylen-NHC-Addukte weisen ebenfalls keine Spiegelsymmetrie auf, hier sind Winkel von  $24.6(1)^\circ$  (**III**)<sup>[96]</sup>,  $22.7(1)^\circ$  (**IV**)<sup>[98]</sup> und  $22.7(9)^\circ$  (**V**)<sup>[98]</sup> zu finden (siehe Abbildung 3-25). Die berechneten Winkel zwischen den oben genannten Ebenen sind die einzigen geometrischen Parameter der Addukte, die signifikant von den experimentell bestimmten abweichen. Auch bei den berechneten, deutlich kleineren Winkeln lässt sich der gleiche Trend wie in den Kristallstrukturdaten feststellen: Mit steigendem sterischem Anspruch der NHCs, genauer gesagt den stickstoffgebundenen Resten dieser, nimmt der Winkel zwischen den Ebenen von  $22.5^\circ$  (**4**) über  $11.7^\circ$  (**5**) bis hin zu  $4.5^\circ$  (**6**) ab und die Moleküle nähern sich im Verlauf dieser Reihe der Spiegelsymmetrie immer weiter an.

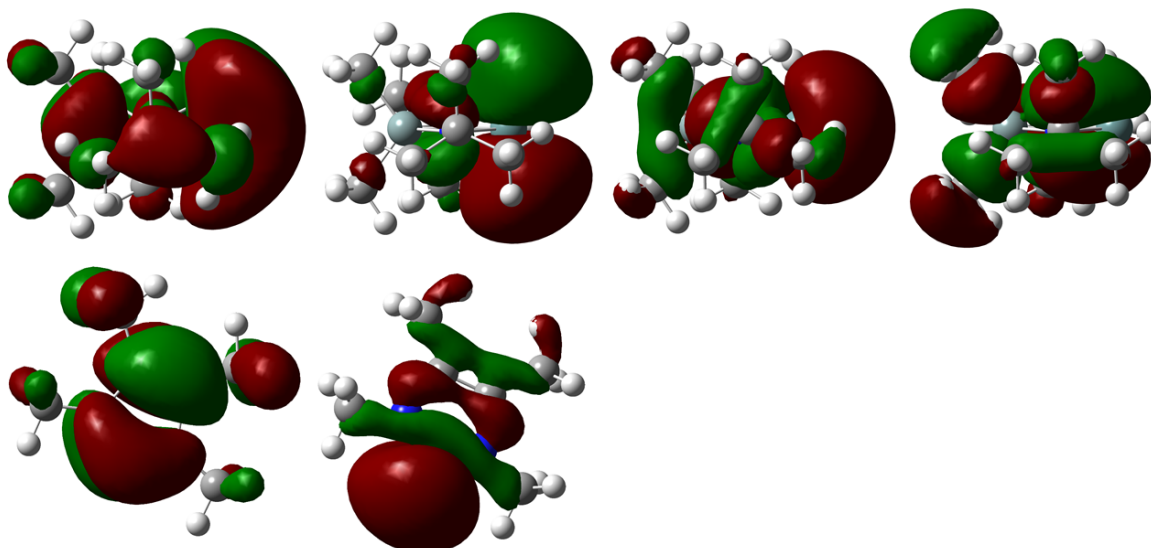


**Abbildung 3-25:** Asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen der Vergleichsverbindungen **III** (links), **IV** (Mitte) und **V** (rechts). Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 40 %. Least-squares Flächen, die von den Ringatomen der NHCs aufgespannt werden, sind mit 50 % Transparenz eingezeichnet.

Betrachtet man die Elementarzellen der Addukte unter Berücksichtigung der in DIAMOND<sup>[106]</sup> implementierten van-der-Waals-Radien, die Mittelwerten der gängigen Skalen<sup>[107]</sup> entsprechen, so lassen sich keine anderen intermolekularen Wechselwirkungen außer den van-der-Waals-Wechselwirkungen erkennen. Abgesehen von den Lücken für die einsamen Elektronenpaare an den Germaniumatomen lassen sich die größten Lücken im Packungsplot in der Elementarzelle der Methyl-Verbindung **VG**—<sup>Me</sup>**IMe** (**4**) finden. Im Verlauf zum Isopropyl-Derivat werden die Lücken immer kleiner bis es keine Lücken mehr gibt. Mit steigendem sterischem Anspruch des NHC-Teils der Addukte lassen sich also eine dichtere Packung der Moleküle im Kristall, sowie eine symmetrischere Anordnung der einzelnen Moleküle beobachten.

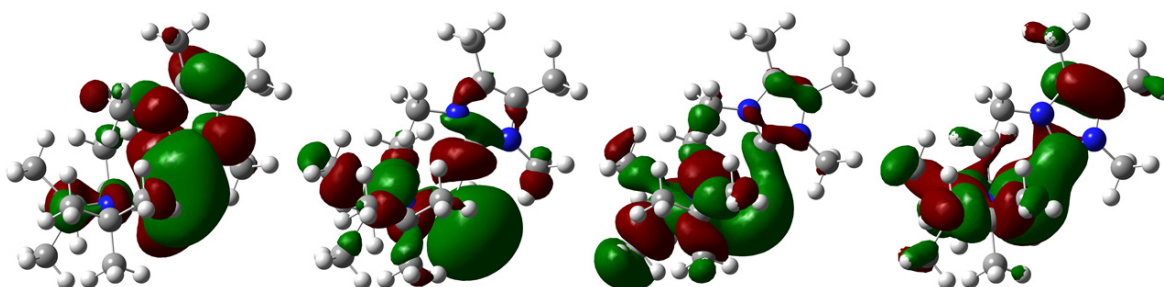
### 3.2.4 Studien zu Molekülorbitalen und Wechselwirkungsenergien

Anhand einer beispielhaften Betrachtung der Molekülorbitale von Verbindung **4** im Vergleich mit den Molekülorbitalen von **VG** und <sup>Me</sup>**IMe** soll die Ge—C-Bindung weitergehend untersucht werden. Dabei steht weiterhin die Frage im Vordergrund, ob man hier von Addukten im Sinne eines Lewis-Säure-Base-Adduktes reden kann, wobei das NHC als Lewis-Säure die Bindungselektronen zur Verfügung stellt. Abbildung 3-26 zeigt die relevanten Molekülorbitale der Edukte:



**Abbildung 3-26:** Obere Reihe v. l. n. r.: LUMO+1 von **VG**, LUMO von **VG**, HOMO-1 von **VG** und HOMO-2 von **VG**. Untere Reihe: HOMO von **MeIMe** (links) und HOMO-1 von **MeIMe** (rechts). Alle Molekularorbitale wurden auf M052X/def2TZVPP-Niveau der Theorie berechnet.

Für die Untersuchung der Ge–C-Bindungssituation werden die LUMOs bis LUMO+2 und die HOMOs bis HOMO-10 von **4** betrachtet, Abbildung 3-27 zeigt die vier wichtigsten Molekularorbitale dieser Verbindung.



**Abbildung 3-27:** V. l. n. r.: LUMO, HOMO, HOMO-2 und HOMO-4 von **VG–MeIMe (4)**, berechnet auf M052X/def2TZVPP-Niveau der Theorie.

Für die anschließende Betrachtung sind die Farben/Vorzeichen der Molekularorbitale der Edukte in den Abbildungen teilweise vertauscht, betrachtet man allerdings die Lage der Knotenebenen, so ergeben sich einige Schlussfolgerungen zu den Beiträgen zu den Molekularorbitalen von **4**. Aus der bindenden Kombination von HOMO-1 von **VG** und dem HOMO-1 von **MeIMe** entsteht das HOMO von **VG–MeIMe**. Dieses ist antibindend bezüglich der Ge–C-Bindung, daher zeigt es keine Beiträge der Elektronendichte zur Adduktbindung und stellt somit vor allem das einsame Elektronenpaar am Germaniumatom von Verbindung **4** dar. Weiterhin ist das HOMO von **4** antibindend bezüglich der C–N-Bindungen im NHC. Es gibt zwei besetzte Molekularorbitale von Verbindung **4**, die Elektronendichte an der Ge–C-Bindung zeigen. Das HOMO-2 von **4** entsteht aus der

bindenden Kombination von HOMO-2 von **VG** und HOMO-1 des NHCs. Dabei zeigt das HOMO-2 von **4** jedoch hauptsächlich Elektronendichte auf der Tetrylen-Einheit von **4** und nur eine geringe Beteiligung des NHCs und ist somit nur untergeordnet an der Ge–C-Bindung beteiligt. Das Molekülorbital mit der größten Beteiligung an der neu geknüpften Bindung ist das HOMO-4 von **4**, welches sich aus dem HOMO des NHCs und dem LUMO+1 des Germylens ableitet. Beide weisen eine Knotenebene in der gleichen Richtung auf, die Farben/Vorzeichen sind jedoch im Molekülorbital von **4**, für beide Edukte umgekehrt. Ein weiteres Molekülorbital mit potentieller Beteiligung an der Ge–C-Bindung ist das LUMO von Verbindung **4**, da es Elektronendichte entlang dieser Bindung anzeigt. Dieses Molekülorbital wird aus der Kombination des LUMO+1 von **VS** und des LUMO+3 des NHCs (nicht gezeigt) gebildet und ist unbesetzt, daher ist es im Grundzustand nicht an der Bindung beteiligt. Die LUMOs der Edukte sind hauptsächlich in den unbesetzten Orbitalen von **4** wiederzufinden. Das LUMO von **VG** liefert Beiträge zu dem LUMO+2 des Adduktes, während das LUMO von <sup>Me</sup>**IME** an dem LUMO+1 von **4** beteiligt ist. Auch die weiteren untersuchten Molekülorbitale von Verbindung **4** tragen nicht zur Elektronendichte entlang der Ge–C-Bindung bei, da sie hier entweder eine Knotenebene besitzen oder vollständig auf entweder der NHC- oder NHGe-Einheit lokalisiert sind. Somit wird die Adduktbindung in Verbindung **4** stellvertretend für die drei in dieser Arbeit synthetisierten Germylen—NHC-Addukte am besten durch die Beiträge der Molekülorbitale HOMO-2 und HOMO-4 beschrieben. Diese Molekülorbitale deuten ebenso wie die Kristallstrukturparameter darauf hin, dass es sich um eine Adduktbindung mit C→Ge-Charakter handelt. Die Wechselwirkungsenergien der Addukte wurden wie in Kapitel 3.1.4 beschrieben berechnet: Es werden Werte von -74.70 kJ/mol (**4**), -82.70 kJ/mol (**5**) und -61.16 kJ/mol (**6**) erhalten. Verbindung **6** sollte daher laut dieser Berechnung mit der geringsten Wechselwirkungsenergie als das instabilste Addukt gelten, dies ist jedoch mit den qualitativen Beobachtungen zum Verhalten der Addukte gegenüber Luft und Wasser nicht vereinbar. Mit der höchsten berechneten Wechselwirkungsenergie sollte das Ethyl-NHC-Addukt **5** das mit der stärksten Ge–C-Bindung sein, auch dies lässt sich jedoch weder in den Kristallstrukturen durch eine besonders kurze Bindungslänge, noch in dem Verhalten der Addukte bei der Probenpräparation nachweisen. Auch quantenchemische Berechnungen zu NHC-Komplexen von Ge<sup>II</sup>-Verbindungen von Baines *et al.*<sup>[117]</sup> sowie Untersuchungen von Säure-Base-Wechselwirkungen von Silylenen und Germylenen von Oláh *et al.*<sup>[118]</sup> zeigten keinen Zusammenhang zwischen den Wechselwirkungsenergien und den experimentell bestimmten Bindungslängen unter Beteiligung von Germaniumatomen. Die empirischen Bindungswerten der Ge–C-Bindungen konnten nicht direkt berechnet werden, da es keine Literaturdaten für  $R_0$ -Werte dieser Bindungen gibt. Ein Vergleich von literaturbekannten Strukturen von Germaniumverbindungen mit einer Koordinationszahl

von drei liefert einen  $R_0$ -Wert von 1.905 für Ge–C-Bindungen. Mit diesem Wert konnten analog zu Kapitel 3.1.4 die Bindungswalenzen nach der Brownschen Bond-Valence-Methode mit  $s = 0.42$  (**4**),  $0.46$  (**5**) und  $0.45$  (**6**) berechnet werden. Diese Werte liegen alle unter 0.5 und deuten daher auf typische schwache Adduktbindungen hin, die eine Bindungsstärke deutlich unterhalb der einer typischen kovalenten Einfachbindung mit einer Bindungswalenz von  $s = 1$  aufweisen.

### 3.3 Vergleich der Stannylene— und Germylene—Imidazolyriden Addukte

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die drei Stannylene—NHC-Addukte **1** bis **3** und die drei Germylene—NHC-Addukte **4** bis **6** jeweils untereinander verglichen wurden, sollen nun die beiden Substanzklassen miteinander verglichen werden. Die gemessenen IR-, FIR- und Raman-Spektren der Addukte **1** bis **6** gleichen sich nicht nur innerhalb der Reihen der Stannylene- und Germylene-Addukte, sondern auch untereinander sehr. Banden für beispielsweise die C–C-Valenzschwingungen des NHCs oder N–Si–N-Valenzschwingungen der Tetrylene sowie auch C–H-Valenz- und -Deformationsschwingungen können in allen Spektren bei vergleichbaren Wellenzahlen beobachtet werden. Signale von Schwingungen, die für die gebildeten Addukte und nicht nur für ihre Bestandteile charakteristisch sind, können erst bei niedrigen Wellenzahlen in den FIR-Spektren identifiziert werden. Tabelle 3-7 zeigt zusammengefasst erneut die berechneten und gemessenen Wellenzahlen der vier charakteristischen Schwingungen für diese Verbindungsklasse.



**Tabelle 3-7:** Ausgewählte gemessene und berechnete FIR-spektroskopische Parameter von **1** bis **6**. Berechnungen wurden auf M052X/def2TZVPP-Niveau der Theorie durchgeführt.

	„Kippen“ $\sigma\text{N-Sn-C}$ $\sigma\text{N-Ge-C}$		„Atmung“ $\nu\text{Sn-C}$ $\nu\text{Ge-C}$		Torsions-Twist NHC i. R. d. Spiegelebene		„Falten“ i. R. d. Spiegelebene	
	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
	<b>VS-MeIMe (1)</b>	124 152	122 153	104	108	n.b.	13	n.b.
<b>VS-MeIEt (2)</b>	124 152	130 154	104	105	n.b.	31	n.b.	22
<b>VS-MeIPr (3)</b>	102 110	98 108	88	81	n.b.	19	n.b.	28
<b>VG-MeIMe (4)</b>	134	136	118	118	n.b.	28	n.b.	20
<b>VG-MeIEt (5)</b>	146 n.b.	150 153	112	117	n.b.	34	n.b.	25
<b>VG-MeIPr (6)</b>	114	123	74 98	86 104	n.b.	36	n.b.	16

n.b. = nicht beobachtet

In den Kapiteln 3.1.2 und 3.2.2 werden bereits die einzelnen Schwingungen in ihrem Bewegungsmuster beschrieben. Keines der sechs Addukt-moleküle weist in der Festkörperstruktur oder der berechneten Minimumstruktur in der Gasphase eine Spiegelsymmetrie auf. Dennoch lässt sich durch vier in Tabelle 3-7 zusammengefassten adduktspezifischen Schwingungen ein eindeutiger Trend zur Spiegelsymmetrie feststellen, die durch sterische und elektronische Effekte jedoch verhindert wird. Der steigende sterische Anspruch innerhalb der Tetrylen-Gruppen lässt wie bereits erwähnt keinen eindeutigen Trend bezüglich der Wellenzahlen der Schwingungen erkennen. Aus der Tabelle geht hervor, dass für die Germyle-Addukte grundsätzlich höhere Wellenzahlen als für die Stannyle-Addukte beobachtet werden. Weitere Schlüsse lassen sich jedoch, auch aufgrund der fehlenden experimentellen Werte zu diesen adduktspezifischen Schwingungen, nicht aus den Berechnungen ziehen.

Beim Vergleich der Kristallstrukturen von **1** bis **6** ist zu beobachten, dass die sechs Addukte in vier verschiedenen Raumgruppen kristallisieren. **VS-MeIMe (1)** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ , während sein NHGe-Derivat **VG-MeIMe (4)**, in der monoklinen

Raumgruppe  $P2_1/c$  kristallisiert. Die Ethyl-Derivate, **VS**-<sup>Me</sup>**IEt** (**2**) und **VG**-<sup>Me</sup>**IEt** (**5**) kristallisieren beide im monoklinen Raumgruppentyp  $C2/c$  und sind daher isotyp. Bei den Isopropyl-Derivaten kristallisiert **VS**-<sup>Me</sup>**IPr** (**3**) in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ , genau wie **4**, aber **VG**-<sup>Me</sup>**IPr** (**6**) kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe  $Cc$ . Insgesamt ist es sehr auffällig, dass es bei diesen sechs in der Molekülstruktur sehr ähnlichen Verbindungen eine so diverse Anzahl an Raumgruppen gibt. Es existiert nur ein isotypes Paar und eine der Raumgruppen ist sogar nicht-zentrosymmetrisch. Trotz der unterschiedlichen Raumgruppen weisen die jeweiligen Molekülstrukturen der Verbindungen **1** bis **6** jedoch sehr große Ähnlichkeiten auf: Alle asymmetrischen Einheiten liegen in einer gewinkelten Konformation um das jeweilige Metallatom (Zinn oder Germanium) vor. Dies und die Lücken, die sich im Packungsplot jeder Elementarzelle finden lassen, deuten auf stereochemische Aktivität der einsamen Elektronenpaare an den Zinn- und Germaniumatomen hin. Die Strukturparameter der Addukte, bzw. deren Änderungen im Vergleich zu denen der Edukte sind für beide Verbindungsklassen (NHSn- und NHGe-Addukte) in guter Übereinstimmung mit den Werten von literaturbekannten **VS**-Addukten und anderen NHSn— und NHGe—NHC-Addukten. Wie in den vorangehenden beiden Kapiteln ausführlich beschrieben, betrifft dies unter anderem auch die größte Änderung in der Geometrie, die Faltung der Tetrylen-Einheit und die Länge der Sn–C- und Ge–C-Adduktbindungen. Des Weiteren sind die Moleküle auch in ähnlichem Maß gewinkelt wie vergleichbare Verbindungen. Hiermit sind die N–Sn–C- und N–Ge–C-Winkel sowie die Winkel zwischen den Ebenen der einzelnen Einheiten gemeint (siehe Abbildung 3-11 und Abbildung 3-24 sowie Abbildung 3-12 und Abbildung 3-25). Zusammenfassend ist zu beobachten, dass alle Änderungen der Strukturparameter der Tetrylen- beziehungsweise NHC-Einheiten im Vergleich zu den Edukten in den **VS**-Verbindungen stärker ausgeprägt sind als in den **VG**-Verbindungen. Die Zinnatome sind größer und daher auch koordinativ flexibler als die Germaniumatome. Daher können die durch die molekulare Packung im Kristall auftretenden Zwänge größeren Einfluss auf die Zinnverbindungen ausüben. Interessant sind bei der vergleichenden Betrachtung der beiden Adduktreihen untereinander vor allem folgende Trends, die beobachtet werden konnten: Zum einen sinkt die Abweichung von der Spiegelsymmetrie bei beiden Adduktreihen mit steigendem sterischem Anspruch am NHC. Dies gilt sowohl für die gemessenen Kristallstrukturen, als auch für die berechneten Minimumstrukturen in der Gasphase. Zum anderen sind die Unterschiede in den Packungsplots im Verlauf der Adduktreihen vom Methyl- bis zum Isopropyl-Derivat für Stannylen- und Germylen-Addukte analog. Sowohl bei den NHSn-, als auch bei den NHGe-Addukten weisen die Packungsplots für die Methyl-Derivate (**1** und **4**) die größten Lücken auf, wenn man die van-der-Waals-Sphären betrachtet. Diese Lücken sind bei den Ethyl-Derivaten (**2** und **5**) nahezu geschlossen und in den Isopropyl-Derivaten

(3 und 6) nicht mehr vorhanden, da mit steigendem sterischem Anspruch der NHC-Einheiten eine dichtere Packung einhergeht. Nicht nur die Kristallstrukturen, auch die Ergebnisse von Molekülorbital-Betrachtungen zeigen für beide Tetrylen-Adduktreihen eindeutig, dass es sich bei den Verbindungen **1** bis **6** um Addukte handelt, bei denen das einsame Elektronenpaar der NHC-Einheit die Bindungselektronen für die Sn–C- und Ge–C-Bindungen bereitstellt, während das einsame Elektronenpaar an den Metallatomen stereochemisch weiter aktiv bleibt. Die berechneten Energien der geometrieoptimierten Strukturen von **1** bis **6** und der Edukte sowie die sich daraus ergebenden Wechselwirkungsenergien sind in Tabelle 3-8 zusammengefasst.

**Tabelle 3-8:** Berechnete Energien der geometrieoptimierten Strukturen von **1** bis **6** sowie der Edukte **VS**, **VG**, **<sup>Me</sup>I<sub>Me</sub>**, **<sup>Me</sup>I<sub>Et</sub>**, **<sup>Me</sup>I<sub>Pr</sub>** und berechnete Wechselwirkungsenergien mit und ohne Counterpoise-Korrektur des BSSE. Alle Berechnungen auf M052X/def2TZVPP-Niveau der Theorie.

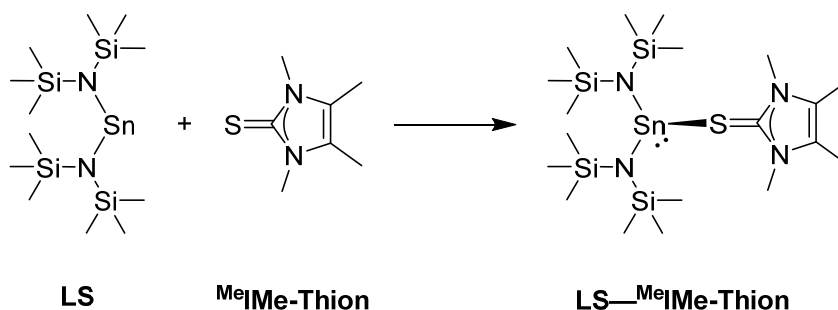
	ohne BSSE-Korrektur über Counterpoise-Methode			
	Energie Addukt [kJ/mol]	Energie Tetrylen [kJ/mol]	Energie NHC [kJ/mol]	Wechselwirkungsenergie Addukt [kJ/mol]
<b>VS</b> — <b><sup>Me</sup>I<sub>Me</sub></b> ( <b>1</b> )	-3656246.21	-2649187.19	-1006962.41	-96.61
<b>VS</b> — <b><sup>Me</sup>I<sub>Et</sub></b> ( <b>2</b> )	-3862745.93	-2649187.19	-1213456.98	-101.75
<b>VS</b> — <b><sup>Me</sup>I<sub>Pr</sub></b> ( <b>3</b> )	-4069223.38	-2649187.19	-1419953.77	-82.41
<b>VG</b> — <b><sup>Me</sup>I<sub>Me</sub></b> ( <b>4</b> )	-8546720.56	-7539679.13	-1006962.41	-79.03
<b>VG</b> — <b><sup>Me</sup>I<sub>Et</sub></b> ( <b>5</b> )	-8753223.56	-7539679.13	-1213456.98	-87.45
<b>VG</b> — <b><sup>Me</sup>I<sub>Pr</sub></b> ( <b>6</b> )	-8959699.03	-7539679.13	-1419953.77	-66.13
	mit BSSE-Korrektur über Counterpoise-Methode			
	Energie Addukt [kJ/mol]	Energie Tetrylen [kJ/mol]	Energie NHC [kJ/mol]	Wechselwirkungsenergie Addukt [kJ/mol]
<b>VS</b> — <b><sup>Me</sup>I<sub>Me</sub></b> ( <b>1</b> )	-3656243.00	-2649187.19	-1006962.41	-93.40
<b>VS</b> — <b><sup>Me</sup>I<sub>Et</sub></b> ( <b>2</b> )	-3862742.51	-2649187.19	-1213456.98	-98.33
<b>VS</b> — <b><sup>Me</sup>I<sub>Pr</sub></b> ( <b>3</b> )	-4069219.89	-2649187.19	-1419953.77	-78.92
<b>VG</b> — <b><sup>Me</sup>I<sub>Me</sub></b> ( <b>4</b> )	-8546716.23	-7539679.13	-1006962.41	-74.70
<b>VG</b> — <b><sup>Me</sup>I<sub>Et</sub></b> ( <b>5</b> )	-8753218.82	-7539679.13	-1213456.98	-82.70
<b>VG</b> — <b><sup>Me</sup>I<sub>Pr</sub></b> ( <b>6</b> )	-8959694.07	-7539679.13	-1419953.77	-61.16

Bei der Betrachtung der Werte für die Wechselwirkungsenergien fallen zwei Dinge auf: Zum einen sind die Werte vor und nach der Counterpoise-Korrektur sehr ähnlich zueinander, daher scheint der BSSE im Fall dieser einfachen Addukte nicht sehr groß zu sein. Ein ähnliches Ergebnis erhielt auch die Arbeitsgruppe um K. Baines, die die Bindung von NHCs an Germanium(II)-Verbindungen untersucht haben, auch hier ist der BSSE vernachlässigbar klein<sup>[117]</sup>. Zum anderen sind die Werte für die Germylen-Addukte **4** bis **6** deutlich niedriger als die für die Stannylen-Addukte **1** bis **3**. Dies ist der einzige Befund aus den berechneten Wechselwirkungsenergien, der sich auch in dem realen Verhalten der Addukte widerspiegelt, auch wenn hier kein kausaler Zusammenhang bestehen muss. Die Germylen-Addukte sind in Gegenwart von Luft und Luftfeuchtigkeit deutlich instabiler als

ihre Stannylene-Analoga, was sich in der Probenpräparation für die Elementaranalyse und Schwingungsspektroskopie sowie bei der Kristallauswahl am Mikroskop für die Kristallstrukturanalyse zeigt. Weitere Untersuchungen zu diesen Zusammenhängen stehen noch aus.

### 3.4 Herstellung und Eigenschaften des $N,N,N',N'$ -Tetrakis(trimethylsilyl)- $\lambda^2$ -stannandiamin—1,3,4,5-tetramethyl-2-thion-imidazol-Adduktes **7**

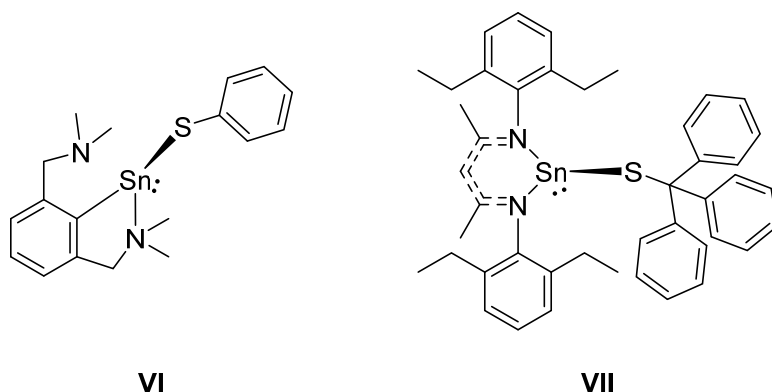
Nicht nur mit den beiden zyklischen Tetrylenen, dem Veith-Stannylene und Veith-Germylen, auch mit einem offenen Tetrylen kann ein Addukt synthetisiert werden. Hierfür wird das  $N,N,N',N'$ -Tetrakis(trimethylsilyl)- $\lambda^2$ -stannandiamin, auch bekannt als Lappert-Stannylene (**LS**) verwendet. Bei dem Addukt **7** handelt es sich nicht um ein Stannylene—NHC-Addukt, sondern um ein Stannylene—Thion-Addukt, da als weiteres Edukt der Vorläufer des Tetramethylimidazolylidens, das Tetramethylimidazolthion (**<sup>Me</sup>IME-Thion**) verwendet wurde. Zur Synthese von Addukt **7** werden beide Edukte in THF gelöst und anschließend in der Kälte zur Reaktion gebracht. Nach Entfernung des Lösungsmittels *in vacuo* erhält man einen beigen Feststoff. Dieser wird im statischen Vakuum thermisch behandelt, um durch Sublimation geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse zu erhalten.



**Abbildung 3-28:** Reaktionsgleichung zur Synthese von **7**.

Die Elementaranalyse zeigt mit Differenzen von  $\Delta C = 0.43 \%$ ,  $\Delta H = -0.40 \%$  und  $\Delta N = 0.43 \%$  nur geringe Abweichungen von den berechneten Werten, es wird demnach ein Feststoff mit nur geringen Verunreinigungen erhalten. Die DSC-Kurve der Verbindung **7** zeigt zwei leicht verbreiterte Effekte. Die entsprechenden Temperaturen  $T_{\text{onset}}$  liegen bei  $103 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $132 \text{ }^\circ\text{C}$ , die Temperaturen  $T_{\text{max}}$  bei  $108 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $144 \text{ }^\circ\text{C}$ . Der erste Effekt wird einer Zersetzung der Substanz wahrscheinlich in die Edukte zugeschrieben, da der zweite Effekt dem literaturbekannten Schmelzpunkt des Edukts **<sup>Me</sup>IME-Thion** ( $147 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[119]</sup> entspricht. Um den Schmelzpunkt bei dieser Temperatur beobachten zu können, muss sich das Stannylene zuvor verflüchtigt haben. Weitere Effekte sind bei der DSC-Messung nicht

zu beobachten. Eine Suche in der Kristallstrukturdatenbank der CCDC nach dem Strukturfragment  $\text{Sn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$  erzielt 58 Ergebnisse. Davon sind nur zwei Verbindungen solche, die als  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Verbindungen aufgefasst werden können. Hierbei handelt es sich um Trimere mit Übergangsmetallen. Alle weiteren Ergebnisse der Struktursuche sind Oxidationsprodukte und demnach  $\text{Sn}(\text{IV})$ -Verbindungen. 28 Treffer werden erzielt, wenn man in der Kristallstrukturdatenbank der CCDC nach Zinn-Schwefel-Verbindungen sucht, bei denen das Schwefelatom außerdem an ein Kohlenstoffatom gebunden ist und das Zinnatom insgesamt nur drei Bindungspartner hat. Nur zwei dieser Ergebnisse sind mit der Struktur von **7** vergleichbar, bei den anderen handelt es sich um Verbindungen mit Zinn-Schwefel-Ringsystemen oder nicht um pseudo-binäre Addukte.



**Abbildung 3-29:** Strukturformeln der vergleichbaren Zinn-Schwefel-Verbindungen von Jurkschat *et al.* (**VI**)<sup>[120]</sup> und Yang *et. al.* (**VII**)<sup>[121]</sup>.

Die in Abbildung 3-29 gezeigten Verbindungen **VI** und **VII** sind in ihrer Struktur am ehesten mit dem synthetisierten Stannylen—Thion-Addukt **7** vergleichbar, allerdings handelt es sich hierbei nicht um *S*-Donoraddukte, sondern um *N*-Donoraddukte von Zinn(II)-thiolaten. Daher sind nicht alle Eigenschaften und Strukturparameter der Verbindungen direkt mit denen von **7** vergleichbar.

### 3.4.1 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Für die NMR-spektroskopische Untersuchung von **7** wird ein Teil der Reaktionslösung in ein Young-NMR-Röhrchen überführt und dort *in vacuo* zur Trockne eingedampft. Anschließend wird der Rückstand in deuteriertem THF gelöst.

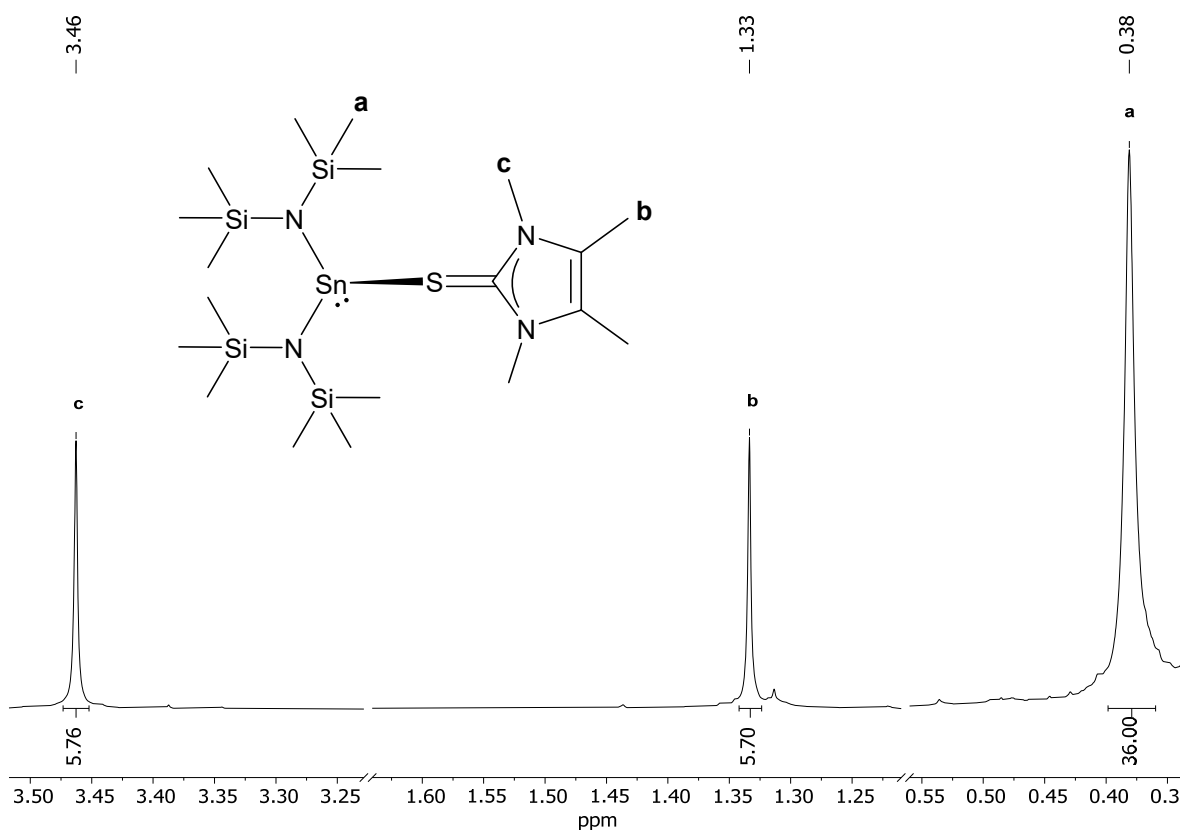


Abbildung 3-30:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{LS-MeIME-Thion (7)}$  in  $\text{THF-d}_8$ .

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **7** werden drei Singuletts im Signalverhältnis von 6:6:36 gefunden. Die Wasserstoffatome der stickstoffgebundenen Methylgruppen der Thion-Einheit (**c**) erzeugen das Signal bei 3.46 ppm, die Wasserstoffatome der Methylgruppen im Thion-Rückgrat (**b**) das Signal bei 1.33 ppm. Das intensivste Signal bei 0.38 ppm wird von den Wasserstoffatomen der zwölf Methylgruppen der **LS**-Einheit (**a**) hervorgerufen.

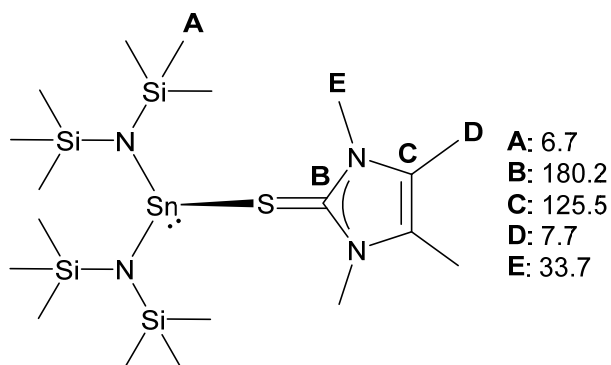


Abbildung 3-31: Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7** in  $\text{THF-d}_8$ .

Das  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7** zeigt alle 5 erwarteten Signale als Singuletts, deren chemische Verschiebungen und Zuordnungen in Abbildung 3-31 aufgeführt sind. Die Lage der Signale sowohl im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, als auch die der Signale im  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-

Spektrum ist nur geringfügig von ihren äquivalenten Signalen in den NMR-Spektren der jeweiligen Edukte verschoben. Daher liegen die erhaltenen Signale in einem erwartbaren Bereich für ein solches Addukt. Im  $^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **7** wird ein Singulett bei 59.7 ppm detektiert. Es ist damit im Vergleich zum freien Stannylen ( $\delta = 770.9 \text{ ppm}^{[122]}$ ) stark hochfeldverschoben. Die Stannylen-Addukte **1** bis **3** sowie das Addukt eines Bis(amino)stannylens mit einer intramolekularen S-Donor-Wechselwirkung ( $\text{S}((\text{CH}_2)_2\text{N}i\text{Bu})_2\text{Sn}$  mit  $\delta_{\text{Sn}} = 77.6 \text{ ppm}^{[73]}$ ), zeigen ebenfalls eine solche Hochfeldverschiebung des Signals, was auf eine erfolgreiche Adduktbildung hindeutet.

### 3.4.2 Charakterisierung mittels Schwingungsspektroskopie

Von Verbindung **7** wird jeweils ein IR-, FIR- und Raman-Spektrum aufgenommen. Leichte Fluoreszenz im Raman-Spektrum zwischen  $1000 \text{ cm}^{-1}$  und  $0 \text{ cm}^{-1}$  könnte schwächere Signale überdecken. Zusätzlich zur experimentellen Bestimmung werden alle Schwingungsspektren mittels quantenchemischer Rechnungen auf M052X/def2TZVPP-Niveau der Theorie simuliert und die Ergebnisse untereinander verglichen. Dabei fällt auf, dass im gemessenen IR-Spektrum nicht alle gemessenen Banden mit den berechneten übereinstimmen und zwei Banden nur im gemessenen Spektrum vorhanden sind. Für die FIR- und Raman-Spektren sind die jeweiligen Übereinstimmungen größer.

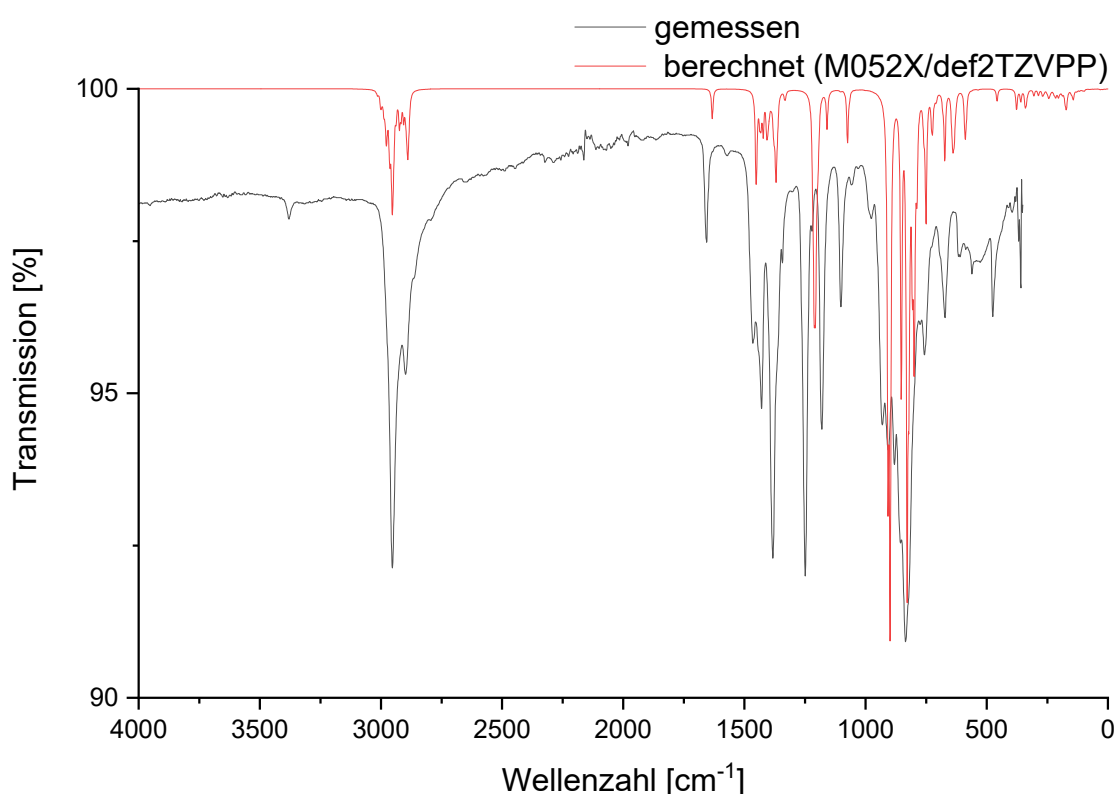
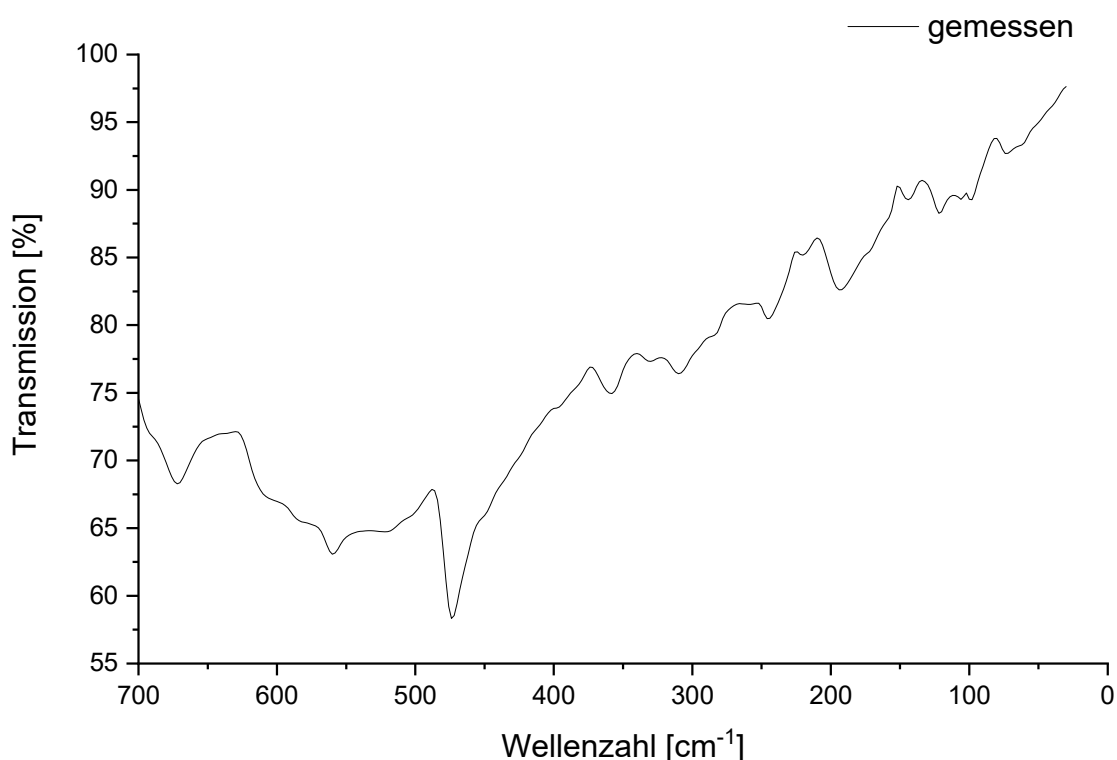


Abbildung 3-32: Gemessenes und berechnetes IR-Spektrum von LS-MeIME-Thion (**7**).

In Abbildung 3-32 sind das gemessene und das berechnete IR-Spektrum von **7** dargestellt. Die schwache Bande bei  $3380\text{ cm}^{-1}$  wird durch N–H- oder eventuell überlagert auch durch O–H-Valenzschwingungen hervorgerufen. Diese Schwingungen können beide nicht dem Produktmolekül zugeordnet werden. Bei der Präparation der Proben haftete an den Kristallen, die in der Glovebox gemörsert wurden, noch gelbliches Öl an. Dieses Öl deutet auf das Vorhandensein eventueller Zersetzungsprodukte hin, außerdem könnte sich **7** auch während der Messung an der Luft zusätzlich weiter zersetzt haben. Dadurch kann das Auftreten der oben erwähnten Bande erklärt werden. Die nächsten Banden bei  $2953\text{ cm}^{-1}$  bis  $2898\text{ cm}^{-1}$  sind sowohl im berechneten, als auch im gemessenen Spektrum zu beobachten und können den C–H-Valenzschwingungen der Thion-Einheit zugeordnet werden. Die Bande bei  $1656\text{ cm}^{-1}$  kann der C=C-Valenzschwingung zugeordnet werden. Die bei  $1429\text{ cm}^{-1}$ ,  $1382\text{ cm}^{-1}$  und  $1249\text{ cm}^{-1}$  auftretenden Banden können C–H-Deformationsschwingungen zugeordnet werden, das Signal bei  $1382\text{ cm}^{-1}$  wird von den Methylgruppen der Stannyleneinheit erzeugt. Die C–N–C-Valenzschwingung erzeugt die Bande bei  $1180\text{ cm}^{-1}$ . Die Bande der Si–N–Si-Valenzschwingung ist bei  $907\text{ cm}^{-1}$  zu finden, die der N–Si-Valenzschwingung bei  $672\text{ cm}^{-1}$ . Bei  $835\text{ cm}^{-1}$  wird die Bande der Ring-Deformationsschwingung detektiert. Die S–C-Valenzschwingung erzeugt Banden bei  $757\text{ cm}^{-1}$  und  $475\text{ cm}^{-1}$ . Die in-plane Deformationsschwingung der S–C–N-Einheit ruft die Bande bei  $561\text{ cm}^{-1}$  hervor. Die Banden unterhalb von  $672\text{ cm}^{-1}$  sind auch im FIR-Spektrum zu erkennen und werden deshalb weiter unten besprochen.



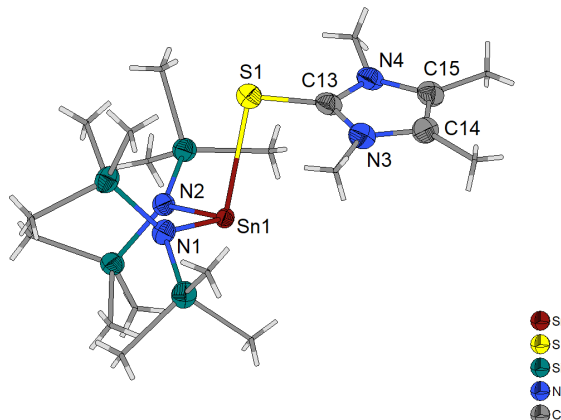


**Abbildung 3-33:** Gemessenes FIR-Spektrum von LS—<sup>Me</sup>IMe-Thion (7).

Im gemessenen FIR-Spektrum der Verbindung **7** sind noch weitere charakteristische Banden zuzuordnen. Die Bande bei  $358\text{ cm}^{-1}$  wird von einer Si–N–Si-Deformationsschwingung hervorgerufen, die charakteristisch für die Stannylen-Einheit ist. Bei  $244\text{ cm}^{-1}$  ist die Bande der symmetrischen S–C–N-Deformationsschwingung zu erkennen. Bei den berechneten und anschließend simulierten Schwingungsmodi ist bei fast keiner Schwingung eine große Beteiligung der Sn–S-Bindung zu erkennen. Lediglich die Bande bei  $172\text{ cm}^{-1}$  kann einer Sn–S-Valenzschwingung zugeordnet werden, wobei auch bei dieser Mode das gesamte Molekül eine Streckung erfährt und die Schwingung nicht auf die neu geknüpfte Bindung beschränkt ist. Im Raman-Spektrum von **7** sind weniger Signale als im IR-Spektrum zu erkennen. Diese stimmen jedoch in Bezug auf die Wellenzahlen sowohl mit dem berechneten Raman-Spektrum als auch mit den IR-Spektren sehr gut überein und bestätigen daher die obigen Zuordnungen.

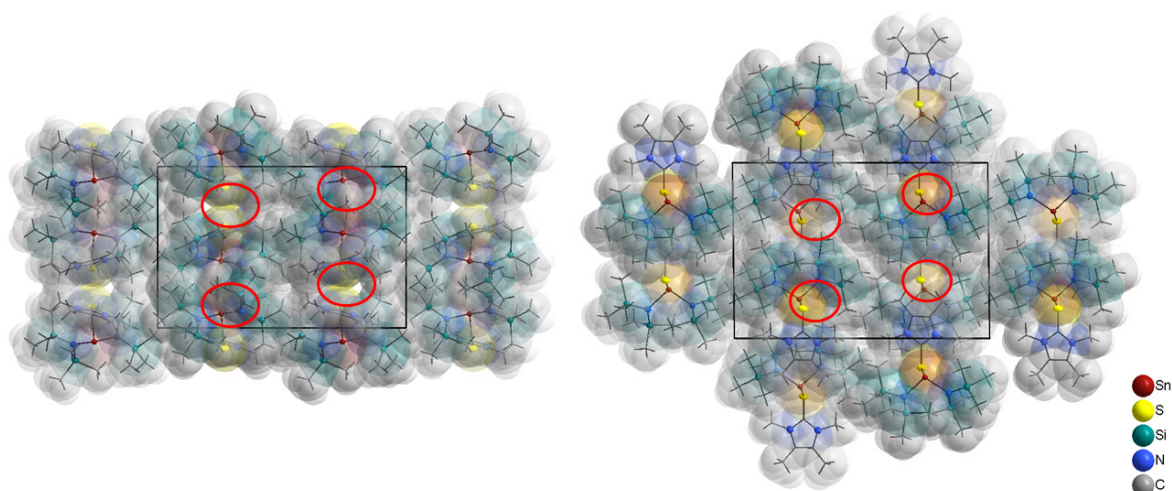
### 3.4.3 Festkörperstruktur der Verbindung 7

Das Addukt **LS—<sup>Me</sup>IME-Thion (7)** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die asymmetrische Einheit besteht aus einem vollständigen Molekül und ist in Abbildung 3-34 dargestellt.



**Abbildung 3-34:** Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **7**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 40 %.

Wie bei den Tetrylen—NHC-Addukten **1** bis **6** deutet auch in der Kristallstruktur von Verbindung **7** die gewinkelte Anordnung des Moleküls auf die stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares am Zinnatom hin. Im Eduktmolekül des Thions sind am Schwefelatom formal zwei einsame Elektronenpaare lokalisiert. Da nur eines der beiden Elektronendichte für die Adduktbindung zum Zinnatom zur Verfügung stellt, ist das andere im Produktmolekül von Verbindung **7** weiterhin stereochemisch aktiv. Hinweise dafür sind zum einen die Konformation am Schwefelatom, die ebenfalls gewinkelt ist und zum anderen die Lücken, die sich in der raumerfüllenden Darstellung der Elementarzelle von Verbindung **7** sowohl an den Zinn- als auch an den Schwefelatomen finden lassen (siehe Abbildung 3-35, rote Ellipsen).



**Abbildung 3-35:** Raumerfüllende Darstellung der Elementarzelle von **7** entlang  $[0\ 0\ 1]$  und  $[0\ -1\ 0]$ . Die van-der-Waals-Radien sind als transparente Kugeln dargestellt. Lücken in der Packung sind durch rote Ellipsen gekennzeichnet.

Auch für Verbindung **7** wurde die Minimumstruktur in der Gasphase berechnet und die Strukturparameter mit denen der experimentellen Bestimmung verglichen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der gemessenen und berechneten Struktur, sowie von den beiden vergleichbaren Verbindungen **VI** und **VII** sind in Tabelle 3-9 zusammengefasst.

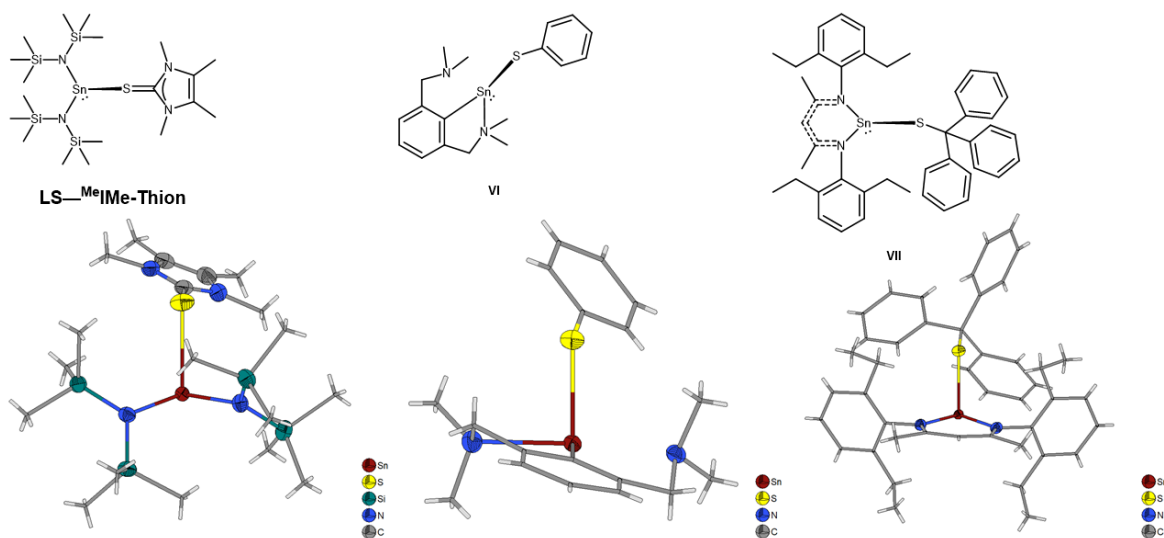
**Tabelle 3-9:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von **7**, **VI** und **VII**. Berechnungen werden auf M052X/def2TZVPP-Niveau der Theorie durchgeführt.

Bindungslänge/Winkel [Å/°]	<b>7</b>		<b>VI</b>	<b>VII</b>
	gem.	ber.	gem.	gem.
<b>Tetrylen-Einheit</b>				
<b>N1/2–Sn</b>	2.162(2)	2.140	2.526(3)/ 2.620(3)	2.217(3)
<b>N1–Sn–N2</b>	104.18(8)	104.90	143.80(8)	83.8(1)
<b>NHC-Einheit</b>				
<b>C13–N3/4</b>	1.349(4)	1.348		
<b>C–S</b>	1.717(3)	1.702	1.774	1.882
<b>N–C–N</b>	106.2(3)	106.00		
<b>Addukt</b>				
<b>Sn–S</b>	2.779(2)	2.827	2.508(7)	2.543(1)
<b>N–Sn–S</b>	96.78(6)	93.64	89.5(5)	93.79(8)
<b>Winkel zwischen Ebenen (Si–Sn–S) und (C13–N3–N4)</b>	70.49(9)	67.06		

Vergleichbar mit den Stannylen—NHC-Addukten ändern sich auch in diesem Stannylen—Thion-Addukt die Strukturparameter im Vergleich zu den Edukten nur wenig. Betrachtet

man die Stannyleneinheit in dem Addukt im Gegensatz zur Kristallstruktur des freien Lappert-Stannylens<sup>[123]</sup>, so ist der Sn–N Abstand im Addukt von 2.091(2) Å<sup>[123]</sup> (**LS**) deutlich auf 2.162(2) Å (**7**) vergrößert. Auch die berechnete Sn–N-Bindungslänge des Addukts ist mit 2.140 Å größer als die im Edukt. Eine derart vergrößerte Bindungslänge deutet klar auf die Beteiligung des Zinnatoms an der Sn–S-Bindung hin, da Elektronendichte vom Atom in Bindungsrichtung transferiert wird. Der N–Sn–N-Winkel im freien Lappert-Stannylene liegt mit 104.71(3)<sup>°[123]</sup> genau zwischen dem gemessenen (104.18(8)<sup>°</sup>) und dem berechneten Wert (104.90<sup>°</sup>). Daher scheint er im Addukt nicht von der neu geknüpften Sn–S-Bindung beeinflusst zu werden. Der Winkel ist jedoch im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel in allen drei Fällen ein wenig gestaucht, da das einsame Elektronenpaar am Zinnatom einen höheren sterischen Anspruch hat als die bindenden Elektronenpaare. Durch den starren Charakter des aromatischen Thions sind große Veränderungen in der Molekülgeometrie nicht zu erwarten, daher sind die Strukturparameter im Thion-Teil der Adduktverbindung ebenfalls nur minimal im Vergleich zum Edukt<sup>[124]</sup> verändert. Der N–C–N-Winkel ist mit 106.2(3)<sup>°</sup> (experimentell) und 106.00<sup>°</sup> (berechnet) größer als der entsprechende Winkel in der Kristallstruktur des Edukts mit 105.43(2)<sup>°[124]</sup>. Eine weitere Veränderung der Strukturparameter betrifft die C–N-Bindungslängen im Thion-Teil. Die C–N-Bindungslängen sind im Gegensatz zum freien Thion (1.360(1) Å<sup>[124]</sup>) in der berechneten (1.348 Å) und der experimentell bestimmten (1.349(4) Å) Struktur von **7** kürzer. Die wichtigste Veränderung der Strukturparameter in Verbindung **7** betrifft jedoch die S–C-Bindung. Allgemein anerkannte Lehrbücher wie beispielsweise das Werk von Holleman und Wiberg<sup>[125]</sup> legen die Standard-Bindungslängen von Schwefel–Kohlenstoff-Einfachbindungen auf 1.81 Å fest, die von Schwefel–Kohlenstoff-Doppelbindungen auf 1.61 Å. Im <sup>Me</sup>IME-Thion, dem Edukt aus der Reaktion zur Synthese von **7**, beträgt die Länge der S–C-Bindung 1.690(2) Å<sup>[124]</sup>, somit kann man hier von einer Bindung mit teilweise Doppelbindungscharakter sprechen. In den berechneten und experimentell bestimmten Strukturen von **7** bleibt dieser partielle Doppelbindungscharakter erhalten, da die S–C-Bindungslängen bei 1.702 Å (berechnet) und 1.717(3) Å (experimentell) liegen. Die neu geknüpfte Zinn-Schwefelbindung hat in Verbindung **7** eine Bindungslänge von 2.779(2) Å (experimentell) und 2.827 Å (berechnet). Dies spricht erneut für die Bildung einer Adduktbindung und nicht für eine klassische kovalente Einfachbindung. Vergleicht man die oben genannten Strukturparameter mit denen der Stannylene–NHC-Addukte **1** bis **3** und ähnlicher literaturbekannter Verbindungen, so ergeben sich folgende Befunde: Eine Verlängerung der Sn–N-Bindung ist auch in den literaturbekannten Stannylene–NHC-Addukten **I** und **II** zu beobachten. In den in dieser Arbeit synthetisierten Stannylene–NHC-Addukten **1** bis **3** sind die Bindungslängen jedoch nicht signifikant verändert. Der N–C–N-Winkel ist in **7** im Vergleich zum Edukt sowohl in der berechneten, als auch in der experimentell bestimmten Struktur

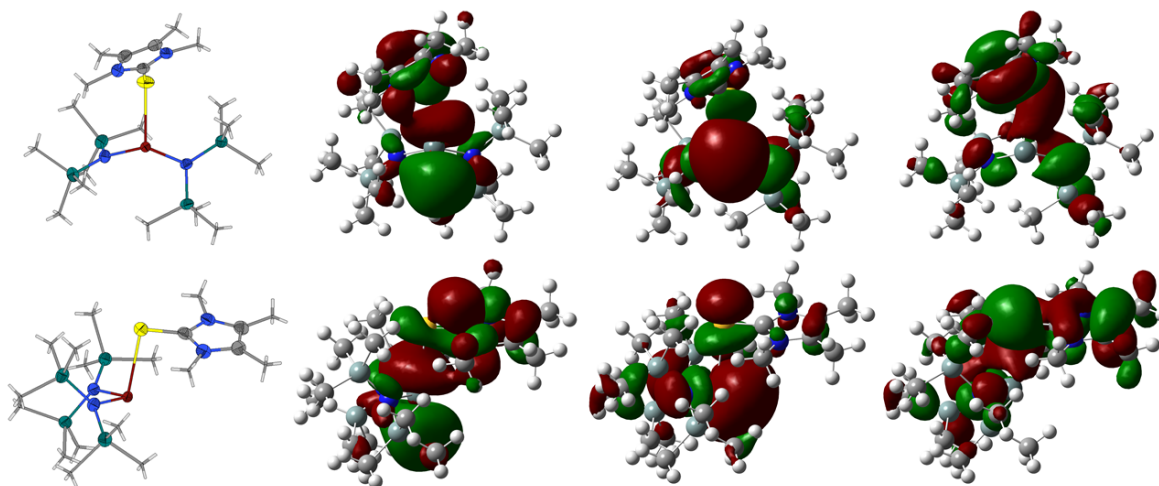
geringfügig aufgeweitet. Eine ähnliche Aufweitung zeigen auch literaturbekannte Stannylene—NHC-Verbindungen wie **I** und **II**. Eine weitere zur Literatur analoge Veränderung der Strukturparameter betrifft die C–N-Bindungslängen im Thion-Teil. Diese sind im Gegensatz zum freien Thion kürzer, eine Beobachtung, welche sich mit den Veränderungen der NHC-Einheit in den Verbindungen **1** bis **3** deckt. Auch hier sind die C–N-Bindungslängen in den Addukten kürzer als in den jeweiligen freien NHCs <sup>Me</sup>IMe, <sup>Me</sup>IEt und <sup>Me</sup>IPr. Ein weiterer wichtiger Strukturparameter in Verbindung **7** ist die Länge der S–C-Bindung. Mit einer Bindungslänge von 1.702 Å (berechnet) und 1.717(3) Å (experimentell) kann ein partialer Doppelbindungscharakter der S–C-Bindung angenommen werden. In den Verbindungen **VI** und **VII** sind die S–C-Bindungen mit 1.771(3) Å<sup>[120]</sup> und 1.882(3) Å<sup>[121]</sup> deutlich länger und haben keinen Doppelbindungsanteil. Dies ist hier zu erwarten, da es sich um *N*-Donoraddukte von Zinn(II)-Thiolaten mit typischen Sn–C- und Sn–S-Einfachbindungen handelt. Somit ist Verbindung **7** die einzige bekannte Verbindung, deren Kristallstruktur eine Zinn(II)-Thion-Bindung enthält. Alle drei hier diskutierten Zinn-Schwefel-Verbindungen weisen eine gewinkelte Konformation um das Zinnatom auf. Dabei liegen die N–Sn–S-Winkel mit 89.5(5)° (**VI**)<sup>[120]</sup> und 93.79(8)° (**VII**)<sup>[121]</sup> in der Nähe von rechten Winkeln. Der berechnete N–Sn–S-Winkel für Verbindung **7** liegt mit 93.64° noch näher an 90° als der experimentell bestimmte mit 96.78(6)°. Diese Winkel sprechen für eine stereochemische Aktivität der einsamen Elektronenpaare an den Zinnatomen, da sonst ein idealer Tetraederwinkel von 109.5° anzunehmen wäre. Die einsamen Elektronenpaare haben jedoch einen erhöhten sterischen Anspruch und stauchen so die verbleibenden Winkel um die Zinntatome.



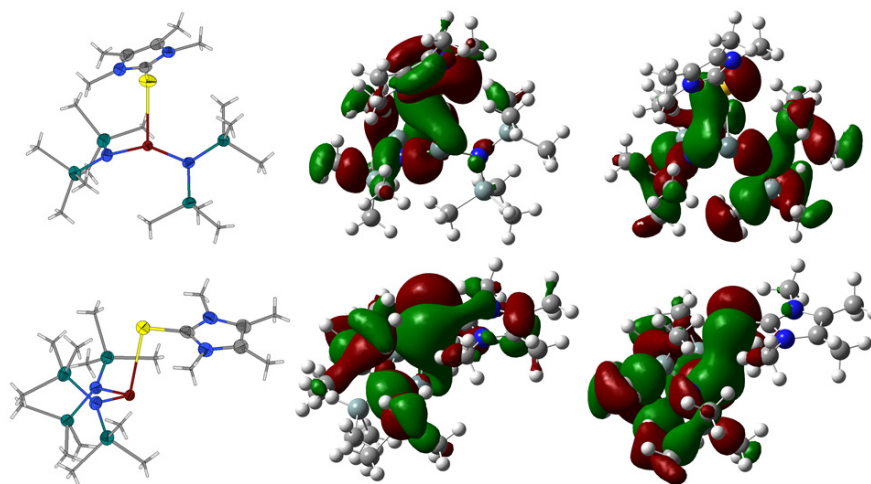
**Abbildung 3-36:** Asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen von **7** (links), **VI** (Mitte) und **VII** (rechts). Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 40 %.

Aus Abbildung 3-36 und Tabelle 3-9 ist zu entnehmen, dass die Moleküle der Verbindungen **7**, **VI** und **VII** im Kristall alle nicht spiegelsymmetrisch vorliegen. Im Fall von **7** gilt das sowohl für die experimentell bestimmte Kristallstruktur, als auch für die berechnete Minimumstruktur. In Abbildung 3-36 wurde zur besseren Vergleichbarkeit jeweils die Sn–S-Bindung senkrecht von oben nach unten in die Mitte der einzelnen Bilder projiziert, da die Stannyleneinheiten nicht genügend Gemeinsamkeiten aufweisen, um als Referenzpunkte zu dienen. Deutlich zu erkennen sind dadurch sowohl die nicht parallel zur Stannyleneinheit angeordneten Ringe der Thion- beziehungsweise Thiolat-Einheiten sowie auch die abgewinkelte Positionierung der S–C-Bindungen in den Organoschwefelfragmenten, die deutlich von der gedachten Mittellinie der Stannyleneinheiten abweicht. Eine Tendenz zur Asymmetrie ließ sich bereits bei den Stannylene- und Germylene-NHC-Addukten **1** bis **6** beobachten, die vermutlich mit einer dadurch bedingten besseren Überlappung der an der Bindung beteiligten Orbitale zusammenhängt. In den Verbindungen **7**, **VI** und **VII** kommt zusätzlich noch die Existenz von einsamen Elektronenpaaren am Schwefelatom hinzu, die zu einer weiteren Verzerrung der idealen symmetrischen Tetraedergeometrie um das Schwefelatom sorgt. Auch in der Kristallstruktur von Verbindung **7** sind die Moleküle untereinander nur über van-der-Waals-Wechselwirkungen verbunden. In der raumerfüllenden Darstellung der Elementarzelle (siehe Abbildung 3-35) ist deutlich zu erkennen, dass die intermolekularen Abstände den Summen der van-der-Waals-Radien entsprechen und außer den bereits erwähnten Lücken für die einsamen Elektronenpaare sind keine weiteren Leerräume zu finden.

#### 3.4.4 Studien zu Molekülorbitalen und Bindungswerten



**Abbildung 3-37:** Jeweils aus der ganz links gezeigten Blickrichtung, v. l. n. r.: LUMO, HOMO und HOMO-2 von **7**. Alle Molekülorbitale wurden auf M052X/def2TZVPP-Niveau der Theorie berechnet.



**Abbildung 3-38:** Jeweils aus der ganz links gezeigten Blickrichtung, v. l. n. r.: HOMO-4 und HOMO-5 von **7**. Alle Molekülorbitale wurden auf M052X/def2TZVPP-Niveau der Theorie berechnet.

In den berechneten Molekülorbitalen von **7** lassen sich die an der Sn–S-Bindung beteiligten Orbitale nicht so exakt identifizieren wie die Orbitale mit Sn–C- bzw. Ge–C-Bindungsbeiträgen in den Verbindungen **1** bis **6**. Dies liegt unter anderem an der S=C-Doppelbindung und den zwei einsamen Elektronenpaaren im <sup>Me</sup>IME-Thion, die dafür sorgen, dass bei der Berechnung der Molekülorbitale des Adduktes keine symmetrischen Orbitale bezüglich der Sn–S-Bindung resultieren (siehe Abbildung 3-37 und Abbildung 3-38). Nichtsdestotrotz lassen sich diejenigen Molekülorbitale der Edukte identifizieren, aus denen die Molekülorbitale der Adduktverbindung abstammen. Das LUMO von **7** setzt sich aus den LUMOs der beiden Eduktmoleküle zusammen und ist antibindend bezüglich der Sn–S-Bindung. Das bezüglich der Adduktbindung ebenfalls antibindende HOMO von **7** setzt sich aus den HOMOs der Edukte zusammen. Das HOMO-2 von **7** zeigt eventuell Anteile an der Adduktbindung und leitet sich vom HOMO-1 des Stannylens und dem HOMO-2 des Thions ab, welches den  $\pi$ -Bindungsanteil an der S=C Doppelbindung charakterisiert. Das HOMO-4 des Aduktes zeigt ebenfalls eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit entlang der Sn–S-Bindung, jedoch ist diese erneut nicht spiegelsymmetrisch zur Bindung. Hier ist der Ursprung des Orbitals nicht sofort offensichtlich, da es keine einfach zuzuordnenden Orbitale der Eduktmoleküle gibt, jedoch könnten die jeweiligen HOMO-1 Orbitale aufgrund der Knotenebenen am Zinn- und am Schwefelatom in Frage kommen. Als letztes betrachtetes Orbital (es wurde bis HOMO-10 simuliert) zeigt das HOMO-5 von **7** einen Anteil an der Adduktbindung. Es ist hauptsächlich auf der Stannylen-Einheit lokalisiert und könnte sich aufgrund der Lage der Knotenebenen sowohl vom LUMO+1 als auch vom HOMO-1 des Stannylens ableiten, wobei das HOMO-1 hier die wahrscheinlichere Wahl ist. Für die Thion-Einheit des HOMO-5 von **7** kommt eine Ableitung vom HOMO-1 infrage.

Berechnet man die empirischen Bindungswerten<sup>[111,112]</sup> für die Sn–S-Bindung, so gibt es in der Datenbank der IUCr<sup>[126]</sup> für die entsprechenden Parameter zwei Datensätze. Für die Parameter  $R_0 = 2.35$ ,  $b = 0.50$ , die in der Datenbank als „unchecked“ markiert sind, ergeben sich folgende Bindungswerten:  $s = 0.42$  (VII),  $s = 0.73$  (VI) und  $s = 0.68$  (VII). Die anderen Parameter ( $R_0 = 2.423$  und  $b = 0.37$ <sup>[113]</sup>) beziehen sich laut Datenbank auf metallorganische Komplexe und ergeben für die Bindungswerten folgende Werte:  $s = 0.38$  (VII),  $s = 0.79$  (VI) und  $s = 0.72$  (VII). Für beide Datensätze ergeben sich für die Bindungswerten der Sn–S-Bindung in 7 Werte, die auf typische Adduktbindungen hindeuten, da sie unter  $s < 0.5$  liegen. Für die vergleichbaren Verbindungen VI und VII werden Werte für geschwächte Sn–S-Einfachbindungen erhalten, die durch die jeweiligen intramolekularen N-Donorwechselwirkungen erklärt werden.

### 3.5 Herstellung und Eigenschaften des Bis(stannyl)stannylens 8

Bei der Synthese von 3 werden nach der thermischen Behandlung einige für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Einer dieser Kristalle wird bei der Strukturbestimmung nicht als die einfache Adduktverbindung 3 identifiziert, sondern als ein Tetrakis(amino)bis(stannyl)stannylen, im Folgenden „Bis(stannyl)stannylen“ oder Verbindung 8 genannt.

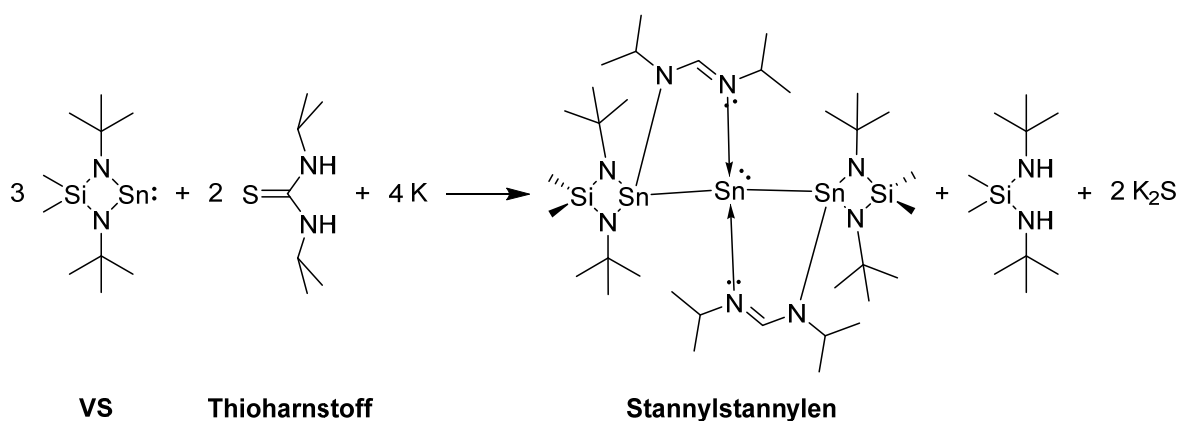
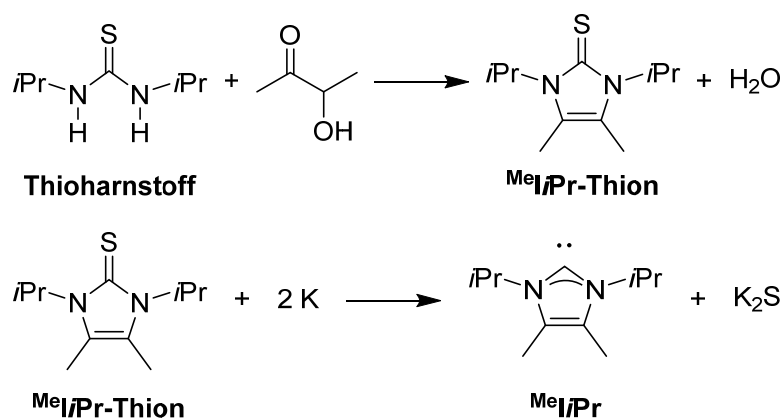


Abbildung 3-39: Reaktionsgleichung zur Synthese von 8.

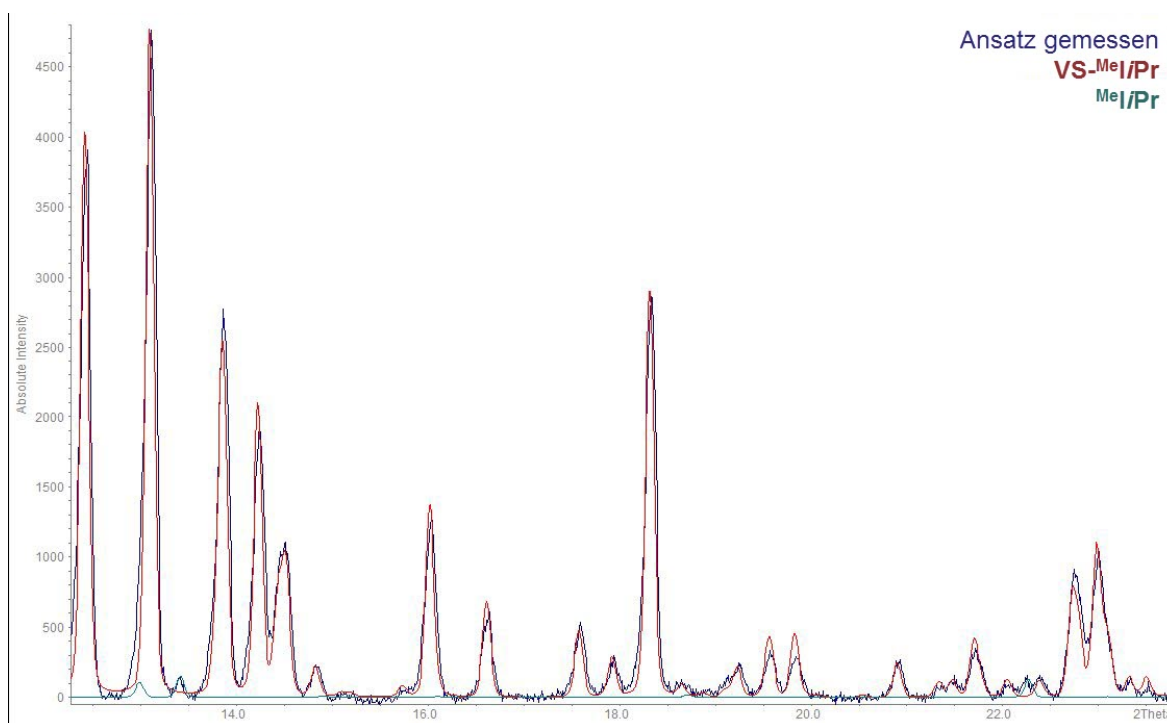
Die Entstehung dieser Verbindung im Reaktionsansatz von 3 wird mit der Synthese des freien NHCs erklärt. Bei der Darstellung des freien NHCs wird zunächst ein Thion-Vorläufer aus einem Thioharnstoff und Acetoin hergestellt (Abbildung 3-40 oben). Danach wird der Thion-Vorläufer mithilfe eines leichten Überschusses an Kalium reduziert, um das freie NHC zu erhalten (Abbildung 3-40 unten).





**Abbildung 3-40:** Reaktionsgleichungen zur Synthese der in dieser Arbeit verwendeten freien NHCs.

Falls die erste Umsetzung mit Acetoacetic Säure nicht vollständig gewesen ist und im zweiten Schritt immer noch Thioharnstoff vorhanden ist, so könnte dieser analog zum Thion von Kalium reduziert werden und daraus ein Diamin mit partiellem Doppelbindungscharakter entstehen. Dieses *N,N'*-Diisopropylformamidin ist dann der bidentate zweite Ligand in Verbindung **8**, der das zentrale Zinnatom und ein jeweils eins der äußeren Zinnatome bindet. Um diese zunächst hypothetische Reaktionsgleichung (Abbildung 3-39) zu beweisen, wird der Versuch analog durchgeführt. Eine pulverdiffraktometrische Untersuchung des braunen Rückstands aus dem Ansatz von Verbindungen **3/8** (siehe Abbildung 3-41) zeigt, dass die gemessenen Reflexe zu etwa 99 % mit den berechneten Reflexen für Verbindung **3** übereinstimmen. Etwa 1 % der Reflexe lassen sich dem Edukt <sup>Me</sup>IiPr zuordnen, für die Verbindung **8** sind keine Reflexe im Pulverdiffraktogramm zu finden.



**Abbildung 3-41:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm für den Reaktionsrückstand aus der Synthese von Verbindung **3**(/8) (blau), sowie berechnete Diffraktogramme für Verbindung **3** (VS—MeI/Pr, rot) und MeI/Pr (grün).

Das Entstehen von Verbindung **8** im Reaktionsansatz von **3** lässt nur geringe Mengen an **8** zu, da die Umsetzung zum Thion-Vorläufer im Regelfall nahezu vollständig abläuft. Allerdings wurde auch bei einem Kontrollversuch zur Synthese von **8** nach der Reaktionsgleichung in Abbildung 3-39 nur ein einzelner Kristall erhalten, der für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet ist. Der Rückstand zeigt in den NMR-Spektren eine Vielzahl von Signalen, von denen keine explizit Verbindung **8** zugeordnet werden können. Von Verbindung **8** kann im Rahmen dieser Arbeit kein weiteres Material für andere Untersuchungen, beispielsweise NMR-, IR- oder Ramanspektroskopie erhalten werden. Daher wird im Folgenden nur die Festkörperstruktur von Verbindung **8** beschrieben. Eine Suche in der Kristallstrukturdatenbank der CCDC nach dem Strukturmotiv von drei aneinander gebundenen Zinnatomen liefert 23 Ergebnisse, die kein weiteres viertes Metall enthalten oder Metallclusterverbindungen sind. Davon weisen nur vier Verbindungen ein zentrales Zinnatom in der Oxidationsstufe +II auf, bei den anderen besitzt das zentrale Zinnatom die Oxidationsstufe +IV. Unter diesen vier Verbindungen gibt es zwei Bis(stannyl)stannylene mit sterisch sehr anspruchsvollen Resten an den äußeren Zinnatomen (**VIII** und **IX**), sowie eine Verbindung, die von den Autoren aufgrund ihrer kurzen Sn–Sn-Bindungen als „Tristannaallen“ bezeichnet wird (**X**). Die letzte Verbindung ist ein NHC-Addukt eines Bis(stannyl)stannylens (**XI**). Die Strukturformeln der vier vergleichbaren dreikernigen Zinnverbindungen von Power *et. al.* (**VIII**)<sup>[127]</sup>, Drost *et. al.*

(IX)<sup>[128]</sup>, Wiberg *et. al.* (X)<sup>[129]</sup> und Escudié, Castel *et. al.* (XI)<sup>[94]</sup> sind in Abbildung 3-42 vergleichend gezeigt.

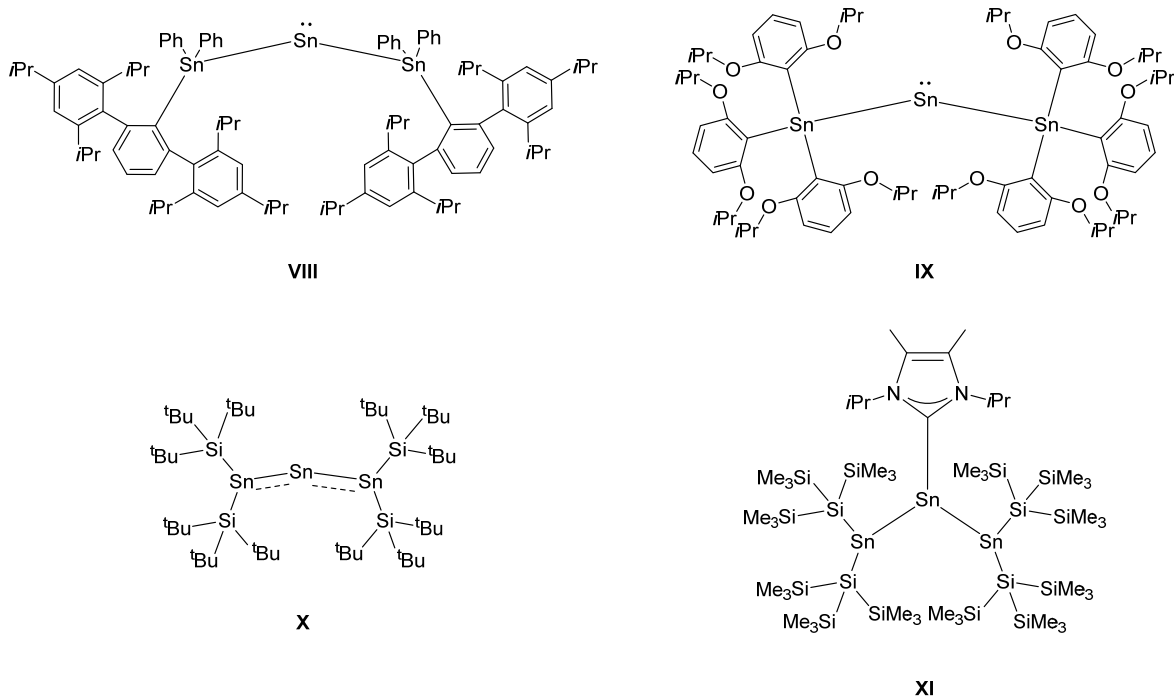


Abbildung 3-42: Strukturformeln der dreikernigen Vergleichsverbindungen VIII, IX, X und XI.

### 3.5.1 Festkörperstruktur der Verbindung 8

Das Bis(stannyl)stannylene **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2/c$ . In der asymmetrischen Einheit ist nur die Hälfte des Moleküls enthalten (siehe Abbildung 3-43, links). Das Molekül liegt innerhalb des Kristalls auf einer zweizähligen Achse, weist also (siehe in Abbildung 3-43, Mitte und rechts) zwangsläufig eine  $C_2$ -Symmetrie auf.

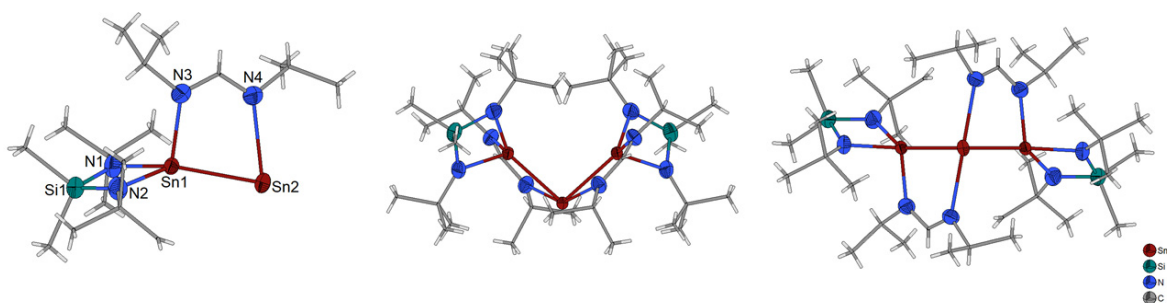
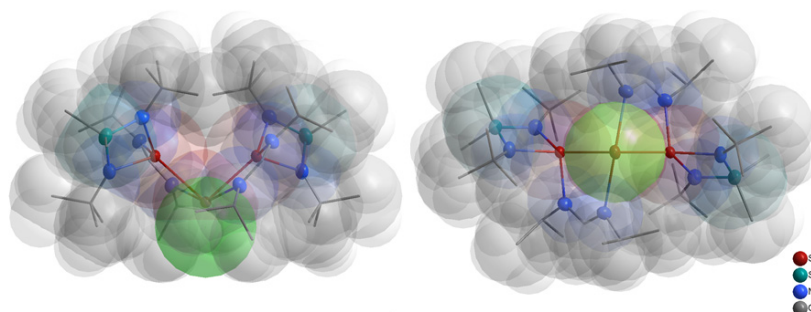


Abbildung 3-43: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **8** (links), sowie ganzes Molekül in der Kristallstruktur entlang  $[1\ 0\ 0]$  (Mitte) und  $[0\ 1\ 0]$  (rechts). Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 40 %.

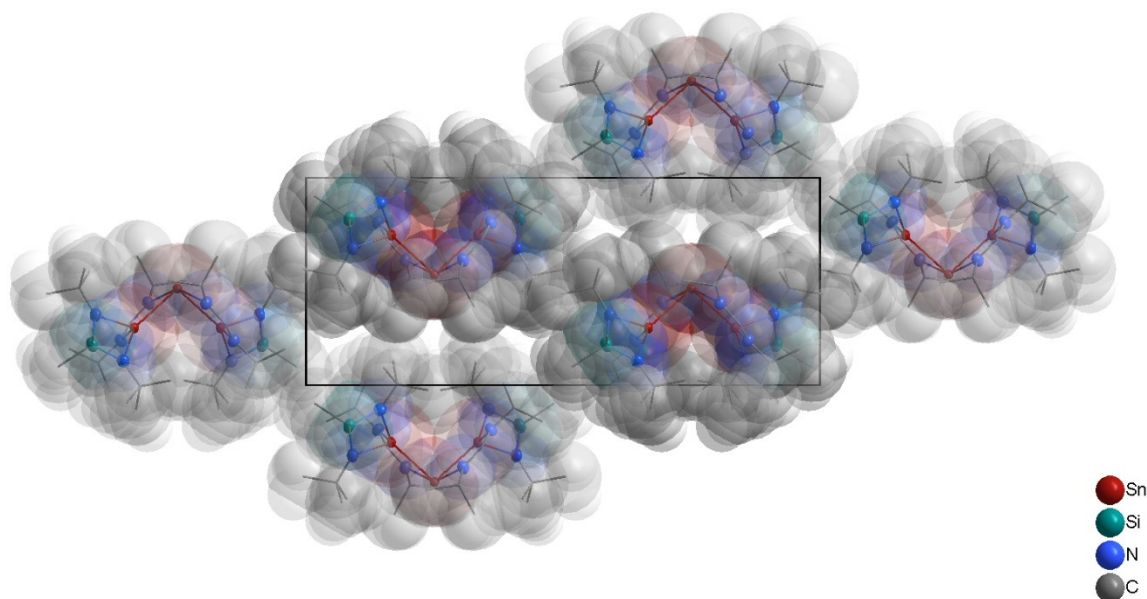
Betrachtet man ein einzelnes komplettes Molekül in der Kristallstruktur von Verbindung **8**, so fällt wie in den vorherigen Kapiteln erneut eine gewinkelte Struktur des Moleküls auf. Abbildung 3-43 (Mitte) zeigt, dass das zentrale Zinnatom nicht tetraedrisch umgeben ist, sondern die Koordinationssphäre durch ein stereochemisch aktives einsames

Elektronenpaar verzerrt ist. Daher ist dem zentralen Zinnatom die Oxidationsstufe +II zuzuordnen. Diese These wird durch die raumerfüllende Darstellung des gesamten Moleküls unterstützt.



**Abbildung 3-44:** Raumerfüllende Darstellung von **8** entlang [1 0 0] (links) und [0 1 0] (rechts). Die van-der-Waals-Radien sind als transparente Kugeln dargestellt. Die Lücken in der Packung sind durch grüne Kugeln gekennzeichnet.

In Abbildung 3-44 ist die Lücke in der raumerfüllenden Darstellung jeweils durch grüne Kugeln veranschaulicht. Diese Lücke ist am zentralen Zinnatom zu finden und zeigt, dass dieses in der Oxidationsstufe +II mit einem stereochemisch aktiven einsamen Elektronenpaar vorliegt. Betrachtet man die gesamte Elementarzelle in der raumerfüllenden Darstellung, so wird deutlich, dass die Moleküle im Kristall nicht sehr dicht gepackt vorliegen und zwischen den einzelnen Molekülen keine starken Wechselwirkungen herrschen. Der Kristallverband wird demnach nur durch van-der-Waals-Wechselwirkungen gebildet. Außerdem zeigt Abbildung 3-45 keine weiteren Lücken oder Packungsmuster auf, die in der Molekülstruktur begründet liegen oder durch intermolekulare Wechselwirkungen bedingt sind.



**Abbildung 3-45:** Raumerfüllende Darstellung der Moleküle in der Elementarzelle von **8** entlang [1 0 0]. Die van-der-Waals-Sphären sind als transparente Kugeln dargestellt.

Die wichtigsten Bindungslängen und Winkel von Verbindung **8** sind in Tabelle 3-10 zusammengefasst.

**Tabelle 3-10:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von Verbindung **8**.

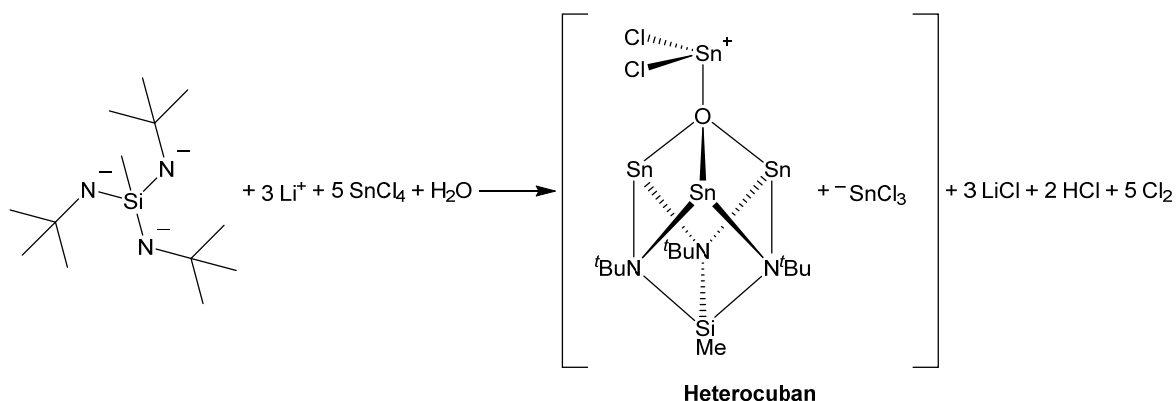
Bindungslänge/Winkel [Å/°]	Bis(stanny)stannylene <b>8</b>
<b>Vierring-Einheit</b>	
N1/2–Sn1	2.066(2)
N1–Sn1–N2	74.74(7)
<b>Winkel zwischen Ebenen (Si, N1, Sn1) und (Si, N2, Sn1)</b>	3.81(9)
<b>Addukt</b>	
Sn1–Sn2	2.8207(2)
Sn1–N3	2.131(2)
Sn2–N4	2.523(2)
Sn1–Sn2–Sn1'	100.097(8)
N1/2–Sn1–Sn2	135.28(5)
N1/2–Sn1–N3	104.67(7)
Si–Sn1–Sn2	149.70(1)
Si–Sn1–N3	110.00(5)
Sn1–Sn2–N4	72.61(13)
<b>Winkel zwischen Ebenen (Si, Sn, N3) und (Sn1, Sn2, N4, C11, N3)</b>	17.65(5)

In den viergliedrigen Ringen des Moleküls an den jeweils äußeren Zinnatomen liegt der gemittelte Abstand zwischen den Stickstoffatomen N1 und N2 und dem Zinnatom Sn1 bei 2.066(2) Å und ist somit im Gegensatz zum freien Stannylen um 0.065 Å verkürzt. Im freien Stannylen liegt das Zinnatom in der Oxidationsstufe +II vor, in Verbindung **8** in Oxidationsstufe +IV, daher muss für einen Vergleich Bindungslängen der kleinere Kovalenzradius eines Sn<sup>IV</sup>-Atoms im Gegensatz zu einem Sn<sup>II</sup>-Atom berücksichtigt werden. Der N–Sn–N-Winkel im viergliedrigen Ring liegt bei 74.74(7)° und ist somit im Vergleich zum freien Stannylen **VS** mit 73.4(2)° etwas aufgeweitet. Der Vierring ist in Verbindung **8** nicht mehr planar, sondern um 3.81(9)° entlang der Sn–Si-Achse gefaltet. Die Sn–Sn-Bindung in **8** ist 2.8207(2) Å lang. Die Summe der Kovalenzradien für zwei Zinn<sup>IV</sup>-Atome liegt bei 2.78 Å<sup>[130]</sup>, die Summe der van der Waals Radien beträgt 4.84 Å<sup>[131]</sup>. Somit ist die Sn–Sn-Bindung in **8** als kovalente Bindung anzusehen. Der *N,N'*-Diisopropylformamidindiidligand ist über zwei N–Sn-Bindungen mit den Metallatomen verknüpft. Die Bindung zwischen dem äußeren Zinnatom Sn1 und dem äußeren Stickstoffatom N3 ist 2.131(2) Å lang, die Bindungslänge der N–Sn-Bindung am zentralen Zinnatom Sn2 beträgt 2.523(2) Å. Für die Stickstoff- und Zinnatome beträgt die Summe der Kovalenzradien 2.1 Å<sup>[130]</sup>, die Summe der van der Waals Radien 4.08 Å<sup>[131]</sup>. Somit ist die Bindung zwischen den äußeren beiden Atomen (N3 und Sn1) eine typische kovalente Einfachbindung, die Bindung zwischen dem zentralen Sn2 und N4 ist für diese Definition zu lang. Diese Einteilung wird auch durch die Berechnung der empirischen Bindungswerten nach der Brownschen Bond-Valence-Methode bestätigt. Die Parameter zur Berechnung von Sn–N-Bindungswerten betragen für Sn<sup>II</sup>  $R_0 = 2.046$  und  $b = 0.37$  und für Sn<sup>IV</sup>  $R_0 = 2.024$  und  $b = 0.37$  <sup>[113]</sup>. Daraus ergeben sich die Bindungswerte  $s_{\text{Sn1,N3}} = 0.79$  und  $s_{\text{Sn2,N4}} = 0.26$ , die für eine geschwächte kovalente Einfachbindung beziehungsweise eine Adduktbindung sprechen. Der Winkel zwischen den drei Zinnatomen beträgt 100.097(8)°. Dieser Winkel ist im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel leicht gestaucht, was auf die Anwesenheit eines stereochemisch aktiven einsamen Elektronenpaares am zentralen Zinnatom und somit auf die Oxidationsstufe +II für dieses Metallatom schließen lässt. Das äußere Zinnatom mit der Oxidationsstufe +IV ist ebenfalls nicht tetraedrisch umgeben, hier ist jedoch die Ringspannung in dem Vierring außen und dem Fünfring im Inneren des Moleküls der Grund für die Verzerrung. Betrachtet man die Ebene, die den **VS**-Vierring in 2 Hälften teilt (Si1, Sn1 und N3 als Ankeratome) so ist diese Ebene um 17.65(5)° gegenüber der Ebene des Fünfrings (Sn1, Sn2, N4, C11, N3) verkippt, da sich die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl- und Isopropylreste gegenseitig abstoßen. Im Vergleich mit den **VS**-Addukten **1** bis **3** und den vergleichbaren Verbindungen **VIII**, **IX**, **X** und **XI** gibt es einige Gemeinsamkeiten, aber auch Unterschiede in den Strukturparametern: In den **VS**-Addukten **1** bis **3** sind die N–Sn–N-Winkel jeweils im Vergleich zum freien Stannylen verkleinert, in Verbindung **8** ist

dieser Winkel vergrößert. Dies spricht wiederum dafür, dass es sich bei Verbindung **8** nicht um eine Adduktverbindung handelt und das äußere Zinnatom, welches sich noch im Vierring des ursprünglichen **VS** befindet, nun die Oxidationsstufe +IV besitzt. Weiterhin ist die Sn–Sn-Bindung in **8** mit 2.8207(2) Å länger als die im Tristannallen **X** mit 2.679(1) Å<sup>[129]</sup>, da Verbindung **X** Sn–Sn-Bindungen mit partiellem Doppelbindungscharakter aufweist. Die Bindung in **8** ist kürzer als die in der Bis(stannyl)stannylene—NHC-Adduktverbindung **XI** mit 2.8736(4) Å<sup>[94]</sup> und in den Bis(stannyl)stannylene **VIII** mit 2.9637(4) Å<sup>[127]</sup> und **IX** mit 2.8661(4) Å<sup>[128]</sup>. Die längeren Bindungen können zum einen dadurch erklärt werden, dass durch eine zusätzliche Adduktbindung zu einem NHC weniger Elektronendichte für die Sn–Sn-Bindung zur Verfügung steht (**XI**) und zum anderen durch die sterisch sehr anspruchsvollen Reste an den äußeren Zinnatomen in **VIII** und **IX**. Interessant hierbei ist, dass die Verbindung **IX** trotz sterisch anspruchsvollerer Reste eine kürzere Bindung als **VIII** enthält, dies liegt vermutlich an der größeren Flexibilität der Reste in **IX**, die eine dichtere Anordnung im Kristall ermöglichen. Abschließend ist der Sn–Sn–Sn-Winkel in **8** mit 100.097(8)° der kleinste in allen vergleichbaren Verbindungen. Für die Verbindungen **VIII** bis **XI** werden Winkel von 115.19(1)° (**VIII**), 110.71(1)° (**IX**), 156.04(4)° (**X**) und 113.22(1)° (**XI**) gemessen. Der große Winkel in **X** lässt sich erneut mit dem partiellen Doppelbindungscharakter der Sn–Sn-Bindungen erklären, der eine annähernd lineare Konformation erzwingt. Für die anderen Winkel lässt sich jedoch kein Trend erkennen, der eine Einordnung dieser Winkel ermöglicht. Auch wenn die Sn–Sn-Bindungslängen und der Sn–Sn–Sn-Bindungswinkel in den Verbindungen **8**, **VII** und **IX** sich signifikant unterscheiden, so sind sie alle in einer Größenordnung, die den Schluss zulässt, dass es sich bei allen Verbindungen um Bis(stannyl)stannylene mit jeweils zwei Sn<sup>IV</sup>-Atomen und einem zentralen Sn<sup>II</sup>-Atom handelt.

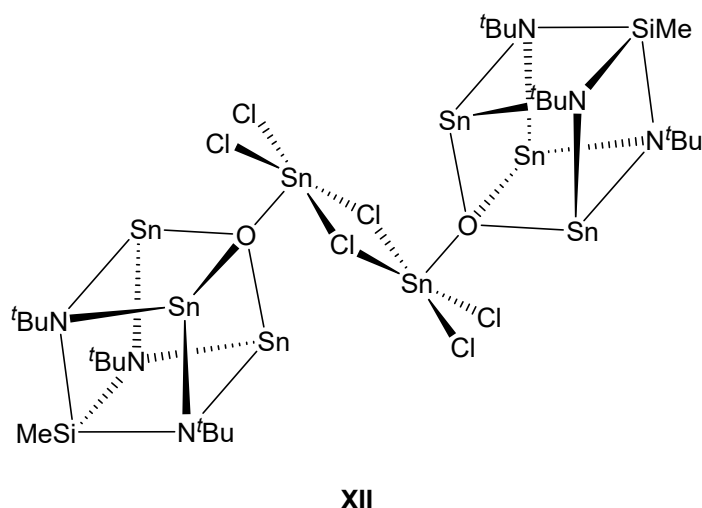
### 3.6 Herstellung und Eigenschaften des Heterocubans **9**

Aus einem Silantriamin (*N,N,N'*-Tri-*tert*-butyl-1-methylsilantriamin, auch Tris(*tert*-butylamino)methylsilan<sup>[132]</sup>) und Zinn(IV)-chlorid soll eine vierwertige Zinnverbindung analog zu dem cyclischen Veith-Stannylene **VS** erhalten werden. Bei der Reaktion des lithiierten Silantriamins mit SnCl<sub>4</sub> in Toluol bei tiefen Temperaturen scheinen jedoch Spuren von Wasser in das Reaktionsgefäß gelangt zu sein. Nach der Entfernung des Lösungsmittels *in vacuo* und der Sublimation des erhaltenen Rückstandes werden daher einige Kristalle der Heterocubanverbindung **9** erhalten. Die Reaktionsgleichung in Abbildung 3-46 ist dabei nur ein Vorschlag zur Entstehung, da die Verbindung nur einmal isoliert werden konnte und weitere Experimente nicht zur erneuten Synthese von **9** geführt haben.



**Abbildung 3-46:** Vorschlag zur Reaktionsgleichung zur Synthese von **9**.

Von Verbindung **9** werden Kristalle erhalten, die die Untersuchung mittels Schwingungsspektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse ermöglicht haben, weitere Analysemethoden können aufgrund der geringen Menge an Material nicht durchgeführt werden. Ein Vergleich der experimentellen Befunde mit den jeweils auf dem M052X/def2TZVPP-Niveau der Theorie durchgeführten Rechnungen wird im Folgenden besprochen. Es gibt nur eine literaturbekannte Verbindung, die ähnlich zu Verbindung **9** aufgebaut ist und daher zum Vergleich dienen kann. Dabei handelt es sich um ein von A. Spaniol hergestelltes Heterocuban-Dimer (**XII**)<sup>[100]</sup> welches aus der kontrollierten Hydrolyse von  $\text{MeSi}(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{Sn}_2\text{Cl}$  erhalten wird.  $\text{MeSi}(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{Sn}_2\text{Cl}$  wird seinerseits durch die Reaktion des lithiierten Silantriamins mit zwei Äquivalenten  $\text{SnCl}_2$  hergestellt, was die strukturelle Verwandtschaft zwischen den beiden Hydrolyseprodukten **9** und **XII** erklärt.



**Abbildung 3-47:** Strukturformel des vergleichbaren Heterocuban-Dimers von A. Spaniol (**XII**)<sup>[100]</sup>.



### 3.6.1 Charakterisierung mittels Schwingungsspektroskopie

Vom Heterocuban **9** werden IR-, FIR- und Raman-Spektren aufgenommen. Zusätzlich werden alle Schwingungsspektren mittels quantenchemischer Rechnungen auf M052X/def2TZVPP-Niveau der Theorie simuliert und mit den gemessenen Spektren verglichen.

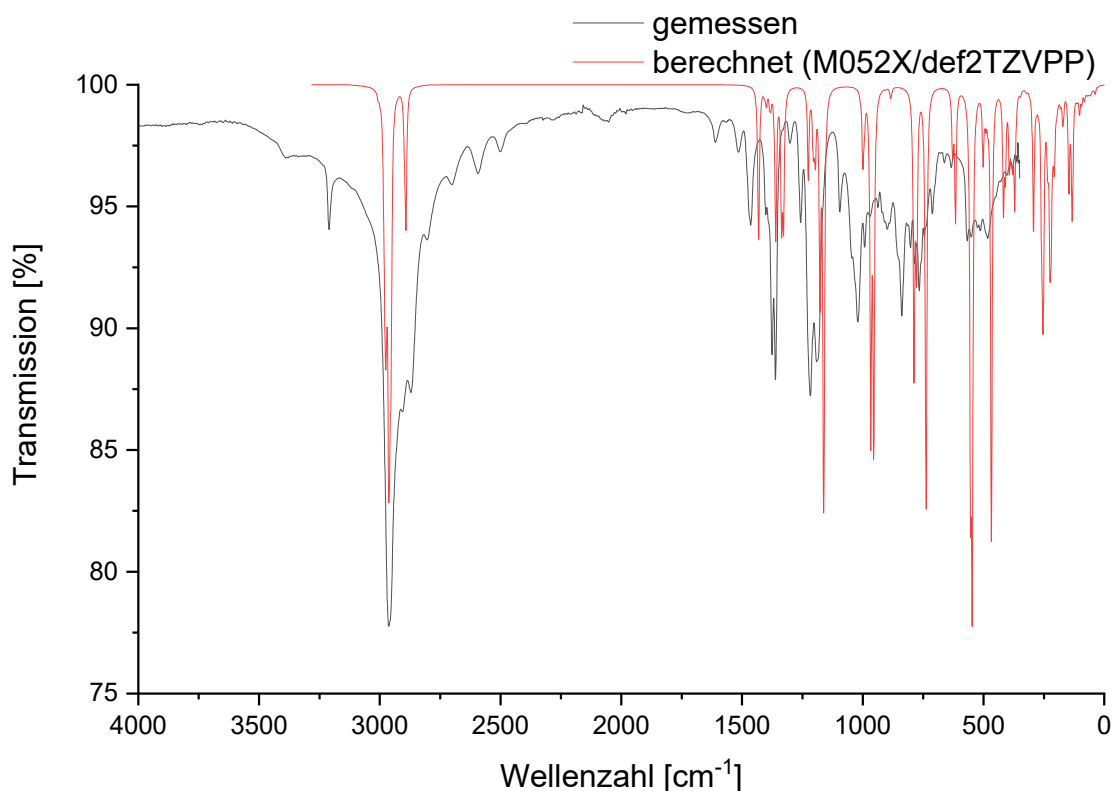
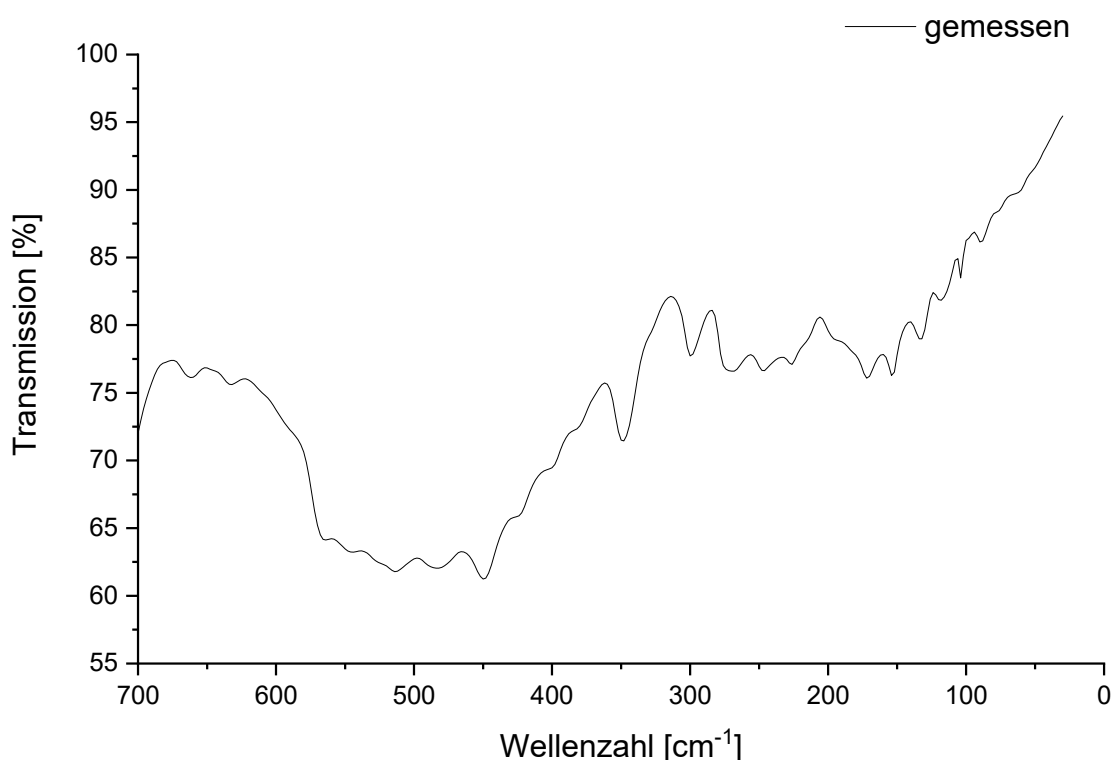


Abbildung 3-48: Gemessenes und berechnetes IR-Spektrum von **Heterocuban (9)**.

In Abbildung 3-48 sind das gemessene und das berechnete IR-Spektrum von **9** zu sehen. Die Lage der Banden stimmt dabei für die intensiveren Signale zwischen gemessenem und berechnetem Spektrum gut überein, auch wenn die Intensität der Signale im berechneten Spektrum oft nicht zu der Intensität im gemessenen Spektrum passt. Dennoch lassen sich mithilfe der simulierten Schwingungsmoden einige Signale im gemessenen Spektrum zuordnen. Bei  $2963\text{ cm}^{-1}$  und  $2871\text{ cm}^{-1}$  sind die Banden der C–H-Valenzschwingungen zu finden. Die Banden bei  $1464\text{ cm}^{-1}$ ,  $1376\text{ cm}^{-1}$  und  $1362\text{ cm}^{-1}$  lassen sich den symmetrischen C–H-Deformationsschwingungen der *tert*-Butylgruppen und der Methylgruppe am Siliciumatom zuordnen. Bei  $1217\text{ cm}^{-1}$  und  $1191\text{ cm}^{-1}$  sind die Banden von asymmetrischen C–C-Valenzschwingungen zu finden, während bei  $899\text{ cm}^{-1}$  die Bande einer asymmetrischen C–H-Deformationsschwingung auftritt.

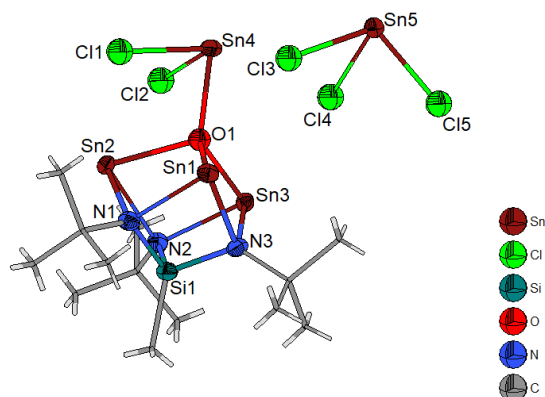


**Abbildung 3-49:** Gemessenes FIR-Spektrum von **Heterocuban (9)**.

Während im IR-Spektrum hauptsächlich die Banden der Schwingungen der aliphatischen Reste detektiert werden, so sind die Banden der Gerüstschwingungen der Käfigverbindung und des Anions im FIR-Spektrum zu finden. Der Untergrund in diesem Spektrum ist sehr hoch, daher weisen alle Signale nur eine schwache bis sehr schwache Intensität auf. Bei 514 cm<sup>-1</sup> wird die Bande der symmetrischen Sn–O–Sn-Deformationsschwingung detektiert, bei 482 cm<sup>-1</sup> liegt das Signal der Sn–N–Sn-Deformationsschwingung. Das Signal bei 448 cm<sup>-1</sup> wird der Sn–O-Valenzschwingung zugeordnet, während bei 172 cm<sup>-1</sup> das Signal der Si–N-Valenzschwingung liegt. Die Sn–Cl-Valenzschwingung, sowie die asymmetrische und die symmetrische Cl–Sn–Cl-Deformationsschwingung des Anions rufen Banden bei 300 cm<sup>-1</sup>, 132 cm<sup>-1</sup> und 116 cm<sup>-1</sup> hervor. Eine weitere Bande, die sich jedoch nur im berechneten FIR-Spektrum von **9** finden lässt, ist die der O–Sn–Cl-Deformationsschwingung bei 146 cm<sup>-1</sup>.

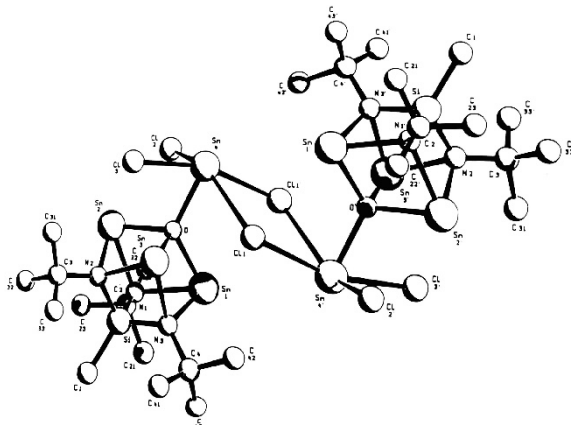
### 3.6.2 Festkörperstruktur der Verbindung **9**

Das Heterocuban **9** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ , die asymmetrische Einheit besteht aus dem [SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>Anion und dem Kation, welches das Heterocubanfragment enthält (siehe Abbildung 3-50).



**Abbildung 3-50:** Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **9**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 40 %.

Die aus der Kristallstruktur bestimmten Bindungsparameter von **9** werden zunächst mit denen der berechneten Molekülstruktur und danach mit denen der Vergleichsverbindung **XII** verglichen. **XII** bildet im Kristall Dimere aus zwei einzelnen Heterocubanfragmenten aus, die Molekülstruktur ist in Abbildung 3-51 gezeigt.



**Abbildung 3-51:** Molekülstruktur von  $[\text{MeSi}(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{OSn}_4\text{Cl}_3]_2$  (**XII**) (Abbildung entnommen aus<sup>[100]</sup>).

Die zu vergleichenden Bindungslängen und Winkel der gemessenen und berechneten Struktur von **9** sowie der Kristallstruktur von **XII** sind in Tabelle 3-11 zusammengefasst. Dabei wird nicht die in Abbildung 3-51 gezeigte Nummerierung der Atome für **XII** verwendet, sondern die Atome analog zu Verbindung **9** wie in Abbildung 3-50 bezeichnet. Dies ermöglicht eine direkte Vergleichbarkeit in der Tabelle.

**Tabelle 3-11:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von **9** und **XII**. Berechnungen werden auf M052X/def2TZVPP-Niveau der Theorie durchgeführt.

Bindungslänge/Winkel [Å/°]	Heterocuban <b>9</b>		Heterocuban-Dimer <b>XII</b>
	gem.	ber.	gem.
<b>Kation</b>			
<b>Si1–N1</b>	1.754(3)	1.757	1.758(5)
<b>Si1–N2</b>	1.753(3)	1.765	1.738(5)
<b>Si1–N3</b>	1.764(3)	1.772	1.769(5)
<b>Si–N-Durchschnitt</b>	1.757(3)	1.765	1.755(5)
<b>N1–Si1–N2</b>	99.5(1)	101.1	99.5(3)
<b>N1–Si1–N3</b>	99.0(1)	100.1	99.6(3)
<b>N2–Si1–N3</b>	99.0(1)	99.0	99.7(3)
<b>N–Si–N-Durchschnitt</b>	99.2(1)	100.1	99.6(3)
<b>N1–Sn1</b>	2.248(3)	2.295	2.253(6)
<b>N1–Sn2</b>	2.282(3)	2.338	2.300(5)
<b>N2–Sn2</b>	2.289(3)	2.327	2.267(5)
<b>N2–Sn3</b>	2.250(3)	2.267	2.294(5)
<b>N3–Sn1</b>	2.272(3)	2.289	2.246(5)
<b>N3–Sn3</b>	2.257(3)	2.283	2.317(5)
<b>N–Sn-Durchschnitt</b>	2.266(3)	2.300	2.280(5)
<b>O1–Sn1</b>	2.189(2)	2.189	2.158(4)
<b>O1–Sn2</b>	2.299(2)	2.259	2.221(4)
<b>O1–Sn3</b>	2.187(2)	2.199	2.266(4)
<b>O–Sn-Durchschnitt</b>	2.225(2)	2.216	2.215(4)
<b>Sn1–O1–Sn2</b>	99.74(8)	105.44	98.9(2)
<b>Sn1–O1–Sn3</b>	104.68(9)	102.44	101.3(2)
<b>Sn2–O1–Sn3</b>	100.33(8)	100.71	105.9(2)
<b>Sn–O–Sn-Durchschnitt</b>	101.58(9)	102.86	102.0(2)
<b>O1–Sn4</b>	2.164(2)	2.197	2.180(4)
<b>Sn1–O1–Sn4</b>	118.78(9)	121.91	112.2(2)
<b>Sn2–O1–Sn4</b>	109.75(9)	106.98	113.1(2)
<b>Sn3–O1–Sn4</b>	120.2(1)	116.9	122.3(2)
<b>Sn–O–Sn4-Durchschnitt</b>	116.2(1)	115.3	115.9(2)
<b>Sn4–Cl1</b>	2.604(1)	2.516	2.523(2)
<b>Sn4–Cl2</b>	2.587(1)	2.623	2.687(2)
<b>Cl1–Sn4–Cl2</b>	95.67(4)	93.02	92.6(1)

Bindungslänge/Winkel [Å/°]	Heterocuban <b>9</b>		Heterocuban-Dimer <b>XII</b>
	gem.	ber.	gem.
<b>Anion</b>			
<b>Sn5–Cl3</b>	2.556(1)	2.510	-
<b>Sn5–Cl4</b>	2.605(1)	2.560	-
<b>Sn5–Cl5</b>	2.439(1)	2.438	2.956/3.050(2)
<b>Sn–Cl-Durchschnitt</b>	2.533(1)	2.503	3.003(2)

Es werden zunächst die Bindungslängen und Winkel des Kations aus der gemessenen Struktur mit denen der berechneten Struktur verglichen. Da es sich bei dem Heterocubanfragment um einen Käfig mit vier verschiedenen Elementen handelt, unterscheiden sich die Bindungslängen stark voneinander und der Würfel ist verzerrt. Es lassen sich aber über die Winkel auch symmetrische Abschnitte im Würfel finden. Die Si–N-Bindungen in der Kristallstruktur von **9** sind 1.753(3) Å bis 1.764(3) Å lang und unterscheiden sich untereinander nur geringfügig um bis zu 0.011(3) Å. In der berechneten Struktur unterscheiden sich die Bindungslängen um bis zu 0.015 Å. Die Si–N-Bindungen in der berechneten Struktur sind im Durchschnitt nur 0.008 Å länger als die in der gemessenen Struktur, die Werte stimmen also insgesamt sehr gut miteinander überein. Die N–Sn-Bindungslängen des Würfels in der Kristallstruktur variieren von 2.248(3) Å bis 2.289(3) Å und betragen im Durchschnitt 2.266(3) Å, die in der berechneten Struktur reichen von 2.267 Å bis 2.338 Å und betragen im Durchschnitt 2.300 Å. In der berechneten Struktur ist die Bandbreite der Bindungslängen also höher als in der gemessenen Struktur, während gleichzeitig auch die Durchschnittsbindungslänge größer ist. Die größten Unterschiede in den Bindungslängen zwischen gleichen Atomen finden sich bei den O–Sn-Bindungen. Hier variieren die Bindungslängen in den experimentell bestimmten Strukturen um 0.112(2) Å, in den berechneten Strukturen um 0.070 Å. Die durchschnittlichen O–Sn-Bindungslängen betragen 2.225(2) Å (gemessen) und 2.216 Å (berechnet). Alles in allem lässt sich im Vergleich von berechneten zu gemessenen Bindungslängen weder ein Trend bezüglich höherer oder niedrigerer Symmetrie noch bezüglich längerer oder kürzerer Bindungen feststellen. Die Winkel innerhalb des Käfigs unterscheiden sich zwischen gemessener und berechneter Struktur deutlich weniger. Das Siliciumatom ist mit N–Si–N-Winkeln von durchschnittlich 99.2(1)° (gemessen) und 100.1° (berechnet) relativ symmetrisch umgeben. Beim Sauerstoffatom ist die Varianz der umgebenden Sn–O–Sn-Winkel mit 4.94° (gemessen) und 4.73° (berechnet) etwas größer. Die Durchschnittswerte sind mit 101.58(9)° (gemessen) und 102.86° (berechnet) jedoch sehr ähnlich zueinander. Der Würfel ist also an der Ecke, die das Siliciumatom enthält, weniger verzerrt, als an der Ecke, die das Sauerstoffatom enthält. Eine ausgeprägtere Asymmetrie lässt sich auch an den

Sn–O–Sn<sub>4</sub>-Winkeln feststellen, die mit Sn<sub>4</sub> das Zinnatom enthalten, welches nicht im Käfig gebunden ist. Diese Winkel reichen in der experimentellen Struktur von 109.75(9)° bis 120.2(1)° und in der berechneten Struktur von 106.98° bis 121.92°. Die Durchschnittswerte unterscheiden sich mit 116.2(1)° und 115.3° zwischen gemessener und berechneter Struktur nur wenig. In beiden Strukturen ist das nicht im Käfig enthaltene Zinnatom mitsamt der beiden Chloratome in Richtung des Sn<sub>2</sub>-Atoms geneigt, welches sich in der gleichen Richtung wie die Chloratome befindet. Die Sn–Cl-Bindungslängen sind in der experimentellen Struktur mit durchschnittlich 2.596(1) Å nur geringfügig größer als die in der berechneten Struktur mit 2.585 Å, auch der Cl–Sn–Cl-Winkel ist in der experimentellen Struktur größer als in der berechneten Struktur. Die Sn–Cl-Bindungslängen im anionischen Teil von **9** variieren in der gemessenen Struktur stärker als in der berechneten Struktur und sind im Durchschnitt 0.030 Å länger. Die berechnete Struktur wird für die Gasphase geometrieoptimiert, daher ist diese in diesem Fall symmetrischer als die Kristallstruktur, in der Packungseffekte eine Rolle spielen können. Abschließend werden ausgewählte Bindungslängen und Winkel von **9** mit den Strukturparametern des Heterocuban-Dimers **XII** verglichen. Auch in dieser Vergleichsverbindung liegt der Würfel nicht symmetrisch, sondern aufgrund der unterschiedlichen enthaltenen Elemente verzerrt vor. Die Durchschnittsbindungslängen der Si–N-Bindungen und die durchschnittlichen N–Si–N-Bindungswinkel unterscheiden sich in **9** und **XII** im Rahmen der Unsicherheiten nicht. Dies kann damit erklärt werden, dass die beiden Strukturen an dieser Ecke des Würfels identisch sind und sich nur an der gegenüberliegenden Ecke voneinander unterscheiden. Interessanterweise unterscheiden sich die Durchschnittswerte der O–Sn-Bindungslängen jedoch auch nur um 0.010(4) Å. Die kürzesten im Würfel enthaltenen N–Sn-Bindungslängen sind mit 2.248(3) Å (**9**) und 2.246(5) Å (**XII**) gleich lang, die längste N–Sn-Bindung ist in **XII** jedoch um 0.028(5) Å länger als die längste Bindung in **9**, die Bandbreite ist also in **XII** höher. Die Sn–O–Sn-Bindungswinkel unterscheiden sich zwischen **9** und **XII** im Durchschnitt nur nahezu insignifikant um 0.42°, daher scheint die Tatsache, dass es sich bei **XII** um ein Dimer handelt, sich insgesamt kaum auf die Bindungsverhältnisse im starren Heterocubankäfig auszuwirken. Auch in Verbindung **XII** befindet das Zinnatom Sn<sub>4</sub> nicht symmetrisch auf der Ecke des Würfels, es ist in die entgegengesetzte Richtung der verbrückenden Chloratome geneigt. Die durchschnittlichen Sn–Cl-Bindungslängen für die endständigen Chloratome sind in **XII** nur insignifikant länger als in **9**. Betrachtet man das Anion in **9**, so sind die Bindungen dort natürlich deutlich kürzer als die entsprechenden Sn–Cl-Bindungen in **XII**, da dort kein isoliertes Anion, sondern ein Dimer mit verbrückenden Chloratomen vorliegt. Abschließend lässt sich feststellen, dass die Strukturen **9** und **XII** nahezu gleiche Strukturparameter aufweisen, die Dimerisierung in **XII** also wie zu erwarten kaum einen Einfluss auf die starren Heterocubankäfige ausübt.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die durchgeführten Experimente erfolgen, sofern nicht anders beschrieben, unter Argonatmosphäre und unter Feuchtigkeitsausschluss. Die Arbeiten werden unter Inertgasbedingungen mithilfe der Schlenk-Technik, einer Glasvakuumapparatur mit Young-PTFE-Ventilen, Schlenkkolben (mit PTFE-Ventil) und einer Öldrehschieberpumpe (bis zu  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) durchgeführt. Alle verwendeten Glasgeräte, Stahlkanülen und Teflonschläuche werden im Trockenschrank bei 100 °C aufbewahrt und vor Gebrauch durch mehrfaches Evakuieren und Fluten mit Schutzgas sekuriert. Die Zugabe sowie Entnahme von Flüssigkeiten erfolgt im Schutzgasgegenstrom mit Hilfe von Spritzen, Einweg-, Stahlkanülen, Septen und Teflonschläuchen. Zur Abdichtung der Glasschliffe werden, wenn möglich, PTFE-O-Ringe verwendet. Für Heizbäder wird Silikonöl verwendet, für Kühlbäder < -10 °C wird technisches Ethanol, welches mit flüssigem Stickstoff temperiert wird, verwendet. Hydrolyseempfindliche Feststoffe werden in einer Inertgasbox (MBRAUN Glovebox System mit Gasreinigungsplattform MB 10-Compact, Argonatmosphäre, H<sub>2</sub>O- und O<sub>2</sub>-Level < 0,5 ppm) gelagert und gehandhabt. Alle Lösungsmittel werden unter Schutzgasatmosphäre über Molekularsieb (4 Å, Carl Roth) aufbewahrt.

### 4.2 Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

#### 4.2.1 Nach Literaturvorschrift synthetisierte Verbindungen

- 1,3,4,5-Tetramethyl-imidazol-2-yliden (**Me<sup>e</sup>Ime**)<sup>[119,133]</sup>
- 1,3-Diethyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden (**Me<sup>e</sup>IEt**)<sup>[119]</sup>, in Anlehnung an<sup>[133]</sup>
- 1,3-Di-*isopropyl*-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden (**Me<sup>e</sup>I<sup>r</sup>Pr**)<sup>[119]</sup>, in Anlehnung an<sup>[133]</sup>
- 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ<sup>2</sup>-diazasilastannetidid (**VS**)<sup>[67]</sup>
- 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ<sup>2</sup>-diazasilagermetidine (**VG**)<sup>[41]</sup>
- *N,N,N',N'*-Tetrakis(trimethylsilyl)-λ<sup>2</sup>-stannandiamin (**LS**)<sup>[44]</sup>
- *N,N',N''*-Tri-*tert*-butyl-1-methylsilantriamin (Tris(*tert*-butylamino)methylsilan)<sup>[132]</sup>

## 4.2.2 Chemikalien aus kommerziellen Quellen

Tabelle 4-1: Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel.

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
1-Hexanol	98 %	Acros Organics
1-Pentanol	z.S.	ZCL
Dichlordimethylsilan	≥98 % destilliert	Merck
Germanium(II)-chlorid Dioxan-Addukt	k.A.	Institutsbestand ACII
Kalium	98 %	Merck
<i>N,N'</i> -Diethylthioharnstoff	>97 %	TCI
<i>N,N'</i> -Diisopropylthioharnstoff	>99 %	TCI
<i>N,N'</i> -Dimethylthioharnstoff	>97 %	TCI
<i>n</i> -Butyllithium	2.5 M in <i>n</i> -Hexan	Acros Organics
<i>n</i> -Hexan	98 %	VWR Chemicals
<i>n</i> -Pentan	≥99 %	Fisher Scientific
<i>tert</i> -Butanol	99.5 %	Acros Organics
Tetramethylzinn	98 %	Acros Organics
THF	≥99.9 %	Merck
Toluol	≥99,5 %	Fisher Scientific
Toluol-d <sub>8</sub>	99,6 %	Sigma-Aldrich
Trichlormethylsilan	99 %	Sigma-Aldrich
Zinn(II)-chlorid	99 %, getrocknet <sup>[134]</sup>	Fisher Scientific
Zinn(IV)-chlorid	k.A.	Institutsbestand ACII

## 4.3 Analyseverfahren

### 4.3.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren werden an einem Bruker Avance III-300, Bruker DRX-500 oder Bruker Avance III-600 aufgenommen. Die Proben werden zur Messung in 5 mm ( $\varnothing_A$ ) Präzisions-NMR-Glasröhrchen mit Young-PTFE-Hahn eingefüllt und in deuterierten Lösungsmitteln gelöst. Die Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel dienen bei  $^1\text{H}$ -NMR Spektren als interner Standard (Toluol-d<sub>8</sub>:  $^1\text{H}$   $\delta$  = 2.09 ppm) <sup>[135]</sup>.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren werden gegen das Lösungsmittel als Standard gemessen (Toluol-d<sub>8</sub>:  $^{13}\text{C}$   $\delta$  = 20.4 ppm) <sup>[135]</sup>. Für  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren wird der Standard (Tetramethylzinn in Benzol-d<sub>6</sub>) in einer Glaskapillare abgeschmolzen und als externer Standard in das NMR-Probenröhrchen gegeben ( $^{119}\text{Sn}$   $\delta$  = 0.0 ppm). Die Signale werden nach folgendem Muster charakterisiert: Chemische Verschiebung in ppm (Multiplizität, Integral, Kopplungskonstante in Hertz,



Zuordnung). Die Multiplizitäten werden mit folgenden Abkürzungen angegeben: s: singulett, d: dublett, dd: dublett vom dublett, t: triplett, sept: septett, m: multipllett. Die Bearbeitung und Darstellung der NMR-Spektren wird mit dem Programm MestReNova<sup>[136]</sup> durchgeführt.

In Tabelle 4-2 sind die Messfrequenzen für die jeweiligen Kerne und das verwendete Spektrometer zusammengefasst.

**Tabelle 4-2:** Messfrequenz in Abhängigkeit von Kern und Spektrometer.

Kern	Messfrequenz Bruker Avance III-300	Messfrequenz Bruker Avance III-600	Messfrequenz Bruker DRX-500
<sup>1</sup> H	300.13	600.22	500.13
<sup>13</sup> C	75.48	150.94	125.77
<sup>119</sup> Sn	–	223.90	–

### 4.3.2 Infrarot-, Ferninfrarot und Raman-Spektroskopie

Die IR-Spektren werden bei Raumtemperatur mit einem Perkin Elmer FR-IR Spektrometer Spektrum Two gemessen, die FIR-Spektren mit einem Perkin Elmer FT-IR/FIR Spektrometer Frontier. Die ATR-Einheiten sind jeweils mit einem Diamantkristall ausgestattet, der Strahlteiler besteht jeweils aus KBr und LiTaO<sub>3</sub> dient in beiden Geräten als Detektor bei der Messung mit UATR Two (single reflection). Der Messbereich für IR-Spektren liegt im Wellenzahlbereich von 4000 cm<sup>-1</sup> bis 350 cm<sup>-1</sup> bei einer Auflösung von 8 cm<sup>-1</sup>. FIR Spektren werden im Bereich von 700 cm<sup>-1</sup> bis 30 cm<sup>-1</sup> mit einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> gemessen. IR und FIR Proben werden unmittelbar vor der Messung in mit Argon geflutete Schraubdeckelgläschen abgefüllt und anschließend direkt auf den Probenträger aufgebracht.

Die Raman-Spektren werden mit einem Bruker Multiram Spektrometer gemessen. Ein Nd:YAG Laser mit einer Anregungswellenlänge von 1064 nm und einer Laserleistung von maximal 500 mW regt die Proben an. Der Messbereich liegt zwischen 3600 cm<sup>-1</sup> bis 70 cm<sup>-1</sup> mit einer Auflösung von 8 cm<sup>-1</sup>. Alle Proben werden unter Argonatmosphäre in mit Vinyl-Kitt verschlossene Schmelzpunktglaskapillaren abgefüllt und in diesen vermessen.

Die Signale werden jeweils auf die stärkste IR/FIR-Bande bzw. Raman-Linie normiert und mit folgenden Abkürzungen angegeben: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittelstark, s = stark, vs = sehr stark, br = breit, sh = Schulter.

### 4.3.3 Elementaranalyse / CHNS-Analyse

Die Elementaranalysen werden mit einem CHNS-Analysengerät Vario MICRO CUBE der Firma Elementar durchgeführt. Die Proben werden in der Inertgasbox nach der Homogenisierung im Mörser in drei zuvor tarierte Zinntiegel eingewogen. Die Tiegel werden kaltverschweißt und in mit Argon befüllten Schraubdeckelgläschen (mit PTFE-Inlet) bis zur

Analyse gelagert. Die Analyse erfolgt nach dem Rückwiegen der Tiegel durch Verbrennung in einer Sauerstoffatmosphäre mit  $\text{WO}_3$  als Katalysator. Die entstehenden Verbrennungsgase werden gaschromatographisch aufgetrennt und anschließend über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor identifiziert. Basierend auf den Einwaagen und den Integralen der detektierten Signale lassen sich die Verhältnisse von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel in den Proben bestimmen.

### 4.3.4 Schmelzpunktbestimmung / DSC Messungen

Die Schmelzpunktanalysen werden mit einem Mettler Toledo MP90 Schmelzpunktbestimmungsgerät durchgeführt. Dabei wird der Schmelzpunkt entweder (bei nicht ausreichendem Durchlicht) über die Videofunktion selbst bestimmt, oder von dem Gerät ab einem Schwellenwert von 30 % Durchlicht ausgegeben. Die Heizrate beträgt  $3\text{ }^\circ\text{C}$  pro Minute in einem Temperaturintervall von  $60\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Proben werden in der Inertgasbox mit einem Mörser homogenisiert und anschließend in Schmelzpunktlaskapillaren eingefüllt, welche mit Vinyl-Kitt verschlossen werden. Die DSC-Messungen werden mit einer Thermoanalyseapparatur der Firma Mettler Toledo (DSC 1) durchgeführt. Zunächst werden die Proben für 5 min auf  $25\text{ }^\circ\text{C}$  temperiert, anschließend wird mit  $5\text{ }^\circ\text{C}$  pro Minute auf bis zu  $150\text{ }^\circ\text{C}$  geheizt, während der Wärmestrom aufgezeichnet wird. Die Proben für die DSC-Messungen werden ebenfalls in der Inertgasbox mit einem Mörser homogenisiert und anschließend in Glastiegel eingefüllt. Diese Tiegel werden dann an einer Schlenklinie im Vakuum unter Kühlung durch flüssigen Stickstoff abgeschmolzen.

### 4.3.5 Pulverdiffraktometrie

Die Proben werden in der Inertgasbox homogenisiert und in Markröhrchen mit einem Durchmesser von 0.3 mm abgefüllt. Sie werden zunächst mit Vinyl-Kitt verschlossen und nach dem Ausschleusen sofort mit Hilfe eines Feuerzeugs abgeschmolzen. Die Messungen erfolgen am Stoe & Cie GmbH STADI P Pulverdiffraktometer mit Ge(111)-Monochromator für die  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Das Gerät arbeitet im Transmissionsmodus mit Debye-Scherrer-Geometrie und verwendet einen positionsempfindlichen Szintillationszähler als Detektor. Die Daten werden mit dem Programm WinXPOW<sup>[137]</sup> verarbeitet.

### 4.3.6 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Einkristallröntgenstrukturanalysen werden mit einem Stoe & Cie GmbH STOE IPDS 2T, einem Bruker Kappa APEX II oder einem Oxford Xcalibur E Diffraktometer durchgeführt. Die Integration und Datenreduktion erfolgt mit den Programmen X-Area<sup>[138]</sup> (STOE IPDS 2T), SAINT<sup>[139]</sup> und SADABS<sup>[140]</sup> (Bruker Kappa APEX II) sowie CrysAlis PRO<sup>[141]</sup> (Oxford Xcalibur E). Geeignete Kristalle werden im kalten Stickstoffstrom unter dem Polarisationsmikroskop in perfluoriertem Öl ausgewählt und mithilfe eines

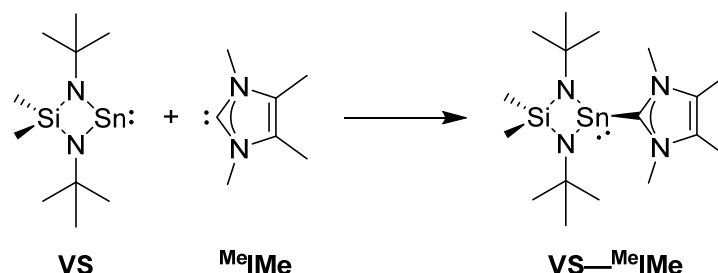
Glasfadens auf einem Goniometerkopf befestigt. Anschließend werden die Kristalle im kalten Stickstoffstrom der Kühlanlage des jeweiligen Gerätes zentriert und vermessen. Alle Datensätze werden mithilfe der semi-empirischen Multi-Scan-Methode MULABS<sup>[142]</sup> des Programms PLATON<sup>[143]</sup> absorptionskorrigiert. Die Strukturen werden mit dem Programmpaket ShelX<sup>[144]</sup> mit der graphischen Benutzeroberfläche ShelXle<sup>[145]</sup> gelöst und verfeinert. Dabei werden Direkte Methoden verwendet und die Verfeinerung durch Differenz-Fourier-Synthese unter Minimierung der Fehlerquadratsummen durchgeführt. Alle nicht-Wasserstoffatome werden lokalisiert und mit isotropen, sowie anschließend anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Atompositionen der Wasserstoffatome werden mit AFIX-Befehlen berechnet und mit idealisierten Bindungslängen und -winkeln verfeinert. Zur Erstellung von Strukturbildern wird das Programm Diamond<sup>[106]</sup> verwendet.

### 4.3.7 Quantenchemische Berechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen werden mit dem Programm Gaussian 16<sup>[146]</sup> auf dem HPC-Cluster des „Zentrums für Informations- und Medientechnologie“ der HHU Düsseldorf durchgeführt. Zur Erstellung der Eingabedateien sowie für die Auswertung der Ausgabedateien wird das Programm GaussView 5<sup>[147]</sup> verwendet. Bei Geometrieoptimierungen dient die Abwesenheit imaginärer Frequenzen zur Überprüfung des Minimumcharakters der Strukturen auf den jeweiligen Energiehyperflächen. Die Methode-Basissatz-Kombination M052X/def2TZVPP wird analog zu literaturbekannten Testrechnungen in einer theoretischen Studie zu Tetrylen—NHC-Addukten<sup>[95]</sup> gewählt und liefert bei moderatem Rechenaufwand gute Übereinstimmungen mit experimentell bestimmten Werten.

## 4.4 Synthesevorschriften

### 4.4.1 Synthese von 2-(1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-stannetidin-4-yliden)—1',3'-diethyl-4',5'-dimethyl-imidazol-2'-yliden (VS—<sup>Me</sup>IMe, **1**)<sup>[99]</sup>



In einem sekurierten 100 mL Schlenkcolben werden 5 mL THF vorgelegt und 2,96 g (9,3 mmol,  $M = 319,11 \text{ g/mol}$ ) 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4 $\lambda^2$ -stannetidin (**VS**) darin gelöst. Es wird mit einem Stickstoff/Ethanol-Kühlbad auf  $-15 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 1,14 g (9,2 mmol,  $M = 124,20 \text{ g/mol}$ ) 1,3,4,5-Tetramethyl-imidazol-2-yliden (<sup>Me</sup>IMe) in 35 mL THF zugegeben. Die braunrote Suspension wird weitere 15 min bei  $-15 \text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und dann auf RT auftauen lassen. Es wird 1 d bei RT gerührt und anschließend über eine Inertgasfritte (Por. 4) filtriert. Die erhaltene braune Lösung wird teilweise (jeweils 5 mL) in sekurierte Schlenkrohre überführt und eingengt. Erhaltene braune Kristalle werden mit wenig THF gelöst, das Lösungsmittel daraufhin vollständig *in vacuo* entfernt. Anschließend wird der Rückstand bei  $40\text{--}45 \text{ }^\circ\text{C}$  im statischen Vakuum im Blockofen thermisch behandelt. Es werden nahezu farblose Kristalle von **1** mit wenig anhaftendem Öl erhalten.

**Summenformel:**  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{SiSn}$

**Molare Masse:**  $443,30 \text{ g/mol}$

**Ausbeute:** 82 % (3.34 g, 7.5 mmol)

**Zersetzungstemperatur:**  $T_{\text{onset}}: 67 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{max}} 83 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**NMR-Spektroskopie:**

**$^1\text{H-NMR}$  (600.22 MHz, Tol- $d_8$ , ppm)  $\delta = 3.60$  (s, 6H, NHC-N(1,3)- $\text{CH}_3$ ),  $1.37$  (s, 18H, Si-N-C( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ),  $1.32$  (s, 6H, NHC-C(4,5)- $\text{CH}_3$ ),  $0.53$  (br, 6H, Si-( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ).**

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.94 MHz, Tol- $d_8$ , ppm)  $\delta = 124.2$  (s, NHC-C(4,5)),  $51.1$  (s, Si-N-C( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ),  $36.5$  (s, Si-N-C( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ),  $33.1$  (s, NHC-N(1,3)- $\text{CH}_3$ ),  $10.5$  (s, Si( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ),  $7.7$  (s, NHC-C(4,5)- $\text{CH}_3$ ).**

**$^{119}\text{Sn-NMR}$  (223.90 MHz, Tol- $d_8$ , ppm)  $\delta = 51.8$  (s).**

**Elementaranalyse:**

Berechnet: C 46.06 %, H 8.19 %, N 12.64 %; gefunden: C 44.63 %, H 7.00 %, N 11.81 %.

**Schwingungsspektroskopie:**

**IR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2951 (vs), 2938 (vs), 2894 (m), 2857 (m), 1650 (vw), 1570 (vw), 1455 (w), 1439 (w), 1428 (w), 1399 (w), 1376 (m), 1351 (m), 1247 (w), 1208 (s), 1093 (w), 1055 (m), 1022 (m), 842 (m), 815 (w), 778 (w), 748 (m), 727 (w), 469 (vw).

**FIR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 650 (vw), 534 (vw), 474 (w), 370 (vw), 274 (vw), 186 (vw), 152 (vw), 124 (vw), 104 (vw), 90 (vw).

**Raman-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): Fluoreszenz

**Kristallstrukturanalyse:**

**Tabelle 4-3:** Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **1**.

Verbindung	VS— <sup>Me</sup> IMe (1)	
Empirische Formel	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> SiSn	
Molare Masse	443.28 g/mol	
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten	a = 8.8189(9) Å	$\alpha$ = 83.040(8)°
	b = 9.2348(10) Å	$\beta$ = 76.583(8)°
	c = 14.9463(14) Å	$\gamma$ = 73.322(8)°
Volumen der Elementarzelle	1132.3(2) Å <sup>3</sup>	
Zahl der Formeleinheiten	2	
Berechnete Dichte	1.300 Mg/m <sup>3</sup>	
Messtemperatur	293(2) K	
Messgerät	Stoe IPDS II	
Strahlung und Wellenlänge	Mo K $\alpha$ ; 0.71073 Å	
Absorptionskoeffizient	1.19 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	460	
Kristallabmessungen	0.3 x 0.15 x 0.05 mm	
Messbereich $\theta$	2.306° bis 25.242°	
Indexgrenzen	-10 <= h <= 10 -11 <= k <= 11 -18 <= l <= 16	
Gemessene Reflexe	9392	
Unabhängige Reflexe	4312 [ $R_{\text{int}}$ = 0.149]	
Beobachtete Reflexe	3552	

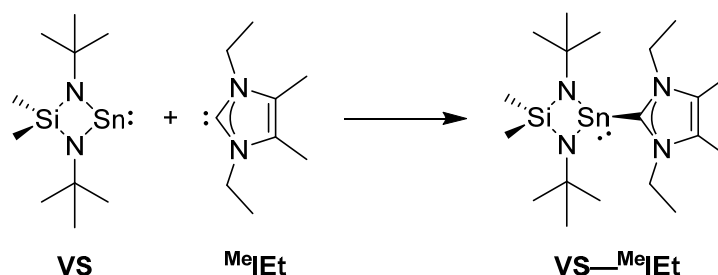
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Restraints / Parameter	4312 / 21 / 257
GooF	1.145
Endgültige R-Werte [ $ \Delta  > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.075$ , $wR_2 = 0.200$
Wichtungsschema	0.0769 / 4.0984
Restelektronendichte	1.14 und -1.73 e.Å <sup>-3</sup>
Vollständigkeit	100 %

[a]  $GooF = S = \{[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m-n)\}^{1/2}$ , m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

[b]  $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$

[c]  $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ ,  $w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P)$  ( $P = \max(0, F_o^2) + 2[F_c^2]$ )<sup>1/3</sup>

#### 4.4.2 Synthese von 2-(1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-stannetidin-4-yliden)—1',3'-diethyl-4',5'-dimethyl-imidazol-2'-yliden (VS—<sup>Me</sup>IEt, 2)<sup>[99]</sup>



In einem sekurierten 100 mL Schlenkcolben werden 10 mL THF vorgelegt und 3.13 g (9.8 mmol,  $M = 319.11$  g/mol) 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4 $\lambda^2$ -stannetidin (**VS**) darin gelöst. Es wird mit einem Stickstoff/Ethanol-Kühlbad auf -20 °C gekühlt und 1.49 g (10 mmol,  $M = 152.26$  g/mol) 1,3-Diethyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden (<sup>Me</sup>IEt) in 30 mL THF zugegeben. Die braunrote Suspension wird weitere 45 min bei -15 °C gerührt und dann auf RT auftauen lassen. Es wird 1 d bei RT gerührt. Die erhaltene braune Lösung wird auf ca. 5 mL eingengt, in ein sekuriertes Schlenkrohr überführt und daraufhin das Lösungsmittel vollständig *in vacuo* entfernt. Anschließend wird der Rückstand bei 40-45 °C im statischen Vakuum im Blockofen thermisch behandelt. Es werden nahezu farblose Kristalle von **2** mit wenig anhaftendem Öl erhalten.

**Summenformel:** C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>SiSn

**Molare Masse:** 471.35 g/mol

**Ausbeute:** 3.83 g

**Zersetzungstemperatur:** T<sub>onset</sub>: 112 °C, T<sub>max</sub> 116 °C.

**NMR-Spektroskopie:**

**<sup>1</sup>H-NMR (600.22 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, ppm)** δ = 4.27 (q, 3J(H,H) = 7.2 Hz, 4H, NHC-N(1,3)-CH<sub>2</sub>), 1.45 (s, 6H, NHC-C(4,5)-CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 18H, Si-N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.15 (t, 3J(H,H) = 7,2 Hz, 6H, NHC-N(1,3)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.53 (br, 6H, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (150.94 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, ppm)** δ = 123.8 (s, NHC-C(4,5)), 51.0 (s, Si-N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 40.8 (s, NHC-N(1,3)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 36.5 (s, Si-N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 17.4 (s, NHC-N(1,3)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 11.0 (br, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.8 (s, NHC-C(4,5)-CH<sub>3</sub>).

**<sup>119</sup>Sn-NMR (223.90 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, ppm)** δ = 60.1 (s).

**Elementaranalyse:**

Berechnet: C 48.42 %, H 8.55 %, N 11.89 %; gefunden: C 47.69 %, H 8.57 %, N 11.13 %.

**Schwingungsspektroskopie:**

**IR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 2965 (vs), 1667 (w), 1635 (vw), 1559 (vw), 1455 (w), 1394 (w), 1376 (m), 1359 (w), 1343 (m), 1314 (vw), 1248 (w), 1225 (m), 1211 (m), 1093 (vw), 1060 (w), 1033 (vw), 1019 (w), 844 (w), 789 (vw), 774 (vw), 746 (vw), 538 (w), 528 (w), 497 (w), 475 (w).

**FIR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 543 (vw), 474 (w), 372 (vw), 274 (vw), 186 (vw), 152 (vw), 124 (vw), 104 (vw).

**Raman-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): Fluoreszenz

**Kristallstrukturanalyse:**

**Tabelle 4-4:** Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **2**.

Verbindung	VS— <sup>Me</sup> IEt ( <b>2</b> )
Empirische Formel	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> SiSn
Molare Masse	471.35 g/mol
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterkonstanten	a = 14.2384(7) Å      α = 90° b = 12.5743(4) Å      β = 93.645(4)° c = 27.7497(14) Å     γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	4958.2(4) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten	8
Berechnete Dichte	1.262 Mg/m <sup>3</sup>
Messtemperatur	213(2) K
Messgerät	Stoe IPDS II
Strahlung und Wellenlänge	Mo Kα; 0.71073 Å
Absorptionskoeffizient	1.09 mm <sup>-1</sup>

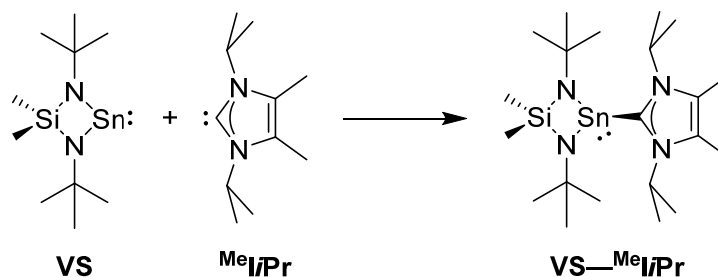
$T_{\min}; T_{\max}$	0.394; 0.491
Absorptionskorrekturmethode	Multi-Scan
F(000)	1968
Kristallabmessungen	0.69 x 0.40 x 0.25 mm
Messbereich $\theta$	1.471° bis 26.497°
Indexgrenzen	-17 <= h <= 17 -15 <= k <= 15 -34 <= l <= 34
Gemessene Reflexe	40065
Unabhängige Reflexe	5123 [ $R_{\text{int}} = 0.061$ ]
Beobachtete Reflexe	4716
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Restraints / Parameter	5123 / 0 / 238
GooF	1.232
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.025$ , $wR_2 = 0.051$
Wichtungsschema	0.0053 / 4.5728
Restelektronendichte	0.34 und -0.61 e.Å <sup>-3</sup>
Vollständigkeit	100 %

[a]  $\text{GooF} = S = \{[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m-n)\}^{1/2}$ , m= Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

[b]  $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$

[c]  $wR_2 = \{[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma w(F_o^2)^2\}^{1/2}$ ,  $w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P)$  ( $P = \max(0, F_o^2) + 2[F_c^2]$ )<sup>1/3</sup>

#### 4.4.3 Synthese von 2-(1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-stannetidin-4-yliden)—1',3'-di-isopropyl-4',5'-dimethyl-imidazol-2'-yliden (VS—<sup>Me</sup>I/Pr, 3)



In einem sekurierten 100 mL Schlenkkolben werden 10 mL THF vorgelegt und 1.09 g (3.4 mmol, M = 319,11 g/mol) 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4λ<sup>2</sup>-stannetidin (**VS**) darin gelöst. Es wird mit einem Stickstoff/Ethanol-Kühlbad auf -40 °C gekühlt und 0.62 g (3.4 mmol, M = 180.30 g/mol) 1,3-Di-*isopropyl*-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden (<sup>Me</sup>I/Pr) in 40 mL THF zugegeben. Die orange-gelbe Suspension wird weitere 30 min bei -35 °C gerührt und dann auf RT auftauen lassen. Es wird 2.5 h bei RT gerührt. Die



erhaltene braune Lösung wird auf ca. 5 mL eingeeengt, in ein sekuriertes Schlenkrohr überführt und daraufhin das Lösungsmittel vollständig *in vacuo* entfernt. Anschließend wird der Rückstand bei 60 °C im statischen Vakuum im Blockofen thermisch behandelt. Es werden nahezu farblose Kristalle von **3** mit wenig anhaftendem Öl erhalten.

**Summenformel:** C<sub>21</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>SiSn                      **Molare Masse:** 443.30 g/mol

**Ausbeute:** 94 % (1.60 g, 3.2 mmol)

**Zersetzungstemperatur:** T<sub>onset</sub>: 128 °C , T<sub>max</sub> 136 °C.

**NMR-Spektroskopie:**

**<sup>1</sup>H-NMR (600.22 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, ppm)** δ = 5.93 (br, 2H, NHC-N(1,3)-CH), 1.62 (s, 6H, NHC-C(4,5)-CH<sub>3</sub>), 1.42 (s, 18H, Si-N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.29 (d, 3J(H,H) = 7,1 Hz, 12H, NHC-N(1,3)-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.54 (s, 6H, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (150.94 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, ppm)** δ = 124.4 (s, NHC-C(4,5)), 51.3 (s, Si-N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 50.2 (s, NHC-N(1,3)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 37.0 (s, Si-N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 22.9 (s, NHC-N(1,3)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 11.4 (br, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 10.2 (s, NHC-C(4,5)-CH<sub>3</sub>).

**<sup>119</sup>Sn-NMR (223.90 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, ppm)** δ = 85.9 (s).

**Elementaranalyse:**

Berechnet: C 50.51 %, H 8.88 %, N 11.22 %; gefunden: C 49.69 %, H 8.61 %, N 10.97 %.

**Schwingungsspektroskopie:**

**IR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 2962 (vs), 2947 (vs), 2899 (m), 2869 (s), 1659 (w), 1551 (vw), 1456 (m), 1376 (m), 1360 (m), 1347 (m), 1311 (m), 1248 (m), 1242 (m), 1221 (m), 1208 (m), 1107 (w), 1058 (w), 1020 (w), 843 (m), 747 (m), 537 (w), 528 (w), 478 (w).

**FIR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 650 (vw), 640 (vw), 536 (vw), 476 (w), 372 (vw), 276 (w), 150 (vw), 110(vw), 102 (vw), 88(vw).

**Raman-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 2966 (vs), 2943 (vs), 2924 (vs), 2893 (vs), 1639 (m), 1450 (s), 1399 (m), 1281 (m), 1207 (m), 1094 (w), 887 (m), 801 (w), 644 (w), 528 (s), 351 (m), 278 (m), 255 (m), 218 (w).

**Kristallstrukturanalyse:**

**Tabelle 4-5:** Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **3**.

Verbindung	VS— <sup>Me</sup> I/Pr ( <b>3</b> )
Empirische Formel	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> SiSn
Molare Masse	499.38 g/mol
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c

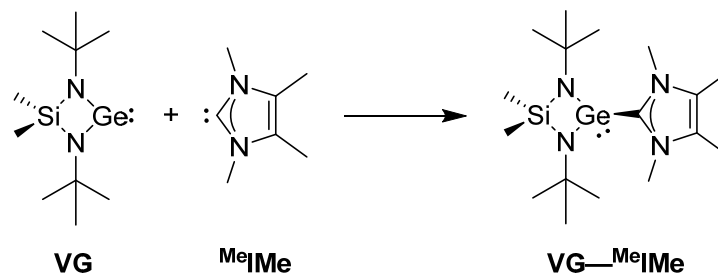
Gitterkonstanten	$a = 14.7192(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.6984(2) \text{ \AA}$	$\beta = 97.273(2)^\circ$
	$c = 14.2009(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$2632.94(9) \text{ \AA}^3$	
Zahl der Formeleinheiten	4	
Berechnete Dichte	$1.260 \text{ Mg/m}^3$	
Messtemperatur	293(2) K	
Messgerät	Oxford Xcalibur E	
Strahlung und Wellenlänge	Mo $K\alpha$ ; $0.71073 \text{ \AA}$	
Absorptionskoeffizient	$1.03 \text{ mm}^{-1}$	
$T_{\min}$ ; $T_{\max}$	0.591; 0.660	
Absorptionskorrekturmethode	Multi-Scan	
F(000)	1048	
Kristallabmessungen	$0.70 \times 0.61 \times 0.50 \text{ mm}$	
Messbereich $\theta$	$3.367^\circ$ bis $30.000^\circ$	
Indexgrenzen	$-20 \leq h \leq 20$	
	$-17 \leq k \leq 17$	
	$-19 \leq l \leq 19$	
Gemessene Reflexe	44406	
Unabhängige Reflexe	7647 [ $R_{\text{int}} = 0.037$ ]	
Beobachtete Reflexe	6610	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe / Restraints / Parameter	7647 / 12 / 297	
GooF	1.034	
Endgültige R-Werte [ $ \Delta  > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.024$ , $wR_2 = 0.054$	
Wichtungsschema	0.0192 / 1.3183	
Restelektronendichte	0.41 und $-0.43 \text{ e.\AA}^{-3}$	
Vollständigkeit	99.7 %	

[a]  $\text{GooF} = S = \{[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m-n)\}^{1/2}$ , m= Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

[b]  $R_1 = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|$

[c]  $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$ ,  $w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (a*P)^2 + b*P)$  ( $P = \max(0, F_o^2) + 2[F_c^2]$ )<sup>1/3</sup>

#### 4.4.4 Synthese von 2-(1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-germetidin-4-yliden)—1',3',4',5'-tetramethyl-imidazol-2'-yliden (VG—<sup>Me</sup>IME, 4)



In einem sekurierten 100 mL Schlenkkolben werden 5 mL THF vorgelegt und 0.55 g (2.0 mmol,  $M = 273.03 \text{ g/mol}$ ) 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4 $\lambda^2$ -germetidin (**VG**) darin gelöst. Es wird mit einem Stickstoff/Ethanol-Kühlbad auf  $-35 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 0.25 g (2.0 mmol,  $M = 124,20 \text{ g/mol}$ ) 1,3,4,5-Tetramethyl-imidazol-2-yliden (<sup>Me</sup>IME) in 35 mL THF zugegeben. Die gelborange Suspension wird weitere 35 min bei  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und dann auf RT auftauen lassen. Es wird 2 h bei RT gerührt. Die erhaltene gelborange Lösung wird auf ca. 5 mL eingeeengt, in ein sekuriertes Schlenkrohr überführt und daraufhin das Lösungsmittel vollständig *in vacuo* entfernt. Anschließend wird der Rückstand bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  im statischen Vakuum im Blockofen thermisch behandelt. Es werden nahezu farblose hellgelbe Kristalle von **4** mit wenig anhaftendem Öl erhalten.

**Summenformel:**  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{GeN}_4\text{Si}$

**Molare Masse:**  $397.22 \text{ g/mol}$

**Ausbeute:** 85 % (0.67 g, 1.7 mmol)

**Zersetzungstemperatur:**  $T_{\text{onset}}$ :  $63 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $74 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{max}}$   $67 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $87 \text{ }^\circ\text{C}$ .

##### NMR-Spektroskopie:

**$^1\text{H-NMR}$  (600.22 MHz, Tol- $d_8$ , ppm)**  $\delta = 3.67$  (s, 3H, NHC-N(1,3)- $\text{CH}_3$ ), 1.40 (s, 3H, NHC-C(4,5)- $\text{CH}_3$ ), 1.26 (s, 18H, Si-N-C( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ), 0.41 (s, 6H, Si-( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.94 MHz, Tol- $d_8$ , ppm)**  $\delta = 123.8$  (s, NHC-C(4,5)), 51.5 (s, Si-N-C( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ), 35.1 (s, Si-N-C( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ), 32.0 (s, NHC-N(1,3)- $\text{CH}_3$ ), 8.1 (s, Si( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ), 7.6 (s, NHC-C(4,5)- $\text{CH}_3$ ).

##### Elementaranalyse:

Berechnet: C 51.40 %, H 9.14 %, N 14.11 %; gefunden C 48.89 %, H 9.87 %, N 11.75 %.

##### Schwingungsspektroskopie:

**IR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2955 (vs), 2901 (m), 2865 (m), 1574 (vw), 1459 (w), 1377 (m), 1360 (m), 1315 (vw), 1251 (m), 1216 (vs), 1105 (vw), 1063 (s), 1029 (w), 1022 (w), 832 (s), 825 (s), 798 (s), 758 (s), 732 (m), 484 (vw).

**FIR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 674 (vw), 556 (w), 510 (w), 484 (w), 426 (vw), 382(w), 362 (w), 306 (w), 274 (w), 200 (w), 148 (vw), 134(vw), 118(vw), 98 (vw).

**Raman-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): Fluoreszenz

**Kristallstrukturanalyse:**
**Tabelle 4-6:** Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **4**.

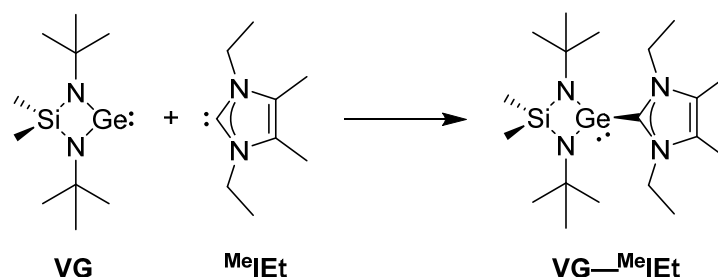
Verbindung	VG—MeIMe (4)	
Empirische Formel	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{GeN}_4\text{Si}$	
Molare Masse	397.18 g/mol	
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten	$a = 13.2290(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.1661(4) \text{ \AA}$	$\beta = 104.761(5)^\circ$
	$c = 19.4325(11) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$2278.6(2) \text{ \AA}^3$	
Zahl der Formeleinheiten	4	
Berechnete Dichte	$1.158 \text{ Mg/m}^3$	
Messtemperatur	223(2) K	
Messgerät	Stoe IPDS II	
Strahlung und Wellenlänge	Mo $K\alpha$ ; $0.71073 \text{ \AA}$	
Absorptionskoeffizient	$1.40 \text{ mm}^{-1}$	
$T_{\min}$ ; $T_{\max}$	0.529; 0.885	
Absorptionskorrekturmethode	Multi-Scan	
$F(000)$	848	
Kristallabmessungen	0.33 x 0.28 x 0.04 mm	
Messbereich $\theta$	2.168° bis 25.750°	
Indexgrenzen	-16 <= h <= 16	
	-11 <= k <= 11	
	-23 <= l <= 22	
Gemessene Reflexe	19021	
Unabhängige Reflexe	4357 [ $R_{\text{int}} = 0.186$ ]	
Beobachtete Reflexe	2773	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe / Restraints / Parameter	4357 / 0 / 220	
GooF	1.162	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.076$ , $wR_2 = 0.161$	
Wichtungsschema	0.0232 / 5.910	
Restelektronendichte	0.65 und $-0.46 \text{ e.\AA}^{-3}$	
Vollständigkeit	100 %	

[a]  $\text{GooF} = S = \{[w(F_o^2 - F_c^2)] / (m-n)\}^{1/2}$ , m= Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

[b]  $R_1 = \Sigma | |F_o| - |F_c| | / \Sigma |F_o|$

[c]  $wR_2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$ ,  $w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P)$  ( $P = \max(0, F_o^2) + 2[F_c^2]$ )<sup>1/3</sup>

#### 4.4.5 Synthese von 2-(1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-germetidin-4-yliden)—1',3'-diethyl-4',5'-dimethyl-imidazol-2'-yliden (VG—<sup>Me</sup>IEt, 5)



In einem sekurierten 100 mL Schlenkcolben werden 35 mL THF vorgelegt und 0.3 g (2.0 mmol, M = 152.26 g/mol) 1,3-Diethyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden (<sup>Me</sup>IEt) darin gelöst. Es wird mit einem Stickstoff/Ethanol-Kühlbad auf -20 °C gekühlt und 0.58 g (2.1 mmol, M = 273.03 g/mol) 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4λ<sup>2</sup>-germetidin (VG) in 5 mL THF zugegeben. Die gelbe Suspension wird weitere 20 min bei -20 °C gerührt und dann auf RT auftauen lassen. Es wird 2 h bei RT gerührt. Die erhaltene gelbe Lösung wird auf ca. 5 mL eingeeengt, in ein sekuriertes Schlenkrohr überführt und daraufhin das Lösungsmittel vollständig *in vacuo* entfernt. Anschließend wird der Rückstand bei 60 °C im statischen Vakuum im Blockofen thermisch behandelt. Es werden nahezu farblose hellgelbe Kristalle von 5 mit wenig anhaftendem Öl erhalten.

**Summenformel:** C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>GeN<sub>4</sub>Si

**Molare Masse:** 425.27 g/mol

**Ausbeute:** 80 % (0.87 g, 1.6 mmol)

**Zersetzungstemperatur:** T<sub>onset</sub>: 115 °C, T<sub>max</sub> 121 °C.

**NMR-Spektroskopie:**

**<sup>1</sup>H-NMR (600.22 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, ppm)** δ = 4.31 (q, br, 3J=7.2, 4H, NHC-N(1,3)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.46 (s, 6H, NHC-C(4,5)-CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 18H, Si-N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.19 (t, 3J=7.2, 6H, NHC-N-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.54 (s, 6H, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (150.94 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, ppm)** δ = 177.5 (br, NHC-N-C-N), 123.4 (s, NHC-C(4,5)), 50.8 (s, Si-N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 39.9 (s, NHC-N(1,3)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 35.0 (s, Si-N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 17.1 (s, NHC-N(1,3)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.6 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.6 (s, NHC-C(4,5)-CH<sub>3</sub>).

**Elementaranalyse:**

Berechnet: C 53.66 %, H 9.48 %, N 13.17 %; gefunden C 52.12 %, H 8.99 %, N 12.61 %.

**Schwingungsspektroskopie:**

**IR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2955 (vs), 2936 (vs), 2897 (m), 2862 (m), 1558 (vw), 1460 (m), 1453 (m), 1396 (m), 1376 (m), 1350 (s), 1249 (m), 1215 (s), 1105 (w), 1094 (w), 1061 (m), 1022 (w), 848 (m), 815 (m), 782 (m), 755(s), 722 (m), 549 (vw), 484 (vw).

**FIR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 656 (w), 568 (vw), 546 (w), 486 (w), 404 (vw), 360 (vw), 286 (w), 276 (w), 192 (w), 146 (vw), 112(vw), 100 (vw), 78 (vw).

**Raman-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2954 (vs), 2935 (vs), 2897 (vs), 1647 (m), 1450 (s), 1412 (s), 1254 (w), 1224 (w), 1205 (w), 1105 (w), 892 (w), 808 (w), 602 (w), 540 (s), 363 (w), 195 (w).

**Kristallstrukturanalyse:**

**Tabelle 4-7:** Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **5**.

Verbindung	VG— <sup>M</sup> IEt (5)
Empirische Formel	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> GeN <sub>4</sub> Si
Molare Masse	425.23 g/mol
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterkonstanten	a = 14.2299(11) Å      α = 90° b = 12.4205(6) Å      β = 92.586(6)° c = 27.623(2) Å      γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	4877.3(6) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten	8
Berechnete Dichte	1.158 Mg/m <sup>3</sup>
Messtemperatur	213(2) K
Messgerät	Stoe IPDS II
Strahlung und Wellenlänge	Mo Kα; 0.71073 Å
Absorptionskoeffizient	1.31 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1824
Kristallabmessungen	0.28 x 0.23 x 0.07 mm
Messbereich θ	2.177° bis 27.685°
Indexgrenzen	-18 ≤ h ≤ 18 -12 ≤ k ≤ 16 -35 ≤ l ≤ 35
Gemessene Reflexe	20254

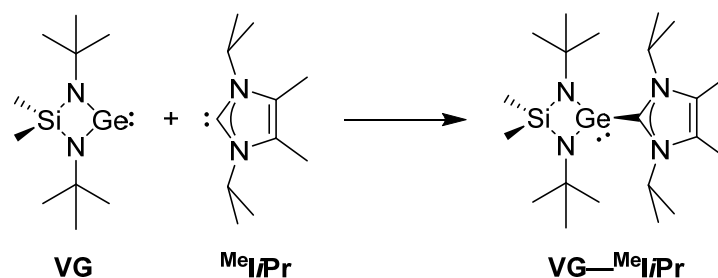
Unabhängige Reflexe	5610 [ $R_{\text{int}} = 0.093$ ]
Beobachtete Reflexe	3394
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Restraints / Parameter	5610 / 0 / 238
GooF	1.149
Endgültige R-Werte [ $ \Delta  > 2\sigma( \Delta )$ ]	$R_1 = 0.051$ , $wR_2 = 0.115$
Wichtungsschema	0.0318 / 8.6249
Restelektronendichte	0.34 und -0.36 e.Å <sup>-3</sup>
Vollständigkeit	98.1 %

[a]  $\text{GooF} = S = \{[\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (m-n)]^{1/2}$ , m= Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

[b]  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$

[c]  $wR_2 = \{[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ ,  $w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P)$  ( $P = \max(0, F_o^2) + 2[F_c^2]$ )<sup>1/3</sup>

#### 4.4.6 Synthese von 2-(1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-germetidin-4-yliden)—1',3'-di-*isopropyl*-4',5'-dimethyl-imidazol-2'-yliden (VG—<sup>MeI</sup>Pr, 6)



In einem sekurierten 100 mL Schlenkcolben werden 35 mL THF vorgelegt und 0.37 g (2.0 mmol,  $M = 180.30 \text{ g/mol}$ ) 1,3-Di-*isopropyl*-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden (<sup>MeI</sup>Pr) darin gelöst. Es wird mit einem Stickstoff/Ethanol-Kühlbad auf -15 °C gekühlt und 0.54 g (2.0 mmol,  $M = 273.03 \text{ g/mol}$ ) 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4λ<sup>2</sup>-germetidin (**VG**) in 5 mL THF zugegeben. Die gelbe Suspension wird weitere 45 min bei -15 °C gerührt und dann auf RT auftauen lassen. Es wird 1.5 h bei RT gerührt. Die erhaltene gelbe Lösung wird auf ca. 5 mL eingeeengt, in ein sekuriertes Schlenkrohr überführt und daraufhin das Lösungsmittel vollständig *in vacuo* entfernt. Anschließend wird der Rückstand bei 60 °C im statischen Vakuum im Blockofen thermisch behandelt. Es werden nahezu farblose Kristalle von **6** mit wenig anhaftendem gelbem Öl erhalten.

**Summenformel:** C<sub>21</sub>H<sub>44</sub>GeN<sub>4</sub>Si

**Molare Masse:** 453.33 g/mol

**Ausbeute:** 70 % (0.63 g, 1.4 mmol)

**Zersetzungstemperatur:**  $T_{\text{onset}}$ : 123 °C,  $T_{\text{max}}$  125 °C.

**NMR-Spektroskopie:**

**$^1\text{H-NMR}$  (600.22 MHz, Tol- $d_8$ , ppm)**  $\delta$  = 5.68 (br, 2H, NHC-N(1,3)-CH), 1.68 (s, 6H, NHC-C(4,5)-CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 18H, Si-N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.34 (d,  $3J(\text{H,H}) = 7,0$  Hz, 12H, NHC-N(1,3)-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.47 (s, 6H, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.94 MHz, Tol- $d_8$ , ppm)**  $\delta$  = 123.5 (s, NHC-C(4,5)), 51.1 (s, Si-N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 48.5 (s, NHC-N(1,3)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 35.1 (s, Si-N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 22.8 (s, NHC-N(1,3)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.6 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 9.0 (s, NHC-C(4,5)-CH<sub>3</sub>).

**Elementaranalyse:**

Berechnet: C 55.64 %, H 9.78 %, N 12.36 %; gefunden C 56.07 %, H 9.38 %, N 11.93 %.

**Schwingungsspektroskopie:**

**IR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 2961 (vs), 2935 (vs), 2899 (m), 2868 (m), 1631 (vw), 1551 (vw), 1464 (w), 1456 (w), 1376 (m), 1361 (m), 1348 (m), 1311 (w), 1247 (w), 1215 (s), 1107 (w), 1060 (m), 1021 (w), 847 (s), 814 (m), 793 (m), 771 (m), 753 (s), 542 (vw), 484 (vw).

**FIR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 542 (w), 486 (w), 380 (vw), 360 (vw), 284 (w), 276 (w), 182 (vw), 136(vw), 114 (w), 98 (vw), 74 (w).

**Raman-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 2943 (vs), 2893 (vs), 1640 (w), 1450 (s), 1396 (w), 1284 (w), 1229 (vw), 891 (w), 801 (vw), 540 (s), 384 (vw), 361 (vw), 275 (w), 185 (m).

**Kristallstrukturanalyse:**

**Tabelle 4-8:** Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **6**.

Verbindung	VG—MeIiPr ( <b>6</b> )	
Empirische Formel	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> GeN <sub>4</sub> Si	
Molare Masse	453.28 g/mol	
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	Cc	
Gitterkonstanten	$a = 9.3776(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.3487(6)$ Å	$\beta = 94.970(1)^\circ$
	$c = 18.0563(8)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$2589.1(2)$ Å <sup>3</sup>	
Zahl der Formeleinheiten	4	
Berechnete Dichte	1.163 Mg/m <sup>3</sup>	
Messtemperatur	140(2) K	
Messgerät	Bruker Kappa APEX II	
Strahlung und Wellenlänge	Mo K $\alpha$ ; 0.71073 Å	
Absorptionskoeffizient	1.24 mm <sup>-1</sup>	
T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	0.8756; 1.0000	



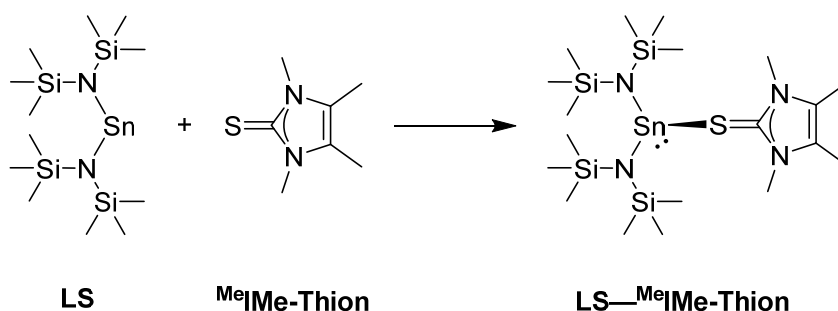
Absorptionskorrekturmethode	Multi-Scan
F(000)	976
Kristallabmessungen	0.13 x 0.12 x 0.08 mm
Messbereich $\theta$	2.264° bis 26.488°
Indexgrenzen	-11 $\leq h \leq$ 11 -14 $\leq k \leq$ 19 -21 $\leq l \leq$ 22
Gemessene Reflexe	11441
Unabhängige Reflexe	5236 [ $R_{\text{int}} = 0.038$ ]
Beobachtete Reflexe	4514
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Restraints / Parameter	5236 / 2 / 282
GooF	0.930
Endgültige R-Werte [ $ \Delta  > 2\sigma( \Delta )$ ]	$R_1 = 0.034$ , $wR_2 = 0.065$
Wichtungsschema	0.008 / 0.040
Restelektronendichte	0.34 und -0.21 e.Å <sup>-3</sup>
Vollständigkeit	96.9 %

[a]  $\text{GooF} = S = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m-n) \}^{1/2}$ , m= Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

[b]  $R_1 = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|$

[c]  $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$ ,  $w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (a^*P)^2 + b^*P)$  ( $P = \max(0, F_o^2) + 2[F_c^2]$ )<sup>1/3</sup>

#### 4.4.7 Synthese von (N,N,N',N'-Tetrakis(trimethylsilyl)- $\lambda^2$ -stannandiamin)—1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-thion



In einem sekurierten 100 mL Schlenkcolben werden 20 mL THF vorgelegt und 0.32 g (2.0 mmol, M = 156.25 g/mol) 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-thion (**MeIME-Thion**) darin gelöst. Es wird mit einem Stickstoff/Ethanol-Kühlbad auf -40 °C gekühlt und 0.92 g (2.1 mmol, M = 439.48 g/mol) N,N,N',N'-Tetrakis(trimethylsilyl)- $\lambda^2$ -stannandiamin (**LS**) in 40 mL THF zugegeben. Die gelbe Suspension wird weitere 30 min bei -15 °C gerührt und dann auf RT auftauen lassen. Es wird 30 min bei RT gerührt und die erhaltene gelbe Lösung

anschließend auf ca. die Hälfte des Volumens eingengt, in ein sekuriertes Schlenkrohr überführt und daraufhin das Lösungsmittel vollständig *in vacuo* entfernt. Anschließend wird der beige Feststoff bei 60 °C im statischen Vakuum im Blockofen thermisch behandelt. Es werden gelbe Kristalle (Plättchen und Stäbchen) von **7** mit wenig anhaftendem gelbem Öl erhalten.

**Summenformel:** C<sub>19</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>SSi<sub>4</sub>Sn                      **Molare Masse:** 595.73 g/mol

**Ausbeute:** 60 % (0.69 g, 1.2 mmol)

**Zersetzungstemperatur:** T<sub>onset</sub>: 103 °C und 132 °C, T<sub>max</sub> 108 °C und 144 °C.

**NMR-Spektroskopie:**

**<sup>1</sup>H-NMR (600.22 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, ppm)** δ = 3.46 (s, 6H, NHC-N(1,3)-CH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 6H, NHC-C(4,5)-CH<sub>3</sub>), 0.38 (s, 36H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (150.94 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, ppm)** δ = 180.2 (s, NHC-C(2)), 125.5 (s, NHC-C(4,5)), 33.7 (s, NHC-N(1,3)-CH<sub>3</sub>), 7.7 (s, NHC-C(4,5)-CH<sub>3</sub>), 6.7 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>119</sup>Sn-NMR (223.90 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm)** δ = 59.7 (s).

**Elementaranalyse:**

Berechnet: C 55.64 %, H 9.78 %, N 12.36 %; gefunden C 56.07 %, H 9.38 %, N 11.93 %.

**Schwingungsspektroskopie:**

**IR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 3380 (vw), 2953 (vs), 2898 (s), 1656 (w), 1465 (m), 1429 (s), 1382 (vs), 1249 (vs), 1180 (s), 1102 (m), 977 (vw), 931 (s), 907 (s), 835 (vs), 757 (m), 672 (w), 617 (vw), 561 (vw), 475 (w).

**FIR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 672 (w), 560 (vw), 474 (w), 358 (vw), 308 (vw), 244 (vw), 194 (vw), 144 (vw), 122 (vw), 98 (vw), 72 (vw).

**Raman-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 2981 (s), 2943 (vs), 2893 (vs), 1659 (m), 1477 (s), 1446 (m), 1389 (vs), 1253 (vw), 1184 (vw), 1107 (w), 675 (m), 617 (m), 563 (vw), 474 (w), 363 (vw), 297 (vw), 197 (vw).

**Kristallstrukturanalyse:**

**Tabelle 4-9:** Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **7**.

Verbindung	LS— <sup>Me</sup> IME-Thion ( <b>7</b> )
Empirische Formel	C <sub>19</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> SSi <sub>4</sub> Sn
Molare Masse	595.72 g/mol
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Gitterkonstanten	a = 19.0511(4) Å                      α = 90°

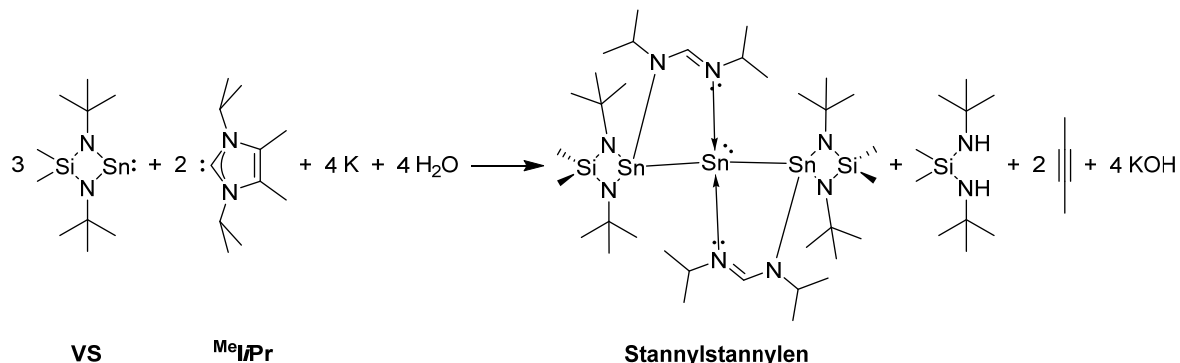
	$b = 12.3551(6) \text{ \AA}$	$\beta = 90.653(3)^\circ$
	$c = 13.0742(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	3077.2(2) $\text{\AA}^3$	
Zahl der Formeleinheiten	4	
Berechnete Dichte	1.286 $\text{Mg/m}^3$	
Messtemperatur	173(2) K	
Messgerät	Stoe IPDS II	
Strahlung und Wellenlänge	Mo $K\alpha$ ; 0.71073 $\text{\AA}$	
Absorptionskoeffizient	1.067 $\text{mm}^{-1}$	
$T_{\min}$ ; $T_{\max}$	0.726; 0.964	
Absorptionskorrekturmethode	Multi-Scan	
F(000)	1248	
Kristallabmessungen	0.35 x 0.28 x 0.035 mm	
Messbereich $\theta$	1.965° bis 29.361°	
Indexgrenzen	-26 <= h <= 26 -16 <= k <= 16 -17 <= l <= 16	
Gemessene Reflexe	46501	
Unabhängige Reflexe	8311 [ $R_{\text{int}} = 0.100$ ]	
Beobachtete Reflexe	6714	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe / Restraints / Parameter	8311 / 0 / 278	
GooF	1.221	
Endgültige R-Werte [ $ \Delta  > 2\sigma( \Delta )$ ]	$R_1 = 0.039$ , $wR_2 = 0.078$	
Wichtungsschema	0.0119 / 2.4166	
Restelektronendichte	0.72 und -0.35 $\text{e.\AA}^{-3}$	
Vollständigkeit	98.4 %	

[a]  $\text{GooF} = S = \{[\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (m-n)]^{1/2}$ , m= Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

[b]  $R_1 = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|$

[c]  $wR_2 = \{[\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum(w(F_o^2)^2)]^{1/2}$ ,  $w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (a*P)^2 + b*P)$  ( $P = \max(0, F_o^2) + 2[F_c^2]$ )<sup>1/3</sup>

#### 4.4.9 Synthese von Bis-*N,N'*-di-*isopropyl*-formimidamidat-bis(1,3-di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3-diaza-2-sila-4-stannyl)-stannylen (Stannylstannylen, **8**)



Ein einzelner Kristall aus dem Ansatz von **VS**— $\text{MeIPr}$  (**3**) wird mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse als **8** identifiziert.

**Summenformel:**  $\text{C}_{34}\text{H}_{78}\text{N}_8\text{Si}_2\text{Sn}_3$

**Molare Masse:** 1011.35 g/mol

#### Kristallstrukturanalyse:

**Tabelle 4-10:** Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **8**.

Verbindung	Stannylstannylen ( <b>8</b> )
Empirische Formel	$\text{C}_{34}\text{H}_{78}\text{N}_8\text{Si}_2\text{Sn}_3$
Molare Masse	1011.35 g/mol
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2/c$
Gitterkonstanten	$a = 10.6317(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.5562(3) \text{ \AA}$ $\beta = 100.578(4)^\circ$ $c = 24.1224(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$2409.2(2) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte	$1.394 \text{ Mg/m}^3$
Messtemperatur	$223(2) \text{ K}$
Messgerät	Stoe IPDS II
Strahlung und Wellenlänge	Mo $K\alpha$ ; $0.71073 \text{ \AA}$
Absorptionskoeffizient	$1.62 \text{ mm}^{-1}$
$T_{\min}$ ; $T_{\max}$	0.437; 0.582
Absorptionskorrekturmethode	Multi-Scan
F(000)	1032
Kristallabmessungen	$0.54 \times 0.48 \times 0.32 \text{ mm}$
Messbereich $\theta$	$1.718^\circ$ bis $29.245^\circ$
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 14$

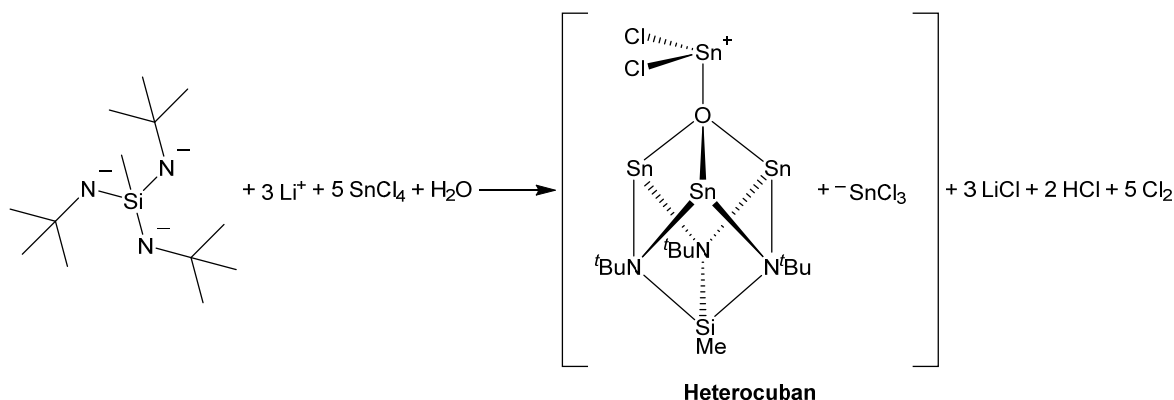
	-13 <= k <= 13
	-33 <= l <= 33
Gemessene Reflexe	42630
Unabhängige Reflexe	6496 [R <sub>int</sub> = 0.075]
Beobachtete Reflexe	5886
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Restraints / Parameter	6496 / 0 / 256
GooF	1.140
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.024, wR <sub>2</sub> = 0.055
Wichtungsschema	0.020 / 0.755
Restelektronendichte	0.06 und -0.32 e.Å <sup>-3</sup>
Vollständigkeit	99.1 %

[a] GooF = S = {[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>] / (m-n)}<sup>1/2</sup>, m= Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

[b] R<sub>1</sub> = Σ || F<sub>o</sub> | - | F<sub>c</sub> | | / Σ | F<sub>o</sub> |

[c] 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 = max(0, F<sub>o</sub><sup>2</sup>)+2[F<sub>c</sub><sup>2</sup>])<sup>1/3</sup>

#### 4.4.10 Synthese von Dichloro(3,5,7-tri-*tert*-butyl-4-methyl-1λ<sup>4</sup>-oxa-3λ<sup>4</sup>,5λ<sup>4</sup>,7λ<sup>4</sup>-triazasila-2λ<sup>3</sup>,6λ<sup>3</sup>,8λ<sup>3</sup>-tristannacuban-1-yl)zinn(II)-trichloridostannat(II) (Heterocuban, 9)



In einem sekurierten 100 mL Schlenkcolben werden 40 mL Toluol vorgelegt und 1.36 g (5.2 mmol, M = 259.51 g/mol) *N,N',N''*-Tri-*tert*-butyl-1-methylsilanetriamin darin gelöst. Es werden 6 mL *n*-Butyllithium (c = 2.5 mol/L) hinzugegeben. Anschließend wird 3 h zum Rückfluss erhitzt und eine gelbliche Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wird vollständig *in vacuo* entfernt und ein gelber Feststoff erhalten. Der Kolben wird mit einem Stickstoff/Ethanol-Kühlbad auf -50 °C gekühlt und der Feststoff in 7 mL Toluol gelöst. Es wird 1 d bei RT gerührt. Ein weißer Feststoff ist ausgefallen, die überstehende Lösung wird bei -35°C mit einer Spritze abgenommen und anschließend bis zur Trockne eingengt. Der

erhaltene Feststoff wird am nächsten Tag in 30 mL Toluol gelöst. Bei -65 °C werden 1.36 g Zinn(IV)chlorid (5.2 mmol, M = 260.53 g/mol) zugetropft, wobei sich die Lösung schlagartig schon mit dem ersten Tropfen bläulich verfärbt und grauer Feststoff ausfällt. 5 min nach der Zugabe erscheint die Lösung grünlich. Die Suspension wird weitere 1 h in der Kälte gerührt bis sie gelblich bis grünlich erscheint und dann auf RT auftauen lassen. Nach weiteren 2.5 h ist die Lösung größtenteils gelblich. Es wird 1 d bei RT gerührt und anschließend über eine Inertgasfritte (Por. 4) filtriert. Die erhaltene gelbe Lösung wird auf ca. 5 mL eingeeengt, in ein sekuriertes Schlenkrohr überführt und daraufhin das Lösungsmittel vollständig *in vacuo* entfernt. Anschließend wird der gelbe Rückstand bei 60 °C im statischen Vakuum im Blockofen thermisch behandelt. Es werden wenige farblose Kristalle von **9** erhalten. NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse lassen sich nicht dem isolierten Produkt zuordnen, sondern deuten auf eine Mischung aus Zersetzungsprodukten hin.

**Summenformel:** C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>5</sub>N<sub>3</sub>OSiSn<sub>5</sub>

**Molare Masse:** 1043.29 g/mol

**Schwingungsspektroskopie:**

**IR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 3390 (vw), 3210 (w), 2963 (vs), 2871 (s), 2701 (vw), 2593 (vw), 2500 (vw), 2051 (br), 1611 (vw), 1515 (vw), 1464 (m), 1376 (s), 1362 (s), 1257 (m), 1217 (s), 1191 (s), 1095 (w), 1021 (m), 899 (w), 839 (m), 766 (m), 566 (w), 483 (w).

**FIR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 662 (vw), 634 (vw), 514 (vw), 482 (vw), 448 (w), 348 (w), 300 (w), 273 (vw), 248 (vw), 226 (vw), 172 (vw), 154 (vw), 132 (vw), 116 (vw), 104 (vw), 88 (vw).

**Raman-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 3213 (w), 2970 (vs), 2900 (vs), 2715 (vw), 1466 (m), 1227 (m), 1095 (vw), 1034 (w), 910 (m), 806 (vw), 636 (w), 528 (w), 301 (m), 243 (m).

**Kristallstrukturanalyse:**

**Tabelle 4-11:** Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **9**.

Verbindung	Heterocuban ( <b>9</b> )	
Empirische Formel	C <sub>13</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>5</sub> N <sub>3</sub> OSiSn <sub>5</sub>	
Molare Masse	1043.19	
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten	a = 10.4466(3) Å	$\alpha$ = 72.528(2)°
	b = 10.4716(4) Å	$\beta$ = 74.855(2)°
	c = 14.3115(5) Å	$\gamma$ = 85.218(2)°
Volumen der Elementarzelle	1441.46(9) Å <sup>3</sup>	
Zahl der Formeleinheiten	2	
Berechnete Dichte	2.403 Mg/m <sup>3</sup>	

Messtemperatur	203(2) K
Messgerät	Bruker Kappa APEX II
Strahlung und Wellenlänge	Mo K $\alpha$ ; 0.71073 Å
Absorptionskoeffizient	4.79 mm <sup>-1</sup>
T <sub>min</sub> ; T <sub>max</sub>	0.835; 1.000
Absorptionskorrekturmethode	Multi-Scan
F(000)	972
Kristallabmessungen	0.21 x 0.10 x 0.09 mm
Messbereich $\theta$	5.115° bis 28.499°
Indexgrenzen	-14 <= h <= 13 -14 <= k <= 14 -19 <= l <= 19
Gemessene Reflexe	24917
Unabhängige Reflexe	7252 [ $R_{\text{int}} = 0.036$ ]
Beobachtete Reflexe	5962
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Restraints / Parameter	7252 / 0 / 263
GooF	1.011
Endgültige R-Werte [ $ \Delta  > 2\sigma( \Delta )$ ]	$R_1 = 0.025$ , $wR_2 = 0.050$
Wichtungsschema	0.0100 / 2.0000
Restelektronendichte	0.89 und -0.68 e.Å <sup>-3</sup>
Vollständigkeit	99.3 %

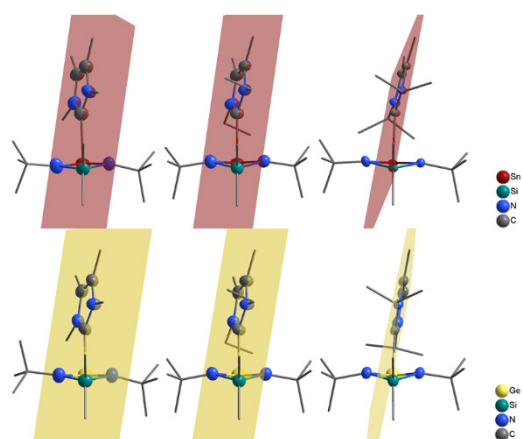
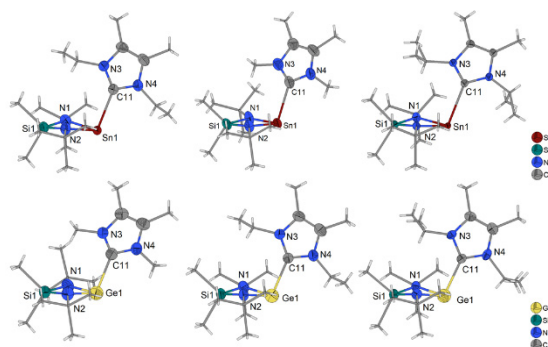
[a]  $\text{GooF} = S = \{[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m-n)\}^{1/2}$ , m= Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

[b]  $R_1 = \Sigma | |F_o| - |F_c| | / \Sigma |F_o|$

[c]  $wR_2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$ ,  $w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (a*P)^2 + b*P)$  ( $P = \max(0, F_o^2) + 2[F_c^2]^{1/3}$ )

## 5. Zusammenfassung

Bei den Versuchen zu der vorliegenden Dissertation konnten drei neue *N*-heterocyclische Stannylene—NHC-Addukte (**1** bis **3**) und drei neue *N*-heterocyclische Germylene—NHC-Addukte (**4** bis **6**) synthetisiert werden. Diese Addukte, die erstmalig aus jeweils einem Vierring-Tetrylen und Fünfring-NHC aufgebaut sind, sind umfassend charakterisiert worden, um die Bindungssituation zu untersuchen. Die aus den Kristallstrukturanalysen bestimmten Zinn–Kohlenstoff-Bindungslängen von 2.374(2) Å (**2**) bis 2.446(2) Å (**1,3**) und Germanium–Kohlenstoff-Bindungslängen von 2.191(3) Å (**5**) bis 2.223(6) Å (**4**) sind zu groß, um für typische kovalente Metall–Kohlenstoff-Einfachbindungen in Frage zu kommen. Die Bindungslängen, die sich daraus ergebenden empirischen Bindungswerten sowie die am jeweiligen Metallatom gewinkelte Konformation der Moleküle lassen den Schluss zu, dass es sich bei den jeweiligen neu geknüpften Sn–C- und Ge–C-Bindungen um Adduktbindungen handelt. Mit Hilfe der IR-, FIR- und Ramanspektroskopie werden zwei adduktspezifische Schwingungsmoden identifiziert. Unterstützende quantenchemische Rechnungen auf dem M052X/def2TZVPP-Niveau der Theorie bestätigen die oben genannten Erkenntnisse aus Kristallstrukturanalyse und Schwingungsspektroskopie und liefern zusätzlich Hinweise auf zwei weitere spezifische Schwingungsmoden dieser Verbindungsklasse. Weiterhin wird mit Hilfe von Studien zu den Molekülorbitalen und den berechneten Wechselwirkungsenergien untermauert, dass es sich bei den Verbindungen um Addukte handelt, bei denen das jeweilige NHC die Bindungselektronen zur Verfügung stellt und das einsame Elektronenpaar am Zinn- beziehungsweise Germaniumatom

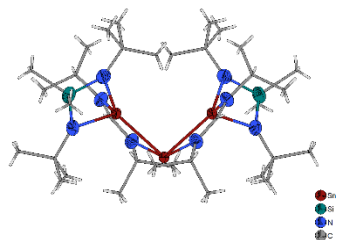


weiterhin stereochemisch aktiv ist. Im Vergleich innerhalb der beiden Substanzklassen von **1** bis **3** und **4** bis **6** fällt auf, dass sich die Moleküle sowohl in den Kristallstrukturen als auch in den berechneten Minimumstrukturen mit steigendem sterischem Anspruch der Reste an den Stickstoffatomen im NHC immer mehr einer Spiegelsymmetrie annähern. Ein weiterer interessanter Befund ist, dass es sich bei den jeweiligen Ethyl-Derivaten um die im Kristall am dichtest gepackten Verbindungen handelt und dass dort die Sn–C- beziehungsweise Ge–C-Bindung in der Reihe sowohl für



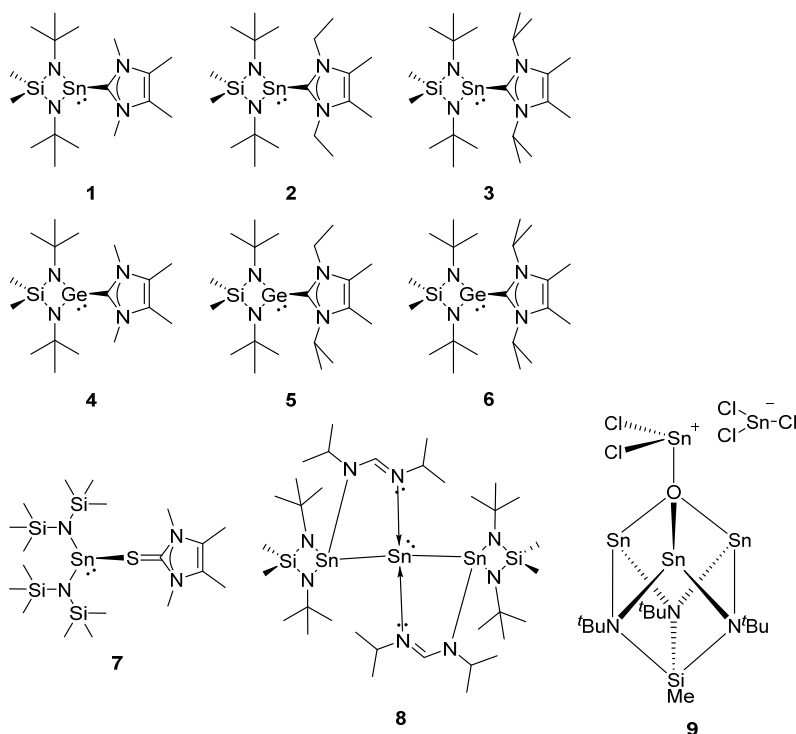
berechnete als auch experimentelle Strukturen am kürzesten ist. Dies kann der Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen zu den Auswirkungen sterischer Effekte sein.

Weiterhin ist in dieser Arbeit ein Stannylen—Thion-Addukt (**7**) synthetisiert worden, welches die einzige literaturbekannte Verbindung ist, in deren Kristallstruktur sowohl eine Zinn–Schwefel-Adduktbindung, als auch eine Schwefel–Kohlenstoff-Doppelbindung nachgewiesen werden. Auch diese Verbindung ist umfassend charakterisiert worden, um diese Bindungszuordnungen zu bestätigen.



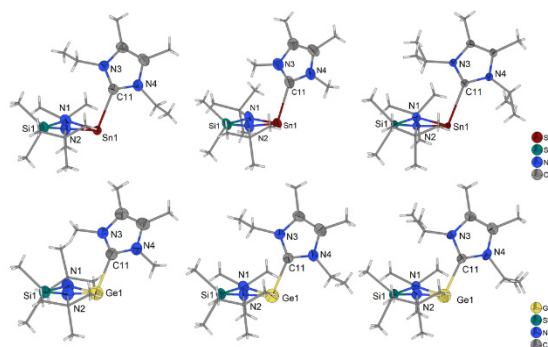
Außerdem ist die Synthese eines Bis(stannyl)stannylens (**8**) mit einer im Vergleich zu literaturbekannten Verbindungen ungewöhnlich kurzen Sn–Sn-Bindung sowie einem auffällig kleinen Sn–Sn–Sn-Winkel gelungen. Die Kristallstruktur dieser Verbindung ist vollständig aufgeklärt und die Oxidationsstufen +II und +IV der jeweiligen Zinnatome hierdurch bestätigt worden.

Zuletzt wird über die Synthese einer neuen Heterocubanverbindung (**9**) mit Stickstoff-, Sauerstoff-, Silicium- und Zinnatomen im Käfiggerüst berichtet. Die Festkörperstruktur ist auch hier vollständig aufgeklärt und mit der eines verwandten Dimers verglichen worden. Durch die schwingungsspektroskopische Analyse sowie unterstützende quantenchemische Rechnungen sind für diese Verbindung und die enthaltene Käfigstruktur spezifische Schwingungsmoden identifiziert worden, die eventuell auch in anderen Käfigverbindungen mit Elementen der 14. Gruppe auftreten.

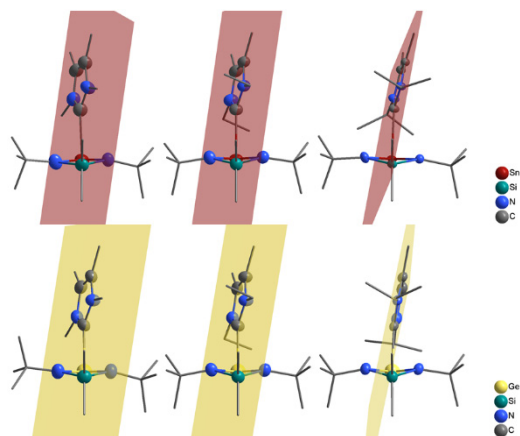


## 6. Summary

In this doctoral thesis, three new *N*-heterocyclic stannylene–NHC-adducts (**1** to **3**) and three new *N*-heterocyclic germylene–NHC-adducts (**4** to **6**) could be successfully synthesized. These adducts, that unlike other known adducts, include four-membered tetrylenes and five-membered



NHCs, were thoroughly characterized to investigate the bonding situation. The tin–carbon bond lengths of 2.374(2) Å (**2**) to 2.446(2) Å (**1,3**) and germanium–carbon bond lengths of 2.191(3) Å (**5**) to 2.223(6) Å (**4**), obtained via crystal structure analysis, are too big to be considered for typical metal–carbon covalent bonds. A contemplation of the bond lengths, their corresponding empirical bond valences and the angled conformation on each metal atom concludes in the assumption that the new Sn–C and Ge–C bonds have to be adduct bonds. Two specific bands for these adducts were identified via IR-, FIR- and Raman spectroscopy. Additional DFT calculations at the M052X/def2TZVPP-Level of Theory confirm the abovementioned findings of the crystal structure analysis and vibrational spectroscopy and reveal two more specific vibrational bands of this substance class. Furthermore, studies of the molecular orbitals and the interaction energies also prove that these compounds are adduct compounds wherein the Ge–C and Sn–C bonding electrons

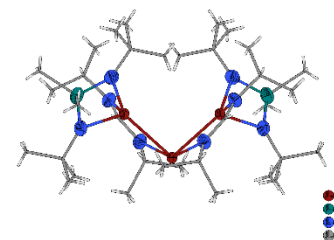


originate solely from the former carbene lone pair. By comparing the stannylene adducts and the germylene adducts themselves, an increase in symmetry (towards a mirror plane) can be observed with increased sterical hindrance of the substituents of the *N*-heterocyclic carbenes in both the crystal structures as well as in the calculated minimum structures. Interestingly, in both series of formed adducts, the metal carbon

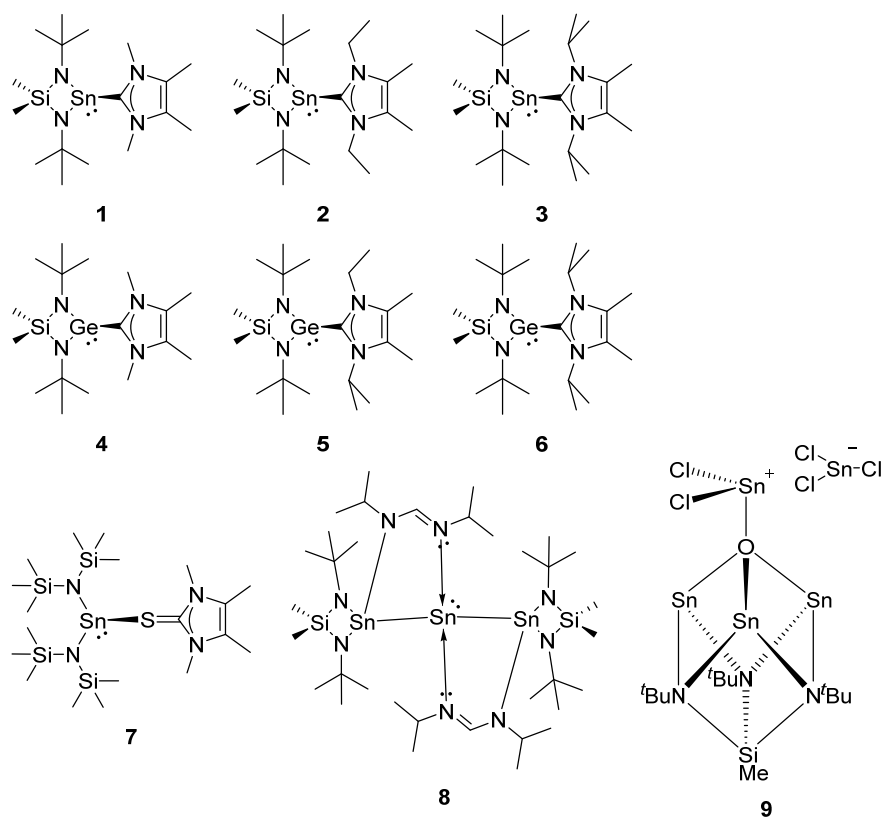
bonds of the ethyl derivatives are the shortest. This effect is still to be studied.

Furthermore, a stannylene-thione-adduct (**7**) was synthesized. It is the only compound known from the literature where the crystal structure includes a tin–sulfur adduct bond and a sulfur–carbon double bond. This compound was also thoroughly characterized to confirm these bond classifications.

Additionally, a bis(stannyl)stannylene (**8**) with (in comparison to known compounds) unusual short Sn–Sn bonds and a particular small Sn–Sn–Sn angle was successfully synthesized. The crystal structure of this compound was solved completely. Thereby, the oxidation numbers of +II and +IV for the corresponding tin atoms were confirmed.



Lastly, the synthesis of a new heterocubane compound (**9**) with nitrogen, oxygen, silicon and tin atoms in the cage structure was reported. The crystal structure was also solved completely to compare it to the structure of a similar dimeric compound containing the heterocubane. Vibrational spectroscopy as well as supporting DFT calculations reveal bands that are typical for this compound and its cage structure. These bands can possibly be also observed for other cage like compounds of elements of group 14.



## 7. Literaturverzeichnis

- [1] A. Geuther, *Ann. Chem. Pharm.* **1862**, 123, 121.
- [2] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, 32, 6.
- [3] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- [4] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5407.
- [5] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 841.
- [6] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530.
- [7] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1211; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1121.
- [8] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3166; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 3122.
- [9] A. J. Arduengo, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6641.
- [10] L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2705.
- [11] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6812.
- [12] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7094; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, 49, 6940.
- [13] K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 2416.
- [14] N. Ségaud, C. Johnson, A. Farre, M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 10600.
- [15] Q.-Y. Meng, N. Döben, A. Studer, *Angew. Chem.* **2020**, 132, 20129; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2020**, 59, 19956.
- [16] M. N. Hopkinson, A. Mavroskoufis, *Synlett* **2021**, 32, 95.
- [17] O. V. Khazipov, K. E. Shepelenko, D. V. Pasyukov, V. V. Chesnokov, S. B. Soliev, V. M. Chernyshev, V. P. Ananikov, *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 2515.
- [18] S. Roland, M. Sollogoub in *Supramolecular Catalysis* (Hrsg.: P. W. van Leeuwen, M. Raynal), Wiley, **2022**, S. 287–301.
- [19] B. Liu, M. A. Javed, J. Guo, W. Xu, S. L. Brown, A. Ugrinov, E. K. Hobbie, S. Kilina, A. Qin, W. Sun, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 14377.
- [20] R. Hamze, M. Idris, D. S. Muthiah Ravinson, M. C. Jung, R. Haiges, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, *Front. Chem.* **2020**, 8, 401.
- [21] J. Li, L. Wang, Z. Zhao, X. Li, X. Yu, P. Huo, Q. Jin, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang, *Angew. Chem.* **2020**, 132, 8287; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2020**, 59, 8210.

- [22] P. Lara, O. Rivada-Wheelaghan, S. Conejero, R. Poteau, K. Philippot, B. Chaudret, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12286; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, *50*, 12080.
- [23] A. Rühling, K. Schaepe, L. Rakers, B. Vonhören, P. Tegeder, B. J. Ravoo, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 5950; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2016**, *55*, 5856.
- [24] N. M. Scott, S. P. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 1815.
- [25] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326.
- [26] O. Hollóczki, D. Gerhard, K. Massone, L. Szarvas, B. Németh, T. Veszprémi, L. Nyulászi, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 3004.
- [27] I. Chiarotto, M. Feroci, A. Inesi, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 7840.
- [28] I. Chiarotto, L. Mattiello, F. Pandolfi, D. Rocco, M. Feroci, *Front. Chem.* **2018**, *6*, 355.
- [29] W. P. Neumann, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 311.
- [30] M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 39.
- [31] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479.
- [32] J. Baumgartner, C. Marschner, *Rev. Inorg. Chem.* **2014**, *34*, 119.
- [33] R. Dasgupta, S. Khan in *ISSN* (Hrsg.: P. J. Perez), Academic Press, Cambridge, MA, **2020**, S. 105–152.
- [34] L. Wang, Y. Li, Z. Li, M. Kira, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *457*, 214413.
- [35] E. O. Fischer, H. Grubert, *Z. Naturforsch. B* **1956**, *11b*, 423.
- [36] E. O. Fischer, H. Grubert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *286*, 237.
- [37] M. Schriewer, W. P. Neumann, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1089; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1981**, *20*, 1019.
- [38] R. Marx, W. P. Neumann, K. Hillner, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 625.
- [39] W. Wang, S. Inoue, S. Yao, M. Driess, *Organometallics* **2011**, *30*, 6490.
- [40] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *Dalton Trans.* **1976**, 2268.
- [41] M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*.
- [42] B. Watta, W. P. Neumann, J. Sauer, *Organometallics* **1985**, *4*, 1954.
- [43] P. J. Davidson, M. F. Lappert, *Chem. Commun.* **1973**, 317a.
- [44] D. H. Harris, M. F. Lappert, *Chem. Commun.* **1974**, 895.
- [45] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *Chem. Commun.* **1976**, 261.
- [46] L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, M. F. Lappert, C. L. Raston, A. H. White, *Chem. Commun.* **1988**, *0*, 336.
- [47] M. Kira, R. Yauchibara, R. Hirano, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7785.
- [48] M. Huang, M. M. Kireenko, E. K. Lermontova, A. V. Churakov, Y. F. Oprunenko, K. V. Zaitsev, D. Sorokin, K. Harms, J. Sundermeyer, G. S. Zaitseva et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 502.

- [49] C. Marschner, *Chemische Berichte* **2015**, 2015, 3805.
- [50] J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, C. J. Laglera-Gándara, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020, 784.
- [51] M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 354.
- [52] J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, *Dalton Trans.* **1976**, 2275.
- [53] J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, J. D. Donaldson, J. Silvet, *Dalton Trans.* **1976**, 0, 2286.
- [54] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *Dalton Trans.* **1977**, 2004.
- [55] M. F. Lappert, P. P. Power, *Dalton Trans.* **1985**, 0, 51.
- [56] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *Dalton Trans.* **1986**, 0, 1551.
- [57] Y. Peng, J.-D. Guo, B. D. Ellis, Z. Zhu, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16272.
- [58] A. Jana, D. Ghoshal, H. W. Roesky, I. Objartel, G. Schwab, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1288.
- [59] N. Sen, S. Khan, *Chem. - Asian J.* **2021**, 16, 705.
- [60] T. J. Hadlington, M. Driess, C. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 4176.
- [61] S. B. Kim, P. Sinsersuksakul, A. S. Hock, R. D. Pike, R. G. Gordon, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 3065.
- [62] M. Ghosh, S. Khan, *Dalton Trans.* **2021**, 50, 10674.
- [63] R. J. Somerville, J. Campos, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 2021, 3488.
- [64] W. P. Neumann, N. A. G. M. G. Burkhardt, E. Heymann, F. Kleiner, K. König, H. Niermann, J. Pedain, R. Schick, R. Sommer, H. Weller, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 225; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1963**, 2, 165.
- [65] P. Bleckmann, H. Maly, R. Minkwitz, W. P. Neumann, B. Watta, G. Olbrich, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 4655.
- [66] M. F. Lappert, *Main Group Met. Chem.* **1994**, 17.
- [67] M. Veith, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 287; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1975**, 14, 263.
- [68] M. Veith, *Z. Naturforsch. B* **1978**, 33b, 1.
- [69] M. Veith, *Z. Naturforsch. B* **1978**, 33, 7.
- [70] M. Veith, M. Grosser, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 513, 89.
- [71] M. Veith, G. Schlemmer, M.-L. Sommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 497, 157.
- [72] M. Veith, V. Huch, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 263.
- [73] A. Tzschach, M. Scheer, K. Jurkschat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 515, 147.
- [74] A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *Chem. Commun.* **1995**, 17, 1157.

- [75] J.-L. Fauré, H. Gornitzka, R. Réau, D. Stalke, G. Bertrand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 2295.
- [76] J. B. Stückrath, T. Gasevic, M. Bursch, S. Grimme, *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 3903.
- [77] W. P. Neumann, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 679.
- [78] W. P. Neumann, M. Schriewer, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 3273.
- [79] J. Barrau, D. L. Bean, K. M. Welsh, R. West, J. Michl, *Organometallics* **1989**, 8, 2606.
- [80] S. Konieczny, S. Jacobs, J. K. Braddock Wilking, P. P. Gaspar, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 341, C17-C22.
- [81] L. Lange, B. Meyer, W.-W. Du Mont, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 329, C17-C20.
- [82] M. Veith, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 1.
- [83] M. F. Lappert, S. J. Miles, J. L. Atwood, M. J. Zaworotko, A. J. Carty, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 212, C4-C6.
- [84] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1541.
- [85] N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 245.
- [86] P. A. Rupar, M. C. Jennings, P. J. Ragoon, K. M. Baines, *Organometallics* **2007**, 26, 4109.
- [87] P. A. Rupar, M. C. Jennings, K. M. Baines, *Organometallics* **2008**, 27, 5043.
- [88] A. C. Filippou, O. Chernov, B. Blom, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Chemistry* **2010**, 16, 2866.
- [89] A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 9881; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2009**, 48, 9701.
- [90] K. C. Thimer, S. M. I. Al-Rafia, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2009**, 7119.
- [91] S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, S. K. Liew, M. J. Ferguson, E. Rivard, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 777.
- [92] M. Walewska, J. Hlina, W. Gaderbauer, H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, 642, 1304.
- [93] A. Doddi, M. Peters, M. Tamm, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 6994.
- [94] N. Katir, D. Matioszek, S. Ladeira, J. Escudié, A. Castel, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5464; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, 50, 5352.
- [95] M. Bayat, E. Soltani, *Polyhedron* **2017**, 123, 39.
- [96] B. Gehrus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Dalton Trans.* **2000**, 3094.
- [97] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, M. Kühn, T. Lügger, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 629.
- [98] S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Chem. Commun.* **2009**, 6466.
- [99] C. Siemes, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2018**.

- [100] A. Spaniol, *Dissertation*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **1988**.
- [101] M. Veith, V. Huch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 293, 161.
- [102] M. Veith, E. Werle, R. Lisowsky, R. Köppe, H. Schnöckel, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1375.
- [103] D. Bläser, R. Boese, M. Göhner, F. Herrmann, N. Kuhn, M. Ströbele, *Z. Naturforsch. B* **2014**, 69.
- [104] M. Veith, *Z. Naturforsch. B* **1978**, 33b, 7.
- [105] B. Bantu, G. M. Pawar, U. Decker, K. Wurst, A. M. Schmidt, M. R. Buchmeiser, *Chem. - Eur. J.* **2009**, 15, 3103.
- [106] H. Putz, K. Brandenburg, *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact, Bonn, Germany.
- [107] S.-Z. Hu, Z.-H. Zhou, Z.-X. Xie, B. E. Robertson, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2014**, 229, 517.
- [108] N. R. Kestner, *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 252.
- [109] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, 19, 553.
- [110] S. Simon, M. Duran, J. J. Dannenberg, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 11024.
- [111] I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr., B* **1976**, 32, 1957.
- [112] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr., B* **1985**, 41, 244.
- [113] S.-Z. Hu, Z.-X. Xie, G. Palenik, *Acta Phys. Chim. Sin.* **2012**, 28, 19.
- [114] J. K. West, L. Stahl, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 12728.
- [115] P. Steiniger, G. Bendt, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15461.
- [116] M. Walewska, J. Baumgartner, C. Marschner, L. Albers, T. Müller, *Chemistry* **2016**, 22, 18512.
- [117] A. J. Ruddy, P. A. Rugar, K. J. Bladec, C. J. Allan, J. C. Avery, K. M. Baines, *Organometallics* **2010**, 29, 1362.
- [118] J. Oláh, F. de Proft, T. Veszprémi, P. Geerlings, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 1608.
- [119] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 1993, 561.
- [120] M. Wagner, C. Dietz, M. Bouška, L. Dostál, Z. Padělková, R. Jambor, K. Jurkschat, *Organometallics* **2013**, 32, 4973.
- [121] M. Zhong, Y. Ding, Da Jin, X. Ma, Y. Liu, B. Yan, Y. Yang, J. Peng, Z. Yang, *Inorg. Chim. Acta* **2019**, 486, 669.
- [122] L. Broeckert, J. Turek, R. Olejník, A. Růžička, M. Biesemans, P. Geerlings, R. Willem, F. de Proft, *Organometallics* **2013**, 32, 2121.
- [123] Torgny Fjeldberg, Håkon Hope, Michael F. Lappert, Philip P. Power, Andrew J. Thorne, *Chem. Commun.* **1983**, 639.



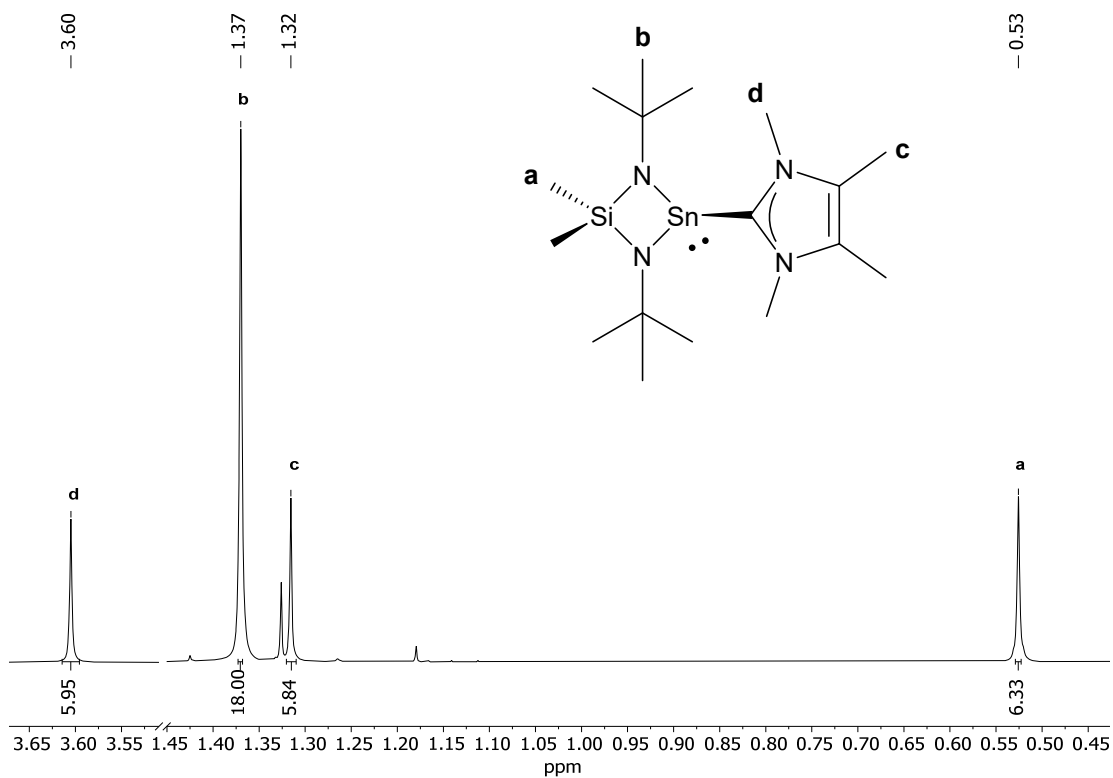
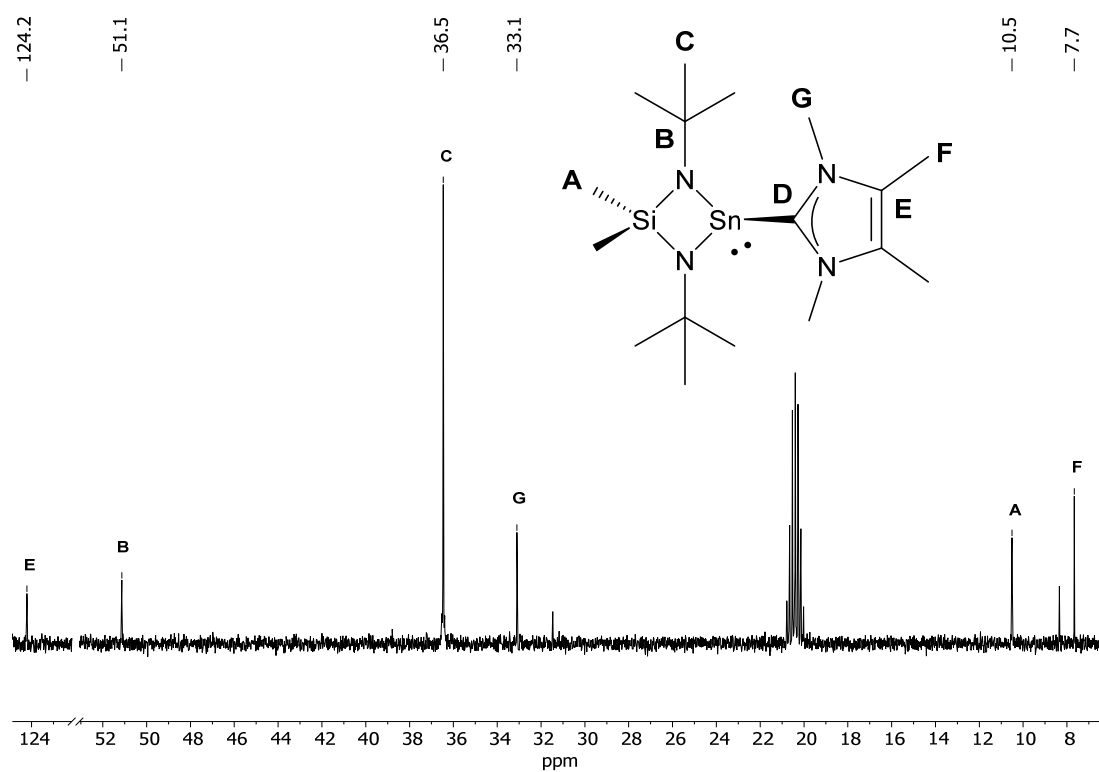
- [124] N. Kuhn, J. Fahl, R. Fawzi, M. Steimann, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **1998**, 213, 448.
- [125] N. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin, Germany, **2008**.
- [126] I. D. Brown, "Bond Valence Parameters", zu finden unter <https://www.iucr.org/resources/data/datasets/bond-valence-parameters>, **2020**.
- [127] B. E. Eichler, A. D. Phillips, P. P. Power, *Organometallics* **2003**, 22, 5423.
- [128] C. Drost, M. Hildebrand, P. Lönnecke, *Main Group Met. Chem.* **2002**, 25.
- [129] N. Wiberg, H.-W. Lerner, S.-K. Vasisht, S. Wagner, K. Karaghiosoff, H. Nöth, W. Ponikvar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 1211.
- [130] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832.
- [131] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 8617.
- [132] M. Veith, A. Spaniol, J. Pöhlmann, F. Gross, V. Huch, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2625.
- [133] M. B. Ansell, D. E. Roberts, F. G. N. Cloke, O. Navarro, J. Spencer, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 5670; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, 54, 5578.
- [134] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Germany, **1975**.
- [135] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176.
- [136] *MestReNova, v14.2.0-26256*, Mestrelab Research S.L., Santiago de Compostela, Spain, **2020**.
- [137] *WinXPOW 2.25*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2003**.
- [138] Stoe, Cie, *X-Area V1. 52 & X-RED32 V1. 48 Software*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2009**.
- [139] Bruker, *APEX, SAINT*, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, **2012**.
- [140] Bruker, *SADABS*, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, **2001**.
- [141] *CrysAlis Pro*, Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, England, **2009**.
- [142] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr., A* **1995**, 51 ( Pt 1), 33.
- [143] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7.
- [144] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., A* **2008**, 64, 112.
- [145] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44, 1281.
- [146] 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 et al., *Gaussian 16, Rev. A.03*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2016**.
- [147] R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView 5.0.9*, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2016**.

## 8. Anhang

### 8.1 Abkürzungsverzeichnis

BuLi	Butyllithium
eq	Äquivalent
Et	Ethyl
h	Stunde
<i>i</i> Pr	Isopropyl
Me	Methyl
MeIEt	1,3-Diethyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden
Me <i>i</i> Pr	1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazol-2-yliden
MeIMe	1,3,4,5-Tetramethyl-imidazol-2-yliden
MeIMe-Thion	1,3,4,5-Tetramethyl-imidazol-2-thion
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NHGe	<i>N</i> -heterocyclisches Germylen
NHSn	<i>N</i> -heterocyclisches Stannylen
NMR	Magnetische Kernresonanz
ppm	Parts per million
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
VG	Veith-Germylen
VS	Veith-Stannylen

## 8.3 Anhang zu Kapitel 3.1

8.3.1 Anhang zu VS—<sup>Me</sup>IME (1)Abbildung 8-1: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** in Toluol-d<sub>8</sub>.Abbildung 8-2: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **1** in Toluol-d<sub>8</sub>.

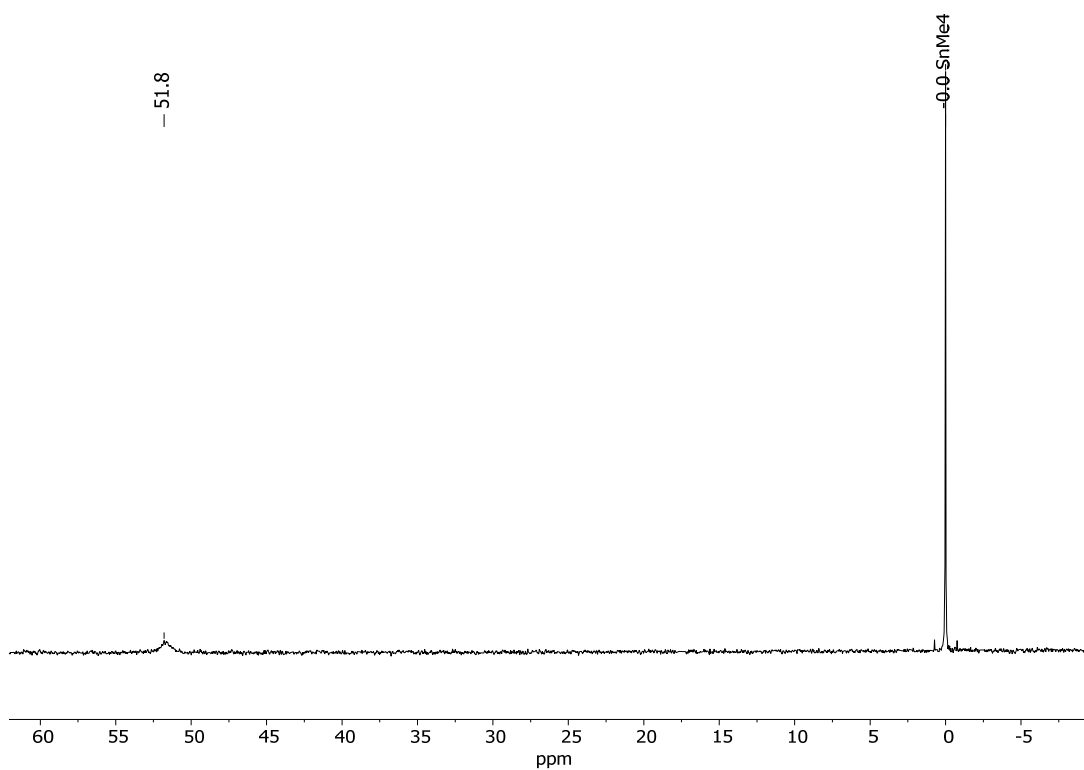


Abbildung 8-3:  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum von **1** in Toluol- $d_8$ .

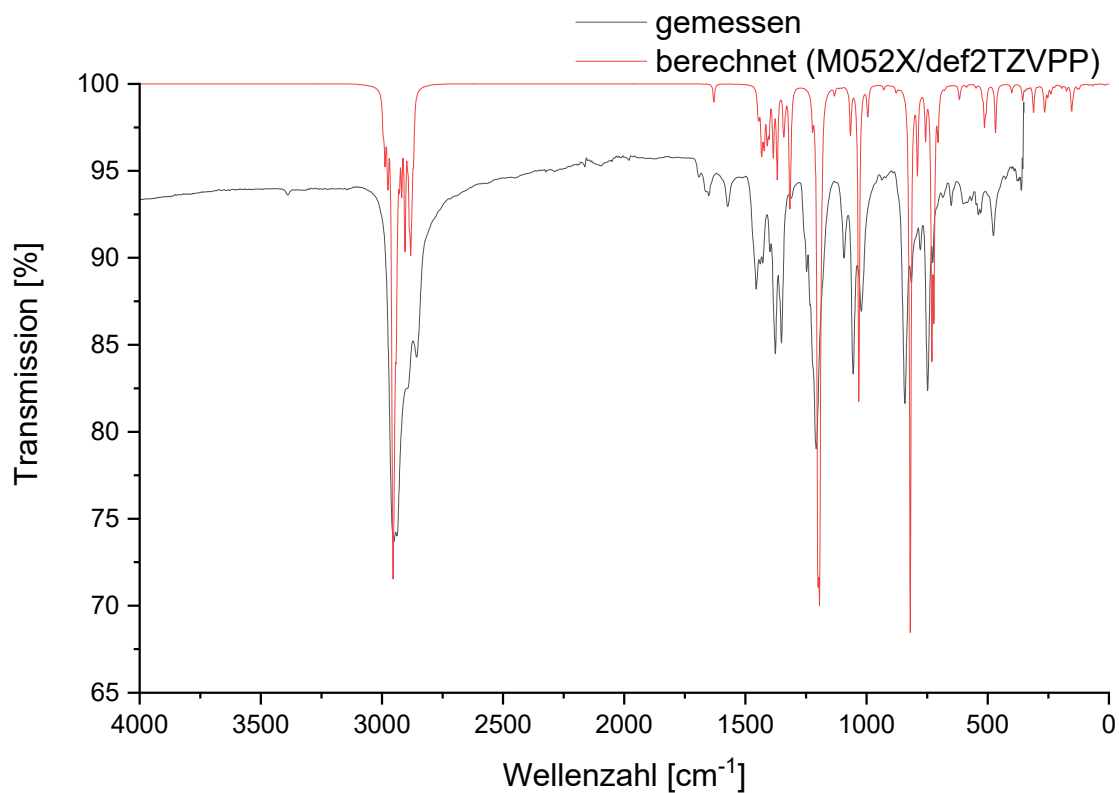


Abbildung 8-4: Gemessenes und berechnetes IR-Spektrum von **1**.

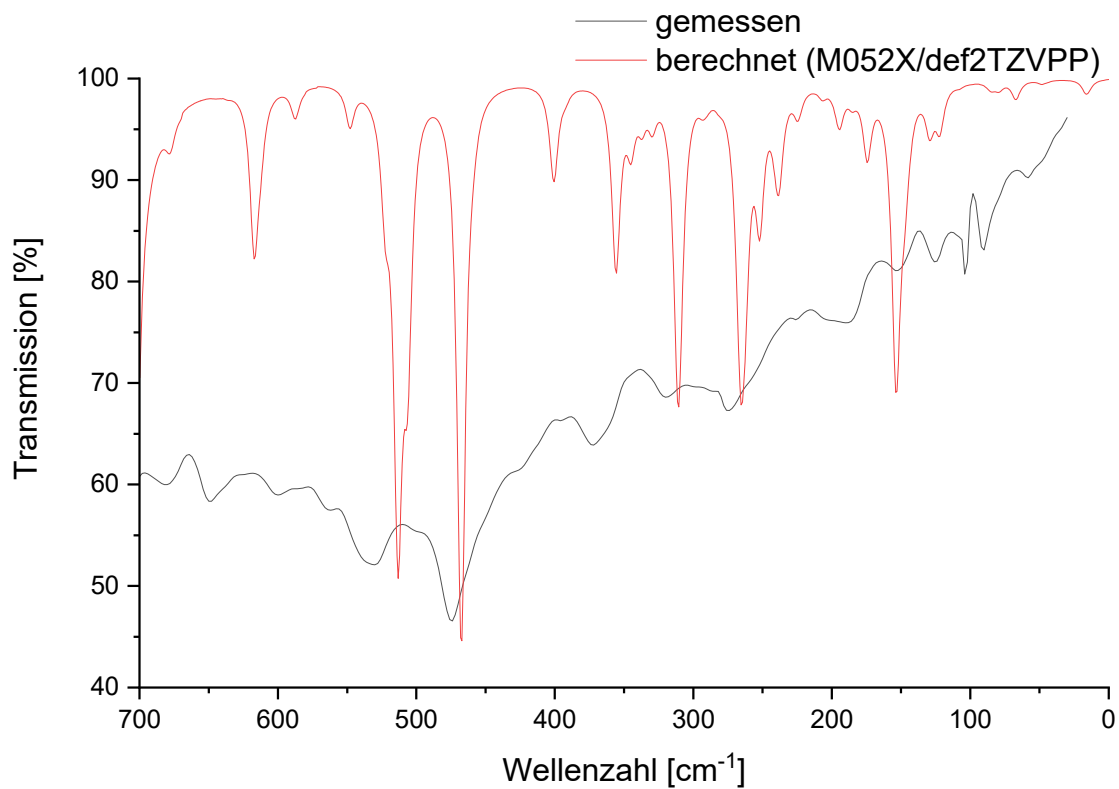


Abbildung 8-5: Gemessenes und berechnetes FIR-Spektrum von 1.

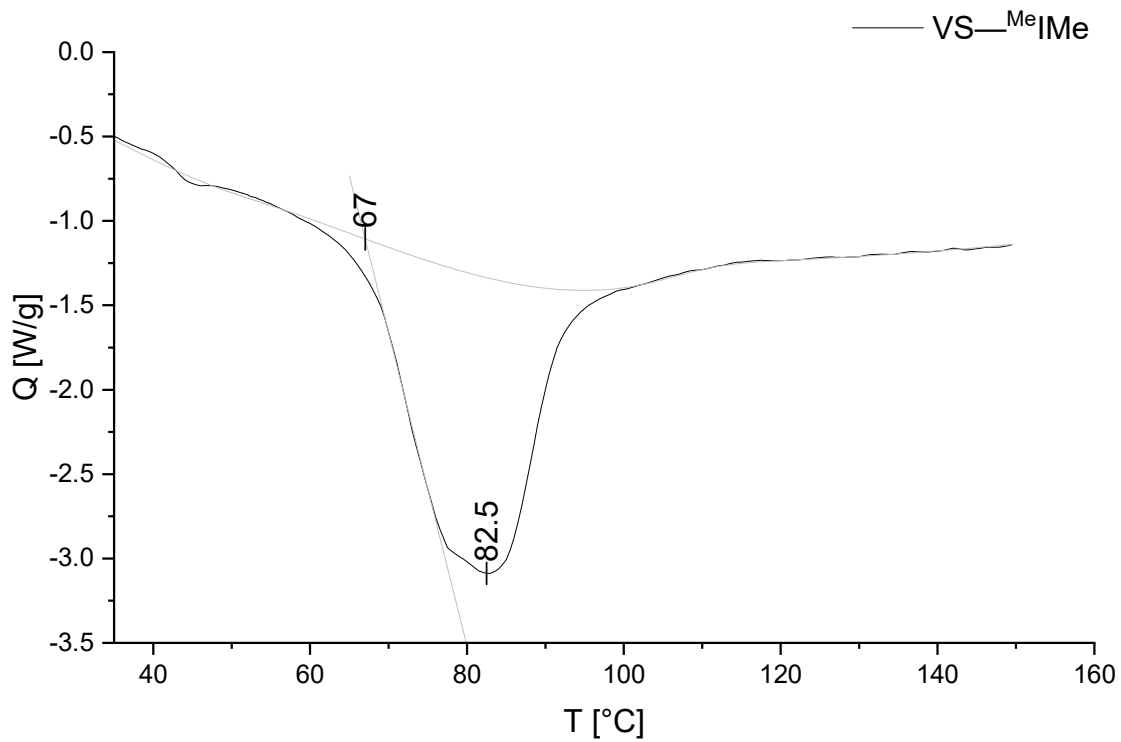
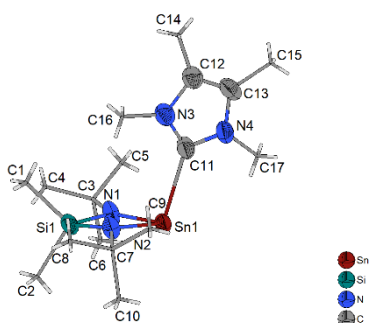


Abbildung 8-6: DSC-Kurve von 1.



**Abbildung 8-7:** Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **1**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 40 %.

**Tabelle 8-1:** Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **1**.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sn1	0.40191 (7)	0.75826 (6)	0.67835 (4)	0.0470 (2)
Si1	0.3842 (3)	0.8616 (2)	0.85422 (15)	0.0404 (5)
N1	0.482 (12)	0.902 (10)	0.7451 (14)	0.057 (4)
N1A	0.489 (13)	0.896 (11)	0.7460 (15)	0.057 (4)
N2	0.3270 (8)	0.7167 (7)	0.8211 (4)	0.0391 (13)
N3	0.7404 (9)	0.4636 (7)	0.7062 (5)	0.0458 (15)
N4	0.7210 (8)	0.5019 (7)	0.5647 (5)	0.0442 (15)
C1	0.5108 (16)	0.8038 (12)	0.9452 (8)	0.080 (4)
H11	0.605581	0.722246	0.923864	0.119*
H12	0.447375	0.769810	1.001599	0.119*
H13	0.544487	0.889804	0.956745	0.119*
C2	0.2127 (12)	1.0257 (10)	0.9040 (7)	0.059 (2)
H21	0.256450	1.099544	0.922795	0.088*
H22	0.143736	0.989114	0.956997	0.088*
H23	0.149801	1.072663	0.857726	0.088*
C3	0.577 (2)	1.0115 (19)	0.7181 (11)	0.056 (4)
C4	0.627 (3)	1.067 (2)	0.7951 (13)	0.061 (5)
H41	0.700218	0.983410	0.822406	0.091*
H42	0.531833	1.107719	0.841672	0.091*
H43	0.680933	1.145616	0.770442	0.091*
C5	0.728 (3)	0.948 (2)	0.6471 (18)	0.082 (8)
H51	0.710669	0.986757	0.585986	0.123*
H52	0.752044	0.838056	0.650714	0.123*
H53	0.818026	0.977237	0.659144	0.123*
C6	0.470 (3)	1.149 (2)	0.675 (2)	0.080 (8)
H61	0.512829	1.235206	0.672768	0.120*
H62	0.361106	1.170131	0.712283	0.120*
H63	0.468514	1.128307	0.613407	0.120*

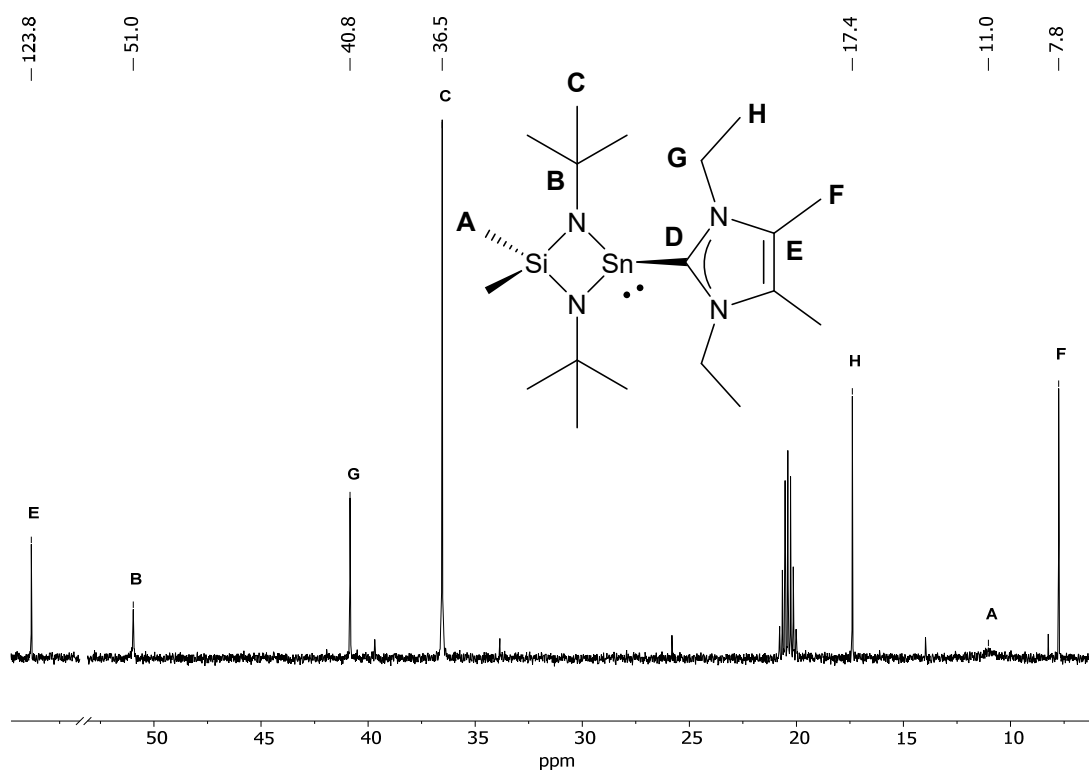
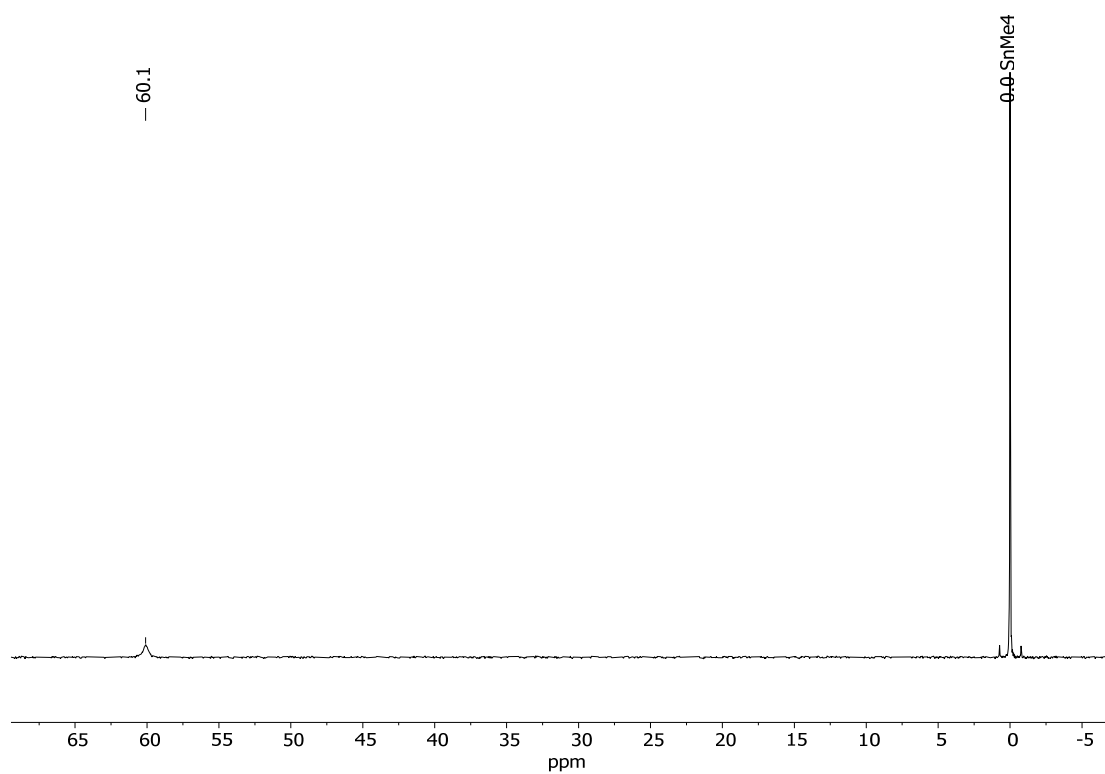
C3A	0.582 (3)	0.996 (2)	0.6930 (13)	0.056 (4)
C4A	0.522 (4)	1.154 (2)	0.729 (2)	0.075 (7)
H41A	0.582702	1.218941	0.690643	0.113*
H42A	0.536532	1.148244	0.791886	0.113*
H43A	0.407933	1.194362	0.727914	0.113*
C5A	0.752 (3)	0.921 (3)	0.708 (2)	0.082 (8)
H51A	0.809856	0.852873	0.658914	0.123*
H52A	0.746688	0.864161	0.766738	0.123*
H53A	0.807823	0.997749	0.706577	0.123*
C6A	0.593 (3)	1.008 (2)	0.5900 (12)	0.065 (6)
H61A	0.657013	1.076409	0.560844	0.097*
H62A	0.484762	1.045445	0.577216	0.097*
H63A	0.643035	0.908268	0.565893	0.097*
C7	0.2031 (11)	0.6416 (10)	0.8671 (7)	0.053 (2)
C8	0.1983 (16)	0.6157 (15)	0.9709 (8)	0.082 (3)
H81	0.300953	0.549358	0.981075	0.123*
H82	0.111990	0.569248	0.999955	0.123*
H83	0.178994	0.711920	0.997178	0.123*
C9	0.2434 (17)	0.4876 (13)	0.8274 (11)	0.094 (4)
H91	0.238414	0.501356	0.762613	0.140*
H92	0.165851	0.433280	0.860238	0.140*
H93	0.351430	0.429901	0.833903	0.140*
C10	0.0340 (14)	0.7350 (16)	0.8542 (10)	0.087 (4)
H101	0.025497	0.732426	0.790924	0.130*
H102	0.016891	0.838985	0.868441	0.130*
H103	-0.047287	0.692667	0.895221	0.130*
C11	0.6518 (10)	0.5537 (8)	0.6481 (5)	0.0421 (16)
C12	0.8688 (10)	0.3530 (9)	0.6569 (6)	0.0480 (18)
C13	0.8547 (10)	0.3781 (9)	0.5683 (6)	0.051 (2)
C14	0.9885 (13)	0.2384 (12)	0.7030 (9)	0.072 (3)
H141	1.082965	0.193790	0.657101	0.109*
H142	0.939808	0.159873	0.735202	0.109*
H143	1.020611	0.287260	0.746758	0.109*
C15	0.9552 (14)	0.2966 (14)	0.4872 (8)	0.077 (3)
H151	0.888581	0.256322	0.458907	0.116*
H152	1.040390	0.214142	0.505932	0.116*
H153	1.002930	0.365687	0.443125	0.116*
C16	0.7095 (13)	0.4760 (11)	0.8038 (6)	0.060 (2)
H161	0.784602	0.524109	0.818226	0.091*
H162	0.723459	0.375759	0.834583	0.091*
H163	0.599522	0.536438	0.824710	0.091*

C17	0.6735 (13)	0.5739 (11)	0.4794 (6)	0.059 (2)
H171	0.759960	0.613142	0.441646	0.088*
H172	0.576242	0.656423	0.493722	0.088*
H173	0.652634	0.500144	0.446220	0.088*

Tabelle 8-2:  $U_{ij}$ -Werte für 1 [ $\text{\AA}^2$ ].

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sn1	0.0553 (4)	0.0453 (3)	0.0339 (3)	-0.0003 (2)	-0.0099 (2)	-0.0093 (2)
Si1	0.0450 (11)	0.0315 (9)	0.0434 (11)	-0.0056 (8)	-0.0047 (9)	-0.0176 (8)
N1	0.063 (6)	0.037 (5)	0.065 (4)	-0.015 (5)	0.010 (3)	-0.016 (3)
N1A	0.063 (6)	0.037 (5)	0.065 (4)	-0.015 (5)	0.010 (3)	-0.016 (3)
N2	0.050 (4)	0.039 (3)	0.031 (3)	-0.017 (3)	-0.002 (3)	-0.011 (2)
N3	0.057 (4)	0.036 (3)	0.041 (4)	-0.005 (3)	-0.011 (3)	-0.005 (3)
N4	0.050 (4)	0.044 (3)	0.041 (3)	-0.015 (3)	-0.005 (3)	-0.016 (3)
C1	0.094 (8)	0.069 (6)	0.082 (8)	0.007 (6)	-0.050 (7)	-0.036 (6)
C2	0.061 (5)	0.049 (5)	0.059 (5)	-0.006 (4)	0.001 (4)	-0.026 (4)
C3	0.042 (5)	0.045 (6)	0.065 (11)	-0.004 (4)	0.012 (6)	-0.001 (6)
C4	0.076 (12)	0.057 (10)	0.059 (11)	-0.025 (9)	-0.011 (9)	-0.029 (8)
C5	0.078 (15)	0.051 (11)	0.088 (18)	-0.011 (10)	0.027 (14)	-0.002 (11)
C6	0.081 (15)	0.034 (9)	0.11 (2)	-0.007 (9)	-0.019 (14)	0.021 (11)
C3A	0.042 (5)	0.045 (6)	0.065 (11)	-0.004 (4)	0.012 (6)	-0.001 (6)
C4A	0.094 (19)	0.053 (12)	0.082 (18)	-0.028 (13)	-0.005 (15)	-0.024 (12)
C5A	0.064 (14)	0.093 (19)	0.09 (2)	-0.041 (14)	-0.001 (14)	0.013 (16)
C6A	0.069 (13)	0.056 (11)	0.056 (12)	-0.007 (10)	0.003 (10)	-0.011 (9)
C7	0.054 (5)	0.046 (4)	0.060 (5)	-0.018 (4)	-0.007 (4)	-0.003 (4)
C8	0.090 (8)	0.092 (8)	0.060 (7)	-0.039 (7)	0.002 (6)	0.012 (6)
C9	0.105 (10)	0.055 (6)	0.132 (12)	-0.048 (7)	-0.002 (8)	-0.030 (7)
C10	0.055 (6)	0.099 (9)	0.107 (10)	-0.028 (6)	-0.009 (6)	-0.011 (7)
C11	0.047 (4)	0.038 (4)	0.038 (4)	-0.004 (3)	-0.003 (3)	-0.017 (3)
C12	0.049 (4)	0.043 (4)	0.054 (5)	-0.012 (3)	-0.009 (4)	-0.015 (3)
C13	0.042 (4)	0.047 (4)	0.061 (5)	-0.011 (3)	0.002 (4)	-0.024 (4)
C14	0.055 (6)	0.057 (6)	0.102 (9)	-0.002 (4)	-0.021 (6)	-0.015 (5)
C15	0.062 (6)	0.084 (7)	0.075 (7)	-0.010 (5)	0.015 (5)	-0.046 (6)
C16	0.074 (6)	0.054 (5)	0.053 (5)	-0.004 (4)	-0.022 (5)	-0.016 (4)
C17	0.081 (7)	0.067 (6)	0.033 (4)	-0.029 (5)	-0.003 (4)	-0.011 (4)



8.3.2 Anhang zu VS—<sup>Me</sup>IEt (2)Abbildung 8-8: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 2 in Toluol-d<sub>8</sub>.Abbildung 8-9: <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum von 2 in Toluol-d<sub>8</sub>.

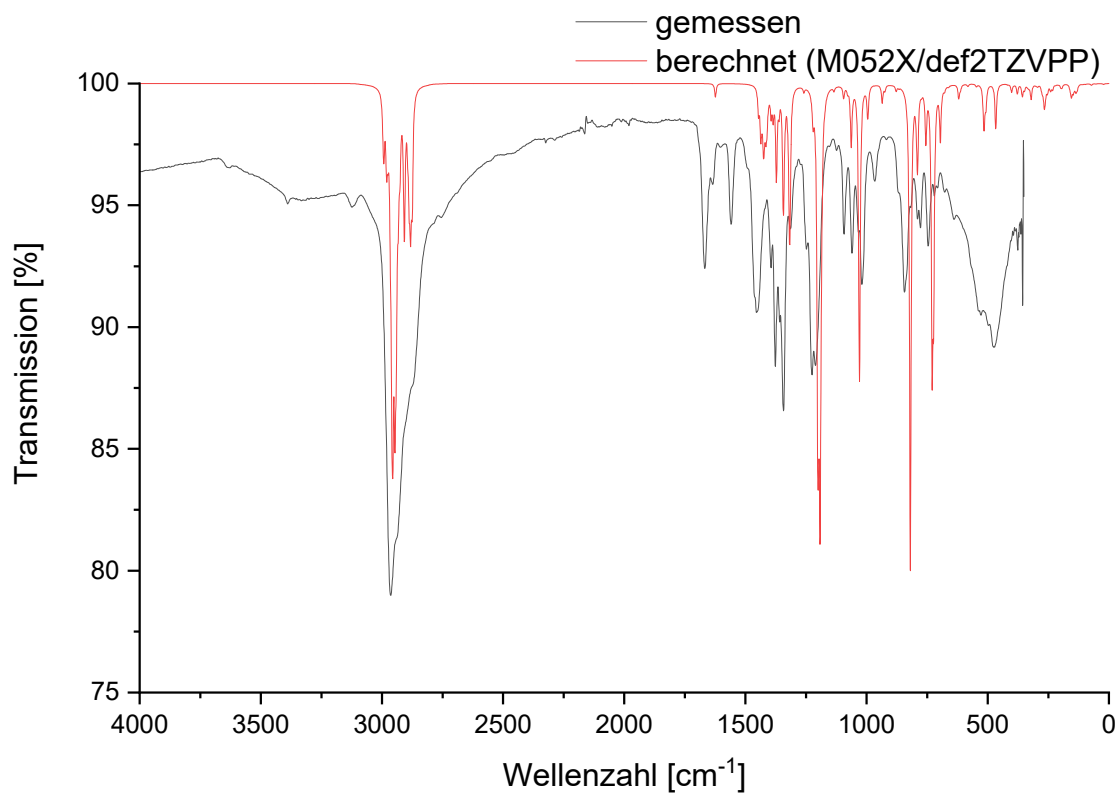


Abbildung 8-10: Gemessenes und berechnetes IR-Spektrum von 2.

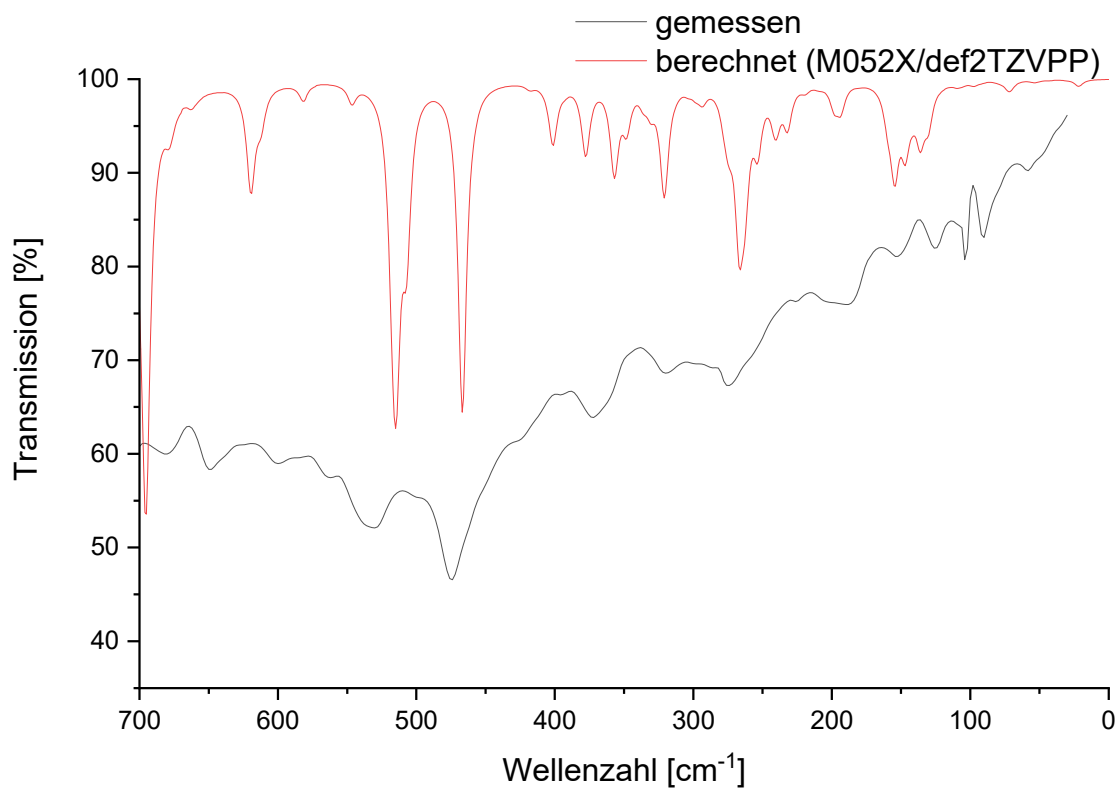
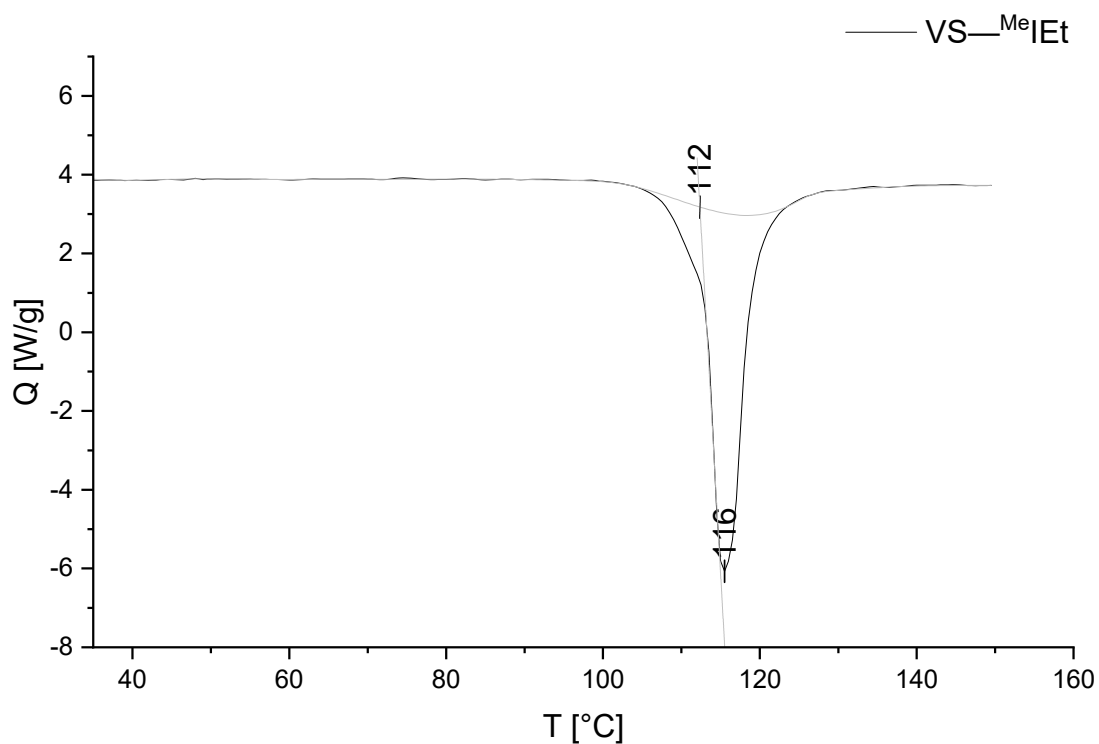
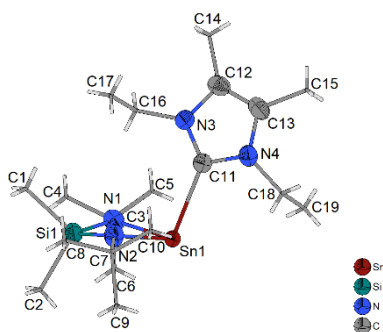


Abbildung 8-11: Gemessenes und berechnetes FIR-Spektrum von 2.

Abbildung 8-12: DSC-Kurve von **2**.Abbildung 8-13: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **2**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 40 %.Tabelle 8-3: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **2**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sn1	0.18560 (2)	0.48995 (2)	0.32821 (2)	0.03804 (5)
Si1	0.16742 (4)	0.61042 (4)	0.41431 (2)	0.03567 (11)
N1	0.25934 (11)	0.53920 (13)	0.39354 (6)	0.0391 (4)
N2	0.08641 (11)	0.55517 (13)	0.37357 (6)	0.0381 (3)
N3	0.17657 (11)	0.25110 (12)	0.38858 (6)	0.0358 (3)
N4	0.15547 (12)	0.23231 (12)	0.31226 (6)	0.0402 (4)

C1	0.14508 (19)	0.5886 (2)	0.47974 (8)	0.0561 (6)
H11	0.134313	0.513531	0.485296	0.084*
H12	0.090095	0.628847	0.487754	0.084*
H13	0.199316	0.612118	0.499856	0.084*
C2	0.17943 (19)	0.75929 (17)	0.40938 (9)	0.0559 (6)
H21	0.189185	0.778353	0.376195	0.084*
H22	0.232751	0.783009	0.430116	0.084*
H23	0.122537	0.793104	0.419287	0.084*
C3	0.36133 (15)	0.54705 (18)	0.40230 (9)	0.0489 (5)
C4	0.38611 (19)	0.5675 (3)	0.45596 (10)	0.0828 (10)
H41	0.358623	0.634430	0.465283	0.124*
H42	0.453962	0.570831	0.461726	0.124*
H43	0.361472	0.510265	0.474897	0.124*
C5	0.4060 (2)	0.4426 (3)	0.38790 (16)	0.0983 (12)
H51	0.390392	0.429009	0.353920	0.147*
H52	0.382162	0.385097	0.406987	0.147*
H53	0.473762	0.447167	0.393628	0.147*
C6	0.40206 (18)	0.6377 (2)	0.37370 (11)	0.0704 (8)
H61	0.389715	0.624730	0.339428	0.106*
H62	0.469451	0.641872	0.381156	0.106*
H63	0.372946	0.704200	0.382330	0.106*
C7	-0.01097 (16)	0.5816 (2)	0.35941 (9)	0.0556 (6)
C8	-0.06192 (19)	0.6187 (3)	0.40330 (11)	0.0812 (9)
H81	-0.126260	0.637661	0.393269	0.122*
H82	-0.029825	0.680279	0.417556	0.122*
H83	-0.061977	0.561868	0.426915	0.122*
C9	-0.0157 (2)	0.6756 (3)	0.32339 (12)	0.0931 (11)
H91	-0.080972	0.693422	0.314993	0.140*
H92	0.014776	0.655580	0.294443	0.140*
H93	0.016162	0.736757	0.338132	0.140*
C10	-0.0591 (2)	0.4866 (3)	0.33589 (17)	0.1115 (15)
H101	-0.026846	0.466455	0.307505	0.167*
H102	-0.123965	0.504337	0.326484	0.167*
H103	-0.057426	0.427706	0.358515	0.167*
C11	0.16704 (14)	0.30736 (14)	0.34724 (7)	0.0366 (4)
C12	0.17189 (14)	0.14186 (15)	0.37989 (8)	0.0394 (4)
C13	0.15890 (14)	0.13031 (15)	0.33170 (8)	0.0422 (4)
C14	0.18167 (18)	0.06085 (18)	0.41913 (9)	0.0555 (6)
H141	0.237781	0.075696	0.439695	0.083*
H142	0.186674	-0.009363	0.405045	0.083*
H143	0.126904	0.063525	0.438178	0.083*

C15	0.1466 (2)	0.03187 (18)	0.30170 (10)	0.0652 (7)
H151	0.190686	0.032774	0.276477	0.098*
H152	0.082788	0.029189	0.287209	0.098*
H153	0.158191	-0.030188	0.321974	0.098*
C16	0.18567 (16)	0.29985 (17)	0.43658 (7)	0.0461 (5)
H161	0.207588	0.373305	0.433633	0.055*
H162	0.233024	0.260914	0.456773	0.055*
C17	0.0940 (2)	0.2996 (2)	0.46075 (10)	0.0715 (8)
H171	0.072130	0.227003	0.463854	0.107*
H172	0.047476	0.340215	0.441434	0.107*
H173	0.103171	0.331451	0.492538	0.107*
C18	0.14654 (19)	0.25694 (18)	0.26056 (8)	0.0533 (6)
H181	0.114168	0.325259	0.255769	0.064*
H182	0.108022	0.202166	0.243741	0.064*
C19	0.2407 (2)	0.2625 (2)	0.23896 (9)	0.0667 (7)
H191	0.231760	0.279989	0.204937	0.100*
H192	0.272040	0.194198	0.242605	0.100*
H193	0.278969	0.316818	0.255420	0.100*

Tabelle 8-4:  $U_{ij}$ -Werte für 2 [ $\text{\AA}^2$ ].

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sn1	0.05455 (9)	0.02939 (7)	0.03113 (7)	0.00097 (6)	0.01025 (5)	-0.00053 (5)
Si1	0.0404 (3)	0.0325 (2)	0.0339 (3)	0.0022 (2)	0.0006 (2)	-0.0055 (2)
N1	0.0360 (8)	0.0356 (8)	0.0458 (9)	-0.0003 (7)	0.0027 (7)	-0.0035 (7)
N2	0.0371 (8)	0.0413 (9)	0.0359 (8)	0.0045 (7)	0.0010 (7)	-0.0057 (7)
N3	0.0405 (9)	0.0340 (8)	0.0332 (8)	-0.0016 (6)	0.0049 (6)	0.0007 (6)
N4	0.0513 (10)	0.0335 (8)	0.0364 (8)	-0.0003 (7)	0.0067 (7)	-0.0050 (6)
C1	0.0718 (16)	0.0610 (14)	0.0358 (11)	0.0055 (12)	0.0046 (10)	-0.0088 (10)
C2	0.0689 (15)	0.0366 (11)	0.0620 (14)	0.0023 (10)	0.0014 (12)	-0.0092 (10)
C3	0.0360 (11)	0.0495 (12)	0.0611 (14)	-0.0003 (9)	0.0027 (9)	0.0082 (10)
C4	0.0496 (15)	0.130 (3)	0.0665 (18)	-0.0157 (17)	-0.0130 (13)	0.0264 (18)
C5	0.0481 (16)	0.076 (2)	0.172 (4)	0.0202 (14)	0.012 (2)	-0.009 (2)
C6	0.0487 (14)	0.0819 (19)	0.0804 (19)	-0.0120 (13)	0.0035 (13)	0.0261 (15)
C7	0.0408 (12)	0.0722 (15)	0.0524 (13)	0.0096 (11)	-0.0068 (10)	-0.0062 (11)
C8	0.0443 (14)	0.115 (3)	0.085 (2)	0.0198 (15)	0.0114 (13)	-0.0056 (18)
C9	0.085 (2)	0.117 (3)	0.074 (2)	0.042 (2)	-0.0121 (17)	0.0182 (19)
C10	0.0604 (19)	0.113 (3)	0.155 (4)	-0.0026 (18)	-0.041 (2)	-0.047 (3)
C11	0.0460 (11)	0.0315 (9)	0.0325 (9)	0.0008 (8)	0.0048 (8)	-0.0006 (7)
C12	0.0366 (10)	0.0314 (9)	0.0509 (12)	0.0000 (7)	0.0090 (8)	0.0044 (8)

C13	0.0451 (11)	0.0302 (9)	0.0525 (12)	-0.0017 (8)	0.0115 (9)	-0.0048 (8)
C14	0.0573 (14)	0.0432 (12)	0.0667 (15)	0.0007 (10)	0.0099 (11)	0.0179 (10)
C15	0.0871 (19)	0.0380 (11)	0.0727 (17)	-0.0079 (12)	0.0209 (14)	-0.0154 (11)
C16	0.0615 (13)	0.0458 (11)	0.0309 (10)	-0.0086 (10)	0.0028 (9)	0.0010 (8)
C17	0.090 (2)	0.0731 (17)	0.0553 (15)	-0.0222 (15)	0.0338 (14)	-0.0170 (13)
C18	0.0785 (16)	0.0469 (12)	0.0344 (11)	-0.0034 (11)	0.0017 (10)	-0.0083 (9)
C19	0.102 (2)	0.0517 (14)	0.0497 (14)	-0.0031 (14)	0.0264 (14)	-0.0088 (11)

### 8.3.3 Anhang zu VS—<sup>Me</sup>I/Pr (3)

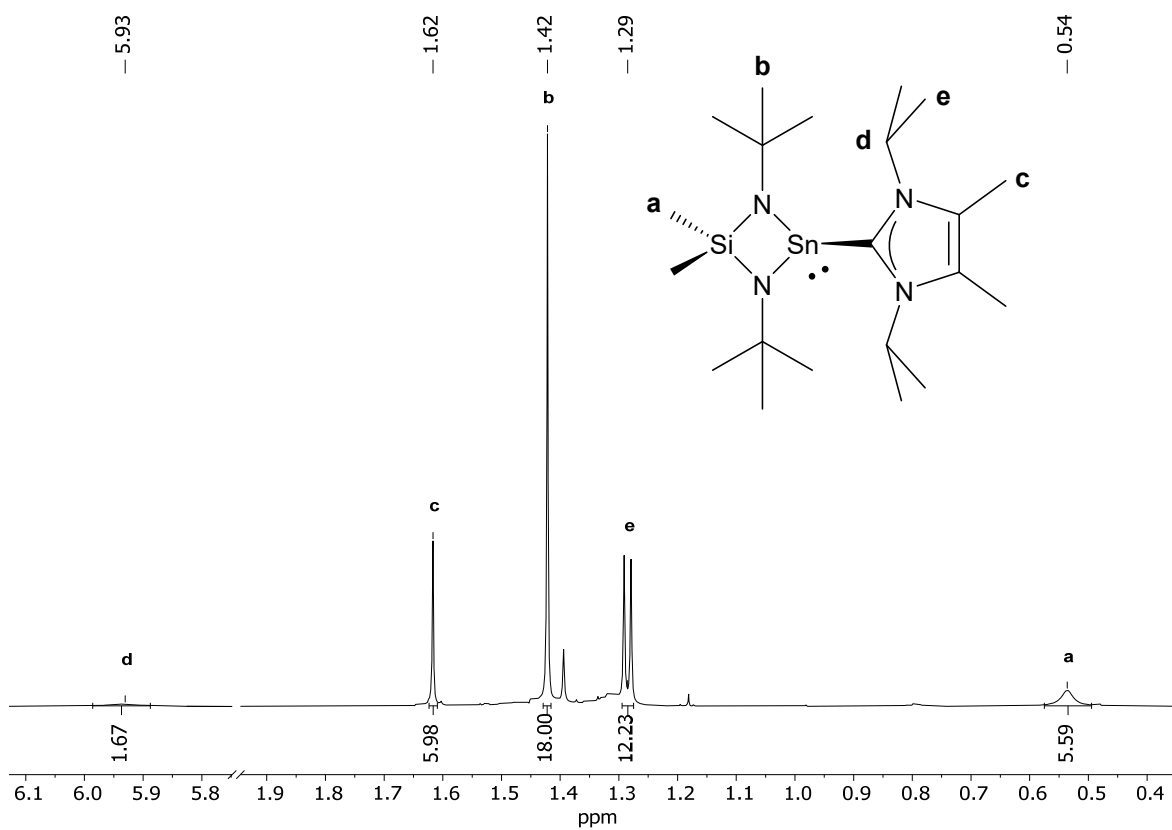


Abbildung 8-14: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3** in Toluol-d<sub>8</sub>.

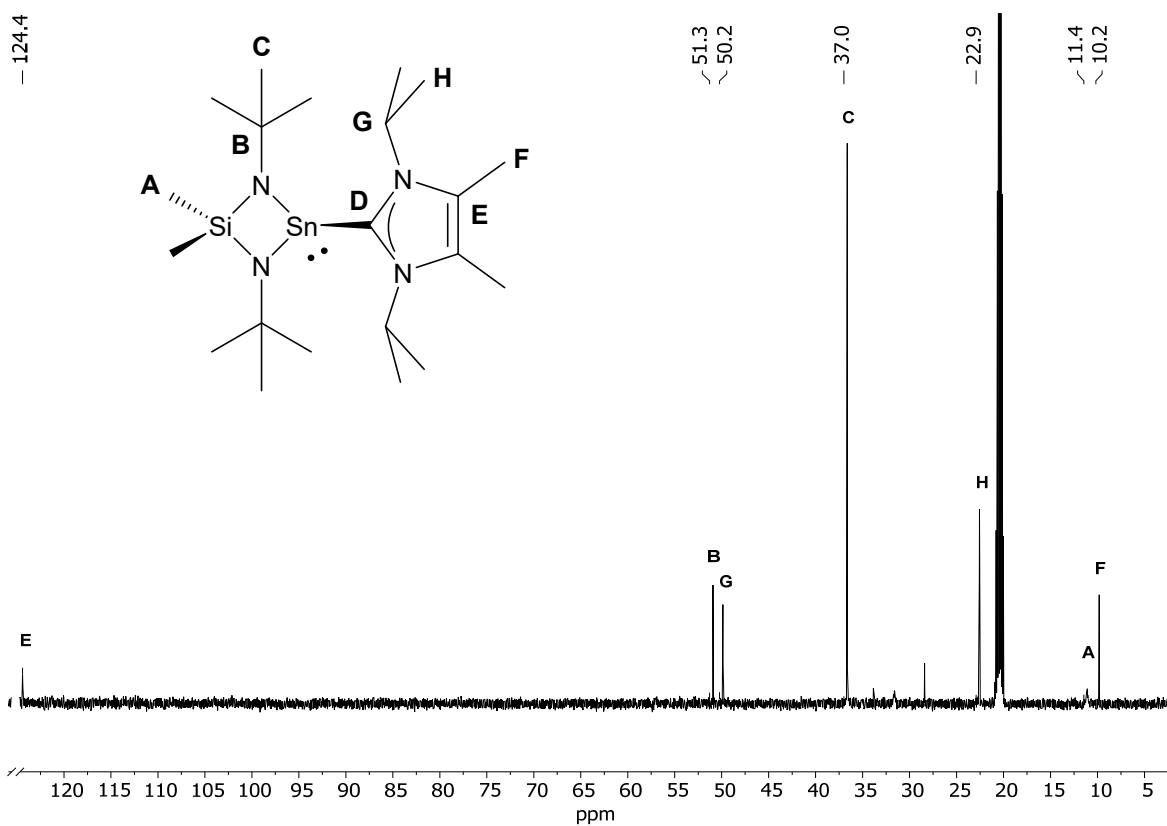


Abbildung 8-15:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **3** in Toluol- $d_8$ .

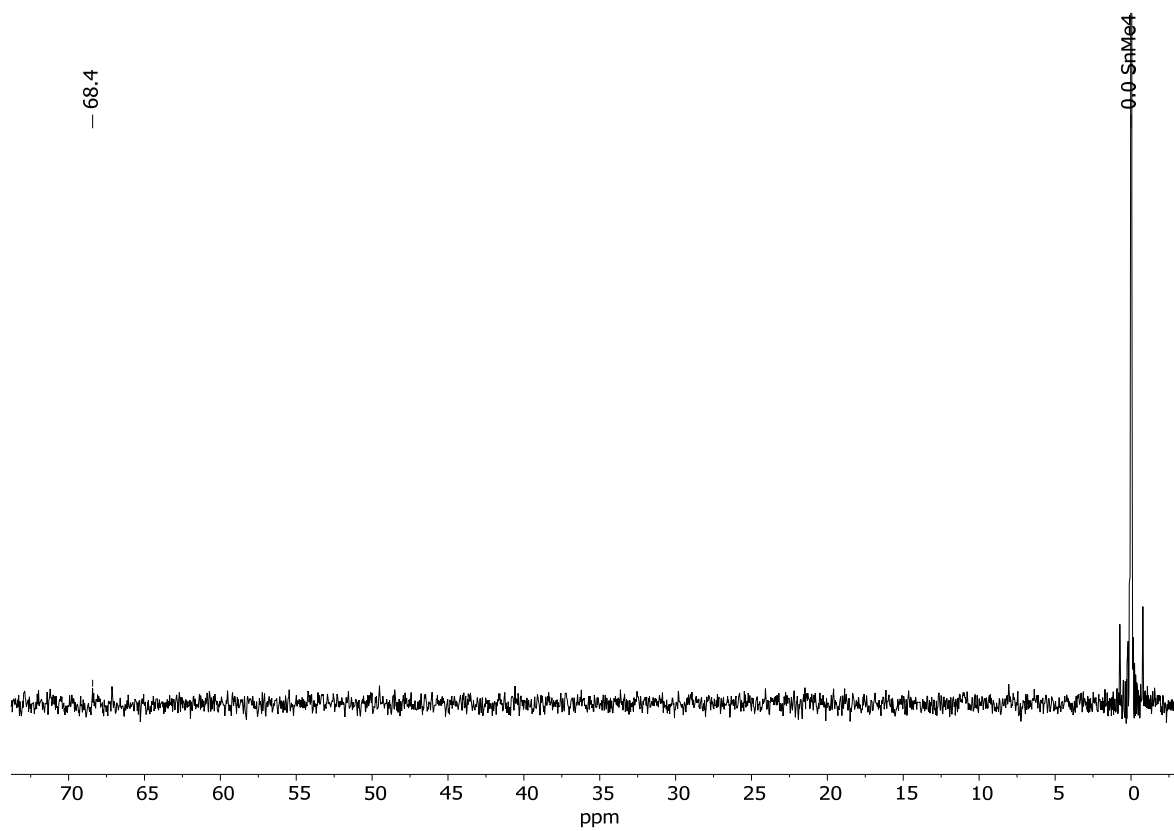


Abbildung 8-16:  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum von **3** in Toluol- $d_8$ .

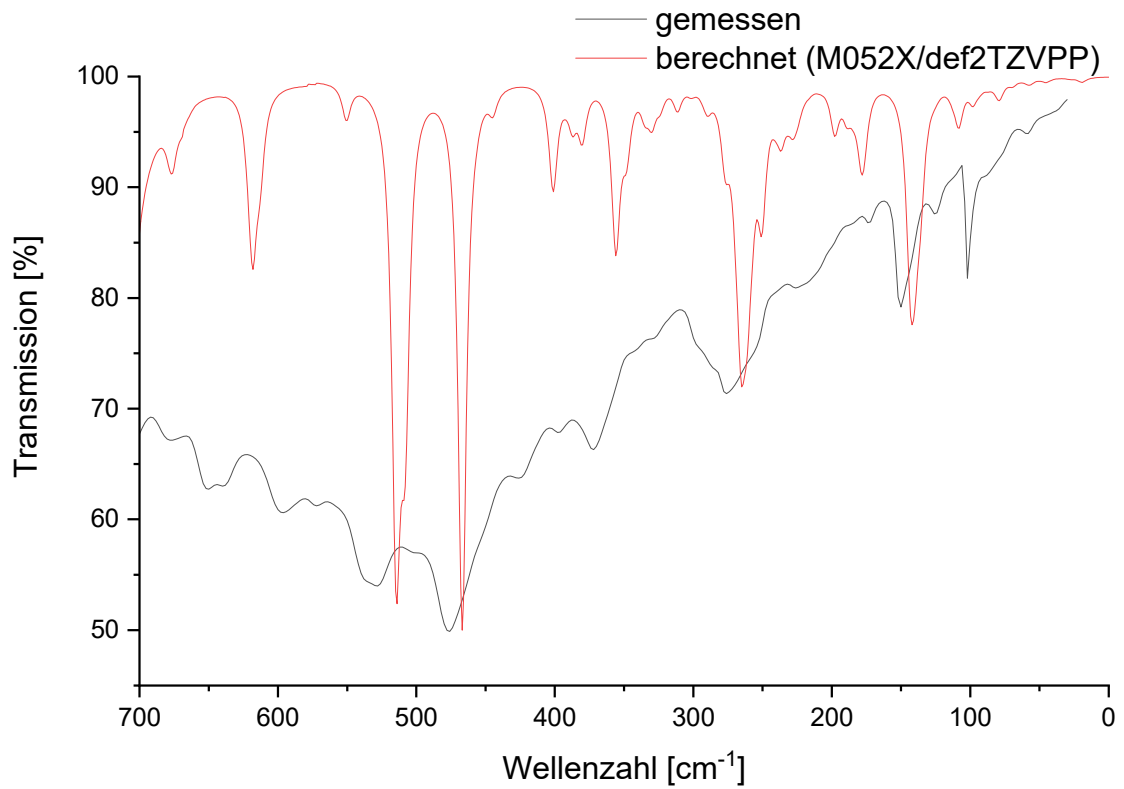


Abbildung 8-17: Gemessenes und berechnetes FIR-Spektrum von 3.

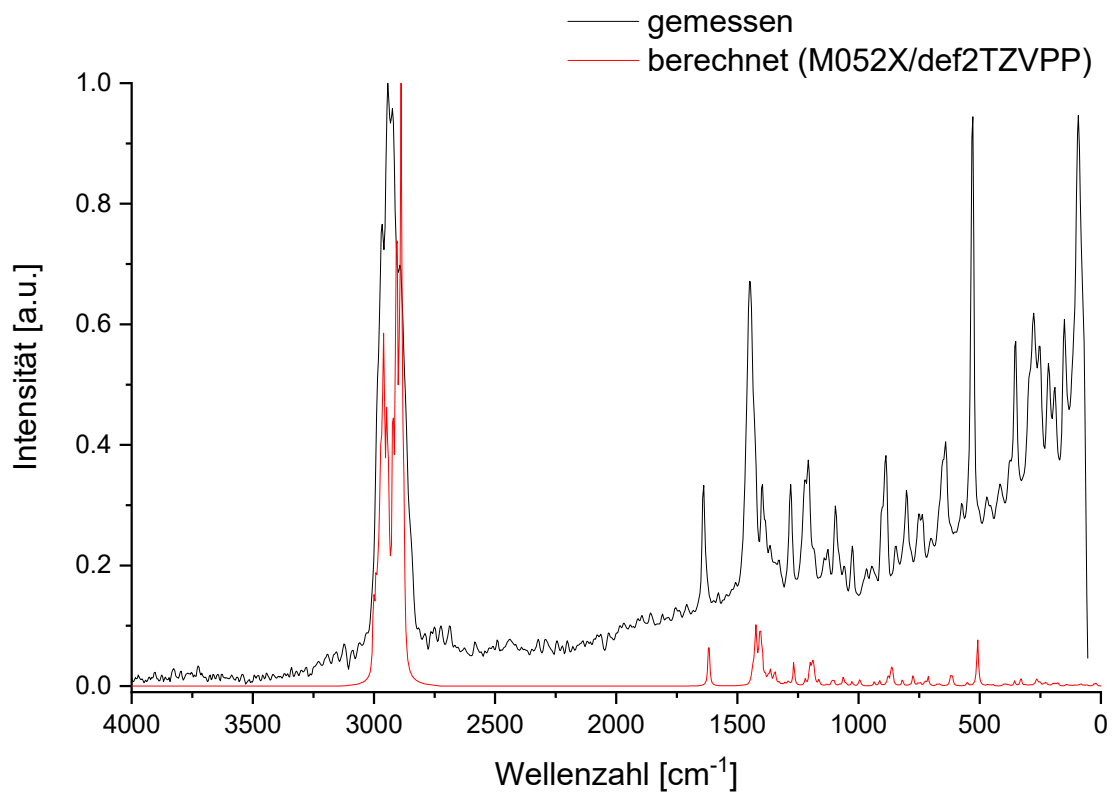


Abbildung 8-18: Gemessenes und berechnetes Raman-Spektrum von 3.



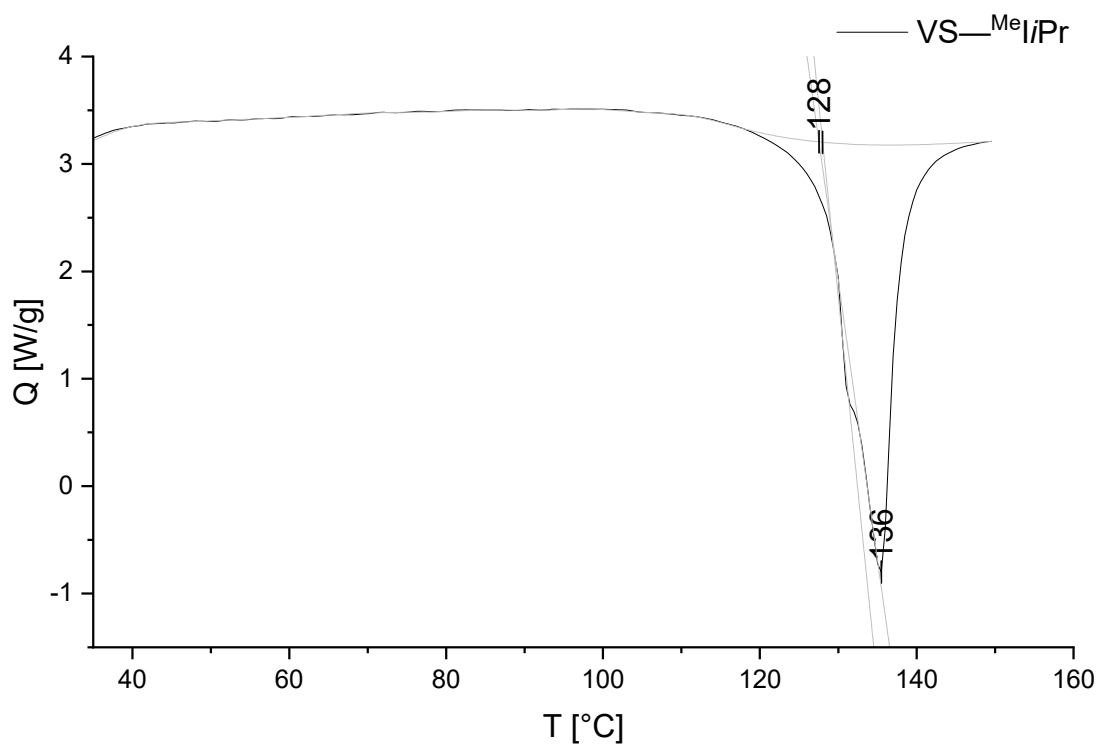


Abbildung 8-19: DSC-Kurve von 3.

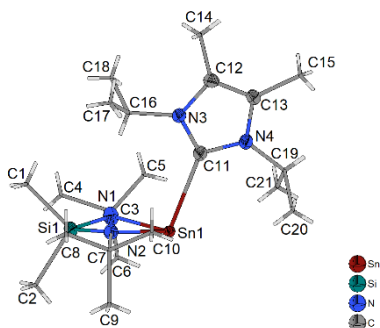


Abbildung 8-20: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von 3. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 40 %.

Tabelle 8-5: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 3.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sn1	0.34583 (2)	0.42531 (2)	0.69854 (2)	0.01904 (3)
Si1	0.18623 (3)	0.55598 (3)	0.66784 (3)	0.01868 (9)
N1	0.23249 (9)	0.48131 (10)	0.76280 (9)	0.0193 (3)
N2	0.25549 (10)	0.50189 (11)	0.59245 (9)	0.0237 (3)
N3	0.21384 (9)	0.19758 (10)	0.66829 (9)	0.0177 (2)
N4	0.35677 (9)	0.15838 (10)	0.68043 (9)	0.0202 (3)
C1	0.05979 (12)	0.53663 (14)	0.63192 (13)	0.0270 (3)

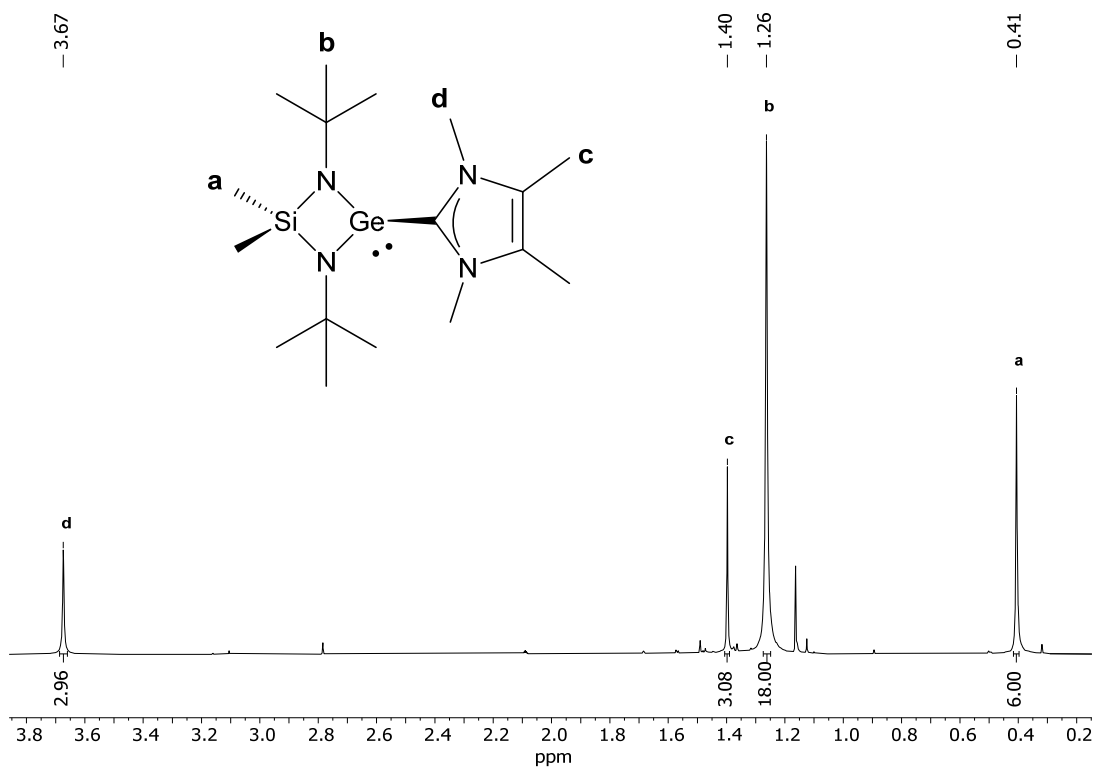
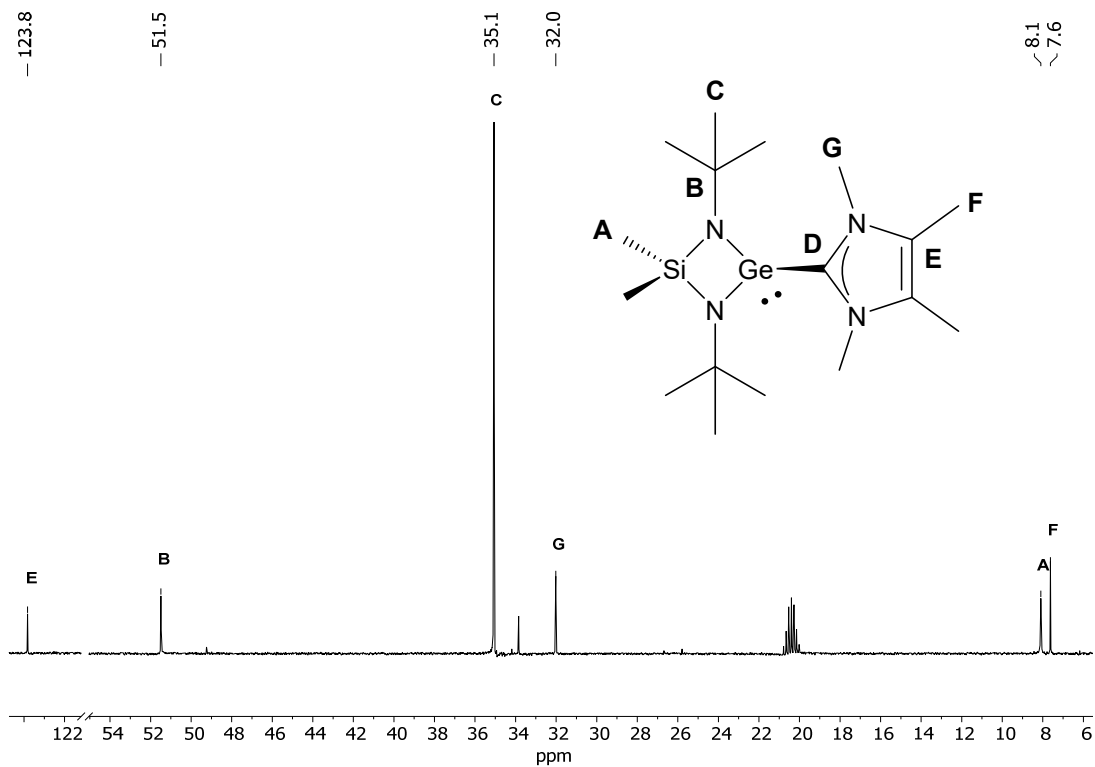
H11	0.037889	0.588005	0.584857	0.041*
H12	0.028007	0.544808	0.686474	0.041*
H13	0.049000	0.467227	0.606115	0.041*
C2	0.19780 (14)	0.70288 (13)	0.68568 (15)	0.0339 (4)
H21	0.260720	0.720143	0.706080	0.051*
H22	0.160778	0.724973	0.733079	0.051*
H23	0.177801	0.738260	0.626966	0.051*
C3	0.22758 (12)	0.48813 (13)	0.86488 (11)	0.0250 (3)
C4	0.12874 (14)	0.50585 (17)	0.88330 (14)	0.0384 (5)
H41	0.107246	0.571963	0.856265	0.058*
H42	0.125966	0.506775	0.950472	0.058*
H43	0.090885	0.449952	0.854744	0.058*
C5	0.26252 (14)	0.38441 (15)	0.91141 (13)	0.0329 (4)
H51	0.225929	0.327130	0.883566	0.049*
H52	0.258316	0.387303	0.978273	0.049*
H53	0.325199	0.373844	0.901534	0.049*
C6	0.28797 (17)	0.57789 (16)	0.91065 (14)	0.0441 (5)
H61	0.350544	0.565476	0.901329	0.066*
H62	0.283208	0.580595	0.977409	0.066*
H63	0.267849	0.643614	0.881790	0.066*
C7	0.27034 (12)	0.52259 (14)	0.49454 (12)	0.0260 (3)
C8	0.1836 (3)	0.5718 (5)	0.4379 (3)	0.0491 (12)
H81	0.195540	0.587236	0.374391	0.074*
H82	0.168133	0.635666	0.468350	0.074*
H83	0.133601	0.523046	0.435807	0.074*
C9	0.2929 (5)	0.4217 (3)	0.4454 (3)	0.0502 (13)
H91	0.304262	0.437331	0.381787	0.075*
H92	0.242278	0.373795	0.443634	0.075*
H93	0.346455	0.390161	0.479656	0.075*
C10	0.3477 (3)	0.6020 (4)	0.4918 (2)	0.0458 (12)
H101	0.355700	0.616541	0.427052	0.069*
H102	0.403422	0.573545	0.524424	0.069*
H103	0.332679	0.666064	0.522344	0.069*
C8A	0.2199 (16)	0.6116 (12)	0.4522 (10)	0.080 (5)
H84	0.226565	0.615071	0.385881	0.120*
H85	0.243217	0.675167	0.482964	0.120*
H86	0.156272	0.603995	0.459513	0.120*
C9A	0.2388 (12)	0.4220 (9)	0.4424 (7)	0.051 (3)
H94	0.269213	0.362741	0.474373	0.076*
H95	0.253335	0.425252	0.378505	0.076*
H96	0.173753	0.414486	0.441539	0.076*

C10A	0.3763 (8)	0.5323 (18)	0.4874 (6)	0.069 (5)
H104	0.405930	0.466845	0.505698	0.103*
H105	0.401988	0.587349	0.528824	0.103*
H106	0.385201	0.548765	0.423189	0.103*
C11	0.29834 (10)	0.24183 (12)	0.67342 (11)	0.0194 (3)
C12	0.21939 (11)	0.08780 (11)	0.67274 (10)	0.0185 (3)
C13	0.30959 (11)	0.06367 (11)	0.68083 (11)	0.0191 (3)
C14	0.13972 (12)	0.01447 (13)	0.67213 (12)	0.0256 (3)
H141	0.159613	-0.056482	0.663511	0.038*
H142	0.093347	0.033034	0.621094	0.038*
H143	0.115104	0.019824	0.731403	0.038*
C15	0.35572 (12)	-0.04137 (13)	0.69034 (13)	0.0277 (4)
H151	0.310700	-0.095342	0.694359	0.042*
H152	0.399159	-0.042308	0.746781	0.042*
H153	0.386914	-0.053913	0.635994	0.042*
C16	0.12964 (11)	0.26190 (12)	0.65242 (12)	0.0213 (3)
H16	0.1507 (13)	0.3303 (16)	0.6602 (13)	0.030 (5)*
C17	0.06614 (12)	0.24384 (15)	0.72755 (14)	0.0320 (4)
H171	0.035509	0.177431	0.716340	0.048*
H172	0.021578	0.299342	0.724399	0.048*
H173	0.101295	0.243355	0.789288	0.048*
C18	0.08057 (13)	0.24675 (15)	0.55238 (13)	0.0338 (4)
H181	0.122208	0.261060	0.507111	0.051*
H182	0.029472	0.294156	0.542055	0.051*
H183	0.059086	0.175496	0.544878	0.051*
C19	0.45800 (12)	0.16306 (15)	0.68696 (16)	0.0344 (4)
H19	0.4777 (15)	0.0886 (17)	0.6757 (15)	0.038 (6)*
C20	0.48845 (14)	0.22587 (17)	0.60639 (18)	0.0471 (6)
H201	0.458747	0.199260	0.547071	0.071*
H202	0.553621	0.219805	0.607829	0.071*
H203	0.472352	0.298520	0.612987	0.071*
C21	0.49990 (14)	0.19924 (17)	0.78499 (18)	0.0480 (6)
H211	0.483855	0.271486	0.794048	0.072*
H212	0.565329	0.192701	0.790380	0.072*
H213	0.476965	0.156387	0.832432	0.072*

Tabelle 8-6:  $U_{ij}$ -Werte für 3 [Å<sup>2</sup>].

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sn1	0.01534 (5)	0.01578 (5)	0.02565 (6)	-0.00132 (4)	0.00121 (4)	0.00070 (4)
Si1	0.0209 (2)	0.01474 (19)	0.0200 (2)	0.00161 (15)	0.00125 (16)	0.00094 (15)
N1	0.0219 (6)	0.0191 (6)	0.0166 (6)	0.0018 (5)	0.0017 (5)	-0.0004 (5)
N2	0.0285 (7)	0.0230 (7)	0.0204 (7)	0.0046 (6)	0.0064 (6)	0.0058 (5)
N3	0.0169 (6)	0.0160 (6)	0.0204 (6)	-0.0002 (5)	0.0026 (5)	0.0013 (5)
N4	0.0167 (6)	0.0179 (6)	0.0257 (7)	0.0008 (5)	0.0021 (5)	0.0015 (5)
C1	0.0246 (8)	0.0249 (8)	0.0300 (9)	0.0049 (7)	-0.0022 (7)	0.0002 (7)
C2	0.0378 (10)	0.0175 (8)	0.0451 (11)	0.0019 (7)	-0.0001 (8)	0.0001 (7)
C3	0.0300 (9)	0.0261 (8)	0.0184 (8)	-0.0024 (7)	0.0017 (6)	-0.0008 (6)
C4	0.0449 (12)	0.0459 (12)	0.0271 (9)	0.0088 (9)	0.0151 (8)	-0.0002 (8)
C5	0.0395 (11)	0.0368 (10)	0.0217 (8)	-0.0001 (8)	0.0010 (7)	0.0085 (7)
C6	0.0659 (15)	0.0382 (11)	0.0256 (9)	-0.0136 (10)	-0.0046 (9)	-0.0052 (8)
C7	0.0315 (9)	0.0277 (8)	0.0190 (8)	-0.0061 (7)	0.0042 (7)	0.0034 (6)
C8	0.043 (2)	0.079 (3)	0.0238 (16)	0.0013 (18)	-0.0034 (14)	0.018 (2)
C9	0.086 (4)	0.0401 (18)	0.0292 (17)	0.003 (2)	0.025 (2)	-0.0026 (13)
C10	0.048 (2)	0.064 (3)	0.0258 (15)	-0.030 (2)	0.0059 (14)	0.0099 (16)
C8A	0.138 (14)	0.065 (7)	0.042 (7)	0.044 (8)	0.032 (9)	0.030 (6)
C9A	0.079 (8)	0.055 (5)	0.017 (3)	-0.007 (6)	0.005 (5)	-0.002 (3)
C10A	0.052 (5)	0.131 (14)	0.027 (4)	-0.031 (6)	0.019 (4)	0.003 (6)
C11	0.0170 (7)	0.0172 (7)	0.0243 (8)	0.0003 (5)	0.0033 (6)	0.0008 (6)
C12	0.0227 (7)	0.0162 (7)	0.0167 (7)	-0.0014 (6)	0.0026 (6)	-0.0003 (5)
C13	0.0228 (7)	0.0155 (7)	0.0188 (7)	0.0010 (6)	0.0017 (6)	0.0011 (5)
C14	0.0257 (8)	0.0194 (7)	0.0313 (9)	-0.0046 (6)	0.0025 (7)	0.0013 (6)
C15	0.0296 (9)	0.0183 (7)	0.0342 (9)	0.0035 (6)	-0.0003 (7)	0.0012 (7)
C16	0.0151 (7)	0.0160 (7)	0.0327 (9)	0.0004 (5)	0.0025 (6)	0.0007 (6)
C17	0.0223 (8)	0.0337 (9)	0.0417 (11)	-0.0013 (7)	0.0108 (7)	-0.0062 (8)
C18	0.0278 (9)	0.0362 (10)	0.0354 (10)	0.0095 (8)	-0.0036 (7)	0.0043 (8)
C19	0.0173 (8)	0.0236 (8)	0.0624 (13)	0.0031 (7)	0.0054 (8)	0.0019 (8)
C20	0.0309 (10)	0.0372 (11)	0.0785 (17)	0.0046 (9)	0.0280 (11)	0.0062 (11)
C21	0.0258 (10)	0.0366 (11)	0.0750 (16)	-0.0026 (8)	-0.0198 (10)	0.0107 (11)

## 8.4 Anhang zu Kapitel 3.2

8.4.1 Anhang zu VG—<sup>Me</sup>IME (4)Abbildung 8-21: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 4 in Toluol-d<sub>8</sub>.Abbildung 8-22: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 4 in Toluol-d<sub>8</sub>.

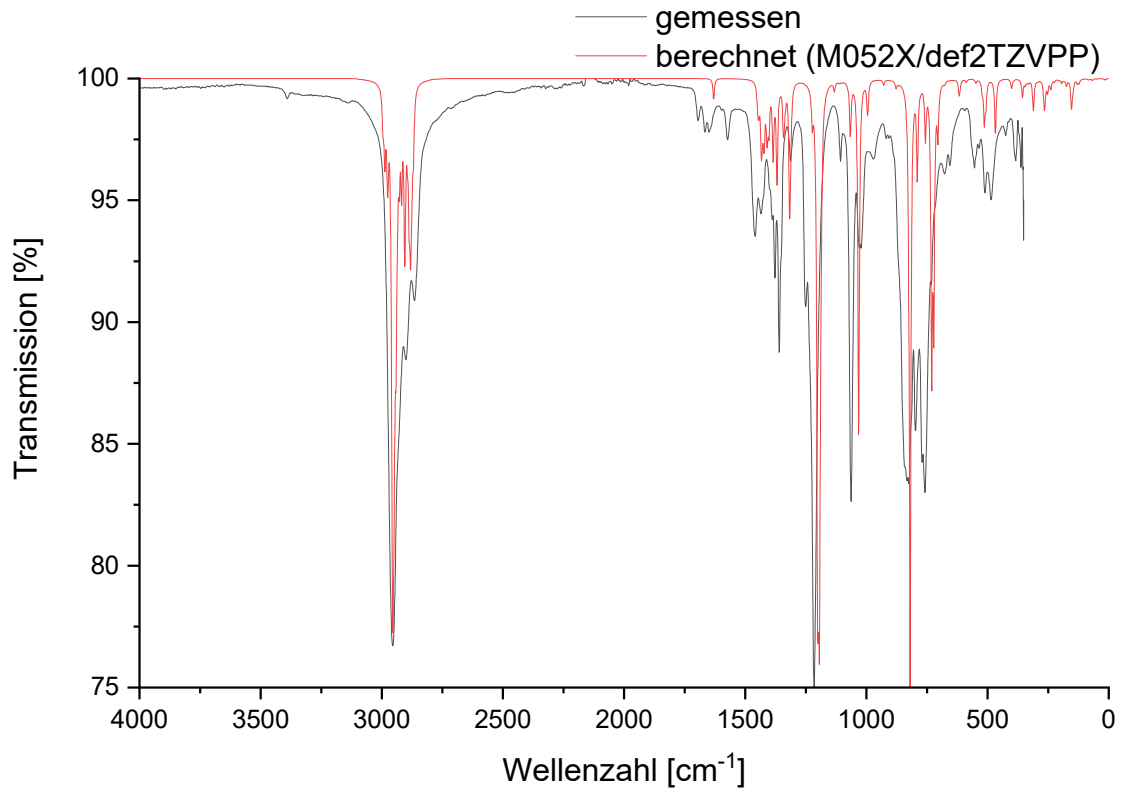


Abbildung 8-23: Gemessenes und berechnetes IR-Spektrum von 4.

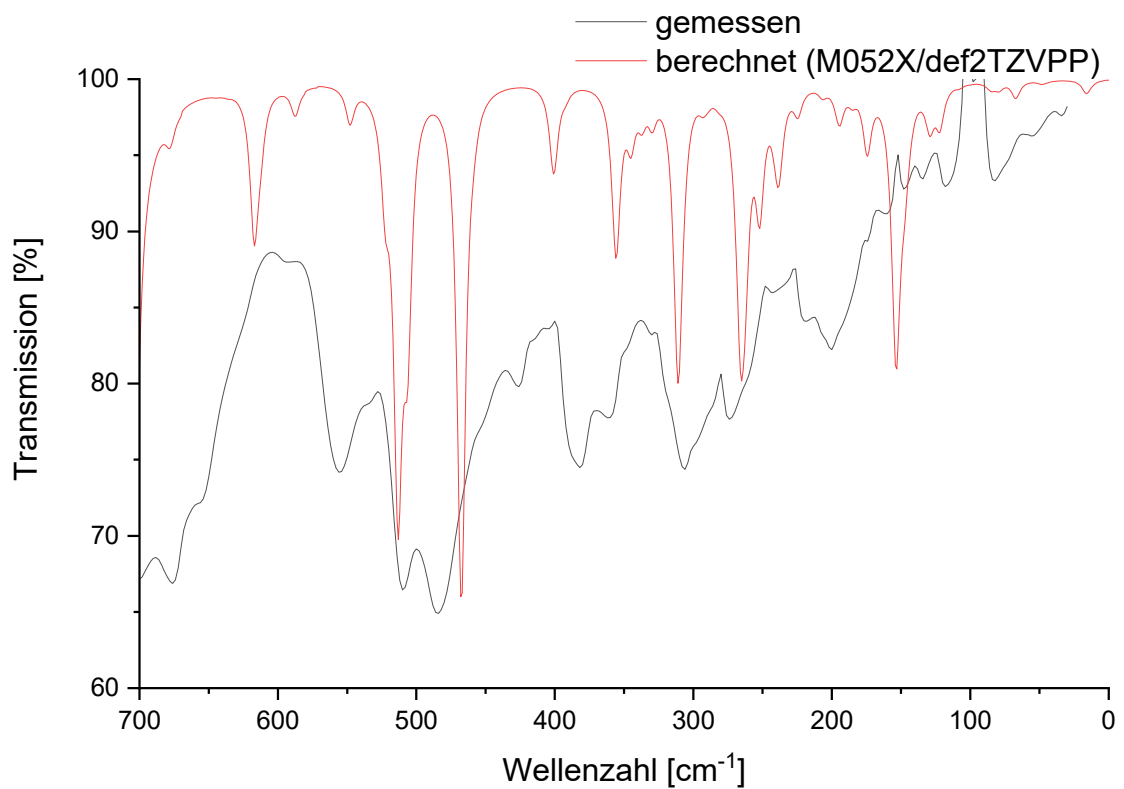


Abbildung 8-24: Gemessenes und berechnetes FIR-Spektrum von 4.

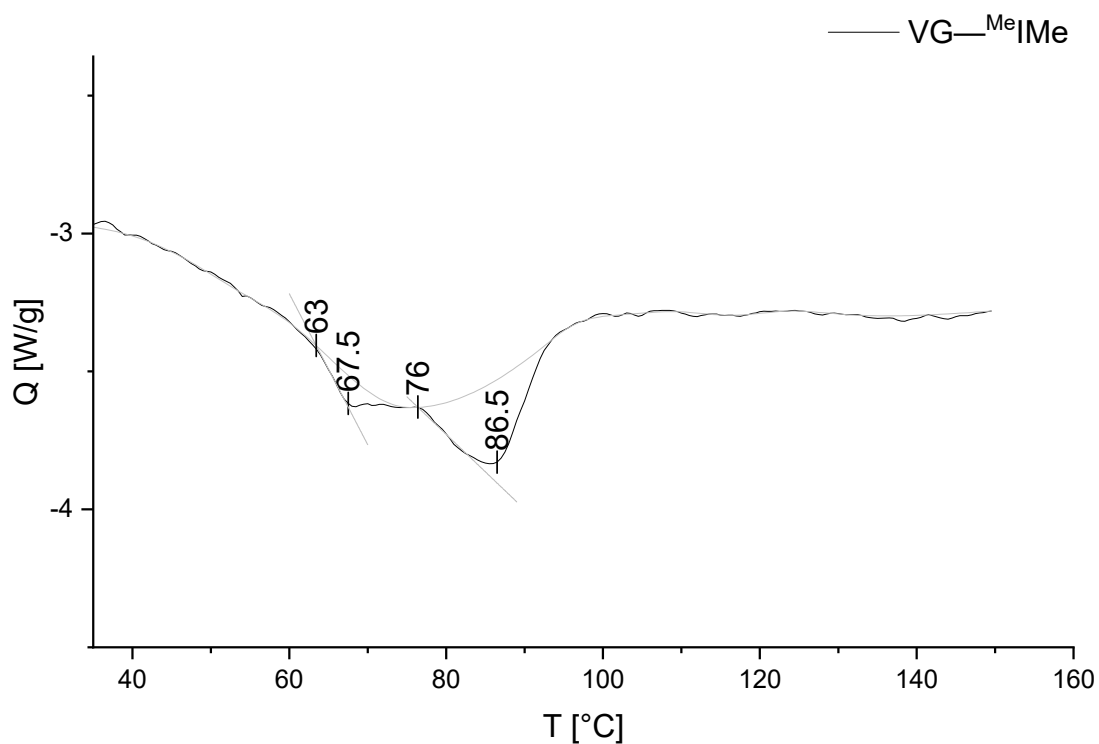


Abbildung 8-25: DSC-Kurve von 4.

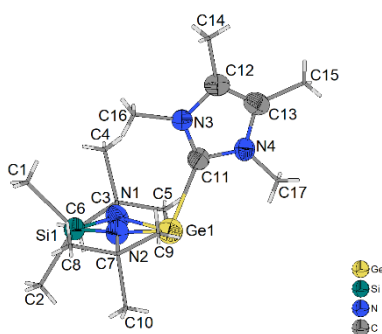


Abbildung 8-26: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von 4. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 40 %.

Tabelle 8-7: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 4.

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Ge1	0.64136 (5)	0.71645 (8)	0.31924 (4)	0.0378 (2)
Si1	0.83599 (13)	0.7939 (2)	0.31372 (10)	0.0426 (4)
N1	0.7536 (4)	0.6549 (6)	0.2790 (3)	0.0439 (14)
N2	0.7547 (4)	0.8446 (6)	0.3659 (3)	0.0431 (13)
N3	0.7211 (4)	0.5101 (6)	0.4625 (3)	0.0398 (13)
N4	0.5641 (4)	0.4668 (6)	0.4035 (3)	0.0388 (13)
C1	0.9741 (5)	0.7420 (9)	0.3622 (4)	0.066 (2)

H11	1.011695	0.710129	0.328079	0.098*
H12	0.972336	0.663487	0.395340	0.098*
H13	1.009207	0.825919	0.388135	0.098*
C2	0.8536 (6)	0.9356 (8)	0.2475 (4)	0.060 (2)
H21	0.892735	0.893821	0.216293	0.091*
H22	0.891495	1.018370	0.272579	0.091*
H23	0.785655	0.967429	0.219399	0.091*
C3	0.7583 (6)	0.5286 (8)	0.2337 (4)	0.058 (2)
C4	0.8286 (9)	0.4121 (10)	0.2780 (6)	0.102 (4)
H41	0.831174	0.327567	0.248414	0.152*
H42	0.800661	0.383703	0.317552	0.152*
H43	0.898526	0.451018	0.295982	0.152*
C5	0.6504 (8)	0.4669 (12)	0.2031 (6)	0.114 (4)
H51	0.606372	0.540870	0.174600	0.171*
H52	0.620445	0.436907	0.241491	0.171*
H53	0.655090	0.383308	0.173440	0.171*
C6	0.8068 (10)	0.5720 (11)	0.1735 (6)	0.106 (4)
H61	0.815521	0.485932	0.146509	0.159*
H62	0.874463	0.616800	0.193179	0.159*
H63	0.761399	0.640966	0.142350	0.159*
C7	0.7424 (6)	0.9816 (8)	0.4015 (4)	0.0504 (18)
C8	0.8498 (7)	1.0480 (10)	0.4367 (5)	0.084 (3)
H81	0.887625	1.065496	0.400798	0.126*
H82	0.889230	0.980808	0.472122	0.126*
H83	0.840472	1.139404	0.459443	0.126*
C9	0.6840 (7)	0.9504 (9)	0.4589 (4)	0.070 (2)
H91	0.615068	0.912224	0.436701	0.105*
H92	0.677368	1.039977	0.483992	0.105*
H93	0.722860	0.879255	0.492374	0.105*
C10	0.6778 (7)	1.0925 (8)	0.3494 (5)	0.072 (3)
H101	0.707636	1.103778	0.308967	0.108*
H102	0.678612	1.185744	0.373104	0.108*
H103	0.606367	1.058086	0.333064	0.108*
C11	0.6493 (5)	0.5463 (7)	0.4020 (3)	0.0386 (15)
C12	0.6817 (5)	0.4053 (7)	0.5009 (3)	0.0425 (16)
C13	0.5828 (6)	0.3778 (7)	0.4632 (4)	0.0456 (17)
C14	0.7449 (6)	0.3441 (8)	0.5691 (4)	0.059 (2)
H141	0.701246	0.281375	0.589686	0.089*
H142	0.772160	0.423038	0.601799	0.089*
H143	0.802457	0.287818	0.560380	0.089*
C15	0.5032 (6)	0.2760 (8)	0.4787 (4)	0.0584 (19)



H151	0.479378	0.209747	0.438959	0.088*
H152	0.444359	0.331635	0.485870	0.088*
H153	0.534281	0.220574	0.521365	0.088*
C16	0.8269 (6)	0.5674 (9)	0.4827 (4)	0.065 (2)
H161	0.875261	0.493413	0.474919	0.097*
H162	0.844645	0.594398	0.532610	0.097*
H163	0.831545	0.652634	0.454079	0.097*
C17	0.4664 (5)	0.4674 (8)	0.3485 (4)	0.056 (2)
H171	0.464448	0.551619	0.317972	0.084*
H172	0.408302	0.471878	0.370391	0.084*
H173	0.461279	0.378976	0.320352	0.084*

Tabelle 8-8:  $U_{ij}$ -Werte für 4 [Å<sup>2</sup>].

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ge1	0.0361 (3)	0.0409 (3)	0.0354 (3)	0.0028 (4)	0.0074 (3)	0.0039 (4)
Si1	0.0384 (9)	0.0477 (11)	0.0432 (10)	-0.0004 (10)	0.0127 (8)	0.0031 (10)
N1	0.049 (3)	0.041 (3)	0.046 (3)	-0.004 (3)	0.020 (3)	-0.005 (3)
N2	0.041 (3)	0.040 (3)	0.051 (4)	-0.002 (3)	0.016 (3)	-0.007 (3)
N3	0.035 (3)	0.046 (3)	0.037 (3)	0.000 (3)	0.007 (2)	0.007 (3)
N4	0.036 (3)	0.041 (3)	0.040 (3)	-0.003 (3)	0.010 (2)	-0.004 (3)
C1	0.046 (4)	0.076 (6)	0.075 (6)	0.005 (4)	0.016 (4)	0.007 (4)
C2	0.063 (5)	0.061 (5)	0.063 (5)	0.000 (4)	0.026 (4)	0.011 (4)
C3	0.064 (5)	0.052 (5)	0.067 (5)	-0.003 (4)	0.031 (4)	-0.014 (4)
C4	0.133 (10)	0.052 (5)	0.123 (10)	0.022 (6)	0.039 (8)	-0.011 (6)
C5	0.083 (7)	0.132 (10)	0.130 (10)	-0.037 (7)	0.037 (7)	-0.088 (8)
C6	0.159 (11)	0.097 (8)	0.082 (7)	-0.011 (7)	0.068 (8)	-0.033 (6)
C7	0.056 (4)	0.046 (4)	0.050 (4)	-0.002 (4)	0.016 (4)	-0.012 (4)
C8	0.073 (6)	0.086 (7)	0.091 (7)	-0.023 (5)	0.016 (5)	-0.047 (6)
C9	0.092 (7)	0.069 (6)	0.060 (5)	0.008 (5)	0.040 (5)	-0.011 (4)
C10	0.099 (7)	0.047 (5)	0.079 (7)	0.009 (5)	0.039 (6)	-0.003 (4)
C11	0.038 (4)	0.047 (4)	0.031 (3)	0.003 (3)	0.010 (3)	0.000 (3)
C12	0.052 (4)	0.042 (4)	0.034 (4)	0.003 (3)	0.012 (3)	-0.006 (3)
C13	0.058 (4)	0.034 (4)	0.049 (4)	0.002 (3)	0.020 (4)	0.000 (3)
C14	0.070 (5)	0.063 (5)	0.044 (4)	0.008 (4)	0.014 (4)	0.014 (4)
C15	0.071 (5)	0.052 (4)	0.059 (5)	-0.014 (4)	0.027 (4)	0.001 (4)
C16	0.049 (4)	0.085 (6)	0.056 (5)	-0.010 (4)	0.003 (4)	0.018 (4)
C17	0.048 (4)	0.064 (5)	0.051 (5)	-0.016 (4)	0.002 (4)	-0.002 (4)

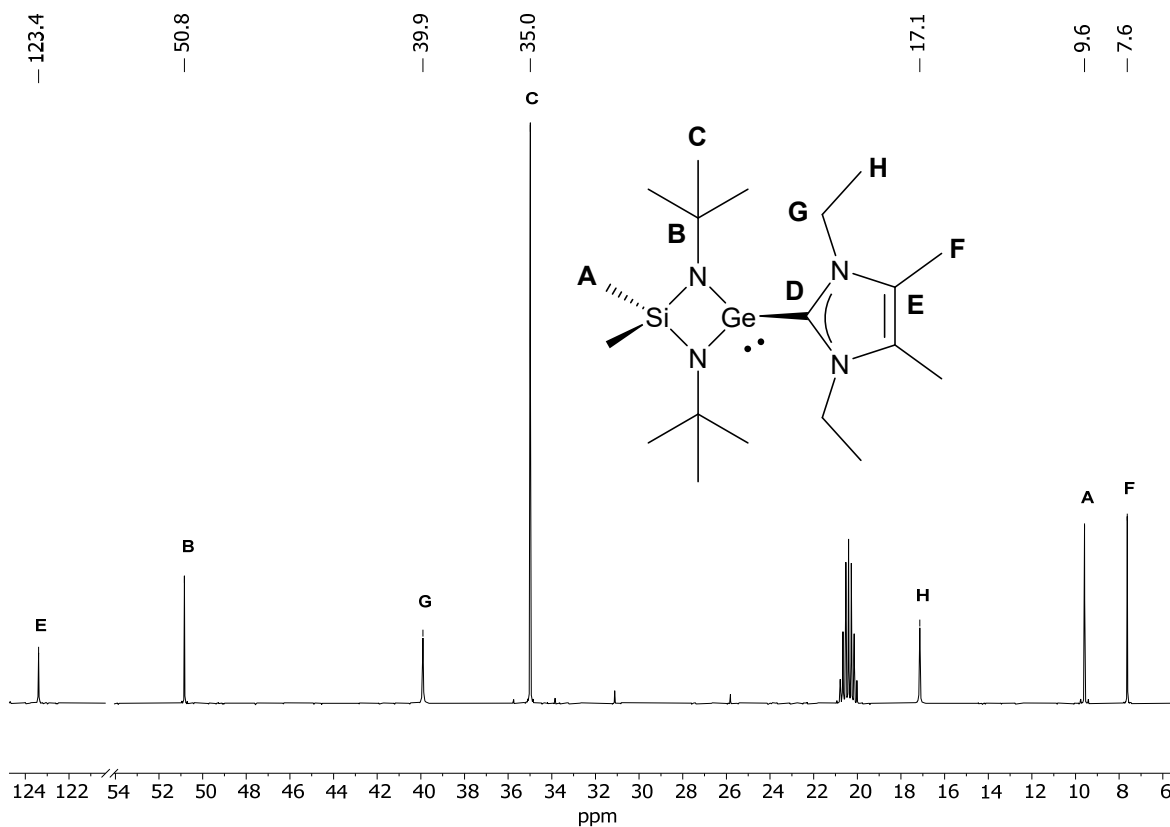
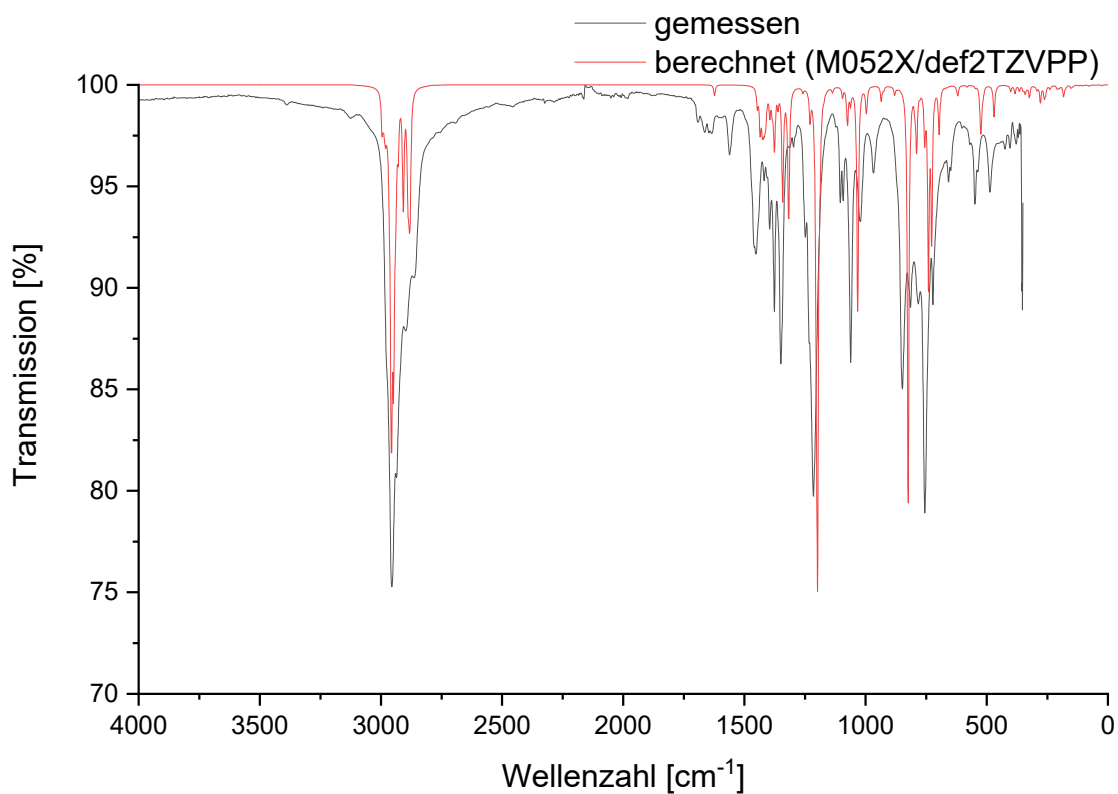
8.4.2 Anhang zu VG—<sup>Me</sup>IMe (5)Abbildung 8-27: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 5 in Toluol-d<sub>8</sub>.

Abbildung 8-28: Gemessenes und berechnetes IR-Spektrum von 5.

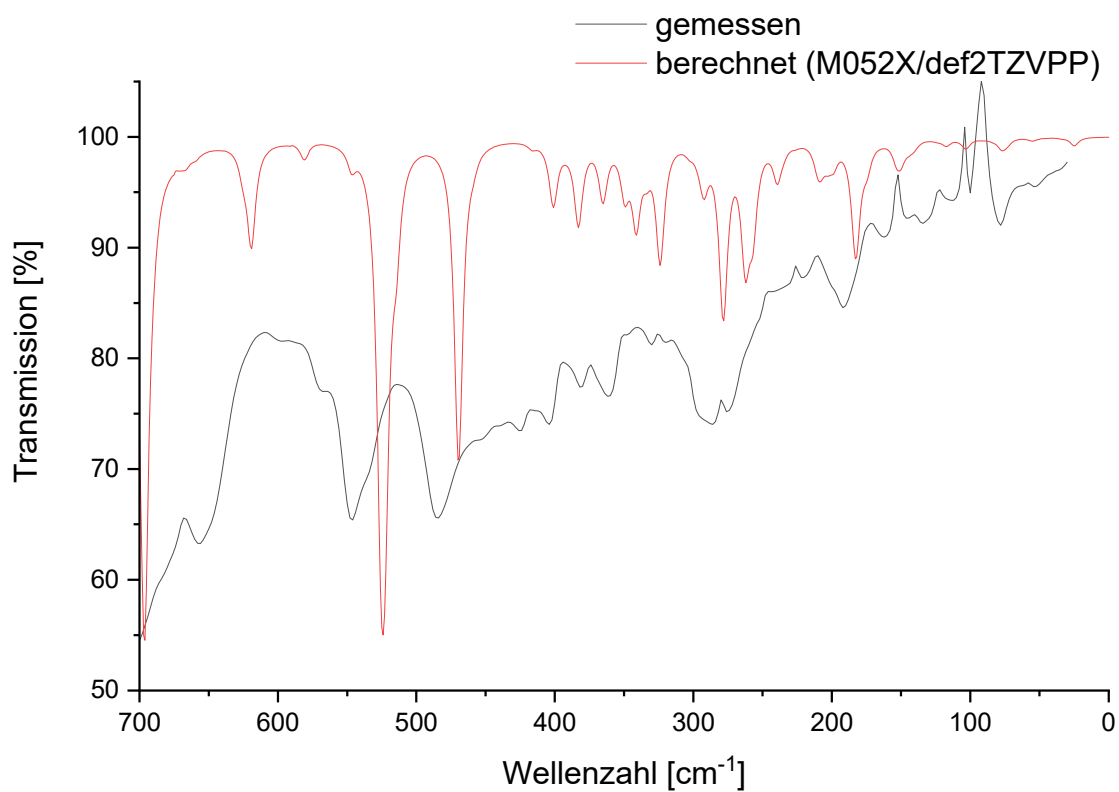


Abbildung 8-29: Gemessenes und berechnetes FIR-Spektrum von 5.

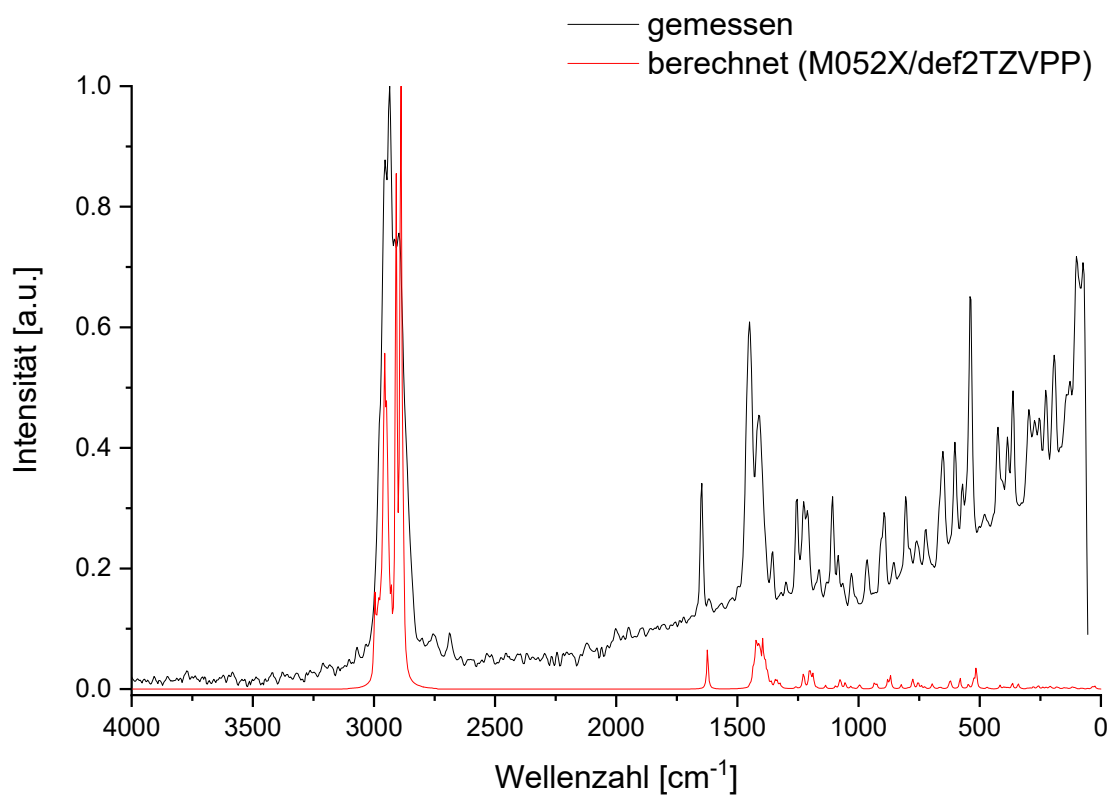


Abbildung 8-30: Gemessenes und berechnetes FIR-Spektrum von 5.

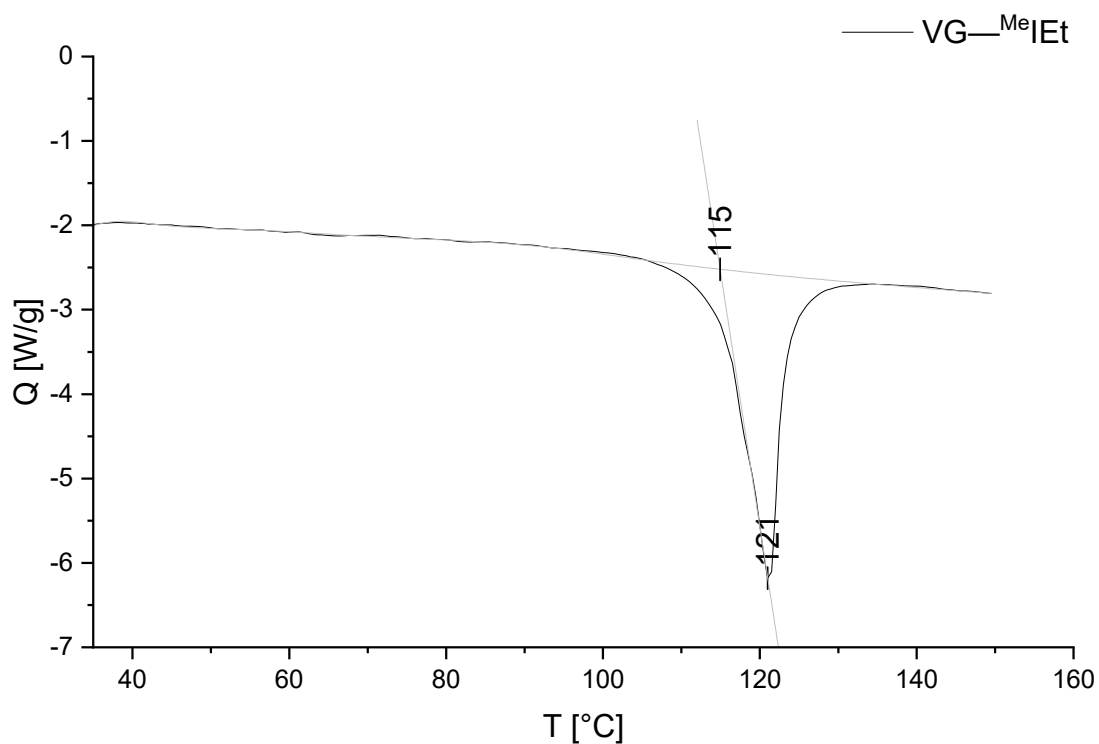


Abbildung 8-31: DSC-Kurve von 5.

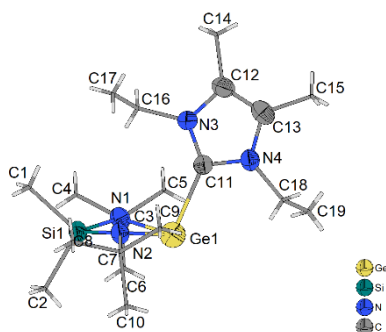


Abbildung 8-32: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von 5. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 40 %.

Tabelle 8-9: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von 5.

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Ge1	0.31292 (3)	0.48400 (3)	0.66530 (2)	0.03463 (11)
Si1	0.33182 (7)	0.59968 (8)	0.58400 (3)	0.0352 (2)
N1	0.2416 (2)	0.5262 (2)	0.60678 (10)	0.0376 (6)
N2	0.4093 (2)	0.5417 (2)	0.62550 (9)	0.0348 (6)
N3	0.3232 (2)	0.2487 (2)	0.61225 (10)	0.0358 (6)
N4	0.3415 (2)	0.2409 (2)	0.68911 (10)	0.0379 (7)
C1	0.3547 (3)	0.5770 (4)	0.51826 (13)	0.0559 (11)

H11	0.304238	0.608746	0.498247	0.084*
H12	0.357738	0.500323	0.511881	0.084*
H13	0.413974	0.610286	0.510731	0.084*
C2	0.3191 (3)	0.7501 (3)	0.58849 (16)	0.0565 (11)
H21	0.374743	0.784588	0.576633	0.085*
H22	0.311796	0.770239	0.622044	0.085*
H23	0.264184	0.773119	0.569109	0.085*
C3	0.1394 (3)	0.5325 (3)	0.60130 (14)	0.0463 (9)
C4	0.1111 (3)	0.5483 (6)	0.54760 (18)	0.0853 (18)
H41	0.133733	0.488012	0.529066	0.128*
H42	0.138573	0.614491	0.536094	0.128*
H43	0.043136	0.552340	0.543631	0.128*
C5	0.0963 (4)	0.4277 (5)	0.6190 (3)	0.0913 (19)
H51	0.028289	0.431927	0.615331	0.137*
H52	0.114748	0.416657	0.652857	0.137*
H53	0.118518	0.367932	0.599988	0.137*
C6	0.1003 (3)	0.6250 (4)	0.63024 (19)	0.0722 (14)
H61	0.129165	0.691965	0.620599	0.108*
H62	0.113908	0.612834	0.664523	0.108*
H63	0.032721	0.629363	0.624069	0.108*
C7	0.5047 (3)	0.5691 (4)	0.64219 (14)	0.0506 (10)
C8	0.5607 (3)	0.6075 (5)	0.59981 (17)	0.0696 (14)
H81	0.562628	0.550924	0.575668	0.104*
H82	0.624320	0.625134	0.611262	0.104*
H83	0.530971	0.670920	0.585499	0.104*
C9	0.5504 (4)	0.4711 (6)	0.6658 (3)	0.107 (2)
H91	0.553961	0.413800	0.642108	0.160*
H92	0.513239	0.447230	0.692378	0.160*
H93	0.613298	0.489483	0.678095	0.160*
C10	0.5040 (4)	0.6624 (5)	0.67913 (18)	0.0827 (17)
H101	0.567842	0.677093	0.691120	0.124*
H102	0.465964	0.642427	0.705972	0.124*
H103	0.477820	0.726303	0.663486	0.124*
C11	0.3307 (3)	0.3115 (3)	0.65180 (11)	0.0350 (7)
C12	0.3287 (3)	0.1397 (3)	0.62379 (13)	0.0399 (8)
C13	0.3401 (3)	0.1351 (3)	0.67270 (14)	0.0436 (9)
C14	0.3210 (3)	0.0511 (4)	0.58724 (17)	0.0589 (11)
H141	0.264548	0.061247	0.566709	0.088*
H142	0.317659	-0.017610	0.603776	0.088*
H143	0.375639	0.052139	0.567515	0.088*
C15	0.3530 (4)	0.0399 (3)	0.70544 (18)	0.0671 (13)

H151	0.350219	-0.025586	0.686330	0.101*
H152	0.303448	0.038975	0.728442	0.101*
H153	0.413620	0.044682	0.722809	0.101*
C16	0.3157 (3)	0.2908 (3)	0.56247 (12)	0.0474 (9)
H161	0.292103	0.364849	0.563021	0.057*
H162	0.270362	0.247284	0.543226	0.057*
C17	0.4098 (4)	0.2891 (4)	0.53860 (16)	0.0706 (14)
H171	0.402356	0.318843	0.506186	0.106*
H172	0.432236	0.215538	0.536784	0.106*
H173	0.455007	0.331936	0.557604	0.106*
C18	0.3483 (3)	0.2721 (3)	0.74035 (13)	0.0521 (10)
H181	0.374026	0.345083	0.743239	0.063*
H182	0.391600	0.223180	0.758075	0.063*
C19	0.2531 (4)	0.2685 (4)	0.76275 (16)	0.0700 (14)
H191	0.209946	0.316078	0.744985	0.105*
H192	0.259609	0.291610	0.796279	0.105*
H193	0.228933	0.195499	0.761340	0.105*

Tabelle 8-10:  $U_{ij}$ -Werte für 5 [Å<sup>2</sup>].

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ge1	0.0448 (2)	0.03056 (17)	0.02890 (16)	-0.00221 (17)	0.00531 (13)	0.00061 (15)
Si1	0.0391 (5)	0.0341 (5)	0.0322 (4)	-0.0009 (4)	-0.0005 (4)	0.0059 (4)
N1	0.0342 (15)	0.0358 (15)	0.0428 (15)	0.0013 (13)	0.0005 (12)	0.0044 (12)
N2	0.0332 (15)	0.0365 (16)	0.0344 (13)	-0.0037 (12)	-0.0008 (11)	0.0062 (11)
N3	0.0406 (17)	0.0336 (15)	0.0331 (14)	0.0010 (12)	0.0006 (12)	-0.0011 (11)
N4	0.0473 (18)	0.0331 (15)	0.0332 (14)	-0.0025 (13)	0.0014 (12)	0.0048 (11)
C1	0.067 (3)	0.064 (3)	0.0364 (19)	-0.006 (2)	0.0018 (18)	0.0107 (18)
C2	0.071 (3)	0.036 (2)	0.063 (3)	0.002 (2)	-0.001 (2)	0.0117 (18)
C3	0.0362 (19)	0.044 (2)	0.059 (2)	0.0008 (17)	-0.0001 (16)	-0.0062 (17)
C4	0.044 (3)	0.140 (6)	0.070 (3)	0.016 (3)	-0.018 (2)	-0.022 (3)
C5	0.050 (3)	0.075 (4)	0.149 (6)	-0.017 (3)	0.009 (3)	0.007 (4)
C6	0.049 (3)	0.079 (4)	0.089 (3)	0.006 (3)	0.003 (2)	-0.026 (3)
C7	0.039 (2)	0.066 (3)	0.046 (2)	-0.0077 (19)	-0.0060 (16)	0.0067 (19)
C8	0.040 (2)	0.095 (4)	0.075 (3)	-0.014 (2)	0.012 (2)	-0.002 (3)
C9	0.058 (3)	0.108 (5)	0.150 (6)	-0.004 (3)	-0.046 (3)	0.053 (4)
C10	0.074 (4)	0.112 (5)	0.061 (3)	-0.036 (3)	-0.009 (2)	-0.016 (3)
C11	0.0408 (19)	0.0335 (18)	0.0308 (15)	-0.0038 (15)	0.0020 (13)	0.0003 (13)
C12	0.037 (2)	0.0339 (18)	0.049 (2)	-0.0007 (15)	0.0046 (15)	-0.0032 (15)
C13	0.043 (2)	0.0336 (19)	0.055 (2)	-0.0024 (15)	0.0077 (17)	0.0042 (16)

C14	0.059 (3)	0.046 (2)	0.072 (3)	-0.001 (2)	0.011 (2)	-0.021 (2)
C15	0.088 (4)	0.041 (3)	0.074 (3)	0.004 (2)	0.015 (3)	0.019 (2)
C16	0.062 (3)	0.049 (2)	0.0304 (17)	0.0076 (19)	-0.0066 (16)	-0.0023 (15)
C17	0.088 (4)	0.071 (3)	0.055 (3)	0.020 (3)	0.030 (2)	0.012 (2)
C18	0.080 (3)	0.043 (2)	0.0334 (18)	-0.005 (2)	-0.0026 (18)	0.0080 (15)
C19	0.103 (4)	0.058 (3)	0.051 (3)	0.002 (3)	0.028 (3)	0.004 (2)

### 8.4.3 Anhang zu VG—<sup>Me</sup>I/Pr (6)

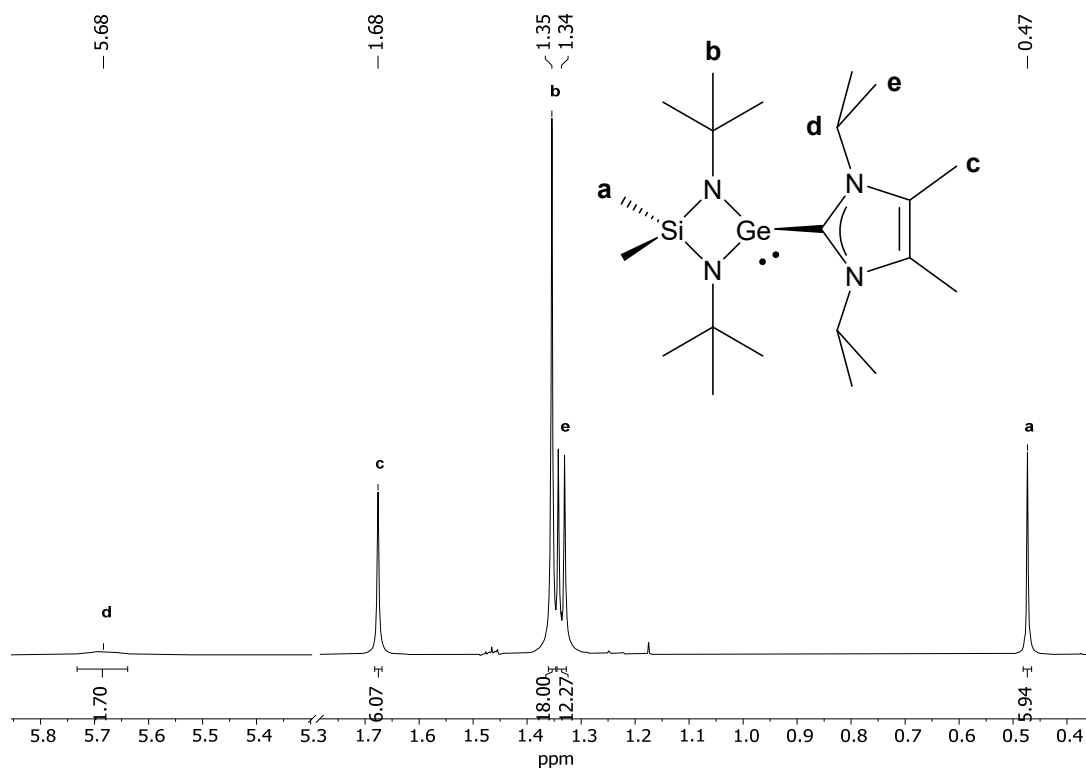
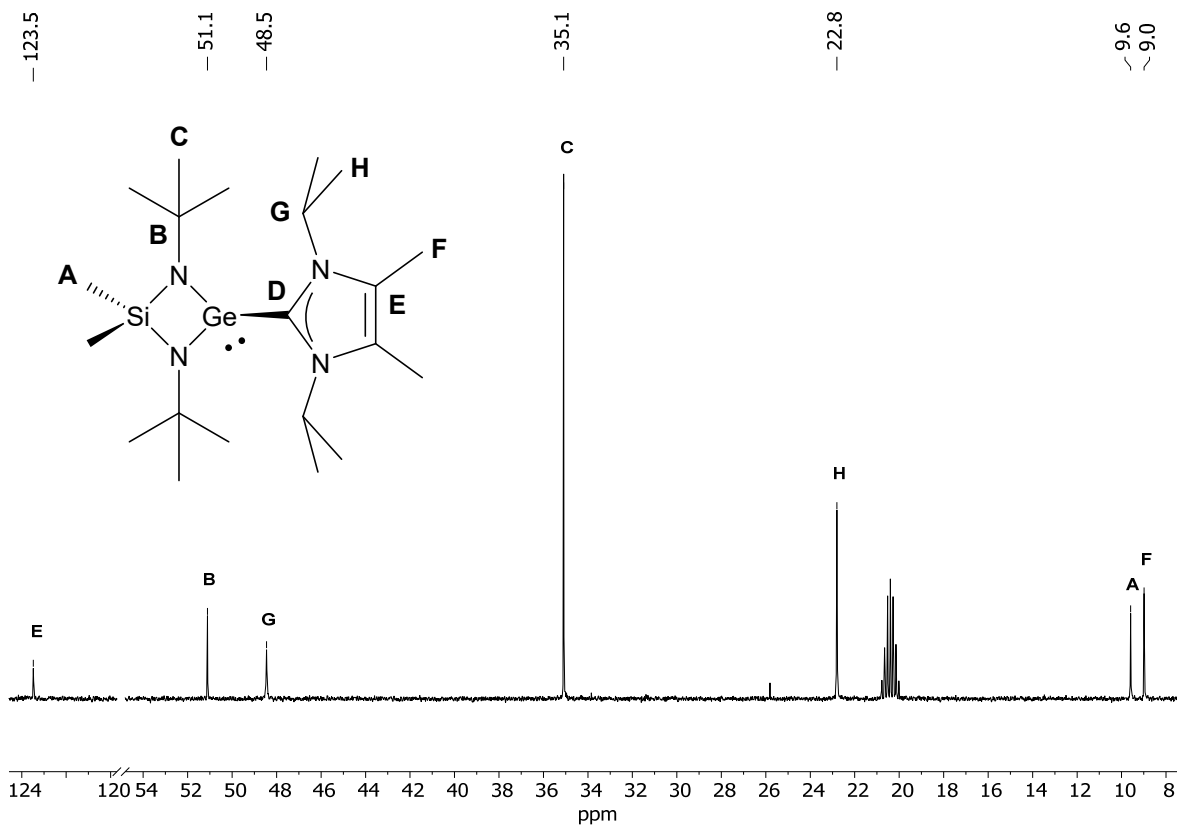
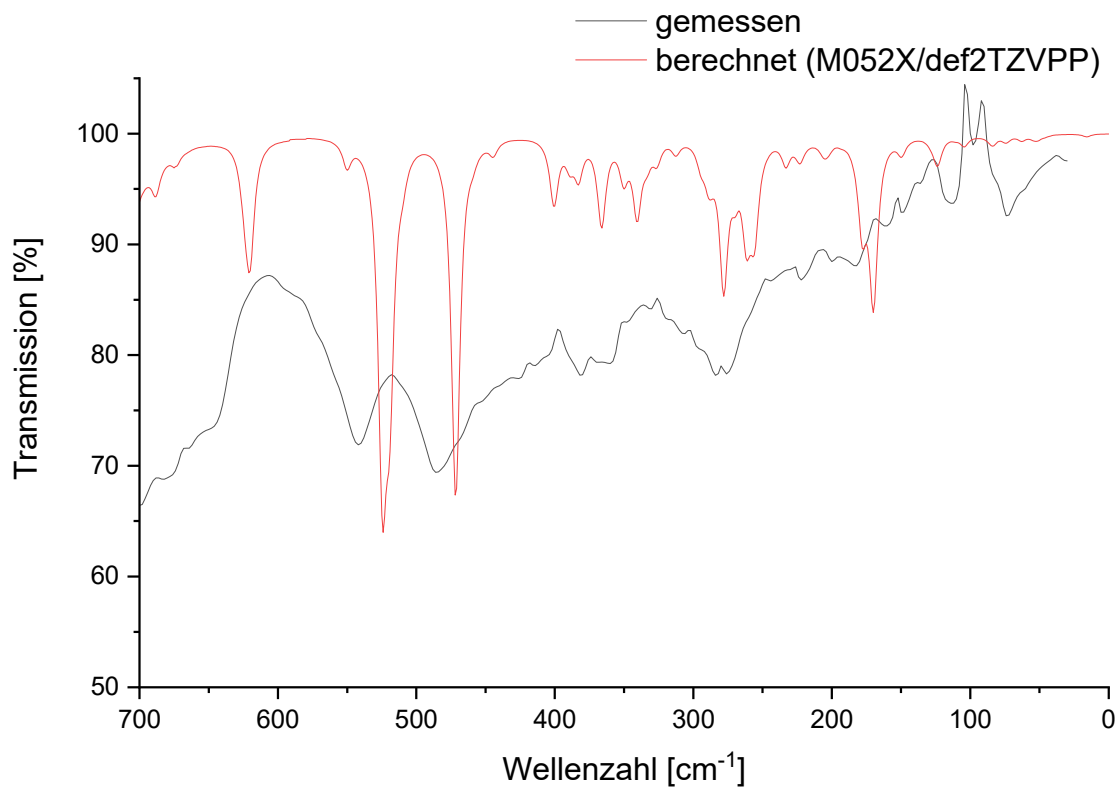


Abbildung 8-33: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **6** in Toluol-d<sub>8</sub>.

Abbildung 8-34:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **6** in Toluol- $d_8$ .Abbildung 8-35: Gemessenes und berechnetes FIR-Spektrum von **6**.



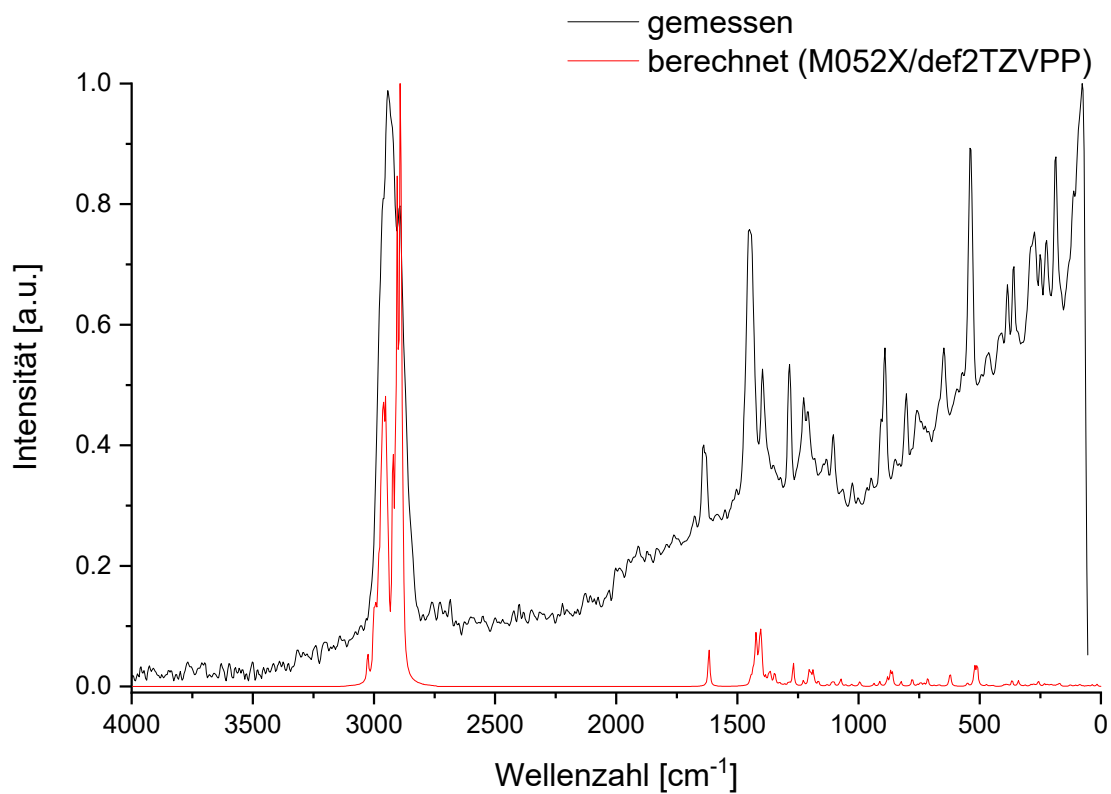


Abbildung 8-36: Gemessenes und berechnetes Raman-Spektrum von 6.

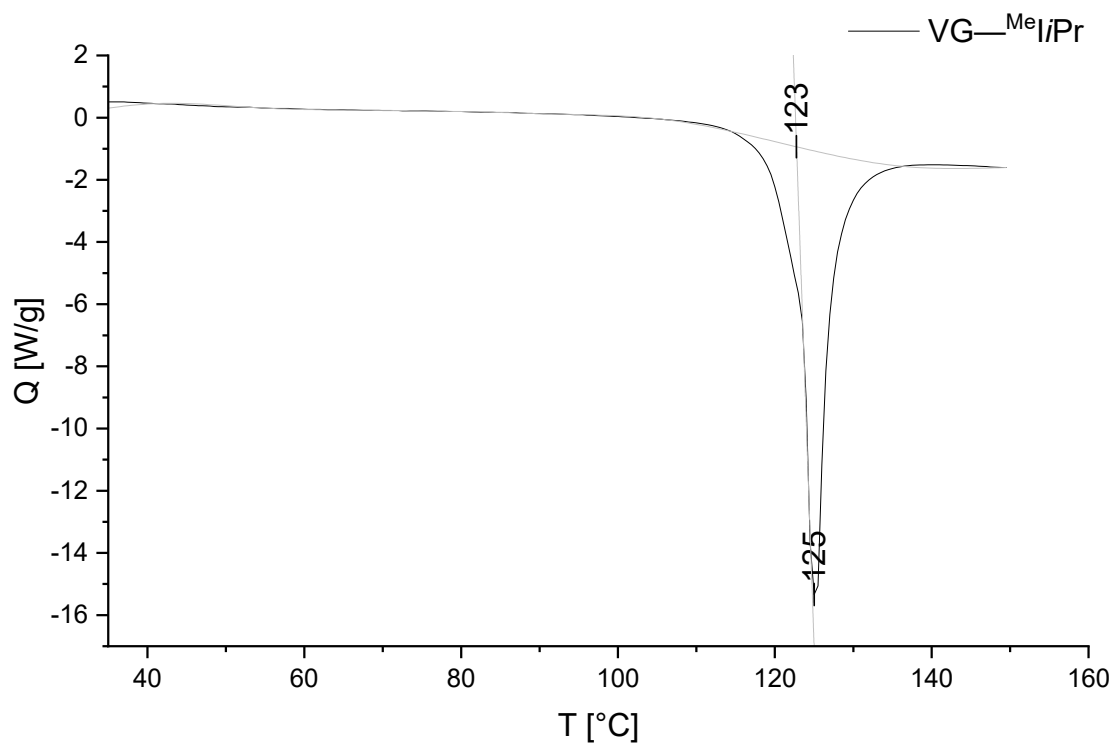
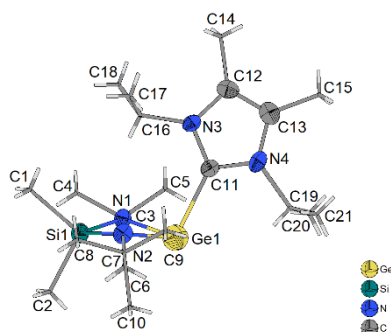


Abbildung 8-37: DSC-Kurve von 6.



**Abbildung 8-38:** Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **6**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 40 %.

**Tabelle 8-11:** Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **6**.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Ge1	0.53131 (4)	0.63261 (2)	0.49629 (3)	0.02668 (11)
Si1	0.67385 (13)	0.55298 (7)	0.61232 (7)	0.0294 (3)
N1	0.6760 (4)	0.5439 (2)	0.51780 (19)	0.0261 (8)
N2	0.5121 (4)	0.6064 (2)	0.60031 (19)	0.0299 (8)
N3	0.3235 (4)	0.46653 (19)	0.44959 (18)	0.0247 (7)
N4	0.2840 (4)	0.5762 (2)	0.37629 (19)	0.0297 (8)
C1	0.6759 (6)	0.4489 (3)	0.6669 (3)	0.0420 (12)
H11	0.597165	0.411407	0.646932	0.063*
H12	0.664246	0.462102	0.719187	0.063*
H13	0.767199	0.418901	0.663244	0.063*
C2	0.8250 (6)	0.6185 (3)	0.6586 (3)	0.0466 (14)
H21	0.915937	0.589039	0.652371	0.070*
H22	0.812427	0.624109	0.711732	0.070*
H23	0.825716	0.676479	0.635999	0.070*
C3	0.7874 (5)	0.5181 (3)	0.4701 (2)	0.0320 (10)
C4	0.8621 (6)	0.4360 (3)	0.5026 (3)	0.0513 (14)
H41	0.791189	0.389783	0.506643	0.077*
H42	0.908878	0.449136	0.551962	0.077*
H43	0.934030	0.416759	0.469857	0.077*
C5	0.7174 (5)	0.4977 (3)	0.3921 (2)	0.0422 (12)
H51	0.672313	0.550512	0.370423	0.063*
H52	0.644554	0.452382	0.395460	0.063*
H53	0.790432	0.477129	0.360600	0.063*
C6	0.8970 (6)	0.5897 (3)	0.4638 (3)	0.0575 (15)
H61	0.971175	0.569583	0.432823	0.086*
H62	0.940863	0.604513	0.513482	0.086*
H63	0.849826	0.641364	0.441155	0.086*
C7	0.4319 (5)	0.6586 (3)	0.6500 (3)	0.0362 (11)

C8	0.4357 (7)	0.6135 (3)	0.7254 (3)	0.0559 (15)
H81	0.398907	0.553974	0.718756	0.084*
H82	0.376182	0.645863	0.757932	0.084*
H83	0.534541	0.611542	0.748004	0.084*
C9	0.2778 (6)	0.6678 (3)	0.6166 (3)	0.0530 (14)
H91	0.276459	0.697513	0.568480	0.080*
H92	0.223093	0.701996	0.650212	0.080*
H93	0.234728	0.609930	0.609572	0.080*
C10	0.4945 (6)	0.7508 (3)	0.6610 (3)	0.0531 (14)
H101	0.491100	0.780633	0.612871	0.080*
H102	0.594026	0.746844	0.682266	0.080*
H103	0.438262	0.783664	0.694763	0.080*
C11	0.3615 (5)	0.5515 (3)	0.4401 (2)	0.0241 (10)
C12	0.2249 (4)	0.4390 (3)	0.3923 (2)	0.0298 (10)
C13	0.1998 (5)	0.5076 (3)	0.3462 (2)	0.0345 (11)
C14	0.1647 (6)	0.3491 (3)	0.3834 (3)	0.0453 (13)
H141	0.083290	0.349562	0.345483	0.068*
H142	0.132752	0.329353	0.430807	0.068*
H143	0.238606	0.309534	0.367954	0.068*
C15	0.1026 (6)	0.5136 (3)	0.2766 (3)	0.0543 (14)
H151	0.157002	0.533158	0.235757	0.081*
H152	0.025860	0.555282	0.283686	0.081*
H153	0.060995	0.456156	0.264655	0.081*
C16	0.3784 (5)	0.4177 (3)	0.5168 (2)	0.0335 (10)
H161	0.451189	0.455679	0.544595	0.040*
C17	0.2611 (6)	0.4012 (3)	0.5680 (3)	0.0477 (13)
H171	0.212406	0.456159	0.577175	0.072*
H172	0.303313	0.377324	0.615209	0.072*
H173	0.191933	0.359585	0.544571	0.072*
C18	0.4548 (6)	0.3347 (3)	0.4973 (3)	0.0567 (15)
H181	0.523221	0.347849	0.460806	0.085*
H182	0.384588	0.292204	0.476317	0.085*
H183	0.506005	0.310566	0.542321	0.085*
C19	0.280 (2)	0.6582 (8)	0.3322 (9)	0.038 (4)
H191	0.200982	0.652294	0.291471	0.046*
C20	0.2399 (18)	0.7316 (6)	0.3822 (7)	0.045 (3)
H201	0.216850	0.783754	0.352258	0.067*
H202	0.320549	0.744074	0.418883	0.067*
H203	0.156428	0.714499	0.407955	0.067*
C21	0.417 (2)	0.6693 (15)	0.2964 (12)	0.038 (4)
H211	0.431571	0.619043	0.264506	0.058*

H212	0.496732	0.673657	0.334990	0.058*
H213	0.411933	0.722570	0.266356	0.058*
C19A	0.305 (3)	0.6705 (12)	0.3538 (15)	0.038 (4)
H192	0.375117	0.696580	0.392230	0.046*
C20A	0.166 (2)	0.7224 (10)	0.3558 (11)	0.046 (5)
H204	0.184764	0.784127	0.346675	0.068*
H205	0.129241	0.715879	0.404712	0.068*
H206	0.094696	0.700579	0.317328	0.068*
C21A	0.372 (4)	0.674 (3)	0.2811 (15)	0.060 (9)
H214	0.303556	0.652942	0.241008	0.089*
H215	0.457859	0.637538	0.284145	0.089*
H216	0.398323	0.734480	0.270709	0.089*

Tabelle 8-12:  $U_{ij}$ -Werte für **6** [Å<sup>2</sup>].

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ge1	0.0253 (2)	0.02199 (18)	0.0328 (2)	-0.0005 (2)	0.00272 (15)	0.0047 (2)
Si1	0.0285 (7)	0.0301 (6)	0.0293 (7)	0.0042 (5)	0.0011 (5)	0.0018 (5)
N1	0.023 (2)	0.029 (2)	0.027 (2)	0.0043 (15)	0.0037 (16)	0.0039 (16)
N2	0.028 (2)	0.0307 (19)	0.031 (2)	0.0027 (15)	0.0077 (16)	0.0020 (15)
N3	0.0251 (19)	0.0213 (17)	0.0287 (18)	-0.0009 (14)	0.0073 (15)	0.0029 (14)
N4	0.029 (2)	0.0262 (19)	0.034 (2)	0.0069 (16)	0.0076 (17)	0.0078 (16)
C1	0.050 (3)	0.041 (3)	0.035 (3)	0.011 (2)	0.002 (2)	0.008 (2)
C2	0.044 (3)	0.051 (3)	0.044 (3)	0.003 (3)	0.000 (3)	-0.010 (3)
C3	0.030 (3)	0.033 (2)	0.035 (2)	0.0026 (19)	0.010 (2)	-0.0015 (19)
C4	0.043 (3)	0.056 (3)	0.056 (3)	0.021 (3)	0.010 (3)	0.000 (3)
C5	0.046 (3)	0.045 (3)	0.037 (3)	0.006 (2)	0.011 (2)	-0.002 (2)
C6	0.040 (3)	0.069 (4)	0.067 (4)	-0.016 (3)	0.023 (3)	-0.017 (3)
C7	0.034 (3)	0.034 (2)	0.042 (3)	0.004 (2)	0.014 (2)	-0.002 (2)
C8	0.076 (4)	0.055 (3)	0.041 (3)	0.007 (3)	0.030 (3)	-0.001 (3)
C9	0.034 (3)	0.057 (3)	0.071 (4)	0.012 (2)	0.018 (3)	-0.007 (3)
C10	0.057 (4)	0.035 (3)	0.070 (4)	0.007 (2)	0.019 (3)	-0.007 (2)
C11	0.020 (2)	0.024 (2)	0.030 (3)	0.0022 (17)	0.0057 (19)	0.0018 (19)
C12	0.026 (2)	0.035 (2)	0.030 (2)	-0.0058 (19)	0.0103 (19)	-0.0046 (19)
C13	0.028 (3)	0.047 (3)	0.029 (2)	0.000 (2)	0.006 (2)	0.000 (2)
C14	0.050 (3)	0.046 (3)	0.041 (3)	-0.018 (2)	0.012 (2)	-0.008 (2)
C15	0.049 (4)	0.074 (4)	0.039 (3)	-0.010 (3)	-0.002 (3)	0.008 (3)
C16	0.033 (2)	0.025 (2)	0.042 (3)	-0.0014 (19)	-0.002 (2)	0.0081 (19)
C17	0.050 (3)	0.053 (3)	0.040 (3)	-0.002 (2)	0.003 (3)	0.017 (2)
C18	0.056 (4)	0.030 (3)	0.085 (4)	0.011 (2)	0.007 (3)	0.013 (3)

C19	0.044 (7)	0.034 (4)	0.038 (10)	0.012 (4)	0.005 (7)	0.019 (5)
C20	0.057 (9)	0.031 (5)	0.045 (7)	0.013 (5)	-0.001 (5)	0.004 (4)
C21	0.062 (12)	0.025 (6)	0.030 (6)	0.000 (7)	0.009 (6)	0.008 (5)
C19A	0.044 (7)	0.034 (4)	0.038 (10)	0.012 (4)	0.005 (7)	0.019 (5)
C20A	0.056 (12)	0.037 (8)	0.044 (10)	0.022 (8)	0.010 (8)	0.005 (6)
C21A	0.07 (2)	0.050 (11)	0.066 (18)	0.013 (13)	0.033 (14)	0.027 (13)

## 8.5 Anhang zu Kapitel 3.4

### 8.5.1 Anhang zu LS—<sup>Me</sup>IME-Thion (7)

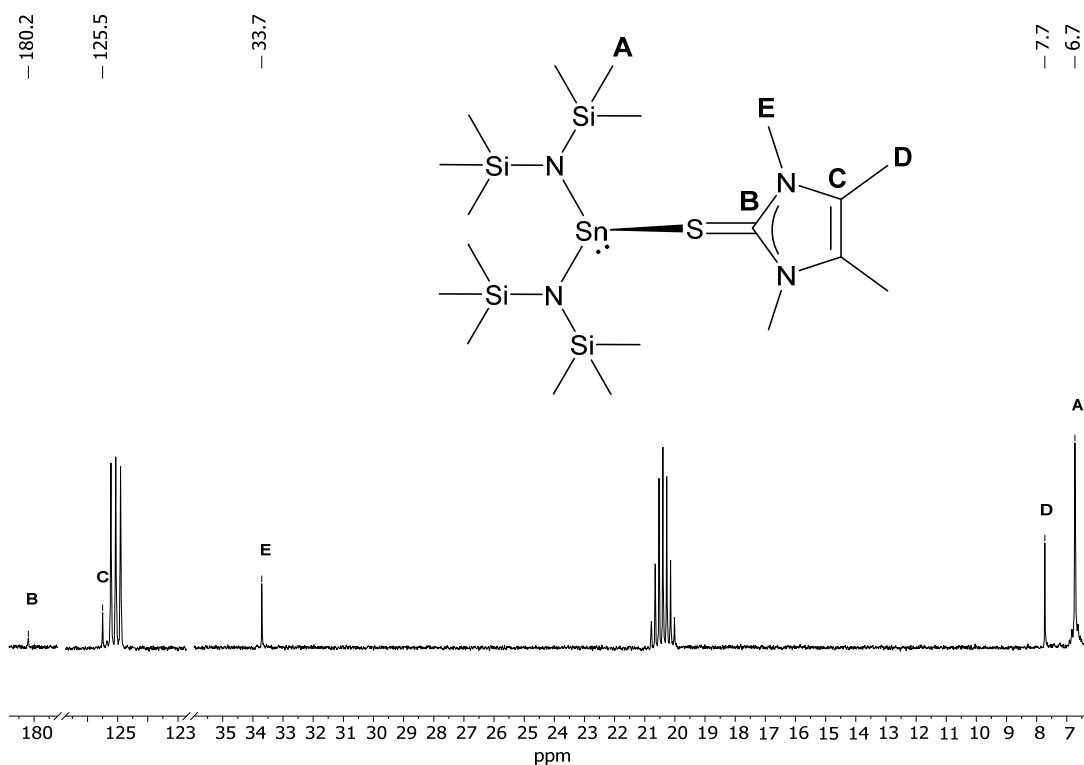


Abbildung 8-39: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 7 in Toluol-d<sub>8</sub>.

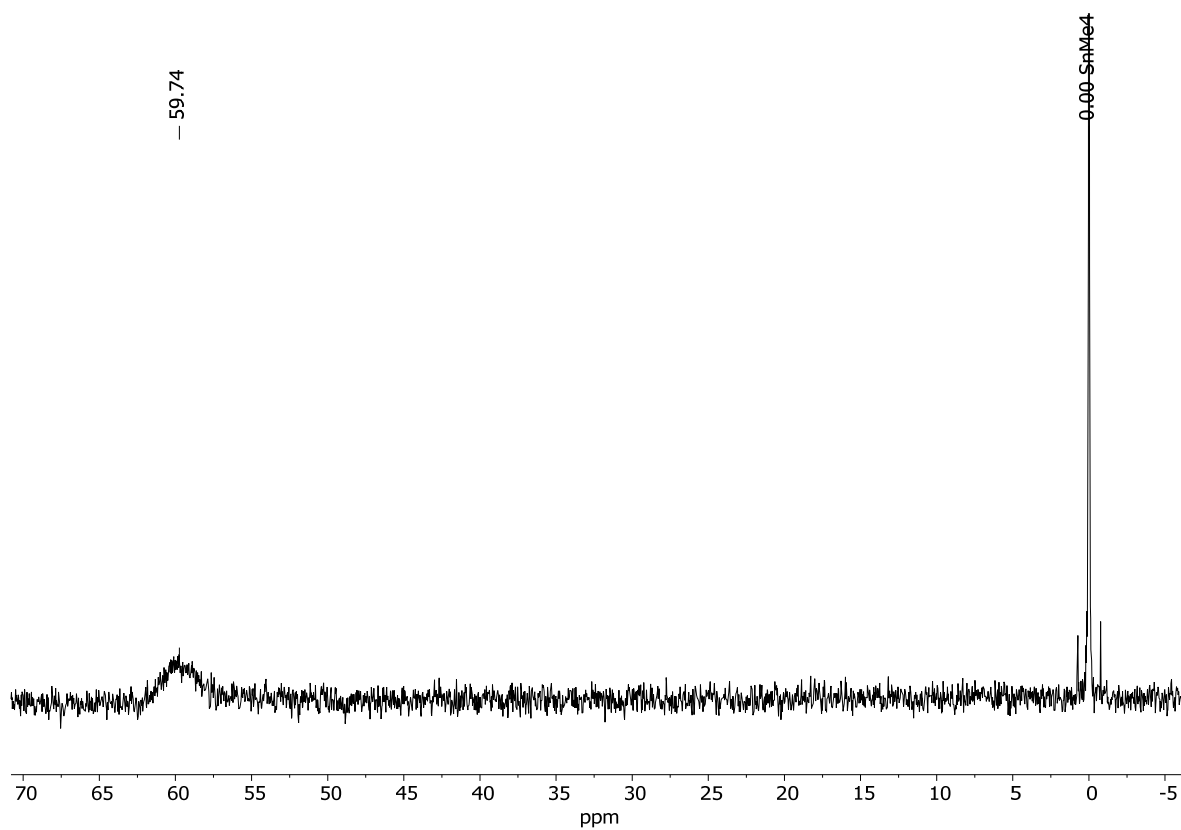


Abbildung 8-40:  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum von **7** in  $\text{THF-d}_8$ .

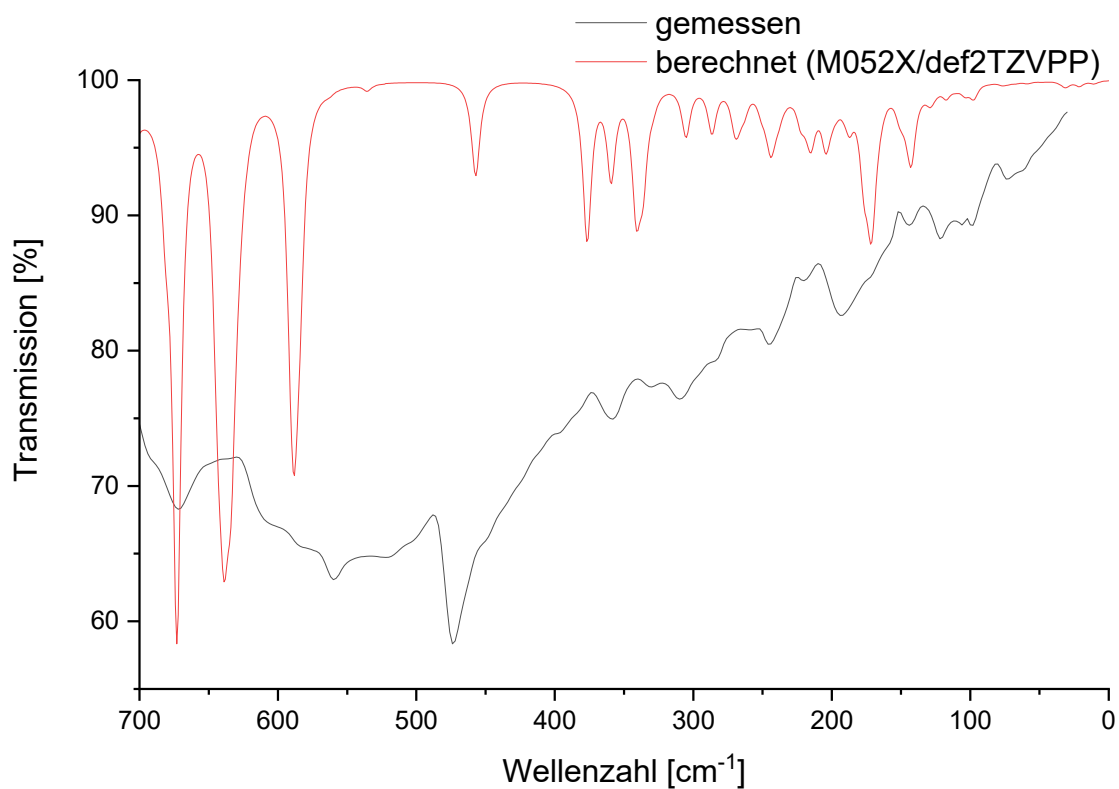


Abbildung 8-41: Gemessenes und berechnetes FIR-Spektrum von **7**.

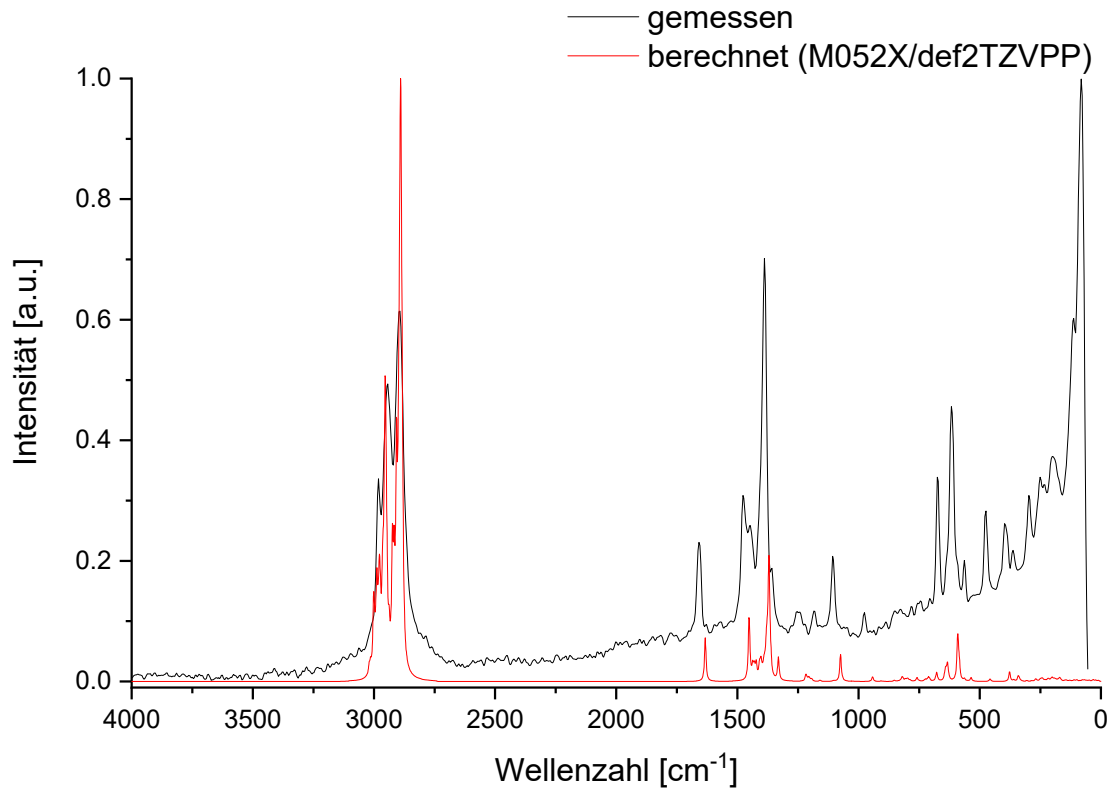


Abbildung 8-42: Gemessenes und berechnetes Raman-Spektrum von 7.

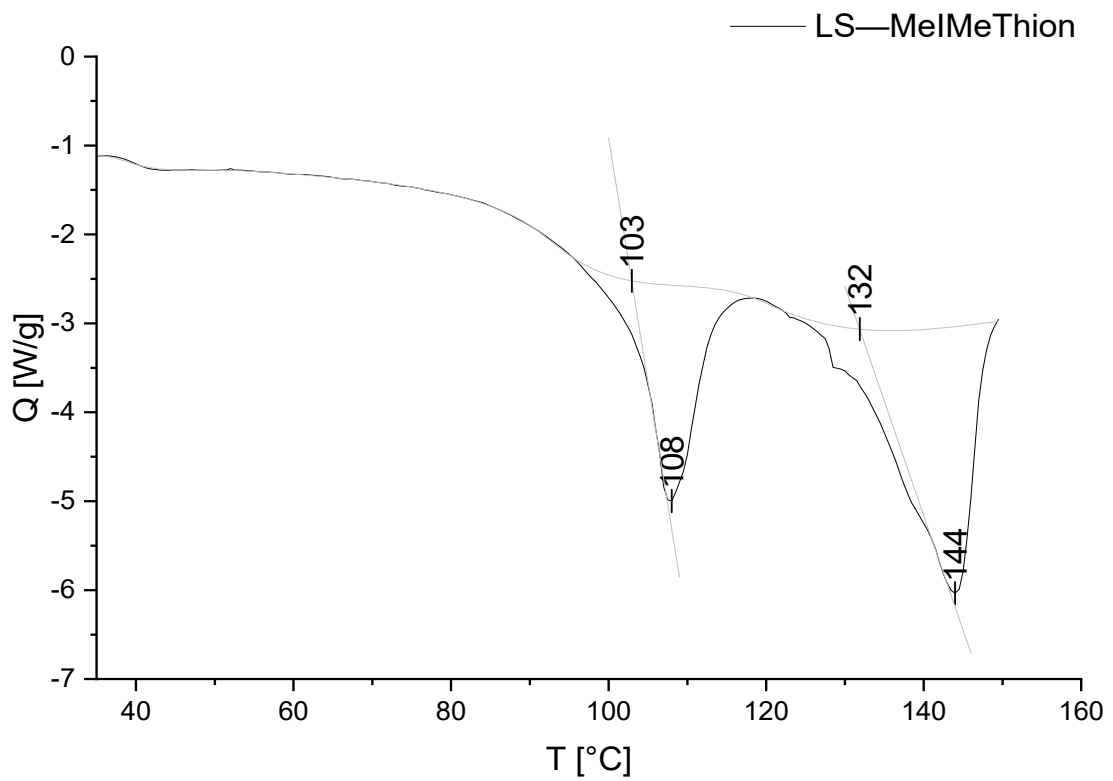
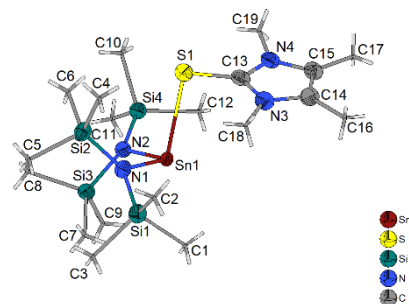


Abbildung 8-43: DSC-Kurve von 7.



**Abbildung 8-44:** Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **7**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 40 %.

**Tabelle 8-13:** Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **7**.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sn1	0.74460 (2)	0.58666 (2)	0.27721 (2)	0.02395 (5)
S1	0.73126 (5)	0.37035 (6)	0.33200 (6)	0.03956 (17)
Si1	0.90893 (4)	0.63138 (7)	0.22264 (6)	0.03234 (17)
Si2	0.84261 (4)	0.44788 (7)	0.10236 (6)	0.03136 (16)
Si3	0.66862 (4)	0.70292 (6)	0.07350 (6)	0.02851 (15)
Si4	0.57995 (4)	0.54867 (6)	0.19489 (6)	0.02777 (15)
N1	0.83662 (11)	0.55443 (18)	0.18724 (17)	0.0270 (4)
N2	0.66081 (11)	0.60289 (17)	0.16499 (16)	0.0254 (4)
N3	0.78683 (12)	0.4237 (2)	0.52026 (19)	0.0328 (5)
N4	0.67718 (12)	0.38056 (19)	0.52562 (19)	0.0311 (5)
C1	0.88713 (18)	0.7332 (3)	0.3243 (3)	0.0462 (8)
H1A	0.928494	0.777980	0.339029	0.069*
H1B	0.872982	0.695398	0.386584	0.069*
H1C	0.848551	0.779447	0.300115	0.069*
C2	0.98388 (17)	0.5487 (4)	0.2750 (3)	0.0561 (10)
H2A	1.004619	0.506227	0.219749	0.084*
H2B	0.966597	0.499775	0.328097	0.084*
H2C	1.019535	0.596981	0.304585	0.084*
C3	0.9478 (2)	0.7147 (3)	0.1171 (3)	0.0517 (9)
H3A	0.964252	0.666678	0.062750	0.077*
H3B	0.987353	0.756879	0.144276	0.077*
H3C	0.911990	0.763837	0.089342	0.077*
C4	0.8954 (3)	0.3319 (3)	0.1555 (3)	0.0653 (12)
H4A	0.895969	0.272713	0.105629	0.098*
H4B	0.874166	0.306547	0.219071	0.098*
H4C	0.943556	0.356022	0.169484	0.098*
C5	0.8859 (2)	0.4880 (4)	-0.0201 (3)	0.0577 (10)
H5A	0.888950	0.424904	-0.065213	0.087*



H5B	0.933222	0.515311	-0.005127	0.087*
H5C	0.858175	0.544767	-0.053817	0.087*
C6	0.75591 (18)	0.3899 (3)	0.0637 (3)	0.0417 (7)
H6A	0.723508	0.448738	0.045902	0.063*
H6B	0.736769	0.348049	0.120658	0.063*
H6C	0.761894	0.342505	0.004392	0.063*
C7	0.75805 (18)	0.7652 (3)	0.0750 (3)	0.0451 (8)
H7A	0.793036	0.710016	0.058247	0.068*
H7B	0.768232	0.794714	0.143101	0.068*
H7C	0.759760	0.823569	0.024272	0.068*
C8	0.6533 (2)	0.6508 (3)	-0.0599 (2)	0.0443 (8)
H8A	0.655400	0.711110	-0.108420	0.066*
H8B	0.607034	0.616454	-0.064333	0.066*
H8C	0.689625	0.597574	-0.076478	0.066*
C9	0.6085 (2)	0.8213 (3)	0.0964 (3)	0.0472 (8)
H9A	0.626911	0.885450	0.061540	0.071*
H9B	0.605916	0.835601	0.169947	0.071*
H9C	0.561562	0.804616	0.069467	0.071*
C10	0.57421 (18)	0.4002 (3)	0.1675 (3)	0.0447 (8)
H10A	0.526867	0.374246	0.182807	0.067*
H10B	0.608530	0.361381	0.210180	0.067*
H10C	0.584229	0.387207	0.095175	0.067*
C11	0.50419 (16)	0.6087 (3)	0.1218 (3)	0.0424 (7)
H11A	0.515925	0.613066	0.049127	0.064*
H11B	0.494401	0.681393	0.147916	0.064*
H11C	0.462637	0.562880	0.130126	0.064*
C12	0.55986 (17)	0.5709 (3)	0.3333 (2)	0.0392 (7)
H12A	0.551741	0.648126	0.345386	0.059*
H12B	0.599581	0.546262	0.375468	0.059*
H12C	0.517735	0.529881	0.351273	0.059*
C13	0.73188 (15)	0.3922 (2)	0.4617 (2)	0.0306 (6)
C14	0.76674 (16)	0.4309 (2)	0.6222 (2)	0.0339 (6)
C15	0.69801 (16)	0.4032 (2)	0.6255 (2)	0.0330 (6)
C16	0.8157 (2)	0.4636 (3)	0.7062 (3)	0.0515 (9)
H16A	0.850679	0.406524	0.717320	0.077*
H16B	0.789191	0.474833	0.769111	0.077*
H16C	0.839451	0.530990	0.687461	0.077*
C17	0.64969 (19)	0.3980 (3)	0.7138 (3)	0.0437 (7)
H17A	0.611741	0.450725	0.704122	0.065*
H17B	0.675699	0.414843	0.776938	0.065*
H17C	0.629757	0.325108	0.718635	0.065*

C18	0.85741 (16)	0.4448 (3)	0.4826 (3)	0.0470 (8)
H18A	0.891042	0.397646	0.518290	0.071*
H18B	0.869760	0.520656	0.495389	0.071*
H18C	0.858799	0.430259	0.409008	0.071*
C19	0.60765 (18)	0.3417 (3)	0.4947 (3)	0.0482 (8)
H19A	0.572042	0.394261	0.515522	0.072*
H19B	0.598458	0.271929	0.527674	0.072*
H19C	0.605818	0.332752	0.420260	0.072*

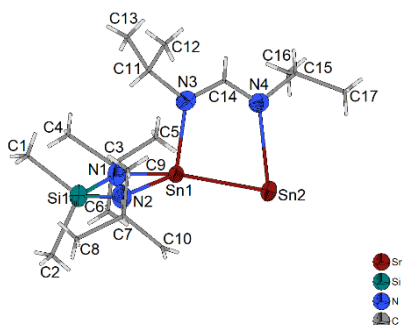
Tabelle 8-14:  $U_{ij}$ -Werte für 7 [Å<sup>2</sup>].

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sn1	0.02592 (8)	0.02449 (8)	0.02142 (8)	0.00014 (7)	-0.00102 (6)	-0.00166 (7)
S1	0.0564 (5)	0.0318 (4)	0.0304 (3)	-0.0071 (3)	-0.0019 (3)	0.0030 (3)
Si1	0.0264 (4)	0.0397 (4)	0.0309 (4)	-0.0041 (3)	-0.0001 (3)	-0.0022 (3)
Si2	0.0331 (4)	0.0312 (4)	0.0298 (4)	0.0068 (3)	-0.0009 (3)	-0.0059 (3)
Si3	0.0345 (4)	0.0241 (3)	0.0268 (3)	-0.0008 (3)	-0.0042 (3)	0.0032 (3)
Si4	0.0275 (3)	0.0284 (3)	0.0274 (3)	-0.0013 (3)	-0.0027 (3)	0.0008 (3)
N1	0.0250 (10)	0.0291 (11)	0.0269 (10)	0.0020 (9)	0.0001 (8)	-0.0030 (9)
N2	0.0285 (10)	0.0238 (11)	0.0239 (10)	0.0001 (8)	-0.0031 (8)	0.0019 (8)
N3	0.0295 (11)	0.0342 (13)	0.0346 (12)	-0.0008 (10)	-0.0029 (9)	0.0044 (10)
N4	0.0315 (11)	0.0282 (11)	0.0337 (12)	-0.0040 (9)	-0.0042 (10)	0.0076 (10)
C1	0.0418 (17)	0.054 (2)	0.0428 (17)	-0.0164 (15)	-0.0015 (14)	-0.0160 (16)
C2	0.0274 (15)	0.071 (3)	0.069 (3)	0.0000 (16)	-0.0066 (16)	0.006 (2)
C3	0.050 (2)	0.062 (2)	0.0436 (18)	-0.0221 (18)	0.0040 (16)	0.0010 (17)
C4	0.082 (3)	0.047 (2)	0.066 (3)	0.033 (2)	-0.022 (2)	-0.0143 (19)
C5	0.063 (2)	0.071 (3)	0.0403 (18)	-0.013 (2)	0.0165 (17)	-0.0200 (18)
C6	0.0464 (17)	0.0354 (17)	0.0433 (17)	-0.0034 (13)	0.0020 (14)	-0.0142 (13)
C7	0.0449 (18)	0.0413 (17)	0.0489 (19)	-0.0109 (14)	-0.0107 (15)	0.0211 (15)
C8	0.064 (2)	0.0400 (17)	0.0287 (14)	-0.0051 (16)	-0.0018 (14)	0.0025 (13)
C9	0.060 (2)	0.0299 (15)	0.052 (2)	0.0078 (15)	-0.0033 (17)	0.0038 (14)
C10	0.0434 (17)	0.0337 (16)	0.057 (2)	-0.0083 (14)	-0.0103 (15)	-0.0038 (15)
C11	0.0296 (14)	0.055 (2)	0.0425 (16)	0.0011 (13)	-0.0034 (12)	0.0077 (15)
C12	0.0393 (15)	0.0476 (19)	0.0308 (14)	-0.0048 (14)	0.0034 (12)	0.0006 (13)
C13	0.0338 (13)	0.0245 (13)	0.0335 (13)	-0.0010 (10)	-0.0026 (11)	0.0073 (11)
C14	0.0385 (14)	0.0305 (15)	0.0325 (14)	0.0019 (11)	-0.0086 (12)	0.0029 (11)
C15	0.0388 (14)	0.0267 (13)	0.0336 (13)	0.0051 (12)	-0.0010 (11)	0.0061 (12)
C16	0.054 (2)	0.055 (2)	0.0456 (19)	0.0036 (17)	-0.0182 (16)	-0.0042 (17)
C17	0.0505 (18)	0.0415 (18)	0.0392 (16)	0.0034 (15)	0.0084 (14)	0.0076 (14)
C18	0.0281 (14)	0.059 (2)	0.054 (2)	0.0006 (14)	-0.0006 (14)	0.0137 (17)

C19	0.0416 (17)	0.056 (2)	0.0468 (18)	-0.0208 (16)	-0.0113 (15)	0.0181 (16)
-----	-------------	-----------	-------------	--------------	--------------	-------------

## 8.6 Anhang zu Kapitel 3.53.1

### 8.6.1 Anhang zu Bis(stannyl)stannylene (8)



**Abbildung 8-45:** Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **8**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 40 %.

**Tabelle 8-15:** Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **8**.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sn1	0.61481 (2)	0.72346 (2)	0.33386 (2)	0.03081 (4)
Sn2	0.500000	0.53392 (2)	0.250000	0.03414 (5)
Si1	0.82764 (6)	0.80453 (7)	0.41589 (2)	0.04103 (12)
N1	0.72745 (17)	0.66192 (19)	0.40928 (6)	0.0401 (3)
N2	0.74444 (17)	0.88348 (18)	0.35544 (7)	0.0415 (4)
N3	0.44188 (16)	0.78518 (17)	0.35973 (7)	0.0376 (3)
N4	0.33184 (16)	0.60372 (18)	0.30617 (6)	0.0379 (3)
C1	0.8285 (3)	0.9106 (3)	0.48161 (10)	0.0658 (7)
H11	0.868347	1.000541	0.477855	0.099*
H12	0.876235	0.861097	0.513829	0.099*
H13	0.741211	0.924878	0.487049	0.099*
C2	0.9996 (3)	0.7641 (4)	0.41416 (13)	0.0666 (7)
H21	1.004763	0.709158	0.380841	0.100*
H22	1.036334	0.711479	0.447614	0.100*
H23	1.046605	0.850779	0.413134	0.100*
C3	0.7283 (2)	0.5300 (2)	0.44039 (8)	0.0469 (5)
C4	0.7445 (3)	0.5591 (3)	0.50409 (9)	0.0664 (7)
H41	0.823749	0.609629	0.516654	0.100*
H42	0.746815	0.471192	0.524330	0.100*
H43	0.673114	0.614964	0.511413	0.100*
C5	0.6017 (3)	0.4538 (3)	0.42144 (12)	0.0744 (9)

H51	0.591686	0.431237	0.381671	0.112*
H52	0.531717	0.513522	0.427556	0.112*
H53	0.601136	0.368296	0.443044	0.112*
C6	0.8388 (4)	0.4365 (3)	0.43059 (13)	0.0771 (9)
H61	0.830709	0.417492	0.390591	0.116*
H62	0.836316	0.349087	0.450808	0.116*
H63	0.919380	0.483555	0.444146	0.116*
C7	0.7692 (3)	1.0045 (3)	0.32227 (10)	0.0563 (6)
C8	0.8560 (17)	1.1031 (17)	0.3585 (6)	0.119 (6)
H81	0.932542	1.053889	0.376365	0.178*
H82	0.812713	1.141099	0.387238	0.178*
H83	0.879304	1.178775	0.335558	0.178*
C9	0.6492 (8)	1.0639 (10)	0.2898 (5)	0.100 (3)
H91	0.669620	1.135164	0.264247	0.150*
H92	0.599646	1.105144	0.315606	0.150*
H93	0.599809	0.990108	0.268342	0.150*
C10	0.8483 (11)	0.9441 (8)	0.2764 (4)	0.087 (3)
H101	0.796511	0.875615	0.252777	0.130*
H102	0.926393	0.900146	0.295706	0.130*
H103	0.869452	1.020243	0.253155	0.130*
C8A	0.8909 (14)	1.084 (2)	0.3475 (7)	0.073 (4)
H84	0.965015	1.027859	0.343466	0.109*
H85	0.891799	1.101118	0.387175	0.109*
H86	0.893398	1.171856	0.327923	0.109*
C9A	0.6574 (9)	1.1144 (9)	0.3297 (7)	0.080 (3)
H94	0.665653	1.198191	0.307967	0.120*
H95	0.665140	1.138882	0.369243	0.120*
H96	0.574443	1.072010	0.316451	0.120*
C10A	0.7629 (19)	0.9768 (12)	0.2621 (4)	0.087 (5)
H104	0.823690	0.903942	0.257437	0.130*
H105	0.783618	1.061507	0.243506	0.130*
H106	0.677205	0.946494	0.245405	0.130*
C11	0.33952 (19)	0.7047 (2)	0.34287 (8)	0.0376 (4)
H111	0.266797	0.722401	0.358815	0.045*
C12	0.4389 (2)	0.8915 (2)	0.40404 (9)	0.0446 (4)
H121	0.525031	0.934509	0.412312	0.053*
C13	0.3449 (3)	1.0086 (3)	0.38437 (12)	0.0658 (7)
H131	0.365030	1.050512	0.350433	0.099*
H132	0.350795	1.079106	0.413667	0.099*
H133	0.258662	0.971066	0.376434	0.099*
C14	0.4152 (3)	0.8262 (3)	0.45894 (9)	0.0586 (6)

H141	0.328578	0.789882	0.453517	0.088*
H142	0.426349	0.896742	0.488363	0.088*
H143	0.475464	0.750580	0.469833	0.088*
C15	0.2136 (2)	0.5191 (3)	0.29722 (9)	0.0513 (5)
H151	0.147511	0.570222	0.313204	0.062*
C16	0.1647 (3)	0.4966 (4)	0.23478 (11)	0.0686 (8)
H161	0.142751	0.586159	0.216640	0.103*
H162	0.089405	0.437324	0.229682	0.103*
H163	0.230700	0.451929	0.218069	0.103*
C17	0.2385 (4)	0.3803 (4)	0.32744 (14)	0.0867 (11)
H171	0.160495	0.325259	0.321379	0.130*
H172	0.266337	0.396590	0.367501	0.130*
H173	0.304615	0.329991	0.312798	0.130*

Tabelle 8-16:  $U_{ij}$ -Werte für 8 [Å<sup>2</sup>].

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sn1	0.03179 (6)	0.03411 (7)	0.02607 (6)	-0.00163 (5)	0.00411 (4)	-0.00149 (4)
Sn2	0.04274 (10)	0.02963 (8)	0.02815 (8)	0.000	0.00152 (6)	0.000
Si1	0.0357 (3)	0.0520 (3)	0.0338 (2)	-0.0047 (2)	0.0021 (2)	-0.0081 (2)
N1	0.0406 (9)	0.0462 (9)	0.0302 (7)	-0.0011 (7)	-0.0024 (6)	0.0015 (6)
N2	0.0424 (9)	0.0410 (9)	0.0398 (8)	-0.0092 (7)	0.0044 (7)	-0.0036 (7)
N3	0.0370 (8)	0.0406 (8)	0.0364 (7)	0.0000 (7)	0.0101 (6)	-0.0080 (6)
N4	0.0349 (8)	0.0441 (9)	0.0365 (7)	-0.0058 (7)	0.0115 (6)	-0.0055 (6)
C1	0.0686 (17)	0.0820 (18)	0.0460 (12)	-0.0179 (15)	0.0082 (11)	-0.0243 (12)
C2	0.0359 (12)	0.090 (2)	0.0714 (16)	-0.0017 (12)	0.0022 (11)	-0.0078 (14)
C3	0.0586 (13)	0.0491 (11)	0.0296 (8)	0.0025 (10)	-0.0010 (8)	0.0066 (8)
C4	0.095 (2)	0.0684 (16)	0.0340 (10)	0.0059 (15)	0.0063 (11)	0.0088 (10)
C5	0.090 (2)	0.0619 (16)	0.0614 (15)	-0.0238 (15)	-0.0110 (14)	0.0247 (13)
C6	0.099 (2)	0.0619 (17)	0.0692 (17)	0.0309 (16)	0.0135 (16)	0.0097 (13)
C7	0.0631 (15)	0.0508 (13)	0.0538 (12)	-0.0209 (11)	0.0075 (11)	0.0042 (10)
C8	0.188 (15)	0.073 (6)	0.095 (7)	-0.079 (9)	0.022 (7)	-0.006 (5)
C9	0.101 (5)	0.083 (5)	0.115 (7)	0.005 (4)	0.019 (5)	0.053 (5)
C10	0.106 (6)	0.092 (5)	0.070 (4)	-0.033 (5)	0.037 (4)	0.010 (3)
C8A	0.064 (5)	0.079 (8)	0.070 (7)	-0.038 (5)	0.000 (5)	0.011 (6)
C9A	0.082 (6)	0.042 (4)	0.114 (9)	-0.001 (3)	0.015 (5)	0.025 (4)
C10A	0.136 (12)	0.075 (6)	0.050 (4)	-0.041 (7)	0.023 (5)	0.005 (4)
C11	0.0342 (9)	0.0443 (10)	0.0360 (8)	0.0008 (8)	0.0105 (7)	-0.0016 (7)
C12	0.0502 (12)	0.0425 (10)	0.0430 (10)	-0.0041 (9)	0.0136 (9)	-0.0121 (8)
C13	0.090 (2)	0.0513 (13)	0.0597 (14)	0.0188 (14)	0.0231 (14)	-0.0064 (11)

C14	0.0769 (18)	0.0589 (14)	0.0414 (11)	0.0011 (13)	0.0149 (11)	-0.0096 (10)
C15	0.0433 (11)	0.0650 (14)	0.0496 (11)	-0.0194 (10)	0.0194 (9)	-0.0161 (10)
C16	0.0452 (13)	0.105 (2)	0.0559 (13)	-0.0273 (14)	0.0109 (10)	-0.0207 (14)
C17	0.106 (3)	0.076 (2)	0.079 (2)	-0.046 (2)	0.0192 (18)	0.0041 (16)

## 8.7 Anhang zu Kapitel 3.6

### 8.7.1 Anhang zu Heterocuban (9)

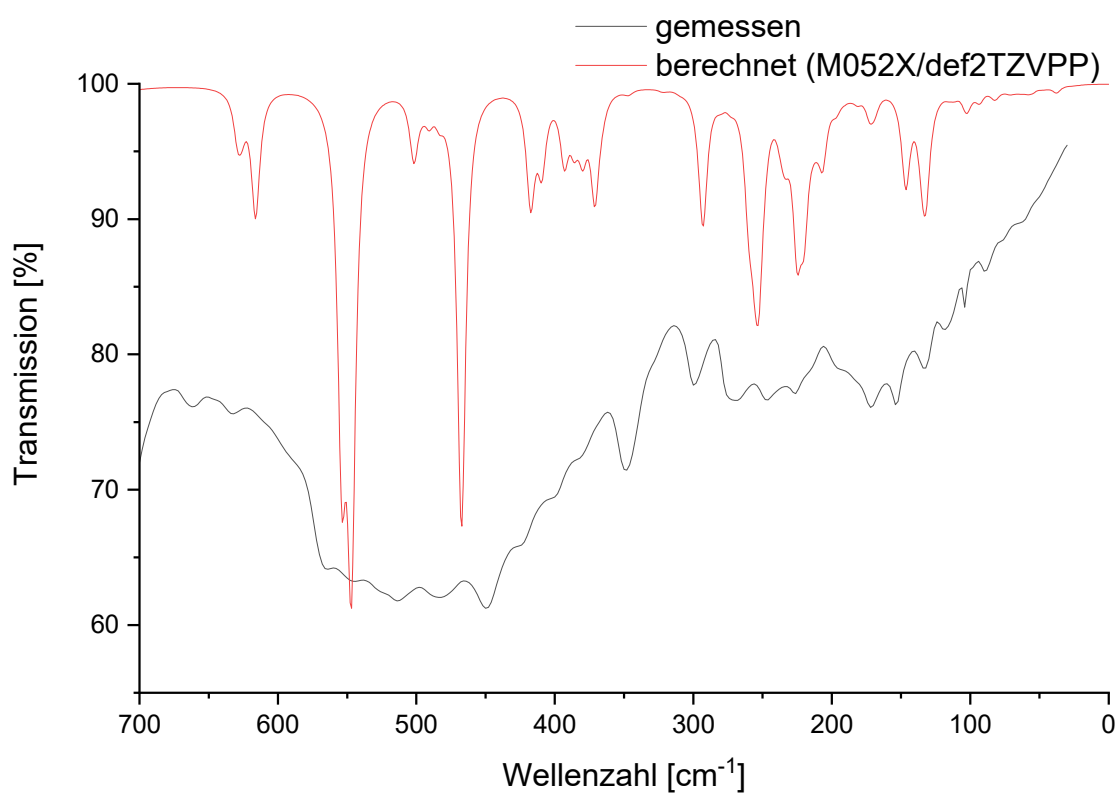


Abbildung 8-46: Gemessenes und berechnetes FIR-Spektrum von 9.

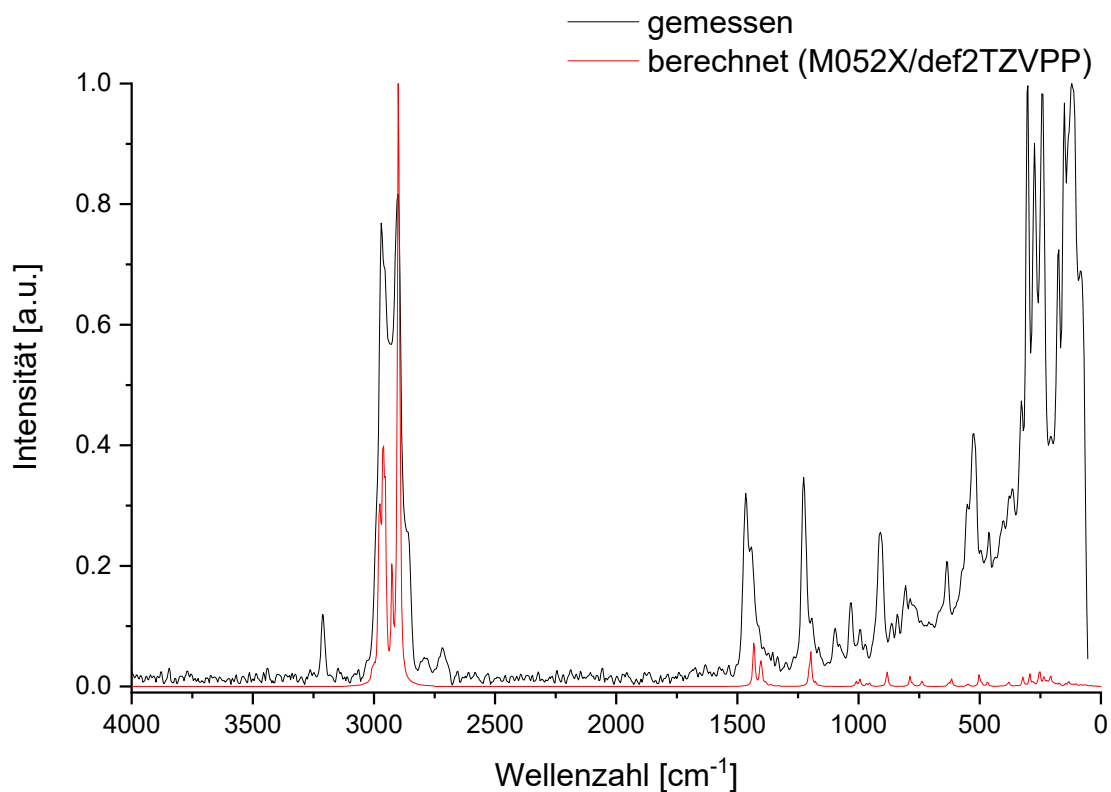


Abbildung 8-47: Gemessenes und berechnetes Raman-Spektrum von **9**.

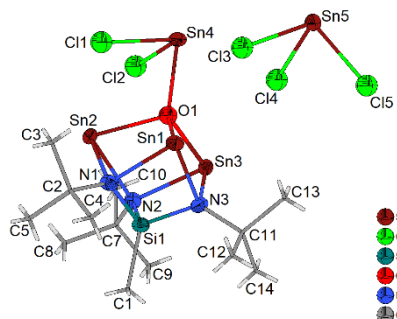


Abbildung 8-48: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **9**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 40 %.

Tabelle 8-17: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] von **9**.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sn1	0.15480 (2)	0.67424 (2)	0.32475 (2)	0.02774 (6)
Sn2	0.45925 (2)	0.63226 (2)	0.37934 (2)	0.02450 (6)
Sn3	0.43358 (2)	0.81832 (2)	0.14132 (2)	0.02498 (6)
Sn4	0.40229 (3)	0.44253 (2)	0.21773 (2)	0.03307 (6)
Sn5	0.20136 (3)	0.48487 (3)	0.01317 (2)	0.03592 (7)
Cl1	0.32362 (12)	0.36507 (10)	0.41435 (7)	0.0487 (3)
Cl2	0.63548 (10)	0.51776 (13)	0.20995 (8)	0.0545 (3)

Cl3	0.11508 (12)	0.47179 (17)	0.20017 (9)	0.0768 (5)
Cl4	0.38488 (10)	0.63962 (10)	0.01207 (7)	0.0399 (2)
Cl5	0.06776 (15)	0.67983 (12)	-0.04706 (13)	0.0839 (5)
Si1	0.31463 (9)	0.89235 (9)	0.32941 (7)	0.02354 (19)
O1	0.3596 (2)	0.6300 (2)	0.25441 (16)	0.0228 (5)
N1	0.2622 (3)	0.7393 (3)	0.41982 (19)	0.0238 (6)
N2	0.4782 (3)	0.8493 (3)	0.27849 (19)	0.0239 (6)
N3	0.2420 (3)	0.8795 (3)	0.2343 (2)	0.0238 (6)
C1	0.2833 (4)	1.0475 (4)	0.3685 (3)	0.0374 (9)
H1A	0.304135	1.124610	0.309213	0.056*
H1B	0.338730	1.047945	0.413303	0.056*
H1C	0.190773	1.051397	0.403623	0.056*
C2	0.1945 (4)	0.7125 (4)	0.5304 (3)	0.0316 (8)
C3	0.1776 (4)	0.5627 (4)	0.5790 (3)	0.0368 (9)
H3A	0.120526	0.528347	0.548558	0.055*
H3B	0.137916	0.544990	0.650964	0.055*
H3C	0.263560	0.518910	0.568709	0.055*
C4	0.0575 (4)	0.7797 (5)	0.5432 (3)	0.0539 (12)
H4A	0.067150	0.875116	0.510159	0.081*
H4B	0.015871	0.764462	0.614607	0.081*
H4C	0.002826	0.741892	0.512892	0.081*
C5	0.2783 (5)	0.7661 (5)	0.5828 (3)	0.0520 (12)
H5A	0.364428	0.722343	0.575608	0.078*
H5B	0.234169	0.748285	0.654052	0.078*
H5C	0.289783	0.861924	0.552217	0.078*
C7	0.6052 (3)	0.9216 (4)	0.2614 (3)	0.0340 (8)
C8	0.6241 (4)	0.9277 (5)	0.3621 (3)	0.0462 (10)
H8A	0.707667	0.970902	0.350767	0.069*
H8B	0.624751	0.837614	0.407044	0.069*
H8C	0.551923	0.978473	0.392458	0.069*
C9	0.6015 (4)	1.0623 (4)	0.1905 (3)	0.0529 (12)
H9A	0.586926	1.057295	0.127508	0.079*
H9B	0.685271	1.106337	0.177047	0.079*
H9C	0.530068	1.112924	0.221810	0.079*
C10	0.7212 (4)	0.8447 (5)	0.2135 (3)	0.0530 (12)
H10A	0.708448	0.837181	0.150627	0.080*
H10B	0.726038	0.755995	0.259413	0.080*
H10C	0.803063	0.892135	0.199932	0.080*
C11	0.1557 (3)	0.9772 (4)	0.1782 (3)	0.0330 (8)
C12	0.0304 (4)	1.0075 (4)	0.2515 (3)	0.0453 (10)
H12A	-0.026706	1.067003	0.213680	0.068*



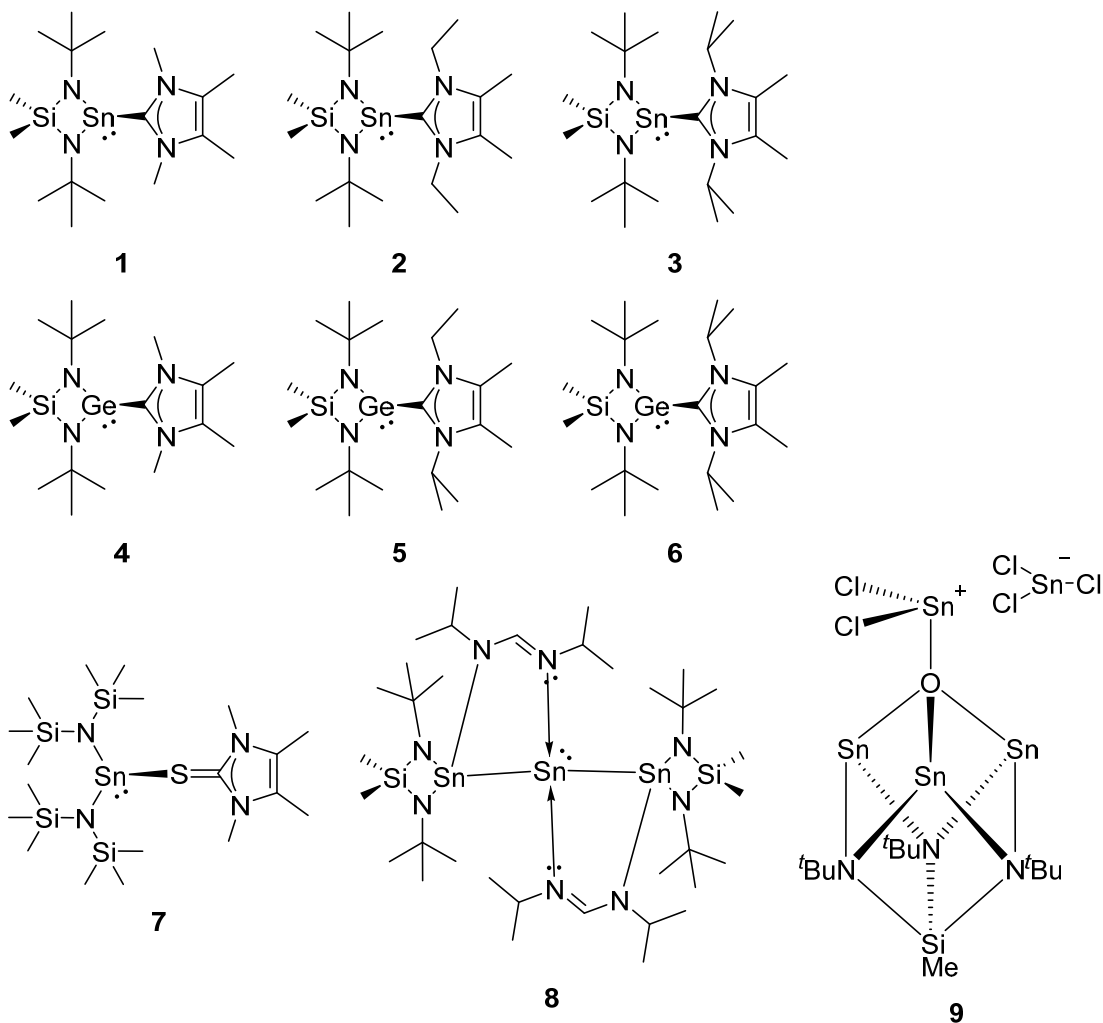
H12B	0.054339	1.050125	0.296048	0.068*
H12C	-0.016040	0.924751	0.291318	0.068*
C13	0.1166 (4)	0.9155 (4)	0.1053 (3)	0.0453 (10)
H13A	0.061332	0.978173	0.067706	0.068*
H13B	0.067814	0.833501	0.143408	0.068*
H13C	0.195907	0.895675	0.058635	0.068*
C14	0.2317 (4)	1.1067 (4)	0.1162 (3)	0.0499 (11)
H14A	0.313987	1.085699	0.073074	0.075*
H14B	0.251141	1.150847	0.161540	0.075*
H14C	0.178130	1.165464	0.074758	0.075*

Tabelle 8-18:  $U_{ij}$ -Werte für **9** [Å<sup>2</sup>].

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sn1	0.02376 (11)	0.02650 (13)	0.03350 (13)	-0.00557 (9)	-0.00531 (10)	-0.00958 (10)
Sn2	0.02618 (11)	0.02287 (12)	0.02248 (11)	0.00120 (9)	-0.00708 (9)	-0.00315 (9)
Sn3	0.02726 (12)	0.02398 (12)	0.02141 (11)	-0.00360 (9)	-0.00545 (9)	-0.00280 (9)
Sn4	0.04725 (15)	0.02247 (13)	0.03054 (13)	0.00216 (11)	-0.00909 (11)	-0.01032 (11)
Sn5	0.05193 (16)	0.02945 (14)	0.02914 (13)	-0.00078 (12)	-0.01523 (12)	-0.00795 (11)
Cl1	0.0833 (8)	0.0312 (5)	0.0274 (5)	-0.0151 (5)	-0.0082 (5)	-0.0031 (4)
Cl2	0.0369 (5)	0.0878 (9)	0.0431 (6)	0.0111 (5)	-0.0078 (4)	-0.0302 (6)
Cl3	0.0504 (7)	0.1440 (14)	0.0419 (6)	-0.0384 (8)	0.0113 (5)	-0.0452 (8)
Cl4	0.0503 (6)	0.0347 (5)	0.0349 (5)	-0.0056 (4)	-0.0127 (4)	-0.0072 (4)
Cl5	0.0840 (9)	0.0412 (7)	0.1425 (14)	0.0035 (6)	-0.0817 (10)	-0.0049 (8)
Si1	0.0262 (5)	0.0186 (5)	0.0266 (5)	-0.0013 (4)	-0.0073 (4)	-0.0067 (4)
O1	0.0285 (12)	0.0162 (11)	0.0240 (11)	0.0002 (9)	-0.0072 (9)	-0.0058 (9)
N1	0.0253 (14)	0.0218 (14)	0.0231 (14)	-0.0014 (11)	-0.0020 (11)	-0.0080 (12)
N2	0.0241 (14)	0.0223 (15)	0.0242 (14)	-0.0071 (11)	-0.0061 (11)	-0.0034 (12)
N3	0.0237 (14)	0.0183 (14)	0.0287 (15)	0.0013 (11)	-0.0089 (12)	-0.0043 (12)
C1	0.049 (2)	0.0211 (19)	0.046 (2)	0.0001 (16)	-0.0163 (19)	-0.0121 (17)
C2	0.0350 (19)	0.031 (2)	0.0250 (17)	0.0001 (15)	0.0014 (15)	-0.0099 (15)
C3	0.038 (2)	0.035 (2)	0.0243 (18)	-0.0026 (17)	0.0052 (16)	-0.0001 (16)
C4	0.051 (3)	0.052 (3)	0.041 (2)	0.011 (2)	0.012 (2)	-0.011 (2)
C5	0.079 (3)	0.049 (3)	0.031 (2)	-0.011 (2)	-0.012 (2)	-0.013 (2)
C7	0.0291 (18)	0.036 (2)	0.035 (2)	-0.0150 (16)	-0.0120 (16)	-0.0003 (17)
C8	0.044 (2)	0.058 (3)	0.044 (2)	-0.016 (2)	-0.0199 (19)	-0.012 (2)
C9	0.050 (3)	0.042 (3)	0.057 (3)	-0.026 (2)	-0.013 (2)	0.007 (2)

C10	0.026 (2)	0.070 (3)	0.061 (3)	-0.014 (2)	-0.0101 (19)	-0.013 (3)
C11	0.0308 (18)	0.0276 (19)	0.041 (2)	0.0053 (15)	-0.0164 (16)	-0.0048 (17)
C12	0.035 (2)	0.049 (3)	0.058 (3)	0.0163 (18)	-0.020 (2)	-0.021 (2)
C13	0.043 (2)	0.054 (3)	0.045 (2)	0.0083 (19)	-0.0286 (19)	-0.011 (2)
C14	0.056 (3)	0.028 (2)	0.061 (3)	0.0064 (19)	-0.024 (2)	0.001 (2)

## 8.8 Verbindungsverzeichnis



## Danksagung

Zunächst möchte ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. W. Frank für die Aufnahme in den Arbeitskreis und die interessante Themenstellung bedanken. Ich möchte mich weiterhin für die sehr gute fachliche Betreuung während der Doktorarbeit bedanken.

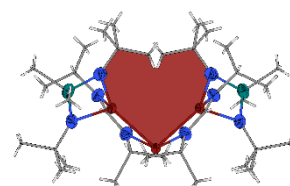
Herrn Prof. Dr. C. Ganter danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Bei den aktuellen und ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises möchte ich mich für die freundliche Aufnahme und die vielen interessanten und unterhaltsamen Gespräche, Diskussionen sowie fachlichen Anregungen bedanken. Hierbei sind vor Allem Dr. Luca Küppers und Dr. Erik Mecke sowie Nadine Hannig zu erwähnen, mit denen ich immer eine gute Zeit im Institut und im Büro hatte. Mein besonderer Dank gilt René Schloots, Jaqueline Heimger und Angelina Trappen, die mir immer zur Seite standen und mit denen mich eine Freundschaft verbindet, die nicht nur für ein angenehmes Arbeitsklima sorgt, sondern auch den privaten Teil meines Lebens bereichert.

Des Weiteren danke ich Dr. Peter Barthen für das Lösen von einigen Fragestellungen, sowie seine stete Ansprechbarkeit und Hilfsbereitschaft bei allen Problemen. Dr. Guido Kreiner danke ich für die Pulverdiffraktometrie-messungen und seine Hilfestellungen. Tobias Herrmann und Peter Roloff danke ich für die schnelle Bereitstellung benötigter Chemikalien, Laborgeräte und die Durchführung der Elementaranalysen sowie für ihr jederzeit offenes Ohr. Eleonore Hammes danke ich für die Einkristallstrukturmessungen sowie die Aufnahme von IR-, FIR-, und Raman-Spektren. Von diesen Menschen durfte ich während meiner Zeit am Institut sehr viel Lernen und habe dabei auch nie den Spaß an meiner Tätigkeit verloren.

Ich möchte außerdem dem CeMSA@HHU (**C**enter for **M**olecular and **S**tructural **A**lytics an der **H**einrich-**H**eine-**U**niversität) für die Aufnahme der NMR-spektroskopischen Daten und für die praktische Einweisung am 500 MHz-NMR-Spektrometer danken. Ein besonderer Dank gilt PD Dr. Klaus Schaper für die Einrichtung der  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie. Computer-Infrastruktur und -Support wurden dankenswerterweise durch das Zentrum für Information und Medientechnologie (ZIM) bereitgestellt.

Abschließend möchte ich ganz besonders meiner Familie danken, die mich immer bestärkt, aufbaut, zu besseren Leistungen ermuntert und mir in allen Lebenssituationen zur Seite steht. Ohne sie wäre mir mein bisheriger Lebensweg nicht möglich gewesen.



Hiermit versichere ich an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Diese Dissertation wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt. Es wurden keine früheren erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Geldern, den 22. Dez. 2022

Chantal Siemes