

Heterobimetallische und Heterotrimetallische  
Komplexverbindungen und Koordinationspolymere mit  
verbrückenden  $\text{MO}_4^{2-}$ -Anionen (M = Mo, W)

## Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg,

vorgelegt

von Frau Dorothea Sophia Rohde  
geb. am 14.05.1982 in Warburg

Durchgeföhrt am: Institut für Chemie, Fachbereich Anorganische Chemie  
Gutachter: Prof. Dr. K. Merzweiler  
Zweitgutachter: Prof. Dr. S. Kaskel  
Tag der Verteidigung: 14.01.2015

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
1.1	Koordinationspolymere und „metal organic frameworks“ (MOF)	1
1.2	Aufbau und Benennung von Netzwerkstrukturen	2
1.2.1	Aufbau von Netzwerkstrukturen	2
1.2.2	Benennung von Netzwerken: Buchstabencodes, Schläfli- und Vertex-Symbole	3
1.3	Koordinationspolymere mit verbrückenden $\text{MO}_4^{2-}$ -Anionen (M = Cr, Mo, W)	5
1.3.1	Koordinationspolymere des Typs $[\text{M}'_l(\text{L})_m(\text{MO}_4)_n]$ (M' = Cu, Zn, Ni, etc.; L = Ligand; M = Cr, Mo, W; $l = m = n = 1, 2, \dots$ )	5
1.3.2	Koordinationspolymere des Typs $[(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{MO}_4]$ und $[\text{Q}[(\text{R}_3\text{Sn})_x(\text{MO}_4)_y]]$ (R = Aryl, Alkyl; M = Cr, Mo, W; Q = $\text{Me}_4\text{N}^+$ , $\text{Ph}_3\text{PBn}^+$ , etc. $x = 2, 3$ ; $y = 1, 2$ )	8
1.3.3	Koordinationspolymere des Typs $[(\text{R}_3\text{Sn})_2(\text{MO}_4)_2(\text{M}'(\text{L})_m)]$ und $[(\text{R}_3\text{Sn})_6(\text{MO}_4)_4(\text{M}'(\text{L})_m)]$ (R = Aryl; M = Cr, Mo, W; M' = Cu, Zn, Ni; L = Ligand; $m = 1, 2$ )	13
1.4	Problemstellung	15
<b>2</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>16</b>
2.1	Untersuchung von Koordinationsverbindungen des Typs $[\text{M}'(\text{L})_m\text{MO}_4]$ (M' = Ni, Cu, Zn; M = Cr, Mo, W; L = Stickstoffligand; $m = 1, 2$ )	16
2.1.1	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{WO}_4]$ (1)	16
2.1.2	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{CrO}_4] \cdot \frac{7}{3} \text{H}_2\text{O}$ (2)	21
2.1.3	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Zn}(\text{tren})\text{MoO}_4] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (3)	25
2.1.4	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (4)	29
2.2	Untersuchung von Koordinationspolymeren des Typs $[(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{MO}_4]$ (R = Aryl; M = Mo, W)	33
2.2.1	Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_3 \cdot 2 \text{DMF}]$ (5)	33
2.2.2	Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MeOH}]$ (6a), $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{MeOH}]$ (7a), $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}]$ (7b) und $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{DMF}]$ (7b)	40
2.3	Untersuchung von Koordinationspolymeren des Typs $\text{R}'_4\text{N}[(\text{R}_3\text{Sn})_3(\text{MO}_4)_2]$ und $(\text{R}'_4\text{N})_2[(\text{R}_3\text{Sn})_6(\text{MO}_4)_4]$ (R' = Alkyl; R = Aryl; M = Mo, W)	47
2.3.1	Synthese und Charakterisierung von $(\text{Me}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{MeOH}$ (8), $({}^n\text{Pr}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}$ (9) und $({}^n\text{Bu}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{WO}_4)_2] \cdot \text{EtOH}$ (10)	47
2.3.2	$(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{Bn}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3]$ (11)	54
2.4	Untersuchung von Koordinationspolymeren des Typs $[(\text{R}_3\text{Sn})_2(\text{MO}_4)_2\text{M}'(\text{L})_m]$ und $[(\text{R}_3\text{Sn})_4(\text{MO}_4)_3\text{M}'(\text{L})_m]$ (R = Aryl; M = Mo, W; M' = Cu, Zn, Ni; L = Stickstoffligand; $m = 1, 2$ )	59

2.4.1	Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Zn}(\text{en})_2] \cdot 2 \text{ DMF} \cdot \text{EtOH}$ (12), $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Cu}(\text{en})_2] \cdot 2 \text{ DMF} \cdot \text{EtOH}$ (13) und $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Ni}(\text{tmeda})_2] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (14)	59
2.4.2	Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3\text{Cu}(\text{cyclen})] \cdot \text{DMF}$ (15)	68
<b>2.5</b>	<b>Untersuchung von Koordinationspolymeren des Typs <math>[(\text{R}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\{\text{M}'(\text{L})\}_2\text{ox}]</math> und <math>[(\text{R}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4\{\text{M}'(\text{L})\}_2\text{ox}]</math> (R = Aryl; M' = Cu, Zn, Ni; L = Stickstoffligand)</b>	<b>73</b>
2.5.1	Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}]$ (16)	73
2.5.2	Synthese und Charakterisierung von $[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}][(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 2 \text{ DMF} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (17) und $[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}][(\text{Bn}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 2 \text{ EtOH} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (18)	79
2.5.3	Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}] \cdot 2 \text{ DMF} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (19) und $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}] \cdot 2 \text{ DMF}$ (20)	87
<b>2.6</b>	<b>Untersuchung der katalytischen Aktivität der Verbindungen</b>	<b>94</b>
<b>2.7</b>	<b>Ausblick</b>	<b>99</b>
<b>3</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>101</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>108</b>
4.1	Allgemeine Durchführung und Synthese der Ausgangssubstanzen	108
4.2	Synthese von $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{WO}_4$ (1)	109
4.3	Synthese von $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{CrO}_4] \cdot \frac{7}{3} \text{ H}_2\text{O}$ (2)	110
4.4	Synthese von $[\text{Ni}(\text{tren})\text{MoO}_4]_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ (3)	111
4.5	Synthese von $[\text{Zn}(\text{tren})\text{MoO}_4] \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$ (4)	112
4.6	Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_3] \cdot 2 \text{ DMF}$ (5)	112
4.7	Synthese von $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MeOH}]$ (6a), $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{MeOH}]$ (7a) und $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}]$ (6b) und $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{DMF}]$ (7b)	112
4.8	Synthese von $(\text{Me}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{MeOH}$ (8)	114
4.9	Synthese von $(^n\text{Pr}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}$ (9)	114
4.10	Synthese von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{WO}_4)_2] \cdot \text{EtOH}$ (10)	115
4.11	Synthese von $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{Bn}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3]$ (11)	115
4.12	Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Zn}(\text{en})_2] \cdot 2 \text{ DMF} \cdot \text{EtOH}$ (12)	116
4.13	Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Cu}(\text{en})_2] \cdot 2 \text{ DMF} \cdot \text{EtOH}$ (13)	116
4.14	Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Ni}(\text{tmeda})_2] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (14)	117
4.15	Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3\text{Cu}(\text{cyclen})] \cdot \text{DMF}$ (15)	117
4.16	Synthese von $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}]$ (16)	117
4.17	Synthese von $[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}][(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 2 \text{ DMF} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (17)	118
4.18	Synthese von $[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}][(\text{Bn}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 2 \text{ EtOH} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (18)	119
4.19	Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}] \cdot 2 \text{ DMF} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (19)	119
4.20	Synthese von $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}] \cdot 2 \text{ DMF}$ (20)	120
4.21	Katalyse	120

<b>4.22</b>	<b>Synthese von <math>[\{\text{Zn}(\text{tren})\}_2\text{adipat}][\{\{\text{Ph}_3\text{Sn}\}\text{adi}\}_2]</math> (21)</b>	<b>124</b>
<b>5</b>	<b>ANHANG</b>	<b>125</b>
<b>5.1</b>	<b>Gerätedaten und Analytik</b>	<b>125</b>
<b>5.2</b>	<b>Röntgeneinkristallstrukturanalysen</b>	<b>128</b>
5.2.1	$[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{WO}_4]$ (1)	128
5.2.2	$[\text{Cu}(\text{en})_2\text{CrO}_4] \cdot \frac{7}{3} \text{H}_2\text{O}$ (2)	130
5.2.3	$[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (3)	134
5.2.4	$[\text{Zn}(\text{tren})\text{MoO}_4] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (4)	136
5.2.5	$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_3 \cdot 2 \text{DMF}]$ (5)	138
5.2.6	$[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MeOH}]$ (6a)	143
5.2.7	$[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{MeOH}]$ (7a)	145
5.2.8	$[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}]$ (6b1)	147
5.2.9	$[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}]$ (6b2)	150
5.2.10	$[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{DMF}]$ (7b1)	153
5.2.11	$[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{DMF}]$ (7b2)	156
5.2.12	$\text{Me}_4\text{N}[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{MeOH}$ (8)	159
5.2.13	${}^n\text{Pr}_4\text{N}[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}$ (9)	162
5.2.14	${}^n\text{Bu}_4\text{N}[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{WO}_4)_2] \cdot \text{EtOH}$ (10)	166
5.2.15	$(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{Bn}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3]$ (11)	169
5.2.16	$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Zn}(\text{en})_2] \cdot 2 \text{DMF} \cdot \text{EtOH}$ (12)	173
5.2.17	$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Cu}(\text{en})_2] \cdot 2 \text{DMF} \cdot \text{EtOH}$ (13)	176
5.2.18	$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Ni}(\text{tmeda})_2] \cdot 2 \text{MeOH}$ (14)	179
5.2.19	$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3\text{Cu}(\text{cyclen})] \cdot \text{DMF}$ (15)	182
5.2.20	$[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}]$ (16)	186
5.2.21	$[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}][(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 2 \text{DMF} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (17)	188
5.2.22	$[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}][(\text{Bn}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 2 \text{EtOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (18)	190
5.2.23	$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}] \cdot 2 \text{DMF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (19)	192
5.2.24	$[(\text{Bn}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}] \cdot 2 \text{DMF}$ (20)	195
5.2.25	$[\{\text{Zn}(\text{tren})\}_2\text{adipat}][\{\{\text{Ph}_3\text{Sn}\}\text{adi}\}_2]$ (21)	198
<b>5.3</b>	<b>Akürzungsverzeichnis</b>	<b>200</b>
<b>5.4</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>200</b>
<b>5.5</b>	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>204</b>
<b>5.6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>205</b>
<b>5.7</b>	<b>Liste der Veröffentlichungen</b>	<b>211</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Koordinationspolymere und „metal organic frameworks“ (MOF)

Die Forschung auf dem Gebiet der Koordinationspolymere schreitet in den letzten Jahrzehnten rasant voran. Statistiken <sup>[1,2]</sup> belegen, dass das Auftreten der Begriffe „coordination network“, „coordination polymer“, „metal organic framework“ („MOF“) in der Literatur seit dem Jahre 2000 enorm zugenommen hat und schließlich zur Herausgabe der zwei neuen Journals *CrystEngComm* sowie *Crystal Growth & Design* führte <sup>[2]</sup>. Der Begriff Koordinationspolymer etablierte sich erst langsam. In der ersten Zeit wurde die Definition auch für an organische Polymere geknüpfte Metalle verwendet, erst später wurden damit Metallkationen bezeichnet, die über Liganden zu kontinuierlichen ein-, zwei- und dreidimensionalen Polymeren verknüpft werden <sup>[1]</sup> (Abb. 1.1.1).

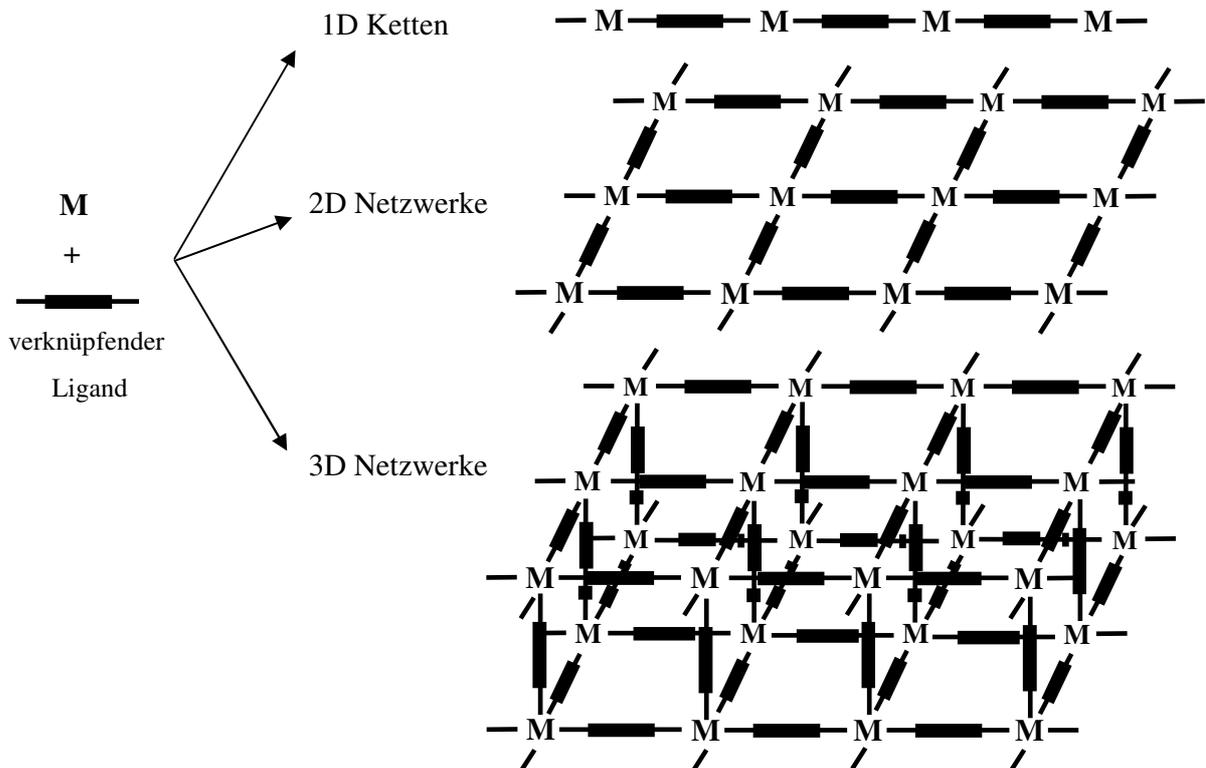


Abb. 1.1.1 Aufbau von Koordinationspolymeren (mit Änderungen entnommen aus [3])

Eine erste Übersicht über Koordinationspolymere erschien 1964 <sup>[4]</sup>, der eigentliche Boom begann jedoch Ende der achtziger Jahre mit den Arbeiten von *Robson et al.* <sup>[5,6]</sup>. Sie berichteten über das Design neuer Koordinationspolymere, das auf den theoretischen Betrachtungen der Arbeiten von *A. F. Wells* basiert. Die so entwickelten Koordinationspolymere zeigten potentielle Anwendungsmöglichkeiten als Anionenaustauscher. Im Jahre 1994 wurde erstmals über die

katalytischen Eigenschaften von  $[\text{Cd}(\text{II})(4,4'\text{bipy})_2(\text{NO}_3)_2]$  (4,4'bipy = 4,4'Bipyridin) berichtet <sup>[7]</sup>, welches ein zweidimensionales Koordinationspolymer ist. 1995 erschien von *Yaghi et al.* ein Artikel über die Adsorption von Gastmolekülen an einem Koordinationspolymer <sup>[8]</sup>. Weitere Übersicht geben beispielsweise die Artikel von *Janiak et al.* und *Cheetham et al.* <sup>[9, 10]</sup>.

Laut *Yaghi* ist der Begriff Koordinationspolymer „undoubtedly the most nebulous one as it simply signifies the extended connection of metal and ligand monomers through coordination bond with no regard towards the final structure or morphology“. In der Konsequenz führte er den Begriff „MOF“ erstmals 1995 ein <sup>[8, 11]</sup>. Der Ausdruck sollte der Dreidimensionalität und dem porösen Charakter der von ihm gefundenen Netzwerke Ausdruck verleihen.

Das IUPAC-Projekt „Coordination Polymers and Metal Organic Frameworks: Terminology and Nomenclature Guidelines“, dessen Ergebnisse Mitte 2013 veröffentlicht wurden <sup>[12]</sup> gibt einen Rahmen für die Begriffsbestimmung und Benennung von Koordinationspolymeren, Koordinationsnetzwerken und MOFs. Koordinationspolymere bestehen danach aus Koordinationseinheiten, die untereinander verknüpft sind und sich kontinuierlich in ein, zwei oder drei Dimensionen erstrecken. Koordinationsnetzwerke und MOFs sind Untergruppen des Überbegriffs Koordinationspolymer.

Obwohl schwächere Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder  $\pi$ - $\pi$ -Bindungen die Bildung und Packung der Polymere im Kristall entscheidend beeinflussen, gelten die durch sie gebildeten supramolekularen Netzwerke nicht als Koordinationspolymere.

## ***1.2 Aufbau und Benennung von Netzwerkstrukturen***

### **1.2.1 Aufbau von Netzwerkstrukturen**

Die Synthese eines Netzwerks, dessen Aufbau dem des Entwurfs entspricht, ist eine der Herausforderungen des „crystal engineering“ (crystal engineering = gezielter Aufbau neuer Festkörper). Obwohl generelle Synthesestrategien existieren ist es bis heute im Normalfall nahezu unmöglich die genaue Struktur des gebildeten Polymers vorherzusagen <sup>[9]</sup>.

Nach dem als „network based approach“ oder „reticular chemistry“ bekannten Ansatz beginnt die gezielte Synthese eines Netzwerks mit dem Wissen um den Aufbau des Zielnetzwerkes. Anhand des Zielnetzes werden passende Bausteine („building blocks“) ausgewählt, wobei die Bausteine einzelne molekulare Einheiten darstellen. Aneinandergelinkt ergibt sich das 1D-, 2D- oder 3D-Netzwerk.

Eine Beschreibung der Synthesestrategien und möglichen Bausteinen für den Aufbau von Netzwerken findet sich beispielsweise in dem Übersichtsartikel von *Kitagawa et al.* <sup>[13]</sup>. Es ist die Vorstellung von Metallionen (Lewis-Säuren) als Konnektoren und Liganden (Lewis-Basen) als Linkern. Durch Auswahl geeigneter Konnektoren und Linker ist es möglich, auch unter Einsatz von Hilfsreagentien, wie Blockierungsliganden und Templatmolekülen, Koordinationspolymere aufzubauen. Bevorzugte

Konnektoren sind die Übergangsmetallionen. Sie weisen je nach Metall und Valenzzustand verschiedenartige Koordinationszahlen und -polyeder (linear, tetraedrisch, quadratisch pyramidal, oktaedrisch, etc.) auf. Durch Verwendung von Metallkomplex-Konnektoren, die „secondary buildings unit“ („SBU“), wie z. B.  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  (en = Ethylendiamin) oder  $[\text{Zn}(\text{tren})]^{2+}$  (tren = Tris-(2-aminoethyl)amin) lässt sich die Zahl der möglichen Verknüpfungspunkte gezielt kontrollieren. Die Konnektoren beeinflussen so die Art der gebildeten Netzwerke (1D, 2D, 3D). Auch der Linker kann unterschiedliche Verknüpfungsmöglichkeiten mit unterschiedlicher Bindungsstärke und -richtung aufweisen. Unterschieden wird nach Aufbau des Linkers - meist linear, trigonal oder quadratisch - und nach dessen Ladung. Zusammen mit dem Wissen über die Topologie von Netzwerken lassen sich so geeignete Konnektoren und Linker für die Bildung des gewünschten Netzwerkes auswählen.

Übertragen auf die zu behandelnden Netzwerkstrukturen, die auf Oxometallaten, wie z. B.  $\text{MoO}_4^{2-}$  und  $\text{WO}_4^{2-}$  basieren, die über ihre Sauerstoffatome an weitere Metallzentren knüpfen, stellen die Sauerstoffatome nach dem Konnektor/Linker-Konzept nahezu lineare Linker dar, welche die Metallkonnektoren verknüpfen. Betrachtet als molekularer Baustein sind die  $\text{MO}_4$ -Tetraeder mögliche Knotenpunkte, die ein- bis vierfach verknüpfen können.

### 1.2.2 Benennung von Netzwerken: Buchstabencodes, Schläfli- und Vertex-Symbole

Eine Empfehlung für die Benennung von Netzwerken seitens der IUPAC existiert bisher für eindimensionale Netzwerke („*Nomenclature for Regular Single-Strand and Quasi-Single-Strand Inorganic and Coordination Polymers*“). In der Definition werden zwei- und dreidimensionale Gerüststrukturen ausdrücklich ausgenommen. So finden sich für zwei- und dreidimensionale Gerüststrukturen derzeit verschiedenste Bezeichnungen im Gebrauch. Zum Beispiel wird das Netzwerk der  $\text{SrSi}_2$ -Struktur als (10,3)-a, Laves Netz,  $Y^*$  oder 3/10/c1 bezeichnet.

Auch die IUPAC-Arbeitsgruppe „Coordination Polymers and Metal Organic Frameworks: Terminology and Nomenclature Guidelines“ gibt noch keine eindeutige Empfehlung für die Bezeichnung von Netzwerken. Sie verweist aber für die Bezeichnung von Koordinationspolymeren an das von *O’Keeffe* eingeführte System mit Buchstabencodes, bei dem ein bestimmtes Netzwerk mit drei Buchstaben beschrieben wird. In der RCSR-Datenbank („reticular chemistry structure resource“) <sup>[14]</sup> sind über 1300 verschiedene Netzwerke mit zugehörigem Buchstabencode festgehalten und frei im Internet zugänglich. Für eine mehr allgemeine Beschreibung der Topologie führt die IUPAC-Arbeitsgruppe zusätzlich die im folgenden kurz vorgestellten Nomenklaturen an.

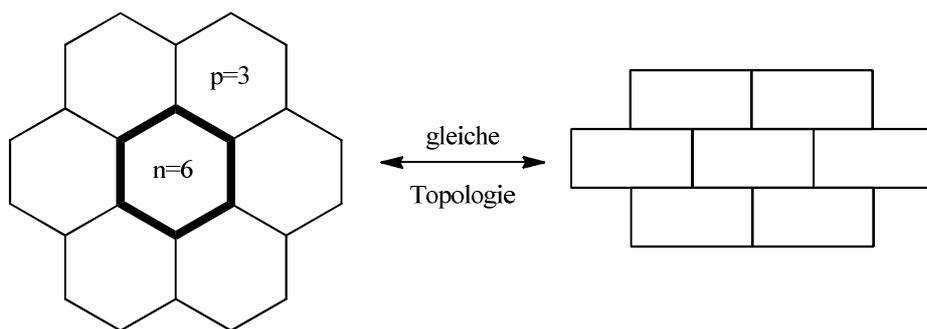
Grundsätzlich besteht ein Netzwerk aus verknüpfenden Einheiten („links“) welche sich in einem Knotenpunkt („node“ oder „vertex“) treffen. Mit der Anzahl der „links“ pro „node“ (p) und der Anzahl der „nodes“ pro gebildeten Ring (n) kommt man zu Netzwerken, welche als (n,p)-Netze bezeichnet werden (Abb. 1.2.1). Da unterschiedliche Netzwerke mit einer bestimmten (n,p)-Kom-

bination möglich sind, werden diese noch mal durch angehängte Buchstaben unterschieden, z. B. (n,p)-a, (n,p)-b.

Für komplexere Netzwerke mit Ringen unterschiedlicher Größe kann die Schläfli-Symbolik („short symbol“) verwendet werden. Für diese Symbolik wichtig ist der Begriff Linker-Paar, darunter versteht man die zwei Linker eines Knotens, die zum Ringschluß führen, beispielsweise besitzt ein dreifach verknüpfender Knotenpunkt die Linker a, b und c und somit die drei Linker-Paare ab, ac und bc. Im „short symbol“ werden in der Formel  $A^x B^y C^z \dots$  für jeden Knotenpunkt eines Netzes unter Betrachtung eines jeden möglichen Linker-Paares die von ihm ausgehenden kleinsten Ringe aufgeschrieben. Die Größe der Ringe ( $A, B, C = 1, 2, 3, \dots, n$ ) wird dabei, wie beim Wells Symbol, bestimmt durch die Anzahl der Knoten pro gebildeten Ring. Die hochgestellten Zahlen ( $x, y, z = 1, 2, 3, \dots, n$ ) geben die Anzahl der Ringe dergleichen Größe an. Eine mögliche zusätzliche Verknüpfung zum Knotenpunkt innerhalb des kürzesten Ring durch einen weiteren Linker wird nicht beachtet. Die Anzahl der „links“ pro Knotenpunkt („p“) sind nicht Bestandteil der Formel, können aber aus ihr bestimmt werden. Auch die Schläfli-Symbole gehen auf *Wells* zurück, weswegen sie häufig auch als Wells-Punkt-Symbole („Wells point symbol“) bezeichnet werden.

Bei der von *O'Keefe* lancierten Vertex-Symbolik („extended Schläfli-symbols“) betrachtet man alle Kombinationen der Linker-Paare und zählt alle von ihnen ausgehenden Ringe. Diejenigen, die eine zusätzliche Verknüpfung zum Knotenpunkt enthalten werden mit „\*“ gekennzeichnet. In tiefgestellten Zahlen wird angegeben, wie viele Ringe von dem Linker-Paar ausgehen.

Da es auch bei dieser Nomenklatur immer noch Netzwerke gibt, die das gleiche Vertex-Symbol erhalten, kann zusätzlich die „coordination sequence“ angegeben werden. Hier wird die Zahl der Knotenpunkte nach Erweiterung des Netzes bis zum zehnten benachbarten Knotenpunkt (c10, „tenth coordination sequence“) gezählt.



**Abb. 1.2.1 Beispiel für eine (6,3)-Topologie (mit Änderungen entnommen aus [1])**

In der folgenden Arbeit wird bei der Benennung von Netzwerken nach der Empfehlung des Buches „Molecule-based materials: the structural network approach“ von *L. Öhrström* und *K. Larsson* gearbeitet <sup>[1]</sup>. Die Benennung von Netzwerken erfolgt nach der Schläfli-Symbolik erweitert um den von *O'Keefe* entwickelten Buchstabencode. Um Unterschiede nochmals zu verdeutlichen wird auch in einigen Fällen auf das Vertex-Symbol zurückgegriffen.

### 1.3 Koordinationspolymere mit verbrückenden $MO_4^{2-}$ -Anionen (M = Cr, Mo, W)

Koordinationspolymere auf der Basis von Oxometallaten von Molybdän und Wolfram sind weit verbreitet <sup>[15, 16, 17]</sup>, wobei sich vereinzelt auch Beispiele für Polymere mit Chromaten und Dichromaten finden <sup>[18, 19]</sup>.

Bei der Synthese können SBUs („secondary building units“) in Form von Metallkomplekkationen, wie z. B.  $[Cu(en)_2]^{2+}$  oder  $[Zn(tren)]^{2+}$  eingesetzt werden. Polymere in unterschiedlicher Dimensionalität entstehen durch Koordination der Sauerstoffatome der  $MO_4$ -Tetraeder (M = Cr, Mo, W) an die Metallkomplekkationen. Man gelangt so zu einer Klasse von Polymeren, für die *Zubieta et al.* den Namen heterobimetallische, polymere M'/M/O/Ligand-Systeme (M' = Cu, Zn, Ni; M = Cr, Mo, W; Ligand = Stickstoffliganden) geprägt hat <sup>[20]</sup>.

Die als SBUs verwendeten Metallkomplekkationen können auch durch Organozinnkationen des Typs  $R_xSn^{y+}$  (R = Aryl, Alkyl; x = 1-3; y = 4-x) ersetzt werden. Die Netzwerke entstehen wiederum durch Koordination der Sauerstoffatome der  $MO_4$ -Tetraeder an die Zinnatome der Organozinnkationen. Die sich daraus ergebenden Verbindungen werden als Organozinnnoxometallate bezeichnet.

Im Folgenden sollen ausgewählte Verbindungen mit  $MO_4$ -Tetraedern (M = Cr, Mo, W) und Metallkomplekkationen  $[M'(L)_m]^{y+}$  (M' = Cu, Zn, Ni, etc.; L = Ligand; m = y = 1, 2,...) bzw. Organozinnkationen  $R_3Sn^+$  (R = Aryl, Alkyl) und ihre Synthesen vorgestellt werden.

#### 1.3.1 Koordinationspolymere des Typs $[M'_l(L)_m(MO_4)_n]$ (M' = Cu, Zn, Ni, etc.; L = Ligand; M = Cr, Mo, W; l = m = n = 1, 2, ...)

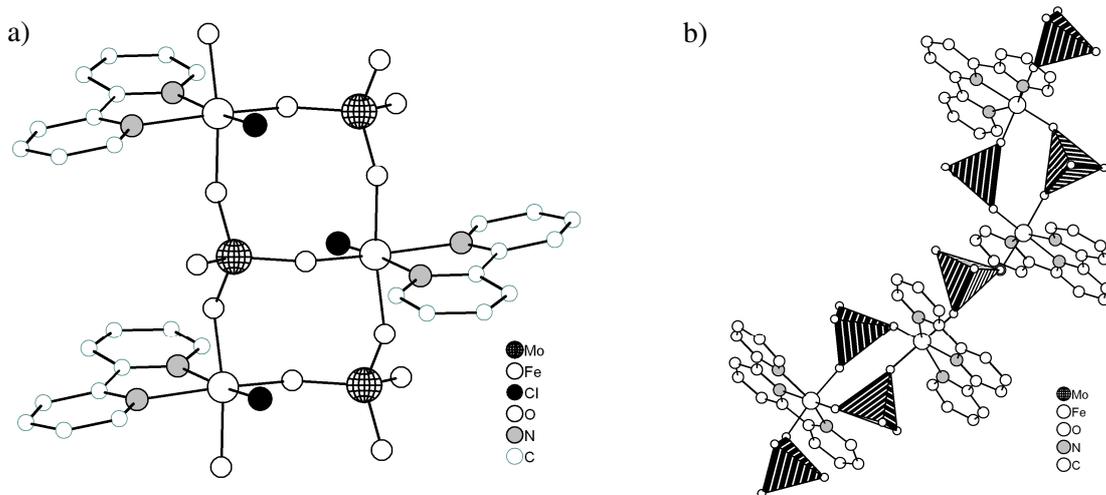
Es existieren in der Literatur zahlreiche polymere Verbindungen mit  $MO_4^{2-}$ -Anionen (M = Cr, Mo, W) und Metallkomplekkationen  $[M'(L)_m]^{y+}$  (M' = Cu, Zn, Ni, etc.; L = Ligand; m = y = 1, 2,...). Es finden sich sowohl Ketten- und Schichtstrukturen als auch Raumnetzstrukturen.

Verbindungen mit einer Kettenstruktur, die terminal wirkende Stickstoffliganden enthalten, bilden häufig über Oxometallat-Gruppen verknüpfte Doppelstränge mit charakteristischen Achtringen, bestehend aus zwei  $M'MO_4$ -Einheiten, so z. B. in  $[FeCl(2,2'bipy)MoO_4]$  <sup>[21]</sup>. In der Kristallstruktur von  $[\{Fe(terpy)\}_2(MoO_4)_3] \cdot 0,25 H_2O$  <sup>[21]</sup> (terpy = Terpyridin) finden sich ebenfalls diese Achtringe, allerdings nicht in einem Doppelstrangmotiv, sondern es werden einzelne Ringe über  $MoO_4$ -Tetraeder zu einer Kette verknüpft (Abb. 1.3.1).

Bei zwei und dreidimensional aufgebauten Verbindungen von Oxometallat-Gruppen mit Metallkomplekkationen werden zwei unterschiedliche Typen beobachtet. Zum einen können verbrückende Stickstoffliganden die Ketten oder Schichten verknüpfen und zum anderen ist es

möglich, dass sich die Stickstoffliganden als Chelatliganden in das bestehende Netzwerk aus ecken- und kantenverknüpften Polyedern einfügen. Die Verbindung  $[\text{Cu}(4,4'\text{bipy})_{0,5}\text{MoO}_4] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$  <sup>[22]</sup> ist ein Beispiel für den ersten Typ. Sie enthält Schichten, bestehend aus  $\text{MoO}_4$ -Tetraedern die eckenverknüpft mit  $\text{NCuO}_5$ -Oktaedern sind. Der an die Kupferatome koordinierende 4,4'-bipy-Ligand verknüpft die Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk (Abb. 1.3.2 a)).

Beispiele für den zweiten Typ sind die isotyp kristallisierenden Verbindungen  $[\text{Co}(\text{en})\text{MoO}_4]$  <sup>[23]</sup> und  $[\text{Zn}(\text{en})\text{MoO}_4]$  <sup>[24]</sup>. Über eine dreifache Eckenverknüpfung der  $\text{MoO}_4$ -Tetraeder mit den  $\text{N}_2\text{CoO}_4$ - bzw.  $\text{N}_2\text{ZnO}_4$ -Oktaedern und die Kantenverknüpfung der  $\text{N}_2\text{CoO}_4$ - bzw.  $\text{N}_2\text{ZnO}_4$ -Oktaeder entsteht eine Schicht. Die chelatisierenden en-Liganden liegen in der Schicht.



**Abb. 1.3.1 a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{FeCl}(2,2'\text{bipy})\text{MoO}_4]$ ; b) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\{[\text{Fe}(\text{terpy})]_2(\text{MoO}_4)_3\} \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$ ; beide Verbindungen bilden die charakteristischen Achtringe aus zwei  $\text{M}'\text{MO}_4$ -Einheiten**

Eine dreidimensionale Vernetzung der Polyeder findet sich in der Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{pz})_{0,5}\text{MoO}_4]$  (pz = Pyrazin) <sup>[25]</sup>. Die Verbindung bildet Ketten mit dem o. a. Achtringmotiv aus  $(\text{CuMoO}_2)_2$ -Gruppen, welche über eine zusätzliche  $\text{M}'\text{-O-M}$ -Brücke an vier weitere Ketten geknüpft sind. Die Pyrazin-Moleküle liegen in den Hohlräumen zwischen den Ketten und verknüpfen diese zusätzlich.

Die Anzahl der bekannten Verbindungen mit  $\text{CrO}_4^{2-}$ - bzw.  $\text{WO}_4^{2-}$ -Anionen, die über SBUs verbrückt werden, bei weitem nicht so groß wie die vergleichbare Gruppe mit  $\text{MoO}_4^{2-}$ -Anionen. Ein Beispiel ist  $[\text{Cu}_4(\text{L})_6\text{WO}_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (L = 3-(2-pyridyl)pyrazolat) <sup>[56]</sup>. Die Verbindung besteht aus tetranuklearen  $[\text{Cu}_4\text{L}_6]$ -Gruppen, die über  $\text{WO}_4$ -Tetraeder zu einer Kette verknüpft werden. Ein zeolithartiges Netzwerk mit hoher Porosität hat die Verbindung  $[\text{Zn}_4(2\text{-mim})_6\text{WO}_4] \cdot 1,5 \text{DMF}$  (2-mim = 2-Methylimidazolat) <sup>[26]</sup>. Die Zeolithstruktur entsteht durch die Verknüpfung der tetraedrischen  $\text{WO}_4$ -Bausteine mit je vier  $[\text{Zn}(2\text{-mim})_3]$ -Gruppen (Abb. 1.3.2 b)). Durch verbrückende 2-Methylimidazol-Moleküle sind die  $[\text{Zn}(2\text{-mim})_3]$ -Gruppen zusätzlich an drei Zinkatome gebunden. Das resultierende Netzwerk enthält zwei verschiedene, vierfach verknüpfende Knotenpunkte und wird als sdt-Netz beschrieben.

Diskrete Moleküle bildet die Verbindung  $[\{\text{Cu}(\text{dtd})\}_2(\text{WO}_4)][\text{WO}_4]$  (dtd = 3,14-Dimethyl-2,6,13,17-tetraazatricyclo[14,4,0<sup>1.18</sup>,0<sup>7.12</sup>]docosan) <sup>[59]</sup>. Der Tetraazazyklus koordiniert an das Kupferatom, zwei Kupferatome werden über ein  $\text{WO}_4$ -Tetraeder verknüpft. Einen vergleichbaren Aufbau haben die Verbindungen  $[\{\text{Cu}(\text{dtd})\}_2(\text{MoO}_4)][\text{MoO}_4]$  und  $[\text{Ni}(\text{dtd})(\text{MoO}_4)]$  <sup>[27, 59, 49]</sup>.

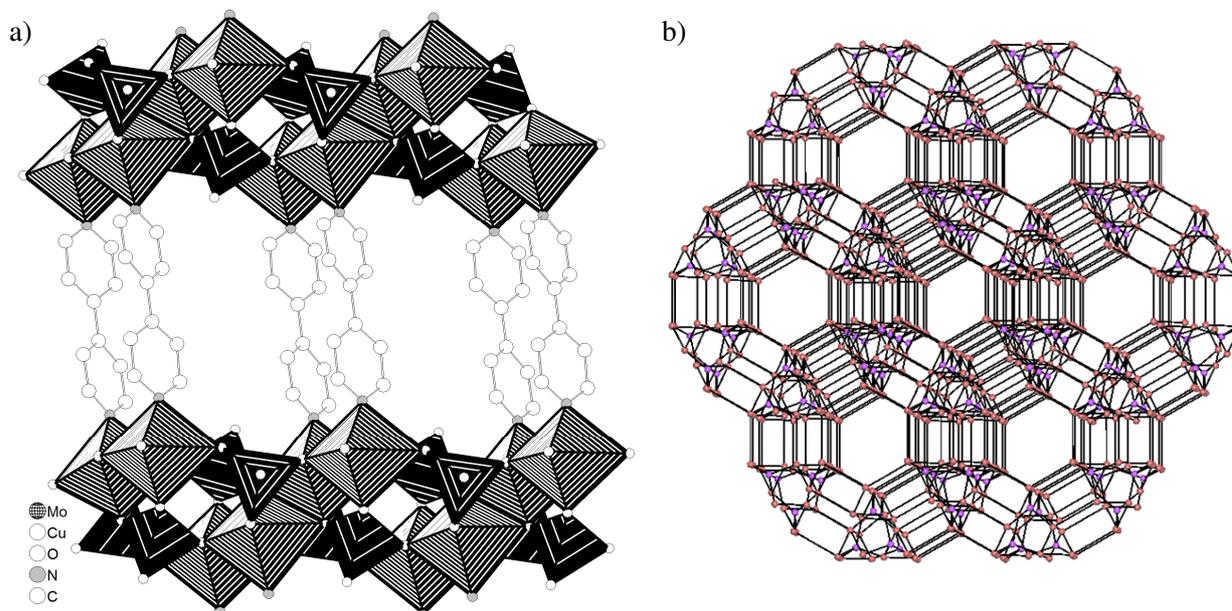
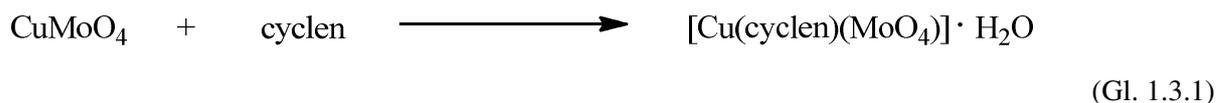


Abb. 1.3.2 a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})_{0,5}\text{MoO}_4] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ ; b) zeolithartiges Netzwerk von  $[\text{Zn}_4(2\text{-mim})_6\text{WO}_4] \cdot 1,5 \text{DMF}$

Zusammen mit der ebenso monomeren Verbindung  $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2\text{WO}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  <sup>[28]</sup> (bpca = Bis-(2-pyridylcarbonylamidanion) liegt die Besonderheit dieser Verbindungen in ihrer Synthese. Im Gegensatz zu allen anderen bisher vorgestellten Verbindungen wurden sie nicht hydrothermal synthetisiert. Die stark chelatisierenden Liganden erhöhen die Löslichkeit der Komplexverbindungen, so dass auf hydrothermale Methoden zur Kristallisation verzichtet werden kann, sie verhindern jedoch auch die Bildung polymerer Verbindungen. Die Synthese der vorgestellten Verbindungen erfolgte in einer Eintopfreaktion aus den Alkalimolybdaten bzw. -wolframaten und den entsprechenden Kupferkomplexen  $[(\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_n \text{X}_2)]$  (L = dtd, bpca; X = Cl, Ac; n = 2-3). Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurden die Verbindungen kristallin erhalten.

Ein weiterer möglicher, nicht hydrothormaler Syntheseweg ist die Umsetzung von  $\text{M}'\text{MoO}_4$  ( $\text{M}' = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) mit den Stickstoffliganden. So konnte durch Umsetzung von  $\text{CuMoO}_4$  mit Cyclen in MeOH  $[\text{Cu}(\text{cyclen})\text{MoO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Cyclen = 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan), als ein blauer Feststoff, gewonnen werden <sup>[29]</sup>. Kristalle wurden durch Diffusion von Isopropanol in die methanolische Lösung erhalten (Gl.1.3.1).  $[\text{Cu}(\text{cyclen})\text{MoO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert als Monomer und bildet über Wasserstoffbrückenbindungen ein supramolekulares Netzwerk (Abb. 1.3.3).



Diese Vertreter der verschiedenen Gruppen der heterobimetallische M/M'/O/Ligand-Systeme sind Beispiele für den großen Variantenreichtum der Klasse. Die Stickstoffliganden in ihren unterschiedlichen Funktionen, wie z. B. als Template oder verknüpfende Liganden, tragen dabei entscheidend zum Aufbau der Strukturen bei und ermöglichen die Strukturvielfalt.

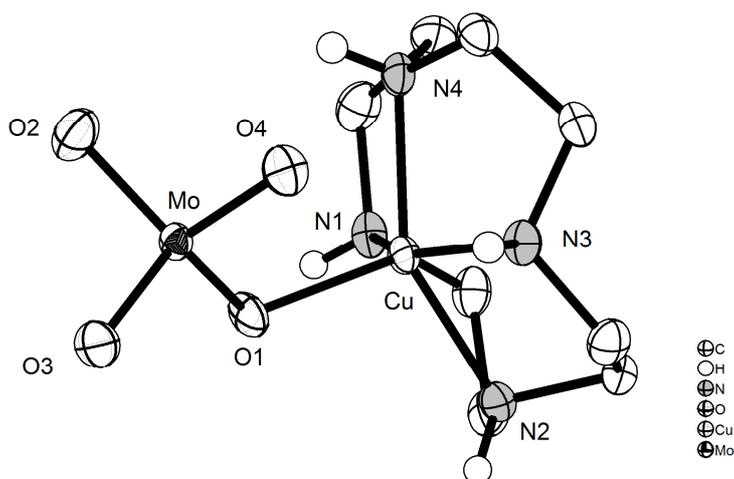
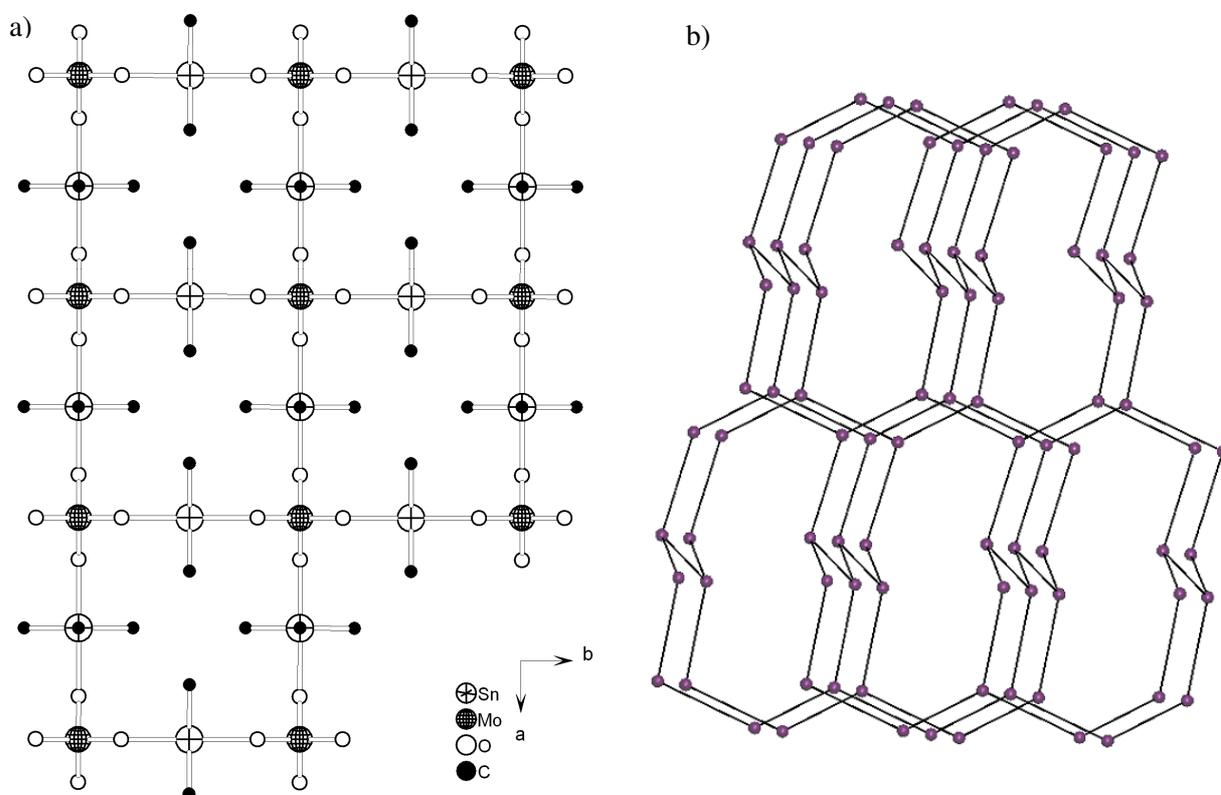


Abb. 1.3.3 Molekülstruktur von  $[\text{Cu}(\text{cyclen})\text{MoO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Kristall

### 1.3.2 Koordinationspolymere des Typs $[(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{MO}_4]$ und $\text{Q}[(\text{R}_3\text{Sn})_x(\text{MO}_4)_y]$ (R = Aryl, Alkyl; M = Cr, Mo, W; Q = $\text{Me}_4\text{N}^+$ , $\text{Ph}_3\text{PBn}^+$ , etc. x = 2, 3; y = 1, 2)

Verbindungen der Klasse der Organozinnnoxometallate werden etwa seit den fünfziger Jahren strukturell untersucht. Anfangs wurden die Verbindungen hauptsächlich durch IR-Spektroskopie charakterisiert. Beispielsweise schlugen *Clark* und *Goel* auf Grundlage der IR-Spektren für Bistrimethylzinnchromat  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CrO}_4]$  aber auch für Dimethylzinnchromat  $[(\text{Me}_2\text{Sn})\text{CrO}_4]$  polymere Strukturen vor, bei denen die tetraedrischen Oxoanionen über Organozinnkationen verknüpft werden <sup>[30]</sup>. Im Jahre 1974 gelang *Domingos* und *Sheldrick* die Beschreibung der Kristallstruktur von  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3(\text{CrO}_4)(\text{OH})]$  <sup>[31]</sup>, das bei dem Versuch  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CrO}_4]$  zu kristallisieren, entstand. Zu diesem Zeitpunkt gelang die Kristallisation von  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CrO}_4]$  noch nicht. Im Jahr 1996 konnten *Fischer et al.* jedoch die Kristallstrukturanalyse von  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$ , welches eine zu  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CrO}_4]$  verwandte Verbindung ist, publizieren <sup>[32]</sup>. Die  $\text{MoO}_4$ -Gruppen wirken vierfach verknüpfend. Über die  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Gruppen, als verbrückendes Element, bildet sich eine dem  $\text{HgI}_2$  ähnelnde Schichtstruktur, die in der Schläfli-Symbolik als ein  $(4^4 \cdot 6^2)$ -sql Netz beschrieben

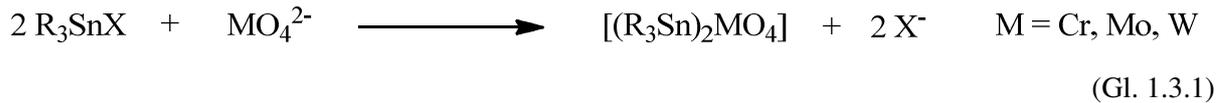
wird (Abb. 1.3.4 a)). Die isotyp kristallisierenden Verbindungen  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4]$  <sup>[32]</sup> und  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CrO}_4]$  <sup>[33]</sup> wurden später ebenfalls charakterisiert.



**Abb. 1.3.4 a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$ , Aufsicht auf eine Schicht mit Blick in Richtung  $c$ -Achse; b)  $(10^3)$ -ths-Netzwerk von  $[\text{Bu}_4\text{N}][(\text{Ph}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2]$  (dargestellt sind die Molybdänatome in den Eckpositionen)**

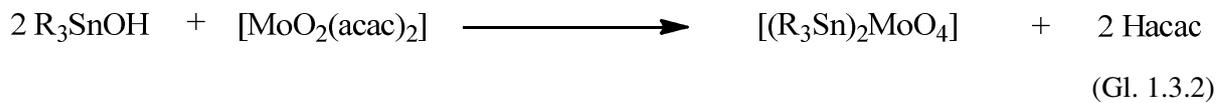
Durch Variation des organischen Substituenten am Zinnatom konnten Netzwerke mit andersartiger Konnektivität aufgebaut werden. Mittels Röntgendiffraktometrie wurden die Verbindungen  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{CrO}_4 \cdot \text{MeOH}]$  <sup>[34]</sup>,  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}]$  <sup>[35]</sup>,  $[(p\text{-Tol}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  <sup>[67]</sup>,  $[(\text{Mes}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  <sup>[36]</sup> und  $[(\text{Xyl}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  <sup>[37]</sup> charakterisiert. In  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{CrO}_4 \cdot \text{MeOH}]$  und  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}]$  findet man eine Zick-Zack-Kette, die durch dreifach verknüpfende  $\text{CrO}_4^{2-}$ - bzw.  $\text{MoO}_4^{2-}$ -Anionen gekennzeichnet ist. Von den zwei  $\text{Ph}_3\text{Sn}^+$ - bzw.  $\text{Bn}_3\text{Sn}^+$ -Kationen verbrückt eines, das zweite wird von einem  $\text{MeOH}$ - bzw.  $\text{DMF}$ -Molekül koordiniert und wirkt terminal.  $[(p\text{-Tol}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  bildet ein dreidimensionales Netzwerk des Typs  $(10^3)$ -srs mit dreifach verknüpfenden  $\text{MoO}_4$ -Tetraedern und verbrückenden sowie terminalen  $p\text{-Tol}_3\text{Sn}$ -Gruppen. Sterisch anspruchsvolle, organische Substituenten wie Mesityl und Xylyl führen zu diskreten molekularen Verbindungen.

Die Darstellung von Organozinnometallaten des Typs  $[(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{MO}_4]$  ( $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$ ;  $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ ) erfolgt am einfachsten durch die Umsetzung von  $\text{R}_3\text{SnX}$  ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ) mit Alkalioxometallaten (Gl. 1.3.1).

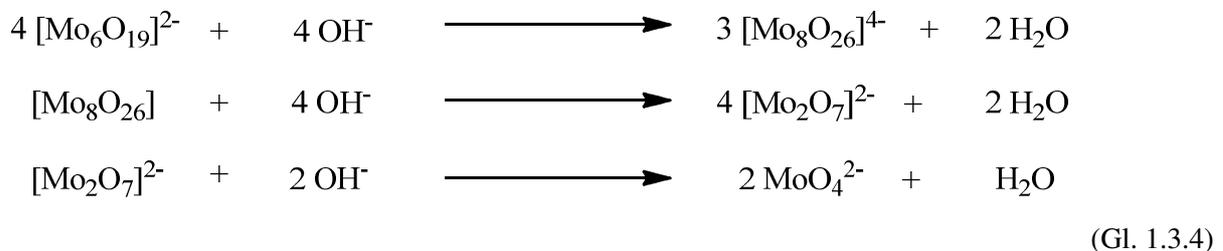
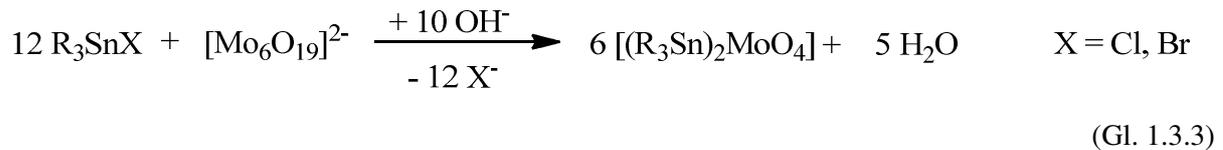


Daneben finden sich auch Beispiele für den Einsatz von Silbersalzen, so z. B. bei der Synthese von  $[(Me_3Sn)_2CrO_4]$  aus  $Ag_2CrO_4$  und  $Me_3SnCl$  <sup>[31]</sup>. Als Lösungsmittel wurde wasserfreies Methanol verwendet. Kristalle von  $[(Me_3Sn)_2CrO_4]$  konnten jedoch erst durch die Reaktion von  $K_2Cr_2O_7$  und  $Me_3SnCl$  in Wasser erhalten werden <sup>[33]</sup>.

Eine weitere alternative Syntheseroute ist der von *Smith* et al. beschriebene Weg über die Umsetzung von  $Ph_3SnOH$  mit  $[MoO_2(acac)_2]$  (*acac* = Acetylacetonat) in Isopropanol, welcher sich z. B. auf die Trimesityl- und Tri-2,6-xylylzinnderivate <sup>[64]</sup> anwenden lässt (Gl. 1.3.2).



Für die Reaktion in organischen Lösungsmitteln kann man auf lösliche Polyoxomolybdate, wie z. B.  $(Bu_4N)_2[Mo_6O_{19}]$ , zurückgreifen. Hier erfolgt bei Anwesenheit von Hydroxidionen eine Umlagerungs- bzw. Abbaureaktion bis zum  $MoO_4^{2-}$  (Gl. 1.3.3 und 1.3.4).

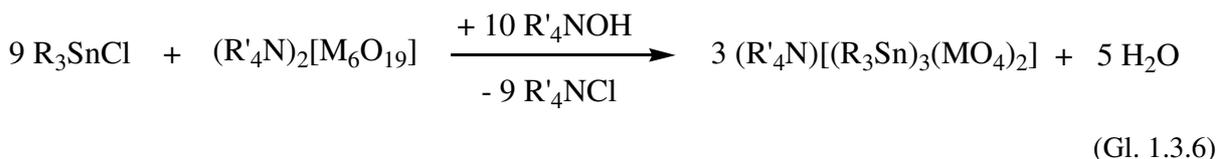
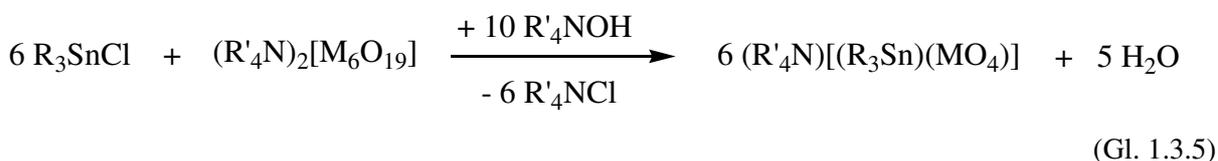


Über eine leichte Variation des Syntheseweges ist es möglich Tetraalkylammonium- oder Tetraalkylphosphoniumkationen als Gastmoleküle in das Netzwerk einzubauen. Hierbei entstehen neuartige Netzwerke mit einer anionischen Organozinnomolybdat- bzw. -wolframteilstruktur.

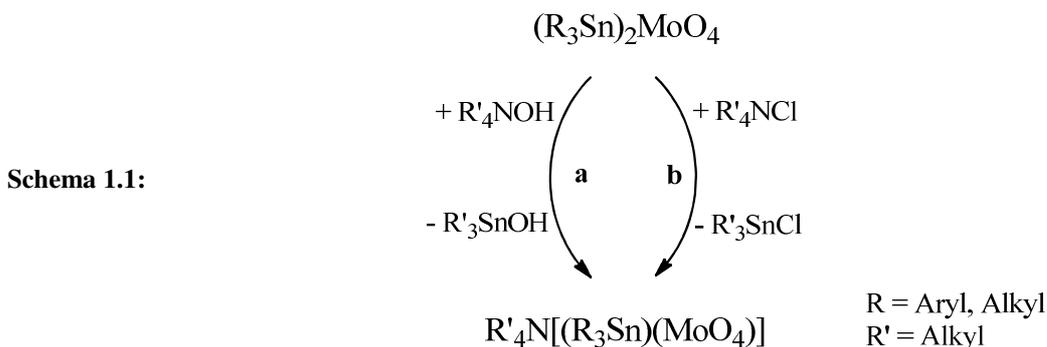
Entscheidend für die Art des sich bildenden Netzwerkes (ein-, zwei- oder dreidimensional) sind hauptsächlich drei Faktoren: die Stöchiometrie, die Größe des Kations sowie der organische Rest der  $R_3Sn$ -Gruppe. Wird beispielsweise  $Ph_3SnCl$  mit  $({}^nBu_4N)_2[(Mo_6O_{19})]$  nach Gl. 1.3.5 umgesetzt, erhält man  $({}^nBu_4N)[(Ph_3Sn)(MoO_4)]$  <sup>[37]</sup>, eine Verbindung mit einem  $(R_3Sn):(MoO_4)$ -Verhältnis von 1:1. Sie besteht aus isolierten  ${}^nBu_4N^+$ -Kationen, eingelagert zwischen anionischen Ketten, aufgebaut aus zweifach verknüpfenden Organozinn- und Oxometallatgruppen. Ein ähnliches Polymer bildet sich auch bei  $({}^nBu_4N)[(Me_3Sn)MoO_4]$  <sup>[38]</sup>. Die Verbindung ist isoelektronisch zu den ebenfalls kettenförmigen

Verbindungen  $[(\text{Me}_3\text{Sn})\text{ReO}_4]$  <sup>[39]</sup> und  $[(\text{Me}_3\text{Sn})\text{TcO}_4]$  <sup>[40]</sup>, die Beispiele für die Verknüpfung über andere Oxometallate darstellen.

Ändert man das  $(\text{R}_3\text{Sn}):(\text{MoO}_4)$ -Verhältnis auf 3:2 und setzt  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  mit  $({}^n\text{Bu}_4\text{N})_2[(\text{Mo}_6\text{O}_{19})]$  nach Gl. 1.3.6 um, resultiert die Verbindung  $({}^n\text{Bu}_4\text{N})[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2]$  <sup>[41]</sup>. Ähnlich wie das kettenförmige  $({}^n\text{Bu}_4\text{N})[(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]$  besteht  $({}^n\text{Bu}_4\text{N})[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2]$  aus isolierten  ${}^n\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Kationen, die hier jedoch in ein dreidimensionales Netzwerk aus Organozinn- und Metallatgruppen eingelagert sind (Abb. 1.3.4 b). Topologisch gesehen bildet die Verbindung ein  $(10^3)$ -ths Netzwerk. Charakteristisch für das, nach  $\text{ThSi}_2$  benannte, Netzwerk sind gewinkelte Ketten mit alternierender Verknüpfung zu zwei benachbarten Ketten. Dass sich ein  $(10^3)$ -Netzwerk bildet ist typisch, bisher konnte für alle literaturbekannten Organozinnnoxometallate mit einem dreidimensionalen Netzwerk diese Art des Netzwerks gefunden werden.



Variiert man die verwendeten Kationen in der Synthese nach Gl. 1.3.6, so erhält man bei sehr großen, aber auch bei sehr kleinen Kationen, wie z. B.  $\text{Ph}_3\text{PCh}_2\text{Ph}^+$  oder  $\text{Me}_4\text{N}^+$ , Verbindungen mit einem zweidimensionalen, anionischen Organozinnnoxometallatnetzwerk. Das Kation liegt wiederum zwischen den Schichten. Bei allen literaturbekannten Verbindungen, die anionische Organozinnnoxometallate in Schichtstrukturen enthalten, bilden die Organozinn- und Metallatgruppen ein  $(6^3)$ -hcb Netzwerk.



Die in Gl. 1.3.5 und 1.3.6 beschriebenen Synthesewege beruhen auf der Umlagerungen bzw. dem Abbau der Polyoxometallate durch Basenzusatz bis zum  $\text{MO}_4^{2-}$  (Gl. 1.3.4). Die Synthese der anionischen Organozinnnoxometallatnetzwerke mit eingelagerten Kationen kann ebenso über den baseninduzierten Abbau von Organozinnnoxometallaten des Typs  $[(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{MO}_4]$  erfolgen (Schema 1.1 a). Dabei ist es auch möglich anstatt der Tetraalkylammoniumhydroxide Tetraalkyl-

ammoniumchloride einzusetzen (Schema 1.1.b). Dargestellt ist im Schema 1.1 die Synthese zu den Verbindungen mit einem  $(R_3Sn):(MoO_4)$ -Verhältnis von 1:1. Durch die Variation der Stöchiometrie entstehen auf dem gleichen Weg anionische Organozinnoxometallatnetzwerke mit einem  $(R_3Sn):(MoO_4)$ -Verhältnis von 3:2.

Typisch für die Organozinnoxometallatnetzwerke sind die wiederkehrenden Topologien, die sich sowohl bei den Verbindungen mit einem anionischen Organozinnoxometallatnetzwerk als auch bei Verbindungen mit einem neutralen Organozinnoxometallatnetzwerk finden. Vorherrschend finden sich die folgenden Motive:

- Zick-Zack-Ketten,
- $(6^3)$ -Schichtstrukturen und
- $(10^3)$ -Raumnetzstrukturen.

Aufgrund dieser wiederkehrenden Topologien ist es auch möglich die Organozinnoxometallate nach dem Aufbau ihrer polymeren Netzwerke einzuordnen. Bei den Verbindungen mit einem anionischen Organozinnoxometallatnetzwerk lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Struktur und dem Verhältnis der  $R_3Sn$ -Gruppen zu den  $MO_4$ -Gruppen erkennen. So beinhalten

- die kettenförmigen Verbindungen das  $^1_{\infty}[(R_3Sn)(MO_4)]^-$ -Anion mit einem  $(R_3Sn):(MO_4)$ -Verhältnis von 1:1,
- die Verbindungen mit einer  $(6^3)$ -Schichtstrukturen das  $^2_{\infty}[(R_3Sn)_3(MO_4)_2]^-$ -Anion mit einem  $(R_3Sn):(MO_4)$ -Verhältnis von 3:2 und
- die Verbindungen mit einer  $(10^3)$ -Raumnetzstruktur das  $^3_{\infty}[(R_3Sn)_3(MO_4)_2]^-$ -Anion mit einem  $(R_3Sn):(MO_4)$ -Verhältnis von 3:2.

Werden ausschließlich die  $R_3Sn$ -Gruppen und  $MO_4$ -Gruppen die am Netzwerk-Aufbau beteiligt sind betrachtet, findet sich dieser Zusammenhang auch bei den Verbindungen mit einem neutralen Organozinnoxometallatnetzwerk. Deutlich wird dies, wenn man die terminalen  $R_3Sn$ -Gruppen, die nicht am Netzwerk-Aufbau beteiligt sind, in der Formel separat behandelt. So wird z. B. aus der kettenförmigen Verbindung  $[(Bn_3Sn)_2MoO_4 \cdot DMF]$ , die Formel  $(Bn_3Sn \cdot DMF)[(Bn_3Sn)MoO_4]$ , das  $^1_{\infty}[(R_3Sn)(MO_4)]^-$ -Anion mit einem  $(R_3Sn):(MO_4)$ -Verhältnis von 1:1 wird ersichtlich.

Besser veranschaulicht wird dies auch, wenn man eine Beschreibung des Netzwerkes verwendet, die angelehnt an die Niggli-Formeln die Verknüpfung der einzelnen Bausteine als Indexpzahlen in Form von Brüchen wiedergibt. Dabei ist bei den Triorganozinnoxometallatnetzwerken im Gegensatz zu den Niggli-Formeln, das zentrale Element nicht das von Liganden umgebene Zentralatom, sondern die  $MO_4$ -Gruppen ( $M = Mo, W, Cr$ ), die von einer unterschiedlichen Anzahl von  $R_3Sn$ -Gruppen umgeben werden. Für  $[(Bn_3Sn)_2MoO_4 \cdot DMF]$  lautet die Formel  $[MoO_4(Bn_3Sn)_{2/2}(Bn_3Sn)_{1/1}]$ . Die  $MoO_4$ -Gruppen sind von je drei  $Bn_3Sn$ -Gruppen umgeben, von denen ihrerseits zwei  $Bn_3Sn$ -Gruppen von zwei  $MoO_4$ -Gruppen und eine  $Bn_3Sn$ -Gruppe nur von einer  $MoO_4$ -Gruppe koordiniert werden.

### 1.3.3 Koordinationspolymere des Typs $[(R_3Sn)_2(MO_4)_2(M'(L)_m)]$ und $[(R_3Sn)_6(MO_4)_4(M'(L)_m)]$ (R = Aryl; M = Cr, Mo, W; M' = Cu, Zn, Ni; L = Ligand; m = 1, 2)

Die Idee polymere Verbindungen durch Verknüpfung der  $MO_4^{2-}$ -Anionen (M = Mo, W) über Organozinnkationen des Typs  $R_3Sn^+$  (R = Aryl, Alkyl) und Metallkomplekkationen des Typs  $[M'(L)_m]^{2+}$  (M' = Cu, Zn, Ni.; L = Stickstoffligand; m = 1, 2) zu synthetisieren entstand beim Betrachten der von *Kondracka* präsentierte Verbindung  $(Me_2NH_2)[(Ph_3Sn)_3(MoO_4)_2]$  <sup>[42]</sup>. Hier ist das Kation in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Es bildet sich über das  $(6^3)$ -Netzwerk hinaus eine übergeordnete Struktur mit einem  $(6^6)$ -dia-Netz (Abb. 1.3.5). Ausgehend von dieser Verbindung liegt die Überlegung nahe, die Tetraalkylammonium und -phosphoniumkationen durch Metallkationen zu ersetzen. Diese sind in der Lage, zusätzliche koordinative Bindungen einzugehen und dadurch neuartige Netzwerke entstehen zu lassen. Dies sollte insbesondere deswegen möglich sein, weil in vielen Organozinnnoxometallatnetzwerken nicht alle Sauerstoffatome zur Verknüpfung beitragen. Diese terminalen Sauerstoffatome stellen potentielle Ligandatome für weitere Bausteine dar. Im Vergleich zu den Organozinnnoxometallatnetzwerken stellt sich die Frage, ob durch eine mögliche Koordination der Metallkomplekkationen, die sich bildenden Netzwerkstrukturen in ihrer Dimensionalität und Topologie beeinflusst werden.

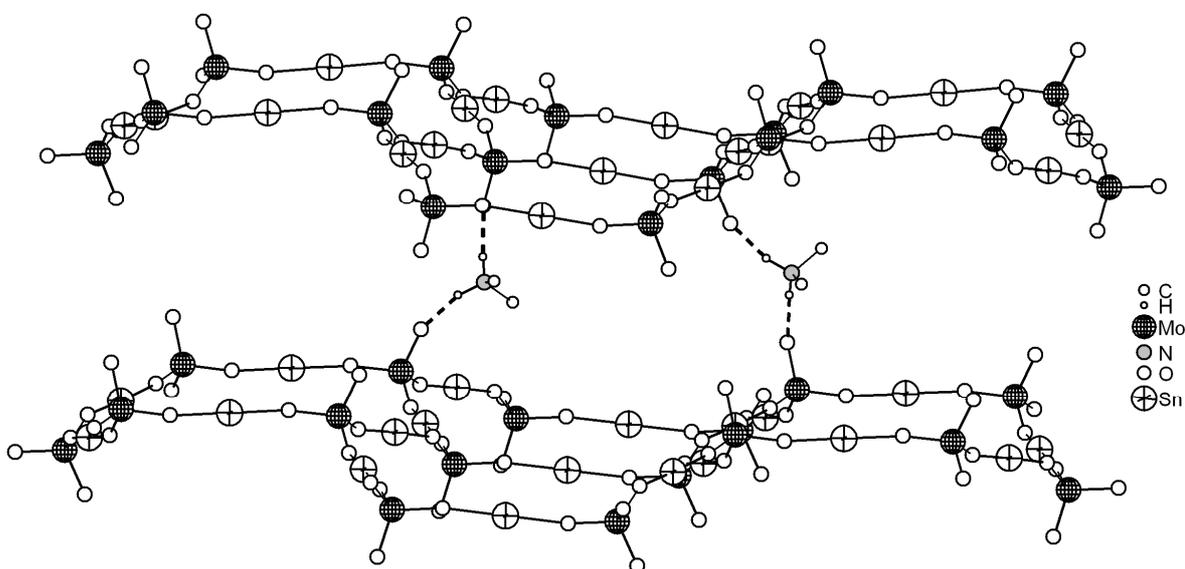
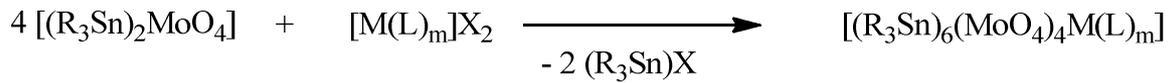
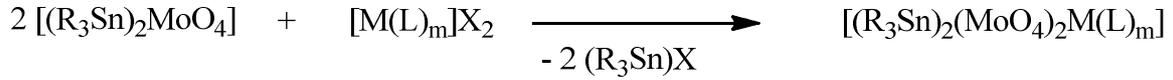


Abb. 1.3.5 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(Me_2NH_2)[(Bn_3Sn)_3(MoO_4)_2]$ ;  $(6^3)$ -Schichten verknüpft über Wasserstoffbrücken (ohne Phenylgruppen und Methylwasserstoffatome)

Bei der Synthese der anionischen Organozinnnoxometallatnetzwerke erfolgt der Abbau der Organozinnnoxometallate des Typs  $[(R_3Sn)_2MO_4]$  unabhängig davon, ob Tetraalkylammoniumhydroxide oder -chloride eingesetzt wurden (siehe Schema 1.1). Theoretisch müsste es ebenso möglich sein

kationische Metallkomplexverbindungen des Typs  $[M'(L)_m]X_2$  ( $M' = \text{Cu, Zn, etc.}; L = \text{en, tmeda etc.}; X = \text{Formiat, Acetat, etc.}; m = 1-2$ ) für diesen Abbau zu nutzen. Bei der Reaktion sollten sich die Metallkomplekkationen in das resultierende Netzwerk einfügen.



$R = \text{Ph, Bn}; L = \text{Stickstoffligand}; m = 1, 2;$   
 $M = \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{etc.}; X = \text{Formiat, Acetat, etc.}$

(Gl. 1.3.7-8)

Die Gl. 1.3.7-8 zeigen denkbare Reaktionswege von Organozinnoxomolybdaten mit kationischen Metallkomplexen in Abhängigkeit von der Stöchiometrie. Für die Formulierung wurde das  $(R_3Sn):(MoO_4)$ -Verhältnis der Produkte, wie bei den bekannten, anionischen Organozinnoxometallatnetzwerken gewählt. Als Metallkomplekkationen eignen sich die zweiwertigen Nickel-, Kupfer- oder Zinkkomplexe mit verschiedenen Stickstoffliganden, wie z. B. Ethylendiamin. Die Komplexe zeichnen sich aufgrund des Chelateffektes durch eine hohe Stabilität aus und durch den Stickstoffliganden und das Metallion ist der Aufbau des Polyeders sowie die Anzahl der noch freien Koordinationsstellen zumindest teilweise vorgegeben. Die Metallkomplexverbindungen sind synthetisch leicht zugänglich, wobei die Anionen variiert werden können.

Das aus diesen Reaktionen resultierende Netzwerk ist aus drei unterschiedlichen Konnektoren, sprich Metallkationen, aufgebaut. Derartige heterotrimetallische Verbindungen sind bislang nur wenig untersucht. In der *cambridge structural database* (CSD) finden sich etwa 250 Kristallstrukturen von heterotrimetallischen Verbindungen. Nur einige wenige dieser Verbindung sind polymer. Darunter fallen einige Heteropolyoxometallate, die über kationische Metallkomplexe, ähnlich den schon vorgestellten Polyoxometallaten, zu einem Polymer verknüpft werden. Ein Beispiel ist  $[(Cu(en)_2)(As_4Mo_6O_{28})]$ . Die Verbindung bildet Schichten, in denen die Cluster über  $Cu(en)_2$ -Gruppen verbrückt werden.  $[M(\text{phen})V_2TeO_8]$  <sup>[43]</sup> ( $M = \text{Cu, Ni}$ ) ist aus  $TeO_4$ -Tetraedern aufgebaut, die eckenverknüpft sind mit  $VO_4$ -Gruppen. Die so gebildeten Ketten werden durch  $M(\text{phen})$ -Gruppen zu einer Schicht verknüpft. Weitere Beispiele finden sich bei Verbindungen auf Basis von Boraten und Boranen, so bildet  $[CpMo(CO)_3I \cdot Ag(CB_{11}H_{12})]$  <sup>[44]</sup> eine Kettenstruktur.

Die Synthese der heterotrimetallischen Verbindungen erfolgt auf unterschiedlichen Wegen. Der Weg über den Abbau eines schon bestehenden Polymers zur Synthese eines heterotrimetallischen Polymers, wie es in den Gl. 1.3.7-8 vorgeschlagen ist, wurde bisher nicht eingeschlagen.

## 1.4 Problemstellung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von Verbindungen die verbrückende  $\text{MO}_4$ -Anionen ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) enthalten. Es wurden dabei Verbindungen aus drei unterschiedlichen Gruppen untersucht.

Verbindungen des Typs  $[\text{M}'(\text{L})_m\text{MO}_4]$  ( $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ;  $\text{L} = \text{Stickstoffligand}$ ;  $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $m = 1, 2$ ) bilden die erste Gruppe. Die bisher bekannten Verbindungen dieses Typs wurden zumeist hydrothermal hergestellt. Im Gegensatz dazu sollten die neu zu synthetisierenden Verbindungen sollten nicht-hydrothermal hergestellt werden. An den Verbindungen interessierte insbesondere die Koordinationsumgebung der Metallatome  $\text{M}'$  ( $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) sowie der Aufbau und die Dimensionalität der Verbindungen, unter anderem auch im Hinblick auf den möglichen Einbau der Metallkomplekkationen  $[\text{M}'(\text{L})_m]^{2+}$  in Organozinnoxometallatnetzwerke.

Zu der zweiten Gruppen zählen Verbindungen des Typs  $[(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{MO}_4]$  und  $Q[(\text{R}_3\text{Sn})_3(\text{MO}_4)_2]$  ( $\text{R} = \text{Aryl}$ ;  $M = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $Q = \text{Me}_4\text{N}^+, \text{}^n\text{PrN}^+, \text{etc.}$ ) aus der Klasse der Organozinnoxometallate. Die Forschungen über Organozinnoxometallate beschäftigten sich, abgesehen von wenigen Ausnahmen, mit Verbindungen bei denen die Organozinnkationen  $\text{Ph}_3\text{Sn}^+$  bzw.  $\text{Me}_3\text{Sn}^+$  eingesetzt wurden. Netzwerke von  $\text{MoO}_4$ - bzw.  $\text{WO}_4$ -Gruppen mit  $\text{Bn}_3\text{Sn}$ -Gruppen sind bisher nahezu unbekannt. Die sich ergebende Fragestellung war der Vergleich der Netzwerke, gebildet aus  $\text{Bn}_3\text{Sn}^+$ -Kationen und  $\text{MO}_4^{2-}$ -Anionen ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ), mit den schon bekannten Organozinnoxometallatnetzwerken.

Ein besonderer Focus dieser Arbeit lag auf den Verbindungen die zur dritten Gruppe gehören. Ziel war es durch Verknüpfung der  $\text{MO}_4^{2-}$ -Anionen ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) über Organozinnkationen des Typs  $\text{R}_3\text{Sn}^+$  ( $\text{R} = \text{Aryl}$ ) und Metallkomplekkationen des Typs  $[\text{M}'(\text{L})_m]^{2+}$  ( $\text{M}' = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}$ ;  $\text{L} = \text{Stickstoffligand}$ ;  $m = 1, 2$ ) neuartige heterotrimetallische Netzwerke aufzubauen. Es sollte geklärt werden, wie die gebildeten Ketten, Schichten und Raumnetzstrukturen im Vergleich zu den Organozinnoxometallaten durch die zusätzlich möglichen spezifischen Wechselwirkungen der Metallkomplekkationen mit dem Wirtsgitter hinsichtlich Topologie und Dimensionalität beeinflusst werden.

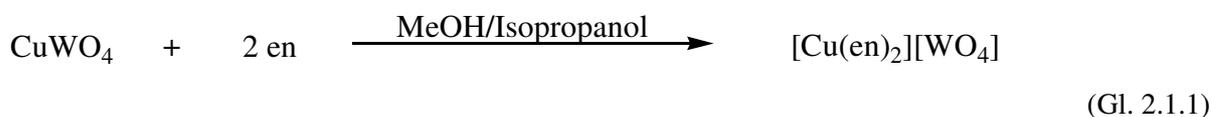
Die strukturelle Charakterisierung erfolgte dabei in erster Linie über die Kristallstrukturanalyse und die IR-Spektroskopie. Desweiteren wurde ein Teil der erhaltenen Verbindungen auf ihre katalytische Aktivität in der Oxidationskatalyse anhand einer einfachen Modellreaktion getestet.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Untersuchung von Koordinationsverbindungen des Typs $[M'(L)_mMO_4]$ ( $M' = Ni, Cu, Zn; M = Cr, Mo, W; L = \text{Stickstoffligand}; m = 1, 2$ )

#### 2.1.1 Synthese und Charakterisierung von $[Cu(en)_2][WO_4]$ (1)

$[Cu(en)_2][WO_4]$  (1) (en = Ethylendiamin) wurde durch die Umsetzung von  $CuWO_4$  mit Ethylendiamin in Methanol synthetisiert (Gl. 2.1.1). Kristalle in Form tiefvioletter Nadeln können durch Eindiffundieren von Isopropanol in die klare, tiefviolette Lösung gewonnen werden.



Die Verbindung ist in Wasser und Methanol gut löslich. Das Zerfließen der Kristalle an Luft innerhalb von 15 min zeigt an, dass die Verbindung stark hygroskopisch ist. Im Verlaufe einer thermogravimetrischen Untersuchung, die hier wie auch bei den noch folgenden Verbindungen unter Luftatmosphäre durchgeführt wurde, kommt es zwischen 25 und 70 °C zu einem Masseverlust von 4 %. Dies entspricht einem Molekül  $H_2O$ . Dieser Wassergehalt der im Rahmen der Kristallstrukturuntersuchung nicht bestätigt werden konnte ist vermutlich auf Restfeuchte bzw. die starken hygroskopischen Eigenschaften der Verbindung zurückzuführen. Die weitere Zersetzung erfolgt in zwei Stufen bei ca. 210–280 °C sowie bei ca. 440–520 °C mit einer Masseänderung um 26 %, was dem Anteil zweier en-Moleküle entspricht. Am Ende der Messung bei 600 °C stimmt die verbliebene Masse mit einem der Masse eines Oxidgemisch aus  $CuO$  und  $WO_3$  überein. In einem Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstandes ließen sich als kristalline Phasen sowohl  $CuWO_4$  als auch  $WO_3$  nachweisen.  $CuO$  konnte nicht gefunden werden, vermutlich liegt es in amorpher Form vor.

Verbindung **1** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pnab$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem  $Cu(en)_2^{2+}$ -Kation und einem  $WO_4^{2-}$ -Anion, beide liegen auf einer Spiegelebene (Abb. 2.1.1). Kationen und Anionen kristallisieren in einer NaCl-artigen Struktur (Abb. 2.1.2).

Das Kupferatom ist quadratisch-planar von vier Stickstoffatomen zweier en-Liganden umgeben. Die Cu-N-Abstände betragen 200,0(4) (N1) und 200,1(4) pm (N2), der N1-Cu1-N2-Chelatwinkel liegt bei 85,2(2)°, die Winkel zwischen den benachbarten Stickstoffatomen N1-Cu1-N1<sup>i</sup> und N2-Cu1-N2<sup>i</sup> (i: ½+x, 1-y, z) betragen 97,2(2) und 93,4(2)°. Der Cu-N-Abstand und der N-Cu-N-Chelatwinkel liegen im Bereich anderer Verbindungen mit  $Cu(en)_2$ -Fragment, z. B.  $[Cu(en)_2(pzdc)(H_2O)] \cdot H_2O$  (pzdc = pyrazin-2,3-dicarboxylat) <sup>[45]</sup> mit Cu-N-Abständen von 199,3(2)–202,1(2) pm und

N-Cu-N-Winkeln von  $84,96(6)^\circ$  und  $85,10(6)^\circ$  oder  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{isonic})_2$  (isonic = Isonicotinat)<sup>[46]</sup> mit Werten für die Cu-N-Abstände von 201,8(2) und 202,1(2) pm sowie einem N-Cu-N-Winkel von  $84,9(8)^\circ$ . Legt man eine Ausgleichsebene durch die vier Stickstoffatome N1, N2, N1<sup>i</sup> und N2<sup>i</sup>, liegt das Kupferatom innerhalb dieser Ebene.

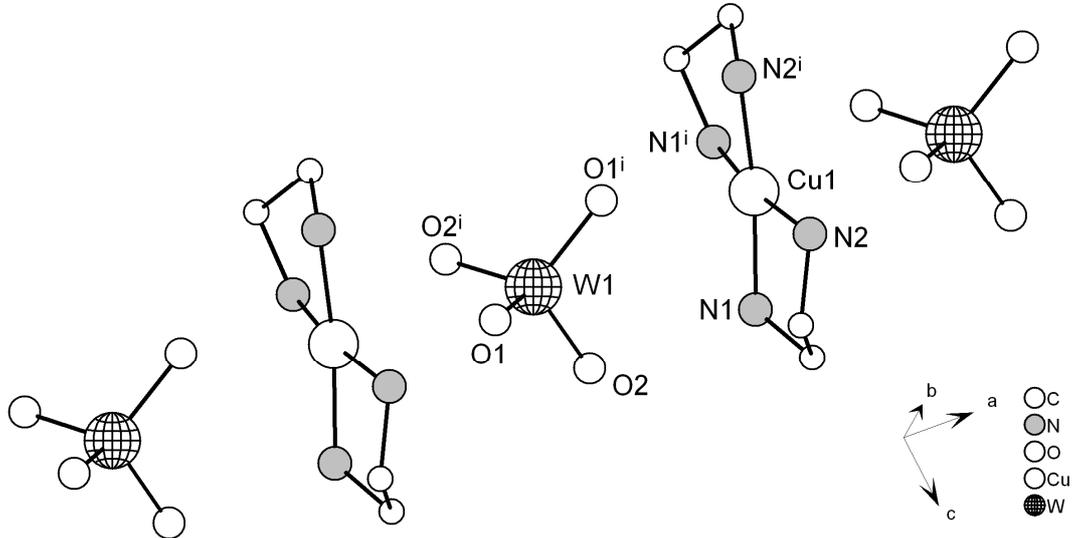


Abb. 2.1.1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung 1 (Symmetrieoperationen:  $i: \frac{1}{2}+x, 1-y, z$ )

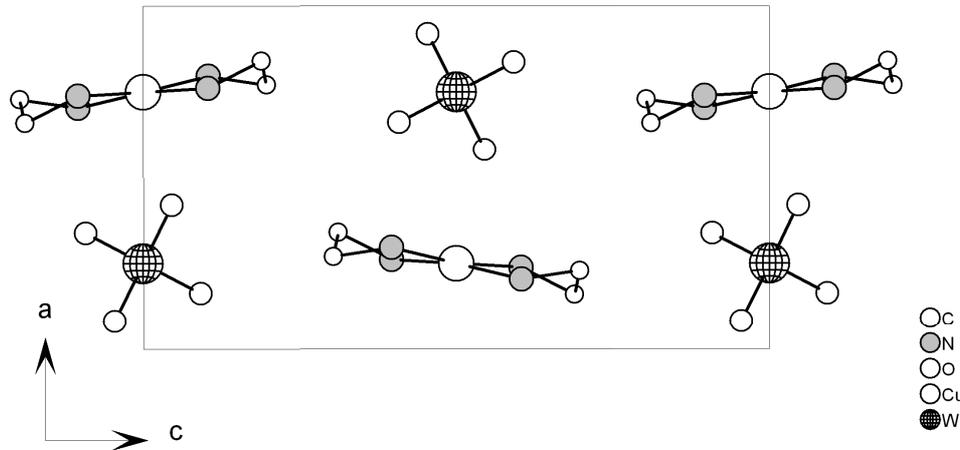


Abb. 2.1.2 Anordnung der  $\text{Cu}(\text{en})_2$ -Einheiten und der  $\text{WO}_4$ -Gruppen in der Elementarzelle in Blickrichtung der  $b$ -Achse

Die Lage und der Abstand des Sauerstoffatoms O1 des  $\text{WO}_4^{2-}$ -Anions zum Kupferatom lassen eine Koordination unter Ausbildung eines Oktaeders vermuten. Der Cu-O-Abstand liegt bei 266,2(4) pm. Betrachtet man den Abstand hinsichtlich einer möglichen Koordination ist ein solch langer Cu-O-Abstand selten, aber literaturbekannt. Der durchschnittliche Cu-O-Abstand für ein  $\text{Cu}(\text{en})_2$ -Fragment liegt bei  $255,8 \pm 11,1$  pm (CSD-Recherche siehe S. 30), längere Cu-O-Abstände finden sich z.B. bei  $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_4\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[47]</sup> mit Werten von 263(2) pm) oder bei  $[\text{Hen}][\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_{0,5}[\{\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_2\{\text{Cu}(\text{en})_2\}(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})_2] \cdot \text{en} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 16,35$ )<sup>[48]</sup> mit

einem Wert von 268,4(7) pm. Dies und die geometrischen Faktoren des entstehenden Koordinationspolyeders mit N-Cu-O-Winkeln nahe bei 90° (N1-Cu1-O2: 94,3(2)°; N2-Cu1-O: 2 94,0(2)°) würden für eine  $\mu_2$ -verbrückende Koordination der  $\text{WO}_4$ -Tetraeder sprechen. Einen Hinweis, ob eine (4+1+1)-Koordination und somit eine Wechselwirkung in Form einer koordinativen Bindung vorliegt, geben die W-O-Abstände. So sollte das vermeintlich verbrückende Sauerstoffatom O1 des  $\text{WO}_4$ -Tetraeders im Vergleich zum terminalen O2 eine längere W-O-Bindung aufweisen. Tatsächlich betragen die W-O-Abstände 178,4(4) pm (O1) und 177,8(3) pm (O2). Die Bindung des Sauerstoffatoms O1 ist also nur unwesentlich länger. Es ist somit davon auszugehen, dass, wenn überhaupt, nur eine sehr schwache Wechselwirkung in Form einer Koordination vorliegt. Die Winkel der  $\text{WO}_4$ -Tetraeders liegen mit Werten zwischen 108,4(2)–110,7(2)° nahezu an den Werten des idealen Tetraeders. Vergleichbare Verbindungen mit  $\text{WO}_4$ -Gruppen finden sich nur wenige, eines der Beispiele ist  $[\text{Cu}_4(\text{L})_6\text{WO}_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (L = 3-(2-pyridyl)pyrazolat) <sup>[56]</sup> (W-O: 174,2(3)–178,7(3) pm; O-W-O: 108,26(13)–110,50(14)°). Als weitere Verbindung wurde noch  $[\text{Zn}_2(\text{dtd})_2(\mu_2\text{-WO}_4)(\text{WO}_4)]$  <sup>[49]</sup> beschrieben, die W-O-Abstände und O-W-O-Winkel liegen in einem vergleichsweise weiten Bereich bei 144(1)–176(1) pm und bei 83,8(7)–121,6(7)°. Zum Vergleich: die W-O-Bindungslängen von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  <sup>[50]</sup> mit einer spinellartigen Struktur liegen bei 181,9(1) pm.

Durch drei unterschiedliche N-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen werden die Kationen und Anionen zu einer Schicht verknüpft (Abb. 2.1.4). Hierbei wirken die  $\text{NH}_2$ -Gruppen des en-Liganden als Donorgruppen und die Sauerstoffatome der  $\text{WO}_4$ -Gruppen als Akzeptoren. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen  $\text{N2-H2}\cdots\text{O2}^i$  und  $\text{N1-H2}\cdots\text{O1}^v$  (i:  $\frac{1}{2}+x, 1-y, z$ ; v:  $\frac{1}{2}+x, -y, z$ ) bilden nach der Nomenklatur von *Bernstein et al.* <sup>[51]</sup> ein Ringmotiv mit dem graph set R2,2(8) und verknüpfen die Ionen in Richtung der b-Achse (Abb. 2.1.3 a)). Durch die Wasserstoffbrückenbindung  $\text{N1-H1}\cdots\text{O1}$  bildet sich eine Kette mit dem graph set C(8) und die in Richtung der a-Achse verläuft (Abb. 2.1.3 b)). Die Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen finden sich in Tab. 2.1.1.

**Tab. 2.1.1 Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 1**

D-H...A	D-H [pm]	H...A [pm]	D...A [pm]	D-H...A [°]	graph set
N1-H1...O1	89(2)	199(2)	288,2(6)	174(5)	C2,2(8)
N1-H2...O1 <sup>v</sup>	87(5)	215(5)	293,2(5)	151(5)	R2,2(8)
N2-H4...O2 <sup>i</sup>	88(5)	211(5)	296,7(5)	167(5)	R2,2(8)

Symmetrieoperationen: i:  $\frac{1}{2}+x, 1-y, z$ ; v:  $\frac{1}{2}+x, -y, z$



Im IR-Spektrum von Verbindung **1** liegen bei 3115 und 3054  $\text{cm}^{-1}$  die Banden der antisymmetrischen und symmetrischen N-H-Valenzschwingung (Abb. 2.1.5). Die Banden der N-H-Valenzschwingung sind verbreitert und deuten auf Wasserstoffbrückenbindungen hin. Die Banden bei 2966 und 2886  $\text{cm}^{-1}$  können den C-H-Valenzschwingungen und die bei 1606  $\text{cm}^{-1}$  den Deformationsschwingungen der  $\text{NH}_2$ -Gruppe zugeordnet werden.

Aus dem IR-Spektrum lassen sich Rückschlüsse über eine mögliche Koordination der  $\text{WO}_4$ -Tetraeder ziehen. Abhängig von der Koordination des Tetraeders verändert sich seine lokale Symmetrie. Nur bei einer gleichartigen Umgebung der  $\text{WO}_4$ -Gruppe besteht ein ideales Tetraeder. Für das ideale Tetraeder mit der Symmetrie  $T_d$  werden vier Normalschwingungen erwartet, wobei die Schwingung der Symmetrie  $E'$  zweifach entartet und die der Symmetrie  $F_2$  dreifach entartet sind (Abb. 2.1.5) <sup>[69]</sup>. Von diesen vier Schwingungen sind nur die Schwingungen  $\nu_3$  und  $\nu_4$  IR-aktiv.

Bei ein-, zwei- oder dreifach koordinierenden  $\text{WO}_4$ -Tetraedern wird die lokale Symmetrie von  $T_d$  auf  $C_{2v}$  bzw.  $C_{3v}$  reduziert. Von den vier Schwingungen sind nun nahezu alle IR-aktiv und teilweise nicht mehr entartet (Tab. 2.1.2). Für einfach- und dreifach koordinierende  $\text{WO}_4$ -Tetraeder ( $C_{3v}$ ) erfolgt eine Aufspaltung von  $\nu_3$  und  $\nu_4$  in zwei Banden und  $\nu_1$  wird IR-aktiv. Für zweifach koordinierende  $\text{WO}_4$ -Tetraeder ( $C_{2v}$ ) findet man eine Aufspaltung von  $\nu_3$  und  $\nu_4$  in drei Banden, von  $\nu_2$  in zwei Banden und  $\nu_1$  wird wiederum IR-aktiv (Tab. 2.1.2).

Diese Betrachtung gelten ebenso für andere Tetraeder-Gruppen. Bei den Oxometallaten  $\text{MO}_4$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) ist im IR-Spektrum insbesondere der Bereich um 800  $\text{cm}^{-1}$  interessant, da hier die Schwingungen  $\nu_1$  und  $\nu_3$  erwartet werden.

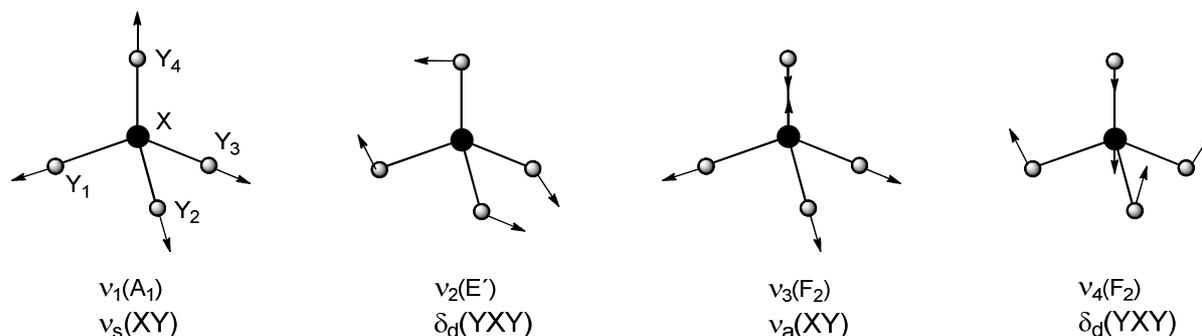


Abb. 2.1.5 Schwingungen einer  $\text{XY}_4$ -Gruppe [enthalten in 69]

Tab. 2.1.2 Schwingungen eines  $\text{XY}_4$ -Tetraeders in Abhängigkeit der Lokalsymmetrie (R = Raman-aktiv, IR = IR-aktiv) [enthalten in 73]

	$T_d$	$C_{3v}$	$C_{2v}$
$\nu_1$	$A_1$ (R)	$A_1$ (IR,R)	$A_1$ (IR,R)
$\nu_2$	$E$ (R)	$E$ (IR,R)	$A_1$ (IR,R), $A_2$ (R)
$\nu_3$	$F_2$ (IR,R)	$A_1$ (IR,R), $E$ (IR,R)	$A_1$ (IR,R), $B_1$ (IR,R), $B_2$ (IR,R)
$\nu_4$	$F_2$ (IR,R)	$A_1$ (IR,R), $E$ (IR,R)	$A_1$ (IR,R), $B_1$ (IR,R), $B_2$ (IR,R)

Im Spektrum von Verbindung **1** liegt im Bereich um  $800\text{ cm}^{-1}$  (antisymmetrische W-O-Valenzschwingung ( $\nu_3$ )) nur eine Bande bei  $804\text{ cm}^{-1}$ . Diese Bande deutet auf eine ideale Tetraedersymmetrie der  $\text{WO}_4$ -Anionen hin. Im Falle einer zweifachen Koordination würde man vier Banden erwarten.

Dieses spektroskopische Ergebnis untermauert die aufgrund den Daten der Kristallstruktur vermutete, ionische Bindung zwischen den  $\text{WO}_4^{2-}$ -Anionen und den  $\text{Cu(en)}_2^{2+}$ -Kationen.

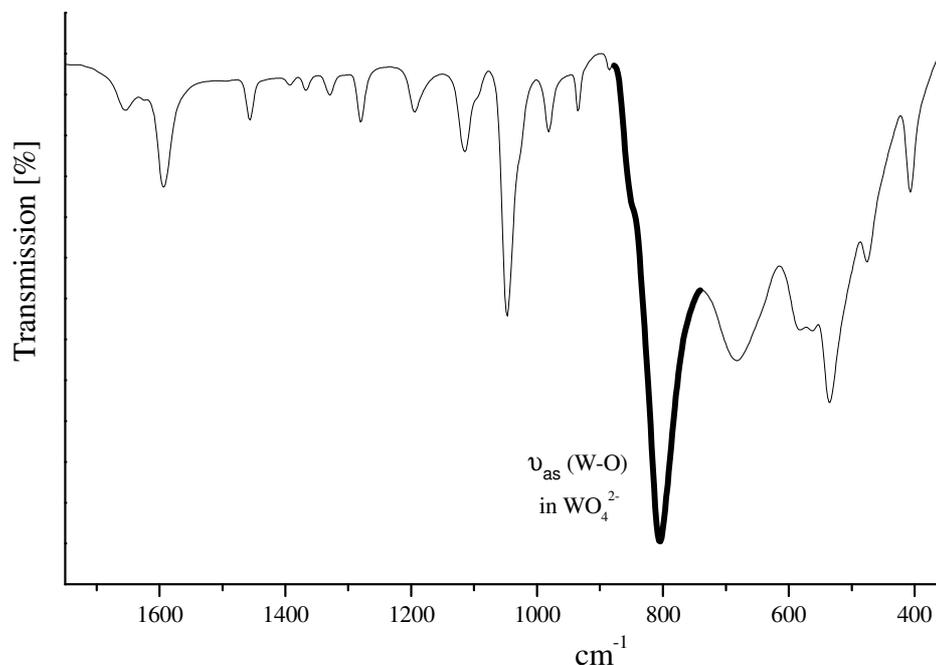
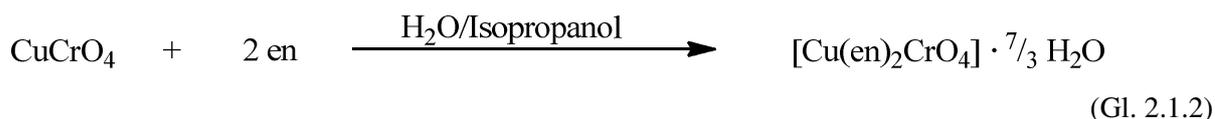


Abb. 2.1.6 IR-Spektrum von Verbindung **1**

### 2.1.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cu(en)}_2\text{CrO}_4] \cdot \frac{7}{3} \text{H}_2\text{O}$ (**2**)

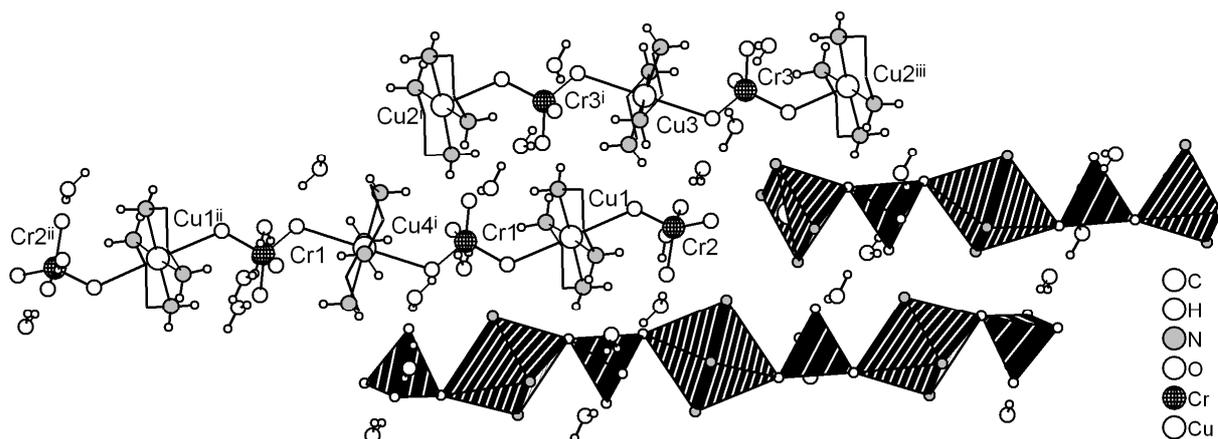
$[\text{Cu(en)}_2\text{CrO}_4] \cdot \frac{7}{3} \text{H}_2\text{O}$  (**2**) entsteht bei Umsetzung von  $\text{CuCrO}_4$  mit Ethylendiamin in Methanol. Kristalle in Form dichroistischer dunkelgrün-brauner Nadeln konnten durch langsame Diffusion von Isopropanol in die klare, dunkelgrüne Lösung erhalten werden (Gl. 2.1.2).



$[\text{Cu(en)}_2\text{CrO}_4] \cdot \frac{7}{3} \text{H}_2\text{O}$  (**2**) ist in Wasser und Methanol gut löslich, in wässriger Lösung jedoch nur für einige Stunden stabil. Laut TG beginnt die Zersetzung der Kristalle bei Raumtemperatur. Der erste Zersetzungsschritt, bei dem der Masseverlust der Masse von  $\frac{7}{3}$  Molekülen  $\text{H}_2\text{O}$  entspricht, endet bei ca.  $90\text{ }^\circ\text{C}$ .

$[\text{Cu}(\text{en})_2\text{CrO}_4] \cdot \frac{7}{3} \text{H}_2\text{O}$  (**2**) kristallisiert triklin in der Raumgruppe P 1 mit sechs Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält neben den drei  $\text{CrO}_4$ -Gruppen vier  $\text{Cu}(\text{en})_2$ -Einheiten. Zwei der vier Kupferatome liegen auf einem Inversionszentrum. Zusätzlich gehören noch sieben Wassermoleküle zu der asymmetrischen Einheit.

Anders als bei der Verbindung  $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{WO}_4$  (**1**) bei der die Kationen und Anionen in einer NaCl-artigen Struktur kristallisieren, finden sich in der Kristallstruktur der Verbindung **2** oligomere anionische und kationische Baueinheiten der Zusammensetzung  $[(\text{Cu}(\text{en})_2)_3(\text{CrO}_4)_4]^{2-}$  und  $[(\text{Cu}(\text{en})_2)_3(\text{CrO}_4)_2]^{2+}$ , die die Teilstücke einer Kette bilden (Abb. 2.1.7). Im anionischen Baustein  $[(\text{Cu}(\text{en})_2)_3(\text{CrO}_4)_4]^{2-}$  verknüpfen zwei  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Anionen drei  $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$ -Kationen und zwei weitere  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Anionen wirken terminal. Der kationische Baustein  $[(\text{Cu}(\text{en})_2)_3(\text{CrO}_4)_2]^{2+}$  ist aufgebaut aus zwei  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Anionen und drei  $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$ -Kationen, wobei beide  $\text{CrO}_4$ -Tetraeder verknüpfend wirken. Mit Ausnahme der quadratisch-pyramidal koordinierten Kupferatome der terminalen  $\text{Cu}(\text{en})_2$ -Gruppen in der kationischen Baueinheit sind alle Kupferatome der Verbindung verzerrt oktaedrisch koordiniert. Immer liegen Stickstoffatome des en-Liganden in den äquatorialen Positionen und in den axialen Positionen befinden sich die Sauerstoffatome der  $\text{CrO}_4$ -Tetraeder.



**Abb. 2.1.7** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **2** (Symmetrieeoperationen: i:  $x, 1+y, z$ ; ii:  $-1-x, 1-y, -1-z$ ; iii:  $-x, -1-y, z$ )

Im Kristall ordnen sich die kationischen und anionischen Bausteine alternierend an. Diese Anordnung erweckt den Eindruck, dass eine Koordination der endständigen  $\text{CrO}_4$ -Gruppen des anionischen Bausteins an die terminale  $\text{Cu}(\text{en})_2$ -Gruppe des kationischen Bausteins möglich ist und sich so eine Kettenstruktur ausbildet. Jedoch sprechen die Bindungslängen und -winkel des im Falle einer Koordination entstehenden Oktaeders gegen eine Koordination. Der Cu-O-Abstand der terminalen  $\text{CrO}_4$ -Gruppe des anionischen Bausteins zur terminalen  $\text{Cu}(\text{en})_2$ -Gruppe des kationischen Bausteins liegt bei 300,1(2) pm. Dieser Abstand ist im Vergleich mit dem durchschnittlicher Cu-O-Abstände eines  $\text{Cu}(\text{en})_2\text{O}_2$ -Fragments ( $255,8 \pm 11,1$  pm) sehr groß. Die N-Cu-O-Winkel liegen bei  $69,81(2)$ – $106,90(2)^\circ$  und der O-Cu-O-Winkel beträgt  $161,63(2)^\circ$ . Diese Winkel weichen stark von den idealen Winkeln eines Oktaeders ( $90^\circ$  bzw.  $180^\circ$ ) ab, der entstehende Oktaeder wäre sehr stark

verzerrt. Von der Ausbildung einer Kettenstruktur kann somit nicht ausgegangen werden. Auch eine Bindungswertanalyse mit Hilfe von PLATON<sup>[52]</sup> erbrachte, dass keine Koordination stattfindet. Dieser Aufbau aus verschiedenen Bausteinen ist völlig anders als der von der vergleichbaren Verbindung  $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ <sup>[53]</sup>. Hier bildet sich eine kettenförmige Struktur, aufgebaut aus verbrückenden  $\text{Cu}(\text{en})_2$ -Kationen und  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Anionen. Der Cu-O-Abstand liegt hier bei 252,5(3) pm. Ein möglicher Grund für den unterschiedlichen Aufbau können die Wassermoleküle sein, die in der Kristallstruktur von Verbindung **2** gefunden wurden. Im Vergleich zu den verbrückenden  $\text{CrO}_4$ -Gruppen im Baustein ermöglicht einfache Koordination der endständigen  $\text{CrO}_4$ -Gruppe eine freie Drehbarkeit der Gruppe. Es können so weitere Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden, die zu einer zusätzlichen Verknüpfung führen.

Über Bindungslängen und -winkel der Koordinationspolyeder informiert Tab. 2.1.3. Die ausschließlich äquatorial gebundenen Stickstoffatome koordinieren alle mit ähnlichen Cu-N-Abständen von 200,7(3)–202,4(3) pm, der N-Cu-N-Chelatwinkel liegt bei 84,3(1)–84,9(1)°. Die Cu-N-Abstände und N-Cu-N-Winkel der chelatisierenden en-Moleküle sind vergleichbar mit der schon vorgestellten Verbindung  $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{WO}_4$  und entsprechenden Verbindungen der Literatur<sup>[56, 45, 46]</sup>. Die Cu-O-Abstände der Sauerstoffatome der Oktaeder sind mit Werten zwischen 244,2(4)–248,1(5) pm länger als der Cu-O-Abstand in der quadratischen Pyramide mit einem Wert von 235,3(3) pm. Die Werte liegen in Bereichen anderer literaturbekannter Verbindungen mit einer (4+1+1)- bzw. einer (4+1)-Koordination. So beträgt z. B. bei der Verbindung  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_3\text{S})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ <sup>[86]</sup> mit einem  $\text{Cu}(\text{en})_2\text{O}_2$ -Fragment der Cu-O-Abstand 243,7(2) pm. Bei der Verbindung  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]_2\{[\text{Cu}(\text{en})_2(\alpha\text{-PW}_{11}\text{CuClO}_{39})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}\}$ <sup>[54]</sup>, die zwei  $\text{Cu}(\text{en})_2\text{O}$ -Fragmente enthält, liegen die Cu-O-Abstände zwischen 234,7(1)–234,8(9) pm.

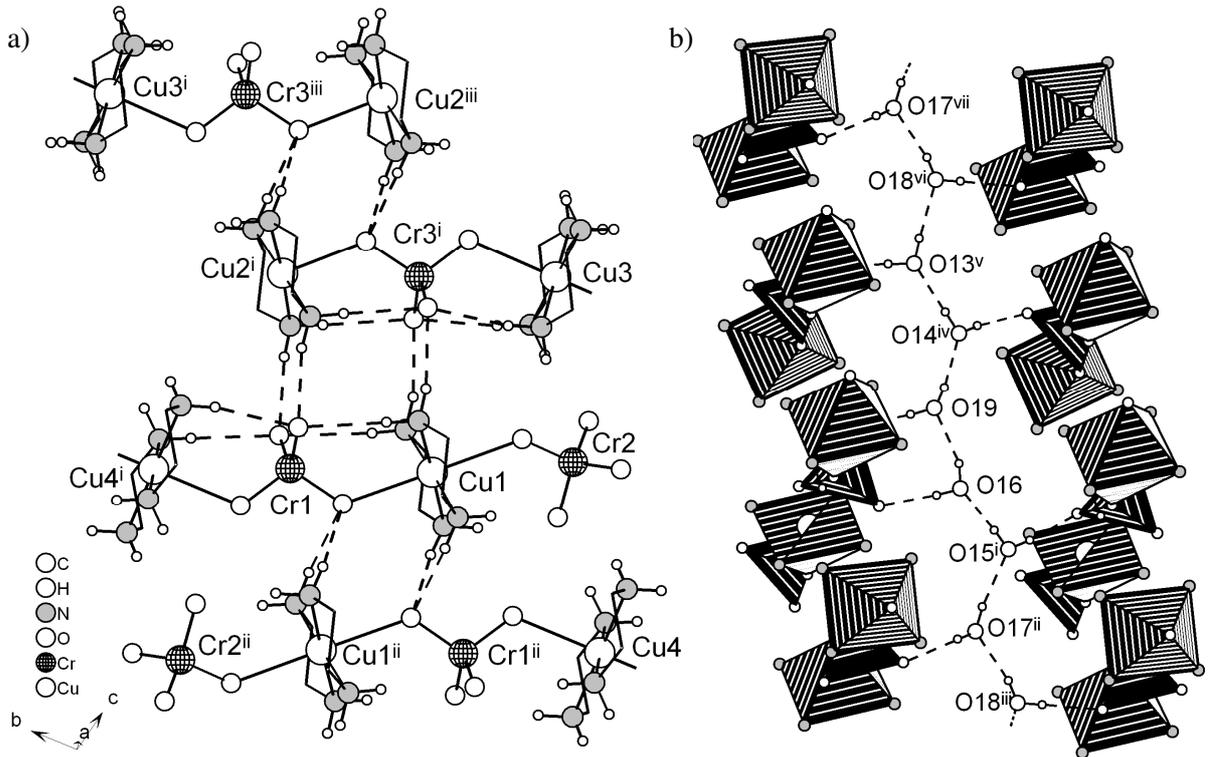
**Tab. 2.1.3 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in Verbindung 2**

	Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]
Cu-N	200,7(3)–202,4(3)	N-Cu-N	84,3(1)–84,9(1)
Cu-O (Oktaeder)	244,2(4)–248,1(5)	O-Cu-N	90,4(1)–91,4(1)-
Cu-O (quadrat-pyramidal)	235,3(3)	O-Cr-O	107,5(1)–110,3(1)
Cr-O <sub>term.</sub>	161,8(3)–166,8(3)		
Cr-O <sub>verb.</sub>	164,4(2)– 166,5(3)		

Die Cr-O-Bindungslängen mit Werten von 161,8(3)–166,8(3) pm entsprechen nahezu den Literaturangaben, wie z. B. für  $[\text{Cu}(\text{dtd})\text{CrO}_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ <sup>[55]</sup> (Cr-O: 162,3(4)–166,2(4) pm). Dabei kommt es zu einem Überschneidungsbereich der Cr-O-Abstände der terminalen mit dem der verbrückenden Sauerstoffatome. Eine mögliche Erklärung sind die Wasserstoffbrückenbindungen, die zu einer Aufweitung der Cr-O-Bindungen der terminalen Sauerstoffatome führen können. Die Winkel der

Koordinationspolyeder der  $\text{CrO}_4$ -Gruppen liegen mit Werten zwischen  $107,5(1)$ – $110,3(1)^\circ$  nahezu bei den Werten eines idealen Tetraeders.

Entsprechend der Vielzahl der möglichen Donatoren und Akzeptoren in Verbindung **2** finden sich 35 verschiedene inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (Tabelle siehe Kap. 6.2.15). Die terminalen  $\text{CrO}_4$ -Tetraeder bzw.  $\text{Cu(en)}_2$ -Einheiten beider Bausteine werden über die Wasserstoffbrückenbindungen  $\text{N8-H16}\cdots\text{O8}$  und  $\text{N6-H12}\cdots\text{O6}$  zu einer Kette der Art  $\text{C1},1(10)$  verknüpft.



**Abb. 2.1.8** a) Verknüpfung der Bausteine durch Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Schicht (Symmetrieoperation: i:  $x, 1+y, z$ ; ii:  $-1-x, -y, -1-z$ ; iii:  $-x, -y, -z$ ); b) Verknüpfung der Schichten durch Wasserstoffbrückenbindungen über Kristallwasser (Symmetrieoperation: i:  $1+x, y, z$ ; ii:  $-x, -1-y, -z$ ; iii:  $1-x, -1-y, -z$ ; iv:  $-x, -y, -1-z$ ; v:  $-1-x, -y, -1-z$ ; vi:  $-x, -1-y, -1-z$ , vii:  $-1-x, -1-y, -1-z$ )

Desweiteren ist die terminale  $\text{CrO}_4$ -Einheit des anionischen Bausteins über vier Wasserstoffbrückenbindungen an benachbart liegende Bausteine gebunden. Das zugehörige Motiv ist wiederum eine Kette der Art  $\text{C1},1(10)$ . Die terminalen Sauerstoffatome der  $\text{CrO}_4$ -Gruppen der Chromatome Cr1 und Cr3 dienen als Akzeptoren für vier Wasserstoffbrückenbindungen, von denen zwei inter- und zwei intramolekular sind. Die verknüpfenden Sauerstoffatome der  $\text{CrO}_4$ -Einheiten des Chromatome Cr1 und Cr3 dienen als Akzeptoren für die  $\text{NH}_2$ -Gruppen der  $\text{Cu(en)}_2$ -Einheiten der Kupferatome Cu1 und Cu2 (graph set  $\text{C1},1(10)$ ). Die Summe der bisher beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungen führt zur Ausbildung einer Schicht, die sich senkrecht zur a-Achse stapelt (Abb. 2.1.8 a)). Die zwischen den Schichten liegenden Wassermoleküle sind über Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Kette verknüpft (Abb. 2.1.8 b)). Zusätzlich finden sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasser-

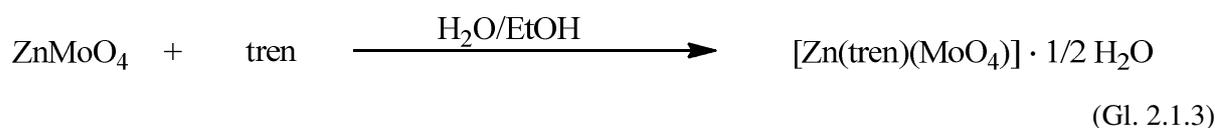
molekülen und den CrO<sub>4</sub>-Gruppen, dadurch erfolgt eine weitere Vernetzung der Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Alle Wasserstoffbrückenbindungen der Wassermoleküle sind nach der Bernstein-Nomenklatur als D1,1(2)-Wasserstoffbrücken zu bezeichnen, erst auf einem höheren Level (N6) findet sich die beschriebene Verknüpfung zu einer Kette aus Wasserstoffbrückenbindungen.

Bei 3213 und 3095 cm<sup>-1</sup> erkennt man im IR-Spektrum von Verbindung **2** die Banden der N-H- und O-H-Valenzschwingung der NH<sub>2</sub>-Gruppen und der Wassermoleküle, wobei die Banden aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen sehr stark verbreitert sind. Bei 2934 und 2880 cm<sup>-1</sup> liegen die Banden der C-H-Valenzschwingungen. Die Bande bei 1666 cm<sup>-1</sup> kann den Deformationsschwingungen der NH<sub>2</sub>-Gruppen zugeordnet werden. Im Bereich der CrO<sub>4</sub>-Gruppen werden für die terminalen CrO<sub>4</sub>-Gruppen drei Banden und für die verbrückenden CrO<sub>4</sub>-Gruppen vier Banden erwartet. Im Spektrum finden sich drei Banden bei 889, 851 und 831 cm<sup>-1</sup>, von denen die Bande bei 889 cm<sup>-1</sup> eine ausgeprägte Schulter bei 912 cm<sup>-1</sup> trägt. Es kommt vermutlich zur Überlagerung der Banden.

### 2.1.3 Synthese und Charakterisierung von [Zn(tren)MoO<sub>4</sub>] · ½ H<sub>2</sub>O (**3**)

Die Umsetzungen von Übergangsmetalloxometallatverbindungen mit dem Liganden Ethylendiamin im Metall:Ligand-Verhältnis von 1:2 führt im Falle der Verbindung **1** zur Bildung der Bausteine Cu(en)<sub>2</sub><sup>2+</sup> und WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, die sich im Kristall als diskrete ionische Moleküle in einer NaCl-artigen Struktur anordnen. Für die Verbindung **2** konnte die Bildung von Oligomeren, die aus den Bausteinen Cu(en)<sub>2</sub><sup>2+</sup> und CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> bestehen, beobachtet werden. In weiteren Untersuchungen wurden die durch Umsetzung der Übergangsmetalloxometallatverbindungen mit dem Liganden tren (tren = Tris(2-aminoethyl)amin) entstehenden Komplexe untersucht. Der Stickstoffligand tren besitzt vier mögliche Donorgruppen und so sollte der Ligand durch Blockierung der Koordinationsstellen am Metallatom die Bildung von monomeren und dimeren Molekülstrukturen, vergleichbar mit der Verbindung [Cu(cyclen)MoO<sub>4</sub>] · H<sub>2</sub>O<sup>[29]</sup> begünstigen.

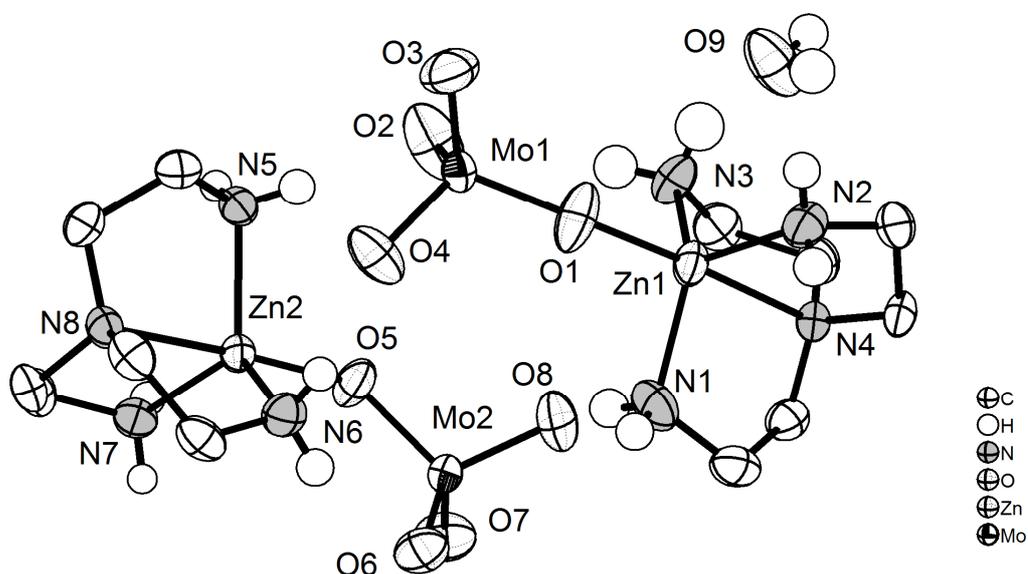
Durch Umsetzung von ZnMoO<sub>4</sub> mit dem tren-Liganden in wässriger Lösung, erhält man nach Überschichtung mit Ethanol die Verbindung [Zn(tren)MoO<sub>4</sub>] · ½ H<sub>2</sub>O (**3**) in Form farbloser Kristallnadeln (Gl. 2.1.3).



[Zn(tren)MoO<sub>4</sub>] · ½ H<sub>2</sub>O (**3**) ist gut löslich in Wasser und Methanol. Im Rahmen einer thermogravimetrischen Untersuchung zeigt sich bei ca. 85–110 °C ein Masseverlust von 2 %, der einem halben

Wassermolekül entspricht. Die weitere Zersetzung beginnt bei ca. 270 °C, der Masseverlust bis zum Ende der Messung bei 400 °C entspricht der Abgabe eines halben tren-Moleküls.

Verbindung **3** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P1$  mit zwei kristallographisch unabhängigen  $\text{Zn}(\text{tren})\text{MoO}_4$ -Molekülen und einem Wassermolekül in der asymmetrischen Einheit (Ab. 2.1.9). Wie erwartet koordiniert der Ligand vierzählig und es bildet sich im Kristall eine Molekülstruktur aus. Entsprechend der bevorzugten Koordinationsgeometrie der Zinkatome im Komplex mit einem tren-Liganden sind die Zinkatome jeweils verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert. Hierbei stammen vier Stickstoffatome von dem tren-Liganden und ein Sauerstoffatom von einer  $\text{MoO}_4$ -Gruppe. Der tren-Ligand koordiniert mit den Stickstoffatomen der primären Aminfunktionen in äquatorialer Ebene und dem Stickstoffatom der tertiären Aminfunktion in axialer Position.



**Abb. 2.1.9** Asymmetrische Einheit der Verbindung **3** (Molekül 1: Zn1, Mo1 u. w.; Molekül 2: Zn2, Mo2 u. w.) ( $\text{CH}_2$ -Gruppen ohne Wasserstoffatome)

Die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle (Molekül 1: Zn1, Mo1 u. w.; Molekül 2: Zn2, Mo2 u. w.) der asymmetrischen Einheit unterscheiden sich wenig. Am deutlichsten wird der Unterschied durch Orientierung und Lage der  $\text{MoO}_4$ -Gruppen zur  $\text{Zn}(\text{tren})$ -Einheit. Sichtbar wird dies bei der Aufsicht auf den  $\text{MoO}_4$ -Tetraeder aus Richtung des  $\mu_2$ -verbrückenden Sauerstoffatoms. Die drei terminalen Sauerstoffatome liegen bei den Molekülen leicht versetzt. Messbar wird dies unter anderem durch den Vergleich des  $\text{Zn-O-Mo-O}$ -Torsionswinkels des Sauerstoffatoms der  $\text{MoO}_4$ -Gruppe, das die kürzeste Entfernung zum Zinkatom aufweist. Er beträgt im Falle des Molekül 1  $-9,7(1)^\circ$  ( $\text{Zn1-O1-Mo-O2}$ ) und beim Molekül 2  $1,0(1)^\circ$  ( $\text{Zn2-O5-Mo2-O6}$ ). Die Lage der  $\text{MoO}_4$ -Tetraeder im Molekül 2 gestattet zudem die Ausbildung der intramolekularen Wasserstoffbrücke  $\text{N6-H9}\cdots\text{O6}$  (graph set (S 1,1(6)) zu der es im Molekül 1 keine äquivalente gibt. Die  $\text{Mo-O}$ -Abstände betragen bei den  $\mu_2$ -verbrückenden Sauerstoffatomen 177,8(3) und 179,9(2) pm und liegen bei den terminalen Sauerstoffatomen in einem Bereich von 173,4(3)–177,2(3) pm.

(Tab. 2.1.3) Vergleichbare Werte finden sich z. B. bei  $[\text{Zn}(\text{HL})_2(\text{MoO}_4)]_2 \cdot \text{HL} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  <sup>[56]</sup> (HL = 3-(2-pyridyl)pyrazol), das eine cyclische  $\{\text{Zn}_2\text{Mo}_2\text{O}_8\}$ -Einheit mit zwei  $\mu_2$ -verbrückenden und zwei terminalen Sauerstoffatomen im Mo-O-Abstand von 174,3(5)–1,750(4) pm und 172,6(6)–174,2(6) pm enthält. Die Winkel des  $\text{MoO}_4$ -Tetraeders gleichen mit Werten zwischen 107,8(1)–110,9(1) nahezu den Winkeln des idealen Tetraeder.

Die Zn-N-Bindungslängen liegen für die äquatorialen Stickstoffatome zwischen 206,1(3) und 207,9(3) pm (Tab. 2.1.4). Der Zn-N-Abstand der axialen Stickstoffatome ist mit 228,7(3) pm und 229,2(3) pm deutlich länger. Die Zn-O-Abstände liegen mit Werten bei 201,9(3) und 202,5(3) pm im Bereich der äquatorialen Zn-N-Bindungen. Die gefundenen Werte stimmen mit den Werten in der Literatur überein. So ergab die statistische Auswertung der Bindungslängen von acht Verbindungen mit einem Zn(tren)O-Fragment vergleichbare Werte\*.

Ähnlich vergleichbar mit den Werten der Literatur sind die Werte der  $\text{N}_{\text{eq}}\text{-Zn-N}_{\text{eq}}$ -Winkel, der  $\text{N}_{\text{eq}}\text{-Zn-N}_{\text{ax}}$ -Winkel und der  $\text{O-Zn-N}_{\text{eq}}$ -Winkel. Sie liegen zwischen 114,2(1)–121,3(2)° ( $\text{N}_{\text{eq}}\text{-Zn-N}_{\text{eq}}$ ), 80,0(1)–81,1(1)° ( $\text{N}_{\text{eq}}\text{-Zn-N}_{\text{ax}}$ ) und 97,4(1)–111,9(2)° ( $\text{O-Zn-N}_{\text{eq}}$ ). Beispiele der Literatur mit vergleichbarer Koordination des Zn(tren)O-Fragmentes sind  $[\text{Zn}(\text{tren})(\text{nic})]\text{BPh}_4$  (nic = Nicotinat) <sup>[57]</sup> mit  $\text{N}_{\text{eq}}\text{-Zn-N}_{\text{eq}}$ -Winkeln von 110,7(2)–122,9(2)°,  $\text{N}_{\text{eq}}\text{-Zn-N}_{\text{ax}}$ -Winkeln von 79,6(2)–80,0(2)° und  $\text{O-Zn-N}$ -Winkel 94,7(2)–110,7(2)° sowie  $[\text{Zn}(\text{tren})(\text{MeOH})] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{BPh}_4$  <sup>[58]</sup> mit  $\text{N}_{\text{eq}}\text{-Zn-N}_{\text{eq}}$ -Winkeln zwischen 115,9(7)–122,1(4)°,  $\text{N}_{\text{eq}}\text{-Zn-N}_{\text{ax}}$ -Winkeln zwischen 81,8(6)–84,7(6)° und  $\text{O-Zn-N}_{\text{eq}}$ -Winkeln zwischen 92,4(6)–100,5(4)°.

**Tab. 2.1.4 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in Verbindung 3**

	Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]
Zn-N <sub>eq</sub>	206,1(3)–207,9(3)	N <sub>eq</sub> -Zn-N <sub>eq</sub>	114,2(1)–121,3(2)
Zn-N <sub>ax</sub>	228,7(3)/229,2(3) (N4/N8)	N <sub>eq</sub> -Zn-N <sub>ax</sub>	80,0(1)–81,1(1)
Zn-O	201,9(3)/202,5(3)	O-Zn-N <sub>eq</sub>	97,4(1)–111,9(2)
Mo-O <sub>term.</sub>	173,4(3)–177,2(3)	O-Mo-O	107,8(1)–110,9(1)
Mo-O <sub>verb.</sub>	177,8(3)/179,9(2)	Mo-O-Zn	141,8(2)/133,0(1)

In der Kristallstruktur von Verbindung **3** finden sich zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen (Tab. 2.1.5). Durch diese kommt es zu einer Verknüpfung der beiden Zn(tren)MoO<sub>4</sub>-Moleküle zu einer Schicht. Der Aufbau der Schicht lässt sich am besten erklären durch die Vorstellung der Ausbildung einer Kette zwischen den gleichartigen Zn(tren)MoO<sub>4</sub>-Molekülen der asymmetrischen Ein-

\* CSD-Suche nach Zn(tren)O-Baustein; Statistik über acht Verbindungen:

Zn-N<sub>eq</sub>: 205,2 ± 2,0 pm (Mittelwert ± Standardabweichung), 200,4 pm (kleinster gefundener Wert) 209,2 pm (höchster gefundener Wert);

Zn-N<sub>ax</sub>: 226,0 ± 5,2 pm, 227,1 pm, 216,1 pm, 232,1 pm;

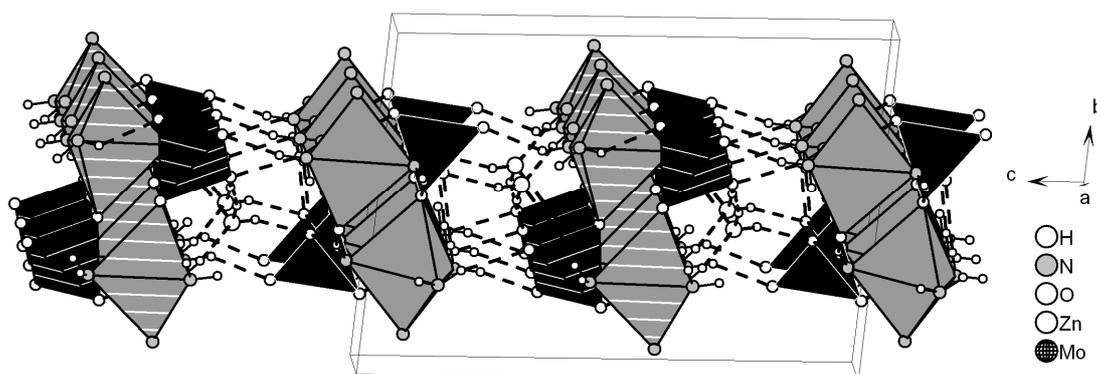
Zn-O: 206,8 ± 7,3 pm, 205,0 pm, 199,9 pm, 223,6 pm.

heit. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind hier diskrete des Typs D1,1(2) sowie Ringe des Typs R2,2(12) oder R2,2(8). Über weitere Wasserstoffbrückenbindungen des Typs D1,1(2) werden die Ketten untereinander zu einer Schicht verbunden. Das Kristallwassermolekül liegt zwischen den Ketten und führt zu einer weiteren Verknüpfung (Abb. 2.1.10).

**Tab. 2.1.5 Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 3**

D-H...A	D-H [pm]	H...A [pm]	D...A [pm]	D-H...A [°]	graph set
N1-H2...O8	86(3)	213(3)	292,3(5)	153(4)	D1,1(2)
N2-H3...O4 <sup>i</sup>	85(2)	233(3)	308,4(5)	148(4)	R2,2(12)
N2-H4...O9 <sup>i</sup>	84(3)	241(3)	317,5(5)	151(3)	D1,1(2)
N3-H5...O9 <sup>ii</sup>	86(5)	247(5)	320,2(6)	143(4)	D1,1(2)
N3-H6...O3 <sup>iii</sup>	86(4)	226(4)	302,2(5)	149(5)	R2,2(12)
N5-H7...O2	86(3)	220(3)	301,8(4)	161(3)	D1,1(2)
N5-H8...O7 <sup>iv</sup>	87(3)	232(3)	307,9(4)	147(3)	R2,2(12)
N6-H9...O6	88(4)	228(3)	307,3(5)	151(4)	S1,1(6)
N6-H10...O4	87(2)	208(3)	293,4(4)	166(3)	D1,1(2)
N7-H11...O6 <sup>iv</sup>	85(3)	213(3)	295,8(4)	164(3)	R2,2(12)
N7-H12...O5 <sup>iv</sup>	87(3)	225(3)	302,0(4)	148(3)	R2,2(8)
O9-H13...O6	82(3)	200(3)	279,7(5)	162(5)	D1,1(2)
O9-H14...O2 <sup>v</sup>	84(3)	187(3)	267,6(5)	161(4)	D1,1(2)

Symmetrieoperationen: i:  $-x, 1-y, 1-z$ ; ii:  $1+x, y, z$ ; iii:  $1-x, 1-y, 1-z$ ; iv:  $1-x, 1-y, 2-z$ ; v:  $-x, 1-y, 2-z$



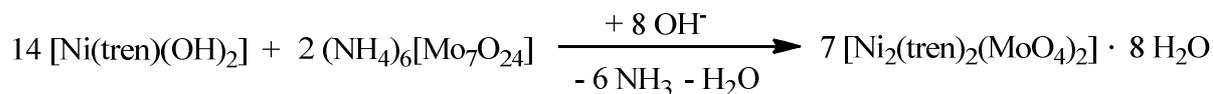
**Abb. 2.1.10** Durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Schicht in Verbindung 3, Seitenansicht in Blickrichtung der a-Achse (Polyeder schraffiert = Zn1,Mo1; Polyeder glatt = Zn2,Mo2)

Im IR-Spektrum erkennt man bei  $3204\text{ cm}^{-1}$  eine breite Bande, die den O-H-Valenzschwingungen, des Wassermoleküls zuzuordnen ist. Genau wie bei der ebenfalls breiten Bande bei  $3106\text{ cm}^{-1}$ , die von den N-H-Valenzschwingungen der  $\text{NH}_2$ -Gruppen stammt, deuten Lage und Form auf Wasserstoffbrückenbindungen hin. Zwischen  $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$  liegen drei Banden der C-H-Valenzschwingungen bei  $2998$ ,  $2927$  und  $2882\text{ cm}^{-1}$ . Die mittelstarke Bande bei  $1598\text{ cm}^{-1}$  kann den Deformations-

schwingungen der NH<sub>2</sub>-Gruppen zugeordnet werden. Die Anzahl der Banden im Bereich der Mo-O-Valenzschwingungen um 800 cm<sup>-1</sup> steht im Einklang mit der lokalen C<sub>3v</sub>-Symmetrie der MoO<sub>4</sub>-Gruppen. Erwartet werden drei Banden, die im Spektrum bei 898, 815 und 784 cm<sup>-1</sup> liegen. Zwei der drei Banden haben ausgeprägte Schultern bei 888 cm<sup>-1</sup> und 800 cm<sup>-1</sup>. Eine Erklärung könnte eine Überlagerung der Schwingungen der zwei unterschiedlichen MoO<sub>4</sub>-Gruppen der asymmetrischen Einheit sein. Daneben finden sich im Bereich 1000 bis 1100 cm<sup>-1</sup> die fünf Banden der Deformationsschwingungen der CH<sub>2</sub>-Gruppen, die typisch für den tren-Liganden sind.

#### 2.1.4 Synthese und Charakterisierung von [Ni<sub>2</sub>(tren)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] · 8 H<sub>2</sub>O (**4**)

[Ni<sub>2</sub>(tren)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] · 8 H<sub>2</sub>O (**4**) erhält man durch die Reaktion von [Ni(tren)(OH)<sub>2</sub>] mit (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>] in Wasser (Gl. 2.1.4). Es entsteht eine klare, blau-violette Lösung. Durch Diffusion von THF in diese Lösung wachsen blau-violette Kristalle. Eine alternative und einfachere Syntheseroute ist die Reaktion von NiMoO<sub>4</sub> mit dem tren-Liganden im Verhältnis 1:1 (Gl. 2.1.5). Kristalle gewinnt man ebenfalls durch Überschichtung der wässrigen Lösung mit THF.

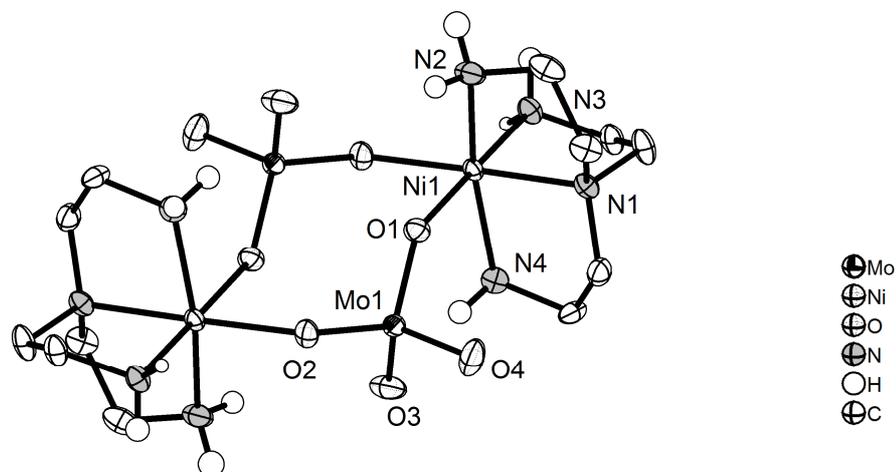


(Gl. 2.1.4-5)

Die Verbindung **4** ist gut löslich in Wasser und Methanol. Die thermogravimetrische Messung zeigt eine Zersetzung beginnend bei ca. 50–160 °C mit einem Masseverlust von 16 %, dies entspricht acht Wassermolekülen. In einem weiteren Zersetzungsschritt zwischen ca. 280–520 °C mit einem Gesamtmasseverlust von 33 % werden die zwei tren-Moleküle abgebaut. Zum Endpunkt der Messung entspricht die restliche Masse dem Anteil eines Gemisches aus NiO und MoO<sub>3</sub>. In einem Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstandes der thermogravimetrischen Messung konnte als einzige kristalline Phase NiMoO<sub>4</sub> nachgewiesen werden. Die Koordination des tren-Liganden ist somit reversibel.

[Ni<sub>2</sub>(tren)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] · 8 H<sub>2</sub>O (**4**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/n mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer MoO<sub>4</sub>-Gruppe, einem Ni(tren)-Fragment und vier Wassermolekülen. Das Nickelatom ist verzerrt oktaedrisch von sechs Ligandatomen umgeben. Zusätzlich zu zwei Sauerstoffatomen (O1, O2) zweier MoO<sub>4</sub>-Tetraeder, koordinieren noch vier Stickstoffatome (N1, N2, N3, N4) des tren-Liganden. Die

Sauerstoffatome liegen in einer cis-Anordnung, die  $\text{MoO}_4$ -Gruppen wirken  $\mu_2$ -verknüpfend und verbinden zwei Nickelatome (Abb. 2.1.11). Der sich ausbildende achtegliedrige Ring findet sich auch bei anderen  $\text{M}'(\text{L})\text{MO}_4$ -Verbindungen ( $\text{M}' = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}$ ;  $\text{L} = \text{Ligand}$ ;  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) <sup>[21]</sup>.



**Abb. 2.1.11** Ausschnitt aus der Molekülstruktur im Kristall von Verbindung **4** ( $\text{CH}_2$ -Gruppen ohne Wasserstoffatome)

Tab. 2.1.6 zeigt ausgewählte Bindungslängen und Winkel von Verbindung **4**. Die Mo-O-Abstände liegen für die terminalen Sauerstoffatome bei 175,3(3) pm (O3) und 175,4(3) pm (O4). Die der verbrückenden Sauerstoffatome sind mit Werten bei 177,7(3) pm (O1) und 180,1(2) pm (O2) etwas länger (Tab. 2.1.5). Damit entsprechen sie denen ähnlich aufgebauter Verbindungen, wie  $[\text{Ni}(\text{dtd})\text{MoO}_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  <sup>[59]</sup> (dtd = 3,14-Dimethyl-2,6,13,17-tetraazatricyclo[14,4,0<sup>1,18</sup>,0<sup>7,12</sup>]docosan) mit Mo-O-Abständen zwischen 175,4(3)–177,9(2) pm und  $[\text{Ni}(\text{mecyclam})\text{MoO}_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  <sup>[60]</sup> (mecyclam = 2,5,9,12-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan) mit Mo-O-Abständen zwischen 172,5(1)–183,5(9) pm. Die Winkel des Koordinationspolyeders sind mit Werten zwischen 107,0(1) und 115,5(1)° nahe an denen eines idealen Tetraeders.

Die Ni-N-Abstände liegen zwischen 209,8(3)–212,5(3) pm. Bei den Sauerstoffatomen koordiniert O2 in einem etwas längeren Abstand als O1 (215,6(2)/207,3(2) pm). Der Koordinationsmodus des tren-Moleküls und die gefundenen Bindungslängen sind mit in der Literatur beschriebenen Verbindungen vergleichbar. So ergab eine CSD-Suche nach dem  $\text{Ni}(\text{tren})\text{O}$ -Fragment 34 Verbindungen, die alle eine ausschließlich oktaedrische Umgebung des Nickelatoms aufwiesen. Der sechste Ligand konnte dabei unterschiedlicher Natur sein. Grenzt man die Suche auf das  $\text{Ni}(\text{tren})\text{O}_2$ -Fragment ein, findet man 16 Verbindungen mit vergleichbaren durchschnittlichen Bindungslängen\*.

\* CSD-Suche nach  $\text{Ni}(\text{tren})\text{O}_2$ -Baustein; Statistik über 16 Verbindungen:

Ni-N: 209,9 ± 2,2 pm (Mittelwert ± Standardabweichung), 205,5 pm (kleinster gefundener Wert), 217,3 pm (höchster gefundener Wert);

Ni-O: 211,5 ± 6,0 pm, 201,3 pm, 228,9 pm.

**Tab. 2.1.6 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in Verbindung 4**

	Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]
Ni-N	209,8(3)/209,1(3) (N3,N1) 212,5(3)/211,8(3) (N4,N2)	N1-Ni-N2	84,3(1)
		N1-Ni-N3	84,4(1)
		N1-Ni-N4	82,5(1)
		N3-Ni-N2	95,8(1)
		N3-Ni-N4	92,4(1)
Ni-O	215,6(2)/207,3(2) (O1,O2)	O-Ni-N	88,2(1)–97,1(1)
Mo-O <sub>term.</sub>	175,3(3)/175,4(3) (O3,O4)	O-Ni-O	85,70(9)
Mo-O <sub>verb.</sub>	177,7(3)/180,1(2) (O1,O2)	O-Mo-O	107,0(1)–115,5(1)
		Mo-O-Ni	141,5(1)/123,6(1)

Die  $N_{\text{tert}}$ -Ni-NH<sub>2</sub>-Winkel des chelatisierenden tren-Moleküls liegen zwischen 82,5(1) und 84,4(1)°. Die H<sub>2</sub>N-Ni-NH<sub>2</sub>-Winkel sind größer als 90° und betragen 95,8(1) und 92,4(1)°. Wie erwartet sind die Winkel vergleichbar mit anderen Ni(tren)-Komplexen, wie [Ni(tren)<sub>2</sub>(ox)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>[61]</sup> mit  $N_{\text{tert}}$ -Ni-NH<sub>2</sub>-Winkeln zwischen 82,6(1)–84,0(1)° und H<sub>2</sub>N-Ni-NH<sub>2</sub>-Winkeln von 93,6(2)° und 94,2(2)° oder [Ni(tren)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](1,5nda) · 2 H<sub>2</sub>O<sup>[62]</sup> (nda = 1,5-Naphthalindisulfonat) mit  $N_{\text{tert}}$ -Ni-NH<sub>2</sub>-Winkeln zwischen 82,94(7)–84,98(7)° und H<sub>2</sub>N-Ni-NH<sub>2</sub>-Winkeln bei 93,38(7)° und 94,49(7)°. Der O-Ni-O-Winkel der *cis*-ständigen Sauerstoffatome der MoO<sub>4</sub>-Tetraeder liegt bei 85,70(9)° und ist damit ebenfalls mit Literaturwerten vergleichbar, z. B. [Ni(tren)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](1,5nda) · 2 H<sub>2</sub>O<sup>[62]</sup> mit einem O-Ni-O-Winkel von 86,52(6)° und [Ni(tren)(η<sup>1</sup>-NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[63]</sup> mit einem O-Ni-O-Winkel von 84,5(1)°.

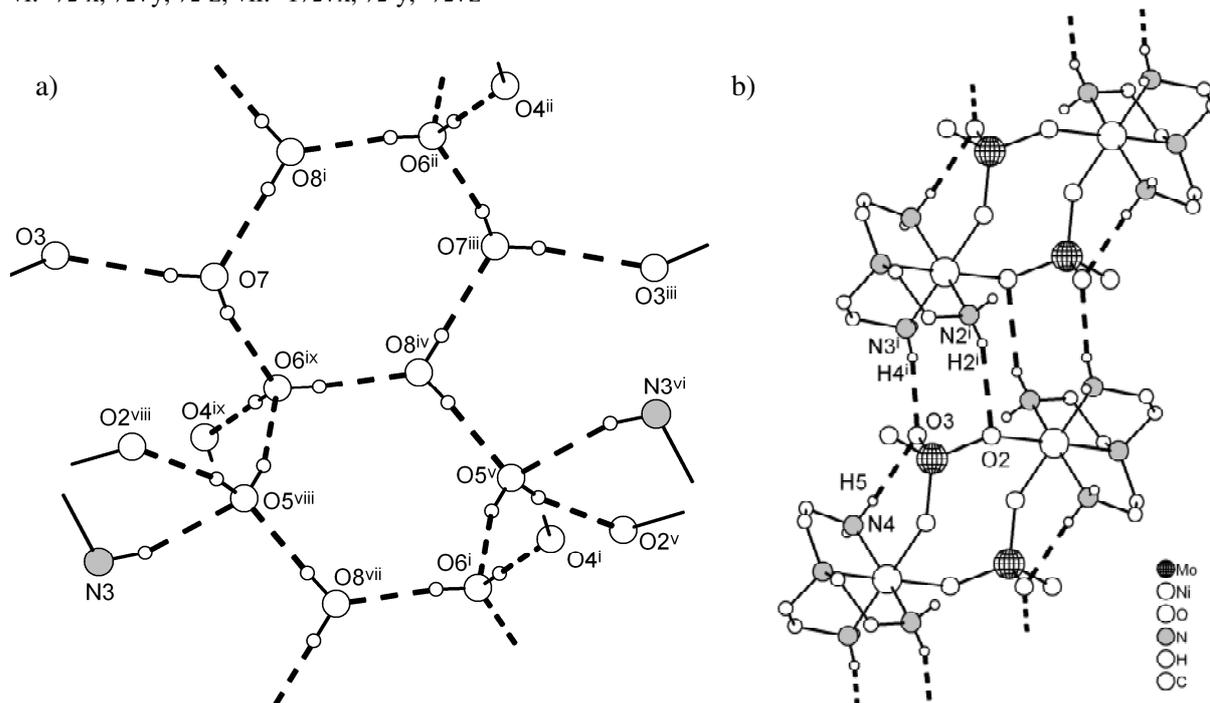
Tab. 2.1.7 gibt Aufschluss über die Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 4. Die Moleküle werden über N2-H2...O2<sup>i</sup> und N3-H4...O3<sup>ii</sup> (i: -x, -y, 1-z; ii: -1+x, y, z) zu einer Kette verbunden (Abb. 2.1.11 b)). Betrachtet man die Moleküle als Knotenpunkte, so knüpft jedes Molekül an sechs Wassermoleküle an. Die Wassermoleküle liegen zwischen den Ketten und bilden aneinander gereihete, gewellte Sechsringe (Abb. 2.1.12 a)). Bis auf eines, das vierfach verknüpfend ist, sind alle Wassermoleküle dreifach verknüpfend.

**Tab. 2.1.7 Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 4**

D-H...A	D-H [pm]	H...A [pm]	D...A [pm]	D-H...A [°]	graph set
N(2)–H(2)···O(2) <sup>ii</sup>	86(4)	259(4)	341,11(4)	161(4)	C1,1(6)
N(3)–H(3)···O(5) <sup>i</sup>	88(2)	223(3)	302,7(4)	151(2)	D1,1(2)
N(3)–H(4)···O(3) <sup>ii</sup>	87(4)	218(4)	303,4(4)	168(3)	C1,1(6)
N(4)–H(5)···O(3)	86(3)	226(3)	309,5(4)	164(4)	S1,1(6)
O(5)–H(7)···O(6) <sup>iii</sup>	83(5)	197(5)	275,7(4)	160(6)	D1,1(2)
O(5)–H(8)···O(2)	81(4)	195(4)	274,1(4)	165(4)	D1,1(2)
O(6)–H(9)···O(4)	82(2)	190(2)	272,2(4)	179(6)	D1,1(2)

D-H...A	D-H [pm]	H...A [pm]	D...A [pm]	D-H...A [°]	graph set
O(6)–H(10)···O(8) <sup>iv</sup>	82(2)	190(3)	271,6(5)	171(4)	D1,1(2)
O(7)–H(11)···O(3)	82(5)	219(4)	299,7(5)	172(5)	D1,1(2)
O(7)–H(12)···O(6) <sup>v</sup>	81(4)	203(4)	283,1(5)	168(5)	D1,1(2)
O(8)–H(13)···O(7) <sup>vi</sup>	82(4)	195(4)	275,7(6)	169(4)	D1,1(2)
O(8)–H(14)···O(5) <sup>vi</sup>	82(4)	191(4)	272,8(4)	177(6)	D1,1(2)

Symmetrieoperationen: i: -x, -y, 1-z; ii: -1+x, y, z; iii: 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z; iv: 1+x, y, z; v: -1/2+x, 1/2-y, -1/2+z; vi: -1/2-x, 1/2+y, 1/2-z; vii: -1/2+x, 1/2-y, -1/2+z



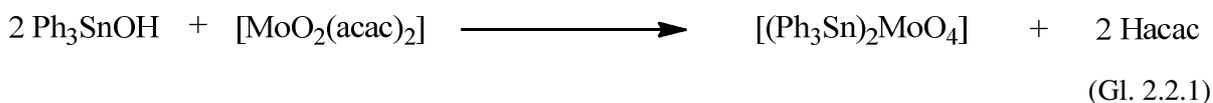
**Abb. 2.1.12** Ausschnitt aus dem supramolekularen Netzwerk von Verbindung **4** a) Sechsringe gebildet aus der Verknüpfung der Wassermoleküle; b) Verknüpfung der Dimere durch Wasserstoffbrückenbindungen (Symmetrieoperationen: i:  $-\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ; ii:  $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ; iii:  $-x, -y, -z$ ; iv:  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$ ; v:  $-1+x, y, -1+z$ ; vi:  $-1-x, -y, -z$ ; vii:  $-1\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ; viii:  $-x, -y, 1-z$ ; ix:  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$ )

Im IR-Spektrum der Verbindung **4** erkennt man bei  $3337\text{ cm}^{-1}$  eine scharfe Bande der N-H-Valenzschwingungen der  $\text{NH}_2$ -Gruppen. Bei  $3171\text{ cm}^{-1}$  liegt eine breite Bande mit drei Schultern, die den O-H-Valenzschwingungen der Wassermoleküle zuzuordnen ist. Lage und Form lassen auf Wasserstoffbrückenbindungen schließen. Zwischen  $2800$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  liegen mehrere schwache Banden der C-H-Valenzschwingungen. Die Deformationsschwingungen der  $\text{NH}_2$ -Gruppen finden sich als mittelstarke Bande bei  $1594\text{ cm}^{-1}$ . Das Spektrum von **4** weist im Bereich der Mo-O-Schwingungen drei Banden bei  $893, 885$  und  $796\text{ cm}^{-1}$  auf. Erwartet würden für zweifach verknüpfende  $\text{MoO}_4$ -Gruppen vier Banden. Vermutlich kommt es zu einer Überlagerung der Banden. Daneben finden sich zwischen  $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$  fünf Banden, die typisch für den tren-Liganden sind und den Deformationsschwingungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen zugeordnet werden können.

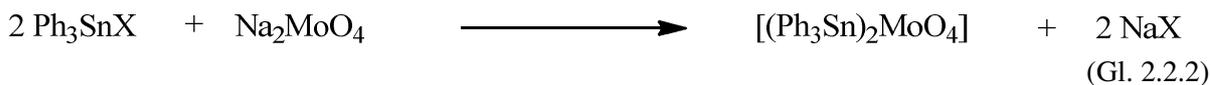
## 2.2 Untersuchung von Koordinationspolymeren des Typs $[(R_3Sn)_2MO_4]$ ( $R = \text{Aryl}; M = Mo, W$ )

### 2.2.1 Synthese und Charakterisierung von $[(Ph_3Sn)_6(MoO_4)_3 \cdot 2 DMF]$ (**5**)

Für die Darstellung von  $[(Ph_3Sn)_2MoO_4]$  kann man, genauso wie für andere Organozinnnoxometallate des Typs  $[(R_3Sn)_2MO_4]$  ( $R = \text{Alkyl, Aryl}; M = Cr, Mo, W$ ), aus verschiedenen Synthesemöglichkeiten wählen.  $[(Ph_3Sn)_2MoO_4]$  wurde erstmals 1988 durch *Smith et al.* <sup>[64]</sup> aus einer Umsetzung von  $Ph_3SnOH$  und  $[MoO_2(acac)_2]$  in Isopropanol hergestellt (Gl. 2.2.1).



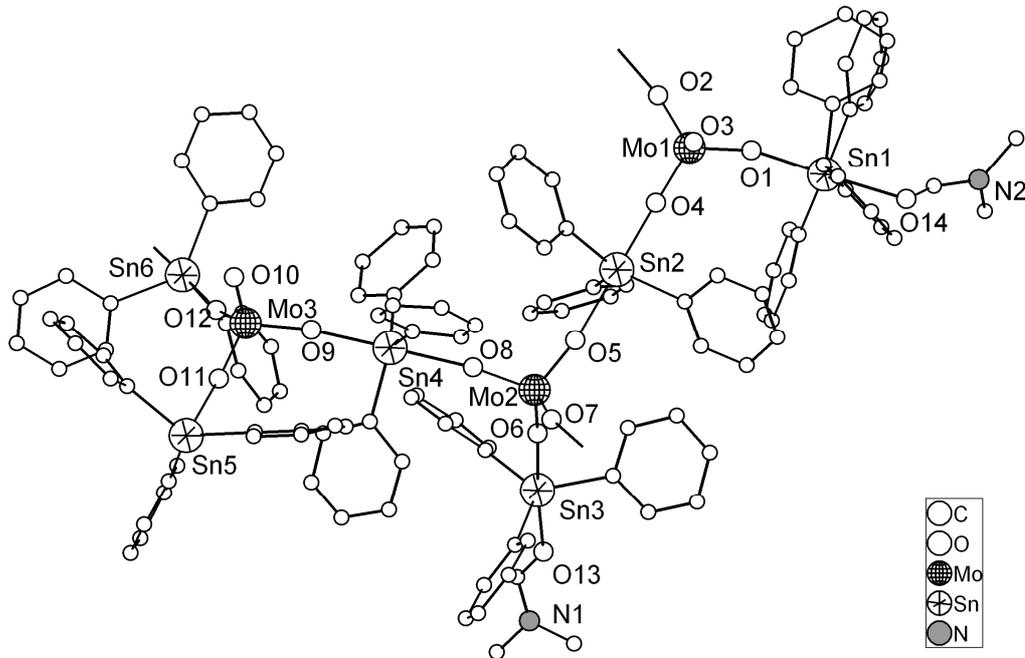
Einfacher lässt sich  $[(Ph_3Sn)_2MoO_4]$  durch die Umsetzung von  $Ph_3SnX$  ( $X = \text{Halogen}$ ) mit Silber- oder Alkalimetallmolybdaten herstellen (Gl. 2.2.2).



So beschreibt *Rosenland* <sup>[65]</sup> in seiner Dissertation die Umsetzung von  $Ph_3SnI$  mit  $Ag_2MoO_4$  in THF und *Abrantes et al.* <sup>[66]</sup> die Synthese von  $[(Ph_3Sn)_2MoO_4] \cdot 2 H_2O$  aus  $Ph_3SnCl$  und  $Na_2MoO_4 \cdot 2 H_2O$  in Ethanol und Wasser. Die Charakterisierung erfolgte durch IR- sowie Raman-Spektroskopie, Mössbauerspektroskopie und in jüngerer Zeit auch über EXAFS („extended X-ray absorption fine structure“).

$[(Ph_3Sn)_2MoO_4]$  ist für die folgenden Untersuchungen ein wichtiger Ausgangsstoff. Im Gegensatz zu anderen Organozinnnoxometallaten, wie  $[(p\text{-Tol}_3Sn)_2MoO_4]$  <sup>[67]</sup> oder  $[(Me_3Sn)_2MoO_4]$  <sup>[32]</sup>, ist es jedoch ein röntgenamorphes Pulver. Auch im Verlauf dieser Arbeit konnte  $[(Ph_3Sn)_2MoO_4]$  nicht in kristalliner Form erhalten werden. Allerdings gelang einmalig die zufällige Kristallisation von  $[(Ph_3Sn)_6(MoO_4)_3 \cdot 2 DMF]$  (**5**) in einem Überschiebungsexperiment von  $[(Ph_3Sn)_2MoO_4]$  in DMF mit  $Cu(tmeda)ox$  ( $ox = \text{Oxalat}$ ) in MeOH. Aufgrund der Kristallqualität konnte die Struktur nur bis zu einem R-Wert von  $R1 = 0,0698$  ( $wR2 = 0,1865$ ) verfeinert werden. Es wird somit hauptsächlich auf die Lage der Schweratome Sn, Mo sowie die Lage der Sauerstoffatome eingegangen. Generell zeigen die Kohlenstoffatome große Schwingungsellipsoide, es konnte jedoch nur für eine der Phenylgruppen am Sn1 ein geeignetes Splitlagenmodell gefunden und die Besetzungsfaktoren damit verfeinert werden. An Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome wurden hier, wie auch in den folgenden Kristallstrukturen, geometrisch positioniert und mit einem isotropen Temperaturfaktor von  $1,2 \times U_{eq}(C)$  in das Modell einbezogen.

$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_3 \cdot 2 \text{ DMF}]$  (**5**) kristallisiert in der Raumgruppe  $P 2_1/n$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus sechs kristallographisch unabhängigen Zinnatomen und drei kristallographisch unabhängigen Molybdänatomen. Verknüpft über gemeinsame Sauerstoffatome bildet sich eine Netzwerkstruktur aus trigonal-bipyramidalen  $\text{C}_3\text{SnO}_2$ -Einheiten und  $\text{MoO}_4$ -Tetraedern (Abb. 2.2.1).



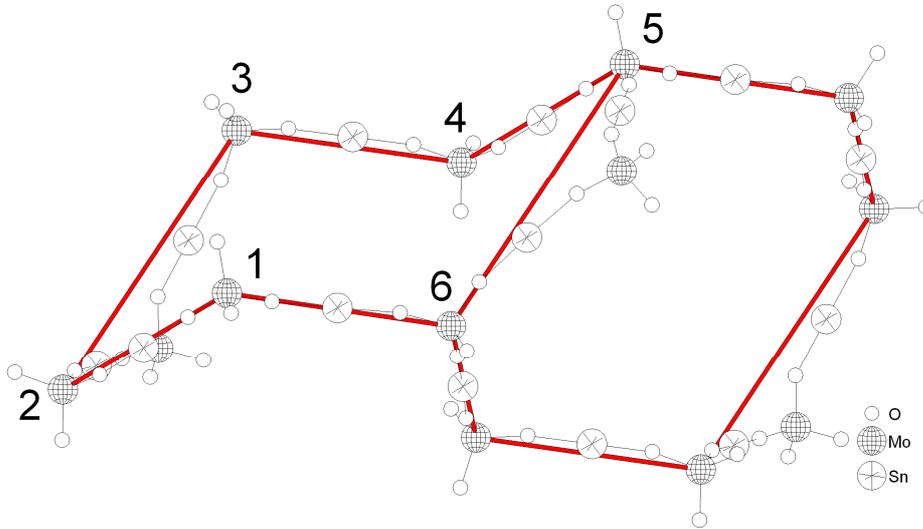
**Abb. 2.2.1** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **5**, asymmetrische Einheit (ohne Wasserstoffatome)

Von den sechs  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Gruppen werden jeweils vier von zwei  $\text{MoO}_4$ -Gruppen und zwei weitere von einer  $\text{MoO}_4$ -Gruppe und einem DMF-Molekül koordiniert. Innerhalb der Netzwerkstruktur können die durch zwei  $\text{MoO}_4$ -Gruppen koordinierten  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Gruppen als verknüpfend und die durch je ein DMF-Molekül und eine  $\text{MoO}_4$ -Einheit koordinierten  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Gruppen als terminal angesehen werden. Auch die  $\text{MoO}_4$ -Gruppen haben unterschiedliche Koordinationsmodi, eine koordiniert an vier  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Gruppen und zwei an drei  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Gruppen. Die Formel, die angelehnt an die Niggli-Formel das Netzwerk beschreibt, lautet aufgrund der drei, unterschiedlich von  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Gruppen umgebenen,  $\text{MoO}_4$ -Gruppen  ${}^2_\infty[\text{MoO}_4(\text{Ph}_3\text{Sn})_{3/2}(\text{Ph}_3\text{Sn})_{1/1} \text{MoO}_4(\text{Ph}_3\text{Sn})_{3/2} \text{MoO}_4(\text{Ph}_3\text{Sn})_{2/2}(\text{Ph}_3\text{Sn})_{1/1}]$ .

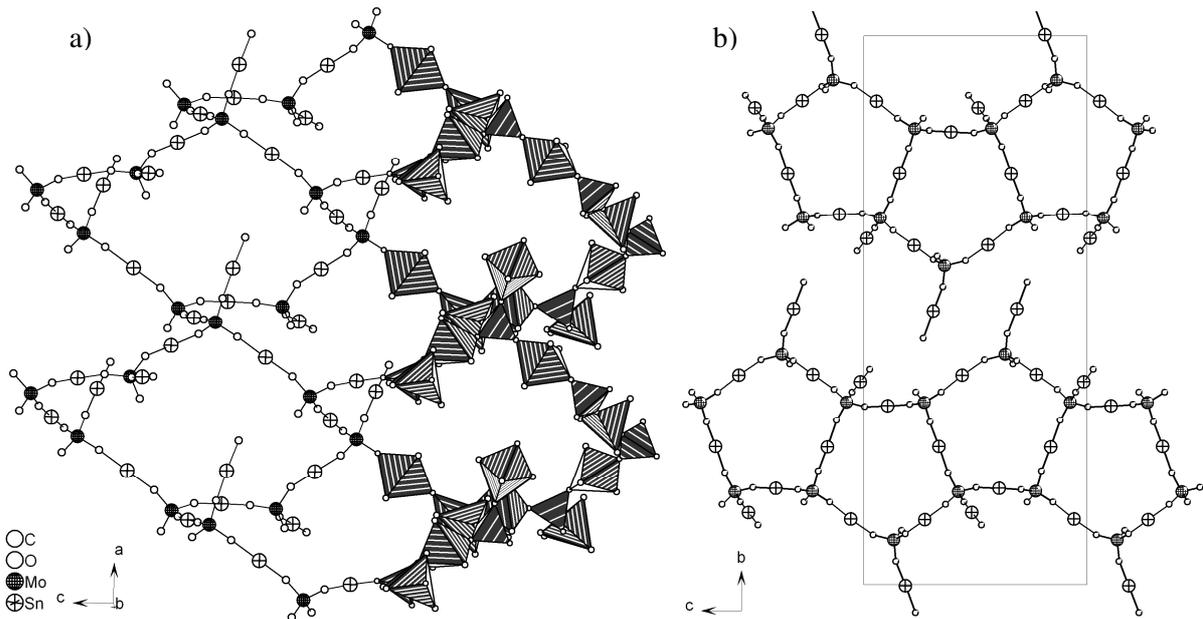
Im Gesamtbild werden parallel liegende Ketten, die aus  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ - und  $\text{MoO}_4$ -Gruppen aufgebaut sind, durch eine  $\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{MoO}_4(\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{DMF})-\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Brücke verknüpft. Die Konnektivität bedingt ein Schichtpolymer, aufgebaut aus 32-gliedrigen Ringen, mit einer Stapelung der Schichten entlang der *b*-Achse (Abb. 2.2.2). Ein Ring enthält dabei acht Molybdänatome, betrachtet man diese als die Eckpositionen eines Achtringes so befindet sich dieser Achtring in einem Übergang zwischen der Sessel- und der Kronenform bzw. Wannenform.

Reduziert man für eine topologische Betrachtung die Glieder des gebildeten 32-zähligen Ringes auf die dreifach verknüpfenden  $\text{MoO}_4$ -Gruppen als Knotenpunkte, erhält man einem Sechsring. Hierbei

wirken die  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Gruppen und die beschriebene  $\text{Ph}_3\text{Sn-MoO}_4(\text{Ph}_3\text{Sn-DMF})\text{-Ph}_3\text{Sn}$ -Brücke als verknüpfende Elemente. Das zugehörige Netzwerk ist das hexagonale, aus Sechsringen bestehende  $(6^3)\text{-hcb}$ -Netz.



**Abb. 2.2.2** Topologische Betrachtung des Netzwerks in Verbindung 5; Molybdänate mit den Nummern 1–6 bilden einen Sechsring



**Abb. 2.2.3** a) Aufbau der Schichten in 5; b) Aufsicht auf zwei Schichten entlang der a-Achse (ohne Phenylgruppen)

In Verbindung 5 stehen die Ringe mit den acht  $\text{MoO}_4$ -Gruppen nahezu orthogonal zueinander (Abb. 2.2.2). Betrachtet man die Ringe als Sechsringe und vergleicht die Anknüpfung der Ringe mit aus zwei Sechsringen bestehenden Verbindung Decalin, würde man aufgrund einer äquatorialen und einer axialen Anknüpfung von einer *cis*-Stellung der Ringe sprechen. Bei Projektion entlang der a-

Achse entsteht so das Bild einer Doppelschicht (Abb. 2.2.3). Die terminal wirkenden  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Gruppen greifen dabei wie Zahnräder ineinander.

Die bisher literaturbekannten Organozinnoxometallnetzwerke mit einer ( $6^3$ )-hcb Schichtstruktur so z. B.  $(^n\text{Bu}_4\text{N})[[\text{Ph}_3\text{Sn}]_3(\text{MoO}_4)_2]$  <sup>[41]</sup> enthalten polymere  ${}^2_{\infty}[(\text{R}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2]^-$ -Anionen mit einem  $(\text{R}_3\text{Sn}):(\text{MoO}_4)$ -Verhältnis von 3:2. Die Sechsringe enthalten jeweils sechs  $\text{MoO}_4$ -Gruppen, jede dieser  $\text{MoO}_4$ -Gruppen wirkt als dreifach verknüpfender Knotenpunkt. Bei der Verbindung **5** unterscheidet sich der Aufbau des Netzwerkes, die Ringe enthalten acht  $\text{MoO}_4$ -Gruppen, der Umfang des Ringes ist somit vergrößert. Einige der  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Gruppen wirken terminal, sie tragen somit nicht zum Aufbau des Netzwerkes bei. Werden sie aus der Formel herausgenommen, entsteht als Resultat die Formel  $(\text{Ph}_3\text{Sn} \cdot \text{DMF})_2[(\text{Ph}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3]$ . Das sich nun ergebende  ${}^2_{\infty}[(\text{Ph}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3]^-$ -Anion beschreibt ausschließlich den polymeren Anteil der Verbindung und hat ein  $(\text{R}_3\text{Sn}):(\text{MoO}_4)$ -Verhältnis von 4:3. Dieses  ${}^2_{\infty}[(\text{Ph}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3]^-$ -Anion ist in der Verbindungsklasse der Organozinnoxometallate ein bisher unbekanntes Anion mit einem neuartigen Netzwerk

Tab. 2.2.1 und Tab. 2.2.2 zeigt ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **5**. Die gefundenen Bindungslängen und -winkel stimmen gut mit der Literatur überein. Abb. 2.2.4 zeigt die Verteilung der Bindungsabstände einer Sn-O-Mo-Einheit. Man erkennt, dass kürzere Mo-O-Abstände mit längeren Sn-O-Abständen korrelieren. Die Sn-O-Abstände alternieren zwischen 213,4(8)–236(1) pm. Im Falle der Verbindung **5** kann dieses alternieren mit der Koordination der DMF-Moleküle erklärt werden. Bei den  $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{DMF})$ -Gruppen kommt es durch die schwächere Koordination der Sauerstoffatome der DMF-Moleküle und die stärkere Koordination der Sauerstoffatome der  $\text{MoO}_4$ -Gruppe zu einer sehr langen und einer sehr kurzen Sn-O-Bindung. Die Mo-O-Bindung dieser Mo-O-Sn-Einheit ist verlängert. Es kommt zu einem Elektronenzug, der sich auch auf nachfolgende Sn-O-Mo-Einheiten auswirkt und zu alternierenden Sn-O-Bindungslängen führt.

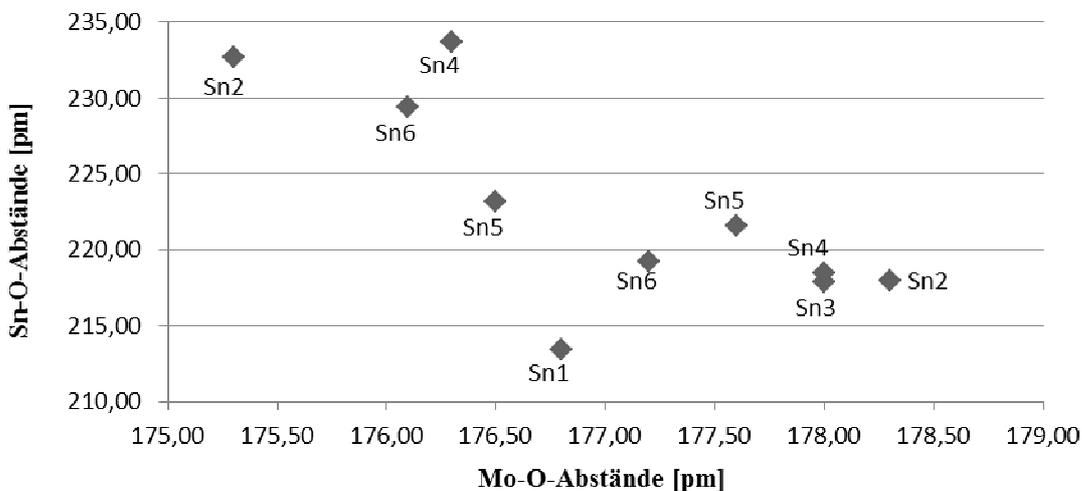


Abb. 2.2.4 Sn-O-Abstände aufgetragen gegen die Mo-O-Abstände der Sn-O-Mo-Einheiten in Verbindung **5**

So kann auch erklärt werden, warum die Sn-O-Abstände am Sn5 ein Ausnahme bilden. Bei diesem sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen (221,6(8) und 223,1(8) pm). Das Zinnatom Sn5 ist nahezu symmetrisch umgeben und über die MoO<sub>4</sub>-Gruppen auf beiden Seiten nur mit verbrückenden Ph<sub>3</sub>Sn-Gruppen verbunden. Der Elektronenzug ist somit von beiden Seiten nahezu gleich.

Alternierende Sn-O-Abstände in trigonalen bipyramidalen C<sub>3</sub>SnO<sub>2</sub>-Polyedern finden sich ebenso bei anderen Verbindungen von Organozinnkationen mit verbrückenden Oxoanionen, beispielsweise in [(*p*-Tol<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>]<sup>[67]</sup> (Sn-O: 216,5(4)–239,2(4) pm) oder auch [(Ph<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] · 2 EtOH<sup>[68]</sup> (Sn-O: 216,3(9)–240,8(9) pm). Die Sn-C-Abstände liegen zwischen 211(2)–216(3) pm und sind ebenfalls vergleichbar mit den Werten der Literatur. In den oben genannten Verbindungen finden sich beispielsweise Sn-C-Abstände zwischen 210,1(7)–214,5(6) pm<sup>[67]</sup> bzw. 206,6(16)–216,4(13) pm<sup>[68]</sup>. Auch für Verbindungen mit Alkylresten am Zinnatom werden ähnliche Werte gefunden, so z. B. bei [(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>]<sup>[32]</sup> (Sn-C: 210(1)–214(1) pm).

**Tab. 2.2.1 Ausgewählte Bindungslängen in Verbindung 5**

	Bindungslängen [pm]			Bindungslängen [pm]
	Sn-O	Sn-C		Mo-O
Sn1	213,4(8)/236,4(10)	211(2)–214(3)	Mo1	176,5(8)–178,3(9)
Sn2	218,0(9)/232,7(8)	212(1)–214(1)	Mo2	175,3(8)–178,0(6)
Sn3	217,9(6)/231,1(7)	212(1)–213(1)	Mo3	177,2(7)–178,0(7)
Sn4	218,5(7)/233,7(6)	213(1)–214(1)	Mo1 <sub>term</sub>	168,2(9)
Sn5	221,6(8)/223,1(8)	214(1)–216(2)	Mo3 <sub>term</sub>	168,7(8)
Sn6	219,2(7)/229,4(6)	214(1)–214(1)		

**Tab. 2.2.2 Ausgewählte Bindungswinkel in Verbindung 5**

	Bindungswinkel [°]			Bindungswinkel [°]	
	O-Sn-O	C-Sn-O		O-Mo-O	Mo-O-Sn
Sn1	178,7(4)	80,2(8)–94,5(4)	Mo1	110,1(4)–111,1(4)	150,4(5)–163,4(5)
Sn2	179,6(3)	87,2(4)–92,8(4)	Mo2	108,1(3)–110,3(3)	165,8(4)–174,9(4)
Sn3	175,7(3)	83,9(3)–92,5(3)	Mo3	108,1(4)–111,1(3)	162,7(6)–171,5(4)
Sn4	177,5(2)	87,0(3)–93,4(3)			
Sn5	176,0(3)	87,8(4)–91,9(4)			
Sn6	178,8(3)	88,4(4)–92,4(4)			

In Verbindung **5** sind die Mo-O-Abstände der terminalen Sauerstoffatome (Mo-O<sub>term</sub>: 168,2(9)/168,7(8) pm) kürzer als die der verbrückenden Sauerstoffatome (Mo-O<sub>verb</sub>: 175,3(8)–178,3(9) pm). Dies wurde auch für andere Triorganozinnnoxometallate gefunden, wie z. B. [(*p*-Tol<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>]. Hier liegen die Mo-O-Abstände zwischen 172,4(3) und 180,3(5) pm für verbrückende Sauerstoffatome und bei 167,9(9) bzw. 167,0(5) pm für terminale Sauerstoffatome.

Die Winkel der Koordinationspolyeder der Zinnatome entsprechen erwartungsgemäß den Werten der Literatur (O-Sn-O-Winkel 175,7(3)–178,8(3)°, C-Sn-O-Winkel 80,2(8)–94,5(4)°). Für die Verbindung [(*p*-Tol<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>] liegen die Werte bei 177,6(2)–178,4(2)° und 83,6(6)–96,9(5)°<sup>[67]</sup>. Aufgrund der Fehlordnung einer der Phenylringe finden sich größere Abweichungen beim Koordinationspolyeder des Zinnatoms Sn1.

Die Winkel der MoO<sub>4</sub>-Tetraeder entsprechen in etwa dem idealen Tetraeder und liegen zwischen 108,1(4)–111,1(3)°. Für [(*p*-Tol<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>] liegen die Werte zwischen 108,5(2)–110,7(2)°<sup>[67]</sup>.

Ein Vergleich von [(Ph<sub>3</sub>Sn)<sub>6</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 2 DMF] (**5**) mit der als Ausgangsstoff wichtigen Verbindung [(Ph<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>] ermöglichen die IR-Spektren (Abb. 2.2.5). Für einen Vergleich ist es hilfreich, die einzelnen Molekülgruppen und ihre zu erwartenden Schwingungen voneinander zu trennen. Ein Großteil der Schwingungen stammt von den Phenylringen. Desweiteren werden die Schwingungen der MoO<sub>4</sub>-Tetraeder, der trigonal-bipyramidalen C<sub>3</sub>SnO<sub>2</sub>-Polyeder, sowie im Falle von [(Ph<sub>3</sub>Sn)<sub>6</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 2 DMF] die C-O-Valenzschwingungen der DMF-Moleküle erwartet. Für [(Ph<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>] kann aufgrund der Mössbauerspektren ebenfalls auf eine trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung des Zinnatoms geschlossen werden<sup>[64]</sup>.

Die Lage und Art der Schwingungen der Phenylringe und der des C<sub>3</sub>SnO<sub>2</sub>-Polyeders sollten sich bei beiden Verbindungen ähnlich sein. So besitzt ein monosubstituierter Phenylring PhX (X = Cl, F, OH, etc.) mit der Symmetrie C<sub>2v</sub> 30 Grundschiebungen, von denen die meisten nahezu lagekonstant sind<sup>[69, 70]</sup>. Lediglich sechs dieser Banden kann man zu den X-sensitiven Phenylschwingungen zählen. Im Falle organozinns substituierter Phenylringe PhX (X = Sn-Y) zeigte sich für Triphenylzinnhalogenide und -hydroxid, dass der zusätzliche Substituent Y keinen Einfluss auf die inneren Schwingungen der Phenylkerne besitzt<sup>[71]</sup>. Man kann somit die Mehrzahl der Banden in den IR-Spektren den Phenylschwingungen zuordnen. So finden sich im IR-Spektrum von **5** und [(Ph<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>], bei Berücksichtigung der Schwingungen mit ausreichender Intensität, folgende Phenylschwingungen:

Bandenlage [cm <sup>-1</sup> ] <b>5</b> /[(Ph <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ]	Zuordnung	Bandenlage [cm <sup>-1</sup> ] <b>5</b> /[(Ph <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ]	Zuordnung
3081 vw/3082 vw	Ph ν <sub>s</sub> (CH)	1023 w/1027 w	β(CH)
3045 vw /3062 vw	Ph ν <sub>s</sub> (CH)	998 w/1003 w	Ringpulsation
1480 w/1486 w	Ph ν(CC)	727 m/730 m	γ (CH) „out of plane”
14028 w/1435 w	Ph ν(CC)	695 m/697 s	γ (CH) „out of plane”
1076w/1081 w	β(CH)	443 Sch/434 Sch	Ph „out of plane“

Hervorzuheben sind hierbei die Banden bei 697 cm<sup>-1</sup> (meist mit Schultern bei 660 und 610 cm<sup>-1</sup>) und 730 cm<sup>-1</sup>, welche ein Charakteristikum für monosubstituierte Phenylringe sind<sup>[72]</sup>. Die Bande bei 434 cm<sup>-1</sup> ([ (Ph<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>]) bzw. 443 cm<sup>-1</sup> (**5**), die im Spektrum als Schulter zu sehen ist, zählt zu den X-sensitiven Schwingungen („out of plane“) des Phenylrings.

Die Sn-C-Valenzschwingung liegt laut Literatur für  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  bzw.  $\text{Ph}_3\text{SnOH}$  (Symmetrie  $C_{3v}$ ) bei 446 bzw.  $449\text{ cm}^{-1}$  [71], für die  $\text{Ph}_3\text{SnO}_2$ -Gruppierung in Organozinnoxometallaten zwischen 453 und  $455\text{ cm}^{-1}$  [37]. Vermutlich kann man die Bande bei  $451\text{ cm}^{-1}$ , die sich in beiden Spektren findet, den Sn-C-Valenzschwingungen zuordnen. Die C-Sn-C- und O-Sn-O-Deformationsschwingungen liegen außerhalb des gemessenen Spektralbereiches.

Die Bande bei  $1642\text{ cm}^{-1}$ , die sich nur im Spektrum von Verbindung **5** findet, kann den C-O-Valenzschwingungen der DMF-Moleküle zugeordnet werden (Abb. 2.2.5).

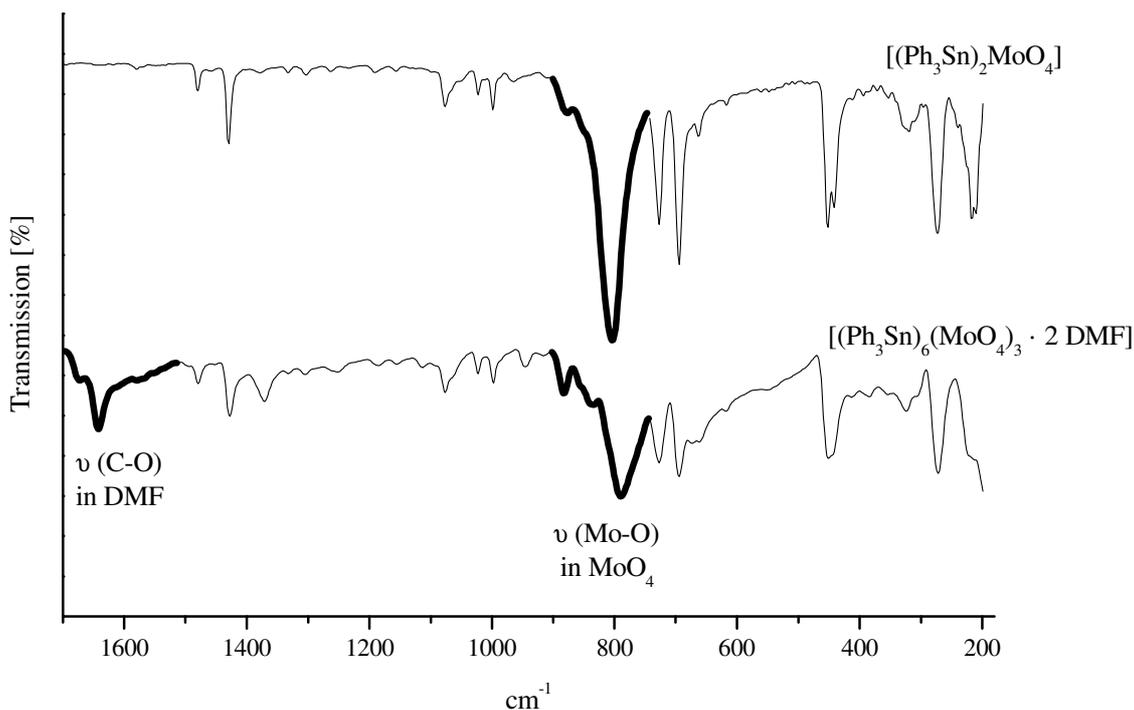


Abb. 2.2.5 IR-Spektrum von  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_3 \cdot 2\text{ DMF}]$  (**5**) und  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$

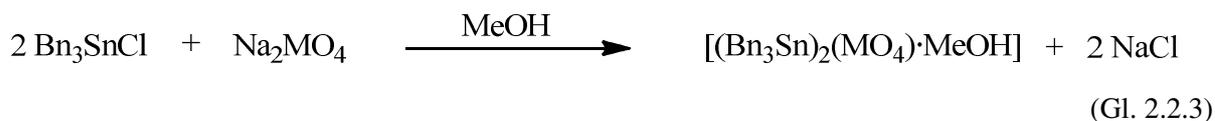
Besondere Aussagekraft über den Koordinationsmodi der  $\text{MoO}_4$ -Gruppe und damit die Art der sich bildenden Netzwerke haben die Mo-O-Valenzschwingungen der  $\text{MoO}_4$ -Gruppen im Bereich um  $800\text{ cm}^{-1}$  [73, 74].

Für  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  findet sich nur eine intensive Bande bei  $807\text{ cm}^{-1}$ , für Verbindung **5** drei Banden bei 882, 832 und  $790\text{ cm}^{-1}$ . Die eine Bande im IR-Spektrum von  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  kann der antisymmetrischen Mo-O-Valenzschwingung zugeordnet werden. Da die Bande keine Aufspaltung zeigt kann auf ein ideales Tetraeder und somit entweder auf eine nicht koordinierende oder vierfach koordinierende  $\text{MoO}_4$ -Gruppe geschlossen werden. Die sich bei  $879\text{ cm}^{-1}$  befindende Schulter ist vermutlich der symmetrischen Valenzschwingung zuzuordnen. Dies zeugt von einer leichten (Winkel-)Abweichung des idealen Tetraeders, ist aber nicht untypisch und kann auch für andere tetraedrische Oxoanionen, wie z. B. Sulfat beobachtet werden [75]. Im Zusammenhang mit der schlechten Löslichkeit der Verbindung, welche auf eine Polymerbildung hindeutet, kann man somit aufgrund des in der Literatur beschriebenen Mössbauerspektrums und des IR-Spektrums, eine dreidimensionale Netzwerkstruktur mit vierfach verknüpfenden tetraedrischen  $\text{MoO}_4$ -Gruppen und

verbrückend wirkenden  $\text{Ph}_3\text{SnO}_2$ -Gruppen vermuten. Im Spektrum von  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_3 \cdot 2 \text{DMF}]$  bestätigt die Aufspaltung der antisymmetrischen Mo-O-Valenzschwingung, sichtbar bei  $790$  und  $832 \text{ cm}^{-1}$ , sowie die im Spektrum vorhandene symmetrische Mo-O-Valenzschwingung bei  $882 \text{ cm}^{-1}$  die, durch die Röntgenstrukturanalyse bestimmte, lokale  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie der zwei an je drei  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Gruppen koordinierenden  $\text{MoO}_4$ -Tetraeder. Die ebenfalls zu erwartende Bande der antisymmetrischen Mo-O-Valenzschwingung der vierfach koordinierenden  $\text{MoO}_4$ -Gruppen wird durch die anderen überdeckt.

### 2.2.2 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MeOH}]$ (**6a**), $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{MeOH}]$ (**7a**), $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}]$ (**7b**) und $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{DMF}]$ (**7b**)

Analog der Synthese von  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  gelingt durch Umsetzung von  $\text{Bn}_3\text{SnCl}$  ( $\text{Bn} = \text{Benzyl}$ ) mit  $\text{Na}_2\text{MO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) die Darstellung von  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MO}_4]$ .



Führt man die Reaktion nach Gl. 2.2.3 in wasserfreien, siedenden Methanol durch, erhält man  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MeOH}]$  (**6a**) in Form farbloser Kristalle in moderaten Ausbeuten um 50 %. Die Kristalle sind an Luft und bei Kontakt mit Wasser mäßig stabil und zersetzen sich innerhalb einiger Stunden, erkennbar an Gelbfärbung und Benzaldehydgeruch. Die zu  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MeOH}]$  isotype Verbindung  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{MeOH}]$  (**7a**) lässt sich analog herstellen, ist jedoch im Vergleich zu  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MeOH}]$  wesentlich luftstabiler und zersetzt sich erst innerhalb einiger Tage.

Löst man  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MeOH}]$  bzw.  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{MeOH}]$  in DMF und überschichtet die Lösung mit Methanol, so erhält man die solvenspolymorphen Verbindungen  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}]$  (**6b**) und  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{DMF}]$  (**7b**). An Luft zersetzen sich beide Verbindungen, analog den Verbindungen **6a** und **7a** innerhalb weniger Stunden bzw. Tage.

Thermogravimetrische Untersuchungen zeigen bei allen Verbindungen Zersetzung. Diese beginnt bei den Verbindungen **6a** bzw. **7a** bei ca.  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw. ca.  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einem Masseverlust von 3 %. Dies entspricht dem Masseanteil eines Methanolküls. Der entsprechende Zersetzungsschritt liegt bei den Verbindungen **6b** bzw. **7b** bei ca.  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw. ca.  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Masseänderung von 7 % entspricht dem Masseanteil eines DMF-Moleküls

$[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MeOH}]$  (**6a**) und  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{MeOH}]$  (**7a**) kristallisieren isotyp in der Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2_1$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Verbindungen  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}]$  (**6b**) und  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{DMF}]$  (**7b**) konnten in zwei unterschiedlichen Modifikationen kristallisiert werden. Zum einen in der Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2_1$  ( $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}]$  (**6b1**) und  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{DMF}]$  (**7b1**)) und zum anderen einmalig in der Raumgruppe  $F 2dd$  ( $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}]$  (**6b2**) und  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{DMF}]$  (**7b2**)). Die Verbindungen **6b1** und **7b1** bzw. **6b2** und **7b2** kristallisieren jeweils isotyp. Dabei konnte die Kristallisation in einer bestimmten Modifikation nicht gezielt gesteuert werden, die Bedingungen der Überschichtungsexperimente waren immer vergleichbar.  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}]$  in der Raumgruppe  $F 2dd$  wurde schon in einer früheren Arbeit (*Hertrich*<sup>[35]</sup>) synthetisiert und charakterisiert. Als ein mögliches Kriterium für die Stabilität der Kristallstruktur gilt die Dichte. Vergleicht man die Verbindungen, haben die Kristallstrukturen in der Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2_1$  mit  $1,560 \text{ g/cm}^3$  (**6b1**) und  $1,691 \text{ g/cm}^3$  (**7b1**) gegenüber  $1,540 \text{ g/cm}^3$  (**6b2**) und  $1,661 \text{ g/cm}^3$  (**7b2**) die höheren Dichten und sind somit stabiler, was die Probleme in der Reproduktion der Polymorphe in der Raumgruppe  $F 2dd$  erklärt.

Die asymmetrische Einheit besteht bei allen Verbindungen aus zwei kristallographisch unabhängigen  $\text{Bn}_3\text{Sn}^+$ -Kationen, jeweils einem  $\text{MoO}_4^{2-}$ - bzw.  $\text{WO}_4^{2-}$ -Anion und einem MeOH-Molekül bzw. einem DMF-Molekül (Abb. 2.2.6).

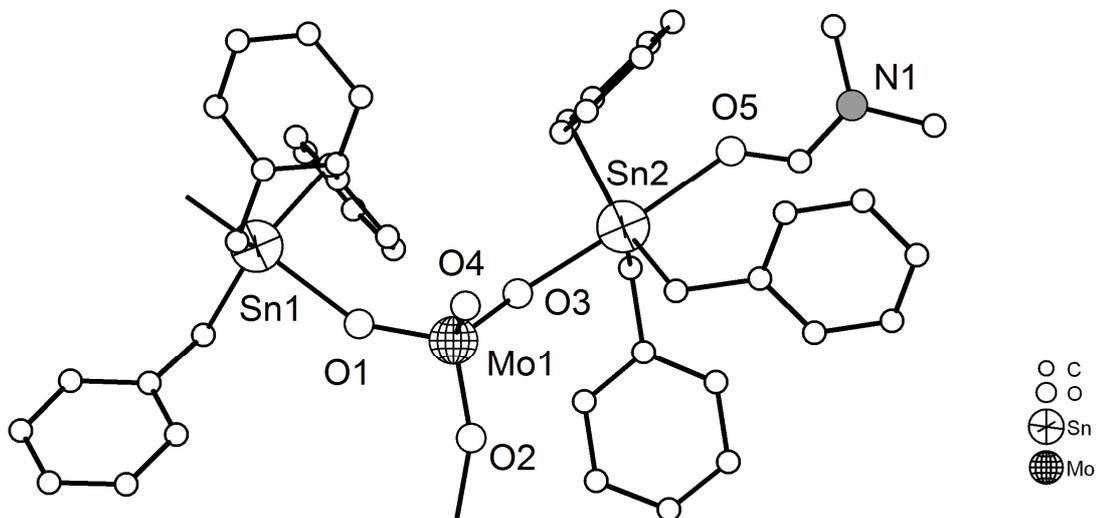
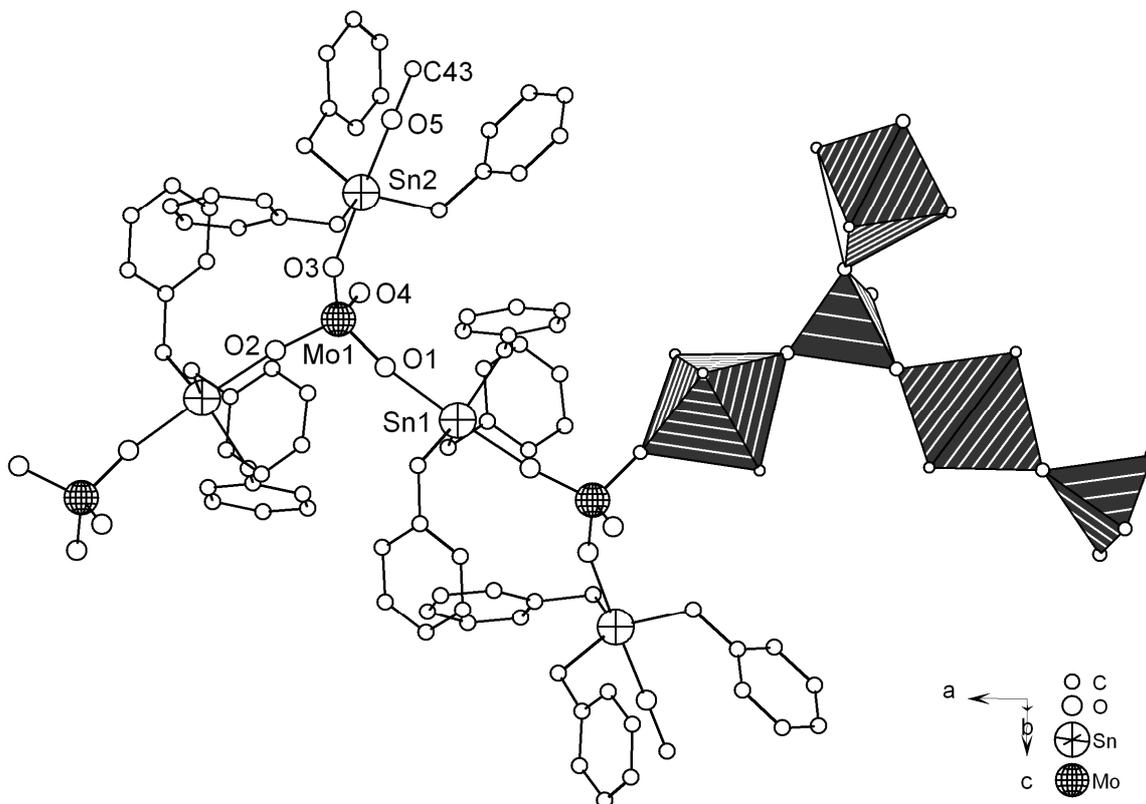


Abb. 2.2.6 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **6b1**, asymmetrische Einheit (ohne Wasserstoffatome)

Innerhalb der Kristallstruktur bildet sich über eine Eckenverknüpfung der  $\text{MO}_4$ -Tetraeder mit trigonal-bipyramidalen  $\text{C}_3\text{SnO}_2$ -Polyedern eine gewinkelte Kette. In der Peripherie liegt eine terminal wirkende  $\text{Bn}_3\text{Sn}$ -Gruppe an die ein MeOH- bzw. DMF-Molekül koordiniert. Eine Ecke der  $\text{MO}_4$ -Tetraeder bleibt unkoordiniert (Abb. 2.2.7). Der Aufbau der Kette bzw. die Anordnung der  $\text{MO}_4$ -Gruppen und  $\text{R}_3\text{Sn}$ -Einheiten ist ähnlich der von  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{CrO}_4 \cdot \text{MeOH}]$ <sup>[34]</sup>. Auch

Verbindungen mit einem anionischen Organozinnometallatnetzwerk in Kettenform, wie z. B.  ${}^n\text{Bu}_4\text{N}[(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]$  <sup>[37]</sup> haben mit Ausnahme der terminalen wirkenden  $\text{R}_3\text{Sn}$ -Einheit, eine vergleichbare Verknüpfung der  $\text{MO}_4$ -Tetraeder mit trigonalen-bipyramidalen  $\text{C}_3\text{SnO}_2$ -Gruppen. Das für die anionischen Organozinnometallatnetzwerke in Kettenform charakteristische  ${}^1_\infty[(\text{R}_3\text{Sn})(\text{MO}_4)]$ -Anion wird auch für die Verbindungen **6a–7b2** ersichtlich, wenn man die terminalen  $\text{Bn}_3\text{Sn}$ -Gruppen in der Formel als Kation betrachtet. Es resultiert die Formel  $(\text{Bn}_3\text{Sn}\cdot\text{DMF})[(\text{Bn}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]$ . Auch die an die Niggli-Formeln angelehnten Formeln ermöglichen einen Vergleich. Für die Verbindungen  ${}^n\text{Bu}_4\text{N}[(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]$  lautet die Formel  ${}^1_\infty[\text{MoO}_4(\text{Ph}_3\text{Sn})_{2/2}]$ , für die Verbindungen **6a–7b** lautet sie  ${}^1_\infty[\text{MO}_4(\text{Bn}_3\text{Sn})_{2/2}(\text{Bn}_3\text{Sn})_{1/1}]$ .



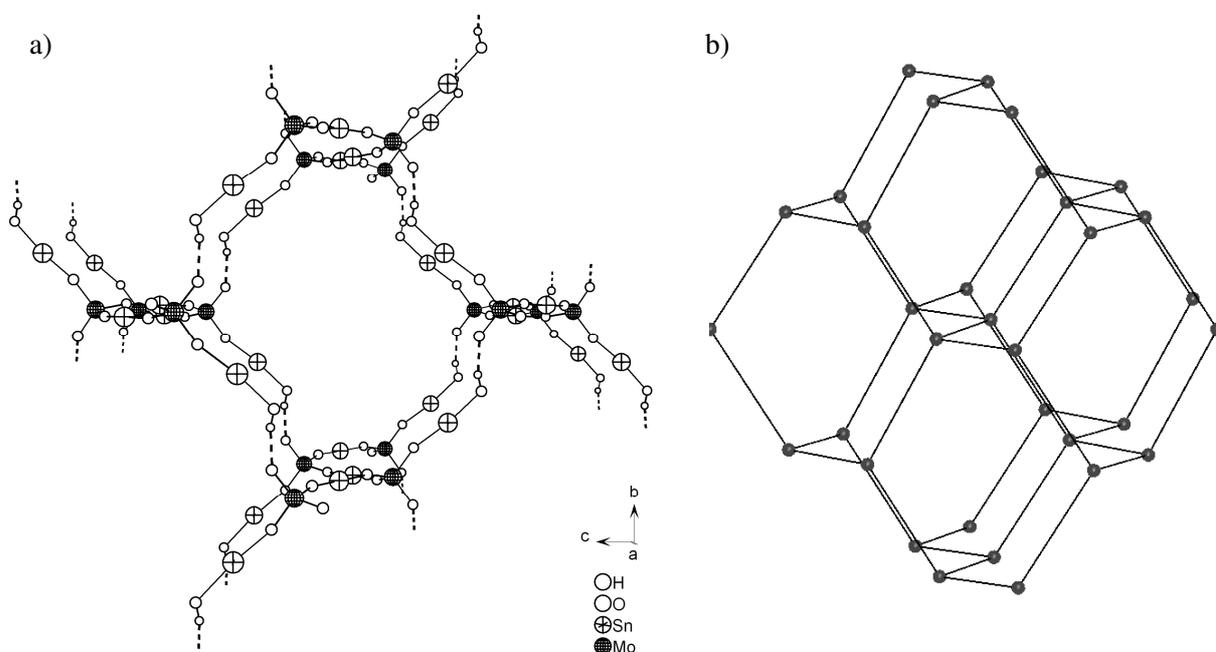
**Abb. 2.2.7** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **6a** (ohne Wasserstoffatome)

Die Atome des Sn-O-Mo-Gerüsts im Zentrum der Kette liegen nahezu coplanar. Ein Maß für die Streckung der Kette bietet die Translationsperiode der Kette, also die Wiederholungseinheit, die zwei  $\text{Bn}_3\text{Sn}$ - und  $\text{MoO}_4$ -Gruppen umfasst. Sie beträgt bei Verbindung **6a** 1272,2(1) pm und bei **6b** 1275,3(1) pm und bei den anderen Verbindungen 1262,6(1) pm (**6b1**), 1264,8(1) pm (**7b1**), 1291,2(1) pm (**6b2**) und 1294,7(1) pm (**7b2**). Sie liegen bei den sechs Verbindungen in somit ähnlichen Bereichen. In der Kristallstruktur ist die Länge der Translationseinheiten vermutlich von vielen Faktoren abhängig, so z. B. von der Konformation der Kette (Helix, Zick-Zack-Kette mit den Atomen M, Sn und O in einer Ebene) oder von der Einstellung der M-O-Sn-Winkel (M = Mo, W) die als „Scharnier“ dienen können.

Den stärksten Einfluss auf die Länge der Translationseinheit haben vermutlich die organischen Reste

der  $R_3Sn$ -Gruppe. So besitzen Verbindungen mit Me-Substituenten am Zinnatom kürzere Translationseinheiten, z. B.  $({}^nBu_4N)[[Me_3Sn)(MoO_4)]$  mit 1240,3 pm und Verbindungen mit Ph-Substituenten längere, z. B.  $({}^nBu_4N)[[Ph_3Sn)(MoO_4)]$  mit 1339,9 pm. Diese Tendenz gilt jedoch nur für Liganden mit einer relativ starren Anordnung um das Zinnatom. Die Benzylgruppen sind zwar sterisch anspruchsvoller als die Phenylgruppen, sie sind jedoch durch die  $CH_2$ -Gruppen wesentlich flexibler in ihrer Anordnung. Dies erklärt warum die Länge der Translationseinheiten der Verbindungen **6a–7b** zwischen der von  $({}^nBu_4N)[[Me_3Sn)(MoO_4)]$  und der von  $({}^nBu_4N)[[Ph_3Sn)(MoO_4)]$  liegt.

Blickt man bei den MeOH-haltigen Verbindungen **6a** und **7a** in Richtung der *a*-Achse entlang der Kette, so kann man eine Kettenebene erkennen die durch die Mo-, Sn- und  $O_{verb.}$ -Atome aufgespannt wird. Dabei liegen die nicht koordinierenden Sauerstoffatome der  $MO_4$ -Gruppen alternierend unterhalb und oberhalb der Kettenebene. Ausgehend vom Methanolköckül findet sich eine Wasserstoffbrückenbindung zu dem terminalen Sauerstoffatom der  $MO_4$ -Tetraeder als Protonenakzeptoren. Der Donor-Akzeptorabstand beträgt 267,8(5) pm (**6a**) und 265,1(5) pm (**7a**) (graph set C1,1(6)). Entsprechend der wechselseitigen Lage der terminalen Sauerstoffatome zur Kettenebene werden die Ketten alternierend mit benachbart liegenden Ketten verknüpft. Unter Berücksichtigung der Wasserstoffbrückenbindung als zusätzliche Bindung im Rahmen einer topologischen Betrachtung werden die  $MoO_4$ -Gruppen zu einem vierfach verknüpfenden Knotenpunkt und es entsteht ein supramolekulares Netzwerk des Typs  $(6^6)$ -dia (Abb. 2.2.8).

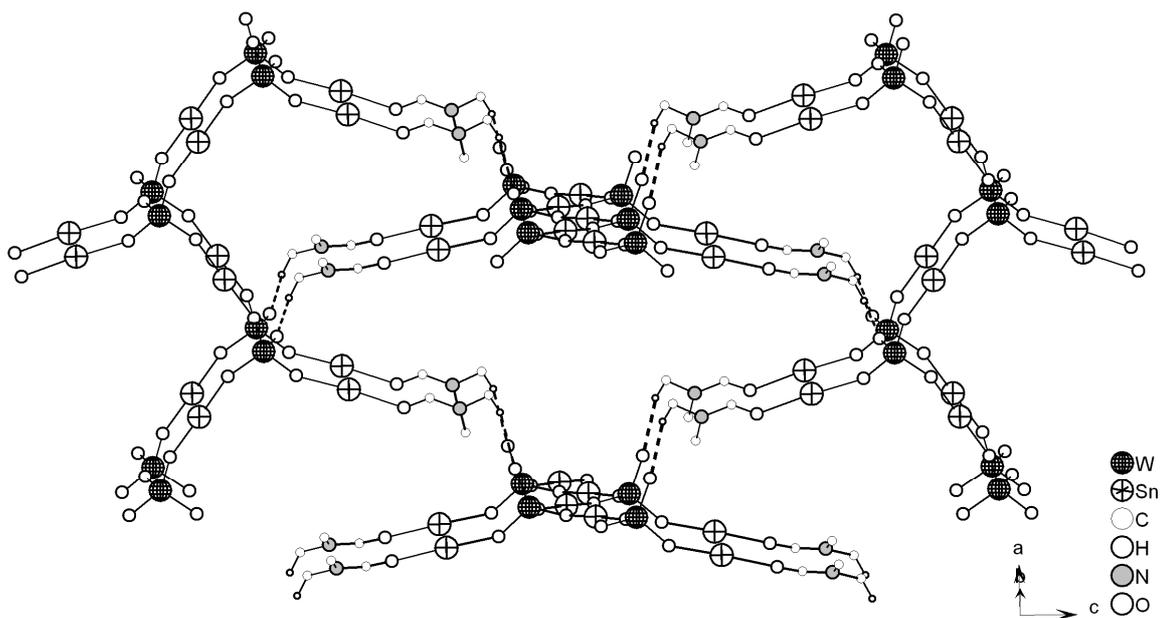


**Abb. 2.2.8** a) Verknüpfung der Ketten durch H-Brücken in Verbindung **6a** (ohne Benzyl- und Methylgruppen); b) schematische Darstellung des Netzwerks

Bei den DMF-haltigen Verbindungen **6b** und **7b** unterscheiden sich die Polymorphe in den

Raumgruppen  $P 2_1 2_1 2_1$  (**6b1**, **7b1**) und  $F 2dd$  (**6b2**, **7b2**) in der Orientierung des terminalen Sauerstoffatoms des  $MO_4$ -Tetraeders. Bei den Verbindungen in der Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2_1$  befindet sich das Sauerstoffatom, wie schon bei den Verbindungen **6a** und **7a** abwechselnd unter- und oberhalb der durch die Mo-, Sn- und  $O_{\text{verb.}}$ -Atome aufgespannten Kettenebene. Im Gegensatz dazu liegt es bei den Verbindungen in der Raumgruppe  $F 2dd$  gleichseitig (Abb. 2.2.9).

Trotz der zu den Verbindungen **6a** und **7a** vergleichbaren Lage der terminalen Sauerstoffatome in den Kristallstrukturen der Verbindungen **6b1** und **7b1** (Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2_1$ ) enthalten sie keine Wasserstoffbrückenbindungen. Eine weitere Vernetzung über eine Wasserstoffbrückenbindung findet sich nur in den Strukturen mit der Raumgruppe  $F 2dd$  (**6b2**, **7b2**). Die  $C-H \cdots O$  Wasserstoffbrücke zwischen einer Methylgruppe des DMF-Moleküls und dem nicht an ein Zinnatom koordinierenden Sauerstoffatom der Oxometallat-Gruppe hat einen Donor-Akzeptor Abstand von 331,6(6) pm (**6b2**) und 329,1(1) pm (**7b2**) und verknüpft die Ketten zu einem dreidimensionalen Netz (Abb. 2.2.9). Das sich bildende Netzwerk ist ein  $(6^6)$ -neb Netz. Genau wie das dia-Netz basiert das neb-Netz auf  $(6^3)$ -Schichten, welche jedoch im Vergleich zum dia-Netz anders verknüpft sind, so dass sich ein anderes Vertex-Symbol ergibt (dia:  $6_2 6_2 6_2 6_2 6_2 6_2$ ; neb:  $6 6 6 6_2 6_2 6_2$ )<sup>[76]</sup>.



**Abb. 2.2.9** Vernetzung der Ketten durch Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **7b2** (ohne Benzylgruppen)

Tab. 2.2.4 gibt Aufschluss über die in den sechs Verbindungen gefundenen Bindungslängen. Vergleicht man die Sn-O-Abstände der über die Sauerstoffatome an Zinnatome koordinierenden Lösungsmittelmoleküle aller sechs Verbindungen, ähneln sich die Verbindungen **6a**, **7a**, **6b2** und **7b2** und unterscheiden sich von **6b1** und **7b1**. Vermutlich ist dies auf die Wasserstoffbrücke, welche in den Verbindungen **6a**, **7a**, **6b2** und **7b2** gefunden wurde, zurückzuführen. Die Sn-O-Bindung des Lösungsmittelmoleküls wird durch diese Wechselwirkung geschwächt und ist mit Werten von

231,8(3)–233,1(4) pm (**6a**, **7a**, **6b2**, **7b2**) im Vergleich zu 227,7(3) pm (**6b1**) und 226,2(7) pm (**7b1**) verlängert. Gegenüber den übrigen Sn-O-Abständen ist die Sn-O-Bindung der Lösungsmittelmoleküle die längste. Bei den innerhalb der Kette liegenden Sn-O-Mo-Einheiten finden sich etwas kleinere Sn-O-Abstände mit Werten von 223,0(5)–227,3(3) pm. Am kürzesten sind die Sn-O-Abstände der in der Peripherie der Kette liegenden Mo-O-Sn-Einheit der terminalen B<sub>3</sub>Sn-Gruppe mit Werten von 218,4(3)–221,2(6) pm.

Der kürzeste M-O-Abstand ist bei allen Verbindungen derjenige des terminalen Sauerstoffatoms (M-O<sub>term.</sub>). Die übrigen M-O-Abstände der verbückenden Sauerstoffatome sind vergleichbar lang, wobei sich auch hier der Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungen bemerkbar macht. Die Bindung zur terminalen B<sub>3</sub>Sn-Gruppe ist bei den Verbindungen **6a**, **7a**, **6b2** und bedingt auch bei **7b2** leicht verlängert (bei **7b2** nicht signifikant).

**Tab. 2.2.4** Ausgewählte Bindungslängen in den Verbindungen **6a**, **7a**, **6b1**, **7b1**, **6b2** und **7b2**

	Bindungslängen [pm]					
	<b>6a</b>	<b>7a</b>	<b>6b1</b>	<b>7b1</b>	<b>6b2</b>	<b>7b2</b>
M-O <sub>term.</sub>	172,3(2)	174,3(4)	171,4(3)	169,4(8)	169,1(4)	171,2(4)
M-O <sub>verbr.</sub> (Kette)	175,2(2)	177,1(3)	176,2(3)	173,2(7)	173,8(3)	176,4 (4)
	175,2(2)	177,1(3)	177,3(3)	172,6(7)	174,0(4)	177,1(4)
M-O <sub>verbr.</sub> (term. B <sub>3</sub> Sn)	176,3(2)	178,5(3)	176,9(3)	172,2(8)	175,8(3)	177,2(3)
Sn-O <sub>verbr.</sub>	219,7(2)–	218,9(3)–	218,9(3)–	221,2(6)–	215,7(3)–	218,4(3)–
	226,6(2)	225,2(3)	222,8(3)	227,3(7)	225,6(4)	224,5(4)
Sn-O <sub>Solvens</sub>	233,6(2)	231,7(3)	227,7(3)	226,2(7)	231,8(3)	233,1(4)

M = Mo, W

Die Koordinationspolyeder von Molybdän- bzw. Wolframtoome aller sechs Verbindungen entsprechen nahezu dem idealen Tetraeder. Ähnliches gilt für die Koordinationspolyeder der Zinnatome, sie entsprechen nahezu der idealen trigonalen Bipyramide (Tab. 2.2.5). Die Werte sind vergleichbar mit den Verbindungen der Literatur<sup>[32, 36]</sup>.

**Tab. 2.2.5** Ausgewählte Bindungswinkel in den Verbindungen **6a**, **7a**, **6b1**, **7b1**, **6b2** und **7b2**

	Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
	O-Sn-O	C-Sn-O	O-M-O	M-O-Sn
<b>6a</b>	176,65(7)/173,20(7)	85,63(8)–94,34(8)	108,8(1)–110,3(1)	152,8(1)–165,7(1)
<b>7a</b>	176,8(1)/173,7(1)	86,1(2)–94,5(2)	108,2(2)–110,5(2)	153,6(2)–166,5(2)
<b>6b1</b>	175,94(9)/177,3(1)	88,6(1)–94,6(1)	108,5(2)–110,5(1)	145,9(2)–162,8(2)
<b>7b1</b>	176,5(2)/178,3(3)	87,6(4)–94,5(4)	106,9(4)–112,0(4)	146,5(4)–165,9(5)
<b>6b2</b>	177,6(1)/176,8(1)	84,5(2)–94,1(2)	108,5(2)–110,9(2)	149,2(2)–159,2(2)
<b>7b2</b>	177,7(1)/176,4(1)	84,2(2)–94,6(2)	108,4(2)–111,2(2)	149,6(2)–159,5(2)

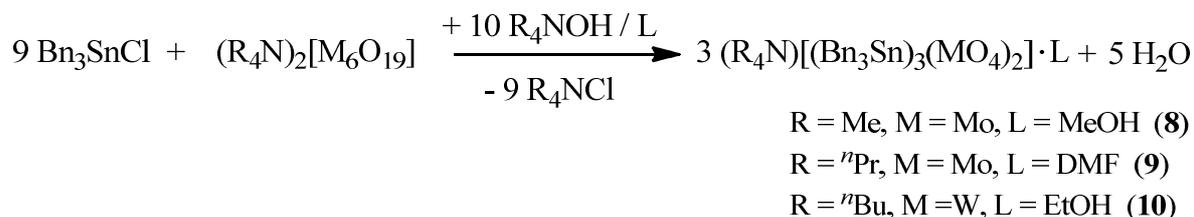
M = Mo, W

Die IR-Spektren der Verbindungen zeigen je drei intensitätsstarke Banden bei 855, 828, 798  $\text{cm}^{-1}$  (**6a**), 861, 832, 798  $\text{cm}^{-1}$  (**7a**), 874, 824, 798  $\text{cm}^{-1}$  (**6b**), und 879, 827, 798  $\text{cm}^{-1}$  (**7b**), die den (Mo-O)- bzw. (W-O)-Valenzschwingungen zugeordnet werden können. Die Anzahl der Banden lässt auf eine lokale  $C_{3v}$ -Symmetrie der  $\text{MO}_4$ -Tetraeder und somit auf eine Dreifachverknüpfung der  $\text{MoO}_4$ -Gruppen ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) schließen<sup>[75]</sup>. Ein Vergleich der Banden der  $\text{MoO}_4$ - mit denen der  $\text{WO}_4$ -Gruppen zeigt die im Falle der Wolframatverbindungen häufig anzutreffende, leichte Verschiebung zu höheren Wellenzahlen<sup>[73]</sup>, wobei die Bande bei 798  $\text{cm}^{-1}$  lagekonstant bleibt. Für die Verbindungen **6b** und **7b** findet man im IR-Spektrum erwartungsgemäß bei 1641  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 1640  $\text{cm}^{-1}$  die Bande der C-O-Valenzschwingung des DMF-Moleküls, welche im Vergleich zum unkoordinierten DMF (1687  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[77]</sup> zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Dies ist ein Anzeichen für die Schwächung und somit Verlängerung der C-O-Bindung durch die Koordination. Die übrigen Schwingungen in den Spektren lassen sich den Benzylresten zuordnen<sup>[78, 79, 80]</sup>.

### 2.3 Untersuchung von Koordinationspolymeren des Typs $R'_4N[(R_3Sn)_3(MO_4)_2]$ und $(R'_4N)_2[(R_3Sn)_6(MO_4)_4]$ ( $R' = \text{Alkyl}; R = \text{Aryl}; M = \text{Mo}, \text{W}$ )

#### 2.3.1 Synthese und Charakterisierung von $(\text{Me}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{MeOH}$ (**8**), $({}^n\text{Pr}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}$ (**9**) und $({}^n\text{Bu}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{WO}_4)_2] \cdot \text{EtOH}$ (**10**)

Die Verbindungen  $(\text{Me}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{MeOH}$  (**8**),  $({}^n\text{Pr}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}$  (**9**) und  $({}^n\text{Bu}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{WO}_4)_2] \cdot \text{EtOH}$  (**10**) konnten nach Gl. 2.3.1 gewonnen werden. Bei der Durchführung der Synthese in DMF erhält man eine klare Lösung, aus der, nach Überschichten mit Methanol, farblose Kristalle von **8** bzw. **9** gewonnen werden konnten. Verbindung **10** kristallisiert nach einer Überschichtung der Lösung mit Ethanol aus. Bessere Ausbeuten lassen sich durch Reaktion in Acetonitril erzielen, hier kann man die entsprechenden solvensfreien Verbindungen nach einigen Tagen in Ausbeuten zwischen 60 % und 70 % erhalten.

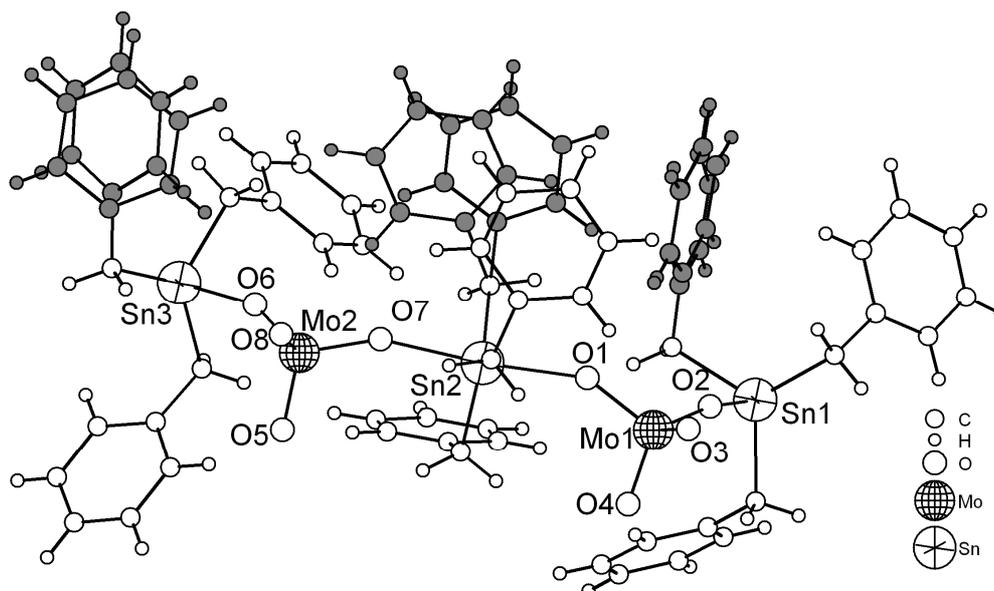


(Gl. 2.3.1)

Alle drei Verbindungen sind luftstabil und nahezu unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln, außer in stark polaren, aprotischen Lösungsmitteln wie DMF. Im Rahmen einer thermogravimetrischen Untersuchung beginnt bei Verbindung **8** die Zersetzung bei Raumtemperatur mit dem Abbau des MeOH-Moleküls (Masseverlust von 2 %). Weitere Zersetzungsschritte finden zwischen ca. 140–160 °C (1 %) und ca. 160–300 °C (39 %) statt. Der Masseverlust bis zum Endpunkt der Messung bei 300 °C ist auf den Abbau der organischen Bestandteile zurückzuführen. Für Verbindung **9** beginnt die Zersetzung zwischen ca. 30–140 °C. Der Masseverlust dieser ersten Zersetzungsstufe von 15 % ist nicht nur auf den Abbau eines DMF-Moleküls zurückzuführen, vermutlich wird gleichzeitig das  ${}^n\text{Pr}_4\text{N}^+$ -Kation zersetzt. In vier darauffolgenden Zersetzungsschritten zwischen ca. 140–540 °C kommt es zu einem Gesamtmasseverlust von 37 %, welcher den organischen Anteilen der Verbindungen entspricht. Die restlichen Masseprozent am Endpunkt der Messung bei 600 °C entsprechen einem Oxidgemisch mit der formalen Zusammensetzung  $\text{Sn}_3\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ . Von **10** wurden nur einige Kristalle erhalten, so dass die Thermogravimetrie, sowie die Elementaranalyse mit dem in Acetonitril synthetisierten und anschließend getrocknetem Pulver durchgeführt wurden. Auch Verbindung **10**

zersetzt sich bei einer Messung bis 600 °C unter Abspaltung der organischen Gruppen. Der Gesamtmasseverlust liegt bei 56% und erfolgt in sechs aufeinanderfolgenden Schritten zwischen ca. 130–580 °C. Die restlichen Masseprozentanteile entsprechen wiederum der Masse eines Oxidgemisches der formalen Zusammensetzung  $\text{Sn}_3\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ .

$(\text{Me}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{MeOH}$  (**8**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2_1$  und  $({}^n\text{Pr}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}$  (**9**) bzw.  $({}^n\text{Bu}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{WO}_4)_2] \cdot \text{EtOH}$  (**10**) in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/c$  bzw.  $P 2_1/n$ . Die asymmetrische Einheit besteht aus jeweils einer Formeleinheit. In der Kristallstruktur von **9** ist an jedem Zinnatom jeweils eine Benzylgruppe fehlgeordnet und wurde mit einem Splitlagenmodell verfeinert (Abb. 2.3.1). Die Kristallstruktur der Verbindung **10** konnte aufgrund der Kristallqualität nur bis zu einem R-Wert von  $R_1 = 0,0653$  ( $wR_2 = 0,1691$ ) verfeinert werden. Es wird somit hauptsächlich auf die Lage der Schweratome (Sn, W) sowie der Sauerstoffatome (O) eingegangen.

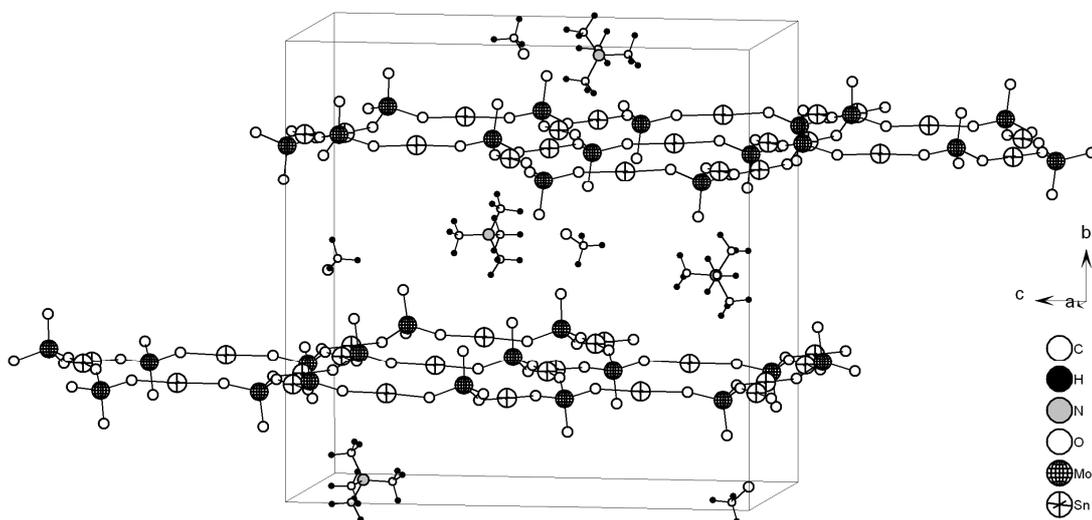


**Abb. 2.3.1** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **9**; die asymmetrische Einheit (ohne  ${}^n\text{Pr}_4\text{N}^+$ -Kation und Lösungsmittelmolekül, fehlgeordnete Benzylgruppen grau eingefärbt)

Die Verbindungen **8–10** besitzen einen vergleichbaren Aufbau. In der Kristallstruktur finden sich polymere, schichtförmige  ${}^2_\infty[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2]^-$ -Anionen mit zwischen den Schichten isoliert liegenden  $\text{R}_4\text{N}^+$ -Kationen (Abb. 2.3.2). Beispielhaft für die Verbindungen **8–10** zeigt Abb. 2.3.3 den Aufbau einer Schicht in Verbindung **8**. Die  $\text{MoO}_4$ -Gruppen wirken  $\mu_3$ -verknüpfend und werden über die  $\text{Bn}_3\text{Sn}$ -Gruppen verbunden. Betrachtet man die  $\text{MoO}_4$ -Gruppen als Knotenpunkte entsteht ein Netzwerk aus wabenförmig aneinander gereihten Sechsringen, wobei ein Sechsring im Detail 24 Atome enthält (sechs Molybdän-, sechs Zinn-, sowie zwölf Sauerstoffatomen). Das Netzwerk ist topologisch gesehen, ein hexagonales  $(6^3)$ -hcb-Netz (Abb. 2.3.3). Dieser Aufbau der Schichten ist be-

kannt von anderen anionischen Organozinnometallatnetzwerken mit einem  $R_3Sn:MoO_4$ -Verhältnis von 3:2, wie z. B.  $(Et_4N)[(Ph_3Sn)_3(MoO_4)_2]$  <sup>[65]</sup> oder  $(Ph_3PCH_2Ph)[(Ph_3Sn)_3(MoO_4)_2] \cdot DMF$  <sup>[37]</sup>. Entsprechend vergleichbar sind auch die an die Niggli-Formeln angelehnten Formeln. Sie lautet  ${}^2_{\infty}[MoO_4(R_3Sn)_{3/2}]$  ( $R = Ph, Bn$ ) sowohl für die zwei Verbindungen der Literatur als auch für die Verbindungen **8–10**. Im Falle der Verbindungen **8** und **10** stapeln sich die  ${}^2_{\infty}[(Bn_3Sn)_3(MoO_4)_2]^-$ -Anionen senkrecht zur b-Achse, im Falle der Verbindung **9** senkrecht zur c-Achse.

Die Anordnung der Molybdänatome eines Rings kann als eine Wannen-Form beschrieben werden (Abb. 2.3.4). Sowohl Sessel- als auch Wannen-Form sind für anionische Organozinnometallatnetzwerke mit hexagonalen ( $6^3$ )-Netzen bekannt. So zeigt  $(Et_4N)[(Ph_3Sn)_3(MoO_4)_2]$  <sup>[65]</sup> eine Sessel-Form während  $(Ph_3PCH_2Ph)[(Ph_3Sn)_3(MoO_4)_2] \cdot DMF$  <sup>[37]</sup> eine Wannen-Form aufweist. Messbar ist die Abweichung der Sechsringe von der Planarität durch die Diederwinkel zwischen den Molybdänatomen in den abgewinkelten Ecken, also Molybdänatomen in den Positionen 1,2,3,4 und 4,5,6,1 (Abb. 2.3.4). So betragen die Winkel bei der Verbindung **8**  $-23,1^\circ$  und  $-22,7^\circ$ , für **9**  $-13,5^\circ$  und  $-18,1^\circ$  und für **10**  $-19,6^\circ$  und  $-31,2^\circ$ . Die Vorzeichen der Winkel ermöglichen zusätzlich die Zuordnung zur Wannen-Form. Ein weiteres typisches Merkmal der gefundenen Wannenform ist die Orientierung der  $MoO_4^{2-}$ -Tetraeder zur Schichtebene. Während im Falle einer Sessel-Form sich die terminalen Sauerstoffatome der  $MoO_4$ -Tetraeder alternierend oberhalb und unterhalb der Schicht liegen, befinden sich bei einer Wannen-Form zwei  $MoO_4$ -Tetraeder mit gleicher Orientierung der terminalen Sauerstoffatome nebeneinander.



**Abb. 2.3.2** Anordnung der  ${}^2_{\infty}[(Bn_3Sn)_3(MoO_4)_2]^-$ -Anionen,  $Me_4N^+$ -Kationen und MeOH-Moleküle in der Elementarzelle von **8** (ohne Benzylgruppen)

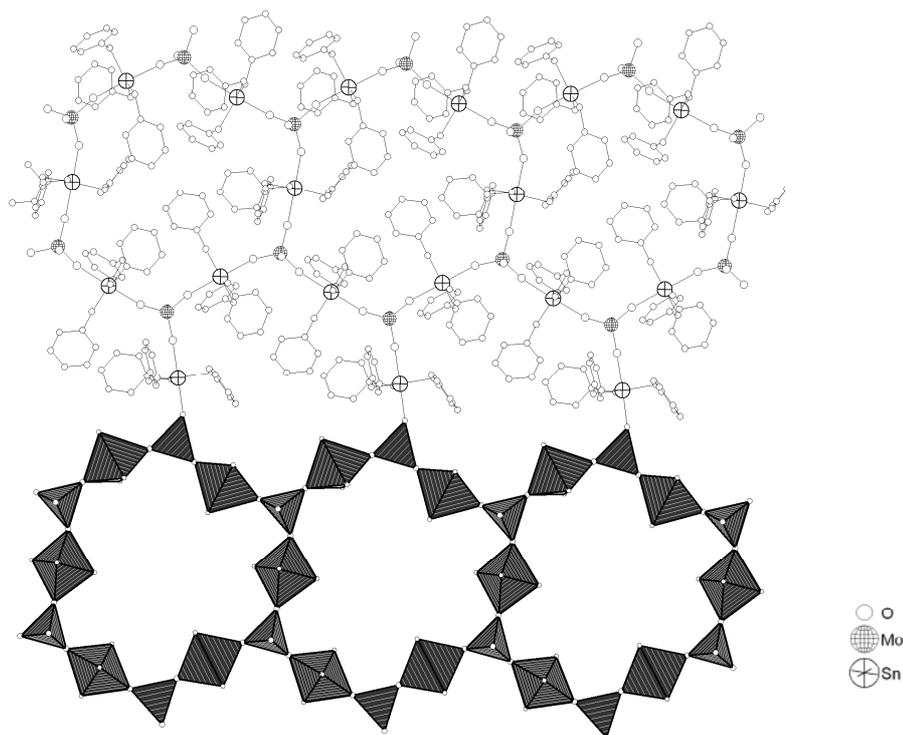


Abb. 2.3.3 Aufbau der Schicht, hexagonale Ringe in **8** (ohne  $\text{Me}_4\text{N}^+$ -Kationen, Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome)

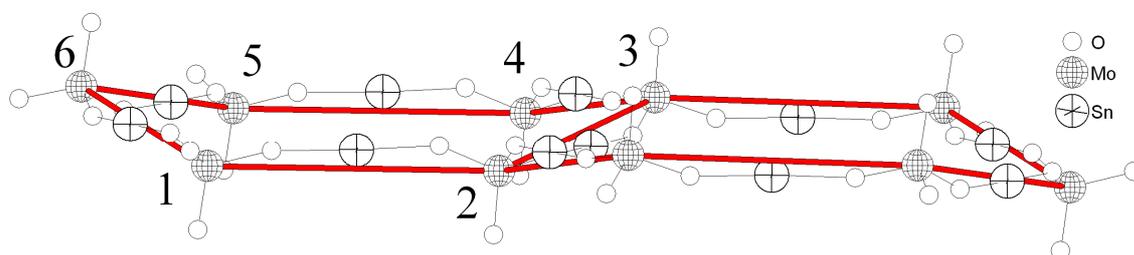
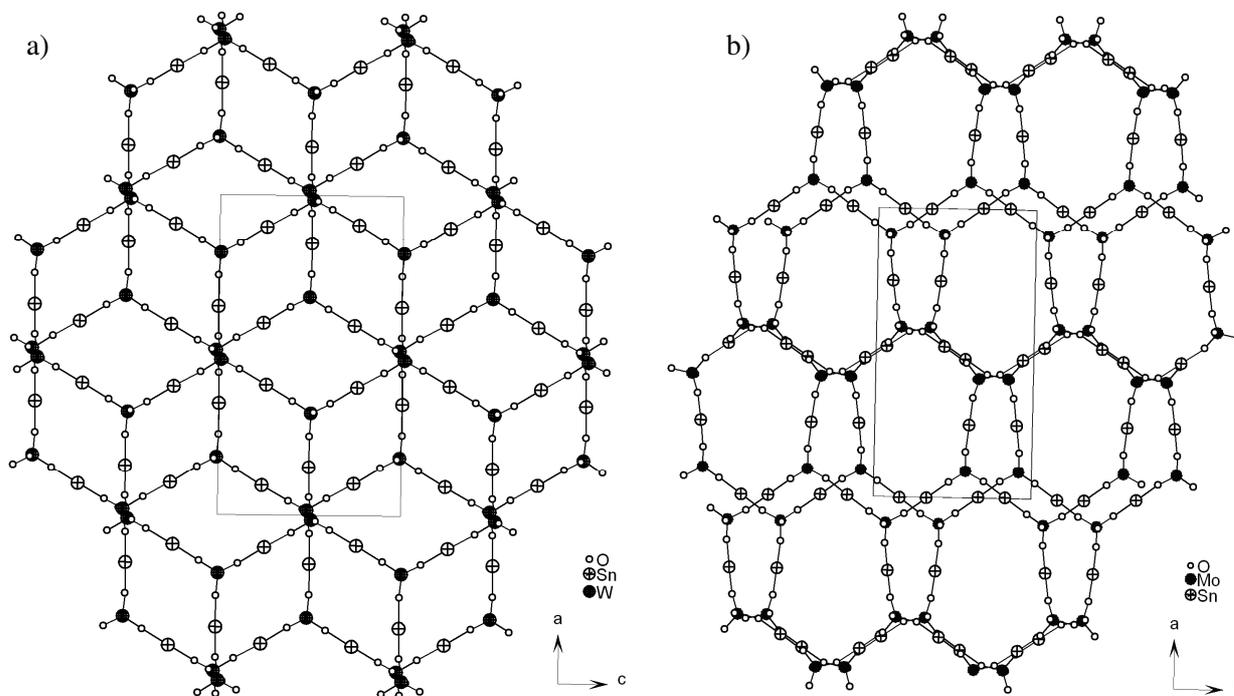


Abb. 2.3.4 Wannen-Form der Sechsringe **8** (ohne Benzylgruppen, Kationen und Lösungsmittelmoleküle)

In Verbindung **8** und **10** findet sich eine Wasserstoffbrückenbindung, ausgehend von der Hydroxygruppe des Methanalmoleküls zum terminalen Sauerstoffatom einer  $\text{MoO}_4$ -Gruppe, mit einem Donor-Akzeptorabstand von 275,6(1) pm (**8**) bzw. 270,5(2) pm (**10**). Es erfolgt durch die Wasserstoffbrückenbindung keine weitere Vernetzung des Polymers. Verbindung **9** enthält keine Wasserstoffbrückenbindungen.

Bei  $(^t\text{Bu}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{WO}_4)_2] \cdot \text{EtOH}$  (**10**) erfolgt die Stapelung der Schichten vergleichbar der des  $\alpha$ -Graphit<sup>[81]</sup> (Abb. 2.3.6). Bei der Aufsicht auf die Schichten liegen die Wolframatome so, dass jedes zweite mit dem der benachbarten Schicht nahezu deckungsgleich erscheint. Die anderen liegen jeweils etwa in der Mitte eines Sechsrings, die Schichten sind somit näherungsweise um  $1/2$  in Richtung der *a*-Achse versetzt. Jede dritte Schicht entspricht in ihrer Lage der ersten, die Stapelfolge

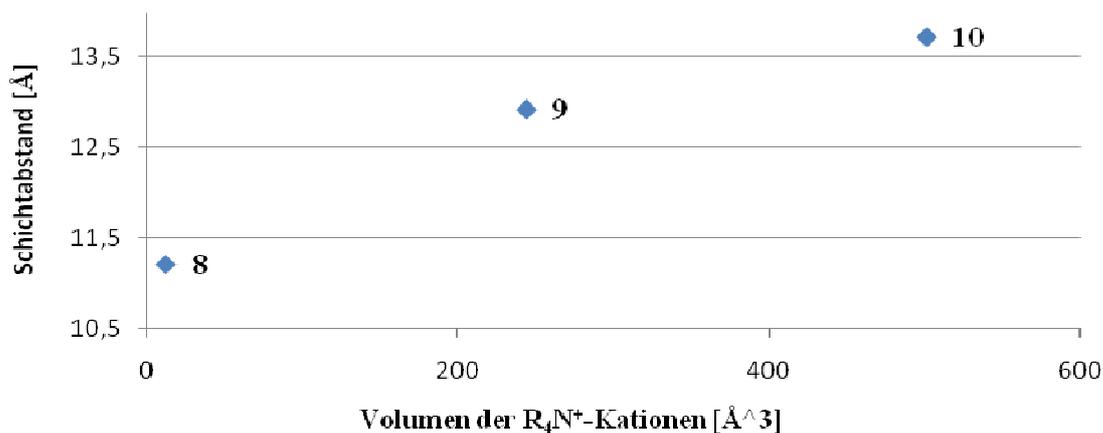
lautet somit A, B; A, B; ... Die Verbindungen  $(\text{Me}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{MeOH}$  (**8**) und  $({}^n\text{Pr}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}$  (**9**) weisen die gleiche Stapelfolge auf. Im Unterschied zu **10** liegen bei den beiden Verbindungen keines der Molybdänatome der nächsten Schichten übereinander. In der Aufsicht ergibt sich dadurch das Bild von Röhren (Abb. 2.3.5). Diese sind mit Benzylgruppen gefüllt. Keine der drei Strukturen enthält nennenswerte Hohlräume.



**Abb. 2.3.5** Aufsicht auf zwei Schichten: a) Verbindung **10** b) Verbindung **9** (ohne Benzylgruppen,  $\text{Me}_4\text{N}^+$ -Kationen und Lösungsmittelmoleküle)

Die drei Verbindungen haben unterschiedlich große Schichtabstände von  $11,2 \text{ \AA}$  (**8**),  $12,9 \text{ \AA}$  (**9**) und  $13,7 \text{ \AA}$  (**10**). Dabei steigen die Schichtabstände mit dem sterischen Anspruch der  $\text{R}_4\text{N}^+$ -Kationen, wie Abb. 2.3.6 zeigt. Das Volumen der  $\text{R}_4\text{N}^+$ -Kationen wurde hierbei näherungsweise berechnet unter der Annahme eines kugelförmigen Kations, wobei der Radius aus dem Abstand des zentralen Stickstoffatoms zum äußersten Kohlenstoffatom bestimmt wurde. Die äußeren Wasserstoffatome wurden vernachlässigt, da der Abstand zum zentralen Stickstoffatom stark von der Stellung der Wasserstoffatome der Methylgruppe abhängig ist. Doch auch schon aus den Parametern der Röntgeneinkristallstrukturanalyse wird der Zusammenhang deutlich. So kommt es trotz ähnlicher Zusammensetzung der Verbindungen bei ansteigender Größe der  $\text{R}_4\text{N}^+$ -Kationen zu einer Zunahme des Volumens der Elementarzelle ( $6816,2(8)$ ,  $7775,6(8)$  und  $8384(1) \text{ \AA}^3$ ). Auch für die Seitenlängen der Elementarzelle lässt sich ein Zusammenhang mit der Struktur erkennen. Eine der drei Gitterkonstanten steigt in ihrem Wert ( $22,485(2)$ ,  $25,856(2)$  und  $27,487(2) \text{ \AA}$ ) während die anderen zwei einen jeweils vergleichbaren Wert um  $13 \text{ \AA}$  bzw.  $22 \text{ \AA}$  aufweisen. Die Gitterkonstante mit dem steigenden Wert ist diejenige zu welcher die Schichten senkrecht verlaufen. Die anderen zwei

Gitterkonstanten spannen die Ebene auf zu denen die Schicht parallel verläuft. Die Länge von etwa 13 Å bzw. 22 Å dieser zwei Gitterkonstanten kann aus der Struktur bzw. dem Aufbau der Schicht abgeleitet werden. Nutzt man die Bezeichnungen die für ein regelmäßiges Sechseck verwendet werden entspricht der kleinere Wert näherungsweise dem Wert der Schlüsselweite und der größere näherungsweise dem anderthalbfachen des Eckmaßes.



**Abb. 2.3.6** Schichtabstand der Verbindungen  $(\text{Me}_4\text{N})(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{MeOH}$  (**8**),  $(^{\text{m}}\text{Pr}_4\text{N})(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{DMF}$  (**9**) und  $(^{\text{n}}\text{Bu}_4\text{N})(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{WO}_4)_2 \cdot \text{EtOH}$  (**10**) in Abhängigkeit zum Volumen der  $\text{R}_4\text{N}^+$ -Kationen

Tab. 2.3.1 und Tab. 2.3.2 geben Aufschluss über ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **8–10**. Bei allen drei Verbindungen alternieren die Sn-O-Abstände mit Werten zwischen 217,8(2)–227,5(2) pm. Sie liegen, genau wie die Sn-C-Abstände, im Bereich anderer anionischer und auch neutraler Organozinnoxometallatnetzwerke. Ähnlich wie bei  $[(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph})[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}$  <sup>[37]</sup> sind die Mo-O-Bindungen der terminalen Sauerstoffatome der Verbindungen **8** und **9** kürzer als die der verbrückenden Sauerstoffatome.

Bei der Verbindung **10** unterscheiden sich die W-O-Abstände der terminalen Sauerstoffatome von den verbrückenden nicht so deutlich wie bei den Molybdän-haltigen Verbindungen **8** und **9**. Bei den zwei bekannten Verbindungen mit einem anionischen Organozinnoxowolframnetzwerken sind diese Unterschiede ebenfalls nicht so groß. So beträgt bei  $(^{\text{n}}\text{Bu}_4\text{N})[(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{WO}_4)]$  der  $\text{W-O}_{\text{term}}$ -Abstand der terminalen Sauerstoffatome 172,7(3)/174,5(3) pm und der  $\text{W-O}_{\text{verb}}$ -Abstand der verbrückenden Sauerstoffatome 178,5(3) und 179,3(9) pm. Bei  $(^{\text{n}}\text{Bu}_4\text{N})[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3(\text{WO}_4)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  konnten für die  $\text{W-O}_{\text{term}}$ -Abstände Werte bei 173,4(6) und 173,8(7) pm und für die  $\text{W-O}_{\text{verb}}$ -Abstände Werte zwischen 176,8(6)–179,4(6) pm gefunden werden. Bei Verbindung **10** jedoch liegen für eines der beiden Wolframatom (W2) die W-O-Bindungen der verbrückenden Sauerstoffatome sogar in demselben Bereich wie die des terminalen Sauerstoffatoms (Tab. 2.3.2). Die Abweichung der Bindungsverhältnisse am Wolframatom W2 vom dem Erwartungswert, nach dem die terminalen Sauerstoffatome kürzer gebunden sind als die verbrückenden, liegt vermutlich in der Kristallqualität

und dem daraus folgenden für die Strukturlösung benutzten Datensatz und den somit ungenauer bestimmten Lageparametern begründet.

Die Winkel der Koordinationspolyeder der Molybdän- bzw. Wolfram- und Zinnatome liegen im erwarteten Bereich und sind vergleichbar mit den Werten der Literatur.

**Tab. 2.3.1** Ausgewählte Bindungslängen in **8**, **9**, **10** und  $(\text{Ph}_3\text{PCh}_2\text{Ph})[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}^{[37]}$  (**L**)

	Bindungslängen [pm]			
	Sn-O	Sn-C	M-O <sub>terminal</sub>	M-O <sub>verbrückend</sub>
<b>8</b>	219,0(3)–225,1(4)	213,1(5)–215,5(5)	169,4(4)/171,2(5)	175,9(3)–177,9(4)
<b>9</b>	217,8(2)–227,5(2)	213,8(5)–215,4(4)	170,5(3)/169,6(3)	174,2(3)–177,5(2)
<b>10</b>	220,2(8)–226,3(8)	213,2(9)–220,0(16)	169,3(8) (W1)/ 171,5(9) (W2)	173,2(7)–174,1(8) (W1) 170,7(8)–174,1(8) (W2)
<b>L</b>	219,5(4)–221,6(3)	212,9(6)–216,4(5)	170,0(5)/170,5(5)	176,6(4)–177,8(4)

M = Mo, W

**Tab. 2.3.2** Ausgewählte Bindungswinkel in **8**, **9**, **10** und  $(\text{Ph}_3\text{PCh}_2\text{Ph})[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}$  (**L**)

	Bindungswinkel [°]			
	O-Sn-O	C-Sn-C	O-M-O	M-O-Sn
<b>8</b>	177,6(1)–178,1(2)	113,2(2)–127,1(3)	109,7(2)–111,1(2)	146,5(2)–164,9(2)
<b>9</b>	174,7(1)–178,7(1)	112,0(2)–126,5(2)	108,2(14)110,9(1)	149,3(1)–156,7(1)
<b>10</b>	176,4(3)–179,3(3)	112,3(4)–127,3(4)	107,5(5)–110,5(6)	152,0(5)–171,5(5)
<b>L</b>	177,4(2)–178,2(2)	109,3(2)–127,6(2)	108,4(2)–110,3(2)	138,9(2)–179,2(3)

M = Mo, W

Die IR-Spektren von  $(\text{Me}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{MeOH}$  (**8**),  $(^n\text{Prop}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}$  (**9**) und  $(^n\text{Bu}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{WO}_4)_2] \cdot \text{EtOH}$  (**10**) sind sich sehr ähnlich. Abb. 2.3.7 zeigt das IR-Spektrum von Verbindung **9** und **10** im Vergleich.

Gut zu erkennen sind die Mo-O-Schwingungen der  $\text{MoO}_4$ -Gruppe bei 874, 824 und 798  $\text{cm}^{-1}$  bzw. W-O-Schwingungen der  $\text{WO}_4$ -Gruppe bei 870, 822 und 802  $\text{cm}^{-1}$ . Lage und Anzahl der Banden lassen auf eine lokale  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie der  $\text{MO}_4$ -Tetraeder und somit auf eine Dreifachverknüpfung schließen. Im Spektrum von  $(\text{Me}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{MeOH}$  liegen die entsprechenden Banden bei 869, 819 und 796  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Bande der C-O-Valenzschwingung des DMF-Moleküls von Verbindung **9** findet sich bei 1666  $\text{cm}^{-1}$ . Sie liegt damit im Bereich tieferer Wellenzahlen als das reine DMF (1687  $\text{cm}^{-1}$ ), ist jedoch gegenüber der Lage der C-O-Bande im Spektrum von  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}]$  (**6b**), bei der das DMF-Molekül an ein Zinnatom koordiniert, um 25  $\text{cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die höhere Wellenzahl spricht für eine stärkere und somit kürzere C-O-Bindung in Verbindung **9** im Vergleich zu Verbindung **6b**. Die spektroskopischen Daten entsprechen so den röntgenographischen, bei denen eine C-O-Bindungslänge von 119,3(7) pm für **9** und 125,8(4) pm für

$[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}]$  gefunden wurde. Die Lage der Bande spricht somit für ein DMF-Molekül im Festkörper, das jedoch nicht koordiniert.

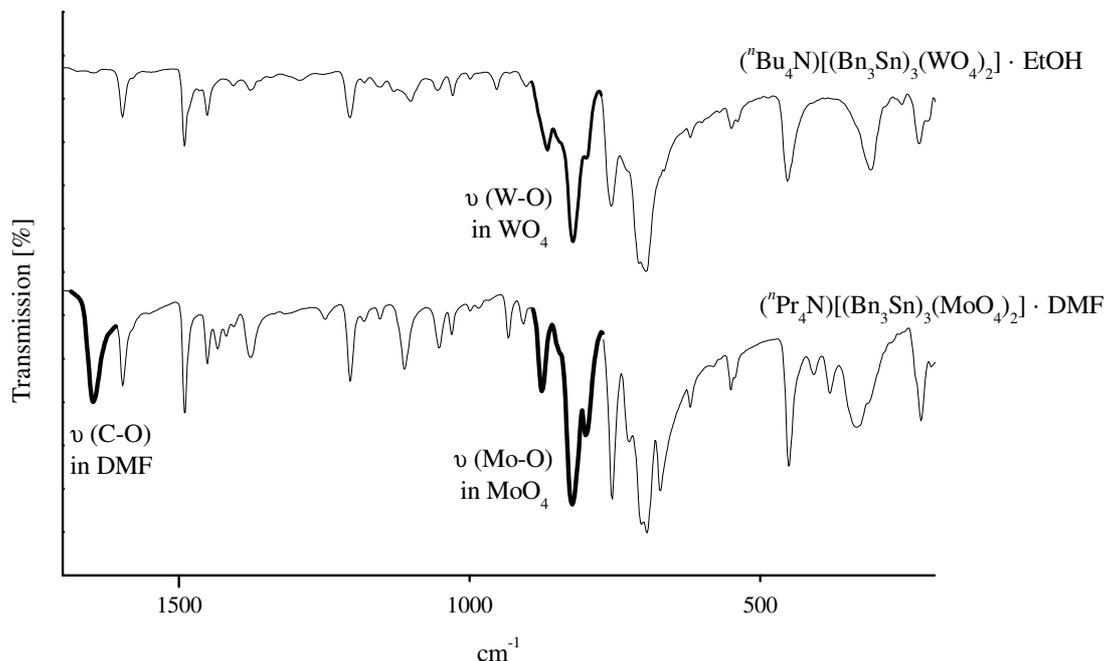
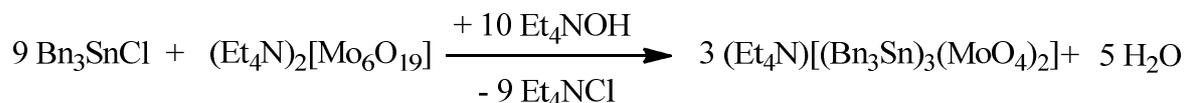


Abb. 2.3.7 IR-Spektrum von  $({}^n\text{Bu}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{WO}_4)_2] \cdot \text{EtOH}$  und  $({}^n\text{Pr}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}$

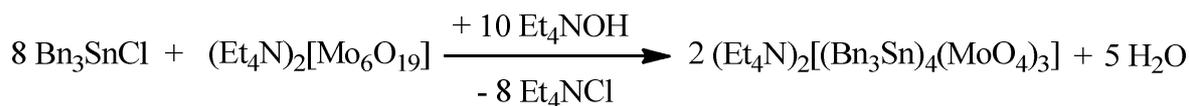
### 2.3.2 $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{Bn}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3]$ (**11**)

Zur Vervollständigung der Reihe der  $\text{Me}_4\text{N}^+$ -,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ - und  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Kationen wurde versucht, das entsprechende anionische Organozinnoxometallatnetzwerk mit  $\text{Et}_4\text{N}^+$ -Kationen darzustellen (Gl. 2.3.2).



(Gl. 2.3.2)

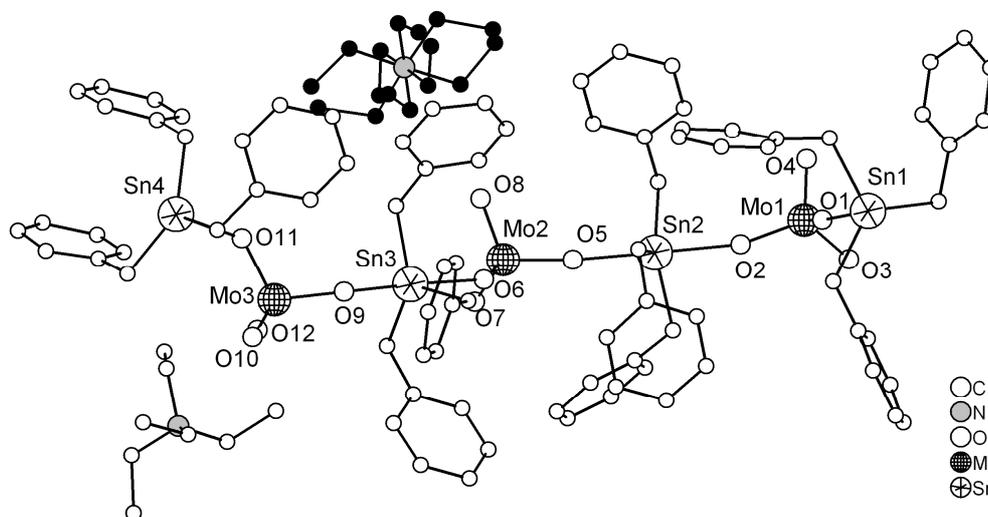
Die Edukte wurden in DMF gelöst und diese Reaktionslösung mit Ethanol überschichtet. Nach ca. einer Woche bildeten sich farblose Kristalle, welche sich jedoch nicht als das erwartete Produkt mit einem  $(\text{Bn}_3\text{Sn}):(\text{MoO}_4)$ -Verhältnis von 3:2 herausstellten. Stattdessen zeigte die Kristallstrukturanalyse, dass es sich bei der kristallisierten Verbindung um  $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{Bn}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3]$  (**11**) handelt. Es ist somit ein Organozinnoxometallat mit einem  $(\text{Bn}_3\text{Sn}):(\text{MoO}_4)$ -Verhältnis von 4:3. Synthetisiert werden kann nach Gl. 2.3.3 in Acetonitril als Lösungsmittel in Ausbeuten um 70 %.



(Gl. 2.3.3)

Außer in DMF ist Verbindung **11** unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln. Laut Thermogravimetrie beginnt die Zersetzung der Verbindung bei ca. 170 °C.

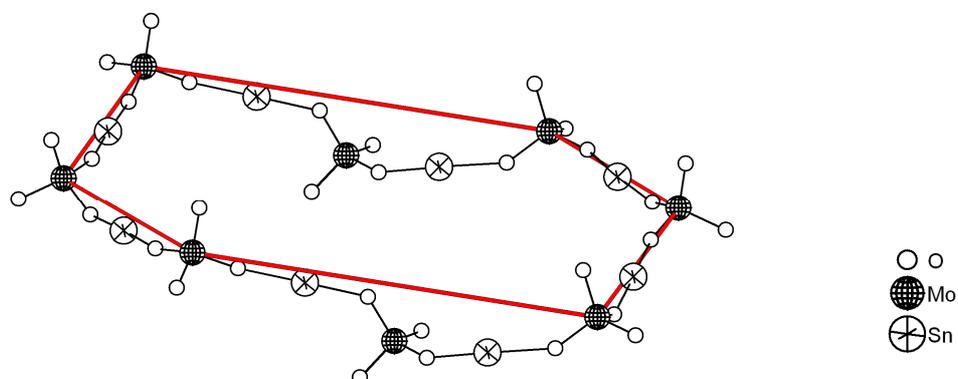
$(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{Bn}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3]$  (**11**) kristallisiert in der Raumgruppe  $Pc$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abb. 2.3.8 zeigt die asymmetrische Einheit von **11**, bestehend aus vier  $\text{Bn}_3\text{Sn}^+$ -Kationen und drei  $\text{MoO}_4^{2-}$ -Anionen, sowie zwei isoliert liegenden  $\text{Et}_4\text{N}^+$ -Kationen. In der Kristallstruktur liegt eines der Kationen fehlgeordnet vor und wurde mit einem Splitlagenmodell verfeinert.



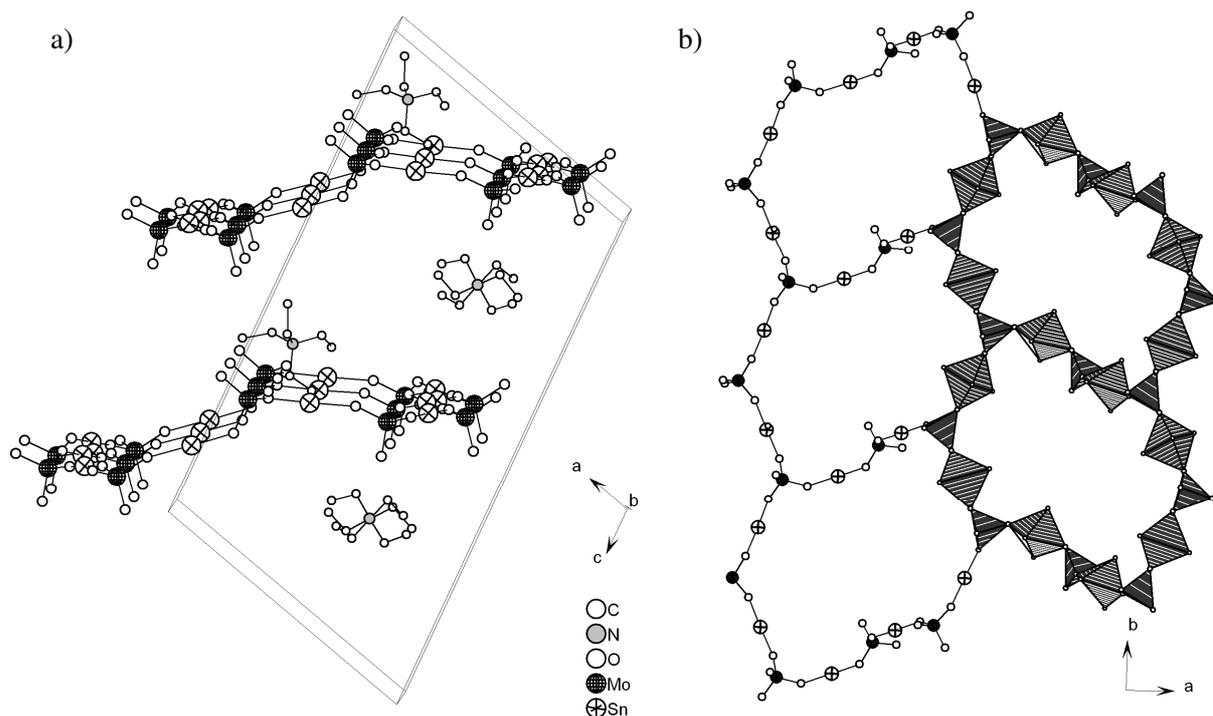
**Abb. 2.3.8** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **11** (fehlgeordnetes  $\text{Et}_4\text{N}^+$ -Kation schwarz eingefärbt, ohne Wasserstoffatome)

Wie schon die Verbindungen **8–10** enthält auch die Verbindung **11** Schichten, aufgebaut aus Ringen, zwischen denen die Kationen eingelagert sind (Abb. 2.3.10 a) und b)). Im Unterschied zu den Verbindungen **8–10** und auch allen anderen bekannten anionischen Organozinnometallatnetzwerken mit Schichtstruktur, enthält ein Ring nicht sechs sondern acht  $\text{MoO}_4$ -Gruppen und somit 32 Atome (acht Zinn-, acht Molybdän- und 16 Sauerstoffatome) (Abb. 2.3.9). Der Aufbau der Ringe ist vergleichbar mit denen von  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_3 \cdot 2 \text{ DMF}]$  (**5**). Betrachtet man nur die acht Molybdänatome eines Ringes befindet sich der Ring in einer Übergangskonformation zwischen der Sessel- und der Kronenform. Nur sechs der acht  $\text{MoO}_4$ -Tetraeder sind dreifach verknüpfend. Zwei der  $\text{MoO}_4$ -Gruppen binden nur an zwei  $\text{Bn}_3\text{Sn}$ -Gruppen und bilden eine  $\text{Bn}_3\text{Sn}-\text{MoO}_4-\text{Bn}_3\text{Sn}$ -Brücke. Nach topologischen Gesichtspunkten werden nur die dreifach verknüpfenden  $\text{MoO}_4$ -Gruppen gezählt und die zugehörige Topologie ist, wie schon bei anderen anionischen Organozinnometallatnetzwerken, ein  $(6^3)$ -hcb Netz aufgebaut aus wabenförmigen Sechsringen. Durch die  $\text{Bn}_3\text{Sn}-\text{MoO}_4-\text{Bn}_3\text{Sn}$ -Brücke sind zwei der Kanten verlängert

und bedingen eine größere Maschengröße als bei den Verbindungen **8–10**. So beträgt bei Verbindung **11** der Umfang einer Masche 58,8 pm, während in den Verbindungen **8–10** der Umfang durchschnittlich bei 46,2 pm liegt. Der Umfang einer Masche wurde hierbei bestimmt über die Addition der Mo-Mo-Abstände innerhalb eines Sechsrings.



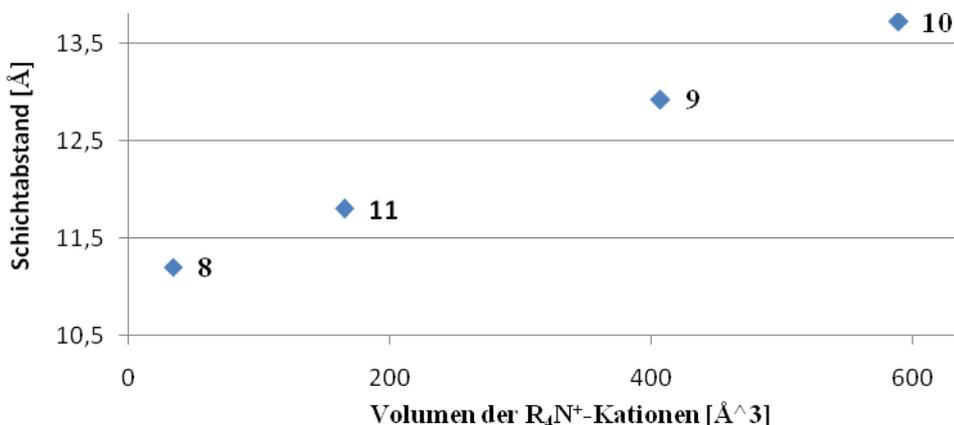
**Abb. 2.3.9** Topologische Betrachtung des Netzwerks in Verbindung **11** - es entstehen durch die  $(\text{Bn}_3\text{Sn}-\text{MoO}_4-\text{Bn}_3\text{Sn})$ -Brücke Sechsringe (ohne Benzylgruppen)



**Abb. 2.3.10** a) Schichten in **11**, Anordnung in der Elementarzelle; b) Sicht auf eine Schicht entlang der c-Achse (ohne Benzylgruppen und Wasserstoffatome)

Trotzdem sich das  $(\text{Bn}_3\text{Sn}):(\text{MoO}_4)$ -Verhältnis und somit auch der Aufbau der Schicht in Verbindung **11** deutlich von den vorhergehend vorgestellten Verbindungen **8–10** unterscheidet, ist der Schichtabstand weiterhin von dem Volumen der  $\text{R}_4\text{N}^+$ -Kationen abhängig. Der Schichtabstand liegt

bei 11,8 Å. Die Verbindung **11** ordnet sich damit mit ihrem Schichtabstand zwischen die Verbindung **8** mit dem sterisch weniger anspruchsvollen  $\text{Me}_4\text{N}^+$ -Kation und die Verbindung **9** mit dem sterisch anspruchsvolleren  ${}^n\text{Pr}_4^+$ -Kation ein (Abb. 2.3.11).



**Abb. 2.3.11** Schichtabstand der Verbindung  $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{Bn}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3]$  (**11**) und der Verbindungen  $(\text{Me}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{MeOH}$  (**8**),  $({}^n\text{Pr}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}$  (**9**) und  $({}^n\text{Bu}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{WO}_4)_2] \cdot \text{EtOH}$  (**10**) in Abhängigkeit zum Volumen der  $\text{R}_4\text{N}^+$ -Kationen

Tab. 2.3.3 und Tab. 2.3.4 zeigen ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **11**. Wie schon bei den Verbindungen **8–10** alternieren die Sn-O-Abstände und liegen zwischen 216,8(4)–230,0(4) pm. Die Sn-C-Bindungen liegen zwischen 211,9(6)–216,1(6) pm. Wiederum sind die terminalen Sauerstoffatome deutlich kürzer an die Molybdänatome gebunden als die verbrückenden ( $\text{Mo-O}_{\text{term}}$ : 170,7(5)–172,8(6) pm;  $\text{Mo-O}_{\text{verb.}}$ : 176,1(4)–180,1(4) pm).

**Tab. 2.3.3** Ausgewählte Bindungslängen in Verbindung **11**

	Bindungslängen [pm]			Bindungslängen [pm]
	Sn-O	Sn-C		Mo-O
Sn(1)	220,4(4)/222,3(4)	214,8(5)–216,1(6)	Mo(1)	177,4(4)–177,8(4)
Sn(2)	215,8(4)/224,4(4)	215,2(5)–216,4(6)	Mo(2)	176,1(4)–179,1(4)
Sn(3)	212,6(4)/235,5(4)	213,3(6)–215,2(6)	Mo(3)	178,3(4)–180,1(4)
Sn(4)	216,8(4)/230,0(4)	211,9(6)–214,4(7)	Mo(1) <sub>term</sub>	170,7(5)
			Mo(2) <sub>term</sub>	172,0(4)
			Mo(3) <sub>term</sub>	171,3(5)/172,8(6)

Die Winkel der Koordinationspolyeder der Molybdän- und Zinnatome entsprechen nahezu den Winkeln des idealen Tetraeders bzw. der idealen trigonalen Bipyramide.

Bei den Organozinnometallnetzwerken variieren die M-O-Sn-Winkel stark. Dieser Winkel ist eine der variablen Größen mit deren Hilfe Spannungen beim Aufbau der Netzwerke ausgeglichen werden. Der Winkel bildet eine Art Gelenk. Eine Abhängigkeit bestimmter Winkelweiten von der

Struktur, oder umgekehrt, konnte dabei nicht beobachtet werden. Bei der Verbindung **11** kann mit einem Wert von  $130,0(2)^\circ$  am Zinnatoms Sn4 ein sehr kleiner M-O-Sn-Winkel festgestellt werden. Das Zinnatom Sn4 ist am Aufbau der  $\text{Bn}_3\text{Sn-MoO}_4\text{-Bn}_3\text{Sn}$ -Brücke beteiligt. Ähnlich kleine Winkel konnten beispielsweise mit  $138,7(1)^\circ$  für  $(\text{Bu}_4\text{N})[(\text{Me}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]$  (zweifach verknüpfende  $\text{MoO}_4$ -Gruppe) und  $138,9(2)^\circ$  für  $\text{Ph}_3\text{PCh}_2\text{Ph}[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}$  (dreifach verknüpfende  $\text{MoO}_4$ -Gruppe) gefunden werden.

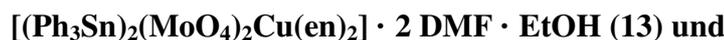
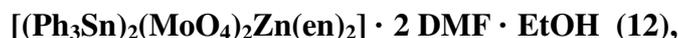
**Tab. 2.3.4** Ausgewählte Bindungswinkel in Verbindung **11**

	Bindungswinkel [°]			Bindungswinkel [°]	
	O-Sn-O	C-Sn-O		O-Mo-O	Mo-O-Sn
Sn(1)	177,9(2)	87,3(2)–92,0(2)	Mo(1)	108,6(2)–110,0(2)	149,3(3)/163,7(3)
Sn(2)	176,4(2)	85,6(2)–93,6(2)	Mo(2)	108,9(2)–112,0(2)	142,4(2)/162,3(2)
Sn(3)	177,6(2)	82,6(2)–97,2(2)	Mo(3)	108,2(2)–110,7(2)	130,0(2)/ 149,3(3)
Sn(4)	178,2(2)	86,6(2)–91,8(2)			

Das IR-Spektrum von **11** gleicht den Verbindungen **8–10**. Es finden sich schwache Banden bei 3076, 3053, 3020, 2993 und  $2918\text{ cm}^{-1}$ , die den C-H-Valenzschwingungen zugeordnet werden können. Verbindung **8** besitzt laut Kristallstruktur dreifach und zweifach verknüpfende  $\text{MoO}_4$ -Tetraeder. Für diese werden drei bzw. vier Banden der Mo-O-Valenzschwingungen erwartet. Im Bereich der Mo-O-Schwingungen finden sich jedoch nur drei Banden bei 874, 822 und  $800\text{ cm}^{-1}$ , von denen die Bande bei  $822\text{ cm}^{-1}$  eine ausgeprägte Schulter bei  $845\text{ cm}^{-1}$  hat. Vermutlich überlagern sich die Banden.

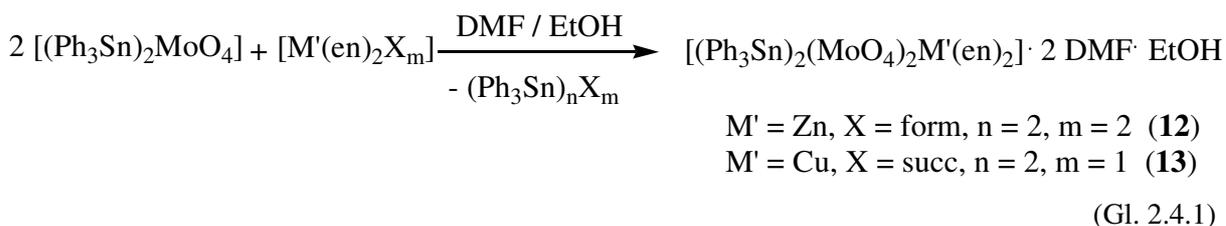
**2.4 Untersuchung von Koordinationspolymeren des Typs  $[(R_3Sn)_2(MO_4)_2M'(L)_m]$  und  $[(R_3Sn)_4(MO_4)_3M'(L)_m]$  ( $R = \text{Aryl}$ ;  $M = \text{Mo, W}$ ;  $M' = \text{Cu, Zn, Ni}$ ;  $L = \text{Stickstoffligand}$ ;  $m = 1, 2$ )**

**2.4.1 Synthese und Charakterisierung von**



Durch Übersichten einer Lösung von  $(Ph_3Sn)_2MoO_4$  in DMF mit einer Lösung von  $[Zn(en)_2form_2]$  (form = Formiat) bzw.  $[Cu(en)_2succ]$  (succ = Succinat) in EtOH, erhält man die Verbindungen  $[(Ph_3Sn)_2(MoO_4)_2Zn(en)_2] \cdot 2 DMF \cdot EtOH$  (**12**) bzw.  $[(Ph_3Sn)_2(MoO_4)_2Cu(en)_2] \cdot 2 DMF \cdot EtOH$  (**13**) als farblose bzw. dichroitisch farblos-violette Kristallnadeln. Versucht man größere Mengen der Verbindungen **12** und **13** zu gewinnen, eignet sich die Umsetzung entsprechend Gl. 2.4.1 in den oben genannten Lösungsmitteln. Man erhält hier  $[(Ph_3Sn)_2(MoO_4)_2Zn(en)_2]$  bzw.  $[(Ph_3Sn)_2(MoO_4)_2Cu(en)_2]$  als farbloses bzw. violett Pulver in Ausbeuten um 30 %.

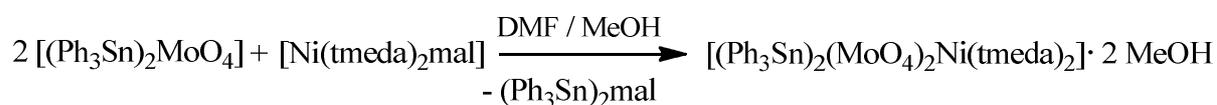
Die Verbindung **12** und **13** sind die ersten Beispiele bei denen es gelang, kationische Metallkomplexe in das anionische Organozinnoxometallatnetzwerk einzubauen. Es kommt zu einem Abbau der polymeren Verbindung  $[(Ph_3Sn)_2MoO_4]$ . Im Verlauf der Arbeit stellte sich heraus, dass sich für die Reaktion neben den Metallkomplexen der Carboxylate insbesondere die der Dicarboxylate so z. B. Oxalat, Malonat und Succinat gut eignen. Begründet liegt dies vermutlich in den besonders stabilen Nebenprodukten des Typs  $(R_3Sn)_2(OOC(CH_2)_nCOO)$  ( $n = 0, 1, 2, 4$ ).



Die Verbindungen **12** und **13** sind unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln. Die thermogravimetrische Messung von  $[(Ph_3Sn)_2(MoO_4)_2Zn(en)_2]$  ergab eine Zersetzung ab ca. 210–250 °C (4 %), anschließende Zersetzungsschritte liegen zwischen ca. 250–330 °C (34 %), 330–370 °C (7 %), 370–440 °C (3 %) und ca. 440–500 °C (4 %). Der Masseverlust entspricht dem Anteil der organischen Komponenten. Bei der Untersuchung der Kristalle von Verbindung **13** beginnt die Zersetzung schon bei Raumtemperatur, so dass im Bereich zwischen ca. 25–120 °C nur ein Masseverlust

von 5 % festgestellt werden konnte, der dem Abbau eines DMF-Moleküls zugeordnet werden kann. Die weitere Zersetzung beginnt, wie schon bei  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Zn}(\text{en})_2]$ , bei ca. 210 °C.

Nach Überschichtung einer Lösung von  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  in DMF mit einer methanolischen Lösung von  $[\text{Ni}(\text{tmeda})_2\text{mal}]$  (tmeda = Tetramethylethylendiamin, mal = Malonat), gelang einmalig die Kristallisation von  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Ni}(\text{tmeda})_2] \cdot 2 \text{ MeOH}$  (**14**) in Form hellgrüner Kristalle (Gl 2.4.2). Versuche, das Experiment zu wiederholen oder die Verbindung in größerem Maßstab herzustellen, scheiterten bisher. Es erfolgte keine Umsetzung, immer wieder wurden die Ausgangsstoffe zurückgewonnen. Zur Charakterisierung kann somit nur die Kristallstrukturanalyse herangezogen werden.



Gl. 2.4.2

Verbindung **12–14** kristallisieren in der Raumgruppe  $P 2_1/n$ . Verbindung **12** und **13** mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle, Verbindung **14** mit zwei Formeleinheiten. Eine Formeleinheit besteht aus zwei  $\text{MoO}_4$ -Gruppen, zwei  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Gruppen und einer  $\text{M}(\text{L})_2$ -Einheit ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}$ ;  $\text{L} = \text{en}, \text{tmeda}$ ) sowie den Lösungsmittelmolekülen (Abb. 2.4.1).

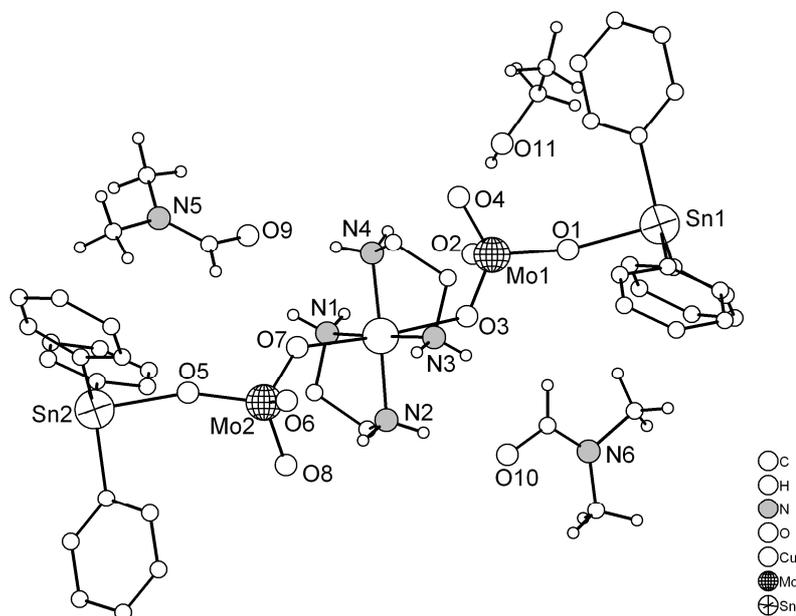
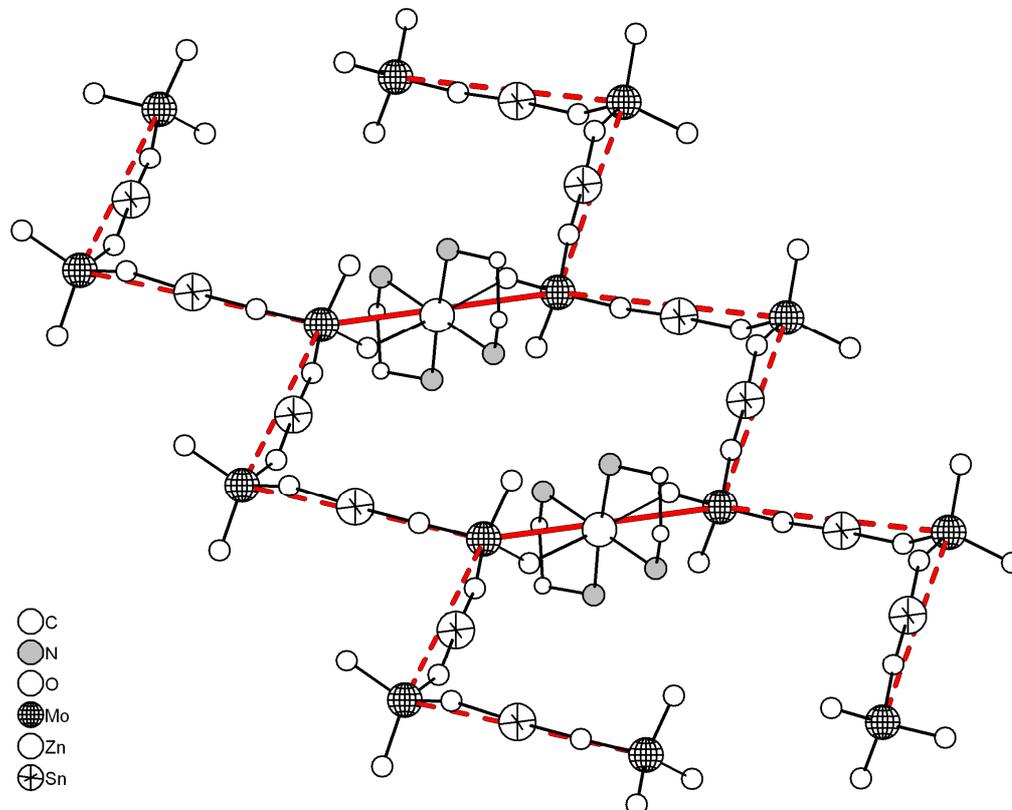


Abb. 2.4.1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **13**

Das Tetramethylethylendiaminmolekül des  $[\text{Ni}(\text{tmeda})_2]^{2+}$ -Kations in Verbindung **14** liegt fehlgeordnet. Die Besetzungsfaktoren konnten mit einem Splitlagenmodell verfeinert werden. Obwohl dieses Modell am besten die mögliche Fehlordnung wiedergibt, scheint es nicht ganz exakt zu sein.

Die beteiligten Atome zeigen sehr hohe anisotrope Auslenkungsparameter und ließen sich im Falle der Stickstoffatome N1 und N101 nur isotrop verfeinern.

Die Verbindungen **12**, **13** und **14** weisen ein  $(\text{Ph}_3\text{Sn}):(\text{MoO}_4)$ -Verhältnis von 1:1 auf. Von den Verbindungen mit einem anionischen Organozinnometallatnetzwerk, wie beispielsweise  ${}^n\text{Bu}_4\text{N}[(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]$ , werden für dieses Verhältnis kettenförmige  ${}^1_\infty[(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]^-$ -Anionen mit einem Zick-Zack-Muster erwartet. Tatsächlich lassen sich diese Ketten erkennen. Im Polyedermodell bestehen die Ketten aus eckenverknüpften trigonal-bipyramidalen  $\text{C}_3\text{SnO}_2$ -Polyedern und  $\text{MoO}_4$ -Tetraedern (Abb. 2.4.2). Zusätzlich zur Koordination an die Zinnatome, koordinieren die  $\text{MoO}_4$ -Gruppen der  ${}^1_\infty[(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]^-$ -Ketten über ein weiteres Sauerstoffatom an die Metallionen der  $[\text{M}(\text{L})_2]^{2+}$ -Kationen ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}$ ;  $\text{L} = \text{en}, \text{tmeda}$ ). Bei den  $[\text{M}(\text{L})_2]^{2+}$ -Kationen besetzen die Sauerstoffatome die axialen Positionen eines verzerrten Oktaeders, in den äquatorialen Positionen befinden sich die Stickstoffatome des Liganden. Diese Koordination der  $[\text{M}(\text{L})_2]^{2+}$ -Kationen mit den  $\text{MoO}_4$ -Gruppen in einer trans-Anordnung führt zu einer Verknüpfung der  ${}^1_\infty[(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]^-$ -Ketten. Die entstehende Schichtstruktur lässt sich topologisch einem  $(6^3)$ -hcb Netz zuordnen, wobei für diese Betrachtung sich die  $\mu_3$ -verknüpfenden  $\text{MoO}_4$ -Gruppen in den Eckpositionen des Sechsrings befinden (Abb. 2.4.3).



**Abb. 2.4.2** Verknüpfung der  ${}^1_\infty[(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]^-$ -Anionen durch  $\text{Zn}(\text{en})_2^{2+}$ -Kationen in Verbindung **12**; gestrichelte Linie:  ${}^1_\infty[(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]^-$ -Ketten; durchgezogene Linie: Verknüpfung durch  $\text{Zn}(\text{en})_2^{2+}$ -Kationen (ohne Wasserstoffatome und Phenylgruppen)

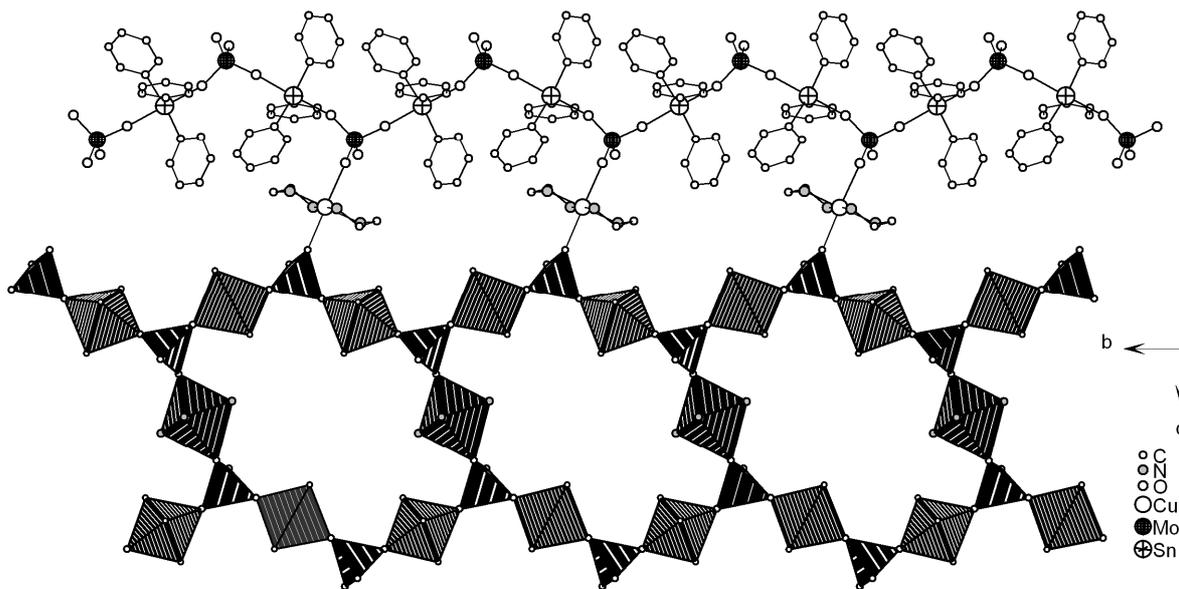


Abb. 2.4.3 wabenförmige ( $6^3$ )-hcb Schichten in Verbindung 13

Die Schichten stapeln sich im Falle der Verbindungen **12** und **13** senkrecht zur a-Achse und bei der Verbindung **14** senkrecht zu  $[1\ 0\ -1]$ . Der Schichtabstand ist bei der Verbindung **14** mit 8 Å kleiner als bei den Verbindungen **12** und **13** mit jeweils 10 Å. Da sich zwischen den Schichten die Lösungsmittelmoleküle befinden lässt sich der kleinere Schichtabstand bei Verbindung **14** durch den geringeren sterischen Anspruch der MeOH-Moleküle gegenüber dem größeren Anspruch der DMF- und EtOH-Moleküle begründen.

Die Niggli-analoge Formel für die Verbindungen **12–14** lautet  $[\text{MoO}_4(\text{Ph}_3\text{Sn})_{2/2}(\text{M}'(\text{en})_2)_{1/2}]$ . Für andere Verbindungen mit einem Organozinnometallatnetzwerk in Form einer Zick-Zack-Kette mit der Zusammensetzung  $^1_\infty[(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]$  oder einer Schichtstruktur in Form eines ( $6^3$ )-hcb Netzes mit der Zusammensetzung  $^2_\infty[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2]$  lautet sie  $[\text{MoO}_4(\text{R}_3\text{Sn})_{2/2}]$ , bzw.  $[\text{MoO}_4(\text{R}_3\text{Sn})_{3/2}]$  (R = Alkyl, Aryl). Der Vergleich dieser zwei Formeln zeigt gut die Ähnlichkeit in der Verknüpfung der  $\text{MoO}_4$ -Gruppen mit den  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Gruppen und den Unterschied durch die verknüpfende  $\text{M}(\text{L})_2$ -Gruppe.

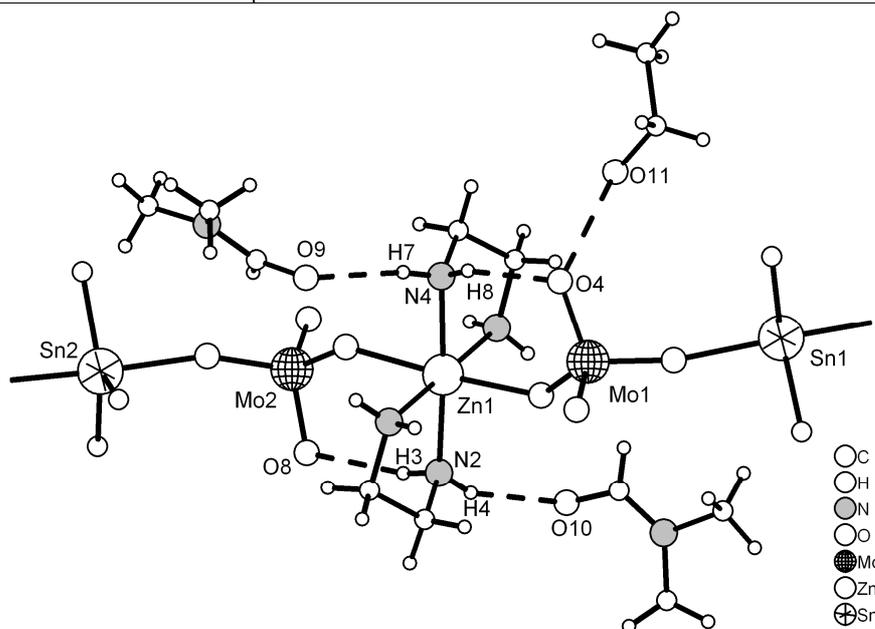
Innerhalb der zickzackförmigen  $^1_\infty[(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]$ -Kette liegen bei allen drei Verbindungen die Mo-, Sn- und O-Atome nahezu coplanar. Die Längen der Translationsperioden sind vergleichbar und liegen bei 1316,7(1) pm (**12**), 1313,3(1) pm (**13**) und 1313,5 pm (**14**). Welcher Faktor die Länge der Translationsperiode bei kettenförmigen Organozinnometallaten beeinflusst konnte nicht eindeutig bestimmt werden. Von den vielen möglichen Faktoren (Wechselwirkung in Form von H-Brücken, Konformation der Kette, Art und Stellung der organischen Gruppe am Zinnatom, etc.) scheint die Art der organischen Substituenten der Organozinngruppe noch den größten Einfluss auf die Länge auszuüben. So besitzt  $(^n\text{Bu}_4\text{N})[(\text{Me}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]$  mit 1240,3 pm eine kürzere Translationseinheit und  $(^n\text{Bu}_4\text{N})[(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]$  mit 1339,9 pm eine längere (siehe auch Verbindungen **6a–7b**). Vergleicht man die Verbindungen **12–14** mit  $(^n\text{Bu}_4\text{N})[(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]$ , bei der die  $^1_\infty[(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]$ -Ketten

isoliert liegen, lässt sich vermuten dass bei den Verbindungen **12–14** die zusätzliche Verknüpfung durch die  $[M(L)_2]^{2+}$ -Kationen eine Verkürzung der Translationsperiode bewirkt und die Kationen somit einen weiteren möglichen Einflussfaktor darstellen

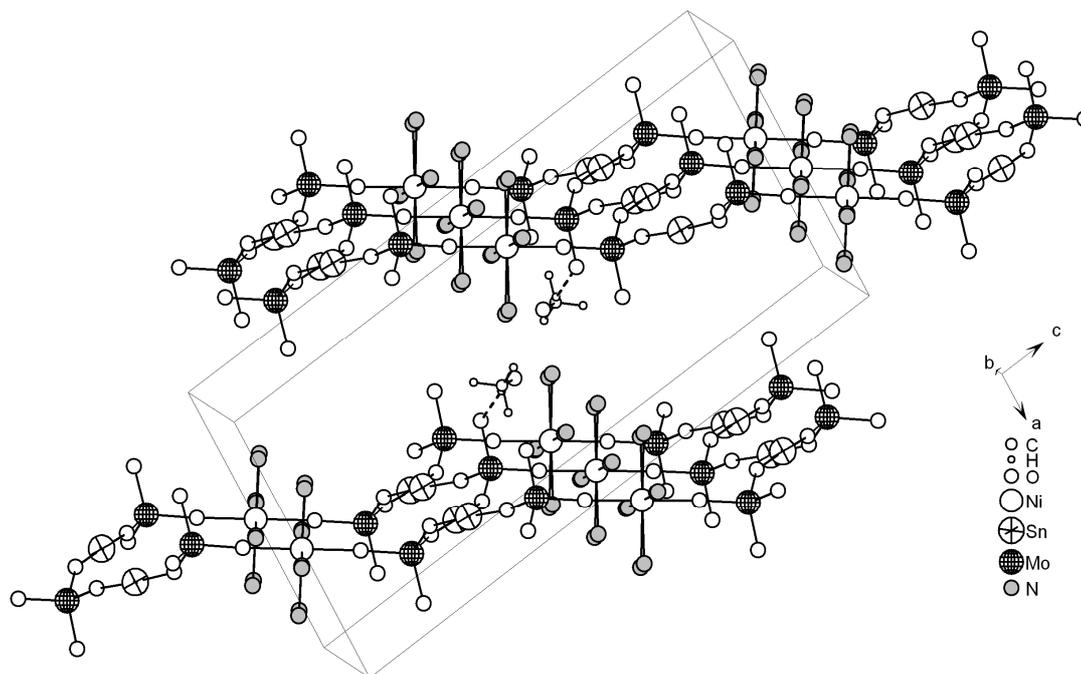
Bei allen drei Verbindungen befinden sich die Lösungsmittelmoleküle zwischen den Schichten und sind über Wasserstoffbrückenbindungen an sie gebunden. Eine weitere Vernetzung erfolgt nicht. Bei den Verbindungen **12** und **13** befindet sich jeweils eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen einer der  $NH_2$ -Gruppen der Ethylendiaminliganden und den CO-Gruppen der DMF-Moleküle. Eine weitere Wasserstoffbrückenbindung liegt zwischen dem Ethanolmolekül und einem terminalen Sauerstoffatom einer  $MoO_4$ -Gruppe (Abb. 2.4.4, Tab. 2.4.1). Diese Wasserstoffbrücke konnte bei Verbindung **13** nur über den Donor-Akzeptorabstand bestimmt werden, da das zugehörige Wasserstoffatom in der Strukturverfeinerung nicht lokalisiert wurde. Zusätzlich gibt es noch zwei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der  $NH_2$ -Gruppen zu den terminal wirkenden Sauerstoffatomen der  $MoO_4$ -Einheiten. Bei der Verbindung **14** findet sich eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Methanolmolekül und dem terminalen Sauerstoffatom der  $MoO_4$ -Gruppe mit einem Donor-Akzeptorabstand von 272,5 pm (Winkel D-H...A:  $169^\circ$ ) (Abb. 2.4.5).

**Tab. 2.4.1** Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **12** und **13**

D-H...A	D-H [pm]	H...A [pm]	D...A [pm]	D-H...A [ $^\circ$ ]	graph set
N2-H3...O8	87/91	235/231	321,1/318,6	170/162	S1,1(6)
N2-H4...O10	87/91	217/204	298,9/294,8	170/174	D1,1(2)
N4-H7...O9	86/87	211/209	296,5/295,3	170/177	D1,1(2)
N4-H8...O4	86/87	221/219	302,7/300,3	158/156	S1,1(6)
O11...O4	-/83	-/200	289,3/ 282,6	-/170	D1,1(2)



**Abb. 2.4.4** Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **12** (nur ipso-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen)



**Abb. 2.4.5 Anordnung der Schichten in der Elementarzelle in der Verbindung **14**, Wasserstoffbrückenbindung des Methanolküls gestrichelt (ohne Phenylgruppen)**

Tab. 2.4.2 und Tab. 2.4.3 geben ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **12** und **13** wieder. Vergleicht man die Mo-O-Abstände der terminalen Sauerstoffatome des Mo1 und des Mo2 beider Verbindungen, so ist der Mo-O-Abstand am Mo1, vermutlich aufgrund der sich dort befindenden Wasserstoffbrückenbindung des Ethanolmoleküls, gegenüber dem des Mo2 leicht verlängert (173,5(4) pm (Mo1-O4) und 171,2(4) pm (Mo2-O8) bei **12**; 173,1(6) pm (Mo1-O4) und 170,5(6) pm (Mo2-O8) bei **13**). Die Mo-O-Abstände der an das Zink- bzw. Kupferatom koordinierenden Sauerstoffatome sind mit Werten von 174,3(3) pm und 175,1(3) pm (**12**) bzw. 173,8(6) pm und 172,6(6) pm (**13**) kürzer als die der verknüpfenden Sauerstoffatome innerhalb der  ${}^1_{\infty}[\text{Ph}_3\text{Sn-MoO}_4]^-$ -Kette (176,3(3)–178,7(3) pm (**12**) bzw. 175,6(6)–176,6(5) pm (**13**)). Dies deutet auf eine schwächere Wechselwirkung und somit auf eine schwächere Koordination an die Zink- bzw. Kupferatome hin.

Die Sn-O-Abstände liegen bei 217,7(3)–219,3(3) pm für Verbindung **12** und bei 217,8(5)–219,1(5) pm für Verbindung **13**. Die O-Mo-O-Winkel der Koordinationspolyeder der Molybdänatome ergeben mit Werten zwischen 107,2(2)–111,5(2)° (**12**) bzw. 107,2(3)–112,3(3)° (**13**) ein nahezu ideales Tetraeder. Ebenfalls eine nur leichte Abweichung vom Idealwert zeigen die Winkel der Koordinationspolyeder der Zinnatome mit Werten von 176,7(2)/175,9(2)° (**12**) bzw. 176,4(3)/176,1(2)° (**13**) für die O-Sn-O-Winkel und 87,7(2)–92,6(2)° bzw. (**12**) 88,3(3)–92,5(3)° (**13**) für die O-Sn-C-Winkel. Die Bindungslängen und Winkel der MoO<sub>4</sub>-Tetraeder und der trigonal-bipyramidalen C<sub>3</sub>SnO<sub>2</sub>-Gruppen sind vergleichbar mit den schon vorgestellten Verbindungen.

Die Cu-O-Abstände in den axialen Positionen sind mit Werten von 241,7(6) und 243,7(6) pm länger als die Cu-N-Abstände in den äquatorialen Positionen mit Werten zwischen 199,2(8)–203,1(4) pm. Vergleicht man die Bindungsverhältnisse mit denen am Zinkatom sind bei diesem, trotz gleicher Liganden und nahezu gleichen Ionenradien des  $Zn^{2+}$ - bzw.  $Cu^{2+}$ -Ions<sup>[82]</sup>, die Unterschiede zwischen der axialen zur äquatorialen Position nicht so ausgeprägt. Die Zn-O-Abstände betragen 222,8(3) und 225,4(3) pm und die Zn-N-Bindungslängen liegen zwischen 211,1(4)–211,1(4) pm. Die tetragonale Dehnung am Oktaeder des Kupferatoms ( $d^9$ -Konfiguration) ist auf den Jahn Teller Effekt<sup>[83]</sup> zurückzuführen, der bei Komplexen mit einem  $Zn^{2+}$ -Ion ( $d^{10}$ -Konfiguration) nicht zu erwarten ist. Dementsprechend stehen die Werte für beide Koordinationspolyeder in Übereinstimmung mit der Literatur. So wurden im Durchschnitt über 94 Verbindungen mit einem  $Cu(en)_2O_2$ -Fragment\* bzw. über 13 Verbindungen mit dem  $Zn(en)_2O_2$ -Fragment\*\* vergleichbare Bindungslängen gefunden.

**Tab. 2.4.2 Ausgewählte Bindungslängen in Verbindung 12 und 13**

	Bindungslängen [pm]	
	<b>12</b>	<b>13</b>
Sn-O	217,7(3)–219,3(3)	217,8(5)–219,1(5)
Sn-C	212,9(6)–214,2(5)	212,5(10)–215,8(8)
Mo1-O	176,1(3)–178,0(3)	176,8(6)–177,0(6)
	175,1(3) (verb. zu Zn)	172,6(6) (verb. zu Cu)
	173,5(4) (term)	173,1(6) (term)
Mo2-O	176,3(3)–178,7(3)	175,6(6)–176,6(5)
	174,3(3) (verb. zu Zn)	173,8(6) (verb. zu Cu)
	171,2(4) (term)	170,5(6) (term)
M <sup>1</sup> -O	222,8(3)/225,4(3)	241,7(6)/243,7(6)
M <sup>1</sup> -N	211,1(4)–211,1(4)	199,2(8)–203,1(4)

M<sup>1</sup> = Zn (**12**), Cu (**13**)

Die N-Cu-N-Chelatwinkel der Stickstoffatome der en-Moleküle betragen 82,4(2) und 82,8(2)° in Verbindung **12** bzw. 84,8(3) und 85,9(3)° in Verbindung **13**. Dieser kleine Unterschied zwischen der Koordination von Ethylendiamin an Zinkatome bzw. Kupferatome findet sich auch in

\* CSD-Suche nach  $Cu(en)_2O_2$ -Baustein, Statistik über 94 Verbindungen

Cu-N: 201,3 ± 1,9 pm (Mittelwert ± Standardabweichung), 190,9 pm (kleinster gefundener Wert) 207,4 pm (höchster gefundener Wert);

Cu-O: 255,8 ± 11,1 pm, 230,3 pm, 294,1 pm.

\*\* CSD-Suche nach  $Zn(en)_2O_2$ -Baustein, Statistik über 13 Verbindungen

Zn-N1: 211,6 ± 3,0 pm (Mittelwert ± Standardabweichung), 203,2 pm (kleinster gefundener Wert) 220,4 pm (höchster gefundener Wert);

Zn-O1: 226,7 ± 8,3 pm, 215,2 pm, 248,2 pm.

Literaturwerten. So beträgt der Chelatwinkel in  $[\text{Zn}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Zn}(\text{L})] \cdot \text{H}_2\text{en} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (L = Pyridin-2,6-dicarboxylat) <sup>[84]</sup>  $81,8(2)^\circ$  und in  $[\text{Zn}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_3\text{S})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_3\text{S}$  = 4-Aminonaphtalinsulfonat) <sup>[85]</sup>  $82,43(8)^\circ$ . Im Vergleich dazu haben die Winkel in  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_3\text{S})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  <sup>[86]</sup> Werte von  $84,3(9)^\circ$  und in  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{dodecylsulfat})_2]$  <sup>[87]</sup> Werte von  $84,9(1)^\circ$  (vgl. auch Verbindung **1** und **2**). Entsprechend dem gegenüber  $90^\circ$  verkleinerten Chelatwinkel sind die anderen axialen N-Zn-N- bzw. N-Cu-N-Winkel leicht vergrößert.

**Tab. 2.4.3 Ausgewählte Bindungswinkel in Verbindung 12 und 13**

	Bindungswinkel [ $^\circ$ ]	
	<b>12</b>	<b>13</b>
O-Sn-O	176,7(2)/175,9(2)	176,4(3)/176,1(2)
O-Sn-C	87,7(2)–92,6(2)	88,3(3)–92,5(3)
O-Mo-O	107,2(2)–111,5(2)	107,2(3)–112,3(3)
Mo-O-Sn	161,5(2)/164,4(2) (Sn1)	158,3(4)–167,4(4) (Sn1)
	159,3(2)/161,4(2) (Sn2)	155,2(4)–162,5(4) (Sn2)
O-M'-O	176,0(1)	177,45(2)
N-M'-N	82,4(2)/82,8(2)	84,8(3)/85,9(3)
	97,1(2)/97,7(2)	94,3(3)/95,1(4)
Mo-O-M'	165,3(2)	136,7(3)

M' = Zn (**12**), Cu (**13**)

Bei der Betrachtung der Koordinationspolyeder der Verbindung **14** wurden die Ni-N-Bindungen, aufgrund der hohen Auslenkungsparameter der Stickstoffatome ausgeschlossen und nicht für einen Literaturvergleich herangezogen. Eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und -winkel zeigen Tab. 2.4.4 und Tab. 2.4.5.

**Tab. 2.4.4 Ausgewählte Bindungslängen in Verbindung 14**

Bindungslängen [pm]			
Sn-O	Sn-C	Mo-O	Ni-O
219,8(2)/222,2(2)	213,1(3)–213,9(3)	175,4(2)–178,3(2) (Mo <sub>verb</sub> ) 172,3(2) (Mo <sub>term</sub> )	203,8(2)

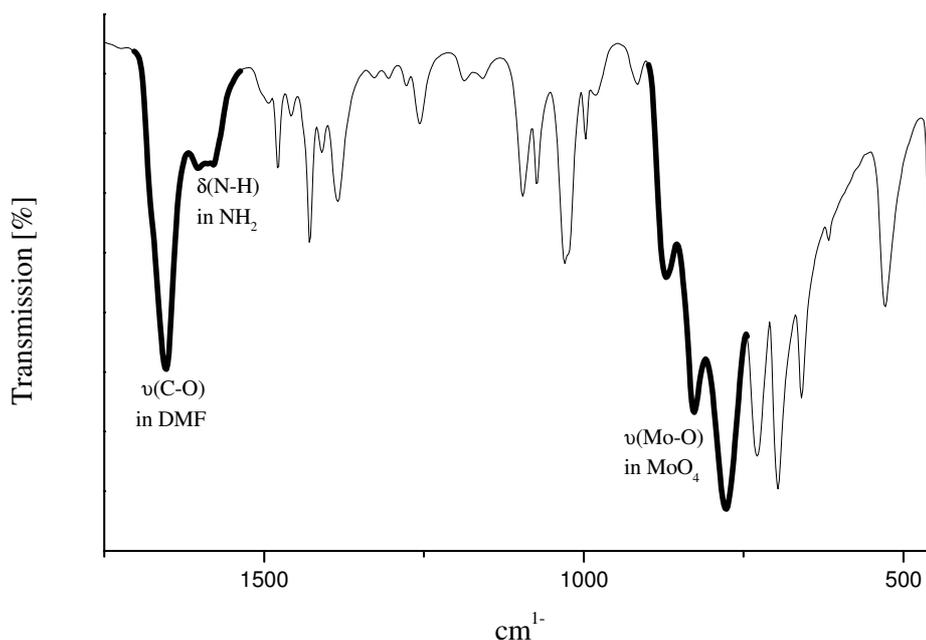
Der Ni-O-Abstand liegt bei 203,8(2) pm. Bei Verbindungen mit durch  $[\text{Ni}(\text{L})_2]^{2+}$ -Kationen verbrückten Polyoxometallaten liegen die Ni-O-Abstände in ähnlichen Bereichen. So beträgt der Abstand beispielsweise bei  $[\text{Ni}(\text{enMe})_2]_4\{[\text{Ni}(\text{enMe})_2(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Ni}(\text{enMe})_2][(\text{V}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{V}_4^{\text{IV}}\text{O}_{40})(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2]_2\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  <sup>[88]</sup> (enMe = 1,2-Propandiamin) 206,7(16)–210,8(11) pm und bei  $[\text{Ni}(\text{enMe})_2]_4\{[\text{Ni}(\text{enMe})_2][\text{Ni}(\text{enMe})_2(\text{H}_2\text{O})\text{AsMo}^{\text{VI}}_4\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{V}^{\text{IV}}_8\text{O}_{44}]_2\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  <sup>[89]</sup> 206,4(18)–213,2(7) pm. Die M-O-Bindung des terminalen Sauerstoffatoms ist mit 172,3(2) pm, wie schon bei den zuvor vorgestellten Verbindungen, kürzer als die der  $\mu_2$ -verbrückenden Sauerstoffatome

(175,4(2)–178,3(2) pm). Dabei ist die Bindungslänge vergleichbar mit der von Verbindungen **12** und **13** (173,5(4) pm **12**, 173,1(6) pm **13**).

**Tab. 2.4.5** Ausgewählte Bindungswinkel in Verbindung **14**

Bindungswinkel [°]					
O-Sn-O	C-Sn-O	O-Mo-O	Mo-O-Sn	N-Ni-N	O-Ni-N
176,65(8)	87,81(9)–92,52(9)	107,9(1)– 110,6(1)	154,1(1)/172,1(1)	4,7(7)/95,2(5)	88,5(2)– 91,5(2)

Die IR-Spektren von **12** und **13** ähneln sich stark (Abb. 2.4.6). Man erkennt bei  $3305\text{ cm}^{-1}$  (**12**) eine breite, schwache Bande mit Schultern, welche den OH- bzw. NH-Valenzschwingungen zugeordnet werden kann. Form und Lage der Bande deuten auf Wasserstoffbrückenbindungen hin. Die Banden bei  $3077\text{ cm}^{-1}$  und  $3059\text{ cm}^{-1}$  (**12**) bzw.  $3066\text{ cm}^{-1}$  und  $3045\text{ cm}^{-1}$  (**13**) stammen von den NH-Valenzschwingungen der  $\text{NH}_2$ -Gruppen. Bei  $2949\text{ cm}^{-1}$  und  $2893\text{ cm}^{-1}$  (**12**) bzw.  $2849\text{ cm}^{-1}$  und  $2889\text{ cm}^{-1}$  (**13**) liegen die Banden der C-H-Valenzschwingungen. Die C-O-Valenzschwingung der Carbonylgruppe des DMF-Moleküls zeigt sich als starke Bande bei  $1665\text{ cm}^{-1}$  (**12**) und  $1652\text{ cm}^{-1}$  (**13**). Dabei deutet die Lage der Bande auf ein nicht-kordinierendes DMF-Molekül. Für ein an Zinnatome koordinierendes DMF-Molekül liegt die entsprechende Bande im Bereich um  $1640\text{ cm}^{-1}$ . Im Bereich der Mo-O-Valenzschwingungen, finden sich drei Banden bei  $876$ ,  $829$  und  $780\text{ cm}^{-1}$  (**12**) bzw.  $872$ ,  $827$  und  $771\text{ cm}^{-1}$  (**13**). Die Aufspaltung bestätigt die dreifache Verknüpfung der  $\text{MoO}_4$ -Gruppen. Die restlichen Banden können den Phenylschwingungen der  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Gruppen zugeordnet werden.

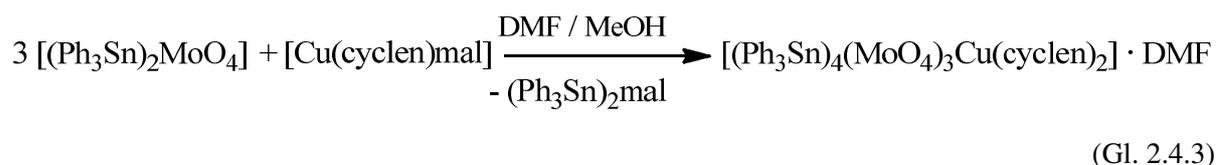


**Abb. 2.4.6** IR-Spektrum von  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Cu}(\text{en})_2] \cdot 2\text{ DMF} \cdot \text{EtOH}$

### 2.4.2 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3\text{Cu}(\text{cyclen})] \cdot \text{DMF}$ (**15**)

Ethylendiamin und Tetramethylethylendiamin agieren meist als zweizählige Liganden. Setzt man sie in einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1:2 ein, werden vier mögliche Koordinationsstellen blockiert. In den folgenden Untersuchungen sollte geklärt werden welche Art von Netzwerken entsteht, wenn statt der Liganden Ethylendiamin und Tetramethylethylendiamin, die in ihrer Anordnung flexibel sind, ein starrer, sterisch anspruchsvoller Ligand eingesetzt wird. Verwendet wurde für die Reaktionen das vierzählig chelatisierende Cyclen (cyclen = 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan).

Durch eine Übersichtung von  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  in DMF mit  $[\text{Cu}(\text{cyclen})\text{mal}]$  (mal = Malonat) in MeOH erhält man  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3\text{Cu}(\text{cyclen})] \cdot \text{DMF}$  (**15**) in Form dunkelblauer Kristalle (Gl. 2.4.3). Es gelang wie schon bei Verbindung **14** keine Wiederholung des Versuches. Auch im größeren Maßstab ließ sich die Verbindung nicht herstellen, da es zu keiner Umsetzung der Ausgangsstoffe  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  und  $[\text{Cu}(\text{cyclen})\text{mal}]$  kam.



$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3\text{Cu}(\text{cyclen})] \cdot \text{DMF}$  ist unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln. Laut TG erfolgt die Zersetzung in mehreren Schritten, beginnend mit dem Abbau eines DMF-Moleküls zwischen ca. 30–120 °C (3 %). Zwischen ca. 210–500 °C erfolgen vier aufeinanderfolgende Zersetzungsschritte mit einem Gesamtmasseverlust von 34 %.

Abb. 2.4.7 zeigt ein Bild der asymmetrischen Einheit von **15**. Man erkennt vier kristallographisch unabhängige  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Gruppen, drei  $\text{MoO}_4$ -Gruppen und eine  $\text{Cu}(\text{cyclen})$ -Einheit. Die Verbindung **15** besitzt damit bezogen auf das  $(\text{Ph}_3\text{Sn}):(\text{MoO}_4)$ -Verhältnis eine analoge Zusammensetzung wie  $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{Bn}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3]$  (**11**). Statt der zwei  $\text{Et}_4\text{N}^+$ -Kationen findet sich hier das zweiwertige  $[\text{Cu}(\text{cyclen})]^{2+}$ -Kation.

Zwei der drei  $\text{MoO}_4$ -Gruppen knüpfen an drei  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Gruppen, eine  $\text{MoO}_4$ -Gruppen an zwei  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Gruppen und die  $\text{Cu}(\text{cyclen})$ -Einheit. Durch die Verknüpfung der  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Gruppen mit den  $\text{MoO}_4$ -Gruppen entsteht ein aus Ringen aufgebautes, schichtförmiges  $^{2-}_6[(\text{R}_3\text{Sn})_4(\text{MO}_4)_3]^-$ -Anion, das dem von  $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{Bn}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3]$  (**11**) und  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_3 \cdot 2 \text{DMF}]$  (**5**) ähnelt (Abb. 2.4.8). Ein Ring enthält dabei acht Molybdänatome. Der Achtring befindet sich in einer Übergangskonformation zwischen der Sessel- und der Kronenform bzw. Wannenform.

Bei den  $[\text{Cu}(\text{cyclen})]^{2+}$ -Kationen ist das Kupferatom quadratisch-pyramidal von vier Stickstoffatomen eines Cyclenmoleküls und einem Sauerstoffatom einer  $\text{MoO}_4$ -Gruppe koordiniert. Über die

Koordination der MoO<sub>4</sub>-Gruppe ist das [Cu(cyclen)]<sup>2+</sup>-Kation an das <sup>2-</sup><sub>∞</sub>[(R<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Anion gebunden und wirkt als terminale Gruppe. Die koordinierende MoO<sub>4</sub>-Gruppe ist dadurch in Bezug auf das Netzwerk zweifach verbrückend und bildet zusammen mit den verbrückenden Ph<sub>3</sub>Sn-Gruppen eine Ph<sub>3</sub>Sn-MoO<sub>4</sub>(-Cu(cyclen))-Ph<sub>3</sub>Sn-Brücke. Der Aufbau der Brücke gleicht dem der Ph<sub>3</sub>Sn-MoO<sub>4</sub>(Ph<sub>3</sub>Sn-DMF)-Ph<sub>3</sub>Sn-Brücke in Verbindung **5** bzw. dem der Bn<sub>3</sub>Sn-MoO<sub>4</sub>-Bn<sub>3</sub>Sn-Brücke in Verbindung **11**. Bei der Analyse der Topologie werden nur die dreifach verknüpfenden MoO<sub>4</sub>-Gruppen der Ringe betrachtet und es ergibt sich das schon bekannte, hexagonale (6<sup>3</sup>)-hcb-Netz.

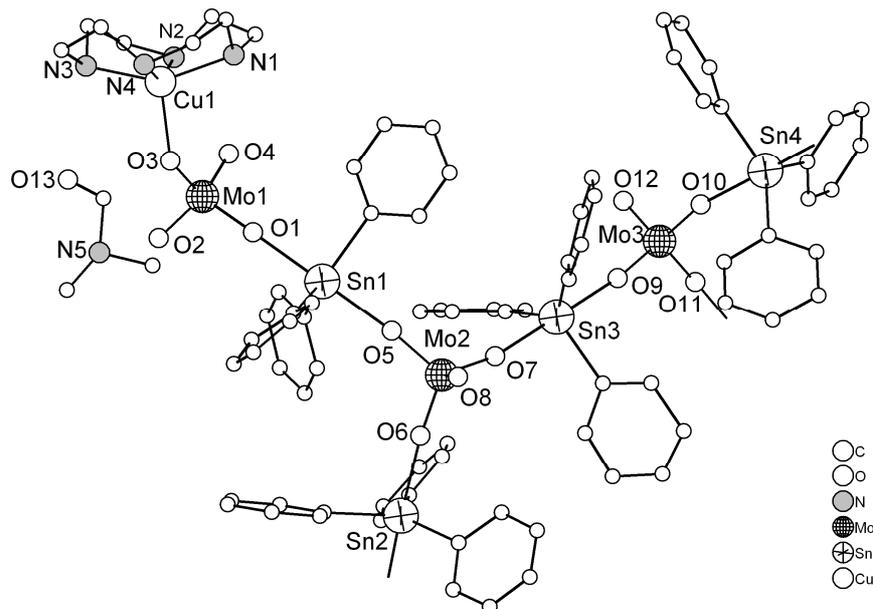


Abb. 2.4.7 Asymmetrische Einheit von Verbindung **15** (ohne Wasserstoffatome)

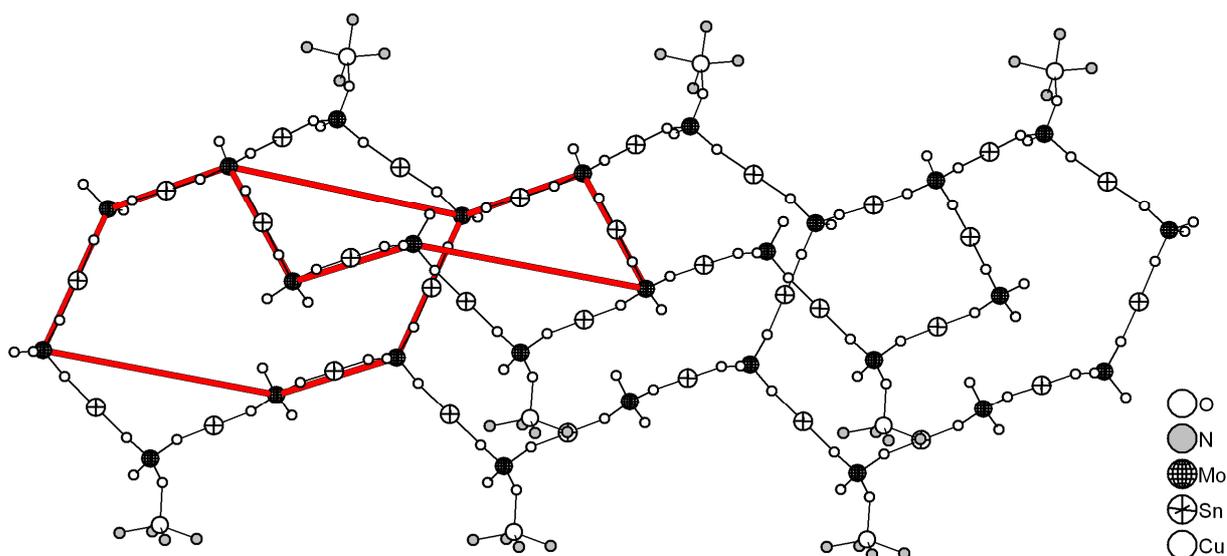


Abb. 2.4.8 Aufbau der Schicht in **15**, durchgezogene Linie gibt die, im Rahmen einer topologischen Betrachtung entstehenden, Sechsringe wieder (ohne Kohlen- und Wasserstoffatome)

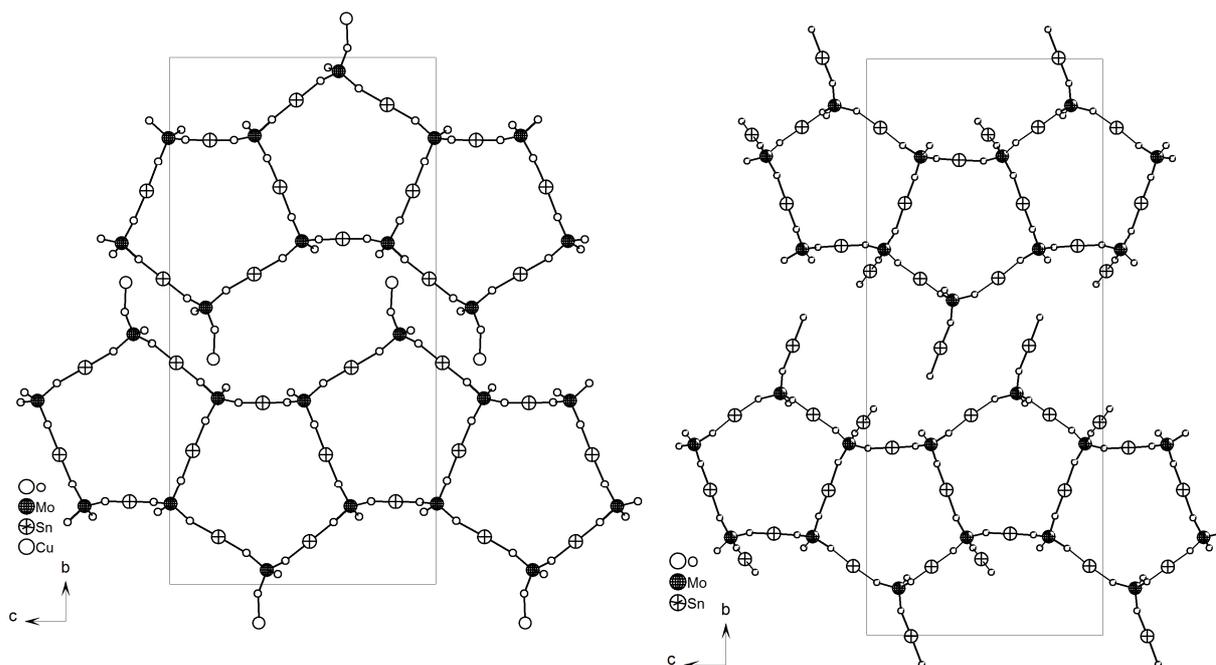
Tab. 2.4.6 zeigt die Niggli-analogen Formeln der Verbindungen **5**, **11**, und **15**. Nimmt man die terminalen  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Gruppen ( $(\text{Ph}_3\text{Sn})_{1/1}$ ) (bei **5**) und die  $\text{Cu}(\text{cyclen})$ -Gruppen ( $(\text{Cu}(\text{cyclen}))_{1/1}$ ) (bei **15**) bei der Betrachtung aus der Formel heraus, so wird deutlich dass die Verknüpfung der  $\text{R}_3\text{Sn}$ -Gruppen mit den  $\text{MoO}_4$ -Gruppen im Netzwerk bildenden  ${}^2_{\infty}[(\text{R}_3\text{Sn})_4(\text{MO}_4)_3]^-$ -Anion identisch ist.

**Tab. 2.4.6 Vergleich der Niggli-analogen Formeln bei Verbindungen mit einem  ${}^2_{\infty}[(\text{R}_3\text{Sn})_4(\text{MO}_4)_3]^-$ -Anion in einer (6<sup>3</sup>)-hcb Schichtstruktur (vergleichbare Gruppen fettgedruckt)**

Verbindung	Indexformel
<b>5</b>	$\text{MoO}_4(\text{Ph}_3\text{Sn})_{3/2}(\text{Ph}_3\text{Sn})_{1/1} \text{MoO}_4(\text{Ph}_3\text{Sn})_{3/2} \text{MoO}_4(\text{Ph}_3\text{Sn})_{2/2}(\text{Ph}_3\text{Sn})_{1/1}$
<b>11</b>	$\text{MoO}_4(\text{Bn}_3\text{Sn})_{3/2} \text{MoO}_4(\text{Bn}_3\text{Sn})_{3/2} \text{MoO}_4(\text{Bn}_3\text{Sn})_{2/2}$
<b>15</b>	$\text{MoO}_4(\text{Ph}_3\text{Sn})_{3/2} \text{MoO}_4(\text{Ph}_3\text{Sn})_{3/2} \text{MoO}_4(\text{Ph}_3\text{Sn})_{2/2}(\text{Cu}(\text{cyclen}))_{1/1}$

Im Falle der Verbindungen **15** und **5** beschränkt sich die Ähnlichkeit nicht nur auf den Aufbau der Ringe, sondern auch die Stellung der Ringe zueinander ist vergleichbar. Sie stehen nahezu orthogonal zueinander, im Falle der Verbindung Decalin würde man von einer *cis*-Stellung der Ringe sprechen. Im Gegensatz dazu sind liegen die Ringe in Verbindung **11** nahezu planar, dies entspricht beim Decalin der *trans*-Stellung (Abb. 2.4.8). Die Stellung der Ringe bedingt stark gewellte Schichten und die Schichten greifen wie Zahnräder ineinander. Die Kationen liegen dabei in den Vertiefungen der benachbarten Schichten (Abb. 2.4.9). Entsprechend der vergleichbaren Anordnung im Aufbau gleicht der Schichtabstand von Verbindung **15** (10,5 Å) eher dem von Verbindung **5** (10,0 Å) und unterscheidet sich von dem von Verbindung **11** (11,8 Å).

Bei Verbindung **11** wird der Schichtabstand vermutlich maßgeblich über den sterischen Anspruch des  $\text{Et}_4\text{N}^+$ -Kations mitbestimmt (Abb. 2.2.10, S. 54). Eine Abhängigkeit der Schichtabstände vom Volumen der Kationen, wie bei Verbindung **11**, ist bei den Verbindungen **15** und **5** nicht festzustellen. Die Volumina der Kationen (Voronoi-Derichlet-Polyeder bestimmt mit Hilfe von IsoCryst<sup>[142]</sup>) unterscheiden sich deutlich mit Werten von 277 Å<sup>3</sup> für das  $\text{Cu}(\text{cyclen})^{2+}$ -Kation und 481 Å<sup>3</sup> bzw. 475 Å<sup>3</sup> für die zwei verschiedenen terminalen  $(\text{Ph}_3\text{Sn}\text{-DMF})^+$ -Kationen. Der kleinere Schichtabstand findet sich somit bei den  $(\text{Ph}_3\text{Sn}\text{-DMF})^+$ -Kationen, die das größere Volumen haben. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass bei Verbindung **15** und **5** der Schichtabstand ausschließlich durch das Organozinnoxometallatnetzwerk bestimmt wird.



**Abb. 2.4.9** Anordnung der Schichten in der Elementarzelle aus Richtung der a-Achse: a) Verbindung 15; b) Verbindung 5 (ohne Kohlen-, Stickstoff- und Wasserstoffatome)

Die Koordination der  $\text{MoO}_4$ -Gruppe und der Aufbau der  $[\text{MoO}_4\{\text{Cu}(\text{cyclen})\}]$ -Einheit ist nahezu identisch mit  $[\text{Cu}(\text{cyclen})\text{MoO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  <sup>[29]</sup> (Tab. 2.4.7). Das Cyclen-Molekül koordiniert das Kupferatom mit den vier Stickstoffatomen in basaler Position. Hierbei liegt das Kupferatom leicht über der von den Stickstoffatomen des Cyclen-Moleküls gebildeten Grundfläche der Pyramide, es ergeben sich N-Cu-O-Winkel von  $97,7\text{--}112,6^\circ$ . Die Cu-N-Abstände sind typisch für den Cyclen-Liganden und liegen in Bereichen zwischen  $199,3(12)$  und  $206,5(12)$  pm (vgl.  $[\text{Cu}(\text{cyclen})\text{NO}_3]\text{NO}_3$  <sup>[90]</sup>  $200,1(6)\text{--}202,3(5)$  pm;  $[\text{Cu}(\text{cyclen})\text{MoO}_4]$  <sup>[29]</sup>  $203,3(2)\text{--}204,9(2)$  pm). Das die pyramidale Position besetzende Sauerstoffatom besitzt im Vergleich zu den Cu-N-Abständen einen längeren Cu-O-Abstand von  $211,6(9)$  pm (vgl.  $[\text{Cu}(\text{cyclen})\text{NO}_3]\text{NO}_3$  <sup>[90]</sup>  $218,3(4)$  pm;  $[\text{Cu}(\text{cyclen})\text{MoO}_4]$  <sup>[29]</sup>  $210,4(2)$  pm).

**Tab. 2.4.7** Ausgewählte Bindungslängen in Verbindung 15

Bindungslängen [pm]				
Sn-O	Sn-C	Mo-O	Cu-O	Cu-N
219,3(8)–222,6(8)	210(2)–218(1)	173,7(8)–176,8(8) ( $\text{O}_{\text{verb.}}$ ) 167,1(9)–173,1(9) ( $\text{O}_{\text{term.}}$ )	211,6(9)	199(1)–207(1)

Die Mo-O-Abstände liegen zwischen  $167,1(9)$  und  $173,1(9)$  pm bei den terminal wirkenden Sauerstoffatomen. Verbrückende Sauerstoffatome besitzen mit Werten zwischen  $173,7(8)$  und  $176,8(8)$  pm längere Mo-O-Bindungen. Die Winkel der Koordinationspolyeder aller drei Molybdänatome liegen zwischen  $107,6(4)\text{--}110,9(5)^\circ$  und bilden ein nahezu ideales Tetraeder.

Die Sn-C-Abstände liegen zwischen 210(2) und 218(1) pm und damit im Bereich bisher beschriebener Verbindungen. Die Sn-O-Abstände liegen zwischen 219,3(8) und 222,6(8) pm. Die Werte der Winkel des Koordinationspolyeders der Zinnatome liegen nahezu am Idealwert für eine trigonale Bipyramide (Tab. 2.4.8).

**Tab. 2.4.8** Ausgewählte Bindungswinkel in Verbindung 15

Bindungswinkel [°]						
O-Mo-O	Mo-O-Sn	Mo-O-Cu	O-Sn-O	C-Sn-O	N-Cu-N	N-Cu-O
107,6(4)–	159,6(5)–	133,3(5)	178,1(4)–	87,3(4)–	85,5(4)–	97,7(4)–
110,9(5)	176,6(7)		179,1(4)	92,9(4)	86,7(5)	112,6(4)

Im IR-Spektrum sind sehr schwache Banden der N-H- und C-H-Valenzschwingungen bei 3068 und 2045  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 2932 und 2880  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Die C-O-Valenzschwingung des DMF-Moleküls liegt bei 1671  $\text{cm}^{-1}$ . Die Lage der Bande deutet auf ein nicht koordinierendes DMF-Molekül hin. Im Bereich um 800  $\text{cm}^{-1}$  finden sich die Banden der Mo-O-Valenzschwingung der  $\text{MoO}_4$ -Gruppe. Es zeigen sich drei Banden bei 872, 834 und 791  $\text{cm}^{-1}$ . Lage und Anzahl der Banden spricht für dreifach koordinierende  $\text{MoO}_4$ -Gruppen.

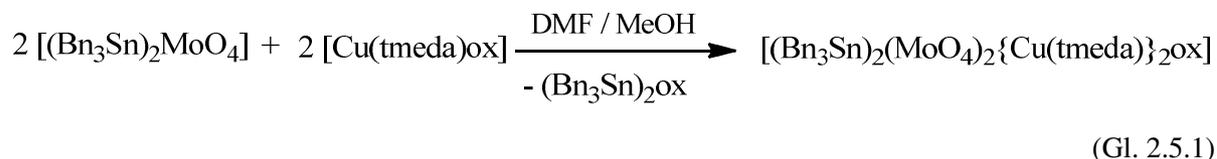
## 2.5 Untersuchung von Koordinationspolymeren des Typs $[(R_3Sn)_2(MoO_4)_2\{M'(L)\}_2ox]$ und $[(R_3Sn)_6(MoO_4)_4\{M'(L)\}_2ox]$ ( $R = Aryl$ ; $M' = Cu, Zn, Ni$ ; $L = Stickstoffligand$ )

### 2.5.1 Synthese und Charakterisierung von $[(Bn_3Sn)_2(MoO_4)_2\{Cu(tmeda)\}_2ox]$ (16)

Wie bei den Verbindungen **12–15** gezeigt, werden durch die Umsetzung von Organozinnoxometallaten mit Metallkomplexverbindungen des Typs  $[M(L)_mO_2C(CH_2)_nCO_2]$  ( $M = Cu, Zn, Ni$ ;  $L = tmeda, en$ ;  $m = 1, 2$ ;  $n = 2, 4, 6$ ) die Organozinnoxometallate abgebaut. Dabei kommt es unter Bildung von Organozinnocarboxylaten zu einem Einbau der Metallkomplekkationen  $[M(L)_m]^{2+}$  in das Organozinnoxometallatnetzwerk. Bei der Reaktion eignen sich Metallkomplexverbindungen mit Dicarboxylaten, wie Malonat oder Succinat, als Gegenionen besonders gut, vermutlich aufgrund des stabilen Nebenprodukten des Typs  $(R_3Sn)_2(OOC(CH_2)_nCOO)$  ( $n = 0, 1, 2, 4$ ). Setzt man jedoch die Organozinnoxometallate mit der Metallkomplexverbindung  $[Cu(tmeda)ox]$  um, so wird das Oxalatanion nicht vollständig abgespalten und bildet zusammen mit zwei  $Cu(tmeda)$ -Einheiten einen dinuklearen Metallkomplex der Zusammensetzung  $[\{Cu(tmeda)\}_2ox]^{2+}$ , der als verknüpfender Baustein im Organozinnoxometallatnetzwerk wirkt. Ein analoges Verhalten konnte bei der Umsetzung mit  $[Ni(cyclen)ox]$  festgestellt werden. Hier wurde die Bildung eines ähnlich aufgebauten dinuklearen  $[\{Ni(cyclen)\}_2ox]^{2+}$ -Kations beobachtet. Diese dinuklearen Metallkomplexe, bei denen die Metallkomplekkationen über ein Oxalation verknüpft werden, sind in der Literatur gut bekannt<sup>[91, 92, 93]</sup>. Ein Beispiel ist  $[\{Ni(cyclam)\}_2ox](NO_3)_2$ <sup>[94]</sup>. Die Synthese der Verbindung erfolgte über die Umsetzung von  $Ni(NO_3)_2$  mit Cyclam und  $Li_2(ox)$  im Verhältnis 2:2:1 in einer Eintopfreaktion. Andere bisher bekannte Verbindungen mit einem Oxalat-verbrückten dinuklearen Metallkomplex wurden auf ähnlichen Wegen erhalten. Interessant war in diesem Zusammenhang die Frage, warum bei der Umsetzung der Metallkomplexverbindung mit Organozinnoxometallaten der dinukleare Metallkomplex aus dem mononuklearen entstehen. Eine mögliche Begründung könnten Unterschiede in der Löslichkeit sein. *Castro et al.* erhielten beim Versuch der Synthese von  $[Cu(terpy)ox]$  aus  $Cu(ClO_4)_2$ , terpy und  $Li_2(ox)$  im Verhältnis 1:1:1 (oder auch mit einem Überschuss an  $Li_2(ox)$  ein Produktgemisch des mono- und dinuklearen Komplexes<sup>[95]</sup>. Dieses Ergebnis führten sie auf die höhere Löslichkeit des mononuklearen Komplexes im Vergleich zum dinuklearen Komplex zurück. In Analogie könnte die Bildung des dinuklearen Komplexes ebenfalls eine Frage der Löslichkeit sein, eine abschließende Antwort konnte jedoch nicht gefunden werden.

Das erste Beispiel mit einem dinuklearen  $[\{Cu(tmeda)\}_2ox]^{2+}$ -Kation ist  $[(Bn_3Sn)_2(MoO_4)_2\{Cu(tmeda)\}_2ox]$  (**16**). Durch die Umsetzung von  $[(Bn_3Sn)_2MoO_4]$  in DMF mit

[Cu(tmeda)ox] in MeOH erhält man unter Zugabe von Impfkristallen die Verbindung **16** nach ca. zwei Monaten in Ausbeuten um 80 % (Gl. 2.5.1). Überschichtet man eine Lösung von [(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>] in DMF mit [Cu(tmeda)ox] (ox = Oxalat) in MeOH kristallisiert [(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>{Cu(tmeda)}<sub>2</sub>ox] (**16**) in Form blauer Blöcke gemeinsam mit dem später noch vorgestellten [(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>6</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>{Cu(tmeda)}<sub>2</sub>ox] · 2 DMF (**20**).



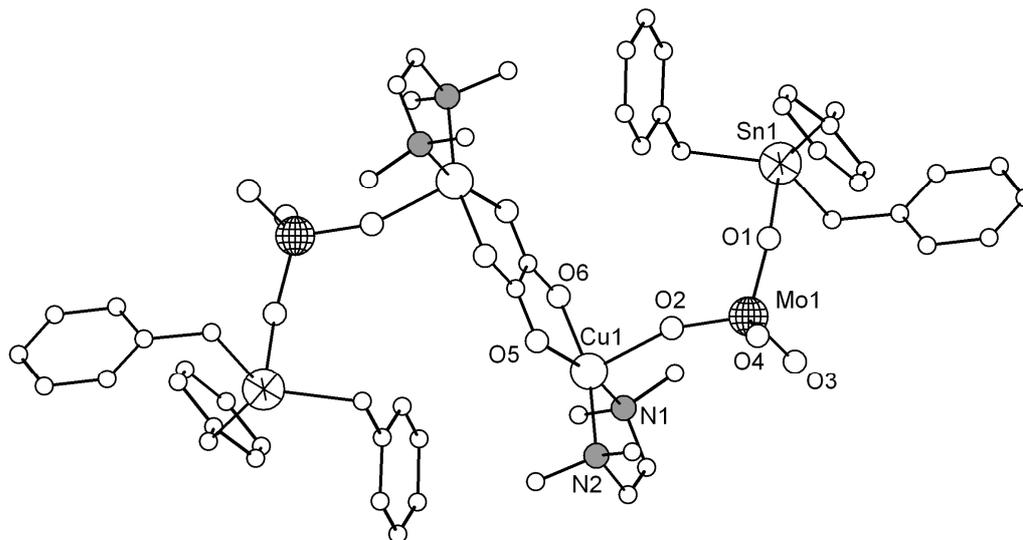
Bei den Verbindungen mit einem anionischen Organozinnnoxometallatnetzwerk und als Gastmolekülen eingelagerten Tetraalkylammonium- oder Tetraalkylphosphoniumkationen ist es möglich über die Stöchiometrie der Reaktion das (R<sub>3</sub>Sn):(MoO<sub>4</sub>)-Verhältnis zu steuern. Für Verbindungen, die aus einem anionischen Organozinnnoxometallatnetzwerk und kationischen Metallkomplexen aufgebaut sind, gelang die gezielte Steuerung nur für die Verbindungen **16** und **20**. Beide Verbindungen kristallisieren gut. Meist kristallisiert zuerst die Verbindung **20**, die sich dann langsam innerhalb von Monaten oder nach Hinzufügen eines Kristallkeimes in **16** umwandelt. Dies ist gut ersichtlich an der Form der Kristalle. Bei dieser Umwandlung ändert sich das (R<sub>3</sub>Sn):(MoO<sub>4</sub>)-Verhältnis von 3:2 auf 1:1. Es kommt somit unter Einbau von [{Cu(tmeda)}<sub>2</sub>ox]<sup>2+</sup>-Kationen und der Bildung des Nebenproduktes (Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>ox zu einem weiteren Abbau des Organozinnnoxometallatnetzwerks.

Die beiden Verbindungen zeigen auch gleichzeitig die Schwierigkeiten auf, die sich bei dem Versuch bestimmte Produkte zu erhalten, ergeben. Lange Reaktionszeiten erschweren die Verfolgbarkeit, da Kristalle meist nur unter bestimmten Bedingungen erhalten werden und die in größeren Ansätzen erhaltenen Pulver meist optisch nicht unterscheidbar sind. Trennt man ein Pulver zum falschen Zeitpunkt ab - sprich zu früh - lässt sich das entstandene Produkt/Ausgangstoff-Gemisch nicht charakterisieren, da die genaue Zusammensetzung nicht ermittelt werden kann. Während sich die Verbindungen **20** langsam in die Verbindung **16** umwandelt verhindert oft die geringe Löslichkeit des gebildeten Produktes die Bildung eines anderen.

Die Verbindung **16** ist unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln, zeigt jedoch eine geringe Löslichkeit in DMF. Die TG ergab eine Zersetzung ab ca. 180–520 °C in vier ineinander übergehenden Schritten mit einem Gesamtmasseverlust von 51 %. Der Masseverlust entspricht dem organischen Anteil der Verbindung. Der Rückstand kommt der Masse eines oxidischen Gemisches der formalen Zusammensetzung CuSnMoO<sub>6</sub> gleich.

[(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>{Cu(tmeda)}<sub>2</sub>ox] kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/n mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abgesehen von dem deutlich anders aufgebauten Metallkomplekkation, gleicht die Verbindung bzgl. des (R<sub>3</sub>Sn):(MoO<sub>4</sub>)-Verhältnisses von 1:1 und ihrem

Aufbau den Verbindungen **12–14**. Das Metallkomplexkation  $[\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}]^{2+}$  entsteht über die Verknüpfung zweier Kupferatome durch das Oxalation als  $\mu_2$ -verbrückender Ligand (Abb. 2.5.1). Die Kupferatome sind quadratisch-pyramidal von zwei Stickstoffatomen eines tmeda-Liganden und zwei Sauerstoffatomen eines Oxalations sowie einem Sauerstoffatom einer  $\text{MoO}_4$ -Gruppe koordiniert. Die Stickstoffatome der tmeda-Moleküle und die Sauerstoffatome der Oxalationen liegen in der Grundfläche der Pyramide. Sowohl das tmeda-Molekül als auch das Oxalation koordinieren chelatisierend, wodurch sich Fünfringe ausbilden. Das Sauerstoffatom der  $\text{MoO}_4$ -Gruppe liegt in der Spitze der Pyramide.



**Abb. 2.5.1** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **16**; kleinste molekulare Einheit des Koordinationspolymers (ohne Wasserstoffatome)

Verbindung **16** hat ein  $(\text{Bn}_3\text{Sn}):(\text{MoO}_4)$ -Verhältnis von 1:1 und es bilden sich, wie von anderen Organozinnmetallatnetzwerken mit demselben Verhältnis bekannt, anionische  $^1_\infty[\text{Bn}_3\text{Sn}(\text{MoO}_4)]^-$ -Ketten. Die Sn-, Mo- und O-Atome der Zick-Zack-Kette liegen nahezu coplanar. Ähnlich wie bei den Verbindungen **12–14** verknüpft das Metallkomplexkation  $[\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}]^{2+}$  über die Koordination der  $\text{MoO}_4$ -Gruppen zwei  $^1_\infty[\text{Bn}_3\text{Sn}(\text{MoO}_4)]^-$ -Ketten (Abb. 2.5.1). Das resultierende Netzwerk ist topologisch gesehen ein aus Sechsringen zusammengesetztes  $(6^3)$ -hcb Netzwerk mit den  $\text{MoO}_4$ -Gruppen als dreifach verknüpfende Knotenpunkte (Abb. 2.5.2). Das  $[\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}]^{2+}$ -Kation ist sterisch anspruchsvoll und stellt aufgrund der Oxalat-Verknüpfung und der Anordnung der Liganden um die Kupferatome eine starre Brücke zwischen den  $\text{MoO}_4$ -Gruppen dar. Als Konsequenz liegen die Kupferatome des verbrückenden  $[\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}]^{2+}$ -Kations jeweils unter- und oberhalb der aus den Molybdänatomen aufgebauten Sechsringe und lassen die Schicht gewellt erscheinen (Abb. 2.5.3).

Die  $^1_\infty[\text{Bn}_3\text{Sn}(\text{MoO}_4)]^-$ -Ketten besitzen mit einer Länge der Translationsperiode von 1370,0(1) pm im Vergleich zu den Verbindungen **6a–7b** mit Translationseinheiten um 1270 pm eine deutlich größere Streckung. Viele Faktoren beeinflussen die Länge der Translationseinheit, ein eindeutiger Faktor ließ

sich innerhalb dieser Arbeit nicht bestimmen. Eine Tendenz geben die organischen Reste der Organozinngruppe, so gleichen sich beispielsweise die Translationseinheiten von kettenförmigen Verbindungen mit Ph-Substituenten am Zinnatom. Die Länge der Translationseinheiten variiert jedoch bei Verbindungen mit Bn-Substituenten stark (siehe auch Verbindung **18** und **20**). Eine mögliche Erklärung könnte die CH<sub>2</sub>-Gruppe sein. Diese ermöglicht eine flexiblere Anordnung der Bn-Gruppen im Vergleich zu den Ph-Gruppen und es verringert sich so der Einfluss des organischen Restes auf die Länge der Translationseinheit.

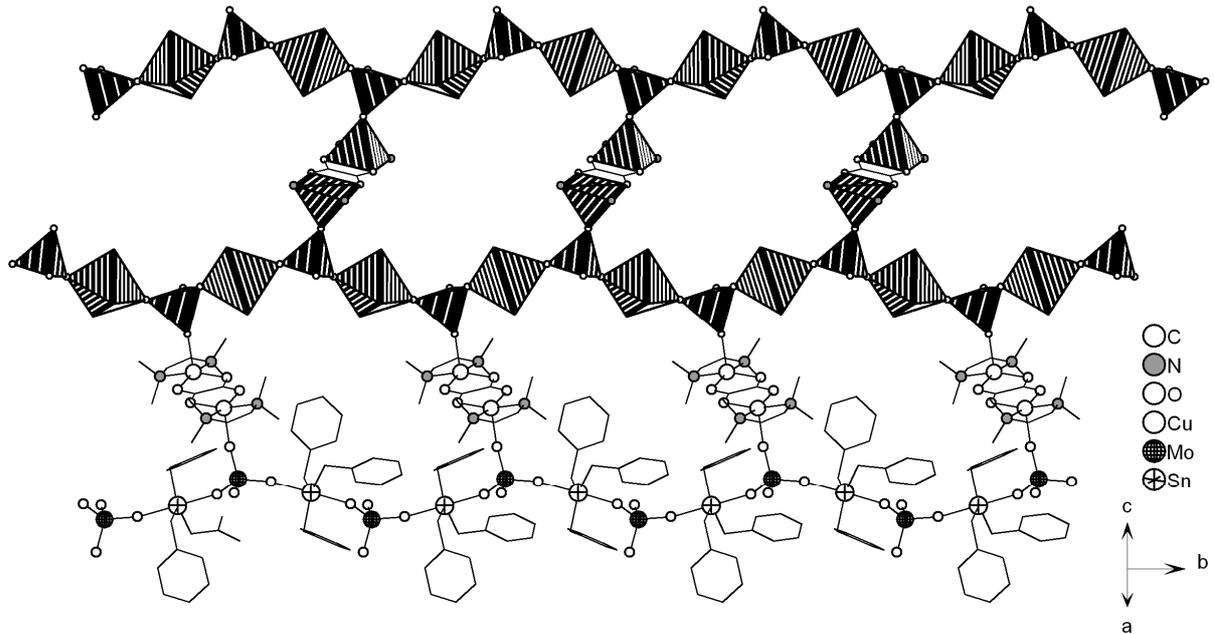


Abb. 2.5.2 Aufsicht auf eine Schicht der Verbindung **16**, aufgebaut aus  ${}^1_{\infty}[(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]^-$ -Anionen verknüpft über  $[\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}]^{2+}$ -Kationen (ohne Wasserstoffatome)

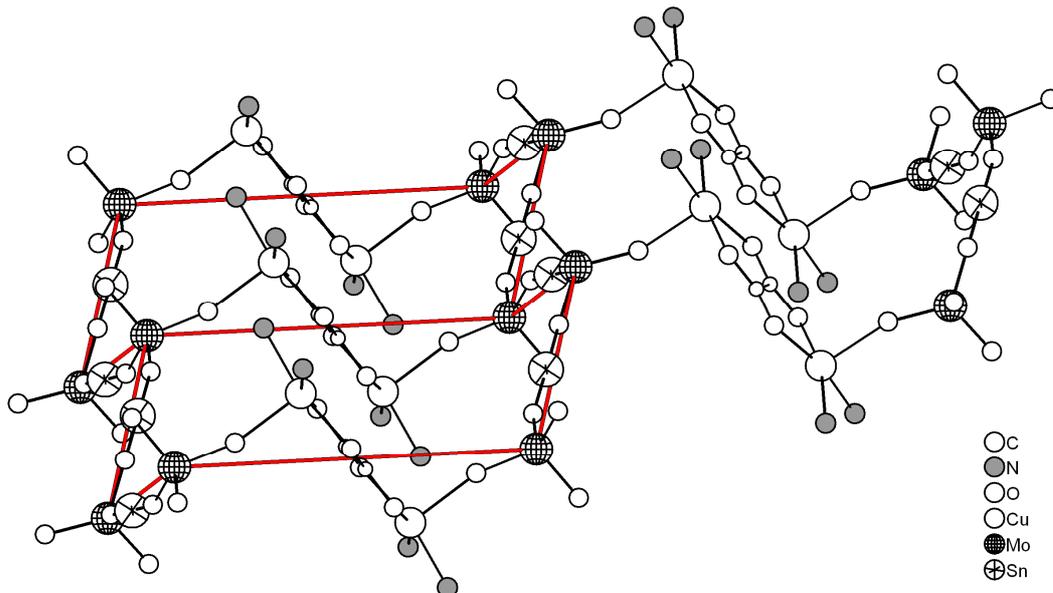


Abb. 2.5.3 Topologische Betrachtung des Netzwerks in Verbindung **16**, Molybdänatome in den Eckpositionen bilden einen Sechsring in Sessel-Form

Die Sechsringe mit den MoO<sub>4</sub>-Gruppen als Knotenpunkte besitzen eine Sessel-Form, die mit Diederwinkeln von -79,2° und 63,7° deutlich ausgeprägter ist als bei den Verbindungen **12–14**. Der Umfang eines Sechsringes ist dabei mit 50,8 pm größer als bei den Verbindungen **12–14**. Die Unterschiede sind auf das [Cu(tmeda)]<sub>2</sub>ox]<sup>2+</sup>-Kation zurückzuführen. Es ermöglicht eine stärkere Abwinkelung der Sechsringe und führt zu einer Verlängerung zweier Seiten.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung finden sich in Tab. 2.5.1 und Tab. 2.5.2. Die Mo-O-Abstände der verbrückenden Sauerstoffatome unterscheiden sich von denen der terminalen. Für verbrückende Sauerstoffatome liegen die Mo-O-Abstände zwischen 174,8(3)–177,2(3) pm. Im Vergleich ist das terminale Sauerstoffatom mit einer Mo-O-Bindung von 171,4(3) pm kürzer gebunden. Die Sn-O-Abstände liegen zwischen 218,5(2)–220,4(3) pm und die Sn-C-Abstände zwischen 214,8(4)–215,7(4) pm. Damit sind die Werte vergleichbar mit denen der Verbindungen **12–14**.

**Tab.2.5.1 Ausgewählte Bindungslängen in Verbindung 16**

Bindungslängen [pm]				
Sn-O	Sn-C	Mo-O	Cu-O	N-Cu
218,5(2)–220,4(3)	214,8(4)–215,7(4)	174,8(3)–177,2(3) (O <sub>verbrück</sub> ) 171,4(3) O <sub>term</sub> )	199,1(2) (Oxalat) 199,8(2) (Oxalat) 215,0(3) (MoO <sub>4</sub> )	201,6(3)/ 203,5(3)

**Tab.2.5.2 Ausgewählte Bindungswinkel in Verbindung 16**

Bindungswinkel [°]				
O-Sn-O	C-Sn-O	C-Sn-C	O-Mo-O	Mo-O-Sn
179,1(1)	87,8(1)–93,1(1)	114,5(2)–125,6(2)	108,7(2)–110,9(1)	148,6(2)–168,5(2)

Bindungswinkel [°]				
N-Cu-N	N-Cu-O (MoO <sub>4</sub> )	O-Cu-O	N-Cu-O (Oxalat)	Mo-O-Cu
87,2(1)	97,9(1)/101,1(1)	94,3(1)/94,1(1) (MoO <sub>4</sub> -Oxalat) 84,1(1) (Oxalat)	91,9(1)/93,5(1)	161,7(2)

Die Cu-O-Abstände zu den Sauerstoffatomen des Oxalatomoleküls betragen 199,1(2) pm und 199,8(2) pm. Einen ähnlichen Abstand haben die Cu-N-Bindungen mit Werten von 201,6(3) und 203,5(3) pm. Diese Bindungslängen liegen im Bereich der Werte anderer Verbindungen mit [Cu(tmeda)]<sub>2</sub>ox]<sup>2+</sup>-Kation, wie z. B. bei [Cu<sub>2</sub>(tmeda)<sub>2</sub>(ox)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) · 2 H<sub>2</sub>O<sup>[96]</sup>. Die Cu-O-Abstände und Cu-N-Abstände der Sauerstoff- bzw. Stickstoffatome der Grundfläche der Pyramide liegen bei dieser Verbindung bei 199,2(6) und 203,2(6) pm (Cu-O) bzw. 201,1(8) und 203,7(8) pm (Cu-N). Der Cu-O-Abstand des apicalen Sauerstoffatoms beträgt 224,1(7) pm. Auch für Verbindungen mit einem Cu(tmeda)O<sub>3</sub>-Fragment konnten ähnliche Bindungslängen gefunden werden. Beispielsweise liegen die Cu-O- und Cu-N-Abstände der basal liegenden Sauerstoff- und Stickstoffatome in [Cu(tmeda)(SO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · H<sub>2</sub>O<sup>[97]</sup> bei Werten von 198,6(4) und 197,4(4) pm

sowie 202,4(5) und 202,5(5) pm, die des apicalen Sauerstoffatoms liegt bei einem Wert von 220,5(5) pm.

Der O-Cu-O-Chelatwinkel der Sauerstoffatome des Oxalatmoleküls liegt bei  $84,1(1)^\circ$  und der des N-Cu-N-Chelatwinkel der Stickstoffatome des tmeda-Moleküls bei  $87,2(1)^\circ$ . Die gefundenen Werte sind nahezu identisch mit den Literaturwerten, z. B.  $[\text{Cu}_2(\text{tmeda})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  <sup>[96]</sup> (O-Cu-O:  $83,4(2)^\circ$ , N-Cu-N:  $87,2(3)^\circ$ ) und  $[\text{Cu}_2(\text{tmeda})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  <sup>[98]</sup> (O-Cu-O:  $84,0(2)^\circ$ ; N-Cu-N:  $87,5(2)^\circ$ ). Das Kupferatom liegt in Verbindung **16**, 24,03 pm oberhalb der Ausgleichsebene gebildet aus den Sauerstoffatomen O5 und O6, sowie den Stickstoffatomen N1 und N2. Die Verschiebung in Richtung des axialen Sauerstoffatoms und der Betrag der Verschiebung ist typisch für quadratisch pyramidal koordinierte Kupferatome <sup>[98]</sup>.

Abb. 2.5.4 zeigt das IR-Spektrum von **16**. Man erkennt neben zahlreichen Banden der Benzylgruppen bei  $1647 \text{ cm}^{-1}$  die antisymmetrische C-O-Valenzschwingung des Oxalatmoleküls. Wesentlich schwächer ist die symmetrische Valenzschwingung bei  $1350 \text{ cm}^{-1}$ . Im Bereich zwischen 900 und  $780 \text{ cm}^{-1}$  liegen vier Banden bei 866, 846, 823 und  $803 \text{ cm}^{-1}$ . Die Banden bei 866, 823 und  $803 \text{ cm}^{-1}$  können den Mo-O-Schwingungen zugeordnet werden. Die Bande bei  $846 \text{ cm}^{-1}$  stammt von der O-C-O-Deformationsschwingung des Oxalatmoleküls, welche ebenfalls im Bereich der Mo-O-Schwingungen erwartet wird <sup>[99, 100]</sup> ( $[\text{Cu}(\text{ox}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$  <sup>[101]</sup>:  $\delta_{\text{O-C-O}}$ :  $824 \text{ cm}^{-1}$ ). Das IR-Spektrum bestätigt so durch Art und Lage der Banden die dreifache Verknüpfung der  $\text{MoO}_4$ -Einheiten.

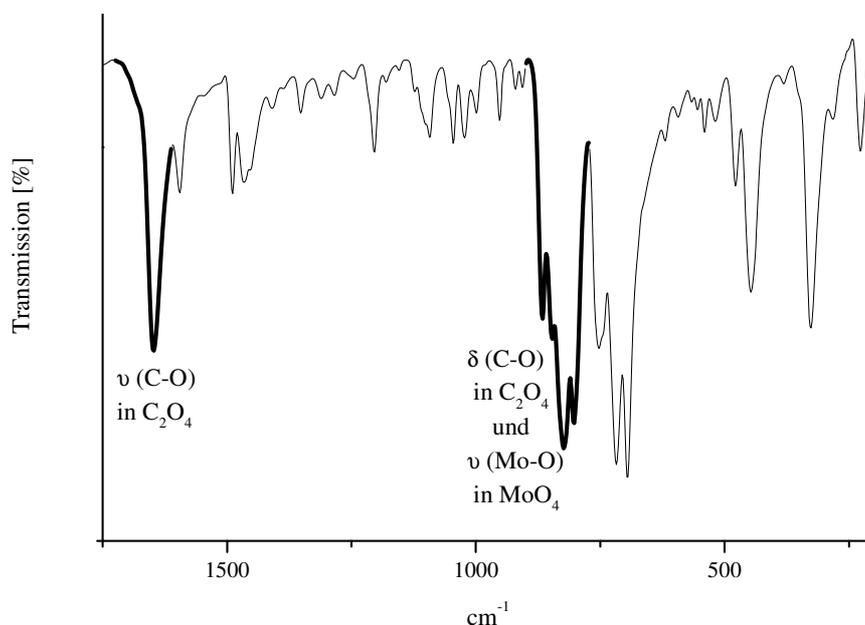


Abb. 2.5.4 IR-Spektrum von  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2(\text{Cu}(\text{tmeda}))_2\text{ox}]$  (**16**)

### 2.5.2 Synthese und Charakterisierung von $\{[\text{Ni}(\text{cyclen})]_2\text{ox}\}[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 2 \text{ DMF} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (**17**) und $\{[\text{Ni}(\text{cyclen})]_2\text{ox}\}[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 2 \text{ EtOH} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**18**)

Bei der Verwendung von  $[\text{Cu}(\text{tmeda})\text{ox}]$  konnte die Bildung sowie der Einbau eines  $\{[\text{Cu}(\text{tmeda})]_2\text{ox}\}^{2+}$ -Kations in das Organozinnoxometallatnetzwerk beobachtet werden. In der Folge ergab sich daraus die Frage, ob bei der Verwendung von anderen Oxalat-haltigen Metallkomplexen ebenfalls die zweikernigen Metallkomplexe entstehen. Auch bei diesen Versuchen wurden die Liganden variiert und mehrzählig wirkende, starre Liganden, wie z.B. Cyclen, eingesetzt. Dabei interessierte uns ebenfalls der Vergleich der gebildeten Netzwerke.

Erfolgreich verlief die Umsetzung der Organozinnoxometallate mit  $[\text{Ni}(\text{cyclen})\text{ox}]$ . Durch eine Übersättigung von  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)]$  bzw.  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)]$  in DMF mit  $[\text{Ni}(\text{cyclen})\text{ox}]$  in Methanol bzw. Ethanol erhält man die Verbindungen  $\{[\text{Ni}(\text{cyclen})]_2\text{ox}\}[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 2 \text{ DMF} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  (**17**) und  $\{[\text{Ni}(\text{cyclen})]_2\text{ox}\}[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 2 \text{ EtOH} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  (**18**) in Form rosafarbener Kristalle. Größere Mengen erhält man durch Umsetzung nach Gl. 2.5.2 in den oben angeführten Lösungsmitteln. Nach Einengen der klaren Lösung bis zur Trockne löst man die Nebenprodukte durch Methanol/DMF heraus und erhält die Produkte in Ausbeuten um die 40 %.

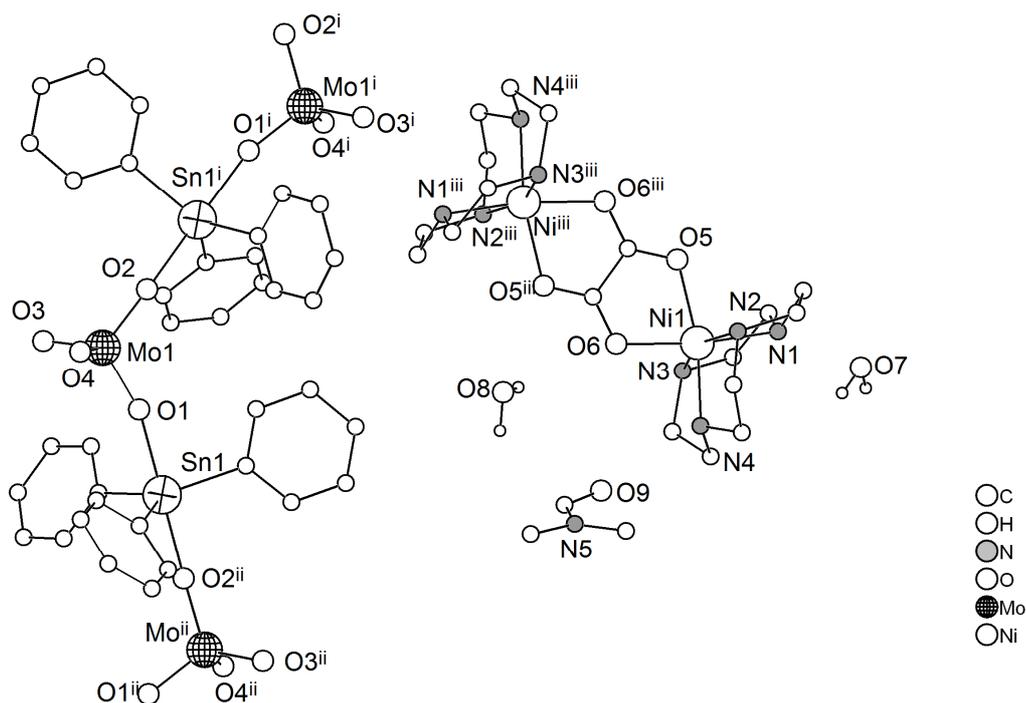


(Gl. 2.5.2)

Beide Verbindungen sind unlöslich in den gängigen Lösungsmitteln, besitzen jedoch eine geringe Löslichkeit in DMF. Eine thermogravimetrische Untersuchung zeigte, dass die Zersetzung beider Verbindungen schon bei Raumtemperatur beginnt. Bei Verbindung **17** kommt es im Temperaturbereich bis ca. 110 °C zuerst zum Abbau der H<sub>2</sub>O-Moleküle, der anschließende Masseverlust im Bereich von ca. 110–170 °C entspricht der Masse der DMF-Moleküle. Die weitere Zersetzung erfolgt ab 270 °C. Für die Verbindung **18** zeigt die TG im Bereich bis 100 °C einen Masseverlust von 4 % statt der erwarteten 7 % (5 % EtOH, 2 % H<sub>2</sub>O), wobei auch hier zwei Schritte zwischen ca. 25–80 °C (3 %) und ca. 80–100 °C (1 %) erkennbar sind. Vermutlich desolvatisiert ein Teil der EtOH-Moleküle schon nach Entnahme aus der Reaktionslösung. Die weitere Zersetzung erfolgt ab ca. 210 °C mit einem kontinuierlichen Masseverlust von 20 % bis zum Ende der Messung bei 300 °C.

$\{[\text{Ni}(\text{cyclen})]_2\text{ox}\}[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 2 \text{ DMF} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  (**17**) und  $\{[\text{Ni}(\text{cyclen})]_2\text{ox}\}[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 2 \text{ EtOH} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  (**18**) kristallisieren monoklin in Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/n (**17**) bzw. in der Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/c (**18**), beide mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Die Zusammensetzung der Verbindungen ist sehr ähnlich, die asymmetrische Einheit enthält ein  $R_3Sn^+$ -Kation ( $R = Ph$  (**17**),  $Bn$  (**18**)), ein  $MoO_4^{2-}$ -Anion, ein halbes  $[Ni(cyclen)_2ox]^{2+}$ -Kation sowie die Lösungsmittelmoleküle (Abb. 2.5.5). Im Vergleich zu Verbindung **18** kristallisiert die Verbindung **17** mit einer größeren Anzahl und sterisch anspruchsvolleren Lösungsmittelmolekülen bei sonst ähnlicher Zusammensetzung. Eine mögliche Erklärung ist der erhöhte sterische Anspruch der Benzylgruppen, der es den kleineren Ethanolmolekülen, nicht jedoch den größeren DMF-Molekülen ermöglicht, sich in die Hohlräume einzulagern. Sowohl die Wasser-, als auch die Ethanolmoleküle liegen fehlgeordnet und wurden mit einem Splitlagenmodell verfeinert (Abb. 2.5.8).

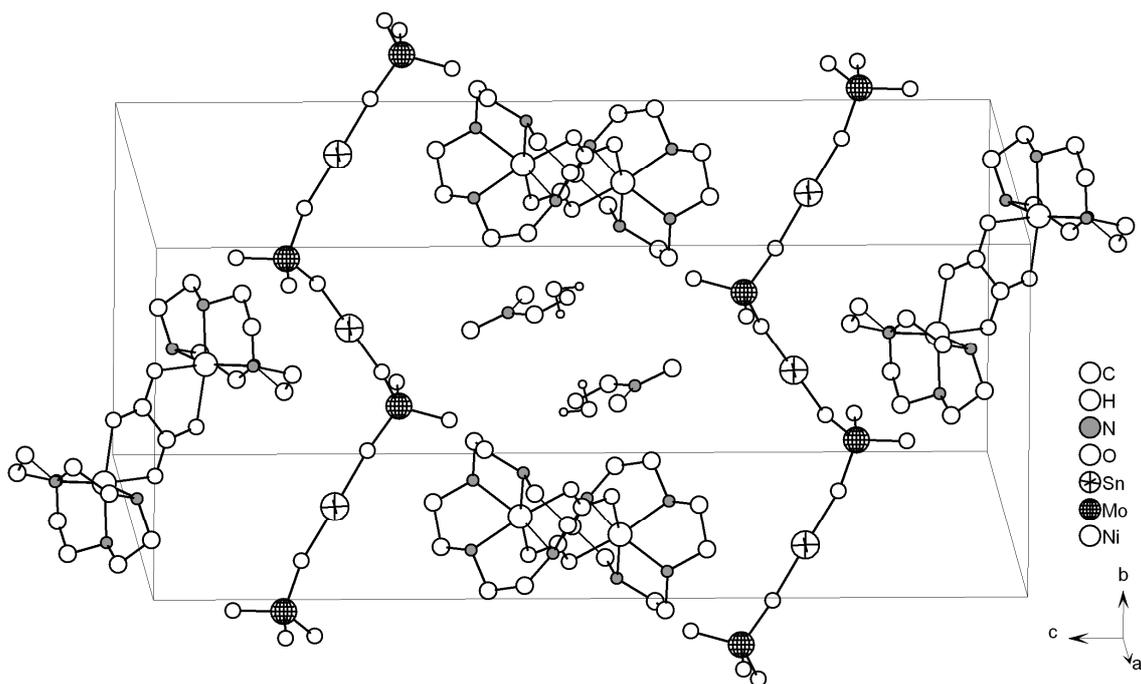


**Abb. 2.5.5** Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung **17** (Symmetrieeoperationen: **i**:  $1/2x, 1/2+y, -1/2-z$ ; **ii**:  $1/2x, 1/2+y, 1/2-z$ ; **iii**:  $-x, -1-y, -z$ ) (ohne an Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome)

Der Aufbau des  $[Ni(cyclen)_2ox]^{2+}$ -Kations ähnelt dem des  $[Cu(tmeda)_2ox]^{2+}$ -Kations von **16**. Das Oxalatmolekül wirkt  $\mu_2$ -verbrückend und verbindet zwei Nickelatome zu einem zweikernigen Komplex. Zusätzlich zu den zwei Sauerstoffatomen des Oxalatmoleküls koordinieren an das Nickelatom noch vier Stickstoffatome eines Cyclen-Moleküls und ergeben eine stark verzerrte, oktaedrische Koordinationsumgebung (Abb. 2.5.5).

Die Verbindung **17** und **18** haben ein  $(R_3Sn):(MoO_4)$ -Verhältnis ( $R = Ph$  (**17**),  $Bn$  (**18**)) von 1:1. Ähnlich wie bei den anionischen Organozinnmetallatnetzwerken mit einem 1:1-Verhältnis, bildet sich eine gewinkelte Kette mit eckenverknüpften  $MoO_4$ -Tetraedern und trigonal-bipyramidalen  $C_3SnO_2$ -Einheiten. Die Sn-, Mo- und O-Atome der Zick-Zack-Ketten liegen dabei nahezu coplanar. Das Metallkomplexkationen  $M(en)_2^{2+}$  ( $M = Zn, Cu$ ) und das dinukleare  $[Cu(tmeda)_2ox]^{2+}$ -Kation besitzen neben der Koordination der Liganden noch freie Koordinationsstellen. Dies ist bei dem

$[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}]^{2+}$ -Kation nicht der Fall. Bei diesem ist die Koordinationssphäre der Nickelatome durch die Liganden Cyclen und Oxalat abgesättigt und das Cyclen als makrocyclischer Ligand schirmt zudem eine der axialen Bindungsstellen ab, so dass anders als bei den Verbindungen **12–16** die kettenförmigen  $^1_\infty[(\text{R}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]^-$ -Anionen nicht zu einer Schichtstruktur verknüpft werden. Die  $[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}]^{2+}$ -Kationen und die Lösungsmittelmoleküle liegen isoliert zwischen den Ketten (Abb. 2.5.6). Der Aufbau ähnelt damit dem der kettenförmigen anionischen Organozinnoxometallate mit eingelagerten Tetraalkylammoniumkationen, wie z.B.  $(^n\text{Bu}_4\text{N})[[\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]$ .



**Abb.2.5.6 Anordnung der kettenförmigen  $^1_\infty[(\text{R}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]^-$ -Anionen,  $[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}]^{2+}$ -Kationen und Lösungsmittelmoleküle in der Elementarzelle von Verbindung **17** (ohne Phenylgruppen und an Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome)**

Die Längen der Translationseinheiten der beiden Verbindungen sind mit Werten von 1324,2(1) (**17**) und 1112,1(1) pm (**18**) sehr unterschiedlich.

Wie schon bei den vorherig vorgestellten Verbindungen festgestellt, beeinflussen vermutlich zahlreiche Faktoren die Länge der Translationsperiode, so beispielsweise die Kettenkonformation, die Sn-O-Mo-Winkel oder weitere Verknüpfungen durch Metallkomplekationen wie bei Verbindung **12** und **13**. Ein eindeutiger Faktor ließ sich nicht ermitteln. Eine Tendenz ergibt sich aus dem sterischen Anspruch des organischen Substituenten an der Organozinngruppe. Dies zeigt sich zumindest bei Verbindungen mit einem starren Substituenten, wie der Ph-Gruppe. So besitzen Verbindungen mit Me-Substituenten am Zinnatom kürzere Translationseinheiten und Verbindungen mit Ph-Substituenten längere. Die Länge einer Translationseinheit in Verbindung **17** gleicht denen anderer Verbindungen mit  $^1_\infty[(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]^-$ -Anionen, wie z.B.  $(^n\text{Bu}_4\text{N})[[\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]$  mit einer

Länge von 1339,9 pm und ( $^{147}\text{Pr}_4\text{N}$ )[[ $\text{Ph}_3\text{Sn}$ ]( $\text{MoO}_4$ )] · MeCN mit einer Länge von 1342,6 pm. Die drei Verbindungen unterscheiden sich in vielen anderen Faktoren (Kettenkonformation, eingelagerte Kationen, Sn-O-Mo-Winkel, etc.), die Vergleichbarkeit bestätigt somit die Tendenz die sich aus dem sterischen Anspruch des organischen Restes ergibt.

Im Gegensatz zu Verbindung **17** sind die Zick-Zack-Ketten in Verbindung **18** stärker gestaucht und die Länge der Translationseinheit lässt sich nicht mit anderen Verbindungen, die  $\text{Bn}_3\text{Sn}$ -Gruppen enthalten, vergleichen. Die  $\text{CH}_2$ -Gruppe erlaubt eine flexiblere Anordnung der Bn-Substituenten gegenüber den Ph- oder Me-Substituenten. Der Einfluss der organischen Gruppen auf die Länge der Translationseinheiten wird so vermutlich verringert. Bei der Verbindung **18** könnte zusätzlich die Wasserstoffbrückenbindung, die die Ketten über das  $[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}]^{2+}$ -Kation miteinander verbindet, einen weiteren Einfluss auf die Länge haben.

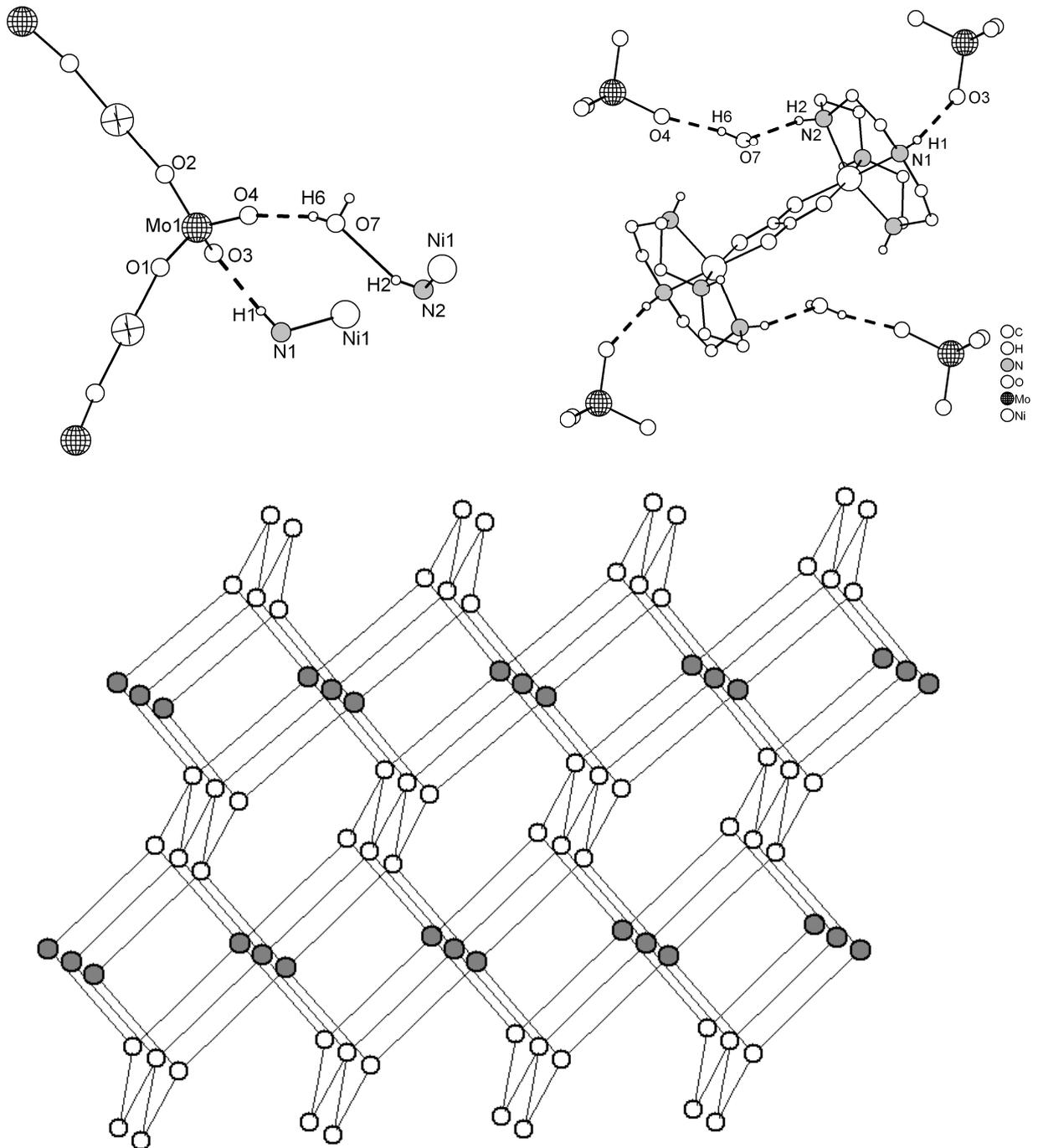
Bei beiden Verbindungen erfolgt die Verknüpfung zu einer supramolekularen Struktur über Wasserstoffbrückenbindungen. Hierbei dienen die beiden terminalen Sauerstoffatome der  $\text{MoO}_4$ -Einheiten als Akzeptoren und werden direkt oder über ein zusätzliches Wassermolekül von den  $\text{NH}_2$ -Gruppen der Cyclen-Moleküle gebunden.

Bei Verbindung **17** entstehen aufgrund der Verknüpfungen zwei vierfach verknüpfende Knotenpunkte. Der eine enthält im Zentrum das  $[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}]^{2+}$ -Kation und stellt einen Knoten mit einer quadratisch planaren Anordnung dar. Der andere enthält das  $\text{MoO}_4^{2-}$ -Anion und bildet einen Knoten mit einer tetraedrischen Anordnung (Abb. 2.5.7 oben). Aus dieser Verknüpfung entsteht ein binodales Netzwerk, welches mit der Topologie  $(4.6^4.8)_2(4^2.6^2.8^2)$ -mog beschrieben wird. Charakteristisch für dieses Netzwerk ist die Verknüpfung von zwei unterschiedlichen, vierfachen Knotenpunkten im Verhältnis 2:1 (Abb. 2.5.7 unten). Das Buchstabenkürzel „mog“ stammt vom Moganit, einer seltenen Modifikation des  $\text{SiO}_2$ , bei der ein solches Netzwerk gefunden werden konnte.

**Tab. 2.5.3 Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 17**

D-H...A	D-H [pm]	H...A [pm]	D...A [pm]	D-H...A [°]	graph set
N1-H1...O3 <sup>i</sup>	86(4)	215(4)	300,3(5)	173(4)	D1,1(2)a
N2-H2...O7 <sup>ii</sup>	87(4)	231(5)	311,7(6)	156(4)	D1,1(2)b
O7-H6...O4	83(6)	197(6)	277,4(6)	162(7)	D1,1(2)d
N4-H4...O9 (term. H-Brücke)	87(4)	211(5)	225(1)	155(4)	D1,1(2)c
O7-H5...O8 <sup>iii</sup> (term. H-Brücke)	84(7)	210(8)	287(1)	152(8)	D1,1(2)e

Symmetrioperationen: i:  $-1\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$ ; ii:  $-1-x, -1-y, -z$ ; iii:  $-1+x, y, z$



**Abb. 2.5.7** Aufbau des supramolekularen Netzwerkes in der Kristallstruktur von **Verbindung 17**, oben: Verknüpfung durch Wasserstoffbrücken; unten: vereinfachte Darstellung des Netzwerkes: schwarze Punkte  $\text{MoO}_4$ -Gruppen, weiße Punkte  $\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}^{2+}$ -Gruppen (verbrückende  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Gruppen entfallen)

Neben den schon beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungen existieren noch zwei weitere, die jedoch zu keiner weiteren Verknüpfung führen. Das DMF-Molekül ist über  $\text{N4-H4}\cdots\text{O9}$  an das Cyclen-Molekül gebunden und ein weiteres Wassermolekül wird von dem, schon bei der Vernetzung beschrieben Wassermolekül, gebunden ( $\text{O7-H7}\cdots\text{O8}$ ) (Tab. 2.5.3).

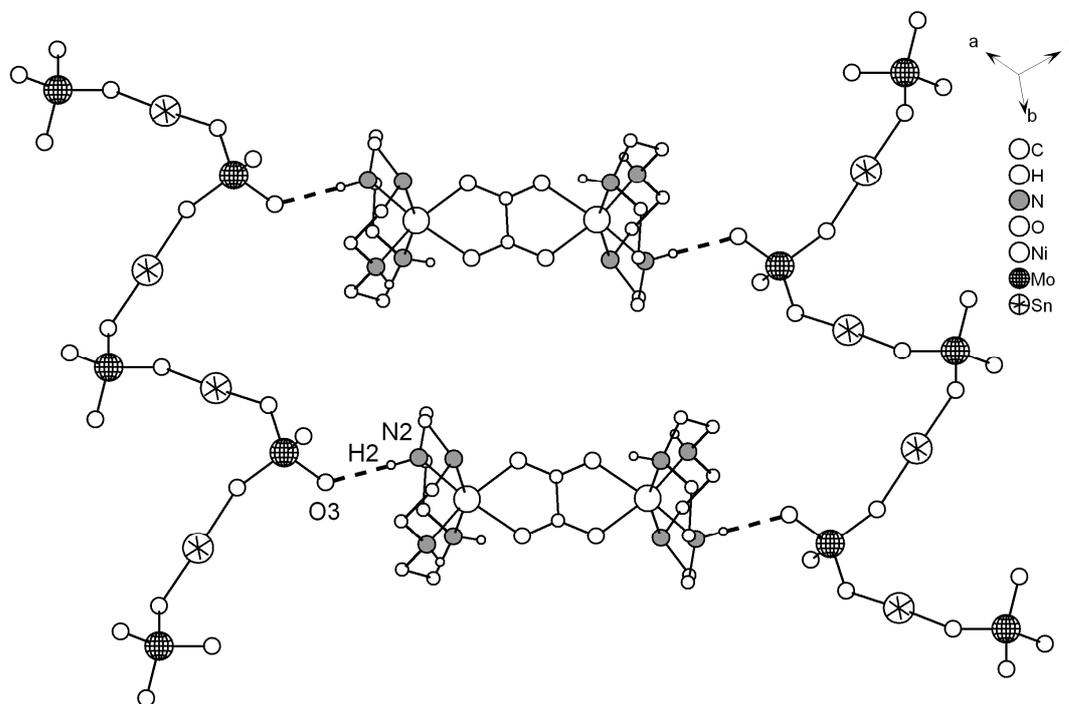
Das durch Wasserstoffbrücken gebildete supramolekulare Netzwerk von **18** ist im Unterschied zu dem dreidimensionalen Netzwerk in Verbindung **17** ein zweidimensionales. Das  $[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}]^{2+}$ -Kation knüpft dabei über die Wasserstoffbrücke N2-H2...O3 an zwei MoO<sub>4</sub>-Gruppen. Die MoO<sub>4</sub>-Gruppen sind dadurch dreifach verknüpfende Knotenpunkte und aufgrund der Verknüpfung der  $^1_\infty[(\text{R}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]$ -Ketten bildet sich ein hexagonales (6<sup>3</sup>)-hcb Netzwerk mit Schichten parallel zu [1 0 2] (Abb. 2.5.8).

**Tab. 2.5.4** Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **18**

D-H...A	D-H [pm]	H...A [pm]	D...A [pm]	D-H...A [°]	graph set
N2-H2...O3	87(4)	203(4)	2,89(6)	172(3)	D1,1(2)
N1-H1...O8 <sup>i</sup> (EtOH)	87(4)	233(4)	3,09(1)	147(5)	D1,1(2)

Symmetrieoperationen: i: 1+x, y, z

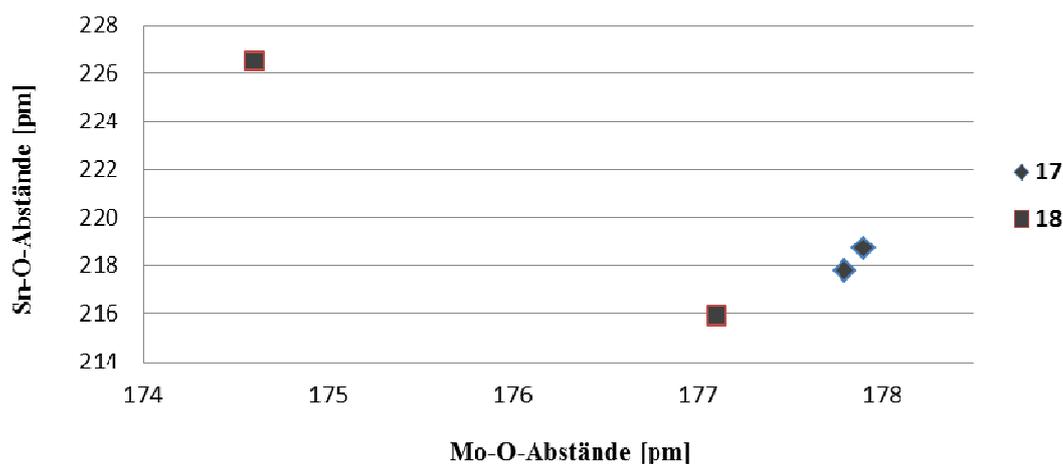
Des Weiteren bilden die Lösungsmittelmoleküle in **18** verschiedene Wasserstoffbrückenbindungen aus, die aber nicht weiter vernetzend wirken. Das Ethanolmolekül wird in einer der beiden Splitlagen über die Wasserstoffbrücke N1-H1...O8 durch den Cyclen-Liganden gebunden. Eine Wasserstoffbrückenbindung befindet sich zwischen den zwei Wassermolekülen (Tab. 2.5.4).



**Abb. 2.5.8** Verknüpfung der  $^1_\infty[(\text{R}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]$ -Ketten durch Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **18** (ohne Phenylgruppen und an Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome)

Tab. 2.5.5 und Tab. 2.5.6 zeigen ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **17** und **18**. Die Sn-O-Abstände alternieren in **18** von kurz nach lang (215,9(3) und 226,5(3) pm). Dabei

korrelieren kürzere Mo-O-Bindungen von verbrückenden Sauerstoffatomen einer Sn-O-Mo-Einheit mit einer längeren Sn-O-Bindungen (Abb. 2.5.9). Dass die Sn-O-Bindungen alternieren ist vermutlich auf den Einfluss der Wasserstoffbrückenbindung zurückzuführen, da sich im Falle der Verbindung **18** nur eines der beiden terminalen Sauerstoffatome in einer Wasserstoffbrückenbindung befindet. Es kommt so zu einem einseitigen Elektronenzug der sich auf die nachfolgenden Bindungen auswirkt. Der Unterschied findet sich auch bei den Mo-O-Abständen der terminalen und verbrückenden Sauerstoffatome. Sie betragen 173,1(5) pm (O3) für das Sauerstoffatom in einer in Wasserstoffbrückenbindung und 172,4(4) pm (O4) für das Sauerstoffatom ohne Wasserstoffbrückenbindung. Die Mo-O-Bindungen für die verbrückenden Sauerstoffatome liegen bei 174,6(4) und 177,1(3) pm. Bei der Verbindung **17** befinden sich beide terminalen Sauerstoffatome in einer Wasserstoffbrückenbindung, die Sn-O-Abstände alternieren, im Gegensatz zu **18**, nicht (217,8(3) und 218,7(3)). Dementsprechend sind auch die Mo-O-Abstände der terminalen Sauerstoffatome etwa gleich lang (173,6(3) und 173,5(3) pm). Die Mo-O-Abstände der verbrückenden Sauerstoffatome liegen bei 177,9(3) und 177,8(3) pm.



**Abb. 2.5.9** Mo-O-Abstände und Sn-O-Abstände  $\mu_2$ -verbrückender Sauerstoffatome der Sn-O-Mo-Einheiten in Verbindung **17** und **18**

Die Ni-N-Abstände liegen zwischen 205,5(5)–213,0(5) pm (**17**) und 206,5(5)–213,5(5) pm (**18**) mit je zwei kürzeren und zwei längeren Bindungen. Die Abstände sind vergleichbar mit ähnlichen Verbindungen, wie z. B.  $[\text{Ni}_2(\text{cyclen})_2\text{succ}]\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  <sup>[102]</sup> (Ni-N: 203,4(2)–210,2(2) pm) und  $[\text{Ni}_2(\text{cyclen})_2\mu\text{-tp}](\text{ClO}_4)_2$  (tp = Terephthalat) <sup>[103]</sup> (Ni-N: 208,7(3)–211,7(3) pm). Die Ni-O-Abstände betragen 207,3(3) und 207,5(3) pm (**17**) bzw. 207,6(4) und 208,5(3) pm (**18**). Sie liegen im Bereich vergleichbarer Verbindungen, wie beispielsweise  $[\text{Ni}_2(\text{en})_2\text{ox}](\text{NO}_3)_2$  <sup>[104]</sup> mit 209,7(4) und 209,3(5) pm oder  $[\text{Ni}_2(\text{py})_6\text{ox}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{py}$  (py = Pyridin) <sup>[105]</sup> mit 207,0(4) und 207,2(4) pm. Die N-Ni-N-Chelatwinkel liegen zwischen 82,4(2) und 85,6(2)° (**17**) bzw. 81,5(2) und 84,8(2)° (**18**). Ähnliche N-Ni-N-Winkel konnten in der Literatur beschrieben werden (83,06(9)–85,83(8)° <sup>[102]</sup>; 82,6(1)–85,12(8)° <sup>[103]</sup>). Die Abweichung vom idealen 90° Winkel des Oktaeders kann mit der

Ringspannung der vier fünfgliedrigen Chelatringe des Cyclen-Liganden begründet werden. Der O-Ni-O-Chelatwinkel der Sauerstoffatome des Oxalates liegt bei 80,8(1) (**17**) und 80,0(1)° (**18**). Diese Winkel entsprechen ebenfalls der Werten der Literatur (79,7(4)°<sup>[104]</sup>; 81,7(2)°<sup>[105]</sup>).

**Tab. 2.5.5 Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung 17 und 18**

	Bindungslängen [pm]	
	<b>17</b>	<b>18</b>
Sn-C	214,2(4)–214,3(5)	215,4(5)–215,9(5)
Sn-O	217,8(3)/218,7(3)	215,9(3)/226,5(3)
Mo-O <sub>verbr.</sub>	176,1(3)/177,4(3)	177,1(3)/174,6(4)
Mo-O <sub>term</sub>	173,5(3)/173,6(3)	173,1(5)/172,4(4)
Ni-O	207,3(3)/207,5(3)	207,6(4)/208,5(3)
Ni-N	204,2(4)/206,7(4)	206,5(5)/206,3(4)
	211,1(4)/212,1(4)	211,7(4)/213,5(5)

**Tab. 2.5.6 Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung 17 und 18**

	Bindungswinkel [°]	
	<b>17</b>	<b>18</b>
O-Sn-O	178,5(1)	177,6(1)
O-Sn-C	88,7(2)–91,1(2)	84,2(2)–93,7(2)
C-Sn-C	118,5(2)–120,8(2)	118,9(2)–120,2(2)
O-Mo-O	108,1(2)–110,2(2)	108,2(2)–110,8(2)
Mo-O-Sn	165,4(2) / 166,4(2)	136,7(2) / 156,9(2)
N-Ni-N	82,6(2) –85,6(2)	81,8(2) –84,8(2)
O-Ni-O	80,8(1)	80,0(1)

Die IR-Spektren beider Verbindungen weisen die charakteristischen Schwingungen für Phenyl- bzw. Benzylgruppen in den Bereichen 900–1500 cm<sup>-1</sup> (**17**) bzw. 900–1600 cm<sup>-1</sup> (**18**) und 600–760 cm<sup>-1</sup> auf. Abb. 2.5.11 zeigt ein IR-Spektrum der Kristalle von Verbindung **17**. Es findet sich bei 1659 cm<sup>-1</sup> eine Bande mit einer kleinen Schulter bei 1633 cm<sup>-1</sup>. Trocknet man das Produkt, so fehlt im IR-Spektrum die Schulter. Man kann die Banden somit den C-O-Valenzschwingungen des DMF-Moleküls zuordnen, welche sich mit der antisymmetrischen C-O-Valenzschwingung des Oxalations überlagert. Sowohl im IR-Spektrum der Kristalle als auch im getrockneten Pulver von **18** erkennt man nur die Bande bei 1646 cm<sup>-1</sup>. Auch hier kann von einer Überlagerung der Banden ausgegangen werden. Die symmetrischen C-O-Valenzschwingungen der Verbindungen liegen bei 1359 cm<sup>-1</sup> (**17**) bzw. 1358 cm<sup>-1</sup> (**18**). Im Bereich der Mo-O-Schwingungen finden sich bei beiden

Verbindungen vier Banden bei 864, 852, 827 und 789  $\text{cm}^{-1}$  (**17**) bzw. 861, 842 (Schulter), 827 und 797  $\text{cm}^{-1}$  (**18**). Erwartet wurden jedoch fünf Banden, vier von den zweifach verknüpfenden  $\text{MoO}_4$ -Gruppen ( $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie) ( $\nu_s$  Mo-O eine Bande,  $\nu_{as}$  Mo-O drei Banden) und eine verursacht durch die in diesem Bereich erwartete O-C-O-Deformationsschwingung des Oxalations <sup>[106, 107, 108]</sup> ( $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$  <sup>[109]</sup>:  $\delta_{(\text{O}-\text{C}-\text{O})}$ : 840  $\text{cm}^{-1}$ ). Eine mögliche Erklärung wäre die Überlagerung der O-C-O-Deformationsschwingung mit den Banden einer der Banden der Mo-O-Valenzschwingung, die in demselben Bereich liegt (839–842  $\text{cm}^{-1}$  <sup>[37]</sup>).

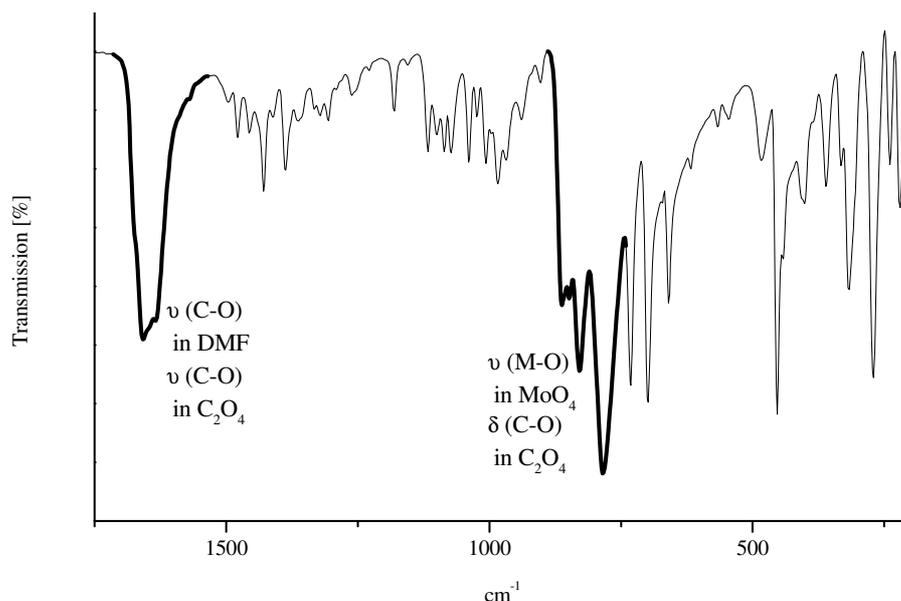


Abb. 2.5.11 IR-Spektrum von  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}] \cdot 2 \text{DMF} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (**17**)

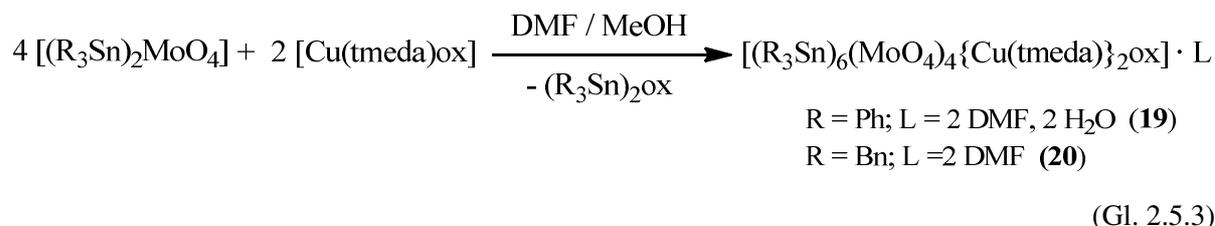
### 2.5.3 Synthese und Charakterisierung von

#### $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}] \cdot 2 \text{DMF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**19**) und $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}] \cdot 2 \text{DMF}$ (**20**)

Bei den bisher vorgestellten Organozinnometallaten mit einem zweikernigen Metallkomplexkation beträgt das  $(\text{R}_3\text{Sn}):(\text{MoO}_4)$ -Verhältnis 1:1. Im Verlaufe der Untersuchung gelang auch die Synthese zweier Organozinnometallate mit dem dinuklearen  $[\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}]^{2+}$ -Kation und einem Verhältnis von  $(\text{R}_3\text{Sn}):(\text{MoO}_4)$  von 3:2.

Die Verbindungen  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}] \cdot 2 \text{DMF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (**19**) und  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}] \cdot 2 \text{DMF}$  (**20**) werden synthetisiert durch die Umsetzung von  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  bzw.  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  in DMF mit  $[\text{Cu}(\text{tmeda})\text{ox}]$  in Methanol in Ausbeuten um 80 %. Kristalle konnten aus Überschichtungsexperimenten mit den entsprechenden Lösungsmitteln

erhalten werden. Im Falle von **20** kommt es zu einer Cokristallisation mit der schon vorgestellten Verbindung **16** ( $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}]$ ). Die Kristalle von **16** und **20** unterscheiden sich in Form und Farbe. Verbindung **16** bildet blaue Blöcke, wohingegen **20** hellblaue Nadeln ausprägt, so dass sie unter dem Mikroskop separiert werden können. Hilfreich bei der Synthese der Verbindungen **19** und **20** in größerem Maßstab ist das Hinzufügen eines Kristallkeims. Die Produkte können nach etwa zwei Monaten in Ausbeuten um 25 % erhalten werden.



Verbindung **19** ist unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln, für **20** konnte eine geringe Löslichkeit in DMF festgestellt werden. Beide Verbindungen zeigen in der Thermogravimetrie eine Zersetzung. Bei Verbindung **19** beginnt sie schon bei Raumtemperatur und erfolgt in zwei Stufen. Die erste Stufe liegt bei ca. 25–70 °C mit einem Masseverlust von 5 %, die zweite liegt bei ca. 70–200 °C mit einem Masseverlust von 4 %. Im ersten Schritt wird, neben den zwei Wassermolekülen, noch zusätzliche Restfeuchte abgegeben. Der zweite Schritt entspricht dem Abbau eines DMF-Moleküls. Die weitere Zersetzung erfolgt bei ca. 220–260 °C (35 %) und bei ca. 260–400 °C (15 %), mit einem Masseverlust von insgesamt 40 %, welcher mit dem Anteil der organischen Bestandteile übereinstimmt. Die restliche Masse beim Endpunkt der Messung bei 600 °C entspricht der Masse eines Gemisches mit der formalen Zusammensetzung  $\text{CuSn}_3\text{Mo}_2\text{O}_{13}$ . Im Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstandes konnte als einzige kristalline Phase  $\text{SnO}_2$  nachgewiesen werden. Im Falle der Verbindung **20** startet die Zersetzung bei ca. 100 °C und endet bei etwa 140 °C mit einem Masseverlust von 4 %, was mit der Masse eines DMF-Moleküls übereinstimmt. Die organischen Anteile werden in drei Schritten zwischen ca. 140–530 °C abgegeben, der Masseverlust beträgt 49 %. Die restlichen Masseprozentanteile entsprechen der Masse eines Gemisches der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{CuSn}_3\text{Mo}_2\text{O}_{13}$ .

$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}] \cdot 2 \text{ DMF} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  (**19**) und  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}] \cdot 2 \text{ DMF}$  (**20**) kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $P 2_1/n$  bzw.  $P 2_1/a$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei  $\text{MoO}_4^{2-}$ -Anionen, drei  $\text{R}_3\text{Sn}^+$ -Kationen (R = Ph, Bn), einem halben  $[\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}]^{2+}$ -Kation, sowie den Lösungsmittelmolekülen (Abb. 2.5.12). Das Wassermolekül in Verbindung **19** liegt fehlgeordnet, die Besetzungsfaktoren wurden mit einem Splitlagenmodell berechnet. Beide Verbindungen haben ein  $(\text{R}_3\text{Sn}):(\text{MoO}_4)$ -Verhältnis (R = Aryl) von 3:2, besitzen jedoch unterschiedliche Netzwerkstrukturen.

Die dreidimensionale Netzwerkstruktur von Verbindung **19** baut sich aus polymeren  ${}^2_{\infty}[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4]^-$ -Anionen auf, die über  $[\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}]^{2+}$ -Kationen verbrückt werden. Der Aufbau der  ${}^2_{\infty}[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4]^-$ -Anionen entspricht dem anderer anionischer Organozinnometallatnetzwerke in Schichtstruktur mit einem  $(\text{R}_3\text{Sn}):(\text{MoO}_4)$ -Verhältnis ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Bn}$ ) von 3:2, wie z. B. den Verbindungen  $(\text{Me}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{MeOH}$  (**8**) und  $({}^n\text{Pr}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}$  (**9**). Abb. 2.5.13 zeigt den Aufbau der Schichten. Sie bestehen aus Sechsringen bei denen sich die  $\text{MoO}_4$ -Gruppen in den Eckpositionen befinden.

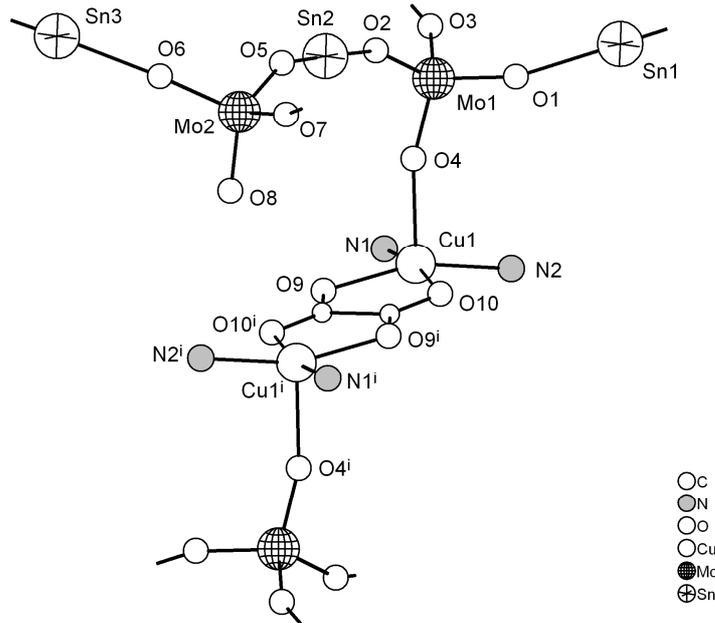


Abb. 2.5.12 Asymmetrische Einheit von Verbindung **19** (Symmetrieoperation:  $i: 1-x, -y, -z$ ) (ohne Wasserstoffatome)

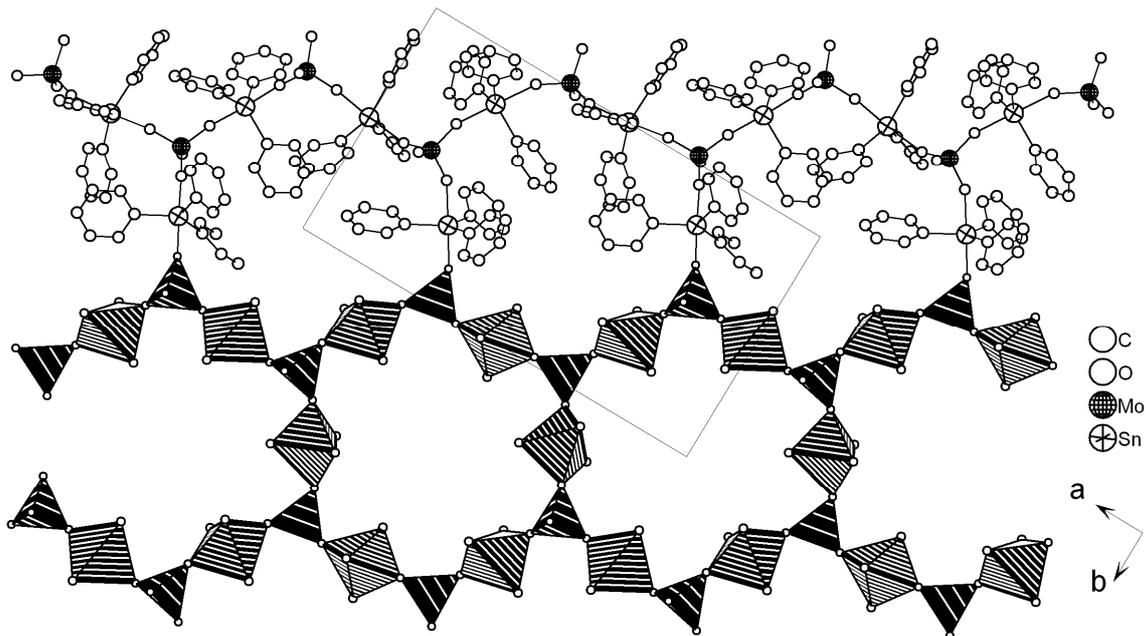
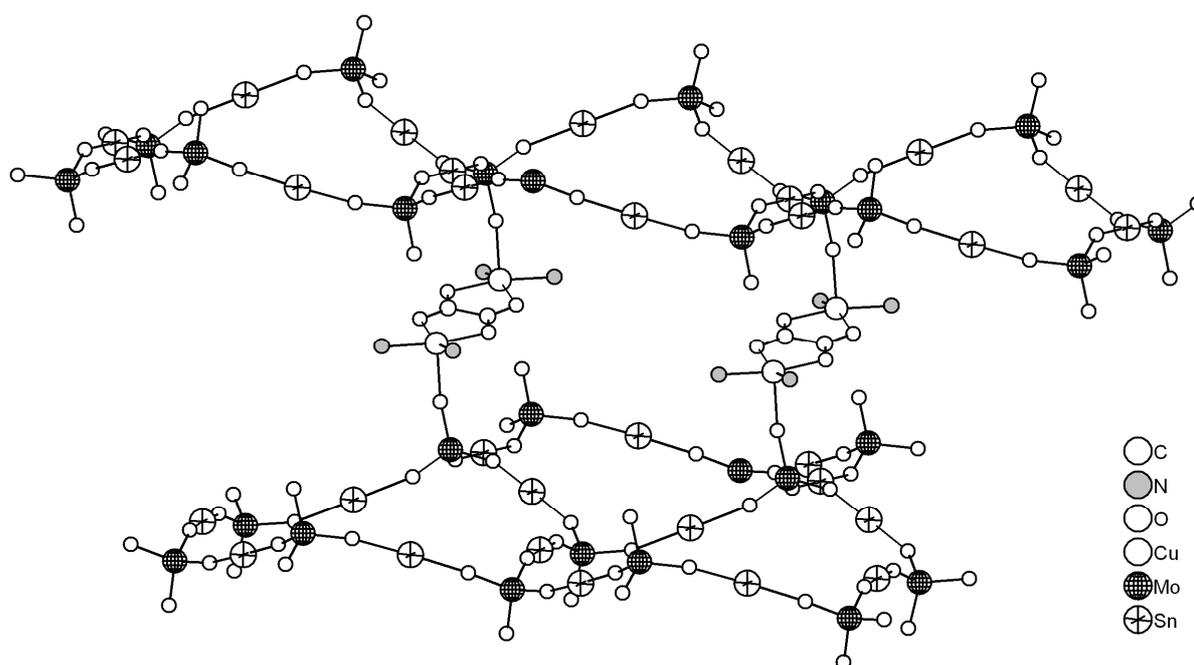


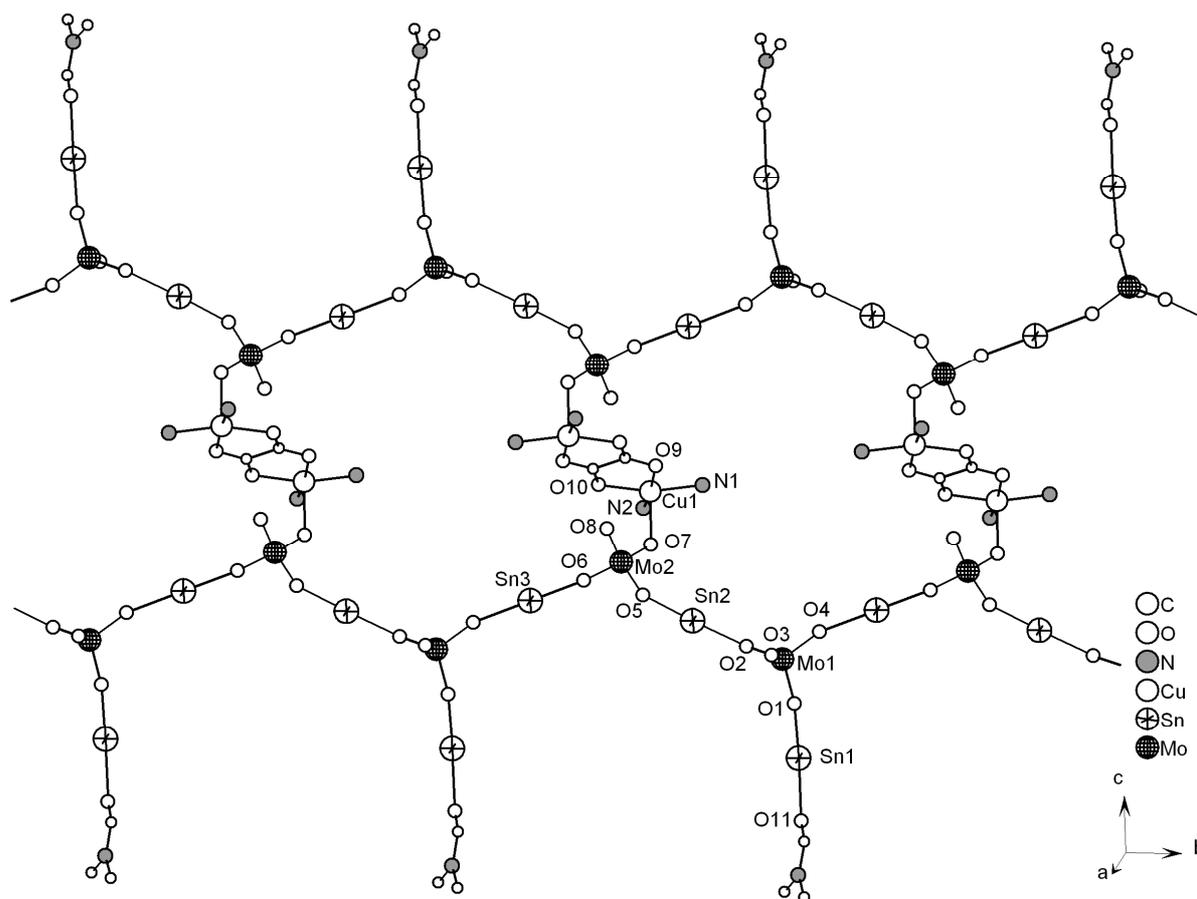
Abb. 2.5.13 Schichtförmige  ${}^2_{\infty}[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4]^-$ -Anionen in einem  $(6^3)$ -Netz in Verbindung **19**

Der Schichtabstand liegt bei 11,7 Å. Die Sechsringe weisen eine Wannensform mit Diederwinkeln von  $-43,7^\circ$  und  $-34,3^\circ$  auf. Das  $[\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}]^{2+}$ -Kation ist ebenso aufgebaut, wie das in **16**. Es wird axial von jeder zweiten  $\text{MoO}_4$ -Gruppe der Schicht koordiniert. Die Schichten werden so verbunden. Bei einer topologischen Analyse ergibt sich ein binodales Netz mit der Schläfli-Symbolik  $(6^3)(6^5.8)$  (Abb. 2.5.14). Ein Buchstabencode konnte nicht zugewiesen werden. Es handelt sich jedoch laut Analyse mit dem Programm TOPOS und Vergleich mit der Datenbank um keine neue Topologie, sondern um ein Subnetz des fsg-Netzwerks<sup>[142]</sup> (die Bedeutung des Buchstabencodes konnte nicht geklärt werden, das Netzwerk wird auch unter dem Namen sqc10 geführt<sup>[110]</sup>).



**Abb. 2.5.14** Verknüpfung der  $^{2-}_{\infty}[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4]^-$ -Anionen über  $[\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}]^{2+}$ -Kationen bei Verbindung **19** (ohne Phenylringe, tmeda-Moleküle ohne Kohlen- und Wasserstoffatome)

Der Aufbau des Netzwerks in **20** unterscheidet sich deutlich von dem von **19**. Eine der drei  $\text{Bn}_3\text{Sn}$ -Gruppen wird durch ein DMF-Molekül koordiniert und ist somit terminal. Nimmt man diese terminal wirkende  $\text{Bn}_3\text{Sn}$ -Gruppe bei der Betrachtung der das Netzwerk bildenden Teile der asymmetrischen Einheit heraus, bleibt ein  $(\text{Bn}_3\text{Sn}):(\text{MoO}_4)$ -Verhältnis von 1:1. Wie bei den Verbindungen **12–15** sollte für diese Zusammensetzung eine anionische  $^{1-}_{\infty}[(\text{Bn}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]^-$ -Kette entstehen. Tatsächlich findet sich in der Kristallstruktur eine Kette (Abb. 2.5.15), die durch die Eckenverknüpfung von tetraedrischen  $\text{MoO}_4$ - mit trigonal-bipyramidalen  $\text{Bn}_3\text{SnO}_2$ -Bausteinen gebildet wird. Zwei Ketten werden durch die Koordination jeder zweiten  $\text{MoO}_4$ -Gruppe der Kette über das  $[\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}]^{2+}$ -Kation verknüpft. Es entsteht ein Doppelstrang, der das schon bekannte Motiv des Sechsrings enthält. Die Doppelstränge werden nicht weiter verknüpft, da die terminal wirkenden  $\text{Bn}_3\text{Sn}$ -DMF-Gruppen die Ausbildung eines höher dimensionalen Netzwerkes verhindern. Die Länge einer Translationsperiode beträgt 1343,5 pm, mit Mo-O-Sn-Winkeln zwischen  $148,3(2)^\circ$  und  $160,7(3)^\circ$ .

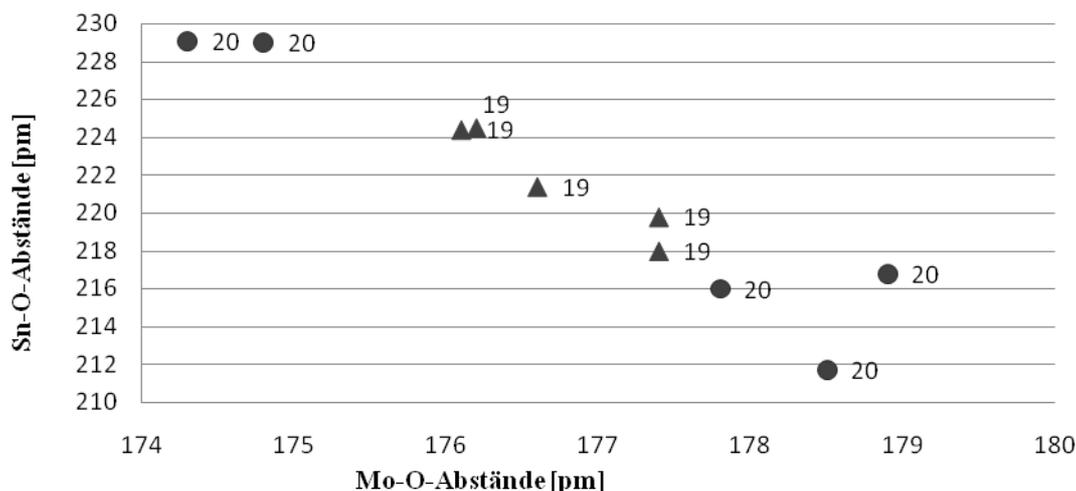


**Abb. 2.5.15** Doppelstrang in der Kristallstruktur von **20** (ohne Benzylgruppen, tmeda-Moleküle ohne Kohlen- und Wasserstoffatome)

Einen Überblick über ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **19** und **20** geben Tab. 2.5.7 und Tab 2.5.8. Die Sn-O-Abstände alternieren bei Verbindung **20** im Bereich von 211,7(4)–237,0(4) pm. Im Vergleich dazu zeigen die Sn-O-Abstände bei Verbindung **19** mit Werten von 218,0(4)–224,5(3) pm kaum Unterschiede (siehe auch Abb. 2.5.16). Eine mögliche Ursache der alternierenden Sn-O-Abstände bei Verbindung **20**, ist die Koordination der DMF-Moleküle. Diese koordinieren im Vergleich zu den MoO<sub>4</sub>-Gruppen schwächer, die Sn-O-Bindung ist mit einem Wert von 237,0(3) pm sehr lang. In der nachfolgenden Sn-O-Mo-Einheit ist der Sn-O-Abstand mit einem Sn-O-Abstand von 211,7(4) pm sehr kurz. Die Sn-O-Abstände beginnen zu alternieren, was sich auch auf die benachbarten Sn-O-Bindungen auswirkt.

Verbindung **19** besitzt eine vierfach und eine dreifach verknüpfende MoO<sub>4</sub>-Einheit, Verbindung **20** hat zwei dreifach verknüpfende MoO<sub>4</sub>-Einheiten. Die Mo-O-Abstände der an Zinnatome koordinierenden Sauerstoffatome liegen mit Werten zwischen 176,1(3)–177,4(4) pm (**19**) und 174,3(4)–178,9(4) pm (**20**) im Bereich bisher bestimmter Mo-O-Bindungslängen. Die im Vergleich kürzeren Mo-O-Abstände einer Mo-O-Sn-Einheit korrelieren erwartungsgemäß mit langen Sn-O-Ab-

ständen. Mit 170,2(4) pm (**19**) sowie 169,8(4)–171,2(4) pm (**20**) sind die terminal wirkenden Sauerstoffatome am kürzesten gebunden und entsprechen den bisher beschriebenen Werten.



**Abb. 2.5.16** Mo-O- und Sn-O-Abstände  $\mu_2$ -verbrückender Sauerstoffatome einer Mo-O-Sn-Einheit in Verbindung **19** und **20**

Die Cu-N- und Cu-O-Bindungslängen sind vergleichbar mit denen des  $[\{\text{Cu}(\text{tmeda})_2\text{ox}\}]^{2+}$ -Kation in **16**. Dabei betragen die Cu-O-Abstände 199,3(4) und 200,5(4) pm (**19**) bzw. 196,8(4) und 197,6(3) pm (**20**). Die Cu-N-Abstände liegen bei 201,8(4) und 204,7(4) pm (**19**) bzw. 202,4(5) und 203,1(4) pm (**20**). In axialer Position befindet sich in einem, im Vergleich, verlängerten Abstand das Sauerstoffatom der  $\text{MoO}_4$ -Einheit im Cu-O-Abstand von 221,0(3) (**19**) und 220,4(3) pm (**20**). Auch die N-Cu-N-, N-Cu-O- und O-Cu-O-Winkel der quadratischen Bipyramide des Kupferatoms gleichen den entsprechenden Winkeln in Verbindung **16**.

**Tab. 2.5.7** Ausgewählte Bindungslängen in Verbindung **19** und **20**

	Bindungslängen [pm]	
	<b>19</b>	<b>20</b>
Sn-O	219,8(3)/224,5(3) (Sn1)	211,7(4)/237,0(4) (Sn1)
	218,0(4)/224,4(4) (Sn2)	216,8(3)/229,1(4) (Sn2)
	221,4(4)/220,2(4) (Sn3)	216,0(4)/229,0(4) (Sn3)
Sn-C	211,8(5)–216,4(5)	213,7(6)–214,8(5)
Mo-O	176,1(3)–177,4(4) (verb. zu Sn)	174,3(4)–178,9(4) (verb. zu Sn)
	173,6(3) (verb. zu Cu)	175,0(3) (verb. zu Cu)
Cu-O	170,2(4) (term)	169,8(4)/ 171,2(4) (term)
	199,3(4)/200,5(4) (Oxalat)	196,8(4)/197,6(3) (Oxalat)
Cu-O	221,0(3) ( $\text{MoO}_4$ )	220,4(3) ( $\text{MoO}_4$ )
Cu-N	201,8(4)/204,7(4)	202,4(5)/203,1(4)

Tab. 2.5.8 Ausgewählte Bindungswinkel in Verbindung **19** und **20**

	Bindungswinkel [°]	
	<b>19</b>	<b>20</b>
O-Sn-O	176,7(1)–179,2(1)	175,3(2)–177,6(2)
O-Sn-C	87,6(2)–92,9(2)	83,3(2)–95,2(3)
O-Mo-O	108,7(2)–110,9(2)	108,8(2)–110,0(2)
Mo-O-Sn	152,7(2)/158,5(2) (Sn1)	155,2(3)/160,7(3) (Sn1)
	147,8(2)/174,1(2)(Sn2)	148,3(2)/149,0(3)(Sn2)
N-Cu-N	87,6(2)	87,4(2)
N-Cu-O	90,9(2)–170,8(2)	91,8(2)–164,9(2)
O-Cu-O	83,6(1)–99,3(1)	85,0(1)–95,2(1)
Mo-O-Cu	165,3(2)	128,0(2)

Das Spektrum von **19** zeigt im Bereich der Mo-O-Schwingungen fünf Banden (882, 864, 850, 838 und 796  $\text{cm}^{-1}$ ). Für die vierfach verknüpfende  $\text{MoO}_4$ -Gruppe der Verbindung **19** ist aufgrund der lokalen Symmetrie nur eine Bande zu erwarten und für das dreifach verknüpfende drei Banden. Man kann somit, aufgrund von Lage und Anzahl, vier dieser Banden den Mo-O-Valenzschwingungen zuordnen. Die Bande bei 850  $\text{cm}^{-1}$  stammt von der C-O-Deformationsschwingung des Oxalations. Bei Verbindung **20** erkennt man zwei Banden, eine bei 871  $\text{cm}^{-1}$  und die zweite bei 817  $\text{cm}^{-1}$ . Die Bande bei 817  $\text{cm}^{-1}$  ist breit, mit zwei Schultern bei 842 und 800  $\text{cm}^{-1}$ . Aus der Kristallstruktur ist bekannt, dass **20** zwei dreifach verknüpfende  $\text{MoO}_4$ -Gruppen hat. Hierfür wird eine Aufspaltung in drei Banden erwartet. Die Banden bei 871 und 817  $\text{cm}^{-1}$ , einschließlich der Schulter bei 800  $\text{cm}^{-1}$ , können aufgrund der Lage und Anzahl den Mo-O-Schwingungen der  $\text{MoO}_4$ -Gruppe zugeordnet werden. Die C-O-Deformationsschwingung des Oxalations wird vermutlich leicht überlagert und äußert sich in der Schulter bei 842  $\text{cm}^{-1}$ . In beiden Spektren werden im Bereich 1650  $\text{cm}^{-1}$  Banden der antisymmetrischen C-O-Valenzschwingungen des Oxalations und des DMF-Moleküls erwartet.

Das Spektrum von **19** zeigt eine Bande bei 1649  $\text{cm}^{-1}$ , mit einer ausgeprägten Schulter bei 1668  $\text{cm}^{-1}$ . Bei im Festkörper eingebundenen, jedoch nicht koordinierenden DMF-Molekülen liegt die Bande C-O-Valenzschwingung etwa bei 1670  $\text{cm}^{-1}$ , so befindet sie sich beispielsweise in  $(\text{}^n\text{Pr}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}$  (**9**) bei 1666  $\text{cm}^{-1}$  und in  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3\text{Cu}(\text{cyclen})] \cdot \text{DMF}$  (**15**) bei 1670  $\text{cm}^{-1}$ . Die Schulter bei 1668  $\text{cm}^{-1}$  kann somit den C-O-Valenzschwingungen des DMF-Moleküls und die Bande bei 1649  $\text{cm}^{-1}$  den des Oxalations zugeordnet werden.

Im Spektrum von Verbindung **20** findet sich nur eine Bande bei 1642  $\text{cm}^{-1}$ , vermutlich kommt es zu einer Überlagerung der C-O-Valenzschwingungen des Oxalat- und des koordinierenden DMF-Moleküls. Diese zwei Banden liegen nahe beieinander, so befindet sich beispielsweise die C-O-Valenzschwingung des koordinierenden DMF-Moleküls von  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}]$  (**6b**) bei 1642  $\text{cm}^{-1}$  für  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}]$  (**6b**) und die C-O-Valenzschwingung des Oxalations, von  $[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}][(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 2 \text{DMF} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (**17**) bei 1646  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2.6 Untersuchung der katalytischen Aktivität der Verbindungen

Molybdänhaltige Verbindungen sind schon seit einiger Zeit dafür bekannt, dass sie katalytisch wirksam sind. So wurden z. B. Verbindungen des Typs  $[\text{MoO}_2\text{R}_2\text{L}_2]$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{L} = 1,4$ -diazobutadien) untersucht <sup>[111]</sup>. Die Verbindungen zeigten Aktivität in der Epoxidierung von Olefinen unter Einsatz von <sup>t</sup>Butylhydroperoxid (TBHP) als Oxidationsmittel. Die Ausbeuten der Katalyse schwanken stark und liegen zwischen 5 % und 60 %. Sie zeigen dabei deutliche Abhängigkeiten von den Liganden R und L, wobei sowohl sterische als auch elektronische Effekte eine Rolle spielen. Auch Komplexe des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{MoO}_2\text{Cl}]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Bn}$ ) zeigten eine gute katalytische Aktivität, teilweise mit Umsatzraten bis zu 100 % bei Verwendung desgleichen Oxidationsmittels und verschiedener Olefine wie Cycloocten, Styrol und 1-Octen <sup>[112]</sup>. Die Vorstufen dieser Komplexfamilie, die entsprechenden Carbonylverbindungen des Typs  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ , erwiesen sich ebenfalls als katalytisch aktiv <sup>[113]</sup>. Komplexe des Typs  $\text{MoO}_2\text{L}$  können unter Einsatz von  $\text{SO}_3$  zur Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden eingesetzt werden, die Oxidation erfolgt selektiv. Eine weiterführende Oxidation in die korrespondierende Säure wurde nicht beobachtet <sup>[114]</sup>. Oxidiperoxomolybdate und -wolframate des Typs  $[\text{MO}(\text{O}_2)_2\text{L}^1\text{L}^2]$  ( $\text{L}^1, \text{L}^2 =$  Liganden, wie z. B. Pyridin, HMPA (= Hexamethylphosphortriamid) <sup>[115]</sup>, 4,4'-bipy <sup>[116]</sup>) erwiesen sich ebenfalls als katalytisch aktiv. Verschiedenste Substrate wurden epoxidiert, sowohl in homogenen als auch in heterogenen Systemen <sup>[116]</sup>. Die binuklearen Peroxomolybdate und -wolframate  $[\text{M}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]^{2-}$  konnten in einer katalytischen Umsetzung von Benzylalkoholen und Nitrobenzylalkoholen diese in die entsprechenden korrespondierenden Aldehyde und je nach Reaktionsbedingungen auch die entsprechenden Säure umwandeln <sup>[117]</sup>. Die Ausbeuten lagen zwischen 70–90 %. Diese Beispiele fallen in den Bereich der homogenen Katalyse.

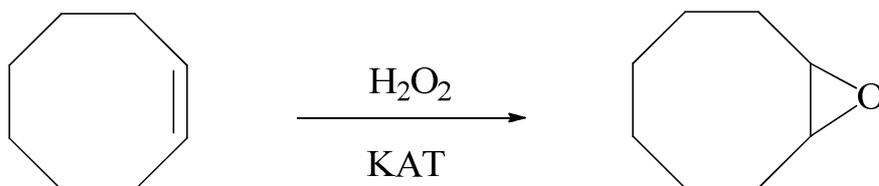
Doch auch im Bereich der heterogenen Katalyse lassen sich Beispiele finden. Zinn-Molybdänmischoxide des Typs  $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$  werden schon seit geraumer Zeit in unterschiedlichen Formen als Schichtoxide oder durch Zersetzungsmethoden als poröse Materialien <sup>[118c]</sup>, teilweise mit Dotierungen durch weitere Metalle, in der katalytischen Oxidation von Methanol bzw. Ethanol verwendet <sup>[118]</sup>. Dabei werden abhängig von der Temperatur Umsätze von bis zu 50 % erzielt <sup>[118d]</sup>.

Es gibt es auch Versuche katalytisch aktive Verbindungen in ein Koordinationspolymer einzubauen um die Vorteile, wie z. B. eine große Oberfläche oder Unlöslichkeit nutzbar zu machen. Beispielsweise wurde  $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}]$  ( $\text{L} =$  Pyrazolpyridin) in das siliciumbasierte Material MCM-41 eingebaut und zeigte sich katalytisch aktiv <sup>[119]</sup>.

Auch Organozinnometallate des Typs  $[(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{MO}_4]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, ^t\text{Bu}, ^i\text{Hex}, \text{Ph}, \text{Bn}$ ) wurden schon erfolgreich auf ihre katalytischen Eigenschaften getestet. Die Arbeitsgruppen um *Gonçalves* und *Romão* veröffentlichten Studien über die Verbindungen  $[(^t\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4]$  und  $[(^t\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$ , in denen diese zur katalytischen Epoxidierung von Cycloocten eingesetzt wurden <sup>[120]</sup>. Dabei wurden sowohl TBHP als auch  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel eingesetzt. In

unterschiedlichen Lösungsmitteln lagen die Umsetzungen zwischen 30–100 %. 2003 konnte gezeigt werden, dass Verbindungen des Typs  $[(R_3Sn)_2MoO_4]$  ( $R = Me, {}^nBu, {}^cHex, Ph, Bz$ ) die Oxidation von Benzothiophen zu Benzothiophensulfon mit  $H_2O_2$  als Oxidationsmittel katalysieren <sup>[66]</sup>. Die Umsatzraten sind stark lösungsmittelabhängig. Sie liegen nach 6–8 h Reaktionszeit zwischen 20–60 % und sind nach 24 h nahezu quantitativ. Die Verbindungen sind auch wirksame Katalysatoren für die Reaktion von Cycloocten zu Cyclooctenoxid <sup>[121]</sup>. Am aktivsten erwies sich  $[({}^nBu_3Sn)_2MoO_4]$  mit einer TOF von 46 mol/mol<sub>Mo</sub>h in  $CH_2Cl_2$ .  $[({}^nBu_3Sn)_2MoO_4]$  kann außerdem bei der Epoxidierung von Monoterpenen, wie Limonen,  $\alpha$ -Pinen, o. ä. eingesetzt werden <sup>[122]</sup>. Eine Veröffentlichung über das chirale  $[(R'R_2Sn)_2MoO_4]$  ( $R' = Menthyl; R = Me$ ) zeigte, dass die Verbindung mit Umsetzung von bis zu 90 % nach 8 h höchst effizient ist <sup>[123]</sup>. Ein Enantiomerenüberschuss bei Einsatz chiraler und prochiraler Verbindungen als Substrat konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Anhand der Modellreaktion Cycloocten zu Cyclooctenoxid (Schema 2.6.1) sollte bestimmt werden, ob die neu synthetisierten Verbindungen ebenfalls katalytische Eigenschaften besitzen.



**Schema 2.6.1 Modellreaktion für die oxidative Katalyse**

Bei allen Untersuchungen wurde von einem Molverhältnis von Substrat, Oxidationsmittel und Katalysator von 100:150:1 ausgegangen. Als Oxidationsmittel wurde in den meisten Fällen Wasserstoffperoxid eingesetzt, da orientierende Versuche zeigten, dass THBP (THBP = *tert*-Butylhydroperoxid) kein gleichwertig gutes Oxidationsmittel darstellt und somit Wasserstoffperoxid vorzuziehen ist.

Tab. 2.6.1 zeigt einige der orientierenden Experimente der oxidativen Katalyse. Es wird ersichtlich, dass sowohl die Koordinationsverbindungen des Typs  $M'(L)_xMO_4$  ( $M' = Cu; M = Mo, Cr, W; L = en; x = 2-3$ ) als auch das zur Kontrolle mit untersuchte  $[Na_2MoO_4 \cdot 2 H_2O]$  keine katalytische Aktivität zeigen. Lediglich  $[(Ph_3Sn)_2MoO_4]$  wies Aktivität auf. Für weitere Untersuchungen am GC-MS wurden nun ausschließlich die  $R_3Sn$ -haltigen Verbindungen ( $R = Aryl, Alkyl$ ) eingesetzt.

Weiterhin konnte festgestellt werden, dass es zu einer Farbveränderung des Katalysators bei der Umsetzung kommt. Beispielsweise färbt sich  $Na_2MoO_4 \cdot 2 H_2O$  tiefrot, wobei vermutlich der Peroxokomplex  $[(O)MoOMo(O)(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$  <sup>[124]</sup> gebildet wurde. Im Falle der Koordinationsverbindungen  $M'(L)_xMO_4$  ist eine Farbänderung von violett zu grün zu beobachten. Der

Katalysator  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  scheint sich ebenfalls zu verändern und es entsteht bei der Umsetzung ein grau-grünes Pulver.

**Tab. 2.6.1 Umsetzungen von Cycloocten zu Cyclooctenoxid unter Einsatz verschiedener Katalysatoren gemessen mit GC-FID**

Katalysator	Produkt [%]*	Kommentar
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	n.d.	Oxidationsmittel TBHP
$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$	51	
$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$	25	
$[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{WO}_4$	n. d	
$[\text{Cu}(\text{en})_2\text{CrO}_4]$	Spuren	

\* bezogen auf gefundene Gesamtstoffmenge

In Tab. 2.6.2 befinden sich die durch GC-MS-Messung ermittelten Gehalte an Cyclooctenoxid mit verschiedenen Katalysatoren. Mit den gefundenen hohen Umsetzungen von Cycloocten zu Cyclooctenoxid mit dem Katalysator  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  konnten die Ergebnisse von *Abrantes et al.* bestätigt werden, die für  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  und  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MeOH}]$  nach 24 h Umsetzungen von ca. 80 % erhielten. Mit der zum Vergleich eingesetzten  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  Mischung im Molverhältnis 2:1 wurden nur sehr geringe Mengen an Produkt erzielt.

$[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{MeOH}]$  wurde bisher noch nicht auf seine katalytischen Eigenschaften untersucht. Es stellte sich jedoch mit Umsetzung von 99 % als ein noch effizienterer Katalysator als  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  und  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  heraus.  $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{Bn}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3]$  und  ${}^n\text{Bu}_4\text{N}[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{WO}_4)_2]$ , beides Verbindungen mit einem anionischen Organozinnometallnetzwerke eignen sich ebenfalls als Katalysatoren, jedoch ist die Umsetzung mit 36 % und 59 % deutlich geringer. Interessant ist, dass mit der  $\text{WO}_4$ -haltigen Verbindung  ${}^n\text{Bu}_4\text{N}[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{WO}_4)_2]$ , wie schon bei den Organozinnmetallaten  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$ ,  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MeOH}]$  und  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{MeOH}]$ , die höhere Ausbeute an Produkt erhalten wird.

Die Verbindungen  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Cu}(\text{en})_2]$ ,  $[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}][(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2]$  und  $[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}][(\text{Bn}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2]$  zeigten keine bzw. nahezu keine Umsetzungen. Auch ein Wechsel des Oxidationsmittels auf THBP bei der Umsetzung mit  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Cu}(\text{en})_2]$  erbrachte mit 6 % Ausbeute an Cyclooctenoxid nur eine leichte Verbesserung. Dabei kommt es im Falle von  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Cu}(\text{en})_2]$ ,  $(\text{Ni}(\text{cyclen}))_2\text{ox}[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2]$  und  $(\text{Ni}(\text{cyclen}))_2\text{ox}[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2]$  ebenfalls zu einer Zersetzung der Verbindungen, da auch hier ein Farbwechsel und eine starke Gasbildung gelber Gase zu beobachten war.

Da die Verbindungen  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$ ,  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MeOH}]$  und  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{MeOH}]$  sich als sehr aktiv erwiesen, wurde versucht sie in einem zweiten Durchlauf erneut einzusetzen. Hierfür wurde der Katalysator nach der Reaktion abgetrennt, getrocknet und in einem neuen Ansatz getestet. Der zweite Durchlauf erbrachte jedoch für alle drei Verbindungen nur eine geringe

Produktkonzentrationen. Eine mögliche Begründung ist die gefundene die Zersetzung des Katalysators.

Im Falle von  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  konnte nach der katalytischen Umsetzung ein dunkelgrün-graues Pulver gewonnen werden. Es wurde beispielhaft versucht das Zersetzungsprodukt zu charakterisieren. Die Röntgendiffraktometrie des Pulvers zeigte, dass der Rückstand, wie auch schon der Ausgangsstoff, röntgenamorph ist. Die Elementaranalyse erbrachte einen Restkohlenstoffgehalt von 30,70 %, der nicht dem erwarteten Kohlenstoffgehalt der intakten Verbindung  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  von 50,28 % entspricht. Die zum Vergleich erstellte Elementaranalyse der  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ -Mischung nach einer katalytischen Umsetzung enthielt einen Kohlenstoffgehalt von 1,21 %. Das IR-Spektrum zeigte keine spezifischen Bande, eine Zuordnung konnte nicht erfolgen. Die Charakterisierung gelang somit nicht.

**Tab. 2.6.2 Umsetzungen Cycloocten zu Cyclooctenoxid gemessen mit GC-MS**

Katalysator	Produkt [%]*	Kommentar
$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$	71	nach Umsetzung dunkelgrün-grau
$[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MeOH}]$	97	nach Umsetzung beigefarben
$[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{MeOH}]$	99	nach Umsetzung beigefarben
$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Cu}(\text{en})_2]$	n. d.	nach Umsetzung blaugrün
$[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}] [(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2]$	n. d.	nach Umsetzung hellgrün
$[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}] [(\text{Bn}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2]$	2	nach Umsetzung hellgrün
$(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{Bn}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3]$	36	nach Umsetzung dunkelgrün-grau
$^t\text{Bu}_4\text{N}[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{WO}_4)_2]$	59	nach Umsetzung beigefarben
$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Cu}(\text{en})_2]$	5	TBHP als Oxidant; nach Umsetzung blaugrün
$\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ -Mischung	Spuren	$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$ verascht bei 600 °C für 24 h; keine Farbveränderung
$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$	2	2. Durchlauf (Katalysator abgetrennt, getrocknet, wieder eingesetzt)
$[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MeOH}]$	4	2. Durchlauf (Katalysator abgetrennt, getrocknet, wieder eingesetzt)
$[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{MeOH}]$	Spuren	2. Durchlauf (Katalysator abgetrennt, getrocknet, wieder eingesetzt)

\* bezogen auf gefundene Gesamtstoffmenge

Die vorgestellten katalytischen Umsetzungen bestätigten das Ergebnis von *Abrantes et al.*, dass sich Organozinnometallverbindungen gut für die oxidative Katalyse in der Modellreaktion Cycloocten zu Cyclooctenoxid eignen. Für die Verbindung  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{MeOH}]$  konnte erstmals im Rahmen der Modellreaktion Cycloocten/Cyclooctenoxid eine katalytische Aktivität nachgewiesen werden, die darüber hinaus die katalytische Aktivität bisherig untersuchter Verbindungen übertraf. Die anionischen Organozinnometallverbindungen mit eingelagerten Tetraalkylammoniumkationen

besitzen ebenfalls katalytische Eigenschaften, es wurde jedoch in den Umsetzungen weniger Produkt gewonnen. Die Katalysatoren zersetzten sich bei der Reaktion, so dass sie keine Katalysatoren im eigentlichen Sinn darstellen und nach der Rückgewinnung nicht in einem zweiten Durchlauf einsetzbar sind. Leider erbrachten insbesondere die trimetallischen Katalysatoren keine guten Ergebnisse, da auch sie sich zersetzen.

## 2.7 Ausblick

Bei der Synthese der anionischen Organozinnnoxometallnetzwerke erfolgt der Abbau der neutralen Organozinnnoxometallate unabhängig davon, ob Tetraalkylammoniumhydroxide oder -chloride eingesetzt werden. Ähnlich gelingt die Synthese der Verbindungen **12–20**. Sie entstehen durch den Abbau der polymeren Verbindungen  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  und  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$ . Bei der Synthese eignen sich insbesondere Metallkomplexverbindungen mit Dicarboxylaten, wie z. B. Oxalat, Malonat und Succinat als Anionen. Die Vermutung ist, dass dies in den stabilen Nebenprodukten des Typs  $(\text{R}_3\text{Sn})_2(\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COO})$  ( $n = 0, 1, 2, 4$ ) begründet liegt. Ein indirekter Nachweis für die Entstehung dieser Nebenprodukte ist die Verbindung  $[\{\text{Zn}(\text{tren})\}_2\text{adi}][\{\text{Ph}_3\text{Sn}\}\text{adi}]_2$  (**21**) (adi = Adipat). Sie wurde bei einem Überschichtungsversuch von  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  mit  $[\text{Zn}(\text{tren})\text{adi}]$  erhalten. Das Produkt entsteht auch aus der direkten Umsetzung von  $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{adi}$  gelöst in DMF mit  $[\{\text{Zn}(\text{tren})\}\text{adi}]$  gelöst in MeOH.

Verbindung **21** ist eine polymere Verbindung, bei der die  $\text{Ph}_3\text{Sn}^+$ -Kationen über Adipat-Anionen zu einem kettenförmigen  $^1_\infty[(\text{Ph}_3\text{Sn})\text{adi}]^-$ -Anion verknüpft werden. Zwischen den Ketten liegt ein  $[\{\text{Zn}(\text{tren})\}_2\text{adi}]^{2+}$ -Kation. Das Kation ist ähnlich aufgebaut, wie das  $[\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}]^{2+}$ -Kation. Zwei  $\text{Zn}(\text{tren})$ -Einheiten werden über ein Adipat-Molekül verbunden (Abb. 2.7.1). Es handelt sich somit um ein kettenförmiges Koordinationspolymer mit eingelagerten Kationen. Das Adipat-Molekül des  $[\{\text{Zn}(\text{tren})\}_2\text{adi}]^{2+}$ -Kations liegt fehlgeordnet und wurde mit einem Splitlagenmodell verfeinert.

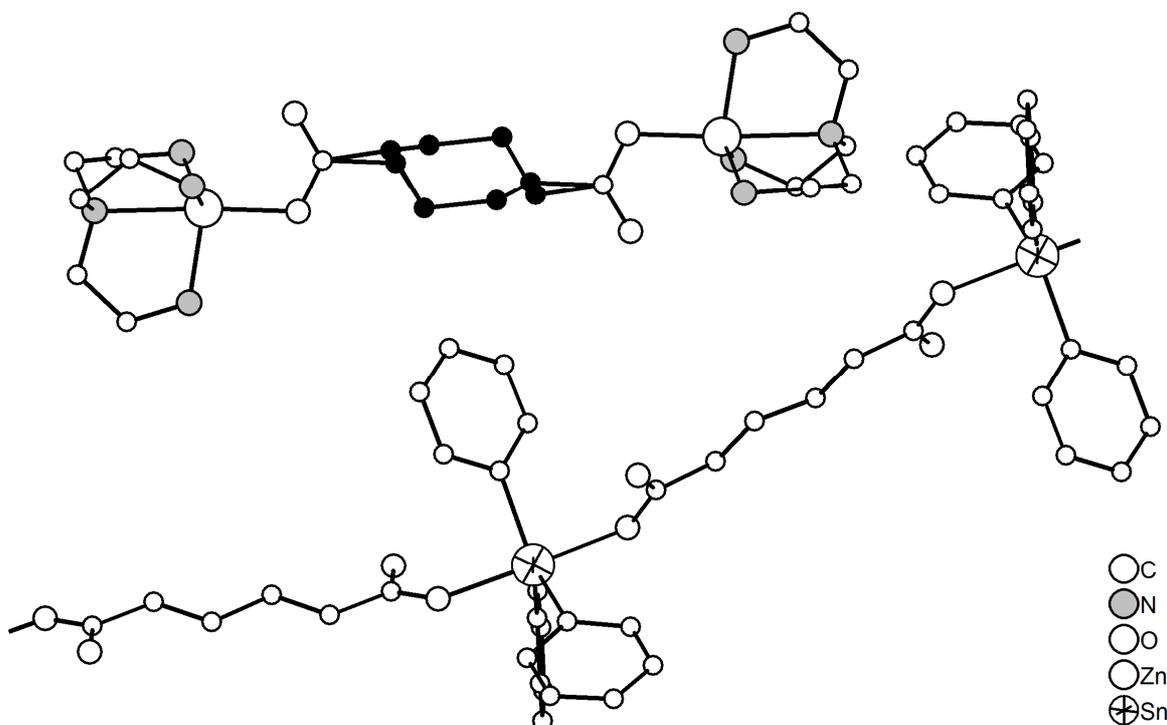


Abb. 2.7.1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **21** (fehlgeordnete Kohlenstoffatome des Adipat-Moleküls vom  $[\{\text{Zn}(\text{tren})\}_2\text{adi}]^{2+}$ -Kation schwarz eingefärbt)

Für Verbindungen mit über Dicarboxylate verknüpften  $R_3Sn^+$ -Kationen existieren einige Beispiele mit unterschiedlichsten Netzwerken. Unter anderem finden sich hier auch Beispiele von anionischen Netzwerken mit eingelagerten Tetraalkylammoniumkationen, z. B.  $[Me_4N][(Ph_3Sn)ox_2]$  <sup>[125]</sup>.

Durch die Verbindung  $[Zn(tren)_2adi][{(Ph_3Sn)adi}_2]$  (**21**) konnte gezeigt werden, dass es auch bei den Organozinn-carboxylaten möglich ist, die Tetraalkylammoniumkationen formal durch Metallkomplekkationen zu ersetzen.

Eine interessante Fragestellung für weitere Untersuchungen wäre, ob es möglich ist diesen Einbau der Metallkomplekkationen in das Koordinationspolymer auf weitere Triorganozinn-carboxylate mit unterschiedlichen Metallkomplekkationen auszudehnen.

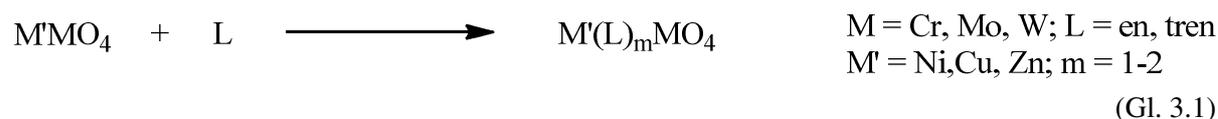
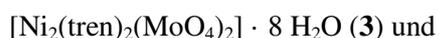
Ähnliche Überlegungen könnten beispielsweise für Verbindungen der Klasse der *super*-Berlinerblau-Derivate <sup>[126]</sup>, deren Vertreter als Abkömmlinge des Berliner Blaus angesehen werden können, angestellt werden. Beispiele für diese Verbindungsklasse sind  $[(Me_3Sn)_2Ni(CN)_4]$  <sup>[127]</sup> oder  $[(Ph_3Sn)_3Fe(CN)_6] \cdot H_2O \cdot 2 CH_3CN$  <sup>[128]</sup>. Der Aufbau dieser Verbindungen ist den Organozinn-oxometallaten ähnlich. Die Netzwerkstrukturen entstehen über die Verknüpfung der Cyanometallate durch Organozinnkationen. Auch hier sind, genau wie bei den Organozinn-oxometallaten, anionische Netzwerke bekannt, bei denen in Hohlräumen Tetraalkylammoniumkationen eingelagert werden <sup>[129, 130]</sup>. Vermutlich lassen sich auch hier die Tetraalkylammoniumkationen ebenfalls durch Metallkomplekkationen ersetzen.

### 3 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit heterometallischen Koordinationspolymeren und -verbindungen auf der Basis von  $\text{MO}_4^{2-}$ -Anionen ( $M = \text{Cr, Mo, W}$ ) und  $\text{R}_3\text{Sn}^+$ -Kationen ( $R = \text{Ph, Bn}$ ) und/oder Metallkomplekkationen des Typs  $[\text{M}'(\text{L})_m]^{2+}$  ( $M' = \text{Ni, Cu, Zn}$ ;  $L = \text{Stickstoffliganden}$ ;  $m = 1, 2$ ). Durch unterschiedliche Kombination dieser Bausteine konnten im Verlauf der Arbeit 20 neuartige Verbindungen synthetisiert und charakterisiert werden. Neben der Untersuchung des Aufbaus von Koordinationsverbindungen des Typs  $[\text{M}'(\text{L})_m\text{MO}_4]$  ( $M' = \text{Cu, Ni, Zn}$ ;  $M = \text{Cr, Mo, W}$ ;  $L = \text{Stickstoffliganden}$ ;  $m = 1, 2$ ) lag ein besonderer Focus auf den Koordinationspolymeren der Klasse der Organozinnoxometallate, die bei der Verknüpfung von  $\text{MO}_4^{2-}$ -Anionen über  $\text{R}_3\text{Sn}^+$ -Kationen entstehen. Interessant waren dabei auch Verbindungen mit einem Organozinnoxometallatnetzwerk, bei denen Metallkomplekkationen des Typs  $[\text{M}'(\text{L})_m]^{2+}$  eingebaut wurden. Die Verbindungen waren dabei über die im folgenden beschriebenen Synthesen zugänglich.

1. Umsetzung von  $M'\text{MO}_4$  ( $M' = \text{Cu, Ni, Zn}$ ;  $M = \text{Cr, Mo, W}$ ) mit Chelatliganden, wie z. B. Ethylendiamin (*en*) und Tris(2-aminoethyl)amin (*tren*)

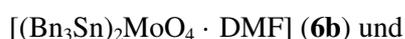
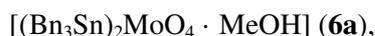
Im Rahmen einer Umsetzung bei Raumtemperatur nach Gl. 3.1 in wässriger bzw. methanolischer Lösung konnten die Verbindungen



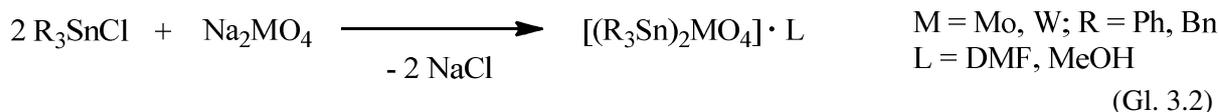
2. Umsetzung von  $\text{R}_3\text{SnCl}$  mit  $\text{Na}_2\text{MO}_4$  ( $R = \text{Ph, Bn}$ ;  $M = \text{Mo, W}$ )

Triorganozinnhalogenide können mit Alkalioxometallaten nach Gl. 3.2 umgesetzt werden. Die Verbindung  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_3 \cdot 2 \text{DMF}]$  (**5**) konnte durch eine zufällige Kristallisation innerhalb eines Überschichtungsexperimentes mit  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  in DMF als Ausgangsstoff gewonnen werden.

Die Verbindungen



Umkristallisation mit DMF erhalten.

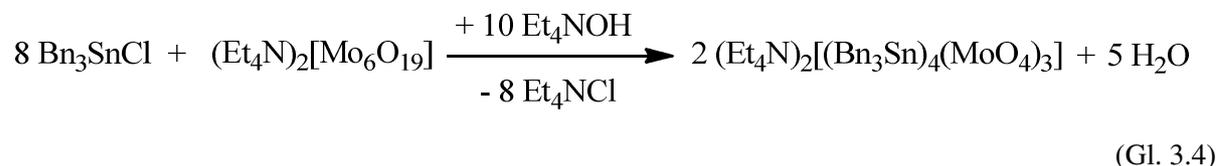
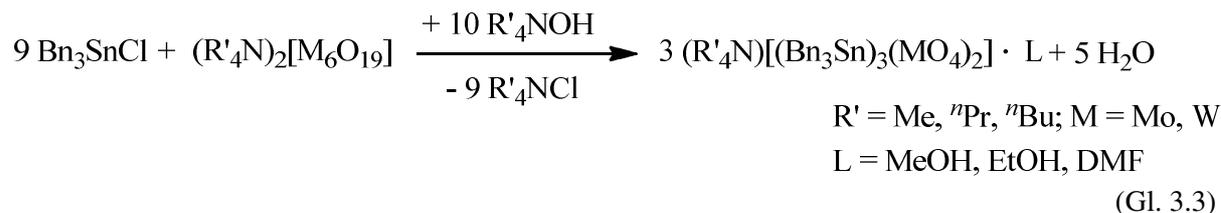


### 3. Umsetzung von $Bn_3SnCl$ mit $(R'_4N)_2[Mo_6O_{19}]$ in Gegenwart von $R'_4NOH$ ( $R' = Alkyl$ )

Im Verlauf der Untersuchungen wurden durch Umsetzung nach Gl. 3.3 in verschiedenen Lösungsmitteln (DMF, MeOH, EtOH) die Verbindungen

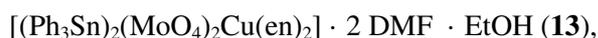


$(^nBu_4N)[(Bn_3Sn)_3(WO_4)_2] \cdot EtOH$  (10) hergestellt. Durch die Umsetzung von  $Bn_3SnCl$  mit  $(Et_4N)_2[Mo_6O_{19}]$  im molaren Verhältnis 8:1 konnte  $(Et_4N)_2[(Bn_3Sn)_4(MoO_4)_3]$  (11) erhalten werden. Die Verbindung besitzt ein für Organozinnoxometallate bisher unbekanntes  $(R_3Sn):(MoO_4)$ -Verhältnis von 4:3 (Gl. 3.4).



### 4. Umsetzung von $[(R_3Sn)_2MoO_4]$ ( $R = Ph, Bn$ ) mit Metallkomplexen des Typs $[M'(L)_m]X_n$ ( $M' = Cu, Zn, Ni; L = Stickstoffligand, X = Formiat (form), Malonat (mal), Succinat (succ), Oxalat (ox); m = n = 1, 2)$ )

Durch die Umsetzung von  $[(R_3Sn)_2MoO_4]$  ( $R = Ph, Bn$ ) mit Metallkomplexen des Typs  $M'(L)_mX_n$  ( $M' = Cu, Zn, Ni; L = Stickstoffligand, X = form, mal, succ, ox; m = n = 1, 2$ ) gelang die Synthese von  $[(Ph_3Sn)_2(MoO_4)_2Zn(en)_2] \cdot 2 DMF \cdot EtOH$  (12),

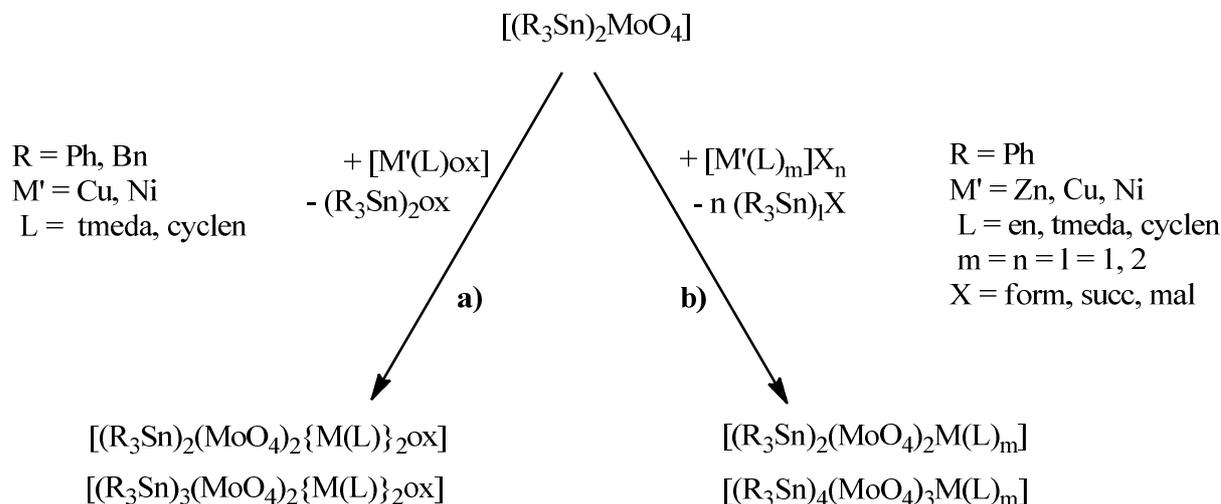


$[(Ph_3Sn)_4(MoO_4)_3Cu(cyclen)] \cdot DMF$  (15) (Schema 3.1 b)). Werden bei der Synthese Metallkomplexe des Typs  $M'(L)ox$  ( $M' = Cu, Zn, Ni; L = Stickstoffligand$ ) verwendet, können die Verbindungen



$[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}][(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 2 \text{ DMF} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  (**17**),  
 $[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}][(\text{Bn}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 2 \text{ EtOH} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  (**18**),  
 $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}] \cdot 2 \text{ DMF} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  (**19**) und  
 $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}] \cdot 2 \text{ DMF}$  (**20**) erhalten werden (Schema 3.1 a)).

**Schema. 3.1:**



*Einteilung der Verbindungen anhand struktureller Gesichtspunkte:*

Die Verbindungen der Klasse der Organozinnoxometallate weisen vergleichbare Netzwerkstrukturen auf. Fasst man bei den Organozinnoxometallaten ausschließlich die das Netzwerk aufbauenden  $\text{R}_3\text{Sn}$ - und  $\text{MO}_4$ -Gruppen in einer Formel zusammen und lässt die nicht am Netzwerk beteiligten Gruppen aussen vor, bilden sie ein polymeres Anion. Eine Besonderheit bilden die Verbindungen mit einem anionischen Organozinnoxometallat bei diesen ist das Anion direkt aus der Formel ersichtlich. Dabei koinzidieren die gefundenen Netzwerke und ihre Topologien mit dem  $(\text{R}_3\text{Sn}):(\text{MO}_4)$ -Verhältnis der das Netzwerk aufbauenden Gruppen. So bilden beispielsweise Verbindungen mit einem  $(\text{R}_3\text{Sn}):(\text{MO}_4)$ -Verhältnis von 1:1 eine Kettenstruktur. Diese Betrachtung des Netzwerk als polymeres Anion ermöglicht eine Zuordnung der Organozinnoxometallate anhand ihres Aufbaus zu unterschiedlichen Gruppen.

Auch die Verbindungen dieser Arbeit können diesen Gruppen zugeordnet werden. Dabei bilden die Verbindungen, bei denen Metallkomplexkationen in das Organozinnoxometallatnetzwerk eingebunden wurden keine Ausnahme. Zusammen mit den Verbindungen des Typs  $[\text{M}'(\text{L})_m\text{MO}_4]$  können die Verbindungen dieser Arbeit somit in vier Gruppen eingeteilt werden:

1. Verbindungen mit monomeren oder oligomeren Strukturen des Typs  $[\text{M}'(\text{L})_m\text{MO}_4]$
2. Verbindungen in Form einer Zick-Zack-Kette mit  $^1_\infty[(\text{R}_3\text{Sn})(\text{MO}_4)]$ -Anionen
3. Verbindungen in einer  $(6^3)$ -hcb Schichtstruktur mit  $^2_\infty[(\text{R}_3\text{Sn})_3(\text{MO}_4)_2]$ -Anionen
4. Verbindungen in einer  $(6^3)$ -hcb Schichtstruktur mit  $^2_\infty[(\text{R}_3\text{Sn})_4(\text{MO}_4)_3]^2$ -Anionen

*ad 1) Verbindungen Typs  $[M'(L)_mMO_4]$  ( $M' = Cu, Zn, Ni$ ;  $L = Ligand$ ;  $M = Cr, Mo, W$ ;  $m = 1, 2$ ) mit monomeren oder oligomeren Strukturen*

$[Cu(en)_2]WO_4$  (**1**) wird aufgebaut aus  $Cu(en)_2^{2+}$ -Kationen und  $WO_4^{2-}$ -Anionen, die in einer NaCl-artigen Struktur kristallisieren. Die Kupferatome sind quadratisch planar koordiniert.  $[Cu(en)_2CrO_4] \cdot \frac{7}{3} H_2O$  (**2**) ist im Vergleich dazu aus oligomeren Bausteinen aufgebaut. In der Kristallstruktur finden sich anionische  $[(Cu(en)_2)_3(CrO_4)_4]^{2-}$ - und kationische  $[(Cu(en)_2)_3(CrO_4)_2]^{2+}$ -Bausteine. Drei der vier Kupferatome der asymmetrischen Einheit sind oktaedrisch in einer (4+1+1)-Koordination koordiniert, das vierte in einer quadratisch pyramidalen (4+1)-Koordination. Die kationischen und anionischen Bausteine liegen alternierend, so dass die terminale  $Cu(en)_2$ -Gruppe und die terminale  $CrO_4$ -Gruppe nebeneinander liegen. Die Verbindungen  $[Ni_2(tren)_2(MoO_4)_2] \cdot 8 H_2O$  (**3**) und  $[Zn(tren)MoO_4] \cdot \frac{1}{2} H_2O$  (**4**) enthalten beide eine  $M'(tren)MoO_4$ -Einheit ( $M' = Ni, Zn$ ), wobei in **3** die  $MoO_4$ -Gruppen  $\mu_2$ -verbrückend sind und ein zweikerniger Komplex gebildet wird. Der so gebildete Achtring ist typisch und findet sich häufig bei Verbindungen des Typs  $M'(L)MO_4$  ( $M' = Cu, Zn, Ni$ ;  $L = Ligand$ ;  $M = Cr, Mo, W$ ). Unterschiede finden sich in der Koordinationssphäre der Nickel- bzw. Zinkatome. Die Nickelatome sind oktaedrisch und die Zinkatome trigonal-bipyramidal von den Ligandatomen umgeben, wobei neben den vier Stickstoffatomen des tren-Liganden zusätzlich zwei bzw. ein Sauerstoffatom einer  $MoO_4$ -Gruppe koordiniert. Gemeinsam ist allen vier Verbindungen, dass sich über zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen ein supramolekulares Netzwerk bildet.

*ad 2) Verbindungen in Form einer Zick-Zack-Kette mit  $^1_{\infty}[(R_3Sn)(MO_4)]^-$ -Anionen ( $R = Ph, Bn$ ;  $M = Mo, W$ )*

Typisch für die Triorganozinnoxometallnetzwerke mit einem  $^1_{\infty}[(R_3Sn)(MO_4)]^-$ -Anion ist eine Zick-Zack-Kette, aufgebaut aus eckenverknüpften  $MO_4$ -Tetraedern und trigonal-bipyramidalen  $C_3SnO_2$ -Gruppen mit einer nahezu planaren Anordnung der Sn-, Mo- und O-Atome im Zentrum der Kette. Das  $(R_3Sn):(MoO_4)$ -Verhältnis in dem das Netzwerk bildenden Teil beträgt dabei 1:1.

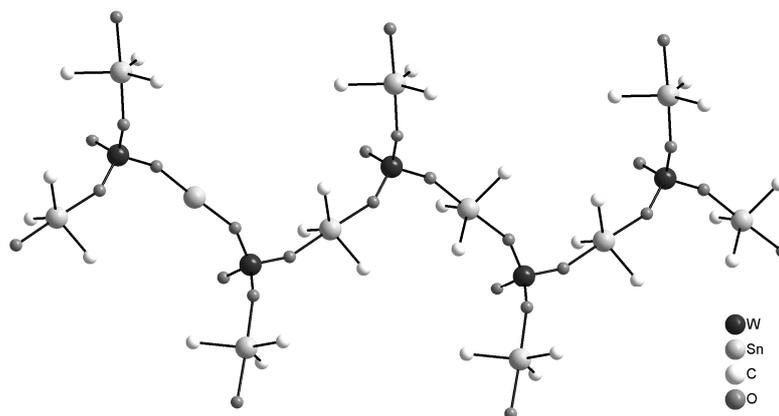
$[(Bn_3Sn)_2MoO_4 \cdot MeOH]$  (**6a**),  $[(Bn_3Sn)_2WO_4 \cdot MeOH]$  (**7a**),  $[(Bn_3Sn)_2MoO_4 \cdot DMF]$  (**6b**) und  $[(Bn_3Sn)_2WO_4 \cdot DMF]$  (**7b**) bilden eine neutrales Organozinnoxometallnetzwerk (Abb. 3.1). Bei den Verbindungen ist eine der  $Bn_3Sn$ -Gruppen terminal und nicht am Netzwerk-Aufbau beteiligt. Das  $^1_{\infty}[(R_3Sn)(MO_4)]^-$ -Anion wird ersichtlich, wenn die terminale  $Bn_3Sn$ -Gruppen in der Formel als Kation betrachtet wird. So lautet beispielsweise für  $[(Bn_3Sn)_2MoO_4 \cdot MeOH]$  (**6a**) die resultierende Formel  $(Bn_3Sn \cdot MeOH)[(Bn_3Sn)MoO_4]$ . Für die Verbindungen **6b** und **7b** konnten Polymorphe in der Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2_1$  und  $F 2dd$  gefunden werden.

Die Verbindungen  $[\{Ni(cyclen)\}_2Ox][(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(MoO_4)_2] \cdot 2 DMF \cdot 4 H_2O$  (**17**) und  $[\{Ni(cyclen)\}_2Ox][(\text{Bn}_3\text{Sn})_2(MoO_4)_2] \cdot 2 EtOH \cdot 2 H_2O$  (**18**) enthalten kettenförmige  $^1_{\infty}[(R_3Sn)(MO_4)]^-$ -Anionen mit dazwischen liegenden  $[\{Ni(cyclen)\}_2Ox]^{2+}$ -Kationen. Eine weitere Verknüpfung der Ketten erfolgt über

Wasserstoffbrückenbindungen.

In den Verbindungen  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{M}'(\text{en})_2] \cdot 2 \text{ DMF} \cdot \text{EtOH}$  ( $\text{M}' = \text{Zn}$  (**12**);  $\text{M}' = \text{Cu}$  (**13**)),  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Ni}(\text{tmeda})_2] \cdot 2 \text{ MeOH}$  (**14**) und  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}]$  (**16**) finden sich ebenfalls  $^1_\infty[(\text{R}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]$ -Ketten. Sie werden jedoch über Koordination der Metallkomplekationen durch ein Sauerstoffatom der  $\text{MoO}_4$ -Gruppen zu einer Schichtstruktur verknüpft. Die  $\text{MoO}_4$ -Gruppen sind durch die Koordination dreifach verknüpfend. Die Schichtstruktur besteht aus wabenförmig aneinandergereihten Sechsringe, was einer  $(6^3)$ -hcb-Topologie entspricht. Die Verbindungen besitzen damit die gleiche Topologie, wie die zur Gruppe 3 gehörenden Verbindungen **8–10** (Verbindungen mit  $^2_\infty[(\text{R}_3\text{Sn})_3(\text{MO}_4)_2]^-$ -Anionen) oder die literaturbekannte Verbindung  $(\text{Bu}_4\text{N})[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2]$ .

Einen besonderen Aufbau besitzt  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox} \cdot 2 \text{ DMF}]$  (**20**). Obwohl die  $(\text{Bn}_3\text{Sn}):(\text{MoO}_4)$ -Verhältnisse 3:2 betragen, besitzt es nicht die für dieses Verhältnis erwartete Schichtstruktur (= Gruppe 3). Eine der  $\text{Bn}_3\text{Sn}$ -Gruppen wird durch ein DMF-Molekül koordiniert. Diese  $\text{Bn}_3\text{Sn}(\text{DMF})$ -Gruppe wirkt nicht als ein verbrückendes Element innerhalb des Netzwerkes. Dadurch ergibt sich ein  $(\text{R}_3\text{Sn}):(\text{MoO}_4)$ -Verhältnis von 1:1 der am Netzwerk-Aufbau beteiligten Gruppen. Von den sich bei diesem Verhältnis ergebenden anionischen  $^1_\infty[(\text{Bn}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]^-$ -Ketten werden zwei über  $[\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}]^{2+}$ -Kationen zu einem Doppelstrang verknüpft.



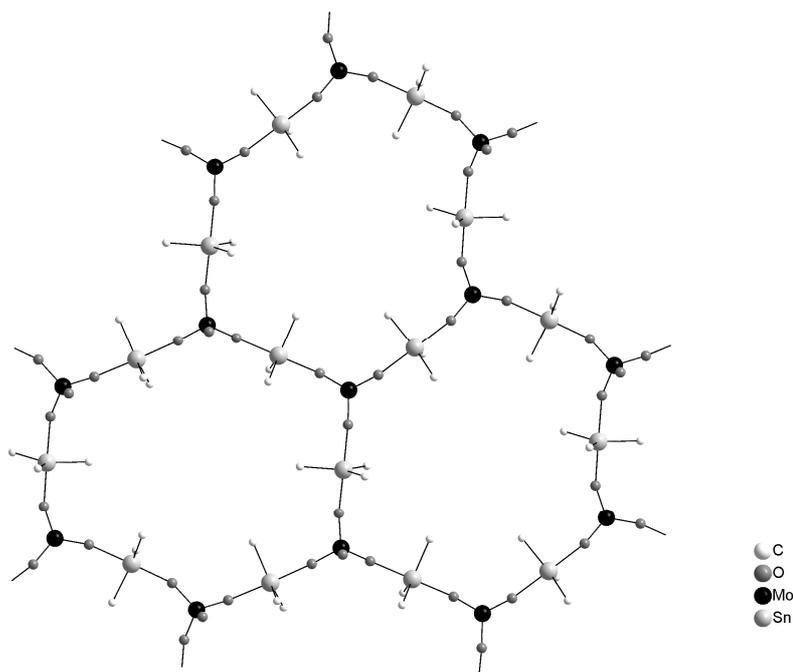
**Abb. 3.1** Kettenförmige Verknüpfung von  $\text{MO}_4$ -Gruppen mit  $\text{R}_3\text{Sn}$ -Gruppen; hier ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **7a** ( $\text{M} = \text{W}$ ,  $\text{R} = \text{Bn}$ ; ohne Phenyl- und Methylgruppen)

*ad 3) Verbindungen in einer  $(6^3)$ -hcb Schichtstruktur mit  $^2_\infty[(\text{R}_3\text{Sn})_3(\text{MO}_4)_2]^-$ -Anionen ( $\text{R} = \text{Bn}$ ;  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ )*

Bei Verbindungen  $(\text{Me}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{MeOH}$  (**8**),  $(^n\text{Pr}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}$  (**9**) und  $(^n\text{Bu}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{WO}_4)_2] \cdot \text{EtOH}$  (**10**) entsteht durch dreifach verknüpfende  $\text{MO}_4$ -Tetraeder und verbrückende trigonal-bipyramidale  $\text{C}_3\text{SnO}_2$ -Gruppen eine Schichtstruktur. Die Schichtstruktur besteht aus wabenförmigen Sechsringen, topologisch gesehen handelt es sich um ein  $(6^3)$ -hcb-Netz (Abb. 3.2). Die  $\text{R}_4\text{N}^+$ -Kationen werden zwischen den Schichten eingelagert. Die Verbindungen enthalten ein

(Bn<sub>3</sub>Sn):(MoO<sub>4</sub>)-Verhältnis von 3:2. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich bei anionischen Organozinnoxometallatnetzwerken mit einem (R<sub>3</sub>Sn):(MoO<sub>4</sub>)-Verhältnis von 3:2 entweder (6<sup>3</sup>)-hcb-Schichtstrukturen oder dreidimensionale (10<sup>3</sup>)-Netze ausbilden. Welches Netz sich ausbildet ist abhängig von der Größe des Kations. Dabei sind bisher nur Verbindungen mit Ph-Substituenten an der Organozinngruppe beschrieben worden (<sup>2</sup><sub>∞</sub>[(Ph<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Anionen oder <sup>3</sup><sub>∞</sub>[(Ph<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Anionen). Im Unterschied zu den Verbindungen mit Ph<sub>3</sub>Sn<sup>+</sup>-Kationen konnte für die Verbindungen mit Bn<sub>3</sub>Sn<sup>+</sup>-Kationen kein 3D-Netzwerk gefunden werden. Der Schichtabstand ist abhängig vom verwendeten R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Kation und steigt mit dessen sterischen Anspruch (**8** 11,2 Å, bei **9** 12,9 Å und bei **10** 13,7).

Auch [(Ph<sub>3</sub>Sn)<sub>6</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>{Cu(tmeda)}<sub>2</sub>ox] · 2 DMF · 2 H<sub>2</sub>O (**19**) besitzt ein (R<sub>3</sub>Sn):(MoO<sub>4</sub>)-Verhältnis von 3:2. Wie oben beschrieben werden für dieses Verhältnisses ein Organozinnoxometallatnetzwerk in einer (6<sup>3</sup>)-hcb Schichtstruktur oder einer dreidimensionalen (10<sup>3</sup>)-Raumnetzstruktur erwartet. Tatsächlich findet sich in der Kristallstruktur von Verbindung **19** ein <sup>2</sup><sub>∞</sub>[(Ph<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Anion in Form eines (6<sup>3</sup>)-hcb-Netzes. Die <sup>2</sup><sub>∞</sub>[(Ph<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Anionen werden über [{Cu(tmeda)}<sub>2</sub>ox]<sup>2+</sup>-Kationen zu einem dreidimensionalen binodalen Netz des Typs (6<sup>3</sup>)(6<sup>5</sup>.8) verknüpft.



**Abb. 3.2** Aufbau der <sup>2</sup><sub>∞</sub>[(R<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Anionen in Form eines (6<sup>3</sup>)-hcb-Netzes; hier ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **8** (R = Bn; nur Kohlenstoffatome der CH<sub>2</sub>-Gruppe des Benzylrestes dargestellt)

*ad 4) Verbindungen in einer (6<sup>3</sup>)-hcb Schichtstruktur mit <sup>2</sup><sub>∞</sub>[(R<sub>3</sub>Sn)<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>-Anionen (R = Ph, Bn; M = Mo)*

Ebenfalls eine (6<sup>3</sup>)-hcb Schichtstruktur bilden die Verbindungen mit einem Organozinnoxometallatnetzwerk in Form von <sup>2</sup><sub>∞</sub>[(R<sub>3</sub>Sn)<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>-Anionen (Abb.3.3). Im Gegensatz zu den zur

Gruppe 3 zugehörigen Verbindungen mit  ${}^2_{\infty}[(R_3Sn)_3(MoO_4)_2]^-$ -Anionen in einer ( $6^3$ )-Schichtstruktur, beträgt das  $(R_3Sn):(MoO_4)$ -Verhältnis jedoch 4:3. Die Ringe unterscheiden sich von Verbindungen der Gruppe 3 durch eine  $R_3Sn-MO_4-R_3Sn$ -Brücke (Abb. 3.3). Betrachtet man die Ringe hinsichtlich der Anzahl ihrer  $MoO_4$ -Gruppen kann von einem Achtring gesprochen werden. Es wurden drei Verbindungen mit dem  ${}^2_{\infty}[(R_3Sn)_4(MoO_4)_3]^{2-}$ -Anion gefunden:  $[(Ph_3Sn)_6(MoO_4)_3 \cdot 2 DMF]$  (**5**),  $(Et_4N)_2[(Bn_3Sn)_4(MoO_4)_3]$  (**11**) und  $[(Ph_3Sn)_4(MoO_4)_3Cu(cyclen)] \cdot DMF$  (**15**).

Bei  $(Et_4N)_2[(Bn_3Sn)_4(MoO_4)_3]$  (**11**) und  $[(Ph_3Sn)_4(MoO_4)_3Cu(cyclen)] \cdot DMF$  (**15**) ist das  $(R_3Sn):(MoO_4)$ -Verhältnis von 4:3 des Organozinnoxometallatnetzwerks schon aus der Formel ersichtlich. Im Falle von  $[(Ph_3Sn)_6(MoO_4)_3 \cdot 2 DMF]$  (**5**) lässt es sich erst erkennen, wenn in der Formel die terminal wirkenden  $Ph_3Sn$ -Gruppen formal wie separate Kationen behandelt werden und getrennt von den das Netzwerk aufbauenden  $Ph_3Sn$ - und  $MoO_4$ -Gruppen betrachtet werden. Bei einer solchen Betrachtung resultiert die Formel  $(Ph_3Sn \cdot DMF)_2[(Ph_3Sn)_4(MoO_4)_3]$ . Sie zeigt gut das analoge Verhältnis von  $R_3Sn^+$ -Kationen und  $MoO_4^{2-}$ -Anionen im polymeren Anion. Unterschiedlich ist die Anordnung der Ringe im Koordinationspolymer. Bei Verbindung **11** liegen die Ringe nahezu planar. Im Gegensatz dazu stehen sie bei Verbindung **5** und **15** gewinkelt zueinander. Zurückzuführen ist dies vermutlich auf die unterschiedlichen Kationen. Bei **5** und **15** sind die  $Ph_3Sn-DMF^+$ - bzw.  $Cu(cyclen)^{2+}$ -Kationen direkt an die Schicht gebunden, während die  $Et_4N^+$ -Kationen in **11** zwischen den Schichten eingelagert werden.

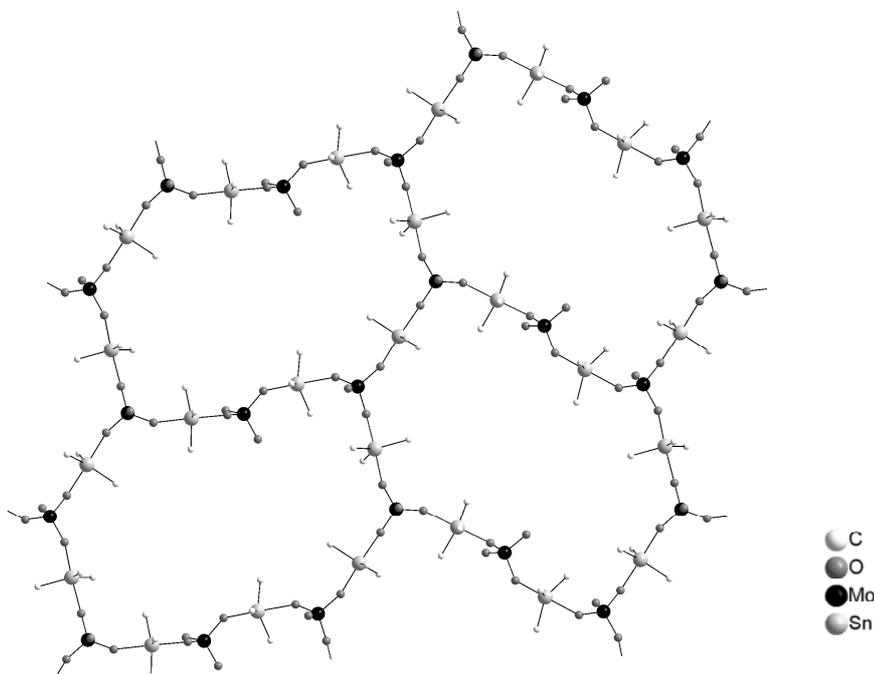


Abb. 3.3 Aufbau der  ${}^2_{\infty}[(R_3Sn)_4(MO_4)_3]^{2-}$ -Anionen in Form eines ( $6^3$ )-hcb-Netzes; hier ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **11** ( $R = Bn$ ; nur Kohlenstoffatome der  $CH_2$ -Gruppe des Benzylrestes dargestellt)

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeine Durchführung und Synthese der Ausgangssubstanzen

Die Lösungsmittel wurden ohne weitere Aufreinigung oder Trocknung verwendet. Eine Ausnahme bildete das für die Verbindungen **6a** und **7a** genommene Methanol, welches über Molekularsieb getrocknet wurde.

Die folgenden Ausgangssubstanzen standen als Laborchemikalien zu Verfügung oder wurden käuflich erworben:  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$ , Benzylchlorid, Zinnpulver,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ , Ameisensäure,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , en (en = Ethylendiamin), tmeda (tmeda = Tetramethyldiamin), tren (tren = Tris(2-aminoethyl)amin), Cyclen (Cyclen = 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan).

Nach Literaturvorschrift synthetisiert wurden die Verbindungen  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  <sup>[66]</sup>,  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  <sup>[131]</sup> und  $(\text{R}'_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{O}_{19}]$  ( $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}$ ;  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) <sup>[132]</sup>. In einer zweistufigen Synthese erfolgt die Darstellung der Verbindungen  $[\text{Zn}(\text{en})_2\text{form}_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{succ}]$ ,  $[\text{Cu}(\text{tmeda})\text{ox}]$ ,  $[\text{Cu}(\text{cyclen})\text{mal}]$ ,  $[\text{Ni}(\text{tmeda})\text{mal}]$ ,  $[\text{Ni}(\text{cyclen})\text{ox}]$  und  $[\text{Zn}(\text{tren})\text{adi}]$ . Im ersten Schritt wurden die Metallcarboxylate mit leichten Abweichungen nach der in Tab. 4.1.1 angeführten Literaturstelle hergestellt.

**Tab. 4.1.1 Synthese der Ausgangsstoffe und Literatur**

Verbindung	Literatur	Kommentar, Abweichungen in der Synthese im Vergleich zur Literatur
$[\text{M}'\text{MO}_4]$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ; $\text{M}' = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$ )	133	Trocknung erfolgte an Luft
Zinkformiat ( $\text{Zn}(\text{form})_2$ )	134	Umsetzung von $\text{ZnO}$ mit Ameisensäure (anstelle von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ )
Kupferoxalat ( $\text{Cu}(\text{ox})$ ), Kupfermalonat ( $\text{Cu}(\text{mal})$ ), Kupfersuccinat ( $\text{Cu}(\text{succ})$ ), Zinkadipat ( $\text{Zn}(\text{adi})$ )	135	Synthese für Zinkoxalat, andere Ausgangsstoffe, ansonsten nach Vorschrift
Nioxalat ( $\text{Ni}(\text{ox})$ ) Nickelmalonat ( $\text{Ni}(\text{mal})$ )	136	Ohne Änderung

Darauf folgt die Umsetzung der Metallcarboxylate mit dem Organoaminliganden.  $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{succ}]$  wurde hergestellt nach der Vorgehensweise von *Turpeinen et al.* <sup>[137]</sup>.  $[\text{Zn}(\text{en})_2\text{form}_2]$  wurde synthetisiert nach der Methode von *A. Abylaikhan* <sup>[138]</sup>.  $[\text{Cu}(\text{tmeda})\text{ox}]$ ,  $[\text{Cu}(\text{cyclen})\text{mal}]$ ,  $[\text{Ni}(\text{tmeda})\text{mal}]$  und  $[\text{Ni}(\text{cyclen})\text{ox}]$  konnten aus einer 1:1-Umsetzung von  $\text{Cu}(\text{ox})$ ,  $\text{Cu}(\text{mal})$ ,  $\text{Ni}(\text{mal})$  und  $\text{Ni}(\text{ox})$  mit Cyclen bzw. tmeda in Methanol/Wasser gewonnen werden. Nach dem Abfiltrieren der klaren Lösung

wurde durch vollständiges Verdampfen des Lösungsmittels ein Feststoff erhalten. Dieser wurde bei allen vier Verbindungen mit Aceton und Ether gewaschen, im Exicator getrocknet und unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt (Tab. 4.1.2).

**Tab. 4.1.2 Synthese der Ausgangsstoffe**

Verbindung	Ausgangsstoffe	Lösungsmittel	Ausbeute
[Cu(cyclen)mal]	1,7 g Cu(mal) 1,7 g Cyclen	100 ml MeOH	3,0 g (88 %)
[Cu(tmeda)ox]	1,5 g Cu(ox) 1,5 ml tmeda	100 ml H <sub>2</sub> O	2,4 g (90 %)
[Ni(tmeda)mal]	1,6 g Ni(mal) 1,5 ml tmeda	80 ml MeOH	2,6 (93 %)
[(Ni(cyclen)ox)]	1,5 g Ni(ox) 1,7 g Cyclen	80 ml MeOH	3 g (94 %)

## 4.2 Synthese von [Cu(en)<sub>2</sub>]WO<sub>4</sub> (1)

0,95 g (2,5 mmol) CuWO<sub>4</sub> werden in 40 ml MeOH (90 %) suspendiert. Nach Zugabe von 0,34 ml (5 mmol) en entsteht eine klare violett-blaue Lösung. Durch Zugabe von 200 ml Isopropanol erhält man [Cu(en)<sub>2</sub>]WO<sub>4</sub> als violetten Niederschlag, der abgetrennt, mit Isopropanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Die Verbindung ist hygroskopisch.

Ausbeute: 0,88 g (82 %)

Durch Diffusion von 15 ml Ethanol in eine Lösung von 25 mg [Cu(en)<sub>2</sub>]WO<sub>4</sub> in 5 ml MeOH (90 %) erhält man [Cu(en)<sub>2</sub>]WO<sub>4</sub> in Form violetter Kristallnadeln.

EA [%]: C<sub>4</sub>H<sub>16</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>W (431,58 g/mol); C 11,13 (calc. 11,37), H 3,74 (3,85), N 12,98 (12,97)

IR [cm<sup>-1</sup>]: 3114w, 3057m, 2965w, 2886w, 1606m, 1458w, 1325w, 1277w, 1194w, 1120m, 1049, 983m, 806s ( mit Schulter), 721m, 660m, 588m, 531m, 478m, 411m

TG: ca. 25–70 °C (4 %) (ca. H<sub>2</sub>O Verbindung ist hygroskopisch); ca. 210–280 °C (19 %), ca. 440–520°C (7 %) (2 en); die restlichen Masseprozente entsprechen der Masse eines Oxidgemisches mit der formalen Zusammensetzung CuWO<sub>4</sub>

Abb. 4.2.1: Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstandes der TG: kristalline Anteile entsprechen den Reflexen von CuWO<sub>4</sub> und WO<sub>3</sub>

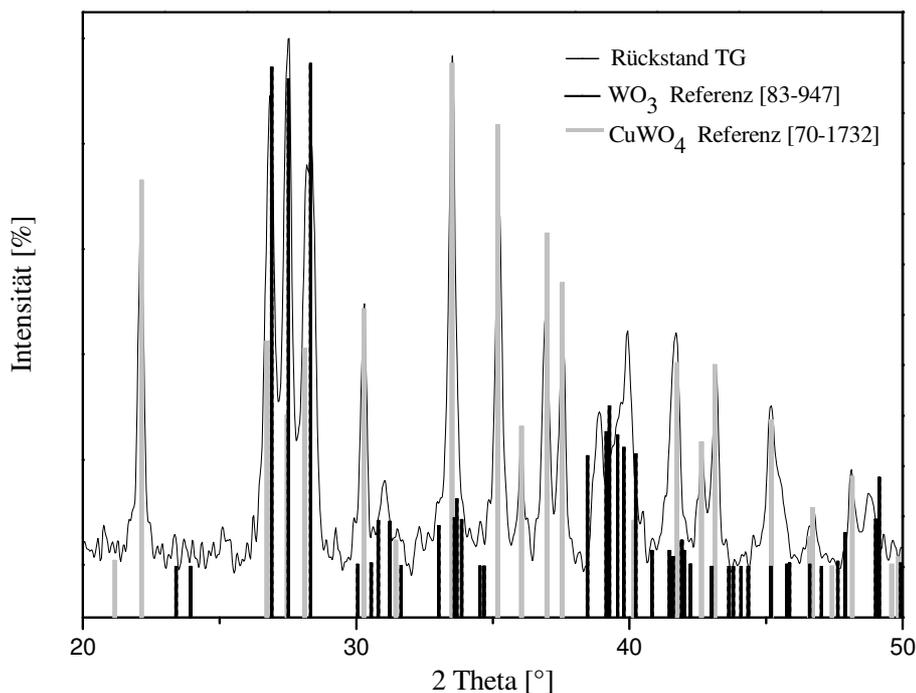


Abb. 4.2.1 Röntgendiffraktogramm des Rückstandes der TG

### 4.3 Synthese von $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{CrO}_4] \cdot \frac{7}{3} \text{H}_2\text{O}$ (**2**)

0,45 g (2,5 mmol)  $\text{CuCrO}_4$  werden in 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  suspendiert. Nach Zugabe von 0,34 ml (5 mmol) en entsteht eine klare dunkel olivgrüne Lösung. Durch Zugabe von 50 ml MeOH erhält man  $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{CrO}_4]$  als olivgrünen Niederschlag, der abgetrennt, mit wenig Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 0,64 g (75 %)

Durch Diffusion von 15 ml Isopropanol in eine Lösung von 25 mg  $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{CrO}_4]$  in 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  erhält man **2** in Form dichroitisch grün-violetter Kristallnadeln.

EA [%]:  $\text{C}_4\text{H}_{20,6}\text{CrCuN}_4\text{O}_{6,3}$  (341,17 g/mol Kristalle); C 13,58 (calc. 14,31), H 6,27 (5,84), N 15,84 (16,30)

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3214m, 3097m, 2935m, 2880w, 1665w, 1585m, 1460w, 1367w, 1265w, 1157w, 1096m, 1036m, 889m, 851s, 831s, 726m, 535m, 465m

TG: ca. 25–90 °C (13 %) ( $\frac{7}{3} \text{H}_2\text{O}$ ); ca. 200–230 °C (26 %), ca. 240–275 °C (10 %), ca. 425–450 °C (3 %) (2 en); die restlichen Masseprozent entsprechen der Masse eines Oxidgemisches mit der formalen Zusammensetzung  $\text{CuCrO}_4$

#### 4.4 Synthese von $[\text{Ni}(\text{tren})\text{MoO}_4]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (**3**)

1,11 g (5 mmol)  $\text{NiMoO}_4$  werden in 50 ml Wasser suspendiert. Nach Zugabe von 0,74 ml (5 mmol) tren entsteht eine klare, hellblaue Lösung. Überschichtet man diese Lösung mit dem dreifachen Volumen an THF, erhält man nach einigen Tagen **3** in Form hellblauer Kristalle. Diese werden abfiltriert und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 1,04 g (48 %)

EA [%]:  $\text{C}_{12}\text{H}_{52}\text{Mo}_2\text{N}_8\text{Ni}_2\text{O}_{16}$  (873,89 g/mol Kristalle); C 16,54 (calc. 16,49), H 6,00 (6,00), N 12,82 (12,82)

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3337m, 3172m, 2994w, 2909w, 2877w, 1594m, 1481m, 1470w, 1408w, 1352w, 1225w, 1128m, 1067m, 1045m, 1021m, 990m, 893m, 885m, 796s, 687s, 586s, 534s, 471s

TG: ca. 50–160 °C (16 %) ( $8 \text{H}_2\text{O}$ ); ca. 280–520 °C (33 %) (2 tren); die restlichen Masseprozent entsprechen der Masse eines Oxidgemisches mit der formalen Zusammensetzung  $\text{Ni}_2\text{Mo}_2\text{O}_8$

Abb. 4.4.1: Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstandes der TG: kristalline Anteile entsprechen den Reflexen von  $\text{NiMoO}_4$

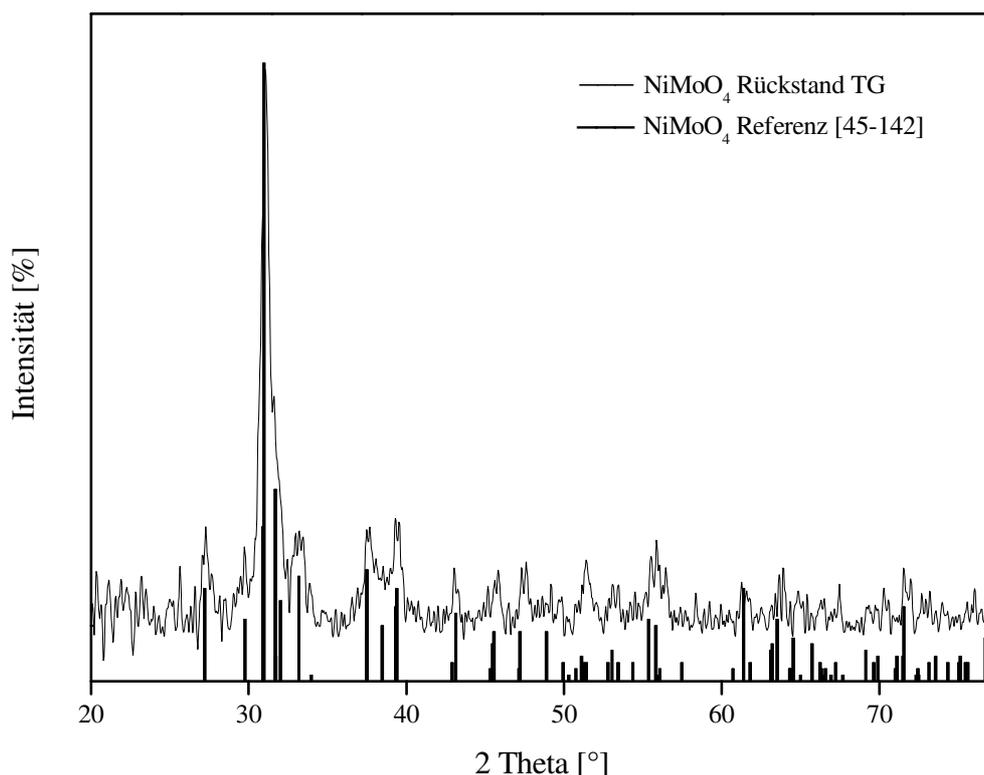


Abb. 4.4.1 Röntgendiffraktogramm des Rückstandes der TG

#### 4.5 Synthese von $[\text{Zn}(\text{tren})\text{MoO}_4] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (4)

1,12 g (5 mmol)  $\text{ZnMoO}_4$  werden in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  suspendiert. Nach Zugabe von 0,74 ml (5 mmol) tren entsteht eine klare Lösung. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und man erhält einen farblosen feinpulverigen Niederschlag, der mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 1,78 g (93 %)

Durch Diffusion von 15 ml Ethanol in eine Lösung von 20 mg  $\text{Zn}(\text{tren})\text{MoO}_4$  in 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  erhält man  $[\text{Zn}(\text{tren})\text{MoO}_4] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  als farblose Kristalle.

EA [%]:  $\text{C}_{12}\text{H}_{38}\text{Mo}_2\text{N}_8\text{O}_9\text{Zn}_2$  (761,16 g/mol); C 19,02 (calc. 18,94), H 5,12 (5,12), N 14,71 (14,71)

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3204m, 3106m, 2927w, 2882w, 1591w, 1477w, 1371w, 1374w, 1134w, 1093m, 1064m, 1018m, 993m, 898w, 888w, 823s, 800s, 784s, 703s, 541m, 516m, 459m

TG: ca. 85–110 °C (2 %) ( $\text{H}_2\text{O}$ ); ca. 270–420 °C (20 %) (tren); die restlichen Masseprozentante entsprechen der Masse eines Moleküls  $[\text{Zn}(\text{tren})_{1/2}\text{MoO}_4]_2$

#### 4.6 Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_3 \cdot 2 \text{DMF}]$ (5)

$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_3 \cdot 2 \text{DMF}]$  (2): Kristalle konnten einmalig erhalten werden durch Überschichtung einer Lösung von 30 mg  $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4$  in 5 ml DMF mit einer Lösung von 10 mg  $[\text{Cu}(\text{tmeda})\text{ox}]$  in ca. 15 ml MeOH.

Ausbeute: einige Kristalle

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3081vw, 3045vw, 1642m, 1480w, 1428w, 1371w, 1076w, 1023w, 998w, 882w, 832w, 790s, 727m, 695m, 452m, 434m

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$ : 3082vw, 3062vw, 1486w, 1435w, 1081w, 1027w, 1003w, 879w, 807s, 730m, 697s, 454m, 434m

#### 4.7 Synthese von $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MeOH}]$ (6a), $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{MeOH}]$ (7a) und $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{DMF}]$ (6b) und $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{DMF}]$ (7b)

$[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MO}_4 \cdot \text{MeOH}]$  M = Mo (6a), M = W (7a): 2,14 g (5 mmol)  $\text{Bn}_3\text{SnCl}$  und 0,61 g (2,5 mmol)  $\text{NaMoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  bzw. 0,82 g (2,5 mmol)  $\text{NaWO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  werden in 150 ml getrocknetem Methanol zum Sieden erhitzt und für 1 h gerührt. Man erhält eine Suspension, welche abfiltriert und anschließend im Vakuum auf ca. 50 ml eingengt wird. Beim Erkalten kristallisiert 6a bzw. 7a in Form farbloser Kristallnadeln. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

[(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · MeOH]: Ausbeute: 1,24 g (51 %)

EA [%]: C<sub>43</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub>MoSn<sub>2</sub> (980 g/mol); C 51,87 (calc. 52,91), H 4,82 (4,75)

IR [cm<sup>-1</sup>]: 3081vw, 3056vw, 3023vw, 1597w, 1491m, 1451w, 1410vw, 1207w, 1193vw, 1110vw, 1059vw, 1030w, 993w, 855m, 828s, 798s, 751s, 713s, 693s, 621m, 453m

TG: ca. 60–110 °C (3 %) (MeOH); ca. 110–170 °C (3 %), ca. 170–300 °C (41 %) ab ca. 170 °C weiterer kontinuierlicher Masseverlust von 41 % bis zum Ende der Messung bei 300 °C

[(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · MeOH] Ausbeute: 1,17 g (44 %)

EA [%]: C<sub>43</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub>WSn<sub>2</sub> (1064 g/mol); C 48,00 (calc. 48,54), H 4,55 (4,36)

IR [cm<sup>-1</sup>]: 3083vw, 3056vw, 3023vw, 1597w, 1491m, 1451w, 1410vw, 1207w, 1183vw, 1112vw, 1059vw, 1030w, 995w, 861m, 832s, 798m, 752s, 714s, 694s, 621m, 453m

TG: ca. 70–130 °C (3 %) (MeOH); ca. 130–160 °C (3 %), ca. 160–180 °C (2 %), ca. 180–230 °C (6 %), ab ca. 230 °C weiterer kontinuierlicher Masseverlust von 35 % bis zum Ende der Messung bei 300 °C

[(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>MO<sub>4</sub> · DMF] M = Mo (**6b**), M = W (**7b**): Einkristalle von **6b** bzw. **7b** erhält man durch Eindiffundieren des dreifachen Volumens an Methanol in eine Lösung von **6a** bzw. **7a** in DMF. Nach einer Woche bei RT bilden sich an der Grenzschicht farblose Kristalle. Beide Verbindungen kristallisieren meist in der Raumgruppe P 2<sub>1</sub> 2<sub>1</sub> 2<sub>1</sub>. Eine gezielte Kristallisation in der Raumgruppe F 2dd gelang nicht.

[(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · DMF] Ausbeute: einige Kristalle

EA [%]: C<sub>45</sub>H<sub>49</sub>O<sub>5</sub>NMoSn<sub>2</sub> (1017 g/mol); C 52,89 (calc. 53,13), H 4,61 (4,86), N 1,38 (1,38)

IR [cm<sup>-1</sup>]: 3089vw, 3054vw, 3022vw, 1641m, 1598w, 1491m, 1450w, 1432w, 1372w, 1251w, 1206vw, 1114w, 1054w, 1030vw, 999vw, 874m, 824s, 798s, 752s, 719s, 691s, 677s, 620m, 453m, 410m

TG: ca. 110–150 °C (7 %) (DMF); ca. 150–160 °C (6 %), ab ca. 160 °C weiterer kontinuierlicher Masseverlust von 20 % bis zum Ende der Messung bei 300 °C

[(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · DMF] Ausbeute: einige Kristalle

EA [%]: C<sub>45</sub>H<sub>49</sub>O<sub>5</sub>NWSn<sub>2</sub> (1101 g/mol); C 48,67 (calc. 48,91), H 4,16 (4,47), N 1,36 (1,27)

IR [cm<sup>-1</sup>]: 3081vw, 3054vw, 3023vw, 1640s, 1598w, 1491m, 1450w, 1432w, 1372m, 1252w, 1206vw, 1115w, 1054w, 1030w, 999vw, 879m, 827s, 798m, 753s, 722s, 692s, 677s, 620 w, 452m, 411w

TG: ca. 100–150 °C (7 %) (DMF); 150–190 °C (7 %), 190–230 °C (7 %), ab ca. 230 °C weiterer kontinuierlicher Masseverlust von 14 % bis zum Ende der Messung bei 300 °C

#### 4.8 Synthese von $(\text{Me}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{MeOH}$ (8)

Zu einer Suspension von 0,52 g  $(\text{Me}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{O}_{19})$  (0,5 mmol) und 1,9 g  $\text{Bn}_3\text{SnCl}$  (4,5 mmol) in 50 ml DMF werden 2,5 ml einer 20 %igen, methanolischen  $\text{Me}_4\text{NOH}$ -Lösung gegeben (5 mmol). Man erhält eine klare Lösung. Überschichtet man diese Lösung mit ca. 300 ml MeOH, erhält man **5** in Form farbloser Kristallnadeln, die abgetrennt und an Luft getrocknet werden.

Ausbeute: 0,10 g (43 % bezogen auf  $\text{Bn}_3\text{SnCl}$ )

EA [%]:  $\text{C}_{68}\text{H}_{79}\text{Mo}_2\text{NO}_9\text{Sn}_3$  (1602,41 g/mol); C 50,62 (calc. 50,97), H 5,09 (4,97), N 0,64 (0,87)

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3078vw, 3057vw, 3022vw, 1597m, 1542w, 1490s, 1451m, 1406w, 1207m, 1105w, 1054w, 1030w, 929w, 870m, 820s, 800w, 753s, 706vw, 695w, 620w, 550w, 450m

TG: ca. 25–140 °C (2 %) (MeOH); ca. 140–160 °C (1 %), ab ca. 160 °C weiterer kontinuierlicher Masseverlust von 39 % bis zum Ende der Messung bei 300 °C

#### 4.9 Synthese von $(^m\text{Pr}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}$ (9)

Zu einer Suspension von  $(^m\text{Pr}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{O}_{19})$  (0,52 g; 0,4 mmol) und  $\text{Bn}_3\text{SnCl}$  (1,54 g; 3,6 mmol) in 50 ml Acetonitril, wird eine 40 %ige, wässrige Lösung von  $\text{Pr}_4\text{NOH}$  (4,0 ml; 4,0 mmol) hinzugegeben. Während des 24-stündigen Rührens bei Raumtemperatur wechselt die Farbe des Niederschlags von gelb nach weiß. Die Lösung wird filtriert und der weiße Niederschlag mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,70 g (81 % bezogen auf  $\text{Bn}_3\text{SnCl}$ )

Einkristalle erhält man durch Überschichtung von 5 ml einer Lösung aus  $(^m\text{Pr}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{O}_{19})$  (52,0 mg; 40,0  $\mu\text{mol}$ ), einer 40 %igen, wässrigen Lösung aus  $^m\text{Pr}_4\text{NOH}$  (400  $\mu\text{l}$ ; 400  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Bn}_3\text{SnCl}$  (154,0 mg; 360  $\mu\text{mol}$ ) in DMF mit 15 ml Methanol.

EA [%]:  $\text{C}_{78}\text{H}_{98}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_9\text{Sn}_3$  (1755,67g/mol); C 53,08 (calc. 53,36), H 4,95 (5,63), N 1,45 (1,60)

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3078vw, 3055vw, 3021vw, 1666m, 1596m, 1490m, 1451w, 1433vw, 1376w, 1205w, 1112w, 1052w, 1030vw, 933w, 907w, 875m, 823s, 800m, 755s, 725w, 706s, 695s, 672m, 620w, 550w, 451m, 408w

TG: ca. 30–140 °C (15 %) (DMF &  $^m\text{PrN}$ ); ca. 140–170 °C (5 %), ca. 170–330 °C (32 %), ca. 330–540 °C (10 %) (organische Anteile); die restlichen Masseprozentanteile entsprechen der Masse eines Oxidgemisches mit der formalen Zusammensetzung  $\text{Sn}_3\text{Mo}_2\text{O}_{12}$

#### 4.10 Synthese von $({}^n\text{Bu}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{WO}_4)_2] \cdot \text{EtOH}$ (10)

Zu einer Suspension von  $({}^n\text{Bu}_4\text{N})_2(\text{W}_6\text{O}_{19})$  (0,83 g; 0,44 mmol) und  $\text{Bn}_3\text{SnCl}$  (1,7 g; 4,0 mmol) in 50 ml Acetonitril, wird eine 25 %ige, methanolische Lösung von  ${}^n\text{Bu}_4\text{NOH}$  (5,5 ml; 4,4 mmol) hinzugegeben, worauf sich die gelbe Suspension weiß färbt. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der weiße Niederschlag wird mit Acetonitril und Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,03 g (40 % bezogen auf  $\text{Bn}_3\text{SnCl}$ )

Einkristalle erhält man durch Überschichtung von 5 ml einer Lösung aus  $({}^n\text{Bu}_4\text{N})_2(\text{W}_6\text{O}_{19})$  (15,0 mg; 8  $\mu\text{mol}$ ), einer 25 %igen, methanolischen Lösung aus  ${}^n\text{Bu}_4\text{NOH}$  (100  $\mu\text{l}$ ; 80  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Bn}_3\text{SnCl}$  (34,0 mg; 72  $\mu\text{mol}$ ) in DMF mit 15 ml Ethanol.

EA [%]:  $\text{C}_{81}\text{H}_{105}\text{NO}_9\text{Sn}_3\text{W}_2$  (1960,51 g/mol) C 48,89 (calc. 49,62), H 5,02 (5,40), N 0,69 (0,71)

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3080vw, 3057vw, 3022vw, 1597w, 1490m, 1451w, 1407w, 1205m, 1106w, 1055w, 1029w, 999vw, 870m, 822s, 800w, 754s, 707s, 693s, 620w, 550w, 450m

TG: ca. 130–180 °C (5 %), ca. 180–280 °C (29 %), ca. 280–310 °C (11 %), ca. 310–350 °C (5 %), ca. 350–420 °C (2 %), ca. 420–580 °C (4 %) (organische Anteile); die restlichen Masseprozentanteile entsprechen der Masse eines Oxidgemisches mit der formalen Zusammensetzung  $\text{Sn}_3\text{Mo}_2\text{O}_{12}$

#### 4.11 Synthese von $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{Bn}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3]$ (11)

0,94 g (0,8 mmol)  $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{O}_{19})$  werden mit 2,81 g  $\text{Bn}_3\text{SnCl}$  (6,6 mmol) in 50 ml Acetonitril suspendiert. Nach Zugabe von 5 ml einer 20 %igen, methanolischen  $\text{Et}_4\text{NOH}$ -Lösung färbt sich die leicht gelbe Suspension innerhalb von 24 h weiß. Der Niederschlag wird abgetrennt, mit Ethanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,55 g (66 % bezogen auf  $\text{Bn}_3\text{SnCl}$ );

Einkristalle wurden durch Überschichtung von 5 ml einer Lösung aus  $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{O}_{19})$  (57,0 mg; 50,0  $\mu\text{mol}$ ), einer 20 %igen, wässrigen Lösung aus  $\text{Et}_4\text{NOH}$  (400  $\mu\text{l}$ ; 500  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Bn}_3\text{SnCl}$  (190,0 mg; 450  $\mu\text{mol}$ ) in DMF mit 15 ml Isopropanol erhalten.

EA [%]:  $\text{C}_{101}\text{H}_{128}\text{Mo}_3\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Sn}_4$  (2324,82 g/mol) C 52,19 (calc. 52,18), H 4,92 (5,55), N 0,95 (1,20)

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3077vw, 3055vw, 3020vw, 1597m, 1490s, 1451m, 1390w, 1205m, 1110m, 1054m, 1030m, 998m, 927w, 873m, 822s, 800w, 756s, 706s, 694s, 620w, 550w, 451m, 408vw

TG: ca. 170–210 °C (11 %), ca. 210–410 °C (39 %), ca. 410–540 °C (5 %) (organische Anteile); die restlichen Masseprozentanteile entsprechen der Masse eines Oxidgemisches mit der formalen Zusammensetzung  $\text{Sn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{14}$

#### 4.12 Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Zn}(\text{en})_2] \cdot 2 \text{DMF} \cdot \text{EtOH}$ (12)

Zu 1,73 g (2 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4$  suspendiert in 50 ml DMF, werden 0,15 g (1 mmol)  $\text{Zn}(\text{form})_2$  sowie 0,13 ml (2 mmol) Ethylendiamin gelöst, in 100 ml Etanol (90 %) gegeben. Der farblose Niederschlag wird nach einer Woche Reaktionszeit unter Rühren bei Raumtemperatur abgetrennt, mit Ethanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Einkristalle wurden aus einer Übersichtung von 30 mg  $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4$  gelöst in 5 ml DMF mit einer Lösung von 12 mg  $[\text{Zn}(\text{en})_2\text{form}_2]$  in 15 ml EtOH (90 %) erhalten. An der Grenzschicht bilden sich farblose Kristallblöcke.

Ausbeute: 0,98 g (81 % bezogen auf  $\text{MoO}_4^{2-}$ )

EA [%]:  $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Sn}_2\text{Zn}$  (1205,54 g/mol o. Lösungsmittel); C 39,85 (calc. 38,33), H 3,85 (3,72), N 4,65 (4,82)

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3357w, 3305w, 31270w, 3077w, 3058w, 29049w, 2893w, 1665s, 1586m, 1482m, 1434m, 1414m, 1261m, 1098m, 1078m, 1027m, 876m, 829m, 780s, 732s, 698s, 660s, 494m, 455s

TG (o. Lösungsmittel): ca. 210–250 °C (4 %), ca. 250–330 °C (34 %), ca. 330–370 °C (7 %), ca. 370–440 °C (3 %), ab ca. 440 °C weiterer kontinuierlicher Masseverlust von 4 % bis zum Ende der Messung bei 500 °C

#### 4.13 Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Cu}(\text{en})_2] \cdot 2 \text{DMF} \cdot \text{EtOH}$ (13)

100 mg (0,12 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4$  werden in 20 ml DMF gelöst. Dazu werden 17,4 mg  $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{succ}]$ , gelöst in 40 ml EtOH (90 %) gegeben. Nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen unter Rühren bei Raumtemperatur wird der rosafarbene Niederschlag abfiltriert und mit DMF, Ethanol und Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 25,3 mg (30 % bezogen auf  $\text{MoO}_4^{2-}$ )

Kristalle in Form dichroistisch violett-farbloser Kristallnadeln erhält man durch das Übersichten von 30 mg  $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4$ , gelöst in 5 ml DMF, mit einer Lösung von 12 mg  $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{succ}]$  in 10 ml EtOH (90 %).

EA [%]:  $\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{CuMo}_2\text{N}_6\text{O}_{11}\text{Sn}_2$  (1395,96 g/mol Kristalle) C 40,29 (calc. 41,30), H 4,17 (4,77), N 5,23 (6,02);  $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{CuMo}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Sn}_2$  (1203,70 g/mol o. Lösungsmittel) C 39,78 (calc. 39,91), H 3,99 (3,85), N 4,45 (4,65)

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3274w, 3134w, 3047, 2943w, 1654s, 1603m, 1478m, 1429m, 1410m, 1256w, 1095m, 1073m, 1030m, 871m, 927s, 778s, 729s, 696s, 659m, 453s, 454m

TG: ca. 25–120 °C (5 %) (DMF); ab ca. 210 °C weiterer kontinuierlicher Masseverlust von 22 % bis zum Ende der Messung bei 250 °C

#### 4.14 Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Ni}(\text{tmeda})_2] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (14)

Einkristalle in Form hellgrüner Blöcke wurden einmalig durch Überschichten von 30 mg  $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4$  gelöst in 5 ml DMF, mit einer Lösung von 12 mg  $[\text{Ni}(\text{tmeda})_2\text{mal}]$  in 15 ml MeOH (90 %) erhalten.

Ausbeute: einige Kristalle

#### 4.15 Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3\text{Cu}(\text{cyclen})] \cdot \text{DMF}$ (15)

Die Synthese von  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3\text{Cu}(\text{cyclen})] \cdot \text{DMF}$  gelang bisher nur einmalig im kleinen Maßstab in einem Überschichtungsexperiment. In einem Reagenzglas werden 30 mg  $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4$ , gelöst in 5 ml DMF, vorgelegt und mit einer Lösung von 15 mg  $[\text{Cu}(\text{cyclen})\text{mal}]$  in 15 ml Methanol überschichtet. Nach ca. 21 Tagen bilden sich kleine dunkelblaue Kristalle in Form kleiner verwachsener Nadeln.

Ausbeute: einige Kristalle

EA [%]:  $\text{C}_{83}\text{H}_{87}\text{CuMo}_3\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Sn}_4$  (2188,87 g/mol); C 45,43 (calc. 45,54), H 3,93 (4,01), N 3,18 (3,20)

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3045w, 1671m, 1479w, 1429m, 1383w, 1077m, 1022w, 872m, 834m, 792s, 728s, 696s, 661m, 454s, 444s

TG: ca. 30–120 °C (3 %) (DMF); ca. 210–270 °C (10 %), ca. 270–350 °C (9 %), ca. 350–400 °C (6 %), ab ca. 400 °C weiterer kontinuierlicher Masseverlust von 9 % bis zum Ende der Messung bei 500 °C

#### 4.16 Synthese von $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}]$ (16)

Zu einer Lösung von 200 mg (0,2 mmol)  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MeOH}]$  in 50 ml DMF, werden 28 mg (0,2 mmol)  $[\text{Cu}(\text{tmeda})\text{ox}]$  gelöst in 150 ml MeOH gegeben. Hierbei bildet sich ein farbloser Niederschlag. Nach Hinzufügen einiger Kristallkeime löst sich der Niederschlag allmählich auf und man erhält Verbindung **16** als blau-türkise Blöcke. Bis zur vollständigen Umsetzung dauert es etwa ca. zwei Monate. Die Reaktionszeit kann durch zeitweiliges Rühren der Lösung beschleunigt werden. Die Kristalle werden durch zweimaliges Dekantieren mit 10 ml DMF gereinigt und anschließend an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 83 mg (53 % bezogen auf  $\text{MoO}_4^{2-}$ )

Kristalle erhält man durch die Überschichtung von 30 mg  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MeOH}]$  in 5 ml DMF mit einer Lösung von 12 mg (4,4  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Cu}(\text{tmeda})\text{ox}]$  in 15 ml MeOH (90 %). Nach einigen Monaten bildet sich **16** in Form blau-türkiser Blöcke unter Cokristallisation von  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox} \cdot 2 \text{DMF}]$  (**20**) (hellblaue Kristallnadeln), wobei meist erst **20** zuerst auskristallisiert.

EA [%]:  $\text{C}_{56}\text{H}_{74}\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Sn}_2$  (1551,64 g/mol Kristalle); C 43,35 (calc. 43,35), H 4,76 (4,81), N 3,63 (3,61)

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3020vw, 2925vw, 1648s, 1595m, 1489m, 1466m, 1410w, 1204m, 1045w, 1023w, 999w, 866m, 847s, 823s, 803s, 752m, 718s, 695s, 478m, 447m

TG: ca. 180–230 °C (30 %), ca. 230 °C–260 °C (8 %), ca. 260–370 °C (8 %), ca. 370–520 °C (5 %) (organische Anteile); die restlichen Masseprozentanteile entsprechen der Masse eines Oxidgemisches mit der formalen Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{Mo}_2\text{O}_{12}$

#### 4.17 Synthese von $[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}][(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 2 \text{DMF} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**17**)

273 mg (0,3 mmol)  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  werden in 60 ml DMF gelöst und 100 mg (0,3 mmol)  $[\text{Ni}(\text{cyclen})\text{ox}]$  gelöst in 50 ml MeOH, zugegeben. Nach vier Tagen Reaktionszeit wird das Lösungsmittel verdampft, der rosafarbene Rückstand in 10 ml MeOH aufgenommen, abfiltriert, mit wenig DMF und MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,12 g (45 % bezogen auf  $\text{MoO}_4^{2-}$ )

Einkristalle erhält man aus einer Überschichtung von 30 mg  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  in 5 ml DMF mit einer Lösung von 13 mg  $[\text{Ni}(\text{cyclen})\text{ox}]$  in 15 ml MeOH.

EA [%]:  $\text{C}_{54}\text{H}_{70}\text{Mo}_2\text{N}_8\text{Ni}_2\text{O}_{12}\text{Sn}_2$  (1569,9 g/mol o. Lösungsmittel); C 40,56 (calc. 41,31), H 4,70 (4,49), N 7,12 (7,14);  $\text{C}_{60}\text{H}_{92}\text{Mo}_2\text{N}_{10}\text{Ni}_2\text{O}_{18}\text{Sn}_2$  (1788,16g/mol Kristalle); C 40,47 (calc. 41,13), H 4,92 (5,07), N 7,89 (7,83)

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3262vw, 3182vw, 3066vw, 2931w, 2872w, 1646m (im Spektrum der Kristalle mit Schulter), 1478w, 1456w, 1428w, 1039w, 1023vw, 902vw, 864m, 828m, 788s, 732m, 689m, 659m, 545w, 484w, 454m

TG: ca. 25–110 °C (4 %) (4  $\text{H}_2\text{O}$ ), ca. 110–170 °C (8 %) (2 DMF); ab ca. 270 °C weiterer kontinuierlicher Masseverlust von 25 % bis zum Ende der Messung bei 300 °C

#### 4.18 Synthese von $[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}][(\text{Bn}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 2 \text{ EtOH} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (18)

300 mg (0,3 mmol)  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MeOH}]$  werden in 50 ml DMF gelöst und 100 mg (0,3 mmol) des in 50 ml MeOH gelöstem  $[\text{Ni}(\text{cyclen})\text{ox}]$  zugegeben. Nach vier Tagen Reaktionszeit wird das Lösungsmittel verdampft, der rosafarbene Rückstand in 20 ml MeOH aufgenommen, abfiltriert, mit wenig DMF und MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet

Ausbeute: 0,11 g (41 % bezogen auf  $\text{MoO}_4^{2-}$ )

Einkristalle erhält man aus einer Übersättigung von 30 mg  $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MeOH}]$  in 5 ml DMF mit einer Lösung von 13 mg  $[\text{Ni}(\text{cyclen})\text{ox}]$  in 15 ml MeOH.

EA [%]:  $\text{C}_{64}\text{H}_{98}\text{Mo}_2\text{N}_8\text{Ni}_2\text{O}_{16}\text{Sn}_2$  (1782,23 g/mol Kristalle); C 42,17 (calc. 43,13), H 5,46 (5,54), N 6,29 (6,29);  $\text{C}_{60}\text{H}_{82}\text{Mo}_2\text{N}_8\text{Ni}_2\text{O}_{12}\text{Sn}_2$  (1654,06 g/mol o. Lösungsmittel) C 42,12 (calc. 43,57), H 5,00 (5,00), N 6,47 (6,77)

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3192w, 3055vw, 3022vw, 2926w, 2877vw, 1646s, 1596m, 1490m, 1446m, 1280w, 1047vw, 905vw, 860m, 821s, 797m, 759m, 748m, 702s, 485m, 456m

TG: ca. 25–80 °C (3 %) und ca. 80–100 °C (1 %) (EtOH, 2 H<sub>2</sub>O); ab ca. 210 °C weiterer kontinuierlicher Masseverlust von 20 % bis zum Ende der Messung bei 300 °C

#### 4.19 Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4\{\text{Cu}(\text{tmeda})\}_2\text{ox}] \cdot 2 \text{ DMF} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (19)

174 mg (0,2 mmol)  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  werden in 40 ml DMF gelöst und 31 mg (0,1 mmol)  $[\text{Cu}(\text{tmeda})\text{ox}]$ , gelöst in 50 ml MeOH, zugegeben. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Nach Zugabe eines Kristallkeimes erhält man Verbindung **19** als türkisfarbenen, mikro-kristallinen Niederschlag. Die Reaktionszeit beträgt unter teilweisem Rühren 1½ Monate. Der Niederschlag wird abgetrennt, mit Ethanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es ist möglich **19** auch ohne Kristallkeim zu synthetisieren, dann beträgt die Reaktionszeit unter ständigem Rühren ca. 2½ Monate.

Ausbeute: 79 mg (23,25 % bezogen auf  $\text{MoO}_4^{2-}$ )

Einkristalle erhält man aus einer Übersättigung von 30 mg  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  in 5 ml DMF mit einer Lösung von 12 mg  $[\text{Cu}(\text{tmeda})\text{ox}]$  in 15 ml MeOH als türkisfarbene Blöcke.

EA [%]:  $\text{C}_{130}\text{H}_{144}\text{Cu}_2\text{Mo}_4\text{N}_6\text{O}_{24}\text{Sn}_6$  (3369,75 g/mol; Kristalle) C 45,82 (calc. 45,65), H 3,95 (4,19), N 2,40 (2,49);  $\text{C}_{122}\text{H}_{122}\text{Cu}_2\text{Mo}_4\text{N}_4\text{O}_{20}\text{Sn}_6$  (3187,48 g/mol o. Lösungsmittel) C 46,04 (calc. 45,97), H 3,83 (3,86), N 1,67 (1,76)

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3045w, 2927vw, 1648s (Schulter 1668), 1479w, 1428m, 1384m, 1256w, 1077w, 145m, 1922w, 882w, 864m, 850m, 838m, 795s, 726s, 694s, 659s, 478w, 451s

TG: ca. 25–70 °C (5 %) (Restfeuchte und 2 H<sub>2</sub>O); ca. 70–200 °C (4 %) (2 DMF); ca. 220–260 °C (35 %), ca. 260–400 °C (15 %) (organische Anteile); die restlichen Masseprozentanteile entsprechen der Masse eines Oxidgemisches mit der formalen Zusammensetzung CuSn<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>13</sub>

Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstandes der TG.: kristalline Anteile entsprechen den Reflexen von SnO<sub>2</sub>

#### 4.20 Synthese von [(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>6</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>{Cu(tmeda)}<sub>2</sub>ox · 2 DMF] (**20**)

Zu einer Lösung von 200 mg (0,2 mmol) [(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · MeOH] in 50 ml DMF werden 28 mg (0,1 mmol) [Cu(tmeda)ox] gelöst in 150 ml MeOH gegeben. Es entsteht ein farbloser Niederschlag. Nach Hinzufügen einiger Kristallkeime verschwindet der Niederschlag allmählich und man erhält **20** in Form hellblauer Kristallnadeln. Bis zur vollständigen Umsetzung dauert es ca. 2 Monate.

Ausbeute: 93 mg (26 % bezogen auf MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

Die Kristalle erhält man durch die Überschichtung von 30 mg [(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · MeOH] in 5 ml DMF mit einer Lösung von 12 mg (4,4 μmol) [Cu(tmeda)ox] in 15 ml MeOH (90 %). Nach einigen Monaten bildet sich **20** in Form hellblauer Kristallnadeln unter Cokristallisation von [(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>{Cu(tmeda)}<sub>2</sub>ox] (**16**) (dunkel-türkise Blöcke) wobei meist **20** zuerst auskristallisiert.

EA [%]: C<sub>146</sub>H<sub>192</sub>Cu<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>N<sub>6</sub>O<sub>22</sub>Sn<sub>6</sub> (1793,07 g/mol); C 48,79 (calc. 48,90), H 4,55 (4,83), N 2,34 (2,36)

IR [cm<sup>-1</sup>]: 3058vw, 3021vw, 2924vw, 1642s, 1597m, 1490m, 1451m, 1205m, 1047w, 1029w, 999w, 871m, 817s (Schulter bei 842 cm<sup>-1</sup>, 800 cm<sup>-1</sup>), 755s, 696s, 673s

TG: ca. 100–140 °C (4 %) (DMF); ca. 140–200 °C (24 %) 200–300 °C (13 %) 300–530 °C (12 %) (organische Anteile); die restlichen Masseprozentanteile entsprechen der Masse eines Oxidgemisches mit der formalen Zusammensetzung CuSn<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>13</sub>

#### 4.21 Katalyse

##### Orientierungsversuche GC-FID:

Als allgemeiner Ansatz zur Bestimmung der katalytischen Aktivität wurde ein Molverhältnis 100:150:1 von Substrat, Oxidationsmittel zu Katalysator gewählt. Für einen Ansatz wurden 0,038 mol Cycloocten (5 ml) mit 0,057 mol 30 %ige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (6 ml) und 384 μmol Katalysator mit CHCl<sub>3</sub> auf ein

Volumen von 50 ml aufgefüllt. Dies entspricht einer Konzentration des Cycloocten von 0,77 mol/l bzw. 85 g/l. Es entsteht ein Zweiphasensystem. Der Ansatz wurde über 24 h gerührt. Anschließend wurden 5 ml der Lösung abgenommen, mit 1,5 g NaSO<sub>4</sub> getrocknet und abfiltriert. Die klare Lösung wurde direkt für die Messung eingesetzt (Tab. 4.21.1).

**Tab. 4.21.1 Orientierungsversuche für die Bestimmung der katalytischen Aktivität**

Katalysator	Einwaage Kat.	Produkt [%]*	Kommentar
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	0,5 g (≅ 2 mmol)	n.d.	wässrige Phase rot gefärbt
[(Ph <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ]	0,331 g	52	TBHP als Oxidationsmittel
[(Ph <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ]	0,331 g	25	
[Cu(en) <sub>2</sub> ]WO <sub>4</sub>	0,166 g	n. d	
[Cu(en) <sub>2</sub> ]CrO <sub>4</sub> ]	0,131 g	Spuren	

\* bezogen auf gefundene Gesamtstoffmenge

### Konzentrationsbestimmung mittels GC-MS

Für den Ansatz zur Bestimmung der katalytischen Aktivität wurden Substrat, Oxidationsmittel und Katalysator wie zuvor bei den Orientierungsversuchen in einem Molverhältnis von 100:150:1 eingesetzt (≅ 5 ml Cycloocten mit 6 ml 30 %ige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 384 μmol Katalysator mit CHCl<sub>3</sub> auf ein Volumen von 50 ml aufgefüllt). Im Unterschied zu den Orientierungsversuchen wurde der Ansatz über 48 h gerührt. Anschließend wurden 5 ml der Lösung abgenommen, mit 1,5 g NaSO<sub>4</sub> getrocknet und abfiltriert. Die klare Lösung wurde für die GC-MS-Messung noch mal 1:2500 verdünnt. Abweichungen von diesem generellen Ansatz finden sich in Tab. 4.21.3.

**Tab. 4.21.2 Stammlösung von Cycloocten und Cyclooctenoxid:**

Substanz	Einwaage	Endvolumen	Konz.	Faktor (zu 5 g/l)
Cycloocten	0,2770 g	50 ml	5,54 g/l	1,108
Cyclooctenoxid	0,2603 g	50 ml	5,26 g/l	1,052

**Tab. 4.21.3 Ansätze für die Bestimmung der katalytischen Aktivität**

Katalysator	Einwaage Kat.	Oxidationsmittel
[(Ph <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ]	0,331 g	6 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
[(Bn <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · MeOH]	0,376 g	6 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
[(Bn <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> ]WO <sub>4</sub> · MeOH]	0,408 g	6 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
[(Ph <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> ](MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cu(en) <sub>2</sub> ]	0,462 g	6 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
[{Ni(cyclen)} <sub>2</sub> ox] [(Ph <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	0,603 g	6 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
[{Ni(cyclen)} <sub>2</sub> ox] [(Bn <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	0,635 g	6 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

Katalysator	Einwaage Kat.	Oxidationsmittel
(Et <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [(Bn <sub>3</sub> Sn) <sub>4</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	0,893 g	6 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N[(Bn <sub>3</sub> Sn) <sub>3</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	0,753 g	6 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
[(Ph <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cu(en) <sub>2</sub> ]	0,462 g	10 ml TBHP
SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (Verhältnis 2:1)	0,176 g	6 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
[(Ph <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ] (2. Durchlauf, rückgeführter Kat)	–	6 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
[(Bn <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · MeOH] (2. Durchlauf, rückgeführter Kat)	–	6 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
[(Bn <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> · MeOH] (2. Durchlauf, rückgeführter Kat)	–	6 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

**Tab. 4.21.4 Messwerte für die Bestimmung der Kalibrierung zur Ermittlung der Gehalte von Cycloocten und Cyclooctenoxid mittels GC-MS im Bereich von 10–40 ng/μl Cycloocten und Cyclooctenoxid**

Konz. [ng/μl] Cycloocten	Peakfläche Cycloocten	Konz. [ng/μl] Cyclooctenoxid	Peakfläche Cyclooctenoxid
11,08	9536312	10,52	6845603
27,7	24794600	26,3	17705414
33,24	29739262	31,56	21546885
38,78	33596846	36,82	24625036
44,32	38586659	42,08	27396727

Analyt	Geradengleichung	R <sup>2</sup>
Cycloocten	Y = 871294x + 219698	0,9983
Cyclooctenoxid	y = 694137x + 188095	0,9972

**Tab. 4.21.5 Messwerte für die Bestimmung der Kalibrierung zur Ermittlung der Gehalte von Cycloocten und Cyclooctenoxid mittels GC-MS im Bereich von 1–20 ng/μl Cycloocten und 15–45 ng/μl Cyclooctenoxid**

Konz. [ng/μl] Cycloocten	Peakfläche Cycloocten	Konz. [ng/μl] Cyclooctenoxid	Peakfläche Cyclooctenoxid
1,108	(n.d.)	15,78	11285993
2,77	1930556	21,04	13614783
5,54	4575689	26,3	17519067
8,31	6372196	31,56	22213872
11,08	9564854	36,82	26389058
16,62	13555635	42,08	30698455
22,16	20108991	47,34	34767417

Analyt	Geradengleichung	R <sup>2</sup>
Cycloocten	Y = 915608x - 793620	0,9983
Cyclooctenoxid	y = 770516x - 1961966	0,9972

**Tab. 4.21.6 Ergebnisse der Messung der Gehalte bei den katalytischen Umsetzungen**

Katalysator	Peakfläche Cycloocten/ Cyclooctenoxid	Konzentration [g/l] Cycloocten/ Cyclooctenoxid	Produkt [%] * *bezogen auf gefundene Gesamtstoffmenge
$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$	9561262 / 18985710	24,19 / 67,70	71,0
$[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MeOH}]$	1466690 / 30366610	3,23 / 104,90	96,6
$[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{MeOH}]$	597321 / 29166570	0,98 / 100,10	98,9
$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Cu}(\text{en})_2]$	30948207 / n.d.	79,57 / 0	keine Umsetzung
$[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2]]$	36879380 / n.d.	94,93 / 0	keine Umsetzung
$[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2]]$	34898038 / 739684	89,8 / 1,99	1,9
$(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{Bn}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3]$	20571803 / 9729946	52,70 / 34,37	36,3
${}^t\text{Bu}_4\text{N}[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{WO}_4)_2]$	14471337 / 16727245	36,91 / 59,57	58,5
$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Cu}(\text{en})_2]$	24728417 / 1324349	63,47 / 4,10	5,3
$\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ (Verhältnis 2:1)	39524522 / Spuren	101,78 / Spuren	nahezu keine Umsetzung
$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$ (2. Durchlauf)	33181496 / 617571	85,36 / 1,55	1,6
$[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MeOH}]$ (2. Durchlauf)	32277369 / 1371241	83,02 / 4,26	4,3
$[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2\text{WO}_4 \cdot \text{MeOH}]$ (2. Durchlauf)	33507713 / Spuren	86,20 / Spuren	nahezu keine Umsetzung

#### Herstellung der $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ -Mischung:

Die  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ -Mischung wurde synthetisiert durch Calcinierung von  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  bei 600 °C für 24 h. Das nach der Calcinierung erhaltene Produkt wurde mit Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die Reflexe des Diffraktogramms konnten nach Vergleich mit der Datenbank dem Zinndioxid ( $\text{SnO}_2$  [77-0447]) und dem Molybdäntrioxid ( $\text{MoO}_3$  [05-0508]) zugeordnet werden (Abb. 4.21.1)

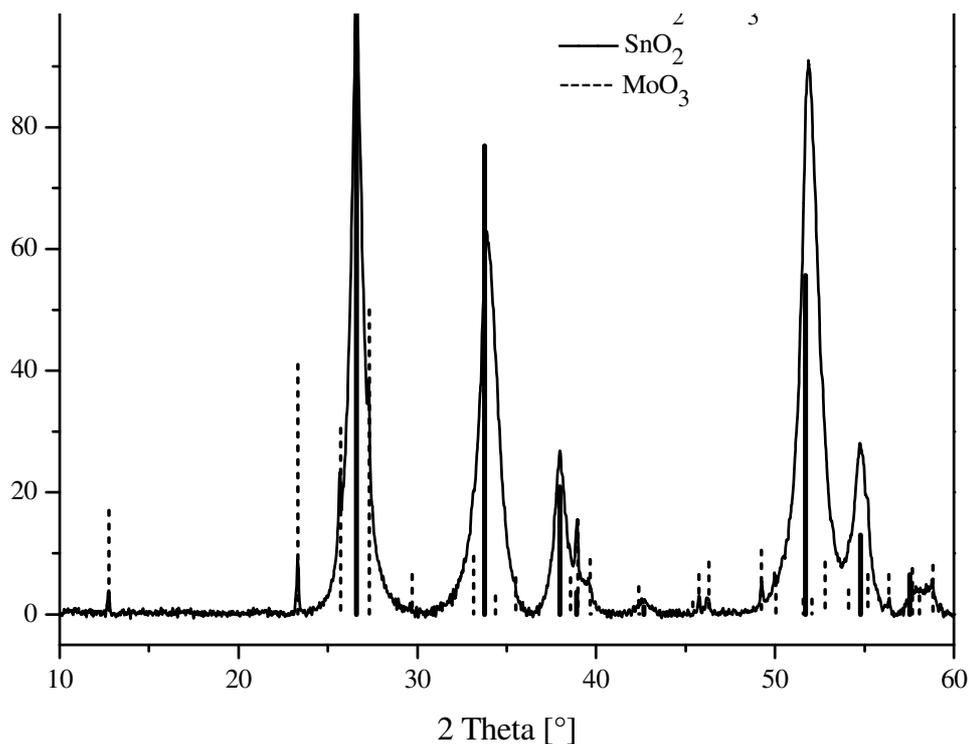


Abb. 4.21.1 Röntgendiffraktogramm des Produktes der Calcinierung, sowie Reflexe von SnO<sub>2</sub> und MoO<sub>3</sub>

#### 4.22 Synthese von $[\{\text{Zn}(\text{tren})\}_2\text{adipat}][\{\text{(Ph}_3\text{Sn)adi}\}_2]$ (**21**)

40 mg (Ph<sub>3</sub>Sn)adi werden in ca 5 ml DMF gelöst. Überschichtet man diese Lösung mit einer Lösung von 15 mg [Zn(tren)adi] in MeOH erhält man nach einigen Tagen **21** in Form kleiner farbloser Kristallnadeln

Ausbeute : einige Kristalle

EA [%]: C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>MoO<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub> (1555,65 g/mol); C 50,37 (calc. 50,89), H 5,76 (5,95), N 7,29 (7,19)

IR [cm<sup>-1</sup>]: 3347s, 3229m, 3149m, 3056m, 2940s, 2866m, 1957w, 1888w, 1826w, 1613s, 1379s, 1302s, 1197m, 1068m, 1008m, 985m, 914m, 883m, 780m, 730m, 699m, 655m, 621m, 589m, 539m, 456m

TG: ca. 230–300 °C (33 %) und 300–400 °C (16 %) und 400–530 °C (21 %) (organische Anteile); die restlichen Masseprozent entsprechen der Masse eines Oxidgemisches mit der formalen Zusammensetzung Sn<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

## 5 Anhang

### 5.1 Gerätedaten und Analytik

#### *Infrarotspektroskopie*

Die IR-Spektren wurden an einem Tensor 27 der Firma Bruker im ATR-Modus gemessen. Indizierung der IR-Spektren erfolgte mit w = schwach, m = mittel und s = stark, Sch = Schulter

#### *Elementaranalysen*

Die Elementaranalysen (C, H, N) wurden an einem Gerät CHNS 932 der Firma LECO bestimmt bzw. bei Stickstoffgehalten ab 10 % an einem Vario El von Elementar Analysensysteme GmbH.

#### *Differential-Thermogravimetrische Analysen*

Die DTA- und TG-Analysen wurden an einem STA 409 der Firma Netzsch, mit einer Aufheizrate von 25,00/10,00 K/min in Korundtiegeln unter Luftatmosphäre durchgeführt.

#### *GC-FID und GC-MS Messungen*

GC-FID: Die GC-FID Messungen wurden an einem GC 6000 Vega Series 2 der Firma Carlo Erba Instruments durchgeführt. Die eingebaute Säule war eine DB-5 (30 m × 0,32 mm (ID) × 0,25 µm (FD)). Gemessen wurde bei einem konstanten Druck von 70 kPa, dies entspricht einer Flußrate von 1,7 ml/sec bei 100 °C. Der Split lag bei 1:10, eingespritzt wurde 1 ml der Lösung. Der Druck der FID-Gase lag bei 50 kPa H<sub>2</sub> und 120 kPa Luft.

Temperaturprogramm:

$$100\text{ °C} \xrightarrow{5\text{ °C/min}} 200\text{ °C} \xrightarrow{10\text{ °C/min}} 250\text{ °C}$$

GC-MS: Das GC der GC-MS Messung war ein HP 5890, das MS ein HP 5972 A. Gemessen wurde mit einer SLB-5MS Säule (30 m × 0,25 mm (ID) × 0,25 µm (FD)) und im FullScan-Mode (m/z 50-520) mit einer Injektortemperatur von 250 °C und der Transferline von 250 °C

Temperaturprogramm:

$$50\text{ °C} \xrightarrow{5\text{ °C/min}} 200\text{ °C} \xrightarrow{20\text{ °C/min}} 250\text{ °C}$$

#### *Röntgenpulverdiffraktogramme*

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an einem Gerät STADIP MP von Stoe unter Nutzung von CoK $\alpha_1$ -Strahlung (Germanium-monochromator) und einer Bildplatte als Detektor bei einer Auflösung von 0,03° für 2 $\theta$  aufgenommen. Die Identifizierung der Reflexe erfolgte mittels Referenzdaten aus der PDF-Datenbank <sup>[139]</sup>.

*Röntgeneinkristallstrukturanalysen*

Die Kristallstrukturuntersuchungen erfolgten an einem STOE IPDS und STOE I2T-IPDS. Hierbei wurde für die Beugungsexperimente ein Flächendetektor benutzt. Alle Proben wurden mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung unter Verwendung von Graphitmonochromatoren untersucht. Die Kristallstruktur wurde mit den Programmen X-STEP32 und SHELX durch Nutzung direkter Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt <sup>[140]</sup>.

Die Optimierung der Atomparameter erfolgte über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung folgender Gewichtungsfunktion:

$$\frac{1}{w} = \sigma^2(F_o)$$

Für die ermittelten Güterwerte gilt:

$$R_I = \left( \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|} \right)$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w \cdot (F_o^2)^2]}}$$

Die Atomformfaktoren  $f$  wurden aus den Atomformfaktoren der ruhenden Atome  $f_o$  über folgende Beziehung korrigiert:

$$f = f_o \exp\left(-B \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2}\right); B = 8 \pi^2 U$$

Hierbei ist  $U$  der Temperaturfaktor, welcher mit der Schwingungsamplitude des Atoms in folgender Beziehung steht:

$$U = \bar{u}^2$$

Die Koeffizienten  $U_{iso}$  und  $U_{ij}$  geben Auskunft über die isotropen bzw. anisotropen Schwingungstensoren  $T$ :

$$T = -\ln \left( \frac{f}{f_o} \right)$$

wobei

$$T_{iso} = 8 \pi^2 U_{iso} \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2} \quad \text{bzw.} \quad T_{anis} = 2 \pi^2 \left( \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} m_i m_j a_i^* a_j^* \right)$$

mit  $m_i / m_j$

Miller'sche Indizes ( $m_1 = h, m_2 = k, m_3 = l$ )

$a_i / a_j$	Gitterkonstanten ( $a_1 = a, a_2 = b, a_3 = c$ )
$a_i^* / a_j^*$	reziproke Gitterkonstanten ( $a_1^* = a^*, a_2^* = b^*, a_3^* = c^*$ )

Der Koeffizient  $U_{eq}$  errechnet sich aus einem Drittel des orthogonalisierten Schwingungstensors  $U_{ij}$ . Bei allen Verbindungen wurden die Wasserstoffatome der CH-, CH<sub>2</sub>-, und CH<sub>3</sub>-Gruppen geometrisch positioniert und mit einem isotropen Strukturfaktor von  $1,2 \times U_{eq}(C)$  in das Modell einbezogen. Den Wasserstoffatomen der NH- und NH<sub>2</sub>-Gruppen bzw. den OH-Gruppen wurde ein isotroper Temperaturfaktor von  $1,2 \times U_{eq}(N)$  bzw.  $1,2 \times U_{eq}(O)$  zugewiesen und 87 pm bzw. 83 pm fixiert. Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden mit Hilfe des Programmes Diamond Version 2.1e erstellt <sup>[141]</sup>. Topologische Analysen und schematische Abbildungen der Netzwerke wurden mit dem Programm TOPOS angefertigt <sup>[142]</sup>. Soweit möglich wurden die graph set mit Hilfe des Programm Mercury formuliert <sup>[143]</sup>. Die statistische Analyse der Bindungslängen im Polyeder erfolgt mit dem Programm ConQuest <sup>[144]</sup> (CSD-Datenbank Mai 2012).

## 5.2 Röntgeneinkristallstrukturanalysen

### 5.2.1 [Cu(en)<sub>2</sub>][WO<sub>4</sub>] (1)

Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> W
Molekulargewicht [g/mol]	431,60
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P n a b
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	7,7452(8); 10,0740(14); 14,0217(15)
α;β;γ; [°]	90;90;90
V [Å <sup>3</sup> ]	1094,0(2)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,620
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,190 × 0,228 × 0,494
Messbereich 2Θ [°]	2,49-26,01
Reflexe, gemessene / unabhängige	7311 / 1072
Unabhängige Reflexe (I > 2σ(I))	791
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	81 / 4
μ(Mo–Kα) [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	12,447 / numerisch
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	1,271/-2,952
R <sub>int</sub>	0,1572
Vollst, bis Θ <sub>max</sub> [%]	98,9
R1 / wR2 (I > 2σ(I))	0,0285/0,0592
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0387/0,0637

#### Lageparameter (x10<sup>4</sup>) und Koeffizienten U<sub>eq</sub> [Å<sup>2</sup>x10<sup>4</sup>]:

Atom	X	Y	Z	U <sub>eq</sub>	Atom	X	Y	Z	U <sub>eq</sub>
C(1)	-2705(8)	2237(4)	6969(4)	33(2)	O(2)	-6629(5)	1138(3)	5918(2)	28(1)
C(2)	-3402(8)	3649(4)	6888(3)	33(1)	O(1)	-9185(5)	3182(3)	5455(3)	33(1)
N(1)	-2960(6)	1581(3)	6039(3)	23(1)	Cu(1)	-2500	2894(1)	5000	29(1)
N(2)	-2614(6)	4256(4)	6036(3)	25(1)	W(1)	-7500	2154(1)	5000	18(1)

#### Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
C(1)-N(1)	147,5(7)	O(1)-W(1)	178,4(4)
C(2)-N(2)	147,4(6)	Cu(1)-N(1)#1	200,0(4)

## Anhang

N(1)-Cu(1)	200,0(4)	Cu(1)-N(2)#1	200,1(4)
N(2)-Cu(1)	200,1(4)	W(1)-O(2)#2	177,8(3)
O(2)-W(1)	177,8(3)	W(1)-O(1)#2	178,4(4)

Symmetrieoperationen: #1  $-x-1/2, y, -z+1$  #2  $-x-3/2, y, -z+1$

Bindungswinkel			
N(1)-C(1)-C(2)	107,7(4)	N(1)-Cu(1)-N(2)#1	172,17(17)
N(2)-C(2)-C(1)	107,5(4)	N(2)-Cu(1)-N(2)#1	93,4(2)
C(1)-N(1)-Cu(1)	108,9(3)	O(2)#2-W(1)-O(1)	108,40(17)
C(2)-N(2)-Cu(1)	108,8(3)	O(2)#2-W(1)-O(2)	109,70(19)
N(1)#1-Cu(1)-N(1)	97,2(2)	O(1)-W(1)-O(1)#2	109,0(2)
N(1)#1-Cu(1)-N(2)	172,17(17)	O(2)-W(1)-O(1)	110,66(17)
N(1)-Cu(1)-N(2)	85,22(18)	O(2)#2-W(1)-O(1)#2	110,66(17)
N(1)#1-Cu(1)-N(2)#1	85,22(18)	O(2)-W(1)-O(1)#2	108,40(17)

Symmetrieoperationen: #1  $-x-1/2, y, -z+1$  #2  $-x-3/2, y, -z+1$

5.2.2  $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{CrO}_4] \cdot \frac{7}{3} \text{H}_2\text{O}$  (2)

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{62}\text{Cr}_3\text{Cu}_3\text{N}_{12}\text{O}_{19}$
Molekulargewicht [g/mol]	1025,36
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P 1
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	9,463(10); 12,501(11); 17,26(3)
$\alpha;\beta;\gamma$ ; [°]	98,35(10); 104,09(10); 93,33(8)
V [Å <sup>3</sup> ]	1950(4)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,747
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,184 × 0,302 × 0,430
Messbereich 2 $\Theta$ [°]	2,64-26,00
Reflexe, gemessene / unabhängige	16687 / 7657
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	6085
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	585 / 38
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	2,494 / numerisch
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	0,934/-0,573
Rint	0,0262
Vollst, bis $\Theta_{\text{max}}$ [%]	99,6
R1 / wR2 ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0299/0,0747
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0391/0,0775

**Lageparameter (x10<sup>4</sup>) und Koeffizienten Ueq [Å<sup>2</sup>x10<sup>4</sup>]:**

Atom	X	Y	Z	Ueq	Atom	X	Y	Z	Ueq
C(1)	-6439(3)	-268(2)	-3406(2)	40(1)	O(2)	-5026(2)	3043(1)	-5012(1)	34(1)
C(2)	-5613(3)	275(2)	-2562(1)	40(1)	O(1)	-4314(2)	1244(1)	-4413(1)	36(1)
C(3)	-1295(3)	-353(2)	-4352(1)	37(1)	O(4)	-2420(2)	3071(1)	-3957(1)	38(1)
C(4)	-460(3)	182(2)	-3503(2)	38(1)	O(5)	-2641(2)	-1213(2)	-2435(1)	58(1)
C(5)	-4516(3)	-5327(2)	-1445(2)	39(1)	O(7)	-2084(2)	-2816(1)	-3498(1)	40(1)
C(6)	-3672(3)	-4764(2)	-608(2)	39(1)	O(6)	-3027(2)	-3275(2)	-2228(1)	68(1)
C(7)	549(3)	-5218(2)	-2469(1)	41(1)	O(8)	-323(2)	-2293(1)	-1984(1)	34(1)
C(8)	1417(3)	-4686(2)	-1627(2)	38(1)	O(9)	-547(2)	-6227(1)	-586(1)	32(1)
C(9)	-2988(3)	-504(2)	-67(2)	40(1)	O(12)	-2557(2)	-7985(1)	-1006(1)	33(1)
C(10)	-2384(3)	265(2)	729(2)	41(1)	O(11)	-90(2)	-8021(1)	-1544(1)	34(1)
C(11)	-7644(3)	-5177(2)	-4494(2)	48(1)	O(10)	75(2)	-8032(1)	31(1)	32(1)
C(12)	-6580(3)	-4405(2)	-3828(2)	45(1)	O(13)	-7626(2)	2528(2)	-3222(2)	65(1)

## Anhang

N(1)	-5402(2)	-875(2)	-3769(1)	35(1)	O(14)	-105(2)	2368(2)	-4495(1)	56(1)
N(2)	-4300(2)	911(2)	-2633(1)	32(1)	O(15)	-5194(3)	-2477(2)	-1399(1)	62(1)
N(3)	-2688(2)	-893(1)	-4290(1)	30(1)	O(16)	2236(2)	-2221(2)	-2476(1)	64(1)
N(4)	-1457(2)	870(2)	-3167(1)	31(1)	O(17)	-4808(2)	-7470(2)	-258(1)	58(1)
N(5)	-3495(2)	-5976(2)	-1795(1)	33(1)	O(18)	2756(3)	-7452(2)	-1562(1)	66(1)
N(6)	-2326(2)	-4182(2)	-688(1)	32(1)	O(19)	483(3)	-3008(2)	-4001(1)	72(1)
N(7)	-701(2)	-5908(2)	-2374(1)	35(1)	Cr(1)	-4166(1)	2579(1)	-4210(1)	24(1)
N(8)	387(2)	-4156(1)	-1215(1)	30(1)	Cr(2)	-2031(1)	-2417(1)	-2537(1)	28(1)
N(9)	-2129(2)	-229(2)	-628(1)	30(1)	Cr(3)	-781(1)	-7567(1)	-772(1)	23(1)
N(10)	-800(2)	182(2)	990(1)	30(1)	Cu(1)	-3428(1)	6(1)	-3437(1)	27(1)
N(11)	-7195(2)	-5133(2)	-5255(1)	35(1)	Cu(2)	-1530(1)	-5091(1)	-1515(1)	29(1)
N(12)	-5093(2)	-4699(2)	-3827(1)	38(1)	Cu(3)	0	0	0	25(1)
O(3)	-4883(2)	2978(1)	-3436(1)	35(1)	Cu(4)	-5000	-5000	-5000	29(1)

### Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
N(1)-Cu(1)	202,2(3)	Cu(4)-N(11)#2	200,7(3)
N(2)-Cu(1)	202,3(3)	Cu(4)-N(12)#2	202,9(4)
N(3)-Cu(1)	200,8(3)	O(1)-Cr(1)	164,5(2)
N(4)-Cu(1)	201,5(3)	O(2)-Cr(1)	162,9(3)
N(5)-Cu(2)	202,1(3)	O(3)-Cr(1)	166,8(3)
N(6)-Cu(2)	201,1(3)	O(4)-Cr(1)	165,9(3)
N(7)-Cu(2)	202,0(3)	O(5)-Cr(2)	164,4(2)
N(8)-Cu(2)	201,2(3)	O(7)-Cr(2)	164,9(3)
N(9)-Cu(3)	202,4(3)	O(6)-Cr(2)	161,8(3)
O(9)-Cu(2)	235,3(3)	O(8)-Cr(2)	165,0(3)
N(10)-Cu(3)	201,9(3)	O(9)-Cr(3)	165,0(2)
N(11)-Cu(4)	200,7(3)	O(10)-Cr(3)	163,0(3)
N(12)-Cu(4)	202,9(4)	O(11)-Cr(3)	166,5(3)
Cu(3)-N(10)#1	201,9(3)	O(12)-Cr(3)	166,4(2)
Cu(3)-N(9)#1	202,4(3)		

Symmetrioperationen: #1 -x,-y,-z #2 -x-1,-y-1,-z-1

Bindungswinkel			
N(1)-Cu(1)-N(2)	84,36(13)	N(12)#2-Cu(4)-N(12)	180,000(1)
N(3)-Cu(1)-N(1)	92,86(13)	N(6)-Cu(2)-O(9)	91,86(12)
N(3)-Cu(1)-N(2)	176,19(8)	N(8)-Cu(2)-O(9)	90,55(11)
N(3)-Cu(1)-N(4)	84,62(13)	N(7)-Cu(2)-O(9)	91,36(12)
N(4)-Cu(1)-N(1)	176,98(8)	N(5)-Cu(2)-O(9)	90,40(11)
N(4)-Cu(1)-N(2)	98,09(13)	O(1)-Cr(1)-O(3)	109,83(12)
N(6)-Cu(2)-N(5)	84,43(13)	O(1)-Cr(1)-O(4)	110,47(12)
N(6)-Cu(2)-N(7)	176,01(8)	O(2)-Cr(1)-O(1)	108,88(13)
N(6)-Cu(2)-N(8)	93,30(13)	O(2)-Cr(1)-O(3)	110,14(13)
N(7)-Cu(2)-N(5)	97,89(13)	O(2)-Cr(1)-O(4)	109,19(13)
N(8)-Cu(2)-N(5)	177,56(8)	O(4)-Cr(1)-O(3)	108,34(13)

N(8)-Cu(2)-N(7)	84,33(13)	O(5)-Cr(2)-O(7)	108,94(13)
N(9)-Cu(3)-N(9)#1	180,00(14)	O(5)-Cr(2)-O(8)	107,49(13)
N(10)-Cu(3)-N(9)	84,83(13)	O(6)-Cr(2)-O(5)	109,88(15)
N(10)#1-Cu(3)-N(9)	95,17(13)	O(6)-Cr(2)-O(7)	110,31(15)
N(10)-Cu(3)-N(9)#1	95,17(13)	O(6)-Cr(2)-O(8)	110,31(13)
N(10)#1-Cu(3)-N(9)#1	84,83(13)	O(7)-Cr(2)-O(8)	109,84(13)
N(10)-Cu(3)-N(10)#1	180,00(9)	O(9)-Cr(3)-O(11)	109,53(12)
N(11)-Cu(4)-N(12)	84,90(14)	O(9)-Cr(3)-O(12)	109,79(11)
N(11)#2-Cu(4)-N(12)	95,10(14)	O(10)-Cr(3)-O(9)	108,89(13)
N(11)#2-Cu(4)-N(12)#2	84,90(14)	O(10)-Cr(3)-O(11)	109,24(13)
N(11)-Cu(4)-N(12)#2	95,10(14)	O(10)-Cr(3)-O(12)	110,07(12)
N(11)-Cu(4)-N(11)#2	180,000(1)	O(12)-Cr(3)-O(11)	109,31(13)

Symmetrioperationen: #1 -x,-y,-z #2 -x-1,-y-1,-z-1

### Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 2

D-H...A	D-H [pm]	H...A [pm]	D...A [pm]	D-H...A [°]	Graph set
N1-H2...O1 <sup>i</sup>	87,4(18)	222(2)	304,7(6)	159(3)	C1,1(10)
N2-H3...O12 <sup>ii</sup>	88(2)	213(2)	297,8(6)	164(2)	C1,1(10)
N2-H4...O3	86(2)	228(2)	312,1(6)	167(3)	S1,1(6)
N3-H5...O1	86(2)	231(2)	311,9(6)	155,5(18)	C1,1(10)
N3-H6...O7	88(2)	208(2)	295,1(6)	170(2)	S1,1(6)
N4-H7...O4	86(2)	248(2)	332,2(6)	165(2)	S1,1(6)
N4-H8...O11	87(2)	204(2)	288,8(6)	166(2)	C1,1(10)
N5-H9...O12	87(2)	225(2)	310,0(6)	167(3)	S1,1(6)
N5-H10...O3 <sup>ii</sup>	85(2)	206(2)	289,4(6)	167(3)	C1,1(10)
N6-H11...O9 <sup>i</sup>	88(2)	219(3)	301,6(6)	157(2)	C1,1(10)
N6-H12...O6	87(2)	232(2)	298,1(6)	133(2)	C1,1(10)
N7-H13...O11	87(2)	235(2)	320,0(6)	165(3)	S1,1(6)
N7-H15...O4 <sup>ii</sup>	87(2)	204(2)	288,5(6)	164(2)	C1,1(10)
N8-H15...O9 <sup>i</sup>	86(2)	222,6(19)	304,1(6)	157(3)	C1,1(10)
N8-H16...O8	88(2)	202(2)	287,9(6)	168(2)	C1,1(10)
N9-H17...O5	88(2)	227(2)	309,2(6)	156(2)	C1,1(10)
N9-H18...O12 <sup>ii</sup>	88(2)	214(2)	300,0(6)	167(2)	S1,1(6)
N10-H19...O11 <sup>i</sup>	86(2)	224(2)	309,0(6)	171(2)	S1,1(6)
N10-H20...O8 <sup>i</sup>	86(2)	207(2)	291,6(6)	170(3)	C1,1(10)
N11-H21...O7 <sup>iv</sup>	88(3)	214(3)	302,5(6)	168(3)	C1,1(10)
N11-H22...O4 <sup>i</sup>	84(3)	227(3)	308,4(6)	164(3)	S1,1(6)
N12-H23...O3 <sup>iii</sup>	86(4)	220(4)	308,1(6)	169(3)	S1,1(6)
N12-H24...O6	86(2)	251(3)	318,8(6)	149(3)	C1,1(10)
O13-H25...O3	84(3)	192(3)	274,7(5)	171(4)	C1,1(10)
O13-H26...O18 <sup>v</sup>	83(2)	197(2)	279,6(6)	176(4)	D1,1(2)
O14-H27...O13 <sup>vii</sup>	84(3)	193(3)	277,1(6)	172(4)	D1,1(2)
O14-H28...O4	83(3)	190(3)	272,2(5)	168(4)	D1,1(2)
O15-H29...O6	80(3)	213(3)	291,5(6)	165(4)	D1,1(2)

O15–H30...O16 <sup>viii</sup>	84(3)	191(3)	274,5(6)	176(3)	D1,1(2)
O16–H31...O8	83(3)	192(3)	275,5(5)	175(4)	D1,1(2)
O16–H32...O19	81(2)	198(3)	275,4(6)	159(4)	D1,1(2)
O17–H33...O15 <sup>ix</sup>	84(2)	204(2)	287,1(6)	170(4)	D1,1(2)
O17–H34...O12	82(4)	203(4)	280,6(6)	159(4)	D1,1(2)
O18–H35...O17 <sup>x</sup>	84(3)	199(3)	280,5(6)	166(3)	D1,1(2)
O18–H36...O11	81(3)	196(3)	275,3(6)	167(4)	D1,1(2)
O19–H37...O7	84(3)	195(3)	278,4(6)	177(4)	D1,1(2)
O19–H38...O14 <sup>xi</sup>	84(3)	194(3)	277,3(6)	172(5)	D1,1(2)

Symmetrieoperationen: i:  $-1-x,-y,-1-z$ ; ii:  $x,1+y,z$ ; iii:  $x,-1+y,z$ ; iv:  $-x,-y,-z$ ; v:  $-1-x,-1-y,-1-z$ ; vi:  $-1+x,1+y,z$ ; vii:  $1+x,y,z$ ; viii:  $-1+x,y,z$ ; ix:  $-1-x,-1-y,-z$ ; x:  $1+x,y,z$ ; xi:  $-x,-y,-1-z$

**5.2.3 [Ni<sub>2</sub>(tren)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] · 8 H<sub>2</sub>O (3)**

Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>26</sub> MoN <sub>4</sub> NiO <sub>8</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	436,96
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	8,6285(14); 13,868(4); 13,149(2)
α;β;γ; [°]	90; 100,760(19); 90
V [Å <sup>3</sup> ]	1545,8(5)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,878
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,190 × 0,228 × 0,228
Messbereich 2Θ [°]	2,82-25,93
Reflexe, gemessene / unabhängige	6748 / 2948
Unabhängige Reflexe (I > 2σ(I))	2414
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	237 / 14
μ(Mo–Kα) [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	2,069 / numerisch
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	0,548/-0,757
R <sub>int</sub>	0,0614
Vollst, bis Θ <sub>max</sub> [%]	97,6
R1 / wR2 (I > 2σ(I))	0,0258/0,0669
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0367/0,0772

**Lageparameter (x10<sup>4</sup>) und Koeffizienten U<sub>eq</sub> [Å<sup>2</sup>x10<sup>4</sup>]:**

Atom	X	Y	Z	U <sub>eq</sub>	Atom	X	Y	Z	U <sub>eq</sub>
Mo(1)	1561(1)	1042(1)	5453(1)	17(1)	C(1)	-2576(5)	2596(3)	6247(3)	24(1)
Ni(1)	-2758(1)	1307(1)	4535(1)	14(1)	C(3)	-1315(4)	3198(2)	4838(3)	22(1)
O(1)	-494(3)	925(2)	5440(2)	20(1)	C(6)	-4994(4)	2770(2)	3602(3)	22(1)
O(3)	1833(3)	1177(2)	4172(2)	32(1)	C(5)	-4235(4)	3206(3)	4649(3)	25(1)
O(2)	2772(3)	73(2)	6072(2)	20(1)	C(2)	-3717(5)	1830(3)	6497(3)	28(1)
N(3)	-4971(4)	1701(2)	3685(2)	19(1)	C(4)	-1210(5)	3006(2)	3725(3)	23(1)
N(4)	-1549(4)	1967(2)	3451(2)	20(1)	O(5)	4471(3)	-318(2)	8005(2)	29(1)
O(4)	2209(3)	2100(2)	6131(2)	35(1)	O(6)	2766(4)	4015(2)	5919(2)	29(1)
N(1)	-2724(3)	2712(2)	5118(2)	17(1)	O(8)	-7692(4)	4546(2)	3897(3)	37(1)
N(2)	-3581(4)	934(2)	5903(3)	25(1)	O(7)	447(5)	165(3)	2197(3)	56(1)

**Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:**

Bindungslängen			
N(1)-C(1)	147,5(5)	Mo(1)-O(4)	175,4(3)
N(1)-C(3)	149,5(5)	Ni(1)-N(1)	209,1(3)
N(1)-C(5)	150,0(4)	Ni(1)-N(2)	211,8(3)
N(2)-C(2)	148,5(5)	Ni(1)-N(3)	209,8(3)
N(3)-C(6)	148,6(4)	Ni(1)-N(4)	212,5(3)
N(4)-C(4)	150,1(4)	Ni(1)-O(1)	215,6(2)
Mo(1)-O(1)	177,7(3)	Ni(1)-O(2)#1	207,3(2)
Mo(1)-O(2)	180,1(2)	O(2)-Ni(1)#1	207,3(2)
Mo(1)-O(3)	175,3(3)		

Symmetrieoperationen: #1 -x,-y,-z+1

Bindungswinkel			
C(1)-N(1)-C(3)	112,1(3)	O(4)-Mo(1)-O(1)	107,70(13)
C(1)-N(1)-C(5)	111,6(3)	O(4)-Mo(1)-O(2)	106,95(11)
C(3)-N(1)-C(5)	112,2(3)	Mo(1)-O(1)-Ni(1)	141,49(14)
N(1)-C(1)-C(2)	110,8(3)	Mo(1)-O(2)-Ni(1)#1	123,61(12)
N(1)-C(3)-C(4)	111,0(3)	N(1)-Ni(1)-N(2)	84,30(12)
N(1)-C(5)-C(6)	112,4(3)	N(1)-Ni(1)-N(3)	84,38(11)
N(2)-C(2)-C(1)	110,6(3)	N(1)-Ni(1)-N(4)	82,51(12)
N(3)-C(6)-C(5)	109,3(3)	N(2)-Ni(1)-N(4)	163,73(13)
N(4)-C(4)-C(3)	111,0(3)	N(3)-Ni(1)-N(2)	95,76(13)
C(1)-N(1)-Ni(1)	105,0(2)	N(3)-Ni(1)-N(4)	92,41(13)
C(3)-N(1)-Ni(1)	106,6(2)	N(1)-Ni(1)-O(1)	94,45(10)
C(5)-N(1)-Ni(1)	108,9(2)	N(2)-Ni(1)-O(1)	83,34(11)
C(2)-N(2)-Ni(1)	108,3(2)	N(3)-Ni(1)-O(1)	178,60(11)
C(6)-N(3)-Ni(1)	107,3(2)	N(4)-Ni(1)-O(1)	88,20(11)
C(4)-N(4)-Ni(1)	110,5(2)	O(2)#1-Ni(1)-O(1)	85,70(9)
O(1)-Mo(1)-O(2)	115,46(11)	O(2)#1-Ni(1)-N(1)	178,64(11)
O(3)-Mo(1)-O(1)	108,25(12)	O(2)#1-Ni(1)-N(2)	97,06(12)
O(3)-Mo(1)-O(2)	110,07(12)	O(2)#1-Ni(1)-N(3)	95,49(10)
O(3)-Mo(1)-O(4)	108,17(14)	O(2)#1-Ni(1)-N(4)	96,14(11)

Symmetrieoperationen: #1 -x,-y,-z+1

5.2.4 [Zn(tren)MoO<sub>4</sub>] · ½ H<sub>2</sub>O (4)

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>38</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>9</sub> Zn <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	761,12
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P 1
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	8,260(7); 10,528(9); 15,526(11)
α;β;γ; [°]	95,74(6); 100,24(6); 96,09(7)
V [Å <sup>3</sup> ]	1311,3(18)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,928
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,720 × 0,480 × 0,960
Messbereich 2θ [°]	1,96-26,00
Reflexe, gemessene / unabhängige	8843 / 5118
Unabhängige Reflexe (I > 2σ(I))	4651
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	355 / 14
μ(Mo–Kα) [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	2,796 / numerisch
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	0,505/-0,555
R <sub>int</sub>	0,0244
Vollst, bis θ <sub>max</sub> [%]	99,4
R1 / wR2 (I > 2σ(I))	0,0262/0,0677
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0305/0,0710

Lageparameter (x10<sup>4</sup>) und Koeffizienten U<sub>eq</sub> [Å<sup>2</sup>x10<sup>4</sup>]:

Atom	X	Y	Z	U <sub>eq</sub>	Atom	X	Y	Z	U <sub>eq</sub>
C(1)	5117(4)	8321(3)	6672(2)	45(1)	N(6)	620(3)	3155(3)	8325(2)	40(1)
C(2)	4297(3)	9220(3)	6069(2)	38(1)	N(8)	2306(3)	1324(2)	9204(2)	33(1)
C(3)	-20(4)	8061(3)	6301(2)	45(1)	N(7)	3065(3)	3476(2)	10528(2)	35(1)
C(4)	1486(4)	9063(3)	6398(2)	37(1)	O(1)	2212(4)	4586(2)	5561(2)	69(1)
C(5)	2365(4)	8100(3)	4166(2)	42(1)	O(2)	4823(3)	3973(3)	6934(2)	80(1)
C(6)	1875(4)	9028(3)	4861(2)	36(1)	O(3)	3616(3)	2254(2)	5351(2)	62(1)
C(7)	4539(4)	1512(3)	8344(2)	42(1)	O(4)	1568(3)	2564(3)	6610(2)	62(1)
C(8)	3796(4)	774(3)	9012(2)	42(1)	O(5)	3326(3)	5428(2)	9195(2)	46(1)
C(9)	3161(4)	2168(3)	10779(2)	41(1)	O(6)	-112(3)	5925(2)	8753(2)	49(1)
C(10)	2008(4)	1174(3)	10097(2)	39(1)	O(7)	2343(3)	7787(2)	9917(2)	56(1)
C(11)	-328(4)	1931(3)	8453(2)	42(1)	O(8)	2446(3)	7415(3)	8110(2)	59(1)
C(12)	815(4)	892(3)	8516(2)	42(1)	O(9)	-2296(4)	5495(4)	7125(2)	75(1)

## Anhang

N(1)	515(4)	6774(3)	6320(2)	50(1)	Zn(1)	2361(1)	6519(1)	5607(1)	36(1)
N(2)	1817(4)	6759(3)	4290(2)	43(1)	Zn(2)	2898(1)	3497(1)	9186(1)	29(1)
N(3)	4849(4)	7003(3)	6184(2)	52(1)	Mo(1)	3082(1)	3356(1)	6126(1)	30(1)
N(4)	2523(3)	8715(2)	5753(1)	28(1)	Mo(2)	1981(1)	6646(1)	8990(1)	28(1)
N(5)	4882(3)	2906(2)	8671(2)	34(1)					

### Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
C(1)-N(3)	148,8(5)	O(4)-Mo(1)	174,9(3)
C(2)-N(4)	148,2(4)	O(5)-Mo(2)	179,9(2)
C(3)-N(1)	147,0(5)	O(6)-Mo(2)	177,2(3)
C(4)-N(4)	147,3(4)	O(7)-Mo(2)	174,1(3)
C(5)-N(2)	147,8(4)	O(8)-Mo(2)	173,6(3)
C(6)-N(4)	147,6(3)	N(1)-Zn(1)	206,1(3)
C(7)-N(5)	148,4(4)	N(2)-Zn(1)	206,1(3)
C(8)-N(8)	147,8(4)	N(3)-Zn(1)	207,8(4)
C(9)-N(7)	147,5(4)	N(4)-Zn(1)	228,7(3)
C(10)-N(8)	147,2(4)	N(5)-Zn(2)	207,2(3)
C(11)-N(6)	148,5(4)	N(6)-Zn(2)	207,9(3)
C(12)-N(8)	147,7(4)	N(8)-Zn(2)	229,2(3)
O(1)-Mo(1)	177,8(3)	N(7)-Zn(2)	206,7(3)
O(2)-Mo(1)	174,9(3)	O(1)-Zn(1)	201,9(3)
O(3)-Mo(1)	173,4(3)	O(5)-Zn(2)	202,5(3)

Bindungswinkel			
O(2)-Mo(1)-O(1)	111,93(16)	N(2)-Zn(1)-N(3)	114,20(14)
O(2)-Mo(1)-O(4)	109,87(14)	N(2)-Zn(1)-N(4)	81,45(11)
O(3)-Mo(1)-O(1)	107,84(14)	N(3)-Zn(1)-N(4)	80,04(13)
O(3)-Mo(1)-O(2)	110,24(17)	N(5)-Zn(2)-N(6)	115,35(12)
O(3)-Mo(1)-O(4)	108,10(15)	N(5)-Zn(2)-N(8)	81,45(11)
O(4)-Mo(1)-O(1)	108,76(15)	N(6)-Zn(2)-N(8)	80,09(12)
O(6)-Mo(2)-O(5)	109,48(12)	N(7)-Zn(2)-N(5)	115,94(11)
O(7)-Mo(2)-O(5)	108,70(13)	N(7)-Zn(2)-N(6)	121,30(12)
O(7)-Mo(2)-O(6)	110,90(13)	N(7)-Zn(2)-N(8)	81,12(11)
O(8)-Mo(2)-O(5)	109,50(13)	O(1)-Zn(1)-N(1)	97,36(14)
O(8)-Mo(2)-O(6)	110,27(13)	O(1)-Zn(1)-N(2)	102,09(13)
O(8)-Mo(2)-O(7)	107,96(14)	O(1)-Zn(1)-N(3)	99,20(14)
Mo(1)-O(1)-Zn(1)	141,76(17)	O(1)-Zn(1)-N(4)	176,34(10)
Mo(2)-O(5)-Zn(2)	133,04(12)	O(5)-Zn(2)-N(5)	101,26(11)
N(1)-Zn(1)-N(2)	116,49(14)	O(5)-Zn(2)-N(6)	98,70(12)
N(1)-Zn(1)-N(3)	121,30(15)	O(5)-Zn(2)-N(7)	97,53(12)
N(1)-Zn(1)-N(4)	80,10(12)	O(5)-Zn(2)-N(8)	177,29(9)

**5.2.5 [(Ph<sub>3</sub>Sn)<sub>6</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 2 DMF] (5)**

Summenformel	C <sub>114</sub> H <sub>104</sub> Mo <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>14</sub> Sn <sub>6</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	2725,95
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	13,4865(5); 44,9102(13); 18,2648(5)
α;β;γ; [°]	90; 90,786(5); 90
V [Å <sup>3</sup> ]	11061,6(6)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,637
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,076 × 0,190 × 0,418
Messbereich 2θ [°]	1,76–24,08
Reflexe, gemessene / unabhängige	39623 / 16697
Unabhängige Reflexe (I > 2σ(I))	11861
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	1290 / 1
μ(Mo–Kα) [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	1,719 / keine
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	1,556 / -1,706
Rint	0,1322
Vollst, bis Θ <sub>max</sub> [%]	95,2
R1 / wR2 (I > 2σ(I))	0,0698 / 0,1865
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0938 / 0,2034

**Lageparameter (x10<sup>4</sup>) und Koeffizienten Ueq [Å<sup>2</sup>x10<sup>4</sup>]:**

Atom	X	Y	Z	Ueq	Atom	X	Y	Z	Ueq
C(1)	-3392(18)	-243(6)	9105(14)	48(7)	C(68)	-1091(10)	2432(3)	5927(12)	100(7)
C(2)	-2880(20)	-474(7)	9457(17)	83(9)	C(69)	-2039(11)	2516(4)	5716(14)	126(9)
C(3)	-3180(30)	-603(6)	10075(18)	87(10)	C(70)	-2384(8)	2793(3)	5851(7)	56(3)
C(4)	-3960(30)	-497(10)	10400(20)	78(11)	C(71)	-1746(9)	2995(3)	6139(8)	65(4)
C(5)	-4470(30)	-280(9)	10189(18)	104(12)	C(72)	-796(8)	2914(2)	6371(8)	63(4)
C(6)	-4178(17)	-128(6)	9529(15)	71(8)	C(73)	2154(8)	4187(3)	6264(8)	61(3)
C(201)	-3266(19)	-157(6)	9233(15)	33(7)	C(74)	1540(15)	4421(6)	6110(11)	125(9)
C(202)	-2680(20)	-24(8)	9780(19)	75(10)	C(75)	1361(17)	4645(6)	6608(16)	148(11)
C(203)	-2790(30)	-111(12)	10523(17)	110(19)	C(76)	1863(14)	4667(5)	7246(11)	102(6)
C(204)	-3540(40)	-351(14)	10650(40)	110(20)	C(77)	2476(14)	4428(4)	7440(9)	88(5)
C(205)	-4010(50)	-500(14)	10020(40)	100(20)	C(78)	2629(10)	4199(4)	6978(8)	73(4)

Anhang

C(206)	-3900(20)	-396(7)	9389(19)	65(9)	C(79)	3928(10)	3690(4)	5455(8)	69(4)
C(7)	-1560(8)	-39(2)	7719(7)	51(3)	C(80)	4421(10)	3497(3)	5940(8)	65(3)
C(8)	-766(10)	-153(4)	8147(8)	73(4)	C(81)	5385(11)	3433(4)	5889(9)	78(4)
C(9)	183(10)	-168(4)	7863(10)	86(5)	C(82)	5974(13)	3560(6)	5352(10)	118(8)
C(10)	349(10)	-60(3)	7173(10)	74(4)	C(83)	5503(14)	3757(8)	4889(13)	169(14)
C(11)	-405(10)	60(3)	6745(8)	67(4)	C(84)	4512(15)	3819(7)	4948(13)	151(11)
C(12)	-1357(9)	71(3)	7025(8)	56(3)	C(85)	1096(12)	3601(4)	5108(8)	76(4)
C(13)	-4179(8)	105(3)	7371(7)	49(3)	C(86)	984(17)	3285(4)	5121(10)	105(6)
C(14)	-4313(9)	-50(3)	6703(7)	63(3)	C(87)	-30(20)	3187(6)	4769(12)	168(14)
C(15)	-5065(11)	40(4)	6191(8)	83(5)	C(88)	-700(30)	3402(14)	4490(18)	410(50)
C(16)	-5654(10)	281(5)	6367(11)	93(6)	C(89)	-410(14)	3596(6)	4436(11)	119(8)
C(17)	-5536(10)	425(4)	7000(10)	79(4)	C(90)	433(13)	3754(5)	4743(13)	114(7)
C(18)	-4800(9)	346(3)	7510(8)	64(3)	C(91)	4393(6)	3673(2)	8667(5)	34(2)
C(19)	511(9)	1062(3)	7583(6)	52(3)	C(92)	4670(8)	3878(2)	9220(7)	46(3)
C(20)	767(11)	770(3)	7767(9)	79(4)	C(93)	5142(9)	4136(3)	9024(9)	64(4)
C(21)	1756(14)	695(4)	7986(12)	109(7)	C(94)	5372(9)	4200(3)	8323(9)	67(4)
C(22)	2432(11)	919(5)	8009(10)	89(5)	C(95)	5086(10)	4011(3)	7793(8)	70(4)
C(23)	2198(11)	1196(4)	7836(8)	77(4)	C(96)	4628(5)	3742(2)	7952(4)	60(3)
C(24)	1263(9)	1275(3)	7626(7)	61(3)	C(97)	2504(5)	3194(2)	9606(4)	49(3)
C(25)	-1690(8)	913(2)	6442(6)	44(2)	C(98)	2453(5)	3320(2)	10298(4)	64(4)
C(26)	-1165(8)	771(2)	5907(7)	48(3)	C(99)	1614(11)	3275(4)	10741(9)	90(6)
C(27)	-1619(11)	579(3)	5415(7)	63(3)	C(100)	850(11)	3098(5)	10472(14)	116(9)
C(28)	-2624(10)	527(3)	5474(7)	62(3)	C(101)	891(10)	2976(4)	9809(14)	95(7)
C(29)	-3141(9)	662(3)	5986(8)	61(3)	C(102)	1709(9)	3019(3)	9367(9)	70(4)
C(30)	-2696(8)	850(2)	6469(6)	46(3)	C(103)	4490(8)	2876(3)	8444(9)	64(4)
C(31)	-1541(8)	1583(3)	7668(7)	56(3)	C(104)	4922(9)	2651(3)	8829(11)	84(5)
C(32)	-1757(11)	1822(4)	7228(9)	84(5)	C(105)	5396(11)	2409(5)	8465(12)	98(6)
C(33)	-2115(13)	2095(4)	7496(12)	103(6)	C(106)	5438(14)	2419(4)	7735(12)	94(5)
C(34)	-2231(12)	2123(4)	8236(14)	101(7)	C(107)	5056(11)	2638(5)	7316(11)	96(6)
C(35)	-2072(16)	1893(6)	8706(13)	126(9)	C(108)	4582(10)	2858(4)	7674(10)	83(5)
C(36)	-1695(13)	1624(4)	8421(12)	105(6)	C(110)	-3320(30)	-710(4)	7880(12)	260(30)
C(37)	2404(7)	868(2)	5202(7)	47(3)	C(111)	-4210(20)	-1186(7)	8366(19)	206(16)
C(38)	2555(8)	654(3)	4661(7)	55(3)	C(112)	-2586(19)	-1177(6)	7807(15)	149(10)
C(39)	2209(10)	367(3)	4728(9)	68(4)	C(120)	5275(8)	1120(3)	4659(8)	58(3)
C(40)	1711(10)	290(3)	5363(10)	70(4)	C(121)	5360(14)	820(7)	3611(15)	197(17)
C(41)	1554(10)	490(3)	5897(8)	68(4)	C(122)	6877(8)	1057(3)	4073(7)	57(3)
C(42)	1914(9)	779(3)	5813(8)	60(3)	O(2)	-2533(6)	903(2)	9578(4)	53(2)
C(43)	2941(7)	1571(3)	4180(6)	45(3)	O(3)	-3678(8)	981(2)	8302(5)	79(3)
C(44)	2041(9)	1667(3)	3863(7)	62(4)	O(4)	-1614(7)	920(2)	8138(5)	63(2)
C(45)	2025(11)	1869(4)	3264(8)	81(5)	O(5)	-257(5)	1452(2)	6316(4)	48(2)
C(46)	2908(11)	1969(3)	2973(8)	71(4)	O(6)	1565(4)	1500(2)	5505(4)	40(2)
C(47)	3775(9)	1878(3)	3264(8)	61(3)	O(7)	-251(5)	1766(2)	4951(4)	42(2)
C(48)	3821(8)	1681(3)	3861(7)	52(3)	O(8)	711(5)	2020(1)	6203(4)	39(2)
C(49)	3707(6)	1448(2)	6117(6)	43(3)	O(9)	1376(5)	2950(2)	7025(4)	44(2)
C(50)	3493(10)	1725(3)	6443(7)	62(3)	O(10)	892(6)	3501(2)	7664(5)	64(2)
C(51)	3973(12)	1816(4)	7075(10)	90(5)	O(11)	2278(7)	3501(2)	6515(5)	66(2)

## Anhang

C(52)	4643(12)	1631(4)	7408(9)	84(5)	O(1)	-2878(6)	420(2)	8556(5)	60(2)
C(53)	4860(10)	1357(4)	7111(9)	85(5)	O(12)	2812(5)	3275(2)	7938(4)	53(2)
C(54)	4391(8)	1271(3)	6466(7)	60(3)	O(13)	4374(5)	1081(2)	4715(5)	61(2)
C(55)	2236(8)	2522(2)	5877(6)	47(3)	O(14)	-3228(8)	-509(2)	7672(6)	81(3)
C(56)	2249(12)	2366(3)	5222(8)	70(4)	Mo(1)	-2670(1)	807(1)	8645(1)	47(1)
C(57)	3062(17)	2376(3)	4741(9)	95(6)	Mo(2)	446(1)	1683(1)	5748(1)	30(1)
C(58)	3836(13)	2559(4)	4908(11)	93(6)	Mo(3)	1829(1)	3307(1)	7288(1)	33(1)
C(59)	3809(11)	2713(4)	5483(10)	89(5)	Sn(1)	-3032(1)	-20(1)	8126(1)	47(1)
C(60)	3043(9)	2702(4)	5994(10)	95(6)	Sn(2)	-956(1)	1179(1)	7259(1)	48(1)
C(61)	1324(7)	2312(2)	7671(6)	38(2)	Sn(3)	2961(1)	1310(1)	5143(1)	41(1)
C(62)	2207(10)	2374(3)	8024(8)	64(3)	Sn(4)	1025(1)	2504(1)	6615(1)	36(1)
C(63)	2405(10)	2243(4)	8690(8)	77(4)	Sn(5)	2397(1)	3810(1)	5574(1)	54(1)
C(64)	1761(12)	2043(3)	9014(7)	70(4)	Sn(6)	3755(1)	3250(1)	8922(1)	37(1)
C(65)	854(12)	2005(4)	8654(8)	82(5)	N(1)	5822(6)	997(2)	4163(6)	49(2)
C(66)	638(10)	2123(4)	7990(8)	82(5)	N(2)	-3478(14)	-1003(3)	7944(9)	106(5)
C(67)	-443(7)	2627(2)	6270(5)	39(2)					

### Fehlordnungen:

Ph-Gruppe am Zinnatom Sn(1): FVAR 0,56340 (Besetzungsverhältnis 5,6:4,4)						
PART 1	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
PART 2	C(201)	C(202)	C(203)	C(204)	C(205)	C(206)

### Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
C(1)-Sn(1)	211(3)	O(14)-Sn(1)	236,4(10)
C(201)-Sn(1)	214(3)	O(4)-Sn(2)	218,0(9)
C(7)-Sn(1)	213,1(12)	O(5)-Sn(2)	232,7(8)
C(13)-Sn(1)	213,3(11)	O(1)-Sn(1)	213,4(8)
C(19)-Sn(2)	212,3(12)	O(6)-Sn(3)	217,9(6)
C(25)-Sn(2)	214,4(11)	O(8)-Sn(4)	233,7(6)
C(31)-Sn(2)	211,8(12)	O(9)-Sn(4)	218,5(7)
C(37)-Sn(3)	212,5(10)	O(11)-Sn(5)	221,6(8)
C(43)-Sn(3)	211,6(12)	O(13)-Sn(3)	231,1(7)
C(49)-Sn(3)	212,4(10)	O(2)-Sn(5)#1	223,2(8)
C(55)-Sn(4)	213,3(12)	O(12)-Sn(6)	219,2(7)
C(67)-Sn(4)	214,2(9)	O(7)-Sn(6)#2	229,4(6)
C(73)-Sn(5)	213,6(14)	O(12)-Mo(3)	177,2(7)
C(79)-Sn(5)	214,8(13)	O(1)-Mo(1)	176,8(8)
C(85)-Sn(5)	215,5(16)	O(2)-Mo(1)	176,5(8)
C(91)-Sn(6)	213,6(10)	O(3)-Mo(1)	168,2(9)
C(97)-Sn(6)	212,8(7)	O(4)-Mo(1)	178,3(9)
C(103)-Sn(6)	214,3(13)	O(5)-Mo(2)	175,3(8)
C(110)-N(2)	134(3)	O(6)-Mo(2)	178,0(6)
C(111)-N(2)	150,6(18)	O(7)-Mo(2)	176,1(6)
C(112)-N(2)	146(3)	O(8)-Mo(2)	176,3(6)

## Anhang

C(120)-N(1)	130,0(15)	O(9)-Mo(3)	178,0(7)
C(121)-N(1)	141,9(18)	O(10)-Mo(3)	168,8(8)
C(122)-N(1)	145,9(14)	O(11)-Mo(3)	177,6(9)

Symmetrioperationen: #1  $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$  #2  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$

Bindungswinkel			
C(1)-Sn(1)-C(7)	120,2(7)	C(55)-Sn(4)-O(9)	91,1(4)
C(1)-Sn(1)-C(13)	119,9(7)	C(55)-Sn(4)-O(8)	88,1(3)
C(1)-Sn(1)-C(201)	12,9(8)	C(61)-Sn(4)-O(8)	87,0(3)
C(7)-Sn(1)-C(13)	117,1(5)	C(61)-Sn(4)-O(9)	91,2(3)
C(7)-Sn(1)-C(201)	117,9(7)	C(67)-Sn(4)-O(8)	89,0(3)
C(13)-Sn(1)-C(201)	124,8(7)	C(67)-Sn(4)-O(9)	93,4(3)
C(19)-Sn(2)-C(25)	118,4(4)	C(73)-Sn(5)-O(2)#3	91,9(4)
C(31)-Sn(2)-C(19)	117,7(4)	C(73)-Sn(5)-O(11)	91,4(4)
C(31)-Sn(2)-C(25)	123,5(4)	C(79)-Sn(5)-O(2)#3	90,7(4)
C(43)-Sn(3)-C(49)	122,3(4)	C(79)-Sn(5)-O(11)	90,0(5)
C(43)-Sn(3)-C(37)	124,0(4)	C(85)-Sn(5)-O(2)#3	88,4(4)
C(49)-Sn(3)-C(37)	113,2(5)	C(85)-Sn(5)-O(11)	88,1(5)
C(55)-Sn(4)-C(67)	121,1(4)	C(91)-Sn(6)-O(7)#4	88,5(3)
C(55)-Sn(4)-C(61)	116,6(4)	C(91)-Sn(6)-O(12)	90,3(3)
C(67)-Sn(4)-C(61)	121,9(4)	C(97)-Sn(6)-O(7)#4	88,6(3)
C(73)-Sn(5)-C(79)	114,5(5)	C(97)-Sn(6)-O(12)	91,8(3)
C(73)-Sn(5)-C(85)	116,6(6)	C(103)-Sn(6)-O(7)#4	92,4(4)
C(79)-Sn(5)-C(85)	128,9(6)	C(103)-Sn(6)-O(12)	88,4(4)
C(97)-Sn(6)-C(91)	124,0(3)	O(1)-Sn(1)-C(201)	86,2(9)
C(97)-Sn(6)-C(103)	121,3(4)	O(1)-Sn(1)-O(14)	178,7(4)
C(91)-Sn(6)-C(103)	114,7(5)	O(4)-Sn(2)-O(5)	179,6(3)
C(1)-Sn(1)-O(1)	98,6(8)	O(6)-Sn(3)-O(13)	175,7(3)
C(7)-Sn(1)-O(1)	94,5(4)	O(9)-Sn(4)-O(8)	177,5(2)
C(13)-Sn(1)-O(1)	93,5(4)	O(11)-Sn(5)-O(2)#3	176,0(3)
C(1)-Sn(1)-O(14)	80,2(8)	O(12)-Sn(6)-O(7)#4	178,8(3)
C(7)-Sn(1)-O(14)	86,6(4)	O(1)-Mo(1)-O(4)	111,1(4)
C(13)-Sn(1)-O(14)	86,6(4)	O(2)-Mo(1)-O(1)	110,1(4)
C(201)-Sn(1)-O(14)	92,6(9)	O(2)-Mo(1)-O(4)	111,0(4)
C(19)-Sn(2)-O(4)	92,8(4)	O(3)-Mo(1)-O(1)	107,1(5)
C(19)-Sn(2)-O(5)	87,2(4)	O(3)-Mo(1)-O(2)	108,7(4)
C(25)-Sn(2)-O(4)	91,6(4)	O(3)-Mo(1)-O(4)	108,8(5)
C(25)-Sn(2)-O(5)	88,1(3)	O(5)-Mo(2)-O(6)	110,1(3)
C(31)-Sn(2)-O(4)	92,3(4)	O(5)-Mo(2)-O(7)	109,1(3)
C(31)-Sn(2)-O(5)	88,0(4)	O(5)-Mo(2)-O(8)	109,6(3)
C(37)-Sn(3)-O(6)	92,5(3)	O(7)-Mo(2)-O(6)	109,7(3)
C(37)-Sn(3)-O(13)	84,0(3)	O(7)-Mo(2)-O(8)	108,1(3)
C(43)-Sn(3)-O(6)	91,9(3)	O(8)-Mo(2)-O(6)	110,3(3)
C(43)-Sn(3)-O(13)	88,1(4)	O(10)-Mo(3)-O(9)	108,6(4)
C(49)-Sn(3)-O(6)	91,9(3)	O(10)-Mo(3)-O(11)	109,5(4)
C(49)-Sn(3)-O(13)	91,8(3)	O(10)-Mo(3)-O(12)	109,0(4)

## Anhang

---

Mo(2)-O(8)-Sn(4)	170,4(4)	O(11)-Mo(3)-O(9)	110,4(4)
Mo(3)-O(9)-Sn(4)	171,5(4)	O(12)-Mo(3)-O(9)	111,1(3)
Mo(3)-O(11)-Sn(5)	162,7(6)	O(12)-Mo(3)-O(11)	108,1(4)
Mo(3)-O(12)-Sn(6)	166,8(5)	Mo(1)-O(1)-Sn(1)	163,4(5)
Mo(2)-O(6)-Sn(3)	174,9(4)	Mo(1)-O(2)-Sn(5)#1	157,4(5)
Mo(2)-O(7)-Sn(6)#2	165,8(4)	Mo(1)-O(4)-Sn(2)	150,4(5)
Mo(2)-O(8)-Sn(4)	170,4(4)	Mo(2)-O(5)-Sn(2)	168,0(4)

Symmetrieoperationen: #1  $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$  #2  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$  #3  $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$  #4  $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$

5.2.6 [(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · MeOH] (6a)

Summenformel	C <sub>43</sub> H <sub>46</sub> MoO <sub>5</sub> Sn <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	976,12
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	12,7216(3); 16,6277(4); 19,3487(6)
α;β;γ; [°]	90; 90; 90
V [Å <sup>3</sup> ]	4092,85(19)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,584
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,430 × 0,282 × 0,080
Messbereich 2Θ [°]	2,11-25,00
Reflexe, gemessene / unabhängige	23259 / 7194
Unabhängige Reflexe (I > 2σ(I))	7058
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	465
μ(Mo-Kα) [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	1,554 / numerisch
Absoluter Strukturparameter (Flack <sub>x</sub> )	-0,028(11)
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	0,353 / -0,251
Rint	0,0231
Vollst, bis Θ <sub>max</sub> [%]	99,9
R1 / wR2 (I > 2σ(I))	0,0148 / 0,0388
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0154 / 0,0390

Lageparameter (x10<sup>4</sup>) und Koeffizienten Ueq [Å<sup>2</sup>x10<sup>4</sup>]:

Atom	X	Y	Z	Ueq	Atom	X	Y	Z	Ueq
C(1)	2436(2)	3108(2)	683(1)	36(1)	C(27)	4891(3)	2037(2)	4245(2)	65(1)
C(2)	2349(2)	4007(2)	712(1)	34(1)	C(28)	5363(2)	2479(2)	3737(2)	50(1)
C(3)	1383(2)	4374(2)	782(1)	51(1)	C(29)	5688(2)	5201(1)	1935(1)	31(1)
C(4)	1289(4)	5205(3)	811(2)	70(1)	C(30)	6829(2)	5430(2)	1985(1)	32(1)
C(5)	2168(4)	5681(2)	770(2)	73(1)	C(31)	7114(3)	6231(2)	2061(2)	48(1)
C(6)	3146(3)	5323(2)	708(2)	59(1)	C(32)	8157(3)	6468(2)	2087(2)	60(1)
C(7)	3232(3)	4498(2)	677(1)	43(1)	C(33)	8939(2)	5905(2)	2044(2)	52(1)
C(8)	3541(2)	1394(2)	-301(1)	39(1)	C(34)	8681(2)	5102(2)	1974(1)	42(1)
C(9)	2778(2)	928(1)	128(1)	31(1)	C(35)	7635(2)	4864(2)	1948(1)	34(1)
C(10)	2853(2)	927(2)	846(1)	39(1)	C(36)	3724(2)	3627(2)	2426(1)	34(1)
C(11)	2151(2)	493(2)	1244(1)	46(1)	C(37)	2858(2)	3829(2)	2918(1)	31(1)

## Anhang

C(12)	1365(2)	54(2)	941(2)	47(1)	C(38)	2142(2)	4436(2)	2777(1)	37(1)
C(13)	1257(3)	64(2)	234(2)	57(1)	C(39)	1353(2)	4618(2)	3243(2)	44(1)
C(14)	1957(2)	502(2)	-167(2)	48(1)	C(40)	1263(2)	4199(2)	3854(2)	47(1)
C(15)	4107(2)	3429(2)	-919(1)	40(1)	C(41)	1969(2)	3587(2)	4001(2)	45(1)
C(16)	4065(2)	3064(2)	-1622(1)	35(1)	C(42)	2753(2)	3402(2)	3536(1)	37(1)
C(17)	4801(3)	2504(2)	-1830(2)	52(1)	C(43)	4232(3)	5058(2)	4040(1)	47(1)
C(18)	4739(3)	2152(2)	-2487(2)	73(1)	O(1)	4767(2)	2707(1)	527(1)	47(1)
C(19)	3944(4)	2357(3)	-2931(2)	82(1)	O(2)	6908(1)	2331(1)	808(1)	38(1)
C(20)	3220(3)	2913(3)	-2727(2)	68(1)	O(3)	5782(2)	3400(1)	1714(1)	42(1)
C(21)	3274(3)	3267(2)	-2085(2)	46(1)	O(4)	5280(2)	1739(1)	1684(1)	45(1)
C(22)	6349(2)	3667(2)	3276(2)	49(1)	O(5)	4643(2)	5130(1)	3357(1)	41(1)
C(23)	5884(3)	3208(2)	3859(2)	45(1)	Sn(1)	3342(1)	2669(1)	-175(1)	26(1)
C(24)	5928(4)	3477(2)	4535(2)	83(2)	Sn(2)	5240(1)	4180(1)	2558(1)	27(1)
C(25)	5423(5)	3011(3)	5072(2)	98(2)	Mo(1)	5686(1)	2539(1)	1185(1)	23(1)
C(26)	4909(4)	2319(3)	4897(2)	85(1)					

### Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
C(1)-Sn(1)	214,7(2)	O(2)-Mo(1)	175,2(2)
C(8)-Sn(1)	214,9(3)	O(3)-Mo(1)	176,3(2)
C(15)-Sn(1)	214,9(2)	O(4)-Mo(1)	172,3(2)
C(22)-Sn(2)	215,6(3)	O(1)-Sn(1)	226,6(2)
C(29)-Sn(2)	215,8(2)	O(2)-Sn(1)#1	219,7(2)
C(36)-Sn(2)	215,3(2)	O(3)-Sn(2)	219,8(2)
C(43)-O(5)	142,6(3)	O(5)-Sn(2)	233,6(2)
O(1)-Mo(1)	175,2(2)	Sn(1)-O(2)#2	219,7(2)

Symmetrioperationen: #1  $x+1/2, -y+1/2, -z$  #2  $x-1/2, -y+1/2, -z$

Bindungswinkel			
C(36)-Sn(2)-C(29)	120,43(10)	C(8)-Sn(1)-O(1)	90,07(10)
C(8)-Sn(1)-C(1)	119,06(10)	C(8)-Sn(1)-O(2)#2	91,98(9)
C(8)-Sn(1)-C(15)	116,77(11)	C(15)-Sn(1)-O(1)	91,32(9)
C(1)-Sn(1)-C(15)	124,16(11)	C(15)-Sn(1)-O(2)#2	90,12(9)
C(29)-Sn(2)-C(22)	119,88(11)	C(22)-Sn(2)-O(3)	92,26(11)
C(36)-Sn(2)-C(22)	119,60(11)	C(22)-Sn(2)-O(5)	93,13(11)
O(4)-Mo(1)-O(1)	109,28(10)	C(29)-Sn(2)-O(3)	88,08(9)
O(4)-Mo(1)-O(2)	110,30(10)	C(29)-Sn(2)-O(5)	85,63(8)
O(1)-Mo(1)-O(2)	108,75(9)	C(36)-Sn(2)-O(3)	86,59(8)
O(4)-Mo(1)-O(3)	108,79(10)	C(36)-Sn(2)-O(5)	94,34(8)
O(1)-Mo(1)-O(3)	109,76(10)	O(2)#2-Sn(1)-O(1)	176,65(7)
O(2)-Mo(1)-O(3)	109,94(9)	O(3)-Sn(2)-O(5)	173,20(7)
C(43)-O(5)-Sn(2)	132,50(17)	Mo(1)-O(1)-Sn(1)	164,92(12)
C(43)-O(5)-Sn(2)	132,50(17)	Mo(1)-O(2)-Sn(1)#1	165,66(11)
C(1)-Sn(1)-O(1)	87,51(9)	Mo(1)-O(3)-Sn(2)	152,76(11)
C(1)-Sn(1)-O(2)#2	89,18(9)		

Symmetrioperationen: #1  $x+1/2, -y+1/2, -z$  #2  $x-1/2, -y+1/2, -z$

**5.2.7 [(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · MeOH] (7a)**

Summenformel	C <sub>43</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub> Sn <sub>2</sub> W
Molekulargewicht [g/mol]	1064,03
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	12,7613(5); 16,6201(7); 19,3359(6)
α;β;γ; [°]	90; 90; 90
V [Å <sup>3</sup> ]	4101,0(3)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,723
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,494 × 0,360 × 0,158
Messbereich 2θ [°]	2,91-29,23
Reflexe, gemessene / unabhängige	23492 / 10782
Unabhängige Reflexe (I > 2σ(I))	10045
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	465 / 1
μ(Mo–Kα) [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	4,048 / numerisch
Absoluter Strukturparameter (Flack <sub>x</sub> )	-0,007(4)
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	1,285 / -1,506
Rint	0,0474
Vollst, bis Θ <sub>max</sub> [%]	98,0
R1 / wR2 (I > 2σ(I))	0,0269 / 0,0595
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0304 / 0,0605

**Lageparameter (x10<sup>4</sup>) und Koeffizienten Ueq [Å<sup>2</sup>x10<sup>4</sup>]:**

Atom	X	Y	Z	Ueq	Atom	X	Y	Z	Ueq
C(1)	-2447(3)	-8103(3)	-687(2)	34(1)	C(27)	-4874(6)	-7025(4)	-4246(4)	66(2)
C(2)	-2353(4)	-8994(3)	-715(2)	34(1)	C(28)	-5367(4)	-7472(4)	-3738(3)	49(1)
C(3)	-3232(4)	-9495(3)	-680(3)	44(1)	C(29)	-5689(4)	-10193(3)	-1947(2)	32(1)
C(4)	-3115(7)	-10329(4)	-713(3)	64(2)	C(30)	-6827(3)	-10422(3)	-1995(2)	31(1)
C(5)	-2142(8)	-10675(4)	-772(3)	75(2)	C(31)	-7110(5)	-11228(3)	-2070(3)	50(1)
C(6)	-1273(7)	-10188(5)	-817(3)	71(2)	C(32)	-8156(5)	-11468(4)	-2088(4)	62(2)
C(7)	-1379(4)	-9362(4)	-789(3)	50(1)	C(33)	-8942(4)	-10901(4)	-2049(3)	53(1)
C(8)	-4105(4)	-8428(3)	918(2)	40(1)	C(34)	-8684(4)	-10092(4)	-1977(3)	44(1)
C(9)	-4060(4)	-8075(3)	1619(2)	35(1)	C(35)	-7638(4)	-9857(3)	-1957(2)	36(1)
C(10)	-3272(5)	-8261(4)	2083(3)	48(1)	C(36)	-3733(3)	-8621(3)	-2435(2)	35(1)
C(11)	-3214(6)	-7920(5)	2725(3)	73(2)	C(37)	-2869(4)	-8827(3)	-2926(2)	31(1)
C(12)	-3949(7)	-7345(5)	2926(3)	80(3)	C(38)	-2149(4)	-9431(3)	-2786(3)	40(1)
C(13)	-4735(6)	-7147(4)	2476(4)	73(2)	C(39)	-1351(4)	-9614(3)	-3243(3)	46(1)

## Anhang

C(14)	-4802(4)	-7505(4)	1833(3)	54(1)	C(40)	-1265(4)	-9195(4)	-3859(3)	49(1)
C(15)	-3546(4)	-6391(3)	301(2)	37(1)	C(41)	-1961(4)	-8581(4)	-4008(3)	46(1)
C(16)	-2782(3)	-5930(2)	-128(2)	32(1)	C(42)	-2759(4)	-8400(3)	-3542(3)	38(1)
C(17)	-1956(4)	-5508(3)	177(3)	48(1)	C(43)	-4232(5)	-10041(3)	-4050(2)	48(1)
C(18)	-1261(5)	-5071(4)	-228(3)	58(2)	O(1)	-4764(3)	-7707(2)	-526(2)	47(1)
C(19)	-1362(4)	-5057(4)	-929(3)	50(1)	O(3)	-5789(3)	-8396(2)	-1740(2)	42(1)
C(20)	-2143(4)	-5489(3)	-1241(3)	47(1)	O(4)	-5305(3)	-6718(2)	-1689(2)	44(1)
C(21)	-2850(4)	-5924(3)	-837(2)	40(1)	O(2)	-6926(2)	-7336(2)	-801(2)	38(1)
C(22)	-6339(4)	-8671(4)	-3295(3)	51(1)	O(5)	-4640(3)	-10124(2)	-3363(2)	42(1)
C(23)	-5865(5)	-8206(3)	-3872(3)	49(1)	Sn(1)	-3350(1)	-7669(1)	170(1)	27(1)
C(24)	-5899(9)	-8469(5)	-4548(3)	88(3)	Sn(2)	-5241(1)	-9183(1)	-2574(1)	27(1)
C(25)	-5399(9)	-7994(6)	-5083(4)	103(4)	W(1)	-5696(1)	-7537(1)	-1189(1)	23(1)
C(26)	-4895(7)	-7299(5)	-4902(4)	83(3)					

### Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
C(1)-Sn(1)	214,4(4)	O(2)-W(1)	177,1(3)
C(8)-Sn(1)	214,7(4)	O(3)-W(1)	178,5(3)
C(15)-Sn(1)	215,3(5)	O(4)-W(1)	174,3(4)
C(22)-Sn(2)	215,2(5)	O(1)-Sn(1)	225,2(3)
C(29)-Sn(2)	214,7(4)	O(2)-Sn(1)#1	218,9(3)
C(36)-Sn(2)	215,5(4)	O(3)-Sn(2)	219,1(3)
C(43)-O(5)	143,3(6)	O(5)-Sn(2)	231,7(3)
O(1)-W(1)	177,1(3)	Sn(1)-O(2)#2	218,9(3)

Symmetrieeoperationen: #1  $x-1/2, -y-3/2, -z$  #2  $x+1/2, -y-3/2, -z$

Bindungswinkel			
C(1)-Sn(1)-C(8)	124,3(2)	C(8)-Sn(1)-O(2)#2	89,96(16)
C(1)-Sn(1)-C(15)	119,03(18)	C(15)-Sn(1)-O(1)	90,28(17)
C(8)-Sn(1)-C(15)	116,68(19)	C(15)-Sn(1)-O(2)#2	91,56(17)
C(29)-Sn(2)-C(22)	120,1(2)	C(22)-Sn(2)-O(3)	91,9(2)
C(29)-Sn(2)-C(36)	120,40(18)	C(22)-Sn(2)-O(5)	93,2(2)
C(22)-Sn(2)-C(36)	119,4(2)	C(29)-Sn(2)-O(3)	88,08(15)
O(1)-W(1)-O(3)	110,49(18)	C(29)-Sn(2)-O(5)	86,11(15)
O(2)-W(1)-O(1)	108,57(15)	C(36)-Sn(2)-O(3)	86,26(15)
O(2)-W(1)-O(3)	110,16(16)	C(36)-Sn(2)-O(5)	94,52(15)
O(4)-W(1)-O(1)	109,48(18)	O(2)#2-Sn(1)-O(1)	176,83(13)
O(4)-W(1)-O(2)	109,94(17)	O(3)-Sn(2)-O(5)	173,67(14)
O(4)-W(1)-O(3)	108,20(17)	W(1)-O(1)-Sn(1)	165,0(2)
C(43)-O(5)-Sn(2)	131,7(3)	W(1)-O(2)-Sn(1)#1	166,5(2)
C(1)-Sn(1)-O(1)	87,66(15)	W(1)-O(3)-Sn(2)	153,6(2)
C(1)-Sn(1)-O(2)#2	89,19(15)	O(1)-W(1)-O(3)	110,49(18)
C(8)-Sn(1)-O(1)	91,52(16)		

Symmetrieeoperationen: #1  $x-1/2, -y-3/2, -z$  #2  $x+1/2, -y-3/2, -z$

**5.2.8 [(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · DMF] (6b1)**

Summenformel	C <sub>45</sub> H <sub>49</sub> MoNO <sub>5</sub> Sn <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	1017,17
Kristallsystem	Orthorombisch
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	12,6255(8); 14,8097(14); 23,1551(14)
α;β;γ; [°]	90; 90; 90
V [Å <sup>3</sup> ]	4329,5(6)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,560
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,418 × 0,114 × 0,152
Messbereich 2θ [°]	2,12 - 26,00
Reflexe, gemessene / unabhängige	34038 / 8379
Unabhängige Reflexe (I > 2σ(I))	7580
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	489 / 0
μ(Mo–Kα) [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	1,474 / numerisch
Absoluter Strukturparameter (Flack <sub>x</sub> )	-0,012(15)
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	0,472 / -0,555
Rint	0,0456
Vollst, bis Θ <sub>max</sub> [%]	98,9
R1 / wR2 (I > 2σ(I))	0,0231 / 0,0441
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0285 / 0,0481

**Lageparameter (x10<sup>4</sup>) und Koeffizienten Ueq [Å<sup>2</sup>x10<sup>4</sup>]:**

Atom	X	Y	Z	Ueq	Atom	X	Y	Z	Ueq
C(1)	-8019(3)	-1359(3)	-5417(2)	37(1)	C(28)	-2087(4)	-2849(3)	-8125(2)	49(1)
C(2)	-7164(3)	-748(2)	-5196(2)	33(1)	C(29)	-5353(3)	-2694(3)	-7763(2)	42(1)
C(3)	-6333(3)	-460(3)	-5556(2)	41(1)	C(30)	-5778(3)	-2577(2)	-8365(1)	36(1)
C(4)	-5517(4)	61(3)	-5346(2)	46(1)	C(31)	-5216(4)	-2872(3)	-8843(2)	51(1)
C(5)	-5486(4)	315(3)	-4772(2)	44(1)	C(32)	-5602(5)	-2738(3)	-9398(2)	62(1)
C(6)	-6296(4)	44(3)	-4414(2)	42(1)	C(33)	-6525(5)	-2325(4)	-9490(2)	70(2)
C(7)	-7121(3)	-476(3)	-4622(2)	38(1)	C(34)	-7125(5)	-2030(3)	-9018(2)	70(2)
C(8)	-6797(3)	-2872(3)	-4376(1)	38(1)	C(35)	-6741(4)	-2157(3)	-8462(2)	52(1)
C(9)	-6688(3)	-3817(2)	-4151(1)	30(1)	C(36)	-5082(4)	-323(3)	-7257(2)	42(1)
C(10)	-5722(3)	-4109(3)	-3923(1)	39(1)	C(37)	-6238(3)	-286(3)	-7390(2)	38(1)
C(11)	-5608(4)	-4981(3)	-3712(2)	52(1)	C(38)	-6633(4)	307(3)	-7816(2)	49(1)

## Anhang

C(12)	-6428(4)	-5575(3)	-3730(2)	53(1)	C(39)	-7693(5)	351(3)	-7932(2)	62(1)
C(13)	-7404(4)	-5299(3)	-3936(2)	51(1)	C(40)	-8405(5)	-177(4)	-7639(2)	66(2)
C(14)	-7530(3)	-4429(3)	-4146(1)	39(1)	C(41)	-8047(4)	-783(4)	-7229(2)	58(1)
C(15)	-8142(3)	-3919(2)	-5644(1)	33(1)	C(42)	-6974(4)	-829(3)	-7108(2)	44(1)
C(16)	-8498(3)	-3701(2)	-6246(1)	29(1)	C(43)	-4461(4)	-790(2)	-8756(1)	35(1)
C(17)	-7832(4)	-3794(3)	-6717(2)	47(1)	C(44)	-3155(4)	-1290(3)	-9438(2)	57(1)
C(18)	-8176(4)	-3566(4)	-7269(2)	62(2)	C(45)	-4734(4)	-418(3)	-9763(2)	56(1)
C(19)	-9173(4)	-3235(3)	-7355(2)	63(1)	N(1)	-4113(3)	-819(2)	-9292(1)	37(1)
C(20)	-9843(4)	-3144(3)	-6892(2)	58(1)	O(1)	-6264(2)	-2691(2)	-5722(1)	47(1)
C(21)	-9514(3)	-3379(3)	-6344(2)	44(1)	O(2)	-4181(2)	-2204(2)	-5331(1)	39(1)
C(22)	-2729(4)	-1908(3)	-7292(2)	49(1)	O(3)	-4734(2)	-2018(2)	-6546(1)	49(1)
C(23)	-2041(3)	-2053(3)	-7813(2)	42(1)	O(4)	-4481(3)	-3739(2)	-6037(1)	66(1)
C(24)	-1328(4)	-1401(4)	-7993(2)	62(1)	O(5)	-3952(2)	-1135(2)	-8344(1)	39(1)
C(25)	-673(5)	-1549(5)	-8460(2)	87(2)	Mo(1)	-4919(1)	-2665(1)	-5912(1)	24(1)
C(26)	-718(4)	-2317(6)	-8763(2)	83(2)	Sn(1)	-7678(1)	-2733(1)	-5172(1)	26(1)
C(27)	-1432(5)	-2980(4)	-8605(2)	70(2)	Sn(2)	-4373(1)	-1612(1)	-7436(1)	29(1)

### Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
C(1)-Sn(1)	215,7(4)	O(5)-Sn(2)	228,1(2)
C(8)-Sn(1)	216,2(3)	Sn(1)-O(2)#2	222,8(2)
C(15)-Sn(1)	215,0(3)	O(1)-Mo(1)	175,4(3)
C(22)-Sn(2)	214,7(5)	O(2)-Mo(1)	177,3(2)
C(29)-Sn(2)	216,1(4)	O(3)-Mo(1)	177,0(2)
C(36)-Sn(2)	215,0(4)	O(4)-Mo(1)	170,8(3)
O(1)-Sn(1)	219,5(2)	C(43)-N(1)	131,7(4)
O(2)-Sn(1)#1	222,8(2)	C(44)-N(1)	143,6(6)
O(3)-Sn(2)	219,4(2)	C(45)-N(1)	146,8(5)

Symmetrieeoperationen: #1  $x+1/2, -y-1/2, -z-1$  #2  $x-1/2, -y-1/2, -z-1$

Bindungswinkel			
C(2)-C(1)-Sn(1)	109,7(2)	C(29)-Sn(2)-O(3)	90,43(12)
C(9)-C(8)-Sn(1)	115,6(2)	C(29)-Sn(2)-O(5)	92,29(12)
C(16)-C(15)-Sn(1)	112,2(2)	C(36)-Sn(2)-O(3)	88,59(13)
C(23)-C(22)-Sn(2)	117,6(3)	C(36)-Sn(2)-O(5)	90,00(13)
C(30)-C(29)-Sn(2)	116,3(3)	C(43)-O(5)-Sn(2)	134,9(3)
C(37)-C(36)-Sn(2)	113,5(3)	O(1)-Sn(1)-O(2)#2	175,94(9)
C(1)-Sn(1)-C(8)	114,63(14)	O(3)-Sn(2)-O(5)	177,28(10)
C(15)-Sn(1)-C(8)	119,72(14)	C(43)-N(1)-C(44)	121,2(3)
C(15)-Sn(1)-C(1)	125,65(14)	C(43)-N(1)-C(45)	120,5(4)
C(22)-Sn(2)-C(29)	117,17(17)	C(44)-N(1)-C(45)	118,2(3)
C(36)-Sn(2)-C(22)	123,60(17)	Mo(1)-O(1)-Sn(1)	158,98(14)
C(36)-Sn(2)-C(29)	119,21(17)	Mo(1)-O(2)-Sn(1)#1	145,87(15)
C(1)-Sn(1)-O(1)	89,01(14)	Mo(1)-O(3)-Sn(2)	162,80(18)
C(1)-Sn(1)-O(2)#2	90,43(13)	O(1)-Mo(1)-O(2)	109,12(11)

## Anhang

---

C(8)-Sn(1)-O(1)	94,55(13)	O(1)-Mo(1)-O(3)	110,36(14)
C(8)-Sn(1)-O(2)#2	89,34(13)	O(3)-Mo(1)-O(2)	110,53(13)
C(15)-Sn(1)-O(1)	87,09(13)	O(4)-Mo(1)-O(1)	109,61(18)
C(15)-Sn(1)-O(2)#2	89,98(13)	O(4)-Mo(1)-O(2)	108,51(15)
C(22)-Sn(2)-O(3)	89,92(12)	O(4)-Mo(1)-O(3)	108,68(15)
C(22)-Sn(2)-O(5)	88,92(12)		

Symmetrieoperationen: #1  $x+1/2, -y-1/2, -z-1$  #2  $x-1/2, -y-1/2, -z-1$

**5.2.9 [(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · DMF] (6b2)**

Summenformel	C <sub>45</sub> H <sub>49</sub> MoNO <sub>5</sub> Sn <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	1017,17
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	F 2dd
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	13,7140(5); 21,8815(8); 58,4658(19)
α;β;γ; [°]	90; 90; 90
V [Å <sup>3</sup> ]	17544,6(11)
Z	16
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,540
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,420 × 0,232 × 0,026
Messbereich 2θ [°]	2,04 - 26,00
Reflexe, gemessene / unabhängige	21607 / 8494
Unabhängige Reflexe (I > 2σ(I))	8194
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	490 / 1
μ(Mo–Kα) [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	1,455 / numerisch
Absoluter Strukturparameter (Flack <sub>x</sub> )	-0,025(19)
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	0,487 / -0,590
Rint	0,0190
Vollst, bis Θ <sub>max</sub> [%]	99,9
R1 / wR2 (I > 2σ(I))	0,0297 / 0,0744
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0314 / 0,0754

**Lageparameter (x10<sup>4</sup>) und Koeffizienten Ueq [Å<sup>2</sup>x10<sup>4</sup>]:**

Atom	X	Y	Z	Ueq	Atom	X	Y	Z	Ueq
C(1)	7568(4)	1347(3)	1145(1)	71(1)	C(28)	8481(5)	1337(2)	2487(1)	71(1)
C(2)	7481(3)	1866(2)	1309(1)	53(1)	C(29)	10151(4)	-870(2)	2119(1)	59(1)
C(3)	7763(4)	2450(2)	1253(1)	76(2)	C(30)	9756(3)	-1485(2)	2058(1)	50(1)
C(4)	7664(5)	2930(3)	1396(2)	101(3)	C(31)	9370(4)	-1863(2)	2224(1)	62(1)
C(5)	7283(8)	2856(5)	1604(2)	124(4)	C(32)	9026(5)	-2449(2)	2166(1)	74(1)
C(6)	6953(7)	2270(5)	1675(1)	120(4)	C(33)	9032(5)	-2636(2)	1945(1)	70(1)
C(7)	7083(5)	1776(3)	1523(1)	83(2)	C(34)	9398(4)	-2266(3)	1776(1)	74(2)
C(8)	9319(4)	228(2)	898(1)	58(1)	C(35)	9762(4)	-1690(2)	1835(1)	65(1)
C(9)	8599(3)	210(2)	707(1)	48(1)	C(36)	7552(3)	-497(2)	2272(1)	54(1)
C(10)	8849(4)	422(2)	491(1)	63(1)	C(37)	7347(3)	-618(2)	2517(1)	49(1)
C(11)	8195(5)	362(3)	310(1)	82(2)	C(38)	7269(3)	-1212(2)	2599(1)	58(1)

## Anhang

C(12)	7310(5)	95(3)	341(1)	82(2)	C(39)	7079(4)	-1322(3)	2828(1)	75(2)
C(13)	7042(5)	-101(3)	553(1)	75(2)	C(40)	6967(4)	-845(4)	2980(1)	82(2)
C(14)	7680(4)	-42(2)	737(1)	62(1)	C(41)	7050(4)	-252(3)	2899(1)	77(2)
C(15)	9944(4)	1013(2)	1440(1)	59(1)	C(42)	7215(4)	-138(2)	2671(1)	61(1)
C(16)	10830(3)	629(2)	1423(1)	51(1)	C(43)	9470(4)	-377(3)	2727(1)	74(1)
C(17)	10799(4)	9(3)	1486(1)	66(1)	C(44)	9966(6)	457(4)	2974(2)	106(3)
C(18)	11635(5)	-338(4)	1468(1)	92(2)	C(45)	9560(6)	-558(5)	3132(1)	117(3)
C(19)	12473(5)	-114(5)	1391(1)	104(3)	N(1)	9680(3)	-158(3)	2933(1)	72(1)
C(20)	12526(4)	493(5)	1332(1)	99(3)	O(1)	8238(3)	98(2)	1357(1)	70(1)
C(21)	11711(4)	869(3)	1344(1)	74(2)	O(2)	7172(3)	-904(2)	1540(1)	75(1)
C(22)	9217(4)	777(2)	2156(1)	62(1)	O(3)	8595(2)	-280(2)	1816(1)	56(1)
C(23)	8387(4)	1104(2)	2268(1)	53(1)	O(4)	6822(3)	277(2)	1698(1)	75(1)
C(24)	7497(5)	1175(3)	2162(1)	79(2)	O(5)	9534(3)	-87(2)	2552(1)	79(1)
C(25)	6736(5)	1471(3)	2273(2)	98(2)	Mo(1)	7702(1)	-202(1)	1603(1)	44(1)
C(26)	6843(7)	1694(3)	2486(2)	106(3)	Sn(1)	8947(1)	869(1)	1161(1)	43(1)
C(27)	7716(7)	1633(3)	2595(1)	94(2)	Sn(2)	9013(1)	-202(1)	2176(1)	47(1)

### Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
C(1)-Sn(1)	216,2(5)	O(5)-Sn(2)	232,4(3)
C(8)-Sn(1)	214,2(4)	Sn(1)-O(2)#2	221,3(3)
C(15)-Sn(1)	215,2(5)	O(1)-Mo(1)	174,2(4)
C(22)-Sn(2)	216,4(4)	O(2)-Mo(1)	173,8(3)
C(29)-Sn(2)	216,3(5)	O(3)-Mo(1)	175,7(3)
C(36)-Sn(2)	217,8(4)	O(4)-Mo(1)	169,1(4)
O(1)-Sn(1)	226,1(3)	C(43)-N(1)	132,8(7)
O(2)-Sn(1)#1	221,3(3)	C(44)-N(1)	142,3(9)
O(3)-Sn(2)	218,5(3)	C(45)-N(1)	146,4(9)

Symmetrieeoperationen: #1  $x-1/4, y-1/4, -z+1/4$  #2  $x+1/4, y+1/4, -z+1/4$

Bindungswinkel			
C(2)-C(1)-Sn(1)	114,3(3)	C(29)-Sn(2)-O(3)	89,32(16)
C(9)-C(8)-Sn(1)	113,4(3)	C(29)-Sn(2)-O(5)	89,84(18)
C(16)-C(15)-Sn(1)	112,9(3)	C(36)-Sn(2)-O(3)	88,99(15)
C(23)-C(22)-Sn(2)	110,6(3)	C(36)-Sn(2)-O(5)	94,12(15)
C(30)-C(29)-Sn(2)	112,6(3)	C(43)-O(5)-Sn(2)	136,2(4)
C(37)-C(36)-Sn(2)	118,3(3)	O(3)-Sn(2)-O(5)	176,78(14)
C(8)-Sn(1)-C(1)	119,60(19)	O(2)#2-Sn(1)-O(1)	177,64(16)
C(8)-Sn(1)-C(15)	119,18(18)	Mo(1)-O(1)-Sn(1)	151,9(2)
C(15)-Sn(1)-C(1)	121,21(19)	Mo(1)-O(2)-Sn(1)#1	159,2(2)
C(29)-Sn(2)-C(22)	124,55(19)	Mo(1)-O(3)-Sn(2)	149,15(19)
C(29)-Sn(2)-C(36)	120,20(19)	O(1)-Mo(1)-O(3)	109,15(17)
C(22)-Sn(2)-C(36)	115,22(19)	O(2)-Mo(1)-O(1)	109,63(19)
C(1)-Sn(1)-O(1)	90,4(2)	O(2)-Mo(1)-O(3)	110,87(18)
C(1)-Sn(1)-O(2)#2	91,3(2)	O(4)-Mo(1)-O(1)	109,7(2)

## Anhang

---

C(8)-Sn(1)-O(1)	88,68(19)	O(4)-Mo(1)-O(2)	108,5(2)
C(8)-Sn(1)-O(2)#2	89,04(19)	O(4)-Mo(1)-O(3)	108,95(18)
C(15)-Sn(1)-O(1)	89,86(17)	C(43)-N(1)-C(44)	123,7(6)
C(15)-Sn(1)-O(2)#2	90,72(19)	C(43)-N(1)-C(45)	118,7(6)
C(22)-Sn(2)-O(3)	93,43(17)	C(44)-N(1)-C(45)	117,5(6)
C(22)-Sn(2)-O(5)	84,49(19)		

Symmetrieoperationen: #1  $x-1/4, y-1/4, -z+1/4$  #2  $x+1/4, y+1/4, -z+1/4$

**5.2.10 [(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · DMF] (7b1)**

Summenformel	C <sub>45</sub> H <sub>49</sub> NO <sub>5</sub> Sn <sub>2</sub> W
Molekulargewicht [g/mol]	1105,08
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	12,6476(8); 14,8086(11); 23,1710(17)
α;β;γ; [°]	90; 90; 90
V [Å <sup>3</sup> ]	4339,8(5)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,691
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,076 × 0,152 × 0,304
Messbereich 2Θ [°]	2,12-26,11
Reflexe, gemessene / unabhängige	34218 / 8509
Unabhängige Reflexe (I > 2σ(I))	5995
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	489 / 0
μ(Mo-Kα) [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	3,830 / numerisch
Absoluter Strukturparameter (Flack <sub>x</sub> )	-0,015(9)
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	1,110 / -1,013
Rint	0,1410
Vollst, bis Θ <sub>max</sub> [%]	99,0
R1 / wR2 (I > 2σ(I))	0,0549 / 0,0734
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0914 / 0,0819

**Lageparameter (x10<sup>4</sup>) und Koeffizienten Ueq [Å<sup>2</sup>x10<sup>4</sup>]:**

Atom	X	Y	Z	Ueq	Atom	X	Y	Z	Ueq
C(1)	6993(9)	6355(8)	-420(4)	38(3)	C(28)	3257(11)	7835(10)	3467(5)	54(4)
C(2)	7835(9)	5738(7)	-193(5)	34(2)	C(29)	4902(11)	9683(8)	2263(4)	44(3)
C(3)	8649(10)	5472(9)	-554(5)	42(3)	C(30)	3737(9)	9719(8)	2399(4)	37(3)
C(4)	9477(11)	4947(8)	-349(6)	47(3)	C(31)	3043(10)	9172(10)	2109(5)	48(3)
C(5)	9515(11)	4684(8)	214(5)	50(3)	C(32)	1946(12)	9216(11)	2235(6)	59(4)
C(6)	8693(11)	4973(8)	584(6)	44(3)	C(33)	1571(12)	9816(13)	2639(6)	69(5)
C(7)	7882(10)	5490(9)	373(5)	41(3)	C(34)	2272(14)	10344(11)	2941(6)	65(4)
C(8)	6824(10)	8905(9)	-646(5)	39(3)	C(35)	3349(13)	10314(9)	2827(5)	53(4)
C(9)	6506(8)	8697(8)	-1244(4)	30(3)	C(36)	7263(10)	8096(10)	2299(5)	52(3)
C(10)	7144(10)	8799(9)	-1721(4)	47(3)	C(37)	7948(9)	7945(9)	2820(4)	42(3)
C(11)	6824(12)	8550(12)	-2260(5)	64(5)	C(38)	7914(10)	7168(9)	3127(5)	49(3)
C(12)	5816(12)	8230(10)	-2347(5)	61(4)	C(39)	8556(14)	7045(12)	3595(6)	77(6)

## Anhang

C(13)	5169(12)	8133(8)	-1892(5)	58(4)	C(40)	9266(12)	7691(18)	3764(6)	89(6)
C(14)	5471(9)	8359(9)	-1342(5)	44(3)	C(41)	9322(14)	8446(17)	3462(7)	94(6)
C(15)	8180(9)	7878(8)	618(4)	37(3)	C(42)	8668(11)	8623(11)	2990(5)	59(4)
C(16)	8312(8)	8826(8)	850(4)	31(2)	C(43)	5562(10)	9214(7)	3757(4)	35(3)
C(17)	7469(9)	9441(8)	848(5)	42(3)	C(44)	6836(12)	8701(11)	4442(6)	64(4)
C(18)	7601(12)	10303(9)	1054(5)	54(3)	C(45)	5293(12)	9560(8)	4761(5)	52(4)
C(19)	8557(13)	10569(10)	1272(5)	59(4)	N(1)	5863(8)	9188(6)	4290(3)	36(2)
C(20)	9409(13)	9977(9)	1296(5)	56(4)	W(1)	5076(1)	7335(1)	916(1)	26(1)
C(21)	9283(11)	9108(9)	1078(4)	44(3)	Sn(1)	7316(1)	7738(1)	-171(1)	27(1)
C(22)	4648(9)	7321(9)	2776(4)	48(3)	Sn(2)	5616(1)	8394(1)	2443(1)	31(1)
C(23)	4221(8)	7428(7)	3373(4)	35(3)	O(1)	5792(6)	7784(6)	346(3)	42(2)
C(24)	4783(12)	7132(8)	3849(5)	55(4)	O(3)	5258(6)	7940(6)	1544(3)	58(3)
C(25)	4409(14)	7261(11)	4399(5)	68(4)	O(2)	3750(5)	7296(7)	725(3)	47(2)
C(26)	3468(15)	7662(11)	4492(6)	72(5)	O(4)	5507(8)	6272(6)	1046(3)	62(3)
C(27)	2885(12)	7970(8)	4012(6)	66(4)	O(5)	6028(6)	8867(5)	3344(3)	38(2)

### Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
C(1)-Sn(1)	216,7(12)	Sn(2)-O(3)	223,5(7)
C(8)-Sn(1)	214,1(12)	Sn(2)-O(5)	226,3(7)
C(15)-Sn(1)	214,0(9)	W(1)-O(1)	173,4(7)
C(22)-Sn(2)	215,1(12)	W(1)-O(2)	173,6(7)
C(29)-Sn(2)	215,2(12)	W(1)-O(3)	172,4(8)
C(36)-Sn(2)	215,4(13)	W(1)-O(4)	169,4(8)
Sn(1)-O(1)	227,1(7)	C(43)-N(1)	129,3(12)
Sn(1)-O(2)#1	222,2(7)	C(44)-N(1)	147,0(17)
O(2)-Sn(1)#2	222,2(6)	C(45)-N(1)	141,9(14)

Symmetrioperationen: #1  $x+1/2, -y-1/2, -z-1$  #2  $x-1/2, -y-1/2, -z-1$

Bindungswinkel			
C(2)-C(1)-Sn(1)	110,4(7)	C(29)-Sn(2)-O(5)	90,1(3)
C(9)-C(8)-Sn(1)	113,2(8)	C(36)-Sn(2)-O(3)	89,4(3)
C(16)-C(15)-Sn(1)	116,7(7)	C(36)-Sn(2)-O(5)	89,1(3)
C(23)-C(22)-Sn(2)	117,4(8)	O(3)-Sn(2)-O(5)	178,3(3)
C(30)-C(29)-Sn(2)	113,7(7)	C(43)-O(5)-Sn(2)	137,2(8)
C(37)-C(36)-Sn(2)	117,6(7)	O(2)#1-Sn(1)-O(1)	176,5(2)
C(15)-Sn(1)-C(8)	120,7(5)	W(1)-O(1)-Sn(1)	146,5(4)
C(15)-Sn(1)-C(1)	114,6(4)	W(1)-O(2)-Sn(1)#2	159,5(4)
C(22)-Sn(2)-C(29)	119,1(5)	W(1)-O(3)-Sn(2)	165,9(5)
C(22)-Sn(2)-C(36)	117,1(5)	O(1)-W(1)-O(2)	108,8(3)
C(29)-Sn(2)-C(36)	123,9(5)	O(3)-W(1)-O(1)	112,0(4)
C(1)-Sn(1)-O(1)	90,5(4)	O(3)-W(1)-O(2)	111,2(4)
C(1)-Sn(1)-O(2)#1	88,7(4)	O(4)-W(1)-O(1)	108,9(4)
C(8)-Sn(1)-O(1)	90,0(4)	O(4)-W(1)-O(2)	109,0(5)
C(8)-Sn(1)-O(2)#1	87,6(4)	O(4)-W(1)-O(3)	106,9(4)

## Anhang

---

C(15)-Sn(1)-O(1)	88,9(4)	C(43)-N(1)-C(45)	125,0(11)
C(15)-Sn(1)-O(2)#1	94,5(4)	C(43)-N(1)-C(44)	119,3(10)
C(22)-Sn(2)-O(3)	89,8(3)	C(45)-N(1)-C(44)	115,6(10)
C(22)-Sn(2)-O(5)	91,6(3)	O(5)-C(43)-N(1)	125,9(12)
C(29)-Sn(2)-O(3)	90,0(4)		

Symmetrieoperationen: #1  $x+1/2, -y-1/2, -z-1$  #2  $x-1/2, -y-1/2, -z-1$

**5.2.11 [(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · DMF] (7b2)**

Summenformel	C <sub>45</sub> H <sub>49</sub> NO <sub>5</sub> Sn <sub>2</sub> W
Molekulargewicht [g/mol]	1105,08
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	F 2dd
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	13,7202(10); 21,9611(15); 58,665(3)
α;β;γ; [°]	90; 90; 90
V [Å <sup>3</sup> ]	17676(2)
Z	16
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,661
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,190 × 0,304 × 0,304
Messbereich 2θ [°]	2,04-26,00
Reflexe, gemessene / unabhängige	31777 / 8582
Unabhängige Reflexe (I > 2σ(I))	7528
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	490 / 1
μ(Mo–Kα) [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	3,761 / numerisch
Absoluter Strukturparameter (Flack <sub>x</sub> )	-0,011(4)
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	0,543 / -0,292
Rint	0,0474
Vollst, bis Θ <sub>max</sub> [%]	99,8
R1 / wR2 (I > 2σ(I))	0,0253 / 0,0458
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0337 / 0,0476

**Lageparameter (x10<sup>4</sup>) und Koeffizienten Ueq [Å<sup>2</sup>x10<sup>4</sup>]:**

Atom	X	Y	Z	Ueq	Atom	X	Y	Z	Ueq
C(1)	4397(4)	3677(3)	1145(1)	60(2)	C(28)	992(5)	1165(2)	16(1)	59(2)
C(2)	4482(3)	3157(2)	1308(1)	41(1)	C(29)	1914(4)	3003(2)	225(1)	45(1)
C(3)	4878(5)	3239(3)	1523(1)	69(2)	C(30)	2125(4)	3119(2)	-22(1)	42(1)
C(4)	4974(7)	2735(5)	1674(1)	108(3)	C(31)	2253(4)	2641(2)	-174(1)	52(1)
C(5)	4683(8)	2178(5)	1605(2)	113(4)	C(32)	2440(5)	2758(3)	-402(1)	66(2)
C(6)	4317(6)	2092(3)	1396(2)	99(3)	C(33)	2507(5)	3345(4)	-481(1)	73(2)
C(7)	4204(4)	2570(2)	1250(1)	63(2)	C(34)	2389(5)	3821(3)	-334(1)	65(2)
C(8)	2030(4)	4001(3)	1439(1)	51(1)	C(35)	2203(4)	3715(3)	-105(1)	52(1)
C(9)	1134(4)	4387(2)	1421(1)	41(1)	C(36)	-679(4)	3373(2)	375(1)	48(1)
C(10)	1159(4)	4996(3)	1485(1)	56(2)	C(37)	-292(4)	3988(2)	438(1)	41(1)
C(11)	333(5)	5350(4)	1467(1)	81(2)	C(38)	104(4)	4370(3)	275(1)	54(2)

## Anhang

C(12)	-520(5)	5117(5)	1386(1)	90(3)	C(39)	474(6)	4940(3)	334(1)	66(2)
C(13)	-559(5)	4517(5)	1326(1)	91(3)	C(40)	433(5)	5140(2)	554(1)	63(2)
C(14)	269(4)	4151(3)	1342(1)	65(2)	C(41)	59(5)	4763(3)	719(1)	65(2)
C(15)	2651(4)	4786(2)	901(1)	48(1)	C(42)	-303(4)	4194(3)	662(1)	53(1)
C(16)	3357(4)	4801(2)	707(1)	37(1)	C(43)	7(5)	2865(3)	-229(1)	69(2)
C(17)	3122(5)	4580(2)	495(1)	56(1)	C(44)	-480(7)	2039(4)	-474(1)	102(3)
C(18)	3775(6)	4628(3)	313(1)	75(2)	C(45)	-96(6)	3066(4)	-632(2)	108(3)
C(19)	4651(6)	4903(3)	339(1)	76(2)	N(1)	-201(4)	2665(3)	-434(1)	62(1)
C(20)	4909(5)	5107(3)	551(1)	67(2)	O(1)	2306(3)	3428(2)	961(1)	61(1)
C(21)	4284(5)	5052(2)	734(1)	56(1)	O(2)	1217(3)	2409(2)	1142(1)	63(1)
C(22)	268(4)	1730(2)	343(1)	52(2)	O(3)	880(2)	2794(2)	678(1)	45(1)
C(23)	1084(4)	1403(2)	231(1)	44(1)	O(4)	2666(3)	2237(2)	799(1)	62(1)
C(24)	1982(5)	1336(3)	339(1)	64(2)	O(5)	-65(3)	2581(2)	-55(1)	68(1)
C(25)	2729(6)	1038(3)	231(2)	87(2)	Sn(1)	3023(1)	4147(1)	1161(1)	32(1)
C(26)	2625(7)	808(3)	15(2)	96(3)	Sn(2)	464(1)	2708(1)	320(1)	38(1)
C(27)	1753(8)	865(3)	-93(1)	83(2)	W(1)	1772(1)	2718(1)	895(1)	34(1)

### Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
C(1)-Sn(1)	215,2(5)	O(1)-Sn(1)	220,1(4)
C(8)-Sn(1)	214,7(5)	O(2)-Sn(1)#1	224,5(4)
C(15)-Sn(1)	213,4(5)	O(3)-Sn(2)	218,4(3)
C(22)-Sn(2)	216,8(5)	O(5)-Sn(2)	233,2(4)
C(29)-Sn(2)	216,4(5)	Sn(1)-O(2)#2	224,5(4)
C(36)-Sn(2)	216,8(6)	O(1)-W(1)	176,5(3)
C(43)-N(1)	131,3(8)	O(2)-W(1)	177,2(4)
C(44)-N(1)	144,6(9)	O(3)-W(1)	177,3(3)
C(45)-N(1)	146,0(9)	O(4)-W(1)	171,4(4)

Symmetrieeoperationen: #1  $x-1/4, y-1/4, -z+1/4$  #2  $x+1/4, y+1/4, -z+1/4$

Bindungswinkel			
C(2)-C(1)-Sn(1)	113,9(4)	C(22)-Sn(2)-O(5)	84,21(19)
C(9)-C(8)-Sn(1)	112,5(3)	C(29)-Sn(2)-O(3)	88,96(16)
C(16)-C(15)-Sn(1)	113,8(3)	C(29)-Sn(2)-O(5)	94,55(17)
C(23)-C(22)-Sn(2)	111,1(3)	C(36)-Sn(2)-O(3)	89,30(17)
C(30)-C(29)-Sn(2)	118,5(4)	C(36)-Sn(2)-O(5)	89,78(19)
C(37)-C(36)-Sn(2)	112,8(4)	O(1)-Sn(1)-O(2)#2	177,74(16)
C(8)-Sn(1)-C(1)	121,2(2)	O(3)-Sn(2)-O(5)	176,35(14)
C(15)-Sn(1)-C(1)	119,5(2)	C(43)-N(1)-C(44)	121,5(6)
C(15)-Sn(1)-C(8)	119,3(2)	C(43)-N(1)-C(45)	120,2(7)
C(29)-Sn(2)-C(22)	115,2(2)	C(44)-N(1)-C(45)	118,2(6)
C(29)-Sn(2)-C(36)	120,1(2)	W(1)-O(1)-Sn(1)	159,5(2)
C(36)-Sn(2)-C(22)	124,6(2)	W(1)-O(2)-Sn(1)#1	152,7(2)
C(1)-Sn(1)-O(1)	91,3(2)	W(1)-O(3)-Sn(2)	149,56(19)
C(1)-Sn(1)-O(2)#2	90,5(2)	O(4)-W(1)-O(1)	108,6(2)

## Anhang

---

C(8)-Sn(1)-O(1)	90,8(2)	O(4)-W(1)-O(2)	109,9(2)
C(8)-Sn(1)-O(2)#2	89,45(19)	O(1)-W(1)-O(2)	109,70(19)
C(15)-Sn(1)-O(1)	89,05(19)	O(4)-W(1)-O(3)	108,40(18)
C(15)-Sn(1)-O(2)#2	88,86(19)	O(1)-W(1)-O(3)	111,20(17)
C(22)-Sn(2)-O(3)	93,42(17)	O(2)-W(1)-O(3)	109,01(18)

Symmetrieoperationen: #1  $x-1/4, y-1/4, -z+1/4$  #2  $x+1/4, y+1/4, -z+1/4$

**5.2.12 Me<sub>4</sub>N[(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] · MeOH (8)**

Summenformel	C <sub>68</sub> H <sub>78</sub> Mo <sub>2</sub> N O <sub>9</sub> Sn <sub>3</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	1601,26
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	13,3356(8); 22,485(2); 22,7319(13)
α;β;γ; [°]	90; 90; 90
V [Å <sup>3</sup> ]	6816,2(8)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,560
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,106 × 0,304 × 0,980
Messbereich 2θ [°]	1,99-26,11
Reflexe, gemessene / unabhängige	54143 / 13393
Unabhängige Reflexe (I > 2σ(I))	10863
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	752 / 0
μ(Mo–Kα) [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	1,495 / numerisch
Absoluter Strukturparameter (Flack <sub>x</sub> )	-0,02(2)
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	0,603 / -0,468
Rint	0,0572
Vollst, bis Θ <sub>max</sub> [%]	99,2
R1 / wR2 (I > 2σ(I))	0,0346 / 0,0610
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0523 / 0,0657

**Lageparameter (x10<sup>4</sup>) und Koeffizienten Ueq [Å<sup>2</sup>x10<sup>4</sup>]:**

Atom	X	Y	Z	Ueq	Atom	X	Y	Z	Ueq
C(1)	9199(4)	8213(2)	10238(3)	37(1)	C(43)	9933(4)	6588(2)	15128(3)	36(1)
C(2)	10021(4)	8642(2)	10099(3)	38(1)	C(44)	9249(4)	6346(3)	14660(3)	39(2)
C(3)	10069(6)	8900(3)	9543(3)	54(2)	C(45)	9560(6)	6337(4)	14081(3)	69(2)
C(4)	10825(7)	9300(4)	9401(4)	78(3)	C(46)	8949(8)	6102(5)	13650(4)	100(4)
C(5)	11541(6)	9450(3)	9810(6)	84(3)	C(47)	8042(9)	5884(5)	13771(6)	109(5)
C(6)	11499(6)	9203(4)	10351(5)	73(3)	C(48)	7696(7)	5895(4)	14348(6)	89(3)
C(7)	10757(5)	8792(3)	10503(3)	49(2)	C(49)	8317(5)	6135(3)	14790(4)	57(2)
C(8)	10232(4)	7333(3)	9001(2)	34(1)	C(50)	10681(4)	8026(3)	15853(2)	39(1)
C(9)	10632(4)	6721(3)	8891(2)	36(1)	C(51)	11104(4)	7680(3)	16346(2)	33(1)
C(10)	10089(5)	6300(3)	8596(3)	47(2)	C(52)	10490(4)	7434(3)	16775(3)	55(2)
C(11)	10453(6)	5729(3)	8510(3)	62(2)	C(53)	10861(6)	7123(4)	17240(3)	65(2)

## Anhang

C(12)	11343(7)	5575(4)	8736(4)	81(3)	C(54)	11874(6)	7059(3)	17309(3)	64(2)
C(13)	11899(7)	5981(5)	9062(5)	111(4)	C(55)	12505(5)	7290(4)	16892(4)	65(2)
C(14)	11552(5)	6546(4)	9126(4)	76(3)	C(56)	12132(4)	7590(3)	16415(3)	48(2)
C(15)	9076(5)	6514(2)	10181(3)	37(1)	C(57)	9369(5)	8100(3)	14484(3)	47(2)
C(16)	8796(4)	6512(2)	10829(3)	35(1)	C(58)	9770(5)	8719(3)	14556(3)	42(2)
C(17)	7886(4)	6756(3)	11009(3)	49(2)	C(59)	9325(6)	9124(3)	14908(4)	66(2)
C(18)	7630(5)	6763(3)	11600(3)	55(2)	C(60)	9709(8)	9710(4)	14972(4)	88(3)
C(19)	8249(6)	6533(3)	12020(3)	57(2)	C(61)	10558(8)	9854(4)	14666(6)	99(3)
C(20)	9143(6)	6288(4)	11841(3)	59(2)	C(62)	10998(8)	9449(4)	14317(6)	117(5)
C(21)	9438(5)	6285(3)	11245(3)	45(2)	C(63)	10647(6)	8894(4)	14272(4)	80(3)
C(22)	13070(4)	7949(3)	12370(3)	44(2)	C(70)	12219(14)	5931(5)	16176(6)	175(8)
C(23)	13041(4)	8570(3)	12590(3)	42(2)	C(71)	10967(12)	5299(10)	16321(9)	231(10)
C(24)	12785(7)	9033(4)	12234(4)	79(3)	C(72)	12478(13)	4860(5)	16169(5)	155(6)
C(25)	12770(8)	9631(4)	12438(6)	100(3)	C(73)	12075(15)	5344(5)	17089(5)	174(8)
C(26)	13037(8)	9740(4)	13022(6)	100(3)	C(80)	11061(8)	5103(4)	14512(4)	82(3)
C(27)	13303(7)	9296(4)	13365(4)	75(2)	N(1)	12051(5)	5370(3)	16462(3)	59(2)
C(28)	13312(5)	8719(3)	13169(3)	51(2)	O(1)	10903(2)	7328(2)	10303(2)	38(1)
C(29)	10252(4)	7719(3)	12653(2)	48(2)	O(2)	11489(2)	7462(2)	11532(2)	41(1)
C(30)	10029(4)	8341(3)	12463(3)	43(1)	O(4)	12133(3)	6478(2)	10865(2)	50(1)
C(31)	10397(8)	8828(4)	12734(5)	107(4)	O(3)	12963(2)	7592(2)	10609(2)	45(1)
C(32)	10163(9)	9393(5)	12567(10)	158(7)	O(5)	12033(3)	7395(2)	13458(2)	51(1)
C(33)	9560(13)	9486(6)	12106(9)	147(7)	O(6)	11428(3)	7534(2)	14659(2)	49(1)
C(34)	9185(13)	9016(8)	11829(5)	146(7)	O(8)	12277(3)	6463(2)	14289(2)	56(1)
C(35)	9418(8)	8438(5)	11996(4)	92(3)	O(7)	13526(2)	7476(2)	14364(2)	46(1)
C(36)	12013(4)	6468(2)	12442(3)	39(1)	O(9)	11809(6)	5388(3)	14804(3)	102(2)
C(37)	13107(5)	6311(2)	12524(3)	36(1)	Mo(1)	11860(1)	7212(1)	10822(1)	27(1)
C(38)	13471(6)	6061(3)	13046(3)	49(2)	Mo(2)	12320(1)	7217(1)	14189(1)	28(1)
C(39)	14480(6)	5922(3)	13109(3)	58(2)	Sn(1)	9457(1)	7364(1)	9832(1)	26(1)
C(40)	15144(6)	6039(3)	12658(4)	68(2)	Sn(2)	11751(1)	7413(1)	12482(1)	30(1)
C(41)	14809(5)	6283(3)	12143(4)	57(2)	Sn(3)	9981(1)	7540(1)	15161(1)	29(1)
C(42)	13800(5)	6419(3)	12076(3)	47(2)					

### Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
C(1)-Sn(1)	214,8(6)	O(6)-Sn(3)	224,2(3)
C(8)-Sn(1)	215,5(5)	O(7)-Sn(3)#2	222,1(3)
C(15)-Sn(1)	213,1(5)	Sn(1)-O(3)#3	223,2(3)
C(22)-Sn(2)	214,7(6)	O(5)-Sn(2)	225,1(4)
C(29)-Sn(2)	215,0(5)	O(1)-Mo(1)	175,9(3)
C(36)-Sn(2)	215,5(6)	O(2)-Mo(1)	177,9(4)
C(43)-Sn(3)	214,3(5)	O(3)-Mo(1)	176,8(4)
C(50)-Sn(3)	213,1(6)	O(4)-Mo(1)	169,4(4)
C(57)-Sn(3)	214,8(6)	O(5)-Mo(2)	175,2(4)
O(1)-Sn(1)	220,7(3)	O(6)-Mo(2)	175,1(4)

## Anhang

O(2)-Sn(2)	219,0(3)	O(7)-Mo(2)	175,5(3)
O(3)-Sn(1)#1	223,2(3)	O(8)-Mo(2)	171,2(5)

Symmetrieoperationen: #1  $x+1/2, -y+3/2, -z+2$  #2  $x+1/2, -y+3/2, -z+3$  #3  $x-1/2, -y+3/2, -z+2$  #4  $x-1/2, -y+3/2, -z+3$

Bindungswinkel			
C(2)-C(1)-Sn(1)	111,5(4)	C(50)-Sn(3)-O(6)	90,09(19)
C(9)-C(8)-Sn(1)	110,3(4)	C(50)-Sn(3)-O(7)#4	91,81(19)
C(16)-C(15)-Sn(1)	115,0(4)	C(57)-Sn(3)-O(6)	88,0(2)
C(23)-C(22)-Sn(2)	117,9(4)	C(57)-Sn(3)-O(7)#4	91,5(2)
C(30)-C(29)-Sn(2)	115,6(4)	O(1)-Sn(1)-O(3)#3	177,64(14)
C(37)-C(36)-Sn(2)	112,5(4)	O(2)-Sn(2)-O(5)	178,08(17)
C(44)-C(43)-Sn(3)	113,8(4)	O(7)#4-Sn(3)-O(6)	178,08(16)
C(51)-C(50)-Sn(3)	117,2(4)	C(36)-Sn(2)-O(2)	92,0(2)
C(58)-C(57)-Sn(3)	109,3(4)	C(36)-Sn(2)-O(5)	89,8(2)
C(1)-Sn(1)-C(8)	118,8(2)	C(43)-Sn(3)-O(6)	90,13(19)
C(15)-Sn(1)-C(1)	126,9(2)	C(43)-Sn(3)-O(7)#4	88,6(2)
C(15)-Sn(1)-C(8)	114,3(2)	Mo(1)-O(1)-Sn(1)	164,9(2)
C(22)-Sn(2)-C(29)	127,1(3)	Mo(1)-O(2)-Sn(2)	146,5(2)
C(22)-Sn(2)-C(36)	114,6(2)	Mo(1)-O(3)-Sn(1)#1	152,5(3)
C(29)-Sn(2)-C(36)	118,3(2)	Mo(2)-O(5)-Sn(2)	167,4(3)
C(43)-Sn(3)-C(57)	123,3(2)	Mo(2)-O(6)-Sn(3)	153,9(3)
C(50)-Sn(3)-C(43)	123,4(2)	Mo(2)-O(7)-Sn(3)#2	154,8(3)
C(50)-Sn(3)-C(57)	113,2(2)	O(1)-Mo(1)-O(2)	111,11(16)
C(1)-Sn(1)-O(1)	87,95(18)	O(1)-Mo(1)-O(3)	110,33(18)
C(1)-Sn(1)-O(3)#3	90,57(19)	O(3)-Mo(1)-O(2)	109,16(18)
C(8)-Sn(1)-O(1)	90,25(16)	O(4)-Mo(1)-O(1)	109,8(2)
C(8)-Sn(1)-O(3)#3	92,07(17)	O(4)-Mo(1)-O(2)	108,4(2)
C(15)-Sn(1)-O(1)	89,7(2)	O(4)-Mo(1)-O(3)	107,9(2)
C(15)-Sn(1)-O(3)#3	89,7(2)	O(5)-Mo(2)-O(7)	109,83(19)
C(22)-Sn(2)-O(2)	89,15(19)	O(6)-Mo(2)-O(5)	109,7(2)
C(22)-Sn(2)-O(5)	89,4(2)	O(6)-Mo(2)-O(7)	110,5(2)
C(29)-Sn(2)-O(2)	90,80(17)	O(8)-Mo(2)-O(5)	110,2(2)
C(29)-Sn(2)-O(5)	89,01(18)	O(8)-Mo(2)-O(6)	107,4(2)
		O(8)-Mo(2)-O(7)	109,2(2)

Symmetrieoperationen: #1  $x+1/2, -y+3/2, -z+2$  #2  $x+1/2, -y+3/2, -z+3$  #3  $x-1/2, -y+3/2, -z+2$  #4  $x-1/2, -y+3/2, -z+3$

**5.2.13  ${}^{\text{Pr}}_4\text{N}[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}$  (9)**

Summenformel	$\text{C}_{78}\text{H}_{98}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_9\text{Sn}_3$
Molekulargewicht [g/mol]	1755,53
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	23,5419(14); 12,7871(7); 25,8558(17)
$\alpha;\beta;\gamma$ ; [°]	90; 92,571(5); 90
V [Å <sup>3</sup> ]	7775,6(8)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,500
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,124 × 0,234 × 0,500
Messbereich 2 $\Theta$ [°]	2,24-26,00
Reflexe, gemessene / unabhängige	54134 / 14566
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	12529
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	940 / 0
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	1,318 / numerisch
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	0,544/-0,668
Rint	0,0314
Vollst, bis $\Theta_{\text{max}}$ [%]	95,4
R1 / wR2 ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0318 / 0,0757
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0404 / 0,0790

**Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten Ueq [Å<sup>2</sup> $\times 10^4$ ]:**

Atom	X	Y	Z	Ueq	Atom	X	Y	Z	Ueq
C(1)	14456(2)	3483(3)	2214(2)	56(1)	C(45)	8712(2)	3512(4)	1571(2)	72(2)
C(2)	14352(2)	3670(6)	1574(2)	44(3)	C(46)	8601(3)	3444(6)	1040(2)	142(5)
C(3)	14540(2)	2919(7)	1233(3)	54(3)	C(47)	8847(4)	4155(7)	710(2)	300(18)
C(4)	14465(2)	3071(10)	702(3)	67(5)	C(48)	9203(4)	4935(6)	912(3)	233(13)
C(5)	14202(3)	3975(11)	512(2)	70(4)	C(49)	9314(2)	5003(4)	1444(3)	112(4)
C(6)	14014(2)	4726(9)	854(2)	65(4)	C(144)	9028(3)	4706(4)	1875(2)	78(6)
C(7)	14089(2)	4574(6)	1385(2)	61(3)	C(145)	8513(2)	4395(5)	1640(3)	310(40)
C(104)	14519(2)	2485(9)	898(4)	131(7)	C(146)	8441(3)	4395(6)	1103(3)	190(20)
C(103)	14575(2)	2540(6)	1435(4)	91(4)	C(147)	8885(4)	4707(7)	801(2)	370(50)
C(102)	14381(2)	3417(5)	1692(2)	46(2)	C(148)	9400(3)	5018(6)	1036(3)	120(10)
C(107)	14132(2)	4238(6)	1412(2)	55(2)	C(149)	9472(2)	5018(4)	1573(3)	81(7)
C(106)	14077(2)	4182(9)	875(2)	90(4)	C(50)	10274(2)	2909(3)	1710(1)	59(1)

## Anhang

C(105)	14270(2)	3306(11)	618(2)	107(8)	C(51)	10743(2)	2123(3)	1725(1)	53(1)
C(8)	15705(2)	5207(3)	1925(2)	55(1)	C(52)	10671(2)	1160(3)	1482(1)	56(1)
C(9)	16044(2)	4592(3)	1562(2)	64(1)	C(53)	11112(2)	438(3)	1478(2)	59(1)
C(10)	15803(2)	4308(4)	1082(2)	91(2)	C(54)	11626(2)	667(3)	1719(2)	61(1)
C(11)	16109(4)	3744(5)	727(3)	137(3)	C(55)	11704(2)	1619(4)	1967(2)	67(1)
C(12)	16675(5)	3463(5)	886(5)	156(5)	C(56)	11269(2)	2334(3)	1968(2)	62(1)
C(13)	16900(4)	3718(7)	1342(4)	171(6)	C(57)	10433(2)	2870(4)	3147(2)	60(1)
C(14)	16592(2)	4296(5)	1683(3)	107(2)	C(58)	10131(2)	3045(3)	3636(1)	53(1)
C(15)	15437(2)	4505(3)	3274(1)	49(1)	C(59)	9709(2)	2388(4)	3800(2)	72(1)
C(16)	15169(2)	3700(3)	3604(1)	47(1)	C(60)	9444(2)	2602(5)	4265(2)	88(2)
C(17)	15437(2)	2761(3)	3714(2)	69(1)	C(61)	9602(3)	3457(6)	4550(2)	97(2)
C(18)	15184(4)	2025(4)	4013(2)	101(2)	C(62)	10009(3)	4124(5)	4384(2)	87(2)
C(19)	14666(4)	2208(6)	4205(2)	118(3)	C(63)	10266(2)	3917(4)	3933(2)	65(1)
C(20)	14385(3)	3131(6)	4097(2)	98(2)	C(70)	11942(2)	1228(3)	-225(1)	48(1)
C(21)	14640(2)	3873(4)	3799(2)	66(1)	C(71)	11600(2)	297(3)	-49(1)	51(1)
C(22)	12406(2)	7647(3)	2341(2)	62(1)	C(72)	11623(2)	-575(3)	-447(2)	62(1)
C(23)	12467(2)	7974(3)	1795(2)	58(1)	C(73)	12466(2)	1625(3)	603(1)	49(1)
C(24)	12017(2)	7940(3)	1430(2)	61(1)	C(74)	12705(2)	2381(3)	1009(2)	62(1)
C(25)	12078(2)	8257(3)	929(2)	71(1)	C(76)	11519(2)	2422(3)	424(1)	50(1)
C(26)	12592(2)	8626(4)	779(2)	95(2)	C(77)	11058(2)	2843(3)	56(2)	60(1)
C(27)	13037(3)	8675(5)	1140(3)	117(3)	C(78)	10534(2)	3120(5)	351(2)	88(2)
C(28)	12979(2)	8349(4)	1643(2)	91(2)	C(79)	12329(2)	3002(3)	-77(2)	56(1)
C(29)	12607(2)	5458(3)	3269(1)	58(1)	C(80)	12895(2)	2827(3)	-314(2)	61(1)
C(30)	12610(2)	4288(3)	3277(1)	56(1)	C(81)	13100(2)	3872(3)	-523(2)	78(1)
C(31)	12113(2)	3717(4)	3319(2)	63(1)	C(75)	13092(2)	1800(4)	1392(2)	71(1)
C(32)	12113(3)	2649(4)	3304(2)	82(1)	C(90)	14411(4)	-1136(6)	-310(3)	141(3)
C(33)	12620(3)	2115(5)	3239(2)	99(2)	C(91)	13537(4)	-512(6)	-434(3)	111(2)
C(34)	13117(3)	2682(6)	3206(2)	102(2)	C(93)	14030(5)	172(8)	275(3)	191(5)
C(35)	13113(2)	3746(4)	3223(2)	77(1)	O(1)	13461(1)	6229(2)	2429(1)	48(1)
C(36)	12552(2)	4791(3)	1906(1)	50(1)	O(2)	14273(1)	7923(2)	2584(1)	45(1)
C(37)	12421(2)	5184(3)	1362(1)	57(2)	O(3)	14661(1)	5789(2)	2496(1)	52(1)
C(38)	11881(2)	5039(3)	1134(2)	80(3)	O(4)	14096(1)	6407(2)	3378(1)	60(1)
C(39)	11757(3)	5393(3)	634(2)	115(5)	O(8)	10953(2)	5740(2)	3345(1)	70(1)
C(40)	12174(4)	5891(4)	360(1)	118(5)	O(6)	10529(2)	4770(3)	2428(1)	86(1)
C(41)	12715(4)	6036(4)	587(2)	109(4)	O(7)	11593(1)	5816(3)	2456(1)	77(1)
C(42)	12839(3)	5682(3)	1088(2)	75(2)	O(5)	10573(2)	6995(3)	2500(1)	99(1)
C(140)	11427(3)	5424(4)	565(3)	120(11)	O(9)	13150(3)	25(5)	-315(2)	163(2)
C(141)	12008(4)	5586(3)	531(1)	110(12)	Mo(1)	14124(1)	6596(1)	2727(1)	34(1)
C(142)	12373(3)	5398(2)	958(1)	79(5)	Mo(2)	10909(1)	5829(1)	2689(1)	38(1)
C(137)	12157(2)	5047(3)	1419(2)	46(4)	Sn(1)	15212(1)	4333(1)	2461(1)	37(1)
C(138)	11576(2)	4885(4)	1453(3)	55(3)	Sn(2)	12528(1)	6005(1)	2482(1)	39(1)
C(139)	11211(3)	5073(5)	1026(4)	92(6)	Sn(3)	9974(1)	3363(1)	2450(1)	44(1)
C(43)	9235(2)	4334(4)	2375(2)	85(2)	N(1)	12062(1)	2074(2)	183(1)	45(1)
C(44)	9068(2)	4291(4)	1773(2)	76(3)	N(2)	13972(3)	-531(4)	-166(2)	107(2)

**Fehlordnungen:**

Ph-Rest einer Bn-Gruppe am Zinnatom Sn(1): FVAR 0,40425 (Besetzungsverhältnis 4,0:6,0)						
PART 1	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)
PART 2	C(102)	C(103)	C(104)	C(105)	C(106)	C(107)
Ph-Rest einer Bn-Gruppe am Zinnatom Sn(2): FVAR 0,67845 (Besetzungsverhältnis 6,8:3,2)						
PART 1	C(37)	C(38)	C(39)	C(40)	C(41)	C(42)
PART 2	C(137)	C(138)	C(139)	C(140)	C(141)	C(142)
Ph-Rest einer Bn-Gruppe am Zinnatom Sn(3): FVAR 0,68468 (Besetzungsverhältnis 6,8:3,2)						
PART 1	C(44)	C(45)	C(46)	C(47)	C(48)	C(49)
PART 2	C(144)	C(145)	C(146)	C(147)	C(148)	C(149)

**Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:**

Bindungslängen			
C(1)-Sn(1)	215,8(4)	O(5)-Sn(3)#2	217,9(3)
C(8)-Sn(1)	215,7(3)	O(6)-Sn(3)	222,6(3)
C(15)-Sn(1)	215,7(4)	O(7)-Sn(2)	221,3(3)
C(22)-Sn(2)	214,8(4)	Sn(1)-O(2)#3	217,8(2)
C(29)-Sn(2)	215,3(4)	Sn(3)-O(5)#4	217,9(3)
C(36)-Sn(2)	215,3(3)	O(1)-Mo(1)	177,2(2)
C(43)-Sn(3)	213,8(5)	O(2)-Mo(1)	177,5(2)
C(50)-Sn(3)	214,9(3)	O(3)-Mo(1)	175,7(2)
C(57)-Sn(3)	215,4(4)	O(4)-Mo(1)	170,5(3)
O(1)-Sn(2)	222,4(2)	O(5)-Mo(2)	174,7(3)
O(2)-Sn(1)#1	217,8(2)	O(6)-Mo(2)	174,2(3)
O(3)-Sn(1)	227,5(2)	O(7)-Mo(2)	174,5(3)
		O(8)-Mo(2)	169,6(3)

Symmetrieeoperationen: #1 -x+3,y+1/2,-z+1/2 #2 -x+2,y+1/2,-z+1/2 #3 -x+3,y-1/2,-z+1/2 #4 -x+2,y-1/2,-z+1/2

Bindungswinkel			
C(2)-C(1)-Sn(1)	107,6(2)	C(36)-Sn(2)-O(7)	87,58(14)
C(9)-C(8)-Sn(1)	116,8(2)	C(43)-Sn(3)-O(5)#4	89,5(2)
C(16)-C(15)-Sn(1)	113,3(2)	C(43)-Sn(3)-O(6)	90,3(2)
C(23)-C(22)-Sn(2)	114,7(2)	C(50)-Sn(3)-O(5)#4	93,14(15)
C(30)-C(29)-Sn(2)	109,7(3)	C(50)-Sn(3)-O(6)	88,76(15)
C(44)-C(43)-Sn(3)	103,5(3)	C(57)-Sn(3)-O(5)#4	89,46(16)
C(51)-C(50)-Sn(3)	115,5(3)	C(57)-Sn(3)-O(6)	89,13(16)
C(58)-C(57)-Sn(3)	115,1(3)	C(29)-Sn(2)-O(1)	93,27(13)
C(102)-C(1)-Sn(1)	113,2(3)	C(29)-Sn(2)-O(7)	92,02(14)
C(137)-C(36)-Sn(2)	111,9(2)	O(2)#3-Sn(1)-O(3)	178,77(10)
C(144)-C(43)-Sn(3)	120,9(3)	O(5)#4-Sn(3)-O(6)	178,02(12)
C(8)-Sn(1)-C(1)	122,08(17)	Mo(1)-O(1)-Sn(2)	149,26(14)
C(15)-Sn(1)-C(1)	120,17(15)	Mo(1)-O(2)-Sn(1)#1	156,66(14)
C(15)-Sn(1)-C(8)	117,24(15)	Mo(1)-O(3)-Sn(1)	156,22(14)
C(22)-Sn(2)-C(29)	118,83(16)	Mo(2)-O(5)-Sn(3)#2	158,3(2)
C(22)-Sn(2)-C(36)	126,53(15)	Mo(2)-O(6)-Sn(3)	155,44(18)

## Anhang

C(36)-Sn(2)-C(29)	114,59(15)	Mo(2)-O(7)-Sn(2)	157,2(2)
C(43)-Sn(3)-C(50)	112,01(19)	O(1)-Mo(1)-O(2)	109,96(11)
C(43)-Sn(3)-C(57)	128,40(18)	O(3)-Mo(1)-O(1)	109,24(12)
C(50)-Sn(3)-C(57)	119,56(16)	O(3)-Mo(1)-O(2)	109,79(11)
C(1)-Sn(1)-O(2)#3	91,21(12)	O(4)-Mo(1)-O(1)	108,67(13)
C(1)-Sn(1)-O(3)	87,64(12)	O(4)-Mo(1)-O(2)	110,91(12)
C(8)-Sn(1)-O(2)#3	94,51(11)	O(4)-Mo(1)-O(3)	108,23(14)
C(8)-Sn(1)-O(3)	85,73(11)	O(6)-Mo(2)-O(5)	109,7(2)
C(15)-Sn(1)-O(2)#3	91,36(11)	O(6)-Mo(2)-O(7)	108,87(17)
C(15)-Sn(1)-O(3)	89,59(12)	O(7)-Mo(2)-O(5)	108,93(18)
O(7)-Sn(2)-O(1)	174,67(11)	O(8)-Mo(2)-O(5)	110,10(16)
C(22)-Sn(2)-O(1)	89,36(13)	O(8)-Mo(2)-O(6)	110,06(15)
C(22)-Sn(2)-O(7)	88,61(15)	O(8)-Mo(2)-O(7)	109,15(16)

Symmetrieoperationen: #1  $-x+3,y+1/2,-z+1/2$  #2  $-x+2,y+1/2,-z+1/2$  #3  $-x+3,y-1/2,-z+1/2$  #4  $-x+2,y-1/2,-z+1/2$

**5.2.14 "Bu<sub>4</sub>N[(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] · EtOH (10)**

Summenformel	C <sub>80</sub> H <sub>102</sub> NO <sub>9</sub> Sn <sub>3</sub> W <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	1945,40
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	23,1641(18); 27,487(2); 13,1680(13)
α;β;γ; [°]	90; 90,068(7); 90
V [Å <sup>3</sup> ]	8384,2(12)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,541
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,078 × 0,178 × 0,440
Messbereich 2θ [°]	2,14-26,00
Reflexe, gemessene / unabhängige	59092 / 16471
Unabhängige Reflexe (I > 2σ(I))	11446
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	857 / 51
μ(Mo–Kα) [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	3,665 / numerisch
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	1,881 / -1,164
Rint	0,0501
Vollst, bis Θ <sub>max</sub> [%]	99,9
R1 / wR2 (I > 2σ(I))	0,0653 / 0,1691
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0859 / 0,1863

**Lageparameter (x10<sup>4</sup>) und Koeffizienten Ueq [Å<sup>2</sup>x10<sup>4</sup>]:**

Atom	X	Y	Z	Ueq	Atom	X	Y	Z	Ueq
C(1)	4829(6)	2323(6)	-3198(10)	120(4)	C(49)	8452(11)	3685(6)	-1078(15)	202(7)
C(2)	5072(6)	1838(5)	-3332(8)	113(4)	C(50)	9927(6)	2650(6)	-1733(12)	142(5)
C(3)	4950(11)	1596(9)	-4232(11)	200(11)	C(51)	10188(7)	2261(5)	-1026(14)	155(7)
C(4)	5252(13)	1108(10)	-4344(16)	208(13)	C(52)	10690(6)	2339(7)	-504(12)	144(6)
C(5)	5554(9)	922(8)	-3540(20)	177(9)	C(53)	10826(6)	2039(7)	246(9)	133(5)
C(6)	5633(6)	1156(7)	-2697(16)	158(6)	C(54)	10475(16)	1684(7)	499(14)	212(15)
C(7)	5393(5)	1624(6)	-2598(10)	119(4)	C(55)	10001(15)	1590(10)	-70(20)	222(17)
C(8)	3510(5)	2873(4)	-1810(10)	114(4)	C(56)	9865(6)	1878(6)	-775(19)	162(8)
C(9)	3857(6)	3324(5)	-1738(12)	135(5)	C(57)	8792(8)	1847(8)	-2726(15)	171(7)
C(10)	4111(11)	3461(7)	-840(20)	241(14)	C(58)	8091(7)	1837(5)	-3090(11)	123(4)
C(11)	4400(20)	3912(12)	-810(40)	480(50)	C(59)	7926(6)	2155(7)	-3818(14)	164(7)
C(12)	4470(20)	4189(10)	-1750(40)	320(30)	C(60)	7355(9)	2166(9)	-4169(11)	184(9)
C(13)	4229(12)	4037(8)	-2540(30)	221(12)	C(61)	6938(5)	1817(8)	-3699(12)	159(8)

## Anhang

C(14)	3921(7)	3628(5)	-2573(14)	144(5)	C(62)	7197(9)	1593(7)	-2903(14)	166(7)
C(15)	3681(5)	1538(4)	-2266(9)	101(3)	C(63)	7729(8)	1625(9)	-2546(14)	172(8)
C(16)	3199(4)	1515(4)	-1545(8)	90(2)	C(64)	7872(6)	-356(4)	1905(9)	111(3)
C(17)	2657(5)	1660(5)	-1784(9)	113(3)	C(65)	8457(6)	-168(5)	1675(11)	123(4)
C(18)	2194(5)	1627(6)	-1099(13)	135(5)	C(66)	8853(6)	-586(5)	1376(12)	133(4)
C(19)	2283(5)	1482(6)	-163(12)	129(4)	C(67)	9468(8)	-410(7)	1228(18)	194(9)
C(20)	2819(6)	1317(5)	126(9)	118(4)	C(68)	7310(7)	332(5)	1082(9)	128(4)
C(21)	3282(4)	1343(4)	-561(8)	95(3)	C(69)	7161(8)	25(6)	106(11)	147(5)
C(22)	6478(6)	2630(4)	-1620(7)	107(3)	C(70)	7012(10)	365(7)	-756(13)	186(8)
C(23)	6479(5)	3139(4)	-1802(6)	97(3)	C(71)	6955(15)	81(9)	-1776(15)	267(16)
C(24)	6994(9)	3342(6)	-2046(12)	163(7)	C(72)	7591(7)	410(5)	2836(10)	124(4)
C(25)	7105(14)	3818(10)	-2201(18)	211(10)	C(73)	7698(9)	217(6)	3856(10)	156(6)
C(26)	6651(14)	4076(9)	-2298(15)	179(9)	C(74)	7858(11)	613(6)	4651(12)	177(8)
C(27)	6090(12)	3980(8)	-2091(16)	187(9)	C(75)	7990(15)	449(9)	5673(14)	275(17)
C(28)	5988(9)	3410(8)	-1798(13)	176(8)	C(76)	6864(8)	-235(5)	2377(16)	165(7)
C(29)	6640(5)	1629(4)	327(7)	90(2)	C(77)	6343(9)	76(6)	2620(20)	230(13)
C(30)	6568(4)	1552(3)	1444(7)	83(2)	C(78)	5823(9)	-180(8)	2920(20)	256(15)
C(31)	7006(5)	1645(4)	2109(8)	97(3)	C(80)	8780(14)	686(8)	-950(30)	290(20)
C(32)	6948(5)	1600(4)	3170(8)	104(3)	C(81)	8841(13)	260(13)	-1374(18)	258(14)
C(33)	6421(5)	1452(4)	3544(8)	104(3)	N(1)	7412(5)	35(3)	2049(7)	114(3)
C(34)	5966(5)	1361(4)	2888(9)	104(3)	O(5)	7478(3)	2513(3)	-33(6)	106(2)
C(35)	6036(4)	1405(4)	1832(8)	91(2)	O(4)	4816(3)	1489(3)	355(6)	110(2)
C(36)	6447(6)	2832(4)	1296(7)	108(3)	O(1)	4461(3)	2223(3)	-967(6)	113(2)
C(37)	6229(7)	3342(4)	1120(9)	118(4)	O(2)	5565(3)	2260(3)	-23(6)	107(2)
C(38)	6636(12)	3667(6)	647(11)	194(10)	O(8)	8225(3)	1727(3)	217(7)	121(3)
C(39)	6470(20)	4102(11)	462(18)	270(20)	O(6)	8563(6)	2525(4)	-976(9)	168(5)
C(40)	5910(20)	4273(8)	710(30)	260(20)	O(7)	8498(4)	2637(3)	1119(6)	126(3)
C(41)	5515(17)	3955(12)	1230(30)	300(20)	O(3)	4550(5)	2416(4)	1137(6)	131(3)
C(42)	5696(9)	3472(6)	1445(16)	168(7)	O(9)	8456(8)	786(4)	-185(10)	198(6)
C(43)	8627(16)	3091(10)	-2663(15)	282(19)	Sn(1)	4000(1)	2274(1)	-2425(1)	89(1)
C(44)	8787(12)	3623(6)	-1966(15)	196(7)	Sn(2)	6511(1)	2389(1)	-35(1)	79(1)
C(45)	9103(9)	3935(7)	-2355(13)	158(5)	Sn(3)	9069(1)	2547(1)	-2403(1)	84(1)
C(46)	9078(15)	4345(9)	-1860(20)	256(10)	W(1)	4849(1)	2095(1)	134(1)	84(1)
C(47)	8780(15)	4418(9)	-930(20)	244(9)	W(2)	8189(1)	2347(1)	77(1)	82(1)
C(48)	8492(11)	4082(8)	-561(13)	183(7)					

### Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
C(1)-Sn(1)	217,8(13)	O(2)-Sn(2)	222,0(7)
C(8)-Sn(1)	215,7(12)	O(6)-Sn(3)	221,6(9)
C(15)-Sn(1)	216,5(11)	O(3)-Sn(3)#2	222,5(8)
C(22)-Sn(2)	219,1(9)	Sn(3)-O(3)#4	222,5(8)
C(29)-Sn(2)	216,3(10)	O(1)-W(1)	174,1(8)
C(36)-Sn(2)	213,9(9)	O(2)-W(1)	173,2(7)
C(43)-Sn(3)	184(4)	O(3)-W(1)	173,5(8)

## Anhang

C(50)-Sn(3)	219,2(16)	O(4)-W(1)	169,3(8)
C(57)-Sn(3)	207(2)	O(5)-W(2)	171,7(8)
O(1)-Sn(1)	220,0(8)	O(6)-W(2)	170,7(9)
O(5)-Sn(2)	226,4(7)	O(7)-W(2)	174,1(8)
O(7)-Sn(1)#1	225,4(7)	O(8)-W(2)	171,5(9)
Sn(1)-O(7)#3	225,4(7)		

Symmetrioperationen: #1  $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$  #2  $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$  #3  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$  #4  $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$

Bindungswinkel			
C(2)-C(1)-Sn(1)	110,0(8)	C(57)-Sn(3)-O(6)	89,2(6)
C(9)-C(8)-Sn(1)	112,2(9)	C(57)-Sn(3)-O(3)#4	91,1(6)
C(16)-C(15)-Sn(1)	111,2(7)	O(1)-Sn(1)-O(7)#3	176,7(3)
C(23)-C(22)-Sn(2)	117,3(7)	O(2)-Sn(2)-O(5)	179,3(3)
C(30)-C(29)-Sn(2)	109,7(6)	O(6)-Sn(3)-O(3)#4	177,9(5)
C(37)-C(36)-Sn(2)	115,3(7)	C(36)-Sn(2)-O(5)	89,0(4)
C(44)-C(43)-Sn(3)	117(2)	C(43)-Sn(3)-O(6)	83,4(7)
C(51)-C(50)-Sn(3)	120,5(10)	C(43)-Sn(3)-O(3)#4	94,6(7)
C(58)-C(57)-Sn(3)	111,7(12)	C(50)-Sn(3)-O(6)	98,2(6)
C(8)-Sn(1)-C(15)	119,9(5)	C(50)-Sn(3)-O(3)#4	83,5(5)
C(8)-Sn(1)-C(1)	126,3(6)	W(1)-O(1)-Sn(1)	171,6(5)
C(15)-Sn(1)-C(1)	113,8(5)	W(1)-O(2)-Sn(2)	171,2(5)
C(29)-Sn(2)-C(22)	120,4(4)	W(1)-O(3)-Sn(3)#2	151,9(5)
C(36)-Sn(2)-C(22)	127,3(4)	W(2)-O(5)-Sn(2)	155,4(5)
C(36)-Sn(2)-C(29)	112,3(4)	W(2)-O(6)-Sn(3)	164,8(7)
C(43)-Sn(3)-C(50)	118,2(10)	W(2)-O(7)-Sn(1)#1	158,6(5)
C(43)-Sn(3)-C(57)	122,9(11)	O(2)-W(1)-O(1)	110,0(4)
C(57)-Sn(3)-C(50)	118,8(7)	O(2)-W(1)-O(3)	109,9(4)
C(1)-Sn(1)-O(1)	89,1(4)	O(3)-W(1)-O(1)	109,0(5)
C(1)-Sn(1)-O(7)#3	92,9(4)	O(4)-W(1)-O(1)	108,6(4)
C(8)-Sn(1)-O(7)#3	88,0(4)	O(4)-W(1)-O(2)	108,7(4)
C(8)-Sn(1)-O(1)	88,7(4)	O(4)-W(1)-O(3)	110,6(4)
C(15)-Sn(1)-O(1)	91,2(4)	O(5)-W(2)-O(7)	109,7(4)
C(15)-Sn(1)-O(7)#3	90,4(4)	O(6)-W(2)-O(5)	110,1(6)
C(22)-Sn(2)-O(2)	91,3(4)	O(6)-W(2)-O(8)	110,4(5)
C(22)-Sn(2)-O(5)	89,3(4)	O(6)-W(2)-O(7)	107,5(6)
C(29)-Sn(2)-O(2)	88,8(3)	O(8)-W(2)-O(5)	108,6(4)
C(29)-Sn(2)-O(5)	90,5(3)	O(8)-W(2)-O(7)	110,6(4)
C(36)-Sn(2)-O(2)	90,9(4)		

Symmetrioperationen: #1  $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$  #2  $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$  #3  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$  #4  $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$

**5.2.15 (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (11)**

Summenformel	C <sub>100</sub> H <sub>124</sub> Mo <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub> Sn <sub>4</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	2308,59
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P c
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	14,5141(13); 13,8102(8); 25,991(3)
α;β;γ; [°]	90;105, 277(11);90
V [Å <sup>3</sup> ]	5025,5(7)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,526
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,456 × 0,380 × 0,380
Messbereich 2θ [°]	2,07-22,50
Reflexe, gemessene / unabhängige	26498 / 12404
Unabhängige Reflexe (I > 2σ(I))	11793
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	1158 / 105
μ(Mo–Kα) [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	1,397 / numerisch
Absoluter Strukturparameter (Flack <sub>x</sub> )	-0,031(17)
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	1,245 / -1,067
Rint	0,0620
Vollst, bis Θ <sub>max</sub> [%]	99,9
R1 / wR2 (I > 2σ(I))	0,0297 / 0,0702
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0317 / 0,0710

**Lageparameter (x10<sup>4</sup>) und Koeffizienten Ueq [Å<sup>2</sup>x10<sup>4</sup>]:**

Atom	X	Y	Z	Ueq	Atom	X	Y	Z	Ueq
C(1)	2212(4)	7019(6)	4905(3)	39(2)	C(66)	10676(5)	-1350(5)	9303(3)	37(2)
C(2)	1691(4)	7322(5)	5306(2)	29(1)	C(67)	10309(5)	-537(6)	9488(3)	46(2)
C(3)	1209(5)	6661(6)	5544(3)	43(2)	C(68)	9824(5)	140(6)	9127(4)	59(2)
C(4)	793(5)	6938(6)	5938(3)	45(2)	C(69)	9711(5)	3(6)	8590(3)	52(2)
C(5)	854(5)	7883(6)	6115(3)	49(2)	C(70)	10060(5)	-805(6)	8407(3)	44(2)
C(6)	1320(5)	8529(6)	5882(4)	54(2)	C(71)	10541(5)	-4908(6)	8201(3)	48(2)
C(7)	1736(5)	8279(5)	5490(3)	42(2)	C(72)	10000(5)	-5790(5)	8275(3)	47(2)
C(8)	3635(5)	6190(5)	6158(2)	34(2)	C(73)	10460(7)	-6519(7)	8592(4)	70(3)
C(9)	4465(5)	5633(5)	6487(2)	36(2)	C(74)	9980(8)	-7296(8)	8728(5)	85(3)
C(10)	5357(6)	6027(9)	6656(4)	75(3)	C(75)	9011(9)	-7385(8)	8505(5)	102(4)
C(11)	6127(9)	5576(16)	6970(5)	117(5)	C(76)	8528(7)	-6653(8)	8126(5)	93(4)

Anhang

C(12)	6012(11)	4681(17)	7129(5)	119(7)	C(77)	9025(6)	-5884(7)	8027(4)	63(2)
C(13)	5156(14)	4209(10)	6982(5)	119(6)	C(78)	9303(5)	-3485(6)	9124(3)	40(2)
C(14)	4340(7)	4686(6)	6640(3)	59(2)	C(79)	8738(5)	-4351(6)	9197(3)	47(2)
C(15)	4683(4)	5897(5)	4990(3)	32(2)	C(80)	9144(6)	-5064(8)	9554(4)	81(3)
C(16)	4462(5)	5888(5)	4387(3)	34(2)	C(81)	8672(7)	-5849(9)	9646(5)	97(4)
C(17)	3639(5)	5459(5)	4075(3)	43(2)	C(82)	7747(9)	-5971(10)	9394(7)	114(5)
C(18)	3447(6)	5449(6)	3521(3)	54(2)	C(83)	7288(7)	-5259(10)	9024(6)	116(5)
C(19)	4080(7)	5871(7)	3277(3)	60(2)	C(84)	7786(6)	-4461(8)	8926(4)	77(3)
C(20)	4883(6)	6314(6)	3576(4)	59(2)	C(100)	2904(10)	-3159(11)	7844(6)	46(3)
C(21)	5063(5)	6328(5)	4128(3)	46(2)	C(200)	3334(10)	-2687(12)	7299(6)	41(4)
C(22)	3245(4)	1124(5)	4491(2)	29(1)	C(101)	2560(30)	-3750(20)	7367(16)	47(7)
C(23)	3263(4)	93(5)	4284(2)	27(1)	C(102)	3075(9)	-1603(12)	7376(5)	48(4)
C(24)	4088(5)	-432(5)	4375(3)	40(2)	C(103)	2190(20)	-1140(30)	7465(9)	49(6)
C(25)	4123(5)	-1345(5)	4175(3)	46(2)	C(104)	4422(9)	-2712(11)	7618(5)	43(3)
C(26)	3280(5)	-1758(5)	3861(3)	41(2)	C(105)	5078(16)	-3420(20)	7997(8)	47(5)
C(27)	2455(6)	-1245(6)	3764(3)	49(2)	C(106)	3906(11)	-1882(12)	8340(5)	50(4)
C(28)	2420(5)	-324(5)	3966(3)	38(2)	C(107)	4581(18)	-1010(19)	8384(9)	73(6)
C(29)	2181(4)	1215(5)	5722(3)	34(2)	C(201)	2670(40)	-3530(30)	7270(20)	51(7)
C(30)	2521(4)	1520(5)	6298(2)	28(1)	C(202)	2810(11)	-1779(13)	8007(6)	44(4)
C(31)	3039(5)	898(5)	6677(3)	41(2)	C(203)	2250(30)	-1090(30)	7659(10)	53(7)
C(32)	3354(6)	1181(6)	7209(3)	53(2)	C(204)	4182(11)	-2901(15)	8275(6)	51(5)
C(33)	3168(5)	2100(6)	7361(3)	52(2)	C(205)	5020(20)	-3380(30)	8221(10)	75(10)
C(34)	2666(5)	2747(6)	6978(3)	51(2)	C(206)	4351(11)	-1406(12)	7778(6)	43(4)
C(35)	2354(5)	2447(5)	6449(3)	39(2)	C(207)	4750(20)	-810(20)	8258(13)	75(11)
C(36)	4643(5)	1993(6)	5741(3)	44(2)	C(108)	8218(6)	-6429(7)	6562(4)	68(3)
C(37)	5228(4)	2169(5)	5360(3)	38(2)	C(109)	7302(7)	-6987(8)	6493(5)	82(3)
C(38)	5862(5)	1499(6)	5255(3)	47(2)	C(110)	7804(6)	-6002(7)	5582(4)	68(2)
C(39)	6347(5)	1651(7)	4881(3)	58(2)	C(111)	7324(7)	-5066(8)	5656(5)	104(4)
C(40)	6223(6)	2524(9)	4599(3)	72(3)	C(112)	8890(6)	-7374(6)	5951(4)	59(2)
C(41)	5601(6)	3196(8)	4687(4)	64(2)	C(113)	9329(7)	-7468(7)	5494(4)	70(2)
C(42)	5113(5)	3035(6)	5062(3)	49(2)	C(114)	9413(6)	-5653(7)	6166(4)	76(3)
C(43)	6970(5)	-2462(5)	5960(3)	42(2)	C(115)	10258(6)	-5920(8)	6617(5)	86(3)
C(44)	7282(4)	-2052(5)	5502(3)	38(2)	N(1)	3631(4)	-2267(5)	7818(2)	42(2)
C(45)	8233(5)	-2040(7)	5510(3)	53(2)	N(2)	8585(4)	-6365(4)	6058(3)	46(2)
C(46)	8545(5)	-1570(9)	5111(3)	73(3)	O(9)	8517(3)	-1879(3)	7001(2)	42(1)
C(47)	7880(7)	-1096(10)	4700(4)	92(4)	O(5)	3757(3)	-92(3)	5549(2)	35(1)
C(48)	6925(6)	-1149(8)	4689(3)	70(3)	O(1)	2934(3)	4917(3)	5173(2)	46(1)
C(49)	6639(5)	-1583(6)	5086(3)	49(2)	O(7)	4235(3)	-2169(3)	5480(2)	31(1)
C(50)	7596(4)	37(5)	6388(3)	37(2)	O(2)	2716(3)	2845(3)	5052(2)	44(1)
C(51)	8610(4)	382(5)	6652(3)	34(2)	O(11)	9083(3)	-3237(4)	7911(2)	42(1)
C(52)	8806(5)	918(6)	7113(3)	47(2)	O(8)	4115(3)	-1334(3)	6460(2)	37(1)
C(53)	9714(6)	1277(7)	7346(3)	64(2)	O(6)	5656(3)	-818(3)	6054(2)	34(1)
C(54)	10436(5)	1088(7)	7121(4)	66(3)	O(3)	1430(4)	4134(4)	4319(2)	53(1)
C(55)	10267(6)	545(7)	6662(5)	72(3)	O(4)	1348(3)	3950(4)	5390(2)	52(1)
C(56)	9339(5)	190(6)	6425(4)	50(2)	O(10)	10288(4)	-2924(5)	7227(2)	70(2)
C(57)	6512(6)	-1494(8)	7224(3)	62(3)	O(12)	8589(5)	-3953(4)	6835(2)	76(2)

## Anhang

C(58)	6514(6)	-582(10)	7524(3)	77(4)	Mo(1)	2101(1)	3955(1)	4990(1)	27(1)
C(59)	7168(7)	-404(15)	8006(4)	134(7)	Mo(2)	4431(1)	-1102(1)	5883(1)	21(1)
C(60)	7150(10)	470(20)	8263(6)	211(14)	Mo(3)	9120(1)	-2999(1)	7238(1)	35(1)
C(61)	6571(10)	1204(18)	8064(8)	198(13)	Sn(1)	3562(1)	6393(1)	5326(1)	24(1)
C(62)	5924(8)	1033(12)	7583(6)	131(6)	Sn(2)	3293(1)	1365(1)	5316(1)	24(1)
C(63)	5907(7)	177(10)	7318(4)	87(4)	Sn(3)	7154(1)	-1368(1)	6567(1)	28(1)
C(64)	10992(4)	-2346(5)	8558(3)	36(2)	Sn(4)	10216(1)	-3653(1)	8603(1)	30(1)
C(65)	10579(4)	-1489(5)	8760(2)	31(2)					

### Fehlordnungen:

Et-Reste einer Et <sub>4</sub> N-Gruppe: FVAR 0,53728 (Besetzungsverhältnis 5,4:4,6)								
PART 1	C(100)	C(101)	C(102)	C(103)	C(104)	C(105)	C(106)	C(107)
PART 2	C(200)	C(201)	C(202)	C(203)	C(204)	C(205)	C(206)	C(207)

### Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
C(1)-Sn(1)	215,7(6)	C(102)-N(1)	152,6(14)
C(8)-Sn(1)	215,5(6)	C(104)-N(1)	151,2(13)
C(15)-Sn(1)	215,3(6)	C(106)-N(1)	141,2(15)
C(22)-Sn(2)	215,3(6)	C(200)-N(1)	142,8(16)
C(29)-Sn(2)	215,9(6)	C(202)-N(1)	155,6(15)
C(36)-Sn(2)	216,1(6)	C(204)-N(1)	152,1(17)
C(43)-Sn(3)	214,9(7)	C(206)-N(1)	160,6(16)
C(50)-Sn(3)	213,4(7)	C(108)-N(2)	154,0(12)
C(57)-Sn(3)	215,5(7)	C(110)-N(2)	152,6(11)
C(64)-Sn(4)	214,7(6)	C(112)-N(2)	151,1(10)
C(71)-Sn(4)	214,0(8)	C(114)-N(2)	152,1(11)
C(78)-Sn(4)	214,1(6)	O(1)-Mo(1)	177,5(4)
O(1)-Sn(1)	222,5(5)	O(2)-Mo(1)	175,9(5)
O(7)-Sn(1)#1	220,3(4)	O(3)-Mo(1)	177,6(4)
O(2)-Sn(2)	224,7(5)	O(4)-Mo(1)	169,6(5)
O(5)-Sn(2)	215,7(4)	O(5)-Mo(2)	179,0(4)
O(6)-Sn(3)	235,8(4)	O(6)-Mo(2)	176,0(4)
O(9)-Sn(3)	212,2(4)	O(7)-Mo(2)	178,8(4)
O(3)-Sn(4)#2	229,8(5)	O(8)-Mo(2)	170,8(5)
O(11)-Sn(4)	217,1(5)	O(9)-Mo(3)	180,4(5)
Sn(1)-O(7)#3	220,3(4)	O(10)-Mo(3)	170,5(5)
Sn(4)-O(3)#4	229,8(5)	O(11)-Mo(3)	179,3(5)
C(100)-N(1)	163,4(15)	O(12)-Mo(3)	173,2(6)

Symmetrieoperationen: #1 x,y-1,z #2 x-1,-y,z-1/2 #3 x,y+1,z #4 x+1,-y,z+1/2

## Anhang

Bindungswinkel			
C(2)-C(1)-Sn(1)	108,4(4)	O(9)-Sn(3)-C(43)	94,3(2)
C(9)-C(8)-Sn(1)	117,4(4)	O(9)-Sn(3)-C(50)	97,2(2)
C(16)-C(15)-Sn(1)	116,5(4)	O(9)-Sn(3)-C(57)	95,2(3)
C(23)-C(22)-Sn(2)	119,8(4)	C(64)-Sn(4)-O(11)	91,5(2)
C(30)-C(29)-Sn(2)	111,6(4)	C(64)-Sn(4)-O(3)#4	89,2(2)
C(37)-C(36)-Sn(2)	109,0(4)	C(71)-Sn(4)-O(11)	91,4(2)
C(44)-C(43)-Sn(3)	108,3(4)	C(71)-Sn(4)-O(3)#4	86,6(2)
C(51)-C(50)-Sn(3)	119,7(4)	C(78)-Sn(4)-O(11)	92,0(2)
C(58)-C(57)-Sn(3)	114,0(6)	C(78)-Sn(4)-O(3)#4	89,4(3)
C(65)-C(64)-Sn(4)	112,5(4)	O(7)#3-Sn(1)-O(1)	177,93(17)
C(72)-C(71)-Sn(4)	114,1(5)	O(5)-Sn(2)-O(2)	176,39(18)
C(79)-C(78)-Sn(4)	116,6(5)	O(9)-Sn(3)-O(6)	177,68(17)
C(8)-Sn(1)-C(1)	111,1(3)	O(11)-Sn(4)-O(3)#4	178,01(19)
C(15)-Sn(1)-C(1)	127,1(3)	Mo(1)-O(1)-Sn(1)	162,1(3)
C(15)-Sn(1)-C(8)	121,6(2)	Mo(1)-O(2)-Sn(2)	163,7(3)
C(22)-Sn(2)-C(29)	129,8(2)	Mo(1)-O(3)-Sn(4)#2	149,3(3)
C(22)-Sn(2)-C(36)	111,0(3)	Mo(2)-O(5)-Sn(2)	162,3(3)
C(29)-Sn(2)-C(36)	118,8(3)	Mo(2)-O(6)-Sn(3)	142,3(2)
C(43)-Sn(3)-C(57)	121,9(3)	Mo(2)-O(7)-Sn(1)#1	147,6(2)
C(50)-Sn(3)-C(43)	117,7(3)	Mo(3)-O(9)-Sn(3)	140,0(3)
C(50)-Sn(3)-C(57)	117,6(3)	Mo(3)-O(11)-Sn(4)	130,3(2)
C(71)-Sn(4)-C(64)	117,9(3)	O(1)-Mo(1)-O(3)	108,5(2)
C(71)-Sn(4)-C(78)	130,4(3)	O(2)-Mo(1)-O(1)	109,5(2)
C(78)-Sn(4)-C(64)	111,4(3)	O(2)-Mo(1)-O(3)	110,1(2)
C(15)-Sn(1)-O(7)#3	90,8(2)	O(4)-Mo(1)-O(1)	110,0(3)
C(8)-Sn(1)-O(7)#3	91,9(2)	O(4)-Mo(1)-O(2)	109,5(2)
C(1)-Sn(1)-O(7)#3	91,8(2)	O(4)-Mo(1)-O(3)	109,1(2)
C(15)-Sn(1)-O(1)	87,3(2)	O(6)-Mo(2)-O(5)	109,6(2)
C(8)-Sn(1)-O(1)	88,3(2)	O(6)-Mo(2)-O(7)	109,0(2)
C(1)-Sn(1)-O(1)	90,1(2)	O(7)-Mo(2)-O(5)	112,07(19)
C(22)-Sn(2)-O(2)	85,7(2)	O(8)-Mo(2)-O(5)	109,5(2)
C(22)-Sn(2)-O(5)	93,6(2)	O(8)-Mo(2)-O(6)	107,9(2)
C(29)-Sn(2)-O(2)	88,3(2)	O(8)-Mo(2)-O(7)	108,7(2)
C(36)-Sn(2)-O(2)	90,3(3)	O(10)-Mo(3)-O(9)	109,7(3)
O(5)-Sn(2)-C(29)	89,5(2)	O(10)-Mo(3)-O(11)	108,2(2)
O(5)-Sn(2)-C(36)	93,2(2)	O(10)-Mo(3)-O(12)	108,8(3)
C(43)-Sn(3)-O(6)	83,8(2)	O(11)-Mo(3)-O(9)	110,7(2)
C(50)-Sn(3)-O(6)	82,44(19)	O(12)-Mo(3)-O(9)	110,3(2)
C(57)-Sn(3)-O(6)	87,0(3)	O(12)-Mo(3)-O(11)	109,1(3)
		C(64)-Sn(4)-O(11)	91,5(2)

Symmetrieoperationen: #1 x,y-1,z #2 x-1,-y,z-1/2 #3 x,y+1,z #4 x+1,-y,z+1/2

**5.2.16 [(Ph<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn(en)<sub>2</sub>] · 2 DMF · EtOH (12)**

Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>65</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>11</sub> Sn <sub>2</sub> Zn
Molekulargewicht [g/mol]	1396,69
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	20,1544(12); 13,1669(8); 21,5697(14)
α;β;γ; [°]	90; 90,404(7); 90
V [Å <sup>3</sup> ]	5723,8(6)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,621
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,114 × 0,190 × 0,380
Messbereich 2θ [°]	2,07-25,91
Reflexe, gemessene / unabhängige	47436 / 11012
Unabhängige Reflexe (I > 2σ(I))	8884
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	648 / 8
μ(Mo–Kα) [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	1,757 / numerisch
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	1,479 / -0,684
Rint	0,0557
Vollst, bis Θ <sub>max</sub> [%]	98,7
R1 / wR2 (I > 2σ(I))	0,0400 / 0,1230
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0529 / 0,1312

**Lageparameter (x10<sup>4</sup>) und Koeffizienten Ueq [Å<sup>2</sup>x10<sup>4</sup>]:**

Atom	X	Y	Z	Ueq	Atom	X	Y	Z	Ueq
C(1)	1898(2)	-278(4)	1591(2)	38(1)	C(36)	1348(3)	6730(4)	-2912(2)	48(1)
C(2)	2026(3)	95(5)	999(3)	58(2)	C(37)	3359(4)	2699(5)	-462(3)	64(2)
C(3)	1683(5)	-255(6)	485(3)	84(2)	C(38)	2793(4)	1981(5)	-341(3)	66(2)
C(4)	1225(5)	-1028(6)	554(4)	89(3)	C(39)	1232(4)	5345(6)	391(4)	80(2)
C(5)	1101(4)	-1419(6)	1118(4)	81(2)	C(40)	1816(4)	6060(5)	302(4)	74(2)
C(6)	1439(3)	-1044(5)	1647(3)	58(2)	C(41)	3989(4)	5832(7)	-908(4)	83(2)
C(7)	3420(3)	338(4)	2562(3)	49(1)	C(42)	4989(5)	6651(11)	-649(5)	147(5)
C(8)	3760(3)	-572(5)	2662(3)	64(2)	C(43)	4599(5)	6654(8)	-1733(4)	103(3)
C(9)	4426(4)	-557(7)	2836(4)	86(2)	C(44)	582(7)	2252(11)	750(6)	146(5)
C(10)	4750(4)	318(7)	2904(4)	89(3)	C(45)	-497(4)	2363(8)	1215(5)	108(3)
C(11)	4442(4)	1217(7)	2845(4)	91(3)	C(46)	450(7)	1490(11)	1717(6)	172(7)
C(12)	3760(3)	1228(5)	2675(3)	68(2)	N(3)	2157(3)	2535(4)	-396(2)	52(1)

## Anhang

C(13)	1832(3)	1105(4)	3104(2)	41(1)	N(4)	3310(2)	3578(4)	-48(2)	45(1)
C(14)	2000(3)	2104(5)	3278(3)	55(2)	N(1)	2450(3)	5497(4)	369(3)	55(1)
C(15)	1695(4)	2552(5)	3788(3)	64(2)	N(2)	1298(2)	4485(4)	-44(3)	54(1)
C(16)	1217(4)	2043(5)	4107(3)	67(2)	N(5)	4513(2)	6324(4)	-1108(2)	58(1)
C(17)	1029(3)	1079(5)	3929(3)	64(2)	N(6)	187(3)	2082(5)	1182(3)	82(2)
C(18)	1335(3)	599(4)	3434(2)	47(1)	O(1)	2442(2)	1816(2)	1884(2)	44(1)
C(19)	3337(2)	6831(4)	-3041(2)	35(1)	O(2)	2741(2)	3925(3)	2140(2)	53(1)
C(20)	3200(3)	5840(4)	-3245(2)	43(1)	O(3)	2198(2)	3333(3)	939(2)	41(1)
C(21)	3600(4)	5381(5)	-3696(3)	64(2)	O(5)	2495(2)	6097(2)	-1966(2)	43(1)
C(22)	4116(3)	5910(6)	-3944(3)	70(2)	O(6)	2082(2)	4021(3)	-2175(2)	49(1)
C(23)	4263(3)	6883(6)	-3756(3)	66(2)	O(7)	2481(2)	4656(3)	-954(2)	49(1)
C(24)	3868(3)	7352(5)	-3303(3)	48(1)	O(4)	3510(2)	2811(3)	1263(2)	52(1)
C(25)	2934(3)	8195(3)	-1532(2)	37(1)	O(8)	1277(2)	5326(3)	-1441(2)	53(1)
C(26)	2613(3)	7859(4)	-999(3)	52(1)	O(9)	3895(4)	5570(6)	-378(3)	121(3)
C(27)	2750(4)	8282(5)	-427(3)	72(2)	O(10)	415(6)	2736(8)	266(4)	196(6)
C(28)	3207(4)	9072(5)	-380(3)	72(2)	Mo(1)	2717(1)	2971(1)	1555(1)	28(1)
C(29)	3520(3)	9412(5)	-896(3)	63(2)	Mo(2)	2078(1)	5033(1)	-1633(1)	25(1)
C(30)	3388(3)	8985(4)	-1477(3)	48(1)	Zn(1)	2304(1)	4016(1)	-13(1)	34(1)
C(31)	1670(2)	7622(4)	-2740(2)	35(1)	Sn(1)	2379(1)	370(1)	2384(1)	34(1)
C(32)	1331(3)	8537(4)	-2819(3)	49(1)	Sn(2)	2672(1)	7557(1)	-2411(1)	31(1)
C(33)	690(3)	8548(6)	-3052(3)	66(2)	O(11)	3880(7)	889(11)	722(7)	229(5)
C(34)	380(3)	7636(7)	-3218(3)	74(2)	C(47)	4357(8)	307(13)	1057(8)	173(6)
C(35)	709(3)	6726(5)	-3140(3)	62(2)	C(48)	4765(14)	-330(20)	537(12)	349(15)

### Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
C(1)-Sn(1)	213,9(5)	O(8)-Mo(2)	171,2(4)
C(7)-Sn(1)	212,9(6)	O(1)-Sn(1)	219,3(3)
C(13)-Sn(1)	214,2(5)	O(2)-Sn(1)#1	217,7(3)
C(19)-Sn(2)	214,1(5)	Sn(1)-O(2)#3	217,7(3)
C(25)-Sn(2)	213,6(5)	O(5)-Sn(2)	217,9(3)
C(31)-Sn(2)	213,8(5)	O(6)-Sn(2)#2	218,3(3)
O(1)-Mo(1)	176,8(3)	Sn(2)-O(6)#4	218,3(3)
O(2)-Mo(1)	178,0(3)	N(1)-Zn(1)	213,7(5)
O(3)-Mo(1)	175,1(3)	N(2)-Zn(1)	211,9(5)
O(4)-Mo(1)	173,5(4)	N(3)-Zn(1)	213,8(5)
O(5)-Mo(2)	178,7(3)	N(4)-Zn(1)	211,1(4)
O(6)-Mo(2)	177,3(3)	O(3)-Zn(1)	225,4(3)
O(7)-Mo(2)	174,3(3)	O(7)-Zn(1)	222,8(3)

Symmetrioperationen: #1 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2 #2 -x+1/2,y-1/2,-z-1/2 #3 -x+1/2,y-1/2,-z+1/2 #4 -x+1/2,y+1/2,-z-1/2

Bindungswinkel			
C(2)-C(1)-Sn(1)	120,4(4)	N(4)-Zn(1)-N(2)	175,98(18)
C(6)-C(1)-Sn(1)	121,6(4)	N(4)-Zn(1)-N(1)	97,7(2)
C(8)-C(7)-Sn(1)	121,8(4)	N(2)-Zn(1)-N(1)	82,8(2)

## Anhang

C(12)-C(7)-Sn(1)	120,2(4)	N(4)-Zn(1)-N(3)	82,4(2)
C(14)-C(13)-Sn(1)	119,4(4)	N(2)-Zn(1)-N(3)	97,1(2)
C(18)-C(13)-Sn(1)	121,8(4)	N(1)-Zn(1)-N(3)	179,9(3)
C(20)-C(19)-Sn(2)	119,4(4)	N(4)-Zn(1)-O(7)	84,84(15)
C(24)-C(19)-Sn(2)	121,6(4)	N(2)-Zn(1)-O(7)	91,19(17)
C(26)-C(25)-Sn(2)	119,6(4)	N(1)-Zn(1)-O(7)	89,06(19)
C(30)-C(25)-Sn(2)	121,9(4)	N(3)-Zn(1)-O(7)	90,89(18)
C(32)-C(31)-Sn(2)	122,4(4)	N(4)-Zn(1)-O(3)	91,20(15)
C(36)-C(31)-Sn(2)	119,5(4)	N(2)-Zn(1)-O(3)	92,77(16)
C(7)-Sn(1)-C(1)	125,2(2)	N(1)-Zn(1)-O(3)	91,52(18)
C(7)-Sn(1)-C(13)	113,0(2)	N(3)-Zn(1)-O(3)	88,54(17)
C(1)-Sn(1)-C(13)	121,79(19)	O(7)-Zn(1)-O(3)	176,04(13)
C(25)-Sn(2)-C(31)	120,43(18)	Mo(1)-O(1)-Sn(1)	164,4(2)
C(25)-Sn(2)-C(19)	125,93(19)	Mo(1)-O(2)-Sn(1)#1	161,5(2)
C(31)-Sn(2)-C(19)	113,64(18)	Mo(2)-O(5)-Sn(2)	161,4(2)
C(1)-Sn(1)-O(1)	88,86(16)	Mo(2)-O(6)-Sn(2)#2	159,3(2)
C(1)-Sn(1)-O(2)#3	88,68(17)	Mo(1)-O(3)-Zn(1)	137,74(18)
C(7)-Sn(1)-O(1)	92,62(18)	Mo(2)-O(7)-Zn(1)	142,8(2)
C(7)-Sn(1)-O(2)#3	90,59(19)	O(4)-Mo(1)-O(3)	107,73(16)
C(13)-Sn(1)-O(1)	89,79(16)	O(4)-Mo(1)-O(1)	109,46(19)
C(13)-Sn(1)-O(2)#3	89,64(17)	O(3)-Mo(1)-O(1)	110,53(17)
C(19)-Sn(2)-O(5)	89,50(16)	O(4)-Mo(1)-O(2)	108,8(2)
C(19)-Sn(2)-O(6)#4	89,38(16)	O(3)-Mo(1)-O(2)	111,00(18)
C(25)-Sn(2)-O(5)	89,80(15)	O(1)-Mo(1)-O(2)	109,24(16)
C(25)-Sn(2)-O(6)#4	87,73(16)	O(8)-Mo(2)-O(7)	107,23(19)
C(31)-Sn(2)-O(5)	91,39(16)	O(8)-Mo(2)-O(6)	109,71(19)
C(31)-Sn(2)-O(6)#4	92,60(16)	O(7)-Mo(2)-O(6)	109,67(19)
O(2)#3-Sn(1)-O(1)	176,71(16)	O(8)-Mo(2)-O(5)	111,50(19)
O(5)-Sn(2)-O(6)#4	175,97(15)	O(7)-Mo(2)-O(5)	110,10(17)
		O(6)-Mo(2)-O(5)	108,61(17)

Symmetrieoperationen: #1  $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$  #2  $-x+1/2, y-1/2, -z-1/2$  #3  $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$  #4  $-x+1/2, y+1/2, -z-1/2$

**5.2.17 [(Ph<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cu(en)<sub>2</sub>] · 2 DMF · EtOH (13)**

Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>66</sub> CuMo <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>11</sub> Sn <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	1395,87
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	19,9800(19); 13,1329(8); 21,8155(18)
α;β;γ; [°]	90; 90,965(7); 90
V [Å <sup>3</sup> ]	5723,5(8)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,620
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,018 × 0,174 × 0,248
Messbereich 2θ [°]	2,43 -26,00
Reflexe, gemessene / unabhängige	37101 / 11252
Unabhängige Reflexe (I > 2σ(I))	7505
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	650 / 8
μ(Mo–Kα) [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	1,710 / numerisch
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	0,620 / -1,165
Rint	0,0999
Vollst, bis Θ <sub>max</sub> [%]	99,9
R1 / wR2 (I > 2σ(I))	0,0610/ 0,1334
R1 / wR2 (alle Daten)	0,1008/0,1521

**Lageparameter (x10<sup>4</sup>) und Koeffizienten Ueq [Å<sup>2</sup>x10<sup>4</sup>]:**

Atom	X	Y	Z	Ueq	Atom	X	Y	Z	Ueq
C(1)	8184(5)	5954(6)	3106(4)	55(2)	C(36)	6102(4)	12430(8)	-3314(4)	64(2)
C(2)	8005(5)	6936(7)	3272(4)	64(2)	C(37)	6677(5)	7648(7)	-465(4)	69(2)
C(3)	8325(6)	7394(7)	3764(4)	76(3)	C(38)	7282(6)	6974(7)	-345(4)	71(3)
C(4)	8822(6)	6889(8)	4090(4)	79(3)	C(39)	8092(6)	10984(7)	334(6)	84(3)
C(5)	9013(5)	5929(8)	3910(4)	70(2)	C(40)	8695(6)	10317(9)	422(7)	97(4)
C(6)	8701(5)	5463(7)	3420(4)	60(2)	C(41)	5986(5)	10770(9)	-884(5)	78(3)
C(7)	8079(5)	4588(6)	1591(4)	56(2)	C(42)	5011(6)	11719(12)	-639(6)	111(5)
C(8)	7957(6)	4995(8)	1010(4)	78(3)	C(43)	5444(7)	11706(11)	-1710(6)	102(4)
C(9)	8285(8)	4623(10)	501(5)	102(4)	C(44)	9341(10)	7181(16)	761(9)	144(7)
C(10)	8754(7)	3863(11)	560(6)	104(4)	C(45)	9554(11)	6360(16)	1726(9)	166(8)
C(11)	8858(6)	3423(9)	1125(6)	91(3)	C(46)	10482(8)	7270(13)	1198(9)	136(6)
C(12)	8535(5)	3801(7)	1641(5)	69(2)	C(47)	9350(20)	350(19)	3926(13)	300(30)

## Anhang

C(13)	6574(5)	5181(6)	2566(4)	62(2)	C(48)	9623(17)	-380(30)	4335(19)	350(30)
C(14)	6239(6)	6090(8)	2673(6)	84(3)	N(1)	7478(4)	10354(5)	356(3)	58(2)
C(15)	5563(7)	6080(11)	2831(7)	114(5)	N(2)	8643(4)	9459(6)	-22(4)	74(2)
C(16)	5232(7)	5178(11)	2924(7)	107(4)	N(3)	7883(4)	7608(6)	-393(4)	63(2)
C(17)	5562(7)	4299(11)	2838(7)	102(4)	N(4)	6736(4)	8535(5)	-56(3)	52(2)
C(18)	6223(6)	4281(8)	2668(5)	79(3)	N(5)	5500(4)	11358(6)	-1083(4)	67(2)
C(19)	7056(4)	13251(5)	-1518(3)	49(2)	N(6)	9799(7)	6978(9)	1175(6)	112(4)
C(20)	6627(5)	14071(6)	-1469(4)	63(2)	O(2)	7761(4)	3761(4)	2845(3)	68(2)
C(21)	6486(6)	14467(8)	-892(5)	74(3)	O(4)	8493(3)	2716(5)	3792(3)	60(1)
C(22)	6764(6)	14068(8)	-384(4)	83(3)	O(3)	7151(3)	3205(5)	3983(3)	62(2)
C(23)	7186(7)	13254(8)	-422(4)	94(4)	O(1)	7468(3)	1667(4)	3104(2)	60(2)
C(24)	7331(6)	12843(6)	-995(4)	71(3)	O(5)	7501(3)	11156(4)	-1971(2)	57(1)
C(25)	8318(4)	12712(6)	-2724(3)	51(2)	O(6)	7945(3)	9116(4)	-2195(3)	61(2)
C(26)	8661(5)	13617(7)	-2798(4)	59(2)	O(8)	8691(3)	10370(5)	-1375(3)	76(2)
C(27)	9309(5)	13625(9)	-3029(5)	79(3)	O(7)	7450(3)	9667(5)	-1031(3)	65(2)
C(28)	9612(6)	12718(10)	-3198(5)	85(3)	O(9)	6063(4)	10475(7)	-364(3)	99(3)
C(29)	9274(5)	11817(8)	-3131(4)	71(3)	O(10)	9489(9)	7688(14)	290(6)	216(9)
C(30)	8637(5)	11818(7)	-2899(4)	62(2)	O(11)	8948(8)	933(9)	4393(6)	167(5)
C(31)	6646(4)	11906(6)	-3046(4)	53(2)	Cu(1)	7688(1)	8984(1)	-22(1)	47(1)
C(32)	6790(5)	10923(6)	-3244(4)	63(2)	Mo(1)	7714(1)	2834(1)	3432(1)	43(1)
C(33)	6391(7)	10475(9)	-3700(4)	84(3)	Mo(2)	7907(1)	10087(1)	-1645(1)	41(1)
C(34)	5873(6)	11007(11)	-3960(5)	90(4)	Sn(1)	7615(1)	5217(1)	2384(1)	51(1)
C(35)	5723(5)	11976(10)	-3759(5)	84(3)	Sn(2)	7313(1)	12637(1)	-2401(1)	45(1)

### Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
C(1)-Sn(1)	215,8(8)	N(2)-Cu(1)	200,7(8)
C(7)-Sn(1)	214,1(8)	N(3)-Cu(1)	202,1(8)
C(13)-Sn(1)	212,5(10)	N(4)-Cu(1)	199,2(8)
C(19)-Sn(2)	215,8(7)	O(1)-Mo(1)	175,8(5)
C(25)-Sn(2)	214,2(8)	O(2)-Mo(1)	177,0(6)
C(31)-Sn(2)	214,8(8)	O(3)-Mo(1)	173,1(6)
O(2)-Sn(1)	217,8(5)	O(4)-Mo(1)	173,8(6)
O(1)-Sn(1)#1	218,6(5)	O(5)-Mo(2)	176,6(5)
O(5)-Sn(2)	218,8(5)	O(6)-Mo(2)	175,3(5)
O(6)-Sn(2)#2	219,1(5)	O(7)-Mo(2)	172,6(6)
Sn(1)-O(1)#3	218,6(5)	O(8)-Mo(2)	170,5(6)
Sn(2)-O(6)#4	219,1(5)	O(7)-Cu(1)	241,7(6)
N(1)-Cu(1)	202,5(7)		

Symmetrioperationen: #1 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2 #2 -x+1/2,y-1/2,-z-1/2 #3 -x+1/2,y-1/2,-z+1/2 #4 -x+1/2,y+1/2,-z-1/2

Bindungswinkel			
C(2)-C(1)-Sn(1)	118,2(7)	O(5)-Sn(2)-O(6)#4	176,1(2)
C(6)-C(1)-Sn(1)	122,0(6)	N(4)-Cu(1)-N(2)	177,6(3)
C(8)-C(7)-Sn(1)	121,0(7)	N(4)-Cu(1)-N(3)	84,8(3)

Anhang

C(12)-C(7)-Sn(1)	121,2(7)	N(2)-Cu(1)-N(3)	95,1(4)
C(14)-C(13)-Sn(1)	119,2(7)	N(4)-Cu(1)-N(1)	94,3(3)
C(18)-C(13)-Sn(1)	123,0(8)	N(2)-Cu(1)-N(1)	85,9(3)
C(20)-C(19)-Sn(2)	121,2(6)	N(3)-Cu(1)-N(1)	179,0(3)
C(24)-C(19)-Sn(2)	120,0(6)	Mo(1)-O(2)-Sn(1)	158,3(4)
C(26)-C(25)-Sn(2)	123,2(6)	Mo(1)-O(1)-Sn(1)#1	167,4(4)
C(30)-C(25)-Sn(2)	119,2(6)	Mo(2)-O(5)-Sn(2)	162,5(4)
C(32)-C(31)-Sn(2)	119,2(7)	Mo(2)-O(6)-Sn(2)#2	155,2(4)
C(36)-C(31)-Sn(2)	121,4(6)	O(1)-Mo(1)-O(2)	108,9(3)
C(7)-Sn(1)-C(1)	122,2(3)	O(3)-Mo(1)-O(1)	110,3(3)
C(13)-Sn(1)-C(1)	112,2(3)	O(3)-Mo(1)-O(2)	110,6(3)
C(13)-Sn(1)-C(7)	125,5(3)	O(3)-Mo(1)-O(4)	107,4(3)
C(25)-Sn(2)-C(19)	121,0(3)	O(4)-Mo(1)-O(1)	110,4(3)
C(25)-Sn(2)-C(31)	112,3(3)	O(4)-Mo(1)-O(2)	109,3(3)
C(31)-Sn(2)-C(19)	126,7(3)	O(6)-Mo(2)-O(5)	109,1(3)
C(1)-Sn(1)-O(1)#3	90,0(3)	O(7)-Mo(2)-O(5)	108,7(3)
C(1)-Sn(1)-O(2)	89,6(3)	O(7)-Mo(2)-O(6)	109,2(3)
C(7)-Sn(1)-O(1)#3	88,5(3)	O(8)-Mo(2)-O(5)	112,3(3)
C(7)-Sn(1)-O(2)	88,7(3)	O(8)-Mo(2)-O(6)	110,2(3)
C(13)-Sn(1)-O(1)#3	92,5(3)	O(8)-Mo(2)-O(7)	107,2(3)
C(13)-Sn(1)-O(2)	91,0(3)	Mo(2)-O(7)-Cu(1)	136,7(3)
C(19)-Sn(2)-O(5)	89,5(2)	N(1)-Cu(1)-O(7)	90,1(3)
C(19)-Sn(2)-O(6)#4	88,3(3)	N(2)-Cu(1)-O(7)	93,3(3)
C(25)-Sn(2)-O(6)#4	92,4(3)	N(3)-Cu(1)-O(7)	90,2(3)
C(25)-Sn(2)-O(5)	91,5(3)	N(4)-Cu(1)-O(7)	84,4(2)
C(31)-Sn(2)-O(6)#4	89,6(3)		
C(31)-Sn(2)-O(5)	89,1(3)		
O(2)-Sn(1)-O(1)#3	176,4(3)		

Symmetrieoperationen: #1 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2 #2 -x+1/2,y-1/2,-z-1/2 #3 -x+1/2,y-1/2,-z+1/2 #4 -x+1/2,y+1/2,-z-1/2

**5.2.18 [(Ph<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(tmeda)<sub>2</sub>] · 2 MeOH (14)**

Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>35</sub> MoN <sub>2</sub> Ni <sub>0,5</sub> O <sub>5</sub> Sn
Molekulargewicht [g/mol]	687,53
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	9,9077(3); 13,1245(3); 21,6137(6)
α;β;γ; [°]	90; 98,004(2); 90
V [Å <sup>3</sup> ]	2783,13(13)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,641
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,032 × 0,140 × 0,300
Messbereich 2θ [°]	2,46-25,00
Reflexe, gemessene / unabhängige	17319 / 4907
Unabhängige Reflexe (I > 2σ(I))	4451
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	379 / 0
μ(Mo–Kα) [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	1,711 / numerisch
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	0,382 / -0,397
Rint	0,0265
Vollst, bis Θ <sub>max</sub> [%]	99,9
R1 / wR2 (I > 2σ(I))	0,0236 / 0,0577
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0286 / 0,0597

**Lageparameter (x10<sup>4</sup>) und Koeffizienten Ueq [Å<sup>2</sup>x10<sup>4</sup>]:**

Atom	X	Y	Z	Ueq	Atom	X	Y	Z	Ueq
C(1)	9287(3)	7370(2)	2580(1)	28(1)	O(2)	7488(2)	10723(2)	1974(1)	35(1)
C(2)	10150(3)	6543(2)	2538(1)	38(1)	O(5)	4717(5)	7161(3)	5561(2)	106(1)
C(3)	11553(3)	6671(3)	2598(2)	46(1)	Ni(1)	5000	10000	0	28(1)
C(4)	12110(3)	7627(3)	2705(2)	51(1)	Sn(1)	7133(1)	7166(1)	2493(1)	24(1)
C(5)	11269(3)	8452(3)	2754(2)	50(1)	Mo(1)	7398(1)	9612(1)	1508(1)	23(1)
C(6)	9867(3)	8329(2)	2689(1)	36(1)	N(2)	4820(20)	11550(20)	195(9)	44(6)
C(7)	6020(3)	6296(2)	1760(1)	29(1)	C(25)	5118(12)	11976(7)	815(4)	54(3)
C(8)	4617(3)	6344(3)	1650(2)	43(1)	C(24)	4290(30)	12284(12)	-273(5)	141(12)
C(9)	3888(4)	5743(3)	1195(2)	60(1)	C(22)	8094(14)	10086(12)	-247(6)	78(6)
C(10)	4556(5)	5096(3)	841(2)	64(1)	C(23)	6515(17)	10762(13)	-1109(8)	94(6)
C(11)	5929(5)	5044(3)	938(2)	63(1)	N(1)	6732(7)	10484(6)	-476(3)	37(2)
C(12)	6671(4)	5627(3)	1397(2)	47(1)	C(21)	6789(11)	11572(7)	-394(9)	127(7)

## Anhang

C(13)	5983(3)	7797(2)	3168(1)	30(1)	C(20)	5980(20)	12072(8)	-133(9)	168(11)
C(14)	5592(4)	8810(2)	3133(2)	47(1)	N(202)	4790(20)	11730(20)	218(10)	35(4)
C(15)	4845(4)	9235(3)	3564(2)	61(1)	C(124)	5948(15)	12067(8)	621(8)	120(7)
C(16)	4514(4)	8657(3)	4050(2)	58(1)	C(125)	3770(20)	12201(10)	-133(9)	147(10)
C(17)	4879(4)	7646(3)	4095(2)	56(1)	C(123)	1970(13)	9498(16)	131(7)	118(8)
C(18)	5591(3)	7220(3)	3650(2)	45(1)	C(122)	3355(19)	9650(20)	1133(6)	186(13)
C(30)	4945(9)	8030(5)	5833(3)	128(3)	N(101)	3191(7)	9798(6)	538(3)	40(2)
O(1)	6833(2)	8559(1)	1926(1)	32(1)	C(121)	2960(15)	10840(8)	716(9)	149(8)
O(3)	6262(2)	9819(1)	821(1)	34(1)	C(120)	3660(18)	11602(7)	623(8)	140(7)
O(4)	8983(2)	9369(2)	1299(1)	44(1)					

### Fehlordnungen:

tmeda-Molekül des Ni(tmeda) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> -Kations: FVAR 0,48543 (Besetzungsverhältnis 4,9:5,1)								
PART 1	N(1)	N(2)	C(20)	C(21)	C(22)	C(23)	C(24)	C(25)
PART 2	N(101)	N(202)	C(120)	C(121)	C(122)	C(123)	C(124)	C(125)

### Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
C(1)-Sn(1)	213,3(3)	O(3)-Ni(1)	203,8(2)
C(7)-Sn(1)	213,1(3)	Ni(1)-O(3)#2	203,8(2)
C(13)-Sn(1)	213,9(3)	Ni(1)-N(1)	221,3(7)
O(1)-Sn(1)	219,8(2)	Ni(1)-N(1)#2	221,3(7)
O(2)-Sn(1)#1	222,2(2)	Ni(1)-N(2)	208(3)
Sn(1)-O(2)#3	222,2(2)	Ni(1)-N(2)#2	208(3)
O(1)-Mo(1)	178,3(2)	Ni(1)-N(101)	228,3(7)
O(2)-Mo(1)	176,8(2)	Ni(1)-N(101)#2	228,3(7)
O(3)-Mo(1)	175,4(2)	Ni(1)-N(202)	233(3)
O(4)-Mo(1)	172,3(2)	Ni(1)-N(202)#2	233(3)

Symmetrieeoperationen: #1 -x+3/2,y+1/2,-z+1/2 #2 -x+1,-y+2,-z #3 -x+3/2,y-1/2,-z+1/2

Bindungswinkel			
C(2)-C(1)-Sn(1)	120,8(2)	N(2)-Ni(1)-N(1)#2	95,3(7)
C(6)-C(1)-Sn(1)	120,9(2)	N(2)#2-Ni(1)-N(1)	95,3(7)
C(8)-C(7)-Sn(1)	120,5(2)	N(2)#2-Ni(1)-N(1)#2	84,7(7)
C(12)-C(7)-Sn(1)	121,6(2)	N(2)-Ni(1)-N(2)#2	180,0(11)
C(14)-C(13)-Sn(1)	120,4(2)	N(2)-Ni(1)-N(101)	85,1(7)
C(18)-C(13)-Sn(1)	122,2(2)	N(2)-Ni(1)-N(101)#2	94,9(7)
C(1)-Sn(1)-C(13)	120,82(10)	N(2)#2-Ni(1)-N(101)	94,9(7)
C(7)-Sn(1)-C(1)	122,74(11)	N(2)#2-Ni(1)-N(101)#2	85,1(7)
C(7)-Sn(1)-C(13)	116,41(11)	N(2)-Ni(1)-N(202)	0,3(12)
C(1)-Sn(1)-O(1)	90,05(9)	N(2)-Ni(1)-N(202)#2	179,7(12)
C(1)-Sn(1)-O(2)#3	88,05(9)	N(2)#2-Ni(1)-N(202)	179,7(12)
C(7)-Sn(1)-O(1)	90,89(8)	N(2)#2-Ni(1)-N(202)#2	0,3(12)
C(7)-Sn(1)-O(2)#3	87,81(9)	N(101)#2-Ni(1)-N(101)	180,000(1)

Anhang

---

C(13)-Sn(1)-O(1)	90,83(9)	N(101)-Ni(1)-N(202)	84,8(5)
C(13)-Sn(1)-O(2)#3	92,52(9)	N(101)-Ni(1)-N(202)#2	95,2(5)
O(1)-Sn(1)-O(2)#3	176,65(8)	N(101)#2-Ni(1)-N(202)	95,2(5)
Mo(1)-O(1)-Sn(1)	154,09(12)	N(101)#2-Ni(1)-N(202)#2	84,8(5)
Mo(1)-O(2)-Sn(1)#1	172,05(12)	N(202)-Ni(1)-N(202)#2	180,0(10)
O(2)-Mo(1)-O(1)	110,14(9)	O(3)-Ni(1)-N(1)	90,97(18)
O(3)-Mo(1)-O(1)	109,85(9)	O(3)-Ni(1)-N(1)#2	89,03(18)
O(3)-Mo(1)-O(2)	109,25(9)	O(3)#2-Ni(1)-N(1)	89,03(18)
O(4)-Mo(1)-O(1)	110,55(10)	O(3)#2-Ni(1)-N(1)#2	90,97(18)
O(4)-Mo(1)-O(2)	109,07(10)	O(3)-Ni(1)-N(2)	89,8(5)
O(4)-Mo(1)-O(3)	107,93(10)	O(3)-Ni(1)-N(2)#2	90,2(5)
Mo(1)-O(3)-Ni(1)	176,82(13)	O(3)#2-Ni(1)-N(2)	90,2(5)
O(3)#2-Ni(1)-O(3)	180,00(11)	O(3)#2-Ni(1)-N(2)#2	89,8(5)
N(1)-Ni(1)-N(1)#2	180,000(1)	O(3)-Ni(1)-N(101)	88,46(17)
N(1)-Ni(1)-N(101)	169,8(2)	O(3)-Ni(1)-N(101)#2	91,54(17)
N(1)-Ni(1)-N(101)#2	10,2(2)	O(3)#2-Ni(1)-N(101)	91,54(17)
N(1)#2-Ni(1)-N(101)	10,2(2)	O(3)#2-Ni(1)-N(101)#2	88,46(17)
N(1)#2-Ni(1)-N(101)#2	169,8(2)	O(3)-Ni(1)-N(202)	90,0(5)
N(1)-Ni(1)-N(202)	85,0(5)	O(3)-Ni(1)-N(202)#2	90,0(5)
N(1)-Ni(1)-N(202)#2	95,0(5)	O(3)#2-Ni(1)-N(202)	90,0(5)
N(1)#2-Ni(1)-N(202)	95,0(5)	O(3)#2-Ni(1)-N(202)#2	90,0(5)
N(1)#2-Ni(1)-N(202)#2	85,0(5)		
N(2)-Ni(1)-N(1)	84,7(7)		

Symmetrioperationen: #1  $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$  #2  $-x+1, -y+2, -z$  #3  $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$

**5.2.19 [(Ph<sub>3</sub>Sn)<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cu(cyclen)] · DMF (15)**

Summenformel	C <sub>83</sub> H <sub>83</sub> CuMo <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>13</sub> Sn <sub>4</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	2184,66
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	14,2925(4); 35,1542(9); 17,5563(5)
α;β;γ; [°]	90; 90,995(2);90
V [Å <sup>3</sup> ]	8819,7(4)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,645
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,114 × 0,190 × 0,380
Messbereich 2θ [°]	2,32-25,00
Reflexe, gemessene / unabhängige	46226 / 15493
Unabhängige Reflexe (I > 2σ(I))	8839
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	939 / 4
μ(Mo–Kα) [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	1,821 / numerisch
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	1,845/-1,272
Rint	0,1101
Vollst, bis Θ <sub>max</sub> [%]	99,8
R1 / wR2 (I > 2σ(I))	0,0773/0,1684
R1 / wR2 (alle Daten)	0,1398/0,1998

**Lageparameter (x10<sup>4</sup>) und Koeffizienten Ueq [Å<sup>2</sup>x10<sup>4</sup>]:**

Atom	X	Y	Z	Ueq	Atom	X	Y	Z	Ueq
C(1)	7347(8)	423(3)	3895(7)	50(3)	C(56)	6873(5)	1207(2)	-2485(4)	106(7)
C(2)	8113(9)	195(3)	4069(8)	55(3)	C(57)	5956(5)	1359(2)	-2468(4)	132(9)
C(3)	8471(10)	-48(4)	3537(8)	59(3)	C(58)	5518(5)	1408(2)	-1770(4)	133(10)
C(4)	8025(11)	-68(4)	2815(8)	70(4)	C(59)	6010(5)	1317(2)	-1091(4)	134(9)
C(5)	7274(11)	164(4)	2635(8)	65(4)	C(60)	6881(5)	1175(2)	-1121(4)	89(5)
C(6)	6949(10)	412(4)	3175(8)	62(3)	C(61)	9849(11)	1148(4)	-2367(7)	63(4)
C(7)	7576(8)	1279(3)	5185(7)	49(3)	C(62)	10114(14)	1529(5)	-2257(11)	97(6)
C(8)	7214(10)	1640(4)	5111(8)	63(4)	C(63)	10877(17)	1668(6)	-2558(13)	126(9)
C(9)	7719(11)	1957(4)	5397(10)	76(4)	C(64)	11422(16)	1454(6)	-3059(12)	114(7)
C(10)	8542(10)	1911(4)	5758(9)	69(4)	C(65)	11170(11)	1089(5)	-3196(10)	79(4)
C(11)	8942(10)	1548(4)	5823(8)	68(4)	C(66)	10394(10)	942(4)	-2865(8)	65(4)
C(12)	8433(5)	1236(2)	5547(4)	56(3)	C(67)	8978(11)	357(5)	-1353(8)	70(4)

Anhang

C(13)	5443(5)	713(2)	5145(4)	54(3)	C(68)	9882(16)	225(5)	-1220(11)	97(6)
C(14)	4766(5)	485(2)	4795(4)	155(12)	C(69)	10080(20)	-139(7)	-927(16)	146(11)
C(15)	3915(5)	415(2)	5102(4)	162(14)	C(70)	9360(30)	-363(6)	-737(13)	130(10)
C(16)	3645(5)	563(2)	5694(4)	100(6)	C(71)	8430(20)	-259(5)	-851(11)	109(7)
C(17)	4232(5)	779(2)	6056(4)	320(30)	C(72)	8250(16)	109(5)	-1175(10)	91(5)
C(18)	5145(5)	818(2)	5807(4)	290(30)	C(73)	9249(10)	-791(5)	5218(9)	71(4)
C(19)	3913(11)	2510(4)	3281(10)	74(4)	C(74)	9955(11)	-831(4)	5850(9)	70(4)
C(20)	3086(12)	2700(5)	3428(13)	97(6)	C(75)	10205(12)	-659(4)	7219(9)	74(4)
C(21)	2350(15)	2713(7)	2888(15)	117(8)	C(76)	9726(11)	-963(4)	7656(9)	73(4)
C(22)	2426(15)	2532(6)	2228(13)	98(6)	C(77)	8094(14)	-1185(5)	7969(10)	89(5)
C(23)	3223(16)	2340(5)	2053(11)	95(6)	C(78)	7772(14)	-1408(5)	7311(13)	104(6)
C(24)	3967(13)	2321(4)	2578(10)	83(5)	C(79)	7144(13)	-1307(5)	5968(12)	99(6)
C(25)	6403(12)	2642(4)	4069(10)	79(5)	C(80)	7989(13)	-1259(5)	5496(11)	93(5)
C(26)	6747(12)	2903(5)	4581(12)	89(5)	C(90)	6040(50)	-363(14)	7620(20)	250(30)
C(27)	7681(14)	3014(6)	4581(14)	112(7)	C(91)	5590(40)	262(11)	8370(40)	340(40)
C(28)	8248(15)	2861(7)	3994(19)	141(12)	C(92)	5430(30)	120(30)	7050(20)	500(70)
C(29)	7857(18)	2601(6)	3480(16)	120(9)	O(1)	7374(6)	440(2)	5659(5)	57(2)
C(30)	6989(5)	2496(2)	3531(4)	90(6)	O(2)	8294(7)	588(3)	7115(5)	73(3)
C(31)	4552(5)	2234(2)	5204(4)	82(5)	O(3)	7772(7)	-177(3)	6686(5)	64(2)
C(32)	3688(5)	2052(2)	5200(4)	540(30)	O(4)	9240(6)	190(2)	5940(5)	61(2)
C(33)	3369(5)	1880(2)	5860(4)	710(30)	O(5)	6185(6)	1171(2)	3835(5)	56(2)
C(34)	3914(5)	1889(2)	6523(4)	199(18)	O(6)	5372(8)	1901(3)	3655(6)	79(3)
C(35)	4778(5)	2071(2)	6527(4)	147(11)	O(7)	6349(6)	1560(3)	2420(5)	63(2)
C(36)	5097(5)	2243(2)	5868(4)	167(13)	O(8)	4631(6)	1273(3)	2881(6)	81(3)
C(37)	6702(5)	2013(2)	969(4)	60(3)	O(9)	8429(7)	1550(3)	594(5)	64(2)
C(38)	6083(5)	2262(2)	1313(4)	270(30)	O(10)	9084(7)	1192(3)	-765(5)	65(2)
C(39)	5698(5)	2577(2)	1012(4)	197(18)	O(11)	9603(8)	1969(3)	-425(7)	81(3)
C(40)	5714(18)	2624(8)	283(12)	137(11)	O(12)	10336(7)	1364(3)	444(6)	73(3)
C(41)	6100(20)	2376(10)	-117(16)	184(15)	O(13)	6360(20)	-490(12)	8110(30)	290(20)
C(42)	6700(20)	2071(10)	270(20)	250(30)	N(1)	8316(9)	-870(4)	5506(8)	74(3)
C(43)	6993(11)	1006(4)	1144(8)	66(4)	N(2)	9686(8)	-598(3)	6494(7)	60(3)
C(44)	7640(13)	751(4)	873(9)	77(4)	N(3)	8728(9)	-866(4)	7713(7)	68(3)
C(45)	7320(20)	400(5)	587(11)	116(8)	N(4)	7355(8)	-1137(4)	6751(8)	76(4)
C(46)	6330(30)	318(7)	525(13)	151(13)	N(5)	5671(13)	1(8)	7799(13)	128(7)
C(47)	5743(19)	571(7)	808(13)	117(8)	Mo(1)	8165(1)	263(1)	6356(1)	51(1)
C(48)	6042(13)	921(5)	1110(10)	88(5)	Mo(2)	5626(1)	1475(1)	3194(1)	48(1)
C(49)	8472(9)	1704(4)	2317(7)	54(3)	Mo(3)	9367(1)	1519(1)	-41(1)	50(1)
C(50)	9261(11)	1910(4)	2091(8)	67(4)	Sn(1)	6796(1)	805(1)	4751(1)	47(1)
C(51)	9945(10)	2028(4)	2599(9)	65(4)	Sn(2)	4977(1)	2463(1)	4135(1)	63(1)
C(52)	9864(10)	1944(4)	3364(9)	67(4)	Sn(3)	7404(1)	1559(1)	1507(1)	51(1)
C(53)	9101(10)	1749(4)	3607(8)	65(4)	Sn(4)	8700(1)	893(1)	-1828(1)	60(1)
C(54)	8414(5)	1624(2)	3083(4)	51(3)	Cu(1)	8325(1)	-736(1)	6646(1)	58(1)
C(55)	7330(5)	1117(2)	-1803(4)	68(4)					

**Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:**

Bindungslängen			
C(1)-Sn(1)	217,4(12)	Sn(2)-O(11)#3	221,0(9)
C(7)-Sn(1)	213,8(12)	Sn(4)-O(2)#4	221,2(9)
C(13)-Sn(1)	209,1(7)	O(1)-Mo(1)	176,6(8)
C(19)-Sn(2)	212,3(18)	O(2)-Mo(1)	176,2(9)
C(25)-Sn(2)	214,0(18)	O(3)-Mo(1)	174,9(9)
C(31)-Sn(2)	214,1(6)	O(4)-Mo(1)	173,1(9)
C(37)-Sn(3)	210,1(7)	O(5)-Mo(2)	173,6(8)
C(43)-Sn(3)	212,8(15)	O(6)-Mo(2)	174,4(9)
C(49)-Sn(3)	212,9(14)	O(7)-Mo(2)	174,8(8)
C(55)-Sn(4)	211,1(7)	O(8)-Mo(2)	167,4(10)
C(61)-Sn(4)	211,0(15)	O(9)-Mo(3)	176,2(9)
C(67)-Sn(4)	209,8(17)	O(10)-Mo(3)	175,4(9)
O(1)-Sn(1)	219,4(8)	O(11)-Mo(3)	175,7(9)
O(5)-Sn(1)	222,7(8)	O(12)-Mo(3)	170,2(10)
O(6)-Sn(2)	222,3(9)	O(3)-Cu(1)	211,7(9)
O(11)-Sn(2)#2	221,0(9)	N(1)-Cu(1)	205,6(13)
O(7)-Sn(3)	222,0(8)	N(2)-Cu(1)	202,6(11)
O(9)-Sn(3)	219,0(8)	N(3)-Cu(1)	200,3(13)
O(10)-Sn(4)	220,5(9)	N(4)-Cu(1)	198,9(13)
O(2)-Sn(4)#1	221,2(9)		

Symmetrieeoperationen: #1 x,y,z+1 #2 x+1/2,-y+1/2,z-1/2 #3 x-1/2,-y+1/2,z+1/2 #4 x,y,z-1

Bindungswinkel			
C(2)-C(1)-Sn(1)	119,8(9)	C(43)-Sn(3)-O(9)	87,2(5)
C(6)-C(1)-Sn(1)	120,2(9)	C(49)-Sn(3)-O(7)	90,3(4)
C(8)-C(7)-Sn(1)	119,5(9)	C(49)-Sn(3)-O(9)	90,7(4)
C(12)-C(7)-Sn(1)	122,1(8)	C(55)-Sn(4)-O(2)#4	88,2(3)
C(14)-C(13)-Sn(1)	125,70(19)	C(55)-Sn(4)-O(10)	91,3(3)
C(18)-C(13)-Sn(1)	124,90(19)	C(61)-Sn(4)-O(2)#4	91,4(5)
C(20)-C(19)-Sn(2)	120,6(14)	C(61)-Sn(4)-O(10)	89,6(4)
C(24)-C(19)-Sn(2)	122,3(11)	C(67)-Sn(4)-O(2)#4	86,7(5)
C(26)-C(25)-Sn(2)	119,6(12)	C(67)-Sn(4)-O(10)	92,8(5)
C(30)-C(25)-Sn(2)	121,3(12)	O(1)-Sn(1)-O(5)	179,0(3)
C(32)-C(31)-Sn(2)	115,7(2)	O(11)#3-Sn(2)-O(6)	178,0(4)
C(36)-C(31)-Sn(2)	124,2(2)	O(9)-Sn(3)-O(7)	178,9(4)
C(38)-C(37)-Sn(3)	125,84(19)	O(10)-Sn(4)-O(2)#4	179,0(4)
C(42)-C(37)-Sn(3)	124,3(12)	N(4)-Cu(1)-N(3)	86,6(6)
C(44)-C(43)-Sn(3)	121,0(11)	N(4)-Cu(1)-N(2)	148,6(5)
C(48)-C(43)-Sn(3)	118,2(12)	N(3)-Cu(1)-N(2)	85,2(5)
C(50)-C(49)-Sn(3)	120,3(10)	N(4)-Cu(1)-N(1)	86,2(6)
C(54)-C(49)-Sn(3)	123,2(8)	N(3)-Cu(1)-N(1)	148,7(6)
C(56)-C(55)-Sn(4)	119,3(2)	N(2)-Cu(1)-N(1)	85,2(5)
C(60)-C(55)-Sn(4)	121,2(2)	N(4)-Cu(1)-O(3)	113,2(5)
C(62)-C(61)-Sn(4)	123,7(11)	N(3)-Cu(1)-O(3)	106,4(5)

Anhang

C(66)-C(61)-Sn(4)	120,7(11)	N(2)-Cu(1)-O(3)	98,2(4)
C(68)-C(67)-Sn(4)	122,3(13)	N(1)-Cu(1)-O(3)	104,5(5)
C(72)-C(67)-Sn(4)	120,8(13)	Mo(1)-O(1)-Sn(1)	159,7(5)
C(7)-Sn(1)-C(1)	122,4(4)	Mo(1)-O(2)-Sn(4)#1	166,2(6)
C(13)-Sn(1)-C(1)	118,8(4)	Mo(2)-O(5)-Sn(1)	173,8(5)
C(13)-Sn(1)-C(7)	118,9(4)	Mo(2)-O(6)-Sn(2)	174,3(6)
C(19)-Sn(2)-C(25)	127,7(6)	Mo(2)-O(7)-Sn(3)	168,5(5)
C(19)-Sn(2)-C(31)	116,0(4)	Mo(3)-O(9)-Sn(3)	171,8(6)
C(25)-Sn(2)-C(31)	116,3(5)	Mo(3)-O(10)-Sn(4)	167,6(6)
C(37)-Sn(3)-C(43)	115,6(4)	Mo(3)-O(11)-Sn(2)#2	176,5(7)
C(37)-Sn(3)-C(49)	116,7(4)	Mo(1)-O(3)-Cu(1)	133,4(5)
C(43)-Sn(3)-C(49)	127,6(5)	O(2)-Mo(1)-O(1)	110,7(4)
C(61)-Sn(4)-C(55)	125,4(4)	O(3)-Mo(1)-O(1)	109,7(4)
C(67)-Sn(4)-C(55)	119,7(5)	O(3)-Mo(1)-O(2)	110,6(5)
C(67)-Sn(4)-C(61)	114,7(6)	O(4)-Mo(1)-O(1)	108,8(4)
C(1)-Sn(1)-O(1)	90,3(4)	O(4)-Mo(1)-O(2)	109,5(5)
C(1)-Sn(1)-O(5)	90,0(4)	O(4)-Mo(1)-O(3)	107,6(4)
C(7)-Sn(1)-O(1)	90,6(4)	O(5)-Mo(2)-O(6)	109,0(4)
C(7)-Sn(1)-O(5)	90,1(4)	O(5)-Mo(2)-O(7)	109,7(4)
C(13)-Sn(1)-O(1)	90,5(3)	O(6)-Mo(2)-O(7)	110,1(5)
C(13)-Sn(1)-O(5)	88,5(3)	O(8)-Mo(2)-O(5)	109,3(5)
C(19)-Sn(2)-O(6)	89,1(5)	O(8)-Mo(2)-O(6)	109,6(6)
C(19)-Sn(2)-O(11)#3	90,1(5)	O(8)-Mo(2)-O(7)	109,1(5)
C(25)-Sn(2)-O(6)	89,6(5)	O(10)-Mo(3)-O(9)	109,3(4)
C(25)-Sn(2)-O(11)#3	89,4(5)	O(10)-Mo(3)-O(11)	110,7(5)
C(31)-Sn(2)-O(6)	94,4(3)	O(11)-Mo(3)-O(9)	109,9(4)
C(31)-Sn(2)-O(11)#3	87,6(3)	O(12)-Mo(3)-O(9)	109,0(5)
C(37)-Sn(3)-O(7)	89,9(3)	O(12)-Mo(3)-O(10)	109,2(5)
C(37)-Sn(3)-O(9)	90,1(3)	O(12)-Mo(3)-O(11)	108,7(5)
C(43)-Sn(3)-O(7)	91,7(5)		

Symmetrieoperationen: #1 x,y,z+1 #2 x+1/2,-y+1/2,z-1/2 #3 x-1/2,-y+1/2,z+1/2 #4 x,y,z-1

**5.2.20 [(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>{Cu(tmeda)}<sub>2</sub>ox] (16)**

Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>37</sub> CuMoN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Sn
Molekulargewicht [g/mol]	775,77
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	13,3692(12); 13,7000(9); 17,1473(13)
α;β;γ; [°]	90; 94,975(10); 90
V [Å <sup>3</sup> ]	3128,8(4)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,647
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,114 × 0,190 × 0,228
Messbereich 2θ [°]	2,13-26,07
Reflexe, gemessene / unabhängige	24203 / 5735
Unabhängige Reflexe (I > 2σ(I))	4299
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	356 / 0
μ(Mo–Kα) [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	1,901 / numerisch
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	0,609 / -0,531
Rint	0,0474
Vollst, bis Θ <sub>max</sub> [%]	92,8
R1 / wR2 (I > 2σ(I))	0,0303 / 0,0622
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0488 / 0,0669

**Lageparameter (x10<sup>4</sup>) und Koeffizienten Ueq [Å<sup>2</sup>x10<sup>4</sup>]:**

Atom	X	Y	Z	Ueq	Atom	X	Y	Z	Ueq
C(1)	8827(3)	-1457(3)	-2874(3)	44(1)	C(21)	5021(4)	-1915(4)	-1502(3)	67(1)
C(2)	9760(3)	-1051(3)	-2444(2)	39(1)	C(22)	7067(5)	-765(6)	-6529(5)	120(3)
C(3)	10293(3)	-1562(3)	-1844(3)	49(1)	C(23)	6450(4)	-637(5)	-5302(3)	85(2)
C(4)	11145(3)	-1167(4)	-1444(3)	63(1)	C(24)	6271(5)	704(5)	-6162(7)	167(5)
C(5)	11463(4)	-244(5)	-1639(4)	74(2)	C(25)	6609(3)	1574(4)	-6319(4)	74(2)
C(6)	10937(4)	277(4)	-2224(4)	67(2)	C(26)	7640(4)	2614(3)	-5417(3)	59(1)
C(7)	10098(3)	-115(3)	-2626(3)	50(1)	C(27)	8245(4)	2125(3)	-6625(3)	57(1)
C(8)	7780(3)	-663(3)	-1031(2)	38(1)	C(28)	10186(3)	533(2)	-5011(2)	30(1)
C(9)	8181(3)	349(3)	-895(2)	33(1)	N(1)	6921(2)	-90(2)	-5898(2)	38(1)
C(10)	9206(3)	498(3)	-763(3)	42(1)	N(2)	7642(2)	1817(2)	-5989(2)	35(1)
C(11)	9594(3)	1428(3)	-624(3)	53(1)	O(1)	7477(2)	315(2)	-2696(2)	46(1)
C(12)	8975(4)	2218(3)	-628(3)	55(1)	O(3)	7801(2)	785(2)	-4288(2)	45(1)

## Anhang

C(13)	7961(4)	2092(3)	-772(3)	57(1)	O(4)	5876(2)	964(2)	-3760(2)	63(1)
C(14)	7556(3)	1160(3)	-899(3)	47(1)	O(2)	7390(2)	2331(2)	-3237(2)	53(1)
C(15)	6007(3)	-1425(3)	-2629(3)	46(1)	O(5)	9557(2)	1159(2)	-5260(2)	37(1)
C(16)	5346(3)	-1193(3)	-1994(3)	44(1)	O(6)	8912(2)	-685(2)	-5221(2)	38(1)
C(17)	5069(3)	-240(3)	-1852(3)	54(1)	Cu(1)	8196(1)	574(1)	-5466(1)	29(1)
C(18)	4489(4)	-9(5)	-1241(4)	76(2)	Mo(1)	7133(1)	1104(1)	-3494(1)	30(1)
C(19)	4173(4)	-742(6)	-768(4)	90(2)	Sn(1)	7550(1)	-1166(1)	-2223(1)	28(1)
C(20)	4432(4)	-1684(6)	-893(4)	88(2)					

### Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
C(1)-Sn(1)	215,7(4)	O(3)-Mo(1)	174,8(3)
C(8)-Sn(1)	215,3(4)	O(4)-Mo(1)	171,4(3)
C(15)-Sn(1)	214,8(4)	N(1)-Cu(1)	201,6(3)
O(1)-Sn(1)	218,5(2)	N(2)-Cu(1)	203,5(3)
O(2)-Sn(1)#2	220,4(3)	O(3)-Cu(1)	215,0(3)
Sn(1)-O(2)#3	220,4(3)	O(5)-Cu(1)	199,1(2)
O(1)-Mo(1)	177,2(3)	O(6)-Cu(1)	199,8(2)
O(2)-Mo(1)	176,3(3)		

Symmetrieeoperationen: #1 -x+2,-y,-z-1 #2 -x+3/2,y+1/2,-z-1/2 #3 -x+3/2,y-1/2,-z-1/2

Bindungswinkel			
C(2)-C(1)-Sn(1)	109,8(3)	O(2)-Mo(1)-O(1)	110,92(14)
C(9)-C(8)-Sn(1)	117,6(2)	O(3)-Mo(1)-O(1)	109,52(13)
C(16)-C(15)-Sn(1)	109,9(3)	O(3)-Mo(1)-O(2)	109,31(14)
C(8)-Sn(1)-C(1)	119,74(16)	O(4)-Mo(1)-O(1)	108,65(15)
C(15)-Sn(1)-C(1)	125,63(16)	O(4)-Mo(1)-O(2)	109,74(15)
C(15)-Sn(1)-C(8)	114,50(16)	O(4)-Mo(1)-O(3)	108,66(15)
C(1)-Sn(1)-O(1)	89,48(14)	Mo(1)-O(3)-Cu(1)	161,68(16)
C(1)-Sn(1)-O(2)#3	90,41(15)	N(1)-Cu(1)-N(2)	87,20(12)
C(8)-Sn(1)-O(1)	93,05(12)	N(1)-Cu(1)-O(3)	97,86(13)
C(8)-Sn(1)-O(2)#3	87,79(13)	N(2)-Cu(1)-O(3)	101,06(12)
C(15)-Sn(1)-O(1)	91,27(15)	O(5)-Cu(1)-N(1)	167,75(13)
C(15)-Sn(1)-O(2)#3	88,05(15)	O(6)-Cu(1)-N(1)	93,54(11)
O(1)-Sn(1)-O(2)#3	179,08(11)	O(5)-Cu(1)-N(2)	91,91(11)
Mo(1)-O(1)-Sn(1)	148,57(16)	O(6)-Cu(1)-N(2)	164,58(12)
Mo(1)-O(2)-Sn(1)#2	168,50(19)	O(5)-Cu(1)-O(3)	94,30(11)
		O(6)-Cu(1)-O(3)	94,11(11)

Symmetrieeoperationen: #1 -x+2,-y,-z-1 #2 -x+3/2,y+1/2,-z-1/2 #3 -x+3/2,y-1/2,-z-1/2

**5.2.21**  $[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}][(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 2 \text{DMF} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (17)

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{MoN}_5\text{NiO}_9\text{Sn}$
Molekulargewicht [g/mol]	894,06
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	9,9754(8); 13,2415(6); 28,568(2)
$\alpha;\beta;\gamma$ ; [°]	90; 96,444(6); 90
V [Å <sup>3</sup> ]	3749,7(4)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,584
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,066 × 0,178 × 0,360
Messbereich 2 $\Theta$ [°]	2,57-25,00
Reflexe, gemessene / unabhängige	33646 / 6594
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	6143
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	454 / 35
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	1,541 / numerisch
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]	1,182 / -0,873
Rint	0,0236
Vollst, bis $\Theta_{\text{max}}$ [%]	99,8
R1 / wR2 ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0366 / 0,1028
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0398 / 0,1048

**Lageparameter (x10<sup>4</sup>) und Koeffizienten Ueq [Å<sup>2</sup>x10<sup>4</sup>]:**

Atom	X	Y	Z	Ueq	Atom	X	Y	Z	Ueq
C(1)	6660(4)	1098(3)	3021(2)	38(1)	C(25)	-3977(5)	-3336(4)	-219(2)	51(1)
C(2)	7173(5)	808(4)	3475(2)	45(1)	C(26)	-3724(5)	-2547(4)	-586(2)	47(1)
C(3)	6699(6)	1231(4)	3871(2)	58(1)	C(27)	-94(4)	-5491(3)	-143(1)	33(1)
C(4)	5707(7)	1952(4)	3817(2)	64(2)	N(1)	-2804(4)	-4534(3)	-1266(1)	43(1)
C(5)	5163(6)	2238(4)	3373(2)	62(2)	N(2)	-3502(4)	-4338(3)	-363(2)	44(1)
C(6)	5629(5)	1813(4)	2971(2)	48(1)	N(3)	-357(4)	-3545(3)	-1136(2)	48(1)
C(7)	9540(5)	556(3)	2358(2)	39(1)	N(4)	-2271(4)	-2559(3)	-652(1)	40(1)
C(8)	10291(5)	-264(4)	2242(2)	58(1)	O(1)	7800(3)	-992(2)	2807(1)	43(1)
C(9)	11655(6)	-159(6)	2176(2)	72(2)	O(3)	10203(3)	-1934(3)	3251(1)	53(1)
C(10)	12281(6)	756(6)	2242(2)	65(2)	O(2)	7894(3)	-3165(2)	2968(1)	43(1)
C(11)	11573(6)	1550(5)	2373(2)	65(2)	O(4)	7936(4)	-1782(3)	3749(1)	54(1)
C(12)	10199(5)	1474(4)	2426(2)	52(1)	O(5)	-886(3)	-5465(2)	-517(1)	38(1)
C(13)	6109(5)	-363(3)	1902(2)	40(1)	O(6)	-543(3)	-3744(2)	-19(1)	38(1)

## Anhang

C(14)	6212(6)	-1410(4)	1858(2)	61(2)	Sn(1)	7427(1)	426(1)	2422(1)	33(1)
C(15)	5351(8)	-1937(5)	1529(3)	85(2)	Mo(1)	8453(1)	-1968(1)	3195(1)	31(1)
C(16)	4372(7)	-1426(5)	1236(3)	78(2)	Ni(1)	-1692(1)	-4037(1)	-655(1)	33(1)
C(17)	4266(6)	-389(5)	1275(2)	68(2)	O(7)	-7466(5)	-4017(4)	-380(2)	81(1)
C(18)	5128(5)	131(4)	1603(2)	51(1)	O(8)	1983(9)	-2533(8)	303(2)	151(3)
C(19)	-1852(5)	-2077(4)	-1075(2)	48(1)	N(5)	-1725(14)	-345(10)	647(4)	247(8)
C(20)	-418(5)	-2426(4)	-1122(2)	54(1)	C(29)	-1374(16)	-1(13)	1094(4)	224(9)
C(21)	-826(6)	-3975(5)	-1609(2)	58(1)	C(28)	-750(20)	-684(11)	392(6)	221(8)
C(22)	-1774(6)	-4857(4)	-1563(2)	58(1)	O(9)	-981(14)	-1073(8)	10(3)	264(8)
C(23)	-3702(5)	-5309(4)	-1108(2)	56(1)	C(30)	-2820(20)	-380(30)	403(10)	560(20)
C(24)	-4440(5)	-4863(4)	-725(2)	56(1)					

### Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
C(1)-Sn(1)	214,3(4)	O(4)-Mo(1)	173,6(3)
C(7)-Sn(1)	214,3(5)	N(1)-Ni(1)	206,7(4)
C(13)-Sn(1)	214,2(4)	N(2)-Ni(1)	211,1(4)
O(1)-Sn(1)	218,7(3)	N(3)-Ni(1)	212,1(4)
O(2)-Sn(1)#2	217,8(3)	N(4)-Ni(1)	204,2(4)
O(1)-Mo(1)	177,9(3)	O(5)-Ni(1)	207,5(3)
O(2)-Mo(1)	177,8(3)	O(6)-Ni(1)	207,3(3)
O(3)-Mo(1)	173,5(3)		

Symmetrioperationen: #1 -x,-y-1,-z #2 -x+3/2,y-1/2,-z+1/2 #3 -x+3/2,y+1/2,-z+1/2

Bindungswinkel			
C(2)-C(1)-Sn(1)	120,1(3)	O(3)-Mo(1)-O(2)	109,16(16)
C(6)-C(1)-Sn(1)	121,8(3)	O(3)-Mo(1)-O(4)	108,12(18)
C(8)-C(7)-Sn(1)	121,5(4)	O(4)-Mo(1)-O(1)	109,85(16)
C(12)-C(7)-Sn(1)	121,0(4)	O(4)-Mo(1)-O(2)	110,24(16)
C(18)-C(13)-Sn(1)	122,1(3)	N(1)-Ni(1)-N(2)	82,64(16)
C(14)-C(13)-Sn(1)	120,0(4)	N(1)-Ni(1)-N(3)	82,35(17)
C(7)-Sn(1)-C(1)	118,51(17)	N(2)-Ni(1)-N(3)	160,29(16)
C(13)-Sn(1)-C(1)	120,65(17)	N(4)-Ni(1)-N(1)	100,53(16)
C(13)-Sn(1)-C(7)	120,84(17)	N(4)-Ni(1)-N(2)	85,64(16)
C(1)-Sn(1)-O(1)	90,63(14)	N(4)-Ni(1)-N(3)	84,63(17)
C(1)-Sn(1)-O(2)#3	90,42(14)	N(1)-Ni(1)-O(5)	91,75(14)
C(7)-Sn(1)-O(1)	89,91(14)	N(1)-Ni(1)-O(6)	172,25(14)
C(7)-Sn(1)-O(2)#3	88,68(15)	N(4)-Ni(1)-O(5)	167,66(14)
C(13)-Sn(1)-O(1)	89,24(15)	N(4)-Ni(1)-O(6)	86,90(14)
C(13)-Sn(1)-O(2)#3	91,12(15)	O(5)-Ni(1)-N(2)	94,79(15)
O(2)#3-Sn(1)-O(1)	178,52(13)	O(6)-Ni(1)-N(2)	95,86(14)
Mo(1)-O(1)-Sn(1)	165,35(18)	O(5)-Ni(1)-N(3)	98,36(15)
Mo(1)-O(2)-Sn(1)#2	166,4(2)	O(6)-Ni(1)-N(3)	100,69(15)
O(2)-Mo(1)-O(1)	110,01(14)	O(6)-Ni(1)-O(5)	80,78(11)
O(3)-Mo(1)-O(1)	109,43(16)		

Symmetrioperationen: #1 -x,-y-1,-z #2 -x+3/2,y-1/2,-z+1/2 #3 -x+3/2,y+1/2,-z+1/2

5.2.22  $[\{\text{Ni}(\text{cyclen})\}_2\text{ox}][(\text{Bn}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 2 \text{EtOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (18)

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{MoN}_4\text{NiO}_8\text{Sn}$
Molekulargewicht [g/mol]	891,09
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	11,9826(8); 11,1210(7); 30,925(3)
$\alpha;\beta;\gamma$ ; [°]	90; 95,812(7); 90
V [Å <sup>3</sup> ]	4099,8(6)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,444
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,110 × 0,200 × 0,452
Messbereich 2 $\Theta$ [°]	2,26 - 26,00
Reflexe, gemessene / unabhängige	14811 / 7740
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	5505
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	498 / 8
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	1,407 / numerisch
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	1,001 / -0,842
Rint	0,0370
Vollst, bis $\Theta_{\text{max}}$ [%]	95,9
R1 / wR2 ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0412 / 0,1068
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0624 / 0,1130

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Koeffizienten Ueq [ $\text{Å}^2 \times 10^4$ ]:

Atom	X	Y	Z	Ueq	Atom	X	Y	Z	Ueq
C(1)	3368(4)	4079(5)	2353(2)	48(1)	C(26)	6522(5)	-1028(5)	496(2)	57(1)
C(2)	2562(5)	4696(5)	2022(2)	49(1)	C(27)	6883(5)	-1138(5)	972(2)	52(1)
C(3)	2154(6)	4144(6)	1640(2)	63(2)	C(28)	8654(5)	-928(5)	1481(2)	56(1)
C(4)	1423(7)	4774(7)	1334(2)	76(2)	C(29)	9865(6)	-543(5)	1450(2)	61(2)
C(5)	1149(6)	5956(7)	1406(2)	74(2)	C(30)	10046(4)	-688(4)	43(2)	42(1)
C(6)	1552(6)	6505(6)	1785(2)	66(2)	N(1)	9905(4)	526(4)	1165(2)	49(1)
C(7)	2254(5)	5876(5)	2095(2)	55(1)	N(2)	7939(4)	1700(4)	912(1)	40(1)
C(8)	6447(5)	3952(4)	2690(2)	47(1)	N(3)	6998(4)	75(4)	316(2)	49(1)
C(9)	7499(5)	4582(5)	2606(2)	44(1)	N(4)	8110(4)	-1111(4)	1038(1)	47(1)
C(10)	8284(6)	4078(6)	2357(2)	60(2)	O(1)	5201(4)	3286(3)	1767(1)	50(1)
C(11)	9218(6)	4705(7)	2267(2)	72(2)	O(3)	6857(4)	1452(4)	1701(2)	74(1)
C(12)	9389(6)	5879(7)	2421(2)	72(2)	O(4)	4647(6)	1079(4)	1318(2)	93(2)
C(13)	8634(5)	6388(6)	2659(2)	62(2)	O(2)	5129(4)	1095(3)	2241(1)	53(1)

## Anhang

C(14)	7704(5)	5749(5)	2760(2)	53(1)	O(5)	9352(3)	1269(3)	190(1)	47(1)
C(15)	5293(5)	6108(4)	1831(2)	50(1)	O(6)	9514(3)	-1099(3)	335(1)	48(1)
C(16)	5895(5)	5869(4)	1442(2)	44(1)	O(7)	3731(6)	-487(6)	702(2)	43(2)
C(17)	7058(5)	5891(5)	1475(2)	59(2)	C(31)	3356(11)	-1499(9)	941(3)	51(3)
C(18)	7641(8)	5716(6)	1121(3)	85(2)	C(32)	2803(11)	-2362(11)	676(4)	62(3)
C(19)	7059(12)	5531(7)	719(3)	102(3)	O(8)	2171(7)	1706(8)	1014(3)	68(3)
C(20)	5913(11)	5485(7)	677(2)	95(3)	C(33)	2219(10)	2196(10)	597(3)	53(3)
C(21)	5329(7)	5634(6)	1035(2)	69(2)	C(34)	3154(11)	2988(13)	567(3)	61(3)
C(22)	9654(5)	1685(5)	1377(2)	52(1)	Ni(1)	8646(1)	217(1)	646(1)	39(1)
C(23)	8897(5)	2450(4)	1075(2)	47(1)	Mo(1)	5453(1)	1718(1)	1751(1)	42(1)
C(24)	7160(5)	2184(5)	560(2)	50(1)	Sn(1)	5053(1)	4630(1)	2262(1)	36(1)
C(25)	6378(5)	1176(5)	402(2)	54(1)	O(9)	9756(19)	4406(12)	-68(5)	123(6)
O(10)	-437(14)	6397(12)	381(5)	100(6)					

### Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
C(1)-Sn(1)	215,5(5)	O(6)-Ni(1)	208,5(3)
C(8)-Sn(1)	215,9(5)	O(1)-Mo(1)	177,1(3)
C(15)-Sn(1)	215,4(5)	O(3)-Mo(1)	173,1(5)
N(1)-Ni(1)	211,7(4)	O(4)-Mo(1)	172,4(4)
N(2)-Ni(1)	206,3(4)	O(2)-Mo(1)	174,6(4)
N(3)-Ni(1)	213,5(5)	O(2)-Sn(1)#2	226,5(3)
N(4)-Ni(1)	205,6(5)	O(1)-Sn(1)	215,9(3)
O(5)-Ni(1)	207,6(4)		

Symmetrieeoperationen: #1 -x+2,-y,-z #2 -x+1,y-1/2,-z+1/2 #3 -x+1,y+1/2,-z+1/2 #4 -x+2,-y+1,-z

Bindungswinkel			
Mo(1)-O(1)-Sn(1)	136,74(18)	O(4)-Mo(1)-O(3)	109,5(3)
Mo(1)-O(2)-Sn(1)#2	156,9(2)	O(4)-Mo(1)-O(2)	110,8(2)
N(1)-Ni(1)-N(3)	158,1(2)	O(3)-Mo(1)-O(2)	108,2(2)
N(4)-Ni(1)-N(2)	99,94(18)	O(4)-Mo(1)-O(1)	110,2(2)
N(4)-Ni(1)-O(5)	168,17(16)	O(3)-Mo(1)-O(1)	109,9(2)
N(2)-Ni(1)-O(5)	91,88(15)	O(2)-Mo(1)-O(1)	108,22(17)
N(4)-Ni(1)-O(6)	88,16(16)	C(15)-Sn(1)-C(1)	118,9(2)
N(2)-Ni(1)-O(6)	171,50(16)	C(15)-Sn(1)-C(8)	120,2(2)
O(5)-Ni(1)-O(6)	80,01(14)	C(1)-Sn(1)-C(8)	119,8(2)
N(4)-Ni(1)-N(1)	84,84(18)	C(15)-Sn(1)-O(1)	93,67(17)
N(2)-Ni(1)-N(1)	81,81(17)	C(1)-Sn(1)-O(1)	92,36(19)
O(5)-Ni(1)-N(1)	96,64(17)	C(8)-Sn(1)-O(1)	94,50(17)
O(6)-Ni(1)-N(1)	96,50(17)	C(15)-Sn(1)-O(2)#3	84,20(18)
N(4)-Ni(1)-N(3)	84,24(18)	C(1)-Sn(1)-O(2)#3	87,69(19)
N(2)-Ni(1)-N(3)	81,51(17)	C(8)-Sn(1)-O(2)#3	87,56(17)
O(5)-Ni(1)-N(3)	97,92(17)	O(1)-Sn(1)-O(2)#3	177,59(13)
O(6)-Ni(1)-N(3)	102,00(17)		

Symmetrieeoperationen: #1 -x+2,-y,-z #2 -x+1,y-1/2,-z+1/2 #3 -x+1,y+1/2,-z+1/2 #4 -x+2,-y+1,-z

**5.2.23 [(Ph<sub>3</sub>Sn)<sub>6</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>{Cu(tmeda)}<sub>2</sub>ox] · 2 DMF · 2 H<sub>2</sub>O (19)**

Summenformel	C <sub>64</sub> H <sub>70</sub> CuMo <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>12</sub> Sn <sub>3</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	1684,72
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	22,7031(15); 12,6300(8); 24,4960(18)
α;β;γ; [°]	90; 106,063(8);90
V [Å <sup>3</sup> ]	6749,8(8)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,658
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,114 × 0,228 × 0,304
Messbereich 2θ [°]	1,94-25,90
Reflexe, gemessene / unabhängige	48713 / 12974
Unabhängige Reflexe (I > 2σ(I))	9359
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	794 / 5
μ(Mo–Kα) [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	1,822 / numerisch
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	1,295/-1,054
Rint	0,0755
Vollst, bis Θ <sub>max</sub> [%]	98,9
R1 / wR2 (I > 2σ(I))	0,0410/0,0847
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0692/0,0937

**Lageparameter (x10<sup>4</sup>) und Koeffizienten Ueq [Å<sup>2</sup>x10<sup>4</sup>]:**

Atom	X	Y	Z	Ueq	Atom	X	Y	Z	Ueq
C(1)	8091(3)	-2161(4)	2511(2)	27(1)	C(44)	2798(3)	311(5)	3541(3)	48(2)
C(2)	8329(3)	-1510(4)	2987(2)	34(1)	C(45)	2734(4)	-304(5)	3978(3)	56(2)
C(3)	8909(3)	-1075(5)	3098(3)	42(2)	C(46)	2235(4)	-157(5)	4193(3)	58(2)
C(4)	9272(3)	-1284(4)	2743(3)	44(2)	C(47)	1804(4)	614(5)	3962(3)	55(2)
C(5)	9047(3)	-1914(5)	2274(3)	43(2)	C(48)	1880(3)	1246(5)	3526(3)	45(2)
C(6)	8465(3)	-2338(4)	2154(3)	34(1)	C(49)	1835(3)	2157(4)	1810(3)	46(2)
C(7)	6927(3)	-3724(4)	1544(2)	26(1)	C(50)	1238(3)	2456(6)	1747(4)	67(2)
C(8)	7307(3)	-4397(4)	1339(2)	33(1)	C(51)	804(4)	2465(7)	1226(5)	89(3)
C(9)	7103(4)	-4839(5)	800(3)	49(2)	C(52)	973(5)	2196(7)	746(5)	101(4)
C(10)	6516(4)	-4621(5)	463(3)	53(2)	C(53)	1565(5)	1897(6)	789(4)	83(3)
C(11)	6138(4)	-3960(6)	659(3)	57(2)	C(54)	1995(4)	1877(5)	1316(3)	57(2)
C(12)	6348(3)	-3504(5)	1203(3)	39(1)	C(55)	4964(3)	604(4)	-29(2)	25(1)

## Anhang

C(13)	6744(2)	-3149(4)	2982(2)	27(1)	C(56)	6688(3)	-1551(5)	-239(3)	43(2)
C(14)	6558(3)	-4146(4)	3099(2)	34(1)	C(57)	7152(3)	-1401(5)	775(3)	44(2)
C(15)	6214(3)	-4289(5)	3483(3)	42(2)	C(58)	7386(3)	-80(4)	139(3)	33(1)
C(16)	6056(3)	-3425(6)	3758(3)	45(2)	C(59)	7383(3)	951(4)	461(3)	36(1)
C(17)	6244(3)	-2428(5)	3651(3)	47(2)	C(60)	6627(3)	1896(5)	-276(3)	43(2)
C(18)	6584(3)	-2282(5)	3262(3)	38(1)	C(61)	6710(3)	2235(5)	716(3)	47(2)
C(19)	4721(2)	1325(4)	1761(2)	24(1)	C(62)	4316(7)	4044(13)	4572(7)	147(6)
C(20)	4259(3)	2000(4)	1827(2)	32(1)	C(63)	3268(5)	3738(11)	4237(5)	118(4)
C(21)	4096(3)	2910(4)	1499(3)	37(1)	C(64)	4033(9)	2278(8)	4738(6)	177(8)
C(22)	4392(3)	3144(4)	1086(2)	35(1)	N(1)	6759(2)	1417(3)	298(2)	29(1)
C(23)	4848(3)	2481(4)	1007(2)	33(1)	N(2)	6901(2)	-789(3)	243(2)	28(1)
C(24)	5008(3)	1572(4)	1343(2)	28(1)	N(3)	3855(4)	3336(7)	4530(3)	81(2)
C(25)	5307(3)	151(4)	3220(2)	27(1)	O(1)	6727(2)	-1539(3)	2033(2)	29(1)
C(26)	5900(3)	460(5)	3483(3)	44(2)	O(2)	5951(2)	144(3)	2243(2)	27(1)
C(27)	6109(4)	566(7)	4074(3)	70(2)	O(4)	7209(2)	563(3)	2295(2)	33(1)
C(28)	5723(4)	357(8)	4400(3)	73(2)	O(3)	6334(2)	142(3)	1228(1)	31(1)
C(29)	5133(4)	41(7)	4145(3)	70(2)	O(5)	4057(2)	-292(3)	2362(2)	33(1)
C(30)	4921(3)	-53(5)	3560(3)	44(2)	O(6)	2908(2)	688(3)	2305(2)	39(1)
C(31)	4964(2)	-1590(4)	1966(2)	26(1)	O(7)	3148(2)	-103(3)	1303(2)	46(1)
C(32)	4906(3)	-1764(5)	1395(3)	44(2)	O(8)	2956(2)	-1576(3)	2101(2)	40(1)
C(33)	4865(3)	-2789(6)	1173(3)	57(2)	O(9)	5461(2)	1127(3)	76(2)	27(1)
C(34)	4886(3)	-3642(5)	1520(4)	55(2)	O(10)	5572(2)	-970(3)	173(2)	28(1)
C(35)	4947(3)	-3487(5)	2102(4)	56(2)	O(12)	4874(6)	3723(10)	4714(5)	195(5)
C(36)	4982(3)	-2464(5)	2312(3)	44(2)	Cu(1)	6197(1)	179(1)	299(1)	23(1)
C(37)	3356(3)	2881(4)	2823(2)	32(1)	Mo(1)	6553(1)	-170(1)	1946(1)	16(1)
C(38)	3396(3)	3942(5)	2675(3)	45(2)	Mo(2)	3262(1)	-324(1)	2010(1)	21(1)
C(39)	3957(3)	4472(5)	2840(3)	56(2)	Sn(1)	7247(1)	-2980(1)	2364(1)	22(1)
C(40)	4472(3)	3958(6)	3151(3)	57(2)	Sn(2)	4988(1)	-26(1)	2306(1)	21(1)
C(41)	4436(3)	2917(6)	3299(3)	51(2)	Sn(3)	2498(1)	2071(1)	2618(1)	31(1)
C(42)	3887(3)	2381(5)	3136(3)	42(2)	O(113)	1079(9)	1820(20)	-677(8)	126(9)
C(43)	2369(3)	1112(4)	3303(3)	37(1)	O(13)	990(6)	871(11)	-498(6)	67(5)

### Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
C(1)-Sn(1)	211,8(5)	Sn(1)-O(4)#4	224,5(3)
C(7)-Sn(1)	215,2(5)	O(1)-Mo(1)	177,4(3)
C(13)-Sn(1)	214,4(5)	O(2)-Mo(1)	176,1(3)
C(19)-Sn(2)	214,9(5)	O(3)-Mo(1)	173,6(3)
C(25)-Sn(2)	216,4(5)	O(4)-Mo(1)	176,2(4)
C(31)-Sn(2)	213,9(5)	O(5)-Mo(2)	177,4(4)
C(37)-Sn(3)	213,4(6)	O(6)-Mo(2)	176,6(4)
C(43)-Sn(3)	215,6(6)	O(7)-Mo(2)	170,2(4)
C(49)-Sn(3)	213,2(7)	O(8)-Mo(2)	176,6(3)
O(1)-Sn(1)	219,8(3)	O(3)-Cu(1)	221,0(3)

## Anhang

O(2)-Sn(2)	224,4(4)	O(9)-Cu(1)	200,5(4)
O(5)-Sn(2)	218,0(4)	O(10)-Cu(1)	199,3(4)
O(6)-Sn(3)	221,4(4)	N(1)-Cu(1)	201,8(4)
O(8)-Sn(3)#3	220,2(4)	N(2)-Cu(1)	204,7(4)

Symmetrieoperationen: #1 -x+1,-y,-z #2 -x+3/2,y+1/2,-z+1/2 #3 -x+1/2,y-1/2,-z+1/2 #4 -x+3/2,y-1/2,-z+1/2 #5 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2

Bindungswinkel			
C(2)-C(1)-Sn(1)	123,4(4)	O(8)#5-Sn(3)-O(6)	177,09(16)
C(6)-C(1)-Sn(1)	119,5(4)	C(37)-Sn(3)-O(6)	90,92(18)
C(8)-C(7)-Sn(1)	121,2(4)	C(37)-Sn(3)-O(8)#5	91,66(18)
C(12)-C(7)-Sn(1)	119,8(4)	C(43)-Sn(3)-O(6)	89,27(18)
C(14)-C(13)-Sn(1)	119,4(4)	C(43)-Sn(3)-O(8)#5	90,93(18)
C(18)-C(13)-Sn(1)	122,1(4)	C(49)-Sn(3)-O(8)#5	88,8(2)
C(20)-C(19)-Sn(2)	120,3(4)	C(49)-Sn(3)-O(6)	88,6(2)
C(24)-C(19)-Sn(2)	121,8(4)	O(1)-Sn(1)-O(4)#4	179,15(14)
C(26)-C(25)-Sn(2)	121,1(4)	O(5)-Sn(2)-O(2)	176,66(13)
C(30)-C(25)-Sn(2)	121,0(4)	Mo(1)-O(1)-Sn(1)	158,5(2)
C(32)-C(31)-Sn(2)	121,7(4)	Mo(1)-O(2)-Sn(2)	152,7(2)
C(36)-C(31)-Sn(2)	120,3(4)	Mo(1)-O(4)-Sn(1)#2	156,3(2)
C(38)-C(37)-Sn(3)	121,2(4)	Mo(1)-O(3)-Cu(1)	165,3(2)
C(42)-C(37)-Sn(3)	120,6(4)	Mo(2)-O(5)-Sn(2)	147,8(2)
C(44)-C(43)-Sn(3)	119,8(5)	Mo(2)-O(6)-Sn(3)	174,1(2)
C(48)-C(43)-Sn(3)	122,6(5)	Mo(2)-O(8)-Sn(3)#3	165,7(2)
C(50)-C(49)-Sn(3)	122,7(6)	O(2)-Mo(1)-O(1)	110,06(16)
C(54)-C(49)-Sn(3)	120,1(5)	O(2)-Mo(1)-O(4)	109,31(17)
C(1)-Sn(1)-C(7)	115,4(2)	O(3)-Mo(1)-O(1)	109,56(17)
C(1)-Sn(1)-C(13)	124,1(2)	O(3)-Mo(1)-O(2)	109,23(17)
C(13)-Sn(1)-C(7)	120,5(2)	O(3)-Mo(1)-O(4)	109,80(18)
C(19)-Sn(2)-C(25)	121,12(19)	O(4)-Mo(1)-O(1)	108,87(17)
C(31)-Sn(2)-C(19)	121,2(2)	O(6)-Mo(2)-O(5)	107,51(18)
C(31)-Sn(2)-C(25)	117,63(19)	O(6)-Mo(2)-O(8)	110,88(19)
C(37)-Sn(3)-C(43)	113,5(2)	O(7)-Mo(2)-O(5)	109,9(2)
C(49)-Sn(3)-C(37)	124,0(2)	O(7)-Mo(2)-O(6)	109,8(2)
C(49)-Sn(3)-C(43)	122,6(2)	O(7)-Mo(2)-O(8)	108,7(2)
C(1)-Sn(1)-O(1)	91,54(16)	O(8)-Mo(2)-O(5)	110,00(18)
C(1)-Sn(1)-O(4)#4	87,62(17)	O(9)-Cu(1)-O(3)	99,29(14)
C(7)-Sn(1)-O(1)	90,57(16)	O(10)-Cu(1)-O(3)	92,01(15)
C(7)-Sn(1)-O(4)#4	89,92(17)	O(10)-Cu(1)-O(9)	83,59(14)
C(13)-Sn(1)-O(1)	90,34(17)	O(9)-Cu(1)-N(1)	90,93(16)
C(13)-Sn(1)-O(4)#4	90,02(17)	O(10)-Cu(1)-N(1)	170,75(17)
C(19)-Sn(2)-O(2)	89,55(16)	O(9)-Cu(1)-N(2)	161,11(16)
C(19)-Sn(2)-O(5)	92,89(17)	O(10)-Cu(1)-N(2)	95,20(16)
C(25)-Sn(2)-O(2)	90,48(17)	N(1)-Cu(1)-O(3)	96,24(16)
C(25)-Sn(2)-O(5)	90,22(18)	N(2)-Cu(1)-O(3)	99,59(16)
C(31)-Sn(2)-O(2)	88,95(17)	N(1)-Cu(1)-N(2)	87,56(18)
C(31)-Sn(2)-O(5)	87,84(17)		

Symmetrieoperationen: #1 -x+1,-y,-z #2 -x+3/2,y+1/2,-z+1/2 #3 -x+1/2,y-1/2,-z+1/2 #4 -x+3/2,y-1/2,-z+1/2 #5 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2

**5.2.24 [(Bn<sub>3</sub>Sn)<sub>6</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>{Cu(tmeda)}<sub>2</sub>ox · 2 DMF] (20)**

Summenformel	C <sub>73</sub> H <sub>86</sub> CuMo <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>11</sub> Sn <sub>3</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	1792,94
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /a
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	23,5556(14); 13,4345(8); 24,1751(15)
α;β;γ; [°]	90; 98,877(7); 90
V [Å <sup>3</sup> ]	7558,8(8)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,576
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,038 × 0,190 × 0,266
Messbereich 2θ [°]	1,89 -26,05
Reflexe, gemessene / unabhängige	55280 / 14627
Unabhängige Reflexe (I > 2σ(I))	8387
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	841 / 0
μ(Mo–Kα) [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	1,631 / numerisch
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	0,969/-0,484
Rint	0,0953
Vollst, bis Θ <sub>max</sub> [%]	97,9
R1 / wR2 (I > 2σ(I))	0,0426/0,0671
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0958/0,0780

**Lageparameter (x10<sup>4</sup>) und Koeffizienten Ueq [Å<sup>2</sup>x10<sup>4</sup>]:**

Atom	X	Y	Z	Ueq	Atom	X	Y	Z	Ueq
C(1)	898(3)	15689(4)	468(3)	54(2)	C(48)	288(4)	10093(5)	1381(3)	76(2)
C(2)	767(2)	14617(5)	364(3)	49(2)	C(49)	152(3)	9507(5)	1815(3)	62(2)
C(3)	554(3)	14025(6)	753(3)	69(2)	C(50)	476(2)	7195(4)	3758(2)	43(1)
C(4)	412(3)	13035(6)	645(4)	84(2)	C(51)	-103(2)	6696(4)	3665(2)	36(1)
C(5)	498(4)	12625(7)	148(5)	99(3)	C(52)	-580(3)	7157(4)	3818(2)	49(2)
C(6)	718(4)	13185(7)	-243(4)	98(3)	C(53)	-1112(3)	6690(4)	3738(3)	57(2)
C(7)	846(3)	14160(6)	-129(3)	71(2)	C(54)	-1183(3)	5762(4)	3511(3)	53(2)
C(8)	2316(3)	14820(5)	1234(3)	66(2)	C(55)	-716(3)	5308(4)	3347(3)	54(2)
C(9)	2866(3)	14824(4)	979(3)	51(2)	C(56)	-182(2)	5764(4)	3425(3)	50(2)
C(10)	2930(3)	14232(6)	526(3)	77(2)	C(57)	1497(3)	8505(5)	2964(3)	58(2)
C(11)	3434(4)	14261(7)	292(3)	94(3)	C(58)	1881(2)	8580(5)	3519(3)	50(2)
C(12)	3857(4)	14904(8)	495(4)	94(3)	C(59)	2007(3)	9509(5)	3758(4)	68(2)
C(13)	3801(3)	15506(6)	926(4)	78(2)	C(60)	2358(4)	9562(8)	4266(4)	95(3)

## Anhang

C(14)	3307(3)	15470(5)	1166(3)	59(2)	C(61)	2592(3)	8721(9)	4546(4)	86(3)
C(15)	1931(3)	17497(5)	1167(4)	78(2)	C(62)	2469(3)	7814(7)	4307(4)	83(2)
C(16)	2505(3)	17709(4)	1493(3)	50(2)	C(63)	2110(3)	7743(5)	3796(3)	59(2)
C(17)	2938(4)	18154(6)	1263(4)	102(3)	C(64)	-1286(4)	9723(6)	3248(3)	89(2)
C(18)	3459(5)	18356(8)	1580(6)	120(4)	C(65)	-1786(3)	9559(6)	4026(4)	90(3)
C(19)	3554(4)	18125(7)	2127(6)	106(4)	C(66)	-1802(3)	11135(5)	3525(4)	95(3)
C(20)	3134(5)	17677(6)	2360(4)	93(3)	C(67)	-1725(5)	11945(7)	3846(5)	147(5)
C(21)	2627(2)	17467(3)	2045(2)	64(2)	C(68)	-1349(4)	12390(5)	4777(3)	85(2)
C(22)	1260(2)	12129(3)	2140(2)	49(2)	C(69)	-872(4)	12906(5)	4054(5)	115(4)
C(23)	1878(2)	11843(4)	2229(2)	40(1)	C(70)	73(2)	10507(4)	5121(2)	37(1)
C(24)	2042(4)	10863(5)	2313(3)	89(3)	C(71)	2491(3)	16429(6)	-33(3)	83(2)
C(25)	2628(7)	10640(11)	2390(5)	167(8)	C(72)	2302(5)	15710(11)	-920(4)	169(6)
C(26)	3028(5)	11357(18)	2377(5)	182(10)	C(73)	3175(4)	16683(8)	-662(4)	122(4)
C(27)	2867(4)	12273(11)	2307(4)	128(5)	O(1)	1351(2)	15740(3)	1733(2)	64(1)
C(28)	2298(3)	12546(5)	2227(3)	63(2)	O(2)	1083(2)	14286(3)	2534(2)	64(1)
C(29)	113(2)	13119(4)	2916(3)	42(2)	O(4)	2068(2)	15477(3)	2783(2)	72(1)
C(30)	-259(2)	13062(4)	2357(3)	45(2)	O(3)	983(2)	16363(3)	2758(2)	69(1)
C(31)	-509(3)	12172(5)	2160(3)	67(2)	O(5)	866(2)	11255(3)	3223(2)	55(1)
C(32)	-848(3)	12071(8)	1640(5)	94(3)	O(6)	332(2)	9303(3)	3229(2)	58(1)
C(33)	-930(4)	12893(11)	1308(4)	112(3)	O(7)	-219(2)	11016(3)	3628(2)	44(1)
C(34)	-692(4)	13802(9)	1485(4)	104(3)	O(8)	794(2)	10249(3)	4256(2)	58(1)
C(35)	-352(3)	13883(6)	2014(3)	73(2)	O(9)	-210(2)	11240(2)	4899(2)	40(1)
C(36)	1633(3)	13078(5)	3580(3)	65(2)	O(10)	-481(2)	9445(2)	4468(2)	41(1)
C(37)	1355(3)	13501(4)	4050(3)	50(2)	O(11)	2041(2)	16142(5)	120(2)	93(2)
C(38)	1123(4)	12855(6)	4390(3)	81(2)	N(1)	-1200(2)	12118(3)	4233(2)	45(1)
C(39)	847(4)	13158(10)	4809(4)	111(3)	N(2)	-1459(2)	10258(3)	3732(2)	53(1)
C(40)	757(5)	14122(11)	4868(4)	117(4)	N(3)	2643(2)	16296(5)	-518(3)	73(2)
C(41)	990(6)	14829(7)	4571(4)	124(4)	Cu(1)	-781(1)	10793(1)	4266(1)	37(1)
C(42)	1294(5)	14484(6)	4131(3)	109(3)	Sn(1)	1704(1)	15973(1)	989(1)	46(1)
C(43)	32(2)	7867(4)	2272(2)	46(1)	Sn(2)	990(1)	12719(1)	2883(1)	36(1)
C(44)	197(2)	8480(4)	1806(2)	41(1)	Sn(3)	666(1)	7884(1)	3010(1)	35(1)
C(45)	384(3)	8063(5)	1349(3)	64(2)	Mo(1)	1375(1)	15461(1)	2458(1)	37(1)
C(46)	524(3)	8642(8)	916(3)	83(2)	Mo(2)	444(1)	10456(1)	3590(1)	39(1)
C(47)	484(3)	9651(8)	937(4)	83(3)					

### Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
C(1)-Sn(1)	214,5(6)	O(6)-Sn(3)	216,0(4)
C(8)-Sn(1)	213,7(6)	O(1)-Mo(1)	178,5(4)
C(15)-Sn(1)	214,3(6)	O(2)-Mo(1)	174,3(4)
C(22)-Sn(2)	214,6(4)	O(3)-Mo(1)	174,8(4)
C(29)-Sn(2)	214,8(5)	O(4)-Mo(1)	169,8(4)
C(36)-Sn(2)	213,9(7)	O(5)-Mo(2)	178,9(4)
C(43)-Sn(3)	214,2(6)	O(6)-Mo(2)	177,8(4)
C(50)-Sn(3)	214,1(5)	O(7)-Mo(2)	175,0(3)

## Anhang

C(57)-Sn(3)	214,6(5)	O(8)-Mo(2)	171,2(4)
O(1)-Sn(1)	211,7(4)	N(1)-Cu(1)	203,1(4)
O(11)-Sn(1)	237,0(4)	N(2)-Cu(1)	202,4(5)
O(2)-Sn(2)	229,1(4)	O(7)-Cu(1)	220,4(3)
O(5)-Sn(2)	216,8(3)	O(9)-Cu(1)	196,8(4)
O(3)-Sn(3)#2	229,0(4)	O(10)-Cu(1)	197,6(3)

Symmetrieoperationen: #1 -x,-y+2,-z+1 #2 x,y+1,z #3 x,y-1,z

Bindungswinkel			
C(2)-C(1)-Sn(1)	114,4(4)	C(57)-Sn(3)-O(6)	92,3(2)
C(9)-C(8)-Sn(1)	117,8(4)	O(1)-Sn(1)-O(11)	175,3(2)
C(16)-C(15)-Sn(1)	118,0(4)	O(5)-Sn(2)-O(2)	177,46(14)
C(23)-C(22)-Sn(2)	112,6(3)	O(6)-Sn(3)-O(3)#3	177,58(18)
C(30)-C(29)-Sn(2)	112,8(3)	O(9)-Cu(1)-O(7)	95,18(15)
C(37)-C(36)-Sn(2)	110,0(4)	O(9)-Cu(1)-O(10)	84,96(15)
C(44)-C(43)-Sn(3)	113,1(4)	O(10)-Cu(1)-O(7)	93,84(14)
C(51)-C(50)-Sn(3)	111,7(4)	O(9)-Cu(1)-N(1)	91,87(17)
C(58)-C(57)-Sn(3)	114,1(4)	O(10)-Cu(1)-N(1)	164,90(16)
C(8)-Sn(1)-C(1)	122,2(3)	O(9)-Cu(1)-N(2)	168,94(18)
C(8)-Sn(1)-C(15)	120,0(3)	O(10)-Cu(1)-N(2)	92,85(17)
C(15)-Sn(1)-C(1)	117,3(3)	N(2)-Cu(1)-N(1)	87,44(19)
C(22)-Sn(2)-C(29)	122,3(2)	N(1)-Cu(1)-O(7)	101,15(15)
C(36)-Sn(2)-C(22)	118,5(2)	N(2)-Cu(1)-O(7)	95,79(18)
C(36)-Sn(2)-C(29)	118,8(2)	Mo(1)-O(1)-Sn(1)	155,2(3)
C(43)-Sn(3)-C(57)	119,1(2)	Mo(1)-O(2)-Sn(2)	158,8(3)
C(50)-Sn(3)-C(43)	119,2(2)	Mo(1)-O(3)-Sn(3)#2	160,7(3)
C(50)-Sn(3)-C(57)	121,6(2)	Mo(2)-O(5)-Sn(2)	148,3(2)
C(1)-Sn(1)-O(11)	83,3(2)	Mo(2)-O(6)-Sn(3)	149,0(3)
C(8)-Sn(1)-O(11)	90,6(2)	Mo(2)-O(7)-Cu(1)	127,99(19)
C(15)-Sn(1)-O(11)	88,8(3)	O(2)-Mo(1)-O(1)	109,9(2)
C(22)-Sn(2)-O(2)	88,46(16)	O(2)-Mo(1)-O(3)	110,0(2)
C(22)-Sn(2)-O(5)	93,31(16)	O(3)-Mo(1)-O(1)	108,8(2)
C(29)-Sn(2)-O(2)	86,01(18)	O(4)-Mo(1)-O(1)	109,5(2)
C(29)-Sn(2)-O(5)	91,50(17)	O(4)-Mo(1)-O(2)	109,2(2)
C(36)-Sn(2)-O(2)	89,2(2)	O(4)-Mo(1)-O(3)	109,3(2)
C(36)-Sn(2)-O(5)	91,5(2)	O(6)-Mo(2)-O(5)	109,32(18)
C(43)-Sn(3)-O(6)	88,9(2)	O(7)-Mo(2)-O(5)	109,61(16)
C(43)-Sn(3)-O(3)#3	89,0(2)	O(7)-Mo(2)-O(6)	109,50(19)
C(50)-Sn(3)-O(6)	92,42(18)	O(8)-Mo(2)-O(5)	109,9(2)
C(50)-Sn(3)-O(3)#3	87,61(18)	O(8)-Mo(2)-O(6)	109,5(2)
C(57)-Sn(3)-O(3)#3	89,8(2)	O(8)-Mo(2)-O(7)	108,96(18)

Symmetrieoperationen: #1 -x,-y+2,-z+1 #2 x,y+1,z #3 x,y-1,z

**5.2.25**  $[\{\text{Zn}(\text{tren})\}_2\text{adipat}][\{(\text{Ph}_3\text{Sn})\text{adi}\}_2]$  (21)

Summenformel	$\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{N}_4\text{O}_6\text{SnZn}$
Molekulargewicht [g/mol]	777,79
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P 1
Zelldimensionen a;b;c; [Å]	10,477(1); 10,881(1); 18,086(2)
$\alpha;\beta;\gamma$ ; [°]	73,64(1); 86,01(1); 61,78(1)
V [Å <sup>3</sup> ]	1738,5(3)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,486
Messtemperatur [K]	223(2)
Kristallgröße [mm]	0,040 × 0,040 × 0,040
Messbereich 2 $\theta$ [°]	2,19-26,03
Reflexe, gemessene / unabhängige	13864 / 6394
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	2680
Anzahl verfeinerter Parameter / Restraints	437 / 11
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ] / Absorptionskorrektur	1,455 / keine
Maximale Restelektronendichte [e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup> ]	0,510/-0,731
Rint	0,1411
Vollst, bis $\Theta_{\text{max}}$ [%]	93,1
R1 / wR2 ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0547/0,0760
R1 / wR2 (alle Daten)	0,1576/0,1013

**Lageparameter (x10<sup>4</sup>) und Koeffizienten Ueq [Å<sup>2</sup>x10<sup>4</sup>]:**

Atom	X	Y	Z	Ueq	Atom	X	Y	Z	Ueq
C(1)	5281(10)	-508(9)	3135(5)	29(2)	C(30)	1486(11)	-597(10)	2665(6)	50(3)
C(2)	4943(10)	-1291(10)	3804(5)	43(2)	C(31)	315(12)	657(11)	2075(7)	60(3)
C(3)	5430(12)	-2763(10)	3963(6)	53(3)	C(32)	2375(13)	-3241(11)	3111(6)	50(3)
C(4)	6265(11)	-3468(12)	3425(7)	60(3)	C(33)	1026(12)	-3345(11)	3382(6)	54(3)
C(5)	6600(12)	-2717(12)	2771(7)	50(3)	C(34)	3114(11)	-2142(11)	1883(6)	49(3)
C(6)	6117(10)	-1247(11)	2625(6)	43(2)	C(35)	3072(11)	-3017(11)	1383(6)	43(3)
C(7)	5452(10)	2894(9)	2173(5)	38(2)	N(1)	2006(9)	-1951(8)	2442(4)	36(2)
C(8)	5523(10)	2973(10)	1393(5)	38(2)	N(2)	-862(9)	333(8)	1971(5)	49(2)
C(9)	6206(12)	3644(11)	913(6)	54(3)	N(3)	224(9)	-3349(9)	2739(5)	50(2)
C(10)	6898(13)	4292(12)	1187(7)	61(3)	N(4)	1615(9)	-2412(8)	1023(4)	44(2)
C(11)	6859(11)	4237(10)	1945(7)	52(3)	O(1)	3071(7)	2182(6)	1940(3)	34(2)
C(12)	6171(10)	3522(10)	2447(6)	41(2)	O(2)	1908(7)	4604(6)	1702(3)	35(2)
C(13)	2643(10)	2566(9)	3630(5)	29(2)	O(3)	5862(7)	1427(7)	3920(4)	37(2)

## Anhang

C(14)	2805(11)	2642(9)	4375(5)	42(2)	O(4)	7963(7)	57(7)	3484(3)	43(2)
C(15)	1641(13)	3081(10)	4817(6)	50(3)	O(5)	-1649(8)	-1592(8)	1227(4)	53(2)
C(16)	282(12)	3443(9)	4523(6)	48(3)	O(6)	-1669(9)	340(9)	372(4)	73(2)
C(17)	110(11)	3341(10)	3815(6)	45(3)	Zn(1)	39(1)	-1694(1)	1768(1)	34(1)
C(18)	1267(11)	2909(9)	3365(6)	39(2)	Sn(1)	4473(1)	1769(1)	2944(1)	29(1)
C(20)	2175(11)	3493(11)	1543(5)	33(2)	C(26)	-2101(13)	-578(14)	611(7)	49(3)
C(21)	1480(11)	3575(9)	810(5)	47(3)	C(27)	-3260(50)	-360(50)	100(30)	78(17)
C(22)	349(10)	5027(9)	348(5)	37(2)	C(28)	-3970(20)	-1220(20)	456(11)	60(7)
C(23)	9646(10)	35(10)	4640(5)	33(2)	C(127)	-3510(40)	-350(50)	230(20)	30(10)
C(24)	8033(11)	602(11)	4649(5)	36(2)	C(128)	-4760(20)	993(19)	64(10)	33(7)
C(25)	7258(11)	676(10)	3966(5)	30(2)					

### Fehlernungen:

Mittlere Kohlenstoffatome des Adiat des $\{\text{Ni}(\text{tren})\}_2\text{adi}^{2+}$ -Kations: FVAR 0,57224 (Besetzungsverhältnis 5,7:4,3)		
PART 1	C(27)	C(28)
PART 2	C(127)	C(128)

### Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen			
C(1)-Sn(1)	213,3(9)	N(1)-Zn(1)	232,9(8)
C(7)-Sn(1)	212,7(9)	N(2)-Zn(1)	208,1(7)
C(7)-Sn(1)	212,7(9)	N(3)-Zn(1)	207,5(8)
O(1)-Sn(1)	222,5(6)	N(4)-Zn(1)	205,3(8)
O(3)-Sn(1)	220,1(6)	O(5)-Zn(1)	202,3(7)

Bindungswinkel			
C(8)-C(7)-Sn(1)	123,0(7)	C(13)-Sn(1)-O(3)	87,6(3)
C(12)-C(7)-Sn(1)	120,9(7)	O(5)-Zn(1)-N(4)	100,0(3)
C(1)-Sn(1)-C(7)	120,8(3)	O(5)-Zn(1)-N(2)	102,6(3)
C(1)-Sn(1)-C(13)	109,1(3)	N(4)-Zn(1)-N(2)	125,7(3)
C(7)-Sn(1)-C(13)	130,1(3)	O(5)-Zn(1)-N(3)	95,8(3)
C(1)-Sn(1)-O(3)	92,7(3)	N(4)-Zn(1)-N(3)	112,6(3)
C(7)-Sn(1)-O(3)	90,3(3)	N(2)-Zn(1)-N(3)	113,3(3)

### 5.3 Akürzungsverzeichnis

Ac	Acetat	Me	Methyl
acac	Acetylacetonat	mecyclam	2,5,9,12-Tetramethyl-1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecan
Adi	Adipat	MeOH	Methanol
bcpa	Bis(2-pyridylcarbonylamidanion	2-min	2-Methylimidazol
2,2'bipy	2,2' Bipridin	MOF	Metal organic framework
4,4'bipy	4,4' Bipridin	nda	1,5-Naphthalendisulfonat
Bn	Benzyl	nic	Nicotinat
<sup>n</sup> Bu	Butyl	Ox	Oxalat
Cyclen	1,4,7,10-Tetraazacyclododecan	Ph	Phenyl
DMF	Dimethylformamid	<sup>n</sup> Pr	Propyl
dtd	3,14-Dimethyl-2,6,13,17-tetra-azatricyclo[14,4,0 <sup>1.18</sup> ,0 <sup>7.12</sup> ]docosan	PropOH	Propanol
DTG	Differentialthermogravimetrie	py	Pyridin
EDTA	Ethylendiamintetracetat	pz	Pyrazin (1,4-Diazabenzol)
en	Ethylendiamin	SBU	secondary buildings units
enMe	1,2-Propandiamin	Succ	Succinat
Et	Ethyl	TBHP	<sup>t</sup> Butylhydroperoxid
EtOH	Ethanol 96 %	terpy	Terpyridin (2,6-Bis(2-pyridyl)pyridin)
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure	TG	Thermogravimetrie
IR	Infrarot	tmeda	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
NMR	Kernmagnetische Resonanz	Tol	Tolyl
Mal	Malonat	Tren	Tris-(2-aminoethyl)amin
MCM	Mobil Crystalline Material Mobil Composition of Matter	UHP	Ureahydroperoxid

### 5.4 Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1.1.1 Aufbau von Koordinationspolymeren (mit Änderungen entnommen aus <sup>[3]</sup>) \_\_\_\_\_ 1
- Abb. 1.2.1 Beispiel für eine (6,3)-Topologie (mit Änderungen entnommen aus <sup>[1]</sup>) \_\_\_\_\_ 4
- Abb. 1.3.1 a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [FeCl(2,2'bipy)MoO<sub>4</sub>]; b) Ausschnitt aus der

Kristallstruktur von $[\{\text{Fe}(\text{terpy})\}_2(\text{MoO}_4)_3] \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ ; beide Verbindungen bilden die charakteristischen Achtringe aus zwei $\text{M}'\text{MO}_4$ -Einheiten	6
Abb. 1.3.2 a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})_{0,5}\text{MoO}_4] \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ ; b) zeolithartiges Netzwerk von $[\text{Zn}_4(2\text{-mim})_6\text{WO}_4] \cdot 1,5 \text{ DMF}$	7
Abb. 1.3.3 Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{cyclen})\text{MoO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Kristall	8
Abb. 1.3.4 a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$ , Aufsicht auf eine Schicht mit Blick in Richtung c-Achse; b) $(10^3)$ -ths-Netzwerk von $[\text{Bu}_4\text{N}][(\text{Ph}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2]$ (dargestellt sind die Molybdänatome in den Eckpositionen)	9
Abb. 1.3.5 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2[(\text{Bn}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3]$ ; $(6^3)$ -Schichten verknüpft über Wasserstoffbrücken (ohne Phenylgruppen und Methylwasserstoffatome)	13
Abb. 2.1.1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung <b>1</b> (Symmetrieoperationen: i: $\frac{1}{2}+x, 1-y, z$ )	17
Abb. 2.1.2 Anordnung der $\text{Cu}(\text{en})_2$ -Einheiten und der $\text{WO}_4$ -Gruppen in der Elementarzelle in Blickrichtung der b-Achse	17
Abb. 2.1.3 a) durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildetes Ringmotiv zwischen der $\text{Cu}(\text{en})_2$ -Einheit und der $\text{WO}_4$ -Gruppe; b) Verknüpfung der $\text{Cu}(\text{en})_2$ -Einheiten und der $\text{WO}_4$ -Gruppen durch Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Kette (Symmetrieoperationen: i: $\frac{1}{2}+x, 1-y, z$ ; ii: $-1-x, 1-y, z$ ; iii: $\frac{1}{2}-x, y, 1-z$ ; iv: $-1-x, -y, 1-z$ ; v: $\frac{1}{2}+x, -y, z$ ; vi: $-\frac{1}{2}-x, y, 1-z$ )	19
Abb. 2.1.4 Verknüpfung der $\text{Cu}(\text{en})_2$ -Einheiten und der $\text{WO}_4$ -Gruppen über Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Schichtstruktur	19
Abb. 2.1.5 Schwingungen einer $\text{XY}_4$ -Gruppe (enthalten in <sup>[69]</sup> )	20
Abb. 2.1.6 IR-Spektrum von Verbindung <b>1</b>	21
Abb. 2.1.7 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung <b>2</b> (Symmetrieoperationen: i: $x, 1+y, z$ ; ii: $-1-x, 1-y, -1-z$ ; iii: $-x, -1-y, z$ )	22
Abb. 2.1.8 a) Verknüpfung der Bausteine durch Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Schicht (Symmetrieoperation: i: $x, 1+y, z$ ; ii: $-1-x, -y, -1-z$ ; iii: $-x, -y, -z$ ); b) Verknüpfung der Schichten durch Wasserstoffbrückenbindungen über Kristallwasser (Symmetrieoperation: i: $1+x, y, z$ ; ii: $-x, -1-y, -z$ ; iii: $1-x, -1-y, -z$ ; iv: $-x, -y, -1-z$ ; v: $-1-x, -y, -1-z$ ; vi: $-x, -1-y, -1-z$ ; vii: $-1-x, -1-y, -1-z$ )	24
Abb. 2.1.9 Asymmetrische Einheit der Verbindung <b>3</b> (Molekül 1: $\text{Zn1, Mo1}$ u. w.; Molekül 2: $\text{Zn2, Mo2}$ u. w.) ( $\text{CH}_2$ -Gruppen ohne Wasserstoffatome)	26
Abb. 2.1.10 Durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Schicht in Verbindung <b>3</b> , Seitenansicht in Blickrichtung der a-Achse (Polyeder schraffiert = $\text{Zn1, Mo1}$ ; Polyeder glatt = $\text{Zn2, Mo2}$ )	28
Abb. 2.1.11 Ausschnitt aus der Molekülstruktur im Kristall von Verbindung <b>4</b> ( $\text{CH}_2$ -Gruppen ohne Wasserstoffatome)	30
Abb. 2.1.12 Ausschnitt aus dem supramolekularen Netzwerk von Verbindung <b>4</b> a) Sechsringe gebildet aus der Verknüpfung der Wassermoleküle; b) Verknüpfung der Dimere durch Wasserstoffbrückenbindungen (Symmetrieoperationen: i: $-\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ; ii: $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ; iii: $-x, -y, -z$ ; iv: $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$ ; v: $-1+x, y, -1+z$ ; vi: $-1-x, -y, -z$ ; vii: $-1\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ; viii: $-x, -y, 1-z$ ; ix: $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$ )	32
Abb. 2.2.1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung <b>5</b> , asymmetrische Einheit (ohne Wasserstoffatome)	34

Abb. 2.2.2 Topologische Betrachtung des Netzwerks in Verbindung <b>5</b> ; Molybdänatome mit den Nummern 1–6 bilden einen Sechsring	35
Abb. 2.2.3 a) Aufbau der Schichten in <b>5</b> ; b) Aufsicht auf zwei Schichten entlang der a-Achse (ohne Phenylgruppen)	35
Abb. 2.2.4 Sn-O-Abstände aufgetragen gegen die Mo-O-Abstände der Sn-O-Mo-Einheiten in Verbindung <b>5</b>	36
Abb. 2.2.5 IR-Spektrum von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_3 \cdot 2 \text{DMF}]$ ( <b>5</b> ) und $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$	39
Abb. 2.2.6 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung <b>6b1</b> , asymmetrische Einheit (ohne Wasserstoffatome)	41
Abb. 2.2.7 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung <b>6a</b> (ohne Wasserstoffatome)	42
Abb. 2.2.8 a) Verknüpfung der Ketten durch H-Brücken in Verbindung <b>6a</b> (ohne Benzyl- und Methylgruppen); b) schematische Darstellung des Netzwerks	43
Abb. 2.2.9 Vernetzung der Ketten durch Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung <b>7b2</b> (ohne Benzylgruppen)	44
Abb. 2.3.1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>9</b> ; die asymmetrische Einheit (ohne ${}^{\text{Pr}}\text{R}_4\text{N}^+$ -Kation und Lösungsmittelmolekül, fehlgeordnete Benzylgruppen grau eingefärbt)	48
Abb. 2.3.2 Anordnung der ${}^2_{\infty}[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2]^-$ -Anionen, $\text{Me}_4\text{N}^+$ -Kationen und MeOH-Moleküle in der Elementarzelle von <b>8</b> (ohne Benzylgruppen)	49
Abb. 2.3.3 Aufbau der Schicht, hexagonale Ringe in <b>8</b> (ohne $\text{Me}_4\text{N}^+$ -Kationen, Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome)	50
Abb. 2.3.4 Wannen-Form der Sechsringe <b>8</b> (ohne Benzylgruppen, Kationen und Lösungsmittelmoleküle)	50
Abb. 2.3.5 Aufsicht auf zwei Schichten: a) Verbindung <b>10</b> ; b) Verbindung <b>9</b> (ohne Benzylgruppen, $\text{Me}_4\text{N}^+$ -Kationen und Lösungsmittelmoleküle)	51
Abb. 2.3.6 Schichtabstand der Verbindungen $(\text{Me}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{MeOH}$ ( <b>8</b> ), $({}^{\text{Pr}}\text{R}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}$ ( <b>9</b> ) und $({}^{\text{Bu}}\text{R}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{WO}_4)_2] \cdot \text{EtOH}$ ( <b>10</b> ) in Abhängigkeit zum Volumen der $\text{R}_4\text{N}^+$ -Kationen	52
Abb. 2.3.7 IR-Spektrum von $({}^{\text{Bu}}\text{R}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{WO}_4)_2] \cdot \text{EtOH}$ und $({}^{\text{Pr}}\text{R}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}$	54
Abb. 2.3.8 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung <b>11</b> (fehlgeordnetes $\text{Et}_4\text{N}^+$ -Kation schwarz eingefärbt, ohne Wasserstoffatome)	55
Abb. 2.3.9 Topologische Betrachtung des Netzwerks in Verbindung <b>11</b> - es entstehen durch die $(\text{Bn}_3\text{Sn}-\text{MoO}_4-\text{Bn}_3\text{Sn})$ -Brücke Sechsringe (ohne Benzylgruppen)	56
Abb. 2.3.10 a) Schichten in <b>11</b> , Anordnung in der Elementarzelle; b) Sicht auf eine Schicht entlang der c-Achse (ohne Benzylgruppen und Wasserstoffatome)	56
Abb. 2.3.11 Schichtabstand der Verbindung $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{Bn}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3]$ ( <b>11</b> ) und der Verbindungen $(\text{Me}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{MeOH}$ ( <b>8</b> ), $({}^{\text{Pr}}\text{R}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}$ ( <b>9</b> ) und $({}^{\text{Bu}}\text{R}_4\text{N})[(\text{Bn}_3\text{Sn})_3(\text{WO}_4)_2] \cdot \text{EtOH}$ ( <b>10</b> ) in Abhängigkeit zum Volumen der $\text{R}_4\text{N}^+$ -Kationen	57
Abb. 2.4.1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung <b>13</b>	60
Abb. 2.4.2 Verknüpfung der ${}^1_{\infty}[(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]^-$ -Anionen durch $\text{Zn}(\text{en})_2^{2+}$ -Kationen in Verbindung <b>12</b> ; gestrichelte Linie: ${}^1_{\infty}[(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]^-$ -Ketten; durchgezogene Linie: Verknüpfung durch $\text{Zn}(\text{en})_2^{2+}$ -	

Kationen (ohne Wasserstoffatome und Phenylgruppen)	61
Abb. 2.4.3 wabenförmige ( $6^3$ )-hcb Schichten in Verbindung <b>13</b>	62
Abb. 2.4.4 Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung <b>12</b> (nur ipso-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen)	63
Abb. 2.4.5 Anordnung der Schichten in der Elementarzelle in der Verbindung <b>14</b> , Wasserstoffbrückenbindung des Methanolmoleküls gestrichelt (ohne Phenylgruppen)	64
Abb. 2.4.6 IR-Spektrum von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\text{Cu}(\text{en})_2] \cdot 2 \text{DMF} \cdot \text{EtOH}$	67
Abb. 2.4.7 Asymmetrische Einheit von Verbindung <b>15</b> (ohne Wasserstoffatome)	69
Abb. 2.4.8 Aufbau der Schicht in <b>15</b> , durchgezogene Linie gibt die, im Rahmen einer topologischen Betrachtung entstehenden Sechringe wieder (ohne Kohlen- und Wasserstoffatome)	69
Abb. 2.4.9 Anordnung der Schichten in der Elementarzelle aus Richtung der a-Achse: a) Verbindung <b>15</b> ; b) Verbindung <b>5</b> (ohne Kohlen-, Stickstoff- und Wasserstoffatome)	71
Abb. 2.5.1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung <b>16</b> ; kleinste molekulare Einheit des Koordinationspolymers (ohne Wasserstoffatome)	75
Abb. 2.5.2 Aufsicht auf eine Schicht der Verbindung <b>16</b> , aufgebaut aus $^1_\infty[(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]^-$ -Anionen verknüpft über $[\{\text{Cu}(\text{tmeda})_2\text{ox}\}^{2+}$ -Kationen (ohne Wasserstoffatome)	76
Abb. 2.5.3 Topologische Betrachtung des Netzwerks in Verbindung <b>16</b> , Molybdänatome in den Eckpositionen bilden einen Sechsring in Sessel-Form	76
Abb. 2.5.4 IR-Spektrum von $[(\text{Bn}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2(\text{Cu}(\text{tmeda}))_2\text{ox}]$ ( <b>16</b> )	78
Abb. 2.5.5 Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung <b>17</b> (Symmetrieoperationen: i: $1/2x, 1/2+y, -1/2-z$ ; ii: $1/2x, 1/2+y, 1/2-z$ ; iii: $-x, -1-y, -z$ ) (ohne an Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome)	80
Abb. 2.5.6 Anordnung der kettenförmigen $^1_\infty[(\text{R}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]^-$ -Anionen, $[\{\text{Ni}(\text{cyclen})_2\text{ox}\}^{2+}$ -Kationen und Lösungsmittelmoleküle in der Elementarzelle von Verbindung <b>17</b> (ohne Phenylgruppen und an Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome)	81
Abb. 2.5.7 Aufbau des supramolekularen Netzwerkes in der Kristallstruktur von Verbindung <b>17</b> , oben: Verknüpfung durch Wasserstoffbrücken; unten: vereinfachte Darstellung des Netzwerkes: schwarze Punkte $\text{MoO}_4$ -Gruppen, weiße Punkte $\{\text{Ni}(\text{cyclen})_2\text{ox}\}^{2+}$ -Gruppen (verbrückende $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Gruppen entfallen)	83
Abb. 2.5.8 Verknüpfung der $^1_\infty[(\text{R}_3\text{Sn})(\text{MoO}_4)]^-$ -Ketten durch Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung <b>18</b> (ohne Phenylgruppen und an Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome)	84
Abb. 2.5.9 Mo-O-Abstände und Sn-O-Abstände $\mu_2$ -verbrückender Sauerstoffatome der Sn-O-Mo-Einheiten in Verbindung <b>17</b> und <b>18</b>	85
Abb. 2.5.11 IR-Spektrum von $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2\{\text{Ni}(\text{cyclen})_2\text{ox}\}] \cdot 2 \text{DMF} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ( <b>17</b> )	87
Abb. 2.5.12 Asymmetrische Einheit von Verbindung <b>19</b> (Symmetrieoperation: i: $1-x, -y, -z$ ) (ohne Wasserstoffatome)	89
Abb. 2.5.13 Schichtförmige $^2_\infty[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4]^-$ -Anionen in einem ( $6^3$ )-Netz in Verbindung <b>19</b>	89
Abb. 2.5.14 Verknüpfung der $^2_\infty[(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{MoO}_4)_4]^-$ -Anionen über $[\{\text{Cu}(\text{tmeda})_2\text{ox}\}^{2+}$ -Kationen bei Verbindung <b>19</b> (ohne Phenylringe, tmeda-Moleküle ohne Kohlen- und Wasserstoffatome)	90
Abb. 2.5.15 Doppelstrang in der Kristallstruktur von <b>20</b> (ohne Benzylgruppen, tmeda-Moleküle ohne Kohlen- und Wasserstoffatome)	91

Abb. 2.5.16 Mo-O- und Sn-O-Abstände $\mu_2$ -verbrückender Sauerstoffatome einer Mo-O-Sn-Einheit in Verbindung <b>19</b> und <b>20</b>	92
Abb. 2.7.1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung <b>21</b> (fehlgeordnete Kohlenstoffatome des Adipat-Moleküls vom $[\{\text{Zn}(\text{tren})\}_2\text{adi}]^{2+}$ -Kation schwarz eingefärbt)	99
Abb. 3.1 Kettenförmige Verknüpfung von $\text{MoO}_4$ -Gruppen mit $\text{R}_3\text{Sn}$ -Gruppen; hier ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>7a</b> ( $\text{R} = \text{Bn}$ ; nur Kohlenstoffatome der $\text{CH}_2$ -Gruppe des Benzylrestes dargestellt)	104
Abb. 3.2 Aufbau der ${}^2_{\infty}[(\text{R}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2]^-$ -Anionen in Form eines ( $6^3$ )-hcb-Netzes; hier ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>8</b> ( $\text{R} = \text{Bn}$ ; nur Kohlenstoffatome der $\text{CH}_2$ -Gruppe des Benzylrestes dargestellt)	106
Abb. 3.3 Aufbau der ${}^2_{\infty}[(\text{R}_3\text{Sn})_4(\text{MoO}_4)_3]^-$ -Anionen in Form eines ( $6^3$ )-hcb-Netzes; hier ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>11</b> ( $\text{R} = \text{Bn}$ ; nur Kohlenstoffatome der $\text{CH}_2$ -Gruppe des Benzylrestes dargestellt)	107
Abb. 4.2.1 Röntgendiffraktogramm des Rückstandes der TG	110
Abb. 4.4.1 Röntgendiffraktogramm des Rückstandes der TG	111
Abb. 4.21.1 Röntgendiffraktogramm des Produktes der Calcinierung, sowie Reflexe von $\text{SnO}_2$ und $\text{MoO}_3$	124

## 5.5 Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1.1 Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung <b>1</b>	18
Tab. 2.1.2 Schwingungen eines $\text{XY}_4$ -Tetraeders in Abhängigkeit der Lokalsymmetrie ( $\text{R} = \text{Raman-aktiv}$ , $\text{IR} = \text{IR-aktiv}$ ) (enthalten in [73])	20
Tab. 2.1.3 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in Verbindung <b>2</b>	23
Tab. 2.1.4 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in Verbindung <b>3</b>	27
Tab. 2.1.5 Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung <b>3</b>	28
Tab. 2.1.6 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in Verbindung <b>4</b>	31
Tab. 2.1.7 Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung <b>4</b>	31
Tab. 2.2.1 Ausgewählte Bindungslängen in Verbindung <b>5</b>	37
Tab. 2.2.2 Ausgewählte Bindungswinkel in Verbindung <b>5</b>	37
Tab. 2.2.4 Ausgewählte Bindungslängen in den Verbindungen <b>6a</b> , <b>7a</b> , <b>6b1</b> , <b>7b1</b> , <b>6b2</b> und <b>7b2</b>	45
Tab. 2.2.5 Ausgewählte Bindungswinkel in den Verbindungen <b>6a</b> , <b>7a</b> , <b>6b1</b> , <b>7b1</b> , <b>6b2</b> und <b>7b2</b>	45
Tab. 2.3.2 Ausgewählte Bindungslängen in <b>8</b> , <b>9</b> , <b>10</b> und $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph})[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}^{[37]} (\text{L})$	53
Tab. 2.3.3 Ausgewählte Bindungswinkel in <b>8</b> , <b>9</b> , <b>10</b> und $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph})[(\text{Ph}_3\text{Sn})_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{DMF}^{[37]} (\text{L})$	53
Tab. 2.3.4 Ausgewählte Bindungslängen in Verbindung <b>11</b>	57
Tab. 2.3.5 Ausgewählte Bindungswinkel in Verbindung <b>11</b>	58
Tab. 2.4.1 Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung <b>12</b> und <b>13</b>	63
Tab. 2.4.2 Ausgewählte Bindungslängen in Verbindung <b>12</b> und <b>13</b>	65
Tab. 2.4.3 Ausgewählte Bindungswinkel in Verbindung <b>12</b> und <b>13</b>	66

Tab. 2.4.4 Ausgewählte Bindungslängen in Verbindung <b>14</b>	66
Tab. 2.4.6 Vergleich der Niggli-analogen Formeln bei Verbindungen mit ${}^2_{\infty}[(R_3Sn)_4(MO_4)_3]^-$ -Anionen in einer (6 <sup>3</sup> )-heb Schichtstruktur (vergleichbare Gruppen fettgedruckt)	70
Tab. 2.4.7 Ausgewählte Bindungslängen in Verbindung <b>15</b>	71
Tab. 2.4.8 Ausgewählte Bindungswinkel in Verbindung <b>15</b>	72
Tab.2.5.1 Ausgewählte Bindungslängen in Verbindung <b>16</b>	77
Tab.2.5.2 Ausgewählte Bindungswinkel in Verbindung <b>16</b>	77
Tab. 2.5.3 Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung <b>17</b>	82
Tab. 2.5.4 Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung <b>18</b>	84
Tab. 2.5.5 Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung <b>17</b> und <b>18</b>	86
Tab. 2.5.6 Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung <b>17</b> und <b>18</b>	86
Tab. 2.5.7 Ausgewählte Bindungslängen in Verbindung <b>19</b> und <b>20</b>	92
Tab. 2.5.8 Ausgewählte Bindungswinkel in Verbindung <b>19</b> und <b>20</b>	93
Tab. 2.6.1 Umsetzungen von Cycloocten zu Cyclooctenoxid unter Einsatz verschiedener Katalysatoren gemessen mit GC-FID	96
Tab. 2.6.2 Umsetzungen Cycloocten zu Cyclooctenoxid gemessen mit GC-MS	97
Tab. 4.1.1 Synthese der Ausgangsstoffe und Literatur	108
Tab. 4.21.1 Ansätze für die Bestimmung der katalytischen Aktivität	121
Tab. 4.21.2 Orientierungsversuche für die Bestimmung der katalytischen Aktivität	121
Tab. 4.21.4 Messwerte für die Bestimmung der Kalibrierung zur Ermittlung der Gehalte von Cycloocten und Cyclooctenoxid mittels GC-MS im Bereich von 10–40 ng/μl Cycloocten und Cyclooctenoxid	122
Tab. 4.21.5 Messwerte für die Bestimmung der Kalibrierung zur Ermittlung der Gehalte von Cycloocten und Cyclooctenoxid mittels GC-MS im Bereich von 1–20 ng/μl Cycloocten und 15–45 ng/μl Cyclooctenoxid	122
Tab. 4.21.6 Ergebnisse der Messung der Gehalte bei den katalytischen Umsetzungen	123

## 5.6 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> L. Öhrström, K. Larsson, *Molecule-based materials: the structural network approach*, Elsevier (2005)
- <sup>2</sup> K. Biradha, A. Ramanan, J.J. Vittal, *Crystal Growth & Design* (2009), 9,7,2969-2970
- <sup>3</sup> Dorn Thomas, Dissertation: *Charakterisierung von Koordinationspolymeren und supramolekularen Verbindungen* (2005), Universität Freiburg
- <sup>4</sup> J. C. Bailar Jr., *Prep. Inorg. React* (1964), 1, 1-24
- <sup>5</sup> B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* (1989), 111, 5962-5964
- <sup>6</sup> B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* (1990), 112, 1546-1554
- <sup>7</sup> M. Fujita, Y.J. Kwon, Swashizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* (1994), 116,1151-1152
- <sup>8</sup> O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* (1995),378, 703-706

- <sup>9</sup> C. Janiak, *Dalton Trans* (2003), 2781-2804
- <sup>10</sup> A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Commun* (2006), 4780-4795
- <sup>11</sup> O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am Chem. Soc.* (1995), 117, 10401-10402
- <sup>12</sup> S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, 2013, 85(8), 1715-1724
- <sup>13</sup> S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.* (2004), 116, 2388-2430
- <sup>14</sup> M. O'Keeffe, M. Peskov, S. J. Ramsden, O.M. Yaghi, *Accts. Chem. Res.* (2008), 41, 1782-1789.
- <sup>15</sup> S.R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application* (2009) Royal Society of Chemistry: 1 edition
- <sup>16</sup> J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. D. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. J. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* (1992) 114, 10834-10843
- <sup>17</sup> C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* (1992), 359, 710-712
- <sup>18</sup> A. J. Norquist, K.R. Heier, P.S. Halasyamani, C. L. Stern, K. R. Poeppelmeier, *Inorg. Chem.* (2001), 40, 2015-2019
- <sup>19</sup> G. de Munni, T. Poerio, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, A. Caneschi, *Dalton Trans.* (1198),01679-1685
- <sup>20</sup> P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed.* (1999), 38, 2638-2684
- <sup>21</sup> P. J. Zopf, R. P. Hammond, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Chem. Mater.* (1998), 10, 1336
- <sup>22</sup> R. S. Rarig, R. Lam, P. Y. Zavalij, J. K. Ngala, R. L. LaDuca, J. E. Greedan; J. Zubieta, *Inorganic Chem.* (2002), 41 (8), 2124-2133
- <sup>23</sup> B.-Z. Lin, *Acta Crystallogr.allogr.* (2002), C58, m261-m263
- <sup>24</sup> G.-H. Han, B.-Z. Lin, Z. Li, *Acta Crystallogr.* (2005), C61, m313-m314
- <sup>25</sup> D. Hagrman. C. J. Warren, R. C. Haushalter, R. S. Rarig Jr., K. M. Johnson III, R. L. DaLuca Jr, J. Zubieta, *Chem. Mater.* (1998), 10,3294
- <sup>26</sup> F. W. Wang, Z.-S. Liu, H. Yang, Y.-X. Tan, J. Zhang, *Angew. Chem.* (2011), 50, 450-453
- <sup>27</sup> K.-Y. Choi, M.-A. Whang, H.-H. Lee, K. -C. Lee, *Trans. Met. Chem.* (2004), 29, 797-796
- <sup>28</sup> M.-L Liu, W. Gu, Z.-P. Ma, P. Zhu, Y.-Q. Gao, X. Liu, *J. Coord. Chem.* (2008), 61(21), 3576-3485
- <sup>29</sup> D. Rohde, K. Merzweiler, *Acta Crystallogr.* (2010), E66, m894
- <sup>30</sup> H. C. Clark, R. G: Goel, *Inorg. Chem.* (1965), 4, 1428
- <sup>31</sup> A. M. Domingos, G. M. Sheldrick, *Dalton Trans.* (1974), 477-480
- <sup>32</sup> U. Behrens, A. K. Brimah, K. Yünlü, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 117-119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 82-85
- <sup>33</sup> F. Liu, W. Chen, X. You, *J. Inorg. Organomet. Polymers* (2003), 13(1), 1-6
- <sup>34</sup> W. Diallo, C. A. K. Diop, L. Diop, M. F. Mahon, K. C. Molloy, U. Russo, M. Biesemans, R. Willem, *J. Organomet. Chem.* (2007), 692, 2187-2192
- <sup>35</sup> T. Hertrich, Dissertation: *Synthesen und Strukturen organozinnsubstituierter Oxoanionen* (2009), Martin Luther Universität Halle-Wittenberg, Halle S.
- <sup>36</sup> M. Kondracka, T. Hertrich, K. Merzweiler, *Z. Anorg. All. Chem.* (2004), 630, 1798-1799

- <sup>37</sup> M. Kondracka, Dissertation: *Novel Organotin Molybdates and Tungstates coordination Polymers and Molecules* (2005), Martin Luther Universität Halle-Wittenberg, Halle S.
- <sup>38</sup> F. Rosenland, M. Kondracka, K. Merzweiler, *Z. Anorg. All. Chem.* (2005), 631, 2919-2922
- <sup>39</sup> E. Herdtweck, P. Kiprof, W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, I. Degan, *Z. Naturforsch. Teil B* (1990) 45, 937
- <sup>40</sup> B. Kanellakopulos, K. Raptis, B. Nuber, M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch. Teil B* (1991), 46, 15
- <sup>41</sup> F. Rosenland, M. Kondracka, K. Merzweiler, *Z. Anorg. All. Chem.* (2003), 629, 2573-2576
- <sup>42</sup> M. Kondracka, K. Merzweiler, *Z. Anorg. All. Chem.* (2007), 633, 1131-1133
- <sup>43</sup> D. Xiao, Y. Li, E. Wang, S. Wang, Y. Hou, G. De, C. Hu, *Inorg. Chem.* (2003), 42, 7652-7657
- <sup>44</sup> N. J. Patmore, J. W. Steed, A. S. Weller, *Chem. Commun.* (2000), 1055-1056
- <sup>45</sup> O. Z. Yesil, A. Mutlu, O. Büyükgüngör, *Polyhedron* (2008), 27, 2471-2477
- <sup>46</sup> P. Segl'a, M. Palicová, M. Koman, D. Mikloš, M. Melnik, *Inorg. Chem. Commun.* (2000), 120-125
- <sup>47</sup> B. Yan, N. Goh, L. S. Chia, *Inorg. Chim. Acta* (2003), 490-494
- <sup>48</sup> B.-Z. Lin, L.-W. He, B.-H. Xu, X.-L. Li, Z. Li, Z. Li, P.-D. Liu, *Crystal Growth & Design* (2009), 9(1), 273-281
- <sup>49</sup> K.-Y. Choi, H.-H. Suh, J.-R. Park, Y.-J. Kim, H. Ryu, *J. Korean Chem Soc.* (1998), 42(4), 483-486
- <sup>50</sup> K. Okada, H. Morikawa, F. Marumo, S. Iwai, *Acta Crystallogr.* (1974), B30, 1872
- <sup>51</sup> J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimon, N.-L. Chang, *Angew. Chem. Int Ed.* (1995), 34, 1555-1573
- <sup>52</sup> Platon: A. L. Spek, *Acta Cryst.* 2009, D65, 148-15; N. E. Brese & M. O'Keeffe (1991) *Acta Cryst.* B47, 192-197; I. D. Brown (2002). *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model*. Oxford University Press.
- <sup>53</sup> G. B. Jameson, N. Seferiadis, H. R. Oswald, *Acta Crystallogr.* (1986), C42, 984-987
- <sup>54</sup> J.-W. Zhao, S.-T. Zheng, G. Y. Yang, *J. Solid State Chem.* (2008), 181, 2205-2216
- <sup>55</sup> K.-Y. Choi, I.-H. Suh, D. W. Kim, *Inorg. Chim. Acta* (1999), 293, 100-105
- <sup>56</sup> X. Zhang, P. Wei, D. Sun, Z. Ni, J. Dou, B. Li, C. Shi, B. Ho, *Crystal Growth & Design* (2009), 9(10), 4424-4428
- <sup>57</sup> F.-M. Nie, T. Fang, S.-Y. Wang, H.-Y. Ge, *Inorg. Chim. Acta* (2011), 325-332
- <sup>58</sup> M.M. Ibrahim, K. Ichikawa, M. Shiro, *Inorg. Chem. Comm* (2003), 6, 1030-1034
- <sup>59</sup> K.-Y. Choi, H. Ryu, I.-H. Suh, *Inorg. Chim. Acta* (1999), 268-276
- <sup>60</sup> K.-Y. Choi, K. M. Chun, B. B. Park, S. N. Choi, C.-P. Hong, I.-H. Suh, J.-G. Kim, Y.-S. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* (2000), 21(6), 647-649
- <sup>61</sup> I. Castro, M. L. Calatayud, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, *Dalton Trans.* (1997), 811-817
- <sup>62</sup> C.-H. Chen, J. Cai, X.-L. Feng, X.-M. Chen, *J. Chem. Cryst.* (2001), 35, 5, 271-280
- <sup>63</sup> C. Ochs, F. E. Hahn, T. Lügger, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001), 1279-1285
- <sup>64</sup> P. J. Smith, B. N. Patel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* (1998), 107, 167
- <sup>65</sup> F. Rosenland, Dissertation, *Synthesen und Strukturen von Alkyl- und Arylzinnmetallaten* (1994), Universität Karlsruhe, Karlsruhe.
- <sup>66</sup> M. Abrantes, A. Valente, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, J. Rocha, C. C. Romão, *J. Chem. Eur.* (2003), 9, 2685-2695
- <sup>67</sup> M. Kondracka, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2011), 348-351

- <sup>68</sup> J. Zhang, C. Ma, R. Zhang, *J. Inorg. Organomet. Polym.* (2008), 18, 296-299
- <sup>69</sup> K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (1989), 4. Aufl. John Wiley & Sons
- <sup>70</sup> D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.* (1956), 1350-1356
- <sup>71</sup> H. Kriegsmann, H. Geissler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1963), 323, 170-189
- <sup>72</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* (2002), 6. Aufl. Thieme
- <sup>73</sup> G. M. Clark, W. P. Doyle, *Spectrochim. Acta* (1966), 22, 1441-1447
- <sup>74</sup> N. Weinstock, H. Schulze, A. Müller, *J. Chem. Phys.* (1973), 59(9), 5063-5067
- <sup>75</sup> R. Coomber, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc.* (1968), 1128-1131
- <sup>76</sup> F. Wang, Y.-X. Tan, H. Yang, H.-X. Zhang, Y. KAng, J. Zhang, *Chem. Commun.* (2011), 47, 5828-5830
- <sup>77</sup> <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 25.05.2012); Spectral Database for Organic Compounds (SDBS)
- <sup>78</sup> V. S. Griffith G. A. Derwish, *J. Mol. Spectr.* (1962), 9, 83-94
- <sup>79</sup> C. J. Cattenach, E. F. Mooney, *Spectrochim. Acta* (1967), 24A, 407-415
- <sup>80</sup> L. Verdonck, G. P. van der Kelen, *J. Organomet. Chem.* (1972), 40, 135-138
- <sup>81</sup> A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (1995), 101 Aufl., de Gruyter
- <sup>82</sup> J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie* (2003), 3. Aufl., de Gruyter, S. 132ff
- <sup>83</sup> J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie* (2003), 3. Aufl., de Gruyter, S. 522ff
- <sup>84</sup> A.-Y. Fu, D.-Q. Wang, D.-Z. Sun, *Acta Crystallogr.* (2005), E61, m401-m403
- <sup>85</sup> M.-T. Li, X.-C. Fu, X.-Y. Wang, C.-G. Wang, *Acta Crystallogr.* (2007), E63, m1677
- <sup>86</sup> M.-T. Li, C.-G. Wang, Y. Wu, X.-C. Fu, *Acta Crystallogr.* (2005), E61, m1660-m1661
- <sup>87</sup> P. J. M. W. L. Birker, P. T. Crisp, C. J. Moore, *Acta Crystallogr.* (1977), B33, 3194-3197
- <sup>88</sup> S. Yao, Z. Zhang, Y. Li, E. Wang, *Inorg. Chim. Acta* (2010), 363, 2131-2136
- <sup>89</sup> X. Zhang, Z. Yi, L. Zhao, Q. Chen, X. Gu, J. Xu, X. Wang, C. Yang, X. Xu, W. Xia, *Dalton Trans.* (2009) 9198-9206
- <sup>90</sup> R. Clay, R. Murray-Rust, J. Murray-Rust, *Acta Crystallogr.* (1979), B35, 1894-1895
- <sup>91</sup> J. Kim, U. Lee, B. K. Koo, *Bull. Korean Chem. Soc.* (2010), 31, 487-490
- <sup>92</sup> Z. Smékal, P. Thornton, Z. Šindelář, R. Klička, *Polyhedron* (1998), 17(10), 1631-1635
- <sup>93</sup> I. Castro, M. L. Callatayud, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, *Dalton Trans.* (1997), 811-817
- <sup>94</sup> L. P. Battaglia, A. Bianchi, A. B. Corradi, E. Garcia-Espana, M. Micheloni, M. Julve, *Inorg. Chem.* (1988), 27, 4174-4179
- <sup>95</sup> I. Castro, J. Faus, M. Julve, A. Gleizes, *Dalton Trans.* (1991), 1937-1944
- <sup>96</sup> J. Sletten, *Acta Chem. Scan. A* (1983), 37, 569-578
- <sup>97</sup> J. Balvich, K. P. Fivizzani, S. F. Pavkovic, J. N. Brown, *Inorg. Chem.* (1976) 15(1), 71-74
- <sup>98</sup> M. Julve, M. Verdager, A. Gleizes, M. Philoche-Levisalles, O. Kahn, *Inorg. Chem.* (1984), 23, 3808-3818
- <sup>99</sup> O. Castillo, I. Muga, A. Luque, J. M. Gutierrez-Zorilla, J. Sertucha, P. Vitoria, P. Roman, *Polyhedron* (1999), 1235-1245
- <sup>100</sup> O. Castillo, A. Luque, M. Julver, F. Lloret P. Roman, *Inorg. Chim. Acta* (2001), 315, 9-17
- <sup>101</sup> H. G. M. Edwards, D. W. Farwell, S. J. Rose, D. N. Smith, *J. Mol. Struc.* (1991), 249, 233-243

- <sup>102</sup> G. Yang, J. Li, Y. Ren, H. Guo, M. Duan, F. Zhang, X. Zhang, *Transit. Met. Chem.* (2009), 34, 191-196
- <sup>103</sup> S.S. Massoud, F.A. Mutner, R. Vicente, B.M. Rodrigue, *Inorg. Chim. Acta* (2006), 3321-3329
- <sup>104</sup> N. F. Curtis, I. R. N. McCormick, T. N. Waters, *J. Chem. Soc.* (1973), 1537-1548
- <sup>105</sup> J. Kopf, U. Behrens, M. Kastner, G. Klar, *J. inorg. nucl. Chem.* (1977), 39, 889-892
- <sup>106</sup> J. Chun, Y. Lee, S. Pyo, C. Im, S.-J. Kim, H. Yun, J. Do, *Bull. Korean Soc.* (2009), 30(7), 1603-1606
- <sup>107</sup> O. Castillo, I. Muga, A. Luque, J. M. Gutierrez-Zorilla, J. Sertucha, P. Vitoria, P. Roman, *Polyhedron* (1999), 1235-1245
- <sup>108</sup> O. Castillo, A. Luque, M. Julver, F. Lloret P. Roman, *Inorg. Chim. Acta* (2001), 315, 9-17
- <sup>109</sup> R. I. Bickley, H. G. M. Edwards, S. J. Rose, *J. Mol. Struct.* (1991), 243, 341-350
- <sup>110</sup> <http://epinet.anu.edu.au/home> (07.04.204)
- <sup>111</sup> F. E. Kühn, A. M. Santos, M. Abrantes, *Chem. Rev.* (2006), 106, 2455-2475
- <sup>112</sup> C. Freund, M. Abrantes, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.*, 2006 3718-3729
- <sup>113</sup> a) M. Abrantes, A. M. Santso, J. Mink, F. E. Kühn, C. Romao, *Organometallics* (2003), 22, 2112; b) A. M. Martins, C. C. Romao, M. Abrantes, M. C. Azevedo, J. Cui, A. R. Dias, M. T. Duarte, M. A. Lemos, T. Lorenzo, R. Poli, *Organometallics* (2005), 24, 2582
- <sup>114</sup> Lorber C.Y.; Pauls I.; Osborn J.; *Bulletin de la Societe Chimique*, 1996, 133(7-8), 755-758
- <sup>115</sup> H. Minoun, I. Seree de Roch, L. Sajus, *Tetrahedron* (1970), 26, 37
- <sup>116</sup> M. Afsharpour, A. R. Mahjoub, M. M. Amini, *Appl. Cat. A: General* (2007), 327, 205-210
- <sup>117</sup> Shi X.; Wie J.; *Applied Organometallic Chem.*, 2007, 21, 172-176
- <sup>118</sup> (a) N. Miki, et al.; *J. Cat.* (1981) 70(1), 14-23; 1992 134(1) 331-9; b) T. Ono, *J. Cat.* (1989), 116(1), 303-7 (c) N. G. Valente, L. E. Cadus, O. F. Gorriz, L. A. Arrua, J. B. Rivarola, *Applied Cat A, General* (1997), 153(1-2), 119-132; 2001 205(1,2), 201-214 (d) L. J. Lakshmi, E. C. Alyea, *Cat. Lett.* (1999), 59, 73-77 (e) I. Dong-Min, H. Yong-Nam, *U.S. Appl. Publ.* (2007)
- <sup>119</sup> M. Jia, A. Seifert, M. Berger, H. Giegengack, S. Schulze, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* (2004), 16, 877-882
- <sup>120</sup> M. Abrantes, I. S. Gonçalves, C. C. Romão, et al.; *J. Cat.* (2002) 209, 237-244
- <sup>121</sup> M. Abrantes, I. S. Gonçalves, C. C. Romão, *J. Mol. Cat.* (2005), 238(1-2), 51-55
- <sup>122</sup> A. Bordoloi, F. Lefebvre, S. B. Halligudi, *J. Mol. Cat.* (2007), 270(1-2), 177-184
- <sup>123</sup> M. Abrantes, I. S. Gonçalves, C. C. Romão, *Cat. Lett.* (2006), 114 (1-2)
- <sup>124</sup> G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1989), 13. Aufl.
- <sup>125</sup> S. Weng Ng, V. G. Kumar Das, *J Organomet. Chem.* (1993), 456, 175-179
- <sup>126</sup> E.K. Poll, Dissertation, *Einfluss von strukturdirigierenden Agenzien auf super-Berlinerblau Derivate* (2000) Universität Hamburg, Hamburg
- <sup>127</sup> D. T. Cromer, A. C. Larson, R. B. Roof, *Acta Crystallogr.* (1965), 19, 192
- <sup>128</sup> J. L. William, T. A. Harrison, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* (1996), 35, 4271-4273
- <sup>129</sup> P. Schwarz, S. Eller, E. Siebel, T. M. Soliman, R. D. Fischer, D. C. Apperley, N. A. Davies, R. K. Harris, *Angew. Chem* (1996), 108(13-14), 1611- 1614
- <sup>130</sup> E.-M. Poll, J.-U. Schütze, R. D. Fischer, N. A. Davies, D. C. Apperley, R. K. Harris, *J. Organomet. Chem.* (2001), 621, 254-260

- <sup>131</sup> K. Sisido, Y. Takeda, Z. Kinugawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 538
- <sup>132</sup> W. G. Klemperer, *Inorg. Synthesis*, 27, 71
- <sup>133</sup> A. W. Sleight, B. L. Chamberland, *Inorg. Chem.* (1968), 1672-1675
- <sup>134</sup> N. Burger, H. Fuess, *Zeitschrift für Kristallographie*, (1977), 145(5-6) 346-355.
- <sup>135</sup> G. Blumenthal, et al., *Anorganikum: Lehr- und Praktikumsbuch der anorganischen Chemie* (1993), 13. Aufl., Barth Verlag, Leipzig
- <sup>136</sup> F. S. Delgado, M. Hernandez-Molina, J. Sanchez, C. Ruiz-Perez, Y- Rodriguez-Martin, T. Lopez, F. Lloret, J. Miguel, *Cryst. Eng. Comm.* (2004), 6(22), 106-111
- <sup>137</sup> R. Hämmäläinen, U. Turpeinen, M. Ahlgrén, *Acta Crystallogr.* (1979), B35, 2408-2410
- <sup>138</sup> A. Abylaikhan, Dissertation: *Synthese von Übergangsmetallformiaten und deren Verwendung in der Metallisierung* (2005), Technische Universität, Chemnitz
- <sup>139</sup> Powder Diffraction Files, International Centre of Diffraction Data, Pennsylvania (2001/2006)
- <sup>140</sup> G. Sheldrick, *X-Step32: Stoe&Cie Darmstadt* (1997), University Cambridge England
- <sup>141</sup> K. Brandenburg Diaman Version 3.0 (2004), Crystal Impact Gbr.
- <sup>142</sup> T. A. Blatov, A. P. Shevchenko, V.N. Serezhkin, TOPOS 3.2 – a new version of the program package for multipurpose crystal-chemical analysis, *J. Appl. Cryst.*, 2000. V.33. N 4. P.1193
- <sup>143</sup> Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures, C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek and P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, 41, 466-470, 2008.
- <sup>144</sup> New software for searching the Cambridge Structural Database and visualising crystal structures  
I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson and R. Taylor, *Acta Cryst.*, B58, 389-397, 2002

## 5.7 Liste der Veröffentlichungen

D. Rohde, M. Kondracka, K. Merzweiler, Synthesis and Properties of Triphenyltin Molybdates with Chainlike Anions of the Type  $^1_{\infty}[(\text{Ph}_3\text{Sn})\text{MoO}_4]^-$ . The Crystal Structures of  $(^n\text{Pr}_4\text{N})[(\text{Ph}_3\text{Sn})\text{MoO}_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ,  $(^n\text{Bu}_4\text{N})[(\text{Ph}_3\text{Sn})\text{MoO}_4]$ ,  $[\text{Zn}(\text{en})_2(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 2 \text{ DMF} \cdot \text{EtOH}$  and  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{Ph}_3\text{Sn})_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 2 \text{ DMF} \cdot \text{EtOH}$ , *Z. Anorg. Allg. Chemie* (2012), 638(14), 2214-2218

D.S. Rohde, K. Merzweiler, Netzwerkstrukturen auf der Basis von Organozinnoxometallaten, *Wöhlertagung* 2010, Freiburg, Posterbeitrag

D.S. Rohde, K. Merzweiler, Polymeric Copper Complexes with Bridging Molybdate Anions, *JCF-Frühjahrsymposium* 2009, Essen, Posterbeitrag

*Coordination Polymers of Organotin Molybdates with Cationic Copper Complexes*, XXIII. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry 2011, Smolenice, Vortrag

*Neuartige Netzwerkstrukturen auf der Basis von Organozinnmolybdaten*, Mitteldeutsches Anorganiker Nachwuchs Symposium 2009, Chemnitz, Vortrag

### *Danksagung*

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Merzweiler für die stete Unterstützung bei der Bearbeitung des interessanten Forschungsthemas durch zahlreiche fachliche Diskussionen und als wertvoller Ratgeber bei der Entstehung dieser Arbeit. Besonders danke ich auch für die Möglichkeiten meine Arbeit im Rahmen von Beiträgen auf Fachkonferenzen vorstellen zu können.

Dr. Ch. Wagner und den Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für die tatkräftige Unterstützung, die sehr gute Zusammenarbeit, die wertvollen Anregungen und für die freundliche Arbeitsatmosphäre

Für tatkräftige Unterstützung möchte ich mich bedanken bei:

Dr. T. Müller - Thermogravimetrie und Röntgenpulverdiffraktometrie, Dr. M. Zenkner - Röntgenpulverdiffraktometrie, R. Ziehn und S. Gahlert - Elementaranalyse, E. Leißring Massenspektrometrie, Dr. D. Ströhl und Mitarbeiterinnen - NMR-Spektroskopie.

Zu guter Letzt danke ich meiner Familie und meinen Freunden für alle ihre Unterstützung auf meinem Lebensweg.

## ***Lebenslauf***

### **Persönliche Daten:**

Name: Dorothea Sophia Rohde  
Geburtsdatum: 14.05.1982  
Geburtsort: Warburg

### **Bildungsweg:**

bis 2001 Hüffertgymnasium, Warburg  
Abschluss: Abitur

2001 - 2007 Lebensmittelchemiestudium, Martin-Luther-Universität Halle/Saale  
Abschluss: Diplom

2007 - 2007 Praktisches Jahr im Landesbetrieb Hessisches Landeslabor  
Abschluss: 2. Staatsexamen

seit 2007 Promotion in der Anorganischen Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. K. Merzweiler zum Thema „Heterobimetallische und Heterotrimetallische Komplexverbindungen und Koordinationspolymere mit verbrückenden  $\text{MO}_4^{2-}$ -Anionen (M = Mo, W)“

## ***Eigenständigkeitserklärung***

Hiermit versichere ich, Dorothea Sophia Rohde, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt habe.

Halle/Saale den 15.01.2015

(Dorothea Sophia Rohde)