Untersuchungen zum Lösungs- und Reaktionsverhalten von Polystanniden und -siliciden in flüssigem Ammoniak



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Franziska Fendt

im Jahr 2016

Diese Arbeit entstand in der Zeit von Mai 2012 bis Mai 2016 am Institut für Anorganische Chemie der Fakultät für Chemie und Pharmazie an der Universität Regensburg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Nikolaus Korber.

Promotionsgesuch eingereicht: Mai 2016

Prüfungsausschuss:

Vorsitz:	PD Dr. R. Müller
Erstgutachter:	Prof. Dr. N. Korber
Zweitgutachter:	Prof. Dr. R. M. Gschwind
Drittprüfer:	Prof. Dr. A. Pfitzner

Inhaltsverzeichnis

I Einleitung **1**

II Allgemeiner Teil **5**

1 Labortechniken **6**

1.1 Inertes Arbeiten 6

1.2 Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel 7

1.3 Wolfram-Inertgas-Schweißen 7

2 Analytische Methoden **9**

2.1 Kernspinresonanzspektroskopie 9

2.2 Einkristallstrukturanalyse 12

2.3 Pulverdiffraktometrie 13

2.4 Raman-Spektroskopie 13

III Spezieller Teil **15**

3 Edukte **16**

3.1 Na_4Sn_4 16

3.2 Rb_4Sn_4 18

3.3 Rb_4Sn_9 20

3.4 $Rb_{12}Sn_{17}$ 22

4 NMR / Polystannide / Polysilicide **24**

4.1 Einführung 24

4.2 Direkte Reduktion Rb / Sn 28

4.3 Solvatation / Rb_4Sn_4 29

4.4 Direkte Reduktion Na / K / Cs / Sn 34

4.5 Vergleich direkte Reduktion / Solvatation 36

4.6 Solvatation / Rb_4Sn_4 / ÜM-Komplexe 37

4.7 Solvatation / Rb_4Sn_9 . . . 40
4.8 Solvatation / $K_6Rb_6Si_{17}$ . . . 41
4.9 Zusammenfassung . . . 45

5 NMR / Alkalihalogenide **47**
5.1 Einführung . . . 47
5.2 Solvatation / RbX-Salze . . . 50
5.3 Solvatation / NaX-Salze . . . 58
5.4 Zusammenfassung . . . 60

6 Tetrastannide / ÜM-Komplexe **61**
6.1 $Rb_6ZnSn_8 \cdot 5\,NH_3$ . . . 63
6.2 $Rb[Rb([18]Krone\text{-}6)]_3[Sn_4(MesCu)_{1.28}] \cdot 11.5\,NH_3$ . . . 66

7 Endohedrale *M*@Sn_9-Cluster **70**
7.1 $[Na([2.2.2]crypt)][Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone\text{-}6)]\text{-}[Cu@Sn_9]$ . . . 73
7.2 $[Rb([2.2.2]crypt)]_3[Cu@Sn_9] \cdot 3.67\,NH_3$ . . . 77
7.3 $[Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone\text{-}6)]_2[Cu@Sn_9] \cdot 6\,NH_3$ . . . 82
7.4 $[Rb([18]Krone\text{-}6)]_3[Cu@Sn_9] \cdot 8\,NH_3$ . . . 86
7.5 $[Rb([2.2.2]crypt)]_3[Cu@Sn_9] \cdot 9\,NH_3$ . . . 91
7.6 $Cs[Cs([18]Krone\text{-}6)]_3[Ni_{0.05}@Sn_9] \cdot 3\,NH_3$ . . . 95

8 Polystannide / Ammoniakatverbindungen **100**
8.1 $NaRb_3Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ . . . 103
8.2 $K_{1.7}Rb_{2.3}Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ . . . 108
8.3 $NaRb_3Sn_9 \cdot 14\,NH_3$ . . . 113
8.4 $K_7Sn_4(NH_2)(OH)_2 \cdot 10\frac{2}{3}\,NH_3$ . . . 118

9 Polystannide / Derivate **123**
9.1 $[Rb([2.2.2]crypt)]_2Sn_5(PPh_3)_2 \cdot NH_3$ . . . 123
9.2 $[Rb([2.2.2]crypt)]Rb_{2.5}Cs_{1.5}Sn_9(NH_2) \cdot 8.5\,NH_3$ . . . 127

10 Nebenprodukte **131**
10.1 $NaBr \cdot 5.5\,NH_3$ . . . 131
10.2 $RbCp \cdot 2\,NH_3$ . . . 135
10.3 $[Ti(\eta^2\text{-btmsa})(NH_3)(\eta^5\text{-Cp})_2] \cdot NH_3$ . . . 139
10.4 $[Rb([2.2.2]crypt)][ZnPh_3] \cdot NH_3$ . . . 142
10.5 $[Rb([2.2.2]crypt)][SbPh_2]$ . . . 145
10.6 $[Na([2.2.2]crypt)][C_{12}H_{10}] \cdot NH_3$ . . . 148

10.7 [Rb([2.2.2]crypt)][Cu(Mes)(NH_2)] · 3 NH_3 151
10.8 [Rb([18]Krone-6)][Co(CO)$_3$(PPh_3)] · 2.5 NH_3 154
10.9 [Rb([2.2.2]crypt)][Mo(CO)$_3$(η^5-Cp)] · NH_3 157

IV Zusammenfassung und Ausblick **161**

Anhang **164**

Literaturverzeichnis **165**

Abbildungsverzeichnis **171**

Tabellenverzeichnis **174**

Teil I

Einleitung

Das große Interesse an Zintl-Ionen begründet sich in der Tatsache, dass sie als molekulare Hauptgruppenmetall-Bausteine betrachtet werden können, die in Lösung auf vielfältige Weise modifizierbar sind. Abgesehen vom wesentlichen Beitrag zur Chemie der Elemente, stellen sie vielversprechende Ausgangsverbindungen für neue Hybridmaterialen aus Übergangs- und Hauptgruppenmetallen dar.[1] Überdies ermöglichte die Lösungschemie nackter Zintl-Cluster durch oxidative Kupplung selbst die Entstehung einer neuen Elementmodifikation des Germaniums.[2] Zudem konnten durch deren anodische Abscheidung amorphe und kristalline Filme mit potentiellen halbleitenden Eigenschaften erhalten werden.[3]
Das gesamte Forschungsgebiet basiert im Grunde auf der von *Joannis* im Jahr 1891 gemachten Entdeckung. Er berichtete damals bei der Umsetzung von Natrium mit Blei in flüssigem Ammoniak erstmals von einer Farbänderung der Lösung von blau nach grün.[4] Etwa vierzig Jahre später konnte *Eduard Zintl*, ein bedeutender deutscher Chemiker und Namensgeber der Zintl-Chemie, diesen Befund mit Hilfe der potentiometrischen Titration auf die Anwesenheit des homoatomaren Polyanions Pb_9^{4-} in flüssigem Ammoniak zurückführen.[5] Daraufhin wurde der Begriff der Zintl-Ionen eingeführt, definitionsgemäß handelt es sich dabei um homo- und heteroatomare Polyanionen der metallischen und halbmetallischen Gruppe 14 und 15 Elemente, die bevorzugt diskrete Käfigstrukturen ausbilden.[1,6]
Die Darstellung solcher Zintl-Ionen in Lösung kann über zwei unterschiedliche Routen erfolgen, welche sich im Wesentlichen durch deren Reaktionstemperaturen unterscheiden. Die Solvataion wird als sogenannte Hochtemperatursynthese bezeichnet, da die Zintl-Ionen in Festkörperreaktionen von Element und Alkalimetall vorgeformt und anschließend in einem geeigneten Lösungsmittel extrahiert werden. Bei der Tieftemperatursynthese entstehen durch das Auflösen eines Alkalimetalls in flüssigem Ammoniak oder ähnlichen Lösungsmitteln zunächst solvatisierte Elektronen, die dann das vorliegende Element direkt in Lösung reduzieren.
Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel gewährleistet aufgrund seines niedrigen Schmelz- und Siedepunktes milde Reaktionsbedingungen und ermöglicht es daher thermolabile Verbindungen auszubilden. Die im Vergleich zu Wasser deutlich niedrigere Dielektrizitätskonstante lässt direkte ionische Kontakte besser zu und gestattet eine Stabilisierung hochgeladener Spezies.
Seit *Corbett et al.* durch den Zusatz chelatisierender Reagenzien wie [2.2.2]-Cryptand oder [18]Krone-6 ein besseres Lösungs- und Kristallisationsverhalten von Zintl-Salzen beobachtet haben,[7,8] konnten eine Vielzahl bis dato unbekannter Zintl-Spezies generiert und charakterisiert werden. Im Bereich der Zintl-Chemie liegt der Fokus der aktuellen Forschung vor allem auf der Funktionalisierung solcher Zintl-Cluster. Der Kenntnisstand erstreckt sich mittlerweile von oxidativ gekuppelten über endo- und exohedrale bis hin zu intermetalloiden Clustern und entwickelt sich kontinuierlich weiter.[1]

Das Verständnis für die dabei in Lösung ablaufenden Prozesse ist aber noch kaum vorhanden. Die Synthese neuer funktionalisierter Zintl-Cluster erfolgt daher größtenteils explorativ oder basiert auf empirischen Beobachtungen. S. Gärtner beschäftigte sich bereits während ihrer Dissertation mit der Lösungschemie der Polysilicide. In Zusammenarbeit mit T. Gärtner vom Arbeitskreis Gschwind wurden erste ^{29}Si-NMR-Messungen in flüssigem Ammoniak durchgeführt, der direkte experimentelle Nachweis einer Si-Spezies in Lösung blieb aber aus. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher zunächst von Grund auf das Lösungsverhalten der weniger empfindlichen Polystannide (und später das der Polysilicide) in flüssigem Ammoniak mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht. Es sollte der Weg für gezieltere Umsetzungen von bestimmten Spezies mit metallorganischen Übergangsmetallkomplexen geebnet werden. Diese erkenntnisorientierte Forschung soll die Basis für weiterführende Forschungen bilden und die Möglichkeit der Entwicklung von Synthesestrategien zur Steuerung von Reaktionen eröffnen.
Am Anfang jeden Kapitels wird eine detaillierte Einführung zum aktuellen Stand der Forschung gegeben.

Teil II

Allgemeiner Teil

1 Labortechniken

1.1 Inertes Arbeiten

Die Verwendung von Alkalimetallen und anderen sehr oxidationsempfindlichen Verbindungen erfordert eine spezielle Handhabung unter inerten Bedingungen. Mit Hilfe einer eigens angefertigten Schutzgas-/Vakuumanlage kann der permanente Ausschluss von Verunreinigungen durch Fremdgas- und Feuchtigkeitsspuren sichergestellt werden. Abbildung 1.1 zeigt

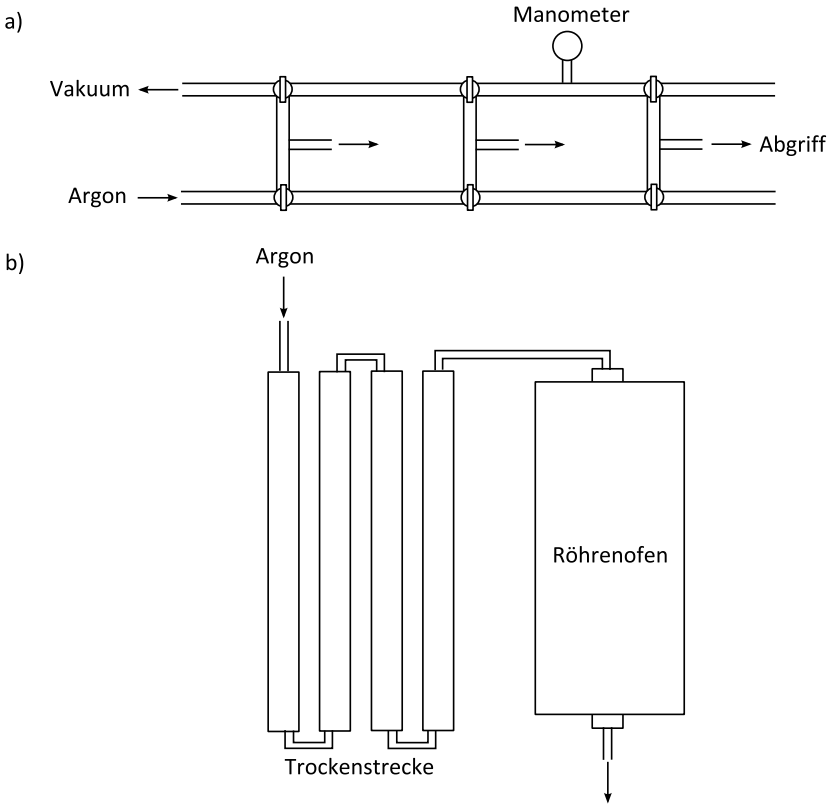


Abbildung 1.1 – a) Schematische Darstellung einer Schutzgasanlage; **b)** Trocknungseinheit.

den schematischen Aufbau einer solchen Apparatur. Die separate Argongas- (Reinheit 4.6, Linde AG) und Vakuumlinie ermöglichen ein Arbeiten mit der sogenannten Schlenktechnik. Anhand der Abgriffe können entsprechende Schlenkgefäße über Schliffverbindungen

angebracht und unter Schutzgasatmosphäre verwendet werden. Bevor die Schutzgaslinie mit Argongas bedient werden kann, durchläuft dieses aber zunächst eine Trockenstrecke aus Blaugel, Kaliumhydroxidschuppen, Molekularsieb und Phosphorpentoxid sowie einen 700 °C heißen Titanschwamm um letzte Feuchtigkeits- und Fremdgasrückstände zu entfernen.

1.2 Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel

Ammoniak liegt bei Normalbedingungen in der Gasphase vor und geht bei 239.73 K in die kondensierte Form über. Bei tiefen Temperaturen kann flüssiges Ammoniak demzufolge als Lösungsmittel verwendet werden. Präparativ ist dieses mit Hilfe einer NH_3-/Vakuumanlage zugänglich. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 1.2 gezeigt. Das kommerziell erworbene Ammoniak (Reinheit 3.8; $\geq$99.98 %) wird zunächst aus dem Vorratsdruckbehälter in die Schlenklinie eingeleitet, mit einem Trockeneis/Ethanol-Kühlbad bei einer Temperatur von 195 K in einer Kühlfalle verflüssigt und mindestens zwei Tage über elementarem Natrium oder Kalium gelagert, um restliche Wasserspuren zu entfernen. Die Kühlfalle dient als NH_3-Reservoir für die Weiterkondensation unter statischem Vakuum in bereitgestellte Schlenkreaktionsgefäße.

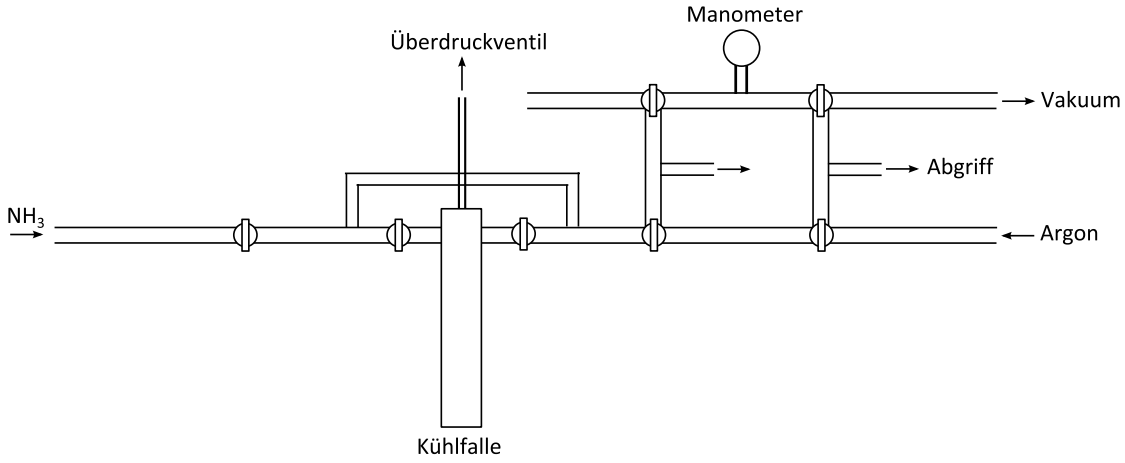


Abbildung 1.2 – Schematische Zeichnung einer NH_3-/Vakuumanlage.

1.3 Wolfram-Inertgas-Schweißen

Die Hochtemperatursynthese von Festkörpern kann je nach erforderlicher Reaktionstemperatur entweder in Duranglas-, Quarzglas- oder Tantalampullen erfolgen. Bestückte Duran-

glas- und Quarzglasampullen können mit einem handelsüblichen Propangas-/Sauerstoff- oder Wasserstoff-/Sauerstoffbrenner luftdicht verschlossen werden. Das Versiegeln einer Tantalampulle erfordert hingegen weitaus höhere Temperaturen, welche mit einer eigens konzipierten Tantalschweißanlage erzeugt werden können. Abbildung 1.3 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen Apparatur. Es wird die sogenannte Wolfram-Intergas-Schweißtechnik, kurz WIG, angewendet. Für die Darstellung eines Festkörpers werden die

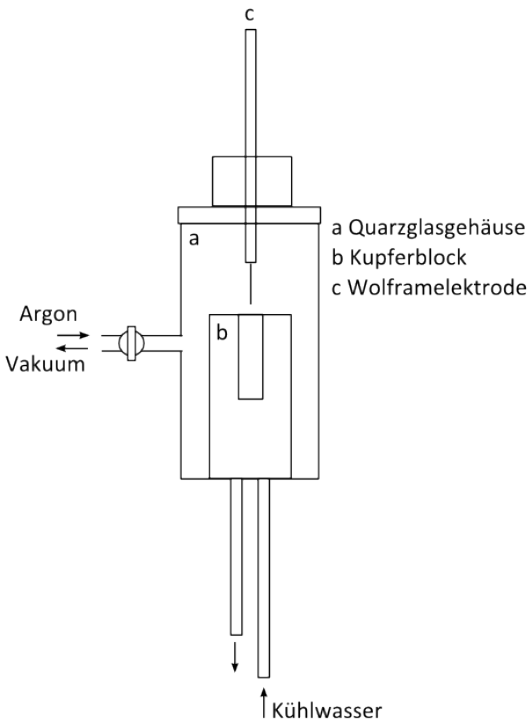


Abbildung 1.3 – Schematische Zeichnung einer Wolfram-Inertgas-Schweißanlage.

Elemente in einem Handschuhkasten stöchiometrisch in einer Tantalampulle vorgelegt, mit einem Deckel verschlossen und im Argongegenstrom im Kupferblock versenkt. Der Kupferblock erfüllt gleichzeitig die Aufgabe einer Elektrode und eines Kühlkörpers. Ein unkontrolliertes Erhitzen der Probe sollte unbedingt vermieden werden, da ein vorzeitiges Einsetzen der Reaktion zu Verpuffungen führen kann. Das Quarzglasgehäuse kann über einen Schliffansatz an eine kombinierte Schutzgas-/Vakuumanlage gekoppelt und so kontinuierlich mit Argongas geflutet werden. Die Ionisierung des Argongases und damit das Zünden des Lichtbogens wird durch Anlegen einer Wechselspannung an der Wolframelektrode erzeugt. Man spricht dabei von einer Hochfrequenzzündung. Ein Kugelschliff mit Quick-Fit-Ansatz ermöglicht eine kreisförmige, manuelle Bewegung der Wolframelektrode und dadurch das Erzeugen einer exakten Schweißnaht zwischen Ampullenrohr und -deckel.

2 Analytische Methoden

2.1 Kernspinresonanzspektroskopie

2.1.1 Physikalischer Hintergrund[9]

Jeder Atomkern kann anhand der Spinquantenzahl I (kurz Kernspin), welche den Gesamtdrehimpuls eines Atoms beschreibt, charakterisiert werden. Die Spinquantenzahl kann lediglich Werte größer oder gleich Null annehmen, wobei I immer ein Vielfaches von $\frac{1}{2}$ ist. NMR-aktiv sind nur diejenigen Kerne mit einem Kernspin ungleich Null, was allgemein durch eine ungerade Massenzahl und/oder eine ungerade Kernladungszahl gegeben ist. Durch ein äußeres magnetisches Feld B_0 kann der Kernspin eines Atoms $2I+1$ Orientierungen relativ dazu einnehmen. Das äußere Magnetfeld induziert einen Drehimpuls $\vec{L}$, der den Kernspin um eine Achse parallel dazu rotieren lässt. Diese bewegten Ladungen erzeugen ein magnetisches Moment μ.

$$\mu = \gamma \vec{L} \tag{2.1}$$

γ ist eine kernspezifische Konstante und wird als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet oder vereinfacht, es gibt an wie „magnetisch“ ein bestimmter Kern ist. Die Spins von $\frac{1}{2}$-Kernen wie ^{1}H, ^{13}C oder ^{31}P können beispielsweise relativ zu einem äußeren Magnetfeld B_0 parallel oder antiparallel ausgerichtet sein. Die vorher entarteten Energieniveaus spalten im Magnetfeld in ein energieärmeres und ein energiereicheres Niveau auf, man spricht dabei vom sogenannten Kern-Zeeman-Effekt. Drückt man die Energiedifferenz der beiden Niveaus als Kreisfrequenz aus, ergibt sich folgende Gleichung:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \tag{2.2}$$

ω_0 wird als Lamorfrequenz eines bestimmten Kerns bezeichnet, mit welcher die Spins um den Vektor des B_0-Feldes rotieren (siehe Abbildung 2.1). Die Bewegungsrichtung wird durch γ bestimmt und erfolgt entweder im oder gegen den Uhrzeigersinn. Durch Energieabsorption (auch genannt Kernresonanz) kann ein Spinübergang von einem energiearmen in ein energiereiches Niveau erfolgen. Radiowellenstrahlung liegt genau im benötigten Energiebereich für solche Spinübergänge. Die beobachtete Resonanzfrequenz ist direkt proportional zur äußeren Magnetfeldstärke und charakteristisch für den betreffenden Kern und seine

chemische Umgebung. Spinübergänge sind nur dann möglich, wenn die Resonanzbedingung erfüllt ist, d.h. die Radiofrequenz gleich der Lamorfrequenz ist.

$$\Delta E = h\nu = \frac{h\gamma B_{eff}}{2\pi} \tag{2.3}$$

Die Lamorfrequenz ist eine kernspezifische Größe und abhängig von der chemischen Umgebung des jeweiligen Atomkerns. Man bezeichnet den Unterschied zwischen der Resonanzfrequenz eines Atomkerns und der Trägerfrequenz des Spektrometers als chemische Verschiebung δ.

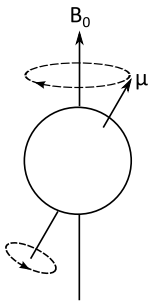


Abbildung 2.1 – Kernspins präzedieren mit der Lamorfrequenz ω_0 beeinflusst durch die magnetische Feldstärke B_0 und das gyromagnetische Verhältnis γ.

2.1.2 1D-Experimente

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vor allem klassische 1D-Standardexperimente mit der in Abbildung 2.2 gezeigten Pulssequenz durchgeführt. Im statischen Magnetfeld B_0 werden die Kernspins einer Probe so ausgerichtet, dass eine Nettomagentisierung in z-Richtung folgt. Durch 90°-Anregungspulse (θ) kann die makroskopische Überschussmagnetisierung, je nach

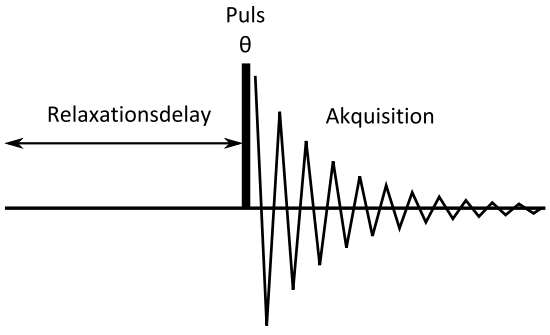


Abbildung 2.2 – Pulsprogramm eines 1D-Experiments.

Pulsdauer, unterschiedlich stark aus seiner Gleichgewichtslage ausgelenkt werden. Während

der anschließenden Akquisitionszeit wird das zeitabhängige Signal erfasst und fouriertransformiert in ein frequenzabhängiges Signal umgewandelt. Das System kann über transversale und longitudinale Relaxation mit den charakteristischen Zeitkonstanten T_1 und T_2 wieder in das ursprüngliche Gleichgewicht zurückkehren. Die Relaxation kann als vollständig betrachtet werden, wenn die Delayzeit τ in der drei- bis fünffachen Größenordnung von T_1 gewählt wird. Danach kann das Experiment beliebig oft wiederholt werden, was der Anzahl an Scans entspricht. Je größer die Zahl der Scans, desto besser aufgelöste Spektren erhält man. Alle Experimente wurden an einem Bruker Avance 600 Spektrometer mit einem 5 mm Breitbandprobenkopf und einer Bruker BVTE 3900 Temperatureinheit durchgeführt. Für ^{119}Sn-NMR-Untersuchungen wurde das Standardpulsprogramm (zg und zgig) von Bruker mit 70k Scans, 2 Dummy Scans und TD = 8k mit einem Relaxationsdelay von 0.3 s verwendet. ^{29}Si-Messungen wurden mit dem zg30-Standardpulsgrogramm von Bruker mit 3k Scans, 8 Dummy Scans und TD = 8k mit einem Relaxationsdelay von 5 s durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen wurden relativ zu $SnMe_4$ bzw. $SiMe_4$ bestimmt. Alle experimentellen Daten wurden mit der Gerätesoftware `Topspin 3.2` ausgewertet.[10]

2.2 Einkristallstrukturanalyse

Ammoniakhaltige Zintl-Verbindungen sind sehr luft-, feuchtigkeits- und temperaturempfindlich, weshalb deren Einkristallisolierung unter gesonderten Bedingungen erfolgen muss. Daher behilft man sich der Methode von *Kottke* und *Stalke*[11,12] in modifizierter Form (siehe Abbildung 2.3). In einem verschlossenen Dewargefäß wird flüssiger Stickstoff durch

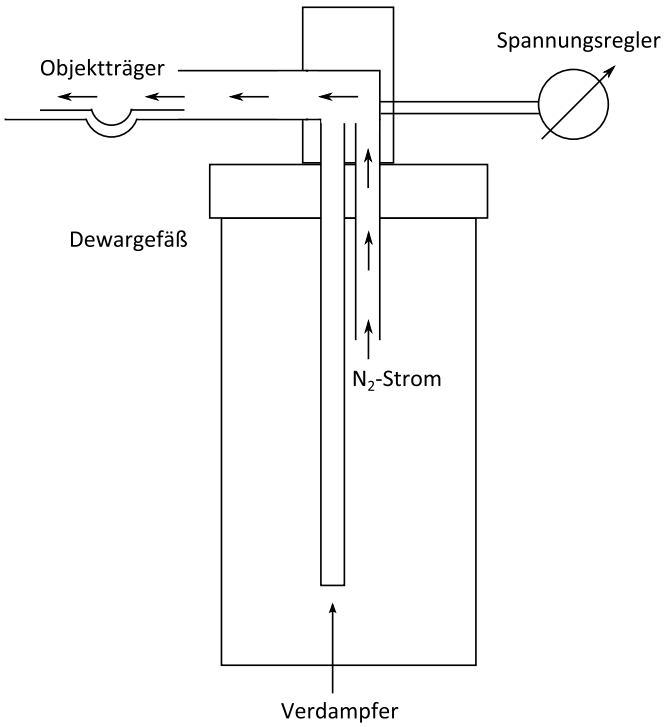


Abbildung 2.3 – Schematische Zeichnung einer Apparatur zur Einkristallisolierung.

eine Heizeinheit verdampft, über ein gewinkeltes isoliertes Rohr nach außen geleitet und dabei wieder auf eine Temperatur von etwa 133 K gebracht. Die Intensität des Stickstoffstroms kann über einen externen Spannungsregler reguliert werden. Röntgenamorpher Perfluorpolyether (Solvay-Solexis, Galden LS 230) wird in der Mulde eines Objektträgers vorgelegt und durch den gekühlten N_2-Strom auf die gewünschte Viskosität eingestellt. Die zähe Perfluorpolyethermatrix dient gleichzeitig als Schutz- und Kühlfilm vor äußeren Einflüssen wie Oxidation, Hydrolyse und Erwärmung. Betrachtet man die entnommenen Kristalle unter einem Lichtmikroskop, kann sorgfältig ein geeigneter Kristall ausgewählt, in der Nylonschlaufe eines Pins aufgefädelt und durch Einfrieren in flüssigem Stickstoff unbeschadet auf dem Goniometerkopf des Einkristallröntgendiffraktometers aufgebracht werden. Alle Einkristallmessungen wurden an einem SuperMova Vierkreis-Diffraktometer mit Kappa-Geometrie der Firma Agilent Technologies durchgeführt. Das Gerät ist mit ei-

ner Microfocus-Röntgenquelle (Molybdän-Strahlung, $\bar{\lambda}_{K_\alpha} = 0.71073\,Å$) ausgestattet, die bei einer verhältnismäßig niedrigen Leistung von 50 W betrieben wird, aber dennoch gute Intensitäten (vergleichbar mit einer Drehanode) liefert. Zudem verfügt die Röntgenquelle über einen relativ kleinen Strahlenquerschnitt von 140 µm, was das Messen von besonders kleinen Kristallen enorm erleichtert. Ein 64x64 mm EOS-CCD-Zähler detektiert die gebeugte Strahlung. Sehr kurze Auslesezeiten minimieren die Dauer eines Experiments gegenüber sogenannten Imaging Plate Detektoren um ein Vielfaches. Während des gesamten Röntgenbeugungsexperiments wird der Kristall durch ein externes Kühlsystem (Cryostream 700, Oxford Cryosystems) konstant bei einer Temperatur von 123 K gehalten. Die Gerätesoftware `Crysalis`^{PRO} wurde für die Datenerfassung und -verarbeitung verwendet. Alle Stukturlösungen und -verfeinerungen erfolgten mit dem Programmpaket `ShelX`[13,14] unter Verwendung von `Olex2`[15] als graphische Oberfläche und Analyseprogramm. Höhere Symmetrien und mögliche Verzwilligungen wurden mit `Platon` überprüft.[16] Alle Abbildungen der berechneten Strukturmodelle wurden mit dem Programm `Diamond` angefertigt.[17]

2.3 Pulverdiffraktometrie

Ob eine kristalline Festkörperphase phasenrein vorliegt, kann generell mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie-Experimenten nachgewiesen werden. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich literaturbekannte Festkörperverbindungen verwendet wurden, konnte durch Abgleichen der Reflexmuster von Probe und jeweiliger Referenz leicht bestimmt werden, inwieweit die erwünschte Zusammensetzung tatsächlich gegeben war. Die homogenisierten pulvrigen Proben wurden in einem Handschuhkasten in Markröhrchen (Fa. WJM-Glas/Müller GmbH, Berlin) mit einem Innendurchmesser von 0.3 – 0.5 mm abgefüllt und bei kleiner Flamme luftdicht abgeschmolzen. Für entsprechende Messungen stand ein Gerät der Firma Stoe & Cie GmbH des Typs STADI P mit einer Cu- bzw. Mo-Strahlungsquelle zur Verfügung. Die Auswertung der experimentellen Daten wurde mit dem Programm `WinXPow` durchgeführt.[18]

2.4 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ist eine schnelle und elegante Methode zur Charakterisierung von Zintl-Phasen. Je nach Polyederstruktur werden unterschiedliche Schwingungsbanden bei charakteristischen Wellenzahlen im Raman-Spektrum erzeugt. So ist es relativ einfach, verschiedenartige Käfigspezies, wie beispielsweise Sn_4^{4-} und Sn_9^{4-}, zu identifizieren und damit die Zusammensetzung der Phase zu bestimmen. Als Probenträger wurden abgeschmolzene Schmelzpunktröhrchen mit einem Innendurchmesser von 1 mm der Firma WJM-

Glas/Müller GmbH verwendet. Gemessen wurde bei Raumtemperatur an einem DXR^{TM} SmartRaman Spektrometer (Fa. Thermo Scientific) mit einer Laseranregungswellenlänge von $\lambda = 780\,\text{nm}$. Die Messdaten wurden mit der Gerätesoftware `OMNIC` erfasst und mit dem Grafikprogramm `Gnuplot 4.6` visualisiert.

Teil III

Spezieller Teil

3 Edukte

Alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind am Ende dieses Kapitels in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Darstellung und Charakterisierung der Festkörperverbindungen A_4Sn_4 (A = Na, Rb), Rb_4Sn_9 und $Rb_{12}Sn_{17}$ werden im Folgenden detailliert beschrieben.

3.1 Na_4Sn_4

3.1.1 Darstellung

Für die Darstellung der binären NaSn-Phase wurden 0.482 g (0.021 mol) elementares Natrium und 2.491 g (0.021 mol) Zinngranulat im Handschuhkasten in einer Tantalampulle vorgelegt, anschließend mit einem Deckel verschlossen und wie in Abschnitt 1.3 beschrieben mit der WIG-Schweißtechnik luftdicht versiegelt.[19] Um eine Oxidation der Tantalampulle durch Luftsauerstoff bei hohen Temperaturen zu verhindern, wurde diese zusätzlich in eine evakuierte Quarzglasampulle eingebettet. In einem Röhrenofen wurden die Elemente gemäß Temperaturprofil 1 in Abbildung 3.1 zur Reaktion gebracht.

$$25°C \xrightarrow{60°C/h} 750°C \xleftarrow{72h} 750°C \xrightarrow{60°C/h} 25°C$$

Abbildung 3.1 – Temperaturprofil 1.

3.1.2 Charakterisierung

Die Phasenreinheit des grau-metallisch glänzenden Produkts wurde mit pulverdiffraktometrischen Untersuchungen sichergestellt. In Abbildung 3.2 ist das experimentell ermittelte Diffraktogramm dargestellt. Die Indizierung der gesammelten Reflexe ergab eine tetragonale innenzentrierte Zelle der Raumgruppe $I4_1/acd$, die der von Na_4Sn_4 entspricht.[19]

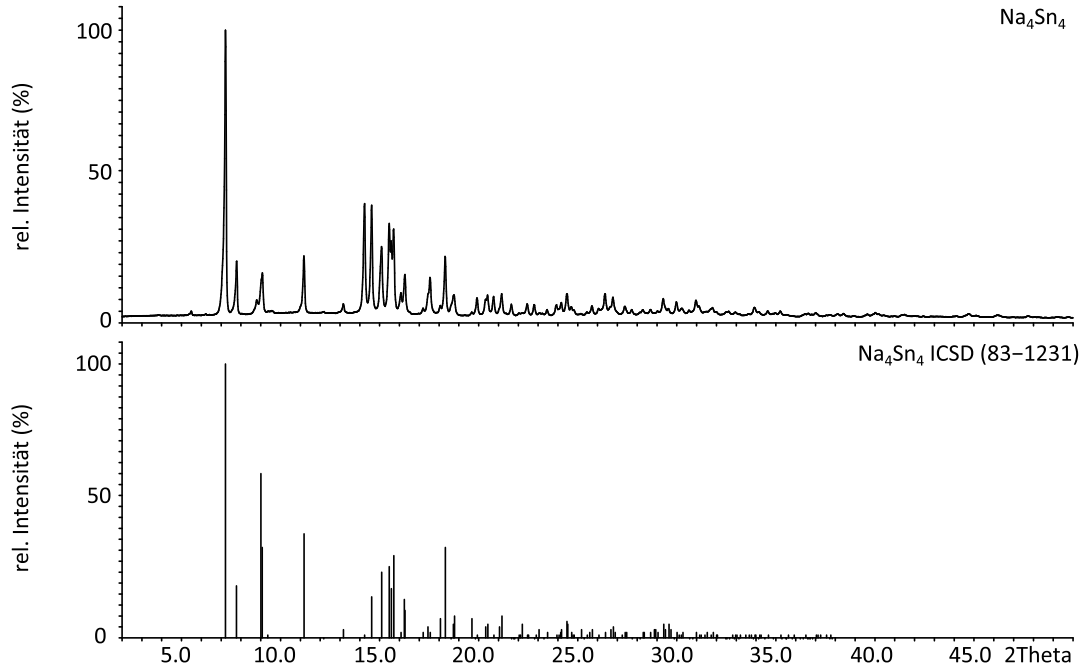


Abbildung 3.2 – Pulverdiffraktogramm der binären Phase Na_4Sn_4: Vergleich von experimentellem und theoretisch berechnetem Reflexmuster.

3.2 Rb_4Sn_4

3.2.1 Darstellung

Zunächst wurden 0.78 g (6.6 mmol) Zinngranulat und 0.64 g (7.5 mmol) elementares Rubidium in einer Duranglasampulle in einem Handschuhkasten vorgelegt, anschließend mit einem Propan-Sauerstoff-Brenner luftdicht abgeschmolzen und in eine Quarzglasschutzampulle eingebracht.[20] Standardmäßig wird ein 10%iger Rubidiumüberschuss eingesetzt,

$$25°C \xrightarrow{60°C/h} 450°C \xrightarrow{20h} 450°C \xrightarrow{60°C/h} 25°C$$

Abbildung 3.3 – Temperaturprofil 2.

da dessen Reaktion mit der Ampullenwand berücksichtigt werden muss. Die Umsetzung der Elemente erfolgte entsprechend Temperaturprofil 2 (siehe Abbildung 3.3). Das graumetallisch glänzende Reaktionsprodukt wurde Raman-spektroskopisch und pulverdiffraktometrisch charakterisiert.

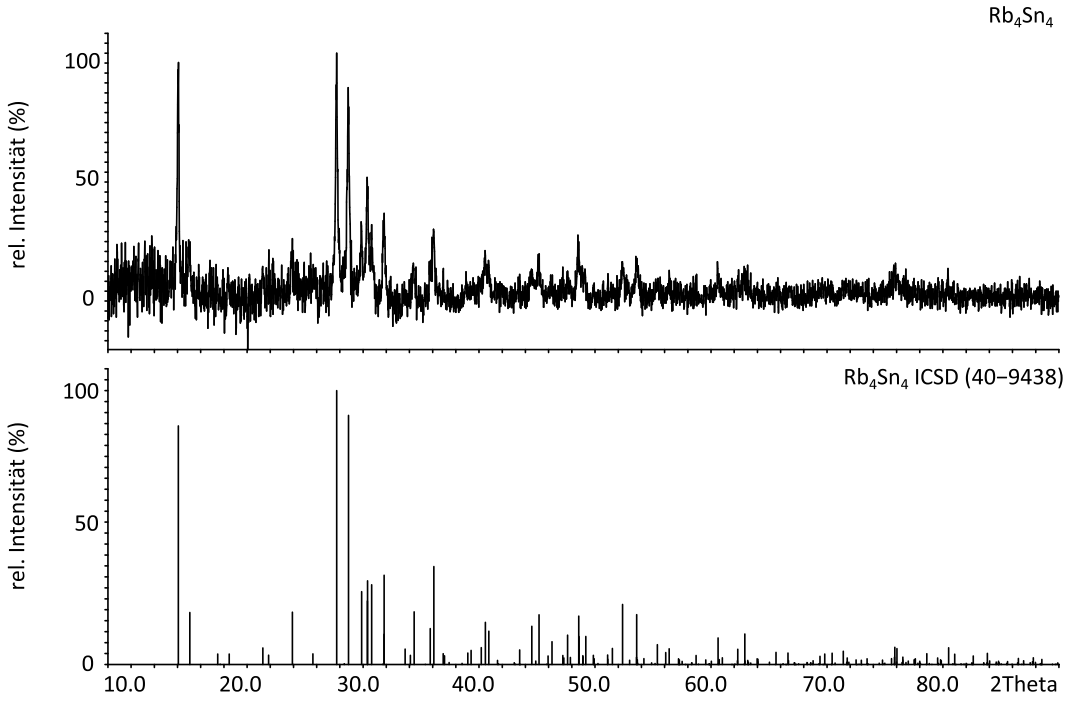


Abbildung 3.4 – Pulverdiffraktogramm der binären Phase Rb_4Sn_4: Vergleich von experimentellem und theoretisch berechnetem Reflexmuster.

3.2.2 Charakterisierung

In Abbildung 3.4 ist das Pulverdiffraktogramm der realen Probe gezeigt. Durch Indizierung der gesammelten Reflexe konnte eine tetragonale innenzentrierte Zelle der Raumgruppe $I4_1/acd$ bestimmt werden, die der von Rb_4Sn_4 gleicht.[20,21] Restspuren von nicht reagiertem elementarem Zinn und Rubidium konnten nicht nachgewiesen werden. Ramanspektroskopische Untersuchungen bestätigten die Phasenzusammensetzung. Es konnten ausschließlich Schwingungsbanden des Tetrastannidanions beobachtet werden. Die Schwingungsbanden bei $108\,cm^{-1}$, $134\,cm^{-1}$ und $185\,cm^{-1}$ können eindeutig den Fundamentalen $\nu_2(E)$, $\nu_3(F_2)$ und $\nu_1(A_1)$ zugeordnet werden und stimmen exakt mit den bekannten Literaturwerten überein.[22] Die Bande bei $74\,cm^{-1}$ wird vermutlich durch eine Gitterschwingung erzeugt. Ausgehend davon wird im Rahmen der Messgenauigkeit angenommen, dass es sich um einen phasenreinen Festkörper der Zusammensetzung Rb_4Sn_4 handelt, da weder Raman- noch Pulvermessungen Hinweise auf Spuren von Sn_9^{4-} lieferten.

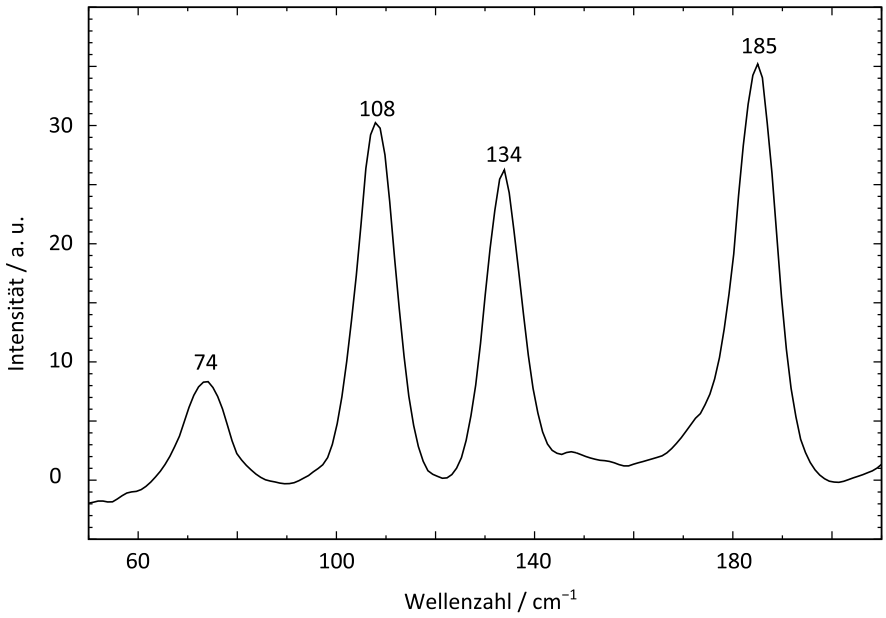


Abbildung 3.5 – Raman-Spektrum der binären Phase Rb_4Sn_4.

3.3 Rb_4Sn_9

3.3.1 Darstellung

Die Darstellung von Rb_4Sn_9 erfolgte analog zu Rb_4Sn_4.[23] Hierfür wurden 1.09 g (9.2 mmol) Zinngranulat und 0.4 g (4.7 mmol) Rubidium in einer abgeschmolzenen Duranglasampulle in einem Röhrenofen gemäß Temperaturprofil 2 zur Reaktion gebracht. Die verwendete stöchiometrische Menge der Elemente entsprach zwar der binären Phase $Rb_{12}Sn_{17}$, analytische Untersuchungen haben allerdings gezeigt, dass keine vollständige Umsetzung erfolgte.

3.3.2 Charakterisierung

Abbildung 3.6 zeigt das gemessene Pulverdiffraktogramm der binären RbSn-Phase. Neben unumgesetztem elementarem Zinn als Hauptbestandteil der untersuchten Probe konnten keine weiteren kristallinen Komponenten identifiziert werden, obwohl im 2θ-Bereich von 0 bis 23 zusätzliche Reflexe beobachtbar waren. Konkretere Aussagen über die genaue Phasenzusammensetzung konnten demnach nicht getroffen werden. Ein ICSD-Datenbankeintrag

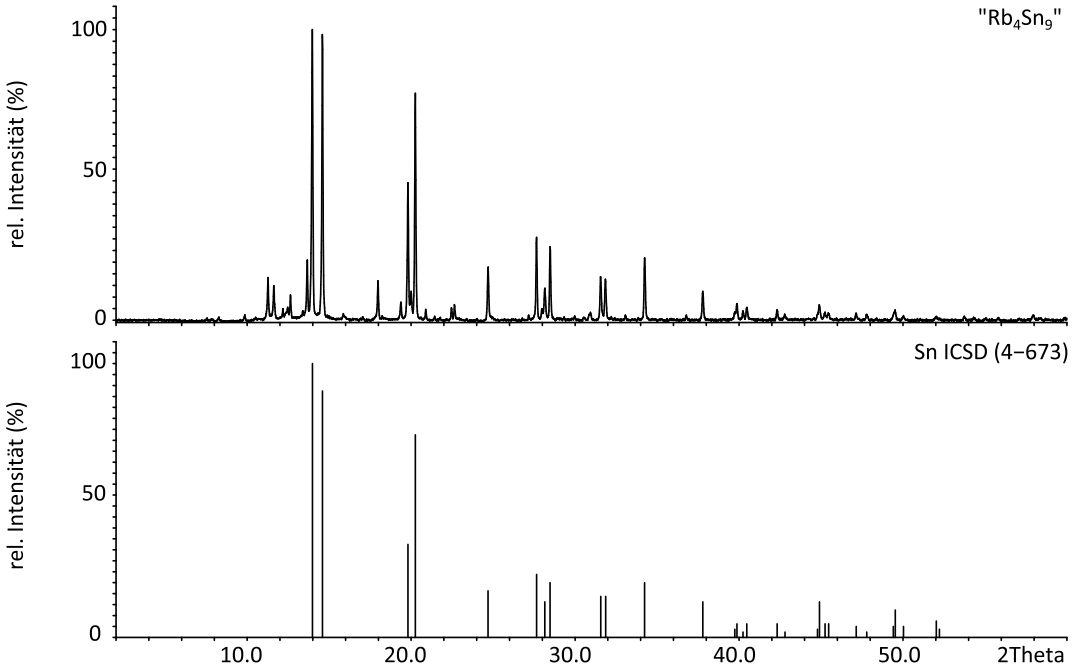


Abbildung 3.6 – Pulverdiffraktogramm der binären Mischung „Rb_4Sn_9“.

für die reine Rb_4Sn_9-Phase ist bislang nicht verfügbar und die jeweiligen Reflexmuster von Rb_4Sn_4 und $Rb_{12}Sn_{17}$ zeigten keine signifikanten Übereinstimmungen. Indessen konnte angesichts einer Raman-Messung gezeigt werden, dass einzig die charakteristischen Schwingungsbanden des Nonastannidkäfigs bei $107\,cm^{-1}$ und $151\,cm^{-1}$ (siehe Abbildung 3.7) beobachtet werden konnten.[24] Im Rahmen der verfügbaren Messdaten wird davon ausgegangen, dass der Festkörper ausschließlich Sn_9^{4-} Käfige enthält.

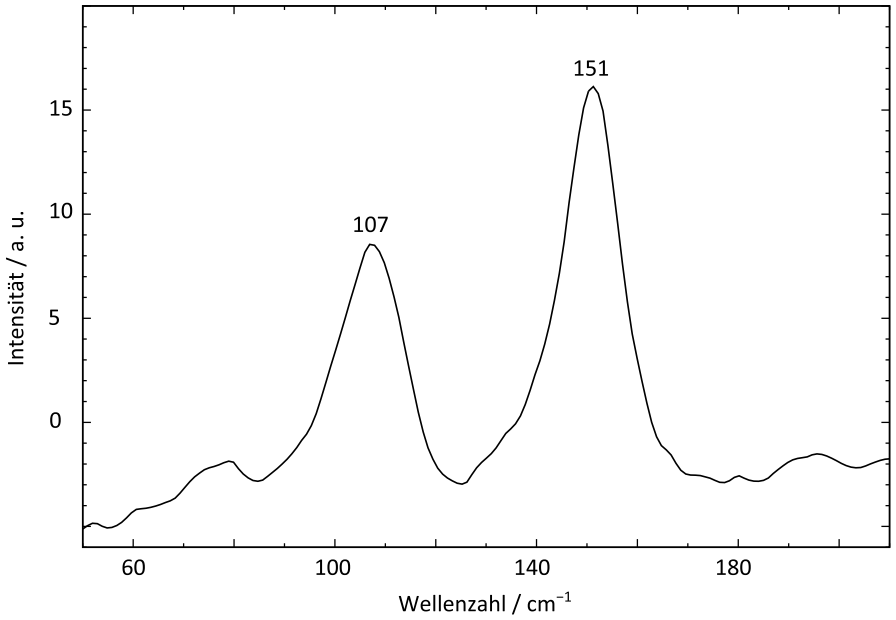


Abbildung 3.7 – Raman-Spektrum der binären Mischung „Rb_4Sn_9“.

3.4 $Rb_{12}Sn_{17}$

3.4.1 Darstellung

Die Darstellung von $Rb_{12}Sn_{17}$ erfolgte durch die Umsetzung von 1.09 g (9.2 mmol) Zinngranulat und 0.4 g (4.7 mmol) Rubidium in einer abgeschmolzenen Duranglasampulle unter Verwendung von Temperaturprofil 2.[23]

3.4.2 Charakterisierung

Auch in diesem Fall konnte keine vollständige Umsetzung des Zinns erzielt werden. Zudem erlaubte die geringe Kristallinität der Probe leider keine pulverdiffraktometrische Charakterisierung. Die Phasenzusammensetzung wurde daher ausschließlich über Raman-Messungen bestimmt. Abbildung 3.8 zeigt eindeutig die Schwingungsresonanzen zweier unterschiedlicher Käfigspezies. Die Schwingungsbanden bei 114 cm^{-1} und 155 cm^{-1} können dem Sn_9^{4-} zugewiesen werden, während die Resonanzen bei 80 cm^{-1} und 192 cm^{-1} der Sn_4^{4-}-Spezies entsprechen. Die signifikanten Bandenshifts im Vergleich von Rb_4Sn_4 bzw. Rb_4Sn_9 und $Rb_{12}Sn_{17}$ lassen darauf schließen, dass es sich um die einzelne Phase $Rb_{12}[Sn_4]_2[Sn_9]$ und nicht um eine Mischung aus den beiden Festkörpern handelt. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann angenommen werden, dass im Festkörper Tetra- und Nonastannidanionen nebeneinander vorliegen.

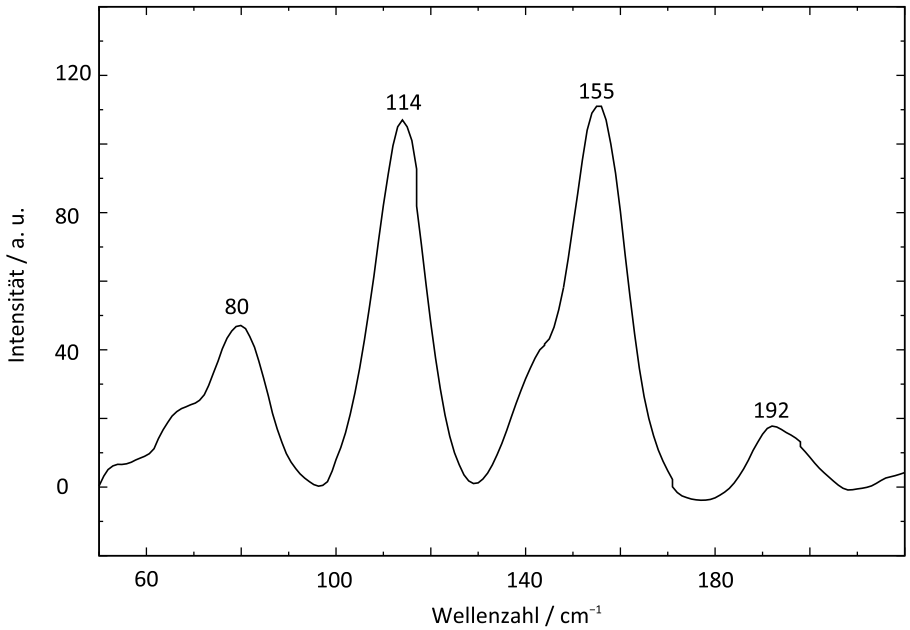


Abbildung 3.8 – Raman-Spektrum der binären Phase $Rb_{12}Sn_{17}$.

Tabelle 3.1 – Verwendete Chemikalien.

Element / Verbindung	**Hersteller / Ursprung**
Lithium	Chemmetall, Langelsheim; 99 %
Natrium	Merck, Darmstadt; 98 %
	Aufreinigung durch Seigern
Kalium	Merck, Darmstadt; 98 %
	Aufreinigung durch Seigern
Rubidium	Darstellung nach Hackspill[25]
Cäsium	Darstellung nach Hackspill[25]
Silizium	ABCR; 99 %
Zinn	Aldrich Chemical Company Inc., Steinheim; 99.8 %
[18]Krone-6	Merck Eurolab GmbH, Darmstadt; 99 %
(1,4,7,10,13,16-Hexaoxacylooctadecan)	Sigma Aldrich, Taufkirchen; 99 %
	Aufreinigung durch Sublimation
[2.2.2]-Cryptand	Merck Eurolab GmbH, Darmstadt; 99 %
(4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]-hexacosan)	Sigma Aldrich, Taufkirchen; 98 %
Mesitylkupfer(I)	Sigma Aldrich, Taufkirchen
$Ni(CO)_2(PPh_3)_2$	Strem Chemicals, Kehl; 98 %
$ZnPh_2$	Laborbestand
$Ni(COD)_2$	Sigma Aldrich, Taufkirchen
$Pd(PPh_3)_4$	Sigma Aldrich, Taufkirchen
$Pt(PPh_3)_4$	Sigma Aldrich, Taufkirchen
$(btmsa)TiCp_2$	Laborbestand
$SbPh_3$	Laborbestand
$[Co(CO)_3PPh_3]_2$	Laborbestand
LiCl	Sigma Aldrich, Taufkirchen;
NaCl	VWR Chemicals; 100 %
NaBr	Laborbestand
KBr	Riedel-De-Haen; 99 %
RbF	ABCR; 99 %
RbCl	ABCR; 99 %
RbBr	ABCR; 99 %
CsCl	Merck, Darmstadt; reinst
Na_4Sn_4	siehe Abschnitt 3.1
Rb_4Sn_4	siehe Abschnitt 3.2
Rb_4Sn_9	siehe Abschnitt 3.3
$Rb_{12}Sn_{17}$	siehe Abschnitt 3.4
Cs_4Sn_9	Laborbestand; Herstellung aus Elementen
$K_6Rb_6Si_{17}$	Laborbestand; Herstellung aus Elementen
Rb_3As_{11}	Laborbestand; Herstellung aus Elementen
n-Hexan-1-ol	absolutiert

4 NMR-spektroskopische Studien zu Lösungs-, Umwandlungs- und Zersetzungsprozessen von Polystanniden und -siliciden in flüssigem Ammoniak

4.1 Einführung

Erste NMR-spektroskopische Untersuchungen in flüssigem Ammoniak wurden von *Richard Ogg* durchgeführt.[26] 1954 beschrieb er erstmals das Protonenresonanzspektrum von flüssigem Ammoniak. *Ogg* konnte zeigen, dass trockenes Ammoniak eine Triplett-Feinaufspaltung der $^{1}H,^{14}N$-Kopplung (43.9 Hz) aufweist. Bei besonders sauberer Präparation kann man neben der Triplettaufspaltung auch die Dublettaufspaltung der $^{1}H,^{15}N$-Kopplung (61.8 Hz) beobachten.

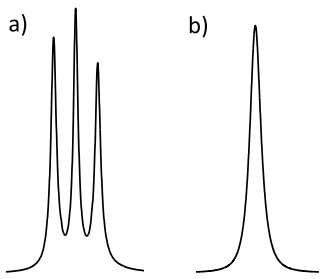


Abbildung 4.1 – ^{1}H-Signal von **a)** trockenem NH_3 und **b)** in Gegenwart von Protonenquellen.

Laut *Ogg* bleibt die Feinstruktur des Protonensignals in einem Temperaturbereich von 195 K bis 273 K erhalten. Oberhalb von 273 K und/oder in Gegenwart von Protonenquellen, wie beispielsweise Wasser oder Alkalimetallamiden, beobachtete er den Zusammenbruch der Feinaufspaltung, hervorgerufen durch schnelle Protonenaustauschprozesse, die auf der NMR-Zeitskala nicht mehr aufgelöst werden können (siehe Abbildung 4.1). Die Linienverbreiterung ist dabei so stark ausgeprägt, dass sich die Linien des Tripletts letztendlich zu einem breiten Singulett überlagern.

Flüssiges Ammoniak eignet sich bekanntlich hervorragend als Lösungsmittel für Zintl-Ionen. Diese Polyanionen können grundsätzlich als molekulare Bausteine der Hauptgruppenmetalle betrachtet werden, deren Umsetzung in Lösung möglich ist. Allerdings fehlt das Verständnis für die in Lösung ablaufenden Prozesse fast vollständig. Um die komplexen Prozesse von Grund auf besser verstehen zu können, war es zunächst unumgänglich das Verhalten „nackter“ Polyanionen in reinen Lösungen zu untersuchen. Angesichts dessen wurden im Rahmen dieser Arbeit Zintl-Ionen

der Gruppe 14 mit Hilfe von Heterokern-NMR-spektroskopischen Methoden (^{29}Si, ^{119}Sn) in Lösung systematisch untersucht. Als langfristiges Ziel wurde der rationale Zugang für gezielte chemische Umwandlungen mit metallorganischen Übergangsmetallkomplexen gesetzt.

Allgemein ist der Zugang zu Polyanionen der Gruppe 14 in Lösung auf die folgenden drei Eduktklassen A_4E_4, A_4E_9 und $A_{12}E_{17}$ (A = Alkalimetall, E = Element Gruppe 14) beschränkt. Während A_4E_4-Phasen ausschließlich tetraedrische E_4^{4-}-Einheiten mit einer formalen Ladung pro Atom (C_f) von -1 enthalten, bestehen A_4E_9-Phasen aus einer Packung von Kationen und einfach überkappten antiprismatischen E_9^{4-}-Polyedern ($C_f = -0.444$). $A_{12}E_{17}$-Phasen weisen hingegen beide Clustertypen E_4^{4-} und E_9^{4-} im Verhältnis 2 : 1 auf. Neben Solvatationsexperimenten kann alternativ die direkte Reduktion des reinen Elements (Sn, Pb; nicht Si, Ge) durch solvatisierte Elektronen, welche aus Alkalimetall/NH_3-Lösungen stammen, zur Generierung von Zintl-Anionen in Lösung verwendet werden.[4]
Die Zahl bekannter Verbindungen, die aus reinen Stannidlösungen kristallisiert wurden, ist sehr gering und bis heute sind nur die folgenden Verbindungen $A_4Sn_4 \cdot 2\,NH_3$ (A = Rb, Cs),[27] $Na_4Sn_4 \cdot 13\,NH_3$,[28] $Na_4Sn_9 \cdot 7\,en$[29] und $[Li(NH_3)_4]_4Sn_9 \cdot NH_3$[30] bekannt. Die Verwendung von chelatisierenden Reagenzien wie [18]Krone-6 und [2.2.2]-Cryptand als löslichkeitssteigernde und krisallisationsfördernde Liganden geht auf *Corbett et al.*[7,8] zurück und trug maßgeblich zur Charakterisierung weiterer Solvatstrukturen der binären Stannidverbindungen bei.
Auch im Hinblick auf chemische Umsetzungsreaktionen der Zintl-Anionen der Gruppe 14 mit metallorganischen Übergangsmetallkomplexen sind eine Vielzahl von Verbindungen kristallographisch charakterisiert. Mittlerweile erstrecken sich die bekannten anionischen Einheiten von oxidativ gekuppelten über exo- und endohedrale bishin zu intermetalloiden Clustern, wie beispielsweise $[Ge_9{-}Ge_9]^{6-}$,[31] $[Ge_9{-}Zn(C_6H_5)]^{3-}$,[32] $[Pt_2@Sn_{17}]^{4-}$,[33] $[Si_9{-}[Ni(CO)_2]_2{-}Si_9]^{8-}$,[34] $[Si_4(MesCu)_2]^{4-}$[35] oder $[Cu@Sn_9]^{3-}$.[36] Der Zusatz chelatisierender Liganden in Umsetzungsreaktionen hat sich inzwischen umfassend etabliert, allerdings ist es nach wie vor schwierig, kontrollierte Reaktionen ablaufen zu lassen und damit gezielte Umsetzungsprodukte zu erhalten. Das Wissen, auf welche Art und Weise ein bestimmtes Zintl-Anion in Lösung stabilisiert werden kann, ist die grundlegende Voraussetzung für dessen weitere Umsetzung in Lösung.
Erste ^{119}Sn-NMR-Studien an Zintl-Ionen wurden bereits Ende der Siebzigerjahre von *Rudolph et al.* durchgeführt.[37] Das Auflösen einer Na/Sn-Legierung in Ethylendiamin bei Raumtemperatur ermöglichte die erstmalige Beobachtung des Sn_9^{4-}-Clusters in Lösung mit einer Quintettaufspaltung bei einer chemischen Verschiebung von -1230 ppm und einer $^1J_{^{117}Sn,^{119}Sn}$-Kopplungskonstante von 1224 Hz. Er beschrieb später die Detektion eines weiteren hochfeldverschobenen Triplett-Signals bei -1895 ppm mit einem Intensitätsverhältnis

von 0.12 : 1 : 0.12 und einer $^{1}J_{117Sn,119Sn}$-Kopplungskonstante von 1224 Hz und wies dieses unter Vorbehalt einer vierkernigen Spezies, dem Sn_4^{2-}, zu.[38] Diese Zuordnung beruhte unter anderem auf einer Publikation von *Corbett et al.* (1981), in der die Kristallstruktur der $[K([2.2.2]crypt)]_2Sn_4$-Verbindung charakterisiert wurde.[39] Kaum ein Jahr später musste *Corbett* einräumen, dass hier jedoch das $[Sn_2Bi_2]^{2-}$-Anion vorlag, welches fälschlicherweise als Sn_4^{2-} beschrieben wurde.[40] Und obwohl Ge_4^{2-} inzwischen durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde, konnte bis heute keine Verbindung mit Sn_4^{2-} als anionische Einheit isoliert werden.[39] Rückblickend beobachteten *Rudolph et al.* vermutlich

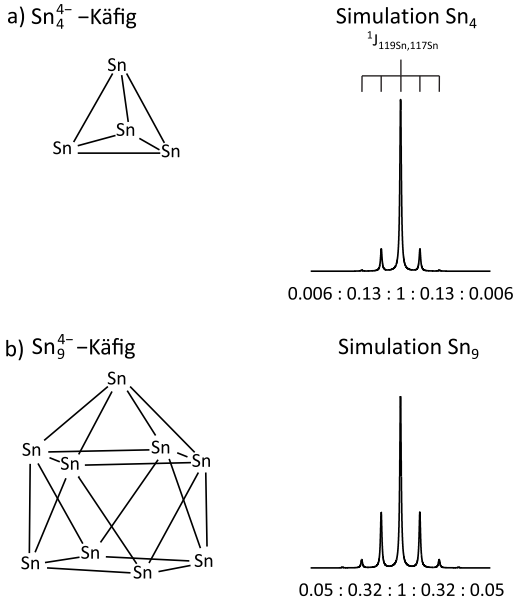


Abbildung 4.2 – Simulierte ^{119}Sn-Signale des **a)** vier- und **b)** neunatomigen Clusters; basierend auf der skalaren ^{1}J-Kopplung von ^{119}Sn und ^{117}Sn.

damals schon das hochgeladene Sn_4^{4-}-Anion in Lösung, welches aber seither nur indirekt anhand von Solvatkristallstrukturen in Lösung experimentell nachgewiesen werden konnte.[27] Ein direkter NMR-spektroskopischer Beleg für die Stabilität hochreduzierter Tetrastannid-Anionen in Lösung lag daher allem voran im Fokus eigener Untersuchungen.
Jüngere Untersuchungen von *Eichhorn et al.* zeigten mit Hilfe von ^{119}Sn-NMR-Experimenten den Einfluss von [2.2.2]-Cryptand auf Sn_9^{4-} in Lösung.[41] Demzufolge führt der Zusatz von über vier Äquivalenten [2.2.2]-Cryptand bezogen auf K_4Sn_9 offensichtlich zur Bildung des protonierten Nonastannids HSn_9^{3-} und mehreren unterschiedlichen kationisch koordinierten $[K_xSn_9]^{(4-x)-}$-Spezies ($x = 0-3$). Aufgrund seiner guten Kerneigenschaften eignet sich ^{119}Sn hervorragend für NMR-spektroskopische Untersuchungen und das charakteristische ^{117}Sn-Isotopenmuster kann zur eindeutigen Zuordnung unterschiedlicher Cluster-

größen verwendet werden. Die theoretischen ^{119}Sn,^{117}Sn-Kopplungsmuster für den vier- und neunkernigen Sn-Cluster wurden mit dem in `TopSpin 3.2` implementierten Simulationsprogramm `DAISY` unter Berücksichtigung natürlicher Isotopenhäufigkeiten erzeugt und weisen charakteristische Intensitätsverhältnisse auf (siehe Abbildung 4.2). In der Übersichtstabelle 4.3 am Ende dieses Kapitels sind die chemischen Verschiebungen und entsprechenden $^{1}J_{^{119}\mathrm{Sn},^{117}\mathrm{Sn}}$-Kopplungskonstanten aller beobachteten Sn-Spezies der jeweiligen Umsetzungen in flüssigem Ammoniak zusammengefasst.

Alle aufgeführten NMR-Messungen, Auswertungen und Simulationen wurden von M. Neumeier, ihrer Nachfolgerin C. Koch und teils von F. Hastreiter vom Arbeitskreis Gschwind (Universität Regensburg) vorgenommen. Mein Beitrag lag in der präparativen Aufbereitung der NMR-Proben in flüssigem Ammoniak. Die Interpretation der Ergebnisse und Überlegungen zu weiteren analytischen und präparativen Vorgehensweisen wurden von allen gemeinsam mit großer Unterstützung von S. Gärtner erarbeitet. Aus dieser Zusammenarbeit entstanden die beiden Veröffentlichungen „Detection of the Elusive Highly Charged Zintl Ions Si_4^{4-} and Sn_4^{4-} in Liquid Ammonia by NMR Spectroscopy“[42] und „Stability and Conversion of Tin Zintl Anions in Liquid Ammonia Investigated by NMR Spectroscopy“.[43]

4.2 Direkte Reduktion mit Rubidium

Die Isolierung der Ammoniakatverbindungen $A_4Sn_4 \cdot 2\,NH_3$ (A = Rb, Cs) aus direkten Reduktionsexperimenten in flüssigem Ammoniak, und damit der indirekte Beweis für Sn_4^{4-} in Lösung, gab letztendlich den Anlass, diese Präparationsmethode für NMR-Messungen auszunutzen. Und obwohl die Löslichkeit von Sn_4^{4-} bislang als extrem niedrig eingestuft wurde,[44] konnte dennoch durch direkte Reduktion von Zinn (60 mg, 0.51 mmol) mit Rubidium (39 mg, 0.46 mmol) ein kleines ^{119}Sn-Signal bei einer chemischen Verschiebung von -1727 ppm mit einer $^1J_{117Sn,119Sn}$-Kopplungskonstante von 1466 Hz und einem ^{117}Sn-Isotopenmuster von $0.13:1:0.12$ beobachtet werden (siehe Abbildung 4.3). In Ethylendiamin wurden die chemischen Verschiebungen der A_4Sn_9-Cluster (-1115 bis -1241 ppm) und deren entsprechenden $^1J_{117Sn,119Sn}$-Kopplungskonstanten (256$-$293 Hz) bereits 1986 von *Rudolph et al.* experimentell bestimmt.[45] Im Vergleich dazu gab die beobachtete Hochfeldverschiebung des Signals bei -1727 ppm einen Hinweis auf eine höhere negative Ladung pro Sn-Atom und die wesentlich größere Kopplungskonstante (1466 Hz) sprach zudem deutlich für eine geringere Clustergröße, wie die des Sn_4^{4-}-Anions. Leider konnten aufgrund des geringen Signal/Rausch-Verhältnisses geringfügig kleinere oder größere Cluster nicht vollständig ausgeschlossen werden.

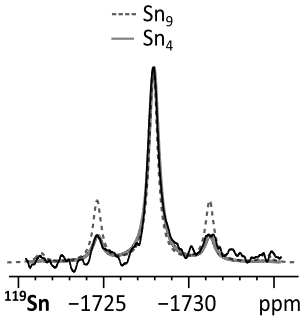


Abbildung 4.3 – ^{119}Sn-NMR-Spektrum der direkten Reduktion von Sn mit Rb. Vergleich von beobachtetem Kopplungsmuster mit dem jeweiligen simulierten Kopplungsmuster des vier- und neunatomigen Clusters.

4.3 Solvatationsexperimente mit Rb_4Sn_4

Eine präparative Alternative stellt daher die Solvatation von Rb_4Sn_4 (25 mg, 0.03 mmol) in flüssigem Ammoniak dar. Der löslichkeitssteigernde Effekt von [2.2.2]-Cryptand (18 mg, 0.05 mmol) sollte die Stabilität des Sn_4^{4-}-Anions in Lösung gegebenenfalls unterstützen. Die frische Probe ergab zunächst ein Signal mit ungewöhnlicher Linienform. Dieses lag zwar ungefähr im Bereich der chemischen Verschiebung des postulierten Sn_4^{4-}-Clusters, erstreckte sich aber über einen Bereich von 21000 Hz (siehe Abbildung 4.4). Nach vier Tagen konnte allerdings ein hochaufgelöstes Signal bei −1825 ppm mit einer $^1J_{117Sn,119Sn}$-Kopplungskonstante von 1423 Hz mit einem sehr hohen Signal/Rausch-Verhältnis beobachtet werden. Der Vergleich von experimentellem und theoretischem Kopplungsmuster ermöglichte die eindeutige Zuordnung zu Sn_4^{4-}. Der Zusatz von [2.2.2]-Cryptand ruft eine signifikante Hochfeldverschiebung im Vergleich zur additivfreien direkten Reduktion ($\Delta\delta$ = 98 ppm) hervor. Die Korrelation von chemischen Verschiebungen und der Kationendissoziation bzw. -komplexierung durch Chelatliganden ist bereits seit langem bekannt.[37,41] Angesichts der höheren Ladung pro Atom in Sn_4^{4-} ($C_f = -1$) ist auch die absolute Hochfeldverschiebung im Vergleich zum Sn_9^{4-} ($C_f = -0.444$) erwartungsmäßig.

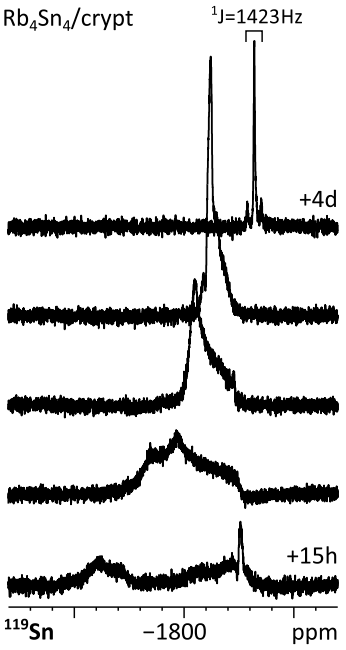


Abbildung 4.4 – ^{119}Sn-NMR-Spektren des zeitaufgelösten Lösungsprozesses von Rb_4Sn_4/crypt in flüssigem NH_3 (233 K; 244 MHz).

Ganz im Gegensatz dazu zeigten ^{119}Sn-NMR-Messungen von Rb_4Sn_4-Lösungen (35 mg, 0.04 mmol) ohne Zusatz von [2.2.2]-Cryptand ausnahmslos das Sn-Signal des Nonastannidclusters (−1248 ppm, 263 Hz). Zahlreiche Kristallisationsexperimente gaben keinen Hinweis darauf, dass ein schnelles Auskristallisieren der Sn_4^{4-}-Spezies stattfindet, da bislang keinerlei Ammoniakatverbindungen aus Solvatationsexperimenten isoliert werden konnten. Über einen längeren Zeitraum hinweg wurde ein Signalzuwachs des Sn_9^{4-}-Signals bei gleichzeitigem Auftreten des Protonensignals von NH_2^- ($\delta(^1H) = -2.8$ ppm) und dem Zusammenbruch der Feinaufspaltung des Ammoniaks durch schnelle Protonenaustauschprozesse beobachtet (Abbildung 4.5). Seit langem wurde vermutet, dass Protonen des Ammoniaks oder anderer Lösungsmittel für die Oxidation von Sn_4^{4-} zu Sn_9^{4-} verantwortlich sind. Denn offensichtlich führt die irreversible Oxidation von Sn_4^{4-} und die gleichzeitige Reduktion von Protonen zu molekularem Wasserstoff zur Anreicherung des Zersetzungsprodukts NH_2^-

in Lösung, welches nun erstmals experimentell nachgewiesen werden konnte. Auch *Eichhorn et al.* konnten kürzlich in Gegenwart stöchiometrischer Mengen [2.2.2]-Cryptand zeigen, dass Ethylendiamin als Protonenquelle für die Bildung von HSn_9^{3-} dient.[41] Für die Stabilisie-

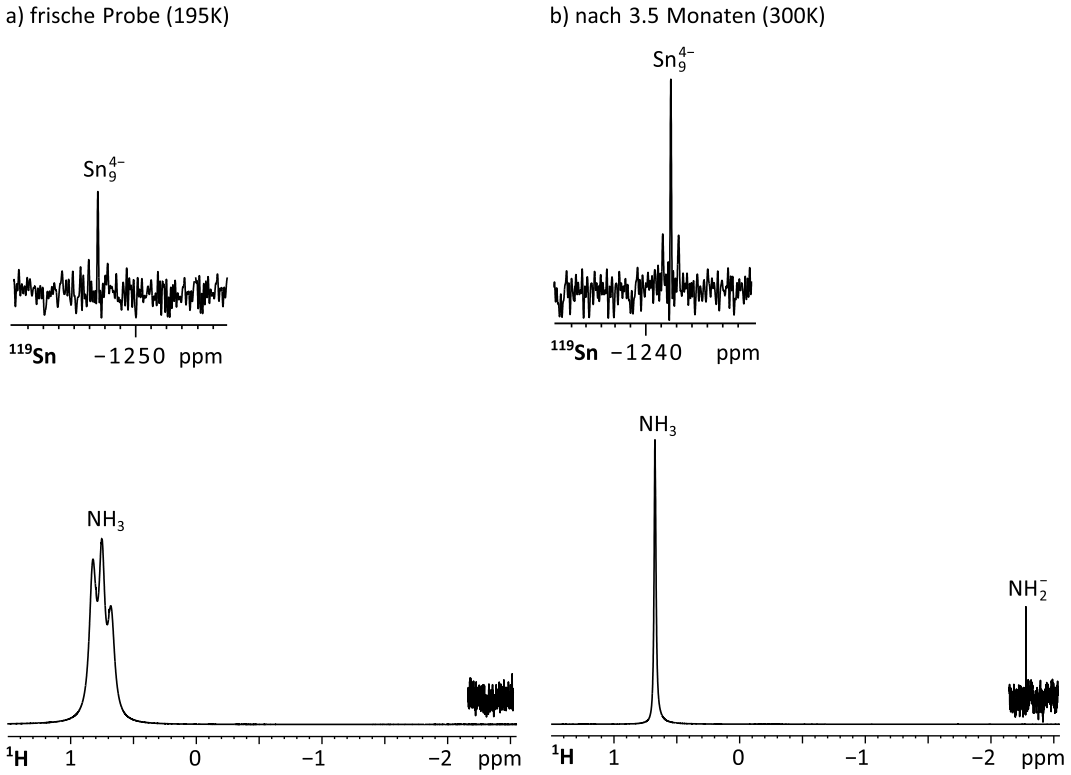


Abbildung 4.5 – ^{119}Sn-NMR- und ^{1}H-NMR-Spektren von Rb_4Sn_4 in fl. Ammoniak. **a)** Frische Probe gemessen bei 195 K und **b)** Nach 3.5monatiger Lagerung und Temperaturerhöhung auf 300 K führen zu einem Signalzuwachs des Sn_9^{4-} bei gleichzeitiger Bildung von NH_2^-.

rung von Sn_4^{4-} spielt also nicht nur die löslichkeitssteigernde und stabilisierende Wirkung von [2.2.2]-Cryptand eine wichtige Rolle, sondern auch dessen Einfluss auf die Oxidationskraft des Lösungsmittels. Weitere ^{119}Sn-NMR-Untersuchungen sollten klären, inwieweit die Zugabe von [2.2.2]-Cryptand auch neunatomige Cluster in flüssigem Ammoniak beeinflusst. Alle Messungen wurden mit der phasenreinen Festkörperverbindung Rb_4Sn_4 durchgeführt, die Sn_4^{4-} als einzige anionische Einheit enthält. Dies bedeutet, jede beobachtbare Käfigspezies jenseits von Sn_4^{4-} kann als dessen Reaktionsprodukt in flüssigem Ammoniak betrachtet werden. Die NMR-spektroskopische Beobachtung von Sn_9^{4-} bei der Solvatation mit [2.2.2]-Cryptand, neben Sn_4^{4-}, belegt die fortlaufende Oxidationsreaktion von Sn_4^{4-} (siehe Abbildung 4.6 c). Interessanterweise konnten erstmals zwei separierte Sn_9-Signale bei

einer chemischen Verschiebung von −1288 ppm und −1302 ppm ($\Delta\nu_{1/2}$ = 357 Hz) identifiziert und aufgrund der substöchiometrischen Menge an [2.2.2]-Cryptand unterschiedlichen $[Rb_xSn_9]^{(4-x)-}$-Spezies zugeordnet werden (siehe Abbildung 4.6 c). Trotz starker Überlagerungseffekte konnte das weiter tieffeldverschobene Signal anhand von Simulationsexperimenten sogar drei verschiedenen Sn_9-Signalen mit offenbar leicht unterschiedlichen Rb^+-Koordinationssphären zugewiesen werden (−1287.91 ppm / 257 Hz; −1288.06 ppm / 266 Hz; −1288.33 ppm / 267 Hz; siehe Abbildung 4.7). Ganz allgemein gilt, dass mit zu-

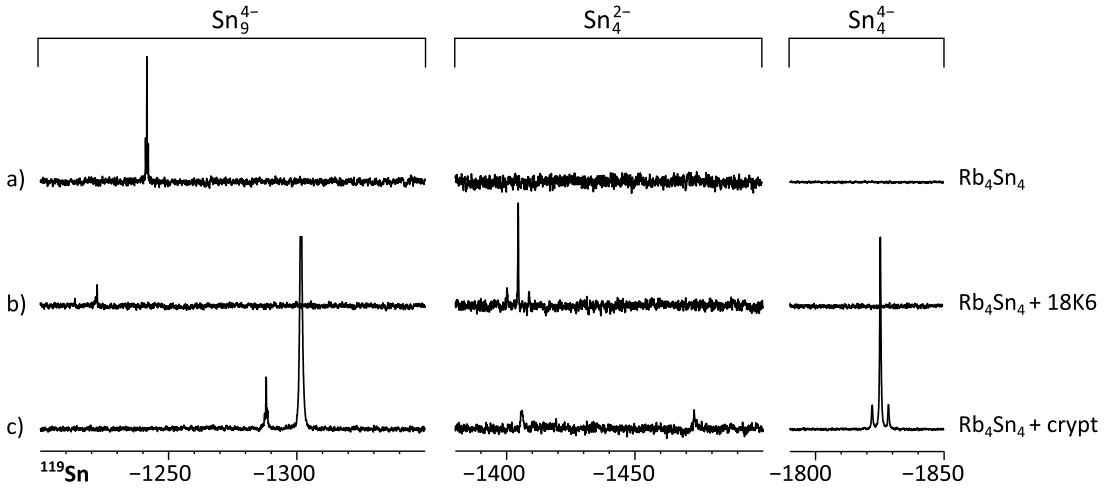


Abbildung 4.6 – ^{119}Sn-NMR-Spektren von Rb_4Sn_4 in flüssigem Ammoniak **a)** ohne Zusatz (293 K) **b)** mit [18]Krone-6 (233 K) und **c)** mit [2.2.2]-Cryptand (233 K).

nehmender effektiver Elektronendichte um den Atomkern dessen chemische Verschiebung weiter hochfeldverschoben zu erwarten ist. Die relative Hochfeldverschiebung des anderen Signals kann daher auf deutlich weniger bis gar keine direkten Rb-Sn-Kontakte, bedingt durch die Bildung von $[Rb([2.2.2]crypt)]^+$-Komplexen, zurückgeführt werden. Eine wie von *Eichhorn* beobachtete protonierte Nonastannidspezies (HSn_9^{3-}) in Ethylendiamin wurde bislang in flüssigem Ammoniak anhand von ^{1}H- und ^{119}Sn-Messungen nicht detektiert. Protonierungsprodukte der Sn_9-Spezies können jedoch nicht vollkommen ausgeschlossen werden, denn wie bereits gezeigt stellt Ammoniak ($pK_s = 23$)[46] analog zu Ethylendiamin ($pK_s = 9.9$)[47] ein potentielles, aber eben deutlich schwächeres (siehe pK_s-Werte) Protonierungsreagenz dar. Die Oxidationskraft von Ammoniak kann aber vor allem im Bezug auf die Stabilisierung hochgeladener Sn_4^{4-}-Clustern in Lösung keinesfalls vernachlässigt werden. Es scheint, als ob direkte Rb-NH_3-Kontakte durch den Zusatz von [2.2.2]-Cryptand unterdrückt werden müssen, um die Oxidation zu Sn_9^{4-} maßgeblich zu verlangsamen. Diese Modellvorstellung postuliert, dass in additiv-freien Proben direkte Rb-NH_3-Kontakte eine zusätzliche Polarisierung der N−H-Bindungen des Ammoniaks verursachen und damit

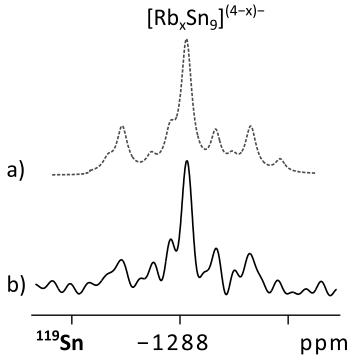


Abbildung 4.7 – ^{119}Sn-NMR-Spektren von Rb_4Sn_4 / crypt in flüssigem Ammoniak: Überlagerung mehrerer Sn_9-Cluster aufgrund leicht unterschiedlicher Rb-Koordinationen. Vergleich von **a)** simuliertem und **b)** experimentellem Kopplungsmuster.

die Acidität der Ammoniakmoleküle in der ersten Koordinationssphäre des Kations signifikant erhöhen, was letztendlich zur schnellen Oxidation von Sn_4^{4-} zu Sn_9^{4-} führt. Durch den Zusatz von [2.2.2]-Cryptand können hingegen solche direkten Rb-NH_3-Kontakte durch die Bildung kationischer Cryptat-Komplexe $[Rb([2.2.2]crypt)]^+$ verhindert und Sn_4^{4-}-Cluster damit für die Dauer NMR-spektroskopischer Untersuchungen in Lösung stabilisiert werden. Neben [2.2.2]-Cryptand wurde auch [18]Krone-6 (8 mg, 0.03 mmol) als alternatives Chelatreagenz in der Umsetzung von Rb_4Sn_4 (25 mg, 0.03 mmol) in flüssigem Ammoniak untersucht. Wie in Abbildung 4.6 b gezeigt, konnte im Verschiebungsbereich des Sn_4^{4-}-Anions zwar kein Signal beobachtet werden, allerdings wurde neben Sn_9^{4-} (−1221 ppm, 254 Hz), welches bislang in allen Umsetzungen als ständiges Oxidationsprodukt beobachtet werden konnte, auch ein weiteres Signal bei einer chemischen Verschiebung von −1404 ppm und einer Kopplungskonstante von 1947 Hz erfasst. Das Intensitätsverhältnis des experimentellen ^{119}Sn,^{117}Sn-Kopplungsmusters entspricht zwar nahezu dem eines simulierten Sn_4-Clusters, geringfügig größere Cluster, wie der aus Solvatationsexperimenten bekannte Sn_5^{2-}, können aber aufgrund des niedrigen Signal/Rausch-Verhältnisses nicht vollständig ausgeschlossen werden. Für das trigonal-bipyramidale Sn_5^{2-} ($C_f = -0.4$) würde man allerdings entweder zwei separierte Signale mit Multiplettaufspaltung für die zwei chemisch nicht äquivalenten Sn-Positionen (äquatorial und axial) oder bei schnellem Austausch ein gemitteltes Signal tieffeldverschoben bei etwa −1204 ppm (ermittelt durch Extrapolation) zum Sn_9^{4-}-Signal erwarten, was bislang experimentell nicht bestätigt werden konnte. Leider erwies sich $[Rb([2.2.2]\text{-crypt})]_2Sn_5$ als Precursor-Verbindung für Sn_5^{2-} in Lösung als ungeeignet. Die geringe Löslichkeit in flüssigem Ammoniak machten eine Referenzmessung unmöglich. Setzt man allerdings voraus, dass mit zunehmender formaler Ladung pro Atom (max. −1 für Sn_4^{4-}) die absolute Hochfeldverschiebung zunimmt, dann spricht die signifikante Tief-

feldverschiebung des beobachteten Signals im Vergleich zu Sn_4^{4-} ($\Delta\delta = +421\,\text{ppm}$) für eine niedrigere formale Ladung pro Atom, die zwischen der von Sn_4^{4-} und Sn_9^{4-} liegen müsste. [18]Krone-6 verfügt zwar analog zu [2.2.2]-Cryptand über eine löslichkeitssteigernde und stabilisierende Wirkung, allerdings ist es ihm aufgrund seiner planaren Molekülstruktur nicht möglich, Rb^+-Kationen vollständig gegenüber NH_3-Molekülen abzuschirmen. Es ergeben sich freie Koordinationsstellen am Kation, die durch NH_3 abgesättigt werden können. Direkte Rb-NH_3-Kontakte können demzufolge nicht vollständig vermieden werden. Das dadurch erhöhte Oxidationspotential des Ammoniaks ist zwar vermutlich nicht so stark ausgeprägt wie in additiv-freien Lösungen, könnte aber gerade deshalb zur Bildung einer Oxidationszwischenstufe, wie dem Sn_4^{2-}, führen.
Da bislang der direkte experimentelle Beweis für die thermodynamische Stabilität von Sn_4^{2-} ausblieb, wurden zur Beurteilung dieser Frage quantenchemische Rechnungen auf DFT[1]- und HF[2]-Level durchgeführt (U. Friedrich). In beiden Fällen lieferte die Strukturoptimierung bezüglich des tetraedrischen Ausgangsmodells leicht verzerrte, thermodynamisch stabile Molekülstrukturen. Während DFT-Rechnungen eine Butterfly-Struktur mit einem mittleren Sn–Sn-Abstand von 2.879 Å vorhersagen, ergaben HF-Rechnungen eine aufgeweitete Tetraederstruktur mit einem mittleren Sn–Sn-Abstand von 3.100 Å (siehe Abbildung 4.8). Für die Bestimmung der thermodynamisch stabileren Struktur müssen detailliertere quantenchemische Rechnungen folgen. Ungeachtet dessen, scheint grundsätzlich die Möglichkeit gegeben, dass Sn_4^{2-} in Lösung stabil und NMR-spektroskopisch beobachtbar sein könnte.

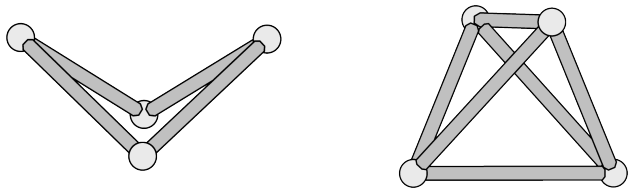


Abbildung 4.8 – Strukturoptimierung von Sn_4^{2-} auf DFT- (**links**) und HF-Level (**rechts**).

[1]DFT: `Turbomole V6.3`, def2-TZVPP, B3LYP
[2]HF: `Turbomole V6.3`, def2-SVP

4.4 Direkte Reduktion mit Na, K und Cs

Die unmittelbare chemische Umgebung eines Gegenions hat einen maßgeblichen Effekt auf die chemische Verschiebung des jeweiligen Zintl-Anions. Dies konnte bereits am Beispiel von Rubidium durch den Zusatz chelatisierender Verbindungen gezeigt werden (siehe Tabelle 4.3). Ob und inwieweit der Wechsel zu Natrium, Kalium und Cäsium Einfluss auf die in flüssigem Ammoniak stabilen Polystannide und deren chemische Verschiebungen nimmt, sollten weitere Untersuchungen klären. Da die beiden Anionen, Sn_4^{4-} und Sn_9^{4-}, bislang nur durch direktes Reduzieren oder durch Zusatz von [2.2.2]-Cryptand nebeneinander in Lösung stabilisiert werden konnten, wurde der Einfachheit halber die direkte Reduktion als Präparationsmethode gewählt. Durch direktes Reduzieren von Zinn (60 mg, 0.51 mmol) mit Natrium (11 mg, 0.48 mmol) in flüssigem Ammoniak konnte das bislang am weiteste hochfeldverschobene Sn_4^{4-}-Signal bei einer chemischen Verschiebung von −1969 ppm beobachtet werden. In Tabelle 4.1 sind die chemischen Verschiebungen und zugehörigen Kopplungskonstanten in Abhängigkeit vom jeweiligen Alkalimetall aufgeführt. Die schlechte Probenqualität der K/Sn- (18 mg/60 mg) und Cs/Sn-Umsetzungen (61 mg/60 mg) ermöglichten leider keine NMR-spektroskopische Beobachtung des entsprechenden Sn_4^{4-}-Clusters. Die

Tabelle 4.1 – Direkte Reduktion: Chemische Verschiebungen und zugehörige Kopplungskonstanten der ^{119}Sn-Signale von Sn_9^{4-} und Sn_4^{4-} in Abhängigkeit des verwendeten Alkalimetalls.

	Na	**K**	**Rb**	**Cs**
$\delta(Sn_9^{4-})$ / ppm	−1298	−1270	−1243	−1157
$^1J_{119Sn,117Sn}$ / Hz	n.d.	261	267	297
$\delta(Sn_4^{4-})$ / ppm	−1969	–	−1725	–
$^1J_{119Sn,117Sn}$ / Hz	n.d.	–	1466	–

Hochfeldverschiebung von 233 ppm im Vergleich zum Sn_4^{4-}-Signal in Gegenwart von Rb^+ beschreibt einen ähnlichen Trend, wie ihn *Rudolph et al.* bereits für Sn_9^{4-} in Ethylendiamin Lösungen beobachten konnten.[45] Je kleiner und weniger gut polarisierbar das Kation, desto weniger gut kann die Ladung des Anions kompensiert werden, was letztendlich zur Hochfeldverschiebung des entsprechenden Sn-Signals führt. Die relativen Unterschiede zwischen den chemischen Verschiebungen zeigen, dass der Gegenioneneffekt in flüssigem Ammoniak bei Sn_4^{4-} ($\Delta\delta_{\text{Na-Rb}}(Sn_4^{4-}) = 233\,\text{ppm}$) wesentlich stärker ausgeprägt ist als bei Sn_9^{4-} ($\Delta\delta_{\text{Na-Rb}}(Sn_9^{4-}) = 55\,\text{ppm}$), was auf die vergleichsweise höhere Ladungsdichte pro Sn-Atom und die damit einhergehende stärkere Kation-Anion-Wechselwirkung zurückzuführen ist.

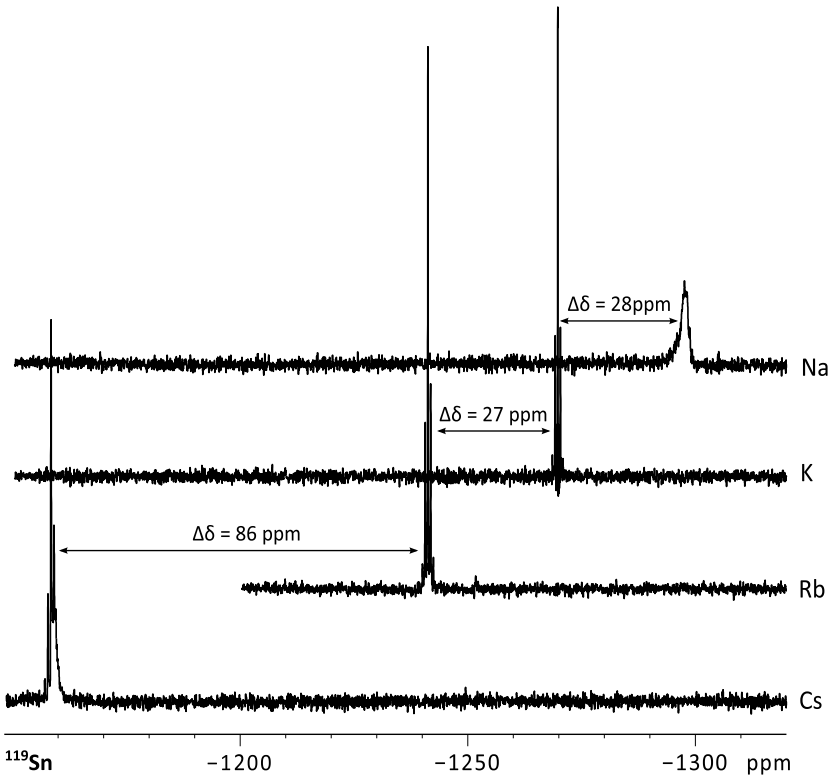


Abbildung 4.9 – ^{119}Sn-NMR-Spektren direkter Reduktionsexperimente mit Na, K, Rb und Cs. Hochfeldverschiebungstrend der Sn_9^{4-}-Signale in Richtung der leichten Alkalimetalle.

4.5 Vergleich direkte Reduktion und Solvatation

Wie zuvor erwähnt, verursacht die Gegenwart kleinerer Alkalimetalle offensichtlich signifikant hochfeldverschobene ^{119}Sn-Signale der Sn_4^{4-}- und Sn_9^{4-}-Cluster. Da die Alkalimetall-Komplexierung durch Ammoniakmoleküle bekanntermaßen zur Bildung relativ stabiler Amminkomplexe der leichten Homologen $[A(NH_3)_x]^+$ (A = Li, Na, K; x = 4–6; nicht Rb und Cs)[48] führt und infolgedessen in Gegenwart von Polystanniden direkte A-Sn-Kontakte vermieden werden, verursacht die dadurch erhöhte lokale Ladungsdichte in unmittelbarer Umgebung der Sn-Atome eine Hochfeldverschiebung in Richtung der leichten Alkalimetalle. Interessanterweise zeigen die Sn_9^{4-}-Signale der Na/Sn-Reduktion und der Rb_4Sn_4/crypt-Solvatation fast identische chemischen Verschiebungen und Linienformen (siehe Tabelle 4.2). Diskrete $[Na(NH_3)_5]^+$-Komplexe in Lösung bewirken offensichtlich eine vollständige Kation-Anion-Separation, welche auch in Gegenwart von [Rb([2.2.2]crypt)]$^+$-Komplexen angenommen wird und letztendlich ähnliche chemische Verschiebungen und Linienformen hervorrufen. Und obwohl die Bildung diskreter Amminkomplexe direkte Alkalimetall-NH_3-

Tabelle 4.2 – Na/Sn vs. Rb_4Sn_4/crypt. Chemische Verschiebungen und Linienbreiten der ^{119}Sn-Signale der Sn_9^{4-}-Cluster im Vergleich.

	Direkte Reduktion	**Solvatation**
	Na / Sn	Rb_4Sn_4 / crypt
$\delta(Sn_9^{4-})$ / ppm	−1298	−1302
$\Delta\nu_{1/2}$ / Hz	214	357
$^1J_{^{119}Sn,^{117}Sn}$ / ppm	n.d.	n.d.

Kontakte impliziert und die dadurch signifikant erhöhte Acidität des Ammoniaks zur Oxidation von Sn_4^{4-} in Lösung führen müsste, konnte Sn_4^{4-} in $[Li(NH_3)_4]Sn_4 \cdot 4\,NH_3$[49] und $A_4Sn_4 \cdot 13\,NH_3$ (A = Na, K) bereits durch direktes Reduzieren[50] und kürzlich auch durch Solvatation der entsprechenden Zintl-Phasen A_4Sn_4 (A = Na, K)[28] kristallographisch charakterisiert werden. Extrem niedrige Löslichkeiten sind wohl offenbar dafür verantwortlich, dass schnelle Kristallisation vor Oxidation stattfindet. Ganz im Gegensatz dazu sind die A_4Sn_4-Phasen der schweren Homologen Rubidium und Cäsium so gut löslich, dass in additiv-freien Lösungen Sn_4^{4-} sofort oxidiert wird und daher bislang nie in entsprechenden Ammoniakatverbindungen beobachtet werden konnte. Zwar kennt man $A_4Sn_4 \cdot 2\,NH_3$ (A = Rb, Cs) aus direkten Reduktionsexperimenten, allerdings wird durch den präparationsbedingten Elektronenüberschuss in Lösung die Bildung des höher reduzierten Sn_4^{4-} kinetisch begünstigt.

4.6 Umsetzung von Rb_4Sn_4 mit organometallischen Verbindungen

Kürzlich führten eigene Kristallisationsexperimente durch die Umsetzung von Rb_4Sn_4 und Diphenylzink in Gegenwart von [2.2.2]-Cryptand in flüssigem Ammoniak zur Bildung eines Zn^{2+}-verbrückten dimeren Sn_4^{4-}-Clusters (Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung siehe Abschnitt 6.1), welcher als erster experimenteller Nachweis für die erfolgreiche chemische Umsetzung von Sn_4^{4-} in Lösung gilt.[51] NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung ergaben trotz mehrmaliger Versuche kein beobachtbares Sn-Signal des $[Sn_8Zn]^{6-}$-Anions, möglicherweise bedingt durch eine zu niedrige Konzentration.

$$2\,[Sn_4^{4-}] + 2\,Zn(C_6H_5)_2 \longrightarrow [Sn_8Zn]^{6-} \downarrow + (C_6H_5)^-_{(solv.)} + [Zn(C_6H_5)_3]^- \downarrow \qquad (4.1)$$

Der mechanistische Ablauf dieser Reaktion konnte allerdings mit ^{13}C und ^{1}H,^{13}C-HSQC-Spektren aufgeklärt werden (siehe Gleichung 4.1). Während eine gewisse Menge an [2.2.2]-

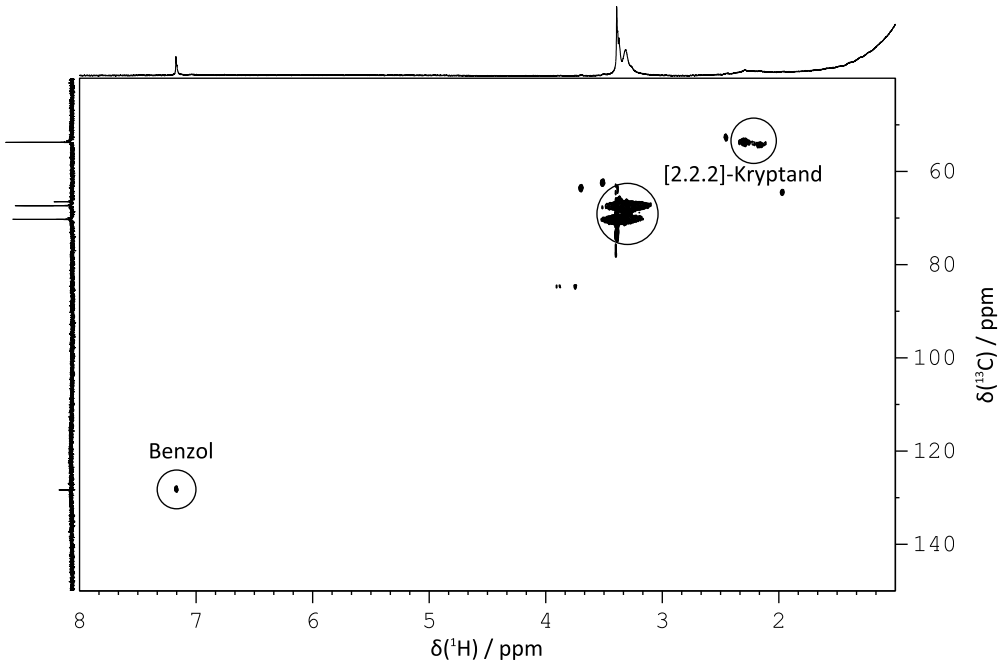


Abbildung 4.10 – $^{1}H^{13}C$-HSQC-Spektrum von Rb_4Sn_4 / [2.2.2]-Cryptand / $ZnPh_2$ in flüssigem Ammoniak (233 K).

Cryptand und die durch Ammoniak zum Benzol protonierte Phenyl-Abgangsgruppe in Lösung bleiben (siehe Abbildung 4.10), kristallisiert eine Adduktverbindung von $ZnPh_2$ und Ph^- als Zinkat $[ZnPh_3]^-$ aus, dessen detaillierte Einkristallstrukturanalyse in Abschnitt 10.4 zusammengefasst ist. Auch die Umsetzung von $K_6Rb_6Si_{17}$ und Mesitylkupfer(I) bzw.

$Ni(CO)_2(PPh_3)_2$ ermöglichten jüngst die Kristallisation von Ammoniakatverbindungen mit $[Si_4(MesCu)_2]^{4-}$[35] und $[\{Ni(CO)_2\}_2(\mu{-}Si_9)_2]^{8-}$[34] als anionische Einheiten. Aufgrund dessen wurden nach $ZnPh_2$ auch die beiden letzteren, MesCu und $Ni(CO)_2(PPh_3)_2$, als vielversprechende Eduktkomplexe eingesetzt, um deren Reaktionsverhalten gegenüber Rb_4Sn_4 mit und ohne Zusatz von [2.2.2]-Cryptand oder [18]Krone-6 NMR-spektroskopisch zu untersuchen. ^{119}Sn-Spektren einer [2.2.2]-Cryptand-haltigen (10 mg, 0.03 mmol) Rb_4Sn_4/MesCu-Lösung (15 mg, 0.02 mmol/ 3 mg, 0.02 mol) zeigten neben „Sn_4^{2-}“, Sn_4^{4-} und mehreren überlagerten Sn_9^{x-}-Spezies, ein neues Signal bei −1609 ppm mit einer $^1J_{119Sn,117Sn}$-Kopplungskonstante von 1272 Hz (siehe Abbildung 4.11 a). Das Isotopenmuster entspricht dem eines

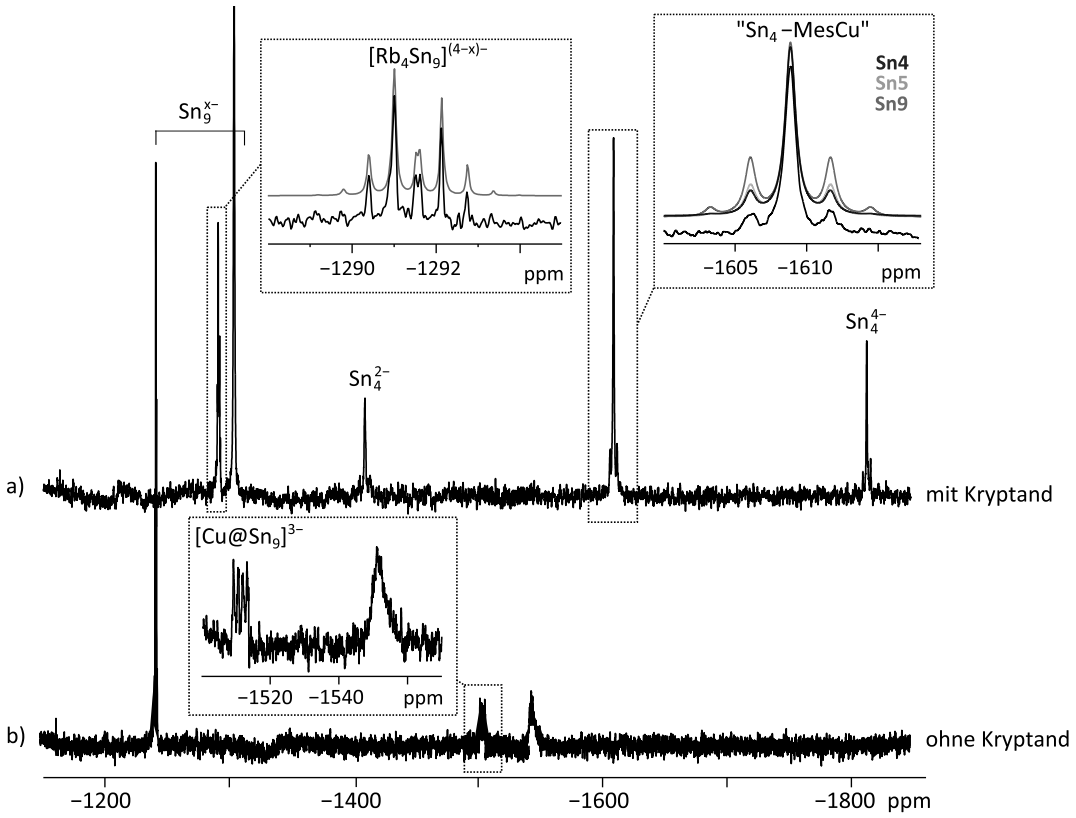


Abbildung 4.11 – ^{119}Sn-NMR-Spektren: Solvatation von Rb_4Sn_4 und MesCu in flüssigem Ammoniak (233 K; 224 MHz) **a)** mit [2.2.2]-Cryptand (simulierte Kopplungsmuster der Sn_x-Cluster (x = 4, 5 und 9) in Graustufen dargestellt) **b)** ohne Zusatz.

vierkernigen Sn-Clusters, ist aber im Vergleich zum nackten Sn_4^{4-} um 203 ppm tieffeldverschoben. Signifikante Cu-Sn-Wechselwirkungen in einer „Sn_4–MesCu“-ähnlichen Spezies, analog zu $[Si_4(MesCu)_2]^{4-}$ würden die Tieffeldverschiebung wegen der reduzierten effektiven Ladungsdichte der Zinnatome erklären. Vor allem seit ^{1}H-NMR-Spektren gezeigt haben, dass MesCu eine Reaktivität in flüssigem Ammoniak aufweist[52] und die Addition

von Metall-Ligand-Fragmenten offensichtlich ein Zwischenschritt zur Bildung endohedraler Cluster ist,[53] erscheint dies auch für das hier gezeigte System denkbar. Überraschenderweise ermöglichten analoge Kristallisationsexperimente in Gegenwart von [2.2.2]-Cryptand und [18]Krone-6 die Isolierung einer Verbindung mit $[Sn_4(MesCu)_{1.28}]^{4-}$ als anionische Einheit (Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung siehe Abschnitt 6.2) und bestätigt letztendlich indirekt die vorübergehende Präsenz einer „Sn_4–MesCu"-Spezies in Lösung.
Die additivfreie Rb_4Sn_4/ MesCu-Lösung (25 mg, 0.03 mmol / 6 mg, 0.03 mmol) zeigte hingegen neben Sn_9^{4-} zwei weitere neue Signale mit extrem schwachen Intensitäten (siehe Abbildung 4.11 b). Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von −1511 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{^{119}Sn,^{63/65}Cu} = 304$ Hz konnte dem literaturbekannten $[Cu@Sn_9]^{3-}$-Komplex[36] zugeordnet werden, während das etwas weiter hochfeldverschobene breite Signal (−1551 ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 880$ Hz) keine eindeutige Zuordnung aufgrund des geringen Signal/Rausch-Verhältnisses zuließ. Allerdings scheint es, als ob Nonastannidspezies generell die Hauptprodukte dieser Reaktion sind, vermutlich bedingt durch die schnelle Oxidation von Sn_4^{4-} ohne den stabilisierenden Effekt von [2.2.2]-Cryptand. Eine Reaktivität von $Ni(CO)_2(PPh_3)_2$ gegenüber Rb_4Sn_4 konnte anhand von ^{119}Sn-NMR-Untersuchungen leider nicht bestätigt werden. In Lösung waren ausschließlich mehrere $[Rb_xSn_9]^{(4-x)-}$-Spezies nebeneinander beobachtbar.
Abschließend bewertet kann das hochgeladene Sn_4^{4-} also nur in [2.2.2]-Cryptand-haltigen Lösungen stabilisiert und mit Übergangsmetallkomplexen umgesetzt werden, wohingegen die Abwesenheit von [2.2.2]-Cryptand umgehend zum Oxidationsprodukt Sn_9^{4-} führt.

4.7 Solvatationsexperimente mit Rb_4Sn_9

Im Rahmen dieser Arbeit wurde außerdem das Lösungsverhalten von Rb_4Sn_9 (Präparation und Charakterisierung siehe Abschnitt 3.3) in flüssigem Ammoniak untersucht. Erwartungsgemäß zeigten additiv-freie Lösungen ausschließlich das Signal des Sn_9^{4-}-Clusters.

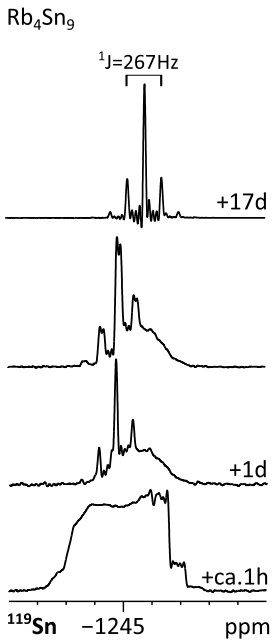


Abbildung 4.12 – ^{119}Sn-Spektren des zeitaufgelösten Lösungsprozesses von Rb_4Sn_9 in flüssigem Ammoniak (197 K; 224 MHz).

In Abbildung 4.12 ist der zeitaufgelöste Signalverlauf dargestellt. Zunächst konnte nur ein sehr breites Signal ($\Delta\nu_{\frac{1}{2}} = 770\,\mathrm{Hz}$) beobachtet werden, das 17 Tage später eine Quintettfeinaufspaltung bei einer chemischen Verschiebung von $-1246\,\mathrm{ppm}$ mit einer Kopplungskonstante von 267 Hz aufwies. Analog zu Rb_4Sn_4 ergibt sich das breite Signal durch die Überlagerung mehrerer Sn_9-Signale, bedingt durch Sn_9-Cluster mit leicht unterschiedlichen Rb^+-Koordinationssphären. Innerhalb weniger Tage lösen sich höhere Aggregate offensichtlich vollständig auf, was letztendlich die Beobachtung einer Signalfeinaufspaltung der separierten Cluster ermöglicht. Der experimentelle Beweis für Lösungsprozesse von Zintl-Phasen konnte hiermit erstmals anhand NMR-spektroskopischer Studien erbracht werden und zeigt, dass vorübergehend größere Aggregate in Lösung existieren können. Darüber hinaus sollte der Zusatz von [2.2.2]-Cryptand und [18]Krone-6 zeigen, inwieweit durch deren Gegenwart ein Einfluss auf Sn_9^{4-} in Lösung gegeben ist und ob zudem eine gewisse Reaktivität gegenüber Mesitylkupfer besteht. Wie in Tabelle 4.3 aufgeführt, konnten bei allen Umsetzungen ausschließlich die Signale der Sn_9^{4-}-Spezies beobachtet werden, die nahezu die selben chemischen Verschiebungen (im Bereich von -1239 bis $-1246\,\mathrm{ppm}$) und Kopplungskonstanten (im Bereich von 251 bis 263 Hz) aufzeigen. Und obwohl bereits anhand von Lösungsexperimenten mit Rb_4Sn_4 beobachtet werden konnte, dass [2.2.2]-Cryptand eine signifikante Hochfeldverschiebung von Sn_9^{4-} verursachte, scheint dies bei Rb_4Sn_9 als Eduktverbindung nicht zuzutreffen. Ebenso wenig konnte die $[Cu@Sn_9]^{3-}$-Spezies bei der Umsetzung mit Mesitylkupfer mit und ohne stöchiometrischem Zusatz von [2.2.2]-Cryptand oder [18]Krone-6 in Lösung nachgewiesen werden. Schnelle Kristallisationsvorgänge könnten hierfür ein Grund sein. Weshalb allerdings der Zusatz chelatisierender Verbindungen keinen Einfluss auf die chemische Verschiebung von Sn_9^{4-} hat, konnte bisher nicht geklärt werden.

4.8 Solvatationsexperimente mit $K_6Rb_6Si_{17}$

Zwar gibt es umfangreiche Festkörper-MAS-NMR-Untersuchungen an binären *A*Si-Phasen (A = Alkalimetall), anhand derer Si_4^{4-} im Festkörper nachgewiesen werden konnte, in Lösung wurde allerdings bislang noch nie ein Silicid im Rahmen von ^{29}Si-NMR-Untersuchungen beobachtet. Das einzige bisher detektierte ^{29}Si-Signal eines negativ geladenen Silizium-Clusters in Lösung ist dem organosubstituiertem $R_3Si_4^-$ ($R = SiMe[CH(SiMe_3)_2]_2$) zuzuschreiben.[54] Nichtsdestotrotz konnte bereits mehrfach anhand von Solvatkristallstrukturen indirekt gezeigt werden, dass Silicide in Lösung existent sein müssen. Während *Sevov et al.* die oxidierten Si_9^{3-}-, Si_9^{2-}- und Si_5^{2-}-Cluster aus $A_{12}Si_{17}$-Lösungen (A = K, Rb) isolieren konnten,[55,56] zeigten *Korber et al.* indirekt die Existenz des nicht-oxidierten Si_9^{4-}-Clusters in Lösung.[57,58]

Neueste Festkörper-MAS-Messungen zeigten, dass beim Übergang von Cäsium zu Natrium eine Hochfeldverschiebung des Si_4^{4-}-Signals aufgrund des reduzierten Ladungstransfers zwischen Anion und Kation beobachtet werden kann. Bei KSi und RbSi konnten sogar die beiden unterschiedlichen kristallographischen Si-Positionen aufgelöst werden, welche letztendlich zwei separate FK-NMR-Signale lieferten (K: −320, −340 ppm; Rb: −290, −305 ppm).[59,60] Zahlreiche Rekristallisations-[57,58] und Umsetzungsexperimente[34] haben gezeigt, dass die gemischt-kationische $K_6Rb_6Si_{17}$-Phase hervorragend als Precursor-Verbindung für Solvatationsexperimente in flüssigem Ammoniak geeignet ist. Da ^{29}Si das einzige NMR-aktive Isotop des Siliziums ist und dessen relative Häufigkeit nur bei 4.67 % liegt, wurde der Festkörper mit reinem ^{29}Si angereichert. Hierfür wurde eine 20 %ige Anreicherung gewählt, um den bestmögliche Kompromiss zwischen absoluter Signalverstärkung und -verlust durch skalare ^{29}Si-^{29}Si-Kopplungen, die für Si_9^{4-} erwartet werden, zu erzielen.[3] Die Raman-spektroskopische Charakterisierung der ternären Phase zeigte neben elementarem Silizium sowohl die Schwingungsresonanzen des Si_4^{4-} bei 283 cm^{-1}, 356 cm^{-1} und 479 cm^{-1} als auch die des Si_9^{4-} bei 392 cm^{-1}. Pulverdiffraktometrische Messungen deuteten allerdings daraufhin, dass die Edukt-Verbindung mehrphasigen Charakter aufweist, denn leider konnte ausschließlich Rb_4Si_4 als kristalline Komponente identifiziert werden, während alle weiteren Si_4^{4-}- und/oder Si_9^{4-}-haltigen Phasen offensichtlich zu geringe Kristallinität zeigten. Auch anhand von ^{29}Si-MAS-NMR-Messungen (400 MHz Spektrometer, hpdec.av-Standardpulsprogramm von Bruker mit 128 Scans, TD = 16k, MAS-Frequenz von 12k und einem Relaxationsdelay von 180 s) konnten ausschließlich Si_4^{4-} und elementares Silizium nachgewiesen werden. Das beobachtete Si_4^{4-}-Signal bei −311 ppm liegt zwar exakt zwischen den literaturbekannten chemischen Verschiebungen von K_4Si_4 und Rb_4Si_4, Si_9^{4-} konnte allerdings im Rahmen dieser Messung nicht erfasst werden (siehe Abbildung

[3] Darstellung und Charakterisierung wurde von Stefanie Gärtner durchgeführt.

4.13 a). Möglicherweise führen skalare ^{29}Si,^{29}Si-Kopplungen im Si_9^{4-} generell zu extrem verbreiterten Signalen, die infolgedessen nicht mehr NMR-spektroskopisch beobachtet werden können. Da sich der Zusatz von [2.2.2]-Cryptand bei der Solvatation von Rb_4Sn_4 aufgrund seiner stabilisierenden und löslichkeitssteigernden Wirkung bewährt hatte, wurde $K_6Rb_6Si_{17}$ (20 mg, 0.02 mmol) ebenfalls in dessen Gegenwart (6 mg, 0.02 mmol) in flüssigem Ammoniak gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Nach einigen Stunden konnte bereits ein extrem breites Signal im ^{29}Si-Spektrum beobachtet werden, welches sich zunächst über einen Bereich von 180 Hz erstreckte und innerhalb von elf Tagen ein schmales Singulett bei einer chemischen Verschiebung von −323 ppm mit einem Signal/Rausch-Verhältnis von 80 zeigte (siehe Abbildung 4.13 b). Das detektierte Si-Signal wurde der hochreduzierten

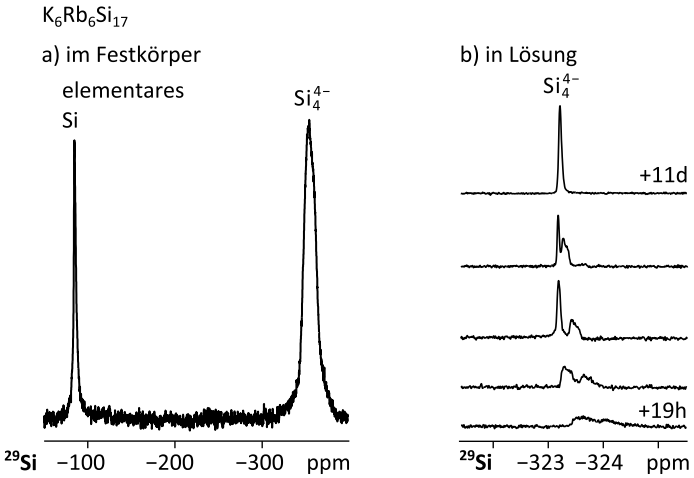


Abbildung 4.13 – a) ^{29}Si-MAS-NMR-Spektrum von $K_6Rb_6Si_{17}$ (20 %ige ^{29}Si-Anreicherung) bei Raumtemperatur; **b)** ^{29}Si-NMR-Spektren des Lösungsprozesses von $K_6Rb_6Si_{17}$ (20 %ige ^{29}Si-Anreicherung) in Gegenwart von [2.2.2]-Kryptand in flüssigem Ammoniak bei 195 K (119 MHz).

Si_4^{4-}-Spezies zugeordnet und stellt bislang das erste ^{29}Si-Signal eines nackten Silicids in Lösung dar. Zusätzlich ist es das am weiteste hochfeldverschobene ^{29}Si-Signal, das bisher bekannt ist. Da ^{29}Si das einzige NMR-aktive Isotop des Siliziums ist, konnte ausschließlich die chemische Verschiebung als Kriterium für die Signalzuordnung verwendet werden. Auffällig war, dass sich die chemischen Verschiebungen aus Festkörper (Si_4^{4-}: −311 ppm) und Lösung (−323 ppm) nur geringfügig voneinander unterschieden. Zudem wurde bislang noch nie von einem Si_9^{4-}-MAS-NMR-Signal berichtet, weshalb dessen chemischer Verschiebungsbereich unbekannt ist. Theoretisch müsste das Si_9^{4-}-Signal in Analogie zum Sn_9^{4-} aufgrund der geringeren Ladung pro Si-Atom tieffeldverschoben zum Si_4^{4-} zu erwarten sein, d.h. dessen chemische Verschiebung müsste eigentlich zwischen dem des Festkörper-

Signals von Si_4^{4-} und dem von elementarem Silizium liegen. Die Tieffeldverschiebung des $[R_3Si_4]^-$ bezogen auf Si_4^{4-} mit $\delta = -153.6$ ppm gemessen an der formalen Ladung pro Si-Atom liegt beispielsweise genau im Trend.[54] Berücksichtigt man zusätzlich, dass der Si_9^{4-}-Cluster laut theoretischen Rechnungen eigentlich als eher starr im Vergleich zum fluktuierenden Sn_9^{4-} betrachtet werden muss, müsste dies letztendlich zu drei separaten Si-Signalen führen, die aber im Rahmen eigener NMR-Studien nie beobachtet werden konnten. Die Hochfeldverschiebung des Si_4^{4-}-Signals um 12 ppm in Lösung gegenüber dem im Festkörper kann durch die Kationen-Abstraktion in Lösung und die damit einhergehende höhere Ladungsdichte der Si-Atome erklärt werden. Erstaunlicherweise erwies sich das

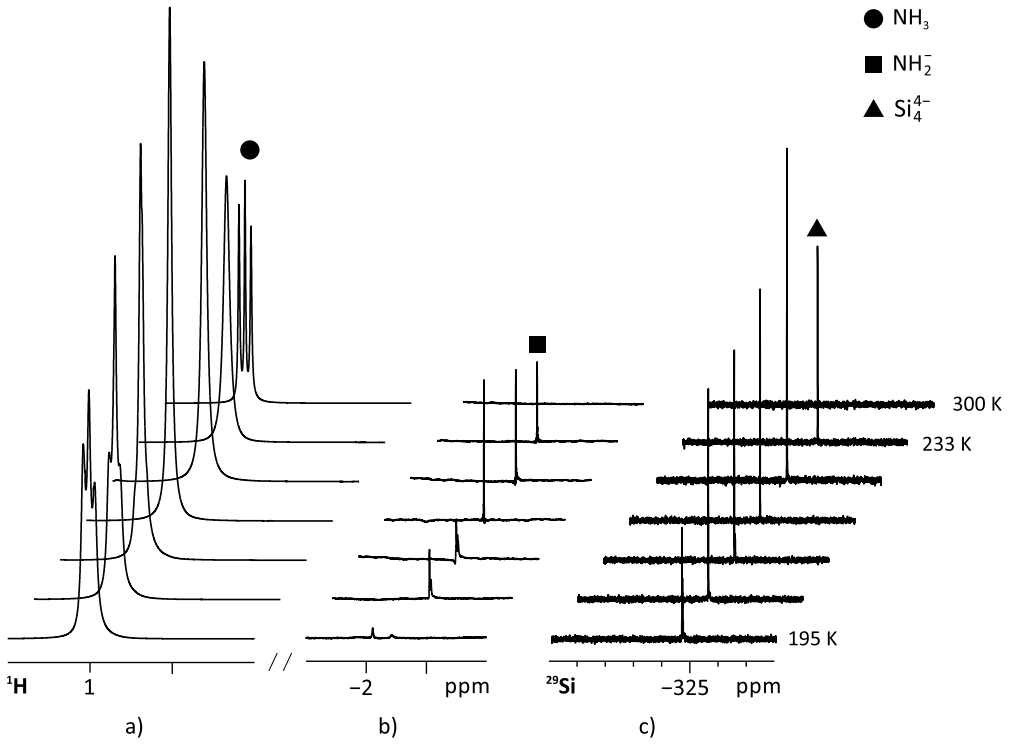


Abbildung 4.14 – Solvatation von $K_6Rb_6Si_{17}$ (20 %ige ^{29}Si-Anreicherung) und [2.2.2]-Cryptand. Zeit- und temperaturaufgelöste **a)** ^{1}H-Spektren von NH_3 **b)** ^{1}H-Spektren von NH_2^- und **c)** ^{29}Si-Spektren des Lösungsprozesses von Si_4^{4-}.

Si_4^{4-}-Anion als äußerst stabil in Lösung. Selbst nach vierwöchiger Lagerung bei 195 K und anschließender Temperaturerhöhung auf 233 K konnte das Signal mit 87 % der maximalen Signalintensität beobachtet werden. Interessanterweise korreliert das zeit- und temperaturabhängige Si_4^{4-}-Signal direkt mit den simultan gemessenen Protonensignalen von NH_3 und NH_2^- (siehe Abbildung 4.14). Je länger die Probe bei 195 K gelagert wurde, desto

größer war die durch Oxidationsprozesse gebildete Menge an Amid in Lösung, was letztendlich durch schnelle Protonenaustauschprozesse zum Zusammenbruch der Triplettfeinaufspaltung des NH_3-Signals führte. Die Temperaturerhöhung auf 233 K hatte, wie bereits erwähnt, zwar nur einen geringen Intensitätsverlust von $-13\,\%$ des Si_4^{4-}-Signals zur Folge, die anschließende Messung bei Raumtemperatur führte allerdings bereits nach kürzester Zeit zur vollständigen Oxidation der Si_4^{4-}-Cluster, da weder Si_4^{4-} noch NH_2^- weiterhin in Lösung erfasst werden konnten, was aber letztendlich die erneute Beobachtung der Triplettfeinaufspaltung des NH_3-Signals ermöglichte. In Anbetracht dessen konnten anhand einer ein Jahr alten $K_6Rb_6(Si,Sn)_{17}$-Probe eine Vielzahl von Protonensignalen unterschiedlicher Abbauprodukte beobachtet werden. Neben SiH_3^- (0.83 ppm; $^1J_{H,Si} = 75$ Hz) konnte leider keine weitere Si-H-Spezies eindeutig identifiziert werden (siehe Abbildung 4.15). Sowohl die chemische Verschiebung als auch die zugehörige Kopplungskonstante passen exakt mit bekannten Literaturwerten für $KSiH_3$ in Benzol überein.[61] Zusätzlich wurden unter Berücksichtigung der 20 %igen ^{29}Si-Anreicherung Simulationsexperimente durchgeführt, die SiH_3^- bestätigen.

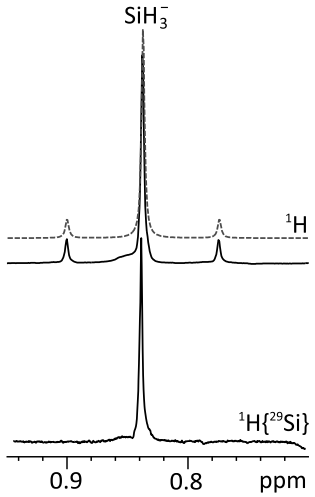


Abbildung 4.15 – ^{1}H- (oben) und ^{1}H{^{29}Si}-Spektrum (unten) von SiH_3^- (experimentell = schwarz, simuliert = grau, gestrichelt).

4.9 Zusammenfassung

Dank umfangreicher NMR-spektroskopischer Studien in flüssigem Ammoniak konnte ein wichtiger Einblick in Lösungs-, Umwandlungs- und Zersetzungsprozesse von Zintl-Ionen in Lösung erhalten werden. Die erstmalige NMR-spektroskopische Beobachtung von Si_4^{4-} und Sn_4^{4-} in flüssigem Ammoniak zeigt, dass hochreduzierte Zintl-Cluster, entgegen bisheriger Annahmen, über einen längeren Zeitraum in Lösung stabilisiert werden können. Der löslichkeitssteigernde Effekt von [2.2.2]-Cryptand sorgte für überraschend große Signalintensitäten und Lebensdauern beider Spezies. Gleichzeitig dokumentiert der erste experimentelle Nachweis von NH_2^- in diesen Lösungen, dass Lösungsmittelprotonen, wie seit langem vermutet, die Oxidation von Sn_4^{4-} zu Sn_9^{4-} hervorrufen, sofern kein [2.2.2]-Cryptand zugesetzt wird. Angesicht dessen erhöht [2.2.2]-Cryptand offensichtlich nicht nur die Löslichkeit von Zintl-Ionen sondern unterdrückt viel wichtiger direkte Alkalimetall-Ammoniak-Kontakte und senkt somit das Oxidationspotential des Ammoniaks.
Des weiteren war es möglich, Sn_4^{4-} mit Mesitylkupfer unter Bildung einer „Sn_4–MesCu“-Spezies in Lösung umzusetzen und NMR-spektroskopisch zu erfassen. Die Reaktionsbedingungen späterer analoger Kristallisationsexperimente wurden daraufhin so optimiert, dass die gezielte Kristallisation einer Ammoniakatverbindung mit $[Sn_4(MesCu)_{1.28}]^{4-}$ als anionische Einheit zugänglich war.
Im Hinblick darauf scheint die Verwendung chelatisierender Verbindungen und die Auswahl des Kations essentiell für die Stabilisierung bestimmter anionischer Spezies in Lösung zu sein. Diese Erkenntnisse sollen die Grundlage für Untersuchungen weiterer Gruppe 14 Zintl-Ionen schaffen und können als Fortschritt für gezielte Synthesen neuer Verbindungen homoatomarer Polyanionen gelten.

Tabelle 4.3 – ^{119}Sn-NMR-Untersuchungen: Chemische Verschiebungen und zugehörige Kopplungskonstanten im Überblick.

	Sn_9^{4-}		Sn_4^{2-}		$[Cu@Sn_9]^{3-}$		„Sn_4–MesCu“		Sn_4^{4-}		Datenordner
	δ / ppm	^{1}J / Hz	δ / ppm	^{1}J / Hz	δ / ppm	^{1}J / Hz	δ / ppm	^{1}J / Hz	δ / ppm	^{1}J / Hz	
Solvatation											
Rb_4Sn_4	−1242	233									AJos022
Rb_4Sn_4/18K6	−1221	254	−1404	1947							AFen12
Rb_4Sn_4/crypt	−1287.9 −1288.1 −1288.3 −1302	257 266 267 n.d.							−1825	1423	AJos032
Rb_4Sn_4/MesCu	−1245.1 −1245.2	254 256			−1511	304	−1551	n.d.			AJos044
Rb_4Sn_4/18K6 /MesCu	−1221	n.d.	−1405	n.d.							AFen016
Rb_4Sn_4/crypt/MesCu	−1291 −1292 −1303	272 273 n.d.	−1409	n.d.			−1609	1272	−1812	1397	AJos043
Rb_4Sn_4/crypt/$Ni(CO)_2(PPh_3)_2$	−1292 −1299	264 n.d.									AFen001
Rb_4Sn_4/crypt/$ZnPh_2$	−1247 −1252	n.d. n.d.									AFen005
Rb_4Sn_9	−1246	263									AJos025
Rb_4Sn_9/18K6	−1239	n.d.									AFen014
Rb_4Sn_9/crypt	−1244	251									AFen008
Rb_4Sn_9/MesCu	−1244	252									AFen010
Rb_4Sn_9/Krypt/MesCu	−1243	n.d.									AFen011
$(Rb@crypt)_2Sn_5$											AFen006
$K_6Rb_6(Si,Sn)_{17}$/crypt	−1291 −1320	282 n.d.									AFen007
Direkte Reduktion											
Na/Sn	−1298	n.d							−1969	n.d	AJos034
K/Sn	−1270	261									AJos033
Rb/Sn	−1243	267							−1727	1466	AJos027
Cs/Sn	−1157	297									AJos028

5 NMR-spektroskopische Studien zu Alkalihalogenidsalzen in flüssigem Ammoniak

5.1 Einführung

Anhand zahlreicher Solvatations- und direkter Reduktionsexperimente mit und ohne Zusatz chelatisierender Verbindungen hat sich gezeigt, dass Alkalimetallionen die Oxidationsfähigkeit von flüssigem Ammoniak erheblich beeinflussen. Lässt man direkte Alkalimetall-NH_3-Kontakte in Lösung zu, werden dadurch die N–H-Bindungen des Ammoniaks zusätzlich polarisiert, was letztendlich ein erhöhtes Oxidationspotential zur Folge hat.
Die hochreduzierten Sn_4^{4-} und Si_4^{4-}-Ionen konnten daher ausschließlich in [2.2.2]-Cryptand-haltigen Lösungen von Rb_4Sn_4 und $K_6Rb_6Si_{17}$ stabilisiert und NMR-spektroskopisch detektiert werden, da $[A([2.2.2]\text{crypt})]^+$-Komplexe direkte A^+-NH_3-Kontakte unterdrücken und die von NH_3 induzierten Oxidationsprozesse signifikant gehemmt werden. Standardmäßig wurden deshalb im Rahmen dieser Arbeit neben ^{119}Sn-, ^{29}Si- und ^{1}H- auch ^{87}Rb-NMR-Messungen durchgeführt, um genauere Informationen zur unmittelbaren chemischen Umgebung der Rb^+-Kationen in Lösung zu erhalten.
^{87}Rb eignet sich aufgrund des kleineren Quadrupolmoments und der höheren Rezeptivität im Vergleich zu ^{39}K besser für NMR-spektroskopische Messungen (siehe Tabelle 5.1). Meistens wurden jedoch extrem breite Signale in einem relativ ausgedehnten chemischen Verschiebungsbereich beobachtet, die leider oftmals nur wenig verlässliche Aussagen erlaubten. In der Folge wurden deshalb Referenz-NMR-Untersuchungen an RbX- (X = F, Cl, Br) und später NaX-Salzen (X = Cl, Br) mit und ohne Zusatz chelatisierender Verbindungen in flüssigem Ammoniak durchgeführt. Vergleichsmessungen an RbX-Salzen in flüssigem Ammoniak sollten helfen, die gemessenen ^{87}Rb-Signale der Rb_xSn_y/NH_3- und $K_6Rb_6Si_{17}/NH_3$-Systeme besser interpretieren zu können und damit detailliertere Informationen zur chemischen Rb^+-Umgebung in „komplexeren“ Systemen zu erhalten. Langfristig könnte damit die gezielte Stabilisierung und Umsetzung bestimmter Zintl-Anionen in Lösung zusätzlich erleichtert werden.

Tabelle 5.1 – NMR-aktive Isotope der Alkalimetalle und zugehörige Kerneigenschaften.[62]

	^{7}**Li**	^{23}**Na**	^{39}**K**	^{87}**Rb**	^{133}**Cs**
Nat. Häufigkeit %	92.58	100	6.88	27.58	100
Spin	3/2	3/2	3/2	3/2	7/2
Quadrupolmom.	$-4.5{\cdot}10^{-2}$	0.12	$6.7{\cdot}10^{-2}$	0.12	$-3{\cdot}10^{-3}$
Rezeptivität / ^{13}C	$1.54{\cdot}10^{3}$	525	2.69	277	269
Linienbreite (Ref.) / Hz	1	14	16	132	0.6
typ. δ-Bereich / ppm	−20 bis +10	−60 bis +10	−35 bis +30	−80 bis +30	−30 bis +130

Es gibt bereits umfangreiche Heterokern-NMR-Untersuchungen an einfachen Alkalimetallsalzen, wobei neben Ion-Ion-, Ion-Lösungsmittel- und Ion-Ligand-Wechselwirkungen auch Ionenpaarbildungs-Konstanten, Solvatationseigenschaften protischer und nicht-protischer Lösungsmittel sowie Komplexbildungskonstanten in Gegenwart von makrozyklischen Verbindungen wie [18]Krone-6 oder [2.2.2]-Cryptand bestimmt wurden.[63,64]
Die Austauschgeschwindigkeit von Assoziations-/Dissoziations-Reaktionen ist gemessen an der NMR-Zeitskala häufig sehr schnell, was normalerweise zu zeitlich gemittelten Kationen- und Anionen-Signalen führt. Anhand absoluter und relativer chemischer Verschiebungen konnte aber beispielsweise gezeigt werden, dass Li^+ und Na^+ eher Solvenshüllen ausbilden, während die schwereren Alkalimetallionen K^+, Rb^+ und Cs^+ überwiegend direkte Halogenid-Kontakte aufweisen.[65] Man spricht in diesem Zusammenhang oftmals von solvensseparierten Ionenpaaren (SSIP) und Kontaktionenpaaren (CIP).
Flüssiges Ammoniak wurde allerdings nur selten als Lösungsmittel für solche Alkalimetallsalze verwendet. *Popov et al.* untersuchten zwar NMR-spektroskopisch Konzentrationsreihen von Natrium-Salzen in flüssigem NH_3,[66] NMR-Studien zu Salzen der schweren Homologe fehlen aber fast vollständig. Seit einiger Zeit beschäftigen sich *Kraus et al.* allerdings intensiv mit Erdalkalihalogeniden in flüssigem Ammoniak und konnten unter anderem mit ^{9}Be-NMR-Messungen $[Be(NH_3)_4]^{2+}$ und dessen Hydrolyseprodukte in Lösung nachweisen.[67] Aber abgesehen davon wurden bislang hauptsächlich schwingungsspektroskopische Methoden (IR, Raman) zur Charakterisierung von Ionen-Aggregaten in NH_3-Lösungen bestimmter A^+X^--Salze verwendet.[68–70] Die durch CIPs induzierten Bandenverschiebungen sind beispielsweise extrem Kationen-abhängig und mit zunehmender Ordnungszahl ($Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$) wesentlich ausgeprägter, während deren Einfluss auf SSIP-Bandenverschiebungen fast vernachlässigbar ist.

Alle aufgeführten NMR-Messungen, Auswertungen und Simulationen wurden von C. Koch und J. Asenbauer (unter Anleitung im Rahmen einer Bachelorarbeit) vom Arbeitskreis Gschwind (Universität Regensburg) vorgenommen. Mein Beitrag lag in der präparativen Aufbereitung der NMR-Proben in flüssigem Ammoniak. Die Interpretation der Ergebnisse und Überlegungen zu weiteren analytischen und präparativen Vorgehensweisen wurden von allen gemeinsam mit Unterstützung von S. Gärtner erarbeitet.

5.2 Solvatation von RbX-Salzen (X = F, Cl, Br)

5.2.1 RbX (X = F, Cl, Br) (additiv-frei)

In Abbildung 5.1 sind die ^{87}Rb-Spektren unterschiedlicher RbX-Salze (X = F, Cl, Br) in flüssigem Ammoniak bei 233 K (links) und 300 K (rechts) gezeigt. Erstaunlicherweise konnten anhand dieser Solvatationsexperimente jeweils zwei basislinienseparierte ^{87}Rb-Signale beobachtet und später den beiden Rb-Spezies CIP und SSIP zugeordnet werden. Obwohl eigentlich schnelle Austauschprozesse und damit ein gemitteltes Signal über alle Rb-Spezies in Lösung erwartet werden müsste, zeigten die NMR-Aufnahmen eindeutig zwei Signale, die auf der NMR-Zeitskala nebeneinander aufgelöst werden konnten. Während RbF und RbCl sowohl bei 233 K als auch bei 300 K zwei separate Signale aufwiesen, konnten diese bei RbBr erst bei 300 K beobachtet werden. Tabelle 5.2 können die chemischen Verschie-

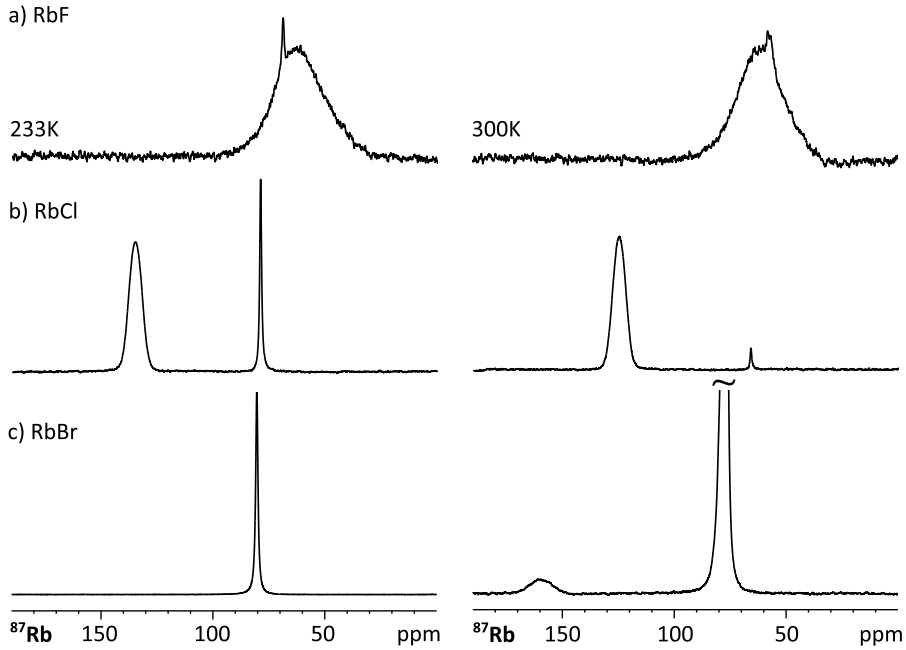


Abbildung 5.1 – ^{87}Rb-NMR-Spektren von **a)** RbF **b)** RbCl **c)** RbBr in flüssigem Ammoniak bei 233 K (**links**) und 300 K (**rechts**) gemessen.

bungen und Linienbreiten der gemessenen ^{87}Rb-Signale bei unterschiedlichen Temperaturen entnommen werden. Verschiedene Rb^+-Solvatationsgrade scheinen die Ursache für die NMR-spektroskopische Beobachtung mehrerer Signale zu sein. Die chemischen Verschiebungen der CIP-Signale müssten starke Anionen-Abhängigkeit zeigen, während sich die der SSIP-Signale aufgrund ähnlicher chemischer Rb^+-Umgebungen nicht signifikant unterscheiden sollten.

Diesbezüglich konnten *Deverell* und *Richards* Mitte der Sechzigerjahre NMR-spektroskopisch zeigen, dass Halogenide einen entscheidenden Effekt auf die chemischen Verschiebungen von Alkalimetall-Resonanzen in wässrigen Lösungen haben. Die chemischen Verschiebungen

Tabelle 5.2 – Chemische Verschiebungen, Linienbreiten und CIP/SSIP-Verhältnisse der ^{87}Rb-Signale aus Solvatationsexperimenten von RbX (X = F, Cl, Br) in flüssigem Ammoniak bei unterschiedlichen Temperaturen; die mit * gekennzeichneten Linienbreiten wurden manuell bestimmt.

	T / K	CIP $[Rb{-}X]^+$		SSIP $[Rb(NH_3)_x]^+$		CIP : SSIP
		δ / ppm	$\Delta\nu_{1/2}$/ Hz	δ / ppm	$\Delta\nu_{1/2}$ / Hz	
RbF	233 K	62	∼4500*	69	∼540*	96 : 4
	300 K	62	∼4500*	58	n.d.	n.d.
RbCl	195 K	127	1278	73	224	87 : 13
	233 K	135	1226	79	141	78 : 22
	300 K	125	1151	66	115	97 : 3
RbBr	233 K	–	–	80	185	0 : 100
	300 K	160	∼1700*	77	135	6 : 94

der Kationen-Signale ändern sich in sehr verdünnten Lösungen offensichtlich linear mit der mittleren Aktivität des jeweiligen Salzes, was letztendlich bedeutet, dass diese maßgeblich durch direkte Ion-Ion-Wechselwirkungen beeinflusst werden.[65,71] Die mittlere Aktivität kann dabei im Grunde als Messgröße für die Ionenverteilung um ein Kation betrachtet werden. Der chemische Verschiebungsbereich nimmt generell mit steigender Kernladungszahl der Kationen zu. Im Rahmen umfangreicher NMR-Untersuchungen konnten sie einen zunehmenden Abschirmungseffekt (Hochfeldverschiebung) in Richtung der leichten Halogenide ($I^- < Br^- < Cl^- < F^- < H_2O < NO_3^-$) beobachten.

Im Gegensatz dazu belegen frühere ^{1}H-Untersuchungen, dass sich der Abschirmungseffekt der Halogenide auf die chemische Verschiebung des Protonensignals von Wasser in AX-Lösungen gegenläufig, aber in sich konsistent, verhält.[72] Laut *Spalthoff et al.* tragen nämlich hauptsächlich die Störung des Wasserstoffbbrückennetzes durch Halogenide und deren Polarisierungspotential gegenüber Protonen zu deren chemischer Verschiebung bei. Während der vergleichsweise große Raumanspruch von I^- zu erheblichen Bindungsbrechungen innerhalb des Wasserstoffbrückennetzwerkes des Wassers führt, was schlussendlich in einem hochfeldverschobenen Protonensignal resultiert, bewirkt das kleine, stark polarisierende F^- eine charakteristische Tieffeldverschiebung.

Deverell und *Richards* schlossen aufgrund dieses gegenläufigen Effekts, welcher im Übrigen auch für elektrostatische Anion-Kation-Wechselwirkungen erwartet wird, diese und Solvens-

Halogenid-Wechselwirkungen als bestimmende Faktoren für die chemischen Verschiebungen der Kationen-Resonanzen aus. K^+-, Rb^+- und Cs^+-Resonanzen werden wohl eher durch kurzreichweitige Ion-Ion-Wechselwirkungen, genauer gesagt durch die sogenannte „overlap-repulsive force“, welche letztendlich die Elektronenhüllenabstoßung beschreibt, bestimmt, während die chemischen Verschiebungen der Li^+- und Na^+-Resonanzen hauptsächlich durch Kation-Wasser-Anion-Wechselwirkungen beeinflusst werden.
Die beobachteten ^{87}Rb-Signale der RbX-Salze in flüssigem Ammoniak zeigen offensichtlich ähnliche Verschiebungstrends wie in wässrigen Lösungen. Während die schmalen SSIP-Signale nahezu identische chemische Verschiebungen aufweisen, wandern die Rb^+-Resonanzen der CIP-Spezies in Gegenwart leichterer Halogenide signifikant in Richtung Hochfeld. Die absolute Tieffeldverschiebung der CIP-Signale gegenüber denen der SSIPs zeigt, dass Rb-X-Wechselwirkungen (X = Cl, Br) generell stärker als Rb-NH_3-Wechselwirkungen sind, wobei F^- und NH_3 offensichtlich vergleichbare Donoreigenschaften besitzen. Die graphische Auftragung der chemischen Verschiebungen der CIP-Signale gegen die jeweiligen Halogenid-Ionenradien zeigt eine lineare Abhängigkeit (siehe Abbildung 5.2) und bestätigt damit die direkte Korrelation. Angesichts der relativen Integralverhältnisse von CIP zu SSIP

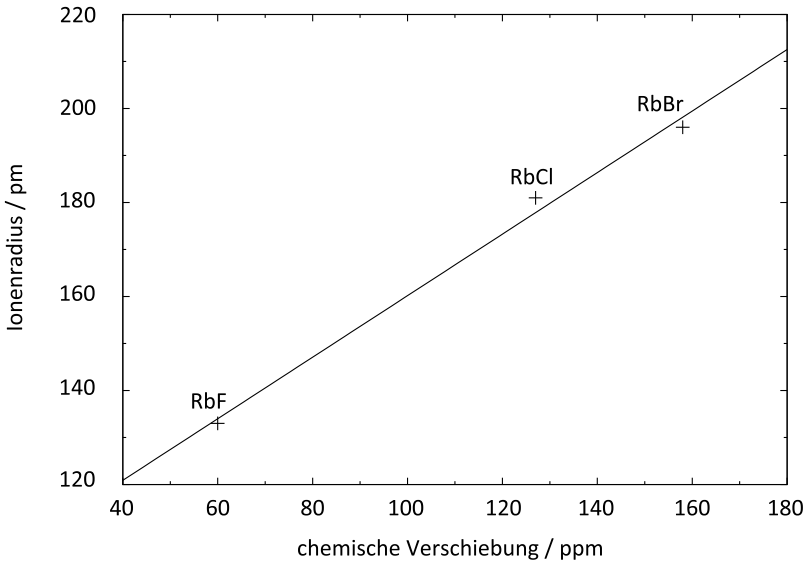


Abbildung 5.2 – Graphische Auftragung der chemischen Verschiebungen der CIP-Signale der RbX-Salze (X = F, Cl, Br) gegen die Ionenradien der jeweiligen Halogenide bei 300 K.

(siehe Tabelle 5.2) der jeweiligen RbX-Salze zeigt sich: Je härter und weniger polarisierbar das Halogenid ($F^- > Cl^- > Br^-$) und je negativer die Standardbildungsenthalpie $\Delta H^0_{f,298}$ des entsprechenden Rubidiumsalzes ($\Delta H_{f,RbF} = -558\,kJ\,mol^{-1}$; $\Delta H_{f,RbCl} = -435\,kJ\,mol^{-1}$; $\Delta H_{f,RbBr} = -395\,kJ\,mol^{-1}$)[46] desto bevorzugter werden CIPs in Lösung gebildet. Zudem

scheinen höhere Temperaturen die Bildung von CIPs zu begünstigen. Für RbCl konnte ein relativer Zuwachs von 78 % auf 97 % und für RbBr von 0 % auf 6 % beobachtet werden. Die RbF-Signale überlagern leider zu stark, als dass diesbezüglich exakte Angaben gemacht werden könnten. Allerdings wird angenommen, dass auch hier CIPs bei hohen Temperaturen bevorzugt gebildet werden. Analoge Ergebnisse erhielten auch *Berger et al.* anhand von Leitfähigkeitsmessungen an KX-Salzen (X = Cl^- bis I^-, NO_3^-, SCN^-) in flüssigem Ammoniak.[73,74] Man weiß, dass die Ionenpaar-Bildung von Coulomb-Wechselwirkungen, thermischen und Solvatations-Effekten stark beeinflusst wird. Da mit steigender Temperatur die relative Permittivität von flüssigem Ammoniak sinkt, wird die Bildung von CIPs zunehmend begünstigt. Ammoniakmoleküle werden infolgedessen verstärkt aus der Koordinationssphäre des Kations verdrängt, was letztendlich die Entropie in Lösung erhöht. Sie konnten zeigen, dass der entropiegesteuerte Stabilisierungseffekt umso stärker ist, je größer die Solvathülle des Anions ($I^- < Br^- < Cl^-$) ist.
Eigene NMR-Untersuchungen haben ebenfalls gezeigt, dass bei erhöhter Temperatur die relative Zunahme an CIPs bei RbCl (+ 19 %) signifikant größer ist als bei RbBr (+ 6 %). Warum in RbCl-Lösungen bei 195 K allerdings 87 % der Rb^+ in Lösung als CIPs vorliegen, also deutlich mehr als bei 233 K, was dem entgegengesetzten Temperatureffekt entspricht, konnte bislang noch nicht geklärt werden. Zusätzliche Tieftemperatur-Untersuchungen von RbF- und RbBr-Lösungen könnten möglicherweise zum besseren Verständnis beitragen.

5.2.2 RbCl mit Zusatz von [18]Krone-6 und [2.2.2]-Cryptand

Wie bereits gezeigt, wird durch den Zusatz von [2.2.2]-Cryptand die Oxidationskraft von flüssigem Ammoniak so stark gehemmt, dass eine Stabilisierung hochreduzierter Zintl-Spezies in Lösung ermöglicht wird. Durch $[Rb([2.2.2]crypt)]^+$-Komplexe werden direkte Rb^+-NH_3-Kontakte unterdrückt, die andernfalls eine erhöhte Acidität und damit ein höheres Oxidationspotential des Ammoniaks verursachen würden. Durch die direkte chemi-

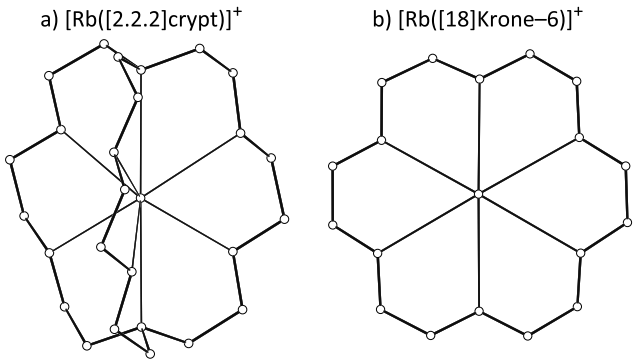


Abbildung 5.3 – Schematische Darstellung der Rb^+-Koordinationssphäre im **a)** [2.2.2]-Cryptand und **b)** [18]Krone-6.

sche Umgebung der Rb^+-Ionen kann offensichtlich genau gesteuert werden, ob und welche Zintl-Spezies in Lösung stabilisiert werden können. Systematische Untersuchungen an den einfacheren RbX-Lösungen in Gegenwart komplexierender Verbindungen waren daher dringend erforderlich. RbCl wies unabhängig von der Temperatur durchweg basislinienseparierte CIP- und SSIP-Signale vor und eignete sich daher als Modellsystem. Abbildung 5.3 zeigt die schematische Darstellung der beiden Chelat-Verbindungen. Während [2.2.2]-Cryptand ein eingelagertes Rb^+-Ion vollständig gegenüber Ammoniakmolekülen abschirmt, stehen im [18]Krone-6 nach wie vor freie Koordinationsstellen am Rb^+ zur Verfügung, die durch Lösungsmittelmoleküle besetzt werden können. Daraus ergeben sich unterschiedliche elektronische Rb^+-Umgebungen, welche im ^{87}Rb-NMR-Spektrum deutlich unterscheidbar sein sollten.

[18]Krone-6 und [2.2.2]-Cryptand wurden sowohl im Unterschuss als auch im Überschuss zugesetzt, um gegebenenfalls potentielle Austauschprozesse zu identifizieren. In Abbildung 5.4 sind die bei 233 K gemessenen ^{87}Rb-Spektren der RbCl-Lösungen mit [2.2.2]-Cryptand und [18]Krone-6 in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen dargestellt und Tabelle 5.3 können alle zugehörigen chemischen Verschiebungen und Linienbreiten entnommen werden.

Beim Zusatz von 0.5 Äquivalenten [2.2.2]-Cryptand konnten drei unterschiedliche Rb-Spezies beobachtet werden (Abbildung 5.4 b, mittig). Neben den beiden CIP- und SSIP-Signalen

Tabelle 5.3 – Chemische Verschiebungen und Linienbreiten der ^{87}Rb-Signale aus Solvatationsexperimenten von RbCl in Gegenwart von [18]Krone-6 und [2.2.2]-Cryptand in flüssigem Ammoniak bei unterschiedlichen Temperaturen und stöchiometrischen Verhältnissen; die mit * gekennzeichneten Linienbreiten wurden manuell bestimmt.

	T / K	CIP $[Rb{-}X]^+$		SSIP $[Rb(NH_3)_x]^+$		$[Rb@Chelat]^+$	
		δ / ppm	$\Delta\nu_{1/2}$/ Hz	δ / ppm	$\Delta\nu_{1/2}$ / Hz	δ / ppm	$\Delta\nu_{1/2}$ / Hz
RbCl/18K6 (1:0.5)	233 K	131	1000	–	–	27	622
	300 K	129	n.d.	–	–	24	290
RbCl/18K6 (1:1.5)	233 K	–	–	–	–	28	331
	300 K	–	–	–	–	18	264
RbCl/crypt (1:0.5)	195 K	132	n.d.	77	408	–	–
	233 K	129	∼1400*	79	∼520*	67	∼6800*
	300 K	129	n.d.	n.d.	n.d.	63	n.d.
RbCl/crypt (1:1.5)	233 K	–	–	–	–	68	5715
	300 K	–	–	–	–	59	3187

konnte auch das Signal der $[Rb([2.2.2]crypt)]^+$-Spezies erfasst werden. Das Verhältnis der Signalintensitäten von CIP : SSIP : Rb@crypt wurde mit Hilfe von Simulationsexperimenten zu 3 % : 17 % : 80 % bestimmt. Während sich bei 300 K alle Signale extrem verbreiterten und die der SSIP- und $[Rb([2.2.2]crypt)]^+$-Spezies sogar fast vollständig überlagerten, konnten bei 195 K nur noch die CIP- und SSIP-Signale beobachtet werden. Integralverhältnisse konnten aufgrund von Linienverbreiterungs- bzw. Überlagerungseffekten nicht bestimmt werden. Die Tatsache, dass drei unterschiedliche Rb-Signale im Spektrum beobachtet werden konnten, zeigt, dass die chemische Austauschgeschwindigkeit zwischen CIP, SSIP und $[Rb([2.2.2]crypt)]^+$ auf der NMR-Zeitskala langsam sein muss, was 1970 bereits im Rahmen von ^{1}H-Messungen zu Kationen-Austauschraten in Kryptat-Komplexen von *Lehn et al.* berichtet wurde.[75] Da die RbCl/[2.2.2]crypt-Probe während der Messung nicht vollständig gelöst vorlag, wurden offensichtlich 80 % der gelösten Rb^+-Ionen und nicht 50 %, wie aufgrund des eingesetzten Stoffmengenverhältnisses eigentlich zu erwarten gewesen wäre, von [2.2.2]-Cryptand komplexiert. Die bevorzugte Bildung von CIPs gegenüber SSIPs bei 233 K, welche bisherige Untersuchungen in reinen RbCl-Lösungen ergaben, konnte allerdings nicht bestätigt werden. Die Komplexbildungsreaktion scheint grundsätzlich in Lösung zu dominieren.

Bei Verwendung von 0.5 Äquivalenten [18]Krone-6 konnten hingegen nur die beiden Signale der CIP- und $[Rb([18]Krone\text{-}6)]^+$-Spezies mit einem Integralverhältnis von 4 % : 96 %, aber erstaunlicherweise nicht das der SSIP-Spezies, erfasst werden (siehe Abbildung 5.4 a, mittig). *Eyring et al.* konnten allerdings anhand von akustooptischen Ultraschall-Absorptions-

Messungen an RbX/[18]Krone-6-Systemen zeigen, dass die Austauschrate des Rb^+ zwischen solvatisierter und komplexierter Form zumindest in Wasser auf der NMR-Zeitskala schnell sein muss und demnach ein gemitteltes Signal zu erwarten wäre.[76] *Popov*'s entsprechende NMR-Untersuchungen zu Rb^+-Austauschraten in wässrigen Lösungen blieben allerdings aufgrund von schlecht aufgelösten Rb-Signalen mit extremen Linienbreiten erfolglos.[76] Angenommen, Rb^+ weist in flüssigem Ammoniak eine ähnliche Austauschrate wie in Wasser

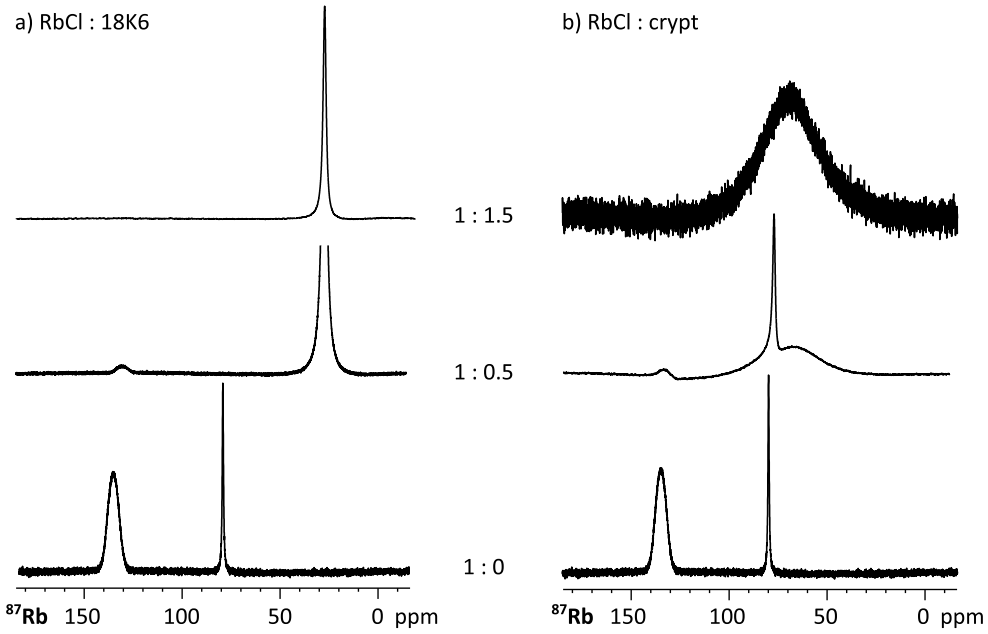


Abbildung 5.4 – ^{87}Rb-NMR-Spektren (233 K): Solvatation von RbCl in Gegenwart von **a)** [18]Krone-6 und **b)** [2.2.2]-Cryptand in flüssigem Ammoniak. Ohne Zusatz (unten), 0.5 Äquivalente (mittig) und 1.5 Äquivalente (oben).

auf, dann könnte es sich bei dem zunächst zugewiesenen $[Rb([18]Krone\text{-}6)]^+$-Signal tatsächlich um ein gemitteltes Signal aus $[Rb([18]Krone\text{-}6)]^+$ und SSIP handeln. Bei 300 K blieben die Signale erhalten, wobei sich das Integralverhältnis leicht änderte (2 % : 98 %) und die Linienbreite des $[Rb([18]Krone\text{-}6)]^+$-Signals signifikant abnahm. Mögliche Ursachen können zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht diskutiert werden, allerdings werden weitere Messungen zeigen, ob und inwieweit solche Austauschprozesse in Wirklichkeit vorliegen und NMR-spektroskopisch aufgelöst werden können.

Ein Überschuss an [2.2.2]-Cryptand und [18]Krone-6 (je 1.5 Äquivalente bzgl. RbCl) ergaben erwartungsgemäß aufgrund der hohen Komplexbildungskonstanten ausschließlich die Signale der jeweiligen komplexierten Rb^+-Spezies, $[Rb([2.2.2]crypt)]^+$ und $[Rb([18]Krone\text{-}6)]^+$. Schnelle Austauschprozesse und somit eine Mittelung der Signale können aber auch hier nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die gemessenen ^{87}Rb-Signale lassen allerdings

wegen extremen Linienbreiten ($\sim$260 bis $\sim$5700 Hz) keine verlässlichen Aussagen zu.
Der Hochfeld-Verschiebungstrend der Rb^+-Signale ausgehend vom CIP (135 ppm) über SSIP (79 ppm) und $[Rb([2.2.2]crypt)]^+$ (73 ppm) zu $[Rb([18]Krone\text{-}6)]^+$ (28 ppm) zeigt, dass die lokale Elektronendichte um das Rb^+ in dieser Reihenfolge zunimmt. Offensichtlich führen chelatisierende Verbindungen grundsätzlich zu einer stärkeren Abschirmung als Lösungsmittelmoleküle. Der Abschirmungseffekt von [18]Krone-6 scheint durch die zusätzlichen möglichen NH_3-Kontakte an den freien Koordinationsstellen so verstärkt zu werden, dass die $[Rb([18]Krone\text{-}6)]^+$-Spezies sogar weiter hochfeldverschoben als die $[Rb([2.2.2]crypt)]^+$-Spezies zu beobachten ist. Analoge Untersuchungen in organischen Lösungsmitteln bestätigen diese Ergebnisse.[77] Trotz zahlreicher Referenz-Messungen an einfachen Rubidiumhalogeniden mit und ohne Zusatz von Komplexbildnern konnten die in Tabelle 5.4 aufgeführten ^{87}Rb-Signale der „realen“ Polystannid-Systeme in keinen sinnvollen Zusammenhang gebracht werden. Es fällt zwar auf, dass auch hier in Gegenwart von [18]Krone-6 die am weitesten hochfeldverschobenen Rb-Signale beobachtet worden sind und deren chemische Verschiebungen offensichtlich nicht durch andere Komponenten in Lösung beeinflusst werden, ansonsten konnten aber keine auffälligen Trends nachgewiesen werden. Weitere systematische Untersuchungen an reinen Stannidlösungen sollen zeigen, wie ausgeprägt die Abschirmungs- bzw. Entschirmungseffekte der nackten Polystannid-Cluster im Vergleich zu Ammoniak tatsächlich sind und inwieweit die chemischen Verschiebungen durch Chelatverbindungen und Übergangsmetallkomplexe beeinflusst werden.

Tabelle 5.4 – Chemische Verschiebungen und Linienbreiten der ^{87}Rb-Signale der realen Stannid-Systeme.

	δ / ppm	$\Delta\nu_{1/2}$ / Hz
Rb_4Sn_4/18K6	26	4215
Rb_4Sn_9/18K6	34	3300
Rb_4Sn_4/MesCu/18K6	35	2682
Rb_4Sn_4/crypt	59	4216
Rb_4Sn_4/KOtBu	74	2411
Rb_4Sn_4/Rb	87	1312
Rb/Sn	89	3203
Rb_4Sn_4/$ZnPh_2$/crypt	131	1600
Rb_4Sn_9/MesCu	142	644
Rb_4Sn_9/MesCu/crypt	160	692
Rb_4Sn_9	164	427

5.3 Solvatation von NaX-Salzen (X = Cl, Br)

Mit einer natürlichen Häufigkeit von 100 % eignet sich ^{23}Na hervorragend für NMR-spektroskopische Studien und ermöglicht aufgrund der schmalen natürlichen Linienbreite zudem exakte Bestimmungen ionischer Wechselwirkungen in Lösung. Leitfähigkeitsmessungen in NaI-Ammoniak-Lösungen haben bereits gezeigt, dass aufgrund des niedrigen pK_d-Wertes (K_d = Ionenpaar-Dissoziationskonstante) von 2.5 (bei 233 K) davon ausgegangen werden kann, dass die Ionenpaar-Dissoziation in einer verdünnten Lösung dominiert.[47] Wenig später führten *Popov et al.* entsprechende NMR-spektroskopische Messungen an NaX-Salzen (X = I, BPh_4) in flüssigem Ammoniak durch und bestätigten, dass flüssiges Ammoniak über ein ausgeprägtes Solvatationsvermögen verfügt.[66] Sie berichten von chemischen Verschiebungen der Na^+-Ionen in flüssigem Ammoniak zwischen 13.1 ppm (0.1 M, sehr verdünnt) und 17.4 ppm (8 M, gesättigt) für NaI und 13.1 ppm (0.1 M, sehr verdünnt) und 13.2 ppm (0.5 M, gesättigt) für $NaBPh_4$.

In verdünnten Lösungen ($\leq$ 1 M) zeigen NaI und $NaBPh_4$ offensichtlich die exakt gleichen chemischen Verschiebungen, was auf vollständig solvatisierte Na^+-Ionen zurückzuführen ist.

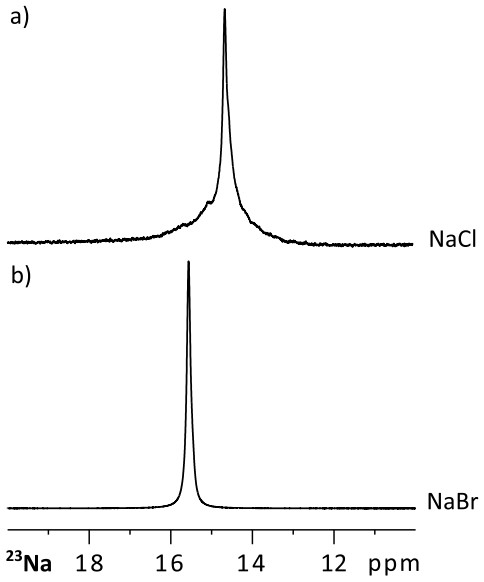


Abbildung 5.5 – ^{23}Na-NMR-Spektren: Solvatation von **a)** NaCl und **b)** NaBr in flüssigem Ammoniak gemessen bei 233 K bzw. 300 K.

Die absolute Tieffeldverschiebung der Na-Signale verglichen mit denen in Wasser zeigen, dass Na^+-Ammoniak-Wechselwirkungen generell stärker sind als Na^+-H_2O-Wechselwirkungen, was letztendlich mit der höheren Basizität des Ammoniaks begründet werden kann.[78] Während die chemischen Verschiebungen von $NaBPh_4$ über den gesamten Konzentrationsbereich gleich bleiben, weist der signifikante Trend in Richtung Tieffeld der Na-Signale mit zunehmender Konzentration der NaI-Lösungen auf einen verstärkten Einfluss des Anions hin. Im Hinblick darauf konzentrierten sich eigene ^{23}Na-NMR-Untersuchungen in flüssigem Ammoniak auf die NaX-Salze (X = Cl, Br) der leichteren Halogenide. Anhand additiv-freier Lösungen sollte gezeigt werden, ob Na^+-Ionen (analog zu Rb^+) unterschiedlich solvatisiert vorliegen und ob eine Abhängigkeit zum jeweiligen Halogenid besteht. Leider war es aufgrund der Probenpräparation nicht möglich, Lösungen definierter Konzentration herzustellen, allerdings kann aufgrund von ungelösten Salzrückstän-

den davon ausgegangen werden, dass die Probenkonzentrationen bei 233 K im gesättigten Bereich lagen. Abbildung 5.5 zeigt die gemessenen ^{23}Na-Spektren von NaCl und NaBr. Während NaCl ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 14.7 ppm mit $\Delta\nu_{1/2} = 29$ Hz zeigt, konnte das von NaBr leicht tieffeldverschoben bei 15.6 ppm mit einer Linienbreite von $\Delta\nu_{1/2} = 19$ Hz beobachtet werden. Entscheidend dabei ist, dass in NaX-Lösungen, ganz im Gegensatz zu RbX-Lösungen, jeweils nur ein Signal erfasst und damit die Ergebnisse früherer NMR-Untersuchungen bestätigt werden konnten. Die Auftragung der chemischen Verschiebungen von NaCl, NaBr und NaI[66] der gesättigten Lösungen gegen den Ionenradius des jeweiligen Halogenids zeigt, trotz unterschiedlicher Messtemperaturen, eine lineare Abhängigkeit (siehe Abbildung 5.6) wie auch schon *Deverell* und *Richards* in wässrigen Lösungen nachweisen konnten.[71] Da ^{87}Rb-Untersuchungen gezeigt haben, dass sich die chemischen Verschiebungen der CIP-Signale nur geringfügig mit der Temperatur änderten (siehe Tabelle 5.2), scheint sich aufgrund des kleineren chemischen Verschiebungsbereich von ^{23}Na eine temperaturbedingte Änderung der chemischen Verschiebung der entsprechenden Na-Signale gar nicht bemerkbar zu machen. Die signifikante Tieffeldverschiebung der

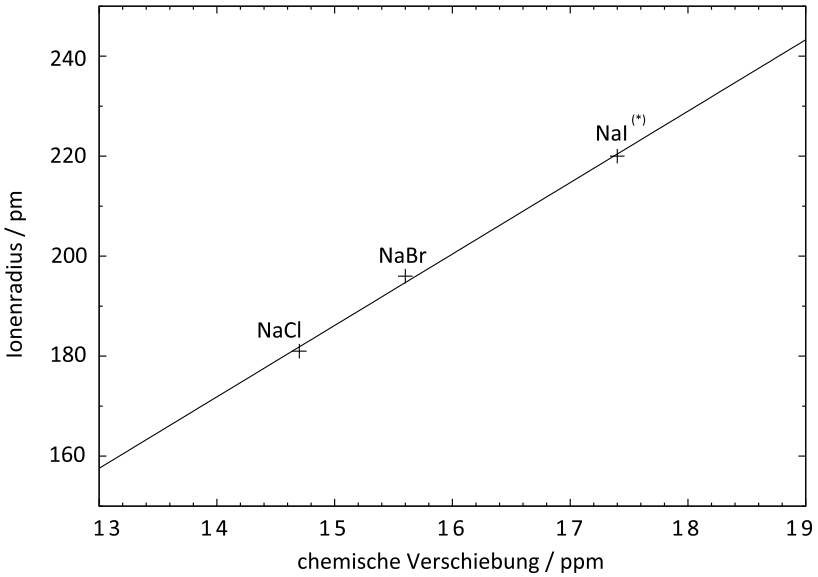


Abbildung 5.6 – Graphische Auftragung der chemischen Verschiebungen der NaX-Signale (X = Cl [233 K], Br [300 K], I [∼303 K]) gegen die Ionenradien der Halogenide; (*): δ-Wert siehe Referenz [66].

Na^+-Signale in konzentrierten NaX-Lösungen (X = Cl, Br, I) zeigt, dass Na^+-Halogenid-Wechselwirkungen stärker sind als Na^+-NH_3-Wechselwirkungen und Na^+-Ionen in solchen Lösungen eher zur Bildung von Kontaktionenpaaren oder zumindest zu Aggregaten, in denen Kation-Anion-Wechselwirkungen dominieren, tendieren.

5.4 Zusammenfassung

Systematische NMR-spektroskopische Untersuchungen von Alkalihalogeniden in flüssigem Ammoniak haben überraschenderweise gezeigt, dass RbX-Salze (X = F, Cl, Br) in unterschiedlichen Solvatationsgraden in Lösung vorliegen. Es handelt sich dabei um solvensgetrennte Ionenpaare (SSIP) und Kontaktionenpaare (CIP), die in langsamem Austausch zueinander stehen. Während die SSIP-Signale nahezu identische chemische Verschiebungen aufweisen, wandern die Rb^+-Resonanzen der CIP-Spezies in Gegenwart leichterer Halogenide signifikant nach Hochfeld. Angesichts der relativen Integralverhältnisse von CIP zu SSIP der jeweiligen RbX-Salze gilt: Je härter und weniger polarisierbar das Halogenid und je negativer die Standardbildungsenthalpie des Salzes, desto bevorzugter werden CIPs in Lösung gebildet.
In Gegenwart substöchiometrischer Mengen von [18]Krone-6 und [2.2.2]-Cryptand konnten neben den SSIP- und CIP- auch die beiden komplexierten Rb^+-Spezies in Lösung beobachtet werden.
NaX-Salze (X = Cl, Br, I) zeigen hingegen in flüssigem Ammoniak jeweils nur ein einzelnes Signal. Die signifikante Tieffeldverschiebung der Na^+-Signale in konzentrierten Lösungen zeigt, dass Na^+-Halogenid-Wechselwirkungen stärker sind als Na^+-NH_3-Wechselwirkungen und dass Na^+-Ionen in solchen Lösungen eher zur Bildung von Kontaktionenpaaren neigen.

6 Darstellung und Strukturchemie funktionalisierter Tetrastannidverbindungen

Homoatomare Polyanionen der Gruppe 14 und 15 sind eine beeindruckende Verbindungsklasse, da sie im Grunde als molekulare Bausteine der Hauptgruppenelemente betrachtet werden können.[1] Bekanntermaßen liegen solche Polyanionen in Festkörperverbindungen, den sogenannten Zintl-Phasen vor. Einige dieser Zintl-Phasen können in geeigneten Lösungsmitteln wie Ethylendiamin oder flüssigem Ammoniak gelöst und mit einer Vielzahl von Übergangsmetallkomplexen und Hauptgruppenelementverbindungen zur Reaktion gebracht werden. Während bislang zahlreiche Reaktionsprodukte der E_9^{4-}-Spezies (E = Si–Pb) charakterisiert wurden, ist nur wenig über das Lösungsverhalten der höher reduzierten Spezies E_4^{4-} bekannt. Die aus Lösungsexperimenten erhaltenen Solvatstrukturen von E_4^{4-}-Derivaten beschränken sich auf $[E_4(\mathrm{MesCu})_2]^{4-}$ mit E = Si, Ge[35,79,80] und $[(\mathrm{Si/Ge})_4\mathrm{Zn}(\mathrm{Si/Ge})_4]^{6-}$,[81] welche aus Ammoniaklösungen der Eduktphasen $\mathrm{K_6Rb_6Si_{17}}$, $\mathrm{K_{14}ZnGe_{16}}$, $\mathrm{Rb_{12}Si_{17}Ge_5}$ und $\mathrm{K_{12}(Si,Ge)_{17}}$ in Gegenwart von Mesitylkupfer bzw. Diphenylzink und [18]Krone-6 erhalten werden konnten. Auffällig war, dass analoge Verbindungen der schwereren Homologe Zinn und Blei bislang nicht beobachtet werden konnten. Die Eduktverbindungen A_4E_4 galten noch bis vor Kurzem als sehr schlecht löslich, weshalb deren Einsatz in Umsetzungsreaktionen allgemein wenig Verwendung fand. Neueste Untersuchungen haben allerdings gezeigt, dass $\mathrm{Rb_4Sn_4}$ in flüssigem Ammoniak löslich ist und $\mathrm{Sn_4^{4-}}$ durch den Zusatz von [2.2.2]-Cryptand über einen längeren Zeitraum hinweg in Lösung stabilisiert werden kann (siehe Abschnitt 4.3).[29] Aufgrund dessen wurden zahlreiche Kristallisationsexperimente zur Untersuchung der Reaktivität von $\mathrm{Sn_4^{4-}}$ gegenüber Übergangsmetallkomplexen unter Verwendung des löslichkeitssteigernden und stabilisierenden Effekts von [2.2.2]-Cryptand in flüssigem Ammoniak durchgeführt.

Anhand der Umsetzung von $\mathrm{Rb_4Sn_4}$ und Diphenylzink in Gegenwart von [2.2.2]-Cryptand konnte erstmals ein $\mathrm{Sn_4^{4-}}$-Derivat mit der Zusammensetzung $\mathrm{Rb_6ZnSn_8 \cdot 5\,NH_3}$ erhalten werden. Die anionische Einheit wird durch ein $[(\mathrm{Sn_4})_2\mathrm{Zn}]^{6-}$ repräsentiert, wobei ein formales $\mathrm{Zn^{2+}}$ von zwei $\mathrm{Sn_4^{4-}}$-Anionen koordiniert wird. Die Koordination eines späten Übergangsmetalles (M) durch zwei Gruppe 14 Tetraeder, die entweder zu Dimeren (M = Zn; E = Ge,[82,83] Ge/Si[81]), eindimensionalen Strängen (M = Au; E = Sn, Pb[84]) oder Oligo-

meren (M = Cd; E = Pb[85]) führt, ist vor allem in Festkörperverbindungen bereits ein bekanntes Strukturmotiv. Mit Zink als Zentralteilchen sind nur sehr wenige Verbindungen mit dem $[E_4\mathrm{Zn}E_4]^{6-}$-Baustein bekannt (siehe Tabelle 6.1). Die E_4-Tetraeder koordinieren dabei über vielfältige Weise mit zwei Dreiecksflächen, zwei Kanten oder mit einer Kombination aus beidem, was letztendlich zu Zn^{2+}-Koordinationszahlen zwischen vier und sechs führt. Es gibt zwar Zn^{2+}-funktionalisierte Sn_9-Cluster der Form *closo*–$[Sn_9ZnR]^{3-}$ (R = Ph,

Tabelle 6.1 – Koordinationszahlen (KoZ) der Zn^{2+}-verbrückten Gruppe 14 Tetraeder.

Verbindung	**Anion**	**KoZ(Zn^{2+})**
Cs_6ZnGe_8[83]	$[(\eta^3\text{–}Ge_4)Zn(\eta^3\text{–}Ge_4)]^{6-}$	6
$A_{14}ZnGe_{16}$ (A = K, Rb)[82]	$[(\eta^2\text{–}Ge_4)Zn(\eta^3\text{–}Ge_4)]^{6-}$	5
$K_6Zn(Si,Ge)_8 \cdot 11\,NH_3$[81]	$[(\eta^2\text{–}(Si,Ge)_4)Zn(\eta^2\text{–}(Si,Ge)_4)]^{6-}$	4
$Rb_6ZnSn_8 \cdot 5\,NH_3$[51]	$[(\eta^2\text{–}Sn_4)Zn(\eta^3\text{–}Sn_4)]^{6-}$	5
$K_7AuSn_8 \cdot 16\,NH_3$[52]	$[(\eta^2\text{–}Sn_4)Au(\eta^2\text{–}Sn_4)]^{7-}$	4

Mes, ^{i}Pr), $Rb_6ZnSn_8 \cdot 5\,NH_3$ war aber bis dahin die erste Verbindung mit Übergangsmetall-verbrückten Sn_4^{4-}-Clustern. Mittlerweile konnten *Fässler et al.* ein weiteres Sn_4^{4-}-Derivat mit der Zusammensetzung $K_7[(\eta^2\text{–}Sn_4)Au(\eta^2\text{–}Sn_4)] \cdot 16\,NH_3$ charakterisieren.[52]
Auch das einzige weitere Strukturmotiv $[E_4(MesCu)_2]^{4-}$ eines hochreduzierten E_4^{4-}-Clusters ist bislang nur für die leichten Gruppe 14 Elemente Silizium und Germanium bekannt. Analoge Verbindungen der schwereren Homologen konnten allerdings bisher nicht isoliert werden. Interessanterweise führten die Umsetzungen von Rb_4Sn_4 und Mesitylkupfer in Gegenwart von [2.2.2]-Cryptand in flüssigem Ammoniak ausschließlich zu Verbindungen der bereits lange bekannten $[Cu@Sn_9]^{3-}$-Spezies (siehe Kapitel 7).[36] Obwohl anhand von ^{119}Sn-NMR-Untersuchungen eine „Sn_4–MesCu"-ähnliche Spezies vermutet wurde, blieb dessen Kristallisation lange Zeit erfolglos (siehe Abschnitt 4.6).[43] Erst der gleichzeitige Einsatz von [2.2.2]-Cryptand und [18]Krone-6 ermöglichte die Isolierung der Verbindung $Rb[Rb([18]Krone\text{-}6)]_3[Sn_4(MesCu)_{1.28}] \cdot 11.5\,NH_3$. Das $[Sn_4(MesCu)_{1.28}]^{4-}$-Anion ist damit ein weiteres kristallographisch charakterisiertes Sn_4^{4-}-Derivat welches zeigt, dass spezielle Reaktionsbedingungen für erfolgreiche Umsetzungsreaktionen ausschlaggebend sein können. Während [2.2.2]-Cryptand Sn_4^{4-} für die Reaktion mit Mesitylkupfer in Lösung stabilisiert, kann dessen Reaktionsprodukt offensichtlich nur durch die Zugabe von [18]Krone-6 kristallisiert werden. Die Einkristallstrukturanalysen und Strukturbeschreibungen der im Rahmen dieser Arbeit neu charakterisierten funktionalisierten Tetrastannidverbindungen werden im Folgenden detailliert beschrieben.

6.1 $Rb_6ZnSn_8 \cdot 5\,NH_3$

6.1.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Aus der Umsetzung von Rb_4Sn_4 (50 mg, 0.06 mmol) und Diphenylzink (13 mg, 0.06 mmol) in Gegenwart von [2.2.2]-Cryptand (23 mg, 0.06 mmol) konnten bei 233 K in etwa 5 ml flüssigem Ammoniak stäbchenförmige, dunkelrote Kristalle der Verbindung $Rb_6ZnSn_8 \cdot 5\,NH_3$ isoliert werden. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem SuperNova Diffraktometer der Firma Agilent mit Mo-Strahlungsquelle bei 123 K durchgeführt. Die Datenreduktion und semi-empirische Absorptionskorrektur (multiscan) erfolgte mit der Gerätesoftware `CrysAlis`$^{\text{Pro}}$. Mithilfe des Programms `ShelXS` konnte die Struktur in der Raumgruppe $I2/m$ (Nr. 12) gelöst und mit `ShelXL` verfeinert werden. Eine anisotrope Verfeinerung war für alle Nichtwasserstoffatome möglich. Die Richtigkeit der ermittelten Raumgruppe wurde mit dem ADDSYM-Befehl in `Platon` überprüft. Die Struktur wurde in Dalton Transactions veröffentlicht und ist bei der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) mit der Nummer 426039 hinterlegt.[51] In Tabelle 6.2 sind die kristallographischen Daten in einer Übersicht zusammengefasst. Aufgrund nicht-meroedrischer Verzwilligung des Kristalls wurde die Datenintegration mit dem `CrysAlis`$^{\text{Pro}}$ Twin-Tool vorgenommen. Die geringe Zahl der überlappenden Reflexe erlaubte die Strukturlösung nur unter Berücksichtigung der Hauptzwillingskomponente mit einer Indizierung von 75 %.

Tabelle 6.2 – Kristallographische Daten zu $Rb_6ZnSn_8 \cdot 5\,NH_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$H_{15}N_5Rb_6Sn_8Zn$	δ_{calc} / g cm^{-3}	3.434
Formelmasse / g mol^{-1}	1613.05	Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	Mo, 0.71073
Kristallfarbe, Kristallform	dunkelrot, Block	T / K	123(1)
Kristallsystem	monoklin	μ / mm^{-1}	16.339
Raumgruppe	$I2/m$ (Nr. 12)	gemessene Reflexe	26678
a / Å	19.7142(3)	unabhängige Reflexe	3416
b / Å	7.8248(1)	R_{int}	3.47%
c / Å	21.0029(3)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	2.28%, 5.20%
α / °	90	R_1, wR_2 ($I>2\sigma(I)$)	1.98%, 5.08%
β / °	105.632(2)	GooF	1.052
γ / °	90	Parameter/Restraints	132/0
V / Å^3	3120.06(8)	Restelektronendichte / e Å^{-3}	2.04/−0.88
Z	4	Vollständigkeit / %	99.1

Die Wasserstoffatome eines Ammoniakmoleküls konnten direkt der Differenzfourierkarte entnommen werden, während die zweier weiterer Ammoniakmoleküle geometrisch sinnvoll

konstruiert wurden. Für ein weiteres fehlgeordnetes Ammoniakmolekül wurden konstruierte H-Atomen für nicht sinnvoll erachtet. Zudem zeigte Rb4 eine Lagefehlordnung, die durch das Einführen von Splitpositionen gut beschrieben werden konnte.

6.1.2 Strukturbeschreibung

Zur asymmetrischen Einheit der Verbindung zählen sechs Zinnatome, ein Zinkatom, sechs Rubidiumatome und vier Ammoniakmoleküle. Durch entsprechende Symmetrieoperationen wird die Formeleinheit $Rb_6ZnSn_8 \cdot 5\,NH_3$ generiert. Während Sn2 bis Sn4, Rb1 bis Rb4 und N1 auf speziellen Lagen ($4i$) liegen, belegen Sn1, Sn5, N2 und Rb5 allgemeine Lagen der genannten Raumgruppe ($8j$). Rb5 sitzt auf einer allgemeinen Lage, weist allerdings einen Besetzungsfaktor von 0.5 auf, wodurch eine elektroneutrale Formeleinheit ermöglicht wird. Die anionische Einheit wird durch $[(\eta^2\text{–}Sn_4)Zn(\eta^3\text{–}Sn_4)]^{6-}$ repräsentiert (siehe Abbildung 6.1). Es ergibt sich eine formale sechsfach negative Ladung, die auf Sn_4^{4-}- und Zn^{2+}

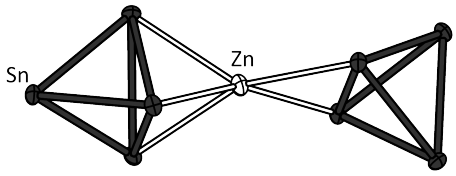


Abbildung 6.1 – Darstellung der anionischen Einheit $[Sn_4ZnSn_4]^{6-}$ in der Ammoniakatverbindung $Rb_6ZnSn_8 \cdot 5\,NH_3$.

als vorliegende Ionen zurückzuführen ist. Innerhalb des Anions werden zwei Sn_4^{4-}-Cluster über ein Zn^{2+} zu einem homoleptischen Komplex verbrückt. Das Zinkatom weist eine Koordinationszahl von 5 auf, was durch die Koordination der Sn_4-Cluster über eine Dreiecksfläche und eine Kante hervorgerufen wird. Die selben Koordinationsumgebungen der Zn^{2+}-Ionen sind auch in den Germanid-Verbindungen $A_{14}ZnGe_{16}$ (A = K, Rb) beobachtbar. Die Sn–Sn-Bindungen der koordinierenden Dreiecksfläche bzw. Kante ($\bar{d}(\text{Sn–Sn})_{\text{koord.}} = 3.0309(4)$ Å) des jeweiligen Sn_4-Tetraeders sind gegenüber denen eines nicht-koordinierenden Sn_4^{4-}-Anions etwas länger. Alle übrigen Sn–Sn-Bindungen liegen zwischen 2.8822(5) Å und 2.9324(6) Å und sind damit im typischen Bereich für solche Verbindungsklassen.[27] Der mittlere Sn–Zn-Abstand beträgt $\bar{d}(\text{Sn–Zn}) = 2.7886(6)$ Å und stimmt damit exakt mit den mittleren Abständen innerhalb der $[Sn_9ZnR]^{3-}$-Verbindungen überein.[86,87] Ausgewählte Atomabstände der Verbindung $Rb_6ZnSn_8 \cdot 5\,NH_3$ können Tabelle 6.3 entnommen werden.
In der ummittelbaren Umgebung der Sn_4-Cluster befinden sich 16 Rb^+-Ionen, die deren Koordinationssphären durch direkte Rb-Sn-Kontakte im Abstand von $d(\text{Rb–Sn}) = 3.685(7)$ Å – 4.3798(3) Å absättigen und damit ein dreidimensionales Netzwerk aus Kationen und Anionen erzeugen. Die Koordinationssphären der Rubidiumkationen zeigen zusätzlich

direkte Kontakte zu Ammoniakmolekülen in Abständen zwischen 2.90(4) Å und 4.036(7) Å. Innerhalb dieser Abstände formen zwei- und dreikernige $[Rb_2(NH_3)_3]^+$- bzw. $[Rb_3(NH_3)_2]^+$-

Tabelle 6.3 – Ausgewählte Bindungsabstände (Å) der Verbindung $Rb_6ZnSn_8 \cdot 5\,NH_3$. Die Atomzuordnung kann Abbildung 6.1 entnommen werden.

Sn1–Sn1	3.0140(4)	Sn5–Sn5	3.0628(4)	Rb–Sn	3.685(7)–4.3798(3)
Sn1–Sn2	3.0439(5)	Sn5–Sn6	2.9013(5)	Rb–N	2.90(4)–4.036(7)
Sn1–Sn3	2.8822(5)	Zn1–Sn1	2.8063(6)		
Sn2–Sn3	2.8735(6)	Zn1–Sn2	2.7554(7)		
Sn4–Sn5	2.8974(5)	Zn1–Sn5	2.7874(6)		
Sn4–Sn6	2.9324(6)				

Einheiten eindimensionale Stränge, welche wiederum durch Rb^+-Sn_4^{4-}-Wechselwirkungen miteinander verknüpft werden (siehe Abbildung 6.2). Es resultiert ein dreidimensional ausgedehntes Netzwerk aus Kationen, Anionen und Ammoniakmolekülen.

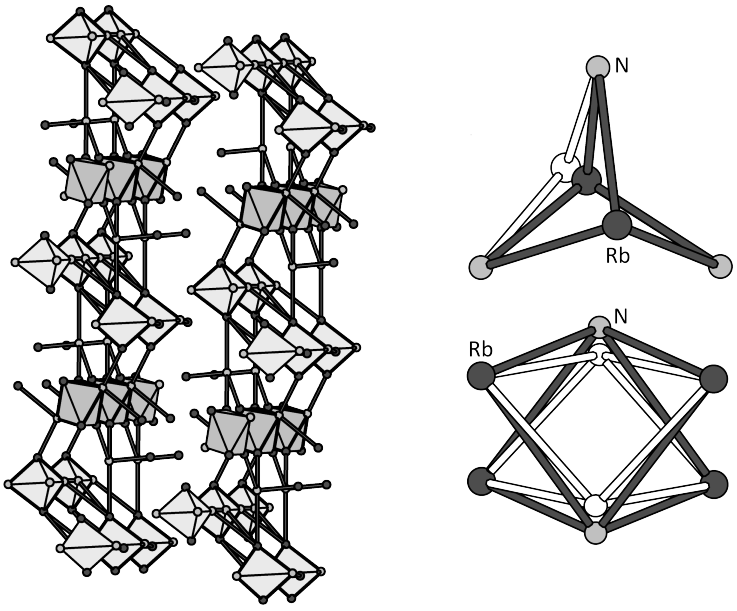


Abbildung 6.2 – $Rb_6ZnSn_8 \cdot 5\,NH_3$: Eindimensionale Stränge aus verknüpften $[Rb_2(NH_3)_3]^+$- und $[Rb_3(NH_3)_2]^+$-Einheiten (**rechts**) erzeugen ein ausgedehntes Kationen-NH_3-Netzwerk (**links**).

6.2 Rb[Rb([18]Krone-6)]$_3$[Sn$_4$(MesCu)$_{1.28}$] · 11.5 NH$_3$

6.2.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Rb[Rb([18]Krone-6)]$_3$[Sn$_4$(MesCu)$_{1.28}$] · 11.5 NH$_3$ konnte nach mehreren Wochen als metallisch-glänzender Kristall aus der Umsetzung von Rb_4Sn_4 (100 mg, 0.12 mmol), Mesitylkupfer (44 mg, 0.24 mmol), [2.2.2]-Cryptand (45 mg, 0.12 mmol) und [18]Krone-6 (63 mg, 0.24 mmol) in etwa 5 ml flüssigem Ammoniak bei 233 K erhalten und anschließend gemäß Abschnitt 2.3 isoliert werden. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem SuperNova Diffraktometer der Firma Agilent mit Mo-Strahlungsquelle bei 123 K durchgeführt. Die Datenreduktion erfolgte mit der Gerätesoftware `CrysAlis`$^{\mathtt{Pro}}$. Mithilfe des Programms `ShelXS` konnte die Struktur in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) gelöst und mit `ShelXL` anhand direkter Methoden verfeinert werden. Die Richtigkeit der ermittelten Raumgruppe wurde mit dem ADDSYM-Befehl in `Platon` überprüft und eine analytische Absorptionskorrektur unter Zuhilfenahme eines konstruierten Kristallflächenmodells durchgeführt. In Tabelle 6.4 sind die kristallographischen Daten in einer Übersicht zusammengefasst. Die Wasserstoffatome dreier Ammoniakmoleküle mit direkten Kationenkontakten konnten mit dem AFIX137-Befehl konstruiert werden. Für alle weiteren Ammoniakmoleküle wurden konstruierte H-Atome als nicht sinnvoll erachtet. Während die Stickstoffatome N2, N5, N6, N12, N13 und N14 eine Unterbesetzungsfehlordnung aufweisen, zeigen N7, N8 und N9 Lagefehlordnungen, die durch das Einführen von Splitpositionen aufgelöst werden konnten.

Tabelle 6.4 – Kristallographische Daten zu Rb[Rb([18]Krone-6)]$_3$[Sn$_4$(MesCu)$_{1.28}$] · 11.5 NH$_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{47.5}H_{120.5}Cu_{1.28}N_{11.5}$		
	$O_{18}Rb_4Sn_4$	δ_{calc} / g cm^{-3}	1.665
Formelmasse / g mol^{-1}	2039.1	Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	Mo, 0.71073
Kristallfarbe, Kristallform	metallisch, Plättchen	T / K	123(1)
Kristallsystem	triklin	μ / mm^{-1}	4.037
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	gemessene Reflexe	171449
a / Å	15.0272(2)	unabhängige Reflexe	13177
b / Å	16.6331(3)	R_{int}	6.32%
c / Å	17.6326(3)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	5.85%, 14.59%
α / °	99.8150(10)	R_1, wR_2 ($I>2\sigma(I)$)	4.60%, 13.21%
β / °	95.6370(10)	GooF	1.166
γ / °	110.423(2)	Parameter/Restraints	836/60
V / Å^3	4009.97(12)	Restelektronendichte / e Å^{-3}	1.20/−1.65
Z	2	Vollständigkeit / %	99 (0.86 Å)

6.2.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung enthält neben drei [18]Krone-6-komplexierten Rubidiumkationen ein liganden-freies Rubidiumion, eine $[Sn_4(MesCu)_{1.28}]$-Einheit und 11.5 Ammoniakmoleküle, die allesamt auf allgemeinen Lagen der genannten Raumgruppe liegen (siehe Abbildung 6.3). Es resultiert eine vierfach negative Ladung pro anionischer Einheit. Das zentrale anionische Strukturmotiv ergibt sich durch einen Sn_4^{4-}-Cluster, dessen Dreiecksflächen von zwei MesCu-Einheiten η^3-förmig überkappt werden. Eine der beiden Einheiten weist eine deutliche Unterbesetzungsfehlordnung auf. Das Cu-Atom und zwei der Mesityl-C-Atome (C10, C18) konnten zwar aus der Differenzfourierkarte bestimmt werden, alle anderen Atompositionen waren aber nicht eindeutig lokalisierbar. Anhand der

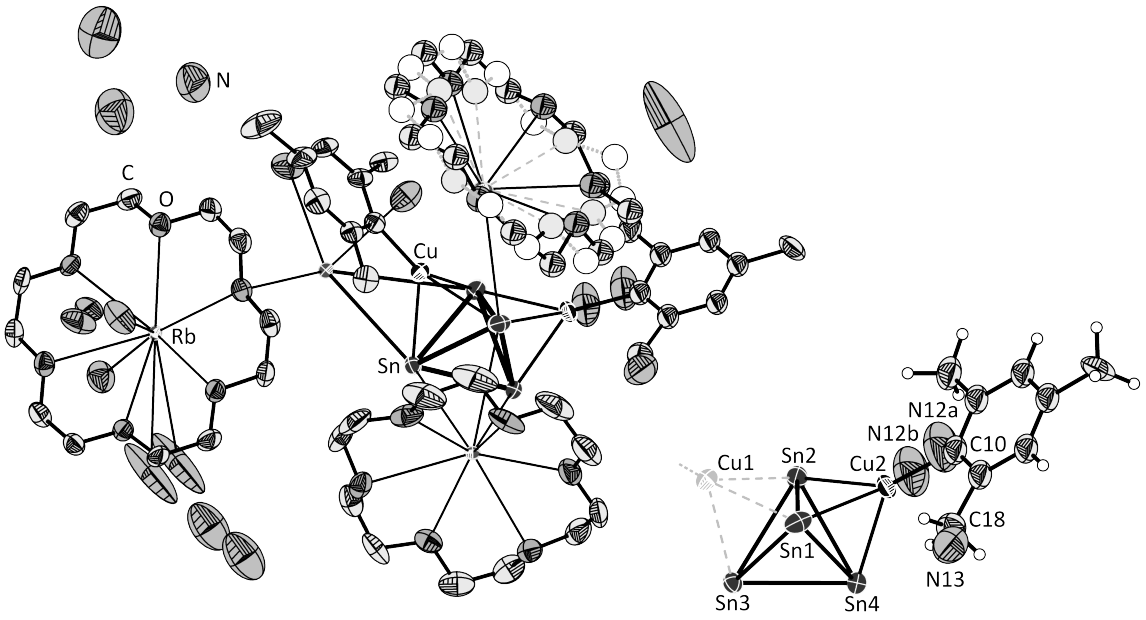


Abbildung 6.3 – Asymmetrische Einheit von $Rb[Rb([18]Krone\text{-}6)]_3[Sn_4(MesCu)_{1.28}] \cdot 11.5\,NH_3$. Wasserstoffatome sind übersichtlichkeitshalber nicht dargestellt. Die Sn–Sn-Bindungsabstände im Sn_4^{4-} betragen für Sn1–Sn2 = 3.0144(7) Å, Sn1–Sn3 = 2.9761(7) Å, Sn1–Sn4 = 2.9245(7) Å, Sn2–Sn3 = 2.9930(7) Å, Sn2–Sn4 = 2.9353(3) Å und Sn3–Sn4 = 2.9334(7) Å. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

drei Atompositionen war es aber möglich einen Rigid-Fit-Restraint (FRAG-Befehl) für die MesCu-Einheit einzuführen, dessen zweite freie Variable zu einem Wert von 0.28 verfeinerte (PART 1). Aufgrund stark unterschiedlicher Auslenkungsparamter der C-Atome innerhalb des fehlgeordneten Mesitylrestes wurden diese mit dem SIMU-Befehl restringiert. Mit Ausnahme eines Methylgruppen-C-Atoms konnten alle Nichtwasserstoffatome anisotrop

verfeinert werden. Die zugehörigen Wasserstoffatome wurden mit dem AFIX137-Befehl konstruiert. Die hohen Restelektronendichten neben den C10- und C18-Atompositionen wurden unterbesetzten Stickstoffatomen entsprechender Ammoniakmoleküle zugeordnet. N13 wurde als PART 2 festgelegt und dessen Besetzungsfaktor so auf die zweite freie Variable angepasst, dass sich die Besetzungsfaktoren beider Komponenten zu 1 ergänzten. Für N12 konnten Splitpositionen bestimmt werden, deren freie Variablen zu 0.53 und 0.21 verfeinerten und in Summe fast exakt mit der Unterbesetzung von N13 mit 0.72 korrelierte. Offensichtlich wird durch den teilweise fehlende MesCu-Rest die so erzeugte offene Dreiecksfläche des Sn_4-Clusters von mindestens zwei Kristallammoniakmolekülen besetzt. Eine genauere Auflösung der Fehlordnung war trotz sehr guter Messdaten nicht weiter möglich. Die Sn–Sn-

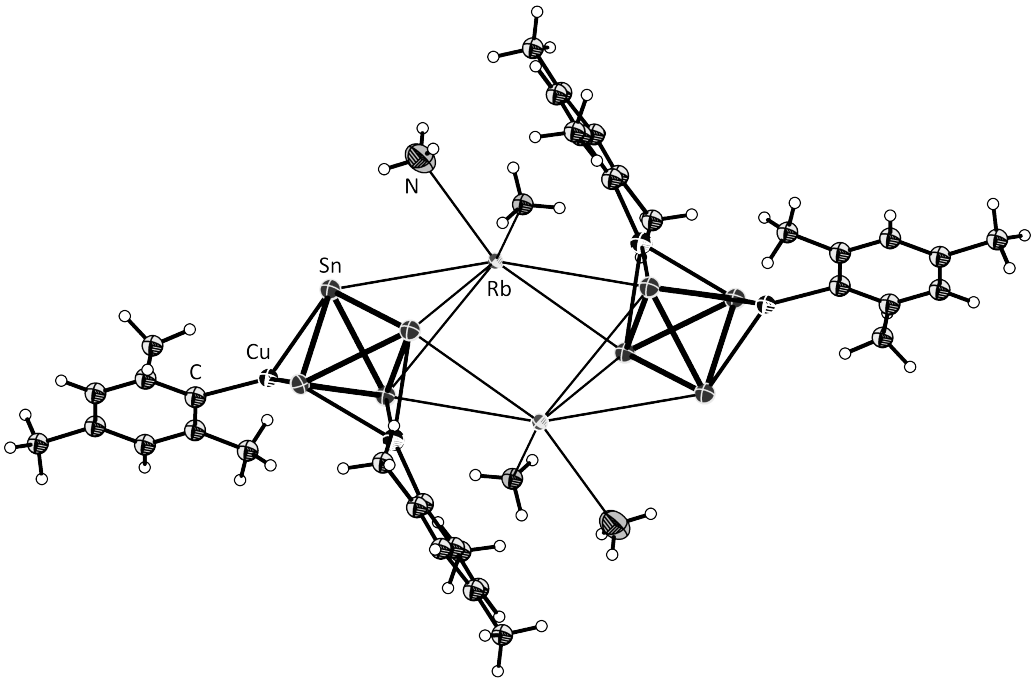


Abbildung 6.4 – $Rb[Rb([18]Krone\text{-}6)]_3[Sn_4(MesCu)_{1.28}] \cdot 11.5\,NH_3$: Dimere Einheiten aus Rb^+-verknüpften $[Sn_4(MesCu)_{1.28}]^{4-}$-Clustern.

Bindungslängen liegen innerhalb des Sn_4^{4-}-Clusters zwischen 2.9245(7) Å und 3.0144(7) Å, wobei die Sn1–Sn2-Bindung gegenüber den übrigen Bindungen signifikant länger ist, bedingt durch die koordinative Wechselwirkung von Sn1 und Sn2 zu beiden Cu-Atomen. Im Mittel ist die vollbesetzte überkappte Sn-Dreiecksfläche gegenüber der unterbesetzten Dreiecksfläche erwartungsgemäß leicht aufgeweitet. Mit einem mittleren Sn–Sn–Sn-Winkel von 60.0° weist der Sn_4-Cluster nichts desto trotz eine exakt tetraedrische Struktur auf. Die Cu2–Sn1- und Cu2–Sn2-Abstände sind gegenüber den restlichen Cu-Sn-Abständen (2.6432(19) Å bis 2.6854(10) Å) mit 2.428(4) Å und 2.849(4) Å signifikant verkürzt bzw. verlängert. Neben di-

rekten Cu-Sn-Kontakten wird die Koordinationssphäre des Sn_4^{4-}-Clusters weiterhin durch fünf Rubidiumkationen abgesättigt, die über den Ecken, Kanten und Flächen des Tetraeders angeordnet sind. Die Rb-Sn-Abstände liegen im Bereich von 2.9185(7) Å und 4.1881(9) Å. Drei der fünf Rb^+-Ionen werden durch [18]Krone-6 komplexiert und zusätzlich η^1-, η^2- oder η^3-förmig vom Sn_4-Cluster koordiniert, während die beiden anderen ligandenfreien Rb^+-Ionen zwei $[Sn_4(MesCu)_{1.28}]^{4-}$-Anionen zu dimeren Einheiten verbrücken (siehe Abbildung 6.4), welche bereits für die analogen Verbindungen der leichteren Homologen Si und Ge bekannt sind.[35,80] Die verbrückenden Rb-Atome werden η^2- und η^3-förmig vom Sn-Cluster koordiniert und deren Koordinationssphäre durch je zwei Ammoniakmoleküle vervollständigt ($\bar{d}_{Rb–N}$ = 3.419(9) Å). Eine Verknüpfung der dimeren Einheiten über diskrete Rb-Sn- oder Rb-N-Wechselwirkungen kann nicht beobachtet werden (siehe Abbildung 6.5). Die isolierten dimeren Einheiten ordnen sich entlang aller drei Achsen parallel zueinander an.

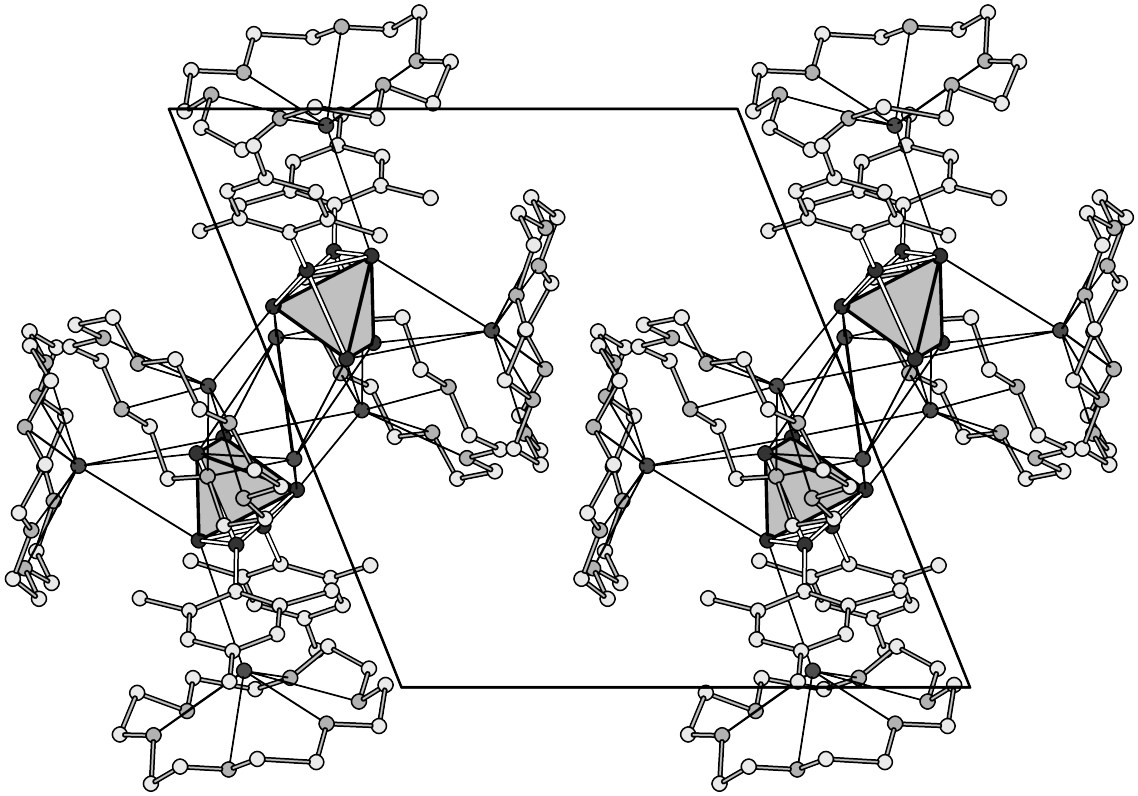


Abbildung 6.5 – Elementarzelle von $Rb[Rb([18]Krone\text{-}6)]_3[Sn_4(MesCu)_{1.28}] \cdot 11.5\,NH_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse. Wasserstoffatome sind übersichtlichkeitshalber nicht gezeigt.

7 Darstellung und Strukturchemie endohedraler Nonastannidverbindungen

Als intermetalloide endohedrale Verbindungen werden ligandenfreie Cluster der allgemeinen Form $[M@E_y]^{x-}$ aus mindestens zwei verschiedenen Metall- oder Halbmetallsorten bezeichnet.[88] Es gibt bereits eine Vielzahl charakterisierter Solvatkristallstrukturen solcher intermetalloiden Inklusionsverbindungen, die allesamt aus Umsetzungen von Zintl-Phasen und Übergangmetallkomplexen in geeigneten Lösungsmitteln wie beispielsweise Dimethylformamid oder Ethylendiamin isoliert werden konnten.[1] Kennzeichnend ist, dass die Zentralteilchen der Übergangsmetallkomplexe ihre organischen Liganden vollständig freigeben und sich dann als ligandenfreie Übergangsmetallatome in den Hohlräumen der Zintl-Cluster einlagern. Die bislang kleinsten beobachteten endohedralen Einheiten sind $[Ni@Ge_9]^{3-}$[89,90] und $[Cu@E_9]^{3-}$ (E = Sn, Pb),[36] die ausgehend von K_4E_9 (E = Ge–Pb) und $[Ni(cod)_2]$ bzw. MesCu aus Lösung erhalten werden konnten. Weitere analytische Untersuchungen (ESR, NMR) haben gezeigt, dass die Oxidationsstufen der Übergangsmetallatome variieren können. Während der endohedrale Ni-Komplex als paramagnetisch nachgewiesen wurde und folglich als $[Ni^0@(Ge_9)^{3-}]$ beschrieben werden kann, verhalten sich die endohedralen Cu-Komplexe diamagnetisch. Formell können diese Verbindungen daher als $[Cu^+(E_9)^{4-}]$ formuliert werden. Letztere zeigen eine gestreckte dreifach überkappte trigonal prismatische Struktur mit nahezu perfekter D_{3h}-Symmetrie. Die spätere Isolierung eines weiteren $[Cu@Sn_9]^{3-}$-Konformers[91] mit exakter C_{4v}-Symmetrie beschreibt die Flexibilität dieser Käfigstrukturen, welche bereits im Vorfeld anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Lösung beobachtet werden konnte.

Interessanterweise konnten lange Zeit nur Interkalationsverbindungen der oxidierten E_9^{3-}-Cluster (E = Ge, Sn, Pb) beobachtet werden. Maßgeblich dafür verantwortlich scheint der katalytische Effekt der Übergangsmetallionen auf die Reduktion von Ethylendiamin oder flüssigem Ammoniak in Gegenwart von Alkalimetallen zu sein, was letztendlich deren Oxidationspotential gegenüber der E_9^{4-}-Spezies beträchtlich erhöht.[92] Durch das Auflösen der ternären Precursorphase „$K_4Sn_9Ni_3$“ in Ethylendiamin konnten *Sevov et al.* 2011 allerdings erstmals eine endohedrale Verbindung des nicht oxidierten Sn_9^{4-}-Clusters, $[Ni@Sn_9]^{4-}$, direkt aus dem Festkörper extrahieren und zeigen, dass Ni-zentrierte Sn_9-Cluster analog zu

ungefüllten Sn_9-Clustern in flexiblen Oxidationsstufen existieren.[93]
Ein neunatomiger Cluster E_9^{n-} kann dann als *closo*-Deltaeder beschrieben werden, wenn $2n+2=20$ Gerüstelektronen für die E–E-Bindungen zur Verfügung stehen. Demnach wäre für einen E_9^{2-}-Cluster mit zweifach negativer Ladung eine dreifach überkappte trigonalprismatische Polyederstruktur mit D_{3h}-Symmetrie zu erwarten. Mit $2n+4=22$ Gerüstelektronen bilden E_9^{4-}-Cluster C_{4v}-symmetrische, einfach überkappte quadratische Antiprismen des *nido*-Typs aus. E_9^{3-}-Cluster verfügen über 21 Gerüstelektronen und können nicht mehr mit den Wadeschen Regeln erklärt werden. Sie nehmen allerdings häufig eine verzerrte dreifach überkappte trigonal prismatische Struktur mit einer verlängerten oder verkürzten Prismahöhe an, wodurch meistens eine C_{2v}-Verzerrung beobachtet werden kann, die durch die Interkalation von Metallatomen verstärkt wird.[1,94,95]
Neben endohedralen neunatomigen Clustern existieren auch solche mit 10 und 12 Gerüstatomen. Repräsentative Vertreter sind $[M@Ge_{10}]^{3-}$ (M = Fe, Co),[96,97] $[Fe@Sn_{10}]^{3-}$ (Gasphase),[98] $[Ni@Pb_{10}]^{2-}$,[99] $[Ru@Ge_{12}]^{3-}$,[100] $[Ir@Sn_{12}]^{3-}$[101] und $[M@Pb_{12}]^{2-}$ (M = Ni, Pd, Pt).[102,103] Letztere weisen eine ikosaedrische Struktur auf und können anhand der Wadeschen Regeln als *closo*-Cluster beschrieben werden. Die erste nicht-deltaedrische Struktur wurde für das $[Co@Ge_{10}]^{3-}$ mit einer pentagonal-prismatischen Geometrie (D_{5h}) erhalten und gilt mit dem wenig später veröffentlichtem $[Fe@Ge_{10}]^{3-}$ als Besonderheit im Bereich intermetalloider Cluster-Verbindungen.[104]
Erst kürzlich konnten *Fässler et al.* am Beispiel von Sn_9^{4-} zur Klärung des mechanistischen Ablaufs zur Bildung solcher endohedraler Verbindungen entscheidend beitragen.[53,101] Sie stellten anhand neu charakterisierter und bereits bekannter Zintl-Cluster den logischen Zusammenhang her, dass ausgehend von Sn_9^{4-} in Gegenwart von ML_n-Komplexen (M = Metall der Gruppe 8–12; L = Ligand) größere, endohedrale Cluster entweder schrittweise über Ligandenaustauschreaktionen unter der Bildung von $ML_{n-m}E_9$-, $M@E_9$- und $M_{1/2}E_{18}$-Komplexen oder über die Sn_9-Fragmentierung durch Disproportionierungsreaktionen entstehen, wobei die beiden Reaktionswege kombiniert ablaufen können.
Im Rahmen eigener systematischer Kristallisationsexperimente wurde die hochreduzierte Festkörperphase Rb_4Sn_4 mit Mesitylkupfer unter Zugabe verschiedener Additive in flüssigem Ammoniak umgesetzt. Dabei konnten zahlreiche Salzverbindungen des wohlbekannten anionischen Strukturmotivs $[Cu@Sn_9]^{3-}$ charakterisiert werden (siehe Tabelle 7.1). Interessanterweise zeichnete sich anhand des gewählten stöchiometrischen Verhältnisses der Eduktverbindungen ab, dass über die Menge an zugesetzem Additiv der Solvatgehalt der jeweiligen Produktverbindung gesteuert werden kann. Es gilt: Je größer die Äquivalentmenge der Additive, desto geringer der Ammoniakgehalt in der resultierenden Kristallstruktur.

Tabelle 7.1 – Charakterisierte Kristallstrukturen des $[Cu@Sn_9]^{3-}$-Anions, sortiert nach steigendem Ammoniakgehalt; direkte Korrelation mit Äquivalentmenge der zugesetzten Additive beobachtbar.

Verbindung	**Additiv(e)**	**Raumgruppe**
[Na([2.2.2]crypt)][Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)][Cu@Sn_9]	0.5 Äqv. [18]Krone-6 0.25 Äqv. [2.2.2]crypt 5 Äqv. NaBr	$P2_13$
[Rb([2.2.2]crypt)]$_3$[Cu@Sn_9] · 3.67 NH_3	1.5 Äqv. [2.2.2]crypt	$P2_1/c$
[Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)]$_2$[Cu@Sn_9] · 6 NH_3	0.5 Äqv. [18]Krone-6 0.25 Äqv. [2.2.2]crypt	$P2_1/c$
[Rb([18]Krone-6)]$_3$[Cu@Sn_9] · 8 NH_3	0.5 Äqv. [18]Krone-6	$P\bar{1}$
[Rb([2.2.2]crypt)]$_3$[Cu@Sn_9] · 9 NH_3	0.25 Äqv. [2.2.2]crypt	$C2/c$

7.1 [Na([2.2.2]crypt)][Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)]-[Cu@Sn$_9$]

7.1.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

[Na([2.2.2]crypt)][Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)][Cu@Sn$_9$] konnte nach vierwöchiger Lagerung bei 233 K als dunkelroter, quaderförmiger Kristall aus der Umsetzung von Rb_4Sn_4 (100 mg, 0.12 mmol), Mesitylkupfer (44 mg, 0.24 mmol), NaBr (62 mg, 0.60 mmol), [18]Krone-6 (63 mg, 0.24 mmol) und [2.2.2]-Cryptand (45 mg, 0.12 mmol) in etwa 5 ml flüssigem Ammoniak erhalten und anschließend gemäß Abschnitt 2.3 isoliert werden. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem SuperNova Diffraktometer der Firma Agilent mit Mo-Strahlungsquelle bei 123 K durchgeführt. Die Datenreduktion und semi-empirische Absorptionskorrektur (multiscan) erfolgte mit der Gerätesoftware `CrysAlis`$^{\mathtt{Pro}}$. Mithilfe des Programms `ShelXS` konnte die Struktur in der Raumgruppe $P2_13$ (Nr. 198) gelöst und mit `ShelXL` anhand direkter Methoden verfeinert werden. Eine anisotrope Verfeinerung war für alle Nichtwasserstoffatome möglich. Die Richtigkeit der ermittelten Raumgruppe wurde mit dem ADDSYM-Befehl in `Platon` überprüft. In Tabelle 7.2 sind die kristallographischen Daten in einer Übersicht zusammengefasst. Aufgrund nicht-meroedrischer Verzwilligung des Kristalls wurde die Datenintegration mit dem `CrysAlis`$^{\mathtt{Pro}}$ Twin-Tool vorgenommen. Die geringe Zahl überlappender Reflexe erlaubte die Strukturlösung nur unter Berücksichtigung der Hauptzwillingskomponente. Alle H-Atome wurden mit dem AFIX23-Befehl konstruiert.

Tabelle 7.2 – Kristallographische Daten zu [Na([2.2.2]crypt)][Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)][Cu@Sn$_9$].

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{48}H_{96}N_4O_{18}NaCuRb_2Sn_9$	δ_{calc} / g cm^{-3}	4.228
Formelmasse / g mol^{-1}	2343.15	Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	Mo, 0.71073
Kristallfarbe, Kristallform	dunkelrot, Quader	T / K	123(1)
Kristallsystem	kubisch	μ / mm^{-1}	9.320
Raumgruppe	$P2_13$ (Nr. 198)	gemessene Reflexe	105724
a / Å	19.4528(2)	unabhängige Reflexe	4523
b / Å	19.4528(2)	R_{int}	9.91%
c / Å	19.4528(2)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	4.90%, 9.75%
α / °	90	R_1, wR_2 ($I>2\sigma(I)$)	4.21%, 9.58%
β / °	90	GooF	1.134
γ / °	90	Parameter/Restraints	260/0
V / Å^3	7361.2(2)	Restelektronendichte / e Å^{-3}	1.12/−0.95
Z	8	Vollständigkeit / %	99 (0.83 Å)

7.1.2 Strukturbeschreibung

Zur asymmetrischen Einheit der Verbindung zählen drei Zinnatome, ein Kupferatom, zwei Rubidiumatome, ein Natriumatom sowie ein zu 1/3 vorhandenes [18]Krone-6-Molekül und zwei zu 1/3 vorhandene [2.2.2]-Cryptand-Moleküle (siehe Abbildung 7.1). Durch entsprechende Symmetrieoperationen wird die Formeleinheit [Na([2.2.2]crypt)][Rb([2.2.2]crypt)]-[Rb([18]Krone-6)][Cu@Sn$_9$] generiert. Während Rb1, Rb2, Cu1, Na1 und alle N-Atome auf speziellen Lagen ($4a$) liegen, besetzen alle übrigen Atome allgemeine Lagen ($12b$) der genannten Raumgruppe. Die anionische Einheit der Verbindung wird durch einen endohedralen [Cu@Sn$_9$]$^{3-}$-Cluster repräsentiert. Das Sn3-Atom weist eine leichte Lagefehlord-

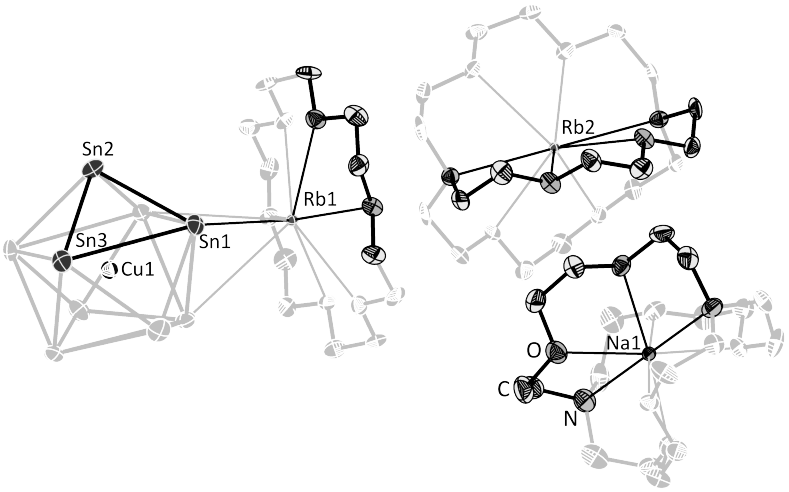


Abbildung 7.1 – Asymmetrische Einheit von [Na([2.2.2]crypt)][Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)][Cu@Sn$_9$]. Durch Symmetrie vervollständigte Molekülteile sind hellgrau gekennzeichnet. Wasserstoffatome sind übersichtlichkeitshalber nicht gezeigt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

nung auf, welche durch das Einführen von Splitpositionen (S.O.F. 0.8 : 0.2) gut beschrieben werden kann. Die drei kristallographisch unabhängigen Sn-Atome erzeugen durch entsprechende Symmetrieoperationen einen neunatomigen Cluster, dessen Sn-Atome auf den Ecken eines verlängerten dreifach überkappten trigonalen Prismas mit genäherter D_{3h}-Symmetrie liegen. In Tabelle 7.3 sind charakteristische Strukturparameter zur Beschreibung der [Cu@Sn$_9$]-Struktur aufgeführt. Die Sn–Sn-Abstände innerhalb der Prisma-Dreiecksflächen sind durchschnittlich 3.056(3) Å lang, die zu den Kappenatomen betragen im Mittel 3.054 Å und sind damit um etwa 0.1 Å länger als in ungefüllten Sn_9^{3-}-Clustern.[105,106] Die Cu-Einlagerung führt zu einer Verlängerung der Prismenhöhen um 15 % ($\varnothing\, h = 3.869(3)$ Å). Das durchschnittliche $\varnothing\,(h/e)$-Verhältnis mit 1.27 ist damit deutlich größer als in nackten Sn_9^{3-}-Clustern mit ähnlicher Struktur. Die Cu–Sn-Abstände liegen zwischen 2.616(2) Å

und 2.6823(10) Å, wobei die Kappenatome um maximal 0.06 Å weiter vom zentralen Cu-Atom entfernt liegen als diejenigen auf den Prismaecken. Die negative Ladung des Clusters wird durch drei Alkalimetallkationen kompensiert. Während Rb1 von [18]Krone-6 chelatisiert wird, sitzen Rb2 und Na1 jeweils in den Hohlräumen von [2.2.2]-Cryptand-Molekülen. Aufgrund dessen kann zur Absättigung der $[Cu@Sn_9]^{3-}$-Koordinationssphäre ausschließlich

Tabelle 7.3 – Charakteristische Strukturparameter des [Cu@Sn$_9$]-Clusters und ausgewählte Bindungsabstände (Å) in der Verbindung [Na([2.2.2]crypt)][Rb([2.2.2]crypt)]-[Rb([18]Krone-6)][Cu@Sn$_9$]. Die Atomzuordnung kann Abbildung 7.1 entnommen werden.

$\varnothing\, h$	3.869(3)	$\varnothing\,(h/e)$	1.27	h/h_1[1]	1.00	d_1/d_2	0.83	α[2]	158.9°
$\varnothing\, e$	3.056(3)	$\varnothing\,(c/e)$	1.00		1.00		0.83		158.9°
$\varnothing\, c$	3.054(2)				1.00		0.83		158.9°
$\bar{d}$(Cu–Sn^K)	2.6823(10)								
$\bar{d}$(Cu–Sn^E)	2.623(3)								

[1] abs. 3.869(3) Å
[2] Diederwinkel

Sn1–Sn1	3.1215(16)	Cu1–Sn1	2.616(2)	Rb1–Sn1	3.900(2)
Sn1–Sn2	3.013(4)	Cu1–Sn2	2.6823(10)	Rb2–N$_{av}$	3.058(18)
	3.0172(14)	Cu1–Sn3	2.630(3)	Rb2–O$_{av}$	2.898(9)
Sn1–Sn3	3.869(3)			Na–N$_{av}$	2.82(2)
Sn2–Sn3	3.069(3)			Na–O$_{av}$	2.442(11)
	3.108(4)				
Sn3–Sn3	3.013(4)				

Rb1 direkte Sn-Kontakte ausbilden, die mit einem mittleren Abstand von 3.900(2) Å im typischen Bereich liegen. Der Vergleich der durchschnittlichen A–O- und A–N-Abstände (A = Na, Rb) innerhalb der Kryptat-Komplexe zeigt die hohe Flexibilität des Kryptand-Moleküls. Die Einlagerung des Na^+-Ions führt zu signifikanten Abstandsverkürzungen der Na–N- und Na–O-Kontakte um 0.24 Å und 0.46 Å gegenüber den analogen Rb-Kontakten und verursacht dadurch eine deutlich kontrahierte Molekülstruktur.
Die dreidimensionale Struktur der Verbindung ergibt sich, wie in Abbildung 7.2 gezeigt, durch eine kubisch dichte Packung der [Cu@Sn$_9$]-Cluster, deren Tetraeder- und Oktaederlücken vollständig durch $[A(\text{Chelat})]^+$-Komplexe besetzt sind. Aufgrund des größeren Raumanspruches besetzen $[Rb([2.2.2]crypt)]^+$-Komplexe alle Oktaederlücken, während die $[Na([2.2.2]crypt)]^+$- und $[Rb([18]Krone\text{-}6)]^+$-Einheiten jeweils die Hälfte aller Tetraederlücken belegen.

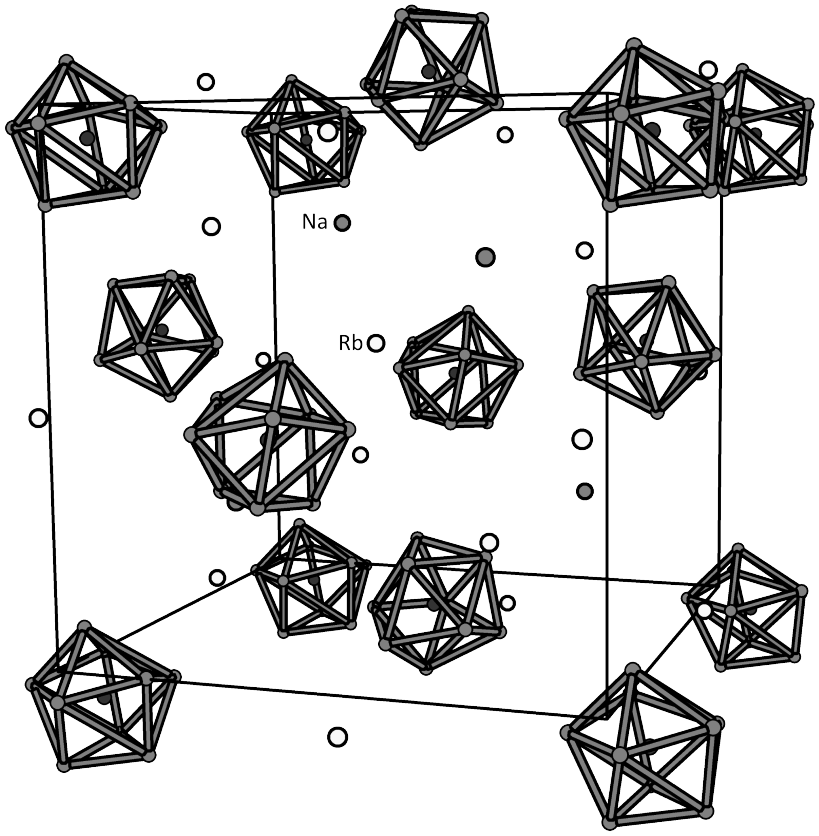


Abbildung 7.2 – Kubische Elementarzelle von [Na([2.2.2]crypt)][Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)][Cu@Sn_9].

7.2 [Rb([2.2.2]crypt)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 3.67 NH$_3$

7.2.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

[Rb([2.2.2]crypt)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 3.67 NH$_3$ konnte nach dreiwöchiger Lagerung bei 233 K als dunkelroter, blockförmiger Kristall aus der Umsetzung von Rb_4Sn_4 (50 mg, 0.06 mmol), Mesitylkupfer (22 mg, 0.12 mmol) und [2.2.2]-Cryptand (135 mg, 0.36 mmol) in etwa 5 ml flüssigem Ammoniak erhalten und gemäß Abschnitt 2.3 isoliert werden. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem SuperNova Diffraktometer der Firma Agilent mit Mo-Strahlungsquelle bei 123 K durchgeführt. Die Datenreduktion erfolgte mit der Gerätesoftware `CrysAlis`$^{\mathtt{Pro}}$. Mithilfe des Programms `ShelXS` konnte die Struktur in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) gelöst und mit `ShelXL` anhand direkter Methoden verfeinert werden. Eine anisotrope Verfeinerung war für alle Nichtwasserstoffatome möglich. Die Richtigkeit der ermittelten Raumgruppe wurde mit dem ADDSYM-Befehl in `Platon` überprüft und eine analytische Absorptionskorrektur unter Zuhilfenahme eines konstruierten Kristallflächenmodells durchgeführt. In Tabelle 7.4 sind die kristallographischen Daten in einer Übersicht zusammengefasst. Die Wasserstoffatome der [2.2.2]-Cryptand-Moleküle sind allesamt mit dem AFIX23-Befehl konstruiert worden. Aufgrund fehlender direkter Rb-NH_3-Kontakte konnte keine Vorzugsorientierung der Wasserstoffatome aller Ammoniakmoleküle bestimmt werden, weshalb deren geometrische Konstruktion als nicht sinnvoll erachtet wurde.

Tabelle 7.4 – Kristallographische Daten zu [Rb([2.2.2]crypt)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 3.67 NH$_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{54}H_{119.01}CuN_{9.67}$		
	$O_{18}Rb_3Sn_9$	δ / g cm^{-3}	1.958
Formelmasse / g mol^{-1}	2589.01	Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	Mo, 0.71073
Kristallfarbe, Kristallform	dunkelrot, Block	T / K	123(1)
Kristallsystem	monoklin	μ / mm^{-1}	4.491
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	gemessene Reflexe	417807
a / Å	26.7297(3)	unabhängige Reflexe	44320
b / Å	25.2773(3)	R_{int}	8.41%
c / Å	40.3162(5)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	7.71%, 9.30%
α / °	90	R_1, wR_2 ($I>2\sigma(I)$)	4.63%, 8.39%
β / °	106.1246(13)	GooF	1.040
γ / °	90	Parameter/Restraints	2642/0
V / Å^3	26168.2(6)	Restelektronendichte / e Å^{-3}	2.02/−1.77
Z	12	Vollständigkeit / %	99 (0.85 Å)

7.2.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit von [Rb([2.2.2]crypt)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 3.67 NH$_3$ enthält drei kristallographisch unabhängige [Cu@Sn$_9$]$^{3-}$-Cluster, deren Ladungen durch neun [Rb([2.2.2]crypt)]$^+$-Komplexe kompensiert werden. Weitere elf Ammoniakmoleküle vervollständigen die asymmetrische Einheit (siehe Abbildung 7.3). Die Atome liegen allesamt auf allgemeinen Lagen ($4e$) der genannten Raumgruppe. Ein Drittel der asymmetrischen Einheit wurde als Formeleinheit gewählt und ist insgesamt zwölfmal in der Elementarzelle enthalten. Alle

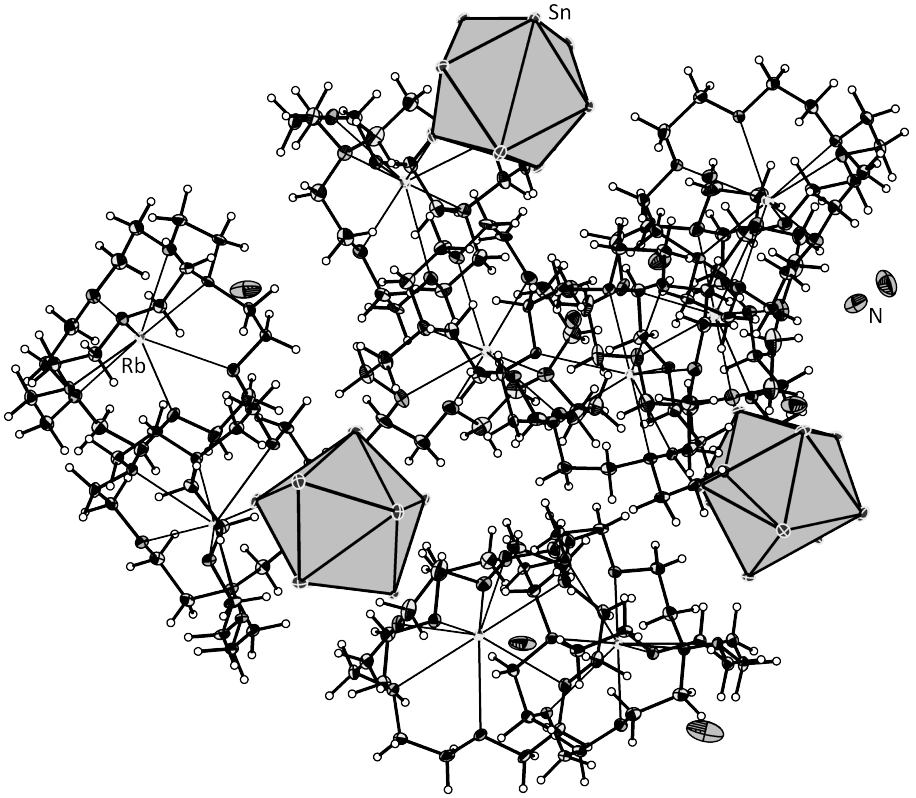


Abbildung 7.3 – Asymmetrische Einheit von [Rb([2.2.2]crypt)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 3.67 NH$_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 25 %.

drei symmetrieunabhängigen [Cu@Sn$_9$]$^{3-}$-Einheiten weisen eine Lagefehlordnung aller Sn-Clusteratome und des jeweiligen eingelagerten Cu-Atoms auf, deren Besetzungsfaktoren allerdings durch das Einführen von drei freien Variablen problemlos zu 98 : 2, 96 : 4 und 85 : 15 bestimmt werden konnten (siehe Abbildung 7.4). Alle Atome der höher besetzten Cluster konnten anisotrop verfeinert werden. Die U_{iso}-Werte der niedriger besetzten Cluster wurden hingegen auf 0.05 festgesetzt. Für die drei symmetrieunabhängigen höher besetzen Cluster wurden die height-to-edge- und Diagonalenverhältnisse bestimmt, um deren Polyedersymmetrie besser beurteilen zu können. In Tabelle 7.5 sind die wichtigsten Strukturparame-

ter der drei Cluster aufgeführt. Betrachtet man die $[Cu@Sn_9]^{3-}$-Cluster zunächst als dreifach überkappte trigonale Prismen, betragen die Sn–Sn-Abstände innerhalb der jeweiligen Prisma-Dreiecksflächen durchschnittlich $\varnothing\, e$ = 3.1301(89) Å, 3.1249(7) Å und 3.1331(5) Å, die zu den Kappenatomen im Mittel $\varnothing\, c$ = 3.0465(8) Å, 3.0343(8) Å und 3.0392(1) Å. Sie sind allesamt um 0.25 Å länger als in ungefüllten Sn_9^{3-}-Clustern.[105,106] Die Interkalation

Tabelle 7.5 – Mittlere Bindungsabstände (Å) und charakteristische Strukturparameter der drei kristallographisch unabhängigen $[Cu@Sn_9]^{3-}$-Cluster in $[Rb([2.2.2]crypt)]_3[Cu@Sn_9] \cdot 3.67\,NH_3$.

Cluster 1									
$\varnothing\, h$	3.7836(8)	$\varnothing\,(h/e)$	1.21	h/h_1[1]	1.00	d_1/d_2	0.75	α[2]	150.4°
$\varnothing\, e$	3.1301(8)	$\varnothing\,(c/e)$	0.97		1.01		0.94		174.6°
$\varnothing\, c$	3.0465(8)				0.86		0.76		151.8°
$\bar{d}$(Cu–Sn^K)	2.6909(10)								
$\bar{d}$(Cu–Sn^E)	2.6191(10)								
Cluster 2									
$\varnothing\, h$	3.7745(6)	$\varnothing\,(h/e)$	1.21	h/h_1[3]	1.00	d_1/d_2	0.74	α	149.8°
$\varnothing\, e$	3.1249(7)	$\varnothing\,(c/e)$	0.97		1.05		0.79		156.9°
$\varnothing\, c$	3.0343(8)				0.91		0.90		170.5°
$\bar{d}$(Cu–Sn^K)	2.6867(10)								
$\bar{d}$(Cu–Sn^E)	2.6125(10)								
Cluster 3									
$\varnothing\, h$	3.7799(1)	$\varnothing\,(h/e)$	1.21	h/h_1[4]	1.00	d_1/d_2	0.83	α	160.1°
$\varnothing\, e$	3.1331(5)	$\varnothing\,(c/e)$	0.97		0.89		0.90		167.3°
$\varnothing\, c$	3.0392(1)				0.84		0.71		153.1°
$\bar{d}$(Cu–Sn^K)	2.6851(17)								
$\bar{d}$(Cu–Sn^E)	2.6127(14)								

[1] abs. 3.4236(1) Å
[2] Diederwinkel
[3] abs. 3.7148(5) Å
[4] abs. 3.7836(8) Å

des Cu-Atoms führt in allen drei Fällen zu einer Verlängerung der mittleren Prismahöhe um etwa 13 %. Das $\varnothing\,(h/e)$-Verhältnis mit jeweils 1.21 ist damit wesentlich größer als in nackten Sn_9^{3-}-Clustern mit ähnlicher Struktur, wobei eine (bzw. zwei) der drei Prismahöhen um mehr als 10 % länger ist, was zu einer signifikanten Verkippung der Prisma-Dreiecksflächen zueinander führt und gleichzeitig jeweils eine annähernde planare Viereckfläche mit einem Diederwinkel von 174.6°, 170.5° und 167.3° und einem d_1/d_2-Verhältnis von 0.94,

0.90 und 0.90 erzeugt. Es wird dadurch eine Verzerrung der dreifach überkappten trigonalprismatischen Struktur in Richtung der einfach überkappten quadratisch-antiprismatischen Anordnung bewirkt. Die Cu–Sn-Abstände liegen allgemein alle in einem ähnlichen Bereich,

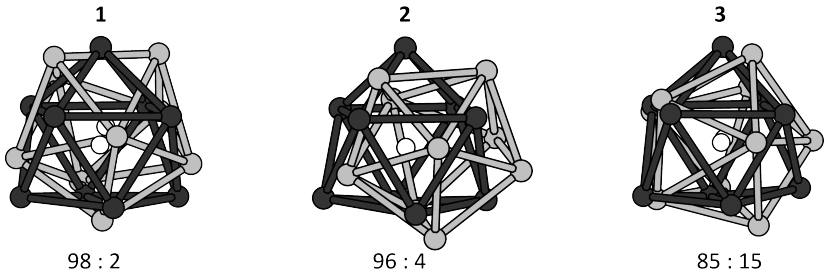


Abbildung 7.4 – [Rb([2.2.2]crypt)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 3.67 NH$_3$: Die drei symmetrieunabhängigen [Cu@Sn$_9$]$^{3-}$-Cluster der asymmetrischen Einheit zeigen allesamt eine Lagefehlordnung (hellgrau gekennzeichnet).

wobei die Kappenatome um jeweils maximal 0.08 Å weiter vom zentralen Cu-Atom entfernt liegen als diejenigen auf den Prismaecken.
Durch die [Rb([2.2.2]crypt)]$^+$-Komplexe werden direkte Rb-Sn-Kontakte unterdrückt, wodurch die drei [Cu@Sn$_9$]$^{3-}$-Cluster als isolierte Anionen betrachtet werden können. Abbildung 7.5 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur, anhand dessen die zick-zackförmige Anordnung der endohedralen Cluster entlang der kristallographischen *a*-Achse deutlich wird. Es ergeben sich drei unterschiedliche Stränge (A, B und C), die innerhalb der *ac*-Ebene alternierend angeordnet sind und in jeder zweiten Schicht auf Deckung liegen. Die A, B und C-Stränge unterscheiden sich anhand der Anordnung der drei kristallographisch unabhängigen [Cu@Sn$_9$]$^{3-}$-Cluster. Während Strang A und C durch die Clustertypen 1 und 3 aufgebaut werden, wird Strang B ausschließlich durch Clustertyp 2 erzeugt, wobei A und C immer um 180° zueinander gekippt vorliegen. Die Zwischenräume innerhalb und außerhalb der Clusterstränge werden durch [Rb([2.2.2]crypt)]$^+$-Komplexe und Ammoniakmoleküle besetzt, so dass insgesamt eine dichte Anionen-Kationen-Packung resultiert.

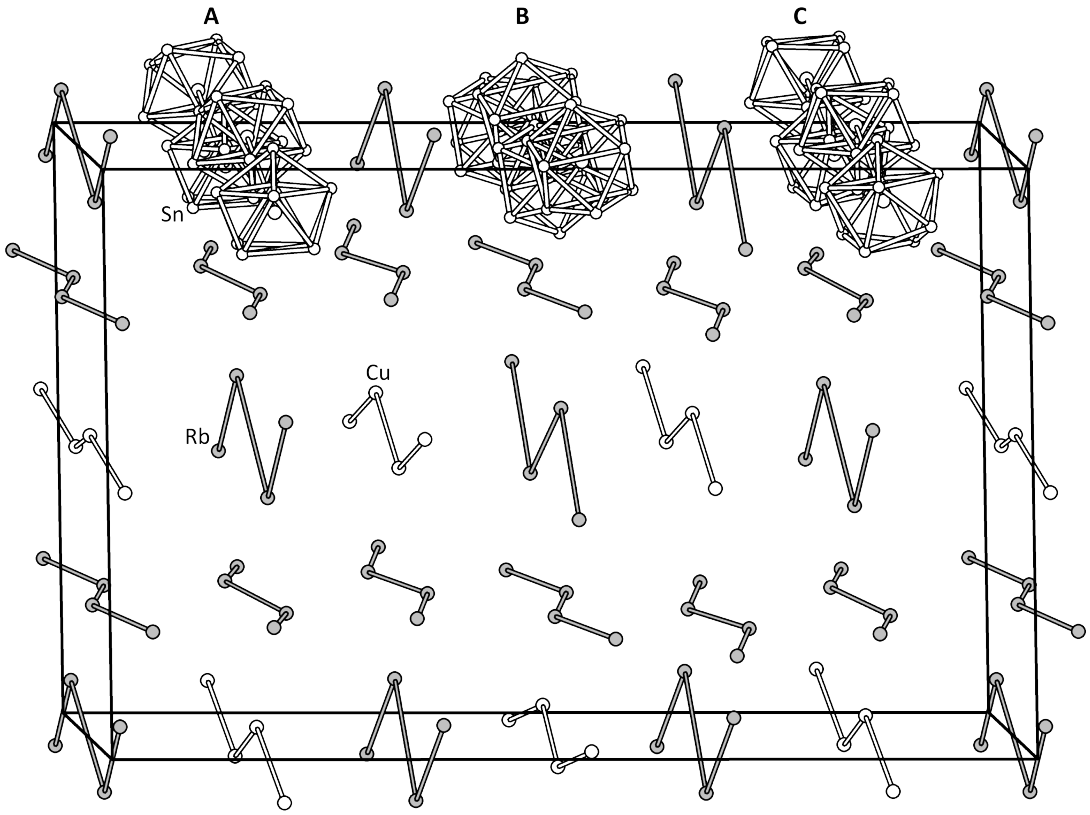


Abbildung 7.5 – Elementarzelle von [Rb([2.2.2]crypt)]$_3$[Cu@Sn$_9$] $\cdot$ 3.67 NH$_3$: es ergeben sich entlang der *a*-Achse drei unterscheidbare [Cu@Sn$_9$]-Stränge, die in der *ac*-Ebene parallel angeordnet und in jeder zweiten Schicht deckungsgleich sind. Die Verbindungslinien zwischen den Rubidium- und Kupferatomen dienen zur leichteren Strukturerfassung, sind aber nicht als Bindungen zu verstehen.

7.3 [Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)]$_2$[Cu@Sn$_9$] · 6 NH$_3$

7.3.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Kristalle der Verbindung [Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)]$_2$[Cu@Sn$_9$] · 6 NH$_3$ wurden als Nebenprodukt aus der Umsetzung von Rb_4Sn_4 (100 mg, 0.12 mmol), Mesitylkupfer (44 mg, 0.24 mmol), [2.2.2]-Cryptand (45 mg, 0.12 mmol) und [18]Krone-6 (63 mg, 0.24 mmol) in etwa 5 ml flüssigem Ammoniak bei 233 K erhalten und gemäß Abschnitt 2.3 isoliert. Als Hauptprodukt wurde Rb[Rb([18]Krone-6)]$_3$[(MesCu)$_{1.28}$Sn$_4$] · 11.5 NH$_3$ (Abschnitt 6.2) charakterisiert. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem SuperNova Diffraktometer der Firma Agilent mit Mo-Strahlungsquelle bei 123 K durchgeführt. Die Datenreduktion und semi-empirische Absorptionskorrektur erfolgte mit der Gerätesoftware `CrysAlis`$^{\mathtt{Pro}}$. Mithilfe des Programms `ShelXS` konnte die Struktur in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) gelöst und mit `ShelXL` anhand direkter Methoden verfeinert werden. Eine anisotrope Verfeinerung war für alle Nichtwasserstoffatome möglich. Die Richtigkeit der ermittelten Raumgruppe wurde mit dem ADDSYM-Befehl in `Platon` überprüft. In Tabelle 7.6 sind die kristallographischen Daten in einer Übersicht zusammengefasst. Mit Ausnahme eines jener Ammoniakmoleküle konnten alle Wasserstoffatome als Maxima der Differenzfourierkarte bestimmt werden.

Tabelle 7.6 – Kristallographische Daten zu [Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)]$_2$[Cu@Sn$_9$] · 6 NH$_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{42}H_{102}CuN_8O_{18}Rb_3Sn_9$	δ_{calc} / g cm^{-3}	2.075
Formelmasse / g mol^{-1}	2395.45	Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	Mo, 0.71073
Kristallfarbe, Kristallform	dunkelrot, Quader	T / K	123(1)
Kristallsystem	monoklin	μ / mm^{-1}	5.107
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	gemessene Reflexe	49697
a / Å	27.0401(8)	unabhängige Reflexe	16107
b / Å	13.0932(2)	R_{int}	4.69%
c / Å	23.6760(8)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	5.38%, 7.35%
α / °	90	R_1, wR_2 ($I>2\sigma(I)$)	3.49%, 6.70%
β / °	114.011(4)	GooF	1.030
γ / °	90	Parameter/Restraints	1115/6
V / Å^3	7656.9(4)	Restelektronendichte / e Å^{-3}	1.62/−1.06
Z	4	Vollständigkeit / %	99 (0.79 Å)

7.3.2 Strukturbeschreibung

Zur asymmetrischen Einheit der Verbindung zählen eine [Cu@Sn$_9$]-Einheit, sechs Ammoniakmoleküle, ein [Rb([2.2.2]crypt)]$^+$- und zwei [Rb@[18]Krone-6]-Komplexe (siehe Abbildung 7.6). Daraus ergibt sich [Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)]$_2$[Cu@Sn$_9$] · 6 NH$_3$ als Formeleinheit, die viermal in der Elementarzelle enthalten ist. Alle Atome der asymmetrischen Einheit liegen auf allgemeinen Lagen ($4e$) der genannten Raumgruppe. Die anionische

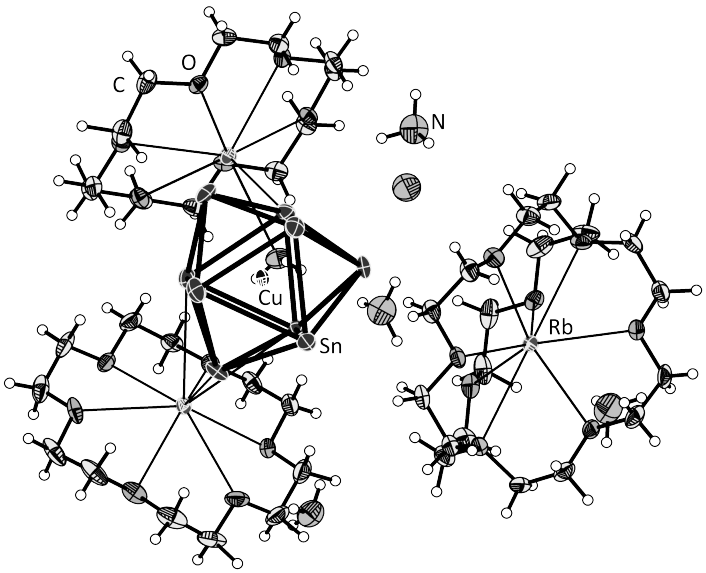


Abbildung 7.6 – Asymmetrische Einheit von [Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)]$_2$[Cu@Sn$_9$] · 6 NH$_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Komponente der Verbindung wird durch den endohedralen [Cu@Sn$_9$]$^{3-}$-Cluster repräsentiert, dessen Ladung durch drei chelatisierte Rb$^+$-Ionen kompensiert wird. Der Cluster liegt wohlgeordnet vor und kann als verlängertes trigonales Prisma mit genäherter D$_{3h}$-Symmetrie beschrieben werden. Charakteristische Strukturparamter sind Tabelle 7.7 zu entnehmen. Die Sn–Sn-Abstände innerhalb der Prisma-Dreiecksflächen sind durchschnittlich $\varnothing\, e = 3.1129(5)$ Å lang, die zu den Kappenatomen im Mittel $\varnothing\, c = 3.0387(5)$ Å, sie sind damit nur minimal länger als in ungefüllten Sn$_9^{3-}$-Clustern.[105,106]
Auch hier führt die Einlagerung eines Cu-Atoms zu einer deutlichen Verlängerung der Prismahöhen um 9 %, was letztendlich zu einem signifikant größeren $\varnothing\,(h/e)$-Verhältnis mit 1.21 führt, als in leeren Sn$_9^{3-}$-Clustern mit ähnlicher Struktur. Die Cu–Sn-Abstände liegen in einem Bereich von 2.5899(6) Å bis 2.7254(7) Å, wobei die Kappenatome im Durchschnitt um maximal 0.09 Å weiter vom zentralen Cu-Atom entfernt sind als diejenigen auf den Prismaecken. Die Koordinationssphäre des [Cu@Sn$_9$]-Clusters wird durch vier direkte Rb-Sn-

Tabelle 7.7 – Charakteristische Strukturparameter des [Cu@Sn$_9$]-Clusters und ausgewählte Bindungsabstände (Å) in der Verbindung [Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)]$_2$[Cu@Sn$_9$] · 6 NH$_3$.

$\varnothing\, h$	3.7759(5)	$\varnothing\,(h/e)$	1.21	h/h_1[1]	1.00	d_1/d_2	0.78	α[2]	158.6°
$\varnothing\, e$	3.1129(5)	$\varnothing\,(c/e)$	0.98		1.08		0.78		154.9°
$\varnothing\, c$	3.0387(5)				1.07		0.86		164.5°
$\bar{d}$(Cu–Sn^K)	2.6971(7)								
$\bar{d}$(Cu–Sn^E)	2.6073(7)								

[1] abs. 3.9572(5) Å
[2] Diederwinkel

Rb2–Sn2	4.0771(6)	Rb2–N4	2.616(2)
Rb3–Sn6	3.9450(6)		
Rb3–Sn7	3.9468(6)		
Rb3–Sn9	3.8589(6)		

Kontakte abgesättigt, wobei Rb2 η^1- und Rb3 η^3-förmig in Abständen zwischen 3.9450(6) Å und 4.0771(6) Å vom Cluster koordiniert werden, was typisch für solche Verbindungen ist. Ein Ammoniakmolekül sättigt durch koordinative Wechselwirkung die Koordinationssphäre des Rb2-Atoms zusätzlich ab ($d_{\mathrm{Rb2–N4}} = 2.616(2)$ Å).

In Abbildung 7.7 ist die Elementarzelle der Verbindung mit Blick in Richtung der kristallographischen c-Achse dargestellt, entlang welcher die [Cu@Sn$_9$]-Cluster alternierend um 180° gedreht angeordnet sind und durch [Rb([18]Krone-6)]$^+$-Komplexe voneinander abgeschirmt werden, was innerhalb der bc-Ebene gleichermaßen fortgeführt wird. Es wird eine Art Schicht aus [Cu@Sn$_9$]$^{3-}$- und [Rb([18]Krone-6)]$^+$-Einheiten erzeugt, die in a-Richtung gegeneinander verschoben sind und durch [Rb([2.2.2]crypt)]$^+$-Komplexe vollständig separiert werden.

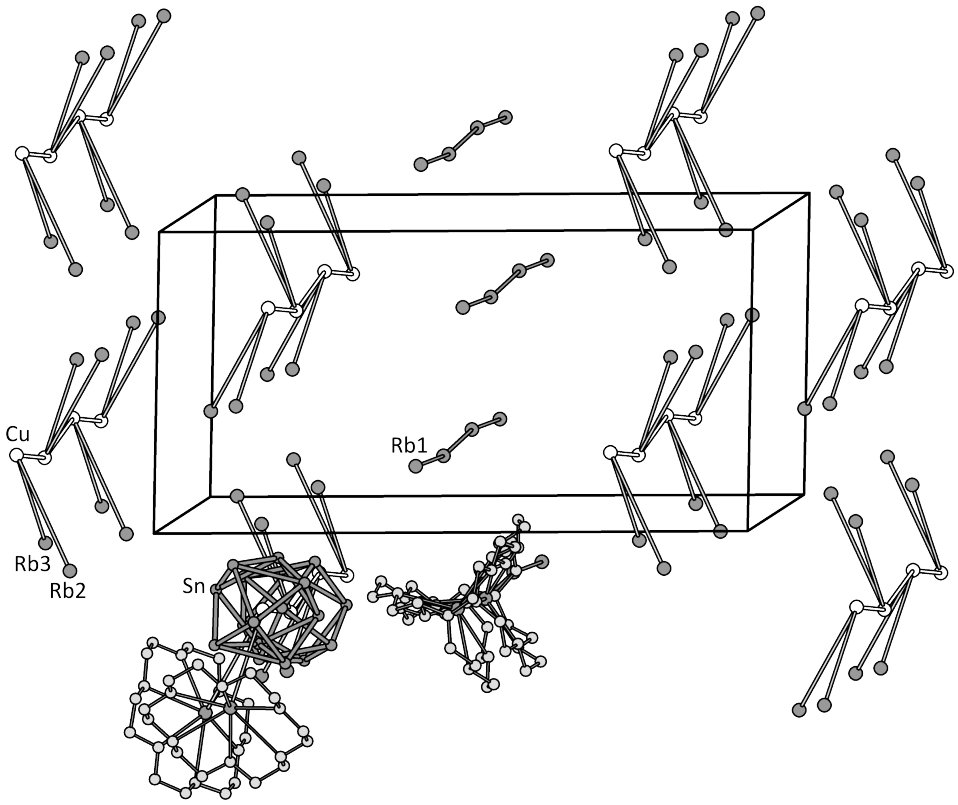


Abbildung 7.7 – Kristallpackung von [Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)]$_2$[Cu@Sn_9] $\cdot$ 6 NH_3. Die Verbindungslinien zwischen Rubidium- und Kupferatomen dienen zur leichteren Strukturerfassung, sind aber nicht als Bindungen zu verstehen. Übersichtlichkeitshalber sind nur einige Sn-Cluster, [18]Krone-6- und [2.2.2]-Cryptand-Moleküle gezeigt.

7.4 [Rb([18]Krone-6)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 8 NH$_3$

7.4.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Dunkelrote, plättchenförmige Kristalle der Verbindung [Rb([18]Krone-6)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 8 NH$_3$ konnten nach sechsmonatiger Lagerung aus der Umsetzung von $Rb_{12}Sn_{17}$ (150 mg, 0.05 mmol), Mesitylkupfer (9 mg, 0.05 mmol) und [18]Krone-6 (26 mg, 0.1 mmol) in etwa 5 ml flüssigem Ammoniak bei 233 K erhalten und anschließend gemäß Abschnitt 2.3 isoliert werden. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem SuperNova Diffraktometer der Firma Agilent mit Mo-Strahlungsquelle bei 123 K durchgeführt. Die Datenreduktion erfolgte mit der Gerätesoftware `CrysAlis`$^{\mathtt{Pro}}$. Mithilfe des Programms `ShelXS` konnte die Struktur in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) gelöst und mit `ShelXL` anhand direkter Methoden verfeinert werden. Eine anisotrope Verfeinerung war für alle Nichtwasserstoffatome möglich. Die Richtigkeit der ermittelten Raumgruppe wurde mit dem ADDSYM-Befehl in `Platon` überprüft und eine analytische Absorptionskorrektur unter Zuhilfenahme eines konstruierten Kristallflächenmodells durchgeführt. In Tabelle 7.8 sind die kristallographischen Daten in einer Übersicht zusammengefasst. Für eins der acht Ammoniakmoleküle konnten die Wasserstoffatome direkt aus der Differenzfourierkarte bestimmt werden. Für zwei weitere wurden diese

Tabelle 7.8 – Kristallographische Daten zu [Rb([18]Krone-6)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 8 NH$_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{36}H_{96}N_8O_{18}CuRb_3Sn_9$	δ_{calc} / g cm^{-3}	2.101
Formelmasse / g mol^{-1}	2317.5	Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	Mo, 0.71073
Kristallfarbe, Kristallform	dunkelrot, Plättchen	T / K	123(1)
Kristallsystem	triklin	μ / mm^{-1}	5.334
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	gemessene Reflexe	21668
a / Å	12.8491(3)	unabhängige Reflexe	10848
b / Å	13.1281(5)	R_{int}	4.12%
c / Å	22.6034(7)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	6.25%, 9.99%
α / °	89.521(3)	R_1, wR_2 ($I>2\sigma(I)$)	4.71%, 9.32%
β / °	88.610(2)	GooF	1.077
γ / °	73.936(3)	Parameter/Restraints	705/0
V / Å^3	3662.9(2)	Restelektronendichte / e Å^{-3}	0.94/−1.95
Z	2	Vollständigkeit / %	99 (0.89 Å)

unter Verwendung des AFIX137-Befehls konstruiert. Für alle anderen Ammoniakmoleküle konnte die geometrische Konstruktion der Wasserstoffatome aufgrund von Fehlordnung oder mangelnder Vorzugsorientierung nicht vorgenommen werden. Rb3 weist eine leichte Lagefehlordnung auf, die durch Splitpositionen gut aufgelöst werden konnte. Die eingeführ-

te zweite freie Variable verfeinerte in etwa zur Halbbesetzung und wurde daher im letzten Verfeinerungszyklus auf 0.5 festgesetzt. Ein EADP-Constraint sorgt für gleiche anisotrope Auslenkungsparameter. Die an Rb3 koordinativ gebundenen Stickstoffatome N8 und N9 ordnen infolgedessen ebenso fehl, konnten aber gleichermaßen mit Splitpositionen beschrieben werden.

7.4.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung enthält neben einem [Cu@Sn$_9$]-Cluster und drei komplexierte Rb^+-Ionen sowie neun Ammoniakmoleküle, von denen zwei die speziellen Lagen $1a$ und $1b$ besetzen (siehe Abbildung 7.8). Alle anderen Atome liegen auf allgemeinen Lagen der genannten Raumgruppe. Somit kann die Verbindung mit der Formeleinheit

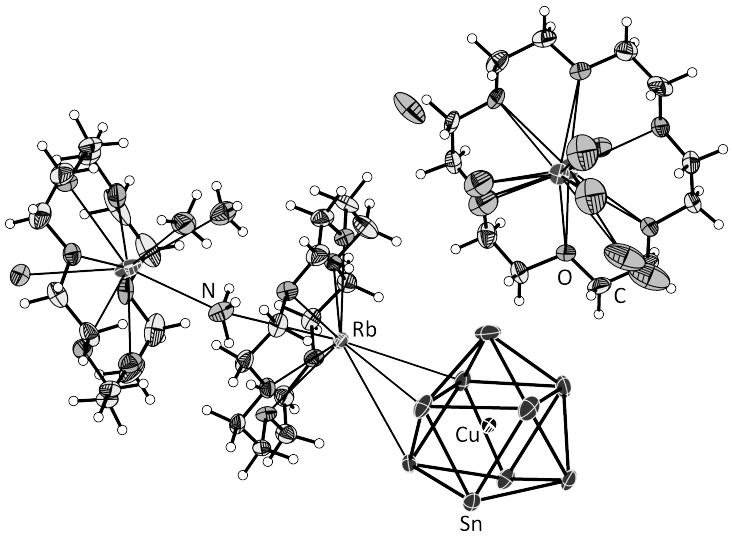


Abbildung 7.8 – Asymmetrische Einheit von [Rb([18]Krone-6)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 8 NH_3. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

[Rb([18]Krone-6)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 8 NH_3 beschrieben werden, woraus sich die typische dreifach negative Ladung der anionischen Einheit ableiten lässt, dessen charakteristische Strukturparameter in Tabelle 7.9 aufgeführt sind.
Die Polyederstruktur lässt sich weder dem einfach überkappten quadratischen Antiprisma (C_{4v}) noch dem dreifach überkappten trigonalen Prisma (D_{3h}) eindeutig zuordnen. Ausgehend vom D_{3h}-Strukturmodell betragen die Sn–Sn-Abstände innerhalb der Prisma-Dreiecksflächen durchschnittlich $\varnothing\, e = 3.1102(9)$ Å, die zu den Kappenatomen im Mittel $\varnothing\, c = 3.0429(5)$ Å, sie sind damit um 0.2 Å länger als in ungefüllten Sn_9^{3-}-Clustern.[105,106] Die Interkalation des Cu-Atoms führt zu einer Verlängerung der mittleren Prismahöhe um

Tabelle 7.9 – Charakteristische Strukturparameter des [Cu@Sn$_9$]-Clusters und ausgewählte Bindungsabstände (Å) in der Verbindung [Rb([18]Krone-6)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 8 NH$_3$.

$\varnothing\, h$	3.7911(10)	$\varnothing\,(h/e)$	1.22	h/h_1[1]	1.00	d_1/d_2	0.75	α[2]	151.9°
$\varnothing\, e$	3.1102(9)	$\varnothing\,(c/e)$	0.98		0.87		0.92		172.8°
$\varnothing\, c$	3.0429(10)				1.01		0.77		154.6°
$\bar{d}$(Cu–Sn^K)	2.6884(11)								
$\bar{d}$(Cu–Sn^E)	2.6138(11)								

[1] abs. 3.6286(9) Å
[2] Diederwinkel

Rb1–Sn2	3.9868(9)	Rb2–N1	3.121(9)	Rb3A–N7A	3.520(3)	Rb3B–N7B	2.904(3)
Rb1–Sn5	3.9623(10)	Rb2–N2	3.591(8)	Rb3A–N8A	3.03(2)	Rb3B–N8B	3.25(3)
Rb1–Sn6	3.8633(10)	Rb2–N3	3.156(8)	Rb3A–N9A	3.12(2)	Rb3B–N9B	3.13(2)
Rb1–N1	3.530(9)	Rb2–N4	3.2482(11)				

etwa 9 %. Das $\varnothing\,(h/e)$-Verhältnis mit 1.22 ist damit wesentlich größer als in nackten Sn_9^{3-}-Clustern mit ähnlicher Struktur, wobei eine der drei Prismahöhen durch die koordinative Bindung zu einem Rb^+ um etwa 13 % aufgeweitet wird, was zu einer signifikanten Verkippung der Prisma-Dreiecksflächen führt und gleichzeitig eine nahezu planare Viereckfläche mit einem Diederwinkel von 172.8° und einem d_1/d_2-Verhältnis von 0.91 erzeugt. Es wird dadurch eine Verzerrung der dreifach überkappten trigonal-prismatischen Struktur in Richtung der einfach überkappten quadratisch-antiprismatischen Anordnung bewirkt.
Die Cu–Sn-Abstände liegen allgemein in einem Bereich von 2.5988(12) Å bis 2.7637(11) Å, wobei die Kappenatome durchschnittlich um maximal 0.07 Å weiter vom zentralen Cu-Atom entfernt sind, als diejenigen auf den Prismaecken.
Die Rubidiumionen werden durch [18]Krone-6-Moleküle nicht vollständig abgesättigt. Jede [Rb([18]Krone-6)]$^+$-Einheit tritt in Wechselwirkung mit weiteren Elektronendonoren. Rb1 koordiniert in einem mittleren Abstand von 3.9375(10) Å durch drei direkte Rb-Sn-Kontakte die offene Viereckfläche des [Cu@Sn$_9$]-Clusters. Ein koordinierendes Ammoniakmolekül (N1) vervollständigt die Koordinationssphäre des Rb1-Atoms in einem Abstand von 3.530(9) Å und bildet gleichzeitig eine Koordinationsbrücke zu Rb2 aus. Rb2 selbst bindet an weitere drei Ammoniakmoleküle (N2, N3, N4) im Abstand zwischen 3.121(9) Å und 3.591(8) Å. N4 besetzt ein kristallographisches Inversionszentrum und durch die Bindung zu einem weiteren symmetrieäquivalenten Rb2 werden isolierte Struktureinheiten, wie die in Abbildung 7.9 (oben) dargestellt, erzeugt, die durch endständige [Cu@Sn$_9$]-Cluster begrenzt werden. Die Koordinationssphäre des dritten [Rb([18]Krone-6)]$^+$ wird durch drei Ammoniakmoleküle (N7, N8, N9) abgesättigt, von denen N7 ein kristallographisches Inversionszentrum besetzt. So entstehen Dimere aus NH$_3$-verbrückten [Rb[18]Krone-6]-Ein-

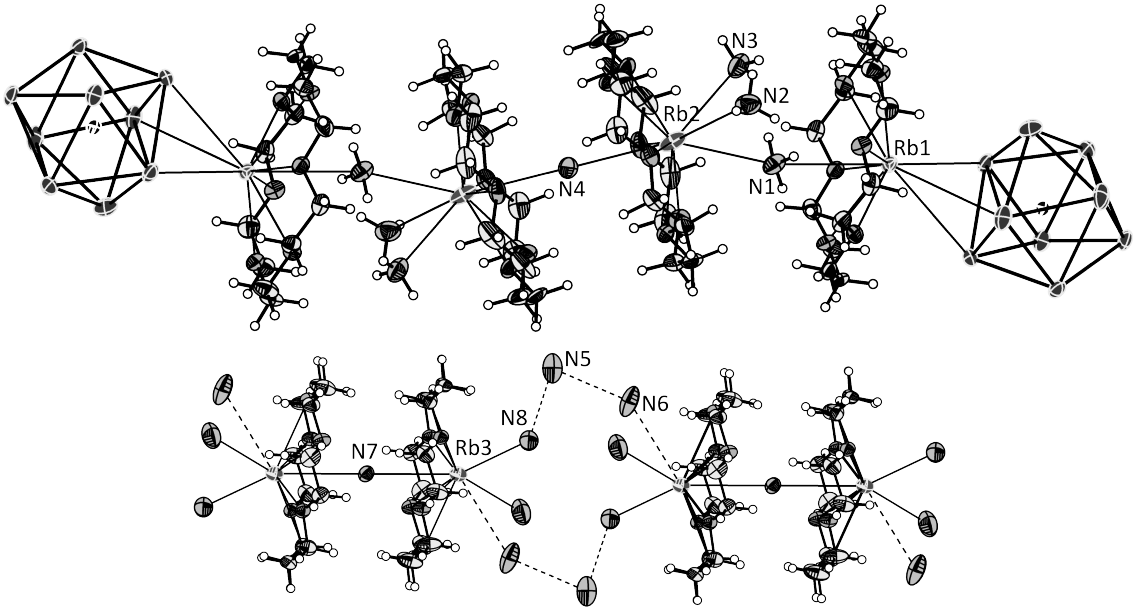


Abbildung 7.9 – [Rb([18]Krone-6)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 8 NH$_3$: Strang aus [Rb([18]Krone-6)]$^+$-NH$_3$-verbrückten [Cu@Sn$_9$]-Clustern (**oben**). Verknüpfung der Kronenether-Dimere über koordinative Rb-N-Bindungen und Wasserstoffbrückenbindungen zu unendlichen Strängen (**unten**).

heiten mit Rb-N-Donorbindungslängen zwischen 2.904(3) Å und 3.520(3) Å. Für die bereits bekannte isostrukturelle Verbindung [K([18]Krone-6)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 8 NH$_3$[91] wurde eine H-Brücken-Verknüpfung der Dimere beobachtet, die aller Wahrscheinlichkeit nach auch hier, wie in Abbildung 7.9 (unten) hypothetisch gekennzeichnet, zu einem linearen Strang mit paralleler Anordnung der Kronenethermoleküle führt. Leider konnten die Donor-H-Atome nicht eindeutig lokalisiert werden.

Blickt man entlang der kristallographischen a-Achse (siehe Abbildung 7.10), lässt sich erkennen, dass die Struktureinheiten der [Cu@Sn$_9$]-Anionen in dieser Richtung wellenförmig angeordnet sind, wodurch Schichten entstehen, deren untere und obere Deckfläche von [Cu@Sn$_9$]-Clustern begrenzt wird. Zwei Schichten werden jeweils von einem unendlichen Strang der dimeren Kronenethereinheiten separiert.

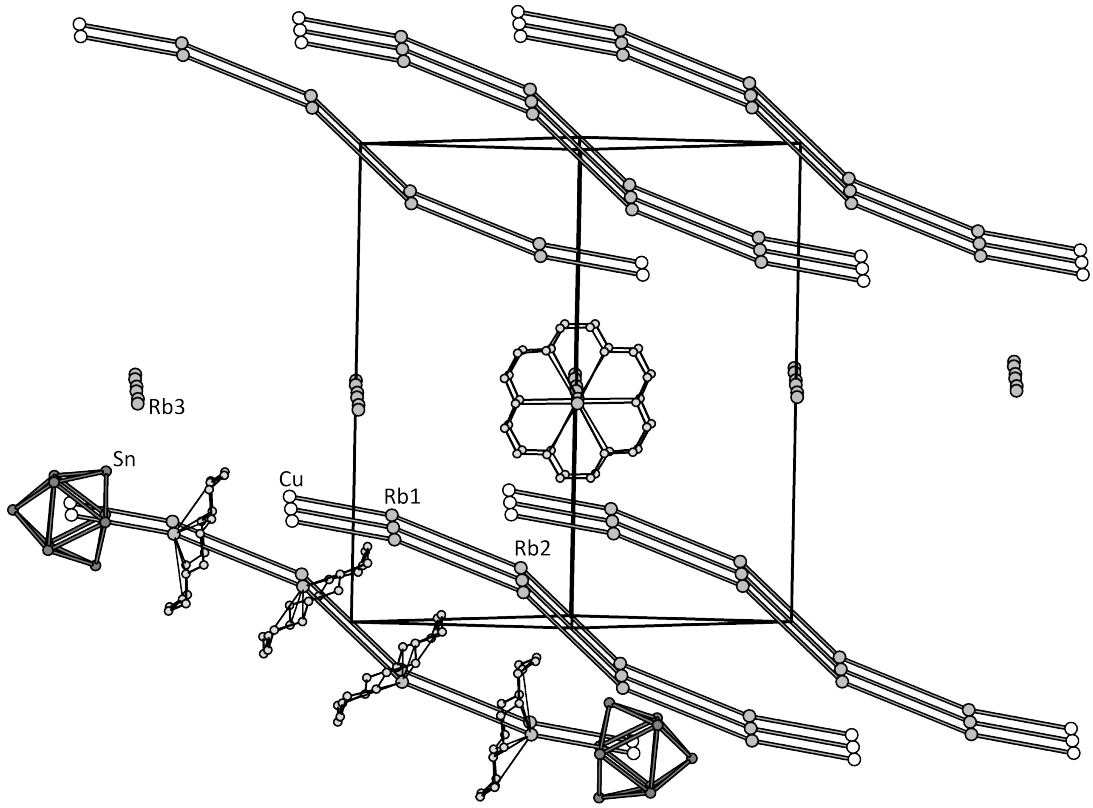


Abbildung 7.10 – Kristallpackung von [Rb([18]Krone-6)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 8 NH$_3$. Die Verbindungslinien zwischen den Rubidium- und Kupferatomen dienen zur leichteren Strukturerfassung, sind aber nicht als Bindungen zu verstehen. Übersichtlichkeitshalber sind nur einige Sn-Cluster und [18]Krone-6-Moleküle gezeigt.

7.5 [Rb([2.2.2]crypt)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 9 NH$_3$

7.5.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Dunkelrote Kristalle der Verbindung [Rb([2.2.2]crypt)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 9 NH$_3$ konnten nach einigen Wochen aus der Umsetzung von Rb_4Sn_4 (50 mg, 0.06 mmol), Mesitylkupfer (11 mg, 0.06 mmol) und [2.2.2]-Cryptand (23 mg, 0.06 mmol) in etwa 5 ml flüssigem Ammoniak bei 233 K erhalten und anschließend gemäß Abschnitt 2.3 isoliert werden. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem SuperNova Diffraktometer der Firma Agilent mit Cu-Strahlungsquelle bei 123 K durchgeführt. Die Datenreduktion erfolgte mit der Gerätesoftware `CrysAlis`$^{\text{Pro}}$. Mithilfe des Programms `ShelXS` konnte die Struktur in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) gelöst und mit `ShelXL` anhand direkter Methoden verfeinert werden. Eine anisotrope Verfeinerung war für alle Nichtwasserstoffatome möglich. Die Richtigkeit der ermittelten Raumgruppe wurde mit dem ADDSYM-Befehl in `Platon` überprüft und eine analytische Absorptionskorrektur unter Zuhilfenahme eines konstruierten Kristallflächenmodells durchgeführt. In Tabelle 7.10 sind die kristallographischen Daten in einer Übersicht zusammengefasst. Die Wasserstoffatome zweier Ammoniakmoleküle (N4, N6) konnten direkt aus der Differenzfourierkarte bestimmt werden, während die der Übrigen nicht lokalisierbar waren. Eine Vorzugsorientierung war durch das Fehlen direkter Metallkontakte nicht vorgegeben. Eine sinnvolle geometrische Konstruktion war aufgrund dessen nicht durchführbar. N8 weist eine Unterbesetzungsfehlordnung auf und verfeinerte in etwa zur Halbbesetzung, so dass im letzten Verfeinerungszyklus dessen Besetzungsfaktor auf 0.5 festgesetzt wurde.

Tabelle 7.10 – Kristallographische Daten zu [Rb([2.2.2]crypt)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 9 NH$_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{54}H_{135}N_{15}O_{18}CuRb_3Sn_9$	δ_{calc} / g cm^{-3}	1.870
Formelmasse / g mol^{-1}	2671.1	Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	Cu, 1.54178
Kristallfarbe, Kristallform	dunkelrot, Plättchen	T / K	123(1)
Kristallsystem	monoklin	μ / mm^{-1}	21.163
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)	gemessene Reflexe	43502
a / Å	17.5110(3)	unabhängige Reflexe	7239
b / Å	27.5654(4)	R_{int}	7.97%
c / Å	19.9396(3)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	4.23%, 9.40%
α / °	90	R_1, wR_2 ($I>2\sigma(I)$)	3.58%, 8.94%
β / °	100.752(2)	GooF	1.052
γ / °	90	Parameter/Restraints	688/0
V / Å^3	9455.8(3)	Restelektronendichte / e Å^{-3}	1.67/−1.25
Z	4	Vollständigkeit / %	99 (0.88 Å)

7.5.2 Strukturbeschreibung

Zur asymmetrischen Einheit der Verbindung zählen je die Hälfte einer [Cu@Sn$_9$]- und [Rb([2.2.2]crypt)]$^+$-Einheit, ein vollständiges [Rb([2.2.2]crypt)]$^+$ und 4.5 Ammoniakmoleküle (siehe Abbildung 7.11). [Rb([2.2.2]crypt)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 9 NH$_3$ als Formeleinheit ergibt sich durch die Verdopplung der asymmetrischen Einheit und ist viermal in der Elementarzelle enthalten.
Während Sn5, Rb2 und Cu1 auf speziellen Lagen ($4e$) liegen, besetzen alle übrigen Atome allgemeine Lagen der genannten Raumgruppe. Aus der Formeleinheit lässt sich die typische

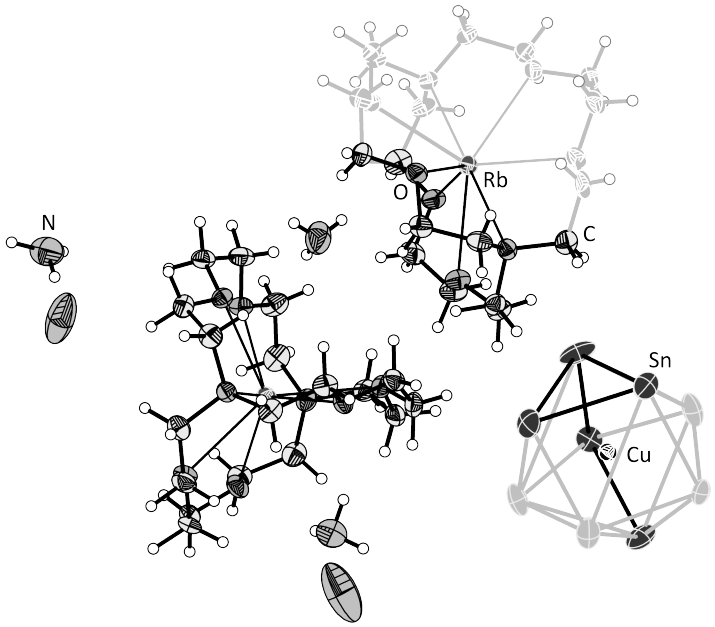


Abbildung 7.11 – Asymmetrische Einheit von [Rb([2.2.2]crypt)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 9 NH$_3$. Durch Symmetrie vervollständigte Molekülteile sind hellgrau gekennzeichnet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

dreifach negative Ladung des [Cu@Sn$_9$]-Clusters ableiten, dessen charakteristische Strukturparamter in Tabelle 7.11 aufgeführt sind. Die Polyederstruktur lässt sich weder dem einfach überkappten quadratischen Antiprisma (C_{4v}) noch dem dreifach überkappten trigonalen Prisma (D_{3h}) eindeutig zuordnen. Ausgehend vom D_{3h}-Strukturmodell betragen die Sn–Sn-Abstände innerhalb der Prisma-Dreiecksflächen durchschnittlich $\varnothing\, e = 3.1102(9)$ Å, die zu den Kappenatomen im Mittel $\varnothing\, c = 3.0429(10)$ Å, sie sind damit um 0.2 Å länger als in ungefüllten Sn_9^{3-}-Clustern.[105,106] Die Interkalation des Cu-Atoms führt zu einer Verlängerung der mittleren Prismahöhe um etwa 12 %. Das $\varnothing\,(h/e)$-Verhältnis mit 1.18 ist damit wesentlich größer als in nackten Sn_9^{3-}-Clustern mit ähnlicher Struktur, wobei eine der drei Prismahöhen um etwa 13 % verkürzt ist, was zu einer signifikanten Verkippung der Prisma-

Dreiecksflächen zueinander führt und gleichzeitig eine stark gekrümmte Viereckfläche mit einem Diederwinkel von 146.5° und einem d_1/d_2-Verhältnis von 0.70 erzeugt. Die Clus-

Tabelle 7.11 – Charakteristische Strukturparameter des [Cu@Sn_9]-Clusters in der Verbindung [Rb([2.2.2]crypt)]$_3$[Cu@Sn_9] · 9 NH_3.

$\varnothing\, h$	3.7318(5)	$\varnothing\,(h/e)$	1.18	h/h_1[1]	1.00	d_1/d_2	0.70	α[2]	146.5°
$\varnothing\, e$	3.1522(6)	$\varnothing\,(c/e)$	0.96		1.15		0.85		163.2°
$\varnothing\, c$	3.0328(6)				1.15		0.85		163.2°
$\bar{d}$(Cu–Sn^K)	2.6979(8)								
$\bar{d}$(Cu–Sn^E)	2.6085(7)								

[1] abs. 3.3886(1) Å
[2] Diederwinkel

terstruktur kann als verzerrtes dreifach überkapptes trigonales Prisma mit annähernder D_{3h}-Symmetrie beschrieben werden.
Die Cu–Sn-Abstände liegen allgemein in einem Bereich von 2.6026(5) Å bis 2.7168(6) Å, wobei die Kappenatome durchschnittlich um maximal 0.09 Å weiter vom zentralen Cu-Atom entfernt sind, als diejenigen auf den Prismaecken.
Aufgrund der sphärischen Molekülstruktur von [2.2.2]-Cryptand-Molekülen werden die Rubidiumionen vollständig abgesättigt und weitere Kontakte zu Elektronendonoren verhindert, so dass weder direkte Rb-Sn- noch Rb-N-Kontakte möglich sind. Demzufolge können $[Cu@Sn_9]^{3-}$ und $[Rb([2.2.2]crypt)]^+$ als isolierte Einheiten betrachtet werden.
In Abbildung 7.12 ist ein Ausschnitt der Kristallpackung gezeigt. Blickt man entlang der kristallographischen a-Achse ergibt sich in der ac-Ebene ein gewellter schichtförmiger Aufbau von [Cu@Sn_9]-Clustern und Kryptat-Komplexen, die innerhalb dieser Schicht in einem Rb2–Cu-Abstand von 9.983 Å alternierend angeordnet sind. Jede dieser Schichten wird in b-Richtung durch eine zweite gewellte Schicht aus Kryptat-Komplexen voneinander separiert. Betrachtet man letztere Schicht als parallele Anordnung zick-zack-förmiger Kryptat-Stränge mit einem Rb1–Rb1-Abstand von 10.111 Å entlang der c-Achse, so sind diese innerhalb der Schicht in c-Richtung abwechselnd gegeneinander verschoben. Der kürzeste Abstand der versetzten Kryptat-Stränge zueinander in der Schicht beträgt 6.834 Å. Es wird die sterisch dichtest mögliche Packung von Kationen und Anionen gebildet, innerhalb welcher vorhandene Freiräume durch Ammoniakmoleküle besetzt werden.

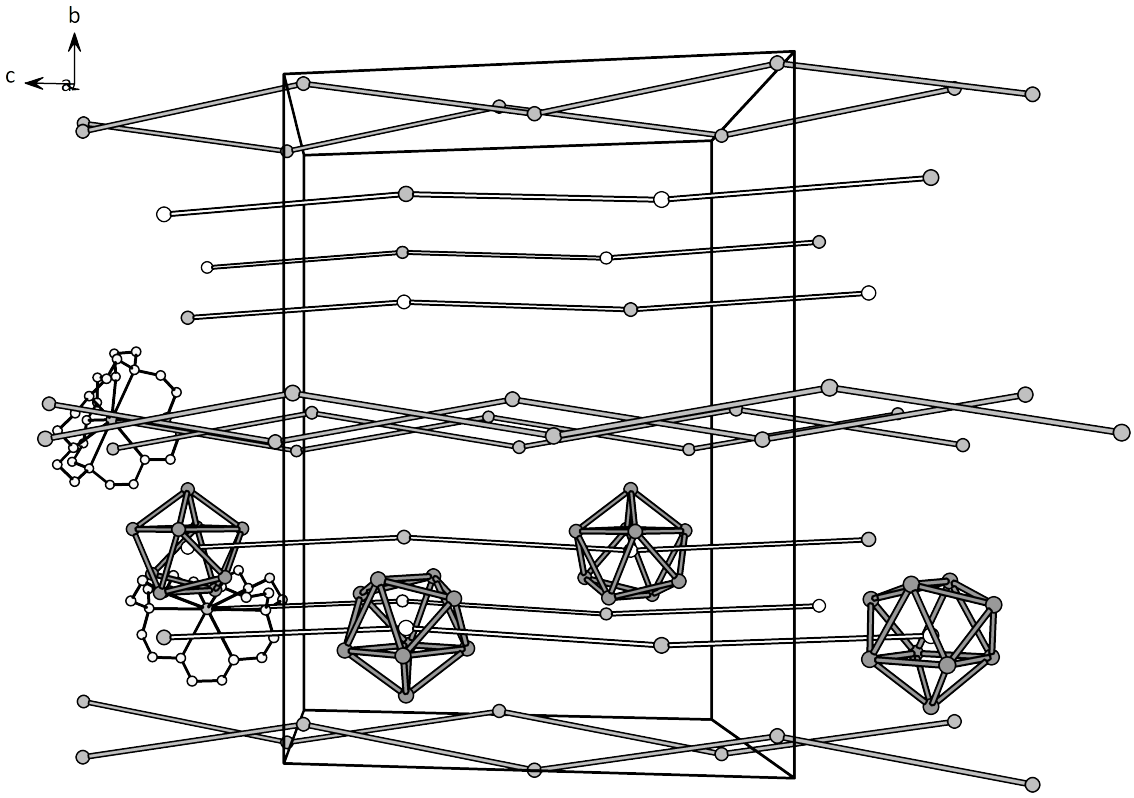


Abbildung 7.12 – Kristallpackung von [Rb([2.2.2]crypt)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 9 NH$_3$. Verbindungslinien zwischen den Rubidium- und Kupferatomen dienen zur leichteren Strukturerfassung, sind aber nicht als Bindungen zu verstehen. Übersichtlichkeitshalber sind nur einige Sn-Cluster und [2.2.2]-Cryptand-Moleküle gezeigt.

7.6 Cs[Cs([18]Krone-6)]$_3$[Ni$_{0.05}$@Sn$_9$] · 3 NH$_3$

7.6.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Dunkelrote Kristalle der Verbindung Cs[Cs([18]Krone-6)]$_3$[Ni$_{0.05}$@Sn$_9$] · 3 NH$_3$ konnten aus der Umsetzung von Cs$_4$Sn$_9$, Ni(COD)$_2$ und [18]Krone-6 im Verhältnis 1 : 1 : 2 in etwa 15 ml flüssigem Ammoniak bei 233 K erhalten und anschließend gemäß Abschnitt 2.3 isoliert werden. Der Kristallisationsansatz stammt noch aus der Arbeit von Markus Hamberger. Die Messung und Charakterisierung der Verbindung wurde allerdings im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem SuperNova Diffraktometer der Firma Agilent mit Mo-Strahlungsquelle bei 123 K durchgeführt. Die Datenreduktion und semi-empirische Absorptionskorrektur (multiscan) erfolgte mit der Gerätesoftware CrysAlis$^{\mathtt{Pro}}$ und lieferte eine monokline Zelle. Mit einem β-Winkel nahe 90° lies sich eine pseudo-meroedrische Verzwilligung vermuten. Mithilfe des Programms `ShelXS` konnte die Struktur in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 12) gelöst und mit `ShelXL` anhand direkter Methoden verfeinert werden. Eine anisotrope Verfeinerung war für alle Nichtwasserstoffatome möglich. In Tabelle 7.12 sind die kristallographischen Daten in einer Übersicht zusammengefasst. Die Wasserstoffatome zweier Ammoniakmoleküle (N1, N2) wurden mit dem AFIX137-Befehl konstruiert, während die des Dritten (N3) aufgrund einer Lagefehlordnung (Splitatome: S.O.F. = 0.64 : 0.36) nicht lokalisierbar waren.

Tabelle 7.12 – Kristallographische Daten zu Cs[Cs([18]Krone-6)]$_3$[Ni$_{0.05}$@Sn$_9$] · 3 NH$_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{36}H_{81}Cs_4N_3Ni_{0.05}O_{18}Sn_9$	δ_{calc} / g cm^{-3}	2.322
Formelmasse / g mol^{-1}	2446.9	Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	Mo, 0.71073
Kristallfarbe, Kristallform	dunkelrot, Stäbchen	T / K	123(1)
Kristallsystem	monoklin	μ / mm^{-1}	5.278
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	gemessene Reflexe	109949
a / Å	14.6710(2)	unabhängige Reflexe	12149
b / Å	25.6494(5)	R_{int}	7.18%
c / Å	18.5815(4)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	6.61%, 7.30%
α / °	90	R_1, wR_2 (I>2σ(I))	3.95%, 6.58%
β / °	90.0309(16)	GooF	1.029
γ / °	90	Parameter/Restraints	738/0
V / Å^3	6992.3(2)	Restelektronendichte / e Å^{-3}	1.33/−0.73
Z	4	Vollständigkeit / %	99 (0.84 Å)

7.6.2 Strukturbeschreibung

Zur asymmetrischen Einheit der Verbindung zählen ein [Ni@Sn$_9$]-Cluster, drei komplexierte und zwei ligandenfreie Cäsiumkationen sowie zwei Ammoniakmoleküle (siehe Abbildung 7.13 a). Die Formeleinheit Cs[Cs([18]Krone-6)]$_3$[Ni$_{0.05}$@Sn$_9$] · 3 NH$_3$ wird durch Symmetrieoperationen generiert und ist viermal in der Elementarzelle enthalten. Der [Ni@Sn$_9$]-Cluster

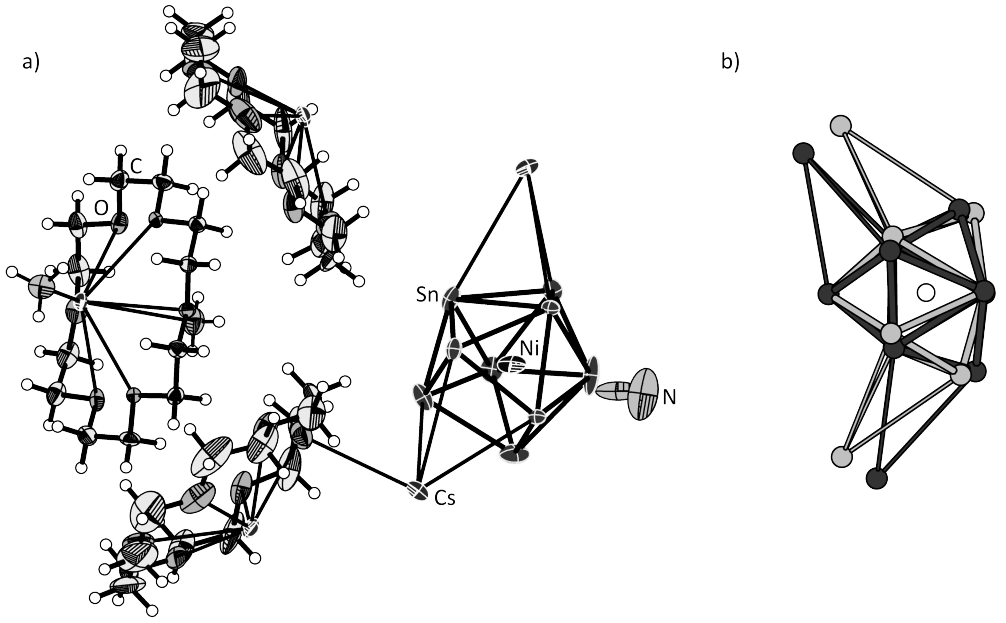


Abbildung 7.13 – a) Asymmetrische Einheit von Cs[Cs([18]Krone-6)]$_3$[Ni$_{0.05}$@Sn$_9$] · 3 NH$_3$; die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. **b)** Für alle fehlgeordneten Atome konnten Splitpositionen mit Besetzungsfaktoren von 0.78 : 0.22 bestimmt werden.

repräsentiert die anionische Einheit der Verbindung, dessen vierfach negative Ladung aus der Formeleinheit abgeleitet werden kann.
Das stark unterbesetzte Ni-Atom (S.O.F. = 0.05) bewirkt vermutlich die systematische Fehlordnung des Sn$_9$-Clusters (Sn3, Sn4, Sn6–Sn9) einschließlich der komplexierten (Cs2, Cs3) und ligandenfreien (Cs4, Cs5; je halbbesetzt) Cäsiumatome (siehe Abbilung 7.13 b). Für alle fehlgeordneten Atome konnten Splitpositionen bestimmt und zu 0.78 : 0.22 verfeinert werden.
Charakteristische Strukturparamter des [Ni@Sn$_9$]-Clusters sind in Tabelle 7.13 aufgeführt. Demanch lässt sich die Polyederstruktur von Part 1 weder dem einfach überkappten quadratischen Antiprisma (C_{4v}) noch dem dreifach überkappten trigonalen Prisma (D_{3h}) eindeutig zuordnen. Ausgehend vom D_{3h}-Strukturmodell betragen die Sn–Sn-Abstände innerhalb der Prisma-Dreiecksflächen durchschnittlich $\varnothing\, e$ = 2.980(5) Å, die zu den Kappenatomen im

Mittel $\varnothing\, c = 2.941(2)$ Å und entsprechen damit nahezu den Bindungsabständen in ungefüllten Sn_9^{3-}-Clustern.[105,106]
Die Interkalation des Ni-Atoms führt zu einer Verlängerung der mittleren Prismahöhe um etwa 7 %. Das $\varnothing\,(h/e)$-Verhältnis mit 1.19 ist damit wesentlich größer als in nackten Sn_9^{3-}-

Tabelle 7.13 – Charakteristische Strukturparameter des [Ni@Sn$_9$]-Clusters in der Verbindung Cs[Cs([18]Krone-6)]$_3$[Ni$_{0.05}$@Sn$_9$] · 3 NH$_3$.

Cluster (Part 1)									
$\varnothing\, h$	3.545(6)	$\varnothing\,(h/e)$	1.19	h/h_1[1]	1.00	d_1/d_2	0.72	α[2]	156.8°
$\varnothing\, e$	2.980(5)	$\varnothing\,(c/e)$	0.99		0.88		0.72		159.9°
$\varnothing\, c$	2.941(2)				0.87		0.87		172.9°
Cluster (Part 2)									
$\varnothing\, h$	3.674(4)	$\varnothing\,(h/e)$	1.24	h/h_1[3]	1.00	d_1/d_2	0.72	α	160.3°
$\varnothing\, e$	2.972(2)	$\varnothing\,(c/e)$	1.00		1.15		0.88		172.8°
$\varnothing\, c$	2.941(2)				1.12		0.79		160.3°

[1] abs. 3.877(8) Å
[2] Diederwinkel
[3] abs. 3.397(2) Å

Clustern mit ähnlicher Struktur, wobei eine der drei Prismahöhen durch die koordinative Bindung zu einem Cs^+ um etwa 13 % aufgeweitet wird, was zu einer signifikanten Verkippung der Prisma-Dreiecksflächen führt und gleichzeitig eine nahezu planare Viereckfläche mit einem Diederwinkel von 172.9° und einem d_1/d_2-Verhältnis von 0.87 erzeugt. Es wird dadurch eine Verzerrung der dreifach überkappten trigonal-prismatischen Struktur in Richtung der einfach überkappten quadratisch-antiprismatischen Anordnung bewirkt.
Die mittleren Sn–Sn-Abstände innerhalb der offenen Viereckfläche betragen 2.958(4) Å, die zum Kappenatom 2.900(4) Å und die innerhalb der überkappten Viereckfläche 3.209(4) Å, welche alle um 0.06 Å von den Abständen in ungefüllten Sn_9^{4-}-Clustern mit C_{4v}-Symmetrie abweichen.[94,107]
Es existieren drei unterschiedliche Sätze von Ni–Sn-Abständen: der Abstand zum überkappenden Sn-Atome ist mit 2.656(17) Å der längste; diejenigen zu den Sn-Atomen der überkappten Viereckfläche im Mittel 2.429(17) Å; und die zu den Sn-Atomen der offenen Viereckfläche liegen mit durchschnittlich 2.617(18) Å genau dazwischen. Der Vergleich mit Centroid–Sn-Abständen eines leeren Sn_9^{4-}-Clusters mit C_{4v}-Symmetrie (2.768 Å zum Kappenatome, 2.435 Å zur überkappten Viereckfläche, 2.613 Å zur offenen Viereckfläche)[108] zeigt, dass das eingelagerte Ni-Atom fast exakt im Zentrum des Clusters angeordnet ist.
Sevov et al. hingegen konnten für ihren $[Ni@Sn_9]^{4-}$-Cluster eine Verschiebung des Ni-Atoms in Richtung der offenen Viereckfläche beobachten.[93]

Die zweite Clusterkomponente (Part 2) scheint mit einem Diagonalenverhältnis von 0.88 und einem Diederwinkel von 172.8° der offenen Viereckfläche ebenso als verzerrtes einfach überkapptes quadratisches Antiprisma vorzuliegen. Insgesamt sättigen fünf Cäsiumatome im Abstand von 3.678(9) Å und 4.650(11) Å die Cluster-Koordinationssphäre ab. Die Cä-

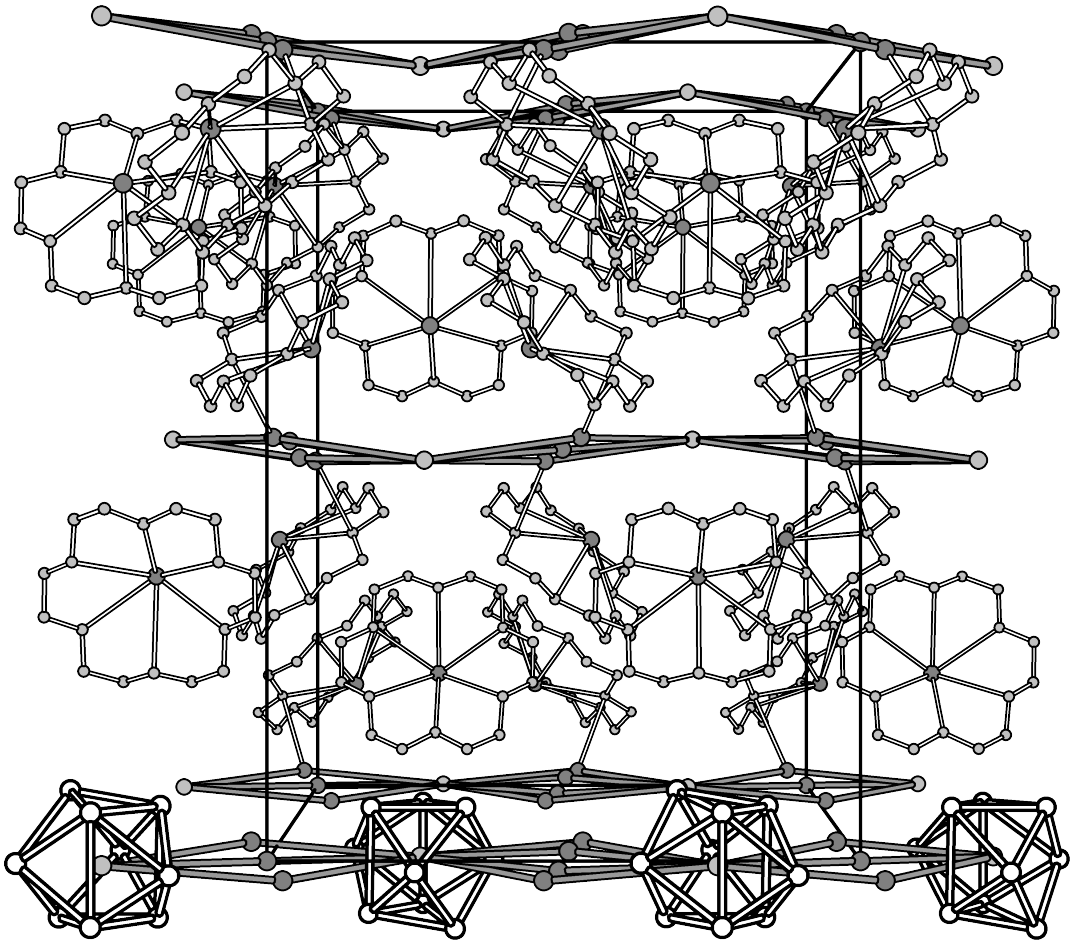


Abbildung 7.14 – Elementarzelle von Cs[Cs([18]Krone-6)]$_3$[Ni$_{0.05}$@Sn$_9$] · 3 NH$_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse. Verbindungslinien zwischen den Cäsium- und Nickelatomen dienen zur leichteren Strukturerfassung, sind aber nicht als Bindungen zu verstehen. Übersichtlichkeitshalber sind nur einige Sn-Cluster gezeigt.

siumionen werden nicht oder nur teilweise durch [18]Krone-6-Moleküle abgesättigt. Jedes Cäsiumion tritt daher mit weiteren Elektronendonoren in Wechselwirkung. Cs1, Cs2 und Cs3 werden jeweils von [18]Krone-6 komplexiert, koordinieren aber durch drei direkte Cs-Sn-Kontakte zudem je eine Dreiecksfläche des [Ni@Sn$_9$]-Clusters, wobei Cs1 zusätzlich noch an zwei Ammoniakmoleküle (N1, N2) im Abstand von 3.605(6) Å und 3.218(6) Å bindet.

Die beiden ligandenfreien Cäsiumatome Cs4 und Cs5 koordinieren gegenüberliegende Dreiecksflächen des Clusters. Beide Atome besetzten ein kristallographisches Inversionszentrum, durch die Bindung zu je einem symmetrieäquivalenten [Ni@Sn$_9$]-Cluster werden unendliche eindimensionale Zick-zack-Stränge erzeugt.
In Abbildung 7.14 ist die Elementarzelle mit Blick in Richtung der kristallographischen *a*-Achse gezeigt. Es werden versetzte Schichten aus Cs-verbrückten Clustersträngen erzeugt, die durch [Cs@18K6]-Schichten voneinander separiert werden.

8 Darstellung und Strukturchemie reiner Polystannid-Ammoniakatverbindungen

Die Zahl reiner Stannid-Ammoniakatverbindungen, die aus direkten Reduktions- oder Solvatationsexperimenten in flüssigem Ammoniak kristallisiert wurden, ist sehr begrenzt und bis heute sind nur $[Li(NH_3)_4]_4Sn_4 \cdot 4\,NH_3$ **(1)**,[49] $[Li(NH_3)_4]_9Li_3[Sn_4]_3 \cdot 11\,NH_3$ **(2)**,[50] $Na[Li(NH_3)_4]_3Sn_4$ **(3)**,[109] $Na_4Sn_4 \cdot 11.5\,NH_3$ **(4)**,[49] $Na_4Sn_4 \cdot 13\,NH_3$ **(5)**,[28,50] $K_4Sn_4 \cdot 8\,NH_3$ **(6)**,[50] $A_4Sn_4 \cdot 2\,NH_3$ (A = Rb, Cs) **(7, 8)**[27] und $[Li(NH_3)_4]_4Sn_9 \cdot NH_3$ **(9)**[30] kristallographisch charakterisiert (siehe Tabelle 8.1). Während die Verbindungen **(1)** bis **(9)** bislang

Tabelle 8.1 – Liste bislang charakterisierter reiner Stannid-Ammoniakatverbindungen und deren synthetischer Zugang.

	Dir. Reduktion	Solvatation
(1) $[Li(NH_3)_4]_4Sn_4 \cdot 4\,NH_3$	x	–
(2) $[Li(NH_3)_4]_9Li_3[Sn_4]_3 \cdot 11\,NH_3$	x	–
(3) $Na[Li(NH_3)_4]_3Sn_4$	x	–
(4) $Na_4Sn_4 \cdot 11.5\,NH_3$	x	–
(5) $Na_4Sn_4 \cdot 13\,NH_3$	x	x
(6) $K_4Sn_4 \cdot 8\,NH_3$	x	–
(7) $Rb_4Sn_4 \cdot 2\,NH_3$	x	–
(8) $Cs_4Sn_4 \cdot 2\,NH_3$	x	–
(9) $[Li(NH_3)_4]_4Sn_9 \cdot NH_3$	x	–

ausschließlich durch die direkte Reduktion der Elemente in flüssigem Ammoniak zugänglich waren, konnte **(5)** kürzlich auch erfolgreich aus Solvatationsexperimenten kristallisiert werden. Obwohl anhand von Rb_4Sn_4 gezeigt werden konnte, dass das hochreduzierte Sn_4^{4-} in additiv-freien Lösungen aufgrund direkter Alkalimetall-NH_3-Kontakte und dem daraus resultierenden erhöhten Oxidationspotential des Ammoniaks umgehend zum Sn_9^{4-} oxidiert wird, kristallisiert **(5)** offensichtlich aufgrund seiner geringen Löslichkeit schnell genug aus, sodass Oxidationsprozesse erst gar nicht ablaufen können. Die A_4Sn_4-Phasen der schwereren Alkalimetalle (K bis Cs) scheinen hingegen ausreichend gut löslich zu sein, so dass die Oxidation vor der Kristallisation stattfindet. Obwohl in direkten Reduktionsexperimenten ebenfalls direkte Alkalimetall-NH_3-Kontakte vorliegen und dadurch schnelle Oxidations-

prozesse zu beobachten sein müssten, sorgt der präparationsbedingte Elektronenüberschuss in Lösung offensichtlich für die kinetische Stabilisierung der höher reduzierten Spezies und damit auch für dessen Kristallisation (siehe Kapitel 4). Verbindung **(9)** ist bislang der einzige Vertreter einer reinen Ammoniakatverbindung der Sn_9^{4-}-Spezies. NMR-spektroskopische Studien haben gezeigt, dass die Sn_9^{4-}-Spezies bei striktem Luft- und Feuchtigkeitsauschluss selbst bei Raumtemperatur über Jahre hinweg in Lösung stabil ist. Der Sn_9^{4-}-Cluster zeichnet sich also demnach durch seine hohe Löslichkeit und Stabilität in flüssigem Ammoniak aus, was dessen Kristallisation signifikant erschwert. Zahlreiche additiv-freie Kristallisationsexperimente mit A_xSn_y-Phasen (A = Rb, Cs) haben gezeigt, dass zwar teilweise kristalline Komponenten vorhanden waren, deren Isolierung und Charakterisierung allerdings aufgrund extremer Thermolabilität bislang nicht möglich war.
Eine schnellere und bessere Kristallistation konnte S. Gärtner hingegen beim Zusatz von tert-Butanolat-Salzen in direkten Reduktions- und Solvatationsexperimenten der Gruppe 14 und 15 in flüssigem Ammoniak beobachten, was im Grunde einem Aussalz- oder Ioneneffekt gleich kommt. Sie konnte zeigen, dass durch „weiche“ tert-Butanolat-Anionen vor allem kleine „harte“ Zintl-Anionen aus der Lösung verdrängt werden, deren Solvatverbindungen sich durch wenige oder gar keine direkten Kation-Anion-Kontakte auszeichneten. Ähnliche Beobachtungen konnten beim Zusatz von Alkalihalogeniden in reinen Stannid-Lösungen gemacht werden. In Tabelle 8.2 sind die Umsetzungen binärer Stannide mit

Tabelle 8.2 – Kristallographisch charakterisierte Verbindungen aus Umsetzungen binärer Stannide mit Alkalihalogenid-Salzen in flüssigem Ammoniak.

	Additiv	**isolierte Verbindung(en)**
Rb_4Sn_4	+ LiCl	–
Rb_4Sn_4	+ NaCl	**$NaRb_3Sn_4 \cdot 5\,NH_3$** $NaCl \cdot 5.5\,NH_3$
Rb_4Sn_4	+ NaBr	$NaRb_3Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ $NaBr \cdot 5.5\,NH_3$ (siehe Abschnitt 10.1)
Rb_4Sn_4	+ KBr	**$K_{1.7}Rb_{2.3}Sn_4 \cdot 5\,NH_3$**
Rb_4Sn_9	+ NaBr	$NaBr \cdot 5.5\,NH_3$
$Rb_{12}Sn_{17}$	+ NaBr	**$NaRb_3Sn_9 \cdot 14\,NH_3$**

dem Zusatz bestimmter Alkalihalogenide in flüssigem Ammoniak und die dadurch erhaltenen und kristallographisch charakterisierten Verbindungen aufgeführt. $NaRb_3Sn_4 \cdot 5\,NH_3$, $K_{1.7}Rb_{2.3}Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ und $NaRb_3Sn_9 \cdot 14\,NH_3$ sind weitere Beispiele für reine Stannid-Ammoniakatverbindungen, die aus Solvatationsexperimenten erhalten werden konnten. Der Zusatz von NaX- und KX-Salzen (X = Cl, Br) führt offensichtlich zu gemischt-kationischen Verbindungen, deren Löslichkeit durch den Kationenaustausch so herabgesetzt wird, dass im

Fall des hochreduzierten Sn_4^{4-} analog zu $Na_4Sn_4 \cdot 13\,NH_3$ die Kristallisation vor der Oxidation stattfinden kann. Angesichts des verwendeten Alkalimetallsalz-Überschusses scheinen auch hier Aussalzeffekte eine entscheidende Rolle zu spielen. Die Kristalle der Ammoniakatverbindungen der Natrium-Salze, $NaX \cdot 5.5\,NH_3$ (X = Cl, Br), konnten als Nebenprodukte aus Lösung isoliert und charakterisiert werden (Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung siehe Abschnitt 10.1).

8.1 $NaRb_3Sn_4 \cdot 5\,NH_3$

8.1.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Schwarze, quaderförmige Kristalle der Verbindung $NaRb_3Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ konnten innerhalb weniger Stunden aus der Umsetzung von Rb_4Sn_4 (75 mg, 0.092 mmol) und NaCl (54 mg, 0.92 mmol) bzw. NaBr (90 mg, 0.87 mmol) in etwa 5 ml flüssigem Ammoniak bei 195 K erhalten und anschließend gemäß Abschnitt 2.3 isoliert werden. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem SuperNova Diffraktometer der Firma Agilent mit Mo-Strahlungsquelle bei 123 K durchgeführt. Die Datenreduktion erfolgte mit der Gerätesoftware `CrysAlis`$^{\mathtt{Pro}}$. Mithilfe des Programms `ShelXS` konnte die Struktur in der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) gelöst und mit `ShelXL` anhand direkter Methoden verfeinert werden. Eine anisotrope Verfeinerung war für alle Nichtwasserstoffatome möglich. Die Richtigkeit der ermittelten Raumgruppe wurde mit dem ADDSYM-Befehl in `Platon` überprüft und die analytische Absorptionskorrektur unter Zuhilfenahme eines konstruierten Kristallflächenmodells durchgeführt. In Tabelle 8.3 sind die kristallographischen Daten in einer Übersicht zusammengefasst. Bei der Strukturverfeinerung konnten die Wasserstoffatome zweier Ammoniakmoleküle (N2, N3) direkt aus der Differenzfourierkarte bestimmt werden, während die des dritten Ammoniakmoleküls (N1) mit dem AFIX137-Befehl konstruiert wurden.

Tabelle 8.3 – Kristallographische Daten zu $NaRb_3Sn_4 \cdot 5\,NH_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$H_{15}N_5NaRb_3Sn_4$	δ_{calc} / g cm^{-3}	2.964
Formelmasse / g mol^{-1}	839.4	Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	Mo, 0.71073
Kristallfarbe, Kristallform	schwarz, Quader	T / K	123(1)
Kristallsystem	orthorhombisch	μ / mm^{-1}	12.967
Raumgruppe	*Pnma* (Nr. 62)	gemessene Reflexe	44150
a / Å	11.3708(2)	unabhängige Reflexe	2434
b / Å	12.0619(2)	R_{int}	3.98%
c / Å	13.7118(3)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	1.62%, 3.20%
α / °	90	R_1, wR_2 ($I>2\sigma(I)$)	1.51%, 3.18%
β / °	90	GooF	1.180
γ / °	90	Parameter/Restraints	95/0
V / Å^3	1880.62(3)	Restelektronendichte / e Å^{-3}	0.74/−0.60
Z	4	Vollständigkeit / %	99 (0.75 Å)

8.1.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit ist aus einem Natriumatom, zwei Rubidiumatomen, drei Zinnatomen und drei Ammoniakmolekülen aufgebaut (siehe Abbildung 8.1). Durch entsprechende Symmetrieoperationen wird die Formeleinheit $NaRb_3Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ generiert. Während Sn1, Sn3, Rb2 und Na1 auf speziellen Lagen ($4c$) liegen, befinden sich die übrigen Atome auf allgemeinen Lagen ($8d$) der genannten Raumgruppe. Das Stickstoffatom N1 (allgemeine Lage) weist eine leichte Orientierungsfehlordnung auf, die durch eine Spiegelebene erzeugt wird und aufgrund dessen das Einführen eines Besetzungsfaktors von 0.5 erforderte.
Die anionische Einheit der Verbindung wird durch einen Sn_4^{4-}-Cluster repräsentiert, dessen Koordinationssphäre durch mehrere Kationen-Sn-Kontakte abgesättigt wird. Natrium- und

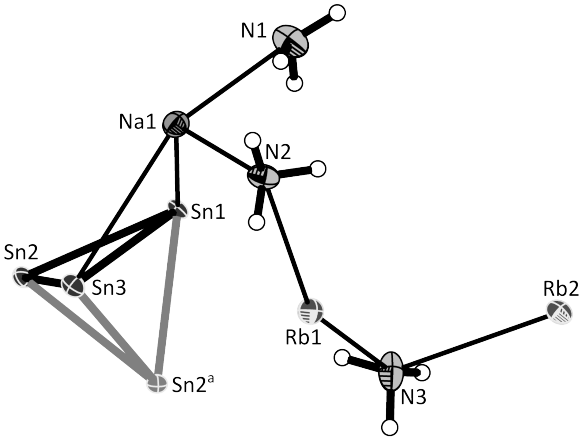


Abbildung 8.1 – Asymmetrische Einheit von $NaRb_3Sn_4 \cdot 5\,NH_3$. Durch Symmetrie vervollständigte Molekülteile sind hellgrau gekennzeichnet. Symmetriecodes: a = x, 0.5–y, z. Die Sn–Sn-Bindungsabstände im Sn_4^{4-} betragen für Sn1–Sn2 = 2.9185(2) Å, Sn1–Sn3 = 2.9419(3) Å, Sn2–Sn3 = 2.9219(2) Å, Sn1–Sn2^a = 2.9185(2) Å, Sn2–Sn2^a = 2.9552(3) Å und Sn3–Sn2^a = 2.9219(2) Å. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Rubidiumionen ordnen sich über den Ecken, Kanten und Flächen des Sn-Clusters in Abständen von d(Na–Sn) = 3.4497(14) Å – 3.3724(14) Å und d(Rb–Sn) = 3.6958(3) Å – 4.0542(4) Å an. Die kationische Umgebung des Sn_4-Clusters ähnelt zwar derjenigen der binären Edukphase Rb_4Sn_4, durch die Einlagerung von Ammoniakmolekülen, und den damit einhergehenden Bindungsbrüchen, wurde die Zahl der direkten Kation-Anion-Kontakte allerdings von 16 auf 9 reduziert (siehe Abbildung 8.2).
Die Sn-Cluster weisen mit einem mittleren Sn–Sn–Sn-Winkel von 59.7° eine nahezu perfekte tetraedrische Struktur auf. Der mittlere Sn–Sn-Bindungsabstand im Sn_4^{4-} beträgt $\bar{d}$(Sn–Sn) = 2.9297(2) Å und liegt damit exakt im Bereich des reinen Rubidium-Ammoniakats $Rb_4Sn_4 \cdot 2\,NH_3$ mit $\bar{d}$(Sn–Sn) = 2.925 Å[27]. Die einzelnen Sn–Sn-Bindungsabstände können

Abbildung 8.1 entnommen werden. Die vierfach negative Ladung des Sn_4-Clusters wird durch ein Na^+- und drei Rb^+-Kationen kompensiert. Angesichts der verwendeten Edukt-

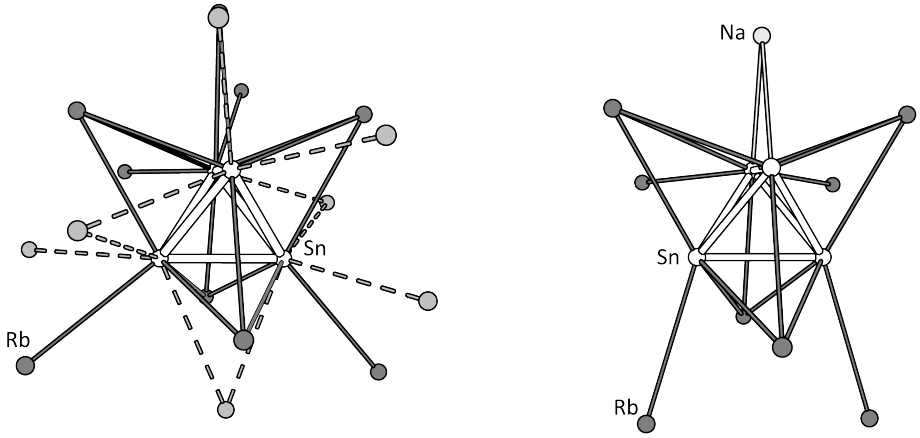


Abbildung 8.2 – Kationenkoordinationssphäre des Sn_4-Clusters in der Festkörperphase Rb_4Sn_4 **(links)** und in der Ammoniakatverbindung $NaRb_3Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ **(rechts)**. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 25 % bzw. 50 %. Gebrochene Rb–Sn-Bindungen sind gestrichelt dargestellt. Die durch Na^+ ersetzte Rb^+-Position ist eigens gekennzeichnet.

phase Rb_4Sn_4 findet in der ersten Koordinationssphäre des Clusters ein Kationenaustausch statt. In Abbildung 8.2 sind diejenigen Rb-Sn-Kontakte der Eduktverbindung Rb_4Sn_4 gestrichelt gekennzeichnet, die in der Solvatstruktur $NaRb_3Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ nicht mehr beobachtbar sind. Während die vier η^3-koordinierenden Rubidiumatome erhalten bleiben, wird ein

Tabelle 8.4 – Bindungsabstände (Å) der Kation-Sn- bzw. Kation-NH_3-Kontakte in der Verbindung $NaRb_3Sn_4 \cdot 5\,NH_3$. Die Atomzuordnung kann Abbildung 8.3 entnommen werden.

Rb1–Sn1	3.8610(3)	Rb2–Sn1[a]	4.0065(4)	Na1–Sn1	3.4497(14)
Rb1–Sn2[a]	3.8755(3)	Rb2–Sn2[a,c]	3.6958(3)	Na1–Sn3	3.3724(14)
Rb1–Sn2[b]	3.9762(3)	Rb2–Sn2[d,e]	3.7945(3)	Na1–N1/N1[a]	2.572(5)
Rb1–Sn3/Sn3[b]	3.7159(3)	Rb2–Sn3[c]	4.0542(4)	Na1–N2/N2[a]	2.458(2)
Rb1–N2	3.063(3)	Rb2–N3/N3[a]	3.055(3)		
Rb1–N3	3.268(2)				
N3–H3C$\cdots$N1[g]	d(H$\cdots$A) = 2.51(4) Å		d(D$\cdots$A) = 3.402(5) Å		$\angle$(DHA) = 158°

η^2-koordinierendes Rubidium durch Natrium ersetzt und 7 weitere Rb-Sn-Kontakte vollständig gebrochen. Die Koordinationssphären der Kationen werden durch zahlreiche Sn- und NH_3-Kontakte abgesättigt. Die Abstände der Na-Sn-Kontakte ($\bar{d}$ = 3.41105(14) Å) sind gegenüber denen der Rb-Sn-Kontakte ($\bar{d}$ = 3.8289(3) Å), bedingt durch den signifikant kleineren Ionenradius und die damit einhergehende stärkere ionische Wechselwir-

kung (siehe Tabelle 8.4), deutlich verkürzt. Die Atomkoordinaten von Sn2 liegen unmittelbar neben einer Gleitspiegelebene, was durch entsprechende Symmetrieoperationen zu zwei leicht unterschiedlichen Rb1–Sn2^{a,b}- und Rb2–Sn2$^{b,c/d,e}$-Abständen führen. Diese sind in Abbildung 8.3 gestrichelt gekennzeichnet. Die Umgebung von Na1 wird durch direkte NH_3-Kontakte dominiert, während Rb1 und Rb2 deutlich mehr Sn- als NH_3-Kontakte ausbilden. Die Abstände der Na^+-NH_3-Kontakte ($\bar{d}$ = 2.523(6) Å) liegen im Bereich derer

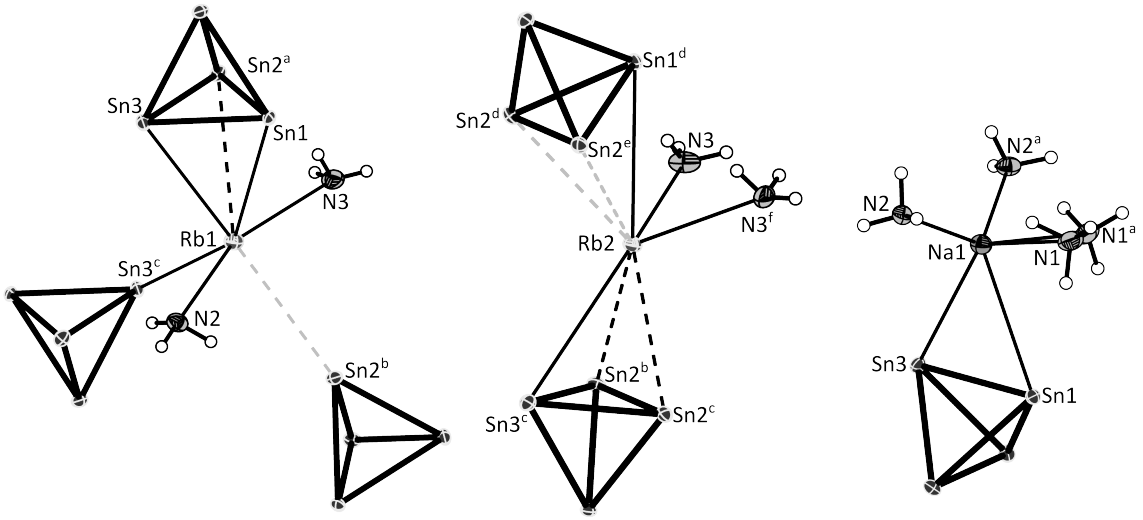


Abbildung 8.3 – $NaRb_3Sn_4 \cdot 5\,NH_3$: Direkte Umgebung der Kationen Rb1 **(links)**, Rb2 **(mittig)** und Na1 **(rechts)**. Gekennzeichnete symmetrieäquivalente Atome werden durch folgende Symmetriecodes generiert: a = x, 0.5−y, z; b = 0.5−x, 0.5+y, 0.5+z; c = 1−x, 0.5+y, 1−z; d = −x, 0.5+y, 1−z; e = −x, 1−y, 1−z; f = x, 1.5−y, z. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

in entsprechenden Natrium-Amminkomplexen, sind aber im Vergleich zu den Rb^+-NH_3-Abständen ($\bar{d}$ = 3.168(5) Å) aufgrund der stärkeren Ion-Dipol-Wechselwirkung gemäß des HSAB-Prinzips ebenfalls signifikant verkürzt. In Abbildung 8.4 ist die dreidimensionale Netzwerkstruktur der Verbindung entlang der kristallographischen *c*-Achse dargestellt. Es ergeben sich zueinander versetzte Na^+-NH_3-Stränge entlang *a*, die über NH_3-Moleküle mit den Rb^+-NH_3-Strängen über Ion-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen miteinander gekoppelt sind. Alle dargestellten H-Brücken sind Symmetrieäquivalente der N3–H3C$\cdots$N1^g-Bindung (g = 0.5–x, 1–y, –0.5+z) mit einem d(H$\cdots$A)-Abstand von 2.51(4) Å und einem ∠(DHA)-Winkel von 158°. Die Sn_4^{4-}-Cluster ordnen sich zu beiden Seiten entlang der Na^+-NH_3-Stränge an und liegen entlang der *a*-Achse auf Deckung. Dadurch werden Schichten entlang *c* erzeugt, die neben Ion-Dipol-Wechselwirkungen und H-Brücken auch durch ausgeprägte ionische Wechselwirkungen miteinander verknüpft sind, was letztendlich zu einem ausgedehnten dreidimensionalen Netzwerk führt.

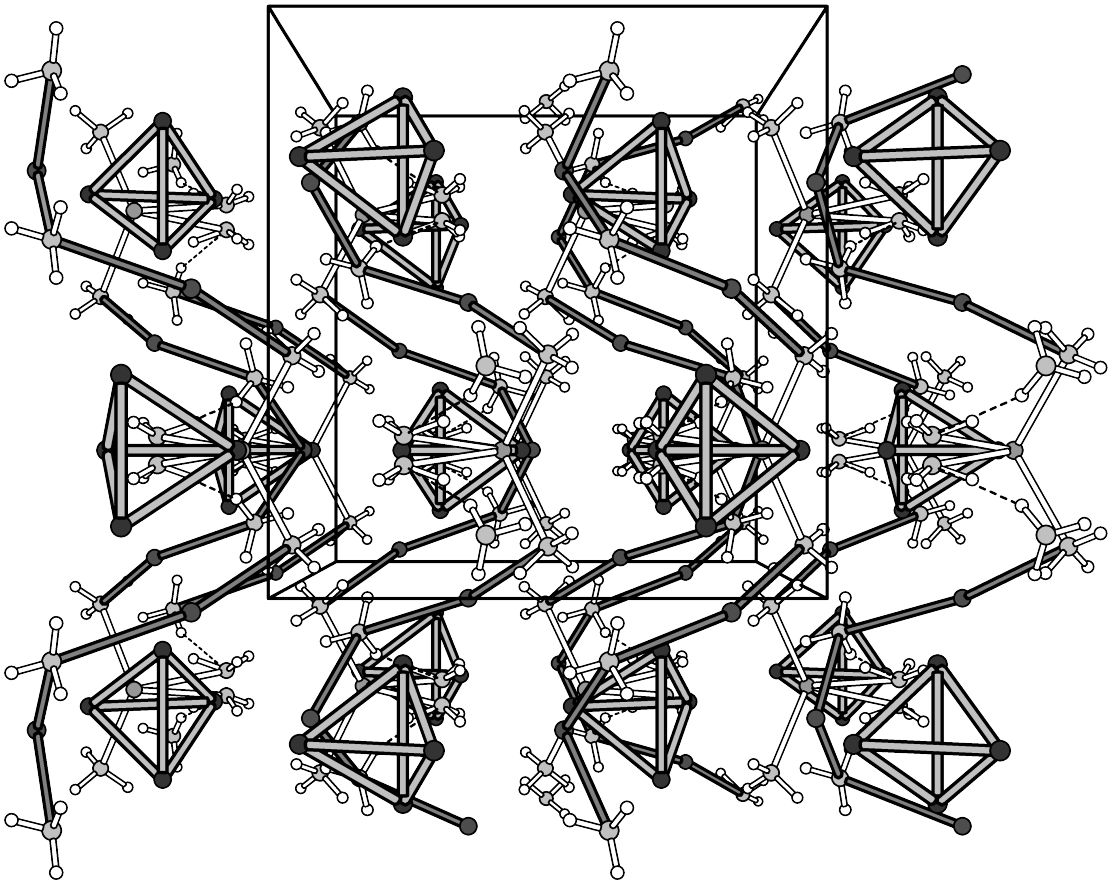


Abbildung 8.4 – $NaRb_3Sn_4 \cdot 5\,NH_3$: Sicht entlang der kristallographischen *c*-Achse. Na^+-NH_3-Stränge (weiß) und Rb^+-NH_3-Stränge (dunkelgrau) sind über Ion-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt) miteinander verknüpft. Na- bzw. Rb-Sn-Kontakte werden übersichtlichkeitshalber nicht dargestellt.

8.2 $K_{1.7}Rb_{2.3}Sn_4 \cdot 5\,NH_3$

8.2.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Schwarze, quaderförmige Kristalle der Verbindung $K_{1.7}Rb_{2.3}Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ konnten innerhalb weniger Stunden aus der Umsetzung von Rb_4Sn_4 (75 mg, 0.092 mmol) und KBr (110 mg, 0.92 mmol) in etwa 5 ml flüssigem Ammoniak bei 195 K erhalten und anschließend gemäß Abschnitt 2.3 isoliert werden. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem SuperNova Diffraktometer der Firma Agilent mit Mo-Strahlungsquelle bei 123 K durchgeführt. Die Datenreduktion und semi-empirische Absorptionskorrektur (multiscan) erfolgte mit der Gerätesoftware `CrysAlis`$^{\mathtt{Pro}}$. Mithilfe des Programms `ShelXS` konnte die Struktur in der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) gelöst und mit `ShelXL` verfeinert werden. Eine anisotrope Verfeinerung war für alle Nichtwasserstoffatome möglich. Die Richtigkeit der ermittelten Raumgruppe wurde mit dem ADDSYM-Befehl in `Platon` überprüft. In Tabelle 8.5 sind die kristallographischen Daten in einer Übersicht zusammengefasst. Bei der Strukturverfeinerung konnten die Wasserstoffatome zweier Ammoniakmoleküle (N2, N3) direkt aus der Differenzfourierkarte bestimmt werden, wobei der N3–H3C-Abstand mit dem DFIX-Befehl auf 0.92 Å restringiert wurde. Die H-Atome des dritten Ammoniakmoleküls (N1) konnten nicht lokalisiert werden und wurden daher geometrisch sinnvoll konstruiert.

Tabelle 8.5 – Kristallographische Daten zu $K_{1.7}Rb_{2.3}Sn_4 \cdot 5\,NH_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$H_{15}N_5K_{1.7}Rb_{2.3}Sn_4$	δ_{calc} / g cm^{-3}	2.876
Formelmasse / g mol^{-1}	821.59	Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	Mo, 0.71073
Kristallfarbe, Kristallform	schwarz, Quader	T / K	123(1)
Kristallsystem	orthorhombisch	μ / mm^{-1}	11.347
Raumgruppe	*Pnma* (Nr. 62)	gemessene Reflexe	100343
a / Å	11.27040(10)	unabhängige Reflexe	2553
b / Å	12.58810(10)	R_{int}	3.04%
c / Å	13.37530(10)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	1.61%, 3.84%
α / °	90	R_1, wR_2 (I>2σ(I))	1.54%, 3.82%
β / °	90	GooF	1.173
γ / °	90	Parameter/Restraints	94/1
V / Å^3	1897.59(3)	Restelektronendichte / e Å^{-3}	0.58/−1.02
Z	4	Vollständigkeit / %	99 (0.74 Å)

8.2.2 Strukturbeschreibung

Es hat sich herausgestellt, dass $K_{1.7}Rb_{2.3}Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ isostrukturell zur vorhergehenden Verbindung $NaRb_3Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ kristallisiert. Die asymmetrische Einheit enthält analog dazu ein Kaliumatom, ein Rubidiumatom, ein mischbesetztes Kalium/Rubidium-Atom, drei Zinnatome und drei Ammoniakmoleküle (siehe Abbildung 8.5).
Die Formeleinheit $K_{1.7}Rb_{2.3}Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ wird durch entsprechende Symmetrieoperationen generiert. Während Sn1, Sn3, K2 und K1/Rb1 spezielle Lagen ($4c$) besetzen, nehmen die übrigen Atome allgemeine Lagen ($8d$) der genannten Raumgruppe ein. Auch hier weist das Stickstoffatom N1 eine leichte Orientierungsfehlordnung auf, die durch eine Spiegelebene hervorgerufen wird und aufgrund dessen das Einführen eines Besetzungsfaktors von 0.5 erforderte. Der Sn_4^{4-}-Cluster stellt die anionische Einheit der Verbindung dar, dessen Koor-

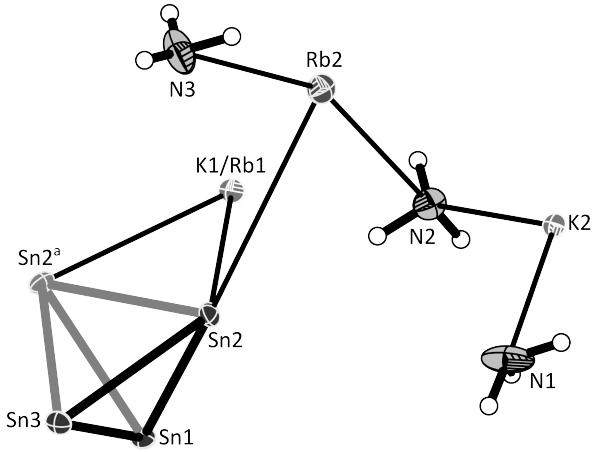


Abbildung 8.5 – Asymmetrische Einheit von $K_{1.7}Rb_{2.3}Sn_4 \cdot 5\,NH_3$. Durch Symmetrie vervollständigte Molekülteile sind hellgrau gekennzeichnet. Symmetriecode: a = x, 1.5–y, z. Die Sn–Sn-Bindungsabstände im Sn_4^{4-} betragen für Sn1–Sn2 = 2.9178(3) Å, Sn1–Sn3 = 2.9381(3) Å, Sn2–Sn3 = 2.9219(3) Å, Sn1–Sn2^a = 2.9178(3) Å, Sn2–Sn2^a = 2.9353(3) Å und Sn3–Sn2^a = 2.9212(3) Å. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

dinationssphäre durch zahlreiche Kationenkontakte abgesättigt wird. Auch hier ordnen sich Kalium- und Rubidiumionen über den Ecken, Kanten und Flächen des Sn-Clusters in Abständen von d(K–Sn) = 3.7189(8) Å – 3.9137(8) Å, d(K/Rb–Sn) = 3.6871(6) Å – 3.8968(6) Å und d(Rb–Sn) = 3.8037(3) Å – 3.9604(3) Å an. In Abbildung 8.6 sind diejenigen Kationen-Sn-Kontakte gestrichelt gekennzeichnet, die durch die Einlagerung von Ammoniakmolekülen vollständig gebrochen wurden. Die Zahl der direkten Kation-Anion-Kontakte wurde damit von 16 auf 10 reduziert.
Mit einem mittleren Sn–Sn–Sn-Winkel von 60.03° weist der Sn_4-Cluster eine exakt tetraedrische Struktur auf. Der mittlere Sn–Sn-Bindungsabstand im Sn_4^{4-} beträgt $\bar{d}$(Sn–

Sn) = 2.92535(3) Å und liegt damit genau im Bereich des reinen Rubidium-Ammoniakats $Rb_4Sn_4 \cdot 2\,NH_3$ mit $\bar{d}$(Sn–Sn) = 2.925 Å[27] und Kalium-Ammoniakats $K_4Sn_4 \cdot 8\,NH_3$ mit $\bar{d}$(Sn–Sn) = 2.943 Å[50]. Die einzelnen Sn–Sn-Abstände können Abbildung 8.5 entnommen werden. Die vierfach negative Ladung des Sn_4-Clusters wird durch ein Kalium, zwei Rubidiumatome und ein mischbesetztes Kalium/Rubidium kompensiert. Die Mischbesetzung

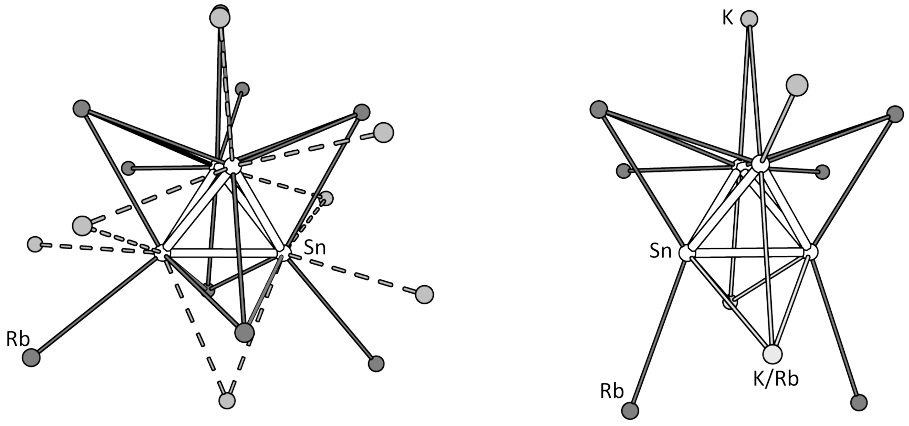


Abbildung 8.6 – Kationenkoordinationssphäre des Sn_4-Clusters in der Festkörperphase Rb_4Sn_4 **(links)** und in der Ammoniakatverbindung $K_{1.7}Rb_{2.3}Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ **(rechts)**. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 25 % bzw. 50 %. Gebrochene Rb–Sn-Bindungen sind gestrichelt dargestellt. Die durch K^+ ersetzten Rb^+-Positionen bzw. K/Rb-Mischpositionen sind eigens gekennzeichnet.

konnte unter Verwendung des EXYZ-Constraint (= equal XYZ coordinates) mit `ShelXL` aufgelöst und zu K : Rb = 73 : 26 bestimmt werden, was allerdings zusätzlich das Einführen eines EADP-Constraints erforderte.

Angesichts der verwendeten Eduktphase zeigt sich, wie auch bereits in der isostrukturellen Verbindung $NaRb_3Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ beobachtet werden konnte, dass in der ersten Koordinationssphäre des Clusters ein Kationenaustausch stattgefunden hat. Während die vier

Tabelle 8.6 – Bindungsabstände (Å) der Kation-Sn- bzw. Kation-NH_3-Kontakte in der Verbindung $K_{1.7}Rb_{2.3}Sn_4 \cdot 5\,NH_3$. Die Atomzuordnung kann Abbildung 8.7 entnommen werden.

Rb2–Sn1[c]	3.9398(3)	K1/Rb1–Sn2[d,e]	3.6871(6)	K2–Sn1	3.7790(8)
Rb2–Sn2[c]	3.8835(3)	K1/Rb1–Sn2/Sn2[d]	3.7722(6)	K2–Sn1[g]	3.9137(8)
Rb2–Sn2	3.9604(3)	K1/Rb1–Sn3[d]	3.8968(6)	K2–Sn3	3.7189(8)
Rb2–Sn3[c,d]	3.8037(3)	K1/Rb1–N3[d,e]	2.951(3)	K2–N1[c,f]	2.882(5)
Rb2–N2	3.141(3)			K2–N2[c,f]	2.814(3)
Rb2–N3	3.105(3)				
N3–H3C···N1[h]	d(H···A) = 2.27(3) Å		d(D···A) = 3.126(7) Å		∠(DHA) = 160°

η^3-koordinierenden Kationenpositionen erhalten bleiben, wobei zwei von Kalium und Rubidium mischbesetzt werden, wird ein η^2-koordinierendes Rubidium vollständig durch Kalium ersetzt und 6 weitere Rb-Sn-Kontakte komplett gebrochen. Die Abstände der K-Sn- bzw. K/Rb-Kontakte ($\bar{d}$(K–Sn) = 3.8039(8) Å; $\bar{d}$(K/Rb–Sn) = 3.7854(8) Å) sind gegenüber denen der Rb-Sn-Kontakte ($\bar{d}$(Rb–Sn) = 3.8969(3) Å), bedingt durch den kleineren effektiven Ionenradius und die damit einhergehende stärkere ionische Wechselwirkung (siehe Tabelle 8.6), deutlich verkürzt. Eine Gleitspiegelebene in unmittelbarer Nähe der Sn2-Atomposition führt durch entsprechende Symmetrieoperationen zu zwei leicht unterschiedlichen Rb1–Sn2/Sn2^{a} und K1/Rb1–Sn2/Sn2^{d}-Abständen, die in Abbildung 8.7 gestrichelt gekennzeichnet sind. Neben direkten Anion-Kontakten werden die Koordinationssphären der Kationen zusätzlich durch NH_3-Kontakte abgesättigt. Die Umgebung von K1 wird durch direkte NH_3-Kontakte dominiert, während K1/Rb1 und Rb2 deutlich mehr Sn- als NH_3-Kontakte aufweisen. Die Abstände der K^+-NH_3-Kontakte liegen im typischen Bereich, sind aber im

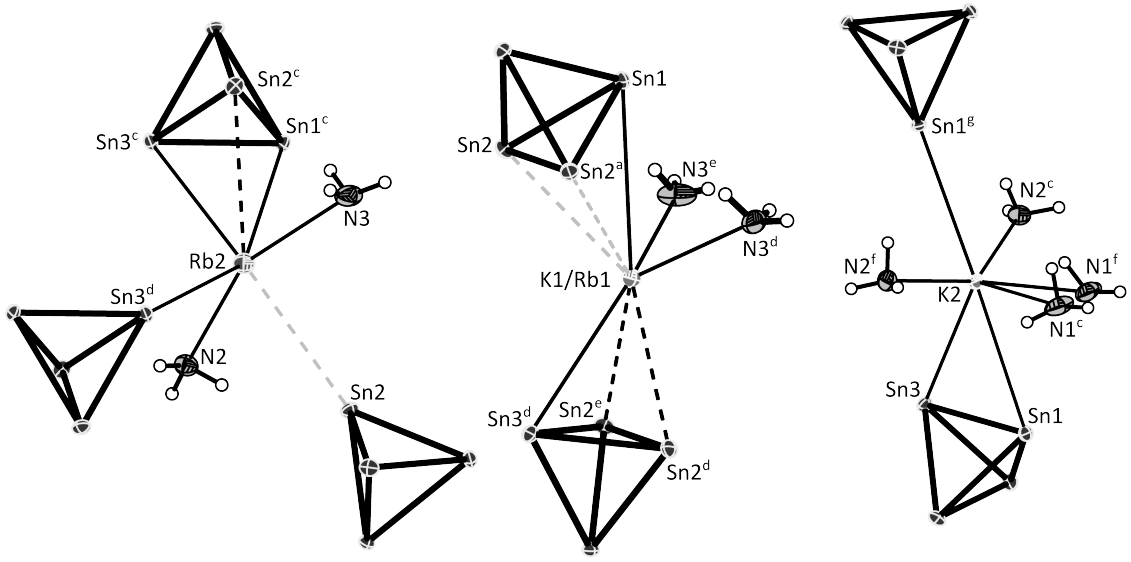


Abbildung 8.7 – $K_{1.7}Rb_{2.3}Sn_4 \cdot 5\,NH_3$: Koordinationssphären der Kationen Rb2 **(links)**, der Mischposition K1/Rb1 **(mittig)** und K2 **(rechts)** werden durch Sn- und NH_3-Kontakte abgesättigt. Gekennzeichnete symmetrieäquivalente Atome werden durch folgende Symmetriecodes generiert: a = x, 1.5−y, z; b = x, 0.5−y, z; c = 1.5−x, 1−y, −0.5+z; d = −0.5+x, 1.5−y, 0.5−z; e = −0.5+x, y, 0.5−z; f = 1.5−x, 0.5+y, 0.5+z; g = 0.5+x, 1.5−y, 1.5−z. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Vergleich zu den $(K/Rb)^+$-NH_3-Abständen und Rb^+-NH_3-Abständen aufgrund der stärkeren Ion-Dipol-Wechselwirkung gemäß des HSAB-Prinzips ebenfalls signifikant verkürzt.
In Abbildung 8.8 ist die dreidimensionale Netzwerkstruktur der Verbindung entlang der kristallographischen *c*-Achse dargestellt. Es ergeben sich zueinander versetzte K^+-NH_3-

Stränge entlang *a*, die über NH_3-Moleküle mit den K/Rb^+-NH_3-Strängen über Ion-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen miteinander gekoppelt sind. Alle dargestellten H-Brücken sind Symmetrieäquivalente der N3–H3C$\cdots$N1^{h}-Bindung (h = 1.5–x, 0.5+y, –0.5+z) mit einem d(H$\cdots$A)-Abstand von 2.27(3) Å und einem $\angle$(DHA)-Winkel von 160°. Die Sn_4^{4-}-Cluster ordnen sich zu beiden Seiten entlang der K^+-NH_3-Stränge an und liegen entlang der *a*-Achse auf Deckung. Dadurch werden Schichten entlang *c* erzeugt, die neben Ion-Dipol-Wechselwirkungen und H-Brücken auch durch ausgeprägte ionische Wechselwirkungen miteinander verknüpft sind, was letztendlich analog zu $NaRb_3Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ zu einem ausgedehnten dreidimensionalen Netzwerk führt.

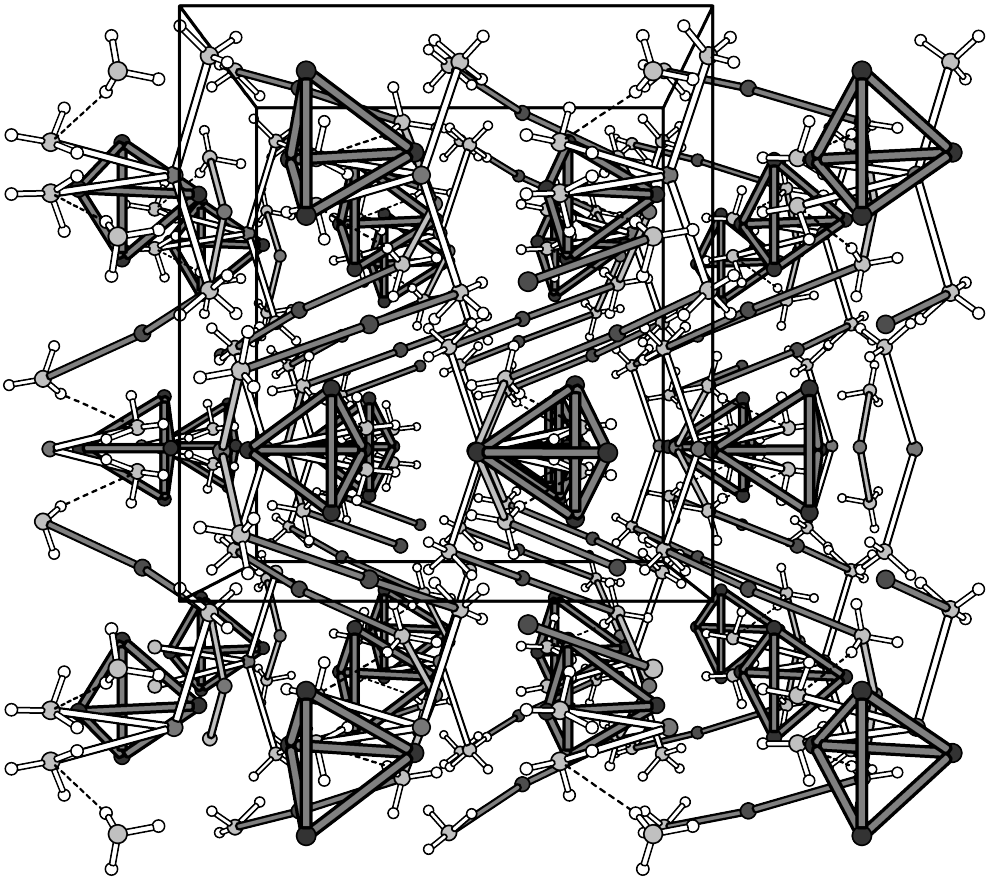


Abbildung 8.8 – $K_{1.7}Rb_{2.3}Sn_4 \cdot 5\,NH_3$: Sicht entlang der kristallographischen *c*-Achse. K^+-NH_3-Stränge (weiß), $(K/Rb)^+$-NH_3-Stränge (hellgrau) und Rb^+-NH_3-Stränge (dunkelgrau) sind über Ion-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt) miteinander verknüpft. K- bzw. Rb-Sn-Kontakte werden übersichtlichkeitshalber nicht dargestellt.

8.3 $NaRb_3Sn_9 \cdot 14\,NH_3$

8.3.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Dunkelrote, plättchenförmige Kristalle der Verbindung $NaRb_3Sn_9 \cdot 14\,NH_3$ wurden nach mehreren Wochen aus der Umsetzung von $Rb_{12}Sn_{17}$ (200 mg, 0.07 mmol) und NaBr (100 mg, 0.97 mmol) in etwa 5 ml flüssigem Ammoniak bei 233 K erhalten und anschließend gemäß Abschnitt 2.3 isoliert. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem SuperNova Diffraktometer der Firma Agilent mit Mo-Strahlungsquelle bei 123 K durchgeführt. Eine nichtmeroedrische Verdrilligung des Kristalls erforderte eine entsprechende Drillingsintegration mit Hilfe des Twin-Tools der Gerätesoftware `CrysAlis`$^{\texttt{Pro}}$. Aufgrund weniger überlappender Reflexe wurde nur die Hauptdrillingskomponente mit einer Indizierung von 78 % für die Strukturrechnung berücksichtigt. Die Struktur konnte mithilfe des Programms `ShelXS` in der Raumgruppe *Cmcm* (Nr. 63) gelöst und mit `ShelXL` anhand direkter Methoden verfeinert werden. Eine anisotrope Verfeinerung war für alle Nichtwasserstoffatome möglich. Die Richtigkeit der ermittelten Raumgruppe wurde mit dem ADDSYM-Befehl in `Platon` überprüft und die analytische Absorptionskorrektur unter Zuhilfenahme eines konstruierten Kristallflächenmodells durchgeführt. In Tabelle 8.7 sind die kristallographischen Daten in einer Übersicht zusammengefasst. Während die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle N1 bis N4 mit dem AFIX137-Befehl festgesetzt wurden, konnten die für N5 und N6 geometrisch sinnvoll konstruiert werden.

Tabelle 8.7 – Kristallographische Daten zu $NaRb_3Sn_9 \cdot 14\,NH_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$H_{42}N_{14}NaRb_3Sn_9$	δ_{calc} / g cm^{-3}	2.784
Formelmasse / g mol^{-1}	1586.21	Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	Mo, 0.71073
Kristallfarbe, Kristallform	dunkelrot, Plättchen	T / K	123(1)
Kristallsystem	orthorhombisch	μ / mm^{-1}	9.696
Raumgruppe	*Cmcm* (Nr. 63)	gemessene Reflexe	30708
a / Å	10.4157(3)	unabhängige Reflexe	2187
b / Å	21.4395(6)	R_{int}	5.49%
c / Å	16.9380(5)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	3.69%, 6.49%
α / °	90	R_1, wR_2 (I>2σ(I))	2.56%, 6.32%
β / °	90	GooF	1.006
γ / °	90	Parameter/Restraints	36/110
V / Å^3	3783.47(19)	Restelektronendichte / e Å^{-3}	1.19/−0.99
Z	4	Vollständigkeit / %	99 (0.79 Å)

8.3.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung enthält vier Zinnatome, zwei Rubidiumatome, ein Natriumatom und sechs Ammoniakmoleküle (siehe Abbildung 8.9). Die Formeleinheit $NaRb_3Sn_9 \cdot 14\,NH_3$ wird durch entsprechende Symmetrieoperationen generiert. Alle Atome außer N4 liegen auf speziellen Lagen der genannten Raumgruppe. Die anionische Einheit der Verbindung wird durch einen Sn_9^{4-}-Cluster repräsentiert, der eine leichte Lagefehlordnung aufweist. Es konnten für alle Sn-Atome der asymmetrischen Einheit Splitpositionen bestimmt werden, deren zweite freie Variable zu 25 % verfeinert wurde. Die weitere Struk-

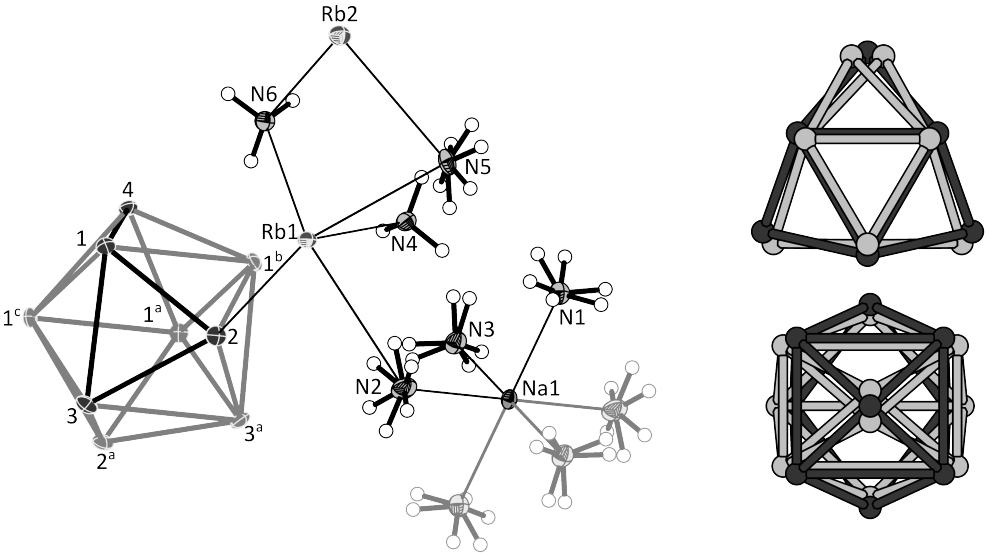


Abbildung 8.9 – Asymmetrische Einheit von $NaRb_3Sn_9 \cdot 14\,NH_3$ (**links**). Vervollständigte Molekülteile sind hellgrau gekennzeichnet. Lagefehlordnung des Sn_9-Clusters (**rechts**). Symmetriecodes der Sn-Atome: a = 1−x, y, 0.5−z; b = 1−x, y, z; c = x, y, 0.5−z. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 25 %.

turdiskussion hinsichtlich Bindungslängen und -winkel bezieht sich allerdings ausschließlich auf die höher besetzte Sn_9-Komponente. In Tabelle 8.8 sind die charakteristischen Strukturparamter zur Struktur-Beurteilung der Sn_9-Spezies aufgeführt. Der Cluster kann demnach als gestrecktes triognales prismatisches Polyeder mit genäherter D_{3h}-Symmetrie beschrieben werden. Die Sn–Sn-Abstände innerhalb der Prisma-Dreiecksflächen sind durchschnittlich $\varnothing e = 3.099(3)$ Å, die zu den Kappenatomen im Mittel $\varnothing c = 2.892(4)$ Å. Die Sn–Sn-Abstände der Prismahöhen sind zwar nahezu gleichlang, gegenüber den restlichen Sn–Sn-Abständen aber typischerweise signifikant verlängert.[29,94] Mit einem $\varnothing (h/e)$-Verhältnis von 1.09 weicht dieser nur wenig vom Idealwert ab. Die formal vierfach negative Ladung des Sn_9-Clusters wird von einem Natrium- und drei Rubidiumkationen kompensiert. Da ausschließlich direkte Rb-Sn-Kontakte vorliegen, wird die Koordinationssphäre des Sn-Clusters

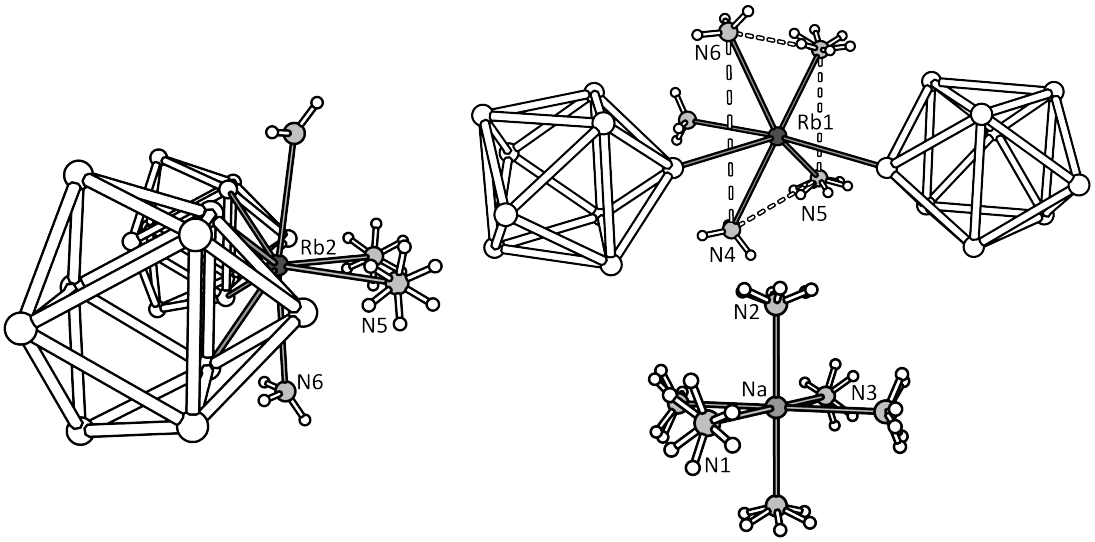


Abbildung 8.10 – $NaRb_3Sn_9 \cdot 14\,NH_3$: Koordinationssphären der Kationen Rb1 **(links)**, der Rb2 **(mittig)** und Na1 **(rechts)** werden durch Sn- und NH_3-Kontakte abgesättigt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

durch sechs Rubidiumkationen abgesättigt, die über vier Ecken und zwei Kanten des Clusters in Abständen zwischen 3.781(2) Å und 4.106(2) Å angeordnet sind. Direkte Na-Sn-Kontakte werden durch die Bildung des $[Na(NH_3)_6]^+$-Komplexes unterdrückt. Der mittlere Na–N-Abstand beträgt $\bar{d}$(Na–N) = 2.520(6) Å, wobei die Abstände zum apikalen N1 kürzer als die zu den äquatorialen Stickstoffatomen N2 und N3 sind. Es ergibt sich eine leicht verzerrte oktaedrische Umgebung für das Na^+-Ion (siehe Abbildung 8.10). Die Koordinationssphären der Rb^+-Kationen zeigen neben Sn-Kontakten ebenfalls direkte NH_3-Kontakte mit einem mittleren Abstand von $\bar{d}$(Rb–N) = 3.273(5) Å und sind damit signifikant länger. Analog zu den gemischtkationschen Tetrastannid-Ammoniakatverbindungen wird auch hier die Umgebung des leichten Alkalimetalls durch Ammoniakmoleküle dominiert, die ihrerseits ausgedehnte Wasserstoffbrückennetzwerke ausbilden und damit ein dreidimensionales Netzwerk erzeugen. Eine detaillierte Diskussion der H-Brückenbindungen ist nicht aussagekräftig, da die H-Atome aller Ammoniakmoleküle geometrisch konstruiert wurden. In Abbildung 8.11 sind Ausschnitte der Kationen-Anionen-Verknüpfung gezeigt. Blickt man in Richtung der kristallographischen a-Achse, ergeben sich entlang der c-Achse zick-zackförmige Sn_9-Stränge. Die Sn_9-Cluster innerhalb dieser Stränge sind alternierend um 180° gedreht angeordnet und werden durch zwei Rubidiumkationen (Rb1) indirekt miteinander eckenverknüpft. Es wird eine planare Fläche aus Rb- und Sn-Atomen aufgespannt. Ober- und unterhalb dieser Ebene sitzt jeweils ein überkappendes Ammoniakmolekül, wodurch ein quadratisches bipyramidales Koordinationspolyeder (dunkelgrau) erzeugt wird.

Tabelle 8.8 – Charakteristische Strukturparameter des Sn_9-Clusters und ausgewählte Bindungsabstände (Å) in der Verbindung $NaRb_3Sn_9 \cdot 14\,NH_3$. Die Atomzuordnung kann Abbildung 8.10 entnommen werden.

$\varnothing\, h$	3.383(6)	$\varnothing\,(h/e)$	1.09	h/h_1[1]	1.00	d_1/d_2	0.73	α[2] 158.6°
$\varnothing\, e$	3.099(3)	$\varnothing\,(c/e)$	0.93		1.00		0.73	158.6°
$\varnothing\, c$	2.892(4)				0.97		0.75	159.2°

[1] abs. 3.345(5) Å
[2] Diederwinkel

Rb1–Sn2	3.781(2)	Rb2–Sn1	4.106(2)	Na1–N1	2.658(5)
Rb1–Sn	3.875(3)	Rb2–N5	3.236(6)	Na1–N2	2.369(7)
Rb1–N4	3.153(4)	Rb2–N6	3.159(6)	Na1–N3	2.533(6)
Rb1–N5	3.167(4)				
Rb1–N6	3.078(6)				

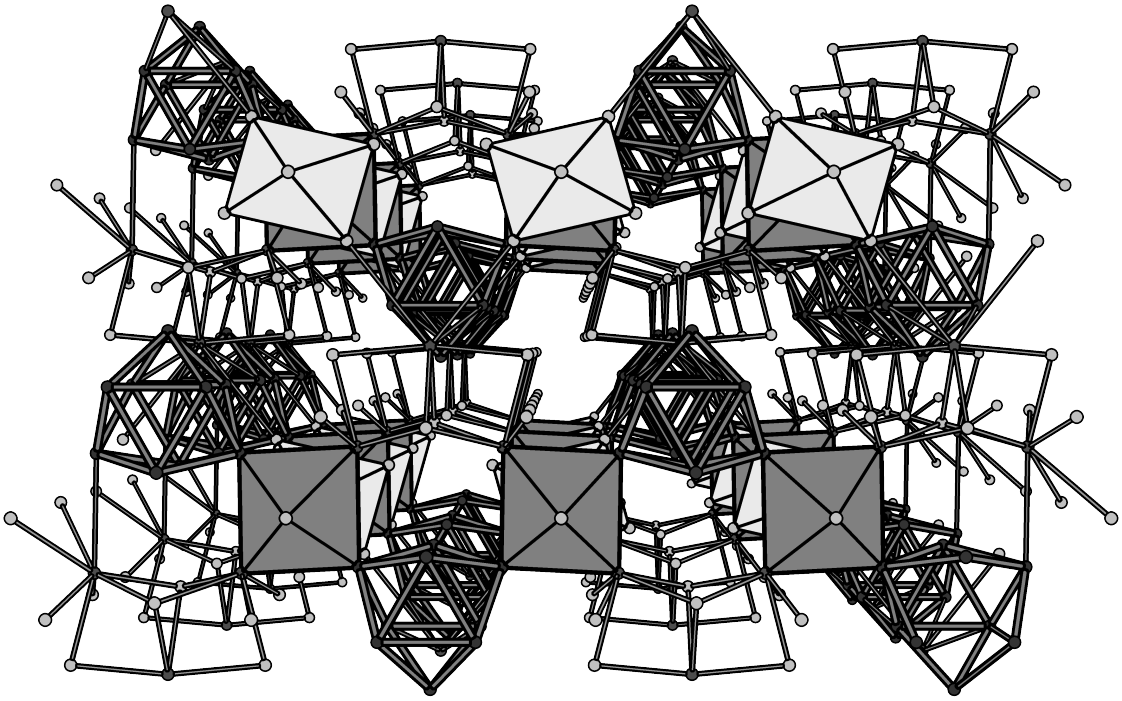


Abbildung 8.11 – $NaRb_3Sn_9 \cdot 14\,NH_3$: 3dimensionale Kationen-Sn-Netzwerkstruktur mit Sicht entlang der kristallographischen *a*-Achse. Wasserstoffatome sind übersichtlichkeitshalber nicht gezeigt.

In der *ac*-Ebene sind diese Zick-zack-Stränge parallel zueinander angeordnet und werden durch ein weiteres Rubidiumkation (Rb2) miteinander verknüpft. Die daraus resultierenden Lücken zwischen diesen Strängen werden durch $[Na(NH_3)_6]^+$-Komplexe (hellgrau) besetzt. Zahlreiche koordinative Rb-N- und ionische Rb-Sn-Wechselwirkungen ergeben somit ein ausgedehntes dreidimensionales Netzwerk.

8.4 $K_7Sn_4(NH_2)(OH)_2 \cdot 10\frac{2}{3}\,NH_3$

8.4.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Metallisch-glänzende Kristalle der Verbindung $K_7Sn_4(NH_2)(OH)_2 \cdot 10\frac{2}{3}\,NH_3$ wurden nach mehreren Monaten aus der direkten Reduktion von Zinn mit Kalium in Gegenwart von Hexanol in etwa 20 ml flüssigem Ammoniak bei 233 K erhalten. Die Hydroxidverunreinigung stammt vermutlich aus restlichen Wasserspuren des verwendeten Hexanols. Der Kristallisationsansatz stammt noch aus der Arbeit von Markus Hamberger. Die Isolierung, Messung und Charakterisierung der Verbindung wurde allerdings im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem SuperNova Diffraktometer mit Mo-Strahlungsquelle bei 123 K durchgeführt. Die Struktur konnte mithilfe des Programms `ShelXS` in der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) gelöst und mit `ShelXL` anhand direkter Methoden verfeinert werden. Aufgrund nicht-meroedrischer Verzwilligung des Kristalls wurde die Datenintegration mit dem `CrysAlis`$^{\texttt{Pro}}$ Twin-Tool vorgenommen. Es konnte zwar eine Strukturlösung und -verfeinerung anhand der Hauptzwillingskomponente erzielt werden, eine Verfeinerung unter Berücksichtigung der zweiten Zwillingskomponente war allerdings nicht möglich und ist damit verantwortlich für die Unvollständigkeit der Daten (49 %). Eine anisotrope Verfeinerung konnte dennoch für alle Nichtwasserstoffatome vorgenommen

Tabelle 8.9 – Kristallographische Daten zu $K_7Sn_4(NH_2)(OH)_2 \cdot 10\frac{2}{3}\,NH_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$H_{36}K_7N_{11.67}O_2Sn_4$	δ_{calc} / g cm^{-3}	2.003
Formelmasse / g mol^{-1}	982.9	Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	Mo, 0.71073
Kristallfarbe, Kristallform	rötlich, Block	T / K	123(1)
Kristallsystem	orthorhombisch	μ / mm^{-1}	3.949
Raumgruppe	*Pnma* (Nr. 62)	gemessene Reflexe	42257
a / Å	19.0117(2)	unabhängige Reflexe	2199
b / Å	9.93436(12)	R_{int}	5.74%
c / Å	17.2186(2)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	3.59%, 5.01%
α / °	90	R_1, wR_2 (I>2σ(I))	2.61%, 4.82%
β / °	90	GooF	1.078
γ / °	90	Parameter/Restraints	132/0
V / Å^3	3252.06(6)	Restelektronendichte / e Å^{-3}	0.48/−0.48
Z	4	Vollständigkeit / %	49 (0.73 Å)

werden. Die Richtigkeit der ermittelten Raumgruppe wurde mit dem ADDSYM-Befehl in `Platon` überprüft und eine semi-empirische Absorptionskorrektur (multiscan) durchgeführt. In Tabelle 8.9 sind die kristallographischen Daten in einer Übersicht zusammengefasst. Die

Wasserstoffatome aller Ammoniakmoleküle und die der Hydroxidionen wurden geometrisch sinnvoll konstruiert. Für die des Amidions konnte aufgrund der trigonal prismatischen Koordinationsumgebung keine Vorzugsorientierung bestimmt werden.

8.4.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit enthält drei Zinnatome, fünf Kaliumatome, zwei Hydroxidionen, ein Amidion und sieben Ammoniakmoleküle (siehe Abbildung 8.12). Durch entsprechende Symmetrieoperationen wird die Formeleinheit $K_7Sn_4(NH_2)(OH)_2 \cdot 10\frac{2}{3}\,NH_3$ generiert. Während Sn1, Sn3, K4, N2, N6, O1 und O2 auf speziellen Lagen ($4c$) liegen, befinden sich die übrigen Atome auf allgemeinen Lagen ($8d$) der genannten Raumgruppe. Das Stickstoffatom N4 weist eine symmetriebedingte Besetzungsfehlordnung auf, was das Einführen eines Besetzungsfaktors von 0.33 erforderte. Die zentrale anionische Einheit der Verbindung wird

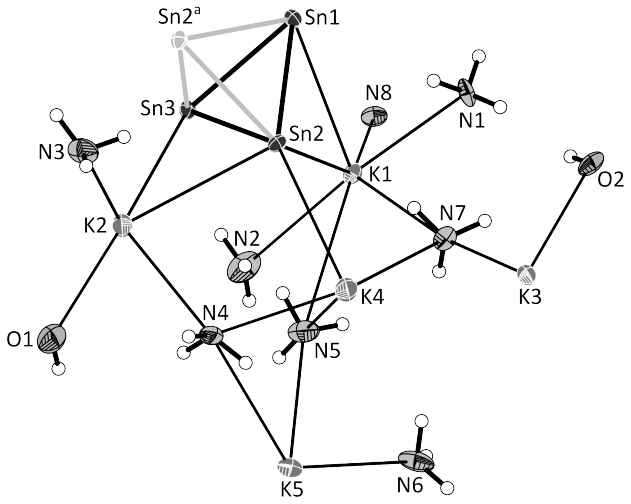


Abbildung 8.12 – Asymmetrische Einheit von $K_7Sn_4(NH_2)(OH)_2 \cdot 10\frac{2}{3}\,NH_3$. Durch Symmetrie vervollständigte Molekülteile sind hellgrau gekennzeichnet. Symmetriecode: a = x, 2.5−y, z. Die Sn–Sn-Bindungsabstände im Sn_4^{4-} betragen für Sn1–Sn2 = 2.935(3) Å, Sn1–Sn3 = 2.9081(7) Å, Sn2–Sn3 = 2.915(2) Å, Sn1–Sn2^a = 2.935(3) Å, Sn2–Sn2^a = 2.910(7) Å und Sn3–Sn2^a = 2.915(2) Å. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

durch einen Sn_4^{4-}-Cluster repräsentiert, dessen Koordinationssphäre durch acht direkte Kaliumkontakte abgesättigt wird. Die Kaliumkationen ordnen sich auch hier typischerweise über den vier Dreiecksflächen, zwei Kanten und einer Ecke in Abständen zwischen 3.615(6) Å und 3.942(8) Å an, wobei die Zahl der direkten K-Sn-Kontakte gegenüber denen der Festkörperphase K_4Sn_4 um die Hälfte reduziert wurde.[19,21] Mit einem mittleren Sn–Sn–Sn-Winkel von 60.01° weist der Sn_4-Cluster eine exakte tetraedrische Struktur auf. Der

mittlere Sn–Sn-Bindungsabstand im Sn_4^{4-} beträgt $\bar{d}(\mathrm{Sn–Sn}) = 2.9197(4)\,\text{Å}$ und liegt damit genau im Bereich des reinen Kalium-Ammoniakats $K_4Sn_4 \cdot 8\,NH_3$.[50] Die vierfach negative Ladung des Sn_4-Clusters wird durch vier Kaliumkationen kompensiert. Als weitere anionische Komponenten liegen ein Amidion und zwei Hydroxidionen vor, deren Ladungen durch drei weitere Kaliumkationen neutralisiert werden und dadurch insgesamt eine elektroneutrale Formulierung der Verbindung gewährleistet wird. Die Differenzierung zwischen den isoelektronischen Anionen NH_2^- und OH^- ist anhand kristallographischer Methoden selten eindeutig. Die sorgfältige Betrachtung von charakteristischen Bindungsabstände und Koordinationsumgebungen kann dabei oftmals hilfreich sein. Beide Anionen sind typischerweise

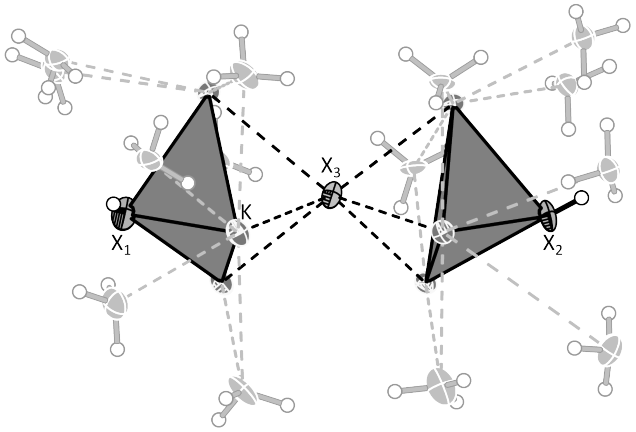


Abbildung 8.13 – $K_7Sn_4(NH_2)(OH)_2 \cdot 10\frac{2}{3}\,NH_3$: Direkte Kalium-Koordinationsumgebung des Amidions (verzerrt trigonal prismatisch) und der beiden Hydroxidionen. Es ergeben sich Einheiten aus eckenverknüpften (verzerrten) trigonalen Bipyramiden. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

quadratisch-pyramidal von Kationen umgeben und die N–H- bzw. O–H-Bindungslängen sind gegenüber denen in NH_3 und H_2O signifikant verkürzt. Im direkten Vergleich der beiden Kaliumsalze, KOH und KNH_2, können zudem kürzere K–O- ($\bar{d}_{\mathrm{K–N}} = 2.803\,\text{Å}$[110]) als K–N-Abstände ($\bar{d}_{\mathrm{K–O}} = 3.034\,\text{Å}$[110]) beobachtet werden, was auch im Übrigen analog für alle anderen bekannten Alkalihydroxide und -amide gilt. Leider konnte in der Verbindung $K_7Sn_4(NH_2)(OH)_2 \cdot 10\frac{2}{3}\,NH_3$ zunächst keine eindeutige Unterscheidung zwischen OH^- und NH_2^- unter Berücksichtigung dieser charakteristischen Strukturparameter getroffen werden. Es konnten nämlich weder die Atompositionen der entsprechenden Wasserstoffatome aus der Differenzfourierkarte bestimmt werden, noch zeigten die umgebenden K^+-Ionen das typische quadratisch-pyramidale Koordinationspolyeder. Aufgrund dessen wurden die verschiedenen Besetzungsmöglichkeiten der drei Atompositionen systematisch untersucht. Es hat sich gezeigt, dass die beiden Atompositionen, die in Abbildung 8.13 mit X_1 und X_2 gekennzeichnet sind, direkt miteinander korrelieren. Die Verfeinerung der Elektronendichten

an diesen Positionen war nur als Sauerstoffatome möglich (X_1 = O1, X_2 = O2), wohingegen die der X_3-Position als Stickstoff- oder Sauerstoffatom verfeinert werden konnte. Angesichts des größeren mittleren K–X_3-Abstands gegenüber dem der K–X_1/X_2-Kontakte (siehe Tabelle 8.10) wurde X_3 gemäß literaturbekannter K–X-Abstände (X = O, N) daher final als Stickstoff (X_3 = N8) behandelt und verfeinert. Ob und inwieweit dieses Strukturmodell tatsächlich der Wirklichkeit entspricht, kann im Rahmen der gemessenen Daten nicht genauer bestimmt werden. Die direkten Koordinationsumgebungen der Kaliumatome zeichnen sich

Tabelle 8.10 – Bindungsabstände (Å) der K-N- bzw. K-O-Kontakte in der Verbindung $K_7Sn_4(NH_2)(OH)_2 \cdot 10\frac{2}{3}\,NH_3$. Die Atomzuordnung kann Abbildung 8.13 entnommen werden.

K1–N8	2.89(3)	K2–O1	2.951(2)
K2–N8	3.09(5)	K5–O1	2.770(6))
K3–N8	3.01(4)	K1–O2	2.935(2)
K5–N8	2.90(3)	K3–O2	2.854(7)
$\bar{d}_{\mathrm{K–N}}$	**2.95(4)**	$\bar{d}_{\mathrm{K–O}}$	**2.869(4)**

durch 4 bis 5 Ammoniakkontakte in einem Abstand von 2.89(3) Å bis 3.218(3) Å aus, wodurch ein ausgedehntes K^+-NH_3-Netzwerk aufgebaut wird.
In Abbildung 8.14 ist die Elementarzelle in zwei unterschiedlichen Projektionen gezeigt. In der Polyederdarstellung ergeben sich aus K-verbrückten Amid-Hydroxid-Einheiten eckenverknüpfte (verzerrte) trigonale Bipyramiden (siehe Abbildung 8.13). Drei dieser Einheiten sind über K-Sn-Wechselwirkungen in einer trigonal planaren Anordnung mit einem Sn_4-Cluster verknüpft. Der Blick entlang der kristallographischen c-Achse zeigt, dass die Sn_4-Cluster in horizontaler Richtung abwechselnd um 180 ° gedreht vorliegen und die Koordination an eine gemeinsame Amid-Hydroxid-Einheit eine Schicht erzeugt. In c-Richtung ergibt sich eine pseudo-hexagonale Anordnung der Amid-Hydroxid-Einheiten, die durch eine zweite um 60° gedrehte Schicht erzeugt wird. Die beiden Schichten werden wiederum durch zahlreiche Ammoniakmoleküle über koordinative K-N-Wechselwirkungen miteinander verknüpft.

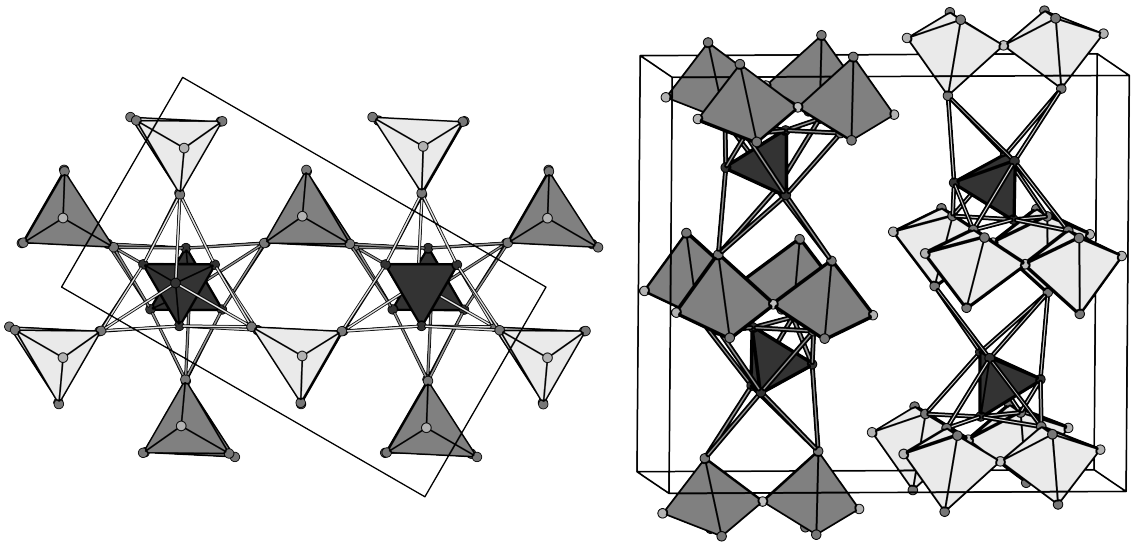


Abbildung 8.14 – $K_7Sn_4(NH_2)(OH)_2 \cdot 10\frac{2}{3}\,NH_3$: Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse (**links**) und *b*-Achse (**rechts**). In *c*-Richtung ergibt sich eine pseudo-hexagonale Anordnung der Amid-Hydroxid-Einheiten, die durch eine zweite um 60° gedrehte Schicht erzeugt wird. Ammoniakmoleküle und Wasserstoffatome sind übersichtlichkeitshalber nicht dargestellt.

9 Darstellung und Strukturchemie sonstiger Polystannid-Derivate

9.1 $[Rb([2.2.2]crypt)]_2Sn_5(PPh_3)_2 \cdot NH_3$

9.1.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Aus der Umsetzung von Rb_4Sn_4 (25 mg, 0.03 mmol), [2.2.2]-Cryptand (12 mg, 0.03 mmol) und $Pd(PPh_3)_4$ (35 mg, 0.03 mmol) bzw. $Pt(PPh_3)_4$ (38 mg, 0.03 mmol) in etwa 5 ml flüssigem Ammoniak konnten nach sechsmonatiger Lagerung bei 233 K blockförmige, dunkelrote Kristalle der Verbindung $[Rb([2.2.2]crypt)]_2Sn_5(PPh_3)_2 \cdot NH_3$ isoliert werden. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem SuperNova Diffraktometer der Firma Agilent mit Mo-Strahlungsquelle bei 123 K durchgeführt. Die Datenreduktion und semi-empirische Absorptionskorrektur (multiscan) erfolgte mit der Gerätesoftware `CrysAlis`$^{\texttt{Pro}}$. Mithilfe des Programms `ShelXS` konnte die Struktur in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) gelöst und mit `ShelXL` verfeinert werden. Eine anisotrope Verfeinerung war für alle Nichtwasserstoffato-

Tabelle 9.1 – Kristallographische Daten zu $[Rb([2.2.2]crypt)]_2Sn_5(PPh_3)_2 \cdot NH_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{72}H_{105}N_5P_2Rb_2Sn_5$	δ_{calc} / g cm^{-3}	1.644
Formelmasse / g mol^{-1}	1613.05	Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	Mo, 0.71073
Kristallfarbe, Kristallform	dunkelrot, Block	T / K	123(1)
Kristallsystem	monoklin	μ / mm^{-1}	2.742
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)	gemessene Reflexe	15742
a / Å	22.6705(4)	unabhängige Reflexe	7872
b / Å	14.1020(2)	R_{int}	2.08%
c / Å	27.1966(6)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	3.65%, 4.74%
α / °	90	R_1, wR_2 (I>2$\sigma(I)$)	2.58%, 4.41%
β / °	107.138(2)	GooF	1.029
γ / °	90	Parameter/Restraints	647/0
V / Å^3	8308.7(3)	Restelektronendichte / e Å^{-3}	0.38/−0.33
Z	4	Vollständigkeit / %	99 (0.82 Å)

me möglich. Die Richtigkeit der ermittelten Raumgruppe wurde mit dem ADDSYM-Befehl in `Platon` überprüft. In Tabelle 9.1 sind die kristallographischen Daten in einer Übersicht zusammengefasst. Die Wasserstoffatome des Ammoniakmoleküls (N3) konnten nicht direkt aus der Differenzfourierkarte bestimmt werden. Eine Vorzugsorientierung war nicht ersichtlich, weshalb sich deren geometrische Konstruktion nicht sinnvoll durchführen ließ.

9.1.2 Strukturbeschreibung

Zur asymmetrischen Einheit der Verbindung zählen drei Zinnatome, ein [Rb([2.2.2]crypt)]$^+$-Komplex, ein Triphenylphosphan- und ein Ammoniakmolekül (siehe Abbildung 9.1). Durch Verdopplung der asymmetrischen Einheit ergibt sich [Rb([2.2.2]crypt)]$_2$Sn$_5$(PPh$_3$)$_2$ · NH$_3$ als Formeleinheit, die viermal in der Elementarzelle enthalten ist. Sn1 und N3 liegen auf

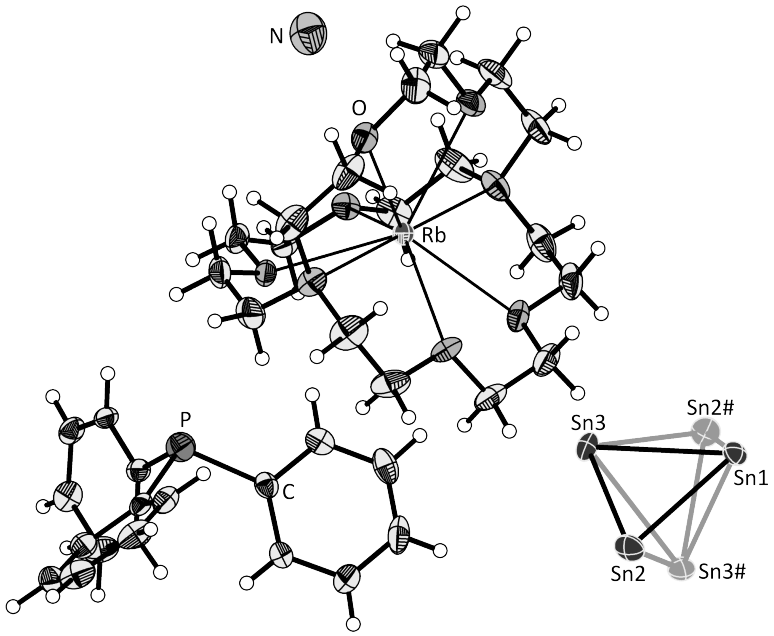


Abbildung 9.1 – Asymmetrische Einheit der Verbindung [Rb([2.2.2]crypt)]$_2$Sn$_5$(PPh$_3$)$_2$ · NH$_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

speziellen Lagen ($4e$), alle übrigen Atome besetzen allgemeine Lagen der genannten Raumgruppe. Aus der Formeleinheit lässt sich die typische zweifach negative Ladung des Sn$_5$-Clusters ableiten. Da direkte Kation-Anion-Kontakte durch vollständig komplexierte Rb$^+$-Ionen unterdrückt werden, kann der Sn_5^{2-}-Cluster als isolierte Einheit betrachtet werden. Entgegen bisheriger Beobachtungen in solvatfreien, höher symmetrischen Verbindungen der Form [A([2.2.2]crypt)]$_2$Sn$_5$ (A = Na, K, Rb)[49,111] (Raumgruppe $P\bar{3}c1$, CaIn$_2$-Typ) ist hier keine helikale Aufwärts- oder Abwärtsbewegung des Anions zu erkennen. Der mitt-

lere Sn–Sn-Abstand innerhalb des äquatorialen Sn-Dreieckes beträgt 3.0820(3) Å und ist damit nur um etwa 0.2 Å länger als der mittlere Abstand zu den axialen Sn-Atomen mit 2.8724(3) Å (siehe Tabelle 9.2). Alle Winkel innerhalb des äquatorialen Sn-Dreiecks entsprechen mit 59.904(4)°, 59.904(4)° und 60.193(9)° nahezu dem eines gleichseitigen Dreiecks. Die mittleren äquatorial-axial-äquatorial, axial-äquatorial-axial und äquatorial-äquatorial-axial Winkel betragen 64.890(7)°, 103.401(10)° und 57.547(7)°. Die trigonal-bipyramidale Struktur des Clusters kann mit einer D_{3h}-Symmetrie beschrieben werden. Alle genannten Bindungslängen und -winkel stimmen gut mit den bekannten Literaturwerten des Sn_5^{2-}-Clusters in $[A([2.2.2]crypt)]_2Sn_5$ (A = Na, K, Rb) überein. Die Cokristallisation des Triphenylphosphan-Moleküls führt offensichtlich zum Symmetriebruch und damit zur niedersymmetrischen Raumgruppe $C2/c$ verglichen mit der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}c1$ der drei isostrukturellen $[A([2.2.2]crypt)]_2Sn_5$-Verbindungen. Zudem scheint sich die Kristall-

Tabelle 9.2 – Ausgewählte Bindungsabstände (Å) in $[Rb([2.2.2]crypt)]_2Sn_5(PPh_3)_2 \cdot NH_3$. Die Atomzuordnung kann Abbildung 9.1 entnommen werden.

$d(Sn_{äq}–Sn_{äq})$		$d(Sn_{äq}–Sn_{ax})$	
Sn1–Sn3	3.0790(3)	Sn1–Sn2	2.8756(3)
Sn1–Sn3#	3.0790(3)	Sn1–Sn2#	2.8756(3)
Sn3–Sn3#	3.0880(4)	Sn3–Sn2	2.8712(3)
		Sn3#–Sn2#	2.8712(3)
		Sn3#–Sn2	2.8703(3)
		Sn3–Sn2#	2.8703(3)

packung ausreichend stark aufzulockern, so dass die Einlagerung von Kristallammoniakmolekülen ermöglicht wird. Bislang konnten nämlich ausschließlich solvatfreie Verbindungen des Sn_5^{2-}-Clusters beobachtet werden. Bindungslängen und -winkel im Triphenylphosphan und $[Rb([2.2.2]crypt)]^+$-Molekül liegen im charakteristischen Bereich.[112] Es treten aufgrund der sphärischen Molekülstruktur des [2.2.2]-Cryptand-Moleküls keine weiteren Rb^+-X-Kontakte (X = Sn, NH_3, P) auf. In Abbildung 9.2 ist die Elementarzelle mit Blick entlang der kristallographischen b-Achse gezeigt. In dieser Richtung ergeben sich zick-zackförmige Stränge aus $[Rb([2.2.2]crypt)]^+$- und PPh_3-Einheiten in einem Abstand von 6.108 Å oder 9.087 Å, die wiederum in a-Richtung wellenförmig in kürzeren und längeren Abständen (7.379 Å bzw. und 9.151 Å) fortgeführt werden. Sechs solcher Stränge ordnen sich pseudohexagonal an und erzeugen somit Kanäle, die von Sn_5^{2-}-Cluster besetzt werden. Der Mindestabstand zu den nächstgelegenen P- und Rb-Atomen beträgt dabei 5.954 Å und 6.616 Å.

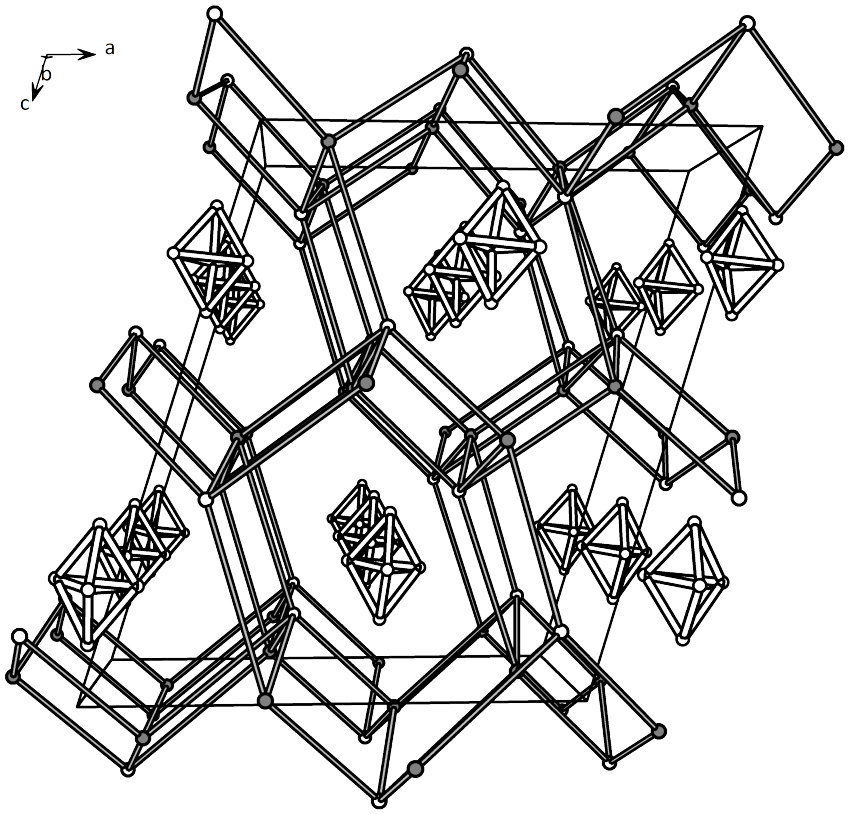


Abbildung 9.2 – Kristallpackung von [Rb([2.2.2]crypt)]$_2$Sn$_5$(PPh$_3$)$_2$ · NH$_3$. Verbindungslinien zwischen den Rubidium- und Phosphoratomen dienen zur leichteren Strukturerfassung, sind aber nicht als Bindungen zu verstehen.

9.2 [Rb([2.2.2]crypt)]$Rb_{2.5}Cs_{1.5}Sn_9(NH_2) \cdot 8.5\,NH_3$

9.2.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Kristalle der Verbindung [Rb([2.2.2]crypt)]$Rb_{2.5}Cs_{1.5}Sn_9(NH_2) \cdot 8.5\,NH_3$ konnten aus der Umsetzung von Rb_4Sn_9 (50 mg, 0.04 mmol), Mesitylkupfer (22 mg, 0.12 mmol), Cäsiumchlorid (100 mg, 0.6 mmol) und [2.2.2]-Cryptand (23 mg, 0.06 mmol) in etwa 5 ml flüssigem Ammoniak nach sechsmonatiger Lagerung bei 233 K erhalten werden.
$[Rb([2.2.2]crypt)]_3[Cu@Sn_9] \cdot 9\,NH_3$ und $[Rb([2.2.2]crypt)][Cu(Mes)(NH_2)] \cdot 4\,NH_3$ konnten als weitere Reaktionsprodukte charakterisiert werden (siehe Abschnitt 7.5 und 10.7). Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem SuperNova Diffraktometer der Firma Agilent mit Mo-Strahlungsquelle bei 123 K durchgeführt. Die Datenreduktion und semi-empirische Absorptionskorrektur (multiscan) erfolgten mit der Gerätesoftware `CrysAlis`$^{\text{Pro}}$. Mithilfe des Programms `ShelXS` konnte die Struktur in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) gelöst und mit `ShelXL` verfeinert werden. Eine anisotrope Verfeinerung war für alle Schweratome möglich. Die Richtigkeit der ermittelten Raumgruppe wurde mit dem ADDSYM-Befehl in `Platon` überprüft. In Tabelle 9.3 sind die kristallographischen Daten in einer Übersicht zusammengefasst.

Tabelle 9.3 – Kristallographische Daten zu [Rb([2.2.2]crypt)]$Rb_{2.5}Cs_{1.5}Sn_9(NH_2) \cdot 8.5\,NH_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{18}H_{63.5}Cs_{1.5}N_{11.5}O_6Rb_{3.5}Sn_9$	δ_{calc} / g cm^{-3}	2.397
Formelmasse / g mol^{-1}	2103.8	Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	Mo, 0.71073
Kristallfarbe, Kristallform	dunkelrot, Plättchen	T / K	123(1)
Kristallsystem	monoklin	μ / mm^{-1}	7.748
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)	gemessene Reflexe	142119
a / Å	45.4318(5)	unabhängige Reflexe	10104
b / Å	18.6340(2)	R_{int}	5.45%
c / Å	13.6563(2)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	6.60%, 15.76%
α / °	90	R_1, wR_2 (I>2σ(I))	5.60%, 15.03%
β / °	95.5050(10)	GooF	1.031
γ / °	90	Parameter/Restraints	538/0
V / Å^3	11507.8(2)	Restelektronendichte / e Å^{-3}	6.16/−3.40
Z	8	Vollständigkeit / %	99 (0.84 Å)

9.2.2 Strukturbeschreibung

Zur asymmetrischen Einheit der Verbindung zählen ein Sn_9-Cluster, zwei Cäsiumatome, ein komplexiertes und drei ligandenfreie Rubidiumatome. 13 Stickstoffatome vervollständigen die asymmetrische Einheit (siehe Abbildung 9.3). Aus der Ladungsbilanz lässt sich schlie-

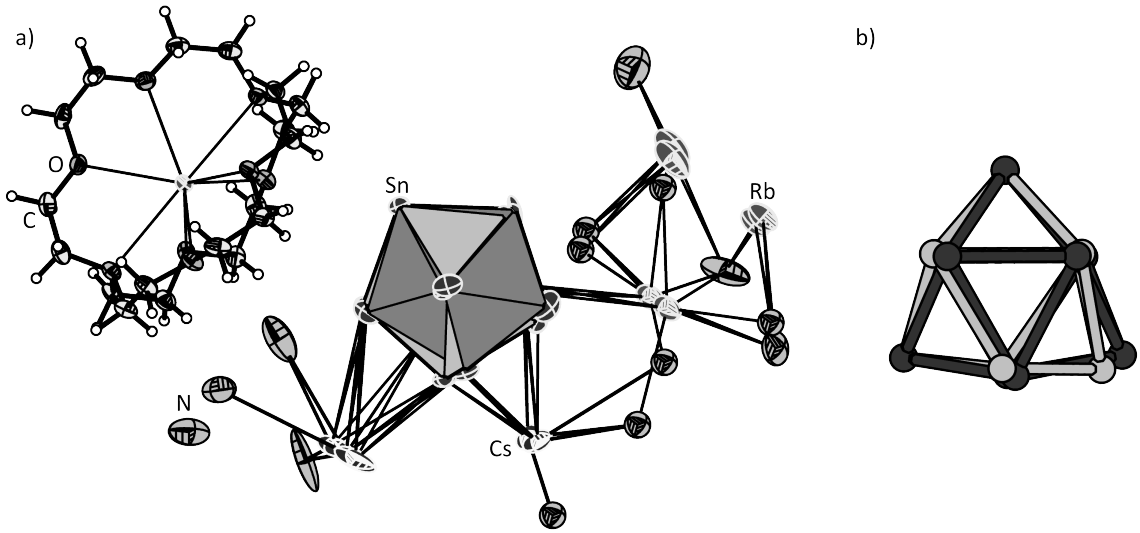


Abbildung 9.3 – Asymmetrische Einheit von [Rb([2.2.2]crypt)]$Rb_{2.5}Cs_{1.5}Sn_9(NH_2)\cdot 8.5\,NH_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

ßen, dass für eine elektroneutrale Formulierung der Verbindung je nach Ladung des Sn_9^{x-}-Clusters ($x = 3, 4$), zusätzliche negative Ladungen benötigt werden. Es müsste sich dabei um ein oder zwei Amidionen handeln, alle übrigen N-Atome können dann Ammoniakmolekülen zugeordnet werden. Leider war es aufgrund der ausgeprägten Fehlordnungen nicht möglich anhand von Bindungslängen und chemischen Umgebungen zwischen NH_3 und NH_2^- zu differenzieren, zumal die entsprechenden Wasserstoffatome nicht aus der Differenzfourierkarte bestimmt werden konnten. Daher wurde [Rb([2.2.2]crypt)]$Rb_{2.5}Cs_{1.5}Sn_9(NH_2)\cdot 8.5\,NH_3$ mit Sn_9^{4-} als anionische Einheit (unter Vorbehalt) als Formeleinheit gewählt, die achtmal in der Elementarzelle enthalten ist. Cs1, Cs2, Rb2, Rb3, Rb4, N15 und alle Sn-Atome außer Sn4 und Sn9 weisen Lagefehlordnungen auf, die allesamt durch Splitpositionen gut beschrieben werden können. Das Besetzungsverhältnis des Sn_9-Clusters beträgt 0.81 : 0.19. Rb3 besetzt eine allgemeine Lage, weist aber zusätzlich eine Unterbesetzungsfehlordnung auf, welche auch für N6, N10, N11 und N12 beobachtet werden konnte. Im letzten Verfeinerungszyklus wurden deren Besetzungsfaktoren auf 0.5 festgesetzt. Die hohe Restelektronendichte von 6.16 e Å^{-3} konnte leider nicht sinnvoll verfeinert werden, könnte aber einem weiteren fehlgeordneten Stickstoffatom entsprechen.

Die anionische Einheit wird durch einen Sn_9-Cluster repräsentiert, dessen Fehlordung in Abbildung 9.3 gezeigt ist. Charakteristische Strukturparamter sind in Tabelle 9.4 aufgeführt. Demnach lässt sich die Polyederstruktur von Part 1 und Part 2 weder dem einfach überkappten quadratischen Antiprisma (C_{4v}) noch dem dreifach überkappten trigonalen Prisma (D_{3h}) eindeutig zuordnen. Während Part 1 mit drei ähnlichen Prismenhöhen eher als gestrecktes dreifach überkapptes trigonales Prisma beschrieben werden kann, scheint sich Part 2 mit einem Diagonalverhältnis von 0.94 und einem Diederwinkel von 175.7° der offenen Viereckfläche mehr der einfach überkappten quadratisch-antiprismatischen Struktur anzunähern. Zur Absättigung der Cluster-Koordinationssphäre werden pro Cluster drei

Tabelle 9.4 – Charakteristische Strukturparameter des Sn_9^{4-}-Clusters in der Verbindung $[Rb([2.2.2]crypt)]Rb_{2.5}Cs_{1.5}Sn_9(NH_2) \cdot 8.5\,NH_3$.

Cluster (Part 1)									
$\varnothing\, h$	3.49(3)	$\varnothing\,(h/e)$	1.17	h/h_1[1]	1.00	d_1/d_2	0.85	α[2]	170.6°
$\varnothing\, e$	2.97(3)	$\varnothing\,(c/e)$	1.01		1.03		0.73		165.0°
$\varnothing\, c$	2.99(2)				1.07		0.71		163.7°
Cluster (Part 2)									
$\varnothing\, h$	3.50(2)	$\varnothing\,(h/e)$	1.15	h/h_1[3]	1.00	d_1/d_2	0.72	α	160.0°
$\varnothing\, e$	3.04(2)	$\varnothing\,(c/e)$	0.97		0.76		0.64		152.4°
$\varnothing\, c$	2.94(2)				0.83		0.94		175.7°

[1] abs. 3.38(3) Å
[2] Diederwinkel
[3] abs. 4.06(2) Å

direkte Cs-Sn- und vier Rb-Sn-Kontakte (η^1- oder η^3-koordiniert) im groben Abstandsintervall von 3.7 Å bis 4.5 Å ausgebildet. An jedes ligandenfreie Kation werden mindestens zwei Ammoniakmoleküle gebunden, sie sättigen so deren Koordinationssphäre ab.
Blickt man, wie in Abbildung 9.4 gezeigt, entlang der kristallographischen b-Achse, dann ergeben sich in c-Richtung zwei gegenläufige Cs-verbrückte Sn_9-Stränge, die durch ein Netzwerk von Rb^+, Cs^+ und NH_3-Molekülen zick-zack-förmig verknüpft sind und als eine Art Doppelstrang betrachtet werden können. Diese ordnen sich entlang der b-Achse parallel zueinander an, wodurch letztendlich Schichten erzeugt werden, die durch $[Rb([2.2.2]crypt)]^+$-Moleküle voneinander separiert werden.

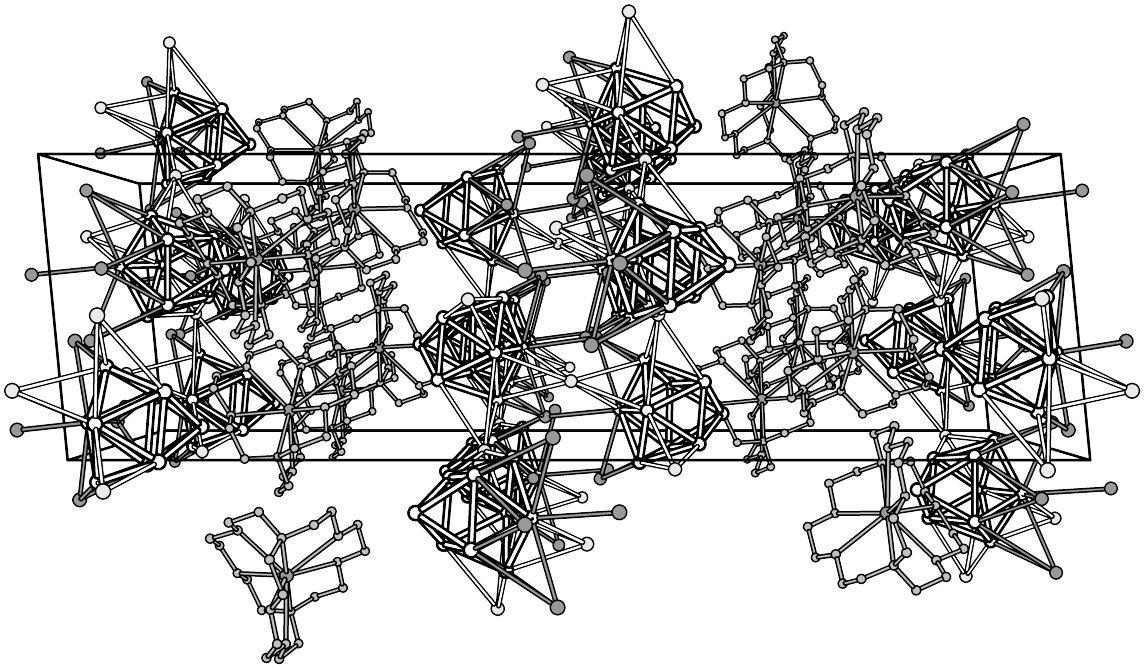


Abbildung 9.4 – Elementarzelle von [Rb([2.2.2]crypt)]$Rb_{2.5}Cs_{1.5}Sn_9(NH_2)\cdot 8.5\,NH_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse.

10 Nebenprodukte

10.1 $NaBr \cdot 5.5\,NH_3$

10.1.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

$NaBr \cdot 5.5\,NH_3$ konnte neben $NaRb_3Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ aus der Umsetzung von Rb_4Sn_4 (75 mg, 0.09 mmol) und NaBr (90 mg, 0.9 mmol) in etwa 5 ml flüssigem Ammoniak nach sechsmonatiger Lagerung bei 233 K als stäbchenförmige, farblose Kristalle erhalten werden. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem SuperNova Diffraktometer der Firma Agilent mit Mo-Strahlungsquelle bei 123 K durchgeführt. Die Datenreduktion und semi-empirische Absorptionskorrektur (multiscan) erfolgte mit der Gerätesoftware `CrysAlis`$^{\texttt{Pro}}$. Mithilfe des Programms `ShelXS` konnte die Struktur in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) gelöst und mit `ShelXL` verfeinert werden. Eine anisotrope Verfeinerung war für alle Nichtwasserstoffatome

Tabelle 10.1 – Kristallographische Daten zu $NaBr \cdot 5.5\,NH_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$BrH_{16.5}N_{5.5}Na$	δ_{calc} / g cm^{-3}	1.377
Formelmasse / g mol^{-1}	196.59	Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	Mo, 0.71073
Kristallfarbe, Kristallform	farblos, Stäbchen	T / K	123(1)
Kristallsystem	triklin	μ / mm^{-1}	2.742
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	gemessene Reflexe	27638
a / Å	6.4971(2)	unabhängige Reflexe	2185
b / Å	8.1298(3)	R_{int}	3.21%
c / Å	9.7641(3)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	1.42%, 3.02%
α / °	108.089(3)	R_1, wR_2 ($I>2\sigma(I)$)	1.25%, 2.97%
β / °	100.911(3)	GooF	1.100
γ / °	100.911(3)	Parameter/Restraints	134/0
V / Å^3	474.26(3)	Restelektronendichte / e Å^{-3}	0.20/−0.35
Z	2	Vollständigkeit / %	99 (0.77 Å)

möglich. Die Richtigkeit der ermittelten Raumgruppe wurde mit dem ADDSYM-Befehl in `Platon` überprüft. In Tabelle 10.1 sind die kristallographischen Daten in einer Übersicht zusammengefasst. Das Stickstoffatom N1 (allgemeine Lage) weist eine leichte Orientierungs-

fehlordnung auf, die durch eine Spiegelebene erzeugt wird und aufgrund dessen das Einführen eines Besetzungsfaktors von 0.5 erforderte. Die Wasserstoffatome von N1 wurden deshalb mit dem AFIX137-Befehl konstruiert. Alle Wasserstoffatome der übrigen Ammoniakmoleküle konnten direkt aus der Differenzfourierkarte bestimmt werden.

10.1.2 Strukturbeschreibung

Ammoniakatstrukturen der Alkalihalogenide wurden bereits seit Anfang der Zwanziger Jahre umfangreich von *W. Blitz* und *W. Hansen* untersucht.[113] 1965 gelang es *Olovsson et al.* erstmals eine Solvatstruktur des Natriumbromids mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren.[114] Dabei handelte es sich um das $NaBr \cdot 5\frac{1}{7}\,NH_3$, welches im hexagonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $R\bar{3}$ kristallisierte.
Die hier beschriebene Ammoniakatverbindung $NaBr \cdot 5.5\,NH_3$ zeichnet sich durch einen geringfügig höheren Ammoniakgehalt aus und kristallisiert in der niedersymmetrischen triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2). Die asymmetrische Einheit entspricht einer Formeleinheit und ist zweimal in der Elementarzelle enthalten. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen

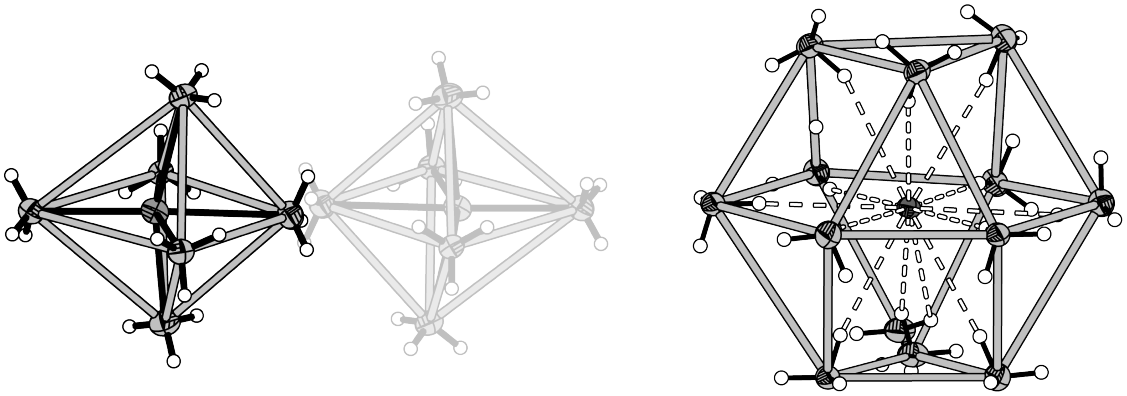


Abbildung 10.1 – Koordinationssphären von Na^+ (**links**) und Br^- (**rechts**) in der Verbindung $NaBr \cdot 5.5\,NH_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

der genannten Raumgruppe. Es kann die typische Na^+-Amminkomplexbildung beobachtet werden (siehe Abbildung 10.1). Sechs Ammoniakmoleküle sättigen die Koordinationssphäre des Natriumions in einer verzerrt okatedrischen Anordnung ab und unterdrücken somit eine direkte ionische Na^+-Br^--Wechselwirkung ($d_{\min}$(Na–Br) = 4.6392(4) Å). Durch entsprechende Symmetrieoperationen werden zwei solcher gestreckten Oktaeder-Bausteine (N1 und N3 in apikaler Position) über das gemeinsame N1 eckenverknüpft und bilden abgeschlossene dimere Untereinheiten. Die äquatorialen Stickstoffatome N2, N4, N5 und N6 spannen eine ebene Viereckfläche auf. Das zentrale Natriumion ragt um etwa 0.37 Å aus dieser Ebene heraus. Der Abstand Na–N1 ist aufgrund dessen mit 2.7430(18) Å gegenüber

Tabelle 10.2 – Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in der Verbindung $NaBr \cdot 5.5\,NH_3$.

Na1–N1	2.7430(18)	Na1–N4	2.5246(11)
Na1–N2	2.5409(12)	Na1–N5	2.5351(10)
Na1–N3	2.4902(11)	Na1–N6	2.4898(10)

D–H···A	*d*(H···A)	*d*(D···A)	∠(DHA)
N1–H1A···Br1	2.950(18)	3.747(2)	155
N2–H2A···Br1	2.860(18)	3.7284(12)	173
N2–H2B···Br1	2.950(18)	3.7654(12)	159
N3–H3A···Br1	2.879(17)	3.7030(11)	156
N3–H3B···Br1	2.827(14)	3.6943(11)	167
N4–H4A···Br1	2.820(16)	3.6719(11)	168
N4–H4B···Br1	2.915(17)	3.7892(11)	172
N5–H5A···Br1	2.890(19)	3.7809(12)	177
N5–H5B···Br1	2.823(16)	3.6741(10)	168
N2–H5C···Br1	2.952(16)	3.8102(11)	165
N6–H6A···Br1	2.875(19)	3.7220(13)	161
N6–H6B···Br1	2.92(3)	3.7308(13)	161

den übrigen Na–N-Abständen (2.4898(10) Å bis 2.5409(2) Å) verlängert. Sieben solcher dimerer Na-Ammin-Einheiten werden η^1- oder η^3-förmig durch ein einzelnes Bromidionen miteinander verknüpft. Jedes Br^- wird dabei kuboktaedrisch von zwölf Ammoniakmolekülen umgeben, die über Wasserstoffbrückenbindungen der Form N–H···Br miteinander wechselwirken (siehe Tabelle 10.2). Es resultiert ein ausgeprägtes dreimimensonales Wasserstoffbrücknetzwerk. In Abbildung 10.2 ist die Elementarzelle der Verbindung mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Ache gezeigt. Es ergeben sich Schichten aus zueinander versetzten dimeren Na-Ammin-Einheiten, die durch Br^--Ionen und deren ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk miteinander verknüpft werden.

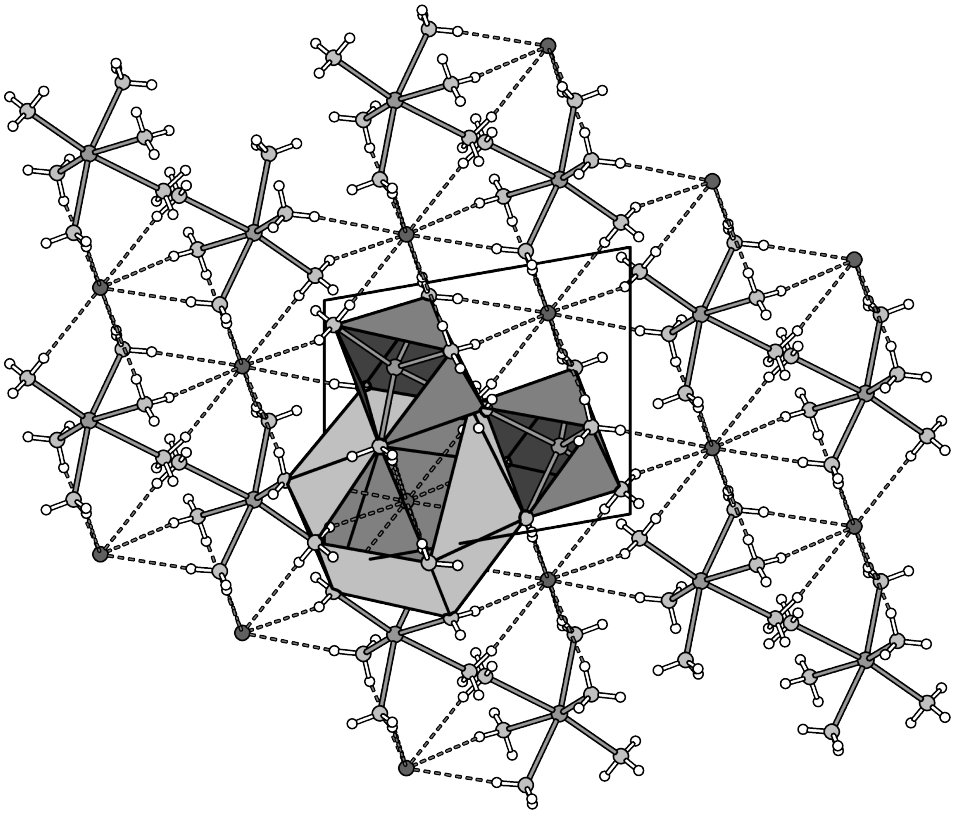


Abbildung 10.2 – Kristallpackung von NaBr · 5.5 NH$_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse.

10.2 $RbCp \cdot 2\,NH_3$

10.2.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

$RbCp \cdot 2\,NH_3$ konnte neben $Rb_4Sn_4 \cdot 2\,NH_3$ und Rb_4Sn_4 aus der Umsetzung von $Rb_{12}Sn_{17}$ (215 mg, 0.07 mmol; nicht phasenrein) und (btmsa)$TiCp_2$ (25 mg, 0.07 mmol) (btmsa = bis(trimethylsilyl)acetylen, Cp = Cyclopentadienyl) in etwa 5 ml flüssigem Ammoniak nach fast einjähriger Lagerung bei 233 K als blockförmige, farblose Kristalle erhalten werden. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem SuperNova Diffraktometer der Firma Agilent mit Mo-Strahlungsquelle bei 123 K durchgeführt. Die Datenreduktion und semi-empirische Absorptionskorrektur (mutliscan) erfolgte mit der Gerätesoftware `CrysAlis`$^{\mathtt{Pro}}$. Mithilfe des Programms `ShelXS` konnte die Struktur in der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) gelöst und mit `ShelXL` verfeinert werden. Eine anisotrope Verfeinerung war für alle Nichtwasserstoffatome möglich. Die Richtigkeit der ermittelten Raumgruppe wurde mit dem ADDSYM-Befehl in `Platon` überprüft. In Tabelle 10.3 sind die kristallographischen Daten in einer Übersicht zusammengefasst. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle und des Cyclopentadienylrings konnten allesamt direkt aus der Differenzfourierkarte bestimmt werden.

Tabelle 10.3 – Kristallographische Daten zu $RbCp \cdot 2\,NH_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_5H_{11}N_2Rb$	δ_{calc} / g cm^{-3}	1.509
Formelmasse / g mol^{-1}	184.63	Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	Mo, 0.71073
Kristallfarbe, Kristallform	farblos, Block	T / K	123(1)
Kristallsystem	orthorhombisch	μ / mm^{-1}	6.005
Raumgruppe	*Pnma* (Nr. 62)	gemessene Reflexe	11597
a / Å	22.5996(5)	unabhängige Reflexe	1461
b / Å	11.2336(2)	R_{int}	4.18%
c / Å	6.40360(10)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	2.29%, 4.17%
α / °	90	R_1, wR_2 (I>2σ(I))	1.81%, 4.02%
β / °	90	GooF	1.119
γ / °	90	Parameter/Restraints	130/0
V / Å^3	1625.71(5)	Restelektronendichte / e Å^{-3}	0.42/−0.28
Z	8	Vollständigkeit / %	99 (0.85 Å)

10.2.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung besteht aus zwei Rubidiumatomen, vier Ammoniakmolekülen und einem Cyclopentadienylring (siehe Abbildung 10.3). Alle Rb- und N-Atome besetzen spezielle Lagen und verfeinerten jeweils zur Halbbesetzung. Die übrigen Atome liegen auf allgemeinen Lagen der genannten Raumgruppe. Der Inhalt der asymmetrischen Einheit wurde als Formeleinheit gewählt und ist vier mal in der Elementarzelle enthalten. Alkalimetall-Cyclopentadienyl-Verbindungen der Form MCp (M = Li–Cs) sind

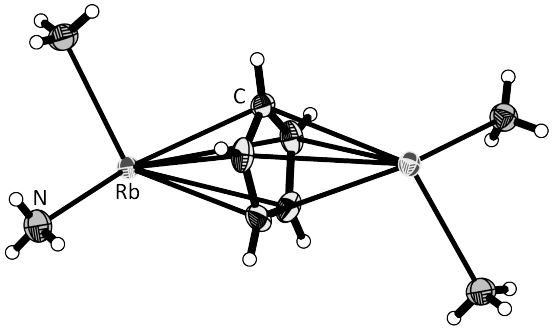


Abbildung 10.3 – Asymmetrische Einheit der Verbindung RbCp · 2 NH$_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

eine der wichtigsten Precursorverbindungen in der synthetischen metallorganischen Chemie. Sie sind zwar seit über einem Jahrhundert bekannt, konnten aber erst Ende der Neunziger Jahre strukturchemisch aufgeklärt werden (Pulverdiffraktometrie, Synchroton-Strahlung). Ausreichend große Einkristalle solvatfreier MCp-Verbindungen konnten jedoch bis heute nicht erhalten werden.

LiCp und NaCp sind isomorphe Verbindungen.[115] Die Metallatome werden durch η^5-gebundene Cyclopentadienylringe linear koordiniert. Es resultiert eine sogenannte Multidecker-Struktur. Die analogen Verbindungen der schwereren Homologe K, Rb und Cs können zwar auch als Multidecker-Strukturen mit zwei η^5-gebundenen Cp-Ringen pro Metallatom beschrieben werden, ordnen sich hingegen nicht perlenketten-förmig sondern in einer Zick-zack-Abfolge an.[115–117] Aufgrund der gekrümmten Anordnung der A^+-Ionen (A = K–Cs) wird eine offene Koordinationsstelle am Metallatom erzeugt, die leicht durch Lewisbasen, wie Diethylether oder Ammoniak koordiniert werden kann, z. B. in $[KCp(Et_2O)]_n$[118] und $[CsCp(NH_3)]_n$.[119] RbCp · 2 NH$_3$ ist ein weiteres Beispiel für solche Lewis-Säure-Base-Addukte. Jedes Rubidiumatom wird in einem mittleren Abstand von $\bar{d}$(Rb–Cp$_{centroid}$) = 3.014(10) Å von zwei Cyclopentadienylringen η^5-koordiniert und zusätzlich durch zwei weitere Ammoniakmoleküle mit Rb–N-Abständen zwischen 2.979(3) Å und 3.046(3) Å abgesättigt, was letztendlich zu einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsumgebung führt. Auch

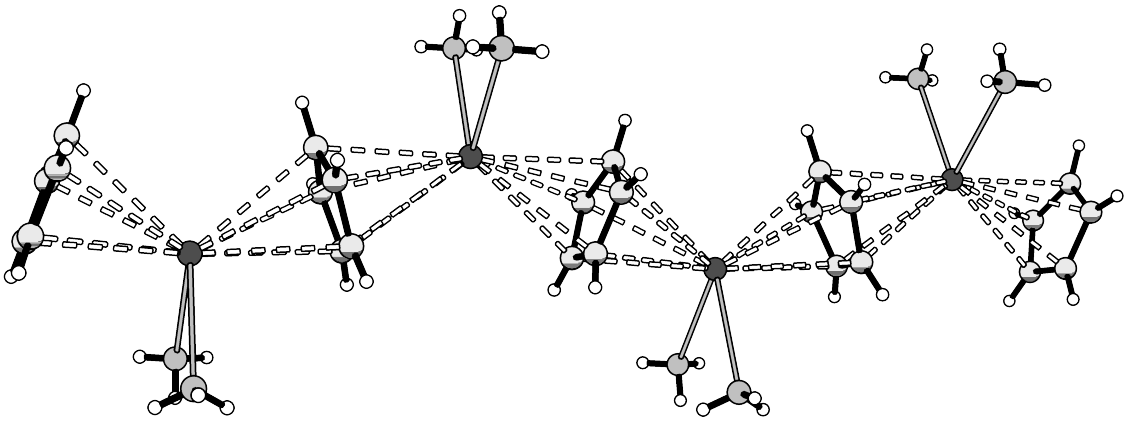


Abbildung 10.4 – Multidecker-Struktur polymerer Zick-zack-Ketten in $RbCp \cdot 2\,NH_3$. Abstände (Å): Rb1–C(1) 3.284(4), Rb1–C(2) 3.2191(18), Rb1–C(3) 3.1945(19), Rb1–C(4) 3.2375(19), Rb1–C(5) 3.288(2), Rb2–C(1) 3.1959(19), Rb2–C(2) 3.2749(18), Rb2–C(3) 3.295(2), Rb2–C(4) 3.228(2), Rb2–C(5) 3.1687(1), Rb1–$Cp_{centroid}$ 3.020(19), Rb1–$Cp_{centroid}$ 3.008(10), C–C 1.394(3); Winkel (°): Rb1–Rb2–Rb1 137.440(6), Rb1–$Cp_{centroid}$–Rb2 178.964(7).

hier liegt eine Multidecker-Struktur polymerer Zick-zack-Ketten vor (siehe Abbildung 10.4). Der Neigungswinkel ist mit 137.440(6)° wider Erwarten größer als im solvatfreien RbCp mit 131.55°. Für letztere Verbindung konnten allerdings Wechselwirkungen zwischen Rb^+ und den H- und C-Atomen zweier benachbarter Cp-Ringe beobachtet werden, deren Raumansprüche verglichen mit NH_3-Liganden scheinbar größer sind.
Wie in Abbildung 10.5 gezeigt, verlaufen die polymeren Ketten entlang der kristallographischen *b*-Achse und sind versetzt zueinander angeordnet.

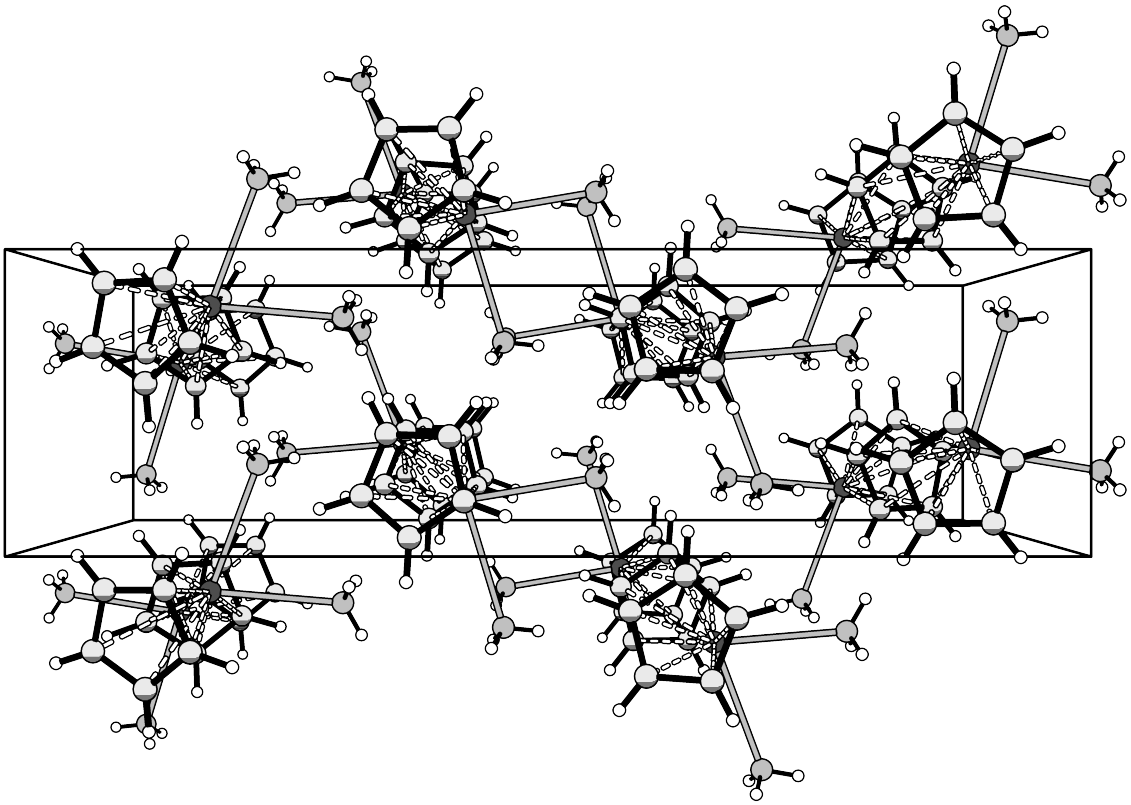


Abbildung 10.5 – Elementarzelle der Verbindung $RbCp \cdot 2\,NH_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse.

10.3 [Ti(η^2-btmsa)(NH_3)(η^5-Cp)$_2$] · NH_3

10.3.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

[Ti(η^2-btmsa)(NH_3)(η^5-Cp)$_2$] · NH_3 (btmsa = bis(trimethylsilyl)acetylen; Cp = Cyclopentadienyl) konnte als Nebenprodukt aus der Umsetzung der Arsenidphase Rb_3As_{11} (93 mg, 0.09 mmol) und [Ti(η^2-btmsa)(η^5-Cp)$_2$] (30 mg, 0.09 mmol) in etwa 5 ml flüssigem Ammoniak nach neunmonatiger Lagerung bei 233 K als blockförmige, rote Kristalle erhalten werden. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem SuperNova Diffraktometer der Firma Agilent mit Mo-Strahlungsquelle bei 123 K durchgeführt. Die Datenreduktion und semiempirische Absorptionskorrektur (multiscan) erfolgte mit der Gerätesoftware `CrysAlis`$^{\texttt{Pro}}$. Mithilfe des Programms `ShelXS` konnte die Struktur in der chiralen Raumgruppe *Pn* (Nr. 7) gelöst und mit `ShelXL` verfeinert werden. Eine anisotrope Verfeinerung war für alle Nichtwasserstoffatome möglich. Die Richtigkeit der ermittelten Raumgruppe wurde mit dem ADDSYM-Befehl in `Platon` überprüft. In Tabelle 10.4 sind die kristallographischen Daten in einer Übersicht zusammengefasst. Alle Wasserstoffatome konnten direkt aus der Differenzfourierkarte bestimmt werden.

Tabelle 10.4 – Kristallographische Daten zu [Ti(η^2-btmsa)(NH_3)(η^5-Cp)$_2$] · NH_3.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{18}H_{34}N_2Si_2Ti$	δ_{calc} / g cm^{-3}	1.174
Formelmasse / g mol^{-1}	382.55	Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	Mo, 0.71073
Kristallfarbe, Kristallform	rot, Block	T / K	123(1)
Kristallsystem	monoklin	μ / mm^{-1}	0.508
Raumgruppe	*Pn* (Nr. 7)	gemessene Reflexe	10255
a / Å	9.4750(2)	unabhängige Reflexe	6069
b / Å	9.3501(2)	R_{int}	2.06%
c / Å	12.7456(3)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	3.12%, 6.03%
α / °	90	R_1, wR_2 (I>2σ(I))	2.68%, 5.87%
β / °	106.542(3)	GooF	1.013
γ / °	90	Parameter/Restraints	344/2
V / Å^3	1082.43(4)	Restelektronendichte / e Å^{-3}	0.29/−0.26
Z	2	Vollständigkeit / %	88 (0.69 Å)

10.3.2 Strukturbeschreibung

[Ti(η^2-btmsa)(NH_3)(η^5-Cp)$_2$] · NH_3 zählt wie [Ti(η^2-btmsa)(η^5-Cp)$_2$][120] und [Zr(η^2-btmsa)-(L)(η^5-Cp)$_2$] (L = THF, Pyridin)[121] zur Verbindungsklasse der (ligandenstabilisierten) dreigliedrigen Metallcyclopropenen, die häufig als Generatoren für die an sich instabilen Metallocene „MCp$_2$“ (M = Ti, Zr) verwendet werden. Erstere Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe Pn (Nr. 7). Die asymmetrische Einheit entspricht einer Formeleinheit und ist zweimal in der Elementarzelle enthalten (siehe Abbildung 10.6). Alle Atome liegen auf allgemeinen Lagen der genannten Raumgruppe. Für das

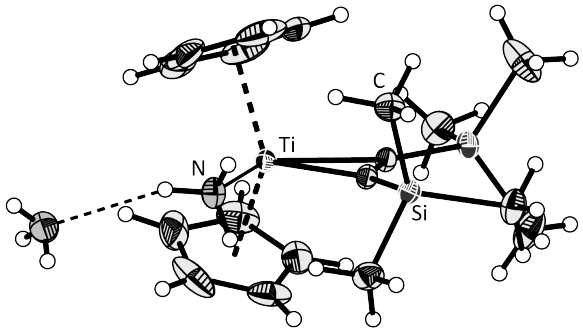


Abbildung 10.6 – Asymmetrische Einheit der Verbindung [Ti(η^2-btmsa)(NH_3)(η^5-Cp)$_2$] · NH_3. Abstände (Å): Ti–Cp(1)$_{centroid}$ 2.1260(4), Ti–Cp(2)$_{centroid}$ 2.1375(4), C–C in Cp(1) 1.376(5), C–C in Cp(2) 1.388(4); Winkel (°): Cp(1)$_{centroid}$TiCp(2)$_{centroid}$ 129.716(19), CTiN 97.82(5), CTiCp(1)$_{centroid}$ 110.426(15), CTiCp(1)$_{centroid}$ 110.329(16), C11C12Si 140.07(15) und 142.78(15); Torsionswinkel (°): SiC_2Si 7.0(5), NTiC2 1.82(15); N1–H1B···N2: H1B···N2 2.29(4), N1···N2 3.096(3), ∠(DHA) 158(3); Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Ti-Zentralteilchen ergibt sich aus der vierfach Koordination der Cp-, Alkin- und Ammoniak-Liganden eine verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung. Die Alkin-C-Atome und die daran gebundenen Si-Atome bilden mit einem Si–C_2–Si-Torsionswinkel von 7.05(5)° ein nahezu planares System aus. Die koordinierte C–C-Dreifachbindung (C11–C12 1.293(3) Å) ist gegenüber derjenigen im ungebundenen btmsa signifikant länger (1.208 Å)[122] und nähert sich dem typischen Bindungsabstand einer C–C-Zweifachbindung (1.34 Å) an. Der Abstand zwischen dem Ti-Atom und den C-Atomen des koordinierten Alkins (Ti–C11 2.1444(18) Å, Ti–C12 2.1634(19) Å) liegen im Bereich endozyklischer Ti–C(sp^2)–σ-Bindungen (2.13 Å – 2.22 Å). Zudem betragen die CCSi-Winkel 140.07(15)° und 142.78(15)° und entsprechen eher denen sp^2-hybridisierter C-Atome (120°). Das N-Atom liegt in einer Ebene mit der C–C-Dreifachbindung (Torsionswinkel 1.82°). Der zugehörige Ti–N-Abstand beträgt 2.2909(19) Å und liegt im Erwartungsbereich von Titanocen-NH_3-Komplexen.[53]

In Abbildung 10.7 ist die Elementarzelle in Richtung der kristallographischen a-Achse gezeigt. Entlang dieser Achse ordnen sich die [Ti(η^2-btmsa)(NH_3)(η^5-Cp)$_2$]-Moleküle schichtförmig an. In c ergeben sich so zueinander versetzte Schichten, wobei jede zweite Schicht deckungsgleich ist. Die Kristallammoniakmoleküle ordnen sich innerhalb dieser Schichten zwischen den Komplexmolekülen an und werden über eine N1–H1B$\cdots$N2 Wasserstoffbrückenbindung an das benachbarte Ammoniak-Ligandmolekül gebunden.

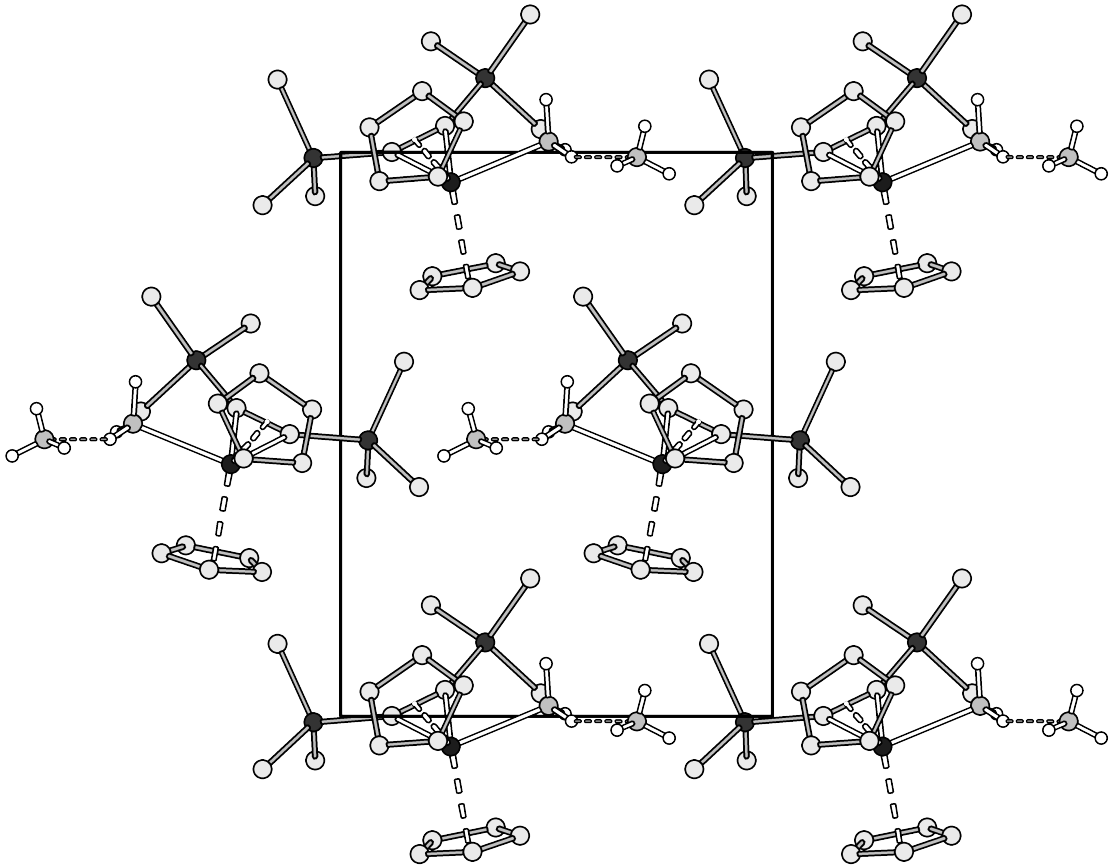


Abbildung 10.7 – Elementarzelle der Verbindung [Ti(η^2-btmsa)(NH_3)(η^5-Cp)$_2$]$\cdot NH_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse. H-Atome sind übersichtlichkeitshalber größtenteils nicht dargestellt.

10.4 [Rb([2.2.2]crypt)][ZnPh$_3$] · NH$_3$

10.4.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

[Rb([2.2.2]crypt)][ZnPh$_3$] · NH$_3$ konnte neben $Rb_6ZnSn_8 \cdot 5\,NH_3$ aus der Umsetzung von Rb_4Sn_4 (50 mg, 0.06 mmol) und $ZnPh_2$ (Ph = Phenyl) (13 mg, 0.06 mmol) in Gegenwart von [2.2.2]-Cryptand (23 mg, 0.06 mmol) in etwa 5 ml flüssigem Ammoniak bei 233 K als blockförmige, dunkelrote Kristalle erhalten werden. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem SuperNova Diffraktometer der Firma Agilent mit Mo-Strahlungsquelle bei 123 K durchgeführt. Die Datenreduktion und semi-empirische Absorptionskorrektur (multiscan) erfolgte mit der Gerätesoftware `CrysAlis`$^{\texttt{Pro}}$. Mithilfe des Programms `ShelXS` konnte die Struktur in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) gelöst und mit `ShelXL` verfeinert werden. Eine anisotrope Verfeinerung war für alle Nichtwasserstoffatome möglich. Die Richtigkeit der ermittelten Raumgruppe wurde mit dem ADDSYM-Befehl in `Platon` überprüft. In Tabelle 10.5 sind die kristallographischen Daten in einer Übersicht zusammengefasst. Alle Wasserstoffatome konnten direkt aus der Differenzfourierkarte bestimmt werden. Die Struktur ist beim Cambridge Crystallographic Data Centre mit der Nummer 939282 hinterlegt.[51]

Tabelle 10.5 – Kristallographische Daten zu [Rb([2.2.2]crypt)][ZnPh$_3$] · NH$_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{36}H_{54}N_3O_6ZnRb$	δ_{calc} / g cm^{-3}	1.350
Formelmasse / g mol^{-1}	775.66	Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	Mo, 0.71073
Kristallfarbe, Kristallform	dunkelrot, Block	T / K	123(1)
Kristallsystem	monoklin	μ / mm^{-1}	1.956
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	gemessene Reflexe	23861
a / Å	15.12530(10)	unabhängige Reflexe	6967
b / Å	13.62330(10)	R_{int}	1.88%
c / Å	18.76700(10)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	2.58%, 5.10%
α / °	90	R_1, wR_2 (I>2σ(I))	2.58%, 5.27%
β / °	99.3590(10)	GooF	1.043
γ / °	90	Parameter/Restraints	640/0
V / Å^3	3815.59(4)	Restelektronendichte / e Å^{-3}	0.30/−0.23
Z	4	Vollständigkeit / %	99 (0.83 Å)

10.4.2 Strukturbeschreibung

$[Rb([2.2.2]crypt)][ZnPh_3] \cdot NH_3$ (Ph = Phenyl) zählt zu den homoleptischen Triarylzinkaten. Die asymmetrische Einheit der Verbindung entspricht einer Formeleinheit und ist viermal in der Elementarzelle enthalten (siehe Abbildung 10.8). Alle Atome liegen auf allgemeinen Lagen der genannten Raumgruppe. $[ZnPh_3]^-$ repräsentiert die anionische Einheit der Verbindung. Wie im bekannten $[Mg_2Br_3(THF)_6][ZnPh_3]$[123] und in vielen anderen Triarylzinkaten wird das formal einfach negativ geladene Zn-Atom trigonal planar von den drei *ipso*-C-Atomen der Phenylreste mit Zn–C-Abständen von 2.0194(17) Å, 2.0215(17) Å und 2.0188(17) Å umgeben. Anders als in bekannten Zinkaten mit sterisch anspruchs-

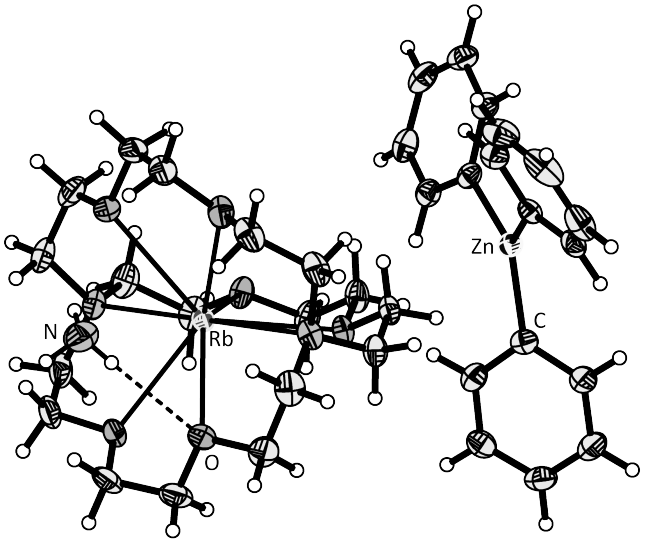


Abbildung 10.8 – Asymmetrische Einheit der Verbindung $[Rb([2.2.2]crypt)][ZnPh_3] \cdot NH_3$. Die N3–H3···O2 Wasserstoffbrückenbindung ist gestrichelt gekennzeichnet (H3···O2 2.57(3) Å, N3···O2 3.363(3) Å, ∠(DHA) 166(2)°). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

volleren Arylresten wie R = Mes in $[MgBr(THF)_5][ZnMes_3]$[123] oder $R = {}^iPrC_6H_2$ in $[Li(tmeda)_2][Zn({}^iPrC_6H_2)_3]$[124] sind im $[ZnPh_3]^-$ die drei Arylringe nicht gleichsinnig propellerartig verdreht, sondern einer der drei Phenylringe ist gegensinnig geneigt. Die drei Phenylringe sind jeweils um 22.43(6)°, 27.15(6)° und 46.18(6)° aus der ZnC_3-Ebene herausgedreht. Alle C–C-Abstände innerhalb der Phenylringe liegen im typischen Bereich für sp^2-hybridisierte C-Atome. Die einfach negative Ladung des Zinkats wird durch einen $[Rb([2.2.2]crypt)]^+$-Komplex kompensiert. Es liegen keine direkten Kation-Anion-Kontakte vor. In Abbildung 10.9 ist die Elementarzelle mit Blick in Richtung der kristallographischen *a*-Achse gezeigt. Entlang dieser Achse ergeben sich zick-zack-förmige $[ZnPh_3]^-$- und $Rb([2.2.2]crypt)]^+$-Stränge, die in *b* und *c*-Richtung alternierend angeordnet sind.

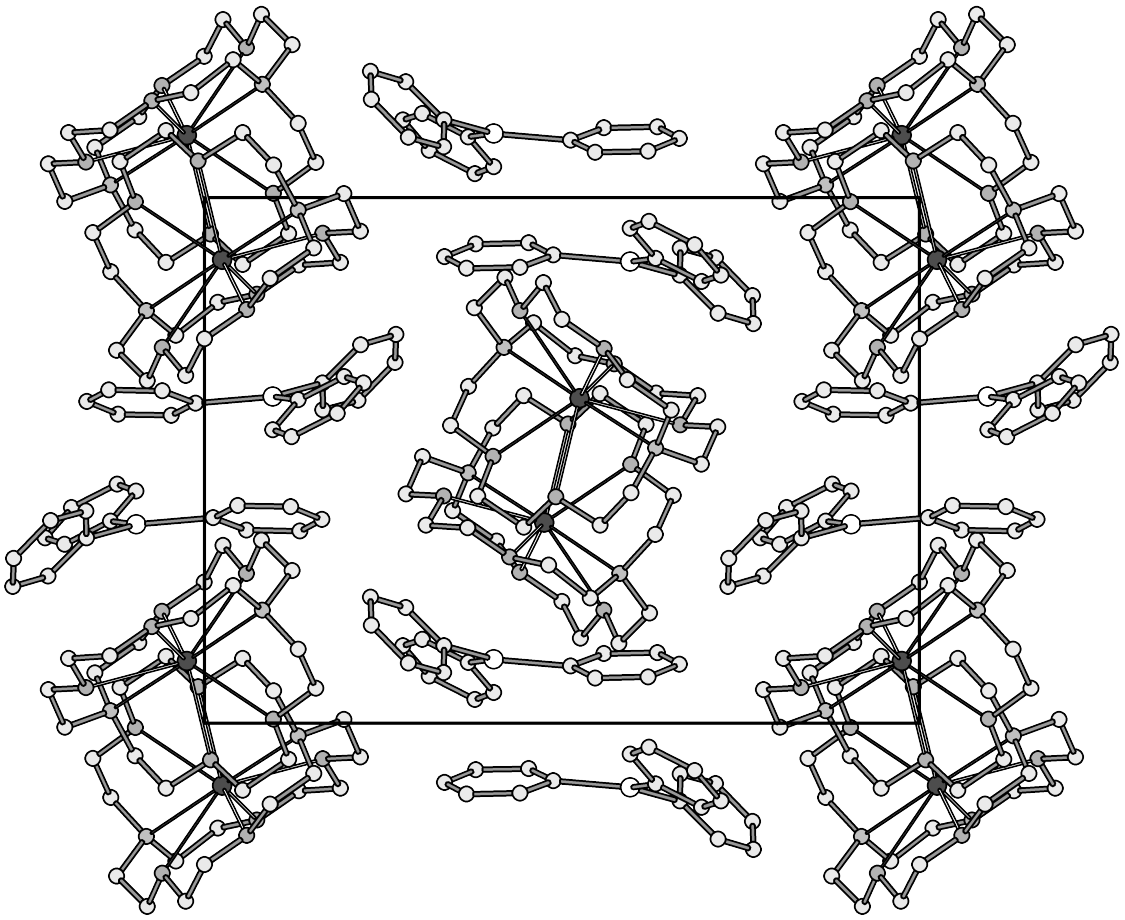


Abbildung 10.9 – Elementarzelle der Verbindung [Rb([2.2.2]crypt)][$ZnPh_3$] · NH_3 mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse. Die Ammoniakmoleküle einschließlich aller H-Atome sind übersichtlichkeitshalber nicht dargestellt.

10.5 [Rb([2.2.2]crypt)][$SbPh_2$]

10.5.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

[Rb([2.2.2]crypt)][$SbPh_2$] konnte als Nebenprodukt aus der Umsetzung von Rb_4Sn_9 (25 mg, 0.02 mmol), $SbPh_3$ (Ph = Phenyl) (11 mg, 0.03 mmol) und [2.2.2]-Cryptand (12 mg, 0.03 mmol) in etwa 5 ml flüssigem Ammoniak nach viermonatiger Lagerung bei 233 K als blockförmige, orange Kristalle erhalten werden. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem SuperNova Diffraktometer der Firma Agilent mit Mo-Strahlungsquelle bei 123 K durchgeführt. Die Datenreduktion und semi-empirische Absorptionskorrektur (multiscan) erfolgte mit der Gerätesoftware `CrysAlis`$^{\mathtt{Pro}}$. Mithilfe des Programms `ShelXS` konnte die Struktur in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) gelöst und mit `ShelXL` verfeinert werden. Eine anisotrope Verfeinerung war für alle Nichtwasserstoffatome möglich. Die Richtigkeit der ermittelten Raumgruppe wurde mit dem ADDSYM-Befehl in `Platon` überprüft. In Tabelle 10.6 sind die kristallographischen Daten in einer Übersicht zusammengefasst. Alle Wasserstoffatome konnten direkt aus der Differenzfourierkarte bestimmt werden.

Tabelle 10.6 – Kristallographische Daten zu [Rb([2.2.2]crypt)][$SbPh_2$].

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{30}H_{46}N_2O_6RbSb$	δ_{calc} / g cm^{-3}	1.485
Formelmasse / g mol^{-1}	737.91	Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	Mo, 0.71073
Kristallfarbe, Kristallform	orange, Block	T / K	123(1)
Kristallsystem	monoklin	μ / mm^{-1}	2.343
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	gemessene Reflexe	38493
a / Å	13.0186(3)	unabhängige Reflexe	6008
b / Å	14.0447(3)	R_{int}	8.99%
c / Å	18.1478(4)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	4.22%, 6.56%
α / °	90	R_1, wR_2 (I>2σ(I))	3.31%, 6.18%
β / °	96.096(2)	GooF	1.011
γ / °	90	Parameter/Restraints	545/0
V / Å^3	3299.42(13)	Restelektronendichte / e Å^{-3}	0.86/−1.03
Z	4	Vollständigkeit / %	99 (0.83 Å)

10.5.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Verbindung entspricht einer Formeleinheit und ist viermal in der Elementarzelle enthalten (siehe Abbildung 10.10). Alle Atome liegen auf allgemeinen Lagen der genannten Raumgruppe. $[SbPh_2]^-$ kann als sekundäres Antimonid bezeichnet werden und entsteht häufig als Nebenprodukt bei der Umsetzung von $SbPh_3$ in Gegenwart reduzierender Verbindungen. Das formal einfach negativ geladene Sb-Atom ist von den beiden *ipso*-C-Atomen der Phenylreste in Sb–C-Abständen von 2.155(3) Å und 2.153(3) Å planar umgeben. Der zugehörige CSbC-Winkel beträgt 100.24(11)°. Ähnliche Abstände und Winkel

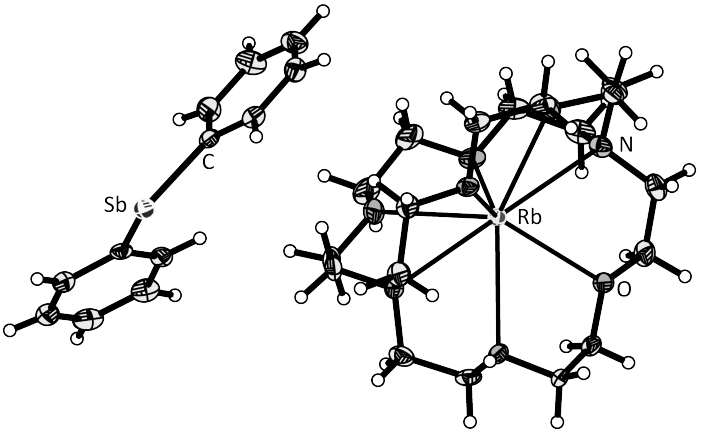


Abbildung 10.10 – Asymmetrische Einheit der Verbindung [Rb([2.2.2]crypt)][SbPh$_2$]. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

wurden auch für $SbPh_3$[125–127] und die strukturell verwandte Verbindung [K@([18]Krone-6)][SbPh$_2$] beobachtet.[128] Die beiden Phenylringe sind um 26.27(10)° und 28.27(10)° aus der SbC_2-Ebene gleichsinnig herausgedreht. Alle C–C-Abstände innerhalb der Phenylringe liegen im typischen Bereich für sp^2-hybridisierte C-Atome. Die einfach negative Ladung des Antimonids wird durch einen $[Rb([2.2.2]crypt)]^+$-Komplex kompensiert. Es liegen keine direkten Kation-Anion-Kontakte vor (d_{min}(Rb–Sb) = 6.892(4) Å). In Abbildung 10.11 ist die Elementarzelle mit Blick in Richtung der kristallographischen *a*-Achse gezeigt. Entlang dieser Achse ergeben sich zick-zack-förmige $[SbPh_2]^-$- und $[Rb([2.2.2]crypt)]^+$-Stränge, die in *b*- und *c*-Richtung alternierend angeordnet sind.

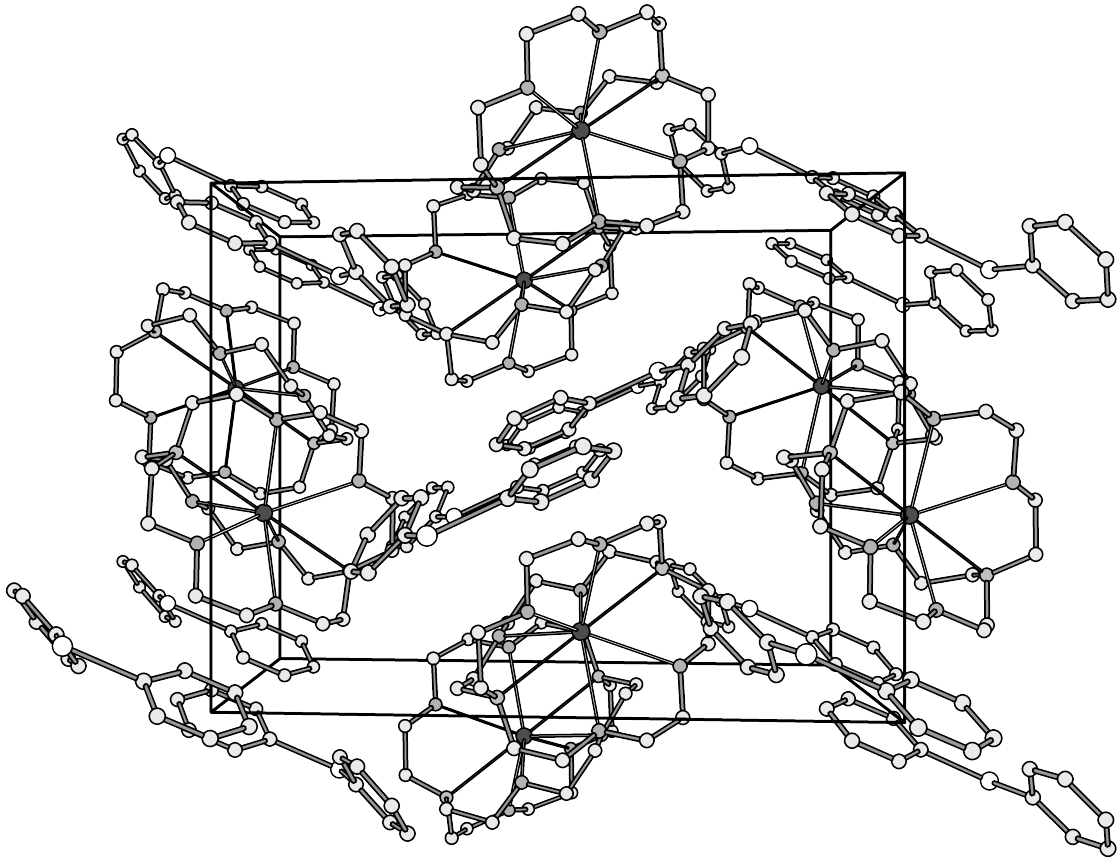


Abbildung 10.11 – Elementarzelle von [Rb([2.2.2]crypt)][$SbPh_2$] entlang der kristallographischen *a*-Achse.

10.6 [Na([2.2.2]crypt)][$C_{12}H_{10}$] · NH_3

10.6.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

[Na([2.2.2]crypt)][$C_{12}H_{10}$] · NH_3 konnte als Nebenprodukt aus der Umsetzung von Na_4Sn_4 (25 mg, 0.04 mmol), $ZnPh_2$ (Ph = Phenyl) (25 mg,0.11 mmol) und [2.2.2]-Cryptand (10 mg, 0.03 mmol) in etwa 5 ml flüssigem Ammoniak nach vierwöchiger Lagerung bei 233 K als plättchenförmige, metallisch-glänzende Kristalle erhalten werden. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem SuperNova Diffraktometer der Firma Agilent mit Mo-Strahlungsquelle bei 123 K durchgeführt. Die Datenreduktion und semi-empirische Absorptionskorrektur (multiscan) erfolgte mit der Gerätesoftware `CrysAlis`$^{\texttt{Pro}}$. Mithilfe des Programms `ShelXS` konnte die Struktur in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) gelöst und mit `ShelXL` verfeinert werden. Eine anisotrope Verfeinerung war für alle Nichtwasserstoffatome möglich. Die Richtigkeit der ermittelten Raumgruppe wurde mit dem ADDSYM-Befehl in `Platon` überprüft. In Tabelle 10.7 sind die kristallographischen Daten in einer Übersicht zusammengefasst. Alle Wasserstoffatome konnten direkt aus der Differenzfourierkarte bestimmt werden.

Tabelle 10.7 – Kristallographische Daten zu [Na([2.2.2]crypt)][$C_{12}H_{10}$] · NH_3.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{30}H_{49}N_3NaO_6$	δ_{calc} / g cm^{-3}	1.259
Formelmasse / g mol^{-1}	570.71	Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	Mo, 0.71073
Kristallfarbe, Kristallform	metall.-glänz., Plättchen	T / K	123(1)
Kristallsystem	monoklin	μ / mm^{-1}	2.343
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	gemessene Reflexe	7773
a / Å	10.5243(5)	unabhängige Reflexe	3134
b / Å	18.9724(10)	R_{int}	4.56%
c / Å	15.7358(9)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	4.97%, 10.51%
α / °	90	R_1, wR_2 (I>2σ(I))	3.98%, 9.82%
β / °	106.666(6)	GooF	1.083
γ / °	90	Parameter/Restraints	557/0
V / Å^3	3010.0(3)	Restelektronendichte / e Å^{-3}	0.28/−0.19
Z	4	Vollständigkeit / %	99 (1.00 Å)

10.6.2 Strukturbeschreibung

$[C_{12}H_{10}]^-$ wird als Biphenylid bezeichnet und ist die reduzierte Form des neutralen Biphenyls. Die asymmetrische Einheit der Verbindung entspricht einer Formeleinheit und ist viermal in der Elementarzelle enthalten. Pro asymmetrischer Einheit liegen zwei Hälften symmetrieunabhängiger Biphenylide vor (siehe Abbildung 10.12). Alle Atome liegen auf allgemeinen Lagen der genannten Raumgruppe. Die beiden zentralen C–C-Bindungen sind mit 1.433(5) Å und 1.434(5) Å gegenüber der im neutralen Biphenyl (1.507(5) Å) deutlich verkürzt.[129] Die dadurch erhöhte sterische Abstoßung der *ortho*-H-Atome verursacht CCC-Winkel, die mit 113.7(3)° und 114.3(3)° signifikant von 120° abweichen. Vergleichbare Bindungsabstände und -winkel wurden auch in der strukturell verwandten Verbindung $[Na(triglyme)_2][C_{12}H_{10}]$ (triglyme = Triethylenglycoldimethylether) beobachtet.[130] Beide

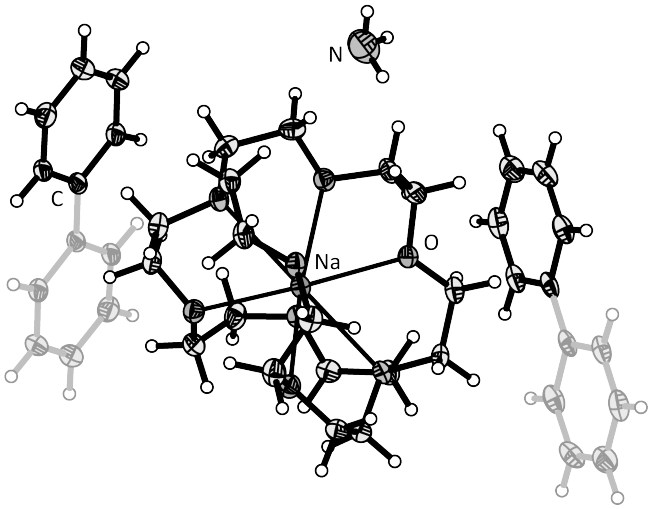


Abbildung 10.12 – Asymmetrische Einheit von $[Na([2.2.2]crypt)][C_{12}H_{10}] \cdot NH_3$. Durch Symmetrie vervollständigte Molekülteile sing hellgrau gekennzeichnet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

symmetrieunabhängigen Phenylringe weisen eine exakt planare Struktur auf. Die einfach negative Ladung wird durch einen $[Na([2.2.2]crypt)]^+$-Komplex kompensiert. Sehr kurze Na–O- und Na–N-Abstände (2.534(2) Å und 2.699(2) Å) führen zu einer deutlich kontrahierten Molekülstruktur Es liegen keine direkten Kation-Anion-Kontakte vor. Blickt man, wie in Abbildung 10.13 gezeigt, entlang der kristallographischen *c*-Achse, ergeben sich Stränge aus gegeneinander verkippten $[C_{12}H_{10}]^-$-Einheiten, die schichtförmig angeordnet sind und durch $[Na([2.2.2]crypt)]^+$-Schichten voneinander separiert werden.

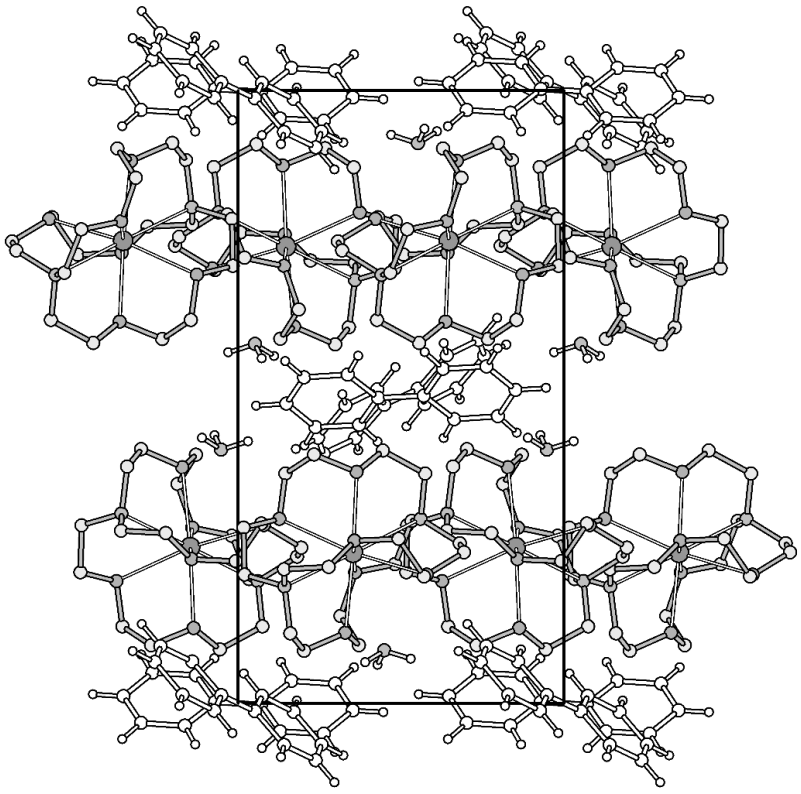


Abbildung 10.13 – Elementarzelle von [Na([2.2.2]crypt)][$C_{12}H_{10}$] · NH_3 mit Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse.

10.7 [Rb([2.2.2]crypt)][Cu(Mes)(NH_2)] · 3 NH_3

10.7.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

[Rb([2.2.2]crypt)][Cu(Mes)(NH_2)] · 3 NH_3 konnte neben [Rb([2.2.2]crypt)]$_3$[Cu@Sn_9] · 9 NH_3 (s. Abschnitt 7.5) und [Rb([2.2.2]crypt)]$Rb_{2.5}Cs_{1.5}Sn_9(NH_2)$ · 8.5 NH_3 (s. Abschnitt 9.2) aus der Umsetzung von Rb_4Sn_9 (50 mg, 0.04 mmol), MesCu (22 mg, 0.12 mmol), CsCl (100 mg, 0.6 mmol) und [2.2.2]-Cryptand (23 mg, 0.06 mmol) in etwa 5 ml flüssigem Ammoniak nach viermonatiger Lagerung bei 233 K als blockförmige, schwarze Kristalle erhalten werden. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem SuperNova Diffraktometer der Firma Agilent mit Mo-Strahlungsquelle bei 123 K durchgeführt. Die Datenreduktion und semi-empirische Absorptionskorrektur (multiscan) erfolgte mit der Gerätesoftware `CrysAlis`$^{\mathtt{Pro}}$. Mithilfe des Programms `ShelXS` konnte die Struktur in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) gelöst und mit `ShelXL` verfeinert werden. Eine anisotrope Verfeinerung war für alle Nichtwasserstoffatome möglich. Die Richtigkeit der ermittelten Raumgruppe wurde mit dem ADDSYM-Befehl in `Platon` überprüft. In Tabelle 10.8 sind die kristallographischen Daten in einer Übersicht zusammengefasst. Alle Wasserstoffatome konnten direkt aus der Differenzfourierkarte bestimmt werden.

Tabelle 10.8 – Kristallographische Daten zu [Rb([2.2.2]crypt)][Cu(Mes)(NH_2)] · 3 NH_3.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{27}H_{58}CuN_6O_6Rb$	δ_{calc} / g cm^{-3}	1.358
Formelmasse / g mol^{-1}	711.80	Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	Mo, 0.71073
Kristallfarbe, Kristallform	schwarz, Block	T / K	123(1)
Kristallsystem	monoklin	μ / mm^{-1}	2.343
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	gemessene Reflexe	11066
a / Å	10.9152(4)	unabhängige Reflexe	6801
b / Å	20.2598(6)	R_{int}	2.96%
c / Å	16.5697(5)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	6.30%, 7.71%
α / °	90	R_1, wR_2 (I>2σ(I))	3.73%, 6.78%
β / °	108.109(4)	GooF	1.015
γ / °	90	Parameter/Restraints	602/0
V / Å^3	3482.7(2)	Restelektronendichte / e Å^{-3}	0.45/−0.46
Z	4	Vollständigkeit / %	99 (0.81 Å)

10.7.2 Strukturbeschreibung

$[MesCu(NH_2)]^-$ entsteht ähnlich wie $[MesCuMes]^-$[52] als Reaktionsprodukt des Eduktkomplexes MesCu. NMR-spektroskopisch konnte bereits gezeigt werden, dass Ammoniak als Protonenquelle für Oxidationsreaktionen von Zintl-Clustern in Lösung unter Bildung von NH_2^- verantwortlich ist. Das so in Lösung angereicherte NH_2^- kann offensichtlich in Gegenwart von MesCu in einer Ligand-Additionsreaktion zum $[MesCu(NH_2)]^-$ reagieren. Die asymmetrische Einheit der zugehörigen Verbindung entspricht einer Formeleinheit und ist viermal in der Elementarzelle enthalten (siehe Abbildung 10.14). Alle Atome liegen dementsprechend auf allgemeinen Lagen der genannten Raumgruppe. Das Cu-Atom wird linear

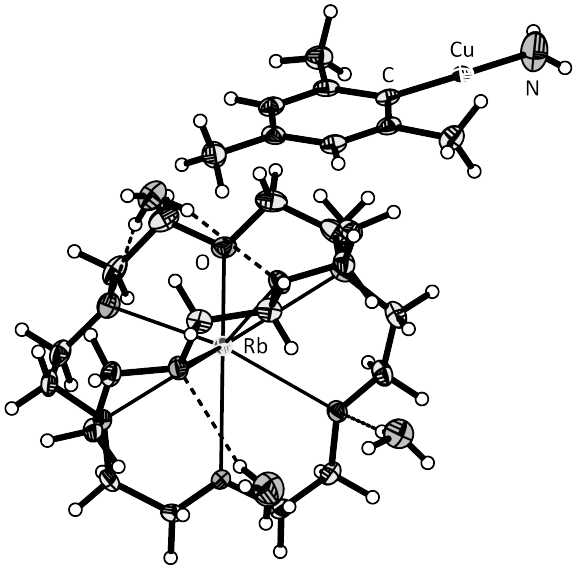


Abbildung 10.14 – Asymmetrische Einheit von [Rb([2.2.2]crypt)][Cu(Mes)(NH_2)] · 3 NH_3. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

von einem Mesityl- und einem Amid-Liganden ($\angle$(NCuC) = 178.33(17)°) koordiniert. Alle C-Atome des Mesitylrestes liegen in einer Ebene mit dem N-Atom des Amidliganden. Es resultiert ein exakt planares System (Diederwinkel 179.4(5)°). Der Cu–C-Abstand beträgt 1.902(3) Å und liegt im Bereich derer im $[MesCuMes]^-$ (1.919(2) Å und 1.925(2) Å). Im Vergleich zu bekannten Cu(I)-Ammin-Komplexen ist der hier vorliegende Cu-Amid-Abstand erwartungsgemäß mit 1.835(4) Å um etwa 0.2 Å kürzer. Die einfach negative Ladung wird durch ein $[Rb([2.2.2]crypt)]^+$ kompensiert. Es liegen keine direkten Kation-Anion-Kontakte vor. Blickt man, wie in Abbildung 10.15 gezeigt, entlang der kristallographischen a-Achse, so ergeben sich $[Rb([2.2.2]crypt)]^+$- und $[MesCu(NH_2)]^-$-Stränge, die alternierend angeordnet sind und über ein Wasserstoffbrückennetzwerk miteinander in Wechselwirkung. Die so erzeugten Schichten sind in c-Richtung leicht gegeneinander verschoben.

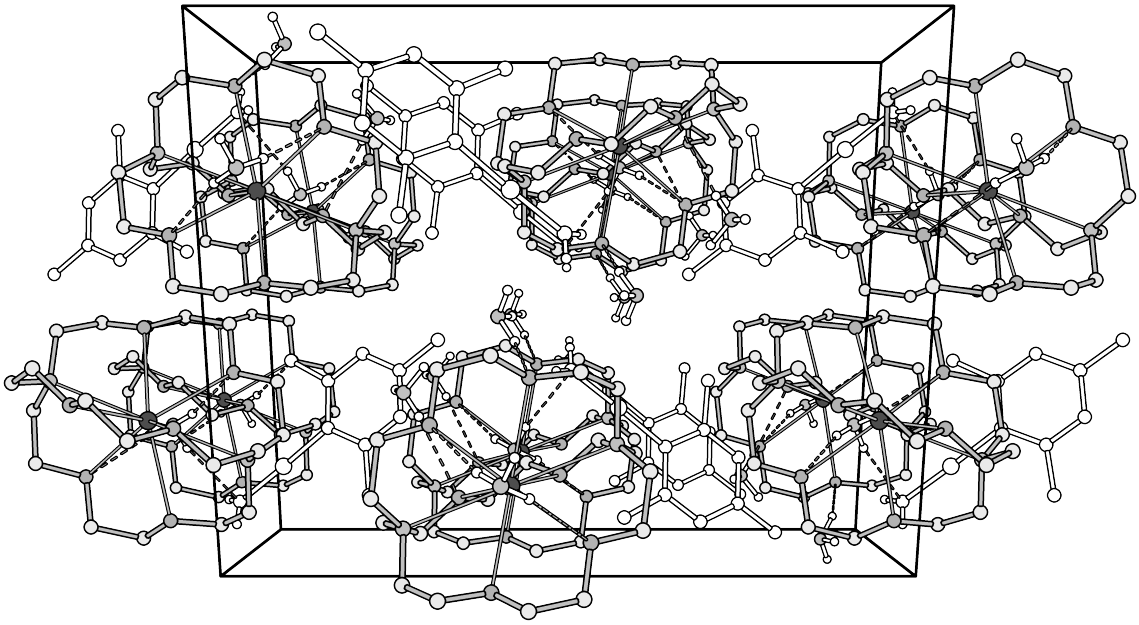


Abbildung 10.15 – Elementarzelle von [Rb([2.2.2]crypt)][Cu(Mes)(NH_2)] · 3 NH_3 mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse. Wasserstoffatome sind übersichtlichkeitshalber nicht gezeigt.

10.8 [Rb([18]Krone-6)][Co(CO)$_3$(PPh$_3$)] · 2.5 NH$_3$

10.8.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

[Rb([18]Krone-6)][Co(CO)$_3$(PPh$_3$)] · 2.5 NH$_3$ konnte als Nebenprodukt aus der Umsetzung von Rb_4Sn_9, $[Co(CO)_3PPh_3]_2$ und [18]Krone-6 im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 1 : 2 in flüssigem Ammoniak nach längerer Lagerung bei 233 K als blockförmige, farblose Kristalle erhalten werden. Der Kristallisationsansatz stammt noch aus der Arbeit von Markus Hamberger. Die Isolierung, Messung und Charakterisierung der Verbindung wurde allerdings im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem SuperNova Diffraktometer der Firma Agilent mit Mo-Strahlungsquelle bei 123 K durchgeführt. Die Datenreduktion und semi-empirische Absorptionskorrektur (multiscan) erfolgte mit der Gerätesoftware `CrysAlis`$^{\text{Pro}}$. Mithilfe des Programms `ShelXS` konnte die Struktur in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) gelöst und mit `ShelXL` verfeinert werden. Eine anisotrope Verfeinerung war für alle Nichtwasserstoffatome möglich. Die Richtigkeit der ermittelten Raumgruppe wurde mit dem ADDSYM-Befehl in `Platon` überprüft. In Tabelle 10.9 sind die kristallographischen Daten in einer Übersicht zusammengefasst. Alle Wasserstoffatome konnten direkt aus der Differenzfourierkarte bestimmt werden. N2 weist eine leichte Lagefehlordnung auf, die aber durch Splitpositionen gut beschrieben werden konnte.

Tabelle 10.9 – Kristallographische Daten zu [Rb([18]Krone-6)][Co(CO)$_3$(PPh$_3$)] · 2.5 NH$_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{33}H_{42}CoN_{2.5}O_9PRb$	δ_{calc} / g cm^{-3}	1.424
Formelmasse / g mol^{-1}	793.06	Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	Mo, 0.71073
Kristallfarbe, Kristallform	farblos, Block	T / K	123(1)
Kristallsystem	monoklin	μ / mm^{-1}	1.867
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	gemessene Reflexe	61531
a / Å	12.6448(2)	unabhängige Reflexe	7271
b / Å	22.7871(3)	R_{int}	4.05%
c / Å	13.4878(2)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	3.45%, 6.48%
α / °	90	R_1, wR_2 (I>2σ(I))	2.61%, 6.16%
β / °	107.797(2)	GooF	1.040
γ / °	90	Parameter/Restraints	611/0
V / Å^3	3700.37(10)	Restelektronendichte / e Å^{-3}	0.56/−0.22
Z	4	Vollständigkeit / %	99 (0.81 Å)

10.8.2 Strukturbeschreibung

$[Co(CO)_3(PPh_3)]^-$ ist ein klassisches Beispiel für ein Organylcobaltat und wurde durch die reduktive Spaltung der Co–Co-Bindung im dinuklearen Eduktkomplex $[Co(CO)_3(PPh_3)]_2$ erhalten. Die asymmetrische Einheit entspricht einer Formeleinheit und ist viermal in der Elementarzelle enthalten (siehe Abbildung 10.16). Alle Atome liegen dementsprechend auf allgemeinen Lagen der genannten Raumgruppe. Das formal einfach negativ geladene Co-Atom ist von einem Triphenylphosphan- und drei Carbonyl-Liganden tetraedrisch umgeben. Ähnliche Co–P- (2.1772(4) Å) und Co–C-Abstände (1.735(2) Å, 1.738(2) Å und 1.746(2) Å)

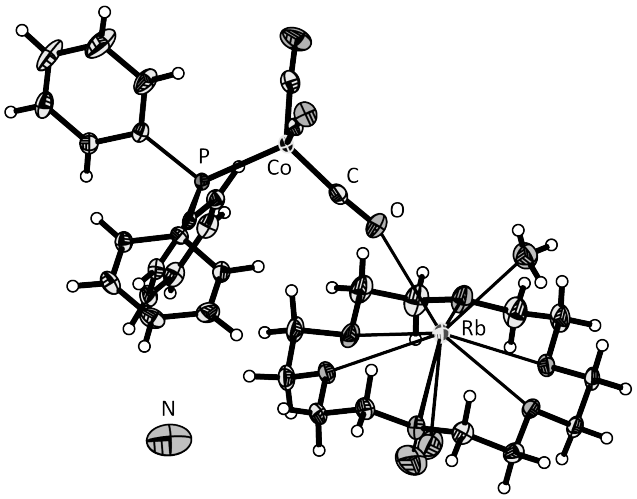


Abbildung 10.16 – Asymmetrische Einheit von $[Rb([18]Krone\text{-}6)][Co(CO)_3(PPh_3)] \cdot 2.5\,NH_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

wurden auch in den strukturell verwandten Verbindungen $[Co(CO)_3(PR_3)]^-$ (R = *p*–tolyl, PPh_2(*p*–tolyl)) beobachtet.[131] Das P-Atom wird wiederum verzerrt tetraedrisch vom Co-Atom und den drei Phenylreste koordiniert. Letztere sind alle um etwa 85° aus der CCC-Ebene propellerartig herausgedreht. Blickt man entlang der Co–P-Verbindungsachse, ergibt sich für die Carbonyl- und Phenylgruppen eine gestaffelte Konformation. Die einfach negative Ladung wird durch einen $[Rb([18]Krone\text{-}6)]^+$-Komplex kompensiert. Das Rb-Atom wird durch [18]Krone-6 nicht vollständig abgesättigt und tritt mit weiteren Elektronendonoren in Wechselwirkung. Zwei Ammoniakmoleküle und eine Carbonylgruppe werden im Abstand von d(Rb–N) = 3.062(2) Å, 3.637(10) Å und d(Rb–O) = 2.9449(15) Å zusätzlich koordiniert. Direkte Kation-Anion-Kontakte liegen zwar nicht vor, sie werden aber über einen Carbonylrest koordinativ verbrückt. Jede dieser so erzeugten Einheiten wird über die N1H1A$\cdots$O7-Wasserstoffbrückenbindung (H$\cdots$O 2.46(4) Å, N$\cdots$O 3.240(3) Å, ∠(NHO) 161(4)°) mit einer weiteren Einheit verknüpft. Blickt man, wie in Abbildung 10.17 gezeigt, in Richtung

der kristallographischen *c*-Achse, ordnen sich die Einheiten so an, dass alle [18]Krone-6-Moleküle in einer Ebene liegen und ein schichtförmiger Aufbau erzeugt wird.

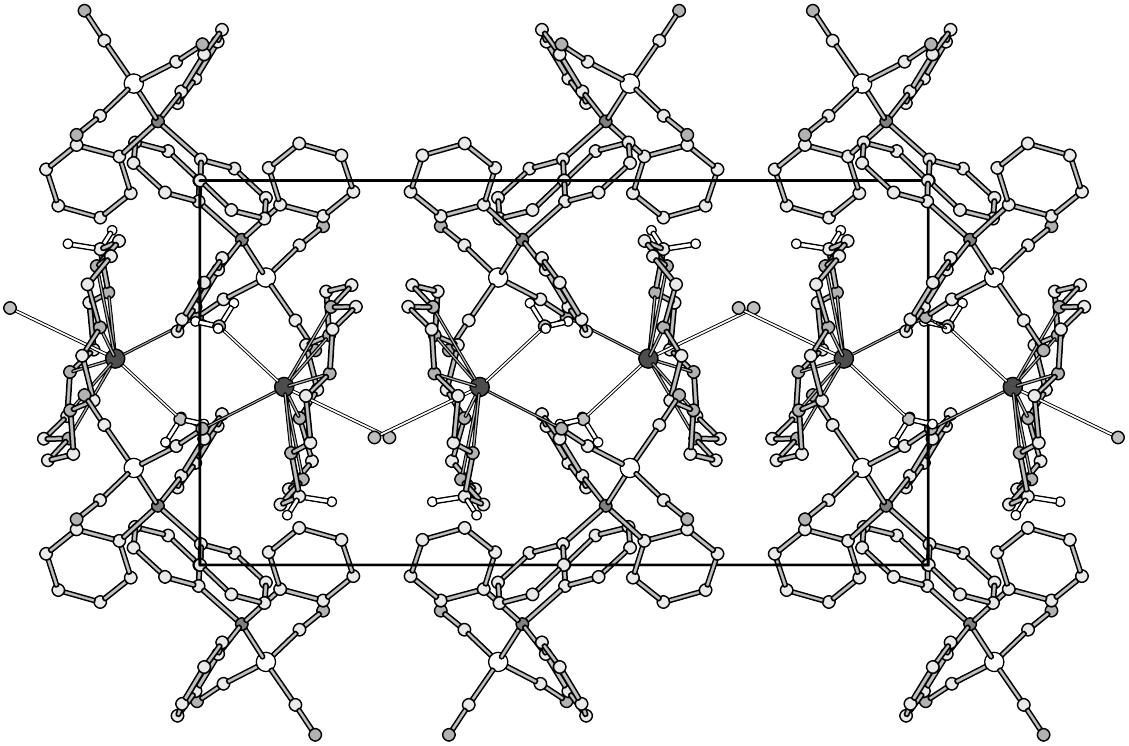


Abbildung 10.17 – Elementarzelle von [Rb([18]Krone-6)][Co(CO)$_3$(PPh$_3$)] · 2.5 NH$_3$ mit Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse. Wasserstoffatome sind übersichtlichkeitshalber nicht gezeigt.

10.9 [Rb([2.2.2]crypt)][Mo(CO)$_3$(η^5-Cp)] · NH$_3$

10.9.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

[Rb([2.2.2]crypt)][Mo(CO)$_3$(η^5-Cp)] · NH$_3$ wurde wie [Rb([2.2.2]crypt)]Rb$_6$Sn$_9$(OH)$_3$ · 5 NH$_3$ aus der Umsetzung von Rb_4Sn_4 (50 mg, 0.06 mmol), HMo(CO)$_3$(η^5-Cp) (15 mg, 0.06 mmol) und [2.2.2]-Cryptand (23 mg, 0.06 mmol) in etwa 5 ml flüssigem Ammoniak bei 233 K nach 48 Monaten Lagerung als stäbchenförmige, farblose Kristalle erhalten. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem SuperNova Diffraktometer der Firma Agilent mit Mo-Strahlungsquelle bei 123 K durchgeführt. Die Datenreduktion und semi-empirische Absorptionskorrektur (multiscan) erfolgte mit der Gerätesoftware `CrysAlis`$^{\texttt{Pro}}$. Mithilfe des Programms `ShelXS` konnte die Struktur in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) gelöst und mit `ShelXL` verfeinert werden. Eine anisotrope Verfeinerung war für alle Nichtwasserstoffatome möglich. Die Richtigkeit der ermittelten Raumgruppe wurde mit dem ADDSYM-Befehl in `Platon` überprüft. In Tabelle 10.10 sind die kristallographischen Daten in einer Übersicht zusammengefasst. Alle Wasserstoffatome konnten direkt aus der Differenzfourierkarte bestimmt werden.

Tabelle 10.10 – Kristallographische Daten zu [Rb([2.2.2]crypt)][Mo(CO)$_3$(η^5-Cp)] · NH$_3$.

Kristallographische Daten			
Summenformel	$C_{26}H_{44}MoN_3O_9Rb$	δ_{calc} / g cm^{-3}	1.544
Formelmasse / g mol^{-1}	724.05	Röntgenquelle, $\bar{\lambda}$ / Å	Mo, 0.71073
Kristallfarbe, Kristallform	farblos, Stäbchen	T / K	123(1)
Kristallsystem	monoklin	μ / mm^{-1}	2.026
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	gemessene Reflexe	20994
a / Å	11.3439(3)	unabhängige Reflexe	5693
b / Å	20.4490(5)	R_{int}	5.17%
c / Å	14.3663(4)	R_1, wR_2 (alle Reflexe)	4.40%, 6.49%
α / °	90	R_1, wR_2 (I>2σ(I))	3.33%, 6.83%
β / °	110.779(3)	GooF	1.057
γ / °	90	Parameter/Restraints	526/0
V / Å^3	3115.81(15)	Restelektronendichte / e Å^{-3}	0.50/−0.53
Z	4	Vollständigkeit / %	99 (0.83 Å)

10.9.2 Strukturbeschreibung

[Mo(CO)$_3$(η^5-Cp)]$^-$ ist ein klassisches Beispiel für ein Organylmolybdat und wurde durch die reduktive Eliminierung des Hydridliganden im Eduktkomplex HMo(CO)$_3$(η^5-Cp) erhalten. Die asymmetrische Einheit entspricht einer Formeleinheit und ist viermal in der Elementarzelle enthalten (siehe Abbildung 10.18). Alle Atome liegen dementsprechend auf allgemeinen Lagen der genannten Raumgruppe. Das formal einfach negativ geladene Mo-Atom wird von drei Carbonylliganden in einem mittleren Mo–C$_{CO}$-Abstand von 1.927(3) Å und einem Cp-Liganden im Mo–C$_{Cp}$-Abstand von 2.38(3) Å koordiniert. Es ergibt sich die sogenannte Klavierstuhl-Anordnung, die für Halbsandwichkomplexe der Form CpML_3 typisch ist. Der durchschnittliche C$_{CO}$–Mo–C$_{CO}$-Winkel beträgt 87.02(13)°. Die Cp-Ebene und die

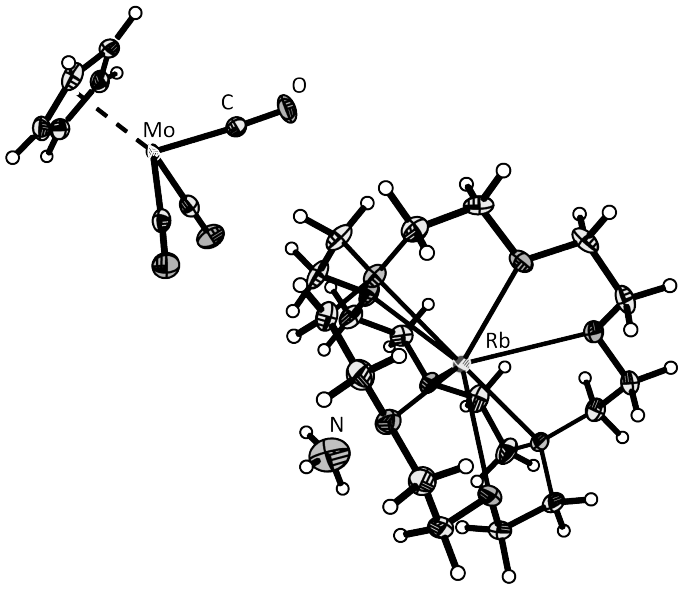


Abbildung 10.18 – Asymmetrische Einheit von [Rb([2.2.2]crypt)][Mo(CO)$_3$(η^5-Cp)] · NH$_3$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

der drei Carbonyl-C-Atome sind exakt parallel angeordnet (Torsionswinkel 0.78(18)°). Vergleichbare Bindungsabstände und -winkel wurden auch in den strukturell verwandten Verbindungen [Bu$_4$N][Mo(CO)$_3$(η^5-Cp)][132] und [(PPh$_3$)$_2$N][Mo(CO)$_3$(η^5-Cp)][133] beobachtet. Die einfach negative Ladung wird durch einen [Rb([2.2.2]crypt)]$^+$-Komplex kompensiert. Direkte Kation-Anion-Kontakte liegen nicht vor. Blickt man, wie in Abbildung 10.19 gezeigt, in Richtung der kristallographischen *c*-Achse, ergeben sich [Rb([2.2.2]crypt)]$^+$- und [Mo(CO)$_3$(η^5-Cp)]$^-$-Schichten, die über C–H$\cdots$O-Wasserstoffbrückenbindungen miteinander in Wechselwirkung treten.

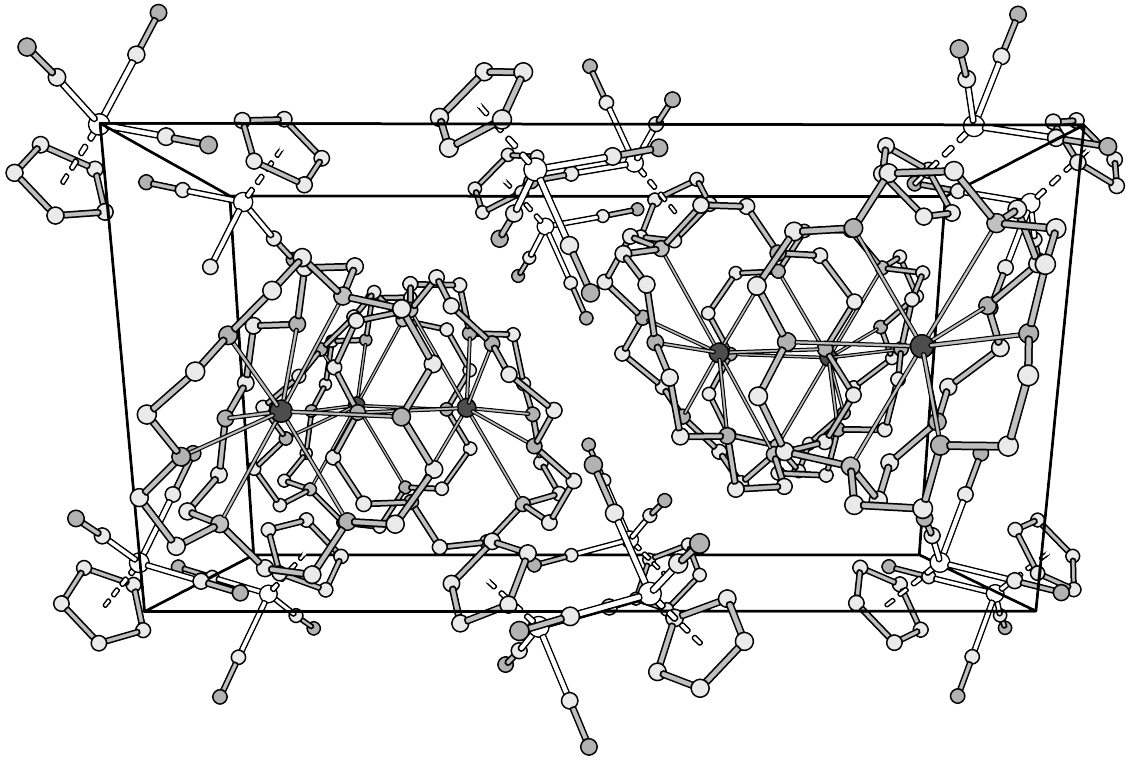


Abbildung 10.19 – Elementarzelle von [Rb([2.2.2]crypt)][Mo(CO)$_3$(η^5-Cp)] · NH_3 mit Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse. Wasserstoffatome sind übersichtlichkeitshalber nicht gezeigt.

Teil IV

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnten wichtige Details zum Verständnis des bisher weitgehend unbekannten Lösungsverhaltens der Polystannide und -silicide in flüssigem Ammoniak gezeigt werden. Dabei lag der Fokus in erster Linie auf dem Nachweis bisher in Lösung nicht beobachteter Zintl-Spezies. Systematische NMR-Untersuchungen ermöglichten einen umfassenden Einblick in die Solvatationschemie der hochgeladenen E_4^{4-}-Anionen (E = Si, Sn). In additiv-freien Rb_4Sn_4-Lösungen wurde ausschließlich Sn_9^{4-} als Oxidationsprodukt des Sn_4^{4-} beobachtet. Die gleichzeitige Anreicherung von NH_2^- in Lösung zeigt, dass Protonen des Ammoniaks als potentielles Oxidationsmittel, wie schon seit längerem vermutet, berücksichtigt werden müssen. Direkte Alkalimetall-NH_3-Kontakte sorgen für eine erhöhte Azidität des gebundenen Ammoniaks, diese kann aber durch die Zugabe von [2.2.2]-Cryptand unterdrückt werden. Neben Sn_9^{4-} konnte so die hochreduzierte Spezies Sn_4^{4-} über Tage hinweg in Lösung stabilisiert und mit Mesitylkupfer zu einer „Sn_4–MesCu“-Spezies umgesetzt werden. Selbst das weitaus oxidationsempfindlichere Si_4^{4-} erwies sich in [2.2.2]-Cryptand-haltigen Lösungen als äußerst stabil. ^{29}Si-NMR-Messungen ermöglichten den ersten direkten experimentellen Nachweis einer Silicid-Spezies in Lösung. Darüber hinaus konnte Sn_4^{4-} durch seine gezielte Stabilisierung erstmalig mit den späten Übergangsmetallverbindungen Diphenylzink und Mesitylkupfer unter Bildung von $[Sn_8Zn]^{6-}$ und $[Sn_4(MesCu)_{1.28}]^{4-}$ erfolgreich umgesetzt und als Solvatstrukturen kristallisiert werden. Künftige Untersuchungen werden zeigen, ob das Lösungs-, Reaktions- und Kristallisatonsverhalten von Sn_4^{4-} auf das der übrigen Gruppe 14 Homologe übertragbar sein wird. C. Lorenz und F. Hastreiter beschäftigen sich bereits ausgiebig mit weiterführenden ^{29}Si- und ersten ^{207}Pb-NMR-Messungen in flüssigem Ammoniak.

NMR-spektroskopische Vergleichsuntersuchungen an Rubidiumhalogenidsalzen in flüssigem Ammoniak haben gezeigt, dass Rb^+-Ionen gleichzeitig als solvens-separierte Ionenpaare (SSIP) und Kontaktionenpaare (CIP) in gesättigten Lösungen vorliegen. Die Rb-Signale der CIP-Spezies weisen in Richtung der leichteren Halogenide einen Hochfeldverschiebungstrend auf, während die der SSIP-Spezies unabhängig von den Gegenionen sind. Angesichts der relativen Integralverhältnisse von SSIP und CIP werden letztere bevorzugter von Salzen mit großer negativer Standardbildungsenthalpie gebildet. Werden substöchiometrische Mengen an [18]Krone-6 oder [2.2.2]-Cryptand zugesetzt, können zudem die komplexierten Rb^+-Spezies in Lösung nachgewiesen werden. Na^+-Ionen liegen in gesättigten NaX-Lösungen hingegen nur in einer einzigen Solvatationsform vor. Es konnte gezeigt werden, dass diese in konzentrierten Lösungen eher zur Bildung von Kontaktionenpaaren tendieren. Die Beobachtung solcher ausgeprägten Ion-Ion-, Ion-Lösungsmittel- oder Ion-Ligand-Wechselwirkungen in flüssigem Ammoniak eröffnet damit ein bislang nur wenig untersuchtes Gebiet.

Obwohl das endohedrale Polystannid-Anion $[Cu@Sn_9]^{3-}$ bereits 2009 strukturchemisch beschrieben wurde, konnten *Fässler et al.* erst kürzlich in einer Vergleichsstudie eindeutig zeigen, dass Cu^+-Ionen in Anwesenheit von Sn_9^{4-} und Sn_4^{4-} bevorzugt die endohedrale $[Cu@Sn_9]^{3-}$-Spezies ausbilden.[52] Vergleichbare Beobachtungen wurden auch bei eigenen Solvatationsexperimenten der binären Stannide erhalten. In Gegenwart von Mesitylkupfer und unterschiedlichen (kombinierten) Additiven wie [18]Krone-6, [2.2.2]-Cryptand oder NaBr wurde $[Cu@Sn_9]^{3-}$ in der Regel immer als Hauptprodukt charakterisiert. Neu war allerdings, dass durch die Menge an zugesetzten Additiven der Ammoniakgehalt der resultierenden Solvatverbindungen gesteuert werden kann: Je größer die Äquivalentmenge der Additive, desto weniger Ammoniakmoleküle waren in der Verbindung enthalten. Die solvatfreie Verbindung [Na([2.2.2]crypt)][Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)][$Cu@Sn_9$] könnte eine vielversprechende, bei Raumtemperatur handhabbare Eduktverbindung für weitere Umsetzungen in Lösung darstellen.

Reine Stannid-Ammoniakatverbindungen konnten lange Zeit nur aus direkten Reduktionsexperimenten erhalten werden. Seit bekannt wurde, dass die hoch reduzierten A_4Sn_4-Phasen löslich sind, wurden diese vermehrt als Eduktverbindungen eingesetzt. So konnte 2013 erstmals $Na_4Sn_4 \cdot 13\,NH_3$ aus Solvatationsexperimenten von Na_4Sn_4 erhalten werden (die analoge Kalium-Verbindung ist stark fehlgeordnet).[28] In Gegenwart der besser löslichen Rubidium- und Cäsiumionen unterliegen die Sn_4^{4-}-Cluster hingegen schnellen Oxidationsprozessen, wodurch deren Kristallisation aus Solvatationsexperimenten bislang ausblieb. Erst der Zusatz von einfachen Alkalihalogenidsalzen ermöglichte eine schnellere und bessere Kristallisation der Tetrastannid-Cluster. Man spricht hierbei von einem sogenannten Aussalz- oder Ioneneffekt, der bereits beim Zusatz von tert-Butanolat-Salzen beobachtet werden konnte.[49] Das Auflösen von Rb_4Sn_4 und $Rb_{12}Sn_{17}$ im Beisein von Natrium- und Kaliumhalogeniden resultierte in den gemischt-kationischen Verbindungen $NaRb_3Sn_4 \cdot 5\,NH_3$, $K_{1.7}Rb_{2.3}Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ und $NaRb_3Sn_9 \cdot 14\,NH_3$. C. Lorenz gelang es beispielsweise erst kürzlich durch die dadurch eingeführte Vorgehensweise die allererste Ammoniakatverbindung eines unsubstituierten Si_4^{4-}-Ions zu kristallisieren.

Anhang

siehe beiliegende CD

Literatur

[1] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3712–3754.

[2] A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, *Nature* **2006**, *443*, 320–323.

[3] N. Chandrasekharan, S. C. Sevov, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, C140–C145.

[4] A. C. Joannis, *C. R. l'Academie. Sci.* **1891**, *113*, 795–798.

[5] E. Zintl, A. Harder, *Z. Phys. Chem.* **1931**, *154*, 47.

[6] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383–397.

[7] J. D. Corbett, D. G. Adolphson, D. J. Merryman, P. A. Edwards, F. J. Armatis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6267–6268.

[8] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. C. S. Chem. Commun.* **1975**, 984.

[9] T. D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, Elsevier, **2009**.

[10] TopSpin, Version 3.2 (2012), Bruker.

[11] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619.

[12] D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 171–178.

[13] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112.

[14] G. M. Sheldrick, *Shelx Suite Version 2014/1*, **2014**.

[15] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.

[16] A. L. Speck, PLATON - A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University (NL), **2005**.

[17] K. Brandenburg, Diamond, Version 3.2, Crystal Impact GbR, **2008**.

[18] STOE & Cie 2000 Darmstadt, WinXPOW, Vol. 1.08.

[19] H. G. von Schnering, Y. Grin, M. Baitinger, R. Kniep, *Z. Kristallogr. NCS* **1999**, *214*, 453.

[20] H. G. von Schnering, M. Baitinger, Y. Grin, R. Kniep, *Z. Kristallogr. NCS* **1999**, *214*, 457.

[21] I. F. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *328*, 283–293.

[22] M. Somer, U. Aydemir, M. Baitinger, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1281–1286.

[23] C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* **2003**, *361*, 206–221.

[24] M. Baitinger, Diss., **2000**.

[25] L. Hackspill, *Helv. Chim. Acta* **1928**, *11*, 1003.

[26] R. A. Ogg, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 560–561.

[27] K. Wiesler, K. Brandl, A. Fleischmann, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 508–512.

[28] M. Waibel, T. F. Fässler, *Z. Naturforsch.* **2013**, *68b*, 732–734.

[29] L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3404–3418.

[30] N. Korber, A. Fleischmann, *Dalton Trans.* **2001**, 383–385.

[31] L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9245–9246.

[32] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Organometallics* **2006**, *25*, 4530–4536.

[33] B. Kesanli, J. E. Halsig, P. Zavalij, J. C. Fettinger, Y.-F. Lam, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4567–4574.

[34] S. Joseph, M. Hamberger, F. Mutzbauer, O. Härtl, M. Meier, N. Korber, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8926–8929.

[35] M. Waibel, F. Kraus, S. Scharfe, B. Wahl, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2010**, *49*, 6611–6615.

[36] T. F. Fässler, S. Scharfe, S. Stegmaier, S. D. Hoffmann, K. Ruhland, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4479–4483.

[37] R. W. Rudolph, W. L. Wilson, F. Parker, R. C. Taylor, D. C. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4629–4630.

[38] R. W. Rudolph, W. L. Wilson, R. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2480–2481.

[39] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. C. S. Chem. Commun.* **1981**, 236–237.

[40] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3286–3290.

[41] F. S. Kocak, D. O. Downing, P. Zavalij, Y.-F. Lam, A. N. Vedernikov, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9733–9740.

[42] M. Neumeier, F. Fendt, S. Gärtner, C. Koch, T. Gärtner, N. Korber, R. M. Gschwind, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4579–4582.

[43] F. Fendt, C. Koch., M. Neumeier, S. Gärtner, R. M. Gschwind, N. Korber, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 14539–14544.

[44] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3712–3754.

[45] W. L. Wilson, R. W. Rudolph, L. L. Lohr, R. C. Taylor, P. Pyykko, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1535–1541.

[46] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, **2007**.

[47] G. Charlot, B. Tremillon, *Les Reactions Chimiques dans les Solvants et les sels Fondus*, Gauthier Villars, **1963**.

[48] G. Jander, H. Spandau, C. C. Addison, *Anorganische und Allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak, Teilband 1*, Friedr. Vieweg und Sohn, **1966**.

[49] S. Gärtner, Diss., Universität Regensburg, **2010**.

[50] A. Fleischmann, Diss., Universität Regensburg, **2002**.

[51] F. Fendt, C. Koch, S. Gärtner, N. Korber, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15548–15550.

[52] C. B. Benda, M. Waibel, T. Köchner, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16738–16746.

[53] C. B. Benda, M. Waibel, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 532–536.

[54] M. Ichinohe, M. Toyoshima, R. Kinjo, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13328–13329.

[55] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2654–2658.

[56] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6860–6861.

[57] S. Joseph, C. Suchentrunk, F. Kraus, N. Korber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4641–4647.

[58] S. Joseph, C. Suchentrunk, N. Korber, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 1059–1065.

[59] L. A. Stearns, J. Gryko, J. Diefenbacher, G. K. Ramachandran, P. F. McMillan, *J. Solid State Chem.* **2003**, *173*, 251–258.

[60] T. Göbel, A. Ormeci, O. Pecher, F. Haarmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1437–1445.

[61] F. Féher, M. Krancher, M. Féher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *606*, 7–16.

[62] C. Brevard, P. Granger, *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*, Wiley, **1981**.

[63] A. I. Popov, *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 101–110.

[64] C. Deverell, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1969**, *4*, 235–334.

[65] C. Deverell, R. E. Richards, *Mol. Phys.* **1969**.

[66] M. Harlem, A. I. Popov, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 1431–1434.

[67] F. Kraus, S. A. Bear, M. R. Buchner, A. J. Karttunen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2131–2142.

[68] J. B. Gill, *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 1365–1381.

[69] P. Gans, J. B. Gill, M. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4661–4662.

[70] J. B. Gill, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 1127–1142.

[71] C. Deverell, R. E. Richards, *Mol. Phys.* **1966**, 551–564.

[72] H. G. Hertz, W. Spalthoff, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **1959**, *63*, 1096.

[73] G. Sipos-Nagy, I. Horvath, K. Burger, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *130*, 75–78.

[74] F. Lukacs, K. Burger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 3345–3347.

[75] J. M. Lehn, J. P. Sauvage, B. Dietrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2916–2918.

[76] S. Khazaeli, J. L. Dye, A. Popov, *Spectrochim. Acta* **1983**, *39A*, 19–21.

[77] C. Koch, Diss., Universität Regensburg, **2015**.

[78] E. G. Bloor, R. G. Kidd, *Can. J. Chem* **1968**, *46*, 3425–3430.

[79] M. Waibel, G. Raudaschl-Sieber, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13391–13394.

[80] S. Stegmaier, M. Waibel, A. Henze, L.-A. Jantke, A. J. Karttunen, T. F. Fässler, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14450–14460.

[81] M. Waibel, T. Henneberger, L.-A. Jantke, T. F. Fässler, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8676–8678.

[82] V. Queneau, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8109–8110.

[83] V. Queneau, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8109–8110.

[84] U. Zachwieja, J. Müller, J. Wlodarski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 853–858.

[85] E. Todorov, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1892–1894.

[86] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Organometallics* **2006**, *25*, 4530–4536.

[87] B. Zhou, M. S. Denning, C. Jones, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2009**, 1571–1578.

[88] T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6400–6406.

[89] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4155–4161.

[90] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4094–4096.

[91] S. Scharfe, Diss., TU München, **2010**.

[92] G. W. Watt, *Chem. Rev.* **1950**, *46*, 289.

[93] M. M. Gillett-Kunnath, J. I. Paik, S. M. Jensen, J. D. Taylor, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11695–11701.

[94] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 3313–3317.

[95] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5715–5716.

[96] B. Zhou, M. S. Denning, D. L. Kays, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2802–2803.

[97] J.-Q. Wang, S. Stegmaier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2032–2036.

[98] T. Kramer, J. C. A. Duckworth, M. D. Ingram, B. Zhou, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12120–12129.

[99] E. N. Esenturk, J. Fettinger, B. Eichhorn, *Chem. Commun.* **2005**, 247–249.

[100] G. Espinoza-Quintero, J. C. A. Duckworth, W. K. Myers, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1210–1213.

[101] T. F. Fässler, J.-Q. Wang, S. Stegmaier, B. Wahl, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1793–1798.

[102] E. M. Esentrunk, J. Fettinger, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9178–9186.

[103] E. N. Esenturk, J. Fettinger, Y.-F. Lam, B. Eichhorn, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2184–2186.

[104] N. Korber, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3262–3264.

[105] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5715–5716.

[106] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Kristallogr. NCS* **2005**, *220*, 49–52.

[107] R. Hauptmann, R. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2220–2224.

[108] R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Kristallogr. NCS* **2003**, *218*, 458–460.

[109] M. Hamberger, Diss., Universität Regensburg, **2013**.

[110] H. Jacobs, J. Kockelkorn, T. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *531*, 119–224.

[111] P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 903–907.

[112] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799–3810.

[113] W. Blitz, W. Hansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1923**, *127*, 1–33.

[114] I. Olovsson, *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 879–889.

[115] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, *16*, 3855–3858.

[116] R. E. Dinnebier, F. Olbrich, S. van Smaalen, P. W. Stephens, *Acta Cryst.* **1997**, *B35*, 153–158.

[117] R. E. Dinnebier, F. Olbrich, G. M. Bendele, *Acta Cryst.* **1997**, *C53*, 699–701.

[118] V. Jordan, U. Behrens, F. Olbrich, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 81–88.

[119] K. Pfisterer, Diss., Universität Regensburg, **2002**.

[120] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, *22*, 884–900.

[121] U. Rosenthal, U. R. Baumann, A. Tillack, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 77–83.

[122] J. Bruckmann, C. Krüger, *Acta Cryst.* **1997**, *C53*, 1845.

[123] M. Krieger, G. Geiseler, K. Harms, J. Merle, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1387–1388.

[124] K. Thiele, H. Görls, W. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 555–556.

[125] J. Wetzel, *Z. Kristallogr.* **1942**, *104*, 305–347.

[126] Effendy, W. J. Grigsby, R. D. Hart, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1997**, *50*, 675–682.

[127] E. A. Adams, J. W. Kolis, W. T. Pennington, *Acta Cryst.* **1990**, *C46*, 917–919.

[128] M. Kaas, U. Friedrich, N. Korber, *Acta Cryst.* **2014**, *E70*, m260.

[129] J. Trotter, *Acta Cryst.* **1961**, *14*, 1135–1140.

[130] J. H. Noordik, P. T. Beurskens, T. E. M. van den Hark, J. M. M. Smits, *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 621–624.

[131] L. Brammer, J. C. M. Rivas, D. Zhao, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5512–5518.

[132] D. E. Crotty, E. R. Corey, T. J. Anderson, M. D. Glick, J. P. Oliver, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 920–924.

[133] C. Evans, B. K. Nicholson, A. G. Oliver, *Acta Cryst.* **2001**, *E57*, m504–m505.

Abbildungsverzeichnis

1.1 Schematische Darstellung einer Schutzgasanlage und Trocknungseinheit 6
1.2 Schematische Zeichnung einer NH_3-/Vakuumanlage 7
1.3 Schematische Zeichnung einer Wolfram-Inertgas-Schweißanlage 8

2.1 Lamorfrequenz ω_0 10
2.2 Pulsprogramm eines 1D-Experiments 10
2.3 Schematische Zeichnung einer Apparatur zur Einkristallisolierung 12

3.1 Temperaturprofil 1 für die Festkörperherstellung 16
3.2 Pulverdiffraktogramm der binären Phase Na_4Sn_4 17
3.3 Temperaturprofil 2 für die Festkörperherstellung 18
3.4 Pulverdiffraktogramm der binären Phase Rb_4Sn_4 18
3.5 Raman-Spektrum der binären Phase Rb_4Sn_4 19
3.6 Pulverdiffraktogramm der binären Phase Rb_4Sn_9 20
3.7 Raman-Spektrum der binären Phase Rb_4Sn_9 21
3.8 Raman-Spektrum der binären Phase $Rb_{12}Sn_{17}$ 22

4.1 ^{1}H-Signal von NH_3 24
4.2 Simulierte ^{119}Sn-Signale des vier- und neunatomigen Clusters 26
4.3 ^{119}Sn-NMR-Spektrum der direkten Reduktion von Sn mit Rb 28
4.4 ^{119}Sn-NMR-Spektren des Lösungsprozesses von Rb_4Sn_4/[2.2.2]-Cryptand . . . 29
4.5 ^{119}Sn-NMR- und ^{1}H-NMR-Spektren von Rb_4Sn_4 nach 3.5 Monaten 30
4.6 ^{119}Sn-NMR-Spektren von Rb_4Sn_4 ohne Zusatz, mit [18]Krone-6 und [2.2.2]-Cryptand 31
4.7 ^{119}Sn-NMR-Spektren mehrerer überlagerter Sn_9-Cluster 32
4.8 Strukturoptimierung von Sn_4^{2-} auf DFT- und HF-Level 33
4.9 ^{119}Sn-NMR-Spektren direkter Reduktionsexperimente 35
4.10 ^{1}H^{13}C-HSQC-Spektrum von Rb_4Sn_4 / [2.2.2]-Cryptand / $ZnPh_2$ 37
4.11 ^{119}Sn-NMR-Spektren von Rb_4Sn_4 / MesCu / [2.2.2]-Cryptand 38
4.12 ^{119}Sn-Spektren des Lösungsprozesses von Rb_4Sn_9 40
4.13 ^{29}Si-NMR-Spektren von $K_6Rb_6Si_{17}$ / [2.2.2]-Cryptand im Festkörper und in Lösung 42

4.14 ^{1}H- und ^{29}Si-NMR-Spektren von $K_6Rb_6Si_{17}$ / [2.2.2]-Cryptand im Vergleich . . 43
4.15 ^{1}H- und ^{1}H{^{29}Si}-Spektrum von SiH_3^- 44

5.1 ^{87}Rb-NMR-Spektren von RbF, RbCl und RbBr 50
5.2 Graphische Auftragung von δ_{CIP} gegen Ionenradien von X^- 52
5.3 Rb^+-Koordinationssphäre im [2.2.2]-Cryptand und [18]Krone-6 54
5.4 ^{87}Rb-NMR-Spektren von RbCl mit [18]Krone-6 und [2.2.2]-Cryptand 56
5.5 ^{23}Na-NMR-Spektren von NaCl und NaBr 58
5.6 Graphische Auftragung von δ_{CIP} gegen Ionenradien von X^- 59

6.1 $[Sn_4ZnSn_4]^{6-}$ in $Rb_6ZnSn_8 \cdot 5\,NH_3$ 64
6.2 Elementarzelle von $Rb_6ZnSn_8 \cdot 5\,NH_3$ 65
6.3 Asymmetrische Einheit von $Rb[Rb([18]Krone\text{-}6)]_3[Sn_4(MesCu)_{1.28}] \cdot 11.5\,NH_3$. 67
6.4 Dimere Einheiten aus Rb^+-verknüpften $[Sn_4(MesCu)_{1.28}]^{4-}$-Clustern 68
6.5 Elementarzelle von $Rb[Rb([18]Krone\text{-}6)]_3[Sn_4(MesCu)_{1.28}] \cdot 11.5\,NH_3$ 69

7.1 Asymmetrische Einheit von [Na([2.2.2]crypt)][Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)]-[Cu@Sn_9] 74
7.2 Elementarzelle [Na([2.2.2]crypt)][Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)][Cu@Sn_9] . 76
7.3 Asymmetrische Einheit von $[Rb([2.2.2]crypt)]_3[Cu@Sn_9] \cdot 3.67\,NH_3$ 78
7.4 Fehlgeordnete $[Cu@Sn_9]^{3-}$-Cluster in $[Rb([2.2.2]crypt)]_3[Cu@Sn_9] \cdot 3.67\,NH_3$ . . 80
7.5 Elementarzelle von $[Rb([2.2.2]crypt)]_3[Cu@Sn_9] \cdot 3.67\,NH_3$ 81
7.6 Asym. Einheit von $[Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone\text{-}6)]_2[Cu@Sn_9] \cdot 6\,NH_3$ 83
7.7 Elementarzelle von $[Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone\text{-}6)]_2[Cu@Sn_9] \cdot 6\,NH_3$ 85
7.8 Asymmetrische Einheit von $[Rb([18]Krone\text{-}6)]_3[Cu@Sn_9] \cdot 8\,NH_3$ 87
7.9 $[Rb([18]Krone\text{-}6)]^+$-$NH_3$-verbrückte [Cu@$Sn_9$]-Cluster in $[Rb([18]Krone\text{-}6)]_3[Cu@Sn_9] \cdot 8\,NH_3$ 89
7.10 Elementarzelle von $[Rb([18]Krone\text{-}6)]_3[Cu@Sn_9] \cdot 8\,NH_3$ 90
7.11 Asymmetrische Einheit von $[Rb([2.2.2]crypt)]_3[Cu@Sn_9] \cdot 9\,NH_3$ 92
7.12 Elementarzelle von $[Rb([2.2.2]crypt)]_3[Cu@Sn_9] \cdot 9\,NH_3$ 94
7.13 Asymmetrische Einheit von $Cs[Cs([18]Krone\text{-}6)]_3[Ni_{0.05}@Sn_9] \cdot 3\,NH_3$ 96
7.14 Elementarzelle von $Cs[Cs([18]Krone\text{-}6)]_3[Ni_{0.05}@Sn_9] \cdot 3\,NH_3$ 98

8.1 Asymmetrische Einheit von $NaRb_3Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ 104
8.2 Koordinationssphäre von Sn_4^{4-} in Rb_4Sn_4 und $NaRb_3Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ 105
8.3 Koordinationssphären der Kationen in $NaRb_3Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ 106
8.4 Elementarzelle von $NaRb_3Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ 107
8.5 Asymmetrische Einheit von $K_{1.7}Rb_{2.3}Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ 109

8.6 Koordinationssphäre von Sn_4^{4-} in Rb_4Sn_4 und $K_{1.7}Rb_{2.3}Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ 110
8.7 Koordinationssphären der Kationen in $K_{1.7}Rb_{2.3}Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ 111
8.8 Elementarzelle von $K_{1.7}Rb_{2.3}Sn_4 \cdot 5\,NH_3$ 112
8.9 Asymmetrische Einheit von $NaRb_3Sn_9 \cdot 14\,NH_3$ 114
8.10 Koordinationssphären der Kationen in $NaRb_3Sn_9 \cdot 14\,NH_3$ 115
8.11 Elementarzelle von $NaRb_3Sn_9 \cdot 14\,NH_3$ 116
8.12 Asymmetrische Einheit von $K_7Sn_4(NH_2)(OH)_2 \cdot 10\frac{2}{3}\,NH_3$ 119
8.13 Koordinationsumgebungen von NH_2^- und OH^- in $K_7Sn_4(NH_2)(OH)_2 \cdot 10\frac{2}{3}\,NH_3$ 120
8.14 Elementarzelle von $K_7Sn_4(NH_2)(OH)_2 \cdot 10\frac{2}{3}\,NH_3$ 122

9.1 Asymmetrische Einheit der Verbindung $[Rb([2.2.2]crypt)]_2Sn_5(PPh_3)_2 \cdot NH_3$ . . 124
9.2 Elementarzelle von $[Rb([2.2.2]crypt)]_2Sn_5(PPh_3)_2 \cdot NH_3$ 126
9.3 Asymmetrische Einheit von $[Rb([2.2.2]crypt)]Rb_{2.5}Cs_{1.5}Sn_9(NH_2) \cdot 8.5\,NH_3$ . . 128
9.4 Elementarzelle von $[Rb([2.2.2]crypt)]Rb_{2.5}Cs_{1.5}Sn_9(NH_2) \cdot 8.5\,NH_3$ 130

10.1 Koordinationssphären von Na^+ und Br^- in $NaBr \cdot 5.5\,NH_3$ 132
10.2 Elementarzelle von $NaBr \cdot 5.5\,NH_3$ 134
10.3 Asymmetrische Einheit von $RbCp \cdot 2\,NH_3$ 136
10.4 Multidecker-Struktur polymerer Zick-zack-Ketten in $RbCp \cdot 2\,NH_3$ 137
10.5 Elementarzelle von $RbCp \cdot 2\,NH_3$ 138
10.6 Asymmetrische Einheit von $[Ti(\eta^2\text{-btmsa})(NH_3)(\eta^5\text{-Cp})_2] \cdot NH_3$ 140
10.7 Elementarzelle von $[Ti(\eta^2\text{-btmsa})(NH_3)(\eta^5\text{-Cp})_2] \cdot NH_3$ 141
10.8 Asymmetrische Einheit von $[Rb([2.2.2]crypt)][ZnPh_3] \cdot NH_3$ 143
10.9 Elementarzelle von $[Rb([2.2.2]crypt)][ZnPh_3] \cdot NH_3$ 144
10.10 Asymmetrische Einheit von $[Rb([2.2.2]crypt)][SbPh_2]$ 146
10.11 Elementarzelle von $[Rb([2.2.2]crypt)][SbPh_2]$ 147
10.12 Asymmetrische Einheit von $[Na([2.2.2]crypt)][C_{12}H_{10}] \cdot NH_3$ 149
10.13 Elementarzelle von $[Na([2.2.2]crypt)][C_{12}H_{10}] \cdot NH_3$ 150
10.14 Asymmetrische Einheit von $[Rb([2.2.2]crypt)][Cu(Mes)(NH_2)] \cdot 3\,NH_3$ 152
10.15 Elementarzelle von $[Rb([2.2.2]crypt)][Cu(Mes)(NH_2)] \cdot 3\,NH_3$ 153
10.16 Asymmetrische Einheit von $[Rb([18]Krone\text{-}6)][Co(CO)_3(PPh_3)] \cdot 2.5\,NH_3$ . . . 155
10.17 Elementarzelle von $[Rb([18]Krone\text{-}6)][Co(CO)_3(PPh_3)] \cdot 2.5\,NH_3$ 156
10.18 Asymmetrische Einheit von $[Rb([2.2.2]crypt)][Mo(CO)_3(\eta^5\text{-Cp})] \cdot NH_3$ 158
10.19 Elementarzelle von $[Rb([2.2.2]crypt)][Mo(CO)_3(\eta^5\text{-Cp})] \cdot NH_3$ 159

Tabellenverzeichnis

3.1 Verwendete Chemikalien 23

4.1 Chem. Verschiebungen und Kopplungskonstanten der ^{119}Sn-Signale aus direkten Reduktionsexperimenten 34
4.2 Chemische Verschiebungen und Linienbreiten der dir. Reduktion und Solvatation im Vergleich 36
4.3 Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten aller gemessener ^{119}Sn-Signale 46

5.1 NMR-aktive Isotope der Alkalimetalle und zugehörige Kerneigenschaften 48
5.2 Chemische Verschiebungen, Linienbreiten und CIP/SSIP-Verhältnisse der ^{87}Rb-Signale aus RbX-Solvatationsexperimenten 51
5.3 Chemische Verschiebungen und Linienbreiten der ^{87}Rb-Signale aus Solvatationsexperimenten von RbCl in Gegenwart von [18]Krone-6 und [2.2.2]-Cryptand . . 55
5.4 Chemische Verschiebungen und Linienbreiten der ^{87}Rb-Signale der realen Stannid-Systeme 57

6.1 Liste Zn^{2+}-verbrückter Gruppe 14 Tetraeder 62
6.2 Kristallographische Daten zu $Rb_6ZnSn_8 \cdot 5\,NH_3$ 63
6.3 Bindungsabstände in $Rb_6ZnSn_8 \cdot 5\,NH_3$ 65
6.4 Kristallographische Daten zu Rb[Rb([18]Krone-6)]$_3$[Sn_4(MesCu)$_{1.28}$] $\cdot$ 11.5 NH_3 66

7.1 Charakterisierte Ammoniakatverbindungen mit dem [Cu@Sn_9]$^{3-}$-Anion 72
7.2 Kristallographische Daten zu [Na([2.2.2]crypt)][Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)][Cu@Sn_9] 73
7.3 Abstände in [Na([2.2.2]crypt)][Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)][Cu@Sn_9] . . 75
7.4 Kristallographische Daten zu [Rb([2.2.2]crypt)]$_3$[Cu@Sn_9] $\cdot$ 3.67 NH_3 77
7.5 Bindungsabstände in [Rb([2.2.2]crypt)]$_3$[Cu@Sn_9] $\cdot$ 3.67 NH_3 79
7.6 Kristallograph. Daten zu [Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)]$_2$[Cu@Sn_9] $\cdot$ 6 NH_3 82
7.7 Bindungsabstände in [Rb([2.2.2]crypt)][Rb([18]Krone-6)]$_2$[Cu@Sn_9] $\cdot$ 6 NH_3 . . . 84
7.8 Kristallographische Daten zu [Rb([18]Krone-6)]$_3$[Cu@Sn_9] $\cdot$ 8 NH_3 86

7.9 Bindungsabstände in [Rb([18]Krone-6)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 8 NH$_3$ 88
7.10 Kristallographische Daten zu [Rb([2.2.2]crypt)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 9 NH$_3$ 91
7.11 Bindungsabstände in [Rb([2.2.2]crypt)]$_3$[Cu@Sn$_9$] · 9 NH$_3$ 93
7.12 Kristallographische Daten zu Cs[Cs([18]Krone-6)]$_3$[Ni$_{0.05}$@Sn$_9$] · 3 NH$_3$ 95
7.13 Bindungsabstände in Cs[Cs([18]Krone-6)]$_3$[Ni$_{0.05}$@Sn$_9$] · 3 NH$_3$ 97

8.1 Liste bislang charakterisierter reiner Stannid-Ammoniakatverbindungen 100
8.2 Umsetzungen von binären Stannide und AX-Salzen 101
8.3 Kristallographische Daten zu NaRb$_3$Sn$_4$ · 5 NH$_3$ 103
8.4 Bindungsabstände in NaRb$_3$Sn$_4$ · 5 NH$_3$ 105
8.5 Kristallographische Daten zu K$_{1.7}$Rb$_{2.3}$Sn$_4$ · 5 NH$_3$ 108
8.6 Bindungsabstände in K$_{1.7}$Rb$_{2.3}$Sn$_4$ · 5 NH$_3$ 110
8.7 Kristallographische Daten zu NaRb$_3$Sn$_9$ · 14 NH$_3$ 113
8.8 Bindungsabstände und Strukturparameter von Sn$_9^{4-}$ in NaRb$_3$Sn$_9$ · 14 NH$_3$ . . . 116
8.9 Kristallographische Daten zu K$_7$Sn$_4$(NH$_2$)(OH)$_2$ · 10$\frac{2}{3}$ NH$_3$ 118
8.10 Bindungsabstände in K$_7$Sn$_4$(NH$_2$)(OH)$_2$ · 10$\frac{2}{3}$ NH$_3$ 121

9.1 Kristallographische Daten zu [Rb([2.2.2]crypt)]$_2$Sn$_5$(PPh$_3$)$_2$ · NH$_3$ 123
9.2 Bindungsabstände in [Rb([2.2.2]crypt)]$_2$Sn$_5$(PPh$_3$)$_2$ · NH$_3$ 125
9.3 Kristallographische Daten zu [Rb([2.2.2]crypt)]Rb$_{2.5}$Cs$_{1.5}$Sn$_9$(NH$_2$) · 8.5 NH$_3$ . . 127
9.4 Sn$_9^{4-}$-Strukturparameter in [Rb([2.2.2]crypt)]Rb$_{2.5}$Cs$_{1.5}$Sn$_9$(NH$_2$) · 8.5 NH$_3$ . . . 129

10.1 Kristallographische Daten zu NaBr · 5.5 NH$_3$ 131
10.2 Bindungsabstände in NaBr · 5.5 NH$_3$ 133
10.3 Kristallographische Daten zu RbCp · 2 NH$_3$ 135
10.4 Kristallographische Daten zu [Ti(η^2-btmsa)(NH$_3$)(η^5-Cp)$_2$] · NH$_3$ 139
10.5 Kristallographische Daten zu [Rb([2.2.2]crypt)][ZnPh$_3$] · NH$_3$ 142
10.6 Kristallographische Daten zu [Rb([2.2.2]crypt)][SbPh$_2$] 145
10.7 Kristallographische Daten zu [Na([2.2.2]crypt)][C$_{12}$H$_{10}$] · NH$_3$ 148
10.8 Kristallographische Daten zu [Rb([2.2.2]crypt)][Cu(Mes)(NH$_2$)] · 3 NH$_3$ 151
10.9 Kristallographische Daten zu [Rb([18]Krone-6)][Co(CO)$_3$(PPh$_3$)] · 2.5 NH$_3$ . . . 154
10.10 Kristallographische Daten zu [Rb([2.2.2]crypt)][Mo(CO)$_3$(η^5-Cp)] · NH$_3$ 157

Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Nikolaus Korber möchte ich ausdrücklich für die interessante und abwechslungsreiche Aufgabenstellung, die Freiheit bei der Gestaltung dieser Arbeit und die Unterstützung durch Diskussionen, Anregungen und Tipps danken.

Des weiteren gilt mein Dank:

- Frau Prof. Ruth Gschwind für die Ermöglichung einer spannenden und ertragreichen Kooperation sowie für die Erstellung des Zweitgutachtens.
- Maria Neumeier und Carina Koch für die Durchführung der unzähligen NMR-Messungen (vor allem an den Wochenenden), ihren unermüdlichen Einsatz und ihre Begeisterung für die anorganische Chemie. Es hätte nicht besser laufen können.
- Stefanie Gärtner für die Zusammenarbeit, ihre Hilfsbereitschaft in allen Bereichen, ihr Interesse und die zahlreichen Diskussionen in der Damenrunde trotz zweimaliger Babypause.
- Der Abteilung Röntgenstrukturanalyse für die eingeräumte Messzeit und Betreuung bei kristallographischen Problemen.
- den Kollegen vom Lehrstuhl Scheer für die Möglichkeit Raman-Messungen durchzuführen.
- Frau Dr. Martina Andratschke für die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen.
- den Mitarbeitern der uniinternen Werkstätten für die zügigen Reparaturen.
- und zuletzt, meinen lieben Kollegen vom Arbeitskreis Korber für die schöne Zeit und stete Hilfsbereitschaft bei allen angefallenen Arbeiten oder aufgetretenen Problemen.

Ein großes Dankeschön möchte ich meiner Familie aussprechen, die mich seit jeher auf meinem Lebensweg unterstützt.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Regensburg, im Mai 2016

Franziska Fendt