

Fachbereich Chemie der Universität Dortmund

**Verbrückte Dizin Verbindungen als bizenrische
Lewis-Säuren und Synthone für neue
Organozinnoxocluster**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

von

Giuseppina Gabriele

Referent:

Prof. Dr. K. Jurkschat

Korreferent:

Prof. Dr. B. Lippert

Zusammenfassung

Kapitel 1

Das Ziel des ersten Teils dieser Arbeit war die Synthese neuer zinnhaltiger multizentrischer Lewis-Säuren sowie die Untersuchung ihrer Komplexierungseigenschaften gegenüber neutralen Donormolekülen, wie DMSO, DMF und 1,3-Dimethyl-imidazolidin-2-on.

Die Dizinnverbindung **6** wurde dargestellt und durch Umsetzung mit I_2 und $HgCl_2$ in die halogen-substituierten Verbindungen **7** und **8** überführt (Abbildung 1).

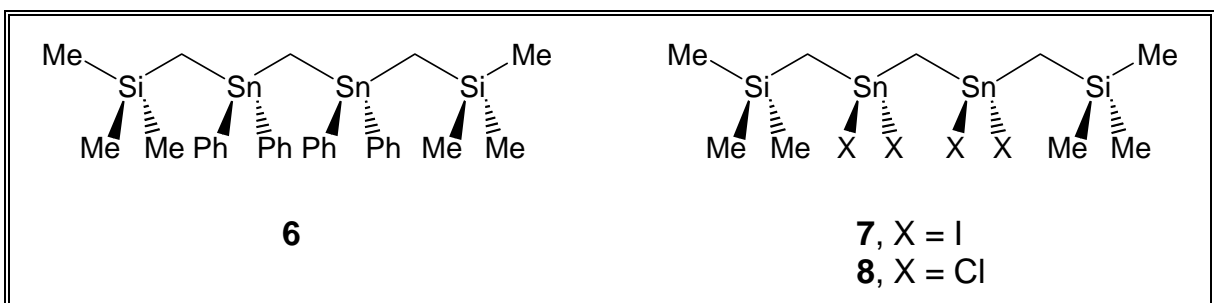


Abbildung 1 Dizinnverbindungen **6**, **7** und **8**.

Die Reaktion von *cyclo*- $CH_2[Sn(Ph_2)CH_2Si(Me_2)]_2O$ (**10**) mit I_2 , Br_2 bzw. *cyclo*- $CH_2[Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)]_2O$ (**9**) lieferte die achtgliedrigen Ringverbindungen **11**, **14**, **15** und **16** (Abbildung 2).

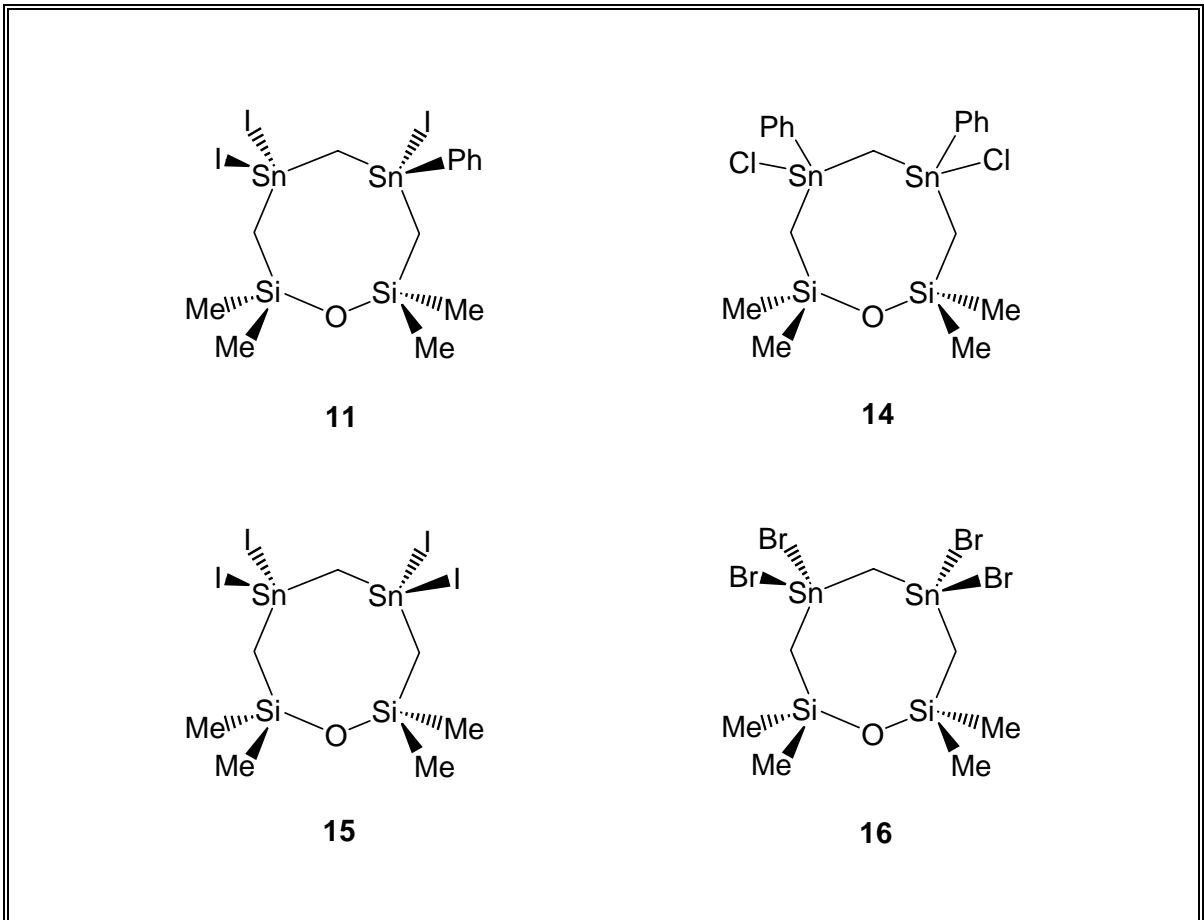


Abbildung 2 Die achtgliedrigen Ringverbindungen **11**, **14**, **15** und **16**.

Aus den Reaktion von *cyclo*-CH₂[Sn(Cl₂)CH₂Si(Me)₂]₂O (**9**) mit DMSO, DMF oder 1,3-Dimethyl-imidazolidin-2-on wurden die 1:1-Komplexe **18** und **20** sowie die 1:2-Komplexe **17** und **19** isoliert (Abbildung 3).

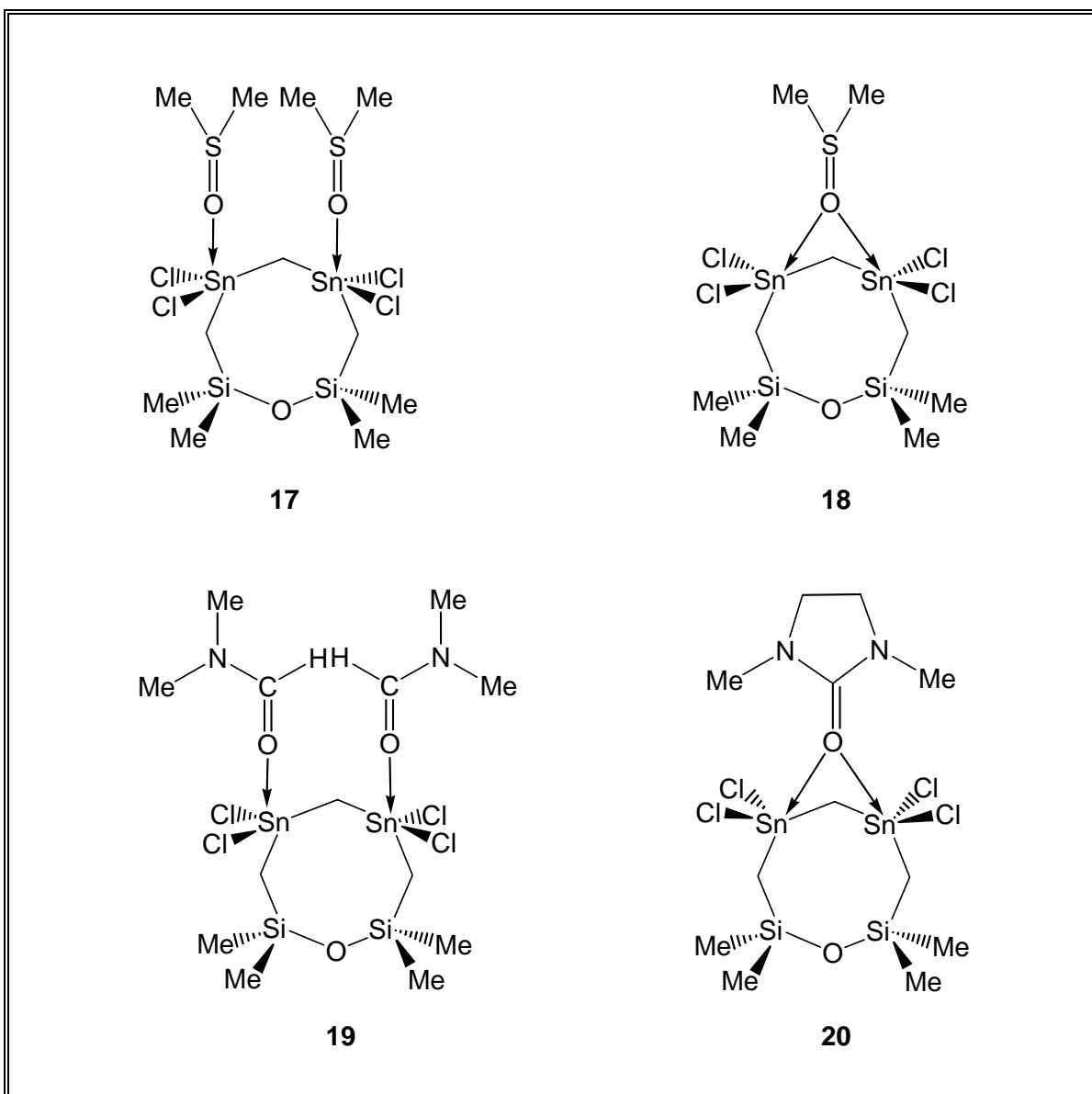


Abbildung 3 DMSO, DMF sowie 1,3-Dimethyl-imidazolidin-2-on Komplexe von $cyclo-[CH_2\{Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)\}_2O]$ **17**, **18**, **19** and **20**.

Die ersten α , ω -Bis(triiodostannyl)alkane $I_3Sn(CH_2)_nSnI_3$ **20** ($n = 1$) und **23** ($n = 1$) sowie deren DMSO- and DMF-Komplexe **24** und **25** wurden dargestellt (Abbildung 4).

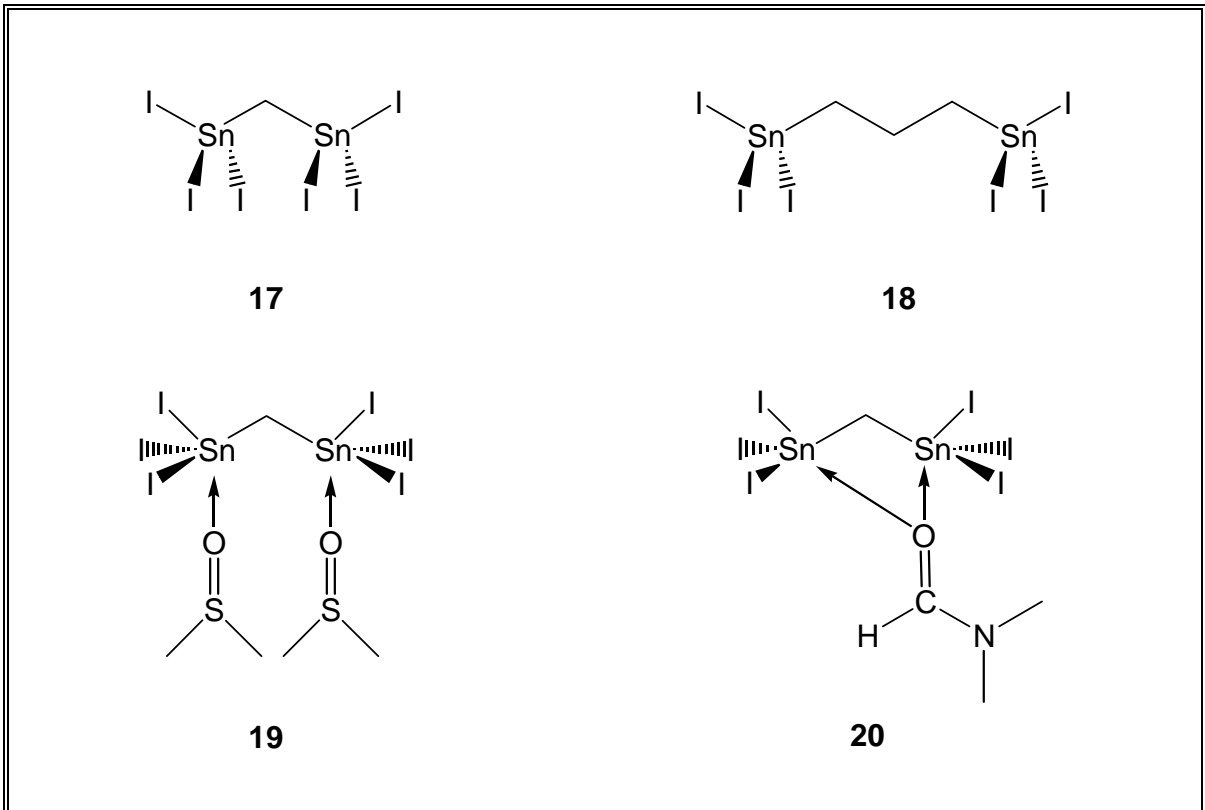


Abbildung 4 Erste Bis(triiodostannyl)alkane **20** und **23** sowie deren DMSO- und DMF-Komplexe **24** und **25**.

Um die Identität des 20-gliedrigen Rings *cyclo*-CH₂[CH₂Sn(Cl₂)CH₂Si(Me₂)OSi(Me₂)CH₂Sn(Cl₂)CH₂]₂CH₂ (**26**) zu bestätigen, wurde diese Verbindung mit 4-Dimethylaminopyridin umgesetzt. Aus dem Reaktionsgemisch konnte als unerwartetes Produkt das 4-Dimethylaminopyridiniumsalz (**28**) isoliert werden. In diesem liegen zwei 20-gliedrige Ringe in einer Doppelleiterstruktur vor (Abbildung 5).

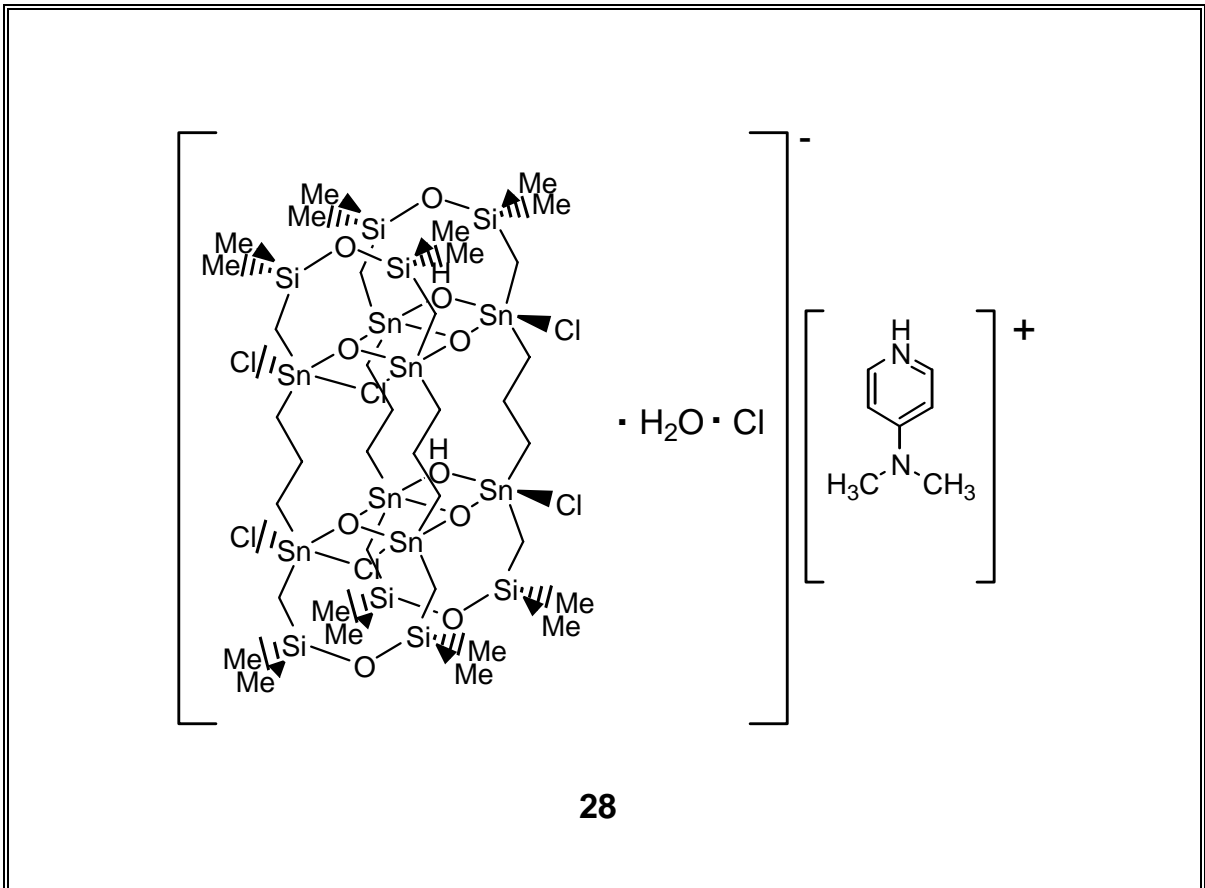
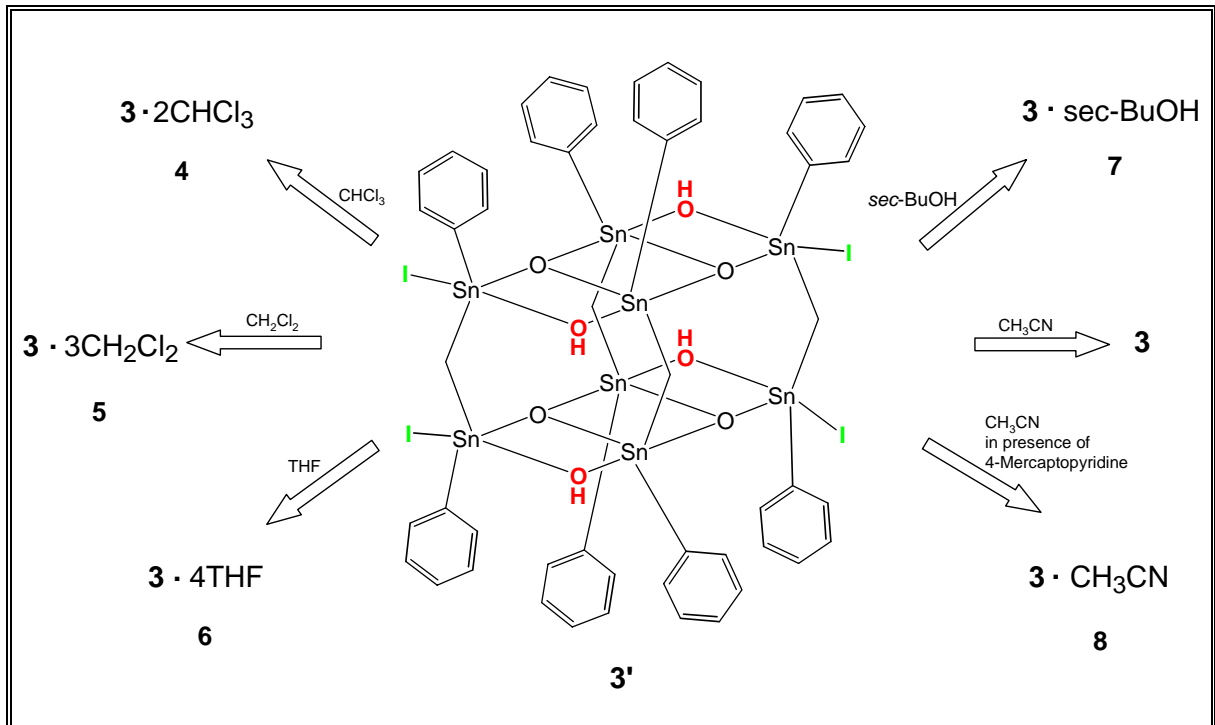


Abbildung 5 4-Dimethylaminopyridinium $[[\{[\text{Sn}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{OSi}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})](\text{CH}_2)_3\}_2\text{O}_2]\{[\text{Sn}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{OSi}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})](\text{CH}_2)_3\}_2\text{O}_2\} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}]^-$ (**28**).

Kapitel 2

Das Ziel des zweiten Teils dieser Arbeit war die Synthese von methylenverbrückten Tetraorganodistannoxanen mit Doppelleiterstruktur.

Durch Hydrolyse von $[\text{PhSn}(\text{I}_2)]_2\text{CH}_2$ in einer $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{NEt}_3$ Lösung ist der Cluster $\{[\text{Ph}(\text{HO})\text{SnCH}_2\text{Sn}(\text{I})\text{Ph}]\text{O}\}_4$ (**3'**) zugänglich. Die Kristallisation der Verbindung **3'** aus verschiedenen Lösungsmitteln wurde untersucht. Die Kristallisation von Verbindung **3'** aus CH_3CN gab die lösungsmittelfreie Doppelleiter **3** (Schema 1). Kristallisation aus CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF und *sec*-BuOH gab die entsprechenden Lösungsmitteladdukte **4**, **5**, **6** und **7** (Schema 1). Löst man Verbindung **3'** in CH_3CN und versetzt die Lösung mit 4-mercaptopyridin, so wird das Addukt **8** isoliert (Schema 1). Die neuen Organozinnoxocluster kristallisieren als ein- und zweidimensionale Polymere. Die Fähigkeit des Lösungsmittels zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken ist ein entscheidender Faktor, der die Verknüpfung der Organozinnoxocluster im Festkörper kontrolliert.



Schema 1 Lösungsmittel kontrollierte Festkörper-Strukturen von **3**.