

**Reaktionsverhalten von Indium(III)-*tert*-Butoxiden  
gegenüber Übergangsmetallchloriden  
und  $[\text{Na}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}]_2$**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich - Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

von

**Daniela Reinhilde Summa**

Saarbrücken, 2011

Tag des Kolloquiums:	24.01.2012
Dekan:	Prof. Dr. Wilhelm F. Maier
Berichterstatter:	Prof. Dr. Dr. h.c. Michael Veith PD Dr. Holger Kohlmann
Vorsitz:	Prof. Dr. David Scheschkewitz
Akad. Mitarbeiter:	Dr. Bernd Morgenstern

**„ERFOLG HAT NUR DER, DER ETWAS TUT,  
WÄHREND ER AUF DEN ERFOLG WARTET.“**

**THOMAS ALVA EDISON, 1847-1931**

Meinem verehrten Doktorvater Prof. Dr. Dr. h.c. M. Veith möchte ich besonderen Dank aussprechen für die interessante Themenstellung, die immerwährende Diskussionsbereitschaft und die großzügige Unterstützung während der Durchführung und Anfertigung dieser Arbeit.

Großer Dank gilt Dr. Volker Huch für die Röntgenstrukturanalysen und Strukturaufklärungen meiner Kristalle, die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme und die Identifikationen meiner „Schleime“. Ebenfalls habe ich die netten Gespräche und Diskussionen mit ihm sehr genossen und ja, unsere Wärmepumpe funktioniert und macht warm.

Dr. Andreas Rammo bin ich ebenfalls zu großem Dank verpflichtet. Er war immer für mich da und seine stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft, nicht nur in chemischen Angelegenheiten, hat mir sehr geholfen in der Promotionszeit.

Für die kompetente Hilfestellung und Beratung in NMR-Spektroskopie (und ein Coca Cola-Glas) möchte ich Dr. Michael „Miz“ Zimmer ganz herzlich danken. Meine Tschicks werden bei Grillfesten auch immer seine sein.

Unserer Werkstatt, Sylvia Beetz und Hermann Recktenwald, danke ich für die stete Hilfsbereitschaft. Wann immer ich sie brauchte waren sie für mich da und ich weiß, om zwölf werd gess. Eveline Altmeyer, Günther Müller und Andreas Adolf danke ich für die Beschaffung bzw. Entsorgung meiner Chemikalien, Günther Berlin für die immer prompte Erledigung meiner Glasbrüche.

Dem deutsch-französischen Graduiertenkolleg GRK532, und besonders den Mitgliedern Dr. Markus Ehses, Dr. Patrizia Kruchten, Dipl.-Phys. Hendrik Hähl und Dr. Ulrike Hille, möchte ich für die tolle Unterstützung und Gesellschaft während den ganzen Seminaren danken.

Einen großen Dank möchte ich meinen Labornachbarn aus Labor 350 aussprechen: Dipl.-Chem. Tatjana Kirs und Dr. David Kolano. Sie haben mir mehrere Jahre lang immer zur Seite gestanden und mich ertragen. Ohne sie wären diese Zeit und die Mitarbeiterbesprechungen nicht so schön gewesen. Nicht zu vergessen sind meine Kollegen Dipl.-Chem. Andreas Walgenbach, Dipl.-Chem. Sandra Litzenburger und alle anderen nicht explizit genannten (ehemaligen) Mitglieder des Arbeitskreises.

Susanne Harling möchte ich nicht nur für die Elementaranalysen danken, sondern ganz besonders für die wundervolle, gemeinsame Zeit in Labor 330. In ihr habe ich nicht nur eine tolle Kollegin gefunden, sondern vor allem eine Freundin, die mir in so manch schwieriger Phase beigestanden hat. Des Weiteren hat sie mich vor plötzlichen Erscheinungen kleiner Geister gewarnt, mich vor so manchen Redeflüssen gerettet und mir die weltbesten Chili-Spaghettis schmackhaft gemacht.

Dem Knutt, Dr. Thorsten Voigt, möchte ich einen ganz großen Dank aussprechen. Ich danke ihm nicht nur als bestem Freund, sondern auch als seelischem und fachlichem Beistand während der letzten Jahre. Berufswege trennen sich, Freundschaften nicht!

Abschließend möchte ich den herzlichsten Dank an meine Familie und ganz besonders meinen Ehemann Holger richten. Er hat mich mit seiner bedingungslosen Liebe stets in dieser nicht immer einfachen Zeit unterstützt, meine Launen ertragen, mir zugehört (auch wenn er nicht immer wusste, wovon ich rede) und mir die Kraft gegeben diese Promotion durchzustehen. Ohne ihn hätte ich dies alles nicht geschafft. So sei ihm auch endlich das Milka-Eis verziehen...

*Dem Schatzn*

# Inhaltsverzeichnis

<b><u>Verwendete Abkürzungen</u></b> .....	IV
<b><u>Liste der Verbindungen</u></b> .....	VI
<b><u>Zusammenfassung</u></b> .....	VIII
<b><u>Abstract</u></b> .....	IX
<b><u>1. Einleitung und Zielsetzung</u></b> .....	1
1.1 Allgemeines .....	1
1.2 Darstellungsmöglichkeiten von Alkoxiden .....	3
1.2.1 Darstellung homometallischer Alkoxide .....	3
1.2.2 Darstellung heterometallischer Alkoxide .....	5
1.3 Bekannte Indiumalkoxide .....	7
1.3.1 Homometallische Indiumalkoxide .....	7
1.3.2 Heterometallische Indiumalkoxide .....	8
1.4 Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit .....	12
<b><u>2. Umsetzungen mit Indium(III)-tert-Butoxiden</u></b> .....	15
2.1 Die Kombination Ti(IV)-In(III)-O <sup>t</sup> Bu .....	15
2.1.1 Umsetzung von (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> <b>7</b> mit KIn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> <b>6</b> im Molverhältnis 1:2..	16
2.1.2 Molekül- und Kristallstruktur von [In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <b>8</b> .....	17
2.2 Die Kombination V-In(III)-O <sup>t</sup> Bu .....	23
2.2.1 Umsetzung von VCl <sub>2</sub> <b>9</b> mit KIn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> <b>6</b> im Molverhältnis 1:2 .....	23
2.2.2 Umsetzung von VCl <sub>3</sub> (THF) <sub>3</sub> <b>10</b> mit KIn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> <b>6</b> im Molverhältnis 1:3..	26

2.3 Die Kombination Cr-In(III)-O <sup>t</sup> Bu .....	29
2.3.1 Umsetzung von CrCl <sub>2</sub> <b>11</b> mit KIn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> <b>6</b> im Molverhältnis 1:2 .....	29
2.3.2 Umsetzung von CrCl <sub>3</sub> (THF) <sub>3</sub> <b>12</b> mit KIn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> <b>6</b> im Molverhältnis 1:3 .....	32
2.4 Die Kombination Mn(II)-In(III)-O <sup>t</sup> Bu .....	36
2.4.1 Umsetzung von MnCl <sub>2</sub> <b>20</b> mit KIn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> <b>6</b> im Molverhältnis 1:2 .....	36
2.5 Die Kombination Co-In(III)-O <sup>t</sup> Bu .....	40
2.5.1 Umsetzung von (Ph <sub>3</sub> P) <sub>3</sub> CoCl <b>21</b> mit KIn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> <b>6</b> im Molverhältnis 1:1 .....	40
2.5.2 Umsetzung von CoCl <sub>2</sub> <b>22</b> mit KIn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> <b>6</b> im Molverhältnis 1:2 .....	43
2.5.3 Umsetzung von CoCl <sub>2</sub> <b>22</b> mit KIn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> <b>6</b> im Molverhältnis 1:2 mit Pyridin .....	47
2.5.4 Umsetzung von CoCl <sub>2</sub> <b>22</b> mit KIn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> <b>6</b> im Molverhältnis 1:1 .....	49
2.6 Die Kombination Cu(I)-In(III)-O <sup>t</sup> Bu .....	52
2.6.1 Umsetzung von CuCl <b>13</b> mit KIn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> <b>6</b> im Molverhältnis 1:1 .....	52
2.6.2 Molekül- und Kristallstruktur von Cu[In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ]*2py <b>14</b> .....	53
2.6.3 Molekül- und Kristallstruktur von [CuIn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> <b>15</b> .....	57
2.7 Die Kombination Au-In(III)-O <sup>t</sup> Bu .....	61
2.7.1 Umsetzung von Ph <sub>3</sub> P-AuCl <b>25</b> mit KIn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> <b>6</b> im Molverhältnis 1:1 ...	61
2.7.2 Umsetzung von AuCl(THT) <b>27</b> mit KIn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> <b>6</b> im Molverhältnis 1:1 .....	63
2.7.3 Umsetzung von AuCl <sub>3</sub> <b>28</b> mit KIn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> <b>6</b> im Molverhältnis 1:3 .....	64
2.7.4 Umsetzung von AuCl <sub>3</sub> *py <b>29</b> mit KIn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> <b>6</b> im Molverhältnis 1:3 ...	65
2.8 Die Kombination Sn(II)-In(III)-O <sup>t</sup> Bu .....	67
2.8.1 Umsetzungen von [Na(O <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> Sn] <sub>2</sub> <b>31</b> mit THF*Cl <sub>2</sub> In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> Sn <b>30</b> .....	67
2.8.2 Molekül- und Kristallstruktur von ClInO[Sn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> <b>32</b> .....	68
2.8.3 Molekül- und Kristallstruktur von Sn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> InCl <sub>3</sub> Na[Sn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <b>33</b> ....	74
<b><u>3. Zusammenfassung und Ausblick</u></b> .....	80

<b><u>4. Experimenteller Teil</u></b> .....	85
4.1 Allgemeine Hinweise .....	85
4.2 Darstellung von $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_4(\text{C}_5\text{H}_4)_2$ <b><u>8</u></b> .....	86
4.3 Umsetzung von $\text{VCl}_2$ <b><u>9</u></b> mit $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ <b><u>6</u></b> im Molverhältnis 1:2 .....	87
4.4 Umsetzung von $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ <b><u>10</u></b> mit $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ <b><u>6</u></b> im Molverhältnis 1:3 .....	87
4.5 Umsetzung von $\text{CrCl}_2$ <b><u>11</u></b> mit $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ <b><u>6</u></b> im Molverhältnis 1:2 .....	88
4.6 Umsetzung von $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ <b><u>12</u></b> mit $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ <b><u>6</u></b> im Molverhältnis 1:3 .....	89
4.7 Umsetzung von $\text{MnCl}_2$ <b><u>20</u></b> mit $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ <b><u>6</u></b> im Molverhältnis 1:2 .....	89
4.8 Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CoCl}$ <b><u>21</u></b> mit $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ <b><u>6</u></b> im Molverhältnis 1:1 .....	90
4.9 Umsetzung von $\text{CoCl}_2$ <b><u>22</u></b> mit $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ <b><u>6</u></b> im Molverhältnis 1:2 .....	91
4.10 Umsetzung von $\text{CoCl}_2$ <b><u>22</u></b> mit $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ <b><u>6</u></b> im Molverhältnis 1:1 .....	92
4.11 Darstellung von $\text{Cu}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4] \cdot 2\text{py}$ <b><u>14</u></b> .....	93
4.12 Darstellung von $[\text{CuIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_2$ <b><u>15</u></b> .....	93
4.13 Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{P-AuCl}$ <b><u>25</u></b> mit $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ <b><u>6</u></b> in Molverhältnis 1:1 .....	94
4.14 Umsetzung von $\text{AuCl}(\text{THT})$ <b><u>27</u></b> mit $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ <b><u>6</u></b> im Molverhältnis 1:1 .....	94
4.15 Umsetzung von $\text{AuCl}_3$ <b><u>28</u></b> mit $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ <b><u>6</u></b> im Molverhältnis 1:3 .....	95
4.16 Umsetzung von $\text{AuCl}_3 \cdot \text{py}$ <b><u>29</u></b> mit $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ <b><u>6</u></b> im Molverhältnis 1:3 .....	95
4.17 Darstellung von $\text{ClInO}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_3$ <b><u>32</u></b> .....	96
4.18 Darstellung von $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{InCl}_3\text{Na}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ <b><u>33</u></b> .....	96
<b><u>5. Literaturverzeichnis</u></b> .....	98
<b><u>6. Anhang</u></b> .....	104
6.1 Bestimmung des magnetischen Moments mittels NMR-Spektroskopie .....	104
6.2 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_4(\text{cp})_2$ <b><u>8</u></b> .....	105
6.3 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $\text{Cu}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4] \cdot 2\text{py}$ <b><u>14</u></b> .....	113
6.4 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{CuIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_2$ <b><u>15</u></b> .....	120
6.5 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $\text{ClInO}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_3$ <b><u>32</u></b> .....	127
6.6 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{InCl}_3\text{Na}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ <b><u>33</u></b> .....	137

## Verwendete Abkürzungen

TCO	transparent conducting oxide
ITO	indium tin oxide
CIGS	$\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$
MOCVD	metal organic chemical vapor deposition
z.B.	zum Beispiel
PSE	Periodensystem der Elemente
ITiO	Titan-dotiertes Indiumoxid
ppm	parts per million
Py	Pyridin
NMR	nuclear magnetic resonance
<sup>t</sup> Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
O <sup>t</sup> Bu	<i>tertiär</i> -Butoxi
ITiO	indium titanium oxide
n.n.	nicht nachweisbar
min.	mindestens
R	organischer Rest
MS	Massenspektroskopie
Me	Methyl
THT	Tetrahydrothiophen
THF	Tetrahydrofuran
RT	Raumtemperatur
Et	Ethyl
B.M.	Bohr'sches Magneton
$\mu_{\text{eff}}$	Magnetisches Moment
Abb.	Abbildung
bzw.	Beziehungsweise
ca.	circa
d	Tage
d. Th.	der Theorie
$\delta$	chemische Verschiebung NMR
$\lambda$	Wellenlänge

g	Gramm
Hz	Hertz
O <sup>1</sup> Pr	<i>iso</i> -Propoxi
K	Kelvin
s	Singulett (NMR)
m	Multiplett(NMR)
(m)mol	(milli)mol
nm	Nanometer
UV/Vis	ultraviolet visible spectroscopy
Å	Ångström
°	Grad
°C	Grad Celsius
IR	infrared spectroscopy

## Liste der Verbindungen

<u>1</u>	$[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$
<u>2</u>	$[\text{MeIn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$
<u>3</u>	$\text{KO}^t\text{Bu}$
<u>4</u>	$\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$
<u>5</u>	$\text{NiIn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$
<u>6</u>	$\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$
<u>7</u>	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$
<u>8</u>	$[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_4(\text{C}_5\text{H}_4)_2$
<u>9</u>	$\text{VCl}_2$
<u>10</u>	$\text{VCl}_3(\text{THF})_3$
<u>11</u>	$\text{CrCl}_2$
<u>12</u>	$\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$
<u>13</u>	$\text{CuCl}$
<u>14</u>	$\text{Cu}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4]*2\text{py}$
<u>15</u>	$[\text{CuIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_2$
<u>16</u>	$\text{Cu}[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4]*2\text{py}$
<u>17</u>	$[\text{CuAl}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_2$
<u>18</u>	$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{InO}^t\text{Bu}]_2$
<u>19</u>	$[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SnMe}_2]_3$
<u>20</u>	$\text{MnCl}_2$
<u>21</u>	$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CoCl}$
<u>22</u>	$\text{CoCl}_2$
<u>23</u>	„ $[\text{CoIn}(\text{O}^t\text{Bu})_5]_2$ ”
<u>24</u>	$\text{Co}_2\text{Sn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$
<u>25</u>	$\text{Ph}_3\text{P-AuCl}$
<u>26</u>	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AuCl}$
<u>27</u>	$\text{AuCl}(\text{THT})$
<u>28</u>	$\text{AuCl}_3$
<u>29</u>	$\text{AuCl}_3*\text{py}$
<u>30</u>	$\text{THF}*\text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$
<u>31</u>	$[\text{Na}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}]_2$

---

<b><u>32</u></b>	$\text{ClInO}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_3$
<b><u>33</u></b>	$\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{InCl}_3\text{Na}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$
<b><u>34</u></b>	$[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$

## Zusammenfassung

Unter den heterometallischen Indium-*tert*-Butoxiden sind bisher nur Vertreter mit den Metallen Zinn, Germanium, Nickel und Lithium bekannt. Auch von den sogenannten „Janus-Köpfen“  $\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}$ ) gibt es nur wenige Vertreter, die durch Übergangsmetallcarbonyle am Indiumatom und/oder am Zinnatom stabilisiert sind.

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung heterometallischer Indium(III)-*tert*-Butoxide mit den Metallen Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Kobalt, Kupfer und Gold. Syntheseveruche wurden mit dem Prinzip der Salzmetathese durchgeführt unter Verwendung von  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** und Übergangsmetallchloriden in entsprechenden molaren Verhältnissen. Hierbei wurden die neuen *tert*-Butoxide  $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_4(\text{C}_5\text{H}_4)_2$  **8**,  $\text{Cu}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4]*2\text{py}$  **14** und  $[\text{CuIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_2$  **15** erhalten. Bei den Umsetzungen mit  $\text{VCl}_2$  **2**,  $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$  **10**,  $\text{CrCl}_2$  **11**,  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  **12**,  $\text{MnCl}_2$  **20**,  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CoCl}$  **21**,  $\text{CoCl}_2$  **22**,  $\text{Ph}_3\text{P-AuCl}$  **25**,  $\text{AuCl}(\text{THT})$  **27**,  $\text{AuCl}_3$  **28** und  $\text{AuCl}_3*\text{py}$  **29** konnte zwar eine Reaktion mit  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** beobachtet werden, aber kein zur Strukturanalyse geeignetes Produkt erhalten werden. Dagegen lieferte die Umsetzung von  $\text{CoCl}_2$  **22** mit  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** im Molverhältnis 1:2 die Verbindung „ $[\text{CoIn}(\text{O}^t\text{Bu})_5]_2$ “ **23**, welche teilweise charakterisiert werden konnte.

Des Weiteren sollte untersucht werden, ob die Substitution weiterer Chloratome in  $\text{THF}*\text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  **30** mit Hilfe von  $[\text{Na}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}]_2$  **31** möglich ist. Durch Umsetzung von **30** mit **31** im Molverhältnis 1:1 entstand der Oxo-Cluster  $\text{ClInO}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_3$  **32**, im Molverhältnis 2:1 das *tert*-Butoxid  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{InCl}_3\text{Na}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  **33**.

## Abstract

Until now, among heterometallic indium-*tert*-butoxides only representatives with the metals tin, germanium, nickel and lithium are known. There are also some so called “Janus head” molecules  $\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}$ ) which are stabilized by transition metal carbonyls at the indium or tin site.

One aim of this work was the preparation of heterometallic indium(III)-*tert*-butoxides with the hetero metals titanium, vanadium, chromium, manganese, cobalt, copper and gold. The syntheses were attempted via the principle of a salt metathesis by use of  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** and transition metal chlorides in adequate molar proportions. During these attempts the new *tert*-butoxides  $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_4(\text{C}_5\text{H}_4)_2$  **8**,  $\text{Cu}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4] \cdot 2\text{py}$  **14** and  $[\text{CuIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_2$  **15** were synthesized. In the reactions of  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** with  $\text{VCl}_2$  **2**,  $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$  **10**,  $\text{CrCl}_2$  **11**,  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  **12**,  $\text{MnCl}_2$  **20**,  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CoCl}$  **21**,  $\text{CoCl}_2$  **22**,  $\text{Ph}_3\text{P-AuCl}$  **25**,  $\text{AuCl}(\text{THT})$  **27**,  $\text{AuCl}_3$  **28** and  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{py}$  **29** it wasn't possible to get products which could structurally be investigated. Only in the reaction of  $\text{CoCl}_2$  **22** with  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** in the molar proportion 1:2 a partial structure of „ $[\text{CoIn}(\text{O}^t\text{Bu})_5]_2$ ” **23** could be received.

Furthermore it was of interest if the substitution of another chlorine atom in  $\text{THF} \cdot \text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  **30** with  $[\text{Na}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}]_2$  **31** is possible. By reaction of **30** with **31** in the molar proportion 1:1 the oxo-cluster  $\text{ClInO}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_3$  **32** was obtained, with the molar proportion 2:1 the *tert*-butoxide  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{InCl}_3\text{Na}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  **33** was synthesized.

# 1. Einleitung und Zielsetzung

## 1.1 Allgemeines

Als 1863 *Ferdinand Reich* und *Theodor Richter* das Indium, welches seinen Namen durch die charakteristische, indigoblaue Spektrallinie erhielt („im Spektroskop die blaue Linie so glänzend ... unbekanntes Metall, das wir Indium nennen möchten“), entdeckten<sup>[1,2]</sup>, hatten sie wohl nicht gedacht, dass dieses Metall einmal für die zukünftige Technik so wichtig sein wird.

Im unserem heutigen Alltag trägt jeder, der ein mobiles Telefon besitzt, eine geringe Menge Indium in Form eines TCO (transparent conducting oxide) mit sich herum, zu denen auch das sogenannte ITO gehört. Aufgrund seiner leitenden und transparenten Eigenschaften ist ITO (indium tin oxide) in der Bildschirmtechnik vieler Alltagsgeräte nicht mehr wegzudenken. Von Wichtigkeit sind auch Indiumverbindungen, die als Halbleiter fungieren. InN, InP und InAs finden als III-V-Halbleiter Anwendung als z.B. Leuchtdioden oder Fotodioden. CuInSe<sub>2</sub>, ein ternärer Halbleiter, ist ein essentieller Bestandteil von CIGS-Solarzellen.

Zu Beginn waren keramische Oxide hauptsächlich über Festkörperreaktionen zugänglich. Die Produktion großer Mengen war möglich, allerdings waren die Applikationsmöglichkeiten stark eingeschränkt. Temperaturen von mehreren hundert Grad Celsius sind nötig, um diese Verbindungen herstellen oder gar aufdampfen zu können, was eine Beschichtung von z.B. Kunststoffen unmöglich macht. Des Weiteren kann durch diese klassische Festkörperreaktion eine definierte Stöchiometrie und gleichmäßige Schichtdicke nicht immer gewährleistet werden. Abhilfe für diese Probleme schaffen modernere Synthesemethoden wie MOCVD (metal organic chemical vapor deposition) oder das Sol-Gel-Verfahren.

Das MOCVD-Verfahren geht von einer molekularen Vorstufe, dem Precursor, aus, der in die Gasphase überführt werden muss. Er wird auf einem erhitzten Substrat durch eine chemische Reaktion abgeschieden und führt zum gewünschten Produkt (Abb. 1). Im Gegensatz zum Sol-Gel-Verfahren sind hier die Sterik des Moleküls und dessen Sublimierbarkeit von großer Bedeutung. Diese Eigenschaften sind Grundvoraussetzungen für die Anwendbarkeit solcher Moleküle in MOCVD-Prozessen.

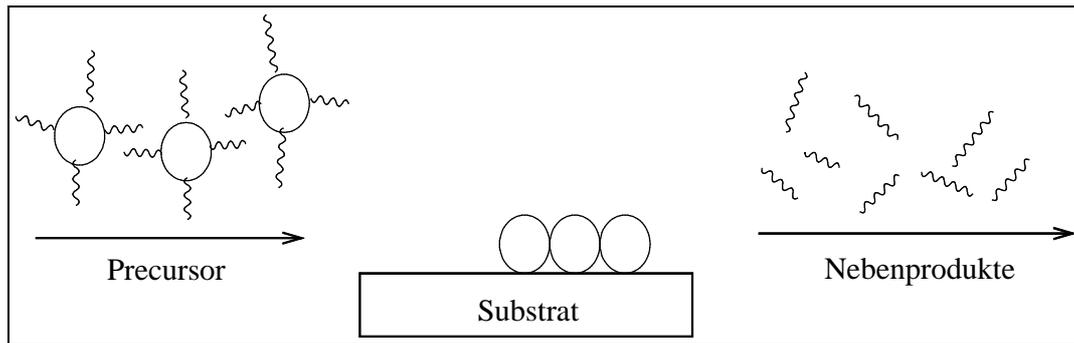


Abb. 1: Schematische Darstellung des MOCVD-Prozesses

Beim Sol-Gel-Verfahren wird eine molekulare Vorstufe hydrolysiert, getrocknet und durch thermische Behandlung zum Endprodukt umgewandelt (Abb. 2).

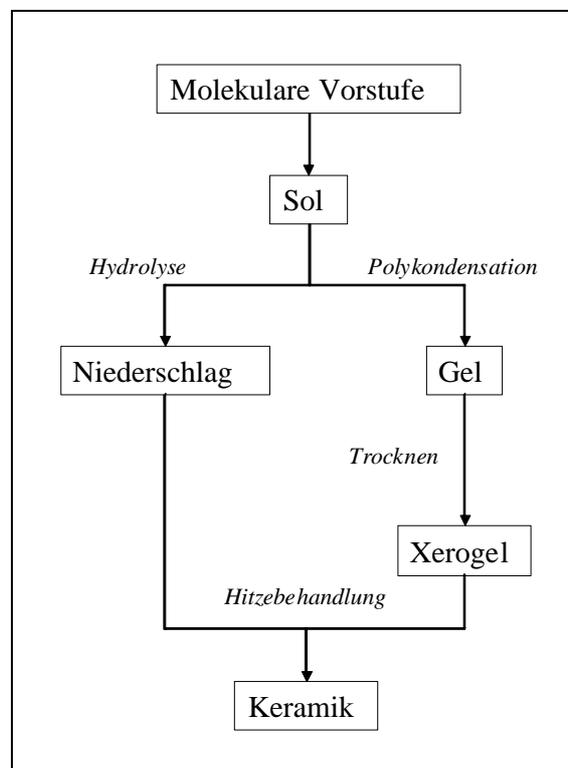


Abb. 2: Schematischer Ablauf des Sol-Gel-Verfahrens

Die Betrachtung des MOCVD- und des Sol-Gel-Verfahrens wirft die Frage auf, welche Verbindungen als molekulare Vorstufen oder Precursoren geeignet sind, um Metalloxide definierter Stöchiometrie wie z.B. ITO abscheiden zu können. Neben Metallorganyle sind Metallalkoxide hierfür sehr gut geeignet.

## 1.2 Darstellungsmöglichkeiten von Alkoxiden

Alkoxide lassen sich mit der allgemeinen Formel  $M^{n+}(OR)_n$  beschreiben, wobei R ein organischer Rest darstellt. Die Metall-Sauerstoff-Bindung ist polarisiert (Abb. 3). Die Polarität nimmt mit steigender Elektronegativitätsdifferenz zwischen Metall und Sauerstoff zu.

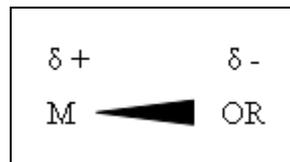


Abb. 3: Polare Bindung in Alkoxiden

Aufgrund seiner nicht bindenden Elektronenpaare ist das Sauerstoffatom in der Lage, zu den Metallen  $\mu$ -Alkoxobrücken durch eine intermolekulare Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung auszubilden (Abb. 4).

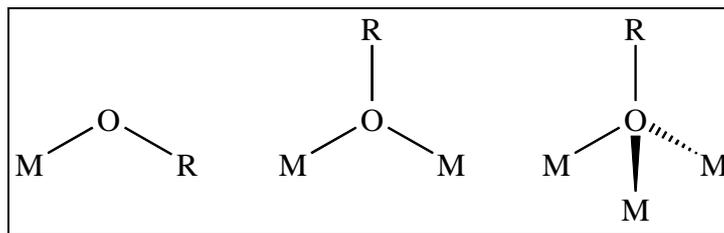


Abb. 4: Terminales,  $\mu^2$ - und  $\mu^3$ -verbrücktes Alkoxid

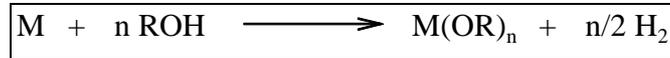
Kommt es durch Verbrückungen zu Oligomerisation, kann das Metallzentrum seine angestrebte Koordinationszahl (und evt. Edelgaskonfiguration) erreichen. Dabei zeigen Alkoxide Strukturen auf, die von linear bis polyedrisch reichen. Unterdrücken lässt sich eine Oligomerisation durch sterisch anspruchsvolle Reste R. Je größer der Rest R, desto geringer ist der Oligomerisierungsgrad.

### 1.2.1 Darstellung homometallischer Alkoxide<sup>[66]</sup>

#### a) Reaktion von Metall mit Alkohol

Die Reaktion eines Metalls mit Alkohol, auch Direktsynthese genannt, stellt eine Redoxreaktion dar, die stark abhängig von der Elektronegativität des Metalls und der Säurestärke des Alkohols ist (Gleichung 1). Sie kann nur bei sehr reaktiven bzw. sehr unedlen

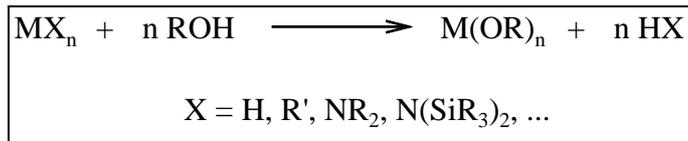
Metallen durchgeführt werden, deren Standardpotential einen Wert zwischen -3 bis -2,3 V aufweist. Je sterisch anspruchsvoller der Alkylrest des Alkohols, desto größer ist sein +I-Effekt und dementsprechend geringer seine Säurestärke, was die Reaktion verlangsamt.



Gleichung 1

b) *Reaktion von Metallamiden, -hydriden und -organylen mit Alkohol*

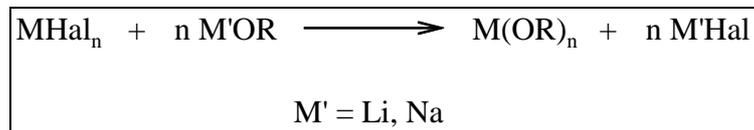
Triebkraft der Reaktion von Metallamiden, -hydriden oder -organylen mit Alkohol ist die Reaktion des aziden Wasserstoffatoms des Alkohols mit der Metallverbindung als Base, wobei es sich um eine Alkoholyse einer polaren Metall-Heteroatom-Bindung handelt (Gleichung 2).



Gleichung 2

c) *Reaktion von Metallhalogeniden mit Alkalimetallalkoxiden*

Bei der Reaktion von Metallhalogeniden mit Alkalimetallalkoxiden ist die Bildung eines schwer löslichen Alkalimetallhalogenids die Triebkraft (Gleichung 3). Das Gleichgewicht wird so zur rechten Seite verschoben, was die Bildung des gewünschten Alkoxids begünstigt. Diese Salzmetathese bzw. -eliminierung stellt eine häufig angewandte Syntheseroute dar.

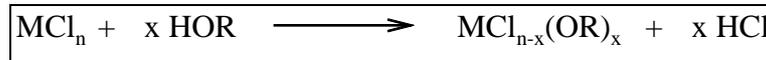


Gleichung 3

d) *Reaktion von Metallchloriden mit Alkohol*

Durch die Reaktion von Metallchloriden mit Alkohol lassen sich heteroleptische Alkoxide darstellen (Gleichung 4). Um eine vollständige Substitution der Chloratome durch

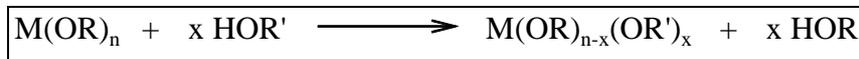
Alkoxidreste zu erreichen, sind Amine als HCl-Fänger nötig. Das freigesetzte HCl lässt sich auf diese Weise in Form von Ammoniumchloriden binden.



Gleichung 4

e) *Reaktion von Metallalkoxiden mit Alkohol*

Bei der Reaktion von Metallalkoxiden mit Alkoholen verdrängt der azidere Alkoholrest den basischeren Alkoholrest (Gleichung 5).

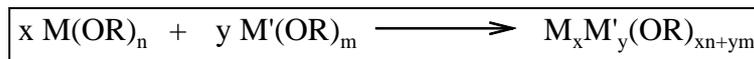


Gleichung 5

## 1.2.2 Darstellung heterometallischer Alkoxide<sup>[67]</sup>

a) *Reaktion zwischen zwei Alkoxiden*

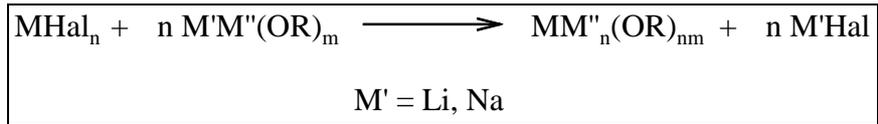
Die in Gleichung 6 formulierte Reaktion ist eine *Lewis*-Säure-Base-Wechselwirkung zwischen den homometallischen Alkoxiden.



Gleichung 6

b) *Reaktion zwischen Metallhalogenid und heterometallischem Alkoxid*

Das Prinzip der Reaktion zwischen Metallhalogenid und heterometallischem Alkoxid (Gleichung 7) entspricht dem aus Gleichung 3. Deshalb sollte das als Edukt eingesetzte heterometallische Alkoxid ein Alkalimetall enthalten. Triebkraft ist wiederum die Bildung eines schwer löslichen Alkalimetallhalogenids. Das Gleichgewicht wird damit zugunsten der Produktseite verlagert.

*Gleichung 7*

Bei den oben genannten Darstellungsmöglichkeiten handelt es sich lediglich um die wichtigsten bzw. am häufigsten angewendeten Möglichkeiten. Selbstverständlich gibt es noch viele weitere Syntheserouten.

## 1.3 Bekannte Indiumalkoxide

### 1.3.1 Homometallische Indiumalkoxide

Unter den homometallischen Indiumalkoxide gibt es Vertreter, bei denen das Indiumatom in der Oxidationsstufe +III vorliegt, welche auch seine stabilste Oxidationsstufe darstellt. Als Beispiele seien hier  $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ <sup>[3]</sup> **1** (Abb. 5) und  $[\text{MeIn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ <sup>[4]</sup> **2** (Abb. 6) von *Veith et al.* genannt.

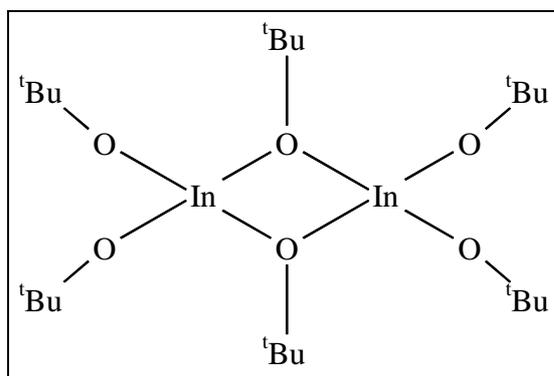


Abb. 5: Struktur von  $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ <sup>[3]</sup> **1**

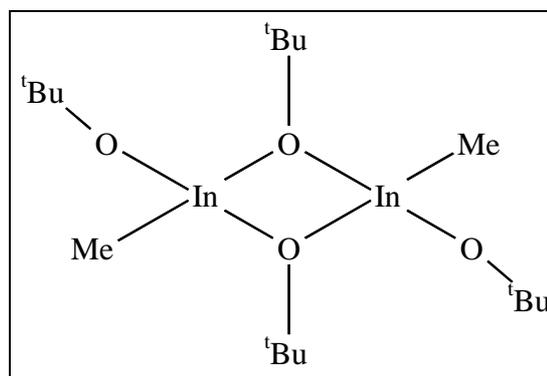


Abb. 6: Struktur von  $[\text{MeIn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ <sup>[4]</sup> **2**

Bei der Verbindung  $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$  **1** handelt es sich um ein homoleptisches Alkoxid. Wegen der *Lewis*-Säure-Base-Wechselwirkung zwischen dem Indiumatom und dem Sauerstoffatom liegt es als Dimer vor.  $[\text{MeIn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  **2** dagegen ist ein heteroleptisches Alkoxid in dimerer Form vorliegend.

Strukturell ähnlich den *tert*-Butoxiden von *Veith* ist auch das  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{InO}^t\text{Bu}]_2$  **18** (Abb. 7) von *Beachley*<sup>[5]</sup>.

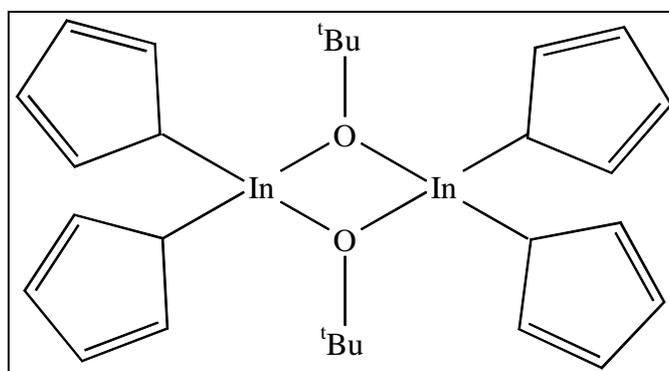


Abb. 7: Struktur von  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{InO}^t\text{Bu}]_2$ <sup>[5]</sup> **18**

An stabilen homometallischen Alkoxiden, in denen das Indiumatom in der Oxidationsstufe +I vorkommt, seien exemplarisch nur das Indium-2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenol **3** von *Scholz, Noltemeyer und Poesky* bekannt<sup>[6]</sup>, welches 1989 veröffentlicht wurde (Abb. 8).

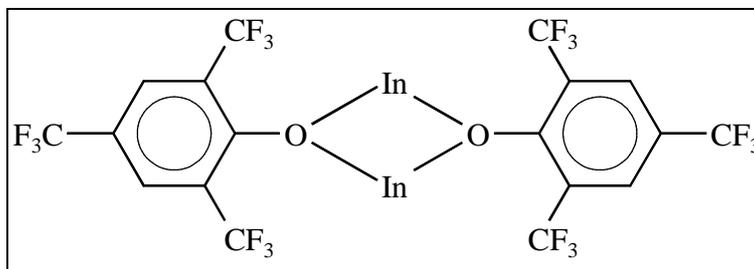


Abb. 8: Struktur von Indium-2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenol<sup>[6]</sup> **3**

Die Stabilisierung wird durch den sterisch anspruchsvollen und elektronenziehenden Liganden erreicht.

Bereits 1988 versuchten *Veith und Pöhlmann* einen stabilen stickstoffhaltigen Chelat-Komplex von niedervalentem Indium darzustellen (Abb. 9). Allerdings trat dieser Chelat-Komplex nur als Zwischenstufe (A) bei  $-40^{\circ}\text{C}$  auf und disproportionierte bei Erwärmung auf  $-30^{\circ}\text{C}$  in metallisches Indium und die entsprechende In(III)-Verbindung (B)<sup>[7]</sup>.

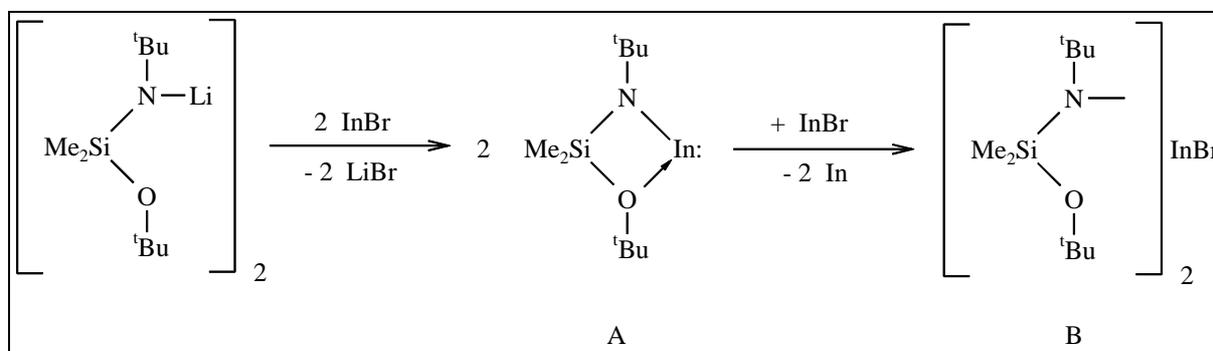


Abb. 9: Disproportionierung des stickstoffhaltigen Chelat-Komplexes von In(I)<sup>[7]</sup>

### 1.3.2 Heterometallische Indiumalkoxide

Der überwiegende Teil an bekannten heterometallischen Indiumalkoxiden wurde von der Arbeitsgruppe *Veith* erstmals dargestellt. Das Indiumatom liegt jeweils in der Oxidationsstufe +I vor. Charakteristisches Strukturelement bei diesen Alkoxiden ist der sogenannte Janus-Kopf. Janus war der römische Gott des Anfangs und des Endes. In den frühesten Abbildungen

wurde er mit einem Doppelgesicht, vor- und rückwärts blickend, dargestellt (Abb. 10). Janus wurde somit zum Namensgeber für  $\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}^{[10]}$  **4** (Abb. 11).

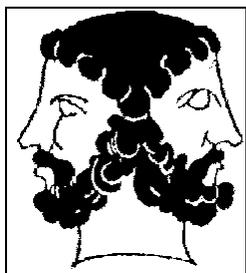


Abb. 10: Janus-Kopf

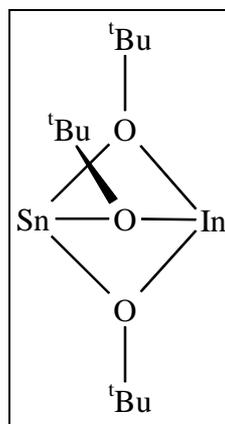


Abb. 11: Struktur von  $\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}^{[10]}$  **4**

$\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  **4** hat eine verzerrt bipyramidale  $\text{InO}_3\text{Sn}$ -Struktur mit dem Indiumatom und dem Zinnatom in den apicalen und den Sauerstoffatomen in den äquatorialen Positionen, wobei das Indium- und das Zinnatom fehlgeordnet sind<sup>[10]</sup>. Es existiert somit keine Spiegelebene im Molekül wie Abb. 9 bzw. der Begriff Janus-Kopf vielleicht vermuten lässt.

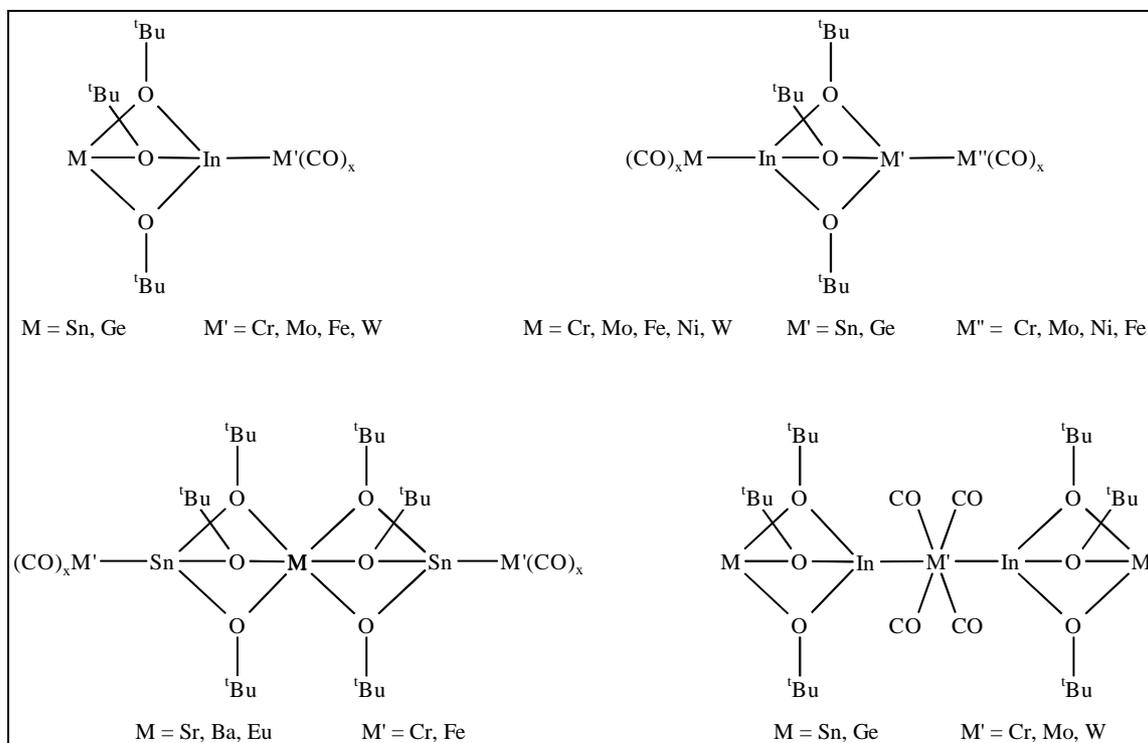


Abb. 12: Übersicht über durch Übergangmetallcarbonyle stabilisierte, heterometallische Indium(I)-Alkoxide<sup>[11]</sup>

Aufgrund der Vielfalt an Janus-Kopf-Derivaten (Abb. 12) gibt es weniger heterometallische Indium(III)-alkoxide als Indium(I)-Alkoxide. *Turevskaya et al.* berichten über die *iso*-Propoxide  $\text{NaIn}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ <sup>[8]</sup> und  $\text{Sn}[\text{In}(\text{O}^i\text{Pr})_4]_4$ <sup>[8]</sup>, *Mehrotra* über  $\text{In}[\text{M}(\text{O}^i\text{Pr})_4]_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ )<sup>[9]</sup>. Des Weiteren gibt es noch Janus-Kopf-Derivate mit dreiwertigem Indium<sup>[3]</sup> (Abb. 13) und  $\text{Ni}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_2$ <sup>[12]</sup> 5 von *Barth* (Abb. 14).

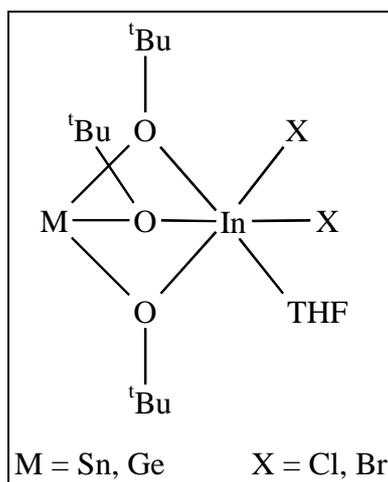


Abb. 13: Janus-Kopf-Derivate mit dreiwertigem Indium<sup>[3]</sup>

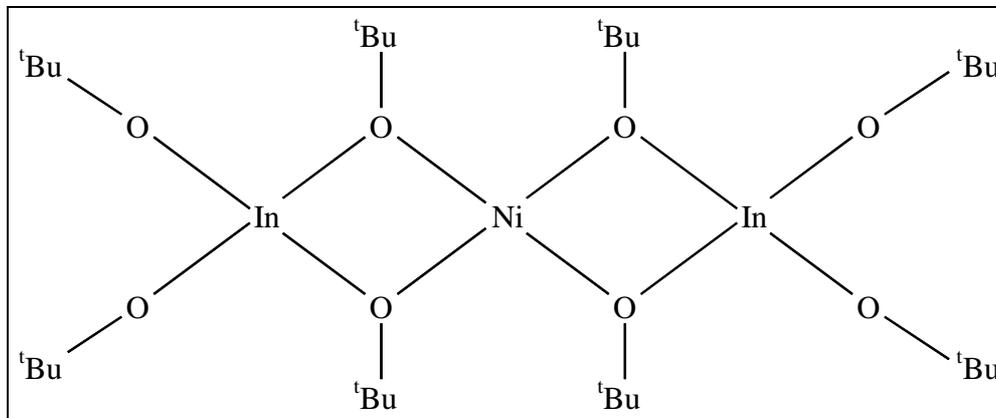


Abb. 14:  $\text{Ni}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_2$  5 von *Barth*<sup>[12]</sup>

Als Beispiel für ein heterometallisches und heteroleptisches Indiumalkoxid sei  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NClIn}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Li}^*(\text{THF})_2$  von *Bubel*<sup>[13]</sup> erwähnt (Abb. 15).

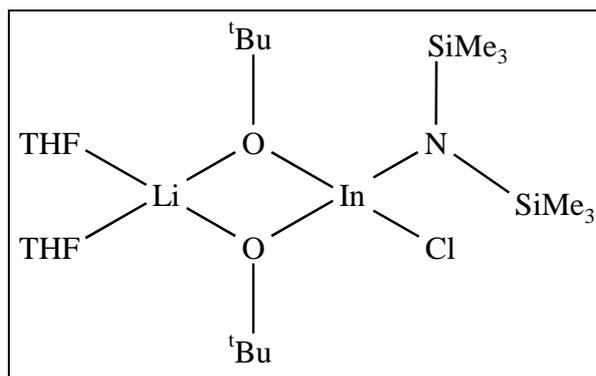


Abb. 15:  $(Me_3Si)_2NClIn(O^tBu)_2Li^*(THF)_2$  nach Babel<sup>[13]</sup>

## 1.4 Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit

Die wenigen heterometallischen Alkoxide mit Indium der Oxidationsstufe +III enthalten als zweites Metall lediglich Zinn, Germanium oder Nickel. Es stellt sich die Frage nach weiteren Indium-Metall-Kombinationen.

Hauptziel dieser Arbeit ist die Darstellung heterometallischer Indium-*tert*-Butoxide  $M^{n+}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_n$  mit Übergangsmetallen der vierten Periode des PSE (ausgenommen Scandium, Nickel und Zink) und den Münzmetallen Kupfer und Gold darzustellen. In Abhängigkeit von der Wertigkeit des Übergangsmetalls sind z.B. folgende Strukturen denkbar:

1. Bei einwertigen Übergangsmetallionen könnten zweikernige Komplexe mit Metall-Sauerstoff-Vierring-Struktur, in der das Übergangsmetall zweifach koordiniert ist (Abb. 16), oder Janus-Kopf-Struktur mit Dreifachkoordination des Übergangsmetalls (Abb. 17) entstehen.

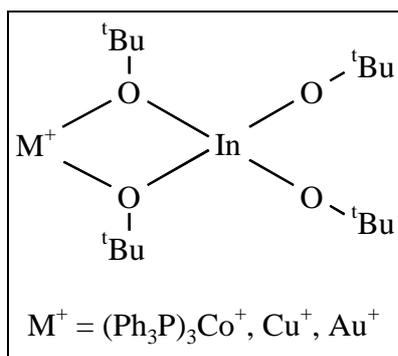


Abb. 16: Metall-Sauerstoff-Vierring-Struktur

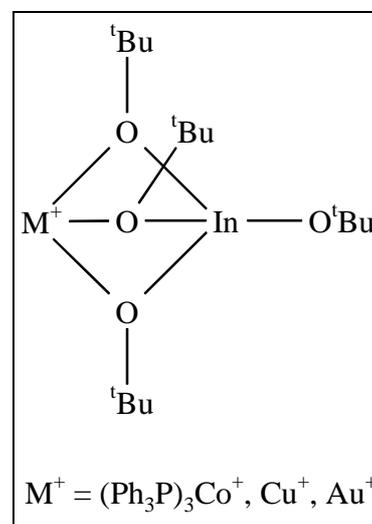


Abb. 17: Janus-Kopf-Struktur

Als schon bekannte Strukturen dieser Art seien  $\text{Cu}[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4] \cdot 2\text{py}$ <sup>[45]</sup> **16**,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCIn}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Li} \cdot (\text{THF})_2$ <sup>[13]</sup> (Abb. 15) und die sogenannten Janus-Kopf-Moleküle<sup>[3,10,11]</sup> (Abb. 11, 12, 13) genannt.

2. Bei zweiwertigen Übergangsmetallionen sind dreikernige Komplexe mit eckenverknüpften, trigonalen Bipyramiden, in denen das Übergangsmetall sechsfach

koordiniert ist (Abb. 18), oder eckenverknüpfte Metall-Sauerstoffvierringen mit Vierfachkoordination des Übergangsmetalls (Abb. 19) als Struktur denkbar.

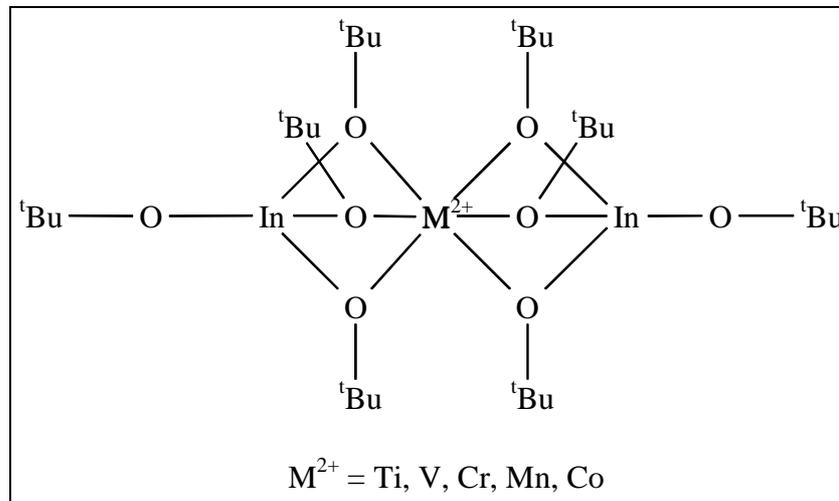


Abb. 18: eckenverknüpfte, trigonale Bipyramiden

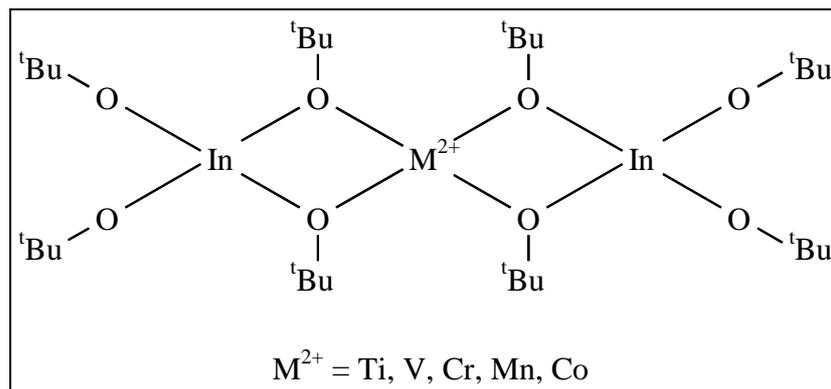


Abb. 19: eckenverknüpfte Metall-Sauerstoffvierringe

Ähnliche Molekülstruktur weisen auch die durch Übergangmetallcarbonyle stabilisierten Indium(I)-*tert*-Butoxide<sup>[11]</sup>,  $\text{Ni}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_2$ <sup>[12]</sup> 5 (Abb. 14) und  $\text{Co}[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_2$ <sup>[36]</sup> (Abb. 43) auf.

- Bei dreiwertigen Übergangsmetallionen sind vierkernige Komplexe mit Sechsfachkoordination des Übergangsmetalls (Abb. 20) denkbar.

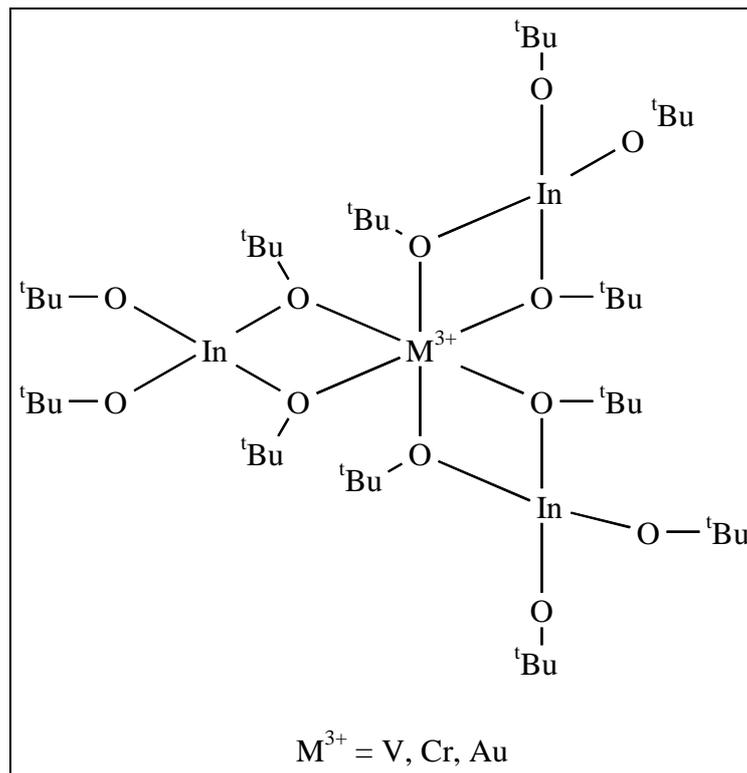


Abb. 20: vierkerniger Komplexe mit Sechsfachkoordination

Diese Struktur findet man ebenfalls bei  $Ti[Al(O^iPr)_4]_3$ <sup>[14]</sup> (Abb. 21).

Des Weiteren soll untersucht werden, ob sich noch weitere an das Indiumatom gebundene Chloratome in  $THF \cdot Cl_2In(O^tBu)_3Sn$  **30** mit Hilfe von  $[Na(O^tBu)_3Sn]_2$  **31** substituieren lassen.

## 2. Umsetzungen mit Indium(III)-*tert*-Butoxiden

### 2.1 Die Kombination Ti(IV)-In(III)-O<sup>t</sup>Bu

Während es sehr viele Vertreter homometallischer Titanalkoxiden gibt, sind nur zwei repräsentative Beispiele an heterometallischen Titanalkoxiden mit einem Gruppe 13-Element als Heterometall bekannt, deren Struktur aufgeklärt ist: Das Titan(III)-haltige  $Ti[Al(O^iPr)_4]_3$  nach Tudyka<sup>[14]</sup> (Abb. 21) und ein Titan(IV)-haltiges Indium-*iso*-Propoxid (Abb. 22), welches eher als heterozyklischer Komplex zu bezeichnen ist<sup>[15]</sup>.

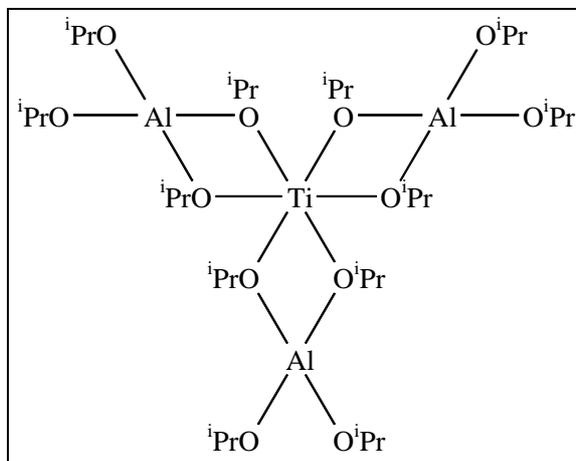


Abb. 21:  $Ti[Al(O^iPr)_4]_3$  nach Tudyka<sup>[14]</sup>

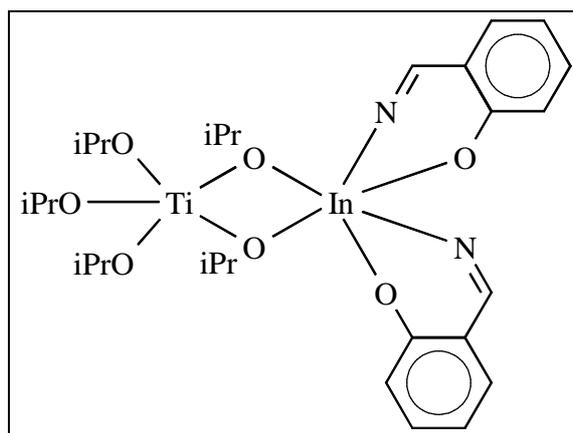


Abb. 22: Heterozyklischer Ti-In-Komplex nach Bansal<sup>[15]</sup>

Die Arbeitsgruppe um Vyshinsky beschreibt zusätzlich den Komplex  $TiAl(O^tBu)_6$ <sup>[16]</sup>, dessen Struktur allerdings nicht bekannt ist. Indium-Titan-Alkoxide wären als Vorstufe für die

Darstellung von ITiO (indium titanium oxide) interessant. Dieses TCO hat im Vergleich zu ITO den Vorteil, dass es für Strahlung im nahen Infrarot-Bereich durchlässig ist<sup>[17]</sup>.

### 2.1.1 Umsetzung von $(C_5H_5)_2TiCl_2$ **7** mit $KIn(O^tBu)_4$ **6** im Molverhältnis 1:2

$(C_5H_5)_2TiCl_2$  **7** wird mit  $KIn(O^tBu)_4$  **6** in Toluol im Molverhältnis 1:2 umgesetzt. Es wird eine Salzeliminierung in Analogie zu Gleichung 7 angestrebt. Mittels dieser einfachen Syntheseroute wird erwartet, dass alle Chloratome von  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  **7** substituiert werden und so ein Ti(IV)-In(III)-*tert*-Butoxid entsteht.

Die zu Beginn rot gefärbte Lösung, deren Rotfärbung durch in Toluol gelöstes  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  **7** verursacht wird, nimmt nach Reaktionsende eine braune Färbung an. Dieser Farbwechsel wird UV/Vis-spektrometrisch dokumentiert (Abb. 23).

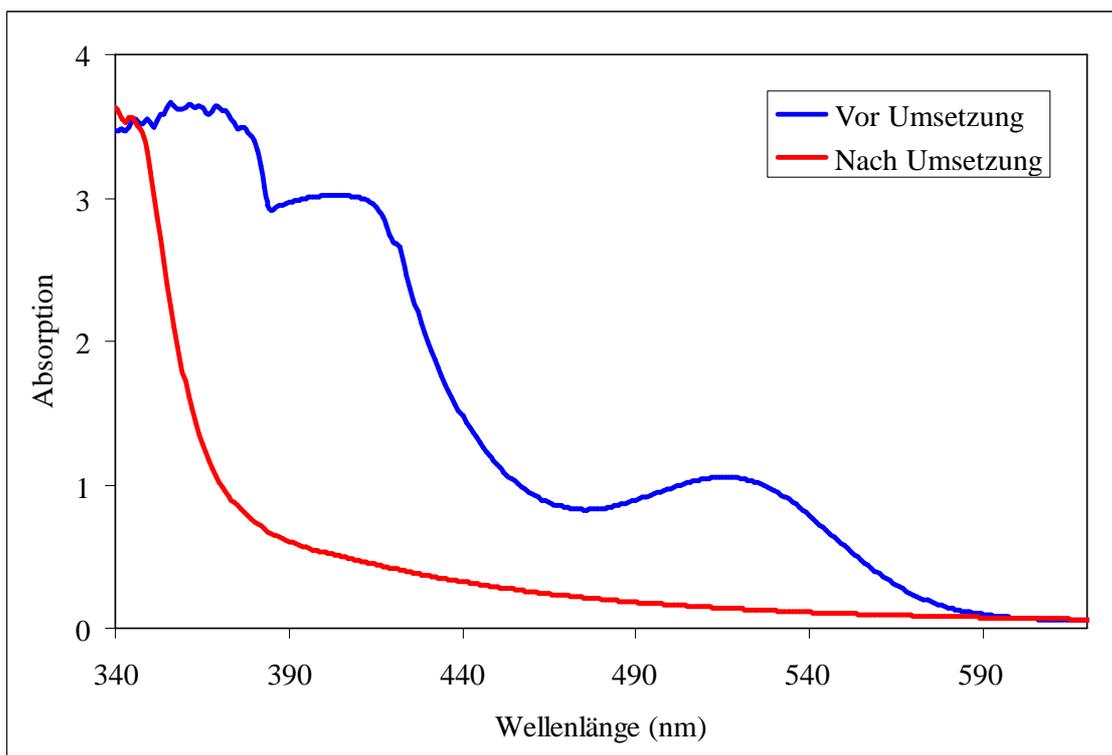
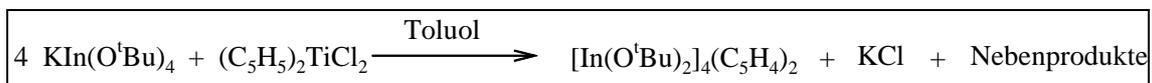


Abb. 23: UV/Vis-Spektrum vor und nach der Umsetzung von  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  **7** mit  $KIn(O^tBu)_4$  **6** im Verhältnis 1:2

Der entstandene Niederschlag wird pulverdiffraktometrisch als KCl identifiziert. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der abfiltrierten Lösung sind Signale der *tert*-Butoxi-Gruppen im charakteristischen Bereich zwischen 1,1 ppm und 1,9 ppm sichtbar. Bei den aus der

Toluollösung erhaltenen Kristallen handelt es sich um die neue Verbindung  $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_4(\text{C}_5\text{H}_4)_2$  **8** (Gleichung 8).



Gleichung 8: Darstellung von  $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_4(\text{C}_5\text{H}_4)_2$  **8**

### 2.1.2 Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_4(\text{C}_5\text{H}_4)_2$ **8**

Aus einer konzentrierten Toluollösung wurden farblose Kristalle von  $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_4(\text{C}_5\text{H}_4)_2$  **8** mit nadelförmigem Habitus gewonnen. Ein geeigneter Einkristall wurde einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe C2/c im monoklinen Kristallsystem. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Der Berechnung der Positionen der Wasserstoffatome wurden idealisierte Geometrien zu Grunde gelegt. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur hat einen Wert von  $R_1 = 0,0497$ . Die Daten zur Molekülstruktur sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> In <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Temperatur	122(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterkonstanten	a = 23.8712(17) Å     α = 90° b = 12.4078(8) Å     β = 115.394(4)° c = 23.3410(17) Å     γ = 90°
Volumen	6245.4(8) Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten	8
Röntgenographische Dichte	1.443 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.504 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2768
Kristallgröße	0.35 x 0.16 x 0.07 mm <sup>3</sup>
Gemessener Theta-Bereich	1.89 bis 29.30°
Indexbereich	-32 ≤ h ≤ 32, -17 ≤ k ≤ 17, -32 ≤ l ≤ 32
Anzahl gemessener Reflexe	60527
Unabhängige Reflexe	8536 [R(int) = 0.0534]
Datenvollständigkeit bis Theta = 29.30°	99.7%
Absorptionskorrektur	Multiscan
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	8536 / 0 / 346
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.083
Endgültige R-Werte	R1 = 0.0497, wR2 = 0.1275
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0746, wR2 = 0.1415
Restelektronendichte	2.354 und -1.231 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **8**

Das Molekül  $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_4(\text{C}_5\text{H}_4)_2$  **8** (Abb. 24), welches als Dimer vorliegt und ein Inversionszentrum besitzt, wird aufgebaut aus zwei  $\text{In}_2\text{O}_2$ -Vierringen, die über zwei Cyclopentadien-Dianionen verknüpft sind. Die Cyclopentadienringe liegen in einer Ebene. Die  $\text{In}_2\text{O}_2$ -Vierringe befinden sich ober- und unterhalb der Cyclopentadienebene und stehen fast auf Deckung. Wegen der sterisch anspruchsvollen  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome C18, C19, C20 und C21 der Cyclopentadienringe weisen die terminalen *tert*-Butoxi-Gruppen der Sauerstoffatome O3 und O4 von den Cyclopentadien-Dianionen weg. Die *tert*-Butoxi-Gruppen der Sauerstoffatome O1 und O2 sind aufgrund des Raumbedarfs ebenfalls in diese Richtung orientiert. Die In-O-Abstände der terminalen *tert*-Butoxi-Gruppen (1,9919(1) Å und 1,9944(1) Å; vgl. Tabelle 2) sind kürzer als die der verbrückenden (von 2,1198(2) Å bis 2,1403(2) Å; vgl. Tabelle 2).

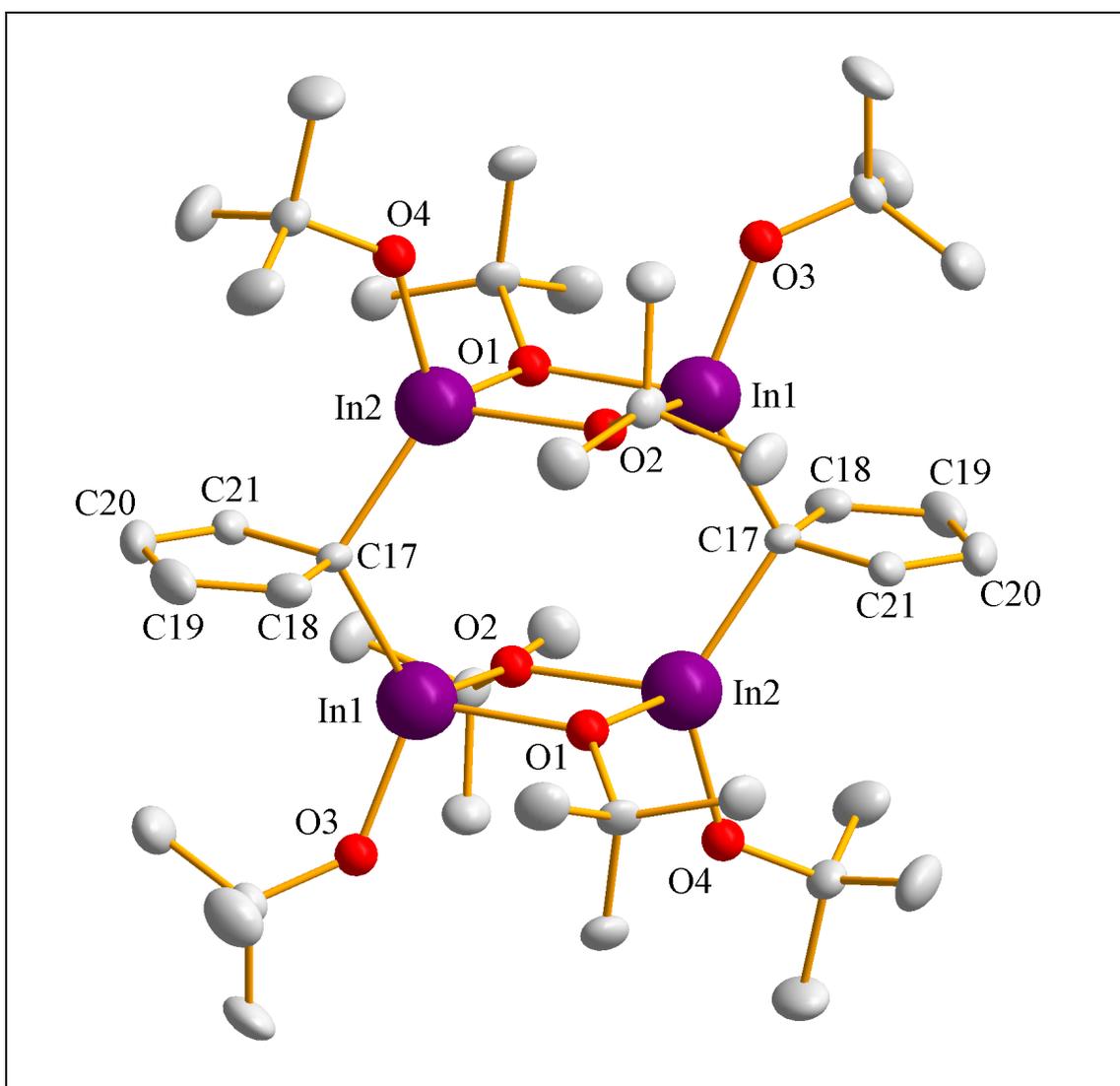


Abb. 24: Molekülstruktur von  $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_4(\text{C}_5\text{H}_4)_2$  **8**

Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Anhand der Kristalldaten in Tabelle 1 lässt sich erkennen, dass die Elementarzelle zusätzlich acht Toluolmoleküle enthält. Da in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren nur Signale von einer *tert*-Butoxi-Gruppe zu sehen sind, muss die Struktur in Lösung anders vorliegen als im Festkörper bzw. Kristall. In Lösung liegen Monomere der Formel [In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) vor, die im Kristall zu [In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **8** dimerisieren (Abb. 25).

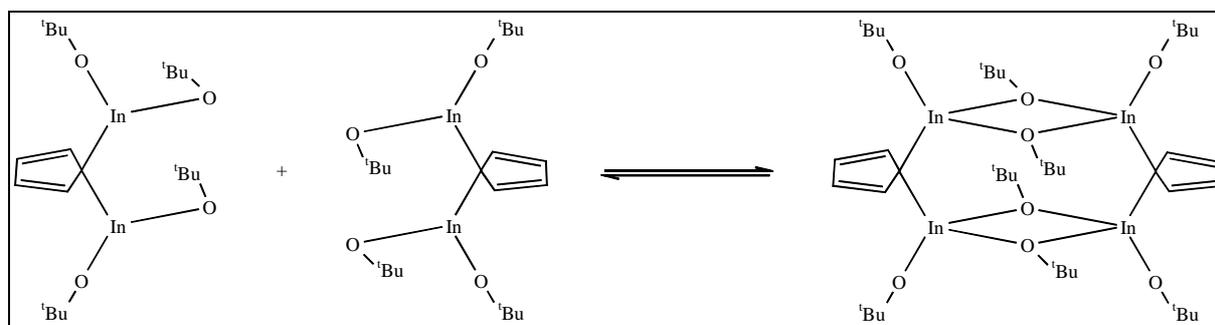


Abb. 25: Dimerisierung von [In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) zu [In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **8**

Die  $\alpha$ -C-Atome der Cyclopentadienringe wurden oxidiert, wodurch sie in dieser Struktur die Wertigkeit –II haben und das aromatische System des Cyclopentadiens nicht mehr vorhanden ist. Es liegt nun ein konjugiertes  $\pi$ -System vor. Als Oxidationsmittel diente vermutlich Ti<sup>4+</sup>, welches möglicherweise zu Ti<sup>2+</sup> reduziert wurde.

Isostrukturelle Moleküle zu **8** wurden in der Literatur bisher nicht beschrieben. Es lassen sich aber Vergleiche mit ähnlichen Strukturen wie [In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>[3]</sup> **1**, [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>InO<sup>t</sup>Bu]<sub>2</sub><sup>[5]</sup> **18** und [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)SnMe<sub>2</sub>]<sub>3</sub><sup>[18]</sup> **19** anstellen (Abb. 26). Bei den folgenden Vergleichen soll allerdings beachtet werden, dass lediglich in **19** das  $\alpha$ -C-Atom die Wertigkeit –II hat. In **18** liegt dieses einwertig vor.

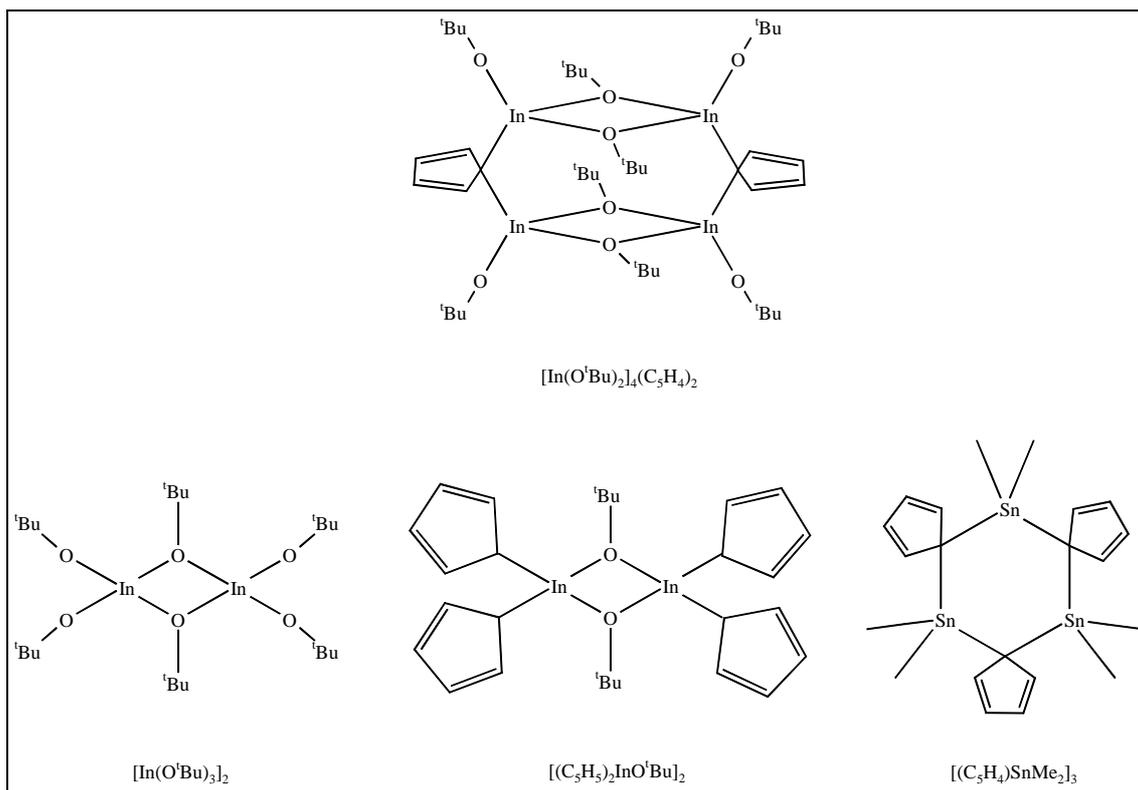


Abb. 26: Übersicht der Strukturen von  $[In(O^tBu)_2]_4(C_5H_4)_2$  **8**,  $[In(O^tBu)_3]_2$  **1**,  
 $[(C_5H_5)_2InO^tBu]_2$  **18** und  $[(C_5H_4)SnMe_2]_3$  **19**

Die Abstände In1-O1 (2,1383(2) Å) und In1-O2 (2,1270(0) Å) in **8** gleichen den In-O-Abständen in **1** (2,125(4) Å und 2,127(4) Å). Die In2-O1- und In2-O2-Abstände (2,1403(2) Å und 2,1198(2) Å) in **8** allerdings sind mit den In-O-Abständen in **18** (2,118(2) Å und 2,141(2) Å) vergleichbar. Die Winkel In1-O1-In2 (101,342(4)°), In1-O2-In2 (102,399(4)°), O1-In1-O2 (78,050(3)°) und O1-In2-O2 (78,162(3)°) von **8** ähneln eher den entsprechenden Winkeln in **1** (76,7(2)° und 102,0(2)°) als in **18** (75,03(6)° und 104,97(6)°). Der In1-In2-Abstand in **8** hat mit 3,3096(2) Å fast den gleichen Wert wie in **1** (3,304(1) Å). Trotz der strukturellen Ähnlichkeiten zu **18** lassen sich die In-C-Abstände (2,1588(1) Å und 2,1683(1) Å) in **8** nicht damit vergleichen. Sie betragen in **18** durchschnittlich 2,2245(2) Å, was wesentlich größer als die Abstände in **8** ist. Sie gleichen allerdings den Sn-C-Abständen von durchschnittlich 2,1755 Å in **19**. In dieser Verbindung sind ebenfalls zwei Metalle über ein Cyclopentadien-Dianion verknüpft. Ursache die die Unterschiede in den Metall-Kohlenstoffabständen ist die höhere Ladung des  $\alpha$ -C-Atoms in **8** und **19**. Diese führt zu kürzeren Abständen.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
In1 - O1	2,1383(2)	In1 - C17 - In2	116,165(3)°
In1 - O2	2,1270(0)	O1 - In1 - O2	78,050(3)°
In2 - O1	2,1403(2)	O1 - In2 - O2	78,162(3)
In2 - O2	2,1198(2)	In1 - O1 - In2	101,342(4)°
In1 - O3	1,9944(1)	In1 - O2 - In2	102,399(4)°
In2 - O4	1,9919(1)		
In1 - C17	2,1588(1)		
In2 - C17	2,1683(1)		
In1 - In2	3,3096(2)		

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für  $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_4(\text{C}_5\text{H}_4)_2$  **8**

## 2.2 Die Kombination V-In(III)-O<sup>t</sup>Bu

Mehrere Vanadiumalkoxide sind zwar dargestellt, aber ihre Struktur nur spektroskopisch aufgeklärt worden, z.B. die *tert*-Butoxide  $R_2V^{4+}(O^tBu)_2$  ( $R = Me, CH_2Ph$ ) nach *Razuvaev*<sup>[21]</sup>,  $V^{3+}(O^tBu)_2Cl$  nach *Giannetti und Albizzati*<sup>[22]</sup> und  $V^{5+}O_2(O^tBu)$  nach *Jahr und Fuchs*<sup>[23]</sup>.

Die Auswahl an homometallischen Vanadium-*tert*-Butoxiden mit röntgenographisch geklärter Struktur ist daher begrenzt auf die *tert*-Butoxide der Gruppen um *Minhas*<sup>[19]</sup> (Abb. 27) und *Spandl*<sup>[20]</sup> (Abb. 28).

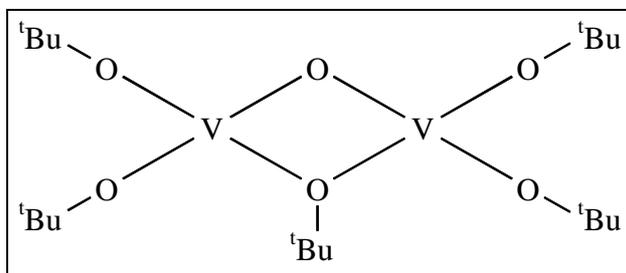


Abb. 27: Vanadiumalkoxid nach *Minhas*<sup>[19]</sup>

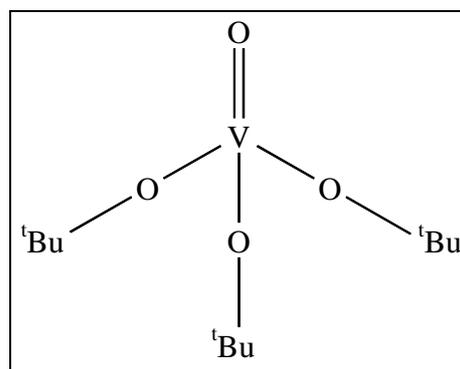


Abb. 28: Vanadiumalkoxid nach *Spandl*<sup>[20]</sup>

Vanadiumalkoxide niederer Oxidationsstufen neigen zu Oxidation zu pentavalentem Vanadium und oft durch Thermolyse zur Bildung von Oxoalkoxiden der Formel  $VO(OR)_3$ . An heterometallischen Vanadiumalkoxiden gibt es nur wenige Vertreter, die meist Lithium oder Natrium enthalten. Alkoxide mit Vertretern der Gruppe 13 des PSE sind bisher keine bekannt.

Indium-Vanadium-Alkoxiden wären hervorragende Ausgangsverbindungen in MOCVD- oder Sol-Gel-Prozessen. Aus ihnen ließe sich vielleicht  $InVO_4$  darstellen. Dieses Vanadat weist eine blaugrüne Photolumineszenz auf und kann als Photokatalysator für die Oxidation von Wasser<sup>[24]</sup> oder Stickstoffmonoxid<sup>[25]</sup> dienen.

### 2.2.1 Umsetzung von $VCl_2$ **9** mit $KIn(O^tBu)_4$ **6** im Molverhältnis 1:2

$VCl_2$  **9** wird mit  $KIn(O^tBu)_4$  **6** im Molverhältnis 1:2 umgesetzt. Aufgrund des schon bekannten  $NiIn_2(O^tBu)_8$ <sup>[12]</sup> **5** wird ein V(II)-In(III)-*tert*-Butoxid mit ähnlichem Strukturaufbau erwartet. Zur Steigerung der Löslichkeit von  $VCl_2$  **9** im verwendeten Lösemittel Toluol wird

Pyridin zugegeben. Da das V(II)-Ion die Koordinationszahl 6 bzw. eine oktaedrische Umgebung bevorzugt, könnte ein *tert*-Butoxid der Formel „V[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>\*2py“ prognostiziert werden (Abb. 29).

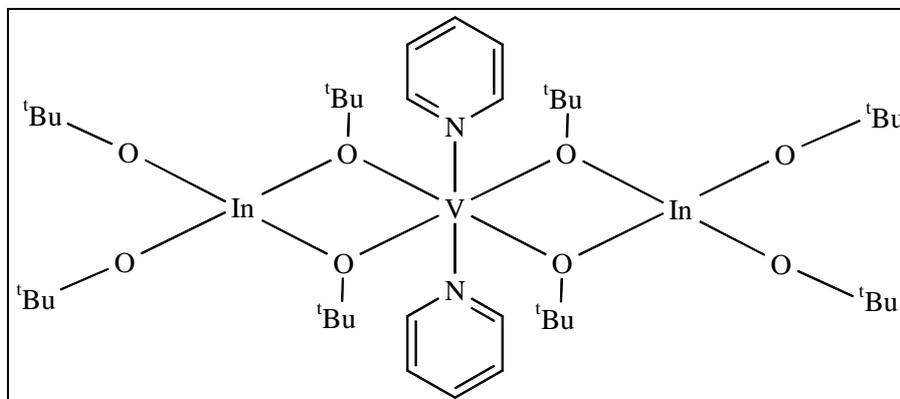


Abb. 29: Hypothetisches V(II)-In(III)-*tert*-Butoxid „V[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>\*2py“

Da niedervalente Vanadiumverbindungen redoxaktiv sind, besteht theoretisch auch die Möglichkeit, dass VCl<sub>2</sub> **9** bei der Umsetzung mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** oxidiert wird. Dies könnte zu hypothetischen Oxo-*tert*-Butoxiden der Formeln „VO[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>“ (Abb. 30) und „VO<sub>2</sub>[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>“ (Abb. 31) führen.

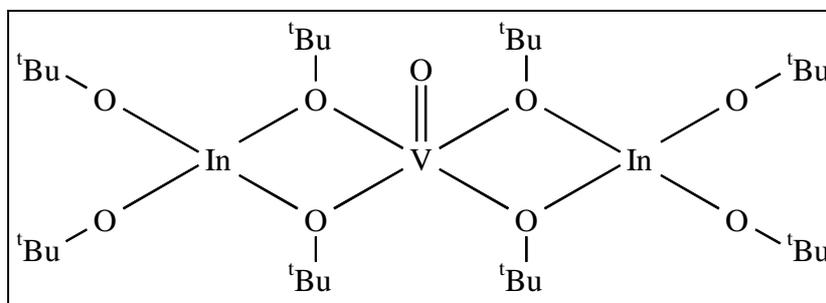


Abb. 30: Hypothetisches V(IV)-In(III)-Oxo-*tert*-Butoxid „VO[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>“

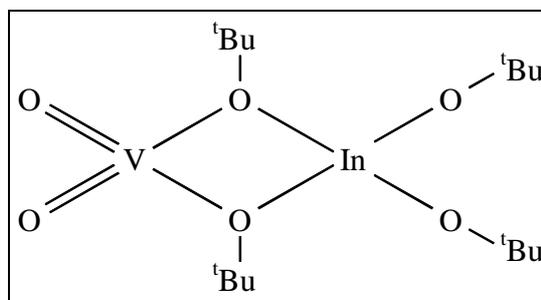


Abb. 31: Hypothetisches V(V)-In(III)-Oxo-*tert*-Butoxid „VO<sub>2</sub>[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>“

Eine zumindest teilweise Substitution der Chloratome hat offensichtlich stattgefunden. Nach beendeter Umsetzung wird der abfiltrierte Niederschlag pulverdiffraktometrisch untersucht und als KCl identifiziert. Der Paramagnetismus des V(II)-Ions ( $d^3$ -System) lässt eine Untersuchung des Reaktionsverlaufs mit Hilfe von NMR-Spektroskopie nicht zu. Auf die Aufnahme eines UV/Vis-Spektrums wird verzichtet, da während der Umsetzung kein Farbwechsel zu beobachten ist. Kristallisationsversuche werden in Toluol/Pyridin und Hexan bei verschiedenen Temperaturen unternommen, die keine Einkristalle liefern. Der aus den Lösemitteln ausfallende Feststoff ist nicht kristallin. Um den Reaktionsverlauf trotzdem aufzuklären und festzustellen, woraus der Feststoff besteht, wird dieser von Lösemitteln befreit, einer CHN-Analyse unterzogen und sein Chlorgehalt bestimmt.

	Substitutionsgrad von VCl <sub>2</sub> <b>9</b>	C [%]	H [%]	N [%]	Cl [%]
		berechnet			
„V[In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> “	zweifach	44,41	8,39	-	-
„V[In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> *2py“		49,28	8,07	2,74	-
„VCl[In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ]“	einfach	38,93	7,35	-	7,18
„VCl[In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ]*py“		44,04	7,22	2,45	6,19
„VO[In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> “	zweifach	43,60	8,23	-	-
„VO <sub>2</sub> [In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ]“		39,20	7,40	-	-
gefunden		42,16	7,18	-	n.n.

Tabelle 3: Vergleich der hypothetischen CHN-Werte und Chlorgehalte mit gemessenen Werten der Umsetzung von VCl<sub>2</sub> **9** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im Verhältnis 1:2

Bei den nachfolgenden Überlegungen sollte beachtet werden, dass Alkoxide generell hydrolyseempfindlich und Vanadiumverbindungen oxidationsempfindlich sind. Da bei einer CHN-Analyse kurzzeitiger Luftkontakt nicht zu vermeiden ist, findet wahrscheinlich schon vor der Messung eine Hydrolyse statt, was sich durch zu niedrige CHN-Werte zeigt. Da kein Chlor nachzuweisen war, muss eine Zweifachsubstitution am VCl<sub>2</sub> **9** stattgefunden haben. Stickstoff ist ebenfalls nicht vorhanden. Beim Vergleich mit den errechneten Werten der hypothetischen *tert*-Butoxide müsste es sich bei dem Feststoff um „V[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>“ oder „VO[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>“ handeln. Die zu niedrigen gemessenen CHN-Werte sind vermutlich durch eine zuvor stattgefundenene Hydrolyse zurückzuführen.

Abschließend kann über die Existenz eines Vanadium-Indium-*tert*-Butoxids nur spekuliert werden, da eine Strukturaufklärung unter den gewählten Bedingungen nicht möglich ist und

sich weitere Analysen aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit von Vanadiumalkoxiden schwierig gestalten.

### 2.2.2 Umsetzung von $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ **10** mit $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ **6** im Molverhältnis 1:3

Unter den bekannten heterometallischen Indium(III)-*tert*-Butoxiden gibt es bisher noch keinen Vertreter, bei dem das Heterometall die Oxidationsstufe +III besitzt. Daher wird auch eine Umsetzung mit dreiwertigem Vanadium angestrebt. Das V(III)-Ion bevorzugt ebenfalls die Koordinationszahl 6 bzw. eine oktaedrische Umgebung. Es könnte ein *tert*-Butoxid „ $\text{V}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_3$ “ (Abb. 32) vermutet werden.

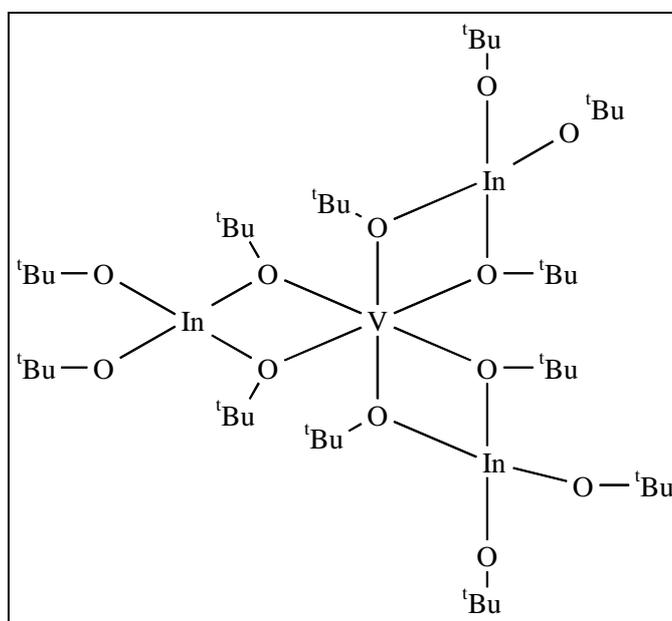


Abb. 32: Hypothetisches V(III)-In(III)-*tert*-Butoxid

Aus Löslichkeitsgründen wird  $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$  **10** verwendet. Die Umsetzung mit  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** erfolgt im Molverhältnis 1:3 in Toluol. Es wird eine Salzeliminierung analog Gleichung 7 angestrebt, bei der alle Chloratome substituiert werden. Ebenso wie  $\text{VCl}_2$  **9** könnte  $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$  **10** bei der Umsetzung mit  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** oxidiert werden. Dies hätte die Bildung von Oxo-*tert*-Butoxiden der Formeln „ $\text{VO}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_2$ “ und „ $\text{VO}_2[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$ “ zur Folge (vgl. Abb. 30 und 31).

Zu Beginn der Reaktion färbt  $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$  **10** die Reaktionsmischung lila. Die Farbe wechselt schnell nach Grün, was bei Vanadium auf die Oxidationsstufe +IV hindeutet, und danach umgehend nach Gelb-Orange. Dies sind Zeichen für die Oxidationsstufe +V und eine

Bindung zwischen Vanadium und Sauerstoff. Der Farbwechsel wird UV/Vis-spektrometrisch dokumentiert (Abb. 33).

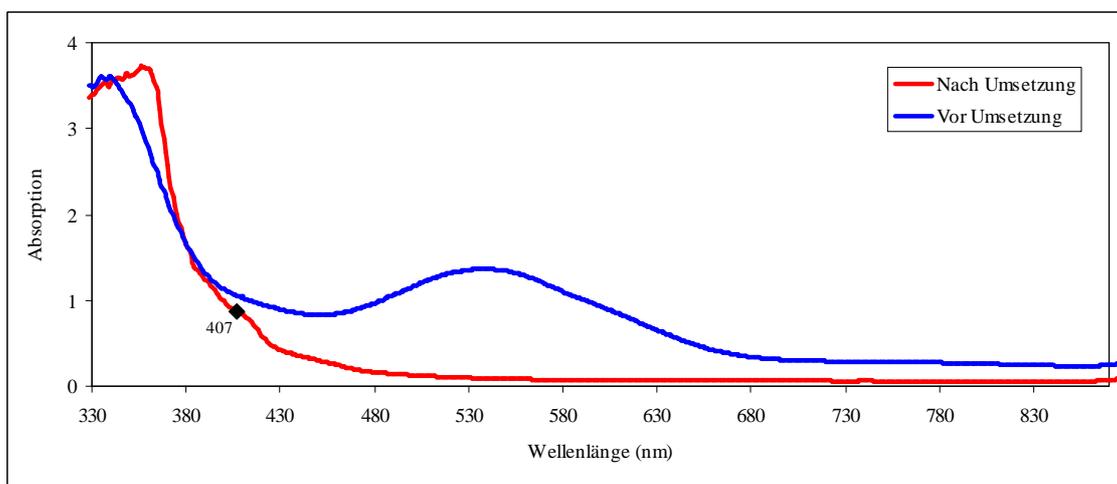


Abb. 33: UV/Vis-Spektrum vor und nach der Umsetzung von  $VCl_3(THF)_3$  **10** mit  $KIn(O^tBu)_4$  **6** im Verhältnis 1:3

Die Absorption im UV/Vis-Spektrum bei 407 nm in Form einer kleinen Schulter wurde auch von *Hartmann und Schläfer* bei  $V(ClO_4)_3$  in  $HClO_4$  beobachtet mit einer Bande bei 400 nm<sup>[26]</sup>. In diesem Medium ist das V(III)-Ion sechsfach koordiniert. Nach Abbruch der Reaktion wird die gelb gefärbte, abfiltrierte Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Da sich die NMR-Spektren ohne Probleme aufnehmen lassen, wird eine low-spin-Konfiguration des  $d^2$ -Systems des V(III)-Ions angenommen. Im für *tert*-Butoxi-Gruppen charakteristischen Bereich zwischen 1 und 2 ppm sind drei signifikante Signale zu erkennen (1,30 ppm; 1,42 ppm; 1,45 ppm). Die eingesetzten Edukte  $[In(O^tBu)_3]_2$  **1** und  $KO^tBu$  **3** weisen in Toluol chemische Verschiebungen von 1,46 ppm bzw. 1,11 ppm auf. Daher ist das gemessene Signal bei 1,45 ppm vermutlich nicht umgesetztem  $[In(O^tBu)_3]_2$  **1** zuzuordnen. Da kein Signal im niedrigeren Verschiebungsbereich zwischen 1 ppm und 1,2 ppm vorhanden ist, kann davon ausgegangen werden, dass sich alles  $KO^tBu$  **3** umgesetzt hat. Die Signale bei 1,30 ppm und 1,42 ppm deuten somit auf die Bildung eines Vanadium- oder Vanadium-Indium-*tert*-Butoxids hin. Der abfiltrierte Niederschlag wird pulverdiffraktometrisch untersucht und als KCl identifiziert. Somit hat eine zumindest teilweise Substitution der Chloratome an  $VCl_3(THF)_3$  **10** stattgefunden. Kristallisationsversuche werden in Toluol und THF unternommen. Der jeweils entstandene Feststoff ist jedoch bei keinem der beiden Versuche kristallin und somit nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet. Um trotzdem aufzuklären

worum es sich bei dem Feststoff handelt, wird er von allen Lösemitteln befreit, einer CHN-Analyse unterzogen und der Chlorgehalt bestimmt.

	Substitutionsgrad von $VCl_3(THF)_3$ <b>10</b>	C [%]	H [%]	Cl [%]
		berechnet		
„ $V[In(O^tBu)_4]_3$ “	dreifach	45,30	8,55	-
„ $VCl[In(O^tBu)_4]_2 * THF$ “	zweifach	44,44	8,29	3,64
„ $VCl_2[In(O^tBu)_4] * (THF)_2$ “	einfach	42,81	7,78	10,53
„ $VO[In(O^tBu)_4]_2$ “	zweifach	43,60	8,23	-
„ $VO_2[In(O^tBu)_4]$ “		39,20	7,40	-
gefunden		43,28	7,61	n.n.

Tabelle 4: Vergleich der hypothetischen CHN-Werte und Chlorgehalte mit gemessenen Werten der Umsetzung von  $VCl_3(THF)_3$  **10** mit  $KIn(O^tBu)_4$  **6** im Verhältnis 1:3

Die hohe Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit von niedervalenten Vanadiumverbindungen ist bei den nachfolgenden Betrachtungen zu bedenken. Da kein Chlor nachgewiesen werden kann, ist von einer Dreifachsubstitution auszugehen. Am wahrscheinlichsten wäre also die Bildung von „ $V[In(O^tBu)_4]_3$ “ oder „ $VO[In(O^tBu)_4]_2$ “. Bei diesen Verbindungen sollte nur ein Signal im NMR-Spektrum vorhanden sein. Es sind allerdings zwei unidentifizierte Signale (1,30 und 1,42 ppm) im gemessenen Spektrum zu erkennen. Außerdem deutet der während der Umsetzung beobachtete Farbwechsel auf eine Oxidation des V(III)-Ions hin. Möglicherweise liegt ein Produktgemisch aus V(III)- und V(V)-Alkoxiden vor oder ein Gleichgewicht zwischen den beiden Systemen. Dies würde den Farbwechsel und die beiden Signale in <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erklären. Die Abweichung der gemessenen CHN-Werte von den theoretischen ist erfahrungsgemäß eher auf eine beim Analysenvorgang stattgefundenen Hydrolyse zurückzuführen. Das Vorhandensein eines sechsfach koordinierten Vanadium- bzw. V(III)-Ions ist durch die Schulter im UV/Vis-Spektrum bei 407 nm bewiesen (Abb. 33). Abschließend kann ohne eine Strukturaufklärung anhand von anderen Messungen nur über die Existenz eines Vanadium(III)- oder Vanadium(V)-Indium-*tert*-Butoxids nur spekuliert werden.

## 2.3 Die Kombination Cr-In(III)-O<sup>t</sup>Bu

Bei vielen homometallischen Alkoxiden des zweiwertigen und dreiwertigen Chroms handelt es sich um unlösliche und nicht flüchtige Polymere<sup>[33]</sup>. Zu den Ausnahmen zählen neben chelatähnlichen Alkoxokomplexen das dreiwertige  $(C_5H_5)_2Cr_2(\mu-O^tBu)_2$  nach *Chisholm*<sup>[27]</sup> (Abb. 34) und das dreiwertige  $(C_5H_5)_2Cr_2(O^tBu)_2(\mu-O^tBu)_2$  nach *Nefedov*<sup>[28]</sup> (Abb. 35), deren Struktur röntgenographisch aufgeklärt ist.

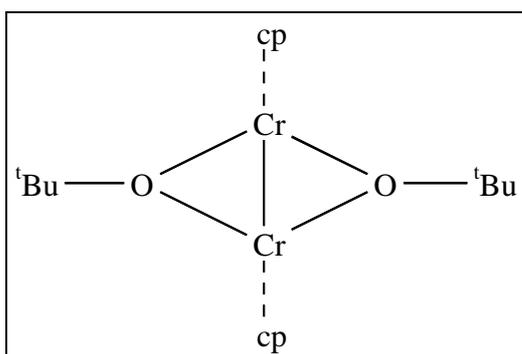


Abb. 34: Chromalkoxid nach *Chisholm*<sup>[27]</sup>

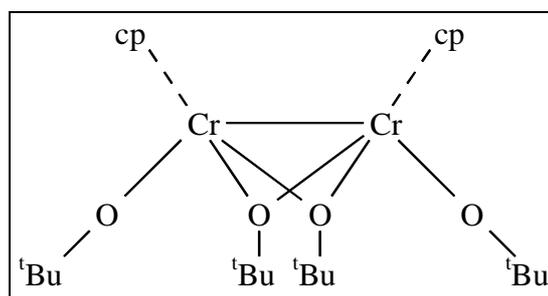


Abb. 35: Chromalkoxid nach *Nefedov*<sup>[28]</sup>

Die meisten heterometallischen Chromalkoxide enthalten, wie bei vielen Doppelalkoxiden, Lithium oder Natrium. Der Gruppe *Ouhadi* gelang die Darstellung eines  $\mu$ -Oxo-*iso*-Propoxids der Formel  $(^iPrO)_2Al-O-Cr-O-Al(O^iPr)_2$ , dessen Struktur mittels NMR, MS, Absorptionsspektroskopie und Kryoskopie aufgeklärt wurde<sup>[29]</sup>. Indium-Chrom-Alkoxide wäre möglicherweise interessante Vorstufen zur Darstellung von Chrom dotiertem  $In_2O_3$ , einem magnetischem Halbleiter<sup>[30]</sup>.

### 2.3.1 Umsetzung von $CrCl_2$ **11** mit $KIn(O^tBu)_4$ **6** im Molverhältnis 1:2

$CrCl_2$  **11** wird, analog zu  $VCl_2$  **9** mit  $KIn(OtBu)_4$  **6** im Molverhältnis 1:2 umgesetzt. Zur Steigerung der Löslichkeit von  $CrCl_2$  **11** im verwendeten Lösemittel Toluol wird Pyridin zugegeben. Da das Cr(II)-Ion die Koordinationszahl 6 bevorzugt, könnte ein *tert*-Butoxid der Formel „ $Cr[In(O^tBu)_4]_2 \cdot 2py$ “ (Abb. 36) prognostiziert werden. Ebenfalls denkbar wäre eine Struktur aus zwei spitzenverknüpften Bipyramiden (Abb. 37), ähnlich der Struktur der Janus-Köpfe.

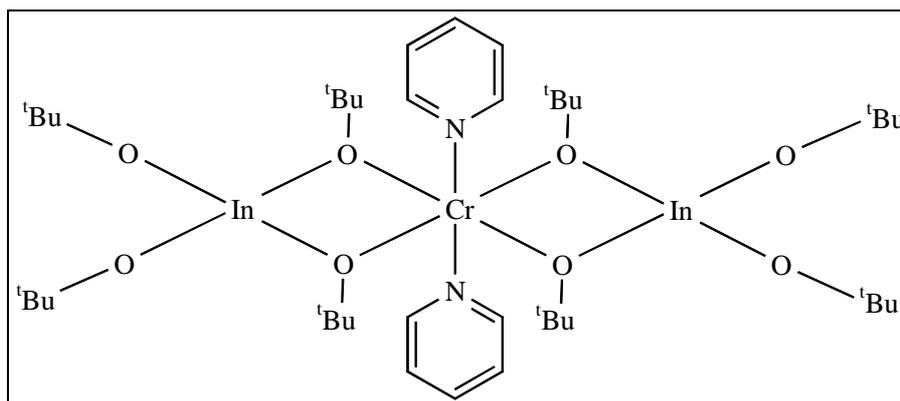


Abb. 36: Hypothetisches Cr(II)-In(III)-*tert*-Butoxid „Cr[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>\*2py“

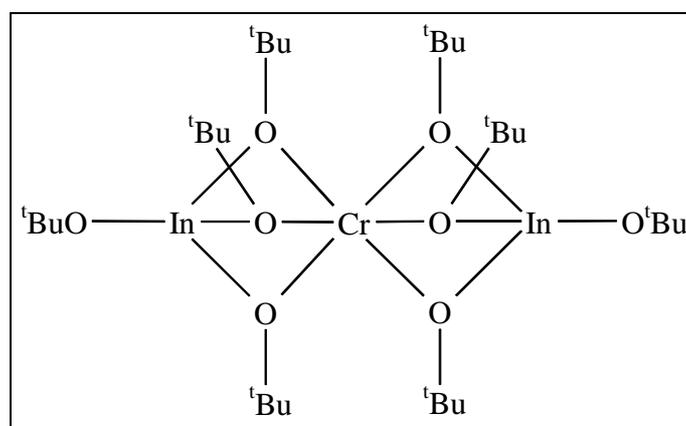


Abb. 37: Hypothetisches Cr(II)-In(III)-*tert*-Butoxid „Cr[In(μ-O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>(O<sup>t</sup>Bu)]<sub>2</sub>“ mit Bipyramidalstruktur

Die zu Beginn der Umsetzung grün gefärbte Lösung von CrCl<sub>2</sub> **11** wird nach Zugabe von KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** dunkelblau, was auf eine Bindung zwischen Chrom und Sauerstoff hindeutet. Das aufgenommene UV/Vis-Spektrum (Abb. 38) zeigt eine breite Bande mit einem Maximum bei 677 nm. Ein ähnliches Maximum im UV/Vis-Spektrum besitzt das von *Veith et al.* dargestellte CrGe<sub>2</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>6</sub> bei 645 nm<sup>[39]</sup>. Die Absorption in diesem Wellenlängenbereich ist ein Hinweis auf Sechsfachkoordination des Cr(II)-Ions, korrespondierend mit Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup><sup>[31]</sup>. Der Unterschied von ca. 32 nm rührt vom von *Veith et al.* verwendeten Lösemittel Hexan<sup>[39]</sup>. In dieser Arbeit wurde das Spektrum in einem Gemisch aus Toluol und Pyridin aufgenommen. Die stark koordinierenden Eigenschaften des Heteroaromaten wirken sich auf die gemessene Absorption aus.

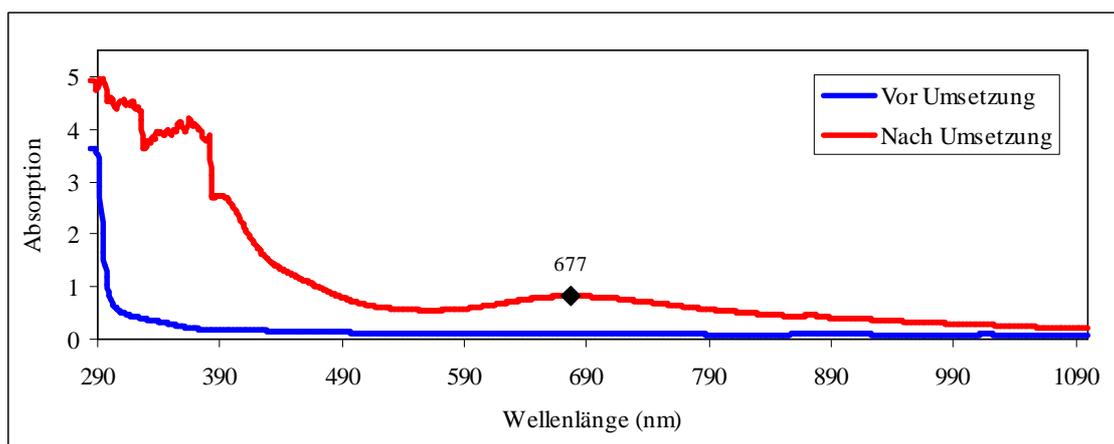


Abb. 38: UV/Vis-Spektrum vor und nach der Umsetzung von  $\text{CrCl}_2$  **11** mit  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** im Verhältnis 1:2

Der Paramagnetismus des Cr(II)-Ions ( $d^4$ -System) läßt eine Beobachtung der Wasserstoffatome der Reaktionsteilnehmer anhand von NMR-Spektroskopie nicht zu. Nach beendeter Umsetzung wird der abfiltrierte Niederschlag pulverdiffraktometrisch als KCl identifiziert. Kristallisationsversuche werden in Toluol/Pyridin und Hexan bei verschiedenen Temperaturen unternommen. Allerdings können keine Einkristalle erhalten werden. Weitere Deutungsversuche können nur mit Hilfe von CHN-Analyse und Chlorgehaltsbestimmung des Feststoffs geschehen.

	Substitutionsgrad von $\text{CrCl}_2$ <b>11</b>	C [%]	H [%]	N [%]	Cl [%]
		berechnet			
„ $\text{CrIn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$ “	zweifach	44,35	8,37	-	-
„ $\text{Cr}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_2 \cdot 2\text{py}$ “		49,23	8,07	2,73	-
„ $\text{CrCl}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$ “	einfach	38,84	7,33	-	7,17
„ $\text{CrCl}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4] \cdot \text{py}$ “		43,96	7,20	2,44	6,18
gefunden		43,70	7,60	-	min. 1,5

Tabelle 5: Vergleich der hypothetischen CHN-Werte und Chlorgehalte mit gemessenen Werten der Umsetzung von  $\text{CrCl}_2$  **11** mit  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** im Verhältnis 1:2

Im Feststoff ist kein Stickstoff enthalten, was ein Pyridin-Addukt ausschließt. Die Chloratome können nicht vollständig substituiert worden sein. Der Feststoff weist einen Chlorgehalt von mindestens 1,5 % auf. Dies spricht dafür, dass die Umsetzung nicht vollständig abgelaufen ist.

Aufgrund der gemessenen CHN-Werte ist die Bildung des zweifach substituierten „CrIn<sub>2</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>8</sub>“ trotz der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit von niedervalenten Chromverbindungen am wahrscheinlichsten. Das UV/Vis-Spektrum zeigt ein sechsfach koordiniertes Cr(II)-Ion. Unter der Annahme der Existenz von „Cr[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>“ wird NMR-spektroskopisch die (unkorrigierte) magnetische Suszeptibilität bzw. das magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  in Lösung und bei Raumtemperatur nach Methode nach Evans bestimmt<sup>[60,61]</sup>. Da lediglich die unkorrigierten Werte ermittelt werden, dienen die Ergebnisse nur als Interpretationshilfe. Es werden ein magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}} = 3,1$  B.M. und zwei ungepaarte Elektronen bestimmt. Dieses Moment stimmt fast überein mit dem eines Chromcyanid-Komplexes (3,15 B.M.), der oktaedrisch aufgebaut ist<sup>[62]</sup> und spricht daher für die Bipyramidalstruktur aus Abb. 31. Das von *Veith et al.* beschriebene CrGe<sub>2</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>6</sub> nimmt vermutlich ebenfalls eine Bipyramidalstruktur an, allerdings liegt bei diesem *tert*-Butoxid ein magnetisches Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 5,02$  B.M. vor<sup>[39]</sup>. Die zwei ungepaarten Elektronen deuten auf eine low-spin-Konfiguration hin.

Letzten Endes kann ohne Einkristallröntgenstrukturanalyse die Bildung bzw. die Struktur eines Cr(II)-In(III)-*tert*-Butoxids anhand der durchgeführten Untersuchungen nur angenommen werden. Das beobachtete Absorptionsmaximum im UV/Vis-Spektrum bei 677 nm belegt zwar eine Sechsfachkoordination des Cr(II)-Ions, sagt aber nichts Genaues über die Struktur der Verbindung aus. Anhand der Elementaranalysen wird die Summenformel „CrIn<sub>2</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>8</sub>“ angenommen. Das nach *Evans* bestimmte magnetische Moment beweist, dass die entstandene Verbindung paramagnetisch ist, das Cr(II)-Ion low-spin-Konfiguration hat und legt eine oktaedrische Koordinationsumgebung nahe.

### 2.3.2 Umsetzung von CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> **12** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im Molverhältnis 1:3

Analog zur Umsetzung von VCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> **10** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** wird eine Reaktion mit dreiwertigem Chromchlorid angestrebt. Das Cr(III)-Ion bevorzugt ebenfalls die Koordinationszahl 6 bzw. eine oktaedrische Umgebung. Somit kann ein *tert*-Butoxid „Cr[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>“ (Abb. 39) vermutet werden.

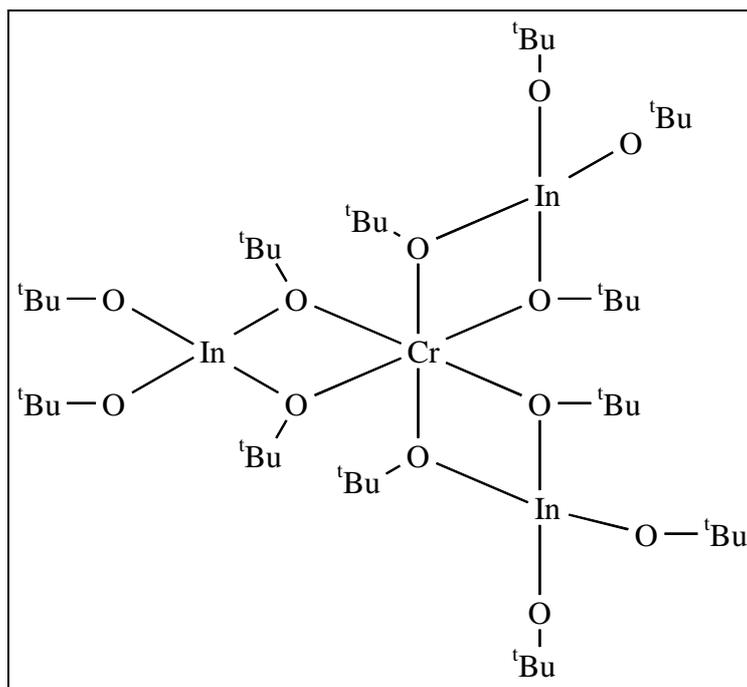


Abb. 39: Hypothetisches Cr(III)-In(III)-*tert*-Butoxid „Cr[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>“

Um die Unlöslichkeit von CrCl<sub>3</sub> zu umgehen, wird das THF-Addukt CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> **12** eingesetzt. Die Umsetzung mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** erfolgt im Molverhältnis 1:3 in Toluol. Zu Beginn ist die Reaktionsmischung aufgrund des CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> **12** violett gefärbt. Nach beendeter Zugabe von KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** schlägt die Farbe in Dunkelblau um, was UV/Vis-spektrometrisch dokumentiert wird (Abb. 40).

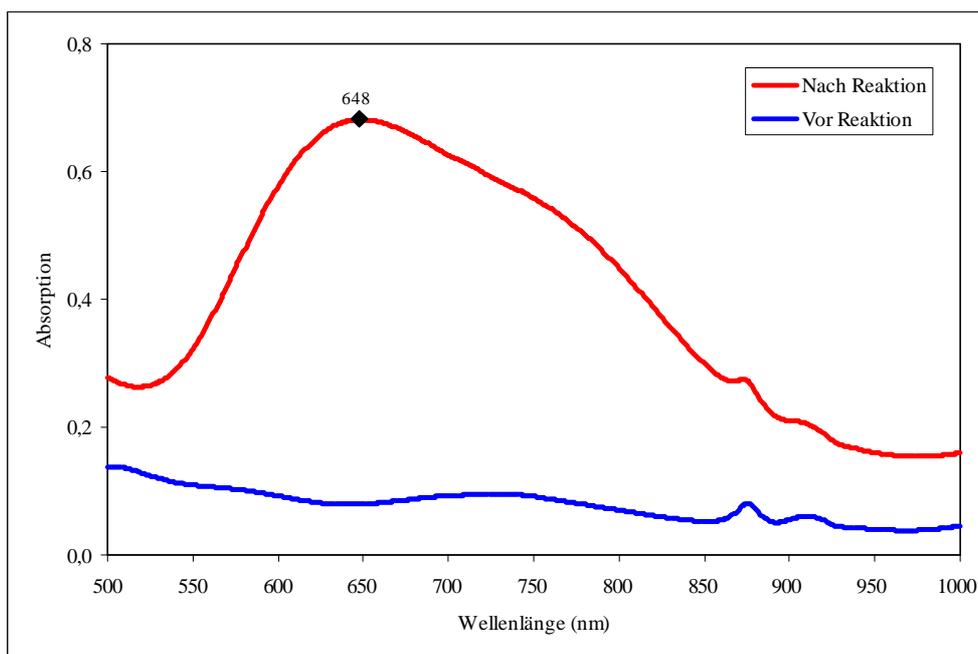


Abb. 40: UV/Vis-Spektrum vor und nach der Umsetzung von CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> **12** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im Verhältnis 1:3

Bei 648 nm ist ein Absorptionsmaximum im UV/Vis-Spektrum zu erkennen. In der Literatur werden jedoch Absorptionsmaxima bei ca. 416 nm und ca. 588 nm für Chrom(III)-Alkoxide<sup>[32]</sup> bzw. das Cr(III)-Ion<sup>[31]</sup> beschrieben. Die paramagnetische Natur des Cr(III)-Ions ( $d^3$ -System) erlaubt keine NMR-Untersuchungen der Wasserstoffatome der Reaktionsteilnehmer. Der nach beendeter Umsetzung abfiltrierte Niederschlag wird pulverdiffraktometrisch als KCl identifiziert. Kristallisationsversuche werden in Toluol und THF bei verschiedenen Temperaturen unternommen. Der jeweils entstandene Feststoff war jedoch bei keinem der beiden Versuche kristallin und somit nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet. Allerdings wurden seine CHN-Werte und sein Chlorgehalt bestimmt.

	Substitutionsgrad	C [%]	H [%]	Cl [%]
	von CrCl <sub>3</sub> (THF) <sub>3</sub> <b>12</b>	berechnet		
„Cr[In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> “	dreifach	45,26	8,55	-
„CrCl[In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> *THF“	zweifach	44,39	8,28	3,64
„CrCl <sub>2</sub> [In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ]*(THF) <sub>2</sub> “	einfach	42,74	7,77	10,51
gefunden		42,92	7,63	0,5

Tabelle 6: Vergleich der hypothetischen CHN-Werte und Chlorgehalte mit gemessenen Werten der Umsetzung von CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> **12** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im Verhältnis 1:3

Trotz der im Vergleich zu Cr(II) stabileren Oxidationsstufe +III muss bei der folgenden Diskussion die Hydrolyseempfindlichkeit von Alkoxiden berücksichtigt werden. Der niedrige Chlorgehalt spricht für eine unvollständige Dreifachsubstitution. „Cr[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>“ ist die wahrscheinlichste Verbindung bei Betrachtung der gemessenen Werte. Die zu niedrigen CHN-Werte sind vermutlich wieder auf eine Hydrolyse zurückzuführen.

Unter der Annahme der Existenz von „Cr[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>“ wird NMR-spektroskopisch die (unkorrigierte) magnetische Suszeptibilität bzw. das magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  in Lösung und bei Raumtemperatur nach Methode nach Evans bestimmt<sup>[60,61]</sup>. Da lediglich die unkorrigierten Werte ermittelt werden, dienen die Ergebnisse nur als Interpretationshilfe. Es werden ein magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}} = 2,5$  B.M. bestimmt, also herrscht ein schwacher Paramagnetismus. Dieses Moment ähnelt dem für (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>( $\mu$ -O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> (Abb. 29) bestimmten Moment von 2,83 B.M. bei 22°C<sup>[28]</sup>. Jedoch ist in dieser Verbindung das Chromatom fünffach koordiniert mit einer Chrom-Chrom-Bindung.

Abschließend ist bei dieser Umsetzung lediglich festzustellen, dass die Zusammensetzung des Produkts laut Elementaranalyse vermutlich „Cr[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>“ ist, dieses im UV/Vis-Spektrum ein Maximum bei 648 nm und ein magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}} = 2,5$  B.M. besitzt, was auf eine Chrom-Chrom-Bindung hindeutet, und somit schwach paramagnetisch ist.

## 2.4 Die Kombination Mn(II)-In(III)-O<sup>t</sup>Bu

Homometallische Manganalkoxide sind in der Literatur zwar beschrieben, aber deren Strukturen sind nicht röntgenographisch aufgeklärt. An heterometallischen Manganalkoxiden gibt es mehrere Vertreter mit Alkalimetallen, aber nur ein Vertreter mit dem zu Indium gruppenhomologen Aluminium. Das  $\mu$ -Oxo-*iso*-Propoxid (<sup>i</sup>PrO)<sub>2</sub>Al-O-Mn-O-Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> wurde von der Gruppe um *Ouhadi* dargestellt und mittels NMR, MS, Absorptionsspektroskopie und Kryoskopie charakterisiert<sup>[29]</sup>.

Die größte Schwierigkeit bei der Darstellung organischer Manganverbindungen ist es Mangandichlorid in Lösung zu bringen. Sehr oft wird bei Synthesen von MnCl<sub>2</sub> **20** ausgegangen, welches in organischen Lösemitteln praktisch unlöslich ist. Dies ist vermutlich der Grund für das relativ geringe Vorkommen an Manganalkoxiden im Vergleich zu anderen Übergangsmetallalkoxiden. Mangan-Indium-Mischoxide sind interessante Elektrodenmaterialien für Gassensoren<sup>[34,35]</sup> und sollten aus alkoxidischen Vorstufen leichter zugänglich und anwendbar sein.

### **2.4.1 Umsetzung von MnCl<sub>2</sub> **20** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im Molverhältnis 1:2**

Analog zu den Umsetzungen mit CrCl<sub>2</sub> **11** und VCl<sub>2</sub> **9** wird MnCl<sub>2</sub> **20** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im Molverhältnis 1:2 umgesetzt. Um die praktisch nicht vorhandene Löslichkeit von MnCl<sub>2</sub> **20** in Toluol zu verbessern wird Pyridin zugegeben und vor Zugabe von KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** zehn Stunden refluxiert. Wie viele andere Übergangsmetallionen bevorzugt zweiwertiges Mangan eine oktaedrische Umgebung bzw. die Koordinationszahl 6. Folglich ist die Bildung entweder eines „Mn[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>\*2py“ (Abb. 41) oder eines „Mn[In( $\mu$ -O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>(O<sup>t</sup>Bu)]<sub>2</sub>“ mit Bipyramidalstruktur (Abb. 42) theoretisch möglich. Gelegentlich befindet sich zweiwertiges Mangan aber auch in tetraedrischer Umgebung, was zur Bildung eines „Mn[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>“ (Abb. 43) führen könnte.

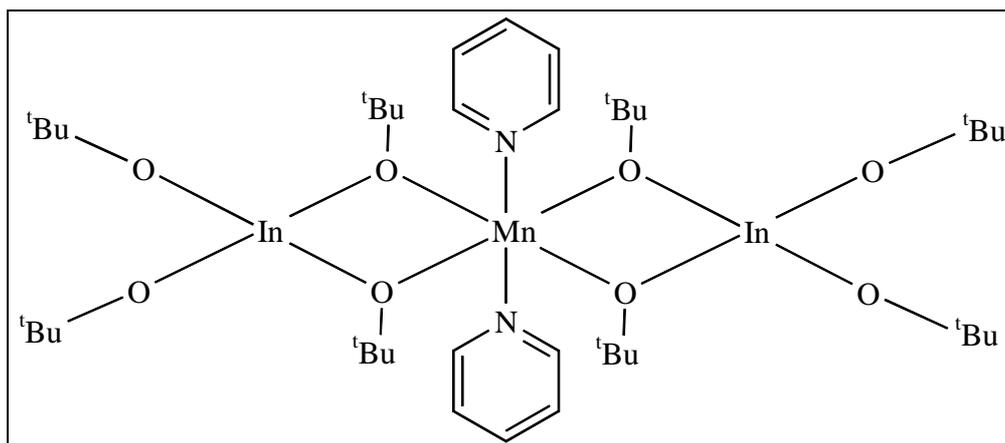


Abb. 41: Hypothetisches Mn(II)-In(III)-*tert*-Butoxid „ $Mn[In(O^tBu)_4]_2 \cdot 2py$ “ mit der Koordinationszahl 6 des Mangans

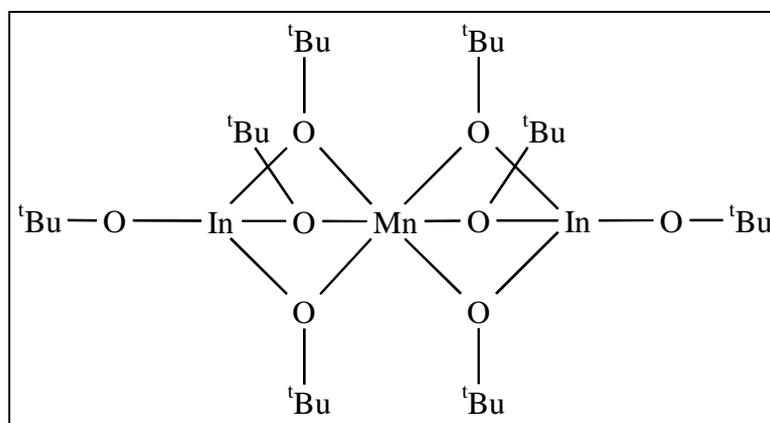


Abb. 42: Hypothetisches Mn(II)-In(III)-*tert*-Butoxid „ $Mn[In(\mu-O^tBu)_3(O^tBu)]_2$ “ mit Bipyramidalstruktur und Koordinationszahl 6 des Mangans

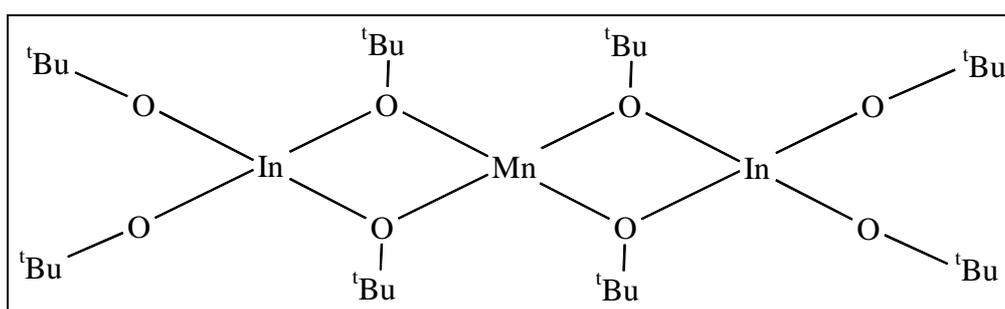


Abb. 43: Hypothetisches Mn(II)-In(III)-*tert*-Butoxid „ $Mn[In(O^tBu)_4]_2$ “ mit der Koordinationszahl 4 des Mangans

Nach beendeter Umsetzung wird ein als KCl identifizierter Niederschlag abfiltriert. Beim Mn(II)-Ion handelt es sich um ein d<sup>5</sup>-System, was keine NMR-spektroskopische Beobachtung der Wasserstoffatome der Reaktionsteilnehmer erlaubt. Kristallisationsversuche werden in Toluol/Pyridin und THF bei verschiedenen Temperaturen unternommen. Allerdings ist der jeweils gebildete Feststoff nicht kristallin. Weitere Deutungsversuche des Reaktionsgeschehens erfolgen mit Hilfe von CHN-Analyse und Chlorgehaltsbestimmung des Feststoffs.

	Substitutionsgrad von MnCl <sub>2</sub> <b>20</b>	C [%]	H [%]	N [%]	Cl [%]
		berechnet			
„MnCl[In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ]*py“	einfach	43,73	7,17	2,43	6,15
„MnIn <sub>2</sub> (O <sup>t</sup> Bu) <sub>8</sub> “	zweifach	44,20	8,35	-	-
„Mn[In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> *2py“		49,09	8,04	2,73	-
gefunden		43,33	7,74	-	n.n.

Tabelle 7: Vergleich der hypothetischen CHN-Werte und Chlorgehalte mit gemessenen Werten der Umsetzung von MnCl<sub>2</sub> **20** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im Verhältnis 1:2

Da weder Chlor noch Stickstoff im Feststoff enthalten sind, können Pyridin-Addukte und einfach substituiertes MnCl<sub>2</sub> **20** ausgeschlossen werden. Folglich sollte es sich bei dem Feststoff um das zweifach substituierte „MnIn<sub>2</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>8</sub>“ handeln. Die etwas zu niedrigen Werte sind wieder durch die Hydrolyseempfindlichkeit von Alkoxiden und deren Zersetzung bei der Vorbereitung zur Messung zu erklären. Unter der Annahme, dass die Verbindung „MnIn<sub>2</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>8</sub>“ vorliegt, wird NMR-spektroskopisch die (unkorrigierte) magnetische Suszeptibilität bzw. das magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  in Lösung und bei Raumtemperatur nach Methode nach Evans bestimmt<sup>[60,61]</sup>. Da die unkorrigierten Werte ermittelt werden, dienen die Ergebnisse nur als Interpretationshilfe. Es werden ein magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}} = 5,7$  B.M., was einen ausgeprägten Paramagnetismus beweist, und fünf ungepaarte Elektronen bestimmt. Ähnliche magnetische Momente besitzen auch MnGe<sub>2</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>6</sub> nach *Veith* mit 5,98 B.M.<sup>[39]</sup> und [(Ph<sub>3</sub>PO)<sub>4</sub>Mn](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nach *Bannister* mit 5,97 B.M.<sup>[63]</sup>. In beiden Fällen liegt das Mn(II)-Ion oktaedrisch koordiniert vor. Dementsprechend sollte „MnIn<sub>2</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>8</sub>“ als „Mn[In( $\mu$ -O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>(O<sup>t</sup>Bu)]<sub>2</sub>“ vorliegen und das Mn(II)-Ion high-spin-Konfiguration haben. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass im Produkt vermutlich die Zusammensetzung „Mn[In( $\mu$ -O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>(O<sup>t</sup>Bu)]<sub>2</sub>“ vorliegt mit einem magnetischen Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 5,7$  B.M., welches starken Paramagnetismus belegt, und high-spin-Konfiguration des Mn(II)-Ions,

welches oktaedrisch koordiniert sein sollte. Die genaue Struktur lässt sich allerdings ohne Röntgenstrukturanalyse nicht feststellen.

## 2.5 Die Kombination Co-In(III)-O<sup>t</sup>Bu

Homometallische Kobaltalkoxide sind, im Vergleich zu anderen Alkoxiden, wenige bekannt und strukturell aufgeklärt. Die Ursache könnte darin liegen, dass viele der bekannten Alkoxide als unlösliche mikrokristalline oder amorphe Pulver beschrieben werden<sup>[42]</sup>. Indiumhaltige Kobaltalkoxide sind bisher keine bekannt. Es gibt allerdings zwei vergleichbare Vertreter mit dem Gruppenhomologen Aluminium, das  $\mu$ -Oxo-*iso*-Propoxid (<sup>i</sup>PrO)<sub>2</sub>Al-O-Co-O-Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> von *Ouhadi*<sup>[29]</sup> und das spirozyklische Co[Al(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (Abb. 44), welches von der Gruppe *Meyer* dargestellt und charakterisiert wurde<sup>[36]</sup>.

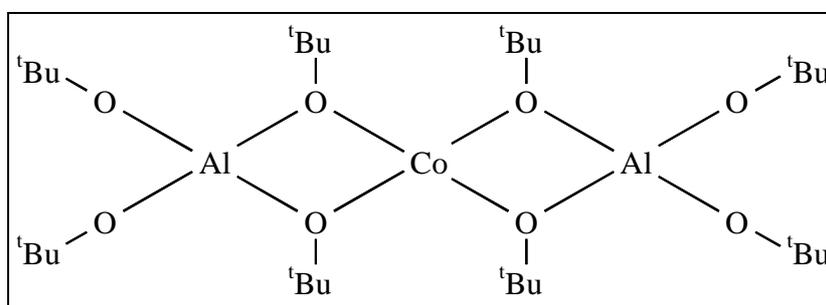


Abb. 44: Co[Al(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> nach Meyer et al.<sup>[36]</sup>

Aufgrund dieser Struktur wird angenommen, dass die Darstellung eines analogen „Co[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>“ möglich ist, das als Vorstufe für ein CoInO<sub>3</sub> dienen könnte. CoInO<sub>3</sub> kann als NO-Sensor eingesetzt werden<sup>[37]</sup>.

### 2.5.1 Umsetzung von (Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>CoCl 21 mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> 6 im Molverhältnis 1:1

Der Gruppe *Kownacki* gelang mittels einer Salzmetathese die Darstellung des Siloxans (Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>CoOSiMe<sub>3</sub> aus (Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>CoCl 21 und NaOSiMe<sub>3</sub><sup>[38]</sup>. In Analogie hierzu wird versucht (Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>CoCl 21 mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> 6 im äquimolaren Verhältnis umzusetzen. Als Lösungsmittel wird Toluol verwendet, damit auch 21 in Lösung geht. Gemäß dem Molverhältnis 1:1 sollte ein *tert*-Butoxid der Formel „(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Co[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]“ (Abb. 45) resultieren. Allerdings bevorzugt Kobalt im Allgemeinen die Koordinationszahl 4 bzw. eine tetraedrische Umgebung. In diesem hypothetischen Kobalt-Indium-*tert*-Butoxid hätte es allerdings die Koordinationszahl 5.

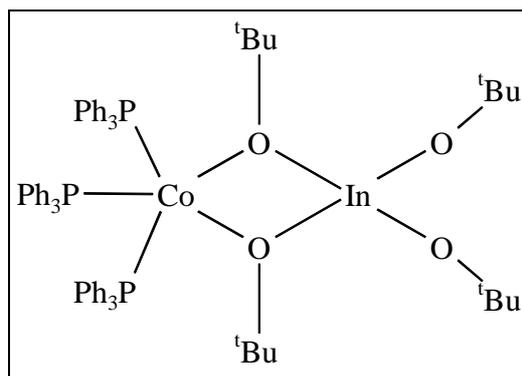


Abb. 45: Hypothetisches Co(I)-In(III)-*tert*-Butoxid „ $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Co}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$ “

Die zu Beginn der Umsetzung türkis-grüne Reaktionsmischung färbt sich nach 24-stündigem Erhitzen unter Rückfluss lila. Dieser Farbwechsel deutet auf eine Kobalt-Sauerstoff-Bindung hin und wird UV/Vis-spektrometrisch dokumentiert (Abb. 46).

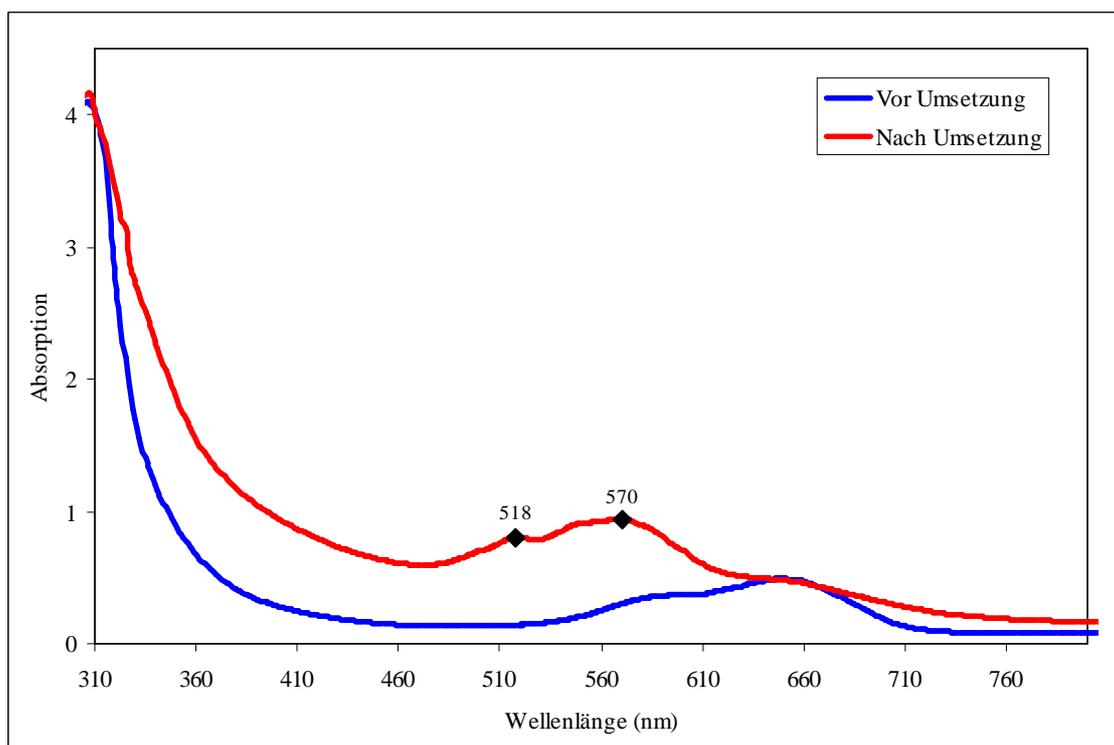


Abb. 46: UV/Vis-Spektrum vor und nach der Umsetzung von  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CoCl}$  **21** mit  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** im äquimolaren Verhältnis

Zu erkennen sind zwei Absorptionsmaxima bei 518 nm und 570 nm, welche charakteristisch für tetraedrisch koordinierte Co(II)-Ionen sind<sup>[41]</sup>. Vergleichbare Maxima sind auch bei  $\text{Co}_2\text{Ge}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$  (514 nm, 570 nm)<sup>[39]</sup>,  $[\text{ClCo}\{\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4\}]$  (500 nm, 592 nm)<sup>[40]</sup> und  $[(\text{O}^t\text{Bu})\text{Co}\{\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4\}]$  (492 nm, 561 nm)<sup>[40]</sup> zu beobachten. In  $\text{Co}_2\text{Ge}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$  ist das Kobaltatom tetraedrisch von vier O<sup>t</sup>Bu-Gruppen umgeben<sup>[39]</sup>. Eine ähnliche

Koordinationsumgebung wird auch bei  $[\text{ClCo}\{\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4\}]$  und  $[(\text{O}^t\text{Bu})\text{Co}\{\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4\}]$  vermutet, allerdings wird von *Garg* eine Fünffachkoordination nicht ausgeschlossen<sup>[40]</sup>. Daher ist hier auch eine tetraedrische Koordinationsumgebung am wahrscheinlichsten, aber eine Fünffachkoordination nicht auszuschließen. Die Untersuchung des bei der Umsetzung gebildeten Niederschlags zeigt, dass neben KCl auch eine organische Komponente enthalten ist, die nicht näher identifiziert werden konnte. Da das Co(I)-Ion  $d^6$ -Konfiguration hat und somit paramagnetischer Natur ist, ist die NMR-spektroskopische Beobachtung von Wasserstoffatomen der Reaktionsteilnehmer nicht möglich. Nachdem der Niederschlag abfiltriert wurde, wird das eingeeengte Filtrat Kristallisationsversuchen bei verschiedenen Temperaturen unterzogen. Es kommt jedoch nicht zur Bildung von Kristallen, sondern jeweils nur zu amorphem Feststoff. Mittels CHN-Analysen und Chlorgehaltsbestimmung wird die chemische Zusammensetzung des Feststoffs untersucht.

	C [%]	H [%]	Cl [%]
	berechnet		
„(Ph <sub>3</sub> P) <sub>3</sub> Co[In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ]“	67,10	6,52	-
gefunden	62,91	5,26	min. 1,4

Tabelle 8: Vergleich der hypothetischen CHN-Werte und Chlorgehalte mit gemessenen Werten der Umsetzung von (Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>CoCl **21** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im äquimolaren Verhältnis

Der Chlorgehalt von min. 1,4 % spricht für eine nicht vollständig abgelaufene Umsetzung. Geht man von dieser Annahme aus, sollten der Kohlenstoff- und Wasserstoffwert höher sein, wäre die Umsetzung vollständig abgelaufen. Außerdem hat vermutlich während der Messung eine Hydrolyse des Feststoffs stattgefunden, was die Werte ebenfalls sinken lässt. Unter der Annahme der Existenz von „(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Co[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]“ wird NMR-spektroskopisch die (unkorrigierte) magnetische Suszeptibilität bzw. das magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  in Lösung und bei Raumtemperatur nach Methode nach Evans bestimmt<sup>[60,61]</sup>. Da lediglich die unkorrigierten Werte ermittelt werden, dienen die Ergebnisse nur als Interpretationshilfe. Es wird ein magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}} = 3,1$  B.M. bestimmt. Der erwartete Paramagnetismus ist somit bewiesen. Allerdings spricht dieser Wert eher für zweiwertiges Kobalt. Aufgrund der Instabilität von einwertigem Kobalt in Molekülen ist dieses möglicherweise zu Co<sup>2+</sup> oxidiert worden. Dafür sprechen auch die Absorptionsmaxima im UV/Vis-Spektrum (Abb. 45), so dass es sich bei dem untersuchten Feststoff eigentlich nicht um „(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Co[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]“ handeln kann.

Es ist festzustellen, dass das entstandene Produkt Absorptionsmaxima bei 518 nm und 570 nm aufweist, paramagnetisch ist, was sein magnetisches Moment von 3,1 B.M. belegt und vermutlich  $\text{Co}^{2+}$  enthält. Eine Aussage über seine Struktur lässt sich ohne Röntgenstrukturanalyse nicht treffen.

### 2.5.2 Umsetzung von $\text{CoCl}_2$ **22** mit $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ **6** im Molverhältnis 1:2

$\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** wird im Molverhältnis 1:2 mit  $\text{CoCl}_2$  **22** in Toluol umgesetzt. Es wird ein *tert*-Butoxid „ $\text{Co}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_2$ “ (Abb. 47) analog zu  $\text{Co}[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_2$  (Abb. 44) der Gruppe Meyer<sup>[36]</sup> erwartet.

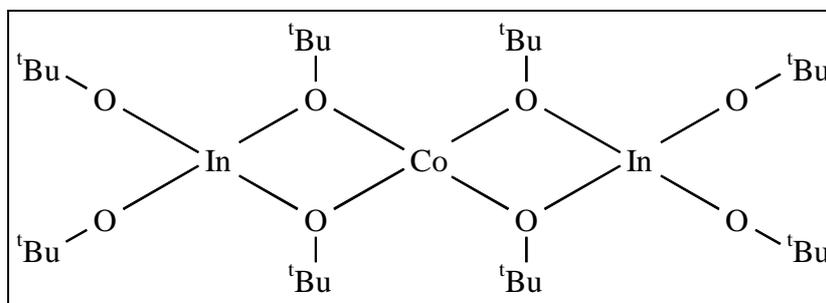


Abb. 47: Hypothetisches Co(II)-In(III)-*tert*-Butoxid „ $\text{Co}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_2$ “

Die zu Beginn hellblaue Suspension erfährt nach 30 Minuten Erhitzen unter Rückfluss einen Farbwechsel nach Lila, was auf eine Kobalt-Sauerstoffbindung hindeutet. Dieser wird durch UV/Vis-Spektren dokumentiert (Abb. 48).

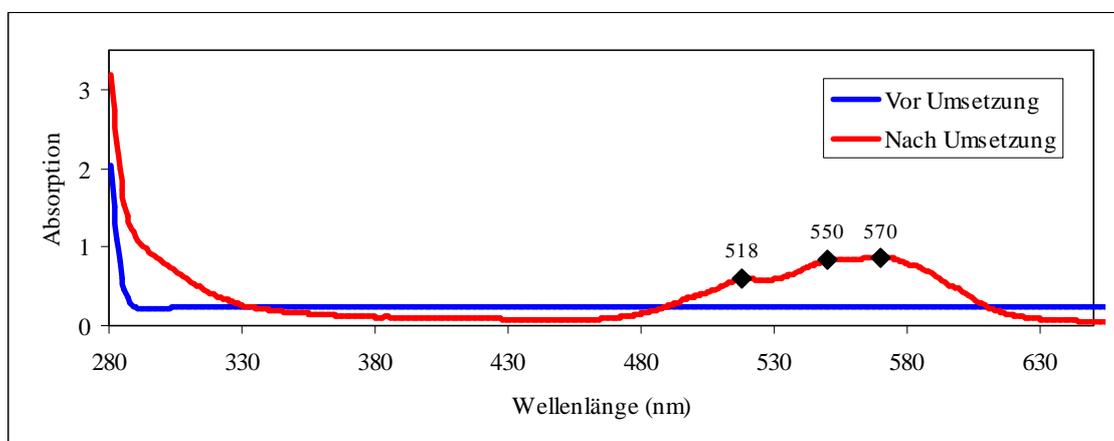


Abb. 48: UV/Vis-Spektrum vor und nach der Umsetzung von  $\text{CoCl}_2$  **22** mit  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** im Verhältnis 1:2

Die beobachteten Absorptionsmaxima bei 518 nm, 550 nm und 570 nm entsprechen fast genau denen von  $\text{Co}_2\text{Ge}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$  (514 nm, 550 nm, 570 nm) der Arbeitsgruppe *Veith*<sup>[39]</sup> und beweisen die Existenz eines tetraedrisch koordinierten Co(II)-Ions<sup>[41]</sup>. Der abfiltrierte Niederschlag wird mittels Pulverdiffraktometrie als KCl identifiziert, wodurch eine zumindest teilweise Substitution bewiesen ist. Kristallisationsversuche werden in Toluol, Hexan und THF bei verschiedenen Temperaturen unternommen. Aus Toluol und Hexan resultiert jeweils nur nicht kristalliner Feststoff. In THF bei 0°C allerdings kommt es zur Bildung violetter Nadeln, die röntgenographisch untersucht werden. Die untersuchten Kristalle liefern jedoch lediglich eine modulierte Struktur. Die dritte Achse des Koordinatensystems ist nicht vollständig geordnet. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur hat einen dementsprechend schlechten Wert von ca.  $R = 0,30$ . So wird immerhin die Teilstruktur eines Co-In-*tert*-Butoxids **23** erhalten (Abb. 49). Da der Paramagnetismus des Co(II)-Ions ( $d^7$ -System) keine NMR-spektroskopische Untersuchung der Wasserstoffatome erlaubt, kann sie auf diesem Wege nicht bestätigt werden.

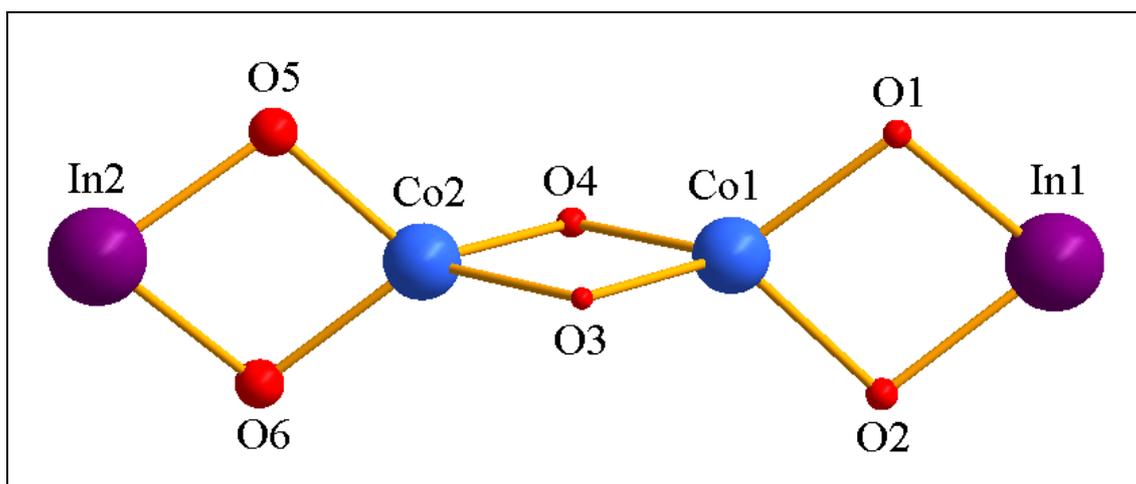


Abb. 49: Metall-Sauerstoff-Gerüst der Teilstruktur des Co-In-*tert*-Butoxids **23** resultierend aus der Umsetzung von  $\text{CoCl}_2$  **22** mit  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** im Verhältnis 1:2

Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	$a = 9.1184(8) \text{ \AA}$ $b = 10.8226(10) \text{ \AA}$ $c = 31.1889(29) \text{ \AA}$	$\alpha = 85.15(1)^\circ$ $\beta = 86.05(1)^\circ$ $\gamma = 80.5^\circ$
Volumen	$3020.07(304) \text{ \AA}^3$	

Tabelle 9: Kristalldaten für die Teilstruktur des Co-In-*tert*-Butoxids **23**

Das Grundgerüst von **23** wird von drei spirozyklisch angeordneten Vierringen aufgebaut, die über die verzerrt tetraedrisch koordinierten Kobaltatome eckenverknüpft sind (Abb. 50). Diese Struktur weist sehr große Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Zinnderivat  $\text{Co}_2\text{Sn}_2(\text{OtBu})_8$  **24** (Abb. 51) auf, welches von der Gruppe *Veith* dargestellt und charakterisiert wurde<sup>[39]</sup>.

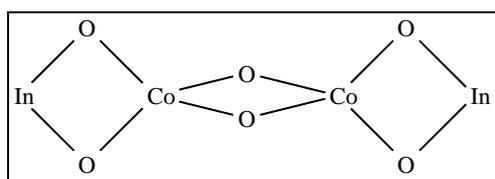


Abb. 50: Struktur von Co-In-*tert*-Butoxid **23**

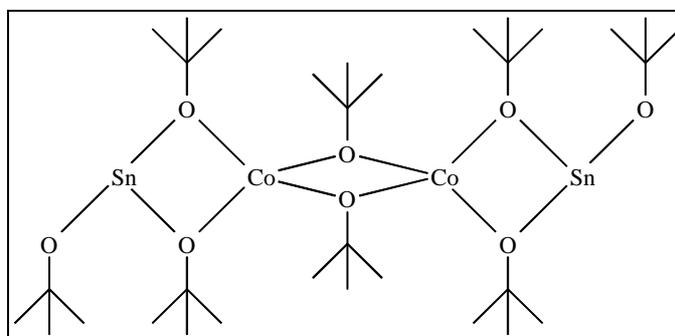


Abb. 51: Struktur von  $\text{Co}_2\text{Sn}_2(\text{OtBu})_8$ <sup>[39]</sup> **24**

Rekristallisationsversuche zum Gewinn von Kristallen besserer Qualität sind nicht gelungen. Dennoch sind das Reaktionsverhalten und die erhaltene Teilstruktur wichtige Hinweise auf die Existenz eines Co-In-*tert*-Butoxids. Vervollständigt man das Metall-Sauerstoff-Gerüst von **23** mit *tert*-Butoxi- und *tert*-Butyl-Gruppen, so dass die Verbindung elektrisch neutral ist, gelangt man zur Formel „ $[\text{CoIn}(\text{O}^t\text{Bu})_5]_2$ “. Um diese Theorie zu überprüfen wird von **23** der Chlor-Gehalt bestimmt und eine CHN-Analyse durchgeführt. Die gefundenen Werte werden mit der erhaltenen Teilstruktur, die zur Berechnung der theoretischen Werte sinngemäß durch *tert*-Butoxi- und *tert*-Butyl-Gruppen vervollständigt wird („ $[\text{CoIn}(\text{O}^t\text{Bu})_5]_2$ “, Abb. 52) verglichen

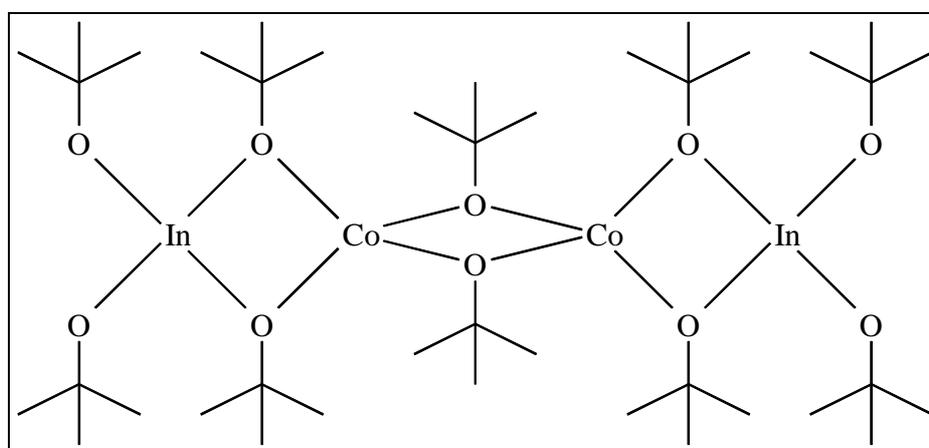


Abb. 52: „ $[\text{CoIn}(\text{O}^t\text{Bu})_5]_2$ “: Elektrisch neutrale, durch an In ergänzte O<sup>t</sup>Bu-Gruppen erweiterte Struktur von **23**

	C [%]	H [%]	Cl [%]
	berechnet		
„[CoIn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> “	44,54	8,41	-
gefunden	40,86	7,57	1,1

Tabelle 10: Vergleich der hypothetischen CHN-Werte und Chlorgehalte von „[CoIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>“ mit gemessenen Werten

Das Vorhandensein von 1,1 % Chlor ist eine Erklärung für die im Vergleich zur Messung geringeren CHN-Werte bei „[CoIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>“. Möglicherweise hat sich nicht alles CoCl<sub>2</sub> **22** direkt umgesetzt, so dass noch Spuren von teilsubstituierten Derivaten vorhanden sind. Außerdem sollte die bei der Messung stattfindende Hydrolyse der Probe bedacht werden, die auch zu niedrigeren Werten führt. Unter der Annahme der Existenz von „[CoIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>“ **23** wird NMR-spektroskopisch die (unkorrigierte) magnetische Suszeptibilität bzw. das magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  in Lösung und bei Raumtemperatur nach Methode nach Evans bestimmt<sup>[60,61]</sup>. Da lediglich die unkorrigierten Werte ermittelt werden, dienen die Ergebnisse nur als Interpretationshilfe. Es wird ein magnetisches Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 4,8$  B.M. bestimmt, was den Paramagnetismus belegt. Dieses Moment ist vergleichbar mit dem von [(Ph<sub>3</sub>PO)<sub>4</sub>Co](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nach *Bannister* mit 4,72 B.M.<sup>[63]</sup>. Das analoge Co<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>(OtBu)<sub>8</sub> **24** nach *Veith* weist ein magnetisches Moment von 8,20 B.M. auf<sup>[39]</sup>, was auf eine magnetische Wechselwirkung der Co(II)-Ionen untereinander zurückgeführt wird<sup>[64,65]</sup>. In beiden Fällen ist das Co(II)-Ion tetraedrisch koordiniert. Aufgrund dieses magnetischen Moments und der tetraedrischen Koordination kann beim Co-In-*tert*-Butoxid „[CoIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>“ **23** high-spin-Konfiguration angenommen werden.

Abschließend kann die Existenz eines „[CoIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>“ **23** als erwiesen betrachtet werden. **23** ist charakterisiert durch Absorptionsmaxima im UV/Vis-Spektrum bei 518 nm, 550 nm und 570 nm. Das magnetische Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 4,8$  B.M. zeigt den Paramagnetismus auf und untermauert das Teilergebnis der Röntgenstrukturanalyse, weil die tetraedrische Koordinationsumgebung und die high-spin-Konfiguration der Co(II)-Ionen bewiesen sind.

### 2.5.3 Umsetzung von CoCl<sub>2</sub> **22** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im Molverhältnis 1:2 mit Pyridin

Analog zur Umsetzung in Kapitel 2.5.2 wird CoCl<sub>2</sub> **22** in Toluol mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im Molverhältnis 1:2 umgesetzt. Allerdings wird zur Suspension von CoCl<sub>2</sub> **22** in Toluol noch Pyridin zugesetzt. So sollte sich die Löslichkeit des Chlorids verbessern und die koordinierenden Eigenschaften sich positiv auf das Reaktionsverhalten auswirken. Hier wird allerdings ein Co-In-*tert*-Butoxids mit sechsfach koordiniertem Kobaltatom erwartet (Abb. 53).

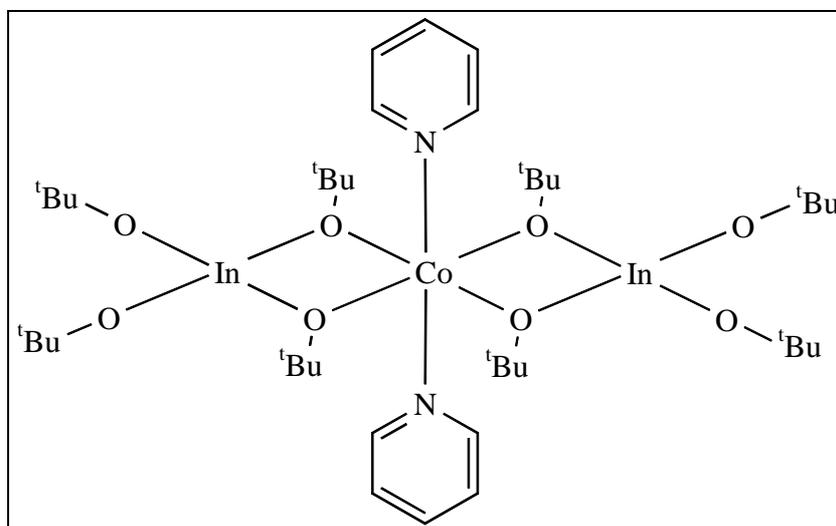


Abb. 53: Hypothetisches Co(II)-In(III)-*tert*-Butoxid „Co[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>\*2py“

Nach Zugabe des Pyridins färbt sich die Suspension aus Toluol und CoCl<sub>2</sub> **22** dunkelblau und alles Salz geht in Lösung. Nach Zugabe von KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** und Erhitzen unter Rückfluss findet erneut ein Farbwechsel nach Violett statt, was durch ein UV/Vis-Spektrum dokumentiert wird (Abb. 54). Diese Farbe deutet auf eine Kobalt-Sauerstoff-Bindung hin.

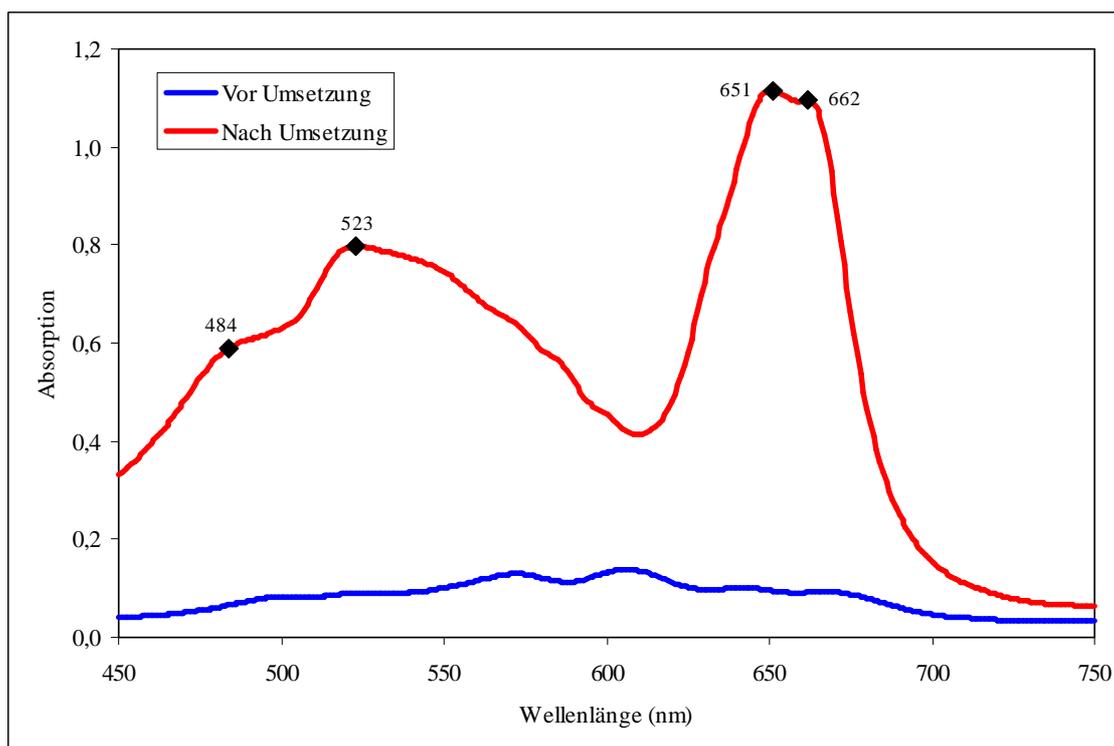


Abb. 54: UV/Vis-Spektrum vor und nach der Umsetzung von  $\text{CoCl}_2$  **22** mit  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** in Verhältnis 1:2 mit Pyridin

Die Absorptionsmaxima bei 484 nm, 523 nm, 651 nm und 662 nm sprechen nicht unbedingt für eine tetraedrische Koordinationsumgebung des Co(II)-Ions. In der Literatur sind bisher noch keine Verbindungen mit vergleichbarer Absorption bekannt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und als KCl identifiziert, wodurch eine zumindest teilweise Substitution bewiesen ist. Das  $d^7$ -System und der resultierende Paramagnetismus des Co(II)-Ions ermöglicht keine NMR-spektroskopische Untersuchung der Wasserstoffatome der Reaktionsteilnehmer. Kristallisationsversuche werden in Toluol, Hexan und THF bei verschiedenen Temperaturen unternommen. Eine Kristallbildung bleibt dennoch in allen Fällen aus. Es entsteht immer nur ein nicht kristalliner Feststoff, der auf CHN- und Chlorgehalt untersucht wird.

	Substitutionsgrad von CoCl <sub>2</sub> <b>22</b>	C [%]	H [%]	N [%]	Cl [%]
		berechnet			
„CoCl[In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ]*py“	einfach	43,43	7,12	2,41	6,10
„Co[In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> “	zweifach	44,00	8,31	-	-
„Co[In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> *2py“		48,90	8,01	2,72	-
gefunden		41,09	7,52	-	n.n.

Tabelle 11: Vergleich der hypothetischen CHN-Werte und Chlorgehalte mit gemessenen Werten der Umsetzung von CoCl<sub>2</sub> **22** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im Verhältnis 1:2 mit Pyridin

Da im untersuchten Feststoff weder Chlor noch Stickstoff nachgewiesen wurden, ist die Bildung von „CoCl[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*py“ und „Co[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>\*2py“ auszuschließen. Theoretisch sollte also „Co[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>“ entstanden sein (unter Berücksichtigung der Hydrolyse bei Messvorgängen). Unter der Annahme der Existenz von „Co[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>“ wird NMR-spektroskopisch die (unkorrigierte) magnetische Suszeptibilität bzw. das magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  in Lösung und bei Raumtemperatur nach Methode nach Evans bestimmt<sup>[60,61]</sup>. Da lediglich die unkorrigierten Werte ermittelt werden, dienen die Ergebnisse nur als Interpretationshilfe. Es werden ein magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}} = 4,2$  B.M. und drei ungepaarte Elektronen bestimmt. Dieser Wert ist wieder vergleichbar mit den magnetischen Momenten bei *Bannister*<sup>[63]</sup> und *Veith*<sup>[39,64,65]</sup> und belegt somit eine tetraedrische Koordinationsumgebung und eine high-spin-Konfiguration des Co(II)-Ions.

Zusammenfassend weist das Produkt dieser Umsetzung im UV/Vis-Spektrum Absorptionsmaxima bei 484 nm, 523 nm, 651 nm und 662 nm auf. Das magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}} = 4,2$  B.M. und drei ungepaarte Elektronen belegen eine tetraedrische Koordinationsumgebung und eine high-spin-Konfiguration des Co(II)-Ions. Ohne Röntgenstrukturanalyse lässt sich jedoch über die Struktur keine genaue Aussage treffen.

#### 2.5.4 Umsetzung von CoCl<sub>2</sub> **22** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im Molverhältnis 1:1

Die Umsetzungen von CoCl<sub>2</sub> **22** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im Molverhältnis 1:2 müssen anhand der gesammelten Hinweise zumindest stattgefunden haben, auch wenn sich dies nicht eindeutig mittels einer Molekülstruktur beweisen lässt. Es besteht somit Grund zur Annahme, dass die beiden Edukte auch im Molverhältnis 1:1 eine Salzmetathese gemäß Gleichung 7 unter den

gleichen Bedingungen wie bei Kapitel 2.5.2 und 2.5.3 miteinander eingehen. Kobalt bevorzugt eine oktaedrische, oder zumindest tetraedrische Umgebung, weshalb zur Reaktionsmischung noch Pyridin gegeben wird. So sollen genügend Liganden zur Erfüllung dieser Koordinationssphäre bereit gestellt werden. Auf Basis von diesen Voraussetzungen wird folgendes heteroleptisches *tert*-Butoxid (Abb. 55) erwartet:

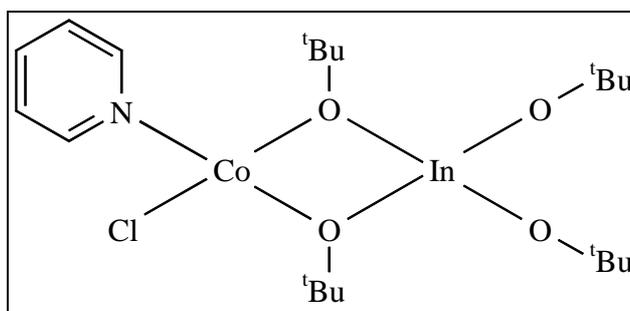


Abb. 55: Hypothetisches Co(II)-In(III)-*tert*-Butoxid „ClCo[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*py“

Der Reaktionsverlauf der Umsetzung von CoCl<sub>2</sub> **22** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im Molverhältnis 1:1 gleicht denen aus Kapitel 2.5.2 und 2.5.3, allerdings werden im abfiltrierten Niederschlag neben KCl auch geringe Mengen einer undefinierten organischen Komponente gefunden. Ein UV/Vis-spektrometrisch dokumentierter Farbwechsel findet wieder von Dunkelblau nach Violett statt (Abb. 56).

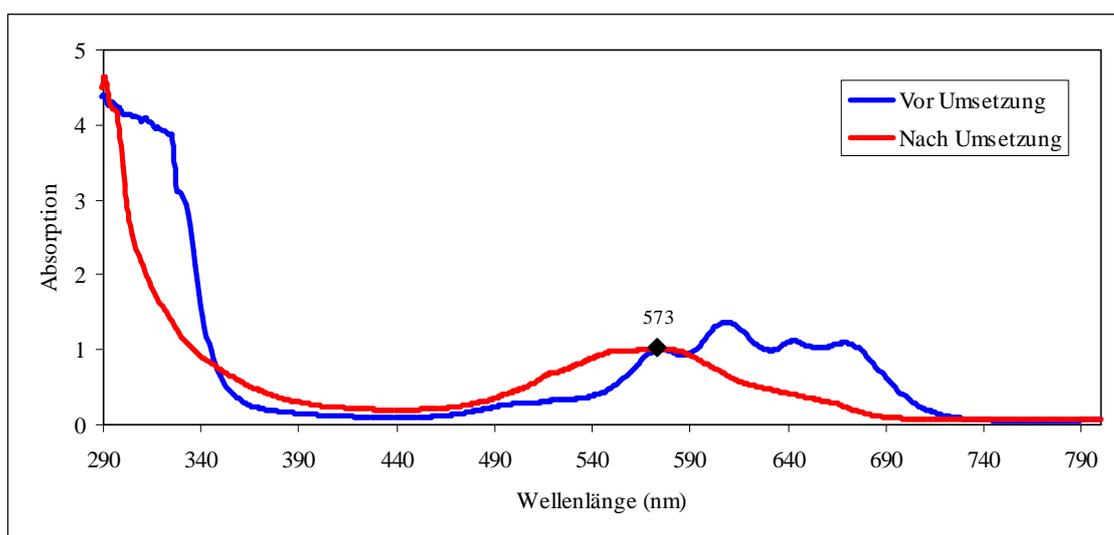


Abb. 56: UV/Vis-Spektrum vor und nach der Umsetzung von CoCl<sub>2</sub> **22** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im Verhältnis 1:1

Das beobachtete Absorptionsmaximum im UV/Vis-Spektrum bei 573 nm ist wieder ein Hinweis auf ein tetraedrisch koordiniertes Co(II)-Ion, vergleichbar mit Co<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>8</sub> (514

nm, 550 nm, 570 nm) der Arbeitsgruppe *Veith*<sup>[39]</sup>. Allerdings fehlen noch zwei weitere Maxima in den Bereichen 514 nm und 550 nm. NMR-Untersuchungen der Wasserstoffatome der Reaktionsteilnehmer sind aufgrund des Paramagnetismus des Co(II)-Ions wieder nicht möglich. Kristallisationsversuche in Toluol, THF und Hexan bei verschiedenen Temperaturen bringen nur nicht kristallinen Feststoff hervor, dessen CHN- und Chlorgehalt bestimmt werden.

	C [%]	H [%]	N [%]	Cl [%]
	berechnet			
„ClCo[In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ]“	38,31	7,23	-	7,07
„ClCo[In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ]*py“	43,43	7,12	2,41	6,10
„ClCo[In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ]*3py“	50,39	6,96	5,69	4,80
gefunden	42,36	7,93	-	7,4

Tabelle 12: Vergleich der hypothetischen CHN-Werte und Chlorgehalte mit gemessenen Werten der Umsetzung von CoCl<sub>2</sub> 22 mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> 6 im Verhältnis 1:1

Die Abwesenheit von Stickstoff schließt die Bildung von „ClCo[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*py“ und „ClCo[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*3py“ aus. Für „ClCo[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]“ sind die Werte aber zu hoch. Außerdem müssten die gemessenen CHN-Werte eher niedriger als die Sollwerte sein, da sich fast immer eine geringe Substanzmenge bei der Probenvorbereitung durch Hydrolyse zersetzt. Der Chlorgehalt von 7,4 % spricht für eine noch nicht vollständig abgelaufene Teil- bzw. Einfachsubstitution. Die Bildung von „ClCo[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]“ scheint daher ebenfalls unwahrscheinlich. Im Übrigen wäre bei dieser Zusammensetzung das Kobaltatom fünffach koordiniert, was unüblich ist. Kobalt ist in der Regel vier- oder sechsfach koordiniert. Allerer Voraussicht nach liegt ein Produkt/Edukt-Gemisch vor, dessen genaue Zusammensetzung nicht ermittelt werden kann.

## 2.6 Die Kombination Cu(I)-In(III)-O<sup>t</sup>Bu

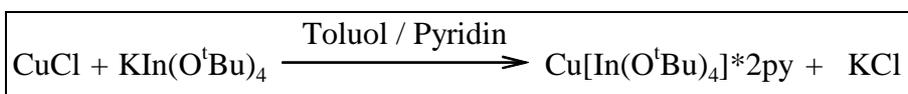
In der Literatur sind zwei repräsentative Kupfer(I)-*tert*-Butoxide beschrieben: Das vierkernige, quadratisch-planare [CuO<sup>t</sup>Bu]<sub>4</sub><sup>[43]</sup> und das achtkernige [Cu<sub>8</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>8</sub>]<sup>[44]</sup>. Cu(I)-Indium-Alkoxide sind bisher noch keine bekannt. Allerdings wurden durch die Gruppe *Veith* heterometallische Kupferalkoxide mit dem gruppenhomologen Aluminium, wie Cu[Al(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*2py<sup>[45]</sup> **16** und [CuAl(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub><sup>[45]</sup> **17** dargestellt und charakterisiert.

Cu-In-Alkoxide könnten Vorstufen für CuInO<sub>2</sub> sein. Liegt CuInO<sub>2</sub> als Delafossit vor, ist es ein TCO, das als p- und n-Leiter fungieren kann<sup>[46]</sup>.

### 2.6.1 Umsetzung von CuCl **13** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im Molverhältnis 1:1

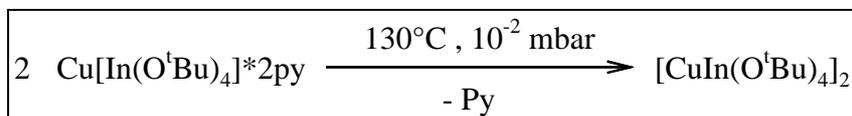
CuCl **13** wird mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** in Toluol im Molverhältnis 1:1 umgesetzt. Zur besseren Löslichkeit in Toluol und zur Stabilisierung der Oxidationsstufe +I wird zu CuCl **13** noch Pyridin gegeben. Bei der angestrebten Salzeliminierung soll das Chloratom substituiert werden und ein Cu(I)-In(III)-*tert*-Butoxid entstehen.

Der entstandene Niederschlag wird pulverdiffraktometrisch als KCl identifiziert. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Filtrats ist ein Signal bei 1,59 ppm zu beobachten, der im für *tert*-Butoxi-Gruppen charakteristischen Bereich liegt. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigen sich ebenfalls bei 35,36 ppm und 71,21 ppm charakteristische Signale. Aus der eingeeengten Mutterlauge werden Kristalle von Cu[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*2py **14** erhalten (Gleichung 9).



Gleichung 9: Darstellung von Cu[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*2py **14**

Die getrockneten Kristalle von Cu[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*2py **14** werden anschließend Sublimationsversuchen unterzogen. Der abgeschiedene Niederschlag wird in Toluol aufgenommen und daraus Kristalle von [CuIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> **15** gezüchtet (Gleichung 10).



Gleichung 10: Darstellung von [CuIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> **15**

## 2.6.2 Molekül- und Kristallstruktur von Cu[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*2py 14

Aus einer konzentrierten Toluol/Pyridin-Lösung wurden gelbe Kristalle von Cu[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*2py 14 mit nadelförmigem Habitus gewonnen. Ein geeigneter Einkristall wurde einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe P-1 im triklinen Kristallsystem. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Zur Berechnung der Positionen der Wasserstoffatome wurden idealisierte Geometrien verwendet. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur hat einen Wert von  $R_1 = 0,0577$ . Die Daten zur Molekülstruktur sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>46</sub> CuInN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Temperatur	134(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	a = 9.7129(5) Å      α = 78.673(2)° b = 11.1875(5) Å      β = 82.273(2)° c = 15.5310(8) Å      γ = 66.558(2)°
Volumen	1515.22(13) Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte	1.379 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.492 mm <sup>-1</sup>
F(000)	652
Kristallgröße	0.38 x 0.37 x 0.15 mm <sup>3</sup>
Gemessener Theta-Bereich	1.34 bis 39.60°
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -20 ≤ k ≤ 17, -27 ≤ l ≤ 27
Anzahl gemessener Reflexe	59533
Unabhängige Reflexe	17988 [R(int) = 0.0851]
Datenvollständigkeit bis Theta = 39.60°	98.2%
Absorptionskorrektur	Multiscan
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	17988 / 0 / 319
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.051
Endgültige R-Werte	R <sub>1</sub> = 0.0577, wR <sub>2</sub> = 0.1384
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0789, wR <sub>2</sub> = 0.1500
Restelektronendichte	1.402 und -1.681 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 13: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Cu[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*2py **14**

Das Grundgerüst der Struktur von **14** (Abb. 57) wird durch einen CuO<sub>2</sub>In-Vierring aufgespannt, der nicht planar ist. Zwei Pyridin-Moleküle koordinieren am Kupferatom, so dass dieses seine bevorzugte tetraedrische Umgebung erhält, die hier allerdings verzerrt ist. Die tetraedrische Umgebung des Indiumatoms, die durch O<sup>t</sup>Bu-Gruppen aufgespannt wird, ist auch verzerrt. Die Abstände zwischen dem Indiumatom und den terminalen O<sup>t</sup>Bu-Gruppen (2,0156(1) Å und 2,0203(1) Å) sind kleiner als die Abstände zu den verbrückenden O<sup>t</sup>Bu-Gruppen (2,047(1) Å und 2,057(1) Å).

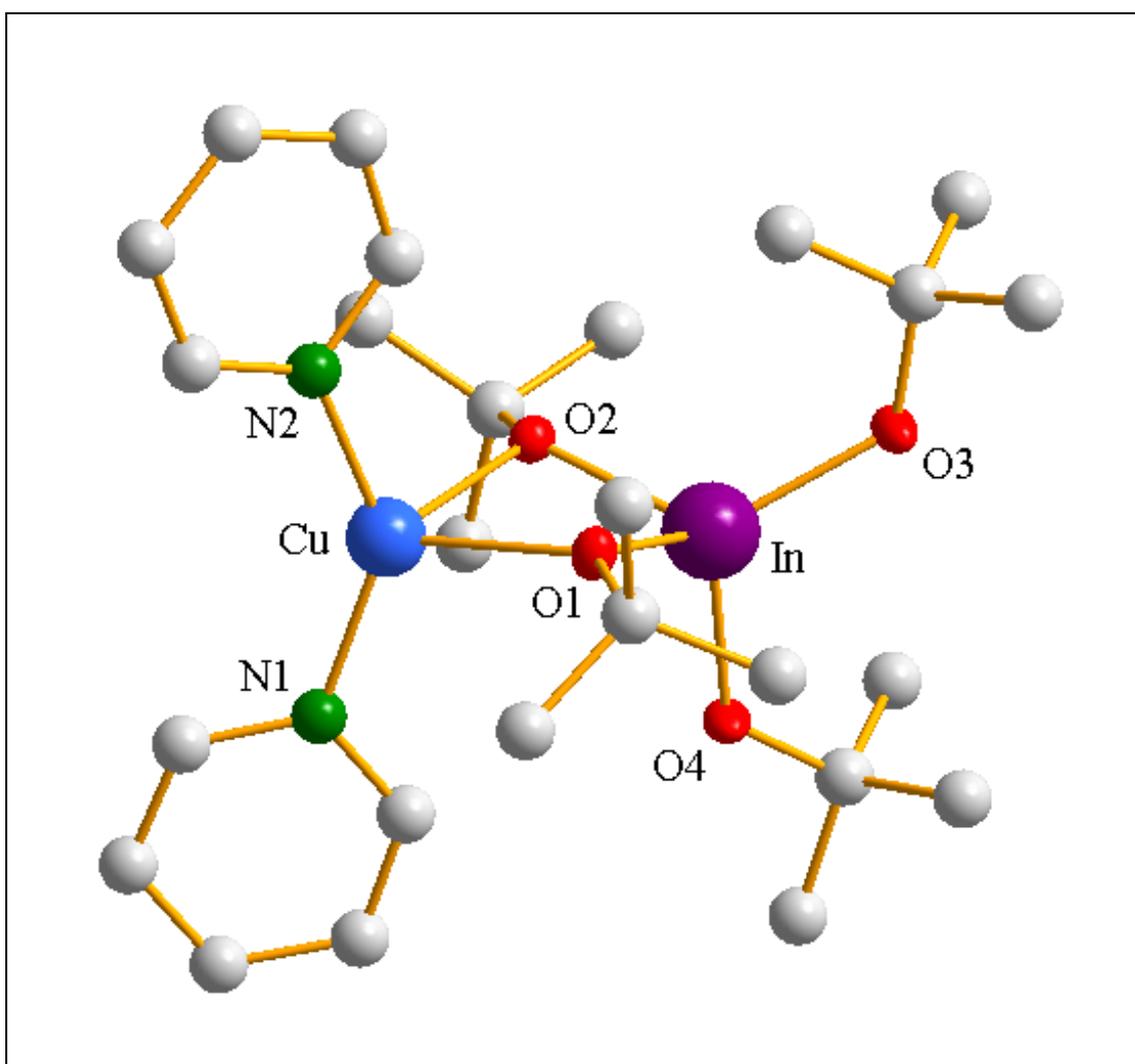


Abb. 57: Molekülstruktur von Cu[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*2py **14**

Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Da im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum Signale für jeweils nur eine *tert*-Butoxi-Gruppe zu sehen sind, obwohl laut Strukturanalyse zwei Signale zu erwarten sind, wird in Lösung ein dynamisches Gleichgewicht bzw. ein rascher intramolekularer Austausch der *tert*-Butoxi-Gruppen angenommen.

Die Struktur von **14** (Abb. 58) weist eine sehr große Ähnlichkeit mit der von Cu[Al(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*2py<sup>[45]</sup> **16** (Abb. 59) auf, so dass man sie in molekularer Sicht als isostrukturell zu **16** bezeichnen kann.

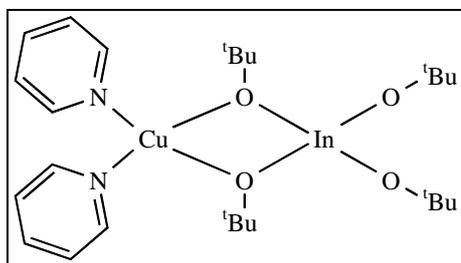


Abb. 58: Struktur von Cu[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*2py **14**

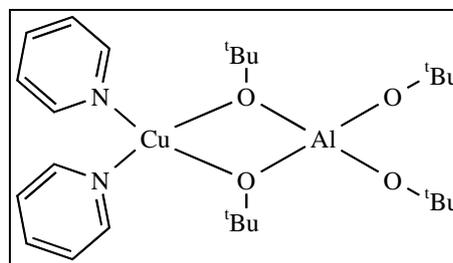


Abb. 59: Struktur von Cu[Al(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*2py<sup>[45]</sup> **16**

Der gemittelte Cu-N-Abstand mit 1,965(2) Å in **14** ist nicht wesentlich länger als der in **16** mit 1,9585(3) Å. Auch die Abstände Cu-O1 (2,195(1) Å) und Cu-O2 (2,262(2) Å) in **14** weichen nicht sehr von den Abständen in **16** (Cu-O1 = 2,232(2) Å, Cu-O2 = 2,246(2) Å) ab. Der N1-Cu-N2-Winkel in **14** ist mit 139,23(8)° dem entsprechenden Winkel in **16** sehr ähnlich (137,4(1)°), aber immer noch weit entfernt vom idealen Tetraederwinkel. Große Unterschiede gibt es in den gemittelten In-O- bzw. Al-O-Abständen. Mit 2,018(1) Å ist der In-O-Abstand der terminalen O<sup>t</sup>Bu-Gruppen in **14** viel größer als der Al-O-Abstand in **16**. Die Ursache ist im kleineren Ionenradius des Al<sup>3+</sup>-Ions zu suchen (vgl.  $r_{\text{Al}^{3+(KZ=4)}} = 0,53 \text{ \AA}$  und  $r_{\text{In}^{3+(KZ=4)}} = 0,76 \text{ \AA}$ <sup>[47]</sup>). Vergleicht man nun die Abstände der Metallzentren ist der größere Cu-In-Abstand mit 3,2126(3) Å auffällig (vgl. Cu-Al = 2,991(1) Å). Diese Dehnung macht sich auch in den O1-In-O2- bzw. O1-Al-O2- und O1-Cu-O2-Winkeln bemerkbar. In **14** ist der O1-Cu-O2-Winkel mit 75,14(5)° im Vergleich zu **16** mit 69,17(8)° aufgeweitet. Der O1-In-O2-Winkel ist mit 82,95(6)° etwas spitzer als der O1-Al-O2-Winkel mit 92,6(1)°.

Cu[In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ]*2py <b>14</b>		Cu[Al(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ]*2py <b>16</b>	
Cu - N1	1,959(2) Å	Cu - N1	1,949(3) Å
Cu - N2	1,971(2) Å	Cu - N2	1,968(3) Å
Cu - O1	2,195(1) Å	Cu - O1	2,232(2) Å
Cu - O2	2,262(2) Å	Cu - O2	2,246(2) Å
In - O1	2,047(1) Å	Al - O1	1,756(2) Å
In - O2	2,057(1) Å	Al - O2	1,759(2) Å
In - O3	2,0156(1) Å	Al - O3	1,715(2) Å
In - O4	2,0203(1) Å	Al - O4	1,708(2) Å
Cu - In	3,2126(3) Å	Cu - Al	2,991(1) Å
N1 - Cu - N2	139,23(8)°	N1 - Cu - N2	137,4(1)°
O1 - Cu - O2	75,14(5)°	O1 - Cu - O2	69,17(8)°
O1 - In - O2	82,95(6)°	O1 - Al - O2	92,6(1)°

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für Cu[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*2py **14**  
und Cu[Al(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*2py<sup>[45]</sup> **16**

### 2.6.3 Molekül- und Kristallstruktur von [CuIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> **15**

Aus einer konzentrierten Toluol-Lösung wurden hellgelbe Kristalle von [CuIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> **15** mit würfelförmigen Habitus gewonnen. Ein geeigneter Einkristall wurde einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe P-1 im triklinen Kristallsystem. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Zur Berechnung der Positionen der Wasserstoffatome wurden idealisierte Geometrien verwendet. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur hat einen Wert von  $R_1 = 0,0227$ . Die Daten zur Molekülstruktur sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>72</sub> Cu <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	a = 9.3303(8) Å    α = 97.121(4)° b = 10.3521(9) Å    β = 101.539(4)° c = 11.3952(10) Å    γ = 94.967(4)°
Volumen	1063.03(16) Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten	1
Röntgenographische Dichte	1.471 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	2.097 mm <sup>-1</sup>
F(000)	484
Kristallgröße	0.26 x 0.22 x 0.17 mm <sup>3</sup>
Gemessener Theta-Bereich	1.84 bis 38.02°
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19
Anzahl gemessener Reflexe	42877
Unabhängige Reflexe	11336 [R(int) = 0.0269]
Datenvollständigkeit bis Theta = 38.02°	97.9%
Absorptionskorrektur	Multiscan
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	11336 / 0 / 211
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.038
Endgültige R-Werte	R <sub>1</sub> = 0.0227, wR <sub>2</sub> = 0.0499
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0307, wR <sub>2</sub> = 0.0529
Restelektronendichte	0.700 und -0.531 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 15: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [CuIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> **15**

Das Metall-Sauerstoff-Gerüst in **15** (Abb. 60) wird durch einen achtegliedrigen Ring, analog der Sesselkonformation eines Cyclohexanrings, aufgespannt und ist wie folgt aufgebaut: Die Spitzen werden durch verzerrte In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>-Tetraeder gebildet, welche durch Kupferzentren verknüpft sind. Die terminalen O<sup>t</sup>Bu-Gruppen haben mit durchschnittlich 1,9986(2) Å einen geringeren Abstand zum Indiumatom als die Verbrückenden mit durchschnittlich 2,0885(2) Å. Die Kupferatome sind mit einem Winkel von O1-Cu-O2 = 174,56(3)° fast linear koordiniert und einander zugewandt. Der In-In-Abstand beträgt 5,8601(5) Å, der Cu-Cu-Abstand lediglich 2,8841(2) Å. Als Ursache können d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup>-Wechselwirkungen zwischen den Kupferatomen vermutet werden<sup>[68]</sup>.

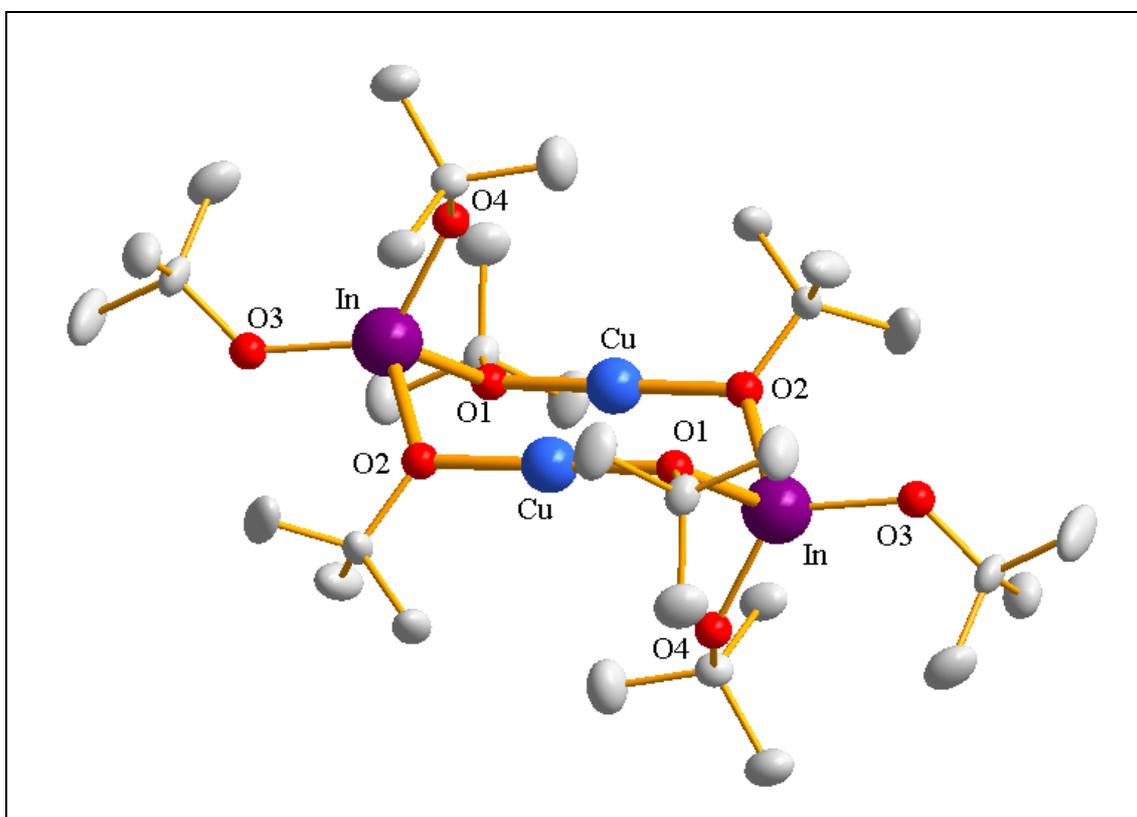


Abb. 60: Molekülstruktur von [CuIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> **15**

Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Wie schon zwischen Cu[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*2py **14** und Cu[Al(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*2py<sup>[45]</sup> **16** gibt es auch zwischen [CuIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> **15** (Abb. 61) und [CuAl(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub><sup>[45]</sup> **17** (Abb. 62) einen isostrukturellen Aufbau.

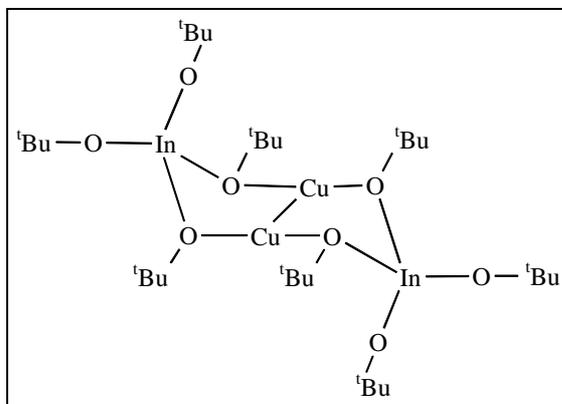


Abb. 61: Struktur von [CuIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> **15**

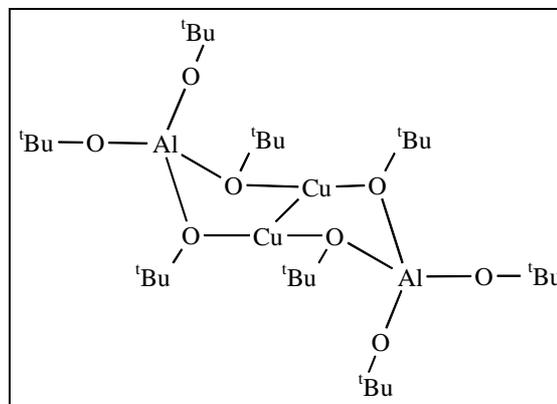


Abb. 62: Struktur von [CuAl(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub><sup>[45]</sup> **17**

Die gemittelten Cu-O-Abstände haben in **15** mit 1,8591(2) Å fast den gleichen Wert wie in **17** mit 1,8865(2) Å. Ebenso verhalten sich die O1-Cu-O2-Winkel mit 174,56(3)° in **15** und 176,44(7)° in **17**. Größere Unterschiede gibt es in den gemittelten In1-O-Abständen der verbrückenden *tert*-Butoxi-Gruppen. Diese betragen in **15** 2,0885(2) Å und in **17** 1,801(2) Å. Die Ursache ist wieder im kleineren Ionenradius des Al<sup>3+</sup>-Ions begründet (vgl.  $r_{\text{Al}^{3+}(\text{KZ}=4)} = 0,53$  Å und  $r_{\text{In}^{3+}(\text{KZ}=4)} = 0,76$  Å<sup>[47]</sup>). Die Cu-Cu-Abstände unterscheiden sich durch den kleineren Ionenradius von Al<sup>3+</sup> nur um 0,197(2) Å.

[CuIn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> <b>15</b>		[CuAl(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> <b>17</b>	
Cu - O1	1,8605(2) Å	Cu - O1	1,889(2) Å
Cu - O2	1,8577(2) Å	Cu - O2	1,884(2) Å
In - O1	2,0902(2) Å	Al - O1	1,802(2) Å
In - O2	2,0867(2) Å	Al - O2	1,800(2) Å
In - O3	1,9988(2) Å	Al - O3	1,691(2) Å
In - O4	1,9984(1) Å	Al - O4	1,715(2) Å
Cu - Cu	2,8841(2) Å	Cu - Cu	2,687(1) Å
O1 - Cu - O2	174,56(3)°	O1 - Cu - O2	176,44(7)°
O1 - In - O2	93,658(4)°	O1 - Al - O2	101,1(1)°

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für

[CuIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> **15** und [CuAl(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub><sup>[45]</sup> **17**

## 2.7 Die Kombination Au-In(III)-O<sup>t</sup>Bu

Vertreter homometallischer Goldalkoxide sind nur wenige bekannt. Alle enthalten sterisch anspruchsvolle Alkoxi-Reste und sind durch Trialkylphosphin PR<sub>3</sub> (z.B. R = Me, Et, Ph, ...) stabilisiert<sup>[50]</sup>. Als Beispiel sei Ph<sub>3</sub>P-AuO<sup>t</sup>Bu nach *Sutherland* genannt, das durch NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert wurde<sup>[48]</sup>. Heterometallische Goldalkoxide sind in der Literatur bisher nicht beschrieben. Daher ist das Bestreben, solche Alkoxide darzustellen, groß. Ein Gold-Indium-Alkoxid wäre ein potentieller Precursor zur Darstellung von goldhaltigem Indiumoxid. Die Empfindlichkeit und die Selektivität von auf In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> basierenden CO-Gassensoren lässt sich durch Golddotierung erhöhen<sup>[49]</sup>.

### 2.7.1 Umsetzung von Ph<sub>3</sub>P-AuCl **25** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im Molverhältnis 1:1

Da einwertiges Gold eine sterisch anspruchsvolle Umgebung bevorzugt, erfolgt die erste Umsetzung äquimolar mit Ph<sub>3</sub>P-AuCl **25**. Die angestrebte Salzmetathese mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** erfolgt in einem Toluol/Benzol-Gemisch. Es wird ein *tert*-Butoxid der Formel „Ph<sub>3</sub>P-Au[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]“ erwartet (Abb. 63).

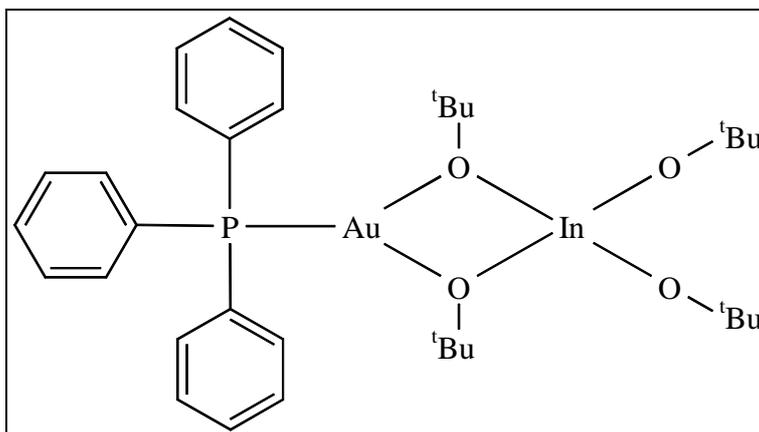


Abb. 63: Hypothetisches Au(I)-In(III)-*tert*-Butoxid „Ph<sub>3</sub>P-Au[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]“

Unmittelbar nach der Zugabe von KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** zu Ph<sub>3</sub>P-AuCl **25** bildet sich ein dunkelroter Niederschlag. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind zu diesem Zeitpunkt mehrere kleine Resonanzen im für *tert*-Butoxi-Gruppen charakteristischen Bereich zu sehen. Die Reaktionsmischung wird anschließend unter Rückfluss erhitzt. Während dieser Zeit wird in regelmäßigen Zeitabständen ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen, bis keine Veränderung der NMR-

Signale mehr bemerkbar ist. Nach zwei Tagen wird dementsprechend die Reaktion abgebrochen und der zwischenzeitlich lila verfärbte Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wird pulverdiffraktometrisch untersucht. Neben Gold, welches für die lila Farbe verantwortlich ist, enthält er noch KCl und eine undefinierte organische Komponente. Vom gelben Filtrat wird erneut ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen. Es haben sich drei Signale ähnlicher Intensität herausgebildet. Die Signale bei 1,18 ppm und 1,49 ppm sind den Edukten KO<sup>t</sup>Bu **3** und [In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> **1** zuzuordnen. KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** hat sich wohl in seine Einzelkomponenten ([In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> **1** und KO<sup>t</sup>Bu **3**) zersetzt. Beim dritten Signal bei 1,67 ppm könnte es sich um ein zumindest goldhaltiges *tert*-Butoxid handeln. Die Gruppe um *Sutherland* beschreibt Ph<sub>3</sub>P-AuO<sup>t</sup>Bu mit einer Verschiebung von 1,82 ppm<sup>[48]</sup>. Nach Einengen unter reduziertem Druck und Lagerung bei 8°C werden nadelförmige, farblose Kristalle von (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>AuCl **26** (Abb. 64) gewonnen.

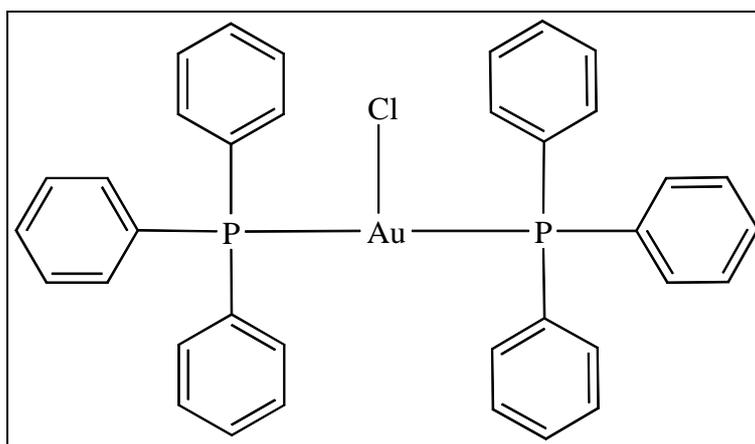


Abb. 64: Struktur von (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>AuCl **26**

Bei der Umsetzung kam es vermutlich zu einer Disproportionierung von Ph<sub>3</sub>P-AuCl **25**, wobei teilweise elementares Gold und (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>AuCl **26** entstanden sind. Eine geringe Menge Ph<sub>3</sub>P-AuCl **25** blieb wohl erhalten und konnte zu einem *tert*-Butoxid reagieren, was allerdings nicht genauer zu bestimmen oder zu isolieren war. Das überschüssige KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** hat sich laut NMR-Spektrum in seine Einzelkomponenten zersetzt. Die entstandenen Kristalle von (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>AuCl **26** werden isoliert und erneut mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** umgesetzt. Der beobachtete Reaktionsverlauf gleicht dem der ersten Umsetzung, ebenso wie die Resultate. Der Niederschlag besteht aus KCl, Gold und organischem Material. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind KO<sup>t</sup>Bu **3**, [In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> **1** und ein Signal bei 1,67 ppm zu beobachten. Bei den gezüchteten Kristallen handelt es sich um (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>AuCl **26**. Mit dem Ph<sub>3</sub>P-Liganden stabilisiertes Gold scheint nicht geeignet zu sein für eine Umsetzung mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6**.

### 2.7.2 Umsetzung von AuCl(THT) **27** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im Molverhältnis 1:1

Neben Triphenylphosphin ist auch Tetrahydrothiophen ein beliebter Ligand für Gold. Da sich Ph<sub>3</sub>P-AuCl **25** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** nicht umgesetzt hat, wird eine Umsetzung von KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** mit AuCl(THT) **27** in Toluol/Benzol durchgeführt. Die Bildung eines „THT\*Au[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]“ (Abb. 65) wird angestrebt.

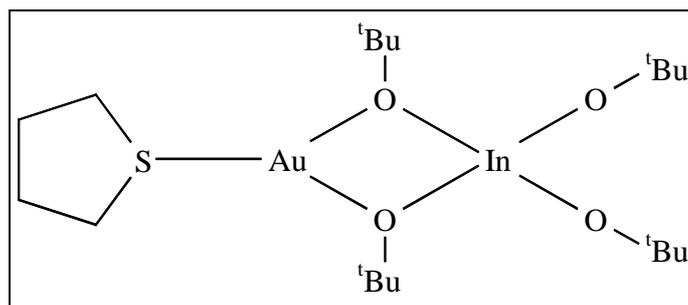


Abb. 65: Hypothetisches Au(I)-In(III)-*tert*-Butoxid „THT\*Au[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]“

Erneut bildet sich direkt nach Zugabe von KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** zu AuCl(THT) **27** ein dunkelroter Niederschlag. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, das wenige Stunden nach Zugabe aufgenommen wird, sind außer den Lösemittelsignalen und jenen von THT keine weiteren Signale erkennbar. Nach einem Tag Rühren bei Raumtemperatur sind mehrere kleine Resonanzen im charakteristischen *tert*-Butoxi-Bereich erkennbar, welche einen Hinweis auf die gewünschte Verbindung geben. Die Reaktionsmischung wird noch mehrere Tage gerührt und NMR-spektroskopisch beobachtet, bis nach fünf Tagen keine Veränderung mehr im Spektrum zu erkennen ist. Der abfiltrierte Niederschlag erweist sich laut Pulverdiffraktometrie als KCl, Gold und eine undefinierte organische Komponente. Das gelbe Filtrat zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum drei Signale geringer und gleicher Intensität. Das Signal im tieferen Feld bei 1,47 ppm ist [In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> **1** zuzuschreiben, bei 1,18 ppm ist KO<sup>t</sup>Bu **3** zu sehen und das Signal bei 1,04 ppm lässt sich nicht zuordnen. Diesmal ist kein Signal im etwas tieferen Feld als 1,5 ppm zu sehen, was die Anwesenheit eines goldhaltigen *tert*-Butoxids vermuten lässt. Aus dem eingengteten Filtrat werden nach mehreren Tagen bei 0°C Kristalle von AuCl(THT) **27** (Abb. 66) gewonnen.

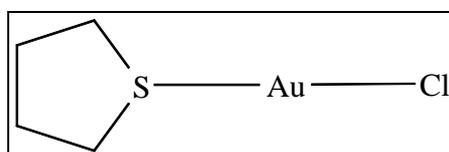


Abb. 66: Struktur von AuCl(THT) **27**

Möglicherweise wurde, analog zur Umsetzung mit (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>AuCl **26**, AuCl(THT) **27** teilweise zu elementarem Gold disproportioniert und KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** in seine Einzelkomponenten zersetzt. Die isolierten Kristalle von AuCl(THT) **27** werden erneut mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** umgesetzt, was dennoch zu den gleichen Ergebnissen wie die erste Umsetzung führt. THT-stabilisiertes Gold ist wohl auch keine geeigneter Ligand für eine Umsetzung mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6**.

### 2.7.3 Umsetzung von AuCl<sub>3</sub> mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im Molverhältnis 1:3

Da die Umsetzungen mit ligandenstabilisiertem Gold(I)-chlorid nicht gelingen, wird AuCl<sub>3</sub> **28** als Reaktionspartner für KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** versucht in der Hoffnung ein „Au[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>“ darstellen zu können, das folgende Struktur annehmen könnte (Abb. 67):

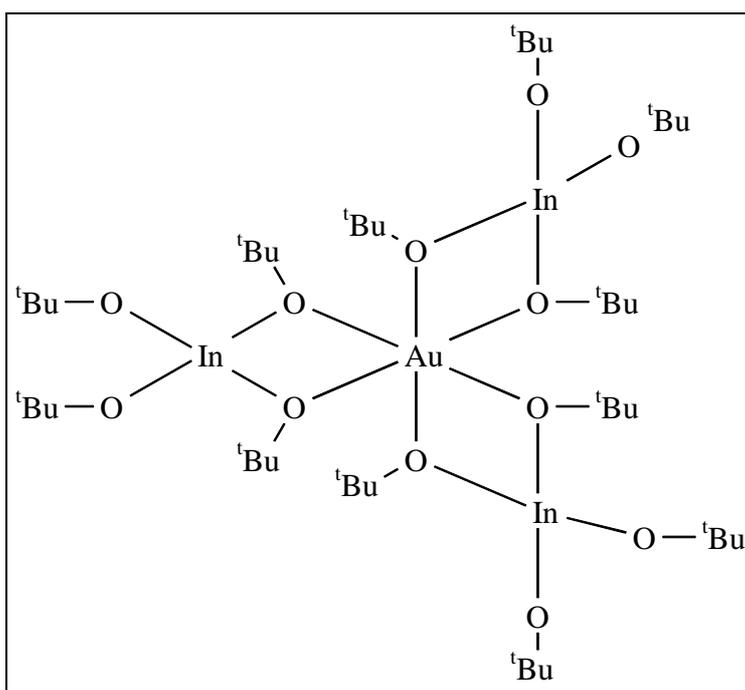


Abb. 67: Hypothetisches Au(III)-In(III)-*tert*-Butoxid „Au[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>“

Die [In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anionen, in denen das Indiumion tetraedrisch von *tert*-Butoxi-Gruppen umgeben ist, stellen auch sterisch anspruchsvolle Liganden dar, die das Goldatom abschirmen könnten.

Die Umsetzung wird in Toluol durchgeführt. Nach einem Tag Rühren bei RT wird die rotbraun gefärbte Suspension, die ihre Färbung durch AuCl<sub>3</sub> **28** erhält, bis zum Rückfluss erhitzt. Nach drei Tagen sind im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum drei zwar kleine, jedoch signifikante Signale zu

erkennen. Bei 1,10 ppm handelt es sich um  $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$  **1**. Die bei den vorherigen Umsetzungen beobachteten Verschiebungen für  $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$  **1** sind auf das dort verwendete Lösemittelgemisch Toluol/Benzol zurückzuführen.  $\text{KO}^t\text{Bu}$  **3** wird durch das Signal bei 1,19 ppm identifiziert. Beide Signale weisen ein Intensitätsverhältnis von etwa 2:1 auf. Ein weiteres Signal gleicher Intensität wie 1,19 ppm ist bei 1,21 ppm vorhanden, der möglicherweise ebenfalls  $\text{KO}^t\text{Bu}$  **3** zuzuordnen ist. Es ist kein Signal in tieferem Feld zu erkennen, weshalb die Bildung eines Gold-*tert*-Butoxids ausgeschlossen wird. Der abfiltrierte Niederschlag wird pulverdiffraktometrisch als KCl, Gold und eine undefinierte, organische Komponente identifiziert. Anscheinend ist  $\text{AuCl}_3$  **28** ähnlich wie in den vorherigen Umsetzungen zu elementarem Gold reduziert und  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** in seine Einzelkomponenten zersetzt worden. Möglicherweise gelingt hier keine Umsetzung, weil  $\text{AuCl}_3$  **28** nicht richtig in Lösung gebracht wurde.

#### 2.7.4 Umsetzung von $\text{AuCl}_3 \cdot \text{py}$ **29** mit $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ **6** im Molverhältnis 1:3

Um als Ursache für das Ausbleiben der Reaktion von  $\text{AuCl}_3$  **28** mit  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** die Unlöslichkeit von  $\text{AuCl}_3$  **28** in organischen Lösemitteln auszuschließen, wird diese Umsetzung auch mit dem Pyridin-Komplex  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{py}$  **29** versucht. Es wird ebenfalls die Bildung eines „ $\text{Au}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_3$ “ (Abb. 67) erwartet.

Nach Zugabe von  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** färbt sich die gelbe Lösung von  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{py}$  **29** orange. Nach 24 stündigem Rühren bei RT ist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum noch nichts zu beobachten. Es wird anschließend drei Tage zum Rückfluss erhitzt, bis NMR-spektroskopisch keine Veränderung mehr auftritt. Im abfiltrierten, lila-farbenen Niederschlag kann keine organische Komponente nachgewiesen werden. Er besteht hauptsächlich aus KCl und elementarem Gold. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Filtrats sind drei interessante Signale bei 1,45 ppm, 1,62 ppm und 1,82 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 3:2:1.  $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$  **1** ist das Signal bei 1,45 ppm zuzuordnen. Bei den Signalen 1,62 ppm und 1,82 ppm könnte es sich ein oder mehrere Gold-*tert*-Butoxide handeln, da *Sutherland*  $\text{Ph}_3\text{P-AuO}^t\text{Bu}$  mit einer Verschiebung von 1,82 ppm beschreiben<sup>[48]</sup>. Beim Einengen des Filtrats entsteht erneut ein lila-farbener Niederschlag, der aus KCl und zum größten Teil aus Gold besteht. Nach erneutem, vorsichtigem Einengen wird noch ein drittes Mal abfiltriert, da wieder Niederschlag entsteht. Dieser besteht nun aus reinem Gold. KCl ist keins mehr darin enthalten. Alles deutet darauf hin, dass zum wiederholten Male Au(III) zu elementarem Gold reduziert und  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** zersetzt wurde.

Das laut NMR-Spektrum vorhandene Gold-*tert*-Butoxid ist anscheinend so empfindlich, dass eine Isolierung oder Auskristallisierung nicht möglich ist.

## 2.8 Die Kombination Sn(II)-In(III)-O<sup>t</sup>Bu

Wie schon in der Einleitung erwähnt, kamen als Indium-Zinn-Alkoxide bisher nur die sogenannten „Janus-Köpfe“ vor<sup>[3,10,11]</sup>. Von *Bubel* wurden 2010 zudem noch der Oxo-Cluster  $\text{MeClIn}_2\text{O}(\text{O}^t\text{Bu})_6\text{Sn}$  und das sich mit  $\text{Me}_2\text{InO}^t\text{Bu}$  und  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$  **34** im dynamischen Gleichgewicht befindliche  $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  (Abb. 68) dargestellt und charakterisiert<sup>[13]</sup>.

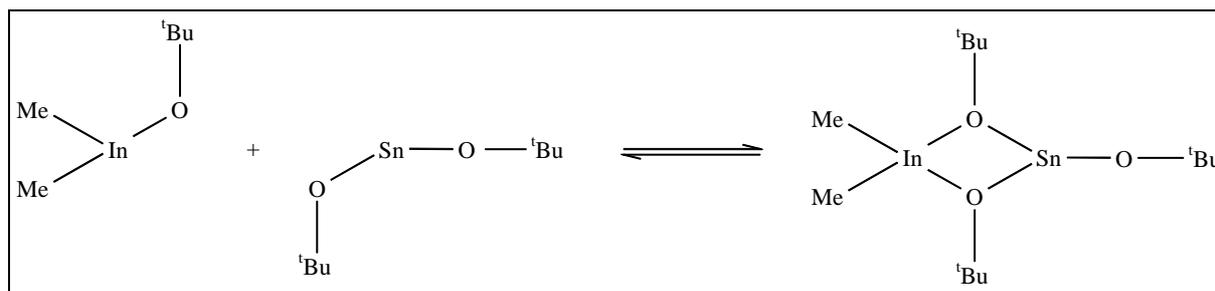
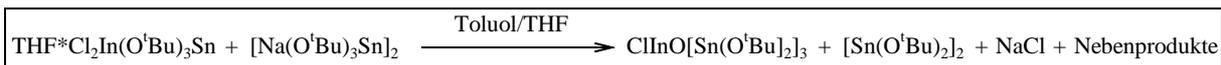


Abb. 68: Dynamisches Gleichgewicht von  $\text{Me}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  nach *Bubel*<sup>[13]</sup>

### 2.8.1 Umsetzungen von $\text{Na}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$ **31** mit $\text{THF}^*\text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$ **31**

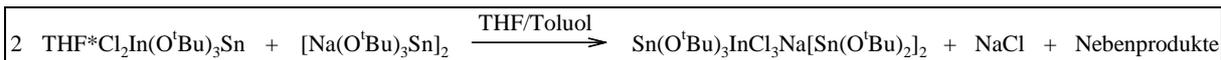
$\text{THF}^*\text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  **30** wird durch Salzmetathese von  $\text{InCl}_3$  mit  $[\text{Na}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}]_2$  **31** im Molverhältnis 2:1 dargestellt<sup>[3]</sup>. Es soll untersucht werden, ob  $\text{THF}^*\text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  **30** erneut in einer Salzmetathese mit  $[\text{Na}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}]_2$  **31** umgesetzt werden kann. In **30** sind noch zwei Chloratome vorhanden, die möglicherweise auch noch substituiert werden können. Daher wird zunächst eine Umsetzung im Molverhältnis 1:1 im Lösemittelgemisch Toluol/THF angestrebt.

Der bei der Reaktion entstandene Niederschlag wird als  $\text{NaCl}$  identifiziert. Von der eingedampften Mutterlauge, die fast nur noch Toluol enthält, wird ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Im für *tert*-Butoxi-Gruppen charakteristischen Bereich sind zwei Resonanzen bei 1,38 ppm und 1,45 ppm zu erkennen, die sich vorerst nicht genau zuordnen lassen. Kristallisationsversuche der Mutterlauge liefern würfel- und nadelförmige Kristalle. Bei den würfelförmigen Kristallen handelt es sich um  $[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  **34**, was auch dem Signal bei 1,45 ppm entspricht. Die nadelförmigen Kristalle werden von dem neuen Oxo-Cluster  $\text{ClInO}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_3$  **32** (Abb. 69) gebildet (Gleichung 11), der somit das Signal bei 1,38 ppm erklärt.

Gleichung 11: Darstellung von  $\text{ClInO}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_3$  **32**

Die Verbindung  $\text{ClInO}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_3$  **32** konnte in anschließenden Reproduktionsversuchen nicht mehr dargestellt werden. Vermutlich wurde die Reaktionsmischung während des Synthese- oder Aufarbeitungswegs mit Wasser oder Sauerstoff kontaminiert, was letzten Endes zur Bildung des Oxo-Clusters führte. Daher wird die Umsetzung von  $\text{THF} \cdot \text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  **30** mit  $[\text{Na}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}]_2$  **31** im Molverhältnis 2:1 im Lösemittelgemisch THF/Toluol versucht.

Erneut entsteht als Niederschlag NaCl. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der eingedampften Mutterlauge, die nun fast ausschließlich Toluol enthält, sind zwei signifikante Signale bei 1,41 ppm und 1,63 ppm zu erkennen. Aus Kristallisationsversuchen sind farblose, würfelförmige Kristalle des neuen Alkoxids  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{InCl}_3\text{Na}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  **33** (Abb. 72) entstanden (Gleichung 12).

Gleichung 12: Darstellung von  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{InCl}_3\text{Na}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  **33**

## 2.8.2 Molekül- und Kristallstruktur von $\text{ClInO}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_3$ **32**

Aus einer konzentrierten Toluol/THF-Lösung wurden farblose Kristalle von  $\text{ClInO}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_3$  **32** mit nadelförmigem Habitus gewonnen. Ein geeigneter Einkristall wurde einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe  $\text{Pca}2_1$  im orthorhombischen Kristallsystem. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Zur Berechnung der Positionen der Wasserstoffatome wurden idealisierte Geometrien verwendet. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur hat einen Wert von  $R_1 = 0.0365$ . Die Daten zur Molekülstruktur sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>54</sub> ClInO <sub>7</sub> Sn <sub>3</sub>
Temperatur	143(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pca2 <sub>1</sub>
Gitterkonstanten	a = 11.5137(7) Å     α = 90° b = 18.5875(11) Å    β = 90° c = 16.6167(10) Å    γ = 90°
Volumen	3556.2(4) Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte	1.795 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	2.832 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1880
Kristallgröße	0.68 x 0.25 x 0.18 mm <sup>3</sup>
Gemessener Theta-Bereich	1.10 bis 28.37°
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15, -24 ≤ k ≤ 24, -22 ≤ l ≤ 22
Anzahl gemessener Reflexe	82688
Unabhängige Reflexe	8839 [R(int) = 0.0273]
Datenvollständigkeit bis Theta = 28.37°	99.6%
Absorptionskorrektur	Numerisch
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	8839 / 1 / 343
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.051
Endgültige R-Werte	R <sub>1</sub> = 0.0605, wR <sub>2</sub> = 0.1527
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0660, wR <sub>2</sub> = 0.1573
Restelektronendichte	2.152 und -3.834 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 17: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für ClInO[Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> **32**

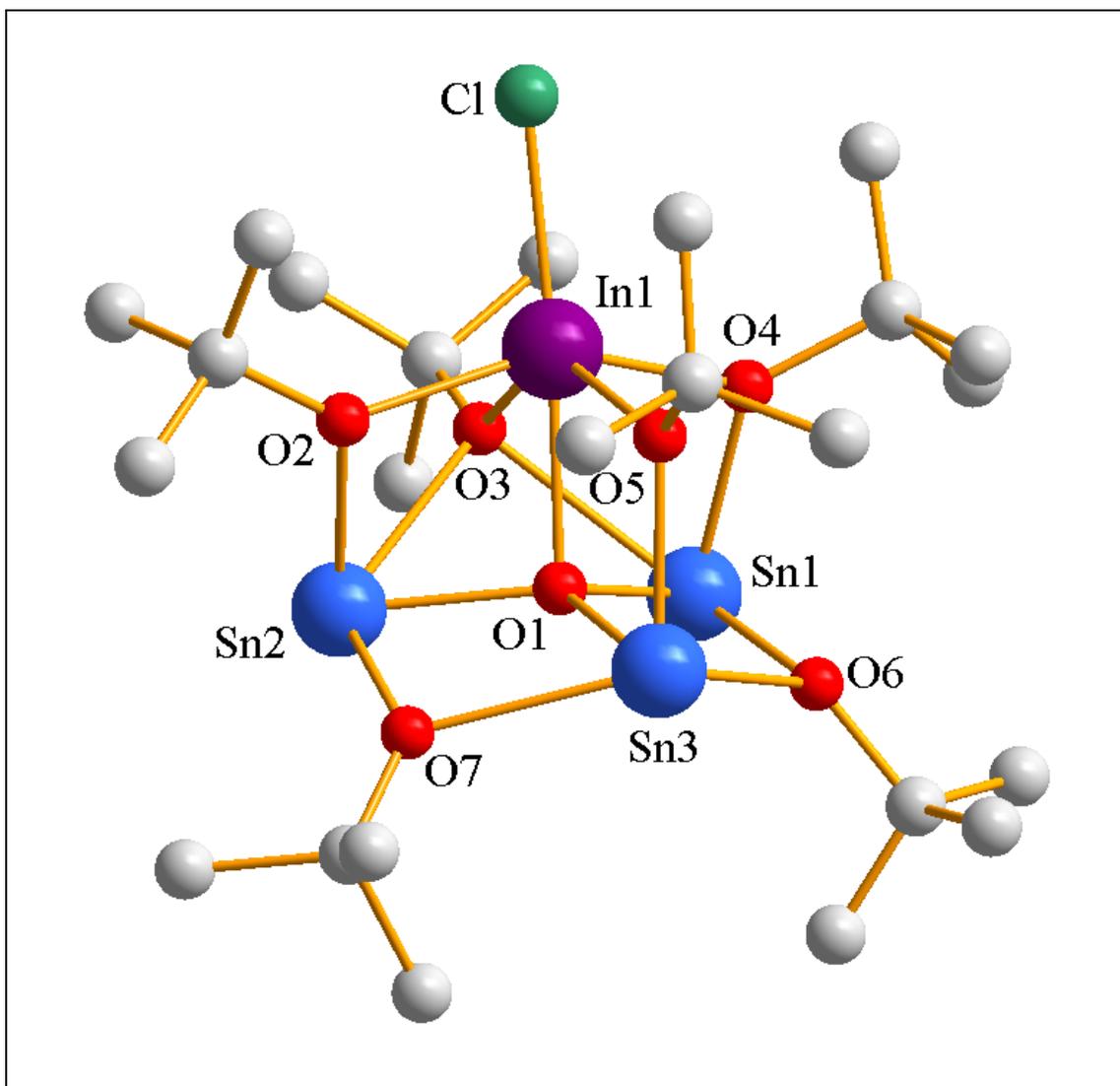


Abb. 69: Molekülstruktur von  $\text{ClInO}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_3$  **32**

Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Das Metall-Sauerstoff-Gerüst von **32** bildet eine einfach überkappte, verzerrte adamantanartige Struktur (Abb. 70). Die verbrückenden Positionen sind von *tert*-Butoxi-Gruppen besetzt. Eine weitere *tert*-Butoxi-Gruppe überkappt die In-Sn1-Sn2-Fläche. Im Zentrum der Struktur befindet sich ein  $\mu_4$ -gebundenes Sauerstoffatom, wodurch das Molekül zum Oxo-Alkoxid wird.

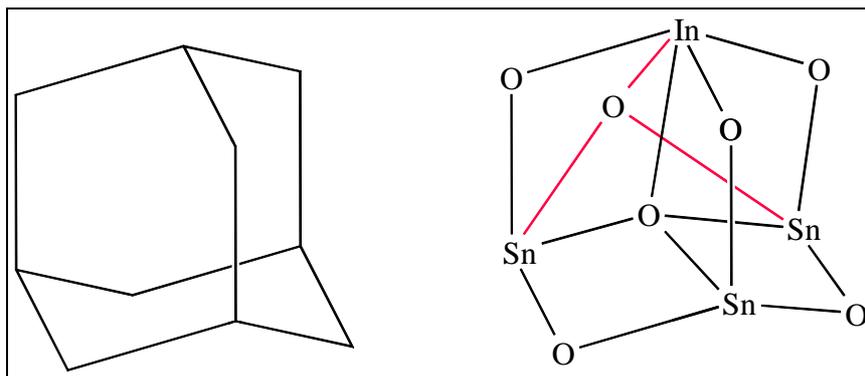


Abb. 70: Vergleich der üblichen Adamantanstruktur mit der überkappten und verzerrten Struktur des Metall-Sauerstoff-Gerüsts von  $\text{ClInO}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_3$  **32**

Cl und O1 befinden sich in den axialen Positionen zu In1, was auch an den Bindungslängen von In1-Cl (2,393(3) Å) und In1-O1 (2,263(8) Å) zu sehen ist. Die Bindungslänge In1-Cl1 entspricht mit 2,393(3) Å ziemlich genau der des Eduktes  $\text{THF} \cdot \text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  **30** (2,4055(2) Å)<sup>[3]</sup>. In Blickrichtung dieser Bindung erkennt man eine Pseudo-Symmetrie in Form einer Pseudo-Spiegelebene durch die In1-O1-Sn3-O5-Fläche, worauf auch der Bindungswinkel Cl-In1-O1 von 173,2(2)° hindeutet. In Lösung herrscht wahrscheinlich eine höhere Symmetrie (vgl. <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum). Im Vergleich zu den Abständen der Atome in den axialen Positionen Cl und O1 sind die Abstände In1-O2, In1-O3, In1-O4 und In1-O5 entsprechend der Koordination kürzer mit Werten von 2,154(7) Å bis 2,221(9) Å. Diese sind ähnlich den Abständen im Edukt  $\text{THF} \cdot \text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  **30**, in dem die Indium-Sauerstoff-Abstände Werte von 2,183(4) Å bis 2,247(4) Å haben<sup>[3]</sup>. Die Bindungen Sn1-O1, Sn1-O4 und Sn1-O6 haben Werte von 2,150(7) Å bis 2,231(8) Å, wohingegen die Bindung zu dem überkappenden Sauerstoffatom Sn1-O3 eine Länge von 2,535(10) Å hat. Die Bindungen Sn2-O1, Sn2-O2 und Sn2-O7 haben Werte von 2,067(7) Å bis 2,173(9) Å, aber die Bindung zum überkappenden Sauerstoffatom Sn2-O3 ist mit 2,705(1) Å erneut verlängert. Es wird angenommen, dass die Sn1- und Sn2-Sauerstoff-Abstände in Lösung aus Symmetriegründen nahezu gleich sind (s.o.). Die Abstände Sn3-O5 und Sn3-O6 ähneln sich in den Werten 2,223(9) Å und 2,276(8) Å. Die Abstände Sn3-O1 und Sn3-O7 weichen jedoch mit 2,092(7) Å und 2,414(9) Å stark ab. Alle Zinn-Sauerstoff-Abstände im Molekül entsprechen ziemlich genau den typischen Bindungslängen in Oxoalkoxid-Clustern, wie z.B. denen von Hollingsworth<sup>[51]</sup>. In seinen Verbindungen  $\text{Sn}_6(\text{O})_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_4$  und  $\text{Sn}_6(\text{O})_4(\text{OEt})_4$  nehmen die Zinn-Sauerstoff-Abstände Werte von 2,069(3) Å bis 2,775(3) Å an<sup>[51]</sup>.

Bindungslängen [Å]:		Sn2 - O2	2,099(9)
In1 - Cl	2,393(3)	Sn2 - O7	2,173(9)
In1 - O1	2,263(8)	Sn2 - O3	2,705(1)
In1 - O2	2,205(9)	Sn3 - O5	2,223(9)
In1 - O3	2,221(9)	Sn3 - O1	2,092(7)
In1 - O4	2,154(7)	Sn3 - O6	2,276(8)
In1 - O5	2,195(7)	Sn3 - O7	2,414(9)
Sn1 - O1	2,150(7)	Bindungswinkel [°]:	
Sn1 - O4	2,182(7)	Cl - In1 - O1	173,2(2)
Sn1 - O6	2,231(8)	Sn1 - O1 - Sn2	122,3(4)
Sn1 - O3	2,535(10)	O6 - Sn3 - O7	125,4(3)
Sn2 - O1	2,067(7)	Sn1 - O3 - Sn2	89,66(2)

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $\text{ClInO}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_3$  **32**

Aufgrund dieser außergewöhnlichen Geometrie soll das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum (Abb. 71) genauer betrachtet werden, welches neben dem Signal des Nebenprodukts  $[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  **34** bei -92,22 ppm sehr interessante Signale bei -356,1 ppm, -363,2 ppm und -371,3 ppm aufweist.

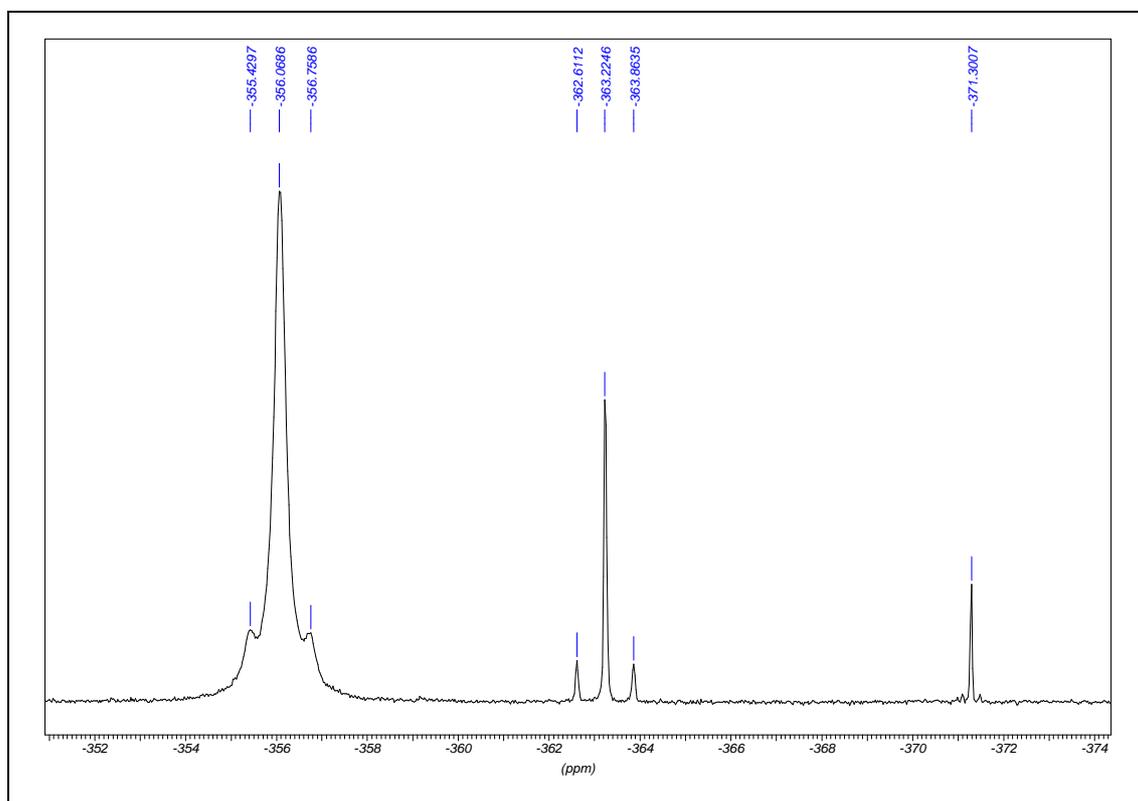


Abb. 71: Ausschnitt aus dem  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum von  $\text{ClInO}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_3$  **32**

Anhand der Verbreiterung an dem Signal bei  $-356,1$  ppm (Abb. 70) deutet sich eine Dynamik im Molekül an, möglicherweise in Form eines langsamen Austausches der Sn-Positionen. Die Satelliten weisen auf Kopplungen innerhalb des Moleküls hin. Hierbei kann es sich um Kopplungen von  $^{119}\text{Sn}$ -Kernen zu  $^{117}\text{Sn}$ -Kernen oder zu  $^{119}\text{Sn}$ -Kernen handeln, wenn chemisch unterschiedliche Sn-Kerne vorhanden sind. Eine Zuordnung zu einem bestimmten Zinnatom ist wegen der Moleküldynamik zu unsicher. Die Signale bei  $-363,2$  ppm und  $-371,3$  ppm lassen sich nicht eindeutig zuordnen. Vermutlich gehören sie zu anderen Zinn-Spezies, die als Verunreinigung in der Lösung vorhanden sind. Würden die Signale oder eines von beiden zu **32** gehören, sollten auch die Integrationsverhältnisse entsprechende Werte aufweisen (1:2, falls Sn1 und Sn2 chemisch gleich sind bzw. 1:1:1, falls alle Zinnatome chemisch unterschiedlich sind).

### 2.8.3 Molekül- und Kristallstruktur von $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{InCl}_3\text{Na}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ **33**

Aus einer konzentrierten Toluol-Lösung wurden farblose Kristalle von  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{InCl}_3\text{Na}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  **33** mit würfelförmigem Habitus gewonnen. Ein geeigneter Einkristall wurde einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe  $P2_1/n$  im monoklinen Kristallsystem. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Zur Berechnung der Positionen der Wasserstoffatome wurden idealisierte Geometrien verwendet. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur hat einen Wert von  $R_1 = 0,0365$ . Die Daten zur Molekülstruktur sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>63</sub> Cl <sub>3</sub> InNaO <sub>7</sub> Sn <sub>3</sub>
Temperatur	213(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
Gitterkonstanten	a = 10.447(2) Å     α = 90° b = 26.510(5) Å     β = 90.92(3)° c = 16.297(3) Å     γ = 90°
Volumen	1063.03(16) Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte	1.637 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	2.097 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2192
Kristallgröße	0.66 x 0.46 x 0.32 mm <sup>3</sup>
Gemessener Theta-Bereich	2.30 bis 28.16°
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -34 ≤ k ≤ 35, -20 ≤ l ≤ 21
Anzahl gemessener Reflexe	41122
Unabhängige Reflexe	10116 [R(int) = 0.1272]
Datenvollständigkeit bis Theta = 28.16°	91.3%
Absorptionskorrektur	Multiscan
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	10116 / 0 / 409
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.744
Endgültige R-Werte	R <sub>1</sub> = 0.0365, wR <sub>2</sub> = 0.0537
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1159, wR <sub>2</sub> = 0.0653
Restelektronendichte	0.648 und -0.683 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 19: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>InCl<sub>3</sub>Na[Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **33**

Das Grundgerüst von **33** (Abb. 72) wird aus drei verschiedenen Strukturelementen aufgebaut: Zwei verzerrten, trigonalen Bipyramiden und einem seco-norcubanartigem Gebilde (Abb. 73). In der ersten Bipyramide befinden sich ein Zinn- und ein Indiumatom in den apicalen und drei Sauerstoffatome in den äquatorialen Positionen. Die zweite trägt ein Natriumatom und ebenfalls ein Indiumatom in den apicalen Positionen. Die äquatorialen Positionen sind hier von Chloratomen besetzt. Das Indiumatom verknüpft die beiden Bipyramiden miteinander. Die Atome der äquatorialen Positionen, die oktaedrisch um das Indiumatom angeordnet sind, stehen auch gestaffelt zueinander mit Torsionswinkeln von 49,95° bis 68,36°. Das Natriumatom ist des weiteren Teil einer verzerrten seco-Norcuban-Struktur. Es verknüpft die InCl<sub>3</sub>Na-Bipyramide mit dem NaO<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-seco-Norcubangerüst.

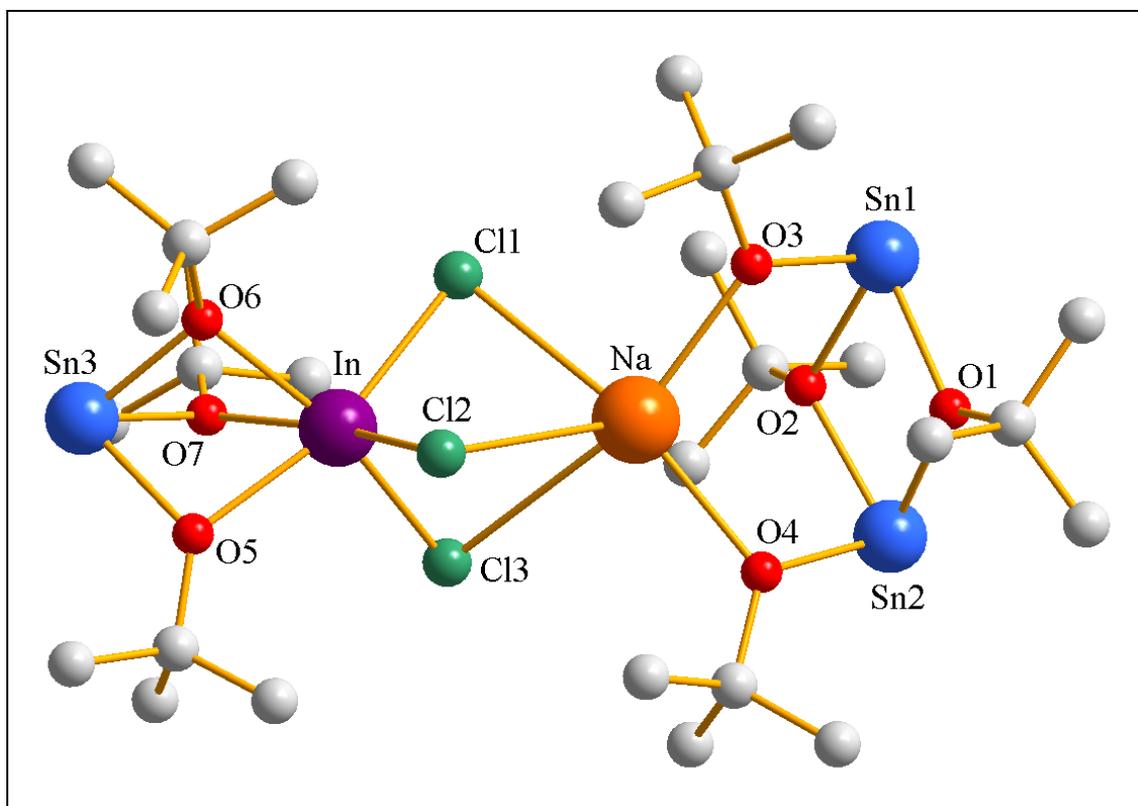


Abb. 72: Molekülstruktur von  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{InCl}_3\text{Na}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  **33**

Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die Bindungslängen und -winkel weisen einen vergleichbaren Aufbau zu denen der verwendeten Edukte THF\*Cl<sub>2</sub>In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>Sn **30** und [Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **34** auf (Abb. 73). Zur Vereinfachung werden in der folgenden Strukturbeschreibung von Bindungslängen und -winkeln die gemittelten Werte genannt. Genaue Werte von **33** sind anschließend Tabelle 20 bzw. der Literatur zu entnehmen<sup>[3,52]</sup>.

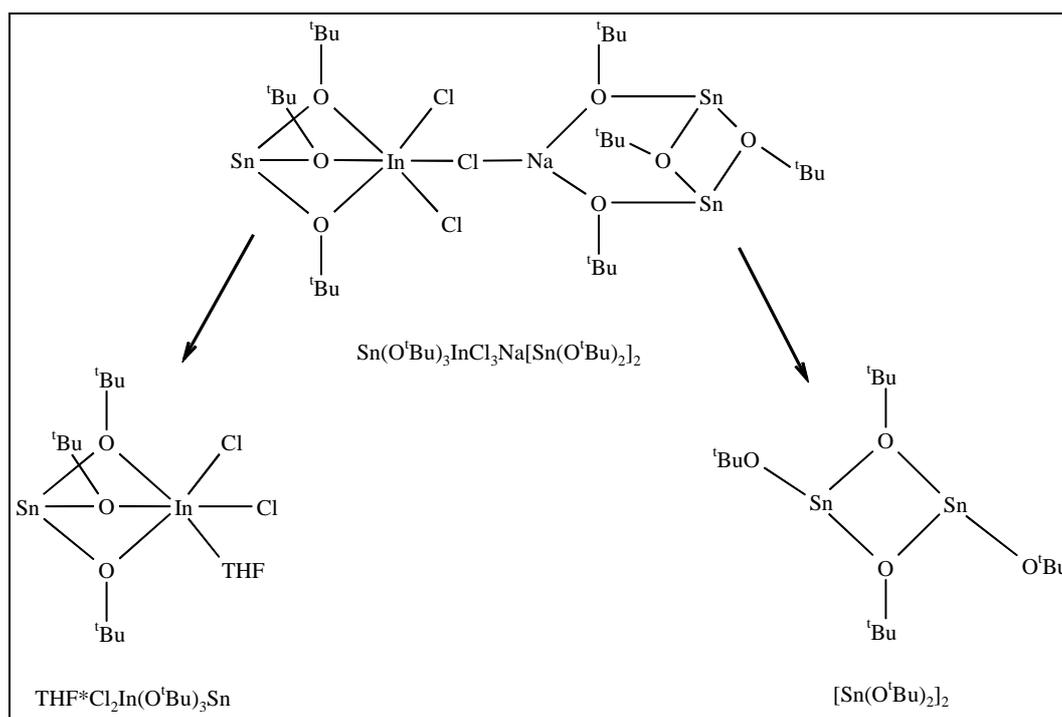


Abb. 73: Übersicht der Strukturen  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{InCl}_3\text{Na}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  **33**,  
 $\text{THF}^*\text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  **30**<sup>[3]</sup> und  $[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  **34**<sup>[52]</sup>

Die Sn3-O-Abstände der  $\text{Sn}_3\text{O}_3\text{In}$ -Bipyramide von **33** sind mit 2,081(4) Å etwas kleiner als **30**. Im Gegenzug hat sich der In-O-Abstand in **33** mit 2,247(4) Å vergrößert (**30**: 2,219(4) Å). Die Cl-In-Abstände unterscheiden sich mit 2,461(2) Å auch nur unwesentlich von **30** mit 2,4055(2) Å. Die Chloratome in **33** sind noch zusätzlich an ein Natriumatom gebunden, was die Ursache für die etwas längere In-Cl-Bindung ist. Der Sn-In-Abstand in **30** weicht nur um 0,017(7) Å vom analogen Abstand in **33** ab. Gleiche Übereinstimmungen gibt es ebenso in den Cl-In-Cl-Winkeln (**30**: 94,2(1)°; **33**: 93,06(10)°) und den Sn3-O-In-Winkeln (**30**: 91,03(2)°; **33**: 91,38(9)°). Die  $\text{InCl}_3\text{Na}$ -Bipyramide ist im Vergleich zur  $\text{Sn}_3\text{O}_3\text{In}$ -Bipyramide etwas gestaucht. Die In-Cl- und Na-Cl-Abstände bzw. die Kantenlängen der  $\text{InCl}_3\text{Na}$ -Bipyramide im Vergleich zur  $\text{Sn}_3\text{O}_3\text{In}$ -Bipyramide. Aufgrund der großen Na-Cl-Bindungslängen, die von 2,979(3) Å bis 3,259(3) Å reichen, kann das Molekül formal in einen anionischen Teil  $[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{InCl}_3]^-$  und einen kationischen Teil  $[\text{Na}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2]^+$  gespalten werden (Abb. 74). Zum Vergleich: Die Na-Cl-Abstände in einem NaCl-Kristall betragen 2,82 Å<sup>[53]</sup>.

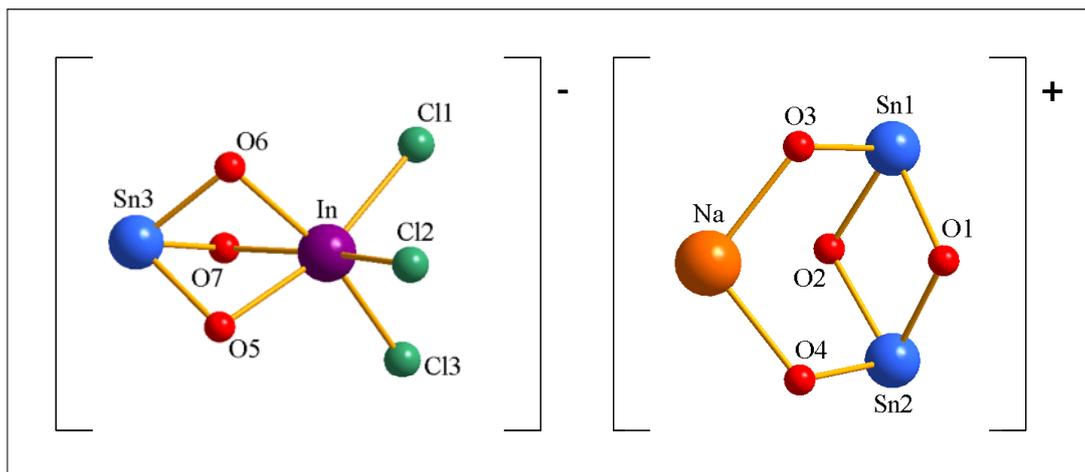


Abb. 74: Anionischer und kationischer Teil des Metall-Sauerstoff-Gerüsts  
von  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{InCl}_3\text{Na}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  **33**

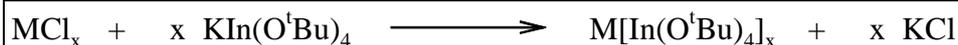
Die Sn1-O- und Sn2-O-Abstände (2,15(4) Å bis 2,18(3) Å) haben die größte Ähnlichkeit mit den entsprechenden Abständen in **34** (2,127 Å und 2,165 Å). Allerdings weisen die Sn1-O-Sn2- und die O1-Sn-O2-Winkel (106,24(15)° und 73,33(13)°) genau umgekehrte Größenverhältnisse im Vergleich zu **34** auf (73,23° und 106,77°).

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Sn3 - O5	2,077(4)	Sn3 - O5 - In	91,31(8)
Sn3 - O6	2,073(4)	Sn3 - O6 - In	92,15(8)
Sn3 - O7	2,093(4)	Sn3 - O7 - In	90,69(9)
In - O5	2,254(4)	In - Cl1 - Na	82,88(6)
In - O6	2,234(4)	In - Cl2 - Na	82,29(6)
In - O7	2,253(4)	In - Cl3 - Na	77,69(7)
In - Cl1	2,471(2)	O1 - Sn1 - O2	73,44(13)
In - Cl2	2,479(2)	O1 - Sn2 - O2	73,21(13)
In - Cl3	2,433(2)	Sn1 - O1 - Sn2	106,87(15)
Na - Cl1	2,979(3)	Sn1 - O2 - Sn2	105,61(15)
Na - Cl2	3,001(2)	Cl1 - In - Cl2	93,095(7)
Na - Cl3	3,259(3)	Cl1 - In - Cl3	92,271(6)
Na - O3	2,407(4)	Cl2 - In - Cl3	93,819(10)
Na - O4	2,403(4)		
Sn1 - O1	2,156(3)		
Sn1 - O2	2,163(4)		
Sn2 - O1	2,150(4)		
Sn2 - O2	2,180(3)		
In - Sn3	3,098(7)		

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{InCl}_3\text{Na}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  **33**

### 3. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war die Darstellung neuer heterometallischer Indium-*tert*-Butoxide mit Übergangsmetallen bzw. dem Hauptgruppenmetall Zinn. Die Umsetzungen erfolgten gemäß Gleichung 7 mit  $MCl_x$  ( $M = Ti, V, Cr, Mn, Co, Cu, Au$ ) und  $KIn(O^tBu)_4$  **6**.



Gleichung 13: Salzmetathese von  $KIn(O^tBu)_4$

Bei der Umsetzung von  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  **7** mit  $KIn(O^tBu)_4$  **6** konnte das neue *tert*-Butoxid  $[In(O^tBu)_2]_4(C_5H_4)_2$  **8** (Abb. 75) dargestellt und charakterisiert werden. Das Molekül **8**, welches als Dimer vorliegt, wird aufgebaut aus zwei  $In_2O_2$ -Vierringen, die über zwei Cyclopentadien-Dianionen verknüpft sind. Die Cyclopentadienringe liegen in einer Ebene. Die  $In_2O_2$ -Vierringe befinden sich ober- und unterhalb der Cyclopentadienebene und stehen fast auf Deckung. Durch die  $sp^2$ -Hybridisierung der Kohlenstoffatome C18, C19, C20 und C21 der Cyclopentadienringe weisen die terminalen *tert*-Butoxi-Gruppen der Sauerstoffatome O3 und O4 von den Cyclopentadien-Dianionen weg. Die *tert*-Butoxi-Gruppen der Sauerstoffatome O1 und O2 sind ebenfalls in diese Richtung orientiert.

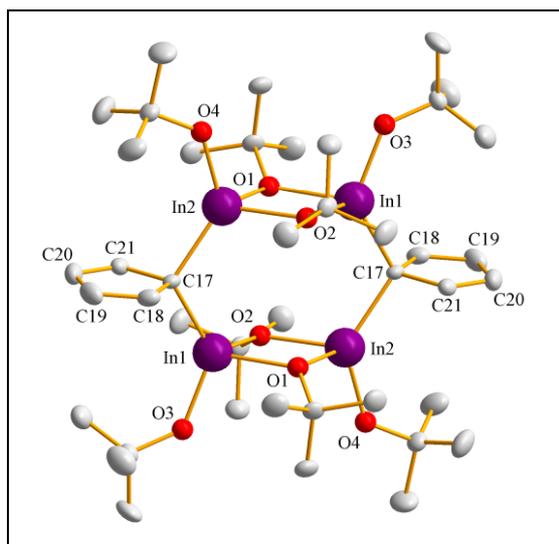


Abb. 75: Molekülstruktur von  $[In(O^tBu)_2]_4(C_5H_4)_2$  **8**

Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Bei den Umsetzungen von  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** mit den Übergangsmetallhalogeniden  $\text{VCl}_2$  **9**,  $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$  **10**,  $\text{CrCl}_2$  **11**,  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  **12**,  $\text{MnCl}_2$  **20**,  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CoCl}$  **21** und  $\text{CoCl}_2$  **22** konnten keine neuen Strukturen aufgeklärt werden. Jedoch wurden Hinweise auf eine stattgefundenene Reaktion gesammelt. In der Reaktion mit  $\text{CoCl}_2$  **22** konnte eine modulierte Struktur eines  $\text{Co}(\text{II})$ - $\text{In}(\text{III})$ -*tert*-Butoxids „ $[\text{CoIn}(\text{O}^t\text{Bu})_5]_2$ “ **23** erhalten werden, deren Zuverlässigkeitsfaktor einen Wert von  $R = 0,30$  hat.

Bei den Umsetzungen von  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** mit  $\text{Ph}_3\text{P-AuCl}$  **25**,  $\text{AuCl}(\text{THT})$  **27**,  $\text{AuCl}_3$  **28** und  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{py}$  **29** kam es vermutlich durch Disproportionierung zur Entstehung von elementarem Gold und zur Zersetzung von  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** in  $\text{KO}^t\text{Bu}$  **3** und  $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$  **1**. In den Reaktionen mit  $\text{Ph}_3\text{P-AuCl}$  **25** und  $\text{AuCl}(\text{THT})$  **27** kam es zusätzlich zur Rekrystallisation von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AuCl}$  **26** und  $\text{AuCl}(\text{THT})$  **27**.

Die Reaktion von  $\text{CuCl}$  **13** mit  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** führte zu der Verbindung  $\text{Cu}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4] \cdot 2\text{py}$  **14** (Abb. 76), welches strukturell aufgeklärt und charakterisiert werden konnte. Das Grundgerüst der Struktur von **14** wird durch einen  $\text{CuO}_2\text{In}$ -Vierring aufgespannt, der nicht planar ist. Zwei Pyridin-Moleküle koordinieren am Kupferatom, so dass dieses seine bevorzugte tetraedrische Umgebung erhält, die hier allerdings verzerrt ist. Die tetraedrische Umgebung des Indiumatoms, die durch  $\text{O}^t\text{Bu}$ -Gruppen aufgespannt wird, ist auch verzerrt.

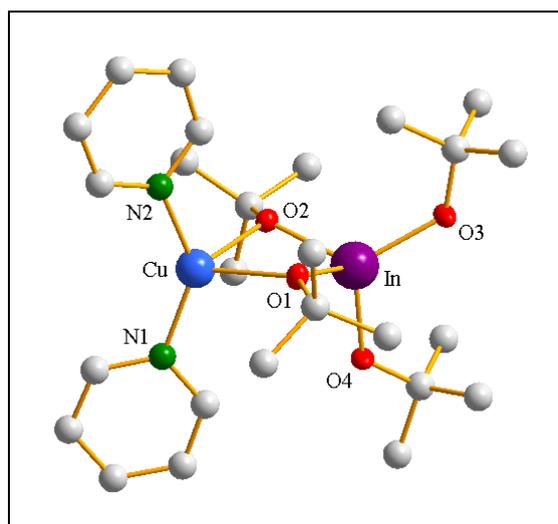


Abb. 76: Molekülstruktur von  $\text{Cu}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4] \cdot 2\text{py}$  **14**

Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Die Sublimation von  $\text{Cu}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4] \cdot 2\text{py}$  **14** führte zur Verbindung  $[\text{CuIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_2$  **15** (Abb. 77), die ebenfalls strukturell aufgeklärt und charakterisiert wurde. Das Metall-Sauerstoff-

Gerüst von **15** wird durch einen achtgliedrigen Ring, analog der Sesselkonformation eines Cyclohexanrings, aufgespannt und wird wie folgt aufgebaut: Die Spitzen werden durch verzerrte  $\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ -Tetraeder gebildet, welche durch Kupferzentren verknüpft sind.

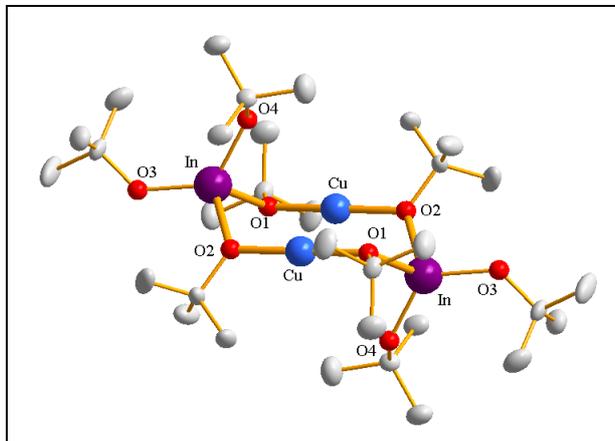


Abb. 77: Molekülstruktur von  $[\text{CuIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_2$  **15**

Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die Frage, ob noch weitere an das Indiumatom gebundene Chloratome in  $\text{THF} \cdot \text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  **30** mit Hilfe von  $[\text{Na}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}]_2$  **31** substituiert werden können, kann mit zwei neuen *tert*-Butoxiden beantwortet werden. Durch Umsetzung im Molverhältnis 1:1 wurde  $\text{ClInO}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_3$  **32** (Abb. 78) dargestellt. Allerdings handelt es sich hierbei um eine nicht wiederholbare Reaktion, die durch Anwesenheit von Wasser oder Sauerstoff zu **32** führte.

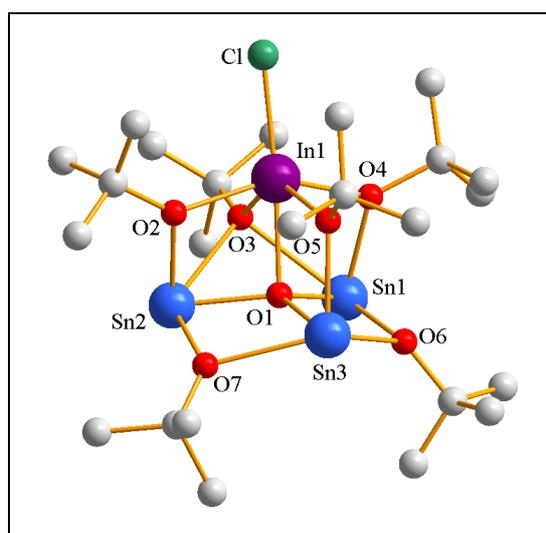


Abb. 78: Molekülstruktur von  $\text{ClInO}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_3$  **32**

Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Das Metall-Sauerstoff-Gerüst von **32** bildet eine einfach überkappte, verzerrte adamantanartige Struktur. Die verbrückenden Positionen sind von *tert*-Butoxi-Gruppen besetzt. Eine weitere *tert*-Butoxi-Gruppe überkappt die In-Sn1-Sn2-Fläche. Im Zentrum der Struktur befindet sich ein  $\mu_4$ -gebundenes Sauerstoffatom, wodurch das Molekül zum Oxo-Alkoxid wird.

Als  $\text{THF} \cdot \text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  **30** und  $[\text{Na}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}]_2$  **31** im Molverhältnis 2:1 miteinander umgesetzt wurden, führte dies zu  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{InCl}_3\text{Na}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  **33** (Abb. 79).

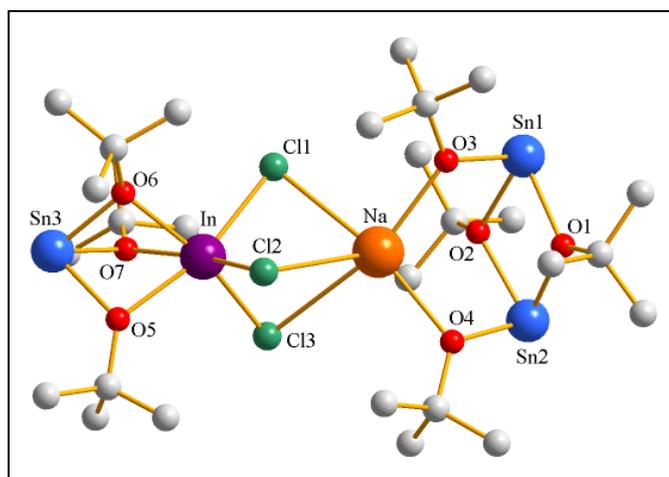


Abb. 79: Molekülstruktur von  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{InCl}_3\text{Na}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  **33**

Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Das Grundgerüst von **33** wird aus drei verschiedenen Strukturelementen aufgebaut: Zwei verzerrten, trigonalen Bipyramiden und einem seco-norcubanartigem Gebilde. Bei der ersten Bipyramide befinden sich ein Zinn- und ein Indiumatom in den apicalen und drei Sauerstoffatome in den äquatorialen Positionen. Die zweite hat ein Natriumatom und ebenfalls ein Indiumatom in den apicalen Positionen. Die äquatorialen Positionen sind hier von Chloratomen besetzt. Das Indiumatom verknüpft die beiden Bipyramiden miteinander. Die Atome der äquatorialen Positionen sind gestaffelt zueinander angeordnet mit Torsionswinkeln von  $49,95^\circ$  bis  $68,36^\circ$ . Das Natriumatom ist des weiteren Teil einer verzerrten Norcuban-Struktur. Es verknüpft die  $\text{InCl}_3\text{Na}$ -Bipyramide mit dem  $\text{NaO}_2\text{Sn}_2\text{O}_2$ -Norcubus.

Abschließend ist zu sagen, dass die Umsetzung bzw. Darstellung von heterometallischen Indiumalkoxiden zwar nicht einfach ist, aber deren Potential noch nicht ausgeschöpft sein kann. Viele Umsetzungen mit Übergangsmetallchloriden haben wohl stattgefunden, worauf es

viele Hinweise gibt. Aber deren Produkte lassen sich bisher nicht strukturell aufklären. Möglicherweise könnte eine Variation des Lösemittels bzw. Lösemittelgemischs zur gewünschten Kristallisation führen. Eine andere Möglichkeit bestünde noch in der Variation der Form des eingesetzten Übergangsmetalls. Bei der Darstellung von  $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_4(\text{C}_5\text{H}_4)_2$  **8** z.B. wurde keine reines Titanchlorid eingesetzt, sondern  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  **7**. Vielleicht gelingen solche Salzmetathesen besser mit Übergangsmetallalkylhalogeniden. Des Weiteren ist die Vielfalt an verschiedenen Übergangsmetallen ebenfalls noch nicht ausgeschöpft. Es gilt noch die Metalle der fünften und sechsten Periode und die Lanthanoide zu versuchen.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeine Hinweise

Alle Reaktionen wurden in einer modifizierten Stock'schen Vakuumapparatur mit durch Sicapent getrocknetem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Alle verwendeten Lösemittel wurden zuvor über Natrium/Benzophenon oder KOH destilliert und mit eingepresstem Natrium oder Molsieb unter Stickstoff aufbewahrt.

Die verwendeten Chemikalien wurden von Sigma-Aldrich bezogen bzw. nach Literaturvorschrift dargestellt (siehe Tab. 21). Metallchloride ohne Donor wurden nach Literaturvorschrift von Kristallwasser befreit<sup>[54]</sup>.

Die <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden auf den NMR-Spektrometern AC 200 F und AC 200 P der Firma Bruker aufgenommen mit C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> als Locksubstanz. Zur Kalibrierung wurden Literaturreferenzen<sup>[55]</sup> verwendet. Die <sup>119</sup>Sn-Spektren wurden auf dem NMR-Spektrometer AC 200 P aufgenommen.

UV/Vis-Spektren wurden auf einem UV/Vis-Spektrometer des Typs Lambda 35 der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen.

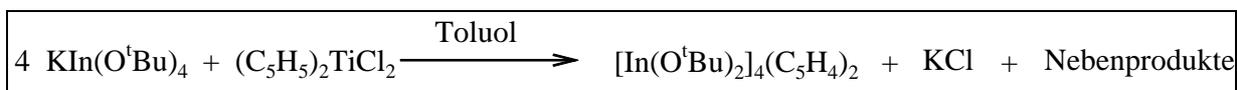
Die zur Röntgenstrukturanalyse gegebenen Kristalle wurden von dem Gerät X8 Apex der Firma Bruker mittels MoK $\alpha_1$ -Strahlung vermessen. Die Raumgruppen wurden mit dem Programm XPREP der Firma Siemens bestimmt. Strukturlösung und -verfeinerung erfolgten mit den Programmen SHELXS-97 und SHELXL-97 von Sheldrick.

Pulverdiffraktogramme wurden mit einem Transmissionsdiffraktometer-System STADI P der Firma STOE unter Verwendung von CuK $\alpha_1$ -Strahlung und einem ortsempfindlichen Detektor aufgenommen. Zur Auswertung der Daten dienten die Programme WinXPow und STOE Visulxp. CHN-Analysen wurden mit dem CHN-900 Elemental Analysator der Fa. Leco Corporation (St. Joseph, Mi, USA) durchgeführt. Chlorbestimmungen erfolgten durch Titration nach Volhard.

Verbindungsnummer	Verbindung	Literatur
<b><u>30</u></b>	THF*Cl <sub>2</sub> In(O <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> Sn	[3]
<b><u>31</u></b>	[Na(O <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> Sn] <sub>2</sub>	[56]
<b><u>6</u></b>	KIn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub>	[12]
<b><u>27</u></b>	AuCl(THT)	[57]
<b><u>26</u></b>	Ph <sub>3</sub> P-AuCl	[58]
<b><u>12</u></b>	CrCl <sub>3</sub> (THF) <sub>3</sub>	[54, 59]
<b><u>10</u></b>	VCl <sub>3</sub> (THF) <sub>3</sub>	[54, 59]

Tabelle 21: Nach Literaturvorschrift dargestellte Edukte

## **4.2 Darstellung von [In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 8**



0,718 g (2,9 mmol) (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> **7** werden in 10 ml Toluol suspendiert und leicht erwärmt. In 85 ml heißem Toluol werden 2,563 g (5,7 mmol) KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** gelöst und langsam zur rot gefärbten (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>-Suspension getropft und anschließend 24 h bei 110°C unter Rückfluss gerührt. Das entstandene KCl wird abfiltriert und die restliche braune Lösung unter reduziertem Druck auf ca. 10 ml eingengt. Nach Lagerung bei 0°C für drei Tage resultieren farblose, nadelförmige Kristalle.

Ausbeute: 0,729 g (0,62 mmol): 44 % (d.Th.)

Summenformel: C<sub>42</sub>H<sub>80</sub>In<sub>4</sub>O<sub>8</sub>

Molmasse: 1172,35 g/mol

Charakterisierung:

	% C	% H
berechnet	43,03	6,88
gefunden	43,11	6,47

NMR:  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,27 (s, 36H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 6,26 (s, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ )  
 $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 32,02 ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 69,64 ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ );  
76,14 ( $-\text{C}_\alpha$ ); 129,48 ( $-\text{C}_\beta$ ); 132,39 ( $-\text{C}_\gamma$ )

### 4.3 Umsetzung von $\text{VCl}_2$ **9** mit $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ **6** im Molverhältnis 1:2

0,281 g (2,3 mmol)  $\text{VCl}_2$  **9** werden in 10 ml Toluol und 5 ml Pyridin suspendiert, erwärmt und eine heiße Lösung von 2,075 g (4,8 mmol)  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** in 80 ml Toluol zugetropft. Nach 2 d Rühren unter Rückfluss bei 125 °C wird das entstandene KCl abfiltriert, die Lösung unter reduziertem Druck auf 30 ml eingengt und in zweimal 10 ml aufgeteilt. Mit jeweils einer Lösung werden Kristallisationsversuch in Toluol/Pyridin und Hexan bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, die jedoch ohne Ergebnis bleiben.

Charakterisierung:

	% C	% H	% Cl
gefunden	42,16	7,18	n.n.

NMR: nicht messbar aufgrund des Paramagnetismus des  $\text{V}^{2+}$ -Ions ( $d^3$ )

### 4.4 Umsetzung von $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ **10** mit $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ **6** im Molverhältnis 1:3

Zu 1,048 g (2,8 mmol)  $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$  **10** werden 15 ml Toluol gegeben und die lila-farbene Suspension erwärmt. 3,737 g (8,4 mmol)  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** in 95 ml Toluol werden zugetropft und unter Rückfluss bei 125 °C gerührt. Innerhalb von 3 d treten Farbwechsel von Lila nach Grün und von Grün nach Gelb auf. Das entstandene KCl wird abfiltriert und die Lösung unter reduziertem Druck auf 20 ml eingengt und geteilt. 10 ml werden getrocknet und der Rückstand in 10 ml THF gelöst, die zweiten 10 ml werden in Toluol belassen. Mit beiden Lösungen werden Kristallisationsversuche bei verschiedenen Temperaturen, was jedoch nicht zur Kristallisation führt. Es entsteht nur nicht kristalliner Feststoff.

Charakterisierung:

	% C	% H	% Cl
gefunden	43,28	7,61	n.n.

NMR:

 $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,30 (s, 1H); 1,42 (s, 3H)

#### 4.5 Umsetzung von $\text{CrCl}_2$ **11** mit $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ **6** im Molverhältnis 1:2

0,626 g (5,1 mmol)  $\text{CrCl}_2$  **11** werden in 15 ml Toluol und 5 ml Pyridin suspendiert und eine heiße Lösung von 4,453 g (10 mmol)  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** in 75 ml Toluol zugetropft. Nach 24 h Rühren unter Rückfluss bei 125 °C tritt ein Farbwechsel von grün nach dunkelblau auf. Das entstandene KCl wird abfiltriert, die Lösung unter reduziertem Druck auf 30 ml eingengt, wobei die blaue Farbe wieder zu grün wechselt, und in zweimal 10 ml aufgeteilt. Mit jeweils einer Lösung werden Kristallisationsversuch in Toluol/Pyridin und Hexan bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, die jedoch ohne Ergebnis bleiben.

Molekularformel: „ $\text{CrIn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$ “

Molmasse: 866,54 g/mol

Charakterisierung:

	% C	% H	% Cl
berechnet	44,35	8,37	0
gefunden	43,70	7,60	min. 1,5

NMR: nicht messbar aufgrund des Paramagnetismus des  $\text{Cr}^{2+}$ -Ions ( $d^4$ )UV/Vis:  $\lambda = 677$  nm (Toluol/Pyridin) $\mu_{\text{eff}}$ : 3,1 B.M., paramagnetisch, low-spin (3,2 - 3,3 B.M.<sup>[69]</sup>)

#### 4.6 Umsetzung von $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ **12** mit $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ **6** im Molverhältnis

##### 1:3

1,135 g (3 mmol)  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  **12** werden in 10 ml THF suspendiert und 4,065 g (9 mmol)  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** in 85 ml Toluol zugetropft. Es tritt ein Farbwechsel von lila nach blau ein. Es wird für 24 h bei 125°C unter Rückfluss gerührt und KCl abfiltriert. Die Lösung unter reduziertem Druck auf 20 ml eingengt und geteilt. 10 ml werden komplett getrocknet und der Rückstand in 10 ml THF gelöst, die zweiten 10 ml werden in Toluol belassen. Mit beiden Lösungen werden Kristallisationsversuche bei verschiedenen Temperaturen, was jedoch ohne Ergebnis bleibt. Es kommt nicht zur Kristallisation. Es entsteht nur nicht kristalliner Feststoff.

Molekularformel: „ $\text{Cr}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_3$ “

Molmasse: 1273,81 g/mol

Charakterisierung:

	% C	% H	% Cl
berechnet	45,26	8,55	0
gefunden	42,92	7,63	0,5

NMR: nicht messbar aufgrund des Paramagnetismus des  $\text{Cr}^{3+}$ -Ions ( $d^3$ )

UV/Vis:  $\lambda = 648$  nm (Toluol/THF)

$\mu_{\text{eff}}$ : 2,5 B.M., schwach paramagnetisch (3,7 - 3,9 B.M.<sup>[69]</sup>)

#### 4.7 Umsetzung von $\text{MnCl}_2$ **20** mit $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ **6** im Molverhältnis 1:2

0,657 g (5 mmol)  $\text{MnCl}_2$  **20** werden in 5 ml Toluol und 5 ml Pyridin suspendiert, 10 Stunden refluxiert und eine heiße Lösung von 4,656 g (10 mmol)  $\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  **6** in 80 ml Toluol zugetropft. Nach 2 d Rühren unter Rückfluss bei 125 °C wird das entstandene KCl abfiltriert, die Lösung unter reduziertem Druck auf 20 ml eingengt und in zweimal 10 ml aufgeteilt. Mit jeweils einer Lösung werden Kristallisationsversuch in Toluol/Pyridin und THF bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, die jedoch ohne Ergebnis bleiben, da nur amorpher Feststoff entsteht.

Molekularformel: „MnIn<sub>2</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>8</sub>“

Molmasse: 869,48 g/mol

Charakterisierung:

	% C	% H	% Cl
berechnet	44,20	8,35	0
gefunden	43,33	7,74	n.n.

NMR: nicht messbar aufgrund des Paramagnetismus des Mn<sup>2+</sup>-Ions (d<sup>5</sup>)

μ<sub>eff</sub>: 5,7 B.M., paramagnetisch, high-spin (5,6 - 6,1 B.M.<sup>[69]</sup>)

#### **4.8 Umsetzung von (Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>CoCl **21** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im Molverhältnis**

##### **1:1**

4,579 g (5,2 mmol) (Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>CoCl **21** werden in 30 ml Toluol suspendiert und 2,342 g (5,2 mmol) KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** in 45 ml Toluol zugetropft. Die blau-grüne Suspension wird bei 125°C unter Rückfluss gerührt. Nach 2 d werden KCl und eine organische Komponente abfiltriert, die nun violette Reaktionslösung unter reduziertem Druck eingeengt und bei verschiedenen Temperaturen Kristallisationsversuche unternommen, die nicht zur Kristallbildung führen.

Charakterisierung:

	% C	% H	% Cl
berechnet	67,10	6,52	0
gefunden	62,91	5,26	min. 1,4

NMR: nicht messbar aufgrund des Paramagnetismus des Co-Ions (d<sup>6</sup>/d<sup>7</sup>)

UV/Vis: λ = 518 nm, 570 nm (Toluol)

μ<sub>eff</sub>: 3,1 B.M., paramagnetisch (4,3 – 5,2 B.M.<sup>[69]</sup>)

## 4.9 Umsetzung von CoCl<sub>2</sub> **22** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im Molverhältnis 1:2

### a) Ansatz ohne Pyridin

0,208 g (1,6 mmol) CoCl<sub>2</sub> **22** werden in 5 ml Toluol suspendiert und 1,415 g (3,2 mmol) KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** in 60 ml Toluol zugetropft. Die hellblaue Suspension wird bei 125°C unter Rückfluss gerührt, wobei nach 30 min ein Farbumschlag nach violett erfolgt. Nach 3 d wird KCl abfiltriert, die Reaktionslösung unter reduziertem Druck von allen flüchtigen Bestandteilen entfernt und 20 ml Hexan zugegeben. Da sich nach Lagerung bei 0°C keine messbaren Kristalle bilden, wird das Hexan entfernt und 20 ml Toluol zugegeben. Nachdem dieser Kristallisationsversuch ebenfalls erfolglos bleibt, wird derselbe mit THF wiederholt. Es bilden sich violette, nadelförmige Kristalle.

Molekularformel: „[CoIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>“

Molmasse: 1078,64 g/mol

Charakterisierung:

	% C	% H	% Cl
berechnet	44,54	8,41	0
gefunden	40,86	7,57	1,1

NMR: nicht messbar aufgrund des Paramagnetismus des Co<sup>2+</sup>-Ions (d<sup>7</sup>)

UV/Vis: λ = 518 nm, 550 nm, 570 nm (Toluol)

μ<sub>eff</sub>: 4,8 B.M., paramagnetisch, high-spin (4,3 - 5,2 B.M.<sup>[69]</sup>)

### b) Ansatz mit Pyridin

0,259 g (2 mmol) CoCl<sub>2</sub> **22** werden in 10 ml Toluol und 5 ml Pyridin suspendiert und 1,868 g (4,2 mmol) KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** in 75 ml Toluol zugetropft. Die hellblaue Suspension wird bei 125°C unter Rückfluss gerührt, wobei nach 30 min ein Farbumschlag nach tiefblau erfolgt. Nach 3 d wird KCl abfiltriert, die nun violette Reaktionslösung unter reduziertem Druck von allen flüchtigen Bestandteilen entfernt und 20 ml Hexan zugegeben. Da sich nach Lagerung bei 0°C keine messbaren Kristalle bilden, wird dieser Kristallisationsversuch mit Toluol und THF bei

unterschiedlichen Temperaturen wiederholt, was jedoch ohne Ergebnis bleibt, da ein nicht kristalliner Feststoff entsteht.

Molekularformel: „Co[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>“

Molmasse: 873,48 g/mol

Charakterisierung:

	% C	% H	% Cl
berechnet	44,00	8,31	0
gefunden	41,09	7,52	n.n.

NMR: nicht messbar aufgrund des Paramagnetismus des Co<sup>2+</sup>-Ions (d<sup>7</sup>)

UV/Vis: λ = 484 nm, 523 nm, 651 nm, 662 nm (Toluol/Pyridin)

μ<sub>eff</sub>: 4,2 B.M., paramagnetisch, high-spin (4,3 – 5,2 B.M.<sup>[69]</sup>)

#### **4.10 Umsetzung von CoCl<sub>2</sub> **22** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im Molverhältnis 1:1**

1,047 g (8,1 mmol) CoCl<sub>2</sub> **22** werden in 5 ml Toluol und 2 ml Pyridin suspendiert und 3,61 g (8,1 mmol) KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** in 85 ml Toluol zugetropft. Die hellblaue Suspension wird bei 125°C unter Rückfluss gerührt, wobei nach 30 min ein Farbumschlag nach tiefblau erfolgt. Nach 3 d wird KCl abfiltriert, die nun violette Reaktionslösung unter reduziertem Druck von allen flüchtigen Bestandteilen entfernt und 20 ml Hexan zugegeben. Da sich nach Lagerung bei 0°C keine messbaren Kristalle bilden, wird dieser Kristallisationsversuch mit Toluol und THF bei unterschiedlichen Temperaturen wiederholt, was jedoch ohne Ergebnis bleibt, da ein nicht kristalliner Feststoff entsteht.

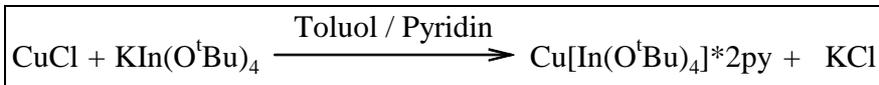
Charakterisierung:

	% C	% H	% Cl
gefunden	42,36	7,93	7,4

NMR: nicht messbar aufgrund des Paramagnetismus des Co<sup>2+</sup>-Ions (d<sup>7</sup>)

UV/Vis: λ = 573 nm (Toluol/Pyridin)

### 4.11 Darstellung von Cu[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*2py **14**



0,393 g (4 mmol) CuCl **13** werden in 5 ml Toluol suspendiert und 1 ml Pyridin zugegeben. In 80 ml heißem Toluol gelöste 1,775 g (4 mmol) KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** werden langsam zur CuCl-Suspension zugetropft und 24 h bei 120°C unter Rückfluss gerührt. Das entstandene KCl wird abfiltriert und die restliche Lösung unter reduziertem Druck auf ca. 10 ml eingengt. Nach Lagerung bei -30°C für drei Tage resultieren gelbe, nadelförmige Kristalle.

Ausbeute: 1,824 g (2,9 mmol): 72 % (d.Th.)

Summenformel: C<sub>26</sub>H<sub>46</sub>CuInN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Molmasse: 629,01 g/mol

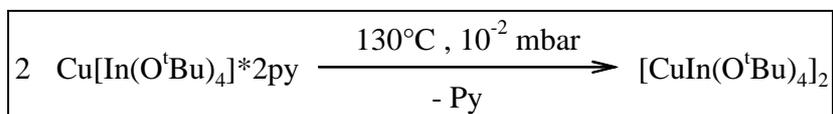
Charakterisierung:

	% C	% H	% N
berechnet	49,65	7,37	4,45
gefunden	51,6	7,02	1,94

NMR: <sup>1</sup>H (Toluol/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 1,59 (s, 36H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C (Toluol/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 35,36 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 71,21 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

### 4.12 Darstellung von [CuIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> **15**



1,122 g (2 mmol) Cu[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*2py **14** werden bei 130°C und 10<sup>-2</sup> mbar im Glasrohr sublimiert. Der gelbliche Niederschlag wird von der Glaswand entfernt und in 2 ml Toluol gelöst. Die Lösung wird bei -30°C zwei Tage gelagert. Es entstehen hellgelbe, würfelförmige Kristalle.

Ausbeute: 0,17 g (0,2 mmol): 4,5 % (d.Th.)

Summenformel:  $C_{32}H_{72}Cu_2In_2O_8$

Molmasse: 941,64 g/mol

Charakterisierung:

	% C	% H
berechnet	40,82	7,71
gefunden	38,87	7,32

NMR:  $^1H$  (Toluol/ $C_6D_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,59 (s, 72H,  $-C(CH_3)_3$ )

$^{13}C$  (Toluol/ $C_6D_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 35,27 ( $-C(CH_3)_3$ ); 73,89 ( $-C(CH_3)_3$ )

### 4.13 Umsetzung von $Ph_3P-AuCl$ **25** mit $KIn(O^tBu)_4$ **6** im Molverhältnis

#### 1:1

Zu 1,63 g (3,3 mmol)  $Ph_3P-AuCl$  **25** in 10 ml Benzol werden 1,422 g (3,2 mmol)  $KIn(O^tBu)_4$  **6** in 70 ml getropft und 24 h bei 125 °C unter Rückfluss gerührt. Der lila Niederschlag, der aus Gold, KCl und einer organischen Komponente besteht, wird abfiltriert und die gelbe Lösung unter reduziertem Druck auf 30 ml eingengt. Nach Lagerung bei 8°C für 3 d entstehen nadelförmige, farblose Kristalle von  $(Ph_3P)_2AuCl$ .

Ausbeute: 0,53 g (0,7 mmol): 21 %

Summenformel:  $C_{36}H_{30}AuClP_2$

Molmasse: 757 g/mol

### 4.14 Umsetzung von $AuCl(THT)$ **27** mit $KIn(O^tBu)_4$ **6** im Molverhältnis

#### 1:1

Zu 0,333 g (1 mmol)  $AuCl(THT)$  **27** in 25 ml Benzol werden 0,475 g (1 mmol)  $KIn(O^tBu)_4$  **6** in 50 ml getropft und 5d bei RT gerührt. Der entstandene Niederschlag, der aus Gold und einer organischen Komponente besteht, wird abfiltriert und die gelbe Lösung unter reduziertem Druck

auf 30 ml eingengt. Nach Lagerung bei 0°C für mehrere Tage entstehen würfelförmige, hellgelbe Kristalle von AuCl(THT).

Ausbeute: 0,15 g (0,47 mmol): 47 %

Summenformel: C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>AuClS

Molmasse: 320,59 g/mol

#### **4.15 Umsetzung von AuCl<sub>3</sub> **28** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im Molverhältnis 1:3**

Zu 0,919 g (3 mmol) AuCl<sub>3</sub> **28** werden 10 ml Toluol gegeben, 4,051 g (9 mmol) KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** in 70 ml Toluol getropft und unter Rückfluss 3 d bei 125 °C gerührt. Der lila Niederschlag, der aus Gold, KCl und einer organischen Komponente besteht, wird abfiltriert und die rote Lösung unter reduziertem Druck auf 30 ml eingengt. Kristallisationsversuche bei verschiedenen Temperaturen führen zu keinem Ergebnis.

Charakterisierung:

	% C	% H	% Cl
gefunden	37,45	6,15	min. 1,4

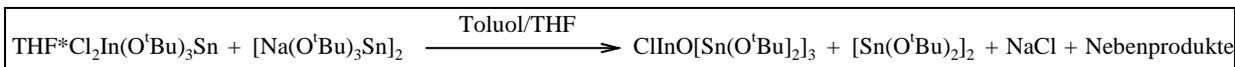
#### **4.16 Umsetzung von AuCl<sub>3</sub>\*py **29** mit KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** im Molverhältnis 1:3**

Zu 0,532 g (1,4 mmol) AuCl<sub>3</sub>\*py **29** in 10 ml Toluol und 1,5 ml Pyridin werden 1,853 g (4,2 mmol) KIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> **6** in 80 ml heißem Toluol getropft. Es wird 1 d bei 70°C gerührt. Der entstandene Niederschlag, der aus Gold und KCl besteht, wird abfiltriert und die gelbe Lösung unter reduziertem Druck auf 30 ml eingengt. Es werden Kristallisationsversuche bei verschiedenen Temperaturen unternommen, die jedoch zu keinem Ergebnis führen.

Charakterisierung:

	% C	% H	% Cl
gefunden	40,61	6,69	n.n.

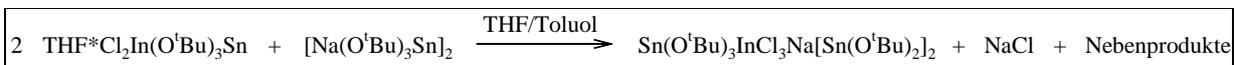
### 4.17 Darstellung von $\text{ClInO}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_3$ **32**



7,54  $\mu\text{g}$  (4,5 mmol)  $\text{THF} \cdot \text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  **30** in 15 ml Toluol werden vorgelegt und mit 25 ml THF versetzt. 3,25 g (4,5 mmol)  $[\text{Na}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}]_2$  **31** werden in 15 ml THF gelöst und zugetropft. Es wird ein Tag bei RT gerührt und 3 d auf 50°C erwärmt. Der entstandene Niederschlag, der größtenteils aus NaCl besteht, wird abfiltriert und die Lösung unter reduziertem Druck auf ca. 15 ml eingengt. Nach Lagerung für mehrere Tage bei -30°C resultieren farblose, nadelförmige Kristalle aus  $\text{ClInO}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_3$  **32** und farblose, würfelförmige Kristalle aus  $[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  **34**.

Ausbeute:	nicht ermittelbar, da nur wenige Kristalle erhalten wurden
Summenformel:	$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{O}_7\text{ClInSn}_3$
Molmasse:	961,1 g/mol
Charakterisierung:	aufgrund der wenigen Kristalle nicht durchführbar
NMR:	$^1\text{H}$ (Toluol/ $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta$ [ppm] = 1,38 (s, 54H, -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) $^{13}\text{C}$ (Toluol/ $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta$ [ppm] = 33,70 (-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 73,74 (-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) $^{119}\text{Sn}$ (Toluol/ $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta$ [ppm] = -356,07 (s, Sn)

### 4.18 Darstellung von $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{InCl}_3\text{Na}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ **33**



1,884 g (3 mmol)  $\text{THF} \cdot \text{Cl}_2\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  **30** werden in 30 ml THF gelöst und 1,14 g (1,5 mmol)  $[\text{Na}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}]_2$  **31** in 20 ml THF langsam zugetropft. Es wird 24 h bei RT und anschließend 2 h bei 70°C unter Rückfluss gerührt. Das entstandene NaCl wird abfiltriert und die restliche Lösung unter reduziertem Druck auf 10 ml eingengt. Nach Zugabe von 10 ml Toluol wird das restliche THF entfernt und die resultierende Lösung bei -30°C gelagert. Nach einem Tag werden farblose, würfelförmige Kristalle erhalten.

Ausbeute: 0,053 g (47,7  $\mu\text{mol}$ ): 0,8 % (d.Th.)

Summenformel:  $\text{C}_{28}\text{H}_{63}\text{Cl}_3\text{InNaO}_7\text{Sn}_3$

Molmasse: 1112,01 g/mol

Charakterisierung:

	% C	% H
berechnet	30,24	5,71
gefunden	25,03	5,30

NMR:  $^1\text{H}$  (Toluol/ $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,41 (s, 36H,  $-\text{[Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ ); 1,63 (s, 27H,  $-\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ )

$^{13}\text{C}$  (Toluol/ $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 34,86 ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 75,74 ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

$^{119}\text{Sn}$  (Toluol/ $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -273,13 (s,  $-\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ ); -91,21 (s,  $-\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ )

## 5. Literaturverzeichnis

- [1] F.Reich, Th. Richter; *J. Prakt. Chem.* **89** (1863) 441-442.
- [2] F.Reich, Th. Richter; *J. Prakt. Chem.* **90** (1863) 172-176.
- [3] M.Veith, S. Hill, V. Huch; *Z. Anorg. Alg. Chem.* **627** (2001), 1495-1504.
- [4] M.Veith, S. Hill, V. Huch; *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999), 1343-1350.
- [5] O. T. Beachley jr., D. MacRae, A. Yu. Kovalevsky; *Organometallics* **22** (2003) 1690 – 1695.
- [6] M.Scholz, M. Noltemeyer, H.W. Poesky; *Angew. Chem.* **101** (1989), 1419-1420.
- [7] M. Veith, J. Pöhlmann; *Z. Naturforsch.* **43B** (1988), 505-512.
- [8] E.P. Turevskaya, N.Y. Turova, N.A. Chernova; *Koordinatsionnaya Khimiya* **12** (1986), 1063-1066.
- [9] A. Mehrotra, R.C. Mehrotra; *Inorg. Chem.* **11** (1972), 2170-2174.
- [10] M.Veith, K. Kunze, *Angew. Chem.* **103** (1991), 92-94.
- [11] M. Veith, S. Weidner, K. Kunze, D. Käfer, J. Hans, V. Huch; *Coord. Chem. Rev.* **137** (1994), 297-322.
- [12] S. Barth; Dissertation, Saarbrücken 2008.
- [13] C. Bubel; Dissertation, Saarbrücken 2010.
- [14] S. Tudyka, K. Pflanz, H. Brunner, F. Aldinger, H. Borrmann, P. Fischer; *ZAAC* **623** (1997) 1163-1167.

- [15] S. Bansal, Y. Singh, A. Singh; *Heteroat. Chem.* **15** (2004) 21-25.
- [16] L.I. Vyshinskaya; *Zh. Obshch. Khim.* **61** (1991) 827-827.
- [17] A.E. Delahoy, L. Chen, M. Akhtar, B. Sang, S. Guo; *Solar Energy* **77** (2004) 785-793.
- [18] V.K. Bel'skii et al.; *Cryst. Struct. Commun.* **11** (1982) 881.
- [19] R.K. Minhas, J. J. H. Edema, S. Gambarotta, A. Meetsma; *J. Am Chem. Soc.* **115** (1993) 6710-6717.
- [20] J. Spandl, I. Brudgam, H. Hartl; *ZAAC* **626** (2000) 2125-2132.
- [21] G.A. Razuvaev, V. N. Latyaeva, V. V. Drobotenko, A. N. Linyova, L. I. Vishinskaya, V. K. Cherkasov; *J. Organomet. Chem.* **131** (1977) 43-48.
- [22] E. Giannetti, E. Albizzati; *Inorg. Chim. Act.* **74** (1983) 215-220.
- [23] K.F. Jahr, J. Fuchs; *Z. Naturforsch. B* **14** (1959) 468.
- [24] K. Rakesh, S. Khaire, D. Bhange, P. Dhanasekaran, S. S. Deshpande; *J. Mater. Sci.* **46** (2011) 5466-5476.
- [25] Z. Ai, L. Zhang, S. Lee; *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 18594-18600.
- [26] H. Hartmann, H.L. Schläfer; *Z. Naturforsch.* **6a** (1951) 754.
- [27] M.H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, D. C. Rideout; *Inorg. Chem.* **18** (1979) 120-125.

- [28] S.E. Nefedov, A. A. Pasynskii, I. L. Eremenko, B. Orazsakhmatov, V. M. Novotortsev, O. G. Ellert, A. F. Shestakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov; *J. Organomet. Chem.* **384** (1990) 279-293.
- [29] T. Ouhadi, J. P. Bioul, C. Stevens, R. Warin, L. Hocks, P. H. Teyssié; *Inorg. Chim. Act.* **19** (1976) 203-208.
- [30] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya; *Thin Solid Films* **102** (1983) 1-46.
- [31] J.P. Fackler, D.G. Holah; *Inorg. Chem.* **4** (1965) 945-958.
- [32] K.N. Mahendra, R.C. Mehrotra; *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **20** (1990) 963-973.
- [33] N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, M. I. Yanovskaya; *The Chemistry Of Metal Alkoxides*; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2002) 418-419.
- [34] A. Katsuki, K. Fukui, H. Ishikawa; *Chemical Sensors* **17** (2001) 16-18.
- [35] T. Hibino, S. Tanimoto, S. Kakimoto, M. Sano; *Electrochem. Solid-State Let.* **2** (1999) 651-653.
- [36] F. Meyer, R. Hempelmann, S. Mathur, M. Veith; *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 1755-1763.
- [37] T. Ishihara; *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1908-1914.
- [38] I. Kownacki, M. Kubicki, B. Marciniak; *Polyhedron* **20** (2001) 3015-3018.

- [39] M. Veith, D. Käfer, J. Koch, P. May, L. Stahl, V. Huch; *Chem. Ber.* **125** (1992) 1033-1042.
- [40] G. Garg, R. K. Dubey, A. Singh, R. C. Mehrotra; *Polyhedron* **10** (1991) 1733-1739.
- [41] J. Ferguson; *Prog. Inorg. Chem.* **12** (1970) 249.
- [42] N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, M. I. Yanovskaya; *The Chemistry Of Metal Alkoxides*; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2002) 491-492.
- [43] T. Greiser, E. Weiss; *Chem. Ber.* **109** (1976) 3142-3146.
- [44] M Håkansson, C. Lopes, S. Jagner; *Inorg. Chim. Acta* **304** (2000) 178-183.
- [45] M. Veith, K. Valtchev, V. Huch; *Inorg. Chem.* **47** (2008) 1204-1217.
- [46] X. Nie, S. H. Wei, S. B. Zhang; *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 066405.
- [47] R. D. Shannon; *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751-767.
- [48] B.R. Sutherland, K. Folting, W. E. Streib, D. M. Ho, J. C. Huffman, K. G. Caulton; *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3489-3490.
- [49] J. Xu et al.; *Chuangan Jishu Xuebo* **20** (2007) 481-484.
- [50] N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, M. I. Yanovskaya; *The Chemistry Of Metal Alkoxides*; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2002) 201.

- [51] N. Hollingsworth, G. A. Morley, M. Mazhar, M. F. Mahon, K. C. Molloy, P. W. Haycock, C. P. Myers, G. W. Critchlow; *Appl. Organometal. Chem.* **20** (2006) 687-695.
- [52] M. Veith, F. Töllner; *J. Organomet. Chem.* **246** (1983), 219-226.
- [53] A.F. Holleman, E. Wiberg; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter, Berlin/New York (1995) 1171.
- [54] J.-H. So, P. Boudjouk; *Inorg. Chem.* **29** (1990) 1592-1593.
- [55] H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman; *J. Org. Chem.* **62** (1997) 7512-7515.
- [56] M. Veith, R. Rösler; *Z. Naturforsch.* **41B** (1986), 1071-1080.
- [57] R. Uson, A. Laguna, M. Laguna; *Inorg. Synth.* (1989), 26, 85-91.
- [58] T. E. Müller, J. C. Green, D. M. Mingos, C. M. McPartlin, C. Whittingham, D. J. Williams, T. M. Woodroffe; *J. Organomet. Chem.* **551** (1998), 313-330.
- [59] W. Herwig, H. H. Zeiss; *J. Org. Chem.* **23** (1958), 1404.
- [60] D.F. Evans; *J. Chem. Soc.* (1959) 2003-2005.
- [61] E.M. Schubert; *J. Chem. Educ.* **69** (1992) 62.
- [62] D.N. Hume, H.W. Stone; *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 1200-1203.
- [63] E. Bannister, F.A. Cotton; *J. Chem. Soc.* (1960) 1878-1882.
- [64] P.J. Hay, J.C. Thibeault, R. Hoffmann; *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 4884-4899.

- [65] O. Kahn; *Angew. Chem.* **97** (1985) 837-853.  
O. Kahn; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 834-850.
- [66] N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, M. I. Yanovskaya; *The Chemistry Of Metal Alkoxides*; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2002) 11-30.
- [67] N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, M. I. Yanovskaya; *The Chemistry Of Metal Alkoxides*; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2002) 99-105.
- [68] S.-G. Wang, W. H. E. Schwarz; *Angew. Chem.* **112** (2000) 1827-1832.
- [69] A.F. Holleman, E. Wiberg; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter, Berlin/New York (1995) 1305.

## 6. Anhang

### 6.1 Bestimmung des magnetischen Moments mittels NMR-Spektroskopie

Die Feldlinien eines homogenen Magnetfeldes werden verdichtet, sobald man eine paramagnetische Substanz hineinbringt. Dies führt zu einer Tieffeldverschiebung der Resonanzen des Lösemittels im Vergleich zu einem Standard (reines Lösemittel). Da diese Verschiebung charakteristisch für die paramagnetische Substanz ist, lässt sich nach *Evans* ihre Massensuszeptibilität nach folgender Formel berechnen<sup>[60]</sup>:

$$\chi_g = \frac{3 \cdot \Delta f}{2\pi \cdot f \cdot m} \quad \text{mit} \quad \begin{array}{ll} \chi_g & = \text{Massensuszeptibilität} \\ \Delta f & = \text{Frequenzdifferenz der Resonanzsignale [Hz]} \\ f & = \text{Gerätefrequenz [MHz]} \\ m & = \text{Substanzmenge in g/ml Lösemittel} \end{array}$$

Evans Formel basiert auf einer zum Magnetfeld senkrechten Probenachse. Bei der Verwendung von Kryomagneten ist die Probenachse allerdings senkrecht zur Feldachse, so dass der Faktor 3/2 in der Formel geändert werden muss zu 3/4<sup>[61]</sup>:

$$\chi_g = \frac{3 \cdot \Delta f}{4\pi \cdot f \cdot m}$$

Multipliziert man die Massensuszeptibilität mit der molaren Masse der paramagnetischen Substanz, gelangt man zur Molsuszeptibilität:

$$\chi_M = \chi_g \cdot M$$

Durch Anwendung des Curie'schen Gesetzes ist es letztendlich möglich das magnetische Moment und die Anzahl ungepaarter Elektronen (bei Betrachtung nur des reinen Spins) zu berechnen:

$$\begin{array}{ll} \mu_{\text{eff}} = 2,824 \cdot \sqrt{\chi_M \cdot T} & T = \text{Temperatur [K]} \\ \mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} & n = \text{Anzahl ungepaarter Elektronen} \end{array}$$

## **6.2 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von [In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>(cp)<sub>2</sub> 8**

Tabelle 22: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>(cp)<sub>2</sub> 8

Identifikationscode	sh3080	
Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> In <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Molmasse	678.30	
Temperatur	122(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zellkonstanten	a = 23.8712(17) Å	α = 90°
	b = 12.4078(8) Å	β = 115.394(4)°
	c = 23.3410(17) Å	γ = 90°
Volumen	6245.4(8) Å <sup>3</sup>	
Formelereinheiten pro Elementarzelle Z	8	
Dichte (berechnet)	1.443 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.504 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2768	
Kristallgröße	0.35 x 0.16 x 0.07 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.89 bis 29.30°	
Indexbereich	-32 ≤ h ≤ 32, -17 ≤ k ≤ 17, -32 ≤ l ≤ 32	
Gemessene Reflexe	60527	
Unabhängige Reflexe	8536 [R(int) = 0.0534]	
Datenvollständigkeit bis Theta = 29.30°	99.7 %	
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Max. und min. Transmission	0.8968 und 0.6196	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	8536 / 0 / 346	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.083	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0497, wR <sub>2</sub> = 0.1275	
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0746, wR <sub>2</sub> = 0.1415	
Restelektronendichte	2.354 und -1.231 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 23: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_4(\text{cp})_2$  **8**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U^{\text{ij}}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
In(1)	468(1)	8602(1)	823(1)	18(1)
In(2)	-845(1)	8670(1)	-486(1)	18(1)
O(1)	-487(2)	9030(3)	504(2)	19(1)
O(2)	97(2)	8205(3)	-157(2)	18(1)
O(3)	528(2)	7190(3)	1254(2)	29(1)
O(4)	-1289(2)	7280(3)	-564(2)	29(1)
C(1)	-833(3)	8898(5)	888(3)	23(1)
C(2)	-933(3)	7696(5)	957(3)	30(1)
C(3)	-458(3)	9406(6)	1529(3)	35(2)
C(4)	-1449(3)	9472(6)	547(3)	33(1)
C(5)	318(3)	7313(5)	-414(3)	23(1)
C(6)	133(3)	6240(5)	-223(3)	30(1)
C(7)	19(3)	7433(6)	-1133(3)	35(2)
C(8)	1016(3)	7408(5)	-151(4)	35(2)
C(9)	990(3)	6760(5)	1819(3)	24(1)
C(10)	992(4)	7339(6)	2395(3)	47(2)
C(11)	815(4)	5569(6)	1828(4)	44(2)
C(12)	1623(3)	6842(6)	1816(4)	39(2)
C(13)	-1873(3)	6917(5)	-1032(3)	27(1)
C(14)	-1924(4)	5733(6)	-869(4)	46(2)
C(15)	-2390(3)	7579(6)	-997(4)	46(2)
C(16)	-1884(4)	6989(6)	-1689(3)	43(2)
C(17)	1110(2)	9937(4)	1107(3)	20(1)
C(18)	1245(3)	10231(5)	1769(3)	27(1)
C(19)	1855(3)	10062(5)	2146(3)	35(2)
C(20)	2151(3)	9672(5)	1765(3)	33(1)
C(21)	1726(3)	9591(4)	1156(3)	24(1)
C(22)	1147(7)	3478(14)	3187(7)	90(4)
C(23)	1129(13)	4690(30)	3495(15)	84(8)
C(24)	1532(13)	4934(13)	3981(12)	141(9)
C(25)	2103(11)	4130(20)	4399(11)	68(6)
C(26)	2088(7)	3245(16)	4134(7)	93(4)
C(27)	1656(14)	2916(16)	3570(14)	71(7)
C(28)	1678(16)	1829(16)	3343(15)	179(13)

---

C(29)	1170(19)	2380(20)	2979(14)	103(11)
C(30)	2107(17)	2250(30)	3940(20)	112(12)
C(31)	1482(19)	3963(18)	3679(18)	100(12)

---

Tabelle 24: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für  $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_4(\text{cp})_2$  **8**.

Bindungslängen [Å]:		C(23)-C(31)	1.18(4)
In(1)-O(3)	1.994(4)	C(24)-C(31)	1.38(3)
In(1)-O(2)	2.127(4)	C(24)-C(25)	1.64(3)
In(1)-O(1)	2.138(4)	C(25)-C(26)	1.25(3)
In(1)-C(17)	2.159(5)	C(25)-C(31)	1.71(5)
In(1)-In(2)	3.3096(6)	C(26)-C(30)	1.32(4)
In(2)-O(4)	1.992(4)	C(26)-C(27)	1.34(3)
In(2)-O(2)	2.120(4)	C(26)-C(31)	1.64(4)
In(2)-O(1)	2.140(4)	C(27)-C(30)	1.33(4)
In(2)-C(17)#1	2.168(5)	C(27)-C(31)	1.42(3)
O(1)-C(1)	1.467(6)	C(27)-C(28)	1.46(3)
O(2)-C(5)	1.460(6)	C(27)-C(29)	1.52(4)
O(3)-C(9)	1.412(7)	C(28)-C(29)	1.33(4)
O(4)-C(13)	1.425(7)	C(28)-C(30)	1.42(5)
C(1)-C(3)	1.513(9)		
C(1)-C(4)	1.516(8)	Bindungswinkel [°]:	
C(1)-C(2)	1.530(8)	O(3)-In(1)-O(2)	104.19(16)
C(5)-C(8)	1.515(8)	O(3)-In(1)-O(1)	103.23(17)
C(5)-C(7)	1.524(9)	O(2)-In(1)-O(1)	78.05(14)
C(5)-C(6)	1.528(8)	O(3)-In(1)-C(17)	129.15(19)
C(9)-C(12)	1.516(9)	O(2)-In(1)-C(17)	114.89(18)
C(9)-C(10)	1.523(9)	O(1)-In(1)-C(17)	115.29(18)
C(9)-C(11)	1.538(9)	O(3)-In(1)-In(2)	108.81(12)
C(13)-C(15)	1.514(9)	O(2)-In(1)-In(2)	38.72(9)
C(13)-C(16)	1.524(9)	O(1)-In(1)-In(2)	39.35(10)
C(13)-C(14)	1.537(9)	C(17)-In(1)-In(2)	122.04(15)
C(17)-C(18)	1.483(8)	O(4)-In(2)-O(2)	103.80(16)
C(17)-C(21)	1.488(8)	O(4)-In(2)-O(1)	103.29(16)
C(17)-In(2)#1	2.168(5)	O(2)-In(2)-O(1)	78.16(14)
C(18)-C(19)	1.358(9)	O(4)-In(2)-C(17)#1	129.60(19)
C(19)-C(20)	1.436(10)	O(2)-In(2)-C(17)#1	114.86(17)
C(20)-C(21)	1.349(9)	O(1)-In(2)-C(17)#1	114.93(18)
C(22)-C(31)	1.24(4)	O(4)-In(2)-In(1)	108.60(12)
C(22)-C(27)	1.35(3)	O(2)-In(2)-In(1)	38.88(10)
C(22)-C(29)	1.45(3)	O(1)-In(2)-In(1)	39.31(10)
C(22)-C(23)	1.67(4)	C(17)#1-In(2)-In(1)	121.80(14)
C(23)-C(24)	1.17(3)	C(1)-O(1)-In(1)	123.8(3)

C(1)-O(1)-In(2)	124.6(3)	C(21)-C(20)-C(19)	109.3(6)
In(1)-O(1)-In(2)	101.34(15)	C(20)-C(21)-C(17)	109.4(6)
C(5)-O(2)-In(2)	124.8(3)	C(31)-C(22)-C(27)	66(2)
C(5)-O(2)-In(1)	124.1(3)	C(31)-C(22)-C(29)	131(3)
In(2)-O(2)-In(1)	102.40(15)	C(27)-C(22)-C(29)	66(2)
C(9)-O(3)-In(1)	131.4(4)	C(31)-C(22)-C(23)	45(2)
C(13)-O(4)-In(2)	130.6(4)	C(27)-C(22)-C(23)	111.0(18)
O(1)-C(1)-C(3)	108.0(5)	C(29)-C(22)-C(23)	174.3(16)
O(1)-C(1)-C(4)	107.5(5)	C(24)-C(23)-C(31)	72(3)
C(3)-C(1)-C(4)	110.7(5)	C(24)-C(23)-C(22)	119(3)
O(1)-C(1)-C(2)	109.1(4)	C(31)-C(23)-C(22)	48(2)
C(3)-C(1)-C(2)	110.8(5)	C(23)-C(24)-C(31)	55(2)
C(4)-C(1)-C(2)	110.7(5)	C(23)-C(24)-C(25)	123(2)
O(2)-C(5)-C(8)	107.6(5)	C(31)-C(24)-C(25)	69(2)
O(2)-C(5)-C(7)	107.3(5)	C(26)-C(25)-C(24)	113.7(19)
C(8)-C(5)-C(7)	110.6(5)	C(26)-C(25)-C(31)	65.3(15)
O(2)-C(5)-C(6)	110.0(5)	C(24)-C(25)-C(31)	48.5(12)
C(8)-C(5)-C(6)	110.8(5)	C(25)-C(26)-C(30)	172(3)
C(7)-C(5)-C(6)	110.4(5)	C(25)-C(26)-C(27)	127(2)
O(3)-C(9)-C(12)	110.6(5)	C(30)-C(26)-C(27)	60(2)
O(3)-C(9)-C(10)	110.5(5)	C(25)-C(26)-C(31)	71.0(19)
C(12)-C(9)-C(10)	110.3(6)	C(30)-C(26)-C(31)	116(2)
O(3)-C(9)-C(11)	105.5(5)	C(27)-C(26)-C(31)	55.7(14)
C(12)-C(9)-C(11)	110.0(6)	C(30)-C(27)-C(26)	59(3)
C(10)-C(9)-C(11)	109.8(6)	C(30)-C(27)-C(22)	172(3)
O(4)-C(13)-C(15)	109.8(5)	C(26)-C(27)-C(22)	126.0(18)
O(4)-C(13)-C(16)	110.0(5)	C(30)-C(27)-C(31)	132(4)
C(15)-C(13)-C(16)	111.1(6)	C(26)-C(27)-C(31)	73(2)
O(4)-C(13)-C(14)	105.5(5)	C(22)-C(27)-C(31)	53(2)
C(15)-C(13)-C(14)	110.6(6)	C(30)-C(27)-C(28)	61(2)
C(16)-C(13)-C(14)	109.7(6)	C(26)-C(27)-C(28)	120(3)
C(18)-C(17)-C(21)	103.0(5)	C(22)-C(27)-C(28)	113(3)
C(18)-C(17)-In(1)	108.4(4)	C(31)-C(27)-C(28)	166(4)
C(21)-C(17)-In(1)	110.6(4)	C(30)-C(27)-C(29)	114(3)
C(18)-C(17)-In(2)#1	111.7(4)	C(26)-C(27)-C(29)	171(2)
C(21)-C(17)-In(2)#1	106.2(4)	C(22)-C(27)-C(29)	60(2)
In(1)-C(17)-In(2)#1	116.2(2)	C(31)-C(27)-C(29)	113(3)
C(19)-C(18)-C(17)	109.3(6)	C(28)-C(27)-C(29)	53.0(18)
C(18)-C(19)-C(20)	109.1(6)	C(29)-C(28)-C(30)	121(2)

---

C(29)-C(28)-C(27)	66(2)	C(22)-C(31)-C(27)	60.8(17)
C(30)-C(28)-C(27)	55.1(19)	C(24)-C(31)-C(27)	158(5)
C(28)-C(29)-C(22)	115(3)	C(23)-C(31)-C(26)	160(4)
C(28)-C(29)-C(27)	61(2)	C(22)-C(31)-C(26)	112(2)
C(22)-C(29)-C(27)	54.0(15)	C(24)-C(31)-C(26)	107(3)
C(26)-C(30)-C(27)	61(2)	C(27)-C(31)-C(26)	51.3(19)
C(26)-C(30)-C(28)	124(3)	C(23)-C(31)-C(25)	117(3)
C(27)-C(30)-C(28)	64(2)	C(22)-C(31)-C(25)	156(3)
C(23)-C(31)-C(22)	87(4)	C(24)-C(31)-C(25)	63(2)
C(23)-C(31)-C(24)	53.8(18)	C(27)-C(31)-C(25)	95(3)
C(22)-C(31)-C(24)	141(4)	C(26)-C(31)-C(25)	43.7(17)
C(23)-C(31)-C(27)	148(5)		

---

Symmetrieoperation zur Erzeugung der äquivalenten Atome:

#1 -x,-y+2,-z

Tabelle 25: Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_4(\text{cp})_2$  **8**. Der anisotropische Auslenkungsparameter hat die Form  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
In(1)	18(1)	17(1)	19(1)	0(1)	8(1)	0(1)
In(2)	17(1)	18(1)	20(1)	0(1)	8(1)	0(1)
O(1)	17(2)	20(2)	21(2)	1(2)	11(2)	-1(1)
O(2)	14(2)	17(2)	25(2)	-2(2)	11(2)	-2(1)
O(3)	32(2)	23(2)	26(2)	7(2)	5(2)	-1(2)
O(4)	26(2)	23(2)	32(2)	0(2)	6(2)	-10(2)
C(1)	26(3)	26(3)	26(3)	1(2)	19(2)	0(2)
C(2)	30(3)	29(3)	40(4)	5(3)	22(3)	-3(2)
C(3)	44(4)	41(4)	29(3)	-5(3)	22(3)	-4(3)
C(4)	28(3)	37(3)	44(4)	5(3)	25(3)	7(3)
C(5)	21(3)	21(3)	30(3)	-4(2)	15(2)	3(2)
C(6)	35(3)	20(3)	37(3)	-2(2)	18(3)	0(2)
C(7)	42(4)	37(4)	29(3)	-6(3)	18(3)	3(3)
C(8)	26(3)	32(3)	53(4)	-10(3)	24(3)	3(3)
C(9)	24(3)	21(3)	23(3)	3(2)	7(2)	4(2)
C(10)	64(5)	41(4)	30(4)	-2(3)	15(4)	7(4)
C(11)	52(5)	25(3)	41(4)	15(3)	7(3)	1(3)
C(12)	32(4)	33(4)	49(4)	10(3)	15(3)	9(3)
C(13)	23(3)	23(3)	30(3)	-2(2)	8(2)	-5(2)
C(14)	49(4)	27(3)	54(5)	0(3)	13(4)	-13(3)
C(15)	24(3)	43(4)	71(6)	-4(4)	19(4)	-1(3)
C(16)	45(4)	45(4)	36(4)	-7(3)	15(3)	-19(3)
C(17)	18(2)	16(2)	27(3)	3(2)	11(2)	-2(2)
C(18)	32(3)	24(3)	26(3)	0(2)	12(3)	-7(2)
C(19)	40(4)	28(3)	23(3)	1(2)	0(3)	-5(3)
C(20)	21(3)	29(3)	42(4)	8(3)	6(3)	2(2)
C(21)	21(3)	19(3)	30(3)	5(2)	11(2)	2(2)
C(22)	105(10)	108(11)	87(9)	11(9)	71(9)	-22(9)
C(23)	81(18)	100(20)	100(20)	29(17)	64(17)	-2(16)
C(24)	230(30)	74(10)	220(20)	-34(13)	200(20)	-52(14)
C(25)	79(14)	73(14)	75(14)	-12(12)	55(12)	-40(12)
C(26)	85(9)	132(13)	95(10)	3(10)	71(8)	-35(10)
C(27)	120(20)	40(10)	105(18)	-14(11)	97(18)	-12(12)
C(28)	320(40)	81(13)	250(30)	-6(16)	230(30)	14(18)

---

C(29)	200(40)	62(15)	100(20)	-2(14)	120(20)	-1(19)
C(30)	130(30)	100(20)	170(30)	50(20)	120(30)	30(20)
C(31)	190(30)	41(11)	160(30)	-15(15)	160(30)	-36(17)

---

### **6.3 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von Cu[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*2py **14****

Tabelle 26: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Cu[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*2py **14**

Identifikationscode	sh2990	
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>46</sub> CuInN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Molmasse	629.01	
Temperatur	134(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	a = 9.7129(5) Å	α = 78.673(2)°
	b = 11.1875(5) Å	β = 82.273(2)°
	c = 15.5310(8) Å	γ = 66.558(2)°
Volumen	1515.22(13) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	2	
Dichte (berechnet)	1.379 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.492 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	652	
Kristallgröße	0.38 x 0.37 x 0.15 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.34 bis 39.60°	
Indexbereich	-17<=h<=17, -20<=k<=17, -27<=l<=27	
Gemessene Reflexe	59533	
Unabhängige Reflexe	17988 [R(int) = 0.0851]	
Datenvollständigkeit bis Theta = 39.60°	98.2 %	
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Max. und min. Transmission	0.8049 und 0.5980	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	17988 / 0 / 319	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.051	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0577, wR2 = 0.1384	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0789, wR2 = 0.1500	
Restelektronendichte	1.402 und -1.681 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 27: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{Cu}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4] \cdot 2\text{py}$  **14**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
In	6923(1)	3689(1)	2273(1)	18(1)
Cu	9064(1)	615(1)	2602(1)	28(1)
O(1)	7960(2)	2198(1)	1542(1)	23(1)
O(2)	8558(2)	2505(1)	3126(1)	22(1)
O(3)	6694(2)	5561(1)	1782(1)	27(1)
O(4)	4953(2)	3557(2)	2783(1)	30(1)
N(1)	7740(2)	-269(2)	3208(1)	27(1)
N(2)	11198(2)	173(2)	2204(1)	26(1)
C(1)	7595(2)	2072(2)	716(1)	23(1)
C(2)	6177(3)	3238(3)	411(2)	43(1)
C(3)	8905(3)	2028(3)	51(2)	38(1)
C(4)	7332(4)	788(3)	833(2)	48(1)
C(5)	8614(3)	2577(2)	4022(1)	27(1)
C(6)	8371(3)	3980(3)	4117(2)	35(1)
C(7)	7429(3)	2148(3)	4592(2)	35(1)
C(8)	10188(3)	1625(3)	4292(2)	39(1)
C(9)	7876(2)	5972(2)	1380(1)	21(1)
C(10)	8051(3)	6873(2)	1939(2)	31(1)
C(11)	7423(3)	6731(2)	461(2)	30(1)
C(12)	9370(2)	4805(2)	1312(2)	27(1)
C(13)	3561(2)	4617(2)	2909(2)	26(1)
C(14)	2481(3)	3993(3)	3396(2)	49(1)
C(15)	3748(3)	5544(3)	3444(2)	39(1)
C(16)	2975(3)	5369(2)	2020(2)	33(1)
C(17)	6236(3)	372(3)	3306(2)	34(1)
C(18)	5298(4)	-223(3)	3755(2)	45(1)
C(19)	5906(4)	-1524(4)	4144(2)	49(1)
C(20)	7443(4)	-2190(3)	4056(2)	44(1)
C(21)	8310(3)	-1543(2)	3586(1)	31(1)
C(22)	12190(2)	-1044(2)	2110(2)	30(1)
C(23)	13653(3)	-1319(2)	1778(2)	35(1)
C(24)	14130(3)	-281(2)	1515(2)	34(1)
C(25)	13125(3)	979(2)	1610(2)	37(1)
C(26)	11686(3)	1164(2)	1958(2)	36(1)

Tabelle 28: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Cu[In(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]\*2py **14**

Bindungslängen [Å]:		C(25)-C(26)	1.378(4)
In-O(3)	2.0156(15)		
In-O(4)	2.0203(16)	Bindungswinkel [°]:	
In-O(1)	2.0473(14)	O(3)-In-O(4)	112.34(6)
In-O(2)	2.0573(13)	O(3)-In-O(1)	121.41(6)
In-Cu	3.2126(3)	O(4)-In-O(1)	106.78(7)
Cu-N(1)	1.959(2)	O(3)-In-O(2)	121.36(6)
Cu-N(2)	1.9707(19)	O(4)-In-O(2)	108.16(6)
Cu-O(1)	2.1950(14)	O(1)-In-O(2)	82.95(6)
Cu-O(2)	2.2624(15)	O(3)-In-Cu	148.50(4)
O(1)-C(1)	1.422(2)	O(4)-In-Cu	99.13(4)
O(2)-C(5)	1.419(2)	O(1)-In-Cu	42.53(4)
O(3)-C(9)	1.426(3)	O(2)-In-Cu	44.46(4)
O(4)-C(13)	1.421(3)	N(1)-Cu-N(2)	139.23(8)
N(1)-C(21)	1.346(3)	N(1)-Cu-O(1)	111.96(7)
N(1)-C(17)	1.350(3)	N(2)-Cu-O(1)	101.11(7)
N(2)-C(22)	1.341(3)	N(1)-Cu-O(2)	110.49(7)
N(2)-C(26)	1.343(3)	N(2)-Cu-O(2)	100.28(7)
C(1)-C(3)	1.518(3)	O(1)-Cu-O(2)	75.14(5)
C(1)-C(2)	1.525(3)	N(1)-Cu-In	104.62(6)
C(1)-C(4)	1.529(4)	N(2)-Cu-In	116.12(5)
C(5)-C(6)	1.526(3)	O(1)-Cu-In	39.08(4)
C(5)-C(7)	1.529(3)	O(2)-Cu-In	39.56(3)
C(5)-C(8)	1.533(3)	C(1)-O(1)-In	129.36(12)
C(9)-C(10)	1.523(3)	C(1)-O(1)-Cu	127.89(12)
C(9)-C(12)	1.526(3)	In-O(1)-Cu	98.39(6)
C(9)-C(11)	1.532(3)	C(5)-O(2)-In	128.33(13)
C(13)-C(16)	1.520(3)	C(5)-O(2)-Cu	124.34(12)
C(13)-C(14)	1.523(4)	In-O(2)-Cu	95.98(6)
C(13)-C(15)	1.526(4)	C(9)-O(3)-In	125.61(11)
C(17)-C(18)	1.374(4)	C(13)-O(4)-In	127.02(14)
C(18)-C(19)	1.378(5)	C(21)-N(1)-C(17)	116.8(2)
C(19)-C(20)	1.379(5)	C(21)-N(1)-Cu	120.84(17)
C(20)-C(21)	1.371(4)	C(17)-N(1)-Cu	122.30(16)
C(22)-C(23)	1.377(3)	C(22)-N(2)-C(26)	117.0(2)
C(23)-C(24)	1.386(4)	C(22)-N(2)-Cu	124.74(16)
C(24)-C(25)	1.382(3)	C(26)-N(2)-Cu	118.13(15)

---

O(1)-C(1)-C(3)	108.56(17)	C(12)-C(9)-C(11)	110.10(18)
O(1)-C(1)-C(2)	110.24(17)	O(4)-C(13)-C(16)	109.52(19)
C(3)-C(1)-C(2)	109.9(2)	O(4)-C(13)-C(14)	106.2(2)
O(1)-C(1)-C(4)	107.88(18)	C(16)-C(13)-C(14)	109.6(2)
C(3)-C(1)-C(4)	110.4(2)	O(4)-C(13)-C(15)	110.61(18)
C(2)-C(1)-C(4)	109.8(2)	C(16)-C(13)-C(15)	110.0(2)
O(2)-C(5)-C(6)	109.79(18)	C(14)-C(13)-C(15)	110.9(2)
O(2)-C(5)-C(7)	110.41(18)	N(1)-C(17)-C(18)	123.0(2)
C(6)-C(5)-C(7)	110.5(2)	C(17)-C(18)-C(19)	119.3(3)
O(2)-C(5)-C(8)	106.31(19)	C(18)-C(19)-C(20)	118.4(3)
C(6)-C(5)-C(8)	110.0(2)	C(21)-C(20)-C(19)	119.2(3)
C(7)-C(5)-C(8)	109.7(2)	N(1)-C(21)-C(20)	123.3(3)
O(3)-C(9)-C(10)	108.32(18)	N(2)-C(22)-C(23)	123.8(2)
O(3)-C(9)-C(12)	111.94(16)	C(22)-C(23)-C(24)	118.4(2)
C(10)-C(9)-C(12)	108.67(17)	C(25)-C(24)-C(23)	118.6(2)
O(3)-C(9)-C(11)	107.76(16)	C(26)-C(25)-C(24)	119.2(2)
C(10)-C(9)-C(11)	110.02(18)	N(2)-C(26)-C(25)	123.0(2)

---

Tabelle 29: Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{Cu}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4] \cdot 2\text{py}$  **14**. Der anisotropische Auslenkungsparameter hat die Form  $-2\pi^2 [h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
In	15(1)	18(1)	19(1)	-3(1)	1(1)	-7(1)
Cu	20(1)	23(1)	38(1)	-1(1)	0(1)	-9(1)
O(1)	25(1)	21(1)	22(1)	-6(1)	-4(1)	-4(1)
O(2)	21(1)	23(1)	21(1)	-2(1)	-3(1)	-7(1)
O(3)	19(1)	19(1)	38(1)	-4(1)	8(1)	-6(1)
O(4)	17(1)	24(1)	42(1)	1(1)	5(1)	-8(1)
N(1)	31(1)	24(1)	28(1)	-4(1)	0(1)	-14(1)
N(2)	19(1)	19(1)	37(1)	-1(1)	-1(1)	-6(1)
C(1)	23(1)	27(1)	22(1)	-8(1)	2(1)	-12(1)
C(2)	36(1)	53(2)	33(1)	-13(1)	-13(1)	-3(1)
C(3)	34(1)	58(2)	31(1)	-17(1)	7(1)	-24(1)
C(4)	76(2)	48(2)	40(1)	-10(1)	-6(1)	-43(2)
C(5)	30(1)	32(1)	21(1)	-1(1)	-5(1)	-16(1)
C(6)	44(1)	39(1)	29(1)	-8(1)	-2(1)	-22(1)
C(7)	41(1)	46(1)	24(1)	-1(1)	2(1)	-27(1)
C(8)	36(1)	49(1)	34(1)	8(1)	-15(1)	-19(1)
C(9)	18(1)	20(1)	25(1)	-4(1)	3(1)	-9(1)
C(10)	32(1)	26(1)	37(1)	-9(1)	-3(1)	-12(1)
C(11)	24(1)	36(1)	28(1)	-1(1)	1(1)	-12(1)
C(12)	18(1)	22(1)	38(1)	-6(1)	4(1)	-7(1)
C(13)	17(1)	28(1)	30(1)	-4(1)	4(1)	-7(1)
C(14)	24(1)	56(2)	59(2)	5(1)	14(1)	-18(1)
C(15)	36(1)	42(1)	34(1)	-14(1)	2(1)	-7(1)
C(16)	31(1)	30(1)	36(1)	-4(1)	-7(1)	-8(1)
C(17)	31(1)	32(1)	40(1)	0(1)	0(1)	-17(1)
C(18)	38(1)	54(2)	49(2)	-10(1)	11(1)	-28(1)
C(19)	68(2)	56(2)	40(1)	-7(1)	14(1)	-47(2)
C(20)	71(2)	33(1)	32(1)	0(1)	6(1)	-30(1)
C(21)	43(1)	25(1)	25(1)	-2(1)	-2(1)	-14(1)
C(22)	23(1)	21(1)	45(1)	-6(1)	2(1)	-10(1)
C(23)	25(1)	24(1)	55(2)	-12(1)	6(1)	-8(1)
C(24)	23(1)	30(1)	48(1)	-8(1)	6(1)	-11(1)
C(25)	24(1)	24(1)	58(2)	4(1)	0(1)	-10(1)
C(26)	22(1)	20(1)	61(2)	0(1)	0(1)	-5(1)

Tabelle 30: Wasserstoffkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) für  $\text{Cu}[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_4] \cdot 2\text{py}$  **14**

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	5330	3245	834	65
H(2B)	5959	3158	-168	65
H(2C)	6332	4062	371	65
H(3A)	9046	2864	-27	58
H(3B)	8693	1891	-513	58
H(3C)	9821	1301	264	58
H(4A)	8232	46	1051	72
H(4B)	7119	660	266	72
H(4C)	6475	836	1257	72
H(6A)	9138	4239	3748	52
H(6B)	8448	4017	4733	52
H(6C)	7371	4584	3931	52
H(7A)	6427	2728	4395	52
H(7B)	7480	2203	5208	52
H(7C)	7619	1236	4537	52
H(8A)	10368	741	4181	59
H(8B)	10262	1596	4919	59
H(8C)	10942	1931	3947	59
H(10A)	7116	7654	1958	47
H(10B)	8879	7146	1682	47
H(10C)	8270	6398	2538	47
H(11A)	7345	6137	100	45
H(11B)	8184	7079	186	45
H(11C)	6448	7463	511	45
H(12A)	9665	4341	1904	40
H(12B)	10144	5124	1017	40
H(12C)	9261	4199	973	40
H(14A)	2463	3331	3073	74
H(14B)	1470	4677	3442	74
H(14C)	2817	3570	3987	74
H(15A)	4165	5044	4006	59
H(15B)	2767	6237	3556	59
H(15C)	4431	5946	3115	59

---

H(16A)	3676	5762	1706	50
H(16B)	1987	6068	2107	50
H(16C)	2885	4762	1675	50
H(17)	5806	1275	3053	41
H(18)	4242	258	3797	54
H(19)	5281	-1952	4465	59
H(20)	7895	-3087	4319	52
H(21)	9366	-2016	3524	37
H(22)	11865	-1757	2283	36
H(23)	14319	-2200	1731	42
H(24)	15126	-433	1274	41
H(25)	13424	1708	1439	44
H(26)	11008	2033	2026	44

---

## **6.4 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von [CuIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> 15**

Tabelle 31: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [CuIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> **15**

Identifikationscode	sh3053	
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>72</sub> Cu <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	
Molmasse	941.62	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	a = 9.3303(8) Å	α = 97.121(4)°
	b = 10.3521(9) Å	β = 101.539(4)°
	c = 11.3952(10) Å	γ = 94.967(4)°
Volumen	1063.03(16) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	1	
Dichte (berechnet)	1.471 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	2.097 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	484	
Kristallgröße	0.26 x 0.22 x 0.17 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.84 bis 38.02°	
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	42877	
Unabhängige Reflexe	11336 [R(int) = 0.0269]	
Datenvollständigkeit bis Theta = 38.02°	97.9 %	
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Max. und min. Transmission	0.7196 und 0.6148	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	11336 / 0 / 211	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.038	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0227, wR2 = 0.0499	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0529	
Restelektronendichte	0.700 und -0.531 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 32: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $[\text{CuIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_2$  **15**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
In	6331(1)	6651(1)	2307(1)	19(1)
Cu	6085(1)	4119(1)	314(1)	21(1)
O(3)	6414(1)	7284(1)	4052(1)	30(1)
O(1)	6411(1)	4628(1)	1979(1)	23(1)
O(2)	4174(1)	6537(1)	1316(1)	23(1)
O(4)	7756(1)	7281(1)	1348(1)	41(1)
C(1)	7357(1)	3911(1)	2775(1)	27(1)
C(2)	6964(2)	4088(2)	4006(1)	42(1)
C(3)	8952(2)	4442(2)	2850(2)	44(1)
C(4)	7082(2)	2474(1)	2235(1)	43(1)
C(5)	2922(1)	6588(1)	1899(1)	28(1)
C(6)	1518(1)	6237(2)	924(1)	36(1)
C(7)	3031(2)	5607(2)	2791(1)	44(1)
C(8)	2988(2)	7977(2)	2536(2)	51(1)
C(9)	7427(1)	8298(1)	4826(1)	29(1)
C(10)	9010(2)	8063(2)	4784(2)	46(1)
C(11)	7120(2)	9620(1)	4456(1)	39(1)
C(12)	7155(2)	8237(2)	6095(1)	57(1)
C(13)	7760(1)	8379(1)	717(1)	25(1)
C(14)	6379(1)	9061(1)	694(1)	33(1)
C(15)	9122(2)	9335(2)	1335(2)	41(1)
C(16)	7874(2)	7878(2)	-570(1)	50(1)

Tabelle 33: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [CuIn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> **15**

Bindungslängen [Å]:		O(1)-In(1)-Cu(2)	33.41(2)
In-O(4)	1.9984(9)	O(2)#1-Cu(2)-O(1)	174.56(3)
In-O(3)	1.9988(8)	O(2)#1-Cu(2)-Cu(2)#1	89.23(3)
In-O(2)	2.0867(8)	O(1)-Cu(2)-Cu(2)#1	95.79(2)
In-O(1)	2.0920(8)	O(2)#1-Cu(2)-In(1)	146.99(3)
In-Cu	3.2075(3)	O(1)-Cu(2)-In(1)	38.25(2)
Cu-O(2)#1	1.8577(8)	Cu(2)#1-Cu(2)-In(1)	65.866(7)
Cu-O(1)	1.8605(8)	C(9)-O(3)-In(1)	127.43(7)
Cu-Cu	2.8842(3)	C(1)-O(1)-Cu(2)	118.83(7)
O(3)-C(9)	1.4280(14)	C(1)-O(1)-In(1)	123.97(6)
O(1)-C(1)	1.4529(13)	Cu(2)-O(1)-In(1)	108.34(4)
O(2)-C(5)	1.4570(13)	C(5)-O(2)-Cu(2)#1	120.89(6)
O(2)-Cu	1.8577(8)	C(5)-O(2)-In(1)	122.05(6)
O(4)-C(13)	1.4184(14)	Cu(2)#1-O(2)-In(1)	114.67(4)
C(1)-C(2)	1.5132(18)	C(13)-O(4)-In(1)	129.57(8)
C(1)-C(4)	1.5176(18)	O(1)-C(1)-C(2)	108.64(10)
C(1)-C(3)	1.523(2)	O(1)-C(1)-C(4)	108.02(10)
C(5)-C(8)	1.5184(19)	C(2)-C(1)-C(4)	110.00(11)
C(5)-C(7)	1.519(2)	O(1)-C(1)-C(3)	108.37(10)
C(5)-C(6)	1.5226(16)	C(2)-C(1)-C(3)	111.39(12)
C(9)-C(11)	1.515(2)	C(4)-C(1)-C(3)	110.32(12)
C(9)-C(12)	1.5252(19)	O(2)-C(5)-C(8)	107.60(11)
C(9)-C(10)	1.526(2)	O(2)-C(5)-C(7)	108.45(10)
C(13)-C(14)	1.5195(17)	C(8)-C(5)-C(7)	111.39(13)
C(13)-C(16)	1.5207(19)	O(2)-C(5)-C(6)	108.23(9)
C(13)-C(15)	1.5300(18)	C(8)-C(5)-C(6)	110.51(12)
		C(7)-C(5)-C(6)	110.53(11)
Bindungswinkel [°]:		O(3)-C(9)-C(11)	110.09(11)
O(4)-In-O(3)	125.25(4)	O(3)-C(9)-C(12)	105.68(11)
O(4)-In-O(2)	110.44(4)	C(11)-C(9)-C(12)	109.77(13)
O(3)-In-O(2)	109.96(3)	O(3)-C(9)-C(10)	110.58(11)
O(4)-In-O(1)	100.47(4)	C(11)-C(9)-C(10)	110.19(12)
O(3)-In-O(1)	112.15(4)	C(12)-C(9)-C(10)	110.44(13)
O(2)-In-O(1)	93.66(3)	O(4)-C(13)-C(14)	112.49(10)
O(4)-In-Cu	79.56(3)	O(4)-C(13)-C(16)	107.04(11)
O(3)-In-Cu	145.15(3)	C(14)-C(13)-C(16)	109.69(11)
O(2)-In-Cu	76.97(2)	O(4)-C(13)-C(15)	107.97(11)

---

C(14)-C(13)-C(15)	109.96(11)	C(16)-C(13)-C(15)	109.61(12)
-------------------	------------	-------------------	------------

---

Symmetrieoperation zur Erzeugung der äquivalenten Atome:

#1  $-x+1, -y+1, -z$

Tabelle 34: Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $[\text{CuIn}(\text{O}^i\text{Bu})_4]_2$  **15**. Der anisotropische Auslenkungsparameter hat die Form  $-2\pi^2 [h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
In	20(1)	18(1)	17(1)	0(1)	2(1)	0(1)
Cu	23(1)	21(1)	17(1)	0(1)	2(1)	2(1)
O(3)	35(1)	30(1)	20(1)	-6(1)	4(1)	-7(1)
O(1)	31(1)	19(1)	18(1)	2(1)	1(1)	3(1)
O(2)	19(1)	30(1)	18(1)	-2(1)	3(1)	2(1)
O(4)	35(1)	41(1)	63(1)	33(1)	26(1)	17(1)
C(1)	35(1)	22(1)	22(1)	6(1)	2(1)	4(1)
C(2)	66(1)	38(1)	25(1)	11(1)	10(1)	7(1)
C(3)	34(1)	49(1)	47(1)	14(1)	-2(1)	7(1)
C(4)	68(1)	23(1)	37(1)	7(1)	3(1)	11(1)
C(5)	20(1)	39(1)	22(1)	-7(1)	5(1)	1(1)
C(6)	21(1)	53(1)	30(1)	-5(1)	2(1)	0(1)
C(7)	35(1)	68(1)	29(1)	10(1)	8(1)	-8(1)
C(8)	32(1)	53(1)	57(1)	-28(1)	4(1)	10(1)
C(9)	38(1)	27(1)	18(1)	-3(1)	1(1)	-6(1)
C(10)	34(1)	46(1)	49(1)	4(1)	-9(1)	-1(1)
C(11)	48(1)	30(1)	38(1)	-2(1)	11(1)	2(1)
C(12)	89(1)	53(1)	20(1)	-5(1)	10(1)	-24(1)
C(13)	27(1)	24(1)	27(1)	8(1)	7(1)	2(1)
C(14)	29(1)	26(1)	44(1)	10(1)	3(1)	4(1)
C(15)	29(1)	39(1)	51(1)	4(1)	5(1)	-2(1)
C(16)	60(1)	55(1)	33(1)	0(1)	11(1)	9(1)

Tabelle 35: Wasserstoffkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) für  $[\text{CuIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_2$  **15**

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	7141	5019	4347	63
H(2B)	7574	3587	4545	63
H(2C)	5922	3773	3923	63
H(3A)	9175	4308	2042	66
H(3B)	9605	3980	3395	66
H(3C)	9101	5381	3161	66
H(4A)	6043	2155	2157	65
H(4B)	7699	1968	2764	65
H(4C)	7328	2369	1434	65
H(6A)	1496	6844	327	54
H(6B)	660	6301	1295	54
H(6C)	1493	5339	522	54
H(7A)	3090	4736	2368	67
H(7B)	2158	5582	3148	67
H(7C)	3915	5870	3433	67
H(8A)	3884	8179	3173	76
H(8B)	2123	8055	2896	76
H(8C)	2998	8593	1949	76
H(10A)	9200	7213	5039	69
H(10B)	9689	8759	5331	69
H(10C)	9155	8067	3957	69
H(11A)	7298	9654	3641	59
H(11B)	7773	10313	5028	59
H(11C)	6093	9747	4459	59
H(12A)	6132	8378	6105	86
H(12B)	7820	8919	6671	86
H(12C)	7338	7375	6325	86
H(14A)	5513	8444	294	50
H(14B)	6432	9809	248	50
H(14C)	6302	9371	1525	50
H(15A)	9065	9629	2174	61
H(15B)	9162	10093	901	61
H(15C)	10009	8895	1326	61

---

H(16A)	8766	7440	-551	74
H(16B)	7919	8616	-1027	74
H(16C)	7009	7255	-959	74

---

## **6.5 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von ClInO[Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> 32**

Tabelle 36: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für ClInO[Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> **32**

Identifikationscode	sh2670	
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>54</sub> ClInO <sub>7</sub> Sn <sub>3</sub>	
Molmasse	961.01	
Temperatur	143(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pca2(1)	
Gitterkonstanten	a = 11.5137(7) Å	α = 90°
	b = 18.5875(11) Å	β = 90°
	c = 16.6167(10) Å	γ = 90°
Volumen	3556.2(4) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	4	
Dichte (berechnet)	1.795 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	2.832 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1880	
Kristallgröße	0.68 x 0.25 x 0.18 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.10 bis 28.37°	
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15, -24 ≤ k ≤ 24, -22 ≤ l ≤ 22	
Gemessene Reflexe	82688	
Unabhängige Reflexe	8839 [R(int) = 0.0273]	
Datenvollständigkeit bis Theta = 28.37°	99.6 %	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Max. und min. Transmission	0.6297 und 0.2490	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	8839 / 1 / 343	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.051	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0605, wR <sub>2</sub> = 0.1527	
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0660, wR <sub>2</sub> = 0.1573	
Absolute Strukturparameter	0.02(6)	
Restelektronendichte	2.152 und -3.834 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 37: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{ClInO}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_3$  **32**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U^{\text{ij}}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Sn(1)	7988(1)	3531(1)	-208(1)	19(1)
Sn(2)	7917(1)	1544(1)	-143(1)	23(1)
In(1)	8197(1)	2513(1)	1416(1)	14(1)
Sn(3)	10552(1)	2503(1)	70(1)	20(1)
Cl	7399(3)	2492(2)	2745(2)	25(1)
O(1)	8736(6)	2509(4)	106(5)	16(1)
O(2)	8199(8)	1364(5)	1089(5)	26(2)
O(3)	6738(7)	2638(5)	553(6)	30(2)
O(4)	8200(7)	3636(4)	1092(4)	19(2)
O(5)	10102(6)	2528(4)	1371(5)	21(2)
O(6)	9918(7)	3622(4)	-271(6)	26(2)
O(7)	9746(8)	1385(5)	-414(5)	31(2)
C(1)	8032(12)	676(5)	1482(8)	33(3)
C(2)	8536(16)	151(7)	1003(11)	46(4)
C(3)	8430(20)	727(9)	2303(10)	54(5)
C(4)	6647(12)	532(8)	1424(17)	70(7)
C(5)	5523(10)	2741(7)	649(11)	37(4)
C(6)	4997(12)	2830(9)	-229(12)	47(4)
C(7)	5015(12)	2111(8)	1050(15)	59(6)
C(8)	5276(12)	3437(9)	1129(13)	51(5)
C(9)	8495(15)	4316(10)	1564(13)	55(5)
C(10)	9793(15)	4410(8)	1609(12)	46(4)
C(11)	8044(16)	4972(6)	986(9)	45(4)
C(12)	7900(20)	4305(8)	2367(9)	63(7)
C(13)	11026(11)	2366(9)	1942(8)	35(3)
C(14)	10518(13)	2398(10)	2779(9)	41(4)
C(15)	11974(12)	2915(10)	1797(15)	63(6)
C(16)	11535(13)	1624(9)	1761(12)	47(4)
C(17)	10491(12)	4063(7)	-904(8)	31(3)
C(18)	11830(14)	4051(10)	-684(11)	51(4)
C(19)	10361(13)	3725(9)	-1683(8)	38(3)
C(20)	10010(20)	4791(10)	-915(17)	95(10)
C(21)	10316(13)	928(8)	-963(10)	39(3)
C(22)	10508(17)	1355(9)	-1789(10)	51(5)

---

C(23)	11432(16)	659(11)	-635(12)	62(6)
C(24)	9520(20)	275(11)	-1190(20)	112(13)

---

Tabelle 38: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für  $\text{ClInO}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_3$ .

Bindungslängen [Å]:		C(13)-C(16)	1.53(2)
Sn(1)-O(1)	2.150(7)	C(17)-C(19)	1.45(2)
Sn(1)-O(4)	2.182(7)	C(17)-C(20)	1.46(2)
Sn(1)-O(6)	2.231(8)	C(17)-C(18)	1.58(2)
Sn(1)-O(3)	2.535(10)	C(21)-C(23)	1.48(2)
Sn(1)-In(1)	3.3032(12)	C(21)-C(24)	1.57(2)
Sn(2)-O(1)	2.067(7)	C(21)-C(22)	1.60(2)
Sn(2)-O(2)	2.099(9)		
Sn(2)-O(7)	2.173(9)	Bindungswinkel [°]:	
Sn(2)-In(1)	3.1709(11)	O(1)-Sn(1)-O(4)	78.1(3)
In(1)-O(4)	2.154(7)	O(1)-Sn(1)-O(6)	71.3(3)
In(1)-O(5)	2.195(7)	O(4)-Sn(1)-O(6)	85.9(4)
In(1)-O(2)	2.205(9)	O(1)-Sn(1)-O(3)	61.8(3)
In(1)-O(3)	2.221(9)	O(4)-Sn(1)-O(3)	68.2(3)
In(1)-O(1)	2.263(8)	O(6)-Sn(1)-O(3)	129.7(3)
In(1)-Cl	2.393(3)	O(1)-Sn(1)-In(1)	42.9(2)
Sn(3)-O(1)	2.092(7)	O(4)-Sn(1)-In(1)	40.1(2)
Sn(3)-O(5)	2.223(9)	O(6)-Sn(1)-In(1)	90.6(3)
Sn(3)-O(6)	2.276(8)	O(3)-Sn(1)-In(1)	42.2(2)
Sn(3)-O(7)	2.414(9)	O(1)-Sn(2)-O(2)	82.7(3)
O(2)-C(1)	1.448(15)	O(1)-Sn(2)-O(7)	73.6(3)
O(3)-C(5)	1.420(14)	O(2)-Sn(2)-O(7)	91.8(3)
O(4)-C(9)	1.526(17)	O(1)-Sn(2)-In(1)	45.4(2)
O(5)-C(13)	1.456(14)	O(2)-Sn(2)-In(1)	43.9(2)
O(6)-C(17)	1.487(14)	O(7)-Sn(2)-In(1)	98.5(3)
O(7)-C(21)	1.409(17)	O(4)-In(1)-O(5)	88.8(3)
C(1)-C(2)	1.386(17)	O(4)-In(1)-O(2)	151.3(3)
C(1)-C(3)	1.44(2)	O(5)-In(1)-O(2)	90.1(3)
C(1)-C(4)	1.619(19)	O(4)-In(1)-O(3)	74.9(3)
C(5)-C(7)	1.47(2)	O(5)-In(1)-O(3)	137.1(3)
C(5)-C(8)	1.55(2)	O(2)-In(1)-O(3)	86.7(3)
C(5)-C(6)	1.59(2)	O(4)-In(1)-O(1)	76.3(3)
C(9)-C(10)	1.51(2)	O(5)-In(1)-O(1)	72.1(3)
C(9)-C(12)	1.50(3)	O(2)-In(1)-O(1)	76.1(3)
C(9)-C(11)	1.64(2)	O(3)-In(1)-O(1)	65.6(3)
C(13)-C(14)	1.51(2)	O(4)-In(1)-Cl	104.3(2)
C(13)-C(15)	1.51(2)	O(5)-In(1)-Cl	114.5(3)

O(2)-In(1)-Cl	102.2(2)	In(1)-O(5)-Sn(3)	105.4(3)
O(3)-In(1)-Cl	107.9(3)	C(17)-O(6)-Sn(1)	121.1(8)
O(1)-In(1)-Cl	173.2(2)	C(17)-O(6)-Sn(3)	122.5(7)
O(4)-In(1)-Sn(2)	110.3(2)	Sn(1)-O(6)-Sn(3)	103.8(3)
O(5)-In(1)-Sn(2)	94.6(2)	C(21)-O(7)-Sn(2)	131.9(9)
O(2)-In(1)-Sn(2)	41.3(2)	C(21)-O(7)-Sn(3)	123.8(8)
O(3)-In(1)-Sn(2)	57.0(2)	Sn(2)-O(7)-Sn(3)	100.7(3)
O(1)-In(1)-Sn(2)	40.57(18)	C(2)-C(1)-C(3)	117.1(15)
Cl-In(1)-Sn(2)	134.86(8)	C(2)-C(1)-O(2)	107.9(12)
O(4)-In(1)-Sn(1)	40.7(2)	C(3)-C(1)-O(2)	109.1(9)
O(5)-In(1)-Sn(1)	92.2(2)	C(2)-C(1)-C(4)	105.1(12)
O(2)-In(1)-Sn(1)	110.7(2)	C(3)-C(1)-C(4)	112.4(16)
O(3)-In(1)-Sn(1)	50.1(3)	O(2)-C(1)-C(4)	104.5(11)
O(1)-In(1)-Sn(1)	40.26(18)	O(3)-C(5)-C(7)	109.7(12)
Cl-In(1)-Sn(1)	137.36(8)	O(3)-C(5)-C(8)	110.6(11)
Sn(2)-In(1)-Sn(1)	69.57(3)	C(7)-C(5)-C(8)	111.1(16)
O(1)-Sn(3)-O(5)	74.9(3)	O(3)-C(5)-C(6)	106.6(13)
O(1)-Sn(3)-O(6)	71.4(3)	C(7)-C(5)-C(6)	110.3(14)
O(5)-Sn(3)-O(6)	98.6(3)	C(8)-C(5)-C(6)	108.4(13)
O(1)-Sn(3)-O(7)	68.2(3)	C(10)-C(9)-C(12)	114.2(17)
O(5)-Sn(3)-O(7)	104.6(3)	C(10)-C(9)-O(4)	110.0(12)
O(6)-Sn(3)-O(7)	125.4(3)	C(12)-C(9)-O(4)	110.1(14)
Sn(2)-O(1)-Sn(3)	116.5(3)	C(10)-C(9)-C(11)	104.9(16)
Sn(2)-O(1)-Sn(1)	122.3(4)	C(12)-C(9)-C(11)	112.8(14)
Sn(3)-O(1)-Sn(1)	113.5(3)	O(4)-C(9)-C(11)	104.2(13)
Sn(2)-O(1)-In(1)	94.0(3)	O(5)-C(13)-C(14)	108.0(11)
Sn(3)-O(1)-In(1)	107.6(3)	O(5)-C(13)-C(15)	106.6(13)
Sn(1)-O(1)-In(1)	96.9(3)	C(14)-C(13)-C(15)	113.5(15)
C(1)-O(2)-Sn(2)	124.1(7)	O(5)-C(13)-C(16)	109.7(12)
C(1)-O(2)-In(1)	138.1(7)	C(14)-C(13)-C(16)	111.4(14)
Sn(2)-O(2)-In(1)	94.9(3)	C(15)-C(13)-C(16)	107.6(12)
C(5)-O(3)-In(1)	133.3(10)	C(19)-C(17)-C(20)	110.5(17)
C(5)-O(3)-Sn(1)	121.8(9)	C(19)-C(17)-O(6)	110.3(11)
In(1)-O(3)-Sn(1)	87.7(3)	C(20)-C(17)-O(6)	110.5(11)
C(9)-O(4)-In(1)	132.4(10)	C(19)-C(17)-C(18)	107.5(13)
C(9)-O(4)-Sn(1)	127.4(10)	C(20)-C(17)-C(18)	112.7(16)
In(1)-O(4)-Sn(1)	99.2(3)	O(6)-C(17)-C(18)	105.2(11)
C(13)-O(5)-In(1)	134.9(8)	O(7)-C(21)-C(23)	111.7(15)
C(13)-O(5)-Sn(3)	117.3(7)	O(7)-C(21)-C(24)	110.5(13)

---

C(23)-C(21)-C(24)	109.6(16)	C(23)-C(21)-C(22)	111.2(14)
O(7)-C(21)-C(22)	108.7(11)	C(24)-C(21)-C(22)	105.0(18)

---

Tabelle 39: Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{ClInO}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_3$  **32**. Der anisotropische Auslenkungsparameter hat die Form  $-2\pi^2 [h^2 a^*2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Sn(1)	27(1)	19(1)	11(1)	10(1)	4(1)	6(1)
Sn(2)	24(1)	19(1)	25(1)	-8(1)	3(1)	-4(1)
In(1)	13(1)	14(1)	13(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
Sn(3)	15(1)	27(1)	18(1)	0(1)	4(1)	1(1)
Cl	29(1)	30(1)	16(1)	1(1)	7(1)	4(1)
O(1)	15(3)	17(3)	15(3)	-6(3)	1(3)	-1(3)
O(2)	25(4)	24(4)	29(4)	3(3)	6(3)	6(3)
O(3)	9(4)	45(6)	35(5)	-7(4)	-4(3)	5(4)
O(4)	33(4)	17(3)	8(3)	7(3)	2(3)	11(3)
O(5)	12(3)	29(4)	22(4)	6(3)	-2(3)	-10(3)
O(6)	25(4)	18(3)	36(5)	3(4)	20(4)	-2(3)
O(7)	38(5)	24(4)	30(5)	-3(3)	22(4)	5(4)
C(1)	60(8)	0(4)	39(7)	-47(5)	5(6)	-9(4)
C(2)	67(11)	15(6)	55(10)	-1(6)	-17(9)	4(6)
C(3)	93(15)	29(7)	40(9)	13(6)	-19(9)	-9(8)
C(4)	21(7)	17(6)	170(20)	27(10)	-11(10)	3(5)
C(5)	8(5)	24(6)	80(11)	-2(7)	13(6)	4(5)
C(6)	25(6)	58(9)	59(10)	-3(9)	-16(7)	11(6)
C(7)	16(6)	32(8)	128(18)	8(9)	-13(8)	5(6)
C(8)	15(6)	50(9)	89(14)	-28(9)	-6(7)	17(6)
C(9)	40(8)	52(10)	74(13)	-44(9)	-1(8)	3(7)
C(10)	51(9)	22(6)	66(11)	-4(7)	-9(8)	-9(6)
C(11)	82(12)	0(4)	53(8)	28(5)	-8(8)	-2(6)
C(12)	150(20)	23(6)	18(7)	-6(5)	1(10)	-24(9)
C(13)	18(5)	62(9)	24(6)	0(6)	-8(5)	10(6)
C(14)	29(7)	59(10)	35(8)	13(7)	-1(6)	10(7)
C(15)	12(6)	46(9)	130(19)	-24(11)	4(8)	0(6)
C(16)	28(7)	35(8)	76(12)	16(8)	16(8)	8(6)
C(17)	32(7)	30(7)	32(7)	11(5)	19(5)	-13(5)
C(18)	46(9)	49(10)	57(10)	18(8)	-4(8)	-26(8)
C(19)	36(7)	54(9)	25(6)	5(6)	11(6)	-5(7)
C(20)	130(20)	34(9)	130(20)	9(11)	105(18)	-5(11)
C(21)	32(7)	27(7)	57(10)	9(6)	9(7)	16(6)
C(22)	78(12)	35(8)	41(8)	-16(7)	-32(8)	36(8)

---

C(23)	52(10)	73(13)	61(11)	-7(10)	-2(9)	50(10)
C(24)	61(13)	49(12)	230(40)	-81(17)	60(18)	-20(10)

---

Tabelle 40: Wasserstoffkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) für  $\text{ClInO}[\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_2]_3$  **32**.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	9354	93	1153	69
H(2B)	8483	295	437	69
H(2C)	8127	-306	1081	69
H(3A)	8325	262	2571	81
H(3B)	7981	1096	2587	81
H(3C)	9255	857	2308	81
H(4A)	6364	686	895	104
H(4B)	6248	805	1846	104
H(4C)	6493	17	1495	104
H(6A)	5445	3191	-526	71
H(6B)	4185	2984	-190	71
H(6C)	5037	2368	-513	71
H(7A)	5289	1671	787	88
H(7B)	4166	2135	1015	88
H(7C)	5249	2106	1617	88
H(8A)	5322	3335	1707	77
H(8B)	4497	3613	997	77
H(8C)	5852	3803	987	77
H(10A)	9984	4748	2042	70
H(10B)	10081	4598	1096	70
H(10C)	10159	3944	1720	70
H(11A)	7193	4972	969	68
H(11B)	8350	4905	441	68
H(11C)	8319	5432	1202	68
H(12A)	8302	3969	2726	94
H(12B)	7091	4149	2298	94
H(12C)	7913	4788	2602	94
H(14A)	10280	2893	2900	61
H(14B)	11103	2242	3170	61
H(14C)	9841	2080	2810	61
H(15A)	12264	2868	1245	94
H(15B)	12612	2833	2177	94
H(15C)	11661	3400	1876	94

---

H(16A)	10913	1301	1583	70
H(16B)	11896	1429	2249	70
H(16C)	12120	1665	1336	70
H(18A)	12264	3814	-1117	76
H(18B)	11944	3786	-180	76
H(18C)	12112	4545	-620	76
H(19A)	10848	3293	-1707	57
H(19B)	10602	4062	-2105	57
H(19C)	9547	3591	-1765	57
H(20A)	10452	5090	-1292	142
H(20B)	10055	5000	-374	142
H(20C)	9194	4772	-1086	142
H(22A)	9756	1438	-2048	77
H(22B)	11004	1070	-2147	77
H(22C)	10883	1818	-1676	77
H(23A)	11472	764	-58	93
H(23B)	12078	897	-912	93
H(23C)	11484	138	-719	93
H(24A)	9479	-60	-736	168
H(24B)	9842	28	-1661	168
H(24C)	8737	450	-1317	168

---

## **6.6 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von** **Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>InCl<sub>3</sub>Na[Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 33**

Tabelle 41: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>InCl<sub>3</sub>Na[Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **33**

Identifikationscode	sh2768	
Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>63</sub> Cl <sub>3</sub> InNaO <sub>7</sub> Sn <sub>3</sub>	
Molmasse	1112.01	
Temperatur	213(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Gitterkonstanten	a = 10.447(2) Å	α = 90°
	b = 26.510(5) Å	β = 90.92(3)°
	c = 16.297(3) Å	γ = 90°
Volumen	4512.8(16) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	4	
Dichte (berechnet)	1.637 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	2.367 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2192	
Kristallgröße	0.66 x 0.46 x 0.32 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	2.30 bis 28.16°	
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -34 ≤ k ≤ 35, -20 ≤ l ≤ 21	
Gemessene Reflexe	41122	
Unabhängige Reflexe	10116 [R(int) = 0.1272]	
Datenvollständigkeit bis Theta = 28.16°	91.3 %	
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Max. und min. Transmission	0.5181 und 0.3042	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	10116 / 0 / 409	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.744	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0365, wR <sub>2</sub> = 0.0537	
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1159, wR <sub>2</sub> = 0.0653	
Restelektronendichte	0.648 und -0.683 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 42: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{InCl}_3\text{Na}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  **33**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Sn(1)	1461(1)	10211(1)	6871(1)	35(1)
Sn(2)	4116(1)	10823(1)	7687(1)	37(1)
Sn(3)	6336(1)	7263(1)	8921(1)	52(1)
In	5490(1)	8302(1)	8230(1)	35(1)
Cl(1)	3221(2)	8552(1)	8078(1)	59(1)
Cl(2)	6033(2)	8604(1)	6838(1)	52(1)
Cl(3)	6061(2)	9095(1)	8891(1)	72(1)
O(1)	3001(3)	10718(1)	6579(2)	31(1)
O(2)	2713(3)	10236(1)	7940(2)	36(1)
O(3)	2461(3)	9600(1)	6477(2)	34(1)
O(4)	5391(3)	10277(1)	7372(2)	36(1)
O(5)	7329(4)	7875(1)	8453(3)	55(1)
O(6)	5151(4)	7487(1)	7955(3)	56(1)
O(7)	5347(4)	7874(1)	9420(3)	55(1)
C(1)	3300(5)	10903(2)	5755(4)	33(1)
C(2)	2054(5)	10970(2)	5279(4)	45(2)
C(3)	4152(5)	10516(2)	5329(4)	42(2)
C(4)	3989(6)	11405(2)	5846(4)	49(2)
C(5)	2262(6)	10145(2)	8777(4)	46(2)
C(6)	1549(7)	10612(2)	9086(4)	68(2)
C(7)	1334(7)	9692(2)	8745(5)	71(2)
C(8)	3425(7)	10037(3)	9310(4)	70(2)
C(9)	1846(5)	9216(2)	5972(3)	32(1)
C(10)	1343(6)	9458(2)	5189(4)	56(2)
C(11)	753(6)	8975(2)	6443(4)	55(2)
C(12)	2871(5)	8832(2)	5774(4)	47(2)
C(13)	6762(5)	10352(2)	7437(4)	38(2)
C(14)	7139(5)	10838(2)	6982(4)	54(2)
C(15)	7162(6)	10387(2)	8328(5)	61(2)
C(16)	7386(5)	9901(2)	7019(5)	57(2)
C(17)	8648(6)	8006(3)	8563(5)	55(2)
C(18)	8991(7)	8457(4)	8105(7)	133(5)
C(19)	9452(8)	7573(4)	8353(9)	182(7)

---

C(20)	8827(10)	8117(5)	9453(7)	161(5)
C(21)	4783(6)	7204(2)	7249(4)	50(2)
C(22)	3839(8)	7498(3)	6733(6)	107(3)
C(23)	5973(8)	7094(3)	6763(5)	107(3)
C(24)	4223(10)	6710(3)	7556(6)	140(4)
C(25)	4468(6)	7856(2)	10075(4)	52(2)
C(26)	3976(8)	8372(3)	10271(5)	83(3)
C(27)	3367(9)	7528(4)	9827(7)	153(6)
C(28)	5157(12)	7644(5)	10813(6)	166(6)
Na	4348(2)	9469(1)	7317(2)	42(1)

---

Tabelle 43: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{InCl}_3\text{Na}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  **33**.

Bindungslängen [Å]:		C(5)-C(8)	1.509(9)
Sn(1)-O(3)	2.036(3)	C(5)-C(6)	1.534(7)
Sn(1)-O(1)	2.156(3)	C(5)-C(7)	1.544(8)
Sn(1)-O(2)	2.163(4)	C(9)-C(12)	1.515(7)
Sn(1)-Na	3.663(2)	C(9)-C(10)	1.516(8)
Sn(2)-O(4)	2.038(3)	C(9)-C(11)	1.527(7)
Sn(2)-O(1)	2.150(4)	C(13)-C(15)	1.507(9)
Sn(2)-O(2)	2.180(3)	C(13)-C(16)	1.527(7)
Sn(2)-Na	3.647(2)	C(13)-C(14)	1.542(7)
Sn(3)-O(6)	2.073(4)	C(17)-C(18)	1.458(9)
Sn(3)-O(5)	2.077(4)	C(17)-C(19)	1.466(10)
Sn(3)-O(7)	2.093(4)	C(17)-C(20)	1.489(12)
Sn(3)-In	3.0983(7)	C(21)-C(22)	1.504(10)
In-O(6)	2.234(4)	C(21)-C(23)	1.513(9)
In-O(7)	2.253(4)	C(21)-C(24)	1.523(9)
In-O(5)	2.254(4)	C(25)-C(27)	1.493(10)
In-Cl(3)	2.4326(16)	C(25)-C(26)	1.496(8)
In-Cl(1)	2.4713(16)	C(25)-C(28)	1.501(11)
In-Cl(2)	2.4797(16)		
In-Na	3.627(2)	Bindungswinkel [°]:	
Cl(1)-Na	2.979(3)	O(3)-Sn(1)-O(1)	92.19(12)
Cl(2)-Na	3.001(2)	O(3)-Sn(1)-O(2)	88.39(13)
Cl(3)-Na	3.259(3)	O(1)-Sn(1)-O(2)	73.44(13)
O(1)-C(1)	1.468(6)	O(3)-Sn(1)-Na	37.90(11)
O(2)-C(5)	1.471(7)	O(1)-Sn(1)-Na	76.36(9)
O(2)-Na	2.853(4)	O(2)-Sn(1)-Na	51.06(9)
O(3)-C(9)	1.453(6)	O(4)-Sn(2)-O(1)	92.58(13)
O(3)-Na	2.407(4)	O(4)-Sn(2)-O(2)	89.16(12)
O(4)-C(13)	1.449(6)	O(1)-Sn(2)-O(2)	73.21(13)
O(4)-Na	2.403(4)	O(4)-Sn(2)-Na	38.22(9)
O(5)-C(17)	1.429(7)	O(1)-Sn(2)-Na	76.80(9)
O(6)-C(21)	1.421(7)	O(2)-Sn(2)-Na	51.43(9)
O(7)-C(25)	1.420(7)	O(6)-Sn(3)-O(5)	78.11(16)
C(1)-C(2)	1.515(7)	O(6)-Sn(3)-O(7)	77.35(16)
C(1)-C(4)	1.520(7)	O(5)-Sn(3)-O(7)	77.91(15)
C(1)-C(3)	1.531(7)	O(6)-Sn(3)-In	46.12(10)

O(5)-Sn(3)-In	46.65(10)	C(5)-O(2)-Na	114.6(3)
O(7)-Sn(3)-In	46.66(11)	Sn(1)-O(2)-Na	92.81(13)
O(6)-In-O(7)	70.93(16)	Sn(2)-O(2)-Na	91.89(11)
O(6)-In-O(5)	71.28(15)	C(9)-O(3)-Sn(1)	120.8(3)
O(7)-In-O(5)	71.14(15)	C(9)-O(3)-Na	124.9(3)
O(6)-In-Cl(3)	164.13(12)	Sn(1)-O(3)-Na	110.79(16)
O(7)-In-Cl(3)	94.17(12)	C(13)-O(4)-Sn(2)	122.3(3)
O(5)-In-Cl(3)	99.21(12)	C(13)-O(4)-Na	124.9(3)
O(6)-In-Cl(1)	95.21(11)	Sn(2)-O(4)-Na	110.13(14)
O(7)-In-Cl(1)	98.31(11)	C(17)-O(5)-Sn(3)	129.0(4)
O(5)-In-Cl(1)	164.82(10)	C(17)-O(5)-In	135.7(3)
Cl(3)-In-Cl(1)	92.30(7)	Sn(3)-O(5)-In	91.27(14)
O(6)-In-Cl(2)	99.65(12)	C(21)-O(6)-Sn(3)	127.9(4)
O(7)-In-Cl(2)	165.75(10)	C(21)-O(6)-In	135.4(4)
O(5)-In-Cl(2)	95.95(12)	Sn(3)-O(6)-In	91.90(15)
Cl(3)-In-Cl(2)	93.87(6)	C(25)-O(7)-Sn(3)	126.6(3)
Cl(1)-In-Cl(2)	93.10(6)	C(25)-O(7)-In	135.8(4)
O(6)-In-Sn(3)	41.98(11)	Sn(3)-O(7)-In	90.85(15)
O(7)-In-Sn(3)	42.49(9)	O(1)-C(1)-C(2)	108.3(4)
O(5)-In-Sn(3)	42.08(10)	O(1)-C(1)-C(4)	108.1(4)
Cl(3)-In-Sn(3)	122.73(5)	C(2)-C(1)-C(4)	110.4(4)
Cl(1)-In-Sn(3)	122.89(4)	O(1)-C(1)-C(3)	109.0(4)
Cl(2)-In-Sn(3)	123.50(4)	C(2)-C(1)-C(3)	110.3(5)
O(6)-In-Na	133.86(12)	C(4)-C(1)-C(3)	110.7(4)
O(7)-In-Na	139.12(10)	O(2)-C(5)-C(8)	107.4(5)
O(5)-In-Na	140.22(10)	O(2)-C(5)-C(6)	109.7(5)
Cl(3)-In-Na	61.38(6)	C(8)-C(5)-C(6)	110.7(6)
Cl(1)-In-Na	54.59(5)	O(2)-C(5)-C(7)	107.9(5)
Cl(2)-In-Na	55.07(5)	C(8)-C(5)-C(7)	111.8(6)
Sn(3)-In-Na	175.83(4)	C(6)-C(5)-C(7)	109.3(5)
In-Cl(1)-Na	82.88(6)	O(3)-C(9)-C(12)	106.5(4)
In-Cl(2)-Na	82.29(6)	O(3)-C(9)-C(10)	109.0(4)
In-Cl(3)-Na	77.69(7)	C(12)-C(9)-C(10)	109.9(5)
C(1)-O(1)-Sn(2)	127.2(3)	O(3)-C(9)-C(11)	109.7(5)
C(1)-O(1)-Sn(1)	125.5(3)	C(12)-C(9)-C(11)	111.3(4)
Sn(2)-O(1)-Sn(1)	106.87(15)	C(10)-C(9)-C(11)	110.4(5)
C(5)-O(2)-Sn(1)	122.9(3)	O(4)-C(13)-C(15)	109.7(5)
C(5)-O(2)-Sn(2)	121.3(3)	O(4)-C(13)-C(16)	106.8(4)
Sn(1)-O(2)-Sn(2)	105.61(15)	C(15)-C(13)-C(16)	111.4(5)

---

O(4)-C(13)-C(14)	109.8(4)	O(2)-Na-Cl(2)	173.73(12)
C(15)-C(13)-C(14)	110.1(5)	Cl(1)-Na-Cl(2)	73.89(6)
C(16)-C(13)-C(14)	109.0(5)	O(4)-Na-Cl(3)	89.94(11)
O(5)-C(17)-C(18)	112.3(6)	O(3)-Na-Cl(3)	157.81(12)
O(5)-C(17)-C(19)	109.7(6)	O(2)-Na-Cl(3)	105.15(11)
C(18)-C(17)-C(19)	112.0(8)	Cl(1)-Na-Cl(3)	68.90(7)
O(5)-C(17)-C(20)	106.0(6)	Cl(2)-Na-Cl(3)	69.83(6)
C(18)-C(17)-C(20)	107.9(8)	O(4)-Na-In	126.78(12)
C(19)-C(17)-C(20)	108.6(9)	O(3)-Na-In	128.12(10)
O(6)-C(21)-C(22)	110.3(5)	O(2)-Na-In	131.09(10)
O(6)-C(21)-C(23)	108.2(6)	Cl(1)-Na-In	42.53(4)
C(22)-C(21)-C(23)	110.1(7)	Cl(2)-Na-In	42.64(4)
O(6)-C(21)-C(24)	106.8(6)	Cl(3)-Na-In	40.93(4)
C(22)-C(21)-C(24)	112.2(7)	O(4)-Na-Sn(2)	31.65(8)
C(23)-C(21)-C(24)	109.2(7)	O(3)-Na-Sn(2)	84.02(9)
O(7)-C(25)-C(27)	108.7(6)	O(2)-Na-Sn(2)	36.69(7)
O(7)-C(25)-C(26)	111.0(5)	Cl(1)-Na-Sn(2)	134.93(8)
C(27)-C(25)-C(26)	108.9(7)	Cl(2)-Na-Sn(2)	146.64(7)
O(7)-C(25)-C(28)	107.9(6)	Cl(3)-Na-Sn(2)	101.94(6)
C(27)-C(25)-C(28)	110.8(8)	In-Na-Sn(2)	142.57(7)
C(26)-C(25)-C(28)	109.5(7)	O(4)-Na-Sn(1)	84.29(10)
O(4)-Na-O(3)	105.03(13)	O(3)-Na-Sn(1)	31.31(8)
O(4)-Na-O(2)	67.99(11)	O(2)-Na-Sn(1)	36.13(8)
O(3)-Na-O(2)	67.05(12)	Cl(1)-Na-Sn(1)	101.00(6)
O(4)-Na-Cl(1)	153.28(14)	Cl(2)-Na-Sn(1)	147.44(8)
O(3)-Na-Cl(1)	91.64(10)	Cl(3)-Na-Sn(1)	139.43(8)
O(2)-Na-Cl(1)	101.00(10)	In-Na-Sn(1)	143.49(6)
O(4)-Na-Cl(2)	115.01(11)	Sn(2)-Na-Sn(1)	56.49(3)
O(3)-Na-Cl(2)	116.15(12)		

---

Tabelle 44: Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{InCl}_3\text{Na}[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$  **33**. Der anisotropische Auslenkungsparameter hat die Form  $-2\pi^2[h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Sn(1)	25(1)	32(1)	46(1)	1(1)	0(1)	1(1)
Sn(2)	39(1)	29(1)	44(1)	-9(1)	-6(1)	-1(1)
Sn(3)	69(1)	31(1)	56(1)	14(1)	3(1)	14(1)
In	45(1)	24(1)	37(1)	5(1)	-2(1)	6(1)
Cl(1)	51(1)	66(1)	62(1)	10(1)	-1(1)	23(1)
Cl(2)	59(1)	52(1)	44(1)	16(1)	1(1)	2(1)
Cl(3)	107(1)	34(1)	74(1)	-11(1)	0(1)	-9(1)
O(1)	36(2)	24(2)	34(3)	1(2)	-1(2)	1(2)
O(2)	39(2)	38(2)	32(3)	-4(2)	9(2)	5(2)
O(3)	32(2)	27(2)	43(3)	-1(2)	-6(2)	-5(2)
O(4)	25(2)	33(2)	49(3)	1(2)	-5(2)	-7(2)
O(5)	41(2)	48(2)	77(4)	22(2)	-2(2)	12(2)
O(6)	81(3)	30(2)	56(3)	-6(2)	-20(2)	-1(2)
O(7)	69(3)	49(2)	46(3)	17(2)	17(2)	13(2)
C(1)	35(3)	29(3)	33(4)	6(2)	-9(3)	1(2)
C(2)	39(3)	47(3)	49(5)	10(3)	-6(3)	-1(3)
C(3)	44(3)	36(3)	45(5)	3(3)	-2(3)	1(3)
C(4)	56(4)	32(3)	58(5)	11(3)	-8(3)	-8(3)
C(5)	58(4)	41(3)	38(4)	-1(3)	10(3)	9(3)
C(6)	86(5)	63(4)	57(5)	-3(3)	26(4)	24(4)
C(7)	96(6)	51(4)	69(6)	11(4)	36(5)	-2(4)
C(8)	82(5)	98(6)	30(5)	10(4)	-6(4)	26(4)
C(9)	29(3)	31(3)	36(4)	1(3)	-10(3)	-6(2)
C(10)	60(4)	49(4)	57(5)	1(3)	-28(4)	-6(3)
C(11)	50(4)	45(4)	71(6)	-3(3)	-1(4)	-17(3)
C(12)	50(4)	44(3)	48(5)	-13(3)	-10(3)	8(3)
C(13)	27(3)	33(3)	54(5)	4(3)	-10(3)	-4(2)
C(14)	30(3)	45(3)	86(6)	10(3)	-6(3)	-14(3)
C(15)	53(4)	57(4)	74(6)	-6(4)	-21(4)	-10(3)
C(16)	30(3)	53(4)	87(6)	-8(4)	5(3)	-3(3)
C(17)	31(4)	83(5)	50(5)	5(4)	2(3)	0(3)
C(18)	59(6)	170(10)	170(12)	102(8)	-10(6)	-33(6)
C(19)	65(6)	148(10)	340(20)	-38(11)	47(9)	36(6)
C(20)	144(10)	254(14)	85(10)	24(9)	-26(8)	-91(9)

---

C(21)	64(4)	46(4)	40(5)	-16(3)	-1(4)	-8(3)
C(22)	115(7)	106(7)	99(8)	-48(6)	-49(6)	13(6)
C(23)	102(7)	150(9)	69(7)	-33(6)	16(6)	25(6)
C(24)	207(11)	108(7)	104(9)	-17(6)	1(8)	-98(8)
C(25)	74(5)	51(4)	32(4)	5(3)	14(4)	-5(3)
C(26)	108(6)	81(5)	59(6)	-11(4)	30(5)	12(5)
C(27)	125(8)	133(8)	207(13)	-88(8)	114(9)	-81(7)
C(28)	231(14)	207(13)	60(8)	22(8)	15(9)	111(11)
Na	38(1)	31(1)	57(2)	1(1)	-9(1)	-4(1)

---