

Zweifach Eisen-substituierte Silane, Silanole und Siloxane

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

vorgelegt von
Matthias Vögler
aus Fulda

Würzburg 2001

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum
Juli 1998 bis Oktober 2001
am Institut für Anorganische Chemie
der Universität Würzburg
unter Leitung von Prof. Dr. W. Malisch durchgeführt.

Eingereicht am: _____

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

der Dissertation

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung: _____

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Kapitel A

Synthese und Reaktivität

halogenierter Bis(metallo)silane

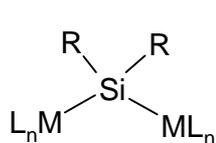
1. Kenntnisstand

1.1 Bismetallierte Silylverbindungen

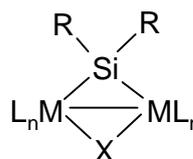
Seit der Synthese des ersten Übergangsmetallsubstituierten Silans $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiMe}_3$ im Jahre 1956^[1] wurden zahlreiche Silylderivate von Übergangsmetallen dargestellt und chemisch sowie strukturell untersucht. Das Interesse an Metallo-silanen liegt zum großen Teil in der Schlüsselstellung begründet, die diese bei einigen katalytischen Prozessen einnehmen^[2, 3]. So ist beispielsweise für zahlreiche Übergangsmetallkomplexe katalytische Aktivität bei der Hydrosilylierung von Olefinen nachgewiesen. Katalysatoren auf Platin-Basis (Speier-Katalysator, Karstedt-Katalysator)^[4,5] stellen hier wohl die prominentesten Beispiele dar. Einen wichtigen Aspekt der Übergangsmetall-Silicium Chemie stellen seit einigen Jahren mehrfach metallierte Silane^[6] dar. Das Interesse an dieser Verbindungsklasse hält nach wie vor an, u. a. da *Fryzuk und Eisenberg* in neueren Arbeiten zeigen konnten, daß zweikernige Silylkomplexe des Rhodiums katalytische Aktivität in verschiedenen Si-Si- und Si-N-Verknüpfungsreaktionen besitzen^[7,8], die zu technisch interessanten Polysilanen bzw. Oligosilazanen führen. Die wichtigste Synthesemethode für solche bismetallierten Silylverbindungen ist wohl die oxidative Addition Si-H-funktioneller Silane an koordinativ ungesättigte Übergangsmetallkomplexe, aber auch einige Disilane konnten unter Spaltung der Si-Si-Bindung an derartige Metallfragmente addiert werden. Beispiele hierfür sind die mehrfach verbrückten Komplexe $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2(\mu^2\text{-SiPh}_2)$ ^[9] oder $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu^2\text{-SiMe}_2)_3$ ^[10], die durch oxidative Addition von Diphenylsilan bzw. Hexamethyldisilan an die entsprechenden Metallcarbonyle hergestellt wurden.

Einen anderen wichtige Zugangsmethode bietet die Alkalisalz-Eliminierung aus Halogensilanen und Übergangsmetallaten. Auf diese Weise konnte *Aylett* schon 1977 das Bis(ferrio)silan $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}_2$ aus Diiodsilan und $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ herstellen^[11]. Diese Methode konnte später weiter ausgebaut und zur Darstellung zahlreicher weiterer silylen-verbrückter Mehrkernkomplexe genutzt werden^[12]. Während oxidative Additionsreaktionen meist zu homo-bismetallierten Systemen führen, können durch schrittweise Metallierung nach der Alkalisalz-Eliminierungsmethode bzw. durch Kombination beider Metallierungsverfahren auch hetero-bismetallierte Komplexe aufgebaut werden^[13,14,15].

Bis-metallierte Silane $(L_nM)_2SiR_2$ des Typs I ähneln in vieler Hinsicht den entsprechenden einfach metallierten Systemen, die schon seit langem chemisch und strukturell sehr gut untersucht sind. Auch die Bindungsverhältnisse lassen sich ähnlich wie bei monometallierten Silylkomplexen am Besten durch eine σ -Bindung zwischen Übergangsmetall und sp^3 -hybridisiertem Silicium beschreiben. Darüberhinaus wird ein zusätzlicher $d_\pi-d_\pi$ - bzw. $d-\sigma^*$ -Rückbindungsanteil der M-Si-Bindung diskutiert ^[16].



Typ I



Typ II

Von diesen einfach silylen-verbrückten Komplexen des Typs I muß man deutlich solche Systeme unterscheiden, die neben der Silylenbrücke eine formale Metall-Metall-Bindung aufweisen und meist noch einen zweiten μ^2 -verbrückenden Substituenten besitzen (Typ II). Als zweiten Brückenliganden beobachtet man in der Regel eine μ^2 -CO-Gruppe, aber es sind auch Beispiele mit verbrückenden Phosphido-^[17], Phosphan-Liganden^[8,18] oder verbrückenden H-Atomen^[14] bekannt.

Cleland berichtete schon 1971, daß sich der einfach Si-überbrückte Komplex $[Cp(OC)_2Fe]_2SiPh_2$ bei Bestrahlung mit UV-Licht unter CO-Eliminierung in den zweifach verbrückten Komplex $[Cp(OC)Fe]_2(\mu-CO)(\mu-SiPh_2)$ umwandelt ^[19]. μ^2 -CO-Silylenkomplexe entstehen auch durch photochemische Umsetzung von Di- und Trihydridosilanen mit $Cp(OC)_2Fe-CH_3$ bzw. $Cp(OC)_2Fe-Si(CH_3)_3$. Mit Hilfe dieser Methode gelang sogar die Synthese der dreifach metallierten Silane $Cp_2(OC)_3Fe_2Si(R)[Fe(CO)_2Cp]$ ($R = H, Me$) ^[20] und des bislang einzigen paramagnetischen Bis(ferrio)silans $[Cp(OC)Fe]_2(\mu-CO)_2(\mu-SiMes_2)$ ^[21].

Alle diese Komplexen des Typs II unterscheiden sich in ihren strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften sehr deutlich von den einfach verbrückten Bis(metallo)silanen des Typs I. So beobachtet man eine charakteristische ²⁹Si-NMR-Tiefeldverschiebung (180 - 250 ppm) der Si-Brückenatome und extrem enge M-Si-M-Bindungswinkel ($67 - 77^\circ$). Insofern zeigen sie eine gewisse Ähnlichkeit mit terminalen Silylenkomplexen $L_nM=SiR_2$ ^[22] oder auch Silenen $R_2Si=CR_2$ ^[23] bzw. Disilenen $R_2Si=SiR_2$ ^[24].

Diese Befunde legen nahe, daß sich die Bindungsverhältnisse in Typ II-Komplexen möglicherweise am Besten beschreiben lassen, indem man eine Koordination eines sp^2 -hybridisierten Silylenliganden an das zweikernige Übergangsmetall-Gerüst annimmt ^[25].

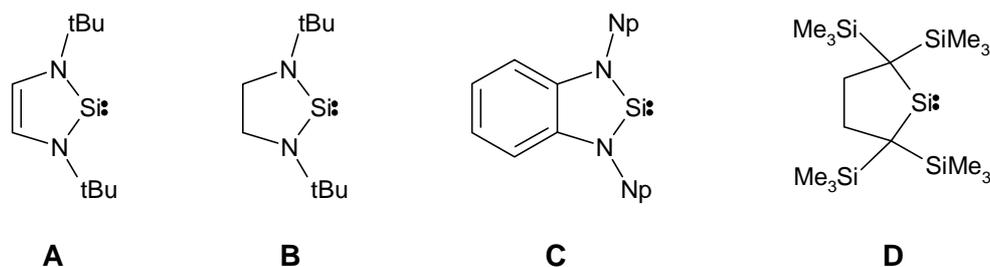
1.2 Silylene

Unter Silylenen versteht man bivalente, monomere Silicium(II)-Verbindungen der allgemeinen Formel R_2Si , die im allgemeinen hochreaktiv und bei Raumtemperatur instabil sind. Silylene werden als Intermediate in zahlreichen Reaktionen der Organosiliciumchemie postuliert und treten auch als Zwischenstufen in der Müller-Rochow Synthese von Methylchlorsilanen auf ^[26].

Trotz ihrer großen präparativen Bedeutung konnten freie Silylene SiR_2 ($R = H, F, Cl, Me, tBu$)^[27] bisher nur in einer Argon-Matrix bei 77 K oder in der Gasphase IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Daneben erfolgte der Nachweis kurzlebiger Silylene mit Hilfe verschiedener Abfangreagenzien. So gelang *Colin* ^[28] ausgehend von Hexamethyl-2,2-dimesityltrisilan die photochemische Freisetzung von Dimesitylsilylen und dessen Stabilisierung durch Cycloaddition an verschiedene Olefine. *Boudjouk* generierte tBu_2Si durch Reduktion von tBu_2SiX_2 ($X = Cl, Br, I$) und beobachtete dessen Insertion in die Si-H-Bindung des Abfangreagenzes Et_3SiH ^[29].

In Abwesenheit geeigneter Reaktionspartner neigen Silylene zu Dimerisierungs- bzw. Trimerisierungsreaktionen unter Ausbildung entsprechender Disilene oder Cyclotrisilane. Die Bildung von Disilenen wird dabei insbesondere durch sterisch extrem anspruchsvolle Si-Substituenten favorisiert ^[30]. Demgegenüber erhielten *Weidenbruch* und *Masamune* nach reduktiver Halogeneliminierung aus R_2SiH_2 ($R = 2,6$ -Dimethylphenyl bzw. tBu) die ersten Cyclotrisilane ^[31].

Stabile monomere Silylene waren jedoch bis vor kurzem nicht zugänglich, obwohl entsprechende Germylen- und Stannylenspezies ^[32] schon seit längerem bekannt sind. Sieht man vom η^5 -koordinierten Decamethylsilicocen ^[33] und der Chelatverbindung $Si[(PMe)_2C(SiMe_3)]_2$ ^[34] ab, so gelang *Denk* und *West* 1994 die Darstellung und strukturelle Charakterisierung der ersten echten bivalenten Silylene (A, B) ^[35].



Ein weiteres unter Normalbedingungen stabiles Bis(amino)silylen (C) konnten *Lappert et. al.* synthetisieren^[36]. Ähnlich wie auch bei den homologen Carbenen des Arduengo-Typs^[37] wird die erstaunliche Stabilität der Silylene A – C in erster Linie auf eine Hyperkonjugation des freien Elektronenpaares der Stickstoff-Substituenten mit dem unbesetzten p-Orbital des sp²-hybridisierten Si-Atoms zurückgeführt^[38]. Inzwischen gelang *Kira* sogar die Isolierung eines stabilen Dialkylsilylens (D)^[39].

Die Darstellung der Silylene A – D erfolgt durch reduktive Halogeneliminierung aus den entsprechenden Dihalogensilanen, wobei sich insbesondere Dibrom- und Diiodsilane bewährt haben. Als Reduktionsmittel kommen in diesem Zusammenhang neben Kalium und Na/K-Legierung auch Naphtyllithium und Kaliumgraphit zum Einsatz.

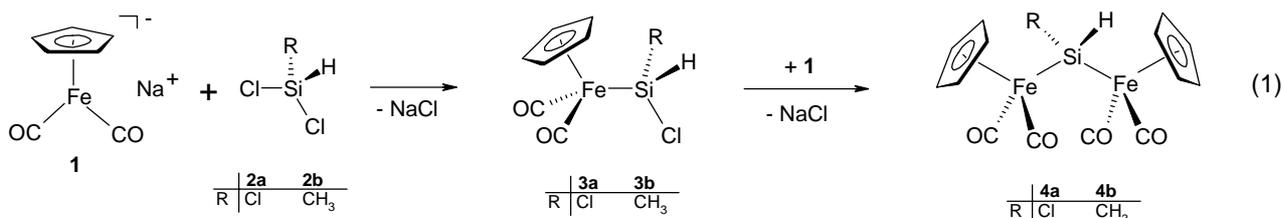
1.3 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten neue halogenierte Bis(ferrio)silane des Typs [Cp(OC)₂Fe]₂SiX₂ und [Cp(OC)Fe]₂(μ-CO)(μ-SiX₂) dargestellt werden. Während von diesen Verbindungsklassen bereits zahlreiche chlorierte bzw. fluorierte Vertreter beschrieben wurden^[12], sind höhere homologe Halogensilane mit Ausnahme des Iodsilans [Cp(OC)Fe]₂(μ-CO)[μ²-Si(t-Bu)I]^[40] bislang unbekannt. Daher sollte der Schwerpunkt hier auf der Synthese neuer bromierter bzw. iodierter Spezies liegen, die aufgrund der extrem reaktiven Si-Br- und Si-I-Bindungen gute Substrate für weiterführende nucleophile Substitutionsreaktionen am Siliciumatom darstellen sollten, u. a. bei der Synthese von Metallosilanolen nach dem Hydrolyseverfahren. Darüberhinaus sollte geprüft werden, inwieweit sich diese neuen Bis(ferrio)halogensilane als Ausgangssubstanzen zur Generierung bimetallierter Silylene eignen. Hierzu bot sich insbesondere der bereits an Organo-halogensilanen erprobte Ansatz der reduktiven Halogeneliminierung mit Hilfe von Alkalimetallen an.

2. Neue Ergebnisse

2.1 Darstellung der Bis(ferrio)silane $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiRR}'$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Me}, \text{H}, \text{Cl}$)

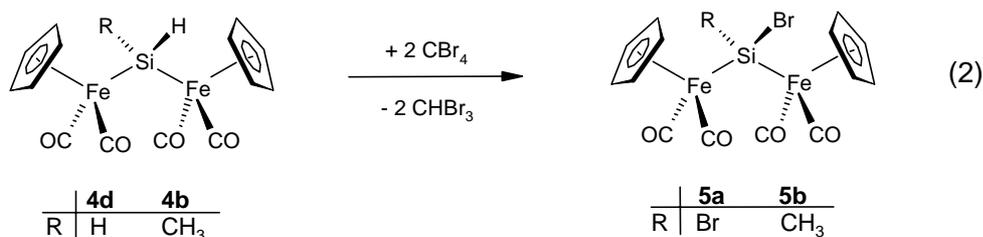
Die Synthese der als Ausgangsmaterialien benötigten Bis(ferrio)silane **4a,b** erfolgt gemäß der von *W. Ries* beschriebenen Alkalisalzeliminierungs-Methode ^[12b] durch zweifache heterogene Metallierung von Dichlorsilanen.



Gute Ausbeuten und Reinheiten der Bis(ferrio)silane **4a,b** lassen sich nur durch sukzessive Metallierung in zwei separaten Reaktionsschritten garantieren. Aufgrund der gegenüber **2a,b** deutlich herabgesetzten Elektrophilie der Mono(ferrio)silane **3a,b** erfordert der zweite Metallierungsschritt relativ lange Reaktionszeiten (2 – 3 d). Ausgehend von **4a** ist auch das Bis(ferrio)dichlorosilan $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiCl}_2$ (**4d**) durch SiH/SiCl Austausch mit Hilfe von Tetrachlormethan zugänglich. Im Gegenzug ist an **4a** auch eine SiCl/SiH-Umwandlung durch LiAlH_4 möglich, die zum Bis(ferrio)dihydrosilan $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}_2$ (**4c**) führt ^[57].

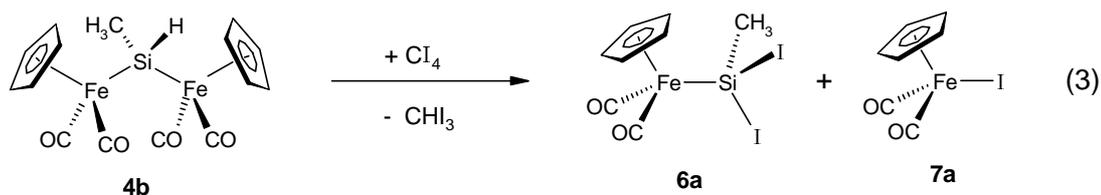
2.2 Halogenierung von Bis(ferrio)silanen $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiRH}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{H}$)

In Anlehnung an die bewährte Chlorierung von Si-H-funktionellen Ferriosilanen mit CCl_4 wurde zunächst die Bromierung der Bis(ferrio)silane $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}(\text{CH}_3)$ (**4b**) und $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}_2$ (**4c**) mit Tetrabrommethan versucht. Tatsächlich beobachtet man schon bei Raumtemperatur einen raschen SiH/SiBr-Austausch, der zu den Bis(ferrio)bromsilanen **5a,b** führt.

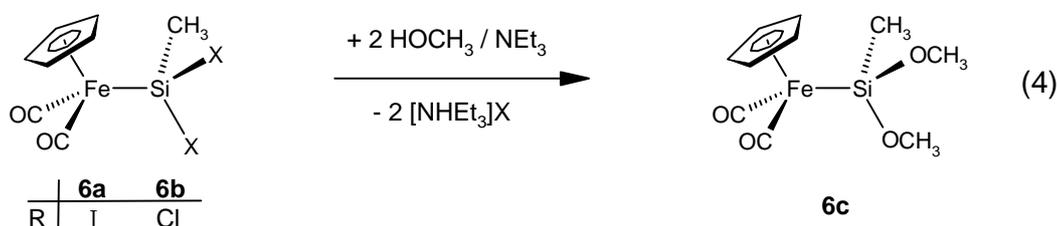


5a,b lassen sich in guter Ausbeute und Reinheit in Form orangefarbener kristalliner Feststoffe isolieren, die gute Löslichkeit in polaren und aromatischen Solventien zeigen. Beide Verbindungen erweisen sich als lichtempfindlich, sind aber unter Licht- und Luftausschluß unbegrenzt haltbar.

Analoge Versuch zur Iodierung von **4b,c** durch Tetraiodmethan führen jedoch nicht unmittelbar zum gewünschten Ergebnis. So tritt bei der Umsetzung von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}(\text{CH}_3)$ (**4b**) mit Cl_4 eine Spaltung der Fe-Si-Bindung auf, und man erhält lediglich ein Gemisch der Spaltungsprodukte **6a** und **7a**.

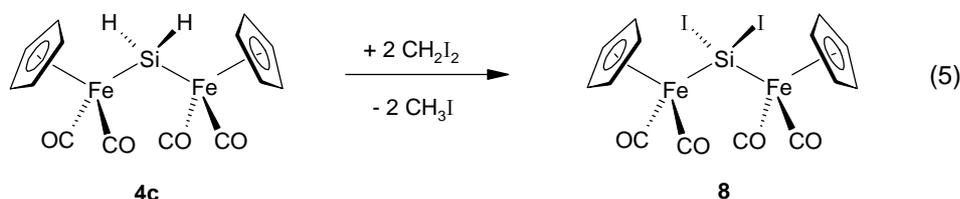


Die Isolierung des neuartigen Ferrio-diiodsilans **6a** mißlingt jedoch, da eine Trennung des Gemisches weder durch Sublimation noch durch fraktionierende Kristallisation aus Benzol/*n*-Pentan möglich ist. Nach Zugabe von Methanol und Triethylamin zum Produktgemisch läßt sich **6a** jedoch in das Ferrio-dimethoxysilan $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ (**6c**) überführen, das auch auf unabhängigem Wege durch Methanolyse von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$ (**6b**) dargestellt werden kann (Gl.4).



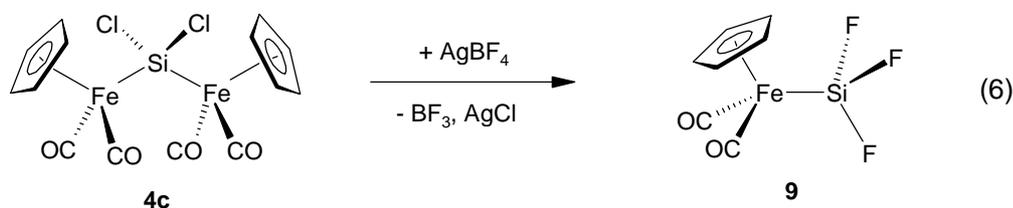
Die Iodierung von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}_2$ (**4c**) durch Cl_4 führt nur zu geringen Spuren des gewünschten Bis(ferrio)-diiodsilans $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiI}_2$ (**8**). Stattdessen beobachtet man überwiegend Zersetzung zu $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{I}$. Mit Hilfe des mildereren Iodierungsreagenzes Diiodmethan läßt sich **8** jedoch in guten Ausbeuten herstellen,

obwohl diese Methode eine etwas längere Reaktionszeit (8 h) und erhöhte Temperatur (50 °C) erfordert.



Bei **8** handelt es sich um einen hellgelben Feststoff, der gute Löslichkeit in Ether und Benzol zeigt. Die schon an den Ferrio-bromsilanen **5a** und **5b** beobachtete Lichtempfindlichkeit ist im Falle von **8** noch stärker ausgeprägt und führt zu Verunreinigungen durch den Eisen-iod-Komplex $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-I}$, die leicht anhand der allmählichen dunklen Verfärbung der Substanz zu erkennen sind. Die Photolabilität von **5a,b** bzw. **8** ist vermutlich eine Konsequenz der relativ schwachen Si-Br- bzw. Si-I-Bindungen (343 bzw. 339 kJ/mol^[41]).

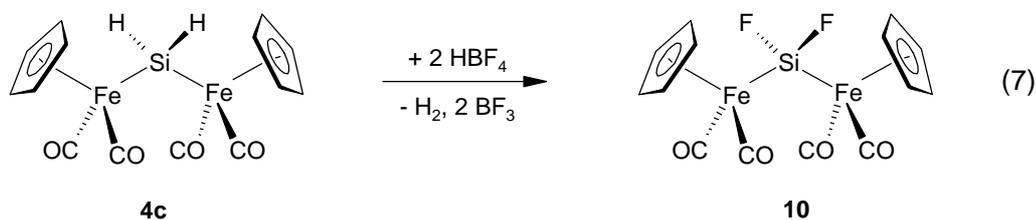
Der Versuch, das Difluorsilan $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiF}_2$ (**10**) in Anlehnung an eine von *W. Ries* beschriebene Methode^[49,43] durch Umsetzung von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiCl}_2$ mit AgBF_4 herzustellen, führt zum Monoferriosilan $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiF}_3$ (**9**) (Gl.6). Weitere Fe-Si-Spaltungsprodukte lassen sich bei dieser Reaktion nicht beobachten.



Die hier beobachtete Spaltung einer Fe-Si-Bindung ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß im vorliegenden Falle das Fluorierungsmittel AgBF_4 im Überschuß eingesetzt und eine etwas höhere Reaktionstemperatur gewählt wurde (50-60 °C).

Das Ferrio-trifluorsilan **9**^[42,43] fällt nach Sublimation als kristalliner Feststoff an und konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Bemerkenswert ist der kurze Fe-Si-Abstand (2.20 Å) und die ungewöhnlich hohen CO-Schwingungsfrequenzen (2035 bzw. 1987 cm^{-1}) von **9** (vergl 3.1 bzw. 5.1). Diese strukturellen und spektroskopischen Daten weisen auf eine hohe Stabilisierung der Eisen-Silicium-Bindung durch ionische bzw. $d-\sigma^*$ -Bindungsanteile hin, die sich auch in der hohen Stabilität von **9** gegenüber Luft und Licht bemerkbar macht.

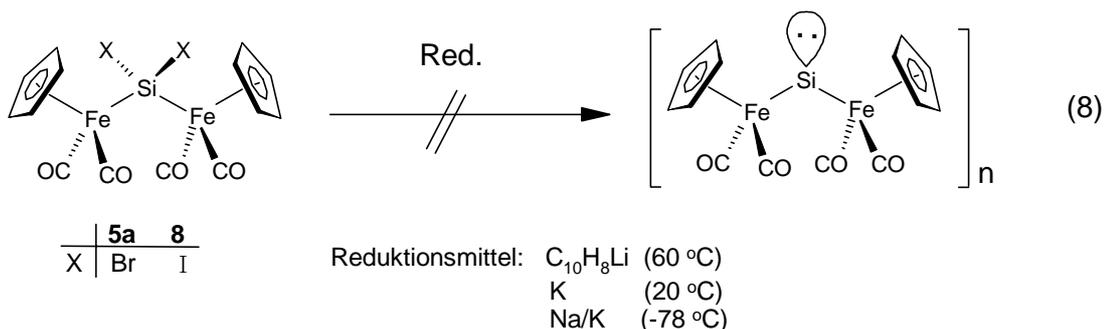
Eine alternative Möglichkeit zur Darstellung des Bis(ferrio)silans **10** bietet die Fluorierung von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}_2$ (**4c**) mittels HBF_4 .



Diese Fluorierungsmethode war bislang nur an einigen Si-H-funktionellen Mono(ferrio)silanen erprobt worden ^[43]. Die beiden Fe-Si-Bindungen von **4c** bzw. **10** erweisen sich hier unter den gegebenen sauren Reaktionsbedingungen als bemerkenswert stabil, sodaß läßt sich das Bis(ferrio)difluorsilan **10** auf diese Weise unter Freisetzung von H_2 und BF_3 sehr einfach und ohne Bildung störender Nebenprodukte entsteht.

2.3 Versuche zur Darstellung Bis(ferrio)-substituierter Silylene

Zur Darstellung von Silylenen aus Dihalogenasilanen hat sich in einigen Fällen die Reduktion bzw. Dehalogenierung mit Hilfe verschiedener Alkalimetalle bewährt. Dabei konnten neben Dimerisierungs- bzw. Oligomerisierungsprodukten z. T. auch die monomeren Silylene selbst als stabile Verbindungen isoliert werden. Um die Möglichkeit zur Herstellung bismetallierter Silylene prüfen, wurden zunächst die beiden Bis(ferrio)silane $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiBr}_2$ (**5a**) bzw. $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiI}_2$ (**8**) mit dem milden Reduktionsmittel Naphtyllithium umgesetzt. Beide Bis(ferrio)silane erweisen sich gegenüber Naphtyllithium als überraschend stabil, so daß bis zu einer Temperatur von 60°C keinerlei Reaktion beobachtet werden kann.



Beim Einsatz der stärker reduzierenden Reagenzien Kalium bzw. Na/K-Legierung läßt sich ab einer Temperatur von 20 °C (Kalium) bzw. –78 °C (Na/K) das Einsetzen einer Reaktion beobachten, die jedoch in erster Linie zur Bildung des jeweiligen Halogeno-Eisenkomplexes $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-X}$ (**7a,b**) führt. Darüberhinaus lassen sich noch einige Cp-haltige Nebenprodukte ($^1\text{H-NMR}$: 4.0 – 4.5 ppm) beobachten, die jedoch laut $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum kein Silicium enthalten.

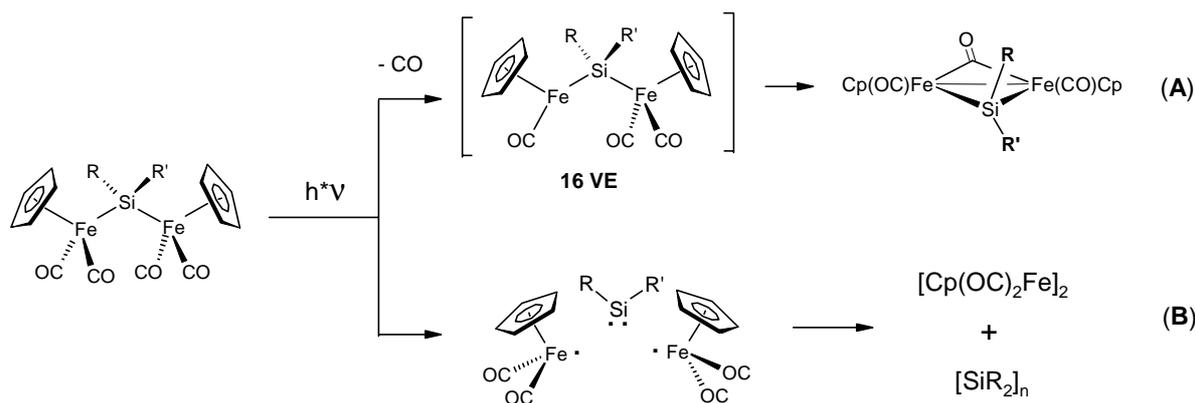
Abfangreaktionen intermediär auftretender Silylene durch Cycloaddition an Styrol, Norbornen bzw. 2,3-Dimethylbutadien ^[28] erweisen sich im vorliegenden Fall als ungeeignet, da diese Reagenzien in Gegenwart der verwendeten Reduktionsmittel zu Polymerisation neigen.

Ein Grund für das Scheitern der hier beschriebenen Versuche zur Generierung des Bis(metallo)silylens könnte in der unzureichenden elektronischen Stabilisierung durch das $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}$ -Fragment liegen. Aus den theoretischen Arbeiten von *Green et. al.*, geht hervor, daß eine bivalente Silyleneinheit durch Elektronendonoren-Substituenten besonders effektiv stabilisiert wird ^[38]. Geeignete Ausgangsmaterialien zur Erzeugung von Silylenen könnten daher Phosphan-substituierte Bis(ferrio)silane $[\text{Cp}(\text{OC})(\text{R}_3\text{P})]_2\text{SiX}_2$ (X = Br, I) darstellen, für die bis heute jedoch kein geeigneter präparativer Zugang gefunden werden konnte (vergl 2.4, 2.5).

2.4 Photoreaktionen von Bis(ferrio)silanen $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiRR}'$

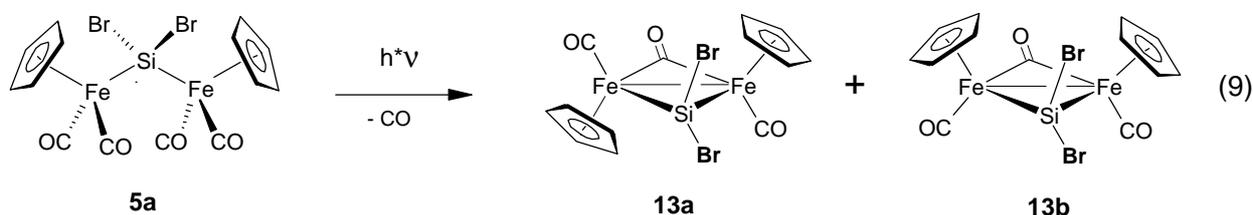
Eine wichtige Methode zur Darstellung zweifach verbrückter Silylenkomplexe des Typs $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})(\mu^2\text{-SiRR}')$ besteht in der photoinduzierten CO-Eliminierung aus den einfach verbrückten Vorstufen $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiRR}'$. Frühere Studien zur Reaktivität von Bis(ferrio)silanen $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiRR}'$ haben gezeigt, daß bei Bestrahlung mit UV-Licht in Abhängigkeit von den nichtmetallischen Si-Substituenten R prinzipiell zwei verschiedene Reaktionen ablaufen können.

So begünstigen beispielsweise Alkylgruppen eine CO-Eliminierung nach **A**. Der dadurch entstehende 16-Valenzelektronenkomplex stabilisiert sich anschließend unter Ausbildung eines $\mu^2\text{-CO}$ -Brückenliganden und einer formalen Fe-Fe-Bindung.



Alternativ dazu kann die photochemische Behandlung von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiRR}'$ zur Spaltung der Fe-Si-Bindungen führen (**B**), die dabei freigesetzten $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}$ -Radikale dimerisieren meist zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$, während die Silylenkomponente nicht näher identifizierte Polysilane bildet. Reaktionsweg **B** wird vor allem von F- und Cl-Substituenten am Siliciumatom begünstigt, von denen bekannt ist, daß sie bivalente Siliciumverbindungen stabilisieren.

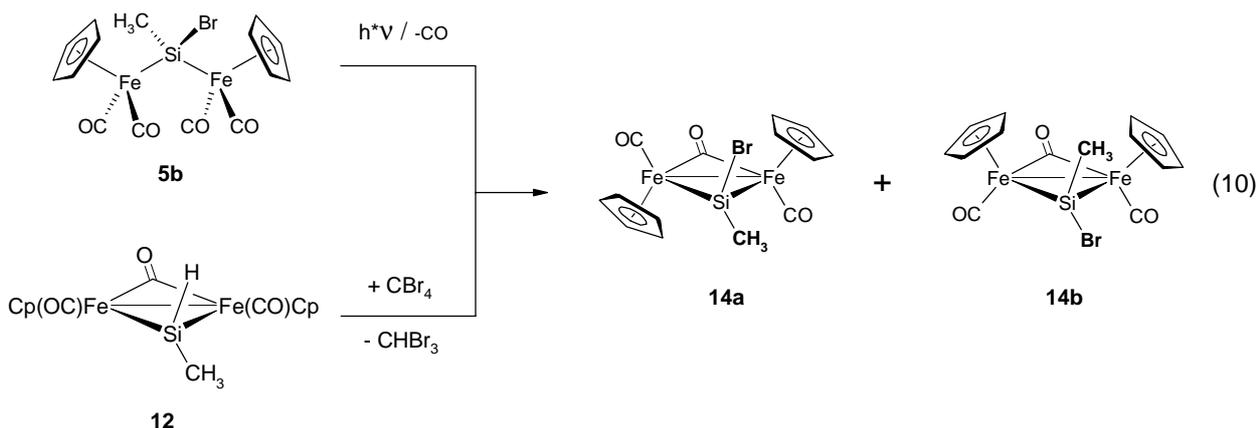
So bildet sich bei Bestrahlung des Bis(ferrio)dibromsilans **5a** unter CO-Eliminierung der entsprechende zweifach verbrückte Dieisenkomplex **13**.



Bei **13** handelt es sich um einen dunkelroten Feststoff, der sehr gute Löslichkeit in Benzol, Toluol und THF zeigt, in *n*-Pentan aber kaum löslich ist.

Die Verbindung liegt in Form der beiden Isomere von **13a** (*trans*) und **13b** (*cis*) vor, die den $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Befunden zufolge in einem Verhältnis von ca. 1 : 8 auftreten. Daneben beobachtet man als Produkt einer konkurrierenden Fe-Si-Bindungsspaltung $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Br}$ (**7b**).

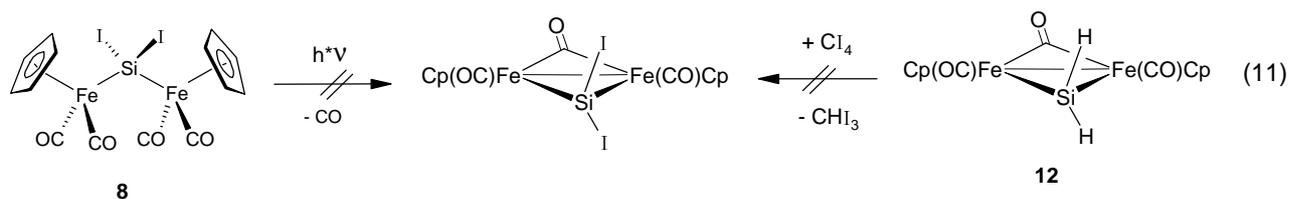
Die Darstellung des entsprechenden $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Br}$ -substituierten Silylenkomplexes **14** gelingt auf zwei verschiedenen Wegen. So liefert neben der Belichtung der offenkettigen Vorstufe $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Br}$ (**5b**) auch die Bromierung des Si-H-funktionellen Komplexes **12** mit CBr_4 den Bromsilylkomplex **14** unter weitgehender Erhaltung der Fe-Si-Bindung.



14 fällt ebenfalls als dunkelroter Feststoff an und zeigt gute Löslichkeit in aromatischen Solventien. Beide Synthesewege liefern ein etwa gleiches *cis/trans*-Isomerenverhältnis (1 : 10 bzw. 1 : 8). Dies deutet in beiden Fällen auf eine thermodynamische Reaktionskontrolle bzw. auf das Vorliegen eines dynamischen Isomerisierungsprozesses von **14a,b** hin.

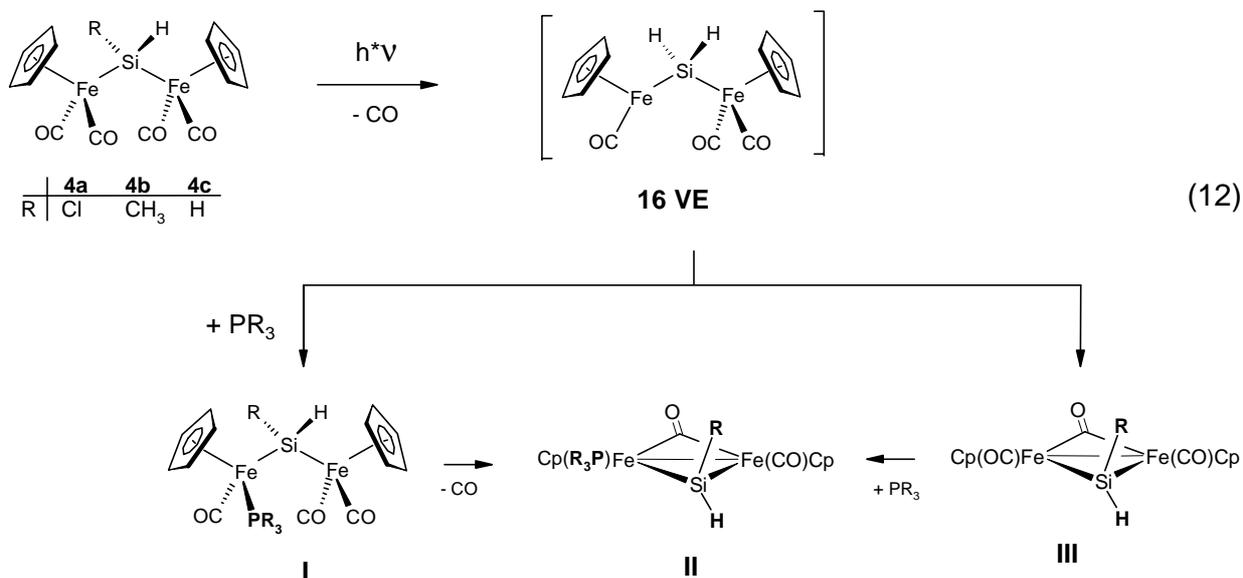
Im Gegensatz den drei Isomeren des Si-H-funktionellen Vorläuferkomplexes **12** (*cis*-H : *cis*-CH₃ : *trans* = 15 : 6 : 1) beobachtet man für **14** neben dem *trans*-Isomeren nur ein einziges *cis*-Isomer (**14b**). Ob es sich dabei um das *cis*-CH₃ oder aber um das *cis*-Br-Isomer handelt, läßt sich aus den vorliegenden spektroskopischen Daten nicht mit Sicherheit feststellen (s. 4.3). Da der CH₃- und der Br-Substituent ähnliche Größen besitzen, sind sterische Faktoren für die selektive Bildung von **14b** vermutlich nicht ausschlaggebend. Im Falle des homologen Komplexes [Cp(OC)Fe]₂(μ²-CO)(μ²-SiMeCl) konnte *Ries* Hinweise auf die bevorzugte Bildung des *cis*-CH₃ Isomers finden und führte dies auf eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den Cp-Liganden und dem dazu *trans*-ständigen elektronegativen SiCl-Substituenten zurück^[49]. Aus den gleichen Gründen ist anzunehmen, daß es sich bei **14b** ebenfalls um das *cis*-CH₃-Isomer handelt.

Der Versuch, den μ²-CO-verbrückten Diiodkomplex [Cp(OC)₂Fe]₂(μ-CO)(μ-SiI₂) durch Belichtung der unverbrückten Vorstufe **8** herzustellen, führt nicht zum gewünschten Ergebnis. Bei der UV-Bestrahlung von **8** dominiert der Zerfall zu [Cp(OC)₂Fe]₂, Cp(OC)₂Fe-I und unlöslichen Si-haltigen Zersetzungsprodukten (Gl.11).



Ein alternativer Syntheseversuch durch Iodierung von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SiH}_2)$ (12) mit Tetraiodmethan führt ebenfalls nur zu $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{I}$ (7a) und weiteren unlöslichen Zersetzungsprodukten (Gl.11).

Neben den hier beschriebenen Cyclisierungsreaktionen sollte sich die photochemische CO-Eliminierung auch für Substitutionsreaktionen an den Fe-Zentren nutzen lassen. Daher wurde an einigen Bis(ferrio)silanen der photochemische CO/Phosphan-Austausch analog zu bekannten Substitutionsreaktionen an Mono(ferrio)silanen untersucht (Gl.12). Bei Bestrahlung der Bis(ferrio)silane $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiHR}$ (4a-c) in Gegenwart eines Überschusses an Trimethylphosphan erhält man nach ca. 6-10 h ein komplexes Gemisch aus verschiedenen unverbrückten (Typ I) bzw. $\mu^2\text{-CO}$ -verbrückten (Typ II) Substitutionsprodukten. Darüberhinaus läßt sich auch die Bildung der phosphanfreien $\mu^2\text{-CO}$ -Silylkomplexe des Typs III beobachten. Selbst längere Bestrahlungszeiten führen nicht wie erhofft zu einem einheitlichen Produkt.

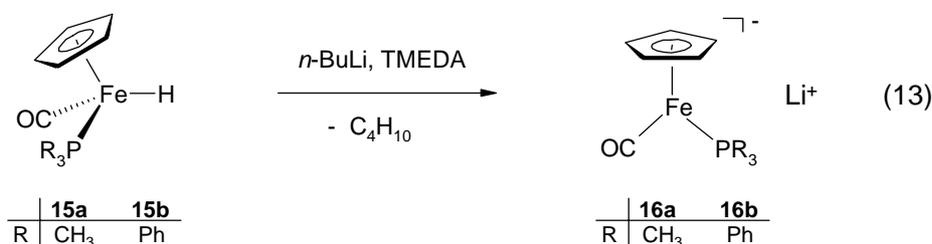


Setzt man $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}(\text{CH}_3)$ (**4b**) bzw. $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}_2$ (**4c**) unter den gleichen Bedingungen mit dem sterisch anspruchsvolleren Phosphan $\text{P}(\text{p-Tol})_3$ um, so beobachtet man fast ausschließlich die Bildung der phosphanfreien Silylkomplexe vom Typ III. Erst nach langen Bestrahlungszeiten (20-30 h) lassen sich neben dem Zersetzungsprodukt $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ Spuren phosphorhaltiger Substitutionsprodukte NMR-spektroskopisch nachweisen.

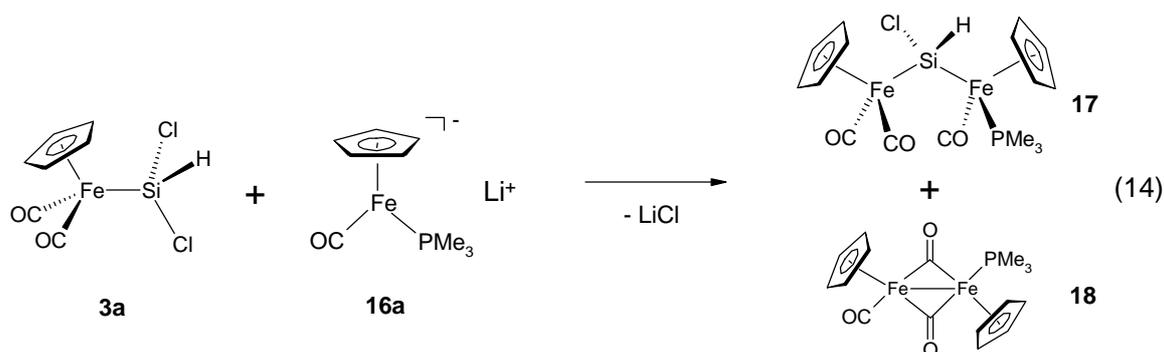
2.5 Phosphan-substituierte Bis(ferrio)- und Ferrio-(wolframio)silane

Da der direkte photochemische CO/Phosphan austausch an Bis(ferrio)silanen offenbar keinen präparativ brauchbaren Zugang zu phosphan-substituierten Derivaten bietet, wurde eine Möglichkeit gesucht, den Phosphanliganden schon auf einer früheren Stufe des Syntheseweges einzuführen. Die von *Ries* beschriebene Zweitmetallierung der phosphan-substituierten Monoferriosilane $\text{Cp}(\text{OC})(\text{PR}_3)\text{Fe-SiR}_2\text{Cl}$ mit Natriumferrat stellt jedoch aufgrund deren geringer Reaktivität gegenüber Nucleophilen in den meisten Fällen keinen geeigneten Weg dar.

Die Umsetzung eines dicarbonyl-substituierten Monoferriosilans mit einem stark nucleophilen phosphan-substituierten Metallat erschien aus diesem Grund eine aussichtsreiche Alternative zu bieten. Phosphan-substituierte Ferrate lassen sich aus den jeweiligen Eisen-hydridkomplexen durch Deprotonierung mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von TMEDA darstellen.



Die Lithiumferrate **16,b** fallen als orange-rote Lösungen in Toluol an und wurden aufgrund ihrer hohen Luftempfindlichkeit *in situ* mit $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{H}$ (**3a**) weiter umgesetzt (Gl.14).



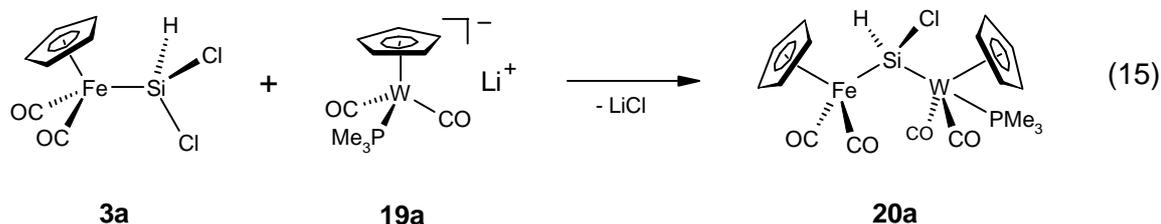
Die Zweitmetallierung von **3a** mit dem PMe_3 -substituierten Ferrat **16a** verläuft stark exotherm und deutlich schneller (1-2 h) als die analoge Reaktion mit $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]\text{Na}$. Die beiden möglichen diastereomeren Formen des phosphan-substituierten Bis(ferrio)silans **17** fallen im Verhältnis 1 : 1 an. Neben **17** wird bei dieser Reaktion auch in erheblichem Umfang der silylfreie Zweikernkomplex **18** gebildet. Dieser ist offensichtlich das Resultat einer konkurrierenden Ummetallierung, bei der statt eines Chloridions das $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}$ -Fragment aus **3a** verdrängt wird. Die Trennung von **18** und **17** erweist sich aufgrund des ähnlichen Löslichkeitsverhaltens als sehr aufwendig und ist mit hohen Ausbeuteverlusten verbunden.

Die analoge Umsetzung mit dem PPh_3 -substituierten Ferrat **16b** führt dagegen vermutlich aufgrund von Elektronentransferreaktionen zur vollständigen Zersetzung der Ausgangssubstanzen. Aus dem dabei entstandenen Produktgemisch konnten lediglich der Hydridkomplex $\text{Cp}(\text{OC})(\text{PPh}_3)\text{Fe-H}$ **16b** und freies Triphenylphosphan isoliert werden.

Sehr ähnliche Komplikationen ergeben sich bei der Synthese von Ferrio-(wolframio)silanen, die erst an wenigen Beispielen versucht wurde. So erhielt *Schmitzer* bei der photochemischen Umsetzung der Wolframiosilane $\text{Cp}^*(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W-SiR}_2\text{H}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) mit $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_3$ nur sehr geringe Mengen der bismetallierten Produkte $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}][\text{Cp}^*(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}]\text{SiRH}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$). Der Grund für die niedrigen Ausbeuten liegt offenbar in der ausgesprochen hohen Lichtempfindlichkeit der Produkte. Die Synthese neuer Ferrio-(wolframio)silane nach der Alkalisalz-Eliminierungsmethode wurde bisher nur von *Ries* an einem einzigen Beispiel untersucht. Durch heterogene Metallierung von $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W-Si}(\text{CH}_3)\text{ClH}$ mit $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]\text{Na}$ erhielt er das Bis(metallo)silan $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}][\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}]\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ in einer Ausbeute von nur 12 %. Das Hauptproblem bei dieser Synthesemethode liegt

vermutlich in konkurrierenden Ummetallierungsprozessen, d. h. einer Verdrängung des relativ schwach gebundenen Wolfram-Fragmentes durch das stark nucleophile $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}$ -Anion.

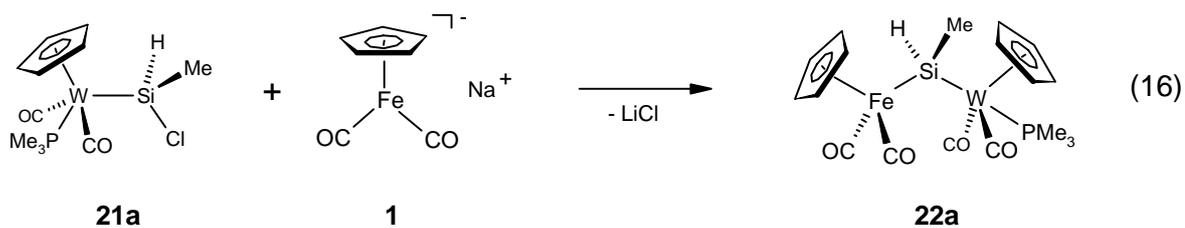
In ersten eigenen Experimenten wurde die Synthese neuer Ferrio-(wolframio)silane daher zunächst durch heterogene Zweitmetallierung des relativ stabilen Ferriosilans **3a** mit den Lithiumwolframaten $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{LW}]\text{Li}$ **19a,b** versucht. Es entsteht jedoch nur bei der Reaktion von **19a** mit dem $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{H}$ (**3a**) in Cyclohexan das entsprechende Bis(metallo)silan **20a** in geringen Ausbeuten (7 - 8 %).



Daneben fallen größere Mengen der Zersetzungsprodukte $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{WH}$, $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-W(CO)}_2(\text{PMe}_3)]$ und $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ an, die sich trotz mehrfacher Reinigungsversuche durch Kristallisation aus Benzol/*n*-Pentan bzw. durch Ausfrieren aus Toluol nicht vollständig abtrennen lassen. Bei der Umsetzung von **3a** mit $[\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}]\text{Li}$ (**19b**) werden dagegen lediglich die Ausgangssubstanzen nach mehreren Tagen Rühren bei Raumtemperatur unverändert zurückgewonnen. Es zeigt sich also, daß die Nucleophilie der eingesetzten Wolframate nicht ausreicht, um eine effektive Metallierung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{H}$ (**3a**) zu bewirken.

Aus diesem Grund wurde die Einführung der Übergangsmetallsubstituenten in umgekehrter Reihenfolge, d. h. durch Umsetzung von Wolframiosilanen mit dem stärker nucleophilen Natriumferrat herangezogen. Dabei wurde insbesondere auf solche Systeme zurückgegriffen, die aufgrund elektronenliefernder Phosphan- bzw. C_5Me_5 -Liganden eine starke W-Si-Bindung besitzen sollten.

So läßt sich $[\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W-SiMeClH}$ (**21a**) mit Natriumferrat tatsächlich zum Ferrio-Wolframio-Silan **22a** metallieren (Gl.16). Als Nebenprodukt dieser Reaktion fallen jedoch größere Mengen $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ an, die sich selbst durch mehrfaches Umkristallisieren nicht völlig abtrennen lassen.



Bei der Umsetzung der analogen C_5Me_5 -substituierten Wolframiosilans (**21b**) mit $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]\text{Na}$ (**1**) tritt auch nach einer Reaktionszeit von mehreren Tagen keine Zweitmetallierung ein. Man beobachtet lediglich den langsamen Abbau der Edukte zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ und $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{H}$. Offensichtlich verhindert in diesem Fall der hohe sterische Anspruch des $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -Liganden eine Substitution am Si-Atom.

3. Spektroskopische Befunde

3.1 Monoferriosilane $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiR}_3$

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Mono(ferrio)silane **6a,c** und **9** zeigen alle geforderten Signale mit den erwarteten Verschiebungswerten und Intensitäten. Lediglich die ^1H -Resonanz des Ferrio-trifluorsilans **9** weist mit 3.87 ppm einen ungewöhnlich niedrigen Verschiebungswert für den Cp-Liganden auf.

Die ^{29}Si -Spektren von **6a,c** und **9** zeigen die für Ferriosilane charakteristische Tieffeldverschiebung gegenüber vergleichbaren Organosilanen^[44].

In den IR-Spektren der drei Mono(ferrio)silane beobachtet man jeweils die beiden typischen Banden für die symmetrische bzw. antisymmetrische CO-Streckschwingung. Die Carbonylschwingungen des Trifluorsilans **9** nehmen mit 2035 bzw. 1987 cm^{-1} die höchsten bisher an Ferriosilanen beobachteten Werte an und belegen damit eindeutig die stark elektronenziehende Wirkung der SiF_3 -Gruppe auf das Übergangsmetallfragment.

3.2 Bis(ferrio)- und Ferrio-(wolframio)silane

Die ^1H -NMR-Spektren der Bis(ferrio)silane **5a,b**, **8** und **10** zeigen keine besonderen Auffälligkeiten. Das Resonanzsignal des C_5H_5 -Liganden erscheint völlig unabhängig von den Substituenten der Silylgruppe stets bei 4.27 oder 4.28 ppm. Die Wolframgebundenen Cp-Gruppen der Ferrio-wolframiosilane **20a** und **22a** erscheinen demgegenüber bei etwas geringeren Feldstärken (4.82 bzw. 4.77 ppm) und sind durch Kopplung mit den PMe_3 -Liganden erwartungsgemäß zu Dubletts aufgespalten ($^3J_{\text{HCWP}} = 3.3\text{ Hz}$). Ein gewisser Einfluß der Silylsubstituenten ist dagegen auf die ^{13}C -NMR-Resonanzen der Cyclopentadienylgruppe festzustellen. Man beobachtet in den halogenierten Bis(ferrio)silanen **5a,b**, **8** und **10** mit steigender Elektronegativität der Si-ständigen Substituenten überraschenderweise eine zunehmende Hochfeldverschiebung der Cp-Signale von 88.24 ppm (**8**) bis auf 84.14 ppm (**10**). Die Signale der CO-Liganden weisen dagegen keine nennenswerte Substituentenabhängigkeit auf.

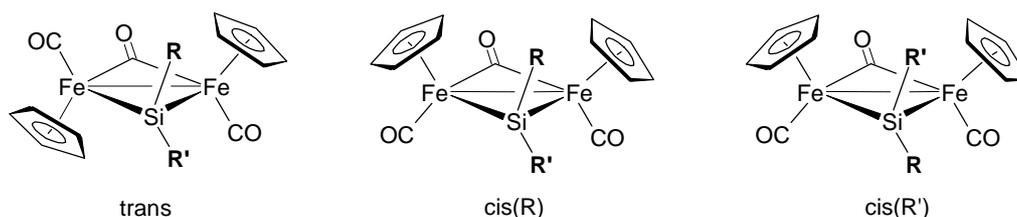
In den ^{29}Si -NMR-Spektren der Bis(ferrio)silane **5a,b**, **8** und **10** spiegelt sich deutlich der Einfluß der zwei Si-gebundenen $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Fragmente wider. Der paramagnetische Verschiebungsbeitrag der beiden Übergangsmetallsubstituenten ^[45] führt hier in allen Fällen zu Verschiebungswerten von über 100 ppm. Die Lage des ^{29}Si -NMR-Signals wird jedoch auch deutlich von den beiden Nichtmetall-Substituenten am Si-Atom beeinflusst. So nimmt in der Reihe der Dihalogenverbindungen $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiX}_2$ der ^{29}Si -Verschiebungswert von 146.2 ppm ($X = \text{Cl}$) ^[12b] bis auf 105.2 ppm ($X = \text{I}$) ab. Lediglich das Difluorsilan **10** weicht mit einem Wert von 109.4 ppm von diesem Trend ab.

Der Einfluß der beiden Eisensubstituenten macht sich darüberhinaus auch im ^{19}F -Spektrum von **10** bemerkbar. Der hier beobachtete Wert von -36.60 ppm liegt bei signifikant tieferen Feldstärken als bei metallfreien Fluorsilanen ^[46]. Die Si-F-Kopplung ist demgegenüber mit 437 Hz relativ groß und übertrifft sogar die von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiF}_3$ (**9**) (393 Hz). Dieser Befund ist zunächst insofern überraschend, als er im Widerspruch zur Bentschen Regel ^[47] steht. Diese sagt für ein Bis(metallo)silan eine kleinere Kopplungskonstante als für ein entsprechendes Mono(ferrio)silan voraus, was sich auch durch den Vergleich der $^1\text{J}_{\text{SiH}}$ -Kopplungen von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}_2$ und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiH}_3$ bestätigen läßt. Theoretische Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß sich das abweichende Verhalten der SiF-Kopplungen durch den starken Einfluß von sog. Dipol- und Orbital-Termen erklären läßt, während vergleichbare SiH-Kopplungen fast ausschließlich durch die Fermi-Kontakt Wechselwirkung bestimmt sind ^[48].

Die IR-Spektren der Bis(ferrio)silane **5a,b**, **8** und **10** weisen im Carbonyl-Valenzschwingungsbereich zwischen 1951 und 2026 cm^{-1} bis zu sechs Banden auf, (**10**) die auf das Vorliegen verschiedener Rotationsisomere in Lösung hindeuten. Da eine eindeutige Bandenzuordnung zu den Konformeren sehr problematisch ist, lassen sich in diesen Fällen auch keine gesicherten Aussagen zum Einfluß der verschiedenen Silylengruppen auf die CO-Schwingungsfrequenzen machen. Die Ferrio-(wolframio)silane **20a** und **22a** zeigen jeweils zwei Banden für die symmetrische und asymmetrische CO-Streckschwingung des $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]$ -Fragmentes bei ca. 1990 cm^{-1} und 1940 cm^{-1} und zwei weitere Banden für die $[\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}]$ -Einheit zwischen 1869 und 1829 cm^{-1} .

3.3 μ^2 -CO-verbrückte Silylenkomplexe $\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{Fe}_2\text{SiRR}'$

Der μ^2 -CO-verbrückte Silylenkomplex $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SiBr}_2)$ (**13**) kann prinzipiell in Form zweier verschiedener Isomere vorliegen, in denen die Cp-Liganden am zentralen Fe-Si-Fe-C-Ring eine *cis*- bzw. *trans*-Position zueinander einnehmen ($R = R'$). Im Falle von $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-SiBr}(\text{CH}_3)]$ (**14**) muß aufgrund der beiden nicht äquivalenten Substituenten an der Silylenbrücke zusätzlich noch zwischen einem *cis*(CH₃)- und einem *cis*(Br)-Isomeren unterschieden werden ($R \neq R'$).



Im Einklang mit diesen Überlegungen erkennt man in den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR Spektren von **13** zwei separate Sätze von Signalen für die beiden möglichen Isomeren im Intensitätsverhältnis 1 : 8. Eine eindeutige Signalzuordnung zur *cis*- bzw. *trans*-Form ist aufgrund der vorliegenden spektroskopischen Daten zwar nicht möglich, jedoch legen die spektroskopischen Befunde an analogen Komplexen mit unsymmetrisch substituierter Silylenbrücke ($R \neq R'$) den Schluß nahe daß die *cis*-Form stabiler ist ^[49] und wohl auch in diesem Falle das Hauptisomer bildet. Die Unterscheidung zwischen *cis*- und *trans*-Isomeren wird in derartigen unsymmetrisch substituierten Komplexen möglich durch das Auftreten von zwei Cp-Signalen gleicher Intensität, welche eindeutig der *trans*-Form zugeordnet werden können. Auf diese Weise läßt sich auch das *trans*-Isomer von **14** zweifelsfrei identifizieren. Neben *trans*-**14** beobachtet man jedoch nur noch eines der beiden theoretisch möglichen *cis*-Isomeren. Ob es sich dabei um die *cis*(Br)- oder die *cis*(CH₃)-Form handelt läßt sich anhand der vorliegenden Daten nicht eindeutig klären.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR Verschiebungswerte aller isomeren Formen von **13** und **14** liegen im erwarteten Verschiebungsbereich. Jedoch wurden die ^{13}C -NMR-Signale der μ^2 -CO-Liganden, die bei ca. 290 ppm erwartet werden, in keinem Falle beobachtet. Die ^{29}Si -Resonanzen von **13** und **14** zeigen mit 245.33 ppm bzw. 181.07 ppm gegenüber der entsprechenden offenkettigen Bis(ferrio)silanen noch eine deutliche Verschiebung zu tieferem Feld. In beiden Fällen konnte nur jeweils ein ^{29}Si -Signal beobachtet werden, das vermutlich dem in beiden Fällen überwiegenden *cis*-Isomer zuzuordnen ist.

Die verschiedenen Isomere der Silylenkomplexe $\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{Fe}_2\text{SiR}_2$ stehen miteinander in einem Gleichgewicht, das bereits früher mit Hilfe dynamischer NMR-Spektroskopie untersucht wurde. So konnte z.B. *Ogino* den Betrag der Aktivierungsenergie für den Isomerisierungsprozeß von $\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{Fe}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{t-Bu}$ auf 83.1 (cis-trans) bzw. 81.7 kJ/mol (trans-cis) bestimmen ^[50]. Es wurde daher der Versuch unternommen, den Betrag von E_A auch für die neuen Silylenkomplexe **13** und **14** sowie eine Reihe weiterer Silylenkomplexe $[\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}]_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SiRR}')$ ($\text{SiRR}' = \text{SiH}_2, \text{SiMeH}, \text{SiPh}_2$) zu bestimmen und auf Abhängigkeit von den Silylsubstituenten zu untersuchen. Dazu wurden jeweils mehrere ^1H -NMR-Spektren dieser Verbindungen in $[\text{D}_{10}]\text{-o-Xylol}$ in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 120 °C aufgenommen. Es tritt jedoch in allen untersuchten Fällen ab ca. 110 °C Zersetzung zu $[\text{Cp}_2(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ bzw. $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-Br}$ auf, ohne daß eine Koaleszenz der *cis*- und *trans*-Signale zu beobachten ist.

4. Spektroskopische Daten

[Cp(CO)₂Fe]₂SiBr₂ (5a)

¹H NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.27 (s, C₅H₅) ppm.

¹³C NMR (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 214.71 (CO), 86.84 (C₅H₅) ppm.

²⁹Si NMR (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 141.4 ppm.

IR (Diethylether): $\tilde{\nu}$ (CO): = 2026 (m), 2013 (m), 2005 (m), 1977 (m), 1965 (s).

[Cp(CO)₂Fe]₂Si(CH₃)Br (5b)

¹H NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.27 (s, 10H, C₅H₅), 1.76 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C NMR (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 215.93 (CO), 85.66 (C₅H₅), 23.43 (CH₃) ppm.

²⁹Si NMR (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 143.42 ppm

IR (*n*-Pentan): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2022 (vs), 2012 (vs), 1975 (vs), 1962 (vs) cm⁻¹.

Cp(CO)₂FeSi(CH₃)I₂ (6a)

¹H NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.02 (s, 5H, C₅H₅), 2.10 ppm (s, 3H, SiCH₃).

¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 214.96 (s, CO), 84.25 (s, C₅H₅), 20.84 (s, CH₃).

²⁹Si-NMR (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 24.53 ppm.

IR (Cyclohexan): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2030 (s), 2022 (vs), 1986 (s), 1976 (vs) cm⁻¹

Cp(CO)₂Fe-SiCH₃(OCH₃)₂ (6c)

¹H NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.18 (s, 5H, C₅H₅), 3.51 (s, 6H, OCH₃), 0.58 (s, 3H, SiCH₃) ppm. - ¹³C NMR (100.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 214.8 (s, CO), 83.25 (s, C₅H₅), 50.55 (s, OCH₃), 6.14 (s, SiCH₃). - ²⁹Si NMR (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 52.31 ppm. - IR (*n*-Pentan): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2005 (vs), 1950 (vs) cm⁻¹.

[Cp(CO)₂Fe]₂SiI₂ (8)**¹H NMR** (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.27 (s, C₅H₅) ppm.**¹³C NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 215.67 (CO), 88.24 (C₅H₅) ppm.**²⁹Si NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 105.02 ppm.**IR** (Cyclohexan): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2007 (vs), 2001 (vs), 1957(s) cm⁻¹.**Cp(CO)₂Fe-SiF₃ (9)****¹H NMR** (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 3.87 ppm (s, C₅H₅)**¹⁹F-NMR** (376.45 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -81.83 ppm (¹J_{SiF} = 393 Hz)**¹³C-NMR** (100.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 210.71 (q, ³J_{FSiFeC} = 2 Hz, CO), 83.06 (s, C₅H₅)**²⁹Si NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 2.07 ppm (q, ¹J_{FSi} = 393 Hz)**IR** (Cyclohexan): ν(CO) = 2035 (vs), 1987 (vs) cm⁻¹.**[Cp(CO)₂Fe]₂SiF₂ (10)** ^[49]**¹H NMR** (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.28 ppm (s, C₅H₅)**¹⁹F-NMR** (376.45 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -36.60 (¹J_{SiF} = 437 Hz).**¹³C NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 214.54 (CO), 84.14 (C₅H₅) ppm,**²⁹Si NMR** ([D₆]-Benzol): δ = 109.40 (t, ¹J_{SiF} = 437 Hz) ppm.**IR** (Benzol): ν(CO) = 2022 (s), 2010 (sh), 1998(s), 1975 (m), 1964 (s), 1951 (s) cm⁻¹.**[Cp(OC)Fe]₂(μ²-CO)(μ²-SiBr₂) (13)***cis-Isomer:***¹H-NMR** (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.06 (s, C₅H₅).**¹³C-NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 213.25 (CO), 86.82 (C₅H₅).**²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 181.07 ppm.*trans-Isomer:***¹H-NMR** (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.25 (s, C₅H₅).**¹³C-NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 210.32 (CO), 87.72 (C₅H₅).**IR** (Cyclohexan)(cis- und trans-Isomer): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1996 (vs), 1951 (s); 1787 (s) cm⁻¹

[Cp(CO)Fe]₂ (μ²-CO)[μ²-SiBr(CH₃)] (14)*cis-Isomer***¹H-NMR** (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.15 (s, 10H C₅H₅), 1.89 ppm (s, 3H, CH₃).**¹³C-NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 211.73 (CO), 86.80 (C₅H₅), 20.20 ppm (CH₃).**²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 245.33 ppm.*trans-Isomer:***¹H-NMR** (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.34 (s, 5H, C₅H₅), 4.11 (s, 5H, C₅H₅), 1.80 ppm (s, 3H, CH₃).**¹³C-NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 213.37 (CO), 87.57 (C₅H₅), 85.39 (C₅H₅), 21.03 ppm (CH₃).**IR** (Cyclohexan)(*cis*- und *trans*-Isomer): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1981 (vs), 1947 (m) cm⁻¹, $\tilde{\nu}$ (C(O)) = 1793 (s) cm⁻¹**[Cp(CO)₂Fe][Cp(CO)(PMe₃)Fe]SiClH (17)****¹H-NMR** (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): *Diastereomer 1*: δ = 6.77 (d, ³J_{H_{Si}FeP} = 12.4 Hz, 1H, SiH), 4.50 (s, 5H, C₅H₅), 4.17 (d, 5H, ³J_{H_CFeP} = 1.6 Hz, C₅H₅), 1.10 (d, 9H, ²J_{H_CP} = 9.6 Hz, CH₃). - *Diastereomer 2*: δ = 6.98 (d, 1H, ³J_{H_{Si}FeP} = 1.5 Hz, SiH), 4.46 (s, 5H, C₅H₅), 4.10 (d, 5H, ³J_{H_CFeP} = 1.5 Hz, C₅H₅), 0.63 (d, 9H, ²J_{H_CP} = 9.2 Hz).**³¹P-NMR** (121.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 33.64; 30.57 ppm.**¹³C-NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 216.89, 216.50, 216.41 (CO), 87.10, 85.87, 85.70, 85.10 (C₅H₅), 20.83 (d, ¹J_{CP} = 30.2 Hz, CH₃), 18.02 (d, ¹J_{CP} = 27.9 Hz, CH₃).**²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 124.93 (d, ²J_{SiFeP} = 42.3 Hz), 121.01 (d, ²J_{SiFeP} = 40.8 Hz)**IR** (Nujol): $\tilde{\nu}$ (SiH) = 2015 (w), 2012 (w) cm⁻¹, $\tilde{\nu}$ (CO) = 2001 (s), 1992 (s), 1943 (s), 1936 (s) cm⁻¹.

[Cp(OC)₂Fe][Cp(OC)₂(Me₃P)W]SiClH (20a)

¹H-NMR (300.40 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 7.20 (s, 1H, SiH), 4.82 (d, ³J_{HCWP} = 3.3 Hz, 5H, C₅H₅W), 4.54 (s, 5H, C₅H₅Fe), 1.06 ppm (d, ²J_{HCP} = 9.4 Hz, 9H, P(CH₃)₃).

¹³C-NMR (75.45 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 225.31 (d, ²J_{CWP} = 18.3 Hz, WCO), 224.64 (d, ²J_{CWP} = 18.6 Hz, W-CO), 216.77 (s, FeCO), 90.26 (s, C₅H₅W), 85.24 (s, C₅H₅Fe), 20.63 (d, ¹J_{CP} = 34.9 Hz, P(CH₃)₃)

³¹P-NMR (121.50 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -15.13 ppm (¹J_{PW} = 256.1 Hz).

IR (Cyclohexan): $\tilde{\nu}$ (Si-H) = 2053 (w), $\tilde{\nu}$ (FeCO) = 1987 (m), 1941 (s), $\tilde{\nu}$ (WCO) = 1855 (s), 1838 (s) cm⁻¹.

[Cp(OC)₂Fe][Cp(OC)₂(Me₃P)W]SiMeH (22a)

¹H-NMR (300.40 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 5.58 (q, ³J_{HSiCH} = 4.0 Hz, 1H, SiH), 4.77 (d, 5H, ³J_{HCWP} = 3.3 Hz, C₅H₅W), 4.54 (s, 5H, C₅H₅Fe), 1.54 (d, ³J_{HCSiH} = 3.8 Hz, 3H, CH₃Si) 1.14 (d, ²J_{HCP} = 9.4 Hz, 9H, P(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (75.45 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 226.52 (d, ²J_{CWP} = 17.6 Hz, WCO), 224.88 (d, ²J_{CWP} = 18.0 Hz, WCO), 217.96, 217.67 (s, FeCO), 89.25 (s, C₅H₅W), 84.19 (s, C₅H₅Fe), 21.08 (d, ¹J_{CP} = 34.5 Hz, CH₃P), 10.48 ppm (s, CH₃Si).

³¹P-NMR (121.50 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -12.54 ppm (¹J_{PW} = 272.2 Hz).

²⁹Si-NMR (59.58 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 27.40 ppm (d, ²J_{SiWP} = 14.2 Hz).

IR (Cyclohexan): $\tilde{\nu}$ (Si-H) = 2040 (w) cm⁻¹, $\tilde{\nu}$ (FeCO) = 1989 (s), 1942 (w), $\tilde{\nu}$ (WCO) = 1869 (s), 1829 (m) cm⁻¹

5. Röntgenstrukturanalysen

Einkristalle der Verbindungen **3a** und **9** wurden auf einem Diffraktometer des Typs Nonius Kappa CCD vermessen. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden durch Fourier-Analyse ermittelt und anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet. Die Strukturlösung erfolgte nach der Patterson-Schweratom-Methode, die Verfeinerung erfolgte nach dem Full-matrix least-squares Verfahren mittels SHELXS-97^[51] und SHELXL-97^[52].

| | | |
|----------------------------------|---|---|
| Identifikations-Code | Cp(CO) ₂ Fe-SiCl ₂ H (3a) wma55_m | Cp(CO) ₂ Fe-SiF ₃ (9) dirk2a |
| Summenformel | C ₇ H ₆ Cl ₂ FeO ₂ Si | C ₁₄ H ₁₀ F ₆ Fe ₂ O ₄ Si ₂ |
| Molekulargewicht | 276.96 | 524.10 |
| Temperatur | 123(2) K | 373(2) K |
| Wellenlänge (Mo-K _α) | 0.71073 Å | 0.71073 Å |
| Kristallsystem | orthorhombisch | orthorhombisch |
| Raumgruppe | Pbca (No.61) | Pnmm (No. 58) |
| Einheitszelle | a = 7.3019(1) Å b = 13.4408(2) Å c = 21.0691(3) Å α = 90 ° β = 90 ° γ = 90 ° | a = 10.9317(6) b = 7.9376(4) c = 10.2693(5) α = 90 ° β = 90 ° γ = 90 ° |
| Volumen | 2067.79(5) Å ³ | 891.08(8) Å ³ |
| Z | 8 | 2 |
| Ber. Dichte | 1.779 Mg/m ³ | 1.953 Mg/m ³ |
| Absorptionskoeffizient | 2.053 mm ⁻¹ | 1.842 mm ⁻¹ |
| F(000) | 1104 | 520 |
| Kristallgröße (mm) | 0.35 x 0.25 x 0.08 | 0.2 x 0.25 x 0.1 |
| Meßbereich | 3.03 < θ < 24.99 ° | 2.72 < θ < 28.24 ° |
| Reflexe (gemessen/ unabhängig) | 14657 / 1810 | 1143 / 1143 |
| R(int) | 0.0573 | 0.0000 |
| Absorptionskorrektur | Empirisch | Empirisch |
| Data / restraints / parameters | 1810 / 0 / 122 | 1143 / 0 / 73 |
| GooF an F ² | 1.079 | 1.121 |
| R Indizes [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0226 wR2 = 0.0577 | R1 = 0.0214 wR2 = 0.0558 |
| Restelektronendichte | 0.268 / -0.380 e/Å ³ | 0.387 / -0.255 e/Å ³ |

Tab 5.1 Kristall- und Verfeinerungsparameter für **3a** und **9**

5.1. $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{H}$ (**3a**)

Zur Strukturbestimmung geeignete Kristalle von **3a** konnten aus einer gesättigten Lösung in Cyclohexan durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten werden. Die Kristallstruktur von **3a** zeigt eine pseudooktaedrische Ligandenanordnung am Eisenatom. Der Winkel zwischen den beiden Carbonylliganden ist mit 96.90° gegenüber dem idealen Oktaederwinkel von 90° etwas aufgeweitet, während die beiden Winkel C(1)-Fe-Si bzw. C(2)-Fe-Si Werte kleiner als 90° annehmen.

Der Fe-Si-Bindungsabstand liegt mit 2.23 \AA zwischen den beiden Werten, die für die Ferriosilane $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiCl}_3$ (2.21 \AA)^[53] und $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe-SiH}_3$ (2.29 \AA)^[54] gefunden wurden.

Ein Blick entlang der Fe-Si-Bindungsachse zeigt die verzerrte, gestaffelte Pseudoethan-Konformation von **3a**. Das Si-gebundene Wasserstoffatom H(1) nimmt dabei die gauche-Position zwischen einer CO-Gruppe und dem Cp-Liganden ein, während die sterisch günstigere Position zwischen den beiden Carbonylgruppen durch ein Cl-Atom besetzt ist.

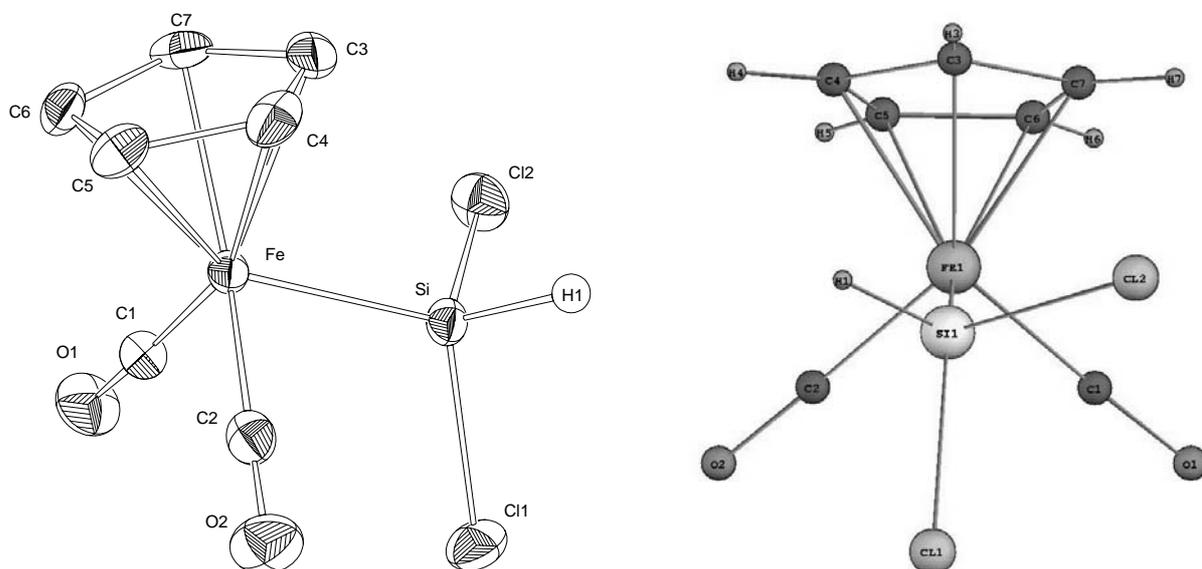


Abb. 5.1 Ortep-Plot und Newman-Projektion von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{H}$ (**3a**)

| | | | | | |
|-------------|------------|------------|------------|-------------|-----------|
| Fe(1)-Si(1) | 2.2285(5) | Fe(1)-C(1) | 1.7630(18) | Si(1)-Cl(1) | 2.0926(6) |
| Fe(1)-Z(cp) | 1.715(1) | C(1)-O(1) | 1.1467(19) | Si(1)-Cl(2) | 2.0967(6) |
| Fe(1)-C(2) | 1.7578(18) | C(2)-O(2) | 1.149(2) | Si(1)-H(1) | 1.353(17) |

Tab 5.2 Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] von **3a**

| | | | |
|------------------|------------|-------------------|------------|
| C(2)-Fe(1)-C(1) | 96.90(7) | O(2)-C(2)-Fe(1) | 178.50(15) |
| C(2)-Fe(1)-Si(1) | 87.34(6) | Cl(1)-Si(1)-Cl(2) | 102.99(3) |
| C(1)-Fe(1)-Si(1) | 87.94(6) | Cl(1)-Si(1)-Fe(1) | 114.97(2) |
| O(1)-C(1)-Fe(1) | 177.59(14) | Cl(1)-Si(1)-H(1) | 102.9(6) |

Tab.5.3 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **3a**

| | | | |
|------------------------|-----------|------------------------|-----------|
| C(1)-Fe(1)-Si(1)-Cl(1) | -52.22(5) | C(1)-Fe(1)-Si(1)-Cl(2) | 65.27(5) |
| C(2)-Fe(1)-Si(1)-Cl(1) | 44.78(6) | C(2)-Fe(1)-Si(1)-Cl(2) | 162.27(6) |
| C(3)-Fe(1)-Si(1)-Cl(1) | 176.62(6) | | |

Tab. 5.4 Ausgewählte Torsionswinkel [°] von **3a**

5.2. $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe-SiF}_3$ (**9**)

Durch Sublimation von **9** bei 80 °C (10^{-4} Torr) ließen sich zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewinnen.

Der Trifluorsilylkomplex **9** weist die typische pseudooktaedrische Ligandenanordnung am Fe-Zentrum auf. Auch hier ist der Winkel zwischen den CO-Gruppen C(1)-Fe-C(1A) mit 94.14° etwas aufgeweitet. Bemerkenswert ist die nahezu perfekt lineare Koordination der CO-Liganden. Die Fe-C-O-Winkel kommen mit jeweils 179.53 ° dem Idealwert von 180 ° sehr nahe und lassen auf eine äußerst schwache Fe-CO d- σ^* -Rückbindung schließen. Im Gegensatz dazu tritt der Fe-Si-Doppelbindungsanteil aufgrund der stark elektronegativen Fluorsubstituenten am Si-Atom besonders deutlich hervor. Dies wird belegt durch den kürzesten bislang an einem Ferriosilan des Typs Cp(CO)₂Fe-SiR₃ beobachteten Fe-Si-Abstand (2.2024 Å). Am Si-Zentrum beobachtet man eine verzerrt tetraedrische Ligandenanordnung. Die Fe-Si-F-Bindungswinkel nehmen darin aufgrund des sterischen sowie elektronischen Einflusses des Übergangsmetallsubstituenten erwartungsgemäß einen etwas größeren Wert ein als die F-Si-F-Winkel. Die Konformation von **9** bezgl. der Fe-Si-Achse zeigt keinerlei Besonderheiten und entspricht exakt einer symmetrischen, gestaffelten Pseudoethananordnung.

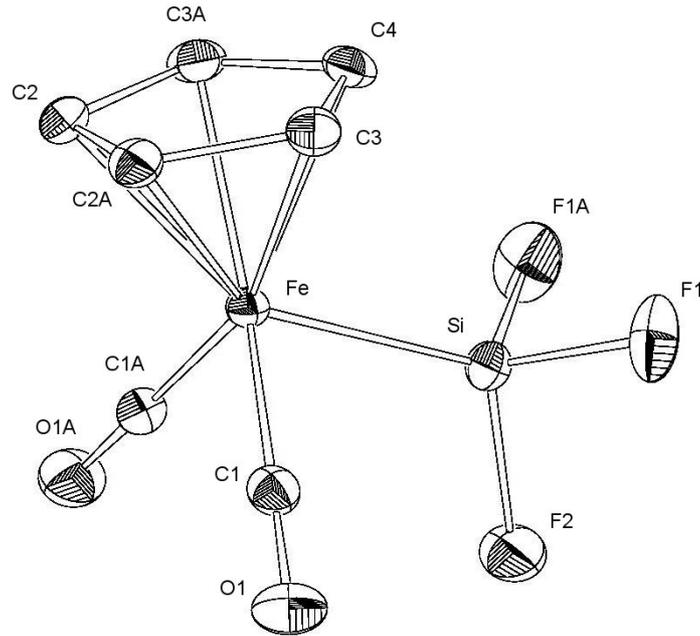


Abb. 5.2 Ortep-Plot von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe-SiF}_3$ (**9**)

| | | | | | |
|------------|------------|---------|------------|-----------|------------|
| Fe(1)-Si | 2.2024(6) | Si-F(1) | 1.5877(9) | C(1)-O(1) | 1.1433(17) |
| Fe(1)-C(1) | 1.7628(14) | Si-F(2) | 1.5880(14) | | |

Tab. 5.5 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] in **9**

| | | | |
|------------------|------------|---------------|-----------|
| C(1A)-Fe(1)-C(1) | 94.14(9) | F(1)-Si-F(1A) | 102.79(8) |
| C(1)-Fe(1)-Si | 88.47(4) | F(1)-Si-F(2) | 101.72(5) |
| O(1)-C(1)-Fe(1) | 179.53(13) | F(1)-Si-Fe(1) | 115.87(4) |

Tab. 5.6 Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **9**

| | | | |
|---------------------|-----------|--------------------|-----------|
| C(1)-Fe(1)-Si-F(2) | -47.09(4) | C(4)-Fe(1)-Si-F(2) | 180.0 |
| C(1A)-Fe(1)-Si-F(2) | 47.09(4) | C(1)-Fe(1)-Si-F(1) | -72.62(7) |

Tab. 5.7 Ausgewählte Torsionswinkel [°] in **9**

5.3 Kristallstrukturen der Bis(ferrio)silane [Cp(CO)₂Fe]₂SiX₂ (X = F, Cl, Br)

Einkristalle der Verbindungen **4d**, **5a** und **10** wurden auf einem Diffraktometer des Typs Nonius Kappa CCD vermessen. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden durch Fourier-Analyse ermittelt und anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet. Die Strukturlösung erfolgte nach der Patterson-Schweratom-Methode, die Verfeinerung erfolgte nach dem Full-matrix least-squares Verfahren mittels SHELXS-97^[51] und SHELXL-97^[52].

| | Fp₂SiF₂ (10) | Fp₂SiCl₂ (4d) | Fp₂SiBr₂ (5a) |
|---|---|--|---|
| Identifikations-Code | wma57_a | wma34_m | wma44_1m |
| Summenformel | C ₁₄ H ₁₀ F ₂ Fe ₂ O ₄ Si | C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ Fe ₂ O ₄ Si | C ₁₄ H ₁₀ Br ₂ Fe ₂ O ₄ Si |
| Molekulargewicht | 420.01 | 452.91 | 541.83 |
| Wellenlänge (MoKα) | 0.71073 Å | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | P2(1)/n (No.14) | C2/c (No.15) | C2/c (No.15) |
| Einheitszelle | a = 7.7190(1) Å b = 16.9176(2) Å c = 11.6193(2) Å α = 90° β = 98.500(1)° γ = 90° | a = 19.0362(6) b = 7.4253(3) c = 13.5488(4) α = 90° β = 120.102(2)° γ = 90° | a = 16.429 b = 7.624(2) c = 14.816(4) α = 90° β = 116.91(2)° γ = 90° |
| Volumen (Å ³) | 1500.66(4) | 1656.83(10) | 1654.8(7) |
| Z | 4 | 4 | 4 |
| Berechnete Dichte (Mg/m ³) | 1.859 | 1.816 | 2.175 |
| Absorptionskoeffizient | 2.050 mm ⁻¹ | 2.159 mm ⁻¹ | 6.668 mm ⁻¹ |
| F(000) | 840 | 904 | 1048 |
| Temperatur | 123(2) K | 123(2) K | 132(2) |
| Kristallgröße (mm) | 0.40 x 0.20 x 0.10 | 0.25 x 0.20 x 0.15 | 0.25 x 0.08 x 0.02 |
| F(000) | 840 | 904 | 1048 |
| Meßbereich | 2.93 < θ < 25.00° | 3.01 < θ < 28.29° | 2.78 < θ < 25.00° |
| Reflexe (gemessen / unabh.) | 28456 / 2630 | 14631 / 2047 | 6252 / 1455 |
| R(int) | 0.0488 | 0.0453 | 0.1629 |
| Absorptionskorrektur | Empirisch | Empirisch | Empirisch |
| Transmission (max. / min.) | 0.77003 / 0.50328 | 0.7605 / 0.6714 | 0.3692 / 0.2290 |
| GooF an F ² | 1.037 | 1.078 | 0.983 |
| R Indizes [I>2σ(I)] | R1 = 0.0164 wR2 = 0.0432 | R1 = 0.0226 wR2 = 0.0569 | R1 = 0.0597 wR2 = 0.1220 |
| Restelektronendichte (e.Å ⁻³) | 0.246 / -0.249 | 0.356 / -0.355 | 0.829 / -1.054 |

Tab 5.8 Kristall- und Verfeinerungsparameter für **4d**, **5a** und **10**

Zur Strukturbestimmung geeignete Kristalle aller drei Bis(ferrio)dihalogen-silane $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiX}_2$ (**4d**, **5a**, **10**) kristallisierten bei Raumtemperatur aus gesättigten Lösungen dieser Verbindungen in Diethylether. Im Festkörper nehmen alle drei Bis(ferrio)silane eine C_2 -symmetrische Geometrie ein. Ein Blick entlang einer Fe-Si-Bindung zeigt eine verzerrte gestaffelte Konformation, in der folgende Substituentenpaare jeweils eine trans-Position zueinander einnehmen: Cp/X, CO/X, CO/Fe.

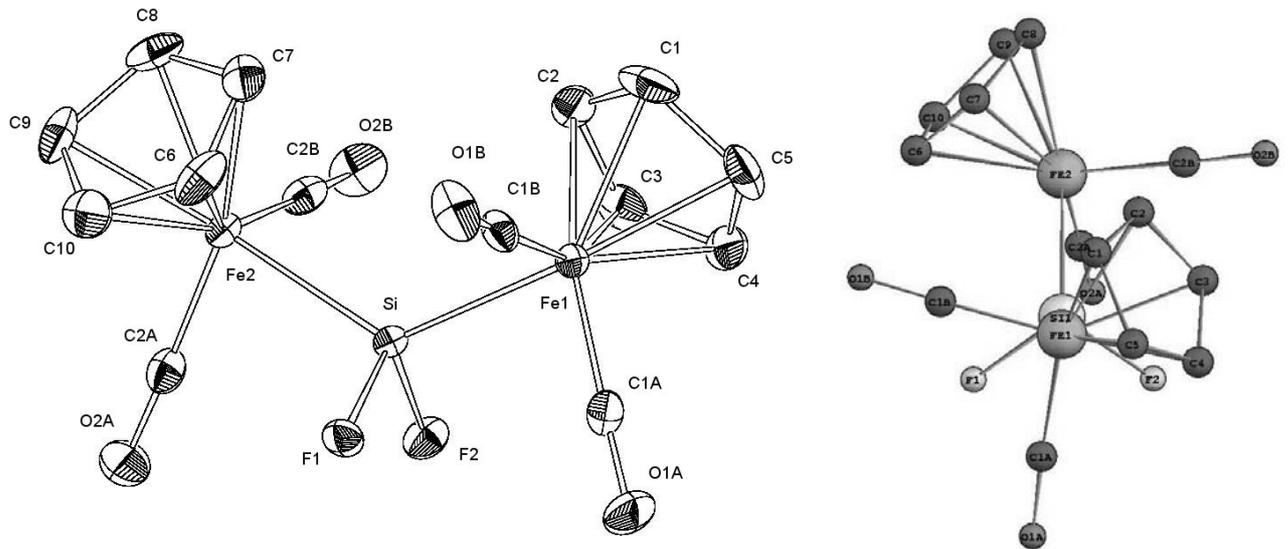
Auffälligstes Merkmal aller drei Molekülstrukturen ist die Koordinationsgeometrie des zentralen Si-Atoms, die deutlich von der idealen Tetraederform abweicht. Die Fe-Si-Fe-Bindungswinkel betragen zwischen 122.2° ($X = \text{Br}$) und 125.4° ($X = \text{Cl}$) und bestätigen die aufgrund der Bent'schen Regel zu erwartende Winkelaufweitung zwischen den beiden elektropositiven Si-Substituenten. Dieser Regel zufolge besitzen elektronenreiche Bindungen aufgrund ihres hohen s-Orbital-Anteils einen höheren Raumbedarf als elektronenarme Bindungen. Dementsprechend betragen die X-Si-X-Winkel zwischen den elektronegativen Halogensubstituenten lediglich $98.7 - 99.3^\circ$. Innerhalb der Reihe F, Cl, Br läßt sich jedoch kein einheitlicher Trend bezgl. der eben diskutierten Bindungswinkel erkennen.

| $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiX}_2$ | X = F | X = Cl | X = Br |
|---|----------------|----------------|----------------|
| Winkel Fe-Si-Fe | 125.27° | 125.44° | 122.16° |
| Winkel X-Si-X | 99.22° | 99.31° | 98.74° |
| d (Fe-Si) in pm | 229.4 | 230.5 | 230.2 |

Tab.5.9 Vergleich wichtiger Strukturparameter von **10**, **4d** und **5a**

Die Fe-Si-Atomabstände liegen zwar bei allen drei untersuchten Bis(ferrio)silanen noch unterhalb der Summe der Kovalenzradien von Eisen und Silicium (2.34 \AA), sind aber in allen Fällen deutlich länger als die Fe-Si-Abstände vergleichbarer Mono(ferrio)silane $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiR}_3$ ($2.20 - 2.29 \text{ \AA}$).

Die Erklärung hierfür liegt vermutlich in einem vergleichsweise geringen Fe-Si-Doppelbindungsbeitrag aufgrund der elektronischen Konkurrenzsituation zweier $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Fragmente am selben Si-Zentrum. Ähnliche Beobachtungen konnten auch an den beiden anderen bislang strukturell charakterisierten Bis(ferrio)silylkomplexen dieses Typs $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}_2$ ($d(\text{Fe-Si}) = 234 \text{ pm}$)^[20] bzw. $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ ($d(\text{Fe-Si}) = 232 \text{ pm}$)^[49] gemacht werden.

Abb. 5.3 Ortep-Plot und Blick entlang der Fe-Si-Achse in **10**

| | | | | | |
|-------------|-----------|-------------|------------|--------------|------------|
| Si(1)-Fe(1) | 2.2924(4) | Si(1)-F(1) | 1.6412(8) | C(1A)-O(1A) | 1.1521(19) |
| Si(1)-Fe(2) | 2.2955(4) | Fe(1)-C(1A) | 1.7565(16) | C(1B)-O(1B) | 1.1528(19) |
| Si(1)-F(2) | 1.6323(9) | Fe(1)-C(1B) | 1.7534(15) | Fe(1)-Z(1cp) | 1.729(1) |

Tab. 5.10 Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] von **10**

| | | | |
|-------------------|-------------|-------------------|------------|
| F(2)-Si(1)-F(1) | 99.22(5) | C(1B)-Fe(1)-C(1A) | 95.99(7) |
| Fe(1)-Si(1)-Fe(2) | 125.269(18) | O(1A)-C(1A)-Fe(1) | 177.16(14) |
| Fe(1)-Si(1)-F(1) | 108.45(3) | O(1B)-C(1B)-Fe(1) | 178.55(14) |

Tab 5.11. Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von **10**

| | | | |
|-------------------------|-----------|------------------------|------------|
| Fe(2)-Si(1)-Fe(1)-C(1A) | 170.42(5) | F(2)-Si(1)-Fe(1)-C(1B) | -159.02(6) |
| Fe(2)-Si(1)-Fe(1)-C(1B) | 74.18(5) | F(1)-Si(1)-Fe(1)-C(1A) | 43.45(6) |
| F(2)-Si(1)-Fe(1)-C(1A) | -62.79(6) | F(1)-Si(1)-Fe(1)-C(1B) | -52.79(6) |

Tab 5.12. Ausgewählte Torsionswinkel [$^\circ$] von **10**

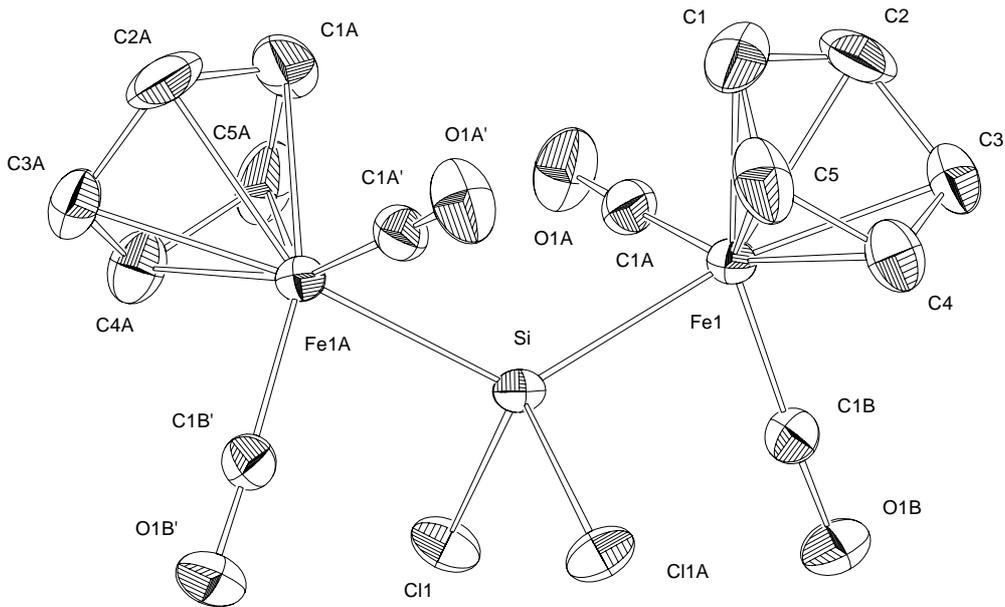


Abb. 5.4 Ortep-Plot von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiCl}_2$ (**4d**)

| | | | | | |
|-------------|------------|-------------|------------|-------------|-----------|
| Si(1)-Fe(1) | 2.3048(3) | Fe(1)-C(1B) | 1.7578(15) | Fe(1)-Z(cp) | 1.7285(7) |
| Cl(1)-Si(1) | 2.1366(4) | C(1A)-O(1A) | 1.1464(18) | | |
| Fe(1)-C(1A) | 1.7512(15) | C(1B)-O(1B) | 1.1423(18) | | |

Tab. 5.13 Ausgewählte Bindungsabstände in $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiCl}_2$

| | | | |
|--------------------|-------------|-------------------|------------|
| Cl(1)-Si(1)-Cl(1A) | 99.31(3) | C(1A)-Fe(1)-C(1B) | 93.80(7) |
| Fe(1)-Si(1)-Fe(1A) | 125.44(2) | O(1A)-C(1A)-Fe(1) | 178.10(14) |
| Cl(1)-Si(1)-Fe(1) | 108.606(11) | O(1B)-C(1B)-Fe(1) | 177.61(13) |

Tab. 5.14 Ausgewählte Bindungswinkel in $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiCl}_2$

| | | | |
|--------------------------|------------|--------------------------|-----------|
| Fe(1A)-Si(1)-Fe(1)-C(1B) | -166.98(5) | Cl(1)-Si(1)-Fe(1)-C(1A) | 53.41(6) |
| Cl(1A)-Si(1)-Fe(1)-C(1B) | 65.41(5) | Cl(1A)-Si(1)-Fe(1)-C(1A) | 159.28(5) |
| Cl(1)-Si(1)-Fe(1)-C(1B) | -40.47(5) | Fe(1A)-Si(1)-Fe(1)-C(1A) | -73.10(5) |

Tab. 5.15 Ausgewählte Torsionswinkel in $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiCl}_2$

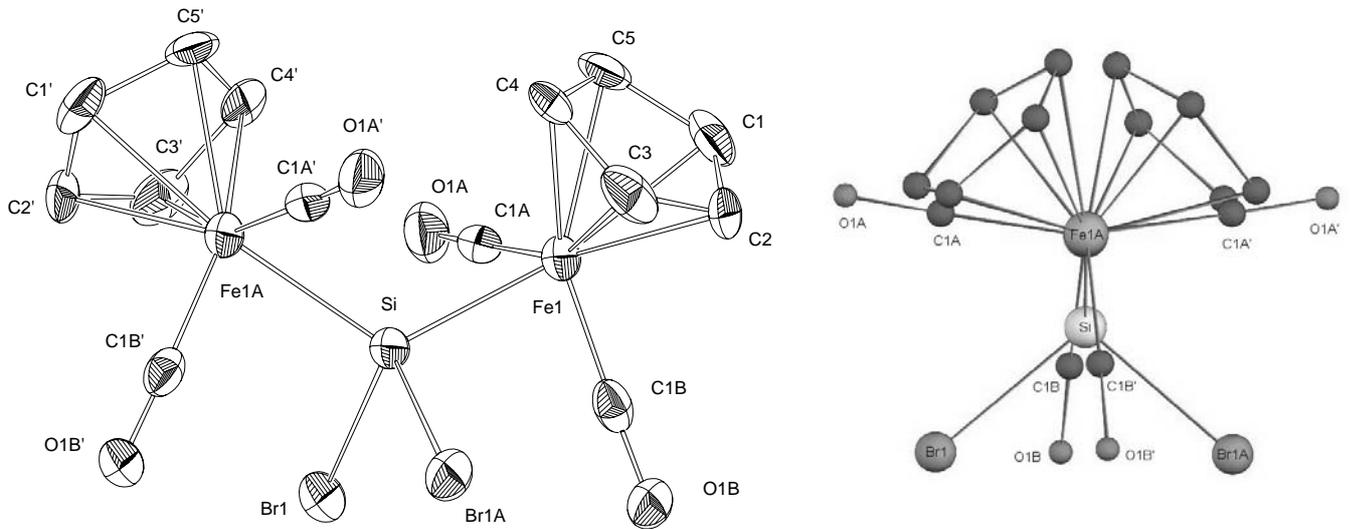


Abb. 5.5 Molekülstruktur von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{SiBr}_2$ **5a** mit C_2 -Symmetrie

| | | | | | |
|-------------|------------|-------------|-----------|-------------|----------|
| Fe(1)-Si(1) | 2.3021(19) | Fe(1)-C(1B) | 1.739(9) | Fe(1)-Z(cp) | 1.733(3) |
| Si(1)-Br(1) | 2.318(2) | C(1A)-O(1A) | 1.156(10) | | |
| Fe(1)-C(1A) | 1.758(10) | C(1B)-O(1B) | 1.160(9) | | |

Tab. 5.16. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] in **5a**

| | | | |
|--------------------|------------|-------------------|----------|
| Fe(1)-Si(1)-Fe(1A) | 122.16(14) | C(1B)-Fe(1)-C(1A) | 95.0(4) |
| Br(1A)-Si(1)-Br(1) | 98.74(12) | O(1A)-C(1A)-Fe(1) | 178.5(7) |
| Fe(1)-Si(1)-Br(1) | 108.25(5) | O(1B)-C(1B)-Fe(1) | 178.3(7) |

Tab. 5.17 Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **5a**

| | | | |
|--------------------------|----------|--------------------------|-----------|
| C(1A)-Fe(1)-Si(1)-Br(1) | 48.1(3) | C(1B)-Fe(1)-Si(1)-Br(1A) | 59.1(3) |
| C(1A)-Fe(1)-Si(1)-Br(1A) | 154.3(3) | C(1B)-Fe(1)-Si(1)-Br(1) | -47.1(3) |
| C(1A)-Fe(1)-Si(1)-Fe(1A) | -78.9(3) | C(1B)-Fe(1)-Si(1)-Fe(1A) | -174.1(3) |

Tab. 5.18 Ausgewählte Torsionswinkel [°] in **5a**

6. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden, soweit nicht anders angegeben unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Glasgeräte wurden durch Ausheizen im Ölpumpenvakuum getrocknet und mit trockenem Stickstoff belüftet. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden zum Absolutieren über LiAlH_4 (*n*-Pentan, Petrolether, Cyclohexan, Diethylether) bzw. über Na/K-Legierung (Benzol, Toluol, THF) refluxiert und unter trockenem Stickstoff abdestilliert. Die verwendeten Silane $(\text{H})(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$, HSiCl_3 wurden vor Gebrauch unter N_2 -Atmosphäre destilliert. Alle NMR-Spektren wurden an Geräten des Typs JNM-LA³⁰⁰ (JEOL) aufgenommen. Für ^1H - und ^{13}C -Spektren diente das jeweilige Lösungsmittel als interner, für ^{29}Si -Spektren Tetramethylsilan und für ^{31}P -Spektren Phosphorsäure als externer Standard.

Infrarot-Spektren wurden an einem Spektralphotometer der Firma Perkin Elmer Modell 283 aufgenommen. Die Proben wurden als Lösungen in NaCl-Küvetten (Schichtdicke 0.1 mm) vermessen.

Die Ausgangsmaterialien: $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]\text{Na}$ ^[55], $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSi}(\text{H})\text{Cl}_2$ ^[56], $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeSi}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{Cl}$ ^[12b], $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiHCl}$ ^[12b], $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}_2$ ^[57], $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiCl}_2$ ^[12b], $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}$ ^[12b], $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Si}(\text{H})\text{CH}_3)$ ^[20], $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SiH}_2)$ ^[57], $\text{Cp}(\text{OC})(\text{PMe}_3)\text{Fe-H}$ und $\text{Cp}(\text{OC})(\text{PPh}_3)\text{Fe-H}$ ^[58] wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften dargestellt.

6.1 Halogenierung von Bis(ferrio)silanen $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiRR}'$

1. μ^2 -[*(Dibrom)silandiyl*]-bis[*dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)eisen)] (**5a**)

188 mg (0.490 mmol) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}_2$ (**4c**) und 180 mg (0.543 mmol) CBr_4 werden in 7 ml Benzol gelöst. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur werden leichtflüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt. Der verbleibende Rückstand von **5a** wird mit 5 ml kaltem *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. – Ausbeute 240 mg (93 %). – orange-gelber Feststoff.

Schmp. 45 °C (Zers.)

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Si}$ (541.83)

| | | |
|------|---------|--------|
| Ber. | C 31.03 | H 1.86 |
| Gef. | C 29.76 | H 2.04 |

2. μ^2 -[(Brommethyl)silandiyl]-bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen] (**5b**)

306 mg (0.769 mmol) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}$ (**4b**) werden in 5 ml Benzol gelöst und mit 286 mg (0.862 mmol) CBr_4 versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird Flüchtigtes i. Vak entfernt. Der verbleibende Rückstand von **5b** wird mit 5 ml kaltem *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. – Ausb. 349 mg (95 %). – oranger Feststoff.

| | | | |
|---|------|---------|--------|
| Schmp. 27 °C (Zers.) | Ber. | C 37.77 | H 2.75 |
| $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BrFeO}_4\text{Si}$ (476.9) | Gef. | C 33.99 | H 2.41 |

3. μ^2 -[(Diiod)silandiyl]-bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen] (**8**)

a) aus $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}_2$ und Cl_4 : 394 mg (1.026 mmol) **4c** und 586 mg (1.129 mmol) Cl_4 werden in 10 ml Benzol gelöst und bei 0 °C gerührt. Nach 1 h werden unlösliche Reaktionsprodukte abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Es verbleibt ein schwarz-brauner Feststoff, der laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben **8** auch $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-I}$ (**7a**) und weitere nicht identifizierte Nebenprodukte enthält.

b) aus $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}_2$ und CH_2I_2 : Eine Lösung von 410 mg (1.07 mmol) **4c** in 10 ml Benzol wird mit einem Überschuß (2.70 g, 10.1 mmol) CH_2I_2 versetzt. Nach 8 h Rühren bei 50 °C läßt sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch vollständige Umsetzung beobachten. Flüchtige Reaktionsbestandteile werden daraufhin i. Vak entfernt, der verbleibende Rückstand von **8** mit 5ml kaltem *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. – hellgelber Feststoff. – Ausb. 598 mg (88 %).

| | | | |
|--|------|---------|--------|
| Schmp. 92 °C (Zers.) | Ber. | C 26.45 | H 1.59 |
| $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{I}_2\text{O}_4\text{Si}$ | Gef. | C 26.71 | H 1.84 |

4. Umsetzung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}(\text{CH}_3)$ (**4b**) mit Tetraiodmethan

Eine Lösung von 403 mg (1.01 mmol) **4b** in 10 ml Benzol wird bei 0 °C mit 579 mg (1.11 mmol) Cl_4 versetzt. Nach 1 h werden unlösliche Reaktionsprodukte über Celite abfiltriert und das Filtrat i. Vak eingedampft. Es verbleibt ein schwarzer Feststoff, der

laut spektroskopischen Befunden aus $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-I}$ (**7a**) und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-Si}(\text{CH}_3)_2$ (**6a**) im Verhältnis 1 : 2 besteht. Weitere Versuche zur Trennung des Produktgemisches durch fraktionierende Kristallisation waren nicht erfolgreich.

5. [Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio](dimethoxy)methylsilan (**6c**)

a) aus $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-Si}(\text{CH}_3)_2$: 100 mg des Gemisches aus 4. werden in 5 ml Benzol mit 1 ml Methanol und 0.5 ml (2.5 mmol) Triethylamin versetzt. Nach 6 h Rühren bei Raumtemperatur werden unlösliche Reaktionsprodukte abfiltriert. Nach Eindampfen des Filtrats i. Vak. verbleiben 80 mg (0.28 mmol) **6c**.

b) aus $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$: Eine Lösung von 230 mg (0.79 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ in 5 ml Benzol wird mit 0.2 ml (1.0 mmol) Triethylamin und 0.5 ml (12.5 mmol) Methanol versetzt. Die Reaktionslösung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt, über Celite filtriert und anschließend i. Vak. eingedampft. Der verbleibende ölige Rückstand wird in 5 ml *n*-Pentan aufgenommen. Durch Abkühlen auf -78°C läßt sich festes **6c** aus dieser Lösung ausfrieren. - Ausb. 197 mg (88 %). – oranger Feststoff.

| | | | |
|--|------|---------|--------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{FeO}_4\text{Si}$ (282.15) | Ber. | C 42.57 | H 5.00 |
| | Gef. | C 41.83 | H 4.56 |

6. Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio-trifluorsilan (**9**)

Eine Lösung von 720 mg (1.59 mmol) **4d** in 10 ml Benzol wird mit 800 mg (4.11 mmol) AgBF_4 versetzt und zum Sieden erhitzt. Es entstehen weiße Nebel von BF_3 , die im Stickstoffstrom aus dem Reaktionskolben entfernt werden. Nach 6 h zeigt eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Reaktionskontrolle vollständige Umsetzung des Eduktes an. Die Reaktionslösung wird daraufhin filtriert und i. Vak. eingedampft. Als Rückstand verbleibendes **9** wird durch Sublimation (10^{-4} Torr, 80°C) gereinigt. – hellgelbe Kristalle. – Ausb. 175 mg (42 %).

Schmp.: 85°C

| | | | |
|--|------|---------|--------|
| $\text{C}_7\text{H}_5\text{FeF}_3\text{O}_2\text{Si}$ (262.04) | Ber. | C 32.09 | H 1.92 |
| | Gef. | C 32.22 | H 2.12 |

7. μ^2 -[(Difluor)silandiyl]-bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen] (**10**)

Zu einer Lösung von 280 mg (0.729 mmol) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}_2$ (**4c**) in 15 ml Benzol werden bei 0 °C 96 mg (1.094 mmol) HBF_4 (etherische Lsg. 40%) hinzugegeben, woraufhin eine leichte Gasentwicklung einsetzt. Die Reaktionslösung wird nach 1 h über Celite filtriert und i. Vak. auf 1 ml eingedunstet. Durch Zugabe von 5 ml *n*-Pentan wird **10** ausgefällt. – Ausb. 150 mg (50 %). – hellgelber Feststoff.

Schmp. 178 °C

 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Si}$ (420.01)

| | | |
|------|---------|--------|
| Ber. | C 40.04 | H 2.40 |
| Gef. | C 39.54 | H 2.63 |

6.2 μ^2 -CO-verbrückte Silylkomplexe8. μ^2 -Carbonyl-(μ^2 -dibromsilandiyl)-bis[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)-eisen](Fe-Fe) (**13**)

Eine Lösung von 120 mg (0.220 mmol) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiBr}_2$ (**5a**) in 5 ml Benzol wird unter NMR- spektroskopischer Reaktionskontrolle mit UV-Licht bestrahlt. Nach 2-3 h beobachtet man vollständigen Umsatz des Eduktes **5a**. Die Reaktionslösung wird daraufhin von unlöslichen Zersetzungsprodukten abfiltriert und i. Vak. auf ca. 1 ml eingedunstet. Durch Zugabe von 3 ml kaltem *n*-Pentan lässt sich **13** aus der Lösung ausfällen. Das Produkt besteht laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus zwei Isomeren im Verhältnis 1 : 8. – Ausb. 88 mg (76%). - dunkelroter Feststoff.

 $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Si}$ (513.9)

| | | |
|------|---------|--------|
| Ber. | C 30.39 | H 1.96 |
| Gef. | C 30.75 | H 2.48 |

9. μ^2 -Carbonyl-(μ^2 -brommethylsilandiyl)-bis[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)-eisen](Fe-Fe) (**14**)

a) *Belichtung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiBr}(\text{CH}_3)$* : In einem NMR-Rohr werden 10 mg $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiBr}(\text{CH}_3)$ (**5b**) in 0.5 ml $[\text{D}_6]$ -Benzol gelöst und mit UV-Licht bestrahlt. Nach ca. 30 min. hat sich **5b** vollständig zu $\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{Fe}_2\text{SiBr}(\text{CH}_3)$ (**14**) umgesetzt. Neben den beiden Isomeren von **14** (cis : trans = 8 : 1) lassen sich spektroskopisch geringe Mengen des Eisenbromids $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-Br}$ nachweisen.

b) *Bromierung von $Cp_2(CO)_3Fe_2SiH(CH_3)$* : Eine Lösung von 176 mg (0.476 mmol) $Cp_2(CO)_3Fe_2Si(CH_3)H$ (**12b**) in 5 ml Benzol wird mit 182 mg (0.549 mmol) CBr_4 versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak entfernt und der Feststoff mit insgesamt 15 ml *n*-Pentan gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. erhält man **5b** als Gemisch zweier Isomere (cis : trans = 10 : 1). – Ausb. 167 mg (0.372 mmol) (78%). - dunkelroter Feststoff.

$C_{14}H_{13}BrFe_2O_3Si$ (448.9)

| | | |
|------|---------|--------|
| Ber. | C 37.46 | H 2.92 |
| Gef. | C 35.62 | H 2.50 |

10. Belichtung von $[Cp(OC)_2Fe]_2SiI_2$ (**8**)

In einem NMR-Rohr werden ca 20 mg (0.031 mmol) **8** in 0.5 ml D_6 -Benzol gelöst und mit UV-Licht bestrahlt. Nach 15 min. beobachtet man vollständigen Abbau des Ausgangsmaterials zu $Cp(OC)_2Fe$ -I, $[Cp(OC)_2Fe]_2$ und unlöslichen Polysilylenen.

11. Umsetzung von $[Cp(OC)Fe_2](\mu-CO)(\mu-SiH_2)$ (**12a**) mit Tetraiodmethan

In einem NMR-Rohr wird eine Lösung von ca 20 mg **12a** (0.056 mmol) in 0.5 ml D_6 -Benzol bei Raumtemperatur mit 52 mg (0.1 mmol) CI_4 versetzt. Nach 5 min. lässt sich 1H -NMR-spektroskopisch vollständige Zersetzung zu $Cp(OC)_2Fe$ -I und CHI_3 feststellen.

6.3 Reduktion von Bis(ferrio)-dihalogensilanen

12. Umsetzung von $[Cp(CO)_2Fe]_2SiBr_2$ (**5a**) mit Naphtyllithium

Zu einer Lösung von 160 mg (0.295 mmol) **5a** in 7 ml THF werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 0.6 ml einer 1-M Lösung von Naphtyllithium (0.6 mmol) in THF langsam zugetropft. Nach ca. 1 h lässt sich NMR-spektroskopisch keine Reaktion beobachten. Die Reaktionslösung wird daraufhin unter ständiger Reaktionskontrolle langsam bis auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Bei dieser Temperatur lässt sich nach 2-3 h Zersetzung des Eduktes zu $Cp(CO)_2Fe$ -Br (**7b**) beobachten. Der Versuch wird daraufhin abgebrochen.

13. Umsetzung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiI}_2$ (**8**) mit Naphtyllithium

Analog zu Versuch 12 werden 100 mg (0.160 mmol) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiI}_2$ (**8**) mit 0.35 ml (0.35 mmol) Naphtyllithium in THF umgesetzt. Nach 2d Rühren bei Raumtemperatur beobachtet man NMR-spektroskopisch beginnende Zersetzung zu $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-I}$.

14. Umsetzung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiBr}_2$ (**5a**) mit Kalium

90 mg (0.17 mmol) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiBr}_2$ (**5a**) werden in 5 ml THF gelöst und bei -78°C mit 25 mg (0.64 mmol) Kalium versetzt. Nach 2 h Rühren bei dieser Temperatur läßt sich NMR-spektroskopisch keine Reaktion feststellen. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin 1d bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und i. Vak. eingedampft. Es verbleiben 60 mg eines rötlich-braunen Feststoffes, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Signale von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-Br}$ (**7b**) und weiteren Cp-haltigen Produkten aufweist (4.0 – 4.5 ppm). Im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum konnte jedoch kein Si-haltiges Produkt nachgewiesen werden.

15. Umsetzung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiI}_2$ (**8**) mit Kalium

Analog zu 14. werden 100 mg (0.16 mmol) von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiI}_2$ (**8**) mit 50 mg (1.28 mmol) Kalium umgesetzt. Nach 2-3 h Rühren bei 20°C isoliert man 50 mg eines schwarz-braunen Feststoffes, der neben $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-I}$ (**7b**) einige weitere unidentifizierte Cp-haltige Produkte enthält ($^1\text{H-NMR}$: 4.0 – 4.5 ppm).

16. Umsetzung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiBr}_2$ (**5a**) mit Natrium/Kalium-Legierung

240 mg (0.443 mmol) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiBr}_2$ (**5a**) werden in 10 ml THF gelöst und bei -78°C mit 300 mg Na/K-Legierung versetzt. Nach 2-3 h Rühren beobachtet man das Ausfallen eines unlöslichen braunen Feststoffes und Zersetzung zu einem Gemisch verschiedener Cp-haltiger Produkte ($^1\text{H-NMR}$: 4.0 – 4.5 ppm). Der Versuch wird daraufhin abgebrochen.

6.4 Phosphan-substituierte Bis(ferrio)silane un Ferrio-Wolframiosilane

17. Belichtung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}$ (**4b**) mit PMe_3

In einem NMR-Rohr werden ca. 10 mg (0.02 mmol) **4b** in 0.5 ml $[\text{D}_6]$ -Benzol gelöst und mit einem Überschuß (0.05 ml, 0.6 mmol) Trimethylphosphan versetzt. Die Reaktionslösung wird unter NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle mit einer UV-Lampe (Hanau, 600 W) belichtet. Nach 6 h hat **4b** vollständig abreagiert. Man beobachtet im ^1H -NMR-Spektrum eine Vielzahl von Cp-Signalen (3.90 – 4.97 ppm) bzw. CH_3 -Signalen (0.65 – 1.42 ppm). Das ^{31}P -Spektrum weist mehrere Signale zwischen 24.65 und 40.90 ppm auf. Durch Vergleich mit literaturbekannten Daten können in diesem Reaktionsgemisch die drei Isomere des μ^2 -CO-verbrückten Silylkomplexes $\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{Fe}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}$ (**12b**), der von Ries beschriebene Komplex $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{Fe}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}$ ^[49] sowie $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ identifiziert werden.

18. Belichtung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}_2$ (**4c**) mit PMe_3

Analog zu 17. werden in einem NMR-Rohr ca. 10 mg (0.03 mmol) **4c** und 0.05 ml (0.6 mmol) Trimethylphosphan in 0.5 ml $[\text{D}_6]$ -Benzol belichtet. Nach 6 h erhält man ein Produktgemisch, dessen ^{31}P -NMR-Spektrum die Bildung zahlreicher phosphorhaltiger Produkte belegt (30.89 – 40.92 ppm). Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man zahlreiche Signale von Cp-Gruppen (3.95 – 4.48 ppm) bzw. PMe_3 -Liganden (0.71 – 1.21 ppm). Bei 7.32 bzw. 5.80 ppm erkennt man die Signale zweier Si-H Protonen welche in einem AB-Muster miteinander koppeln ($^2J_{\text{HSiH}} = 19$ Hz). Beide weisen Signale darüberhinaus noch P-H-Kopplungen von 2 Hz bzw. 14 Hz auf. Diese Daten deuten auf die Bildung der cis-Cp-isomeren Form des einfach PMe_3 -substituierten μ^2 -CO-Komplexes $\text{Cp}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{Fe}_2\text{SiH}_2$ hin. Darüberhinaus lassen sich im entstandenen Produktgemisch noch die cis- bzw. trans-Form des phosphanfreien μ^2 -CO-Komplexes $\text{Cp}_2(\text{CO})_3\text{Fe}_2\text{SiH}_2$ (**12a**) identifizieren.

19. Belichtung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiClH}$ (**4a**) mit PMe_3

Analog zu 17. werden ca 10 mg (0.02 mmol) **4a** in $[\text{D}_6]$ -Benzol mit 0.05 ml PMe_3 belichtet. Nach ca 10 h beobachtet man NMR-spektroskopisch Zersetzung von **4a** zu einem nicht identifizierbaren Produktgemisch (^1H -NMR: 3.84 – 4.55 ppm; ^{31}P -NMR: 26.17 – 40.83 ppm).

20. Belichtung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}$ (**4b**) mit $\text{P}(\text{pTol})_3$

10 mg (0.02 mmol) **4b** und 20 mg (0.06 mmol) Tris(para-tolyl)phosphan werden in einem NMR-Rohr in 0.5 ml $[\text{D}_6]$ -Benzol gelöst. Nach 5 h Belichtung beobachtet man die Bildung des Silylkomplexes $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{H})$ (**12b**). Bei weiterer Bestrahlung (25 h) tritt Zersetzung zu $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ ein.

21. Belichtung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}_2$ (**4c**) mit $\text{P}(\text{pTol})_3$

In einem NMR-Rohr werden 10 mg (0.02 mmol) **4c** in 0.5 ml $[\text{D}_6]$ -Benzol mit 20 mg (0.06 mmol) Tris(*p*-tolyl)phosphan belichtet. Nach 3 h beobachtet man die Bildung des μ^2 -CO-verbrückten Silylkomplexes $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SiH}_2)$ (**12a**). Bei längerer Bestrahlung (ca. 30 h) lassen sich das Zerfallsprodukt $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ und geringe Spuren phosphansubstituierter Verbindungen nachweisen (^{31}P -NMR: 70.74 – 86.95 ppm).

22. μ^2 -Chlorsilandiyl-[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen][carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)eisen] (**17**)

Eine Lösung von 300 mg (1.0 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{Fe-H}$ (**15a**) in 10 ml Toluol wird bei -78°C mit 0.15 ml (1.0 mmol) TMEDA und 0.7 ml einer 1.6-M Lösung (1.0 mmol) *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Man beobachtet eine schwache Gasentwicklung und eine Verfärbung der Lösung von gelb nach orange-rot. Nach 1 h wurde die Lösung auf ca. 5 ml eingeeengt und anschließend bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 276 mg (1.0 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{H}$ (**3a**) in 5 ml Cyclohexan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Nach Einengen des Filtrats bis auf 2 ml und Zugabe von *n*-Pentan scheidet sich ein schwarzes harzartiges Rohprodukt ab. Durch mehrfaches Extrahieren mit Benzol und anschließende Fällung mit *n*-Pentan läßt sich **17** weitgehend, jedoch nicht vollständig vom Nebenprodukt $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-Fe}(\text{PMe}_3)(\text{CO})\text{Cp}$ (**18**) trennen. Ausb. 40 mg (~ 10 %). - grau-grüner Feststoff.

23. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{H}$ (**3a**) mit $[\text{Cp}(\text{CO})\text{PPh}_3\text{Fe}]\text{Li}$ (**16b**)

6.0 g (14.6 mmol) des Hydridkomplexes $\text{Cp}(\text{CO})\text{PPh}_3\text{FeH}$ (**15b**) werden in 30 ml Toluol gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 1.7 g (14.6 mmol) TMEDA und 9.1 ml einer 1.6-M *n*-BuLi-Lösung (14.6 mmol) versetzt. Nach 1 h wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 4.0 g (14.6 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{H}$ (**3a**) in 40 ml Cyclohexan zugetropft. Nach 2 h wird die Reaktionsmischung analog zu 22. aufgearbeitet. Es lassen sich jedoch nur das Ausgangsmaterial $\text{Cp}(\text{OC})(\text{PPh}_3)\text{Fe-H}$ (**15b**) sowie mehrere unidentifizierte phosphorfremie Zersetzungsprodukte isolieren.

24. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{H}$ (**3a**) mit $[\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}]\text{Li}$ (**19b**)

Zu einer Lösung von 310 mg (0.931 mmol) **3a** in 5 ml Cyclohexan wird eine Suspension von 254 mg (0.763 mmol) $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]\text{Li}$ (**19b**) in 15 ml Cyclohexan getropft. Nach 2 Tagen Rühren bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und im IR-Spektrum nur das Edukt $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{H}$ (**3a**) nachweisbar.

25. $[\text{Dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\text{phosphortrimethyl})\text{wolframio}]-[\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ferrio}]\text{chlor-silan}$ (**20a**)

Zu einer Suspension von 470 mg (1.21 mmol) $[\text{CpW}(\text{CO})(\text{P}(\text{Me})_3)]\text{Li}$ (**19a**) in 10 ml Cyclohexan wird eine Lösung von 300 mg (1.08 mmol) **3a** in 10 ml Cyclohexan getropft. Da nach 1 d Rühren bei Raumtemperatur keine Reaktion eintritt, wird das Reaktionsgemisch bis zur vollständigen Umsetzung von **3a** noch 4 h auf $70 - 80^\circ\text{C}$ erwärmt. Unlösliche Bestandteile werden daraufhin abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der verbleibende Feststoff wird dreimal in einem 10:1 Gemisch aus Cyclohexan und Benzol aufgenommen und durch Fällung mit je 5 ml *n*-Pentan gereinigt. Nach Trocknen i. Vak. erhält man ein Produktgemisch (2 : 1) aus **20a** und dem silylfreien Eisen-Wolframkomplex $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-W}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{Cp}$. - Ausbeute 50 mg (~ 7 % **20a**). - Braun-grüner Feststoff

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ClFeO}_4\text{PSiW}$ (616.5). - Charakterisierung erfolgt NMR- und IR-spektroskopisch.

26. Umsetzung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{W-Si}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{Cl}]$ (**21b**) mit $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}] \text{Na}$ (**1**)

1.211 g (2.300 mmol) $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{W-Si}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{Cl}]$ (**21b**) werden in 20 ml Cyclohexan suspendiert und zu einer Suspension von 460 mg (2.306 mmol) Natriumferrat (**1**) in 10 ml Cyclohexan getropft. Nach 10 Tagen Rühren bei Raumtemperatur kann im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur eine Zersetzung der Edukte zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ und $\text{Cp}^*(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{WH}$ nachgewiesen werden.

27. $[\text{Dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\text{phosphortrimethyl})\text{wolframio}]-[\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ferrio}]\text{-methyl-silan}$ (**22a**)

692 mg (1.502 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{W-Si}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{Cl}$ (**21a**) werden in 20 ml Cyclohexan aufgeschlämmt und zu einer Suspension von 300 mg (1.50 mmol) Natriumferrat (**1**) in 10 ml Cyclohexan getropft. Nach 2 d Rühren bei RT wird Unlösliches abfiltriert. Das Filtrat wird i.Vak. bis auf 2 ml eingengt und der Feststoff mit 5 ml *n*-Pentan ausgefällt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol/*n*-Pentan bzw. nach Ausfrieren aus Toluol (-78 °C) liegt **22a** als Gemisch (1 : 1) mit $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ vor. - Ausbeute: 337 mg (~ 15 % bzgl. **22a**). - Hellbrauner Feststoff.

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{FeO}_4\text{PSiW}$ (602.13). – Charakterisierung erfolgt NMR- und IR-spektroskopisch.

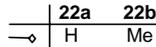
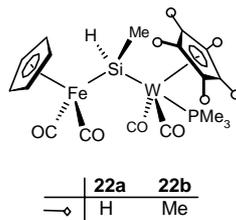
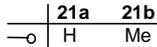
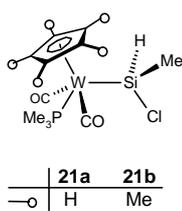
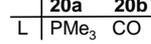
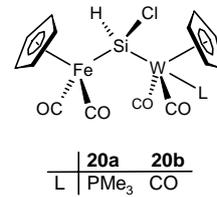
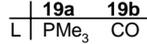
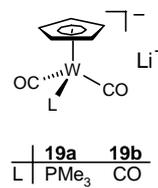
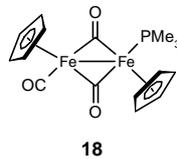
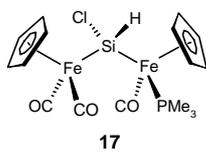
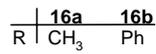
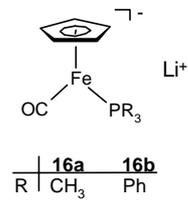
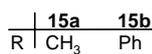
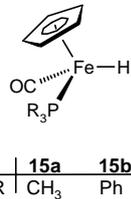
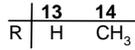
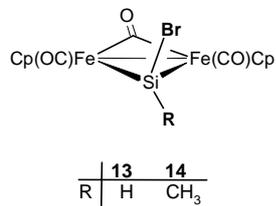
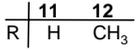
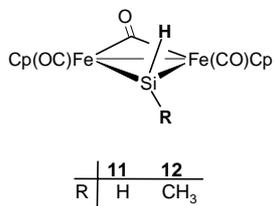
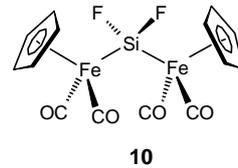
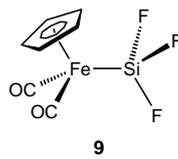
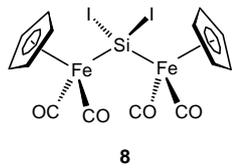
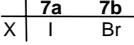
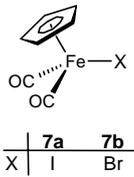
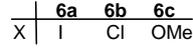
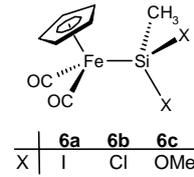
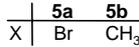
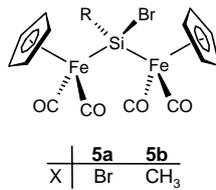
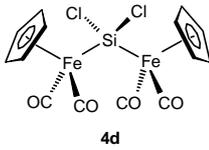
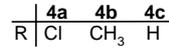
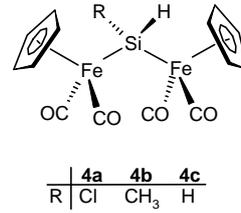
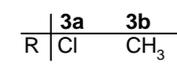
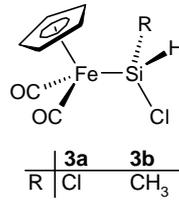
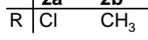
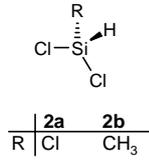
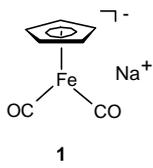
7. Literaturverzeichnis

- [1] T.S. Piper, D. Lemal, G. Wilkinson, *Naturwissenschaften* **1956**, *43*, 129.
- [2] N.J. Archer, R.N. Haszeldine, R.V. Parish, *Chem. Commun.* **1971**, 524.
- [3] A.J. Chalk, *Chem. Commun.*, **1970**, 847.
- [4] J.W. Ryan, J.L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 895.
- [5] B. D. Karstedt, U.S.-Patent 3775452, **1973**.
- [6] a) H. Ogino, H. Tobita, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 223. – b) C. S. Cundy, B. M. Kingston, M. F. Lappert, *Adv. Organomet. Chem.* **1973**, *11*, 253. c) E. H. Brooks, R. J. Cross, *Organomet. Chem. Rev. A* **1970**, *6*, 227. – W. Petz, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019.
- [7] a) M. D. Fryzuk, L. Rosenberg, S. J. Rettig, *Organometallics* **1996**, *15*, 2871. – b) M. D. Fryzuk, L. Rosenberg, S. J. Rettig, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 345.
- [8] a) W. D. Wang, R. Eisenberg, *Organometallics* **1992**, *11*, 908. – b) W. D. Wang, R. Eisenberg, *Organometallics* **1991**, *10*, 2222.
- [9] R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 278.
- [10] A. Brookes, S. A. R. Knox, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3469.
- [11] B. J. Aylett, H. M. Colquhoun, *J. Chem. Res.* **1977**, *1*, 1677.
- [12] a) W. Malisch, W. Ries. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 120. – b) W. Malisch, W. Ries, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1304.
- [13] W. Malisch, H.-U. Wekel, I. Grob, F. H. Köhler, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 601.
- [14] J. Powell, J. F. Sawyer, M. Shiralian, *Organometallics* **1989**, *8*, 577.
- [15] S. Schmitzer, Diss. Universität Würzburg **1992**.
- [16] a) D. L. Lichtenberger, A. Rai-Chaudhuri, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2923. - b) K. Hübler, P. A. Hunt, S. M. Maddock, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, D. M. Salter, P. Schwerdtfeger, L. J. Wright, *Organometallics* **1997**, *16*, 5076.
- [17] H. Hashimoto, H. Tobita, H. Ogino, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 205.
- [18] R. McDonald, M. Cowie, *Organometallics* **1990**, *9*, 2468.

-
- [19] A. J. Cleland, S. A. Fieldhouse, B. H. Freeland, R. J. O'Brian, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 32, C15.
- [20] H. Käß, Dissertation, Universität Würzburg **1991**.
- [21] H. Tobita, H. Izumi, S. Ohnuki, M. C. Ellerby, M. Kikuchi, S. Inomata, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7013.
- [22] a) S. D. Grumbine, T. D. Tilley, F. P. Arnold, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7884. – b) C. Leis, D. L. Wilkinson, H. Handwerker, C. Zybill, G. Müller, *Organometallics* **1992**, 11, 514. – c) S. D. Grumbine, R. K. Chadha, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1518.
- [23] M. A. Brook, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 71.
- [24] R. West, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1201. – b) R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 231. – c) T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 902.
- [25] K. Triplett, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5747.
- [26] W. F. Banholzer, N. Lewis, W. Ward, *J. Catal.* **1986**, 101, 405.
- [27] C.-S. Liu, T.-L. Hwang, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1985**, 29, 1. – b) M. Weidenbruch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 275. – c) I. M. T. Davidson, K. J. Hughes, S. Ijadi-Maghsoodi, *Organometallics* **1986**, 6, 639.
- [28] a) S. Zhang, R. T. Conlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4272. – b) S. Zhang, P. E. Wagenseller, R. T. Conlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4278. – c) M. G. Steinmetz, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 5.
- [29] P. Boudjouk, U. Samaraweera, R. Sooriyakumaran, J. Chrisciel, K. R. Anderson, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1406.
- [30] a) S. Masamune, Y. Eriyama, T. Kawase, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 601. – b) H. Watanabe, K. Takeuchi, N. Fukawa, M. Kato, M. Goto, Y. Nagai, *Chem. Lett.* **1988**, 1341.
- [31] S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1150. – b) A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 311. – c) M. Weidenbruch, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1479.
- [32] M. F. Lappert, *Main Group Metal Chem.* **1994**, 17, 183.

-
- [33] P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1629.
- [34] H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 295.
- [35] a) M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2691. – b) M. Haaf, A. Schmiedl, T. A. Schmedake, D. R. Powell, A. J. Millevolte, M. Denk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12714. – c) M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 704.
- [36] a) B. Gerhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Blaser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1931. – b) B. Gerhus, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617, 209.
- [37] A. J. Arduengo, A. V. Rasika Dias, R. L. Harlow, M. J. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530.
- [38] M. Denk, J. C. Green, N. Metzler, M. Wagner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2405.
- [39] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 212, 9722.
- [40] Y. Kawano, H. Tobita, M. Shimoi, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8575.
- [41] *“Handbook of Chemistry and Physics”*, Ed. R. C. Weast, CRC Press, Cleveland, **1977**.
- [42] T. J. Marks, A. M. Seyam, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 31, C62
- [43] W. Malisch, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 3855.
- [44] H. Marsmann in *„NMR – Basic Principles 4c Progress”*, Eds. P. Diehl, E. Fluch, R. Kosfeld, Springer Verlag, Berlin **1981**.
- [45] a) T.N. Mitchell, H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 150, 171. – b) F. E. Brinckman, T.D. Coyle, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 660.
- [46] C.J. Jameson in *„Multinuclear NMR”*, Ed. J. Mason, Plenum Press, N.Y. **1987**.
- [47] H. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, 61, 275.

-
- [48] A.C. Blizzard, *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 950.
- [49] W. Ries, Dissertation, Universität Würzburg **1981**.
- [50] H. Tobita, Y. Kawano, H. Ogino, *Chem. Lett.* **1989**, 2155.
- [51] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
- [52] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [53] U. Schubert, G. Kraft, E. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 96, 519.
- [54] W. Malisch, S. Möller, O. Fey, H. U. Wekel, R. Pikel, U. Posset, W. Kiefer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 507, 117-124.
- [55] R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 215.
- [56] W. Malisch, M. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 2835
- [57] H.-U. Wekel, Dissertation, Universität Würzburg **1984**.
- [58] P. Kalck, R. Poilblanc, *C. R. Sci., Ser. C* **1972**, 274, 66.



Kapitel B

Bismetallierte Silanole und Siloxane

1. Kenntnisstand und Aufgabenstellung

1.1 Organosilanole

Mit der Verbindung Et_3SiOH beschrieb *Ladenburg* bereits im Jahre 1871 das erste Silanol ^[1], aber erst seit der Entdeckung der Silicone durch *Kipping* 1901 ^[2] steht diese Substanzklasse im Mittelpunkt des wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Interesses. Silicone entstehen bei der Hydrolyse von Chlorsilanen $\text{R}_n\text{SiCl}_{(4-n)}$ ($n = 1-3$) und lassen sich in ihren Materialeigenschaften durch Variation des Vernetzungsgrades oder der organischen Substituenten R gezielt beeinflussen ^[3].

Alle Silicone zeichnen sich jedoch im Gegensatz zu vielen anderen Kunststoffen auf Kohlenstoffbasis durch chemische Inertheit und eine hohe Temperaturbeständigkeit aus, die auf die starken Si-O-Bindungen des anorganischen Grundgerüsts zurückzuführen sind. Folglich finden Silicone heutzutage zahlreiche wichtige Anwendungen, z.B. als Isolierstoffe, Schmiermittel, Oberflächenbeschichtungen, Lacke, Träger für Heterogenkatalysatoren oder als physiologisch inerte Materialien in der Medizin ^[3,4]. Bei der Herstellung von Siliconen aus Chlorsilanen, aber auch bei sogenannten Sol-Gel-Prozessen ^[5], bei denen Alkoxysilane $(\text{RO})_4\text{Si}$ zu hochvernetzten Festkörpern polymerisiert werden, treten Silanole als synthetische Zwischenstufen auf ^[6]. Ihre charakteristischste Eigenschaft ist die starke Neigung zur Selbstkondensation, die dann letztlich zu Siloxanen bzw. Siliconen führt. Die hohe Kondensationsbereitschaft der meisten Organosilanole erklärt sich aus der relativ hohen Acidität der Si(OH)-Funktion ^[7]. Silanole reagieren in der Regel saurer als vergleichbare Carbinole bzw. Alkohole, obwohl ein Vergleich der Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Silicium ($\text{EN}_\text{C} = 2.50$, $\text{EN}_\text{Si} = 1.74$) zunächst Gegenteiliges erwarten ließe. Im Gegensatz zu analogen Kohlenstoffsystemen kann jedoch eine (p-d) π -Bindung von besetzten p-Orbitalen des Sauerstoffs in freie d-Orbitale des Si-Atoms erfolgen, wodurch die Elektronendichte am Sauerstoffatom gesenkt und die OH-Bindung geschwächt wird. Für einen Si-O- π -Bindungsanteil spricht auch der relativ kurze Bindungsabstand (ca. 1.65 Å in Silanolen und Siloxanen), der deutlich unter der Summe der Kovalenzradien von Si und O liegt (1.77 Å unter Berücksichtigung der Bindungspolarität) ^[8]. Verbindungen mit echter Si=O-Doppelbindung ^[9] sind dagegen fast unbekannt, im Gegensatz zur Kohlenstoff-Chemie kennt man aber stabile Vertreter, die mehrere OH-Funktionen am gleichen Si-Atom tragen. Die Darstellung solcher Verbindungen wird möglich durch sterisch

anspruchsvolle organische Substituenten am Si-Atom und erfordert zudem streng kontrollierte Reaktionsbedingungen (tiefe Temperaturen, pH-neutrales Reaktionsmedium), um weitere Kondensationsreaktionen zu verhindern. Neben klassischen Hydrolysereaktionen finden daher auch Methoden zur Oxygenierung Si-H-funktioneller Verbindungen mit Ozon^[10], Singulett-Sauerstoff^[11], Kaliumpermanganat^[12] oder Peroxycarbonsäuren^[13] Anwendung. Zudem eröffnen die in jüngerer Zeit entwickelten Verfahren zur SiH/SiOH-Transformation, wie die durch Methyltrioxorhenium (MTO) katalysierte Oxidation mit dem Harnstoff/H₂O₂-Addukt^[14] oder die Hydrolyse mit Hilfe von Rutheniumkatalysatoren^[15], neue Möglichkeiten zur Generierung von Silanolen unter milden Bedingungen.

Eine wichtige Stabilisierung von Silandiolen und -trien ergibt sich darüberhinaus durch die Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrücken zwischen den SiOH-Gruppen, die zu verschiedenartigen Überstrukturen im Festkörper führen. So bilden zahlreiche Silandiole R₂Si(OH)₂ (R = Et, *tert*-Bu, *iso*-Pr, *o*-Tol, Cyclohexyl)^[16] dimere Einheiten, die untereinander zu einer Bandstruktur verknüpft sind. Die einzelnen Silandiole können einander dabei direkt gegenüberliegen (**A**), oder auch eine „gestaffelte“ Anordnung einnehmen (**B**, **C**).

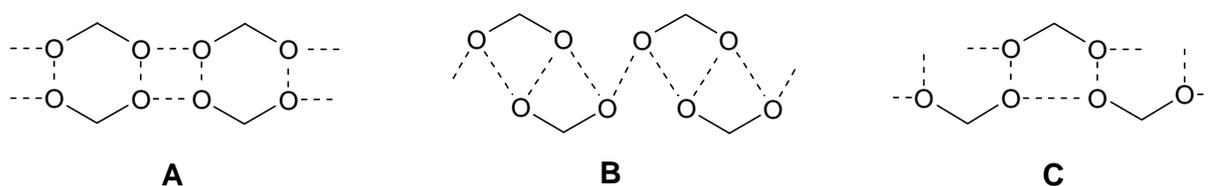


Abb. 1: Doppel-Bandstrukturen von Silandiolen R₂Si(OH)₂

Weitere strukturell charakterisierte Silandiole sind Ph₂Si(OH)₂^[6] und (η¹-C₅Me₅)₂Si(OH)₂^[17], die zu Hexameren bzw. Tetrameren aggregiert sind. Einen Sonderfall bildet (*iso*-Bu)₂Si(OH)₂^[18], das in einer flüssigkristallinen Phase vorliegt und dessen Struktur daher noch nicht gesichert ist.

Die mit der Zahl der Si-gebundenen Hydroxylgruppen steigende Tendenz der Organosilane zur Selbstkondensation hat dazu geführt, daß im Vergleich zu den Silandiolen nur relativ wenige Silantriole isoliert werden konnten. Das erste strukturell untersuchte Beispiel war Cyclohexyl-silantriole^[19], das in einer Doppelschichtstruktur vorliegt, in der jeweils die hydrophilen Moleküle zueinander orientiert sind (s. Abb.2). Eine ähnliche Anordnung wurde auch für das *tert*-Butyl-substituierte Silantriole gefunden^[20].

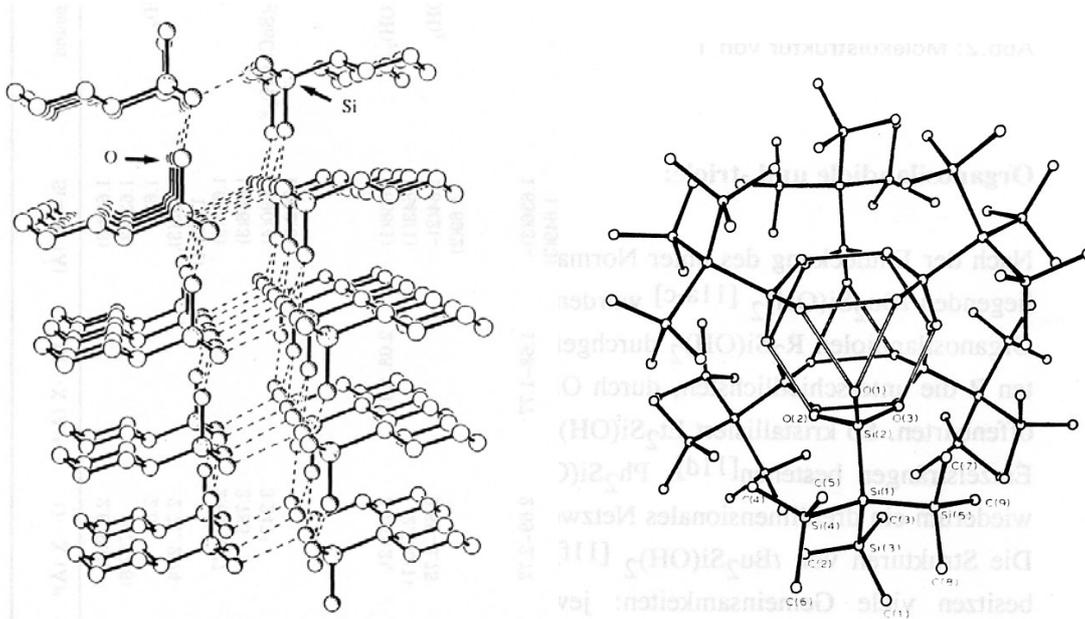


Abb. 2: Kristallstrukturen von $C_6H_{11}-Si(OH)_3$ und $(Me_3Si)_3Si-Si(OH)_3$

Sterisch anspruchsvollere Reste Substituenten am Si-Atom scheinen dagegen die Bildung oligomerer Einheiten zu begünstigen. Beispiele hierfür sind die $(Me_3Si)_3C$ - bzw. $(Me_3Si)_3Si$ -substituierten Silantriole ^[21], die im Festkörper hexamere Käfigstrukturen bilden. Weitere bekannte Beispiele sind das von *Seyferth* beschriebene Methylidin-Clustersubstituierte Triol $(OC)_9Co_3C-Si(OH)_3$ ^[22], mehrere Silantriole $Ar(Me_3Si)N-Si(OH)_3$ ($Ar = 2,6-Me_2-C_6H_3, 2,6-iPr_2-C_6H_3, 2,4,6-Me_3-C_6H_2, 2-iPr-6-Me-C_6H_3$) mit sperrigen Aminosubstituenten aus der Arbeitsgruppe von *Roesky* ^[23] oder auch die von *Lickiss* publizierte Verbindung $C[SiMe_2(OH)]_3Si(OH)_3$ ^[24]. In jüngster Zeit gelang *Corriu* mit den Phenyl- bzw. Biphenylderivaten $(HO)_3Si-C_6H_4-Si(OH)_3$ und $(HO)_3Si-C_{12}H_8-Si(OH)_3$ sogar die Darstellung der ersten Verbindungen mit zwei $Si(OH)_3$ -Einheiten ^[25].

1.2 Übergangsmetall-substituierte Silanole

Eine wirksame Möglichkeit zur Stabilisierung von Silandiolen und -trien besteht in der Einführung elektronenreicher Metallfragmente am Siliciumatom. Diese Maßnahme senkt die Acidität und damit auch die Kondensationsneigung der Si-ständigen Hydroxylgruppen. Das erste Beispiel für ein Übergangsmetall-substituiertes Silanol führten *Cundy* und *Lappert* im Jahre 1978 mit der Verbindung $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{Me})(n\text{-Pr})\text{OH}$ an ^[26]. In jüngerer Zeit wurde das Konzept der elektronischen Stabilisierung u. a auch erfolgreich zur Darstellung der Silantriole $\text{C}_5\text{R}_5(\text{CO})_2\text{Fe-Si}(\text{OH})_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) angewendet ^[27]. Vom C_5Me_5 -substituierten Vertreter konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden, die die Verknüpfung über Wasserstoffbrückenbindungen zu einer ungewöhnlichen röhrenartigen Festkörperstruktur zeigt.

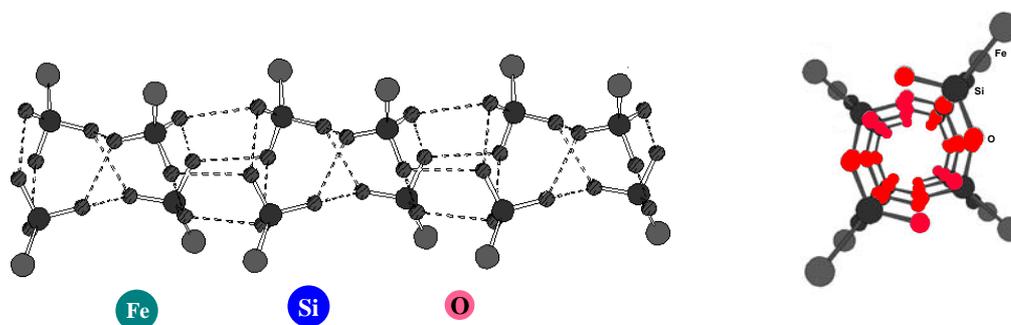


Abb. 3: Röhrenstruktur in $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{OH})_3$

Demgegenüber weist das von *Roper* 1992 beschriebene Silantriol $(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClOs-Si}(\text{OH})_3$ überraschenderweise keinerlei intermolekularen Wechselwirkungen über Wasserstoffbrücken auf ^[28].

Zur Synthese verschiedener Metallosilanole bediente man sich zunächst der Hydrolyse der entsprechenden metallierten Chlorsilane. Es zeigt sich jedoch, daß insbesondere Metallfragmente von Elementen der Chromreihe $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{M-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) aufgrund der Labilität der M-Si -Bindung bei diesem Verfahren abgespalten werden. Eine bessere Stabilisierung dieser Bindung läßt sich durch die Einführung von Phosphansubstituenten an das Übergangsmetall bewirken. Die sehr elektronenreichen Metallfragmente $\text{Cp}(\text{OC})_n(\text{Me}_3\text{P})\text{M}$ senken aber in vielen Fällen die Elektrophilie des Siliciumatoms so weit, daß ein hydrolytischer Cl/OH -Austausch nicht mehr möglich ist. Einen alternativen Zugang zu derartigen Systemen bietet die Sauerstoffinsertion in die Si-H -Bindung der korrespondierenden Hydridosilane mit Dimethyldioxiran. Mit Hilfe dieser Methode wurden Metallo-silanole $\text{L}_n\text{M-SiR}_2\text{OH}$ des

Eisens [$L_nM = C_5R_5(CO)_2Fe$; $R = H, Me$] ^[27,29], Rutheniums [$C_5R_5(CO)_2Ru$, $R = H, Me$] ^[30], sowie des Chroms, Molybdäns und Wolframs hergestellt [$C_5R_5(CO)_2(Me_3P)M$; $M = Cr, Mo, W$; $R = H, Me$] ^[31].

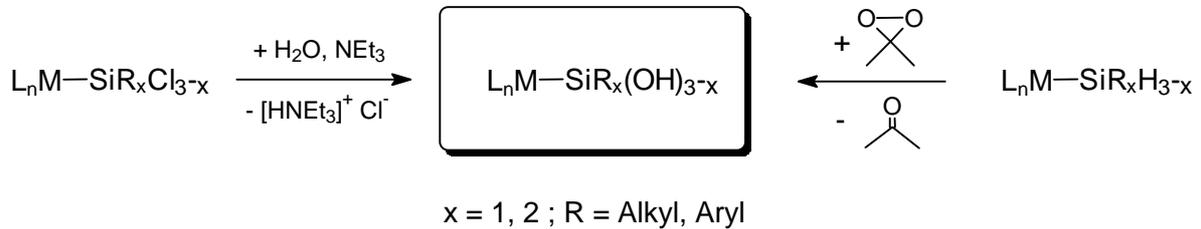


Abb. 4: Hydrolyse- und DMD-Route zur Synthese von Metallosilanolen

Seit kurzem wird auch die Möglichkeit einer $MeReO_3$ -katalysierten Oxygenierung von Hydridosilanen durch UHP (H_2O_2 /Harnstoff-Addukt) untersucht ^[32].

Die meisten übergangsmetallierten Silanole erweisen sich als ausgesprochen kondensationsstabil und lassen sich unter kontrollierten Bedingungen weiter mit Organo-halogenosilanen umsetzen. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, gezielt metallierte Siloxane bzw. Polysiloxane aufzubauen. Diese Spezies sind insbesondere von Interesse als Modellsubstanzen für heterogene, auf Silicatoberflächen fixierte Katalysatorsysteme, die strukturell nur schwer zu untersuchen sind ^[33]. Metallosiloxane wurden auch schon als Vorstufen metallhaltiger Siliconpolymere diskutiert ^[34].

1.3 Bismetallierte Silanole

Ganz im Gegensatz zur großen Zahl einfach metallierter Silanole sind bis zum heutigen Tag erst drei Beispiele für Bis(metallo)silanole bekannt ^[35]. Es handelt sich dabei jeweils um Bis(ferrio)silane, die sich im Allgemeinen durch eine relativ hohe Stabilität der Fe-Si-Bindung auszeichnen. Während **D** und **E** einfach hydroxysilandiyl-verbrückte Zweikernkomplexe darstellen, besitzt das Silanol **F** noch einen μ^2 -verbrückenden CO-Liganden und eine formale Fe-Fe-Bindung.

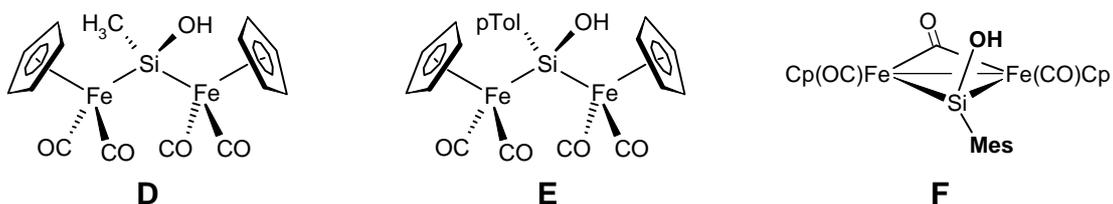


Abb. 5: Zweifach metallierte Silanole

Zur Einführung der OH-Funktion an der μ^2 -Silylenbrücke wurde in allen drei Fällen auf die elektrophile Oxygenierung der entsprechenden Si-H-funktionellen Vorstufen mit DMD zurückgegriffen. Die Verbindungen **D**, **E** und **F** konnten spektroskopisch weitgehend charakterisiert werden, im Falle des doppelt verbrückten Silanols **F** wird vom Auftreten mehrerer Isomere berichtet. Weitergehende Untersuchungen zur Reaktivität dieser Verbindungen wurden jedoch nicht angestellt.

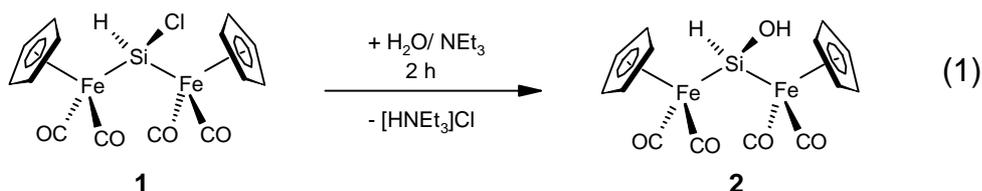
1.4 Aufgabenstellung

Ein Schwerpunkt dieses Kapitels liegt auf der Synthese und Charakterisierung weiterer mehrfach Übergangsmetall-substituierter Silanole. In diesem Zusammenhang stellen insbesondere die Vertreter mit zweifach hydroxylierten μ^2 -Silylenbrücken $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{OH})_2$ und $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})[\mu^2\text{-Si}(\text{OH})_2]$ attraktive Zielverbindungen dar. Darüberhinaus soll untersucht werden, ob sich neben dem Eisenfragment auch andere Übergangsmetallsubstituenten zur Darstellung heterobismetallierter Silanole heranziehen lassen. Hierfür bieten sich insbesondere Wolframsubstituenten $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{L})\text{W}$ - ($\text{L} = \text{CO}$, Phosphan) an, mit denen bereits zahlreiche Silylkomplexe hergestellt werden konnten. Großes Interesse gilt weiterhin Untersuchungen zur Struktur solcher Bis(metallo)silanole und zu Kondensationsreaktionen, die zu mehrfach metallierten Siloxanen führen sollten. Aufgrund des dominierenden Einflusses der Übergangsmetallsubstituenten lassen sich hierbei ungewöhnliche strukturelle Eigenschaften und Reaktivitäten erwarten.

2. Neue Ergebnisse

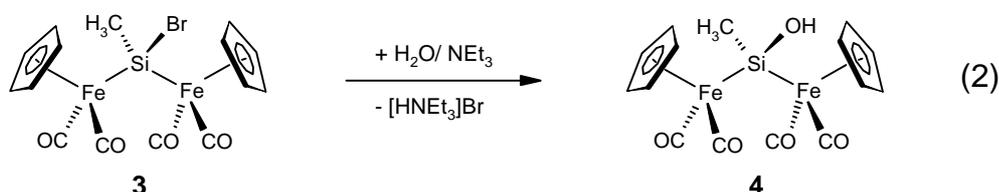
2.1 Oxofunktionalisierung von Bis(ferrio)silanen $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiR}_2$

Zur Darstellung neuer Bis(ferrio)silane wurde in einem ersten Experiment versucht, ausgehend von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiClH}$ (**1**) auf hydrolytischem Wege eine OH-Funktion an der μ^2 -verbrückenden Silyleneinheit einzuführen. Tatsächlich lässt sich **1** in Gegenwart der Hilfsbase NEt_3 innerhalb weniger Stunden in das Bis(ferrio)silanol **2** überführen (Gl.1).



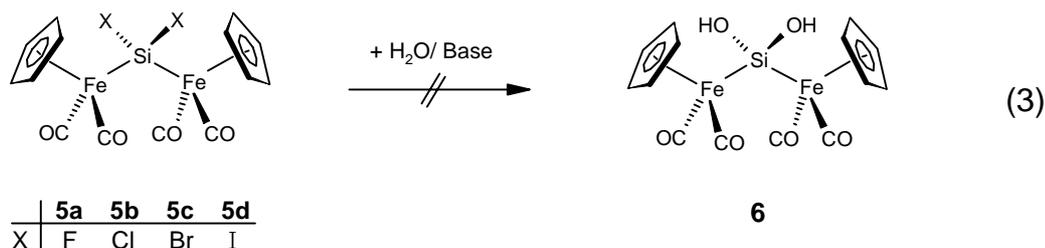
Man isoliert **2** als einen hellgelben, kristallinen Feststoff, der bei -20°C unter Schutzgasatmosphäre monatelang unzersetzt lagerbar ist. Bei höheren Temperaturen zerfällt **2** sowohl als Feststoff als auch in Lösung allmählich zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ und weiteren unlöslichen Si-haltigen Zersetzungsprodukten. Eine Eigenkondensation zu Metallo-siloxanen lässt sich dabei jedoch nicht beobachten. Die Stabilität gegenüber einer spontanen Eigenkondensation ist ein charakteristisches Merkmal der meisten Metallosilane und ist im vorliegenden Fall aufgrund des kumulativen elektronischen Effekts zweier Übergangsmetallsubstituenten und der damit einhergehenden stark reduzierten $\text{Si}(\text{OH})$ -Acidität besonders deutlich ausgeprägt. Weitere Hinweise auf den dominierenden Übergangsmetalleffekt auf die μ^2 -Silylbrücke von **2** liefern die niedrige Si-H-Schwingungsfrequenz (2027 cm^{-1}) und die kleine $^1J_{\text{SiH}}$ -Kopplung (179 Hz), die charakteristisch für sehr elektronenreiche Si-H-Funktionen sind.

Als deutlich problematischer erweist sich hingegen die Hydrolyse des CH_3 -substituierten Bromsilans $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Br}$ (**3**). Obwohl Br^- als gute Abgangsgruppe eine glatte Umwandlung in das entsprechende Silanol $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (**4**) gewährleisten sollte, verläuft die Umsetzung nur sehr langsam (3 d) und führt zu stark verunreinigtem **4** in ca. 20 – 25 % Ausbeute (Gl.2).

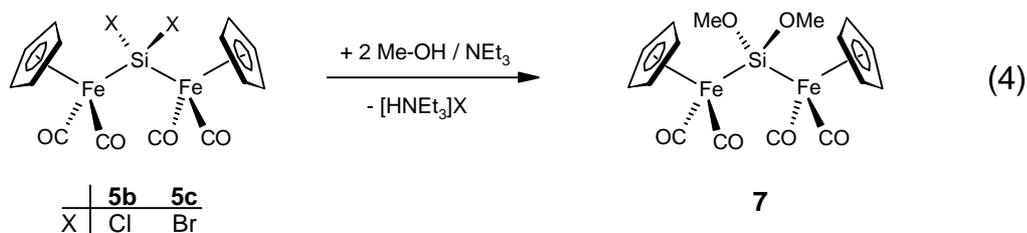


Da **4** bereits von *Hindahl* auf anderem Wege synthetisiert und charakterisiert werden konnte, wurde im vorliegenden Fall auf eine weitere Aufarbeitung bzw. Optimierung der Reaktionsbedingungen verzichtet. Für die erschwerte Hydrolyse von **3** im Vergleich zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiHCl}$ (**1**) ist vermutlich die höhere sterische Abschirmung der Silylbrücke in $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Br}$ (**3**) verantwortlich. Darauf deuten auch weitere Versuche zur nucleophilen Substitution an **3** hin. So lässt sich durch basenassistierte Umsetzung mit Methanol oder *t*-Butylamin keinerlei Substitution an **3** erzielen.

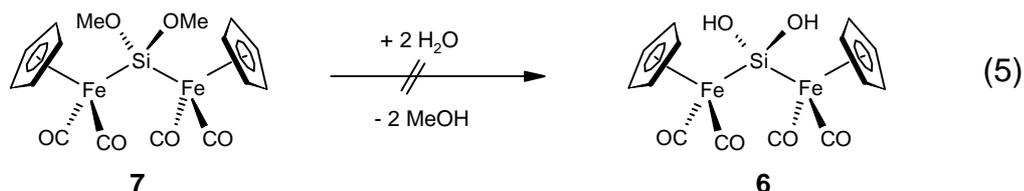
Die Synthese der dihydroxylierten Verbindung $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (**6**) wurde zunächst ebenfalls über die Hydrolyse der entsprechenden Bis(ferrio)dihalogenasilane (**5a-d**) versucht. Diese zeigen sich jedoch unter den üblichen Bedingungen (Umsetzung in Et_2O bei Raumtemperatur in Gegenwart von NEt_3) als völlig unreaktiv gegenüber Wasser. Selbst Hydrolyseversuche bei höheren Temperaturen ($60\text{ }^\circ\text{C}$) in THF unter Zugabe von KOH führen zu keiner Reaktion.



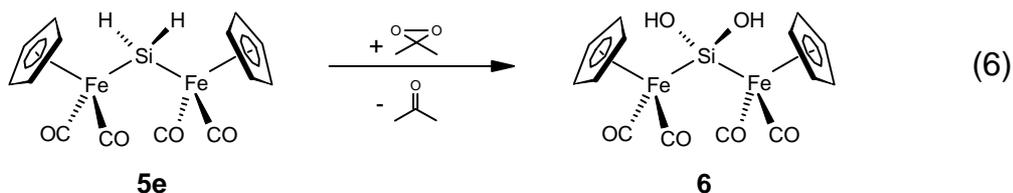
Insbesondere die Stabilität des Bis(ferrio)dibrom- und Diiodsilans (**5c,d**) ist überraschend, da Si-Br- bzw. Si-I-Bindungen sehr schwach (343 bzw. 339 kJ/mol ^[36]) und im Allgemeinen extrem reaktiv sind. Als Ursache für das Ausbleiben einer Reaktion können neben sterischen Gründen auch die allgemein geringe Elektrophilie der μ^2 - SiX_2 -Einheit aufgrund der stark elektronenliefernden $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]$ -Fragmente und möglichen π -Wechselwirkungen in Betracht gezogen werden. Weitere erfolglose Substitutionsversuche an $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiCl}_2$ (**5b**) mit Phenolat, Ethylenglykol oder Dimethylamin scheinen dies zu bestätigen. So lässt sich beispielsweise mit Kaliumphenolat selbst bei höheren Temperaturen (50 - $60\text{ }^\circ\text{C}$) in THF keinerlei Reaktion beobachten. Eine bemerkenswerte Ausnahme bildet hierbei lediglich die Umsetzung von **5b** und **5c** mit Methanol, die schon bei unter milden Bedingungen (Raumtemperatur, Hilfsbase NEt_3) in guten Ausbeuten zum Bis(ferrio)dimethoxysilan (**7**) führt (Gl.4).



Bei **7** handelt es sich um einen gelben kristallinen Feststoff, der gute Löslichkeit in Diethylether und Benzol zeigt und kurzzeitig an Luft stabil ist. Da Alkoxysilane vielfach als Vorstufen zur Generierung von Silanolen bei der Siliconherstellung bzw. bei Sol-Gel Prozessen Anwendung finden, wurde auch das Bis(ferrio)dimethoxysilan **7** auf sein Hydrolyseverhalten unter alkalischen bzw. sauren Bedingungen untersucht. **7** erweist sich jedoch selbst in Gegenwart von KOH bei 60 °C als ebenso hydrolysestabil wie die schon untersuchten Bis(ferrio)dihalogenosilane **5a-d**, während bei Zugabe von Chlorwasserstoff in Diethylether rasche Zersetzung zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ und $[\text{SiO}_2]_n$ eintritt.



Da die bisherigen Versuche gezeigt hatten, daß das Bis(ferrio)silandiol **6** auf hydrolytischem Wege nicht zugänglich ist, wurde als Alternative die Oxygenierungsmethode mit Dimethyldioxiran (DMD) herangezogen. Behandelt man das Bis(ferrio)dihydridosilan **5e** bei -78 °C mit einer Lösung von DMD in Aceton, so läßt sich IR-spektroskopisch das Verschwinden der Si-H-Absorption bei 2037 cm^{-1} beobachten, während gleichzeitig eine breite Bande in der OH-Region bei 3250 cm^{-1} erscheint. Innerhalb von ca. 1 h wird **5e** vollständig zum Bis(ferrio)silandiol **6** umgesetzt, welches sich in guter Ausbeute (83 %) als hellgelber mikrokristalliner Feststoff isolieren läßt (Gl.6).

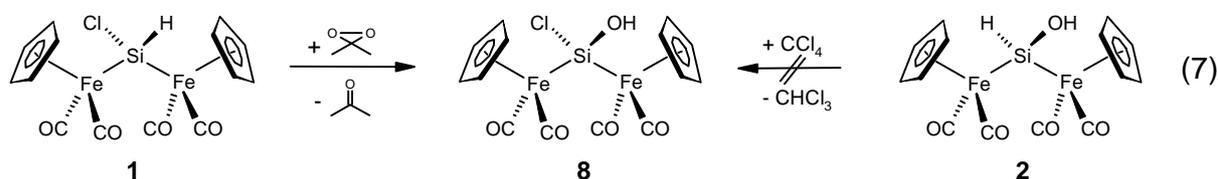


Das Silandiol **6** ist sehr gut löslich in polaren Solventien (Acetonitril, THF, Diethylether), in Benzol und *n*-Pentan ist es dagegen nur mäßig bzw. sehr schlecht löslich. In Lösung erweist sich **6** als relativ stabil und zerfällt erst nach 1 – 2 Tagen

bzw. beim Erwärmen zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ und $[\text{SiO}_2]_n$. Die Bildung definierter Kondensationsprodukte kann hingegen nicht beobachtet werden.

Die hohe Stabilität der Si-Hal bzw. Si-OH-Funktionen in den bisher untersuchten Bis(ferrio)silylverbindungen legt nahe, den stabilisierenden Einfluß zweier $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]$ -Fragmente zur Darstellung eines bismetallierten Chlorsilanols zu nutzen. Chlorsilanole treten gewöhnlich nur als kurzlebige Intermediate bei der Hydrolyse von Chlorsilanen zu Siloxanen oder Siliconen auf. Der einzige bislang bekannte stabile Vertreter ist das bis(*tert*-Butyl)-substituierte Chlorsilanol (*t*-Bu) $_2$ SiCl(OH), das auch als Lithiumsalz $[(t\text{-Bu})_2\text{SiClO}]\text{Li}$ strukturell charakterisiert werden konnte ^[37].

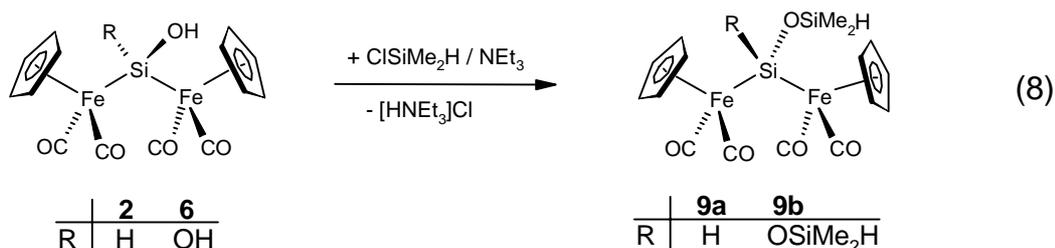
Im hier vorliegenden Fall wurde die Darstellung des Bis(ferrio)chlorsilanols $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiCl}(\text{OH})$ (**8**) zunächst durch SH/SiCl-Austausch an $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}(\text{OH})$ (**2**) mit Hilfe von CCl_4 versucht. Diesbezügliche Experimente führen jedoch lediglich zur Zersetzung des Ausgangsmaterials unter Fe-Si-Bindungsspaltung. Als erfolgreich erweist sich dagegen die Sauerstoffinsertion in die Si-H-Funktion von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{ClH}$ (**1**) bei tiefen Temperaturen ($-78\text{ }^\circ\text{C}$), wobei wiederum Dimethyldioxiran als Oxygenierungsmittel zum Einsatz kommt.



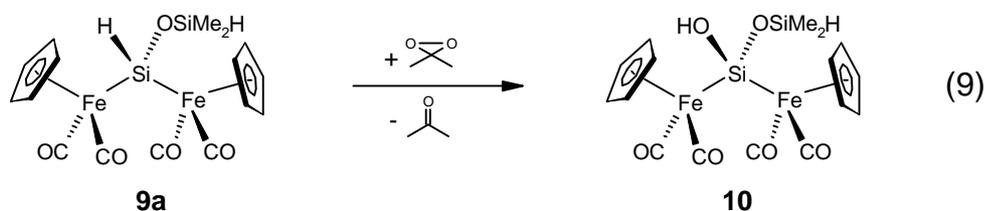
Man isoliert **8** als blaßgelben Feststoff, der gute Löslichkeit in Benzol zeigt, in *n*-Pentan aber praktisch unlöslich ist. Das Chlorsilanol **8** zerfällt bei Raumtemperatur sowohl im festen Zustand als auch in Lösung innerhalb von 24 h zu $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{Cl}$ und weiteren unlöslichen Zersetzungsprodukten, bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ unter N_2 -Atmosphäre ist es einige Tage lang haltbar. Für den Zerfallsprozeß von **8** sind prinzipiell zwei Primärschritte denkbar: intermolekulare Kondensation zu einem Siloxan oder eine intramolekulare HCl-Eliminierung zum bismetallierten Silanon $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}=\text{O}$. Es lassen sich jedoch spektroskopisch keine Zwischenprodukte beobachten, die Aufschluß über den hier ablaufenden Prozeß geben könnten. In beiden Fällen wird Chlorwasserstoff freigesetzt, der letzten Endes Fe-Si-Bindungsspaltung zu den beobachteten Zersetzungsprodukten induziert.

2.2 Bis(ferrio)siloxane

Während die beiden stabilen Bis(ferrio)silanole **2** und **6** keinerlei Tendenz zur Eigenkondensation zeigen, sind Kondensationsreaktionen mit reaktivem Dimethylchlorsilan problemlos möglich. So können **2** und **6** in Gegenwart einer Hilfsbase in die entsprechenden Siloxane **9a** und **9b** überführt werden, die in Form hellbrauner Öle anfallen (Gl.8).



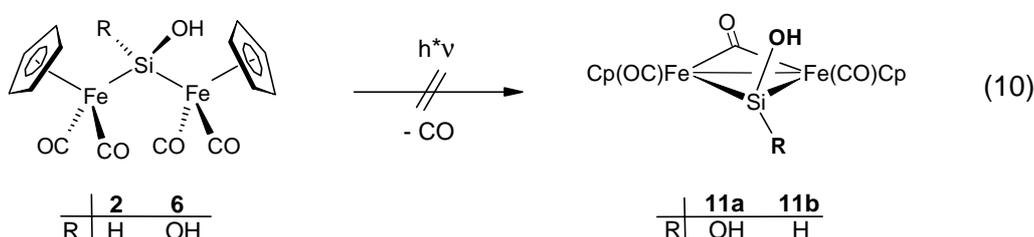
Die Bis(ferrio)siloxane **9a** und **9b** sind in allen gängigen organischen Solventien sehr gut löslich und können unter Stickstoff monatelang unzersetzt gelagert werden. An **9a** läßt sich sehr gut die Abnahme des Übergangsmetalleffektes auf die beiden Si-Atome mit zunehmender Entfernung vom Metallzentrum beobachten. Während die Cp(OC)₂Fe-Fragmente einen starken Einfluß auf die spektroskopischen Eigenschaften der Si-H-Funktion in α -Position ausüben ($\nu_{\text{SiH}} = 2016 \text{ cm}^{-1}$, $^1J_{\text{SiH}} = 178 \text{ Hz}$), ist der Einfluß auf die γ -ständige Si-H-Funktion zu vernachlässigen ($\tilde{\nu}_{\text{SiH}} = 2112 \text{ cm}^{-1}$, $^1J_{\text{SiH}} = 207 \text{ Hz}$). Die unterschiedlichen elektronischen Verhältnisse an den beiden Si-H-Bindungen von **9a** kommen auch in der differenzierten Reaktivität gegenüber elektrophilen Reagenzien zum Ausdruck. Bei der Behandlung von **9a** mit einem Äquivalent Dimethyldioxiran erfolgt eine Sauerstoffinsertion ausschließlich in α -Position, während die elektronenärmere γ -SiH-Funktion nicht angegriffen wird.



Als Produkt der α -Oxygenierung erhält man das Bis(ferrio)siloxanol **10**, das in Form eines ockerfarbenen weitgehend luftstabilen Feststoffes anfällt und weder in Lösung noch in fester Phase einer Eigenkondensation unterliegt.

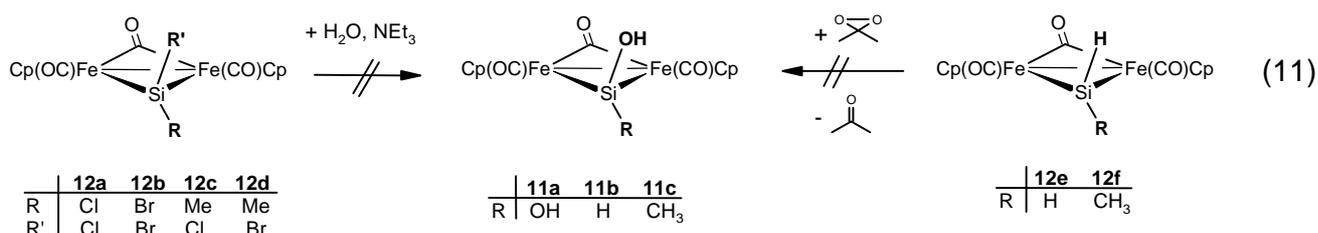
2.3 Oxofunktionalisierung (μ^2 -CO)-verbrückter Bis(ferrio)silane

Neben der Synthese der neuen Bis(ferrio)silane $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiR}(\text{OH})$ ($\text{R} = \text{H}, \text{OH}, \text{Cl}$) sollte im Rahmen dieser Arbeit auch nach Möglichkeiten zur Oxofunktionalisierung zweifach verbrückter Systeme $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SiR}_2)$ gesucht werden. Komplexe dieses Typs entstehen in der Regel aus den einfach silylverbrückten Vorstufen $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiR}_2$ nach photochemisch induzierter CO-Eliminierung. Die Darstellung der neuartigen μ^2 -CO-verbrückten Bis(ferrio)silane wurde daher zunächst auf direktem Wege durch UV-Bestrahlung von **2** und **6** versucht (Gl.10).



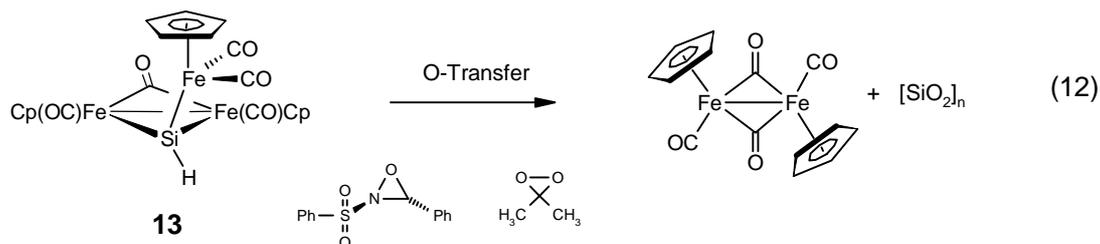
Die Belichtung von **2** und **6** führt jedoch schon nach wenigen Minuten zur quantitativen Zersetzung der Ausgangssubstanzen unter Bildung von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ und $[\text{SiO}_2]_n$. Offensichtlich favorisieren die OH-substituenten der Silylenbrücke den bereits in Kapitel A diskutierten Zerfallsweg unter Freisetzung kurzlebiger Silylene $\text{SiR}(\text{OH})$. Ähnliche Beobachtungen macht man auch bei der Bestrahlung des Methoxysilans **7** und der beiden Siloxane **9a,b**. Auch hier wird vermutlich eine kurzlebige bivalente Si-Spezies freigesetzt, die sich unter Bildung von Polysilylenen stabilisiert, während die verbleibenden $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}$ -Radikale zum beobachteten Produkt $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ dimerisieren.

Als zweite Möglichkeit zur Darstellung μ^2 -CO-verbrückter Silane $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})(\mu^2\text{-SiR}(\text{OH}))$ bietet sich daher die Hydrolyse der entsprechenden halogenierten Vorstufen an. Dazu stehen im Falle der Silane **11a,c** jeweils die entsprechenden Si-Cl- und Si-Br-funktionellen Vertreter zur Verfügung. Jedoch führt die Hydrolyse der vier μ^2 -CO-verbrückten Halogensilane **12a-d** in Diethylether und in Gegenwart der Hilfsbase Triethylamin in keinem Fall zum erwünschten Silandiol **11a** bzw. zum CH_3 -substituierten Silanol **11c**. In allen Fällen beobachtet man bei Zugabe von H_2O einen raschen Abbau zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ und unlöslichen Si-haltigen Zersetzungsprodukten (Gl. 11).



Da die Silanole **11a-c** weder photochemisch noch durch Hydrolyse zugänglich sind, verbleibt somit als dritte mögliche Syntheseroute die direkte Oxygenierung der Si-H-funktionellen Vorläuferkomplexe $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}](\mu^2\text{-CO})(\mu^2\text{-SiRH})$ (**12e,f**). Die Umsetzung der Bis(ferrio)dihydridosilane **12e,f** erfolgt durch Zugabe von einem bzw. zwei Moläquivalenten DMD in Aceton bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Trotz der hier gegebenen extrem milden Reaktionsbedingungen beobachtet man lediglich Zersetzung von **12e,f** zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$. Ein Grund für das Scheitern aller Versuche zur Synthese von **11a-c** mag in der geringen Stabilität der beiden Zielverbindungen liegen. Das einzige bisher bekannte zweikernige $\mu^2\text{-CO}$ -verbrückte Silanol $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})(\mu^2\text{-SiMes}(\text{OH}))$ trägt neben der OH-Funktion noch einen sehr sperrigen Mesityl-Substituenten an der Silylenbrücke. Die sterische Abschirmung der $\mu^2\text{-SiR}(\text{OH})$ -Einheit bewirkt in diesen Fällen möglicherweise eine entscheidende Stabilisierung, die im Falle von **11a-c** nicht gegeben ist.

Neben den $\mu^2\text{-CO}$ -verbrückten zweikernigen Eisenkomplexen $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})(\mu^2\text{-SiR}_2)$ war auch die Oxofunktionalisierung des dreifach metallierten Silans **13** Gegenstand der Untersuchungen. **13** konnte von *Käb* erstmals durch photochemische Umsetzung von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}_2$ mit $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_3$ dargestellt werden und tritt in Form aller drei denkbaren Isomere auf (vergl. 3.2). Zur Oxygenierung der Si-H-Funktion in **13** wurde zunächst wiederum DMD als Sauerstoffübertragungsreagenz gewählt. Die Umsetzung verläuft jedoch selbst bei sehr tiefen Temperaturen ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) innerhalb einer Stunde unter vollständiger Zersetzung des Eduktes zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$. Als Alternative wurde daher das etwas mildere Oxygenierungsmittel *trans*-3-Phenyl-2(phenylsulfonyl)oxaziridin herangezogen. Während bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ noch keine Reaktion mit **13** eintritt, erfolgt bei höheren Temperaturen (ab ca. $10\text{-}20\text{ }^\circ\text{C}$) wiederum vollständige Zersetzung zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$.

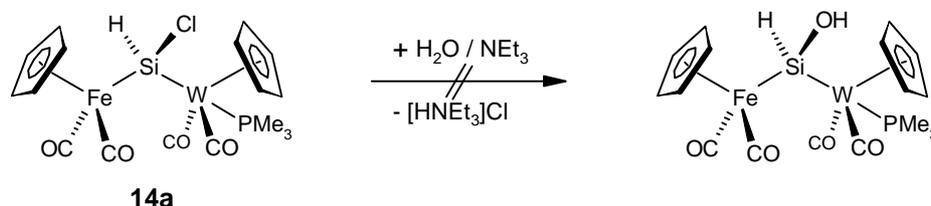


Als Grund für den leichten Zerfall von **13** kann eine mangelnde sterische Abschirmung der μ^3 -Silyleinheit wie im Falle von **11a,b** vermutlich nicht in Betracht kommen. Eine Röntgenstrukturanalyse des zu **13** homologen Trismetallasilans $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})[\mu^2\text{-Si}(\text{CH}_3)(\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp})]$ ^[38] liefert jedoch eine mögliche Erklärung für die Instabilität der dreikernigen Eisen-Silylkomplexe. In diesen liegen vergleichsweise große Fe-Si-Bindungsabstände vor, insbesondere die Bindung zum exocyclischen $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}$ -Substituenten ist mit 2.35 Å stark elongiert und dürfte wohl dementsprechend labil gegenüber einer oxidativen Spaltung sein. Vermutlich ist auch aus diesem Grund der als Ausgangssubstanz für einen alternativen hydrolytischen Syntheseversuch benötigte Chlorsilylkomplex $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})[\mu^2\text{-SiCl}(\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp})]$ nicht zugänglich. Schon *H. Käb* berichtete über die Zersetzung zu $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Cl}$ bei Chlorierungsversuchen mit CCl_4 , was auch in eigenen Versuchen bestätigt werden konnte.

2.4 Ferrio-(wolframio)silanole und –siloxane

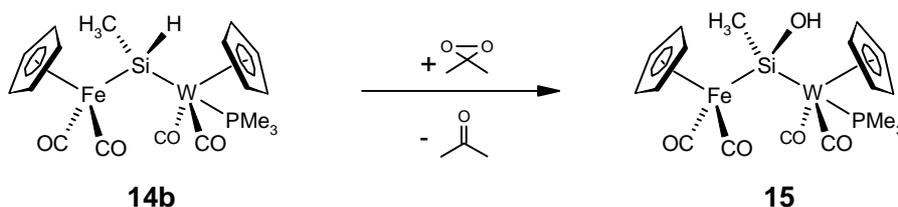
Obwohl bis zum heutigen Tage zahlreiche monometallierte Ferrio- und Wolframio-silanole bekannt sind, existiert bisher noch kein bismetalliertes Silanol mit unterschiedlichen Übergangsmetallen. Der Grund liegt hauptsächlich in der schwierigen Synthese der hetero-bismetallierten Vorstufen.

Mit den in Kapitel A synthetisierten Ferrio-(wolframio)silanen $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}][\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}]\text{SiRH}$ (**14a,b**) stehen jedoch geeignete Systeme für weiterführende Hydrolyse- bzw. Oxygenierungsversuche zur Verfügung. Versetzt man eine Lösung von **14a** in Diethylether mit Triethylamin und Wasser, so lässt sich spektroskopisch kein Cl/OH-Austausch nachweisen.



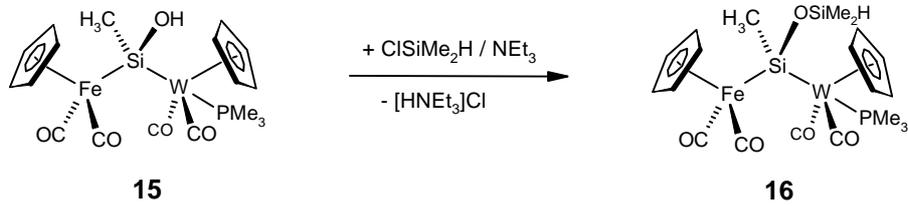
Erst nach mehreren Tagen tritt bei Raumtemperatur eine langsame Zersetzung von **14a** zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{W}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{Cp}]$ und $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ ein.

Erfolgreich verläuft hingegen die Oxygenierung des Ferrio-(wolframio)silans **14b**, das sich durch Behandlung mit einem Äquivalent DMD bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ problemlos in das korrespondierende Bis(metallo)silanol (**15**) überführen lässt.



15 ist ein gelber Feststoff, der sich aufgrund seines Löslichkeitsverhaltens (gut löslich in Diethylether, sehr schlecht löslich in *n*-Pentan) im Gegensatz zum Si-H-funktionellen Vorläuferkomplex **14b** sehr leicht durch Umkristallisieren von allen Verunreinigungen befreien lässt. Bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ist festes **15** monatelang unzersetzt haltbar, in Lösung beobachtet man bei Raumtemperatur langsamen Abbau zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$, $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{WH}$ und $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{W}(\text{PMe}_3)(\text{CO})_2\text{Cp}$.

Wie auch schon die Bis(ferrio)silanole **2** und **6** lässt sich **15** in Gegenwart von NEt_3 mit Dimethylchlorsilan zum entsprechenden Disiloxan **16** kondensieren.



16 fällt als braunes, kurzzeitig luftstabiles Öl an, das sehr gute Löslichkeit in allen gängigen organischen Solventien zeigt und unter N_2 -Atmosphäre unbegrenzt gelagert werden kann.

3. Spektroskopische Befunde

3.1 Bis(ferrio)- und Ferrio-(wolframio)silylkomplexe

Die **$^1\text{H-NMR-Spektren}$** aller Verbindungen zeigen alle Signale mit der geforderten Intensität im erwarteten Verschiebungsbereich. Besonders aussagekräftig bezüglich der elektronischen Eigenschaften sind die Resonanzen der SiH-funktionellen Bis(ferrio)silane. Die SiH-Gruppen in α -Position zu den Metallatomen in **2** und **9a** zeigen chemische Verschiebungen von 7.24 bzw. 7.30 ppm und erscheinen damit bei tieferem Feld als die γ -ständigen SiH-Protonen der Siloxane **9a,b**, **10** und **16** (5.10 – 5.39 ppm). Aus den ^{29}Si -Satelliten-Signalen der α -SiH-Resonanzen von **2** und **9a** ergeben sich für die $^1\text{J}_{\text{SiH}}$ -Kopplung jeweils 179 Hz. Dieser niedrige Wert belegt eindeutig den geringen s-Orbitalanteil der Si-H-Bindung aufgrund des Einflusses der elektropositiven $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}$ -Fragmente. Demgegenüber zeigen die γ -SiH-Funktionen der Siloxane **9a,b** und **10** mit $^1\text{J}_{\text{SiH}}$ -Werten von 201 – 209 Hz keinen nennenswerten Einfluß des Übergangsmetallfragmentes und liegen im Bereich metallfreier Organosilane.

Die Verschiebungswerte der OH-Protonen der Bis(metallo)silane **2**, **6**, und **8** zeigen eine starke Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel und erscheinen aufgrund von H/D-Austauschreaktionen in der Regel als breite Banden. In $[\text{D}_6]$ -Benzol nehmen die OH-Resonanzen Werte zwischen 1.83 (**2**) und 3.12 ppm (**8**) an.

Die chemischen Verschiebungen der Cp-Protonen sämtlicher $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]$ -Gruppen zeigen nur geringe Varianzen (4.27 – 4.39 ppm), die Dublettsignale der $[\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}]$ -Gruppen von **15** und **16** erscheinen jeweils bei etwas tieferem Feld (4.77 bzw. 4.96 ppm).

In den **$^{13}\text{C-NMR-Spektren}$** der Bis(metallo)silane zeigt sich in keinem Fall eine signifikante Abhängigkeit der Cyclopentadienylsignale von den Substituenten der Silylenbrücke. Auch hier erscheinen die Signale der Wolfram-gebundenen Cp-Liganden von **15** und **16** mit 89.84 bzw. 89.97 ppm jeweils bei niedrigeren Feldstärken als die Signale der Fe-ständigen Cp-Gruppen (84.19 – 85.82 ppm). Die Fe-gebundenen Carbonylgruppen aller Verbindungen zeigen mit Verschiebungswerten von 215 – 217 ppm keine besonderen Auffälligkeiten. Im Falle von **2** und **8** beobachtet man jeweils zwei separate Signale für die diastereotopen CO-Liganden. Die Carbonylsignale der $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}$ -Gruppen in **15** und **16** liegen in einem engen Bereich zwischen 226.01 und 227.66 ppm und sind durch

Kopplung mit dem Phosphanliganden (${}^2J_{\text{CWP}} = 17.6 - 18.6$ Hz) zu Dubletts aufgespalten. Die zum Metall γ -ständigen CH_3 -Gruppen der Siloxane **9a,b** und **10** zeigen keine besonderen Auffälligkeiten (0.44 – 0.88 ppm), im Falle von **16** bedingt das asymmetrische Si-Zentrum wiederum eine Aufspaltung in zwei separate CH_3 -Signale. Die α -ständigen Methylgruppen von **3**, **15** und **16** sind dagegen um bis zu 20 ppm stärker entschirmt (10.48 – 23.43 ppm), und die ${}^{13}\text{C}$ -Resonanzen der PMe_3 -Liganden in **15** und **16** liegen mit 20.65 – 21.08 ppm im typischen Verschiebungsbereich $[\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}]$ -substituierter Silylverbindungen.

Entsprechendes gilt auch für die ${}^{31}\text{P}$ -NMR Resonanzen der phosphansubstituierten Verbindungen, welche zwischen –10.42 und –11.10 ppm liegen. Die anhand der Satellitensignale bestimmten ${}^1J_{\text{WP}}$ -Kopplungen betragen 269.4 bzw. 264.4 Hz.

Ein besonderes Augenmerk gilt den ${}^{29}\text{Si}$ -Spektren der bismetallierten Silane. Auffälligstes Merkmal ist der dominierende paramagnetische Verschiebungsbeitrag der Eisen- bzw. Wolframsubstituenten, der gegenüber metallfreien Silanen eine Tieffeldverschiebung um fast 100 ppm bewirken kann. Darüberhinaus beobachtet man typische Abhängigkeiten der ${}^{29}\text{Si}$ -Verschiebung von den nichtmetallischen Substituenten an der μ^2 -Silyleneinheit. So tritt bei Kondensation der Bis(ferrio)silanole **2** und **6** zu den korrespondierenden Siloxanen **9a** und **9b** eine Hochfeldverschiebung von 14 – 15 ppm pro kondensierter Si-OH-Funktion auf. Einen ähnlichen Trend kann man für den formalen Cl/OH-Austausch an $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiCl}_2$ (146.2 ppm) ^[39] beobachten, der über $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiCl}(\text{OH})$ (120.51 ppm) bis hin zum Silandiol $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (86.83 ppm) führt. Für das Ferrio-(wolframio)silanol **15** konnten aufgrund seiner relativ geringen Löslichkeit in $[\text{D}_6]$ -Benzol bzw. schneller Zersetzung in anderen Lösungsmitteln keine zuverlässigen ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten bestimmt werden. Die ${}^{29}\text{Si}$ -Resonanzen von **16** lässt sich jedoch detektieren (76.92 ppm) und zeigt eine Dublett-Aufspaltung ${}^2J_{\text{PWSi}}$ von 15.9 Hz. Satellitensignale einer ${}^1J_{\text{WSi}}$ -Kopplung, die wertvolle Hinweise auf die elektronischen Verhältnisse bzw. den s-Orbitalanteil der W-Si-Bindung liefern könnten, wurden jedoch auch hier nicht beobachtet.

In den IR-Spektren aller Bis(ferrio)silane $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiRR}'$ treten jeweils drei CO-Schwingungsmoden (A , B_1 , B_2) zwischen 2004 cm^{-1} und 1930 cm^{-1} auf, die für eine C_{2v} -symmetrische ($R = R'$) bzw eine C_s -symmetrische ($R \neq R'$) Konformation in Lösung sprechen ^[40]. Die heterobismetallierten Systeme **15** und **16** zeigen jeweils die beiden charakteristischen Banden der beiden Übergangsmetallfragmente. Das

Ferrio-(wolframio)silanol **15** weist darüberhinaus noch zwei weitere CO-Banden (1902, 1808 cm^{-1}) auf, die auf das Vorliegen verschiedener Konformere in Lösung hindeuten. Als sehr aufschlußreich bzgl. des elektronischen Einflusses der Übergangsmetallsubstituenten auf die μ^2 -Silyleneinheit erweisen sich die Si-H-Schwingungsfrequenzen von **2** und **9a**. Diese nehmen extrem niedrige Werte zwischen 2016 und 2053 cm^{-1} an, die charakteristisch für sehr elektronenreiche Si-H-Funktionen in α -Position zu einem Übergangsmetallfragment sind und damit die schon erwähnten Befunde der $^1J_{\text{SiH}}$ -Kopplungen an **2** und **9a** bestätigen. Demgegenüber spiegeln die γ -ständigen Si-H-Gruppen der Siloxane **9a,b**, **10** und **16** mit 2112 – 2132 cm^{-1} keinen signifikanten Einfluß der Übergangsmetalle wider.

3.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung des Tris(metallo)silans [Cp(OC)Fe]₂(μ²-CO)[μ²-SiH(Fe(CO)₂Cp)] (13)

Das dreifach metallierte Silan [Cp(OC)Fe]₂(μ²-CO)[μ²-SiH(Fe(CO)₂Cp)] (**13**) konnte von *H. Käb* durch photochemische CH₄-Eliminierung aus [Cp(OC)₂Fe]₂SiH₂ und Cp(OC)₂Fe-CH₃ gewonnen werden, wurde jedoch spektroskopisch nur sehr unzureichend charakterisiert. Da **13** als Ausgangsmaterial für Versuche zur Darstellung eines tris-metallierten Silanols verwendet wurde, erfolgte in diesem Zusammenhang eine eingehendere spektroskopische Charakterisierung. **13** fällt als ein Gemisch von drei Isomeren an, die ¹H-NMR-spektroskopisch neben den drei SiH-Resonanzen zu insgesamt sieben C₅H₅-Signalen führen.

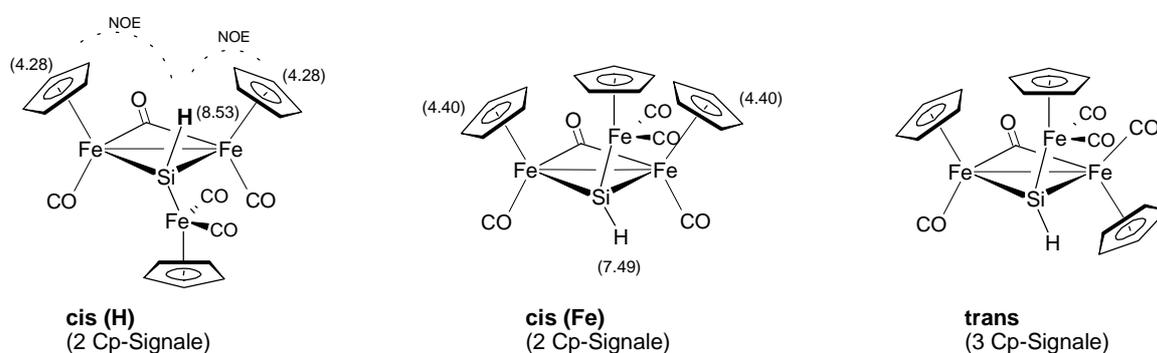


Abb. 4.1: Drei verschiedene Isomere von **13**

Eine einfache Signalzuordnung ist nur für das trans-Isomer aufgrund des erwarteten Intensitätsverhältnisses von 1 : 1 : 1 für die drei C₅H₅-Resonanzen möglich. Eine Unterscheidung zwischen den beiden cis-Isomeren gelingt erst durch die Aufnahme eines ¹H/¹H-NOE-Spektrums. Bei Einstrahlung eines Sättigungssignals auf die endo-C₅H₅-Resonanzfrequenz des Hauptisomers (4.28 ppm) erhält man eine Verstärkung des Si-H-Signals bei 8.53 ppm. Eine Einstrahlung auf das endocyclische C₅H₅-Signal des anderen cis-Isomers bei 4.40 ppm führt dagegen zu keiner Signalverstärkung. Damit können den einzelnen Isomeren die in Tab.3.1 aufgeführten ¹H-NMR-Signalsätze zugeordnet werden. Darüberhinaus konnten auch die ²⁹Si-Resonanzen der beiden Hauptisomere *cis*(H) und *cis*(Fe) detektiert werden (s. Tab. 3.1).

| | <i>cis</i> (H) | <i>cis</i> (Fe) | <i>trans</i> |
|---|----------------|-----------------|---------------|
| rel. Häufigkeit | 76 % | 20 % | 4 % |
| δ (SiH) | 8.53 | 7.49 | 8.15 |
| δ (exo-C ₅ H ₅) | 4.48 | 4.24 | 4.54 † |
| δ (endo-C ₅ H ₅) | 4.28 | 4.40 | 4.53 / 4.25 † |
| δ ²⁹ Si | 293.67 | 276.31 | - |

Tab. 3.1: Signalzuordnung der drei Isomere von **13**.

† Eine sichere Unterscheidung der einzelnen Cp-Signale des trans-Isomers durch NOE-Kopplungen ist aufgrund der geringen Signalintensität nicht möglich.

4. Spektroskopische Daten

[Cp(OC)₂Fe]₂SiH(OH) (2)

¹H-NMR (300.40 MHz, [D₆]-Benzol): $\delta = 7.24$ (¹J_{H_{Si}H} = 179 Hz, 1H, SiH), 4.32 (s, 5H, H₅C₅), 1.83 ppm (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (75.45 MHz, D₆-Benzol): $\delta = 216.42/215.88$ (CO), 84.55 ppm (C₅H₅).

²⁹Si-NMR (59.58 MHz, D₆-Benzol): $\delta = 97.21$ ppm (d, ¹J_{SiH} = 179 Hz).

IR (Cyclohexan): $\tilde{\nu}$ (OH) = 3662 (w); $\tilde{\nu}$ (Si-H) = 2027(m); $\tilde{\nu}$ (CO) = 1991 (vs), 1952 (vs), 1942 (vs).

[Cp(OC)₂Fe]₂Si(OH)₂ (6)

¹H NMR (300.40 MHz, [D₃]-Acetonitril): $\delta = 4.92$ (s, 10 H, H₅C₅), 4.08 (s, 2H, OH).

¹³C NMR (75.45 MHz, [D₃]-Acetonitril): $\delta = 217.20$ (CO), 85.82 ppm (C₅H₅).

²⁹Si NMR (59.58 MHz, [D₃]-Acetonitril): $\delta = 86.83$ ppm.

IR (Acetonitril): $\tilde{\nu}$ (OH) = 3520 (br), $\tilde{\nu}$ (CO) = 1996 (s), 1983 (vs), 1932 (vs) cm⁻¹.

[Cp(OC)₂Fe]₂Si(OMe)₂ (7)

¹H NMR (300.40 MHz, [D₆]-Benzol): $\delta = 4.41$ (s, 10H, H₅C₅), 3.64 ppm (s, 6H, CH₃).

¹³C NMR (75.45 MHz, [D₆]-Benzol): $\delta = 216.14$ (CO), 84.43 (C₅H₅), 51.97 ppm (CH₃).

²⁹Si NMR (59.58 MHz, [D₆]-Benzol): $\delta = 92.43$ ppm.

IR (Cyclohexan): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2004 (m), 1993 (vs), 1945 (vs) cm⁻¹.

[Cp(OC)₂Fe]₂SiCl(OH) (8)

¹H NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): $\delta = 4.32$ (s, 10 H, C₅H₅), 3.12 (s, br, 1 H, OH) ppm.

¹³C NMR (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): $\delta = 215.36, 215.24$ (CO), 85.26 (C₅H₅) ppm.

²⁹Si NMR (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): $\delta = 120.51$ ppm.

IR (Cyclohexan): $\tilde{\nu}$ (OH) = 3640 (w), $\tilde{\nu}$ (CO) = 2002 (s), 1996 (vs) 1955 (vs) cm⁻¹.

[Cp(OC)₂Fe]₂SiH(OSiMe₂H) (9a)

¹H NMR (300.40 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 7.30 (¹J_{SiH} = 178.6 Hz, 1 H, FeSiH), 5.10 (sept, ³J_{HCSiH} = 2.80 Hz, ¹J_{SiH} = 208.5 Hz, 1 H, Si(CH₃)₂H), 4.38 (s, 10 H, C₅H₅), 0.37 ppm (d, ³J_{HCSiH} = 2.80 Hz, 6 H, CH₃).

¹³C NMR (75.45 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 215.77 (s, CO), 84.60 (s, C₅H₅), 0.44 (s, CH₃).

²⁹Si NMR (59.58 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 84.10 (d, ¹J_{SiH} = 178.3 Hz, FeSi), -7.90 ppm (d, ¹J_{SiH} = 208.5 Hz, Si(CH₃)₂H).

IR (Cyclohexan): $\tilde{\nu}$ (Si(CH₃)₂H) = 2112 cm⁻¹ (w, br), $\tilde{\nu}$ (FeSi-H) 2016 (m); $\tilde{\nu}$ (CO) = 1990 (br, s), 1953 (s), 1943 (s) cm⁻¹.

[Cp(OC)₂Fe]₂Si(OSiMe₂H)₂ (9b)

¹H NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 5.21 (sept, ¹J_{SiH} = 201.3 Hz, ³J_{HCSiH} = 2.8 Hz, 2 H, OSi(CH₃)₂H), 4.39 (s, 10 H, C₅H₅), 0.41 (d, ³J_{HCSiH} = 2.8 Hz, 12 H, [OSi(CH₃)₂H]₂) ppm.

¹³C NMR (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 216.19 (s, CO), 84.70 (s, C₅H₅), 0.84 (s, CH₃).

²⁹Si NMR (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 57.71 (FeSi), -11.19 ppm (SiH).

IR (*n*-Pentan): $\tilde{\nu}$ (SiH) = 2132 cm⁻¹ (w, br); $\tilde{\nu}$ (CO) = 2004 (m), 1991 (s), 1943(s) cm⁻¹.

[Cp(OC)₂Fe]₂Si(OH)(OSiMe₂H) (10)

¹H NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 5.23 (sept, ³J_{HCSiH} = 2.80 Hz, ¹J_{SiH} = 201.3 Hz, 1 H, OSi(CH₃)₂H), 4.37 (s, 10 H, C₅H₅), 2.72 (s, 1H, OH), 0.41 (d, ³J_{HCSiH} = 2.8 Hz, 6 H, OSi(CH₃)₂H).

¹³C NMR (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 216.19 (s, CO), 84.64 (s, C₅H₅), 0.88 (s, CH₃).

²⁹Si NMR (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 92.46 ([Cp(OC)₂Fe]₂Si), -10.60 (OSi(CH₃)₂H).

IR (Cyclohexan): $\tilde{\nu}$ (Si-OH) = 3368 cm⁻¹ (w, br), $\tilde{\nu}$ (Me₂Si-H) = 2114 (w, br); $\tilde{\nu}$ (CO) = 2004 (s), 1990 (s), 1942 (s) cm⁻¹.

[Cp(OC)₂Fe][Cp(OC)₂(Me₃P)W]SiMe(OH) (15)

¹H NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.86 (d, ³J_{HCWP} = 1.0 Hz, 5 H, WC₅H₅), 4.57 (s, 5 H, FeC₅H₅) 2.48 (s, 1 H, OH), 1.78 (s, 3 H, SiCH₃), 1.10 (d, ²J_{HCP} = 9.3 Hz, 9 H, PCH₃).

³¹P-NMR (121.50 MHz, C₆D₆): δ = -11.10 (¹J_{PW} = 269.4 Hz) ppm.

¹³C NMR (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 227.66 (d, ²J_{CWP} = 17.6 Hz, W-CO), 226.01 (d, ²J_{CWP} = 18.0 Hz, W-CO), 217.90, 217.81 (s, Fe-CO), 89.84 (s, WC₅H₅), 84.23 (s, FeC₅H₅), 20.75 (d, ¹J_{CP} = 19.7 Hz, PCH₃), 14.24 (s, SiCH₃).

IR (Benzol): $\tilde{\nu}$ (OH) = 3623 (w) cm⁻¹, $\tilde{\nu}$ (CO) = 1988 (s), 1930 (s), 1902 (m), 1862 (m), 1818 (vs), 1808 (vs) cm⁻¹.

[Cp(OC)₂Fe][Cp(OC)₂(PMe₃)W]SiMe(OSiMe₂H) (16)

¹H NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 5.39 (sept, ³J_{HSiCH} = 2.7 Hz, 1 H, SiH), 4.93 (d, ³J_{HCWP} = 1.1 Hz, 5 H, WC₅H₅), 4.60 (s, 5 H, FeC₅H₅), 1.80 (s, 3 H, WSiCH₃), 1.11 (d, ²J_{HCP} = 9.4 Hz, 9 H, PCH₃), 0.53 ppm (d, ³J_{HSiCH} = 2.1 Hz, 6 H, SiCH₃).

³¹P-NMR (121.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -10.42 (¹J_{PW} = 264.4 Hz).

¹³C-NMR (100.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 227.59 (d, ²J_{CWP} = 18.1 Hz, W-CO), 226.01 (d, ²J_{CWP} = 18.3 Hz, W-CO), 218.15, 217.95 (s, Fe-CO), 89.97 (s, WC₅H₅), 84.23 (s, FeC₅H₅), 20.65 (d, ¹J_{CP} = 34.8 Hz, PCH₃), 20.19 (s, WSiCH₃), 1.09, 1.08 ppm (s, SiCH₃).

²⁹Si-NMR (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 76.92 (d, ²J_{SiWP} = 15.9 Hz), 12.51 ppm (s, SiH).

IR (*n*-Pentan): $\tilde{\nu}$ (SiH) = 2120 (br) cm⁻¹, $\tilde{\nu}$ (FeCO) = 1990 (s), 1936 (s) cm⁻¹, $\tilde{\nu}$ (WCO) = 1897 (m), 1821 (s) cm⁻¹.

5. Röntgenstrukturanalysen

Einkristalle der Verbindungen **2** und **7** wurden auf einem Diffraktometer des Typs Nonius KappaCCD vermessen. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden durch Fourier-Analyse ermittelt und anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet. Die Strukturlösung erfolgte nach der Patterson-Schweratom-Methode, die Verfeinerung erfolgte nach dem Full-matrix least-squares Verfahren mittels SHELXS-97^[41] und SHELXL-97^[42]

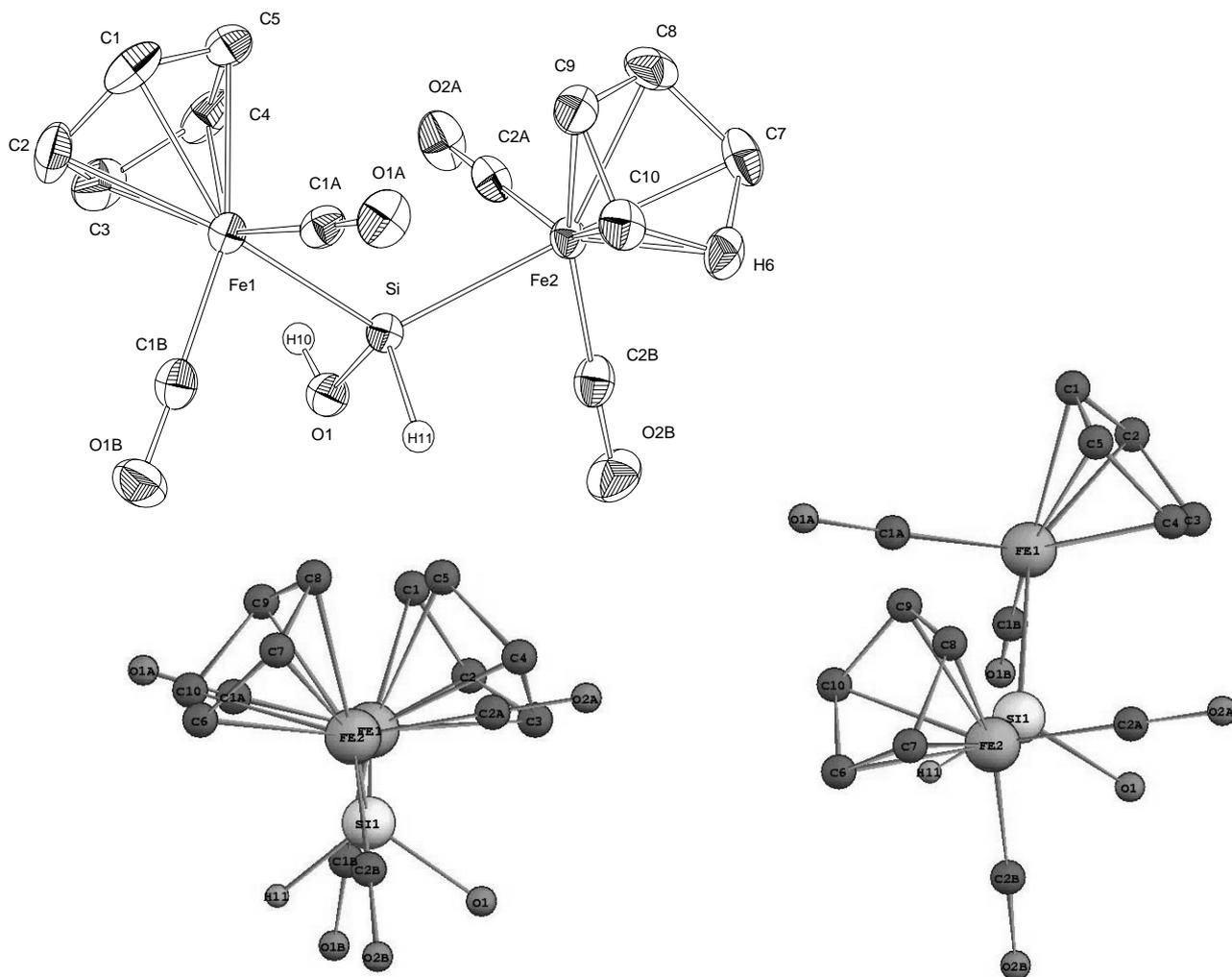
| | | |
|----------------------------------|---|--|
| Identifikations-Code | Fp ₂ SiH(OH) (2) wma50_m | Fp ₂ Si(OMe) ₂ (7) dirk10 |
| Summenformel | C ₁₄ H ₁₂ Fe ₂ O ₅ Si | C ₁₆ H ₁₆ Fe ₂ O ₆ Si |
| Molekulargewicht | 400.03 | 444.08 |
| Temperatur | 123(2) K | 173(2) K |
| Wellenlänge (Mo-K _α) | 0.71073 Å | 0.71073 Å |
| Kristallsystem | monoklin | triklin |
| Raumgruppe | P2(1)/n (No.14) | P-1 (No.2) |
| Einheitszelle | a = 7.6430(1) Å b = b = 16.9101(2) Å c = 11.6528(1) Å α = 90° β = 99.307(1)° γ = 90° | a = 8.3043(4) b = 14.2272(7) c = 15.2937(8) α = 91.439(3)° β = 105.325(3)° γ = 93.885(3)° |
| Volumen | 1486.23(3) Å ³ | 1736.91(15) Å ³ |
| Z | 4 | 5 |
| Ber. Dichte | 1.788 Mg/m ³ | 1.698 Mg/m ³ |
| Absorptionskoeffizient | 2.051 mm ⁻¹ | 1.768 mm ⁻¹ |
| F(000) | 808 | 904 |
| Kristallgröße (mm) | 0.50 x 0.30 x 0.15 | 0.2 x 0.25 x 0.1 |
| Meßbereich | 2.96 < θ < 25.00° | 1.38 < θ < 30.60° |
| Reflexe (gemessen/ unabhängig) | 27223 / 2603 | 27157 / 9667 |
| R(int) | 0.0681 | 0.0273 |
| Absorptionskorrektur | Empirisch | Empirisch |
| Data / restraints / parameters | 2603 / 7 / 197 | 9667 / 0 / 455 |
| GooF an F ² | 1.071 | 0.978 |
| R Indizes [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0224 wR2 = 0.0581 | R1 = 0.0567 wR2 = 0.0917 |
| Restelektronendichte | 0.468 / -0.400 e/Å ³ | 0.860 / -0.448 e/Å ³ |

Tabelle 5.1 Kristall- und Verfeinerungsparameter für 2 und 7

5.1 [Cp(OC)₂Fe]₂SiH(OH) (2)

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von [Cp(OC)₂Fe]₂SiH(OH) (**2**) konnten durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung in Diethylether gewonnen werden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß **2** im Festkörper eine ähnliche Konformation einnimmt wie die Bis(ferrio)dihalogenosilane [Cp(OC)₂Fe]₂SiX₂ (X = F, Cl, Br). Bezüglich der Fe-Si-Achse stehen jeweils die Substituentenpaare CO/Fe, CO/H und Cp/OH in trans-Position zueinander, wobei die Diederwinkel dieser Substituenten zueinander Werte zwischen 164.73° und 176.63° annehmen. Die beiden Cp(OC)₂Fe-Fragmente zeigen die typische pseudooktaedrische Ligandenanordnung am Eisenatom mit leicht aufgeweiteten C-Fe-C-Winkeln (96.37 bzw. 93.69°) zwischen den beiden Carbonylgruppen. Deutliche Abweichungen von der idealen Tetraedergeometrie beobachtet man dagegen am zentralen Si-Atom. Der Fe-Si-Fe-Bindungswinkel (123.70°) ist deutlich größer als der Idealwert, während der Winkel zwischen den nichtmetalischen Substituenten H-Si-O mit 105.53° wesentlich kleiner ausfällt. Neben der sterischen Wechselwirkung zwischen den beiden sperrigen Übergangsmetallsubstituenten ist dies sicherlich auch auf den hohen s-Orbitalanteil der Fe-Si-Bindung zurückzuführen. Dies deckt sich mit den IR- bzw. NMR-spektroskopischen Befunden für **2**, die im Gegenzug einen hohen p-Bindungsanteil der Si-H-Bindung belegen (vergl. 4.1).

Jeweils zwei Moleküle von **2** sind über H-Brückenbindungen zwischen den beiden SiOH-Funktionen zu Dimeren verknüpft. Der intermolekulare OH...O-Abstand fällt dabei mit 2.99 Å im Vergleich zu typischen Organosilanolen relativ lang aus. Darüberhinaus bestehen schwache Wechselwirkungen zwischen den Cp-gebundenen Wasserstoffatomen und den Si-ständigen Sauerstoffatomen verschiedener dimerer Einheiten, so daß eine fortlaufende Verknüpfung der dimeren Einheiten im Kristall resultiert (*Abb. 8*). Interessant ist in diesem Zusammenhang ein Vergleich mit dem kürzlich strukturell charakterisierten Silanol (t-Bu)₂SiH(OH) [43]. Dieses bildet im Gegensatz zu **2** tetramere Einheiten aus, die über Wasserstoffbrücken zwischen den SiOH-Gruppen verbunden sind.

Abb. 5.1 Ortep-Plot und Newman-Projektionen von **2**

| | | | | | |
|--------------|------------|-------------|----------|-------------|----------|
| Fe(1)-Si(1) | 2.3359(6) | Fe(1)-C(1B) | 1.751(2) | C(1A)-O(1A) | 1.152(2) |
| Fe(2)-Si(1) | 2.3374(6) | Fe(1)-C(1A) | 1.756(2) | C(1B)-O(1B) | 1.154(3) |
| Fe(1)-Z(cp1) | 1.728(1) | Fe(2)-C(2A) | 1.742(2) | C(2A)-O(2A) | 1.156(2) |
| Fe(2)-Z(cp2) | 1.730(1) | Fe(2)-C(2B) | 1.751(2) | C(2B)-O(2B) | 1.148(3) |
| Si(1)-O(1) | 1.6829(15) | | | | |

Tab.5.2 Ausgewählte Bindungsabstände in $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}(\text{OH})$ (**2**)

| | | | |
|-------------------------|------------|-------------------------|------------|
| Fe(1)-Si(1)-Fe(2) | 123.70(2) | O(1B)-C(1B)-Fe(1) | 177.97(18) |
| O(1)-Si(1)-H(11) | 105.5 | C(2A)-Fe(2)-C(2B) | 93.70(9) |
| C(1B)-Fe(1)-C(1A) | 96.37(9) | C(2A)-Fe(2)-Si(1) | 86.83(6) |
| C(1B)-Fe(1)-Si(1) | 82.58(7) | C(2B)-Fe(2)-Si(1) | 81.66(7) |
| C(1°)-Fe(1)-Si(1) | 88.11(6) | O(2A)-C(2A)-Fe(2) | 179.13(19) |
| O(1°)-C(1A)-Fe(1) | 177.53(18) | O(2B)-C(2B)-Fe(2) | 178.15(18) |
| O(1)-Si(1)-Fe(2)-C(2B) | -49.83(9) | Fe(1)-Si(1)-Fe(2)-C(2A) | -82.42(7) |
| C(1B)-Fe(1)-Si(1)-Fe(2) | -164.73(7) | Fe(1)-Si(1)-Fe(2)-C(2B) | -176.63(7) |

Tab. 5.3 Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel in **2**

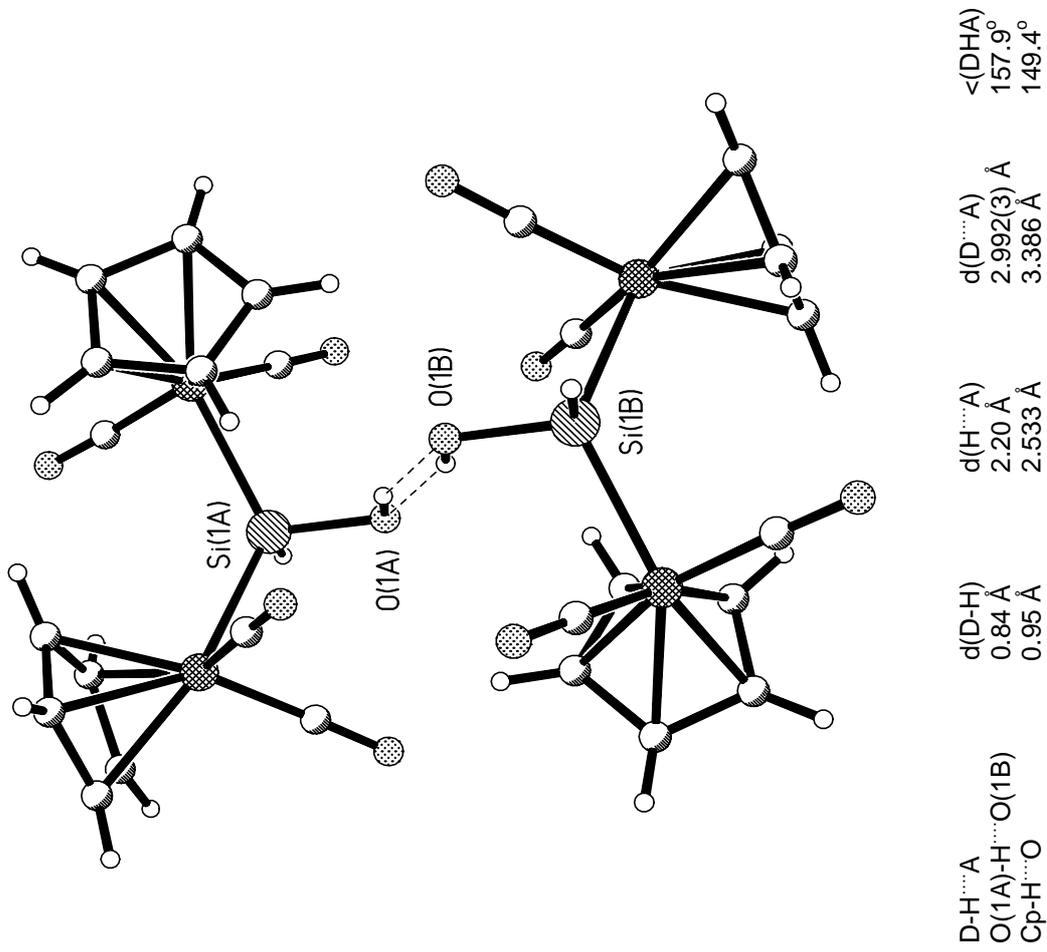
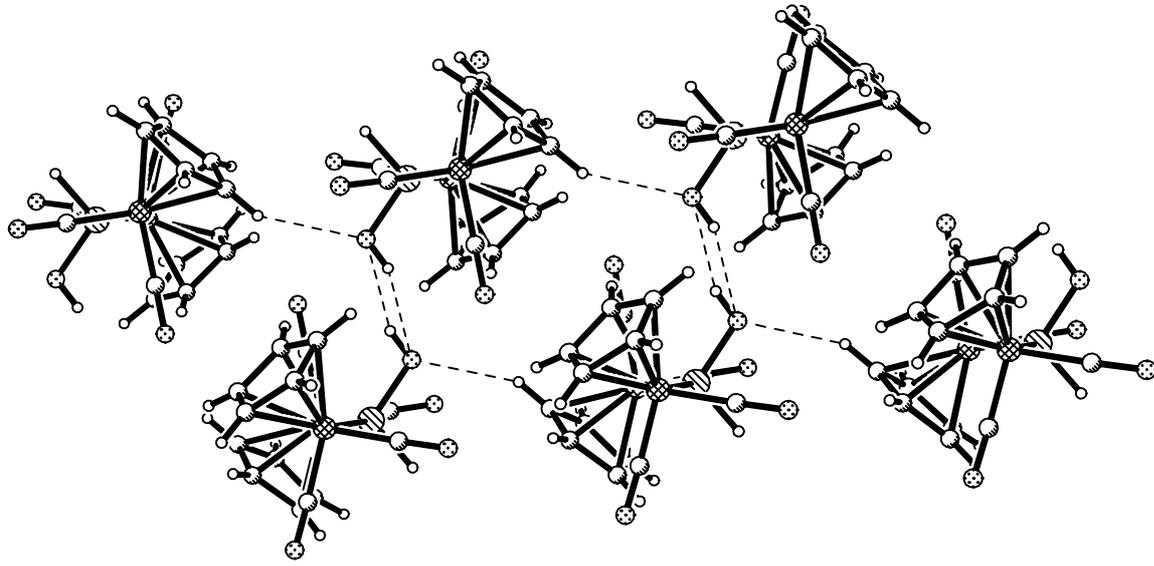


Abb. 5.2 Wasserstoffbrücken in **2**

5.2 [Cp(OC)₂Fe]₂Si(OMe)₂ (**7**)

Einkristalle des Bis(ferrio)dimethoxysilans **7** wurden durch langsames Eindampfen einer Lösung in Diethylether bei Raumtemperatur erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse von **7** zeigt, daß in der asymmetrischen Einheit zwei kristallographisch unterschiedliche Konformere von **7** vorliegen. Die Unterschiede dieser beiden Isomere zeigen sich bei einem Blick entlang der Fe-Si-Bindungsachse. Konformer 1 besitzt C₂-Symmetrie und es stehen jeweils die Substituenten CO/Fe, CO/OMe und Cp/OMe in trans-Position zueinander. Konformer 2 ist dagegen C₁-symmetrisch und weist entlang der Fe(4)-Si(2)-Bindungsachse die trans-ständigen Substituenten Cp/Fe, CO/OMe und CO/OMe auf. Abgesehen von ihrer unterschiedlichen Konformation weisen beide Isomere sehr ähnliche Strukturparameter auf. Alle Cp(OC)₂Fe-Einheiten besitzen die typische pseudooktaedrische Geometrie mit leicht aufgeweiteten Winkeln zwischen den CO-Liganden (92.01 – 94.24 °). Man beobachtet in beiden Fällen die für bismetallierte Silane typische verzerrte Tetraedergeometrie am zentralen Si-Atom mit großen Fe-Si-Fe-Winkeln (119.91° bzw. 121.56°) und verkleinerten Winkeln zwischen den beiden nichtmetallischen Substituenten (106.74° bzw. 100.37°). Die Fe-Si-Bindungsabstände sind im Vergleich zu monosubstituierten Ferriosilanen stark elongiert und liegen im Falle von Isomer 2 mit 2.35 Å sogar über der Summe der Kovalenzradien von Eisen und Silicium (2.34 Å). **7** bildet im Festkörper tetramere Einheiten, die aus jeweils zwei Molekülen jedes Konformers aufgebaut sind. Dabei ist Konformer 1 jeweils über ein Carbonyl-Sauerstoffatom, Konformer 2 dagegen über ein O-Atom der Methoxygruppe mit einem Cp-gebundenen Wasserstoffatom des jeweils anderen Isomers verknüpft.

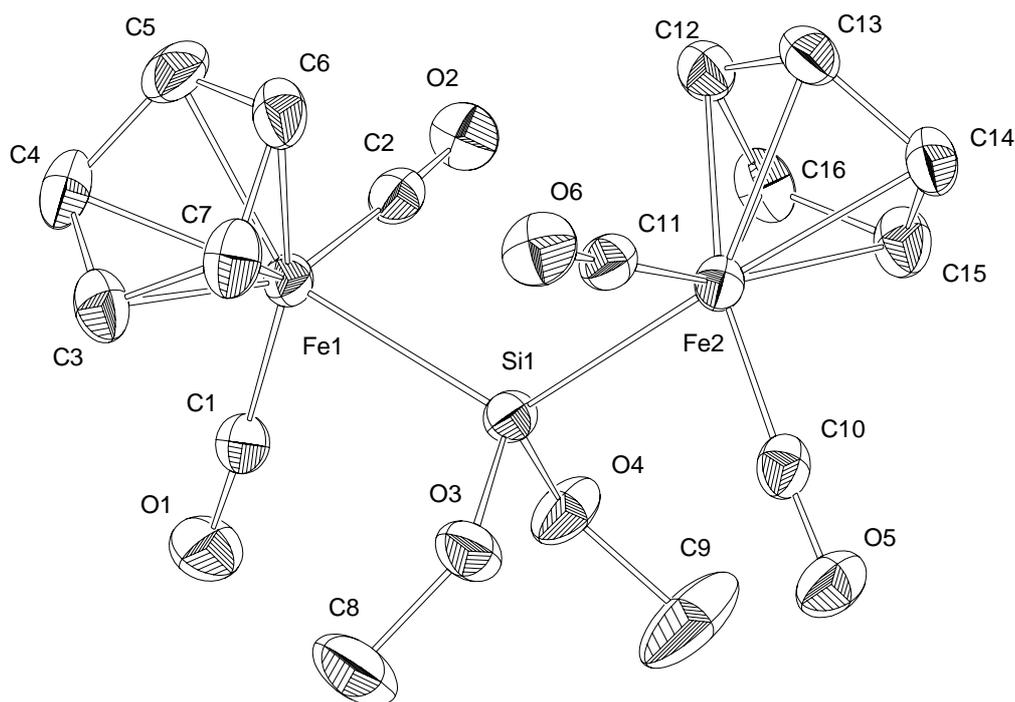


Abb. 5.3 Ortep-Plot des C_2 -symmetrischen Konformers (1) von (7)

| | | | | | |
|-------------|------------|------------|----------|-------------|----------|
| Fe(1)-Si(1) | 2.3372(7) | C(1)-O(1) | 1.149(3) | C(10)-O(5) | 1.152(2) |
| Fe(2)-Si(1) | 2.3409(7) | C(1)-Fe(1) | 1.747(2) | C(10)-Fe(2) | 1.746(2) |
| O(3)-Si(1) | 1.6731(16) | C(2)-O(2) | 1.152(2) | C(11)-O(6) | 1.154(2) |
| O(4)-Si(1) | 1.6626(16) | C(2)-Fe(1) | 1.740(2) | C(11)-Fe(2) | 1.742(2) |

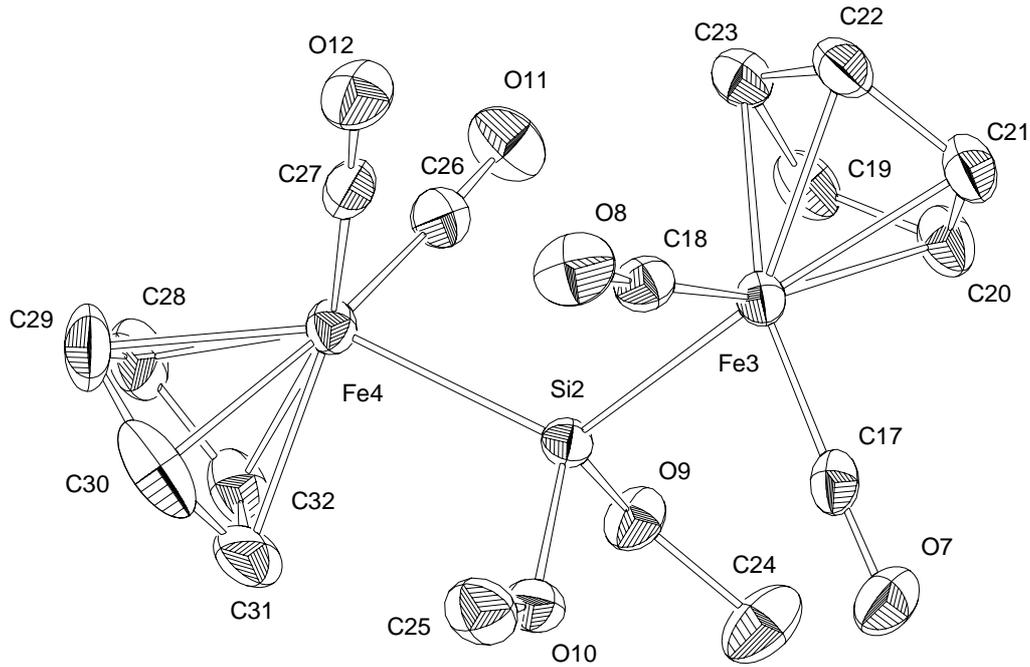
Tab. 5.4 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] in 7 (Isomer 1)

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Fe(1)-Si(1)-Fe(2) | 119.91(3) | O(1)-C(1)-Fe(1) | 177.0(2) |
| O(4)-Si(1)-O(3) | 106.74(9) | O(2)-C(2)-Fe(1) | 177.4(2) |
| O(4)-Si(1)-Fe(1) | 103.86(6) | O(5)-C(10)-Fe(2) | 176.8(2) |
| O(3)-Si(1)-Fe(1) | 110.14(6) | O(6)-C(11)-Fe(2) | 177.4(2) |
| O(4)-Si(1)-Fe(2) | 110.75(6) | C(11)-Fe(2)-Si(1) | 87.78(7) |
| O(3)-Si(1)-Fe(2) | 104.86(6) | C(10)-Fe(2)-Si(1) | 85.96(7) |
| C(11)-Fe(2)-C(10) | 93.40(10) | C(2)-Fe(1)-C(1) | 92.01(10) |

Tab. 5.5 Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 7 (Isomer 1)

| | | | |
|------------------------|-------------|-------------------------|------------|
| C(1)-Fe(1)-Si(1)-O(4) | 40.43(9) | C(11)-Fe(2)-Si(1)-O(4) | -170.31(9) |
| C(1)-Fe(1)-Si(1)-O(3) | -73.55(9) | C(10)-Fe(2)-Si(1)-O(4) | -76.74(10) |
| C(2)-Fe(1)-Si(1)-O(3) | -165.81(10) | C(11)-Fe(2)-Si(1)-O(3) | -55.53(9) |
| C(2)-Fe(1)-Si(1)-O(4) | -51.82(9) | C(10)-Fe(2)-Si(1)-O(3) | 38.04(10) |
| C(2)-Fe(1)-Si(1)-Fe(2) | 72.44(7) | C(11)-Fe(2)-Si(1)-Fe(1) | 68.79(7) |
| C(1)-Fe(1)-Si(1)-Fe(2) | 164.69(7) | C(10)-Fe(2)-Si(1)-Fe(1) | 162.36(8) |

Tab. 5.6 Ausgewählte Torsionswinkel [°] in 7 (Isomer 1)

Abb. 5.4 Ortep-Plot des C_1 -symmetrischen Konformers (2) von **7**

| | | | | | |
|-------------|------------|-------------|----------|-------------|----------|
| Fe(3)-Si(2) | 2.3494(6) | C(17)-O(7) | 1.145(3) | C(26)-O(11) | 1.149(2) |
| Fe(4)-Si(2) | 2.3520(7) | C(17)-Fe(3) | 1.750(2) | C(26)-Fe(4) | 1.745(2) |
| O(9)-Si(2) | 1.6659(15) | C(18)-O(8) | 1.148(2) | C(27)-O(12) | 1.147(2) |
| O(10)-Si(2) | 1.6728(15) | C(18)-Fe(3) | 1.749(2) | C(27)-Fe(4) | 1.754(2) |

Tab. 5.7 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] in **7** (Isomer 2)

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|----------|
| Fe(3)-Si(2)-Fe(4) | 121.56(3) | C(18)-Fe(3)-Si(2) | 90.56(7) |
| O(9)-Si(2)-O(10) | 100.37(8) | C(17)-Fe(3)-Si(2) | 84.45(7) |
| O(9)-Si(2)-Fe(3) | 110.58(6) | C(26)-Fe(4)-Si(2) | 86.73(7) |
| O(10)-Si(2)-Fe(3) | 108.34(6) | C(27)-Fe(4)-Si(2) | 90.26(7) |
| O(9)-Si(2)-Fe(4) | 103.43(6) | O(7)-C(17)-Fe(3) | 178.3(2) |
| O(10)-Si(2)-Fe(4) | 110.45(6) | O(8)-C(18)-Fe(3) | 176.1(2) |
| C(18)-Fe(3)-C(17) | 94.24(10) | O(11)-C(26)-Fe(4) | 177.3(2) |
| C(26)-Fe(4)-C(27) | 94.10(10) | O(12)-C(27)-Fe(4) | 177.5(2) |
| C(18)-Fe(3)-C(17) | 94.24(10) | | |

Tab. 5.8 Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **7** (Isomer 2)

| | | | |
|-------------------------|------------|-------------------------|------------|
| C(18)-Fe(3)-Si(2)-Fe(4) | 68.94(7) | C(26)-Fe(4)-Si(2)-Fe(3) | 67.30(7) |
| C(17)-Fe(3)-Si(2)-Fe(4) | 163.14(7) | C(27)-Fe(4)-Si(2)-Fe(3) | -26.80(7) |
| C(18)-Fe(3)-Si(2)-O(9) | -169.62(9) | C(26)-Fe(4)-Si(2)-O(9) | -57.50(9) |
| C(17)-Fe(3)-Si(2)-O(9) | -75.42(9) | C(27)-Fe(4)-Si(2)-O(9) | -151.59(9) |
| C(18)-Fe(3)-Si(2)-O(10) | -60.53(9) | C(26)-Fe(4)-Si(2)-O(10) | -164.15(9) |
| C(17)-Fe(3)-Si(2)-O(10) | 33.67(9) | C(27)-Fe(4)-Si(2)-O(10) | 101.75(9) |

Tab. 5.9 Ausgewählte Torsionswinkel [°] in **7** (Isomer 2)

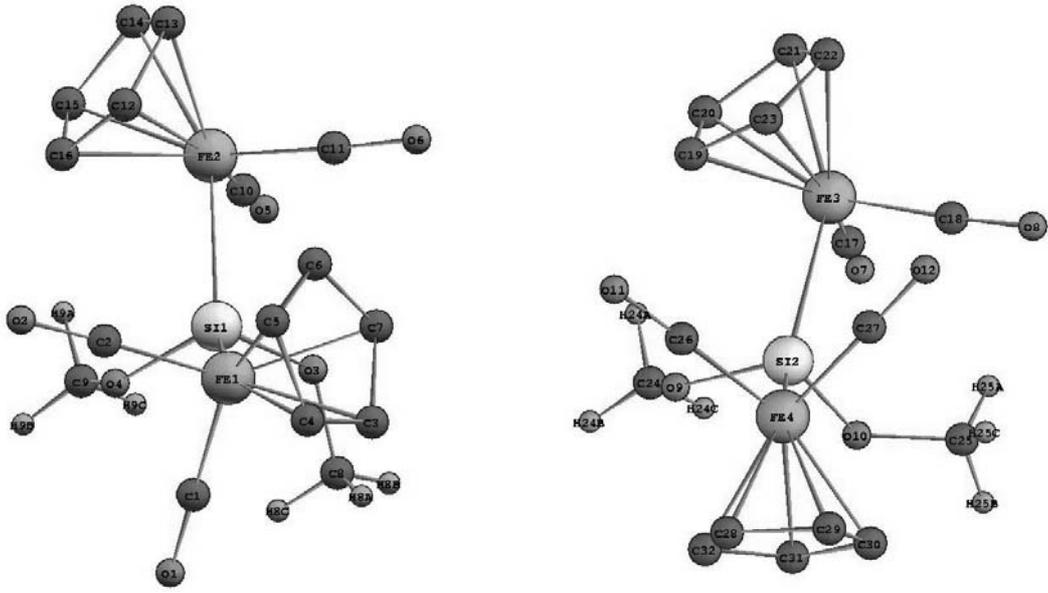
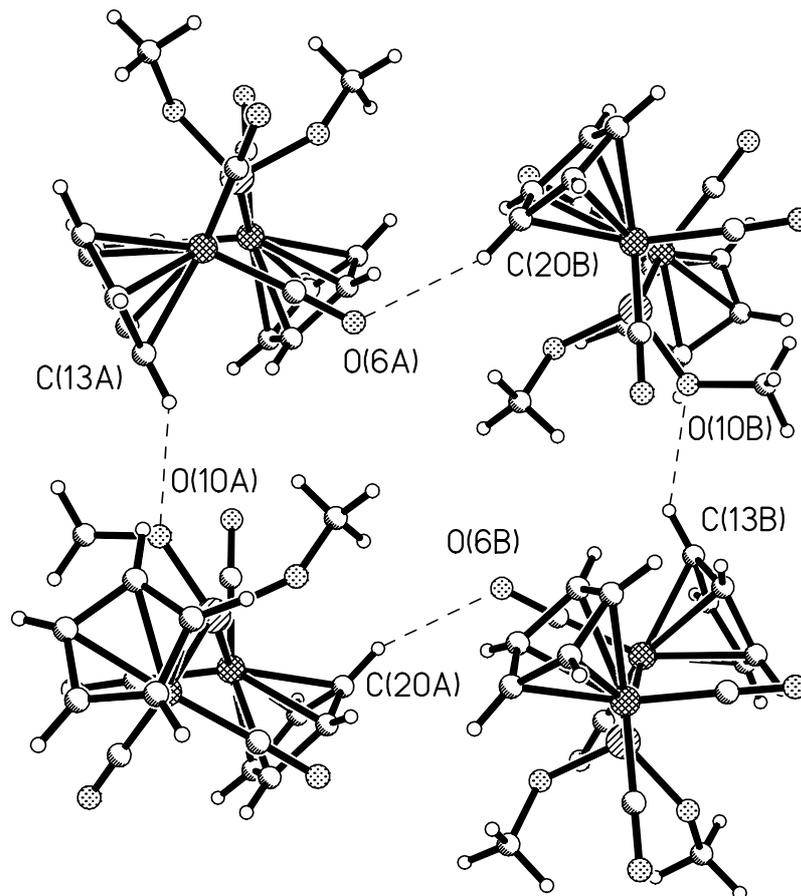
Konformer 1 (C_2 -symmetrisch)Konformer 2 (C_1 -symmetrisch)

Abb.5.5 Newman-Projektionen der beiden Konformere von 7



| D-H \cdots A | d(D-H) | d(H \cdots A) | d(D \cdots A) | \angle (DHA) |
|----------------------------|--------|-----------------|-----------------|----------------|
| C(13)-H(13) \cdots O(10) | 0.95 | 2.55 | 3.275(3) | 133.6 $^\circ$ |
| C(20)-H(20) \cdots O(6) | 0.95 | 2.27 | 3.144(3) | 152.4 $^\circ$ |

Abb. 5.6 Tetramere Einheit von 7

6. Experimenteller Teil

6.1 Oxygenierung von Bis(ferrio)silanen $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiR}_2$

1. μ^2 -[(Hydroxy)silandiyl]-bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen] (**2**)

Eine Lösung von 480 mg (1.15 mmol) $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiHCl}$ (**1**) in 10 ml Diethylether wird mit 0.1 ml Triethylamin (0.75 mmol) und 0.2 ml (1.10 mmol) Wasser versetzt. Nach 16 h Rühren bei RT werden unlösliche Reaktionsprodukte über Celite abfiltriert und das Filtrat i. Vak. auf 1-2 ml eingengt. Das Silanol **2** wird durch Zugabe von 5 ml kaltem *n*-Pentan ausgefällt, abfiltriert und schließlich i. Vak. getrocknet. - Ausb. 332 mg (72%). – Hellgelber Feststoff . – Schmp. 53 °C (Zers.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Si}$ (400.04):

| | | |
|------|---------|--------|
| Ber. | C 42.04 | H 3.02 |
| Gef. | C 42.10 | H 2.96 |

2. Versuche zur Hydrolyse von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiX}_2$ (**5a-d**)

- a) $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiF}_2$ (**5a**): 100 mg (0.24 mmol) **5a** werden in 5 ml Diethylether gelöst und mit je 0.1 ml H_2O (5.55 mmol) und NEt_3 (0.75 mmol) versetzt. Nach 3d Rühren bei Raumtemperatur läßt sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch keinerlei Reaktion feststellen. Der Versuch wurde daraufhin abgebrochen.
- b) $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiCl}_2$ (**5b**): Eine Lösung von 190 mg (0.42 mmol) **5b** in 10 ml Diethylether wird mit 0.2 ml (1.5 mmol) NEt_3 und 0.1 ml (5.55 mmol) H_2O versetzt. Nach 2 d Rühren bei Raumtemperatur läßt sich spektroskopisch lediglich unumgesetztes **5b** beobachten. Das Lösungsmittel wird daraufhin i. Vak. entfernt und verbleibendes **5b** in 10 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 1 ml H_2O und 300 mg KOH wird die Reaktionslösung auf 50 - 60 °C erwärmt. Nach 3d läßt sich jedoch NMR-spektroskopisch lediglich beginnende Zersetzung zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ beobachten.
- c) $[\text{Cp}_2(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiBr}_2$ (**5c**): 50 mg (0.092 mmol) **5c** werden in 5 ml Diethylether suspendiert und mit je 0.1 ml NEt_3 (0.75 mmol) und H_2O (1.10 mmol) versetzt. Nach 2d Rühren ohne feststellbare Reaktion (NMR-Kontrolle) wird analog zu b) das unumgesetzte Ausgangsmaterial in 5 ml THF gelöst und mit 100 mg KOH

versetzt. Nach 2-3 d bei 50 °C läßt sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine allmähliche Zersetzung zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ und zu $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Br}$ beobachten.

- d) $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiI}_2$ (**5d**): Eine Lösung von 120 mg (0.189 mmol) **5d** in 2 ml Diethylether wird mit je 0.1 ml NEt_3 (0.75 mmol) und H_2O (5.56 mmol) versetzt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet man nach 1d langsame Zersetzung zu $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-I}$.

3. Umsetzung von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiCl}_2$ (**5b**) mit Nucleophilen

- a) *mit Ethylenglykol*: Eine Lösung von 90 mg **5b** in 5 ml Diethylether wird mit 0.1 ml NEt_3 und 0.5 ml Glykol versetzt. Da nach 2 d Rühren bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch keine Umsetzung erkennbar war, wurde der Versuch abgebrochen.
- b) *mit Phenolat*: 120 mg (0.26 mmol) **5b** werden in 10 ml THF mit 100 mg (1.04 mmol) Phenol und 100 mg KOH versetzt und auf 60 °C erwärmt. Nach 1 d ist spektroskopisch lediglich beginnende Zersetzung zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ zu beobachten.
- c) *mit Dimethylamin*: 130 mg (0.29 mmol) **5b** werden in 10 ml Et_2O mit 1 ml einer wäßrigen Dimethylaminlösung (40 %) versetzt. Nach 1d Rühren bei Raumtemperatur läßt sich spektroskopisch keine Reaktion beobachten.

4. μ^2 - $[(\text{Dimethoxy})\text{silandiyl}]\text{-bis}[\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{eisen}]$ (**7**)

- a) Eine Lösung von 320 mg (0.707 mmol) $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiCl}_2$ (**5b**) in 5 ml Benzol wird mit 0.3 ml (2.16 mmol) NEt_3 und mit 5 ml Methanol versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur läßt sich NMR-spektroskopisch vollständiger Umsatz beobachten. Die Reaktionslösung wird daraufhin über Celite filtriert, i. Vak. eingedampft und der verbleibende braune Rückstand in 1-2 ml Et_2O

aufgenommen. Das Produkt **7** wird durch Zutropfen von 5 ml *n*-Pentan ausgefällt, abfiltriert und schließlich i. Vak. getrocknet. – Ausb. 241 mg (77 %). – Gelber Feststoff.

- b) Analog zu a) aus 231 mg (0.427 mmol) $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiBr}_2$ (**5c**), 1.0 ml Methanol und 1.0 ml NEt_3 . – Ausb. 150 mg (79 %). – Gelber kristalliner Feststoff. – Schmp. 57 °C (Zers.)

| | | | |
|---|------|----------|--------|
| $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{Si}$ (444.08) | Ber. | C 43.28. | H 3.63 |
| | Gef. | C 42.97 | H 5.13 |

5. Versuche zur Hydrolyse von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ (**7**)

- a) *saure Hydrolyse*: Einer Lösung von 100 mg (0.225 mmol) **7** in 5 ml Et_2O werden bei Raumtemperatur 0.1 ml (5.55 mmol) H_2O und 4.6 ml einer 0.05-M etherischen HCl-Lösung (0.23 mmol) zugetropft. Eine ^1H -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle nach 1 h zeigt Zersetzung des Eduktes zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ und weiteren unidentifizierbaren Produkten an.
- b) *alkalische Hydrolyse*: 100 mg (0.225 mmol) **7** werden in 10 ml THF mit 0.5 ml einer 3.3-M wässrigen NaOH-Lösung versetzt und auf 50-60 °C erwärmt. Nach 2 d läßt sich spektroskopisch nur unumgesetztes **7** und Spuren von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ nachweisen. Der Versuch wurde daraufhin abgebrochen.

6. μ^2 - $[(\text{Dihydroxy)silandiyl}]$ -bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen] (**6**)

Zu einer Lösung von 640 mg (1.66 mmol) $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}_2$ (**5e**) in 20 ml Aceton werden bei -78 °C 50 ml einer 0.076-M Lösung (3.80 mmol) DMD in Aceton zugetropft. Nach 1 h wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Celite filtriert. Das Filtrat wird i. Vak auf 2-3 ml eingedampft und mit 20 ml kaltem *n*-Pentan versetzt. Das dabei ausfallende Produkt **6** wird abgefrittet, mit 5 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb. 540 mg (83 %). - Gelber Feststoff. – Schmp. 62 °C (Zers.).

| | | | |
|---|------|---------|--------|
| $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Fe}_2\text{Si}$ (392.00) | Ber. | C 36.77 | H 3.09 |
| | Gef. | C 38.30 | H 2.83 |

7. Umsetzung von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiCH}_3\text{Br}$ (**3**) mit Nucleophilen

- a) *mit Wasser*: Eine Lösung von 55 mg (0.12 mmol) **3** in 3 ml Diethylether wird mit je 0.1 ml NEt_3 und H_2O versetzt. Nach 3d Rühren bei Raumtemperatur ist das Hydrolyseprodukt $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiCH}_3(\text{OH})$ (**YK17**) neben $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{Br}$ und weiteren nicht identifizierbaren Nebenprodukten spektroskopisch nachweisbar.
- b) *mit Methanol*: 120 mg (0.252 mmol) **3** werden in 5 ml Benzol mit 0.2 ml NEt_3 und 1 ml Methanol vereinigt. Nach 5d Rühren bei Raumtemperatur ist NMR-spektroskopisch nur unumgesetztes **3** nachweisbar. Der Versuch wurde daraufhin abgebrochen.
- c) *mit t-Butylamin*: 20 mg **3** und 10 mg $t\text{-BuNH}_2$ werden in einem NMR-Rohr in 0.5 ml $[\text{D}_6]$ -Benzol gelöst. Es kann jedoch auch nach 24 h keinerlei Reaktion beobachtet werden.

8. μ^2 - $[(\text{Dimethylsiloxy})\text{-silandiyl}]\text{-bis}[\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{eisen}]$ (**9a**)

Zu einer Lösung von 856 mg (2.14 mmol) $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}(\text{OH})$ (**2**) in 10 ml Diethylether werden bei Raumtemperatur 324 mg (3.21 mmol) NEt_3 und 307 mg (3.21 mmol) ClSiMe_2H hinzugetropft. Nach 2.5 h Rühren bei Raumtemperatur werden unlösliche Reaktionsprodukte über Celite abfiltriert. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft, woraufhin **9a** als Rückstand verbleibt. – Ausb. 914 mg (93 %). – Hellbraunes Öl.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Si}_2$ (458.18)

| | | |
|------|----------|--------|
| Ber. | C 41.94. | H 3.96 |
| Gef. | C 41.68 | H 4.15 |

9. μ^2 - $[\text{Bis}(\text{-dimethylsiloxy})\text{silandiyl}]\text{-bis}[\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{eisen}]$ (**9b**)

Zu einer Lösung von 243 mg (0.62 mmol) $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (**6**) in 20 ml Diethylether gibt man bei Raumtemperatur 291 mg (2.88 mmol) Triethylamin und 348 mg (3.64 mmol) ClSiMe_2H . Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur läßt sich NMR-spektroskopisch vollständiger Umsatz zu **9b** beobachten. Daraufhin wird das

Lösungsmittel i. Vak. entfernt und verbliebene Rückstand in 10 ml *n*-Pentan aufgenommen. Die Lösung wird über Celite filtriert und i. Vak. eingedampft. Es verbleibt **9b** als hellbraunes Öl. – Ausb. 289 mg (88%).

| | | | |
|---|------|---------|--------|
| C ₁₈ H ₂₄ O ₆ Fe ₂ Si ₃ (532.34) | Ber. | C 40.61 | H 4.54 |
| | Gef. | C 39.95 | H 4.74 |

10. μ^2 -[(Dimethylsiloxy)(hydroxy)silandiyl]-bis[dicarbonyl-(η^5 -cyclopentadienyl)eisen] (**10**)

Zu einer Lösung von 297 mg (0.65 mmol) [Cp(OC)₂Fe]₂SiH(OSi(CH₃)₂H) (**5c**) in 5 ml Aceton werden bei –78°C 16.2 ml (0.65 mmol) einer 0.04-M Lösung von DMD in Aceton innerhalb 15 min. zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur (ca. 1 h) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird mehrmals mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. – Ausb. 293 mg (0.62 mmol, 95%). – Ockerfarbener Feststoff.

| | | | |
|---|------|---------|--------|
| Schmp. 56 °C (Zers.) | Ber. | C 40.53 | H 3.83 |
| C ₁₆ H ₁₈ Fe ₂ O ₆ Si ₂ (474.18) | Gef. | C 40.14 | H 3.68 |

11. Chlorierung von [Cp(OC)₂Fe]SiH(OH) (**2**)

87 mg (0.22 mol) **2** werden in 5 ml Diethylether gelöst und mit 0.3 ml CCl₄ versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung über Celite filtriert und i. Vak. auf 1 ml eingengt. Durch Zugabe von 2-3 ml *n*-Pentan lassen sich 40 mg eines hellgelben Feststoffes ausfällen, der NMR- und IR-spektroskopisch als Cp(OC)₂Fe-Cl identifiziert wird.

12. μ^2 -[(Chloro)(hydroxy)-silandiyl]-bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen)](**8**)

Einer Lösung von 360 mg (0.86 mmol) $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiHCl}$ (**1**) in 5 ml Aceton werden 11 ml einer 0.08-M Lösung (0.88 mmol) von DMD in Aceton bei -78°C zugetropft. Nach 1 h lässt sich NMR-spektroskopisch vollständige Umsetzung beobachten. Die Reaktionslösung wird daraufhin i. Vak. auf 1 ml eingengt und mit 5 ml kaltem *n*-Pentan versetzt. Der dabei anfallende Niederschlag von **8** wird von der überstehenden Lösung abgetrennt, mit 3 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. – Ausb. 212 mg (57 %) - Blaßgelber Feststoff. – Schmp. 44°C (Zers.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClFe}_2\text{O}_5\text{Si}$ (434.47)

| | | |
|------|---------|--------|
| Ber. | C 38.70 | H 2.55 |
| Gef. | C 37.42 | H 2.98 |

6.2 Oxygenierung μ^2 -CO-verbrückter Bis(ferrio)silane

13. UV-Bestrahlung von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}(\text{OH})$ (**2**)

In einem NMR-Rohr wird eine Lösung von ca 10 mg (0.025 mmol) **2** in 0.5 ml $[\text{D}_6]$ -Benzol bei Raumtemperatur bestrahlt (Quarzlampe TQ 718, 700 W, Hanau). ^1H -NMR-spektroskopische Reaktionskontrollen in Intervallen von 5 min. zeigen den Zerfall von **2** zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$, während sich gleichzeitig ein farbloser unlöslicher Feststoff abscheidet. Nach 20 min. ist kein Ausgangsmaterial mehr spektroskopisch nachweisbar.

14. UV-Bestrahlung von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (**6**)

Analog zu 13. durch Bestrahlung von ca. 10 mg (0.024 mmol) **6** in 0.5 ml $[\text{D}_6]$ -Benzol. Vollständige Zersetzung zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ tritt nach ca. 15 – 20 min. ein.

15. UV-Bestrahlung von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ (**7**)

Analog zu 13. durch Bestrahlung von ca. 10 mg (0.021 mmol) **7** in 0.5 ml $[\text{D}_6]$ -Benzol. Vollständige Zersetzung zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ tritt nach ca. 30 min. ein.

16. Hydrolyse von $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})(\mu^2\text{-SiCl}_2)$ (**12a**)

Einer Lösung von 132 mg (0.310 mmol) **12a** in 7 ml Diethylether werden bei Raumtemperatur je 0.1 ml NEt_3 (0.75 mmol) und H_2O (5.55 mmol) zugegeben. Nach 30 min. zeigt eine NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle vollständige Zersetzung zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ an. Der Versuch wird daraufhin abgebrochen.

17. Hydrolyse von $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})(\mu^2\text{-SiBr}_2)$ (**12b**)

Analog zu 16. werden einer Lösung von 88 mg (0.172 mmol) **12b** in 5 ml Diethylether bei Raumtemperatur je 0.1 ml NEt_3 und H_2O zugegeben. Nach 30 min. beobachtet man NMR-spektroskopisch vollständige Zersetzung zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$.

18. Hydrolyse von $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})[\mu^2\text{-SiCl}(\text{CH}_3)]$ (**12c**)

Analog zu ? werden 110 mg (0.272 mmol) $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-SiCl}(\text{CH}_3)]$ (?) in 5 ml Diethylether gelöst und mit je 0.1 ml Et_3N und H_2O versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur beobachtet man Abbau des Ausgangsmaterials zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ und unlöslichen Zersetzungsprodukten.

19. Hydrolyse von $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})[\mu^2\text{-SiBr}(\text{CH}_3)]$ (**12d**)

Analog zu ? werden 84 mg (0.187 mmol) $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-SiBr}(\text{CH}_3)]$ (**12d**) in 5 ml Diethylether und mit je 0.1 ml Et_3N und H_2O umgesetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur beobachtet man den Abbau von **12d** zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ und unlöslichen Zersetzungsprodukten.

21. Umsetzung von $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})[\mu^2\text{-SiH}_2]$ (**12e**) mit DMD

Eine Lösung von ca. 90 mg (0.253 mmol) **12e** in 6 ml Toluol[†] wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 8 ml einer 0.07-M Lösung (0.56 mmol) DMD in Aceton versetzt. Nach 1 h Rühren bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der verbleibende rotbraune Feststoff wird spektroskopisch als $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ identifiziert.

20. Umsetzung von $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})[\mu^2\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{H}]$ (**12f**) mit DMD

135 mg (0.365 mmol) **12f** werden in 10 ml Aceton gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Es werden 5.7 ml einer 0.07-M Lösung (0.399 mmol) von DMD in Aceton innerhalb von 15 min. zugetropft und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Entfernen flüchtiger Bestandteile i. Vak. verbleibt ein dunkelbrauner Feststoff, der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ identifiziert wird.

22. Versuche zur Oxygenierung von $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-SiH}(\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp})]$ (**13**)

- a) mit Dimethyldioxiran: 150 mg (0.282 mmol) **13** werden in 10 ml Aceton gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Es werden 5 ml einer 0.07-M Lösung (0.350 mmol) DMD in Aceton zugetropft und 1 h bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Entfernen flüchtiger Reaktionskomponenten i. Vak. verbleibt ein dunkler Feststoff, der laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum fast ausschließlich aus $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ besteht.
- b) mit *trans*-2-Phenyl-3(phenylsulfonyl)oxaziridin: Eine Lösung von 233 mg (0.438 mmol) (**13**) in 10 ml Toluol wird bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ mit 126 mg (0.482 mmol) *trans*-2-Phenyl-3(phenylsulfonyl)oxaziridin versetzt. Nach 1 h Rühren lässt sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch keine Reaktion nachweisen. Die Reaktionslösung wird daraufhin noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt, i. Vak. bis auf 2 ml eingengt und mit 10 ml *n*-Pentan versetzt. Es fällt ein schwarzer Feststoff aus, der neben $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ noch Spuren von N-Benzylidensulfonamid enthält.

[†] **12e** wird nach seiner Darstellung durch Belichtung von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}_2$ ohne Aufarbeitung als Lösung in Toluol weiter umgesetzt. Die von H.-U. Wekel angeführte Isolierung von **12e** erweist sich aufgrund rascher Zersetzung des Produktes während der Aufarbeitung als nicht nachvollziehbar.

6.3 Ferrio-(wolframio)silanole und -siloxane

27. μ^2 -Hydroxymethylsilandiyl-[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)]-
[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)wolfram(II)] (**15**)

270 mg des Rohproduktes **14b** (ca. 0.224 mmol) werden in 10 ml Aceton gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 2.8 ml einer 0.08-M Lösung (0.224) von DMD in Aceton versetzt. Nach 1 h Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der verbleibende Feststoff in 5 ml Toluol aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. auf 1 ml eingengt und mit 5 ml *n*-Pentan versetzt. Der dabei ausfallende Niederschlag von **15** wird von der überstehenden Lösung getrennt, mit 2 ml kaltem *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. – Ausb. 110 mg (0.178 mmol). – Gelber Feststoff Schmp. $46\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.)

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{FeO}_5\text{PSiW}$ (618.13)

| | | |
|------|---------|--------|
| Ber. | C 34.98 | H 3.75 |
| Gef. | C 34.38 | H 4.01 |

28. μ^2 -Methyl(dimethylsiloxo)-[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)]-[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)wolfram(II)] (**16**)

Zu einer Lösung von 110 mg (0.178 mmol) $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}][\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}]\text{SiMe}(\text{OH})$ **15** in 10 ml Diethylether tropft man bei Raumtemperatur 210 mg (2.16 mmol) Triethylamin und 170 mg (0.178 mmol) Chlordimethylsilan. Nach 2 h lässt sich das Edukt **15** NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisen. Daraufhin werden flüchtige Reaktionsbestandteile i. Vak. entfernt und das verbleibende Öl in 10 ml Petrolether aufgenommen und über Celite filtriert. Nach Eindampfen des Filtrats i. Vak. verbleibt das Produkt **16** als öliger, stark mit $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ verunreinigter Rückstand. Eine weitere Reinigung durch Ausfrieren des Produktes aus *n*-Pentan bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erweist sich nicht als erfolgreich. – Ausb. 160 mg. – Braunes Öl. - $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{FeSiO}_5\text{PW}$ (676.28). – Charakterisierung erfolgt spektroskopisch.

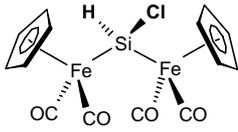
7. Literaturverzeichnis

- [1] a) A. Ladenburg, *Ber.* **1871**, 4, 901. – b) A. Ladenburg, *Ann.* **1872**, 164, 300.
- [2] F. S. Kipping, L. L. Lloyd, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1901**, 79, 449.
- [3] a) *Römpps Chemie-Lexikon*, Bd. 5, 8. Aufl., Frankh' sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, **1987**. - b) Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Bd. XIII/5, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1980**. c) W. Noll, *Chemie und Technologie der Silicone*, Verlag Chemie Weinheim, **1968**.
- [4] J. Ackermann, V. Demrath, *Chemie in unser Zeit* **1989**, 23, 87.
- [5] a) L. L. Hench, , J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33. – b) C.D. Chandler, C. Roger, M. J. Hampden-Smith, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1205. – c) H. K. Schmidt, *Chemie in unserer Zeit* **2001**, 35, 176.
- [6] P.D. Lickis, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, 42, 147.
- [7] R. West, R. H. Baney, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 6145. – b) H. J. Holdt, E. Popowski, H. Kelling, *Z. anorg. allg. Chem.* **1984**, 519, 233.
- [8] H. Bock, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1659. – H. D. Höltje T. Busch, *Dt. Apoth. Ztg.* **1986**, 38, 2007
- [9] a) G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 419. – b) P. Lu, J. K. Paulasaari, W. P. Weber, *Organometallics* **1996**, 15, 4649. – c) R. Goikhman, M. Aizenberg, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10894. – d) T. Mehner, H. J. Göcke, S. Schunck, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 580, 121.
- [10] E. M. Dexheimer, L. Spialter, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 102, 21. - b) Y. A. Alexandrov, B. I. Taunin, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1977**, 46, 905.
- [11] E. J. Corey, M. M. Mehrotra, A. U. Khan, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2472.
- [12] S. Al-Shali, C. Eaborn, F. A. Fatah, S. T. Najim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 318.
- [13] a) Y. Nagai, K. Honda, T. Migita, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 372. – b) L. H. Sommer, L. A. Ulland, G. A. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3469.

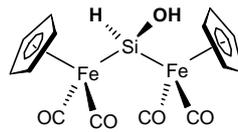
-
- [14] W. Adam, C. M. Mitchell, C. R. Saha-Möllner, O. Weichei, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2097.
- [15] M. Lee, S. Ko, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12011.
- [16] P. E. Tomlins, J. E. Lydon, D. Akrigg, B. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1985**, C41, 941. – b) O. Graalman, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2988. – c) N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *302*, 159. – d) N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, A. D. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 25. – e) S. Al-Juaid, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 17.
- [17] S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, A. Möhrk, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *384*, 33.
- [18] J. E. Bunning, J. E. Lyndon, C. Eaborn, P. M. Jackson, J. W. Goodby, G. W. Gray, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1982**, *78*, 713.
- [19] H. Ishida, J. L. Koenig, K. C. Gardner, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 5748.
- [20] N. Winkhofer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, W. T. Robinson, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 670.
- [21] a) S. S. Al-Juaid, N. H. Buttrus, R. I. Damja, Y. Derouiche, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, 287. – b) N. H. Buttrus, R. I. Damja, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1385.
- [22] D. Seyferth, C. L. Nivert, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5209.
- [23] a) R. Murugavel, V. Chandrasekhar, A. Voight, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1995**, *14*, 5298. – b) A. Klemp, H. Hatop, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5832.
- [24] C. A. Morrison, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, P. D. Lickiss, P. C. Masangan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2293.
- [25] G. Cerveau, R. J. P. Corriu, B. Dabiens, J. Le Bideau, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4707.

-
- [26] C. S. Cundy, M. F. Lappert, C. K Yuen, *J.Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 427.
- [27] J. Reising, *Dissertation*, Universität Würzburg **1997**.
- [28] C. E. F. Rickard, W. R. Roper, D. M. Salter, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9682.
- [29] a) W. Adam, U. Azzena, F. Prechtel, K. Hindahl, W. Malisch, *Chem. Ber.* **1992**, 125,1409. - b) W. Malisch, K. Hindahl, H. Käb, J. Reising, W. Adam, F. Prechtel, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 963.
- [30] S. Möller, O. Fey, W. Malisch, W. Seelbach, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 507, 239.
- [31] a) W. Malisch, S. Schmitzer, R. Lankat, M. Neumayer, F. Prechtel, W. Adam, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1251. - b) W. Malisch, R. Lankat, O. Fey, J. Reising, S. Schmitzer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1917.
- [32] W. Malisch, H. Jehle, C. Mitchel, W. Adam, *J. Organomet. Chem.*, 1998, 566, 259.
- [33] a) W. A. Herrmann, J.G. Kuchler, J.K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 420. b) Y.I. Yermakov, B.N. Kuznetsov, V.A. Zakharov, *Catalysis by supported complexes*, Elsevier, N.Y. **1981**.
- [34] S.N. Borisov, M.G. Voronkov, E.Y. Lukevits, *Organosilicon Heteropolymers and Hetero Compounds*, Plenum: New York **1970**.
- [35] W. Malisch, K. Hindahl, H. Käb, J. Reising, W. Adam, F. Prechtel, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 963.
- [369] „*Handbook of Chemistry and Physics*“, Ed. R. C. Weast, CRC Press, Cleveland, **1977**.
- [37] D. Schmidt-Bäse, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 449. – K. Dippel, O. Graalman, U. Klingebiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 552, 195. – O. Graalman, U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 275, C1.
- [38] H. Käb, *Dissertation* Universität Würzburg **1991**.

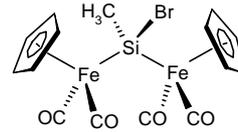
-
- [39] W. Malisch, W. Ries, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 1304.
- [40] N. Flitcroft, D. A. Harbourne, I. Paul, P. M. Tucker, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 1130.
- [41] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
- [42] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [43] J. Beckmann, K. Jurkschat, M. Schürmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 602, 170.



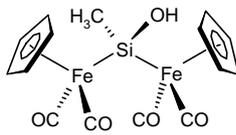
1



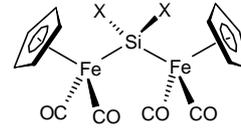
2



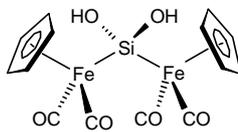
3



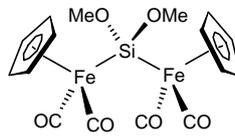
4



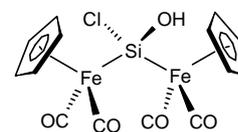
| | 5a | 5b | 5c | 5d | 5e |
|---|----|----|----|----|----|
| X | F | Cl | Br | I | H |



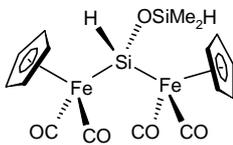
6



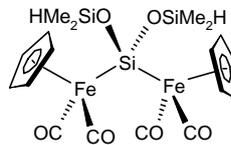
7



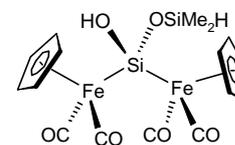
8



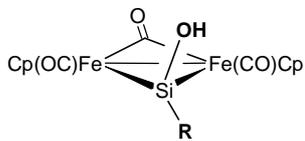
9a



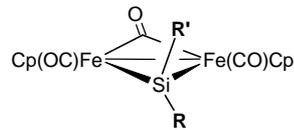
9b



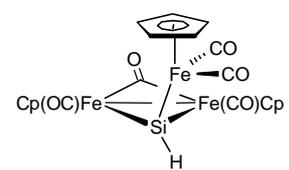
10



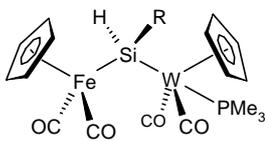
| | 11a | 11b | 11c |
|---|-----|-----|-----------------|
| R | OH | H | CH ₃ |



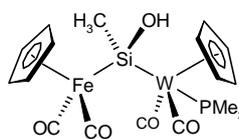
| | 12a | 12b | 12c | 12d | 12e | 12f |
|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| R | Cl | Br | Me | Me | H | Me |
| R' | Cl | Br | Cl | Br | H | H |



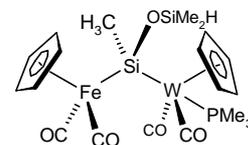
13



| | 14a | 14b |
|---|-----|-----|
| R | Cl | Me |



15



16

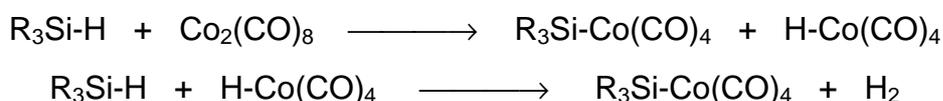
Kapitel C

Dicobaltoctacarbonyl-assistierte Hydrolyse
von Organo- und Ferriosilanen

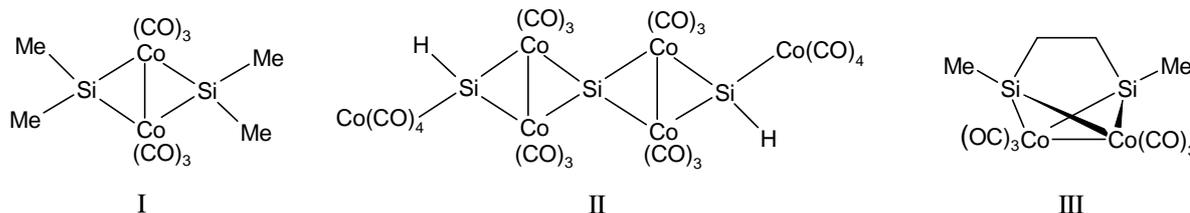
1. Kenntnisstand und Aufgabenstellung

1.1 Silicium-Cobalt-Verbindungen

Die systematische Untersuchung von Verbindungen mit einer Silicium-Cobalt-Bindung begann 1965 durch Chalk und Harrod im Rahmen ihrer Arbeiten zur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierten Hydrosilylierung von Olefinen ^[1]. Neben der nucleophilen Metallierung von Halogensilanen mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ fand insbesondere die direkte Umsetzung von Hydridosilanen $\text{R}_3\text{Si-H}$ mit Dicobaltoctacarbonyl breite Anwendung bei der Synthese von Silicium-Cobalt-Verbindungen ^[2].



Der Verlauf dieser beiden Reaktionsschritte ist am Beispiel der chiralen Silane (α -Naphthyl)MePhSiH und (neopentyl)MePhSiH auch stereochemisch untersucht worden, und führt unter Erhaltung der Konfiguration zu den enantiomerenreinen Silyl-Cobalt-Komplexen ^[3]. Analoge Spaltungsreaktionen mehrkerniger Metallcarbonyle durch Silane sind auch von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ^[4] und $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) ^[5] bekannt. Neben Systemen des Typs $\text{R}_3\text{Si-Co}(\text{CO})_4$ mit verschiedenartigen organischen Resten R konnten nach diesem Reaktionsprinzip auch mehrkernige Verbindungen aus Disilanen ^[6] (I, II) bzw. Disilaalkanen (III) ^[7,8] und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gewonnen werden.



Aylett gelang 1969 ausgehend von SiR_2I_2 und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ ebenfalls die Synthese zweifach Co-substituierter Silane ^[9].

Ein weiteres Beispiel ist das von *Jutzi et. al.* beschriebene permetallierte Silsesquioxan IV, welches ein interessantes Modellsystem für Si-O-fixierte Hydroformylierungskatalysatoren darstellt ^[10].

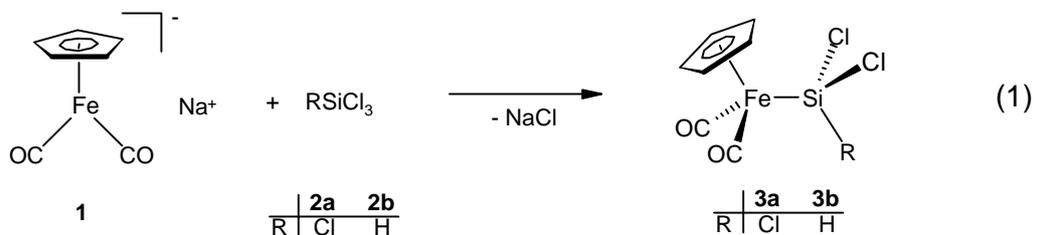
1.2 Aufgabenstellung

Da eine $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierte hydrolytische SiH/Si(OH) -Transformation potentiell eine wertvolle neue synthetische Route zu Organo- bzw. Metallosilanolen eröffnen könnte, soll dieses Konzept im Rahmen der vorliegenden Arbeit an verschiedenen Modellsystemen erprobt werden. Ein wichtiges Ziel besteht in der Isolierung bzw. Charakterisierung der für diesen Prozeß als Intermediate postulierten $(\text{CO})_4\text{Co}$ -substituierten Silane einschließlich Untersuchungen zu deren Hydrolyseverhalten. Für erste Versuche sollen zu diesem Zweck einige gut verfügbare Si-H-funktionelle Organosilane herangezogen werden, deren $(\text{OC})_4\text{Co}$ -substituierte Derivate teilweise schon früher beschrieben worden sind. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen sollen die Versuche auch auf Metallosilane ausgedehnt werden, wobei aufgrund der relativ stabilen Fe-Si-Bindung insbesondere Eisen-substituierte Vertreter vielversprechende Substrate darstellen. Die Resultate der SiH/Si(OH) -Transformation mittels der Reaktionssequenz Metallierung/Hydrolyse sollen in diesen Fällen außerdem mit den Ergebnissen der etablierten Dimethyldioxiran-Methode zur Oxygenierung von Si-H-Funktionen verglichen werden.

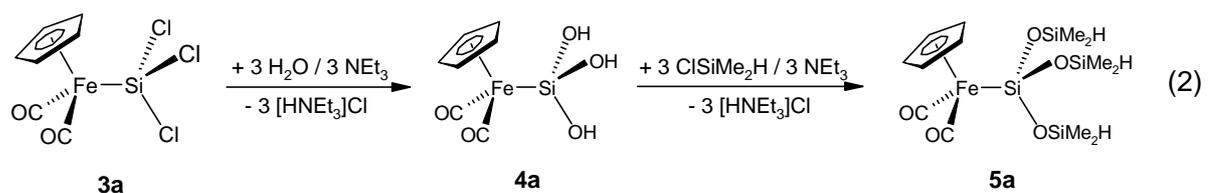
2. Neue Ergebnisse

2.1 Synthese der Ausgangssubstanzen

Zur Herstellung der in der Arbeit verwendeten Ferriosilane wurde das sogenannte heterogene Metallierungsverfahren ^[18] benutzt. Diese Methode beruht auf der Umsetzung verschiedener Chlorsilane mit dem solvensfreien Natriummetallat $\text{Na}[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]$ (**1**) in Cyclohexan. Dabei werden störende Einelektronenübertragungsreaktionen, die zur Bildung des silylfreien Zweikernkomplexes $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ führen, weitgehend ausgeschlossen. Die Ferriosilane **3 a,b** können in Ausbeuten von 50 – 60 % dargestellt werden (Gl.1).



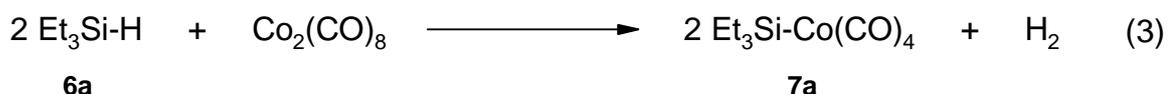
Das Ferriosilan **3a** kann durch hydrolytischen Cl/OH-Austausch in das Silantriol **4a** überführt werden ^[19]. Setzt man dieses mit Dimethylchlorsilan (**2c**) um, so bildet sich in einer Kondensationsreaktion das entsprechende Ferriosiloxan **5a** (Gl.2). Durch Zugabe der Hilfsbase Triethylamin wird entstehender Chlorwasserstoff abgefangen und so eine Spaltung der Fe-Si-Bindung verhindert.



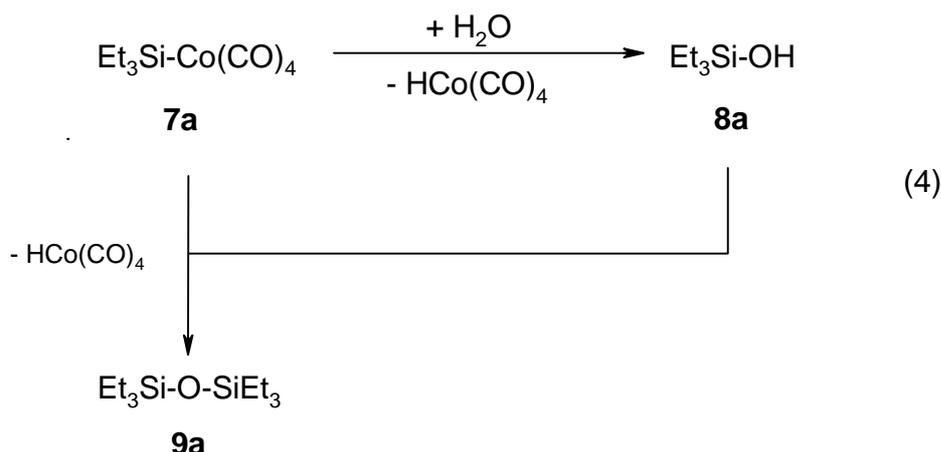
Die benötigten Bis(ferrio)siloxane $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}(\text{OSiMe}_2\text{H})$ (**5b**) und $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}(\text{OSiMe}_2\text{H})$ (**5c**) wurden gemäß den in Kapitel B angegebenen Vorschriften synthetisiert.

2.2 Dicobaltoctacarbonyl-assistierte Hydrolyse von Organosilanen

Um das Konzept der Dicobaltoctacarbonyl-unterstützten Metallierung/Hydrolyse von Si-H-Funktionen zu untersuchen, wurden zunächst exemplarische Versuche an einigen leicht zugänglichen und gut handhabbaren Organosilanen durchgeführt. Die Umsetzung von Triethylsilan (**6a**) mit Dicobaltoctacarbonyl in Petrolether liefert unter starker H₂-Entwicklung erwartungsgemäß das Metallierungsprodukt **7a**, welches in Form einer braunen, schwerflüchtigen Flüssigkeit isoliert werden kann.



Triethyl-tetracarbonylcobaltosilan (**7a**) erweist sich als äußerst hydrolyseanfällig und reagiert bei Zugabe von Wasser in Gegenwart der Hilfsbase NEt₃ innerhalb weniger Stunden vollständig ab. Als Hauptprodukt läßt sich Et₃Si-OH (**8a**) als farblose, in Benzol und Diethylether schlecht lösliche, ölige Flüssigkeit isolieren. Neben **8a** bilden sich aber auch geringe Mengen (5–10 %) des Kondensationsprodukts Hexaethyl-disiloxan (**9a**). Frühere Studien ^[20,27] haben gezeigt, daß Et₃SiOH (**8a**) selbst bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von Säuren oder Basen ausgesprochen kondensationsstabil ist. Daher muß für die Bildung des Siloxans **9a** ein anderer Mechanismus angenommen werden.

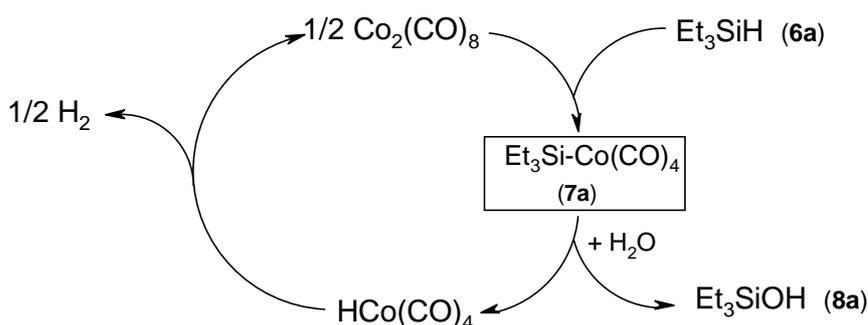


Vermutlich tritt das Silanol **8a** bei der Spaltung von **7a** mit H₂O in Konkurrenz und bildet in geringen Mengen das beobachtete Siloxan **9a**.

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, daß Et₃SiH (**6a**) aufgrund seiner bereitwilligen Reaktion mit Dicobaltoctacarbonyl und der leichten Hydrolyse des Metallierungsproduktes **7a** ein hervorragendes Modellsystem für die Co₂(CO)₈-katalysierte SiH/SiOH-Umwandlung darstellen sollte. Dies läßt sich auch

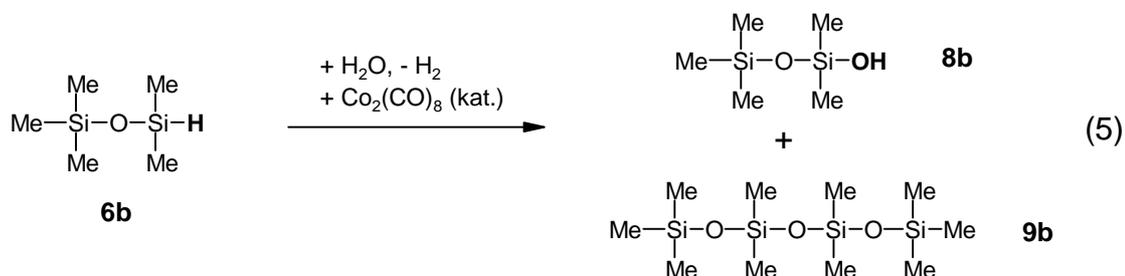
experimentell bestätigen. Bei Zugabe von katalytischen Mengen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (5 mol %) zu einer Lösung von Triethylsilan und Wasser in Diethylether setzt eine spontane Gasentwicklung ein, und man beobachtet IR-spektroskopisch den Abbau des Si-H-funktionellen Silans **6a**. Nach 16 h lässt sich als einziges Produkt Triethylsilanol (**8a**) in einer Ausbeute von 89 % isolieren.

Aufgrund der vorliegenden experimentellen Befunde kann für die Bildung von **8a** daher folgender Reaktionsverlauf angenommen werden:



Diese Reaktion belegt die Aktivität von Dicobaltoctacarbonyl im Katalysezyklus. Dabei bildet der intermediär gebildete Tetracarbonylcobaltwasserstoff unter H_2 -Entwicklung den Katalysator $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zurück oder setzt sich direkt mit **6a** zu weiterem **7a** und Wasserstoff um.

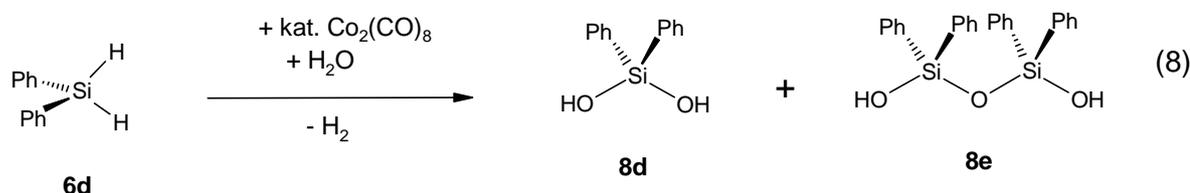
Nach dem gleichen Prinzip wurde mit $\text{Me}_3\text{Si-O-SiMe}_2\text{H}$ (**6b**) auch ein Si-H-funktionelles Siloxan hydrolysiert. Setzt man **6b** in Gegenwart katalytischer Mengen Dicobaltoctacarbonyl (5 mol%) mit Wasser um, so bildet sich ein farbloses Öl, welches spektroskopisch als Gemisch aus Pentamethyldisiloxanol (**8b**) und dem Tetrasiloxan **9b** Verhältnis 1:1 identifiziert wird. Der Gesamtumsatz der Reaktion bezogen auf **6b** beträgt 81 %.



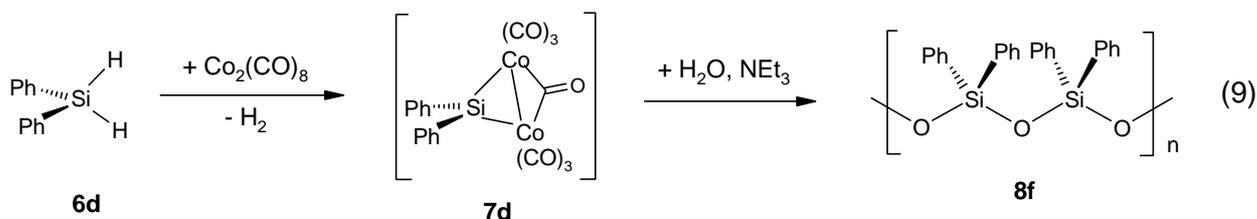
Der vergleichsweise hohe Anteil des Kondensationsproduktes **9b** lässt sich teilweise durch den bereits für $[\text{Et}_3\text{Si}]_2\text{O}$ (**9a**) diskutierten Bildungsmechanismus erklären, ist aber zum Teil sicher auch das Resultat einer Selbstkondensation von **8b**.

Behandelt man eine etherische Lösung von **7c** in Gegenwart von NEt_3 mit H_2O , so erfolgt eine rasche Umsetzung, die zum gleichen Ergebnis führt wie die $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierte Hydrolyse von $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{SiH}$ (**6c**).

Neben den Silanen mit nur einer Si-H Funktion **6a-c** wurde mit Ph_2SiH_2 (**6d**) auch ein System mit zwei Si-H-Funktionen auf die Möglichkeit der $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierten Hydrolyse untersucht. In Anwesenheit einer katalytischen Menge (5 mol%) Dicobaltoctacarbonyl reagiert **6d** mit Wasser unter starker Wasserstoffentwicklung innerhalb von 24 h zu einem Gemisch von Tetraphenyldisiloxan-1,3-diol (**8e**) und Diphenylsilandiol (**8d**) im Verhältnis 3:1 bei einem Gesamtumsatz von 58 % (Gl.8). Eine Trennung des Produktgemisches ist möglich durch Extraktion von **8e** mit Benzol, wobei das schwerlösliche Silanol **8d** als weißer Feststoff zurückbleibt.



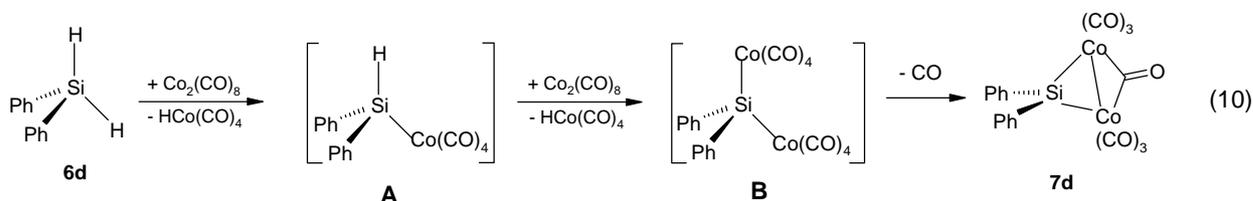
Auch für diese Reaktion wurde zur Identifizierung möglicher Intermediate im Katalysezyklus das Diphenylsilan **6d** mit einem Äquivalent $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Petrolether umgesetzt (Gl.9). Eine spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt nach 2 h zwar die vollständige Umsetzung von **6d** an, allerdings läßt sich das gebildete Produktgemisch nicht eindeutig identifizieren. Die ^{29}Si - und IR-Spektren des Produktgemisches zeigen unter anderem Signale bei $\delta = 136.0$ ppm bzw. $\nu(\text{CO}) = 1838 \text{ cm}^{-1}$, welche auf die μ^2 -(CO)-verbrückte Spezies **7d** hindeuten. Eine Isolierung von **7d** in reiner Form gelingt jedoch nicht.



Die Umsetzung der Metallierungsprodukte von **6d** mit Wasser führt zu einem schwerlöslichen farblosen Feststoff, dessen ^1H -NMR-Spektrum eine Vielzahl von Signalen im Phenylbereich aufweist (7.19 – 7.54 ppm). Da sich jedoch keine

spektroskopischen Hinweise auf eine SiOH-Funktion erkennen lassen, handelt es sich wahrscheinlich um ein Gemisch verschiedener Polysiloxane (**8f**).

Die Bildung des μ^2 -CO-verbrückten Bis(metallo)silans **7d** aus Diphenylsilan läuft vermutlich schrittweise über die beiden Zwischenstufen **A** und **B** ab.



Da im letzten Schritt der Bildung von **7d** ein CO-Ligand eliminiert wird, ist eine vollständige Regenerierung des Katalysators $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ aus **7d** unmöglich. Als Intermediate der $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierten Hydrolyse von Ph_2SiH_2 kommen daher nur die beiden postulierten Zwischenstufen **A** und **B** in Frage. Eine effektive Katalyse ist also nur dann möglich, wenn die Hydrolyse von **A** und **B** gegenüber der Weiterreaktion zu **7d** bevorzugt abläuft. Die mäßigen Umsatzraten (58 %) bei der katalytischen Umwandlung von Ph_2SiH_2 sind daher möglicherweise auf den allmählichen Abbau des Katalysators durch Bildung von **7d** zurückzuführen.

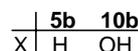
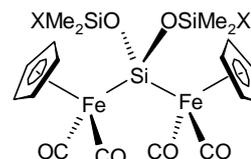
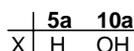
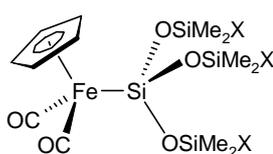
Auffällig ist darüberhinaus die bevorzugte Bildung der Siloxane **8d,f** gegenüber dem Silanol $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (**8e**). Da frühere Studien bereits gezeigt haben, daß $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ extrem kondensationsstabil ist ^[21], kann man ausschließen, daß **8d,f** das Ergebnis einer Selbstkondensation von $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ sind. Vielmehr muß man annehmen, daß primär gebildetes Diphenylsilandiol (**8e**) bei der Substitution an den metallierten Zwischenstufen **A**, **B** bzw. **7d** in erheblichem Umfang zu H_2O in Konkurrenz tritt. Das Produktverhältnis von Silanol zu Siloxan läßt sich auch durch Variation des Lösungsmittels nicht zugunsten des Silanols $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ beeinflussen. Dies belegen Hydrolyseversuche von Diphenylsilan in THF und Benzol, bei denen bevorzugt Gemische verschiedener Kondensationsprodukte (**8d,f**) gebildet werden.

Die hier beschriebenen Modellreaktionen an den Silanen **6a-d** bestätigen prinzipiell die Anwendbarkeit des Reaktionsprinzips der $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierten SiH/SiOH-Transformation auf verschiedenartige SiH-funktionelle Systeme. Ein grundsätzliches Problem stellt jedoch die mangelnde Selektivität dieser Oxygenierungsmethode dar. Dies führt selbst im Falle kondensationsstabiler Silanole in der Regel zu einem Gemisch aus dem Silanol und verschiedenen Kondensationsprodukten.

2.3 Dicobaltoctacarbonyl-assistierte Hydrolyse von Ferriosilanen

Die am Beispiel einfacher Organosilane erarbeiteten Ergebnisse sollen im folgenden auf anspruchsvollere Ferriosilane bzw. -siloxane übertragen werden. Dabei sind zunächst Ferriosiloxane mit γ -ständigen Si-H-Funktionen von Interesse, welche bezüglich der elektronischen Verhältnisse am γ -Si-Atom mit dem bereits untersuchten Siloxan $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{H}$ (**6b**) vergleichbar sein sollten.

In einem ersten Experiment wurde daher versucht, das Tetrasiloxan **5a** durch $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierte Hydrolyse in das Siloxanol **10a** zu überführen. Eine entsprechende Umsetzung in Diethylether bei Raumtemperatur führt jedoch zu quantitativer Fe-Si-Bindungsspaltung unter Bildung von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$. Die Spaltung der Fe-Si-Bindung tritt teilweise schon beim primären Metallierungsschritt von **5a** auf. Dies wird belegt durch die Umsetzung von **5a** mit stöchiometrischen Mengen (3 Äq.) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Bereits hier beobachtet man neben einer Vielzahl unidentifizierbarer C_5H_5 - und CH_3 -funktioneller Verbindungen auch das Fe-Si-Spaltungsprodukt $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$. Als alternativer Zugang zu **10a** wurde auch die Oxygenierung von **5a** mit DMD erprobt. Die Umsetzung bei -78°C in Aceton führt jedoch trotz der milden Reaktionsbedingungen lediglich zu einem paramagnetischen Zersetzungsprodukt ungeklärter Zusammensetzung. Spektroskopische Hinweise auf die Bildung von **10a** oder definierten Kondensationsprodukten lassen sich nicht finden.

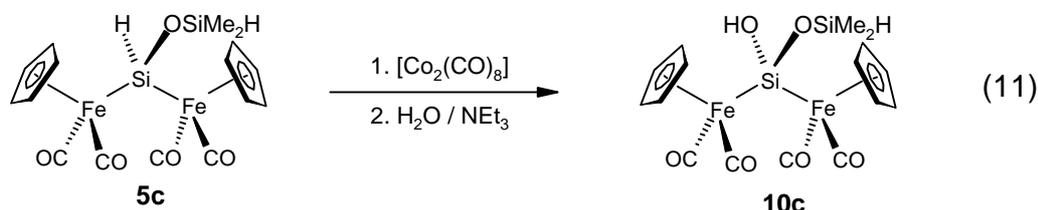


Ein ähnliches Resultat erhält man bei Versuchen zur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierten Hydrolyse von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}[\text{OSiMe}_2\text{H}]_2$ (**5b**). Sowohl die Umsetzung mit H_2O in Gegenwart katalytischer Mengen Dicobaltoctacarbonyl als auch Metallierungsversuche mit stöchiometrischen Mengen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ führen zu komplexen Gemischen verschiedener Fe-Si-Spaltungsprodukte.

Auch in diesem Falle wurde ein alternativer Syntheseversuch von **10b** mit Hilfe von Dimethyldioxiran unternommen. Im Gegensatz zum Siloxan **5a** erweist sich

$[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}[\text{OSiMe}_2\text{OH}]_2$ (**10b**) jedoch selbst bei Raumtemperatur gegenüber DMD als unreaktiv. So isoliert man nach 3 h Reaktionszeit lediglich unumgesetztes **5b**. Eine kontrollierte γ -SiH/SiOH-Umwandlung findet nicht statt.

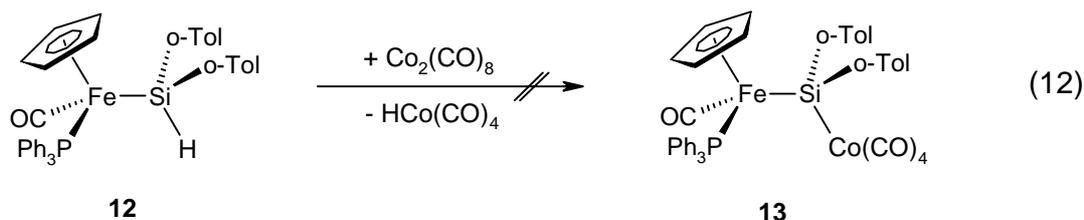
Als nächstes Modellsystem wurde das Siloxan **5c** untersucht, in dem eine zum Metall α - und γ -ständige Si-H-Funktion nebeneinander vorliegen. Der Versuch einer katalytischen Umsetzung von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}(\text{OSiMe}_2\text{H})$ (**5c**) mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Wasser ergibt ein Produktgemisch, von dem als einzige Komponente das bereits bekannte Monooxygenierungsprodukt **10c** identifiziert werden kann. Die $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Methode zeigt hier die gleiche Selektivität für die α -SiH-Funktion, die auch für die Oxygenierung von **5c** mit Dimethyldioxiran beobachtet wird (Kapitel B).



Um ein mögliches $\text{Co}(\text{CO})_4$ -substituiertes Intermediat dieser Reaktion nachzuweisen, wurde **5c** mit einem halben Äquivalent Dicobaltoctacarbonyl zur Reaktion gebracht. Das dabei anfallende ölige Produkt ist stark paramagnetisch und entzieht sich daher einer genauen Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie. Die zugehörigen IR-Spektren zeigen eine Vielzahl von Banden im Carbonylbereich (ca $1860 - 2000 \text{ cm}^{-1}$) und lassen auf die Bildung eines komplexen Produktgemisches schließen.

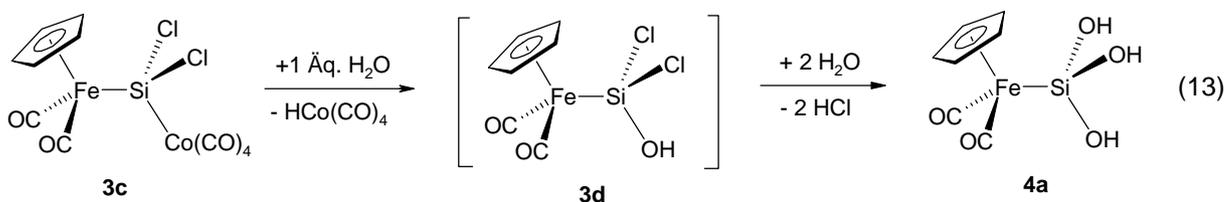
Die Ergebnisse der Hydrolyse von **5c** deuten darauf hin, daß α -SiH-Funktionen möglicherweise bessere Substrate für die $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -assistierte SiH/SiOH-Umwandlung darstellen als γ -SiH-Funktionen. Eine dementsprechende Untersuchung des Dihydridosilylkomplexes $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}_2$ (**11**) scheitert jedoch an der hohen Hydrolysanfälligkeit von **11**. Bereits in Abwesenheit des Katalysators $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zersetzt sich **11** bei Zugabe von Wasser innerhalb weniger Minuten zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$, $[\text{SiO}]_n$ und H_2 . Die Metallierung von **11** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurde bereits von *H.-U. Wekel* [22] untersucht und führt zum Silylidincluster $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{SiCo}_3(\text{CO})_9$ und $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{Co}(\text{CO})_4$.

Ein weiteres α -SiH-funktionelles Modellsystem ist $\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})(\text{OC})\text{Fe}-\text{Si}(\text{o-Tol})_2\text{H}$ [7b] (**12**). Bei der Umsetzung von **12** in Diethylether mit einer stöchiometrischen Menge an Dicobaltoctacarbonyl ist nach 2 Tagen spektroskopisch jedoch keine Reaktion feststellbar (Gl.12).



Auch nach Zugabe von Wasser zur Reaktionsmischung von **12** und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zeigt sich nach 24 h keinerlei Reaktion. Die mangelnde Reaktivität von **12** gegenüber Metallierung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ist in diesem Falle vermutlich auf die hohe sterische Abschirmung der Si-H-Funktion durch die *ortho*-Tolyl-Substituenten zurückzuführen.

Im Zusammenhang mit den hier beschriebenen Versuchen zur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -assistierten SiH/SiOH-Umwandlung wurde auch das Hydrolyseverhalten des bekannten Bis(metallo)silans $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{SiCl}_2-\text{Co}(\text{CO})_4$ ^[16] (**3c**) untersucht. Dabei sollte primär die Frage geklärt werden, ob sich die unterschiedlichen Hydrolyseanfälligkeiten der Si-Cl und der Si-Co-Bindung zur Generierung des Ferriochlorsilanols **3d** nutzen lassen. Die selektive Hydrolyse der labileren Si-Co-Bindung wurde mit Hilfe einer Maßlösung von Wasser in THF bei -78°C und unter Verwendung von Triethylamin als Hilfsbase versucht.



Allerdings können selbst bei Zugabe genau äquimolarer Menge H_2O ausschließlich Spuren von schwerlöslichem $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{Si}(\text{OH})_3$ (**4a**) nachgewiesen werden, während die überstehende Lösung noch unumgesetztes **3c** enthält. Im Verlauf der Reaktion werden keinerlei spektroskopische Hinweise auf **3d** gefunden.

3. Spektroskopische Befunde

Die spektroskopischen Daten der SiH-funktionellen Organosilane **6a-d** sind bereits literaturbekannt und zeigen keinerlei nennenswerte Besonderheiten. Interessant ist jedoch ein Vergleich der ^{29}Si -NMR-Verschiebungswerte mit den entsprechenden $\text{Co}(\text{CO})_4$ -substituierten Systemen **7a-d**. Für diese findet man eine deutliche Tieffeldverschiebung auf 38.5 – 54.6 ppm, die auf den paramagnetischen Verschiebungsbeitrag des Übergangsmetallfragmentes zurückzuführen ist. Im Falle des zweifach Co-substituierten Silans **7d** beobachtet man sogar eine Verschiebung auf 136.0 ppm. Im ^{13}C -Spektrum erscheinen die $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen von **7a-c** als ein Signal bei ca. 200 ppm, das durch Kopplung mit dem Multipolkern ^{59}Co stark verbreitert ist. Sehr charakteristisch ist auch das IR-Spektrum der $\text{Co}(\text{CO})_4$ -substituierten Systeme. Es ergeben sich jeweils drei starke Carbonylschwingungen der Rassen $A_1^{(e)}$, $A_1^{(a)}$, $E^{(e)}$ [2b] welche etwa zwischen 2000 und 2100 cm^{-1} liegen. Abweichend hiervon zeigt das Metallierungsprodukt von Ph_2SiH_2 eine starke Carbonylbande bei 1838 cm^{-1} , die eindeutig einer μ^2 -verbrückenden CO-Gruppe zugeordnet werden muß und damit für die Bildung von $\text{Ph}_2\text{SiCo}_2(\text{CO})_7$ (**7d**) spricht. Die Hydrolyseprodukte der Metallosilane **7a-d** lassen sich leicht anhand ihrer ^{29}Si -Spektren identifizieren. Für die Silanole **8a,b,e** beobachtet man Resonanzen zwischen -32.42 und 14.51 ppm, die korrespondierenden Disiloxane erscheinen jeweils bei etwas höheren Feldstärken (-36.03 - 6.72 ppm). In den ^1H -NMR-Spektren liegen die Signale der SiOH-Protonen von **8a,b,e** zwischen ca. 3 und 6 ppm und sind durch H/D-Austauschprozesse mit dem jeweiligen Lösungsmittel in der Regel etwas verbreitert. Die spektroskopischen Eigenschaften der hier verwendeten Ferriosilane bzw. -siloxane wurden bereits in den zitierten Literaturstellen bzw. in Kapitel B dieser Arbeit diskutiert.

4. Spektroskopische Daten

Et₃Si-Co(CO)₄ (7a).^[1]

¹H NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 1.03 – 0.92 (m, 15 H, alkyl H). – **²⁹Si NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 54.66 ppm. – **IR** (Petrolether): ν(CO) = 2090 (s), 2027 (s), 1996 (vs, br).

Et₃SiOH (8a):

¹H NMR (300.4 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 4.34 (s, 1 H, OH), 0.93 (t, ³J_{HCCH} = 8.1 Hz, 9 H, H₃CH₂CSi), 0.52 (q, ³J_{HCCH} = 8.1 Hz, 6 H, H₃CH₂CSi). – **²⁹Si NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 14.51 ppm. – **IR** (Diethylether): ν(OH) = 3470 cm⁻¹ (br).

[Et₃Si]₂O (9a):

¹H NMR (300.4 MHz, CD₃CN): δ = 0.91 (t, ³J_{HCCH} = 7.8 Hz, 18 H, [(H₃CH₂C)₃Si]₂O), δ = 0.50 (q, ³J_{HCCH} = 7.8 Hz, 12 H, [(H₃CH₂C)₃Si]₂O). – **²⁹Si NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Aceton): δ = -9.11 ppm.

(H₃C)₃SiOSi(CH₃)₂Co(CO)₄ (7b)

¹H NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 0.66 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 0.15 ppm (s, 9 H, (H₃C)₃Si). – **²⁹Si NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 38.51 (OSi(CH₃)₂Co(CO)₄), 9.58 ppm ((H₃C)₃SiO). – **¹³C NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 199.72 (s, Co(CO)₄), 10.84 (s, OSi(CH₃)₂), 1.45 ppm (s, ((H₃C)₃SiO). – **IR** (*n*-Pentan): ν(CO) = 2092 cm⁻¹ (s), 2029 (s), 2000 (br).

(H₃C)₃SiOSi(CH₃)₂OH (8b)

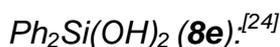
¹H NMR (300.4 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 0.089 (s, 9 H, (H₃C)₃SiO), 0.046 (s, 6 H, OSi(CH₃)₂), 3.02 ppm (s, 1H, OH). – **²⁹Si NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 7.10 (s, (H₃C)₃SiO), -13.59 ppm (s, OSi(CH₃)₂OH). – **IR** (Diethylether): ν(OH) = 3436 cm⁻¹ (br).



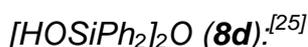
1H NMR (300.4 MHz, $[D_6]$ -Aceton): $\delta = 0.074$ (s, 18 H, $[(H_3C)_3SiOSi(CH_3)_2]_2O$), 0.014 (s, 12 H, $[(H_3C)_3SiOSi(CH_3)_2]_2O$). - ^{29}Si NMR (59.6 MHz, $[D_6]$ -Aceton): $\delta = 6.72$ (s, $[(H_3C)_3SiOSi(CH_3)_2]_2O$), -20.90 (s, $[(H_3C)_3SiOSi(CH_3)_2]_2O$). - ^{13}C NMR (75.5 MHz, $[D_6]$ -Aceton): $\delta = 2.01$ (s, $(H_3C)_3Si$), 0.87 (s, $OSi(CH_3)_2$).



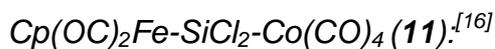
1H NMR (300.4 MHz, $[D_6]$ -Benzol): $\delta = 0.58$ (s, 3 H, CH_3), 3.37 (s, 6 H, $(OCH_3)_2$). - IR (Petrolether): $\nu(CO) = 2096$ cm^{-1} (m), 2033 (s), 2004 (s, br).



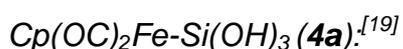
1H NMR (300.4 MHz, $[D_6]$ -Aceton): $\delta = 7.70 - 7.67$ (m, 4 H, meta-H), 7.36 - 7.33 (m, 6 H, ortho-H, para-H), 5.97 (s, 2 H, OH). - ^{29}Si NMR (59.6 MHz, $[D_6]$ -Aceton): $\delta = -32.42$. - IR (Diethylether): $\nu(OH) = 3397$ cm^{-1} (br).



1H NMR (300.4 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.58 - 7.30$ (m, 20 H, C_6H_5), 3.50 (brs, 2 H, OH). - ^{29}Si NMR (59.6 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -36.00$.



1H NMR ($[D_6]$ -Benzol): $\delta = 4.23$ (s, 5 H, C_5H_5). - ^{29}Si NMR (79.5 MHz, $[D_6]$ -Benzol): $\delta = 101.31$ ppm. - IR (Cyclohexan): $\nu(CO)[Co(CO)_4] = 2097$ cm^{-1} (m), 2031 (s), 2015 (vs), 2000 (vs); $\nu(CO)[Cp(OC)_2Fe] = 2041$ (vs), 1989 (m).



1H NMR (400.1 MHz, $[D_3]$ -Acetonitril): $\delta = 4.93$ (s, 5 H, C_5H_5), 3.92 (br s, 3 H, OH). - ^{29}Si NMR (79.5 MHz, $[D_3]$ -Acetonitril): $\delta = 6.83$ ppm. - IR (Acetonitril): $\nu(OH) = 3618$ cm^{-1} , 3538 (w); $\nu(CO) = 1995$ (s), 1939 (vs).

5. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden, soweit nicht anders angegeben, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Glasgeräte wurden durch Ausheizen im Ölpumpenvakuum getrocknet und mit trockenem Stickstoff belüftet. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden zum Absolutieren über LiAlH_4 (*n*-Pentan, Petrolether, Cyclohexan, Diethylether) bzw. über Na/K-Legierung (Benzol, THF) refluxiert und unter trockenem Stickstoff abdestilliert. Die verwendeten Silane wurden vor Gebrauch unter N_2 -Atmosphäre destilliert. Alle NMR-Spektren wurden an Geräten des Typs JNM-LA300 (JEOL) aufgenommen. Für ^1H - und ^{13}C -Spektren diente das jeweilige Lösungsmittel als interner, für ^{29}Si -Spektren Tetramethylsilan als externer Standard. Infrarot-Spektren wurden an einem Spektralphotometer der Firma Perkin Elmer Modell 283 aufgenommen. Die Proben wurden als Lösungen in NaCl-Küvetten (Schichtdicke 0.1 mm) vermessen.

Ausgangsmaterialien: $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]^{[26]}$, $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiCl}_3^{[27]}$, $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiHCl}_2^{[27]}$, $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiHCl}^{[28]}$, $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}_2^{[25,29]}$, $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{OH})_3^{[19]}$, $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H})_3^{[19]}$, $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{-Co}(\text{CO})_4^{[16]}$ und $\text{Cp}(\text{PPh}_3)(\text{OC})\text{Fe-Si}(\text{o-Tol})_2\text{H}^{[30b]}$ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Dicobaltoctabarbonyl wurde vor Gebrauch durch Ausfrieren aus *n*-Pentan gereinigt.

1. Tetracarbonylcobalt-triethylsilan (**7a**)

In Anlehnung an die in der Literatur ^[1] beschriebene Darstellung von $\text{Et}_3\text{Si-Co}(\text{CO})_4$ (**7a**) werden zu einer Lösung von 440 mg (3.78 mmol) Et_3SiH (**6a**) in 10 ml Petrolether 650 mg (1.89 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zugegeben, worauf unmittelbar eine heftige Gasentwicklung einsetzt, die mehrere Minuten anhält. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur werden unlösliche Reaktionsprodukte filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Als Rückstand verbleibt $\text{Et}_3\text{Si-Co}(\text{CO})_4$ (**7a**). – Ausb. 450 mg (41%). – braunes Öl.

2. Hydrolyse von $\text{Et}_3\text{Si-Co}(\text{CO})_4$ (**7a**)

In eine Lösung von 450 mg (1.57 mmol) $\text{Et}_3\text{Si-Co}(\text{CO})_4$ (**7a**) in 5 ml Diethylether werden bei Raumtemperatur 320 mg (3.14 mmol) Triethylamin und 50 mg (2.78 mmol) Wasser getropft. Dabei ist eine sofortige Aufhellung der Lösung von dunkelrot nach hellrot und das Ausfallen eines grauen Feststoffs zu beobachten. Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur wird die etherische Phase abgetrennt und dreimal mit jeweils 10 ml Wasser gewaschen. Nach Eindampfen der Etherphase i. Vak. erhält man $\text{Et}_3\text{Si-OH}$ (**8a**) und Spuren von $[\text{Et}_3\text{Si}]_2\text{O}$ – Ausb. 200 mg (96 %). - Farbloses Öl.- Identifizierung durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit Literaturwerten.

3. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierte Hydrolyse von $\text{Et}_3\text{Si-H}$ (**6a**)

464 mg (3.99 mmol) Triethylsilan (**6a**) in 5 ml Diethylether werden bei Raumtemperatur mit 70 mg (3.99 mmol) Wasser und anschließend mit 68 mg (0.20 mmol, 5 mol%) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ versetzt. Es setzt daraufhin eine starke Gasentwicklung ein, die wenige Minuten andauert. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend Unlösliches über Celite abfiltriert. Nach Eindampfen des Filtrats i. Vak verbleibt $\text{Et}_3\text{Si-OH}$ (**8a**). Die weitere Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Destillation (20 °C, 0.1 Torr) in eine gekühlte (-78 °C). – Ausb. 429 mg (89 %). – Farbloses Öl.

4. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierte Hydrolyse von $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ (**6b**)

Einer Lösung von 484 mg (3.26 mmol) $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ (**6b**) in 5 ml Et_2O werden bei Raumtemperatur 200 mg (11.1 mmol) Wasser und 56 mg (0.16 mmol, 5 mol%) Dicobaltoctacarbonyl zugegeben. Daraufhin tritt eine starke Gasentwicklung ein, die nach wenigen Minuten wieder beendet ist. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Bei einer anschließenden Destillation (20 °C, 0.1 Torr) scheidet sich in einer nachgeschalteten Kühlfalle bei – 78°C ein farbloses Öl ab, das laut $^1\text{H-NMR}$ -, $^{29}\text{Si-NMR}$ - und IR-Daten aus einem

Gemisch von $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$ (**9b**) und $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ (**8b**) im Verhältnis 1:1 besteht.

5. *Tetracarbonylcobalt-pentamethyldisiloxan (7b)*

514 mg (3.46 mmol) $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ (**6b**) in 5 ml *n*-Pentan werden bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 479 mg (1.40 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 6 ml *n*-Pentan versetzt. Es tritt sofort eine heftige Gasentwicklung auf, die nach ca. 2 min. beendet ist. Die dunkelrote Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt **7b**. – Ausb. 658 mg (2.07 mmol, 74%). - Rotbraunes Öl.

| | | | |
|---|------|---------|--------|
| | Ber. | C 33.96 | H 4.75 |
| $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CoO}_5\text{Si}_2$ (318.32) | Gef. | C 35.35 | H 5.05 |

6. *Hydrolyse von $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{Co}(\text{CO})_4$ (7b)*

Einer Lösung von 810 mg (2.54 mmol) $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{Co}(\text{CO})_4$ (**7b**) in 5 ml Diethylether werden 380 mg (3.81 mmol) Triethylamin und 46 mg (2.54 mmol) H_2O zugegeben. Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung über Celite filtriert und dann vorsichtig i. Vak. bis auf ca. 1-2 ml eingedampft. Durch Destillation bei Raumtemperatur (0.1 Torr) läßt sich in einer nachgeschalteten Kühlfalle (-78°C) ein farbloses Öl auskondensieren, das durch Vergleich mit spektroskopischen Literaturdaten als $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$ (**9b**) identifiziert werden kann. – Ausb. 262 mg (0.84 mmol, 66%). – Farbloses Öl.

7. *$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierte Hydrolyse von $(\text{H}_3\text{CO})_2(\text{H}_3\text{C})\text{Si-H}$ (6c)*

Eine Lösung von 420 mg (3.95 mmol) **6c** und 500 mg (27.8 mmol) H_2O in 15 ml Diethylether werden bei Raumtemperatur mit 69 mg (0.20 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ versetzt, woraufhin eine schwache Gasentwicklung einsetzt. Nach 16 h Rühren bei

Raumtemperatur ist IR-spektroskopisch keine Si-H-funktionelle Verbindung mehr nachzuweisen. Die Reaktionsmischung wird daraufhin über Na_2SO_4 getrocknet und über Celite filtriert. Bei der Destillation des Filtrats (20 °C, 0.1 Torr) scheiden sich in einer nachgeschalteten Kühlfalle (-78 °C) Methanol und Wasser ab, während als Rückstand 190 mg eines gelartigen Feststoffes verbleiben, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein einziges Signal bei 0.22 ppm zeigt.

8. *Tetracarbonylcobalt-dimethoxymethylsilan (7c)*

Zu einer Lösung von 370 mg (3.48 mmol) $(\text{H}_3\text{CO})_2(\text{H}_3\text{C})\text{SiH}$ (**6c**) in 10 ml Petrolether werden 907 mg (2.64 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gegeben, wobei eine schwache Gasentwicklung beobachtbar ist. Die dunkelrote Lösung wird 6 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend i. Vak. eingedampft. Man erhält **7c** als ein schwarzes Öl, das aufgrund seiner Empfindlichkeit und raschen Zersetzung bei Raumtemperatur nur durch $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektroskopie charakterisiert werden kann.

9. *Hydrolyse von $(\text{H}_3\text{CO})_2(\text{H}_3\text{C})\text{Si-Co}(\text{CO})_4$ (7c)*

Einer Lösung von 960 mg (3.48 mmol) $(\text{H}_3\text{CO})_2(\text{H}_3\text{C})\text{Si-Co}(\text{CO})_4$ (**7c**) in 5 ml Diethylether werden bei Raumtemperatur 566 mg (5.58 mmol) Triethylamin und 100 mg (5.56 mmol) H_2O zugegeben. Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung über Na_2SO_4 getrocknet und Celite filtriert. Nach Entfernen flüchtiger Bestandteile i. Vak. verbleiben als Rückstand 320 mg eines gelartigen Feststoffes, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vermutlich aufgrund paramagnetischer Verunreinigungen ein stark verbreitertes Signal zwischen 0 und 1 ppm aufweist.

10. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierte Hydrolyse von Ph_2SiH_2 (**6d**)

- a) *in Diethylether*: Zu einer Lösung von 632 mg (3.43 mmol) Diphenylsilan (**6d**) in 5 ml Diethylether werden 120 mg (6.86 mmol) H_2O und 59 mg (0.17 mmol, 5 mol%) Dicobaltoctacarbonyl bei Raumtemperatur zugegeben. Für wenige Minuten setzt eine starke Gasentwicklung ein. Nach 24 h wird die Lösung über Na_2SO_4 getrocknet und über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleiben 663 mg eines weißen, kristallinen Rückstandes, der aus $[\text{HOSiPh}_2]_2\text{O}$ (**8d**) und $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (**8e**) (Gesamtumsatz 54%). Durch mehrmaliges Waschen des Gemisches mit Benzol, kann das Siloxanol **8d** aus dem Produktgemisch extrahiert werden (500 mg, 1.20 mmol, 35 % bzgl. **6d**). Es verbleibt **8e** als weißer Feststoff. – Ausb. 144 mg (0.66 mmol, 19% bzgl. **6d**).
- b) *in THF*: 349 mg (1.89 mmol) **6d** in 5 ml THF werden bei Raumtemperatur mit 340 mg (18.9 mmol) Wasser und anschließend mit 32 mg (0.09 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ versetzt. Nach 12h Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung über Na_2SO_4 getrocknet, über Celite filtriert und i. Vak. eingedampft. Es verbleiben 299 mg eines farblosen Öls, das aus einem Siloxangemisch besteht, in dem das Siloxanol **8d** als einzige Komponente spektroskopisch identifiziert werden kann.
- c) *in Benzol*: Eine Lösung von 340 mg (1.84 mmol) **6d** in 10 ml Benzol wird mit 500 mg (27.8 mmol) Wasser und 29 mg (0.08 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ versetzt. Die Suspension wird 2d bei RT gerührt und analog zu b) aufgearbeitet. Man erhält 340 mg eines Gemisches verschiedener Siloxane, in dem ein geringer Anteil **8d** enthalten ist.

11. Umsetzung von Ph_2SiH_2 (**6d**) mit 1 Äq. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und H_2O

Einer Lösung von 620 mg (3.36 mmol) Ph_2SiH_2 (**6d**) in 10 ml Petrolether werden 1.15 g (3.36 mmol) Dicobaltoctacarbonyl zugegeben, wobei eine heftige Gasentwicklung zu beobachten ist. Eine Reaktionskontrolle nach 2 h belegt die vollständige Umsetzung von **6d**. Das ^{29}Si - und IR-Spektrum des entstandenen Produktgemisches zeigen unter anderem Signale bei $\delta = 136.0$ ppm bzw. $\nu(\text{CO}) = 1838$ cm^{-1} , welche auf

die Bildung von $\text{Ph}_2\text{SiCo}_2(\text{CO})_7$ (**7d**) hindeuten. Versuche zur Isolierung von **7d** durch fraktionierende Kristallisation bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ bleiben jedoch erfolglos.

Das Lösungsmittel wird daraufhin i. Vak. entfernt, das verbleibende braune Öl in 10 ml Diethylether aufgenommen und mit 930 mg (9.23 mmol) Triethylamin sowie 170 mg (9.23 mmol) H_2O versetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird Unlösliches über Celite von der Lösung abfiltriert. Die nun klare farblose Lösung wird i. Vak. eingedampft. Es verbleiben 64 mg eines weißen schwerlöslichen Feststoffs (**8f**), dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lediglich eine Vielzahl von Phenyl-Signalen im Bereich zwischen 7.54 und 7.19 ppm aufweist.

12. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierte Hydrolyse von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}[\text{O}(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiH}]_3$ (**5a**)

Eine Lösung von 215 mg (0.51 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}[\text{O}(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiH}]_3$ (**5a**) in 10 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur zunächst mit 100 mg (6.40 mmol) Wasser und anschließend mit 27 mg (0.08 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ versetzt, woraufhin eine leichte Gasentwicklung auftritt. Eine NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle nach 12 h zeigt vollständige Zersetzung des Ausgangsmaterials **5a** zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ an. Der Versuch wird daraufhin abgebrochen.

13. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}[\text{O}(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiH}]_3$ (**5a**) 3 Äq. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und H_2O

Einer Lösung von 136 mg (0.32 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}]_3$ (**5a**) in 5 ml Diethylether werden 350 mg (1.02 mmol) Dicobaltoctacarbonyl hinzugefügt. Nach 16 h Rühren bei $30 - 40\text{ }^\circ\text{C}$ läßt sich ein vollständiger Abbau des Edukts registrieren. Die NMR-Kontrolle zeigt eine Vielzahl von Signalen im Cp-Bereich (4.47 – 4.28 ppm) und im Methyl-Bereich (0.96 – 0.29 ppm) an. Daraufhin werden der Lösung 190 mg (1.92 mmol) Et_3N und 30 mg (1.92 mmol) Wasser zugetropft, wobei eine leichte Gasentwicklung beobachtet werden kann. Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur wird Unlösliches abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verbleiben 124 mg eines dunkelgrünen paramagnetischen Feststoffes, dessen Zusammensetzung nicht geklärt werden kann.

14. *Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}]_3$ (**5a**) mit drei Äquivalenten Dimethyldioxiran*

In eine Lösung von 73 mg (0.17 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}]_3$ (**5a**) in 2 ml Aceton werden bei -78°C 12.8 ml (1.02 mmol) einer 0.08-M Lösung von DMD in Aceton langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur (1h) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und man erhält 58 mg eines hellroten Öls, das aufgrund starker Signalverbreiterung NMR-spektroskopisch nicht identifiziert werden kann. Das IR-Spektrum weist keine charakteristischen Banden im OH-, SiH-, oder CO-Frequenzbereich auf.

15. *$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierte Hydrolyse von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}[\text{O}(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiH}]_2$ (**5b**)*

Eine Lösung von 195 mg (0.36 mmol) $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}[\text{O}(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiH}]_2$ (**5b**) und 100 mg (6.40 mmol) Wasser in 10 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur mit 25 mg (0.08 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ versetzt, woraufhin eine leichte Gasentwicklung auftritt. Eine NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle nach 12 h zeigt vollständige Zersetzung des Ausgangsmaterials **5b** zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ an. Der Versuch wird daraufhin abgebrochen.

16. *Umsetzung von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}]_2$ (**5b**) mit zwei Äquivalenten Dimethyldioxiran*

177 mg (0.33 mmol) $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}]_2$ (**5b**) werden in 5 ml Aceton gelöst und bei -78°C mit 33.3 ml (1.33 mmol) einer 0.04-M Lösung von DMD in Aceton versetzt. Die Lösung wird im Laufe von 1 h auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels *i. Vak.* verbleibt als Rückstand lediglich unumgesetztes **5b**.

17. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierte Hydrolyse von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H})$ (**5c**)

Eine Lösung von 255 mg (0.55 mmol) $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H})$ (**5c**) in 10 ml Diethylether wird mit 100 mg (6.40 mmol) H_2O und 22 mg (0.06 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ versetzt. Es setzt für wenige Minuten eine schwache Gasentwicklung ein. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung über Na_2SO_4 getrocknet und über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein ölig brauner Feststoff, der größtenteils aus $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ und zum geringen Anteil (5-10 %) aus $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{OH})[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}]$ (**10c**) besteht.

18. Hydrolyse von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H})$ (**5c**) in Gegenwart von $\frac{1}{2}$ Äquivalent Dicobaltoctacarbonyl

Zu einer Lösung von 239 mg (0.52 mmol) $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiH}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H})$ (**5c**) in 15 ml Diethylether werden 90 mg (0.26 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zugegeben. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur gerührt beobachtet man ^1H -NMR-spektroskopisch die vollständige Umsetzung von **5c** und Bildung eines komplexen Produktgemisches, das zahlreiche C_5H_5 - und CH_3 -Signale aufweist (4.50–4.09 ppm bzw. 1.42-0.32 ppm). Das Gemisch wird mit 254 mg (2.52 mmol) Triethylamin und 150 mg (8.30 mmol) H_2O versetzt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Ausgefallenes $[\text{HNEt}_3]\text{Co}(\text{CO})_4$ wird über Celite abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingedampft. Es verbleiben 113 mg eines braunen Öls, das neben einer Vielzahl unidentifizierbarer Produkte auch Spuren von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{OH})[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}]$ (**10c**) enthält.

19. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierte Hydrolyse von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{OH})(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H})$ (**10c**)

105 mg (2.21 mmol) $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{OH})(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H})$ (**10c**) werden in 10 ml Diethylether gelöst und mit einer Spatelspitze $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sowie mit 200 mg (11.1 mmol) H_2O versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein Produktgemisch von dem keine Komponente NMR-spektroskopisch identifiziert werden kann.

17. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{-Co}(\text{CO})_4$ (**11**) mit 1 Äq. Wasser

In eine Lösung von 143 mg (0.27 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{-Co}(\text{CO})_4$ (**11**) in 10 ml Diethylether wird ein Tropfen Triethylamin gegeben und bei -78°C 0.90 ml (0.27 mmol) einer 0.265-M Lösung von Wasser in THF zugetropft. Die dunkelrote Lösung wird 6 h bei -78°C gerührt und über Celite filtriert. Im Filtrat lassen sich neben unumgesetztem **11** auch Spuren von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{OH})_3$ (**4a**) nachweisen.

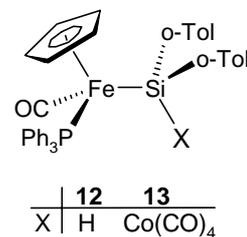
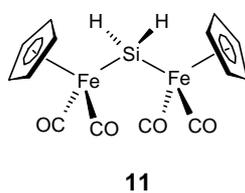
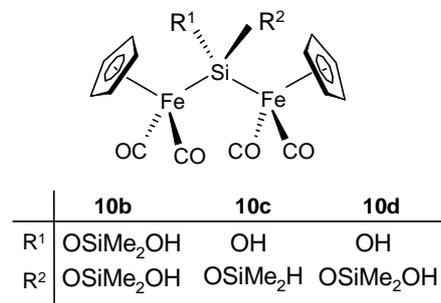
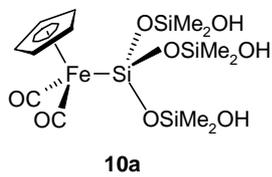
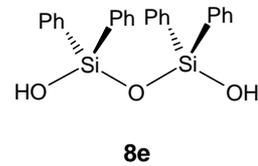
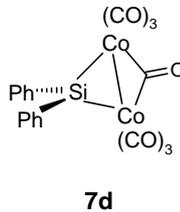
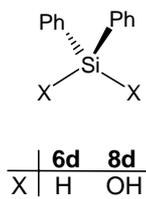
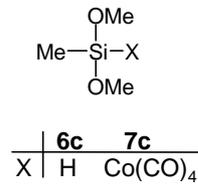
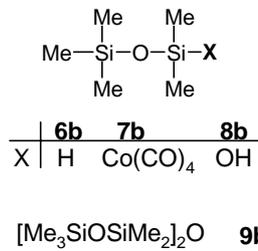
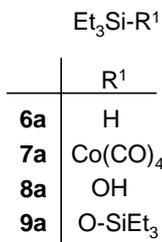
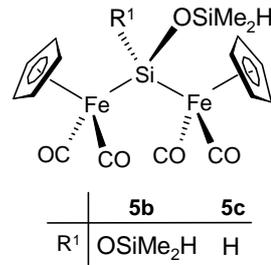
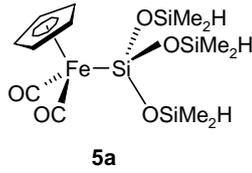
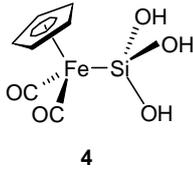
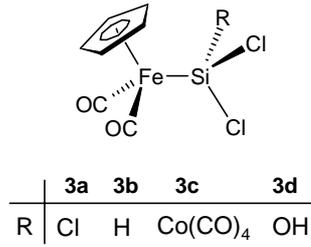
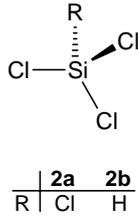
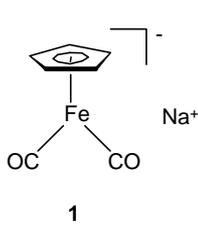
18. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{PPh}_3)(\text{OC})\text{Fe-Si}(\text{o-Tol})_2\text{H}$ (**14a**) mit einem Äquivalent $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und H_2O

Zu einer Lösung von 40 mg (0.07 mmol) $\text{Cp}(\text{PPh}_3)(\text{OC})\text{Fe-Si}(\text{o-Tol})_2\text{H}$ (**14a**) in 5 ml Diethylether werden bei Raumtemperatur 24 mg (0.07 mmol) Dicobaltoctacarbonyl gegeben. Eine Reaktionskontrolle ($^1\text{H-NMR}$) zeigt nach 48 h Rühren lediglich unumgesetztes Edukt an. Zur Reaktionslösung werden danach 36 mg (0.36 mmol) NEt_3 und 50 mg (2.77 mmol) H_2O zugegeben und die Lösung 24 h gerührt. Eine weitere Reaktionskontrolle mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigt keinerlei Reaktion an.

6. Literaturverzeichnis

- [1] a) A.J. Chalk, J.F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1133. - b) A.J. Chalk, J.F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1640.
- [2] a) Y.L. Baay, A.G. MacDiarmid, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1967**, *3*, 139. - b) Y.L. Baay, A.G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 986. -c) D.L. Morrison, A.P. Hagen, *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 65.
- [3] a) L.H. Sommer, L.E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4197. - b) L.H. Sommer, L.E. Lyons, H. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7051.
- [4] A.D. Berry, A.G. MacDiarmid, *Inorg. Nucl. Lett.* **1969**, *5*, 601.
- [5] a) O. Kahn, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 137. - b) S.A.R. Knox, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc.* **1970**, A 2559. - c) S.A.R. Knox, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc.* **1970**, A 3147.
- [6] R.C. Kerber, T. Pakkanen, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, 61.
- [7] M. Van Tiel, K.M. Mackay, B.K. Nicholson, *J. Organomet Chem.* **1993**, *46*, 79.
- [8] S. Bourg, B. Boury, F.H. Carré, R.J.P. Corriu, *Organometallics* **1998**, *17*, 167.
- [9] B.J. Aylett, J.M. Campbell, *J. Chem. Soc.* **1969**, A 1910.
- [10] M. Rattay, D. Fenske, P. Jutzi, *Organometallics* **1998**, *17*, 2930.
- [11] A. Berenbaum, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics*, **2001**, *2*, 834.
- [12] K.M. Abraham, G. Urry, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2850.
- [13] H. Vahrenkamp, D. Steiert, P. Gusbeth, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, C17.
- [14] a) S.A. Kettle, I.A. Khan, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 82. - b) H.J. Haustein, K.E. Schwarzhans, *Z. Naturforsch.* **1976**, *31 B*, 1719.
- [15] G. Schmid, V. Bätzel, G. Etzrodt, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 345.
- [16] W. Malisch, H.U. Wekel, I. Grob, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37 B*, 601.
- [17] M. Vögler, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **1998**.
- [18] W. Malisch, W. Ries, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1304.

-
- [19] J. Reising, *Dissertation*, Universität Würzburg **1997**.
- [20] C. R. Ernst, L. Spialter, G. R. Buell, D. L. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5375.
- [21] G. Schott, H. Berge, *Z. Anorg. Allgem. Chemie* **1958**, *297*, 32.
- [22] H.-U. Wekel, *Dissertation*, Universität Würzburg **1984**.
- [23] a) G. Engelhardt, H. Jancke, M. Mägi, T. Pehk, E. Lippmaa, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 293. – b) R.K. Harris, B.J. Kimber, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *70*, 43. – c) G. Engelhardt, M. Mägi, E. Lippmaa, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *54*, 115.
- [24] a) E.A. Williams, J.D. Cargioli, R.W. Larochelle, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *108*, 153. – b) H. Kriegsmann, K.H. Schowtka, *Z. physik. Chem.* **1958**, *209*, 261.
- [25] H. Behbehani, B.J. Brisdon, M.F. Mahon, K.C. Molloy, M. Mazhar, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 41
- [26] E. O. Fischer, R. Böttcher, *Z. Naturforsch.* **1955**, *10b*, 600.
- [27] W. Malisch, M. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 979.
- [28] W. Malisch, W. Ries, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1304.
- [29] W. Malisch, S. Möller, O. Fey, H.U. Wekel, R. Pökl, U. Posset, W. Kiefer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 117.
- [30] a) S. Möller, O. Fey, W. Malisch, W. Seelbach, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 239. – b) W. Adam, U. Azzena, F. Prechtel, K. Hindahl, W. Malisch, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1409. – c) W. Malisch, K. Hindahl, H. Käb, J. Reising, W. Adam, F. Prechtel, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 963.



Kapitel D

DFT-Berechnungen an
Übergangsmetallverbindungen
von Silicium und Phosphor

1. Einleitung und Kenntnisstand

1.1 Allgemeine Methoden der theoretischen Chemie

Eine adäquate Beschreibung von Atomen und Molekülen ausgehend von den grundlegendsten Prinzipien der Quantenmechanik ist seit einigen Jahrzehnten Gegenstand der Bemühungen in der theoretischen Chemie ^[1,2,3]. Ausgangspunkt aller theoretischen Untersuchungen ist die Bestimmung der quantenmechanischen Wellenfunktion Ψ eines betrachteten Systems, welche sich aus der Lösung der zugehörigen Schrödingergleichung ergibt. Für die in allen Molekülen auftretenden Mehrelektronen-Wellenfunktionen ist eine Lösung nur näherungsweise möglich. Das klassische SCF-Verfahren zur näherungsweisen Bestimmung einer Mehrelektronen-Wellenfunktion nach Hartree und Fock ist jedoch durch das Auftreten zahlreicher Terme zur Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung mit einem enormen rechnerischen Aufwand verbunden. Zur Vereinfachung der notwendigen Berechnungen bedient man sich daher häufig sogenannter semiempirischer Verfahren, in denen viele der Coulomb- und Austauschintegrale vernachlässigt werden, welche die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Elektronen beschreiben. Diese Verfahren (z. B. CNDO ^[4], MP3 ^[5], AM1 ^[6]) sind bei der Beschreibung von Atomen der zweiten Periode recht erfolgreich. Für Atome aus höheren Perioden haben sie sich dagegen nicht so gut bewährt, vor allem weil die Festlegung der Parameter für d-Atomorbitale sehr problematisch ist. Darüberhinaus treten bei schweren Atomen ab der vierten Periode relativistische Effekte der inneren Rumpfelektronen auf. Während sich diese Effekte durch die Einführung relativistischer Pseudopotentiale (ECP) ^[7] in der Regel gut beschreiben lassen, wurde die Anwendung echter *ab initio* Methoden auf Verbindungen der schweren Elemente erst mit der Entwicklung schneller und leistungsfähiger Computer in den letzten Jahren möglich. Die Genauigkeit solcher *ab initio* Rechnungen hängt von der gewählten Methode und dem verwendeten Basissatz ab. Das Theorieniveau steigt von HF-Rechnungen über Møller-Plesset Störungsrechnungen (MP2, MP3, MP4) ^[8] an bis hin zu aufwendigen Korrelationsmethoden unter Berücksichtigung angeregter Zustände wie Configuration-Interaction- (z. B. QCISD) ^[9] oder Coupled-Cluster-Methoden (z. B. CCSD) ^[10]. Aufgrund ihrer hohen Anforderungen an die verfügbare Rechenkapazität werden die letztgenannten Korrelationsmethoden jedoch bis heute nur relativ selten zur Beschreibung von System mit vielen Elektronen (z. B.

Schweratome, Übergangsmetalle) eingesetzt. Vergleichbare Ergebnisse bei wesentlich reduziertem Rechenaufwand liefert dagegen die Dichtefunktional-Theorie (DFT), die in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen hat. Die Basis dieser Theorie bildet der von Hohenberg und Kohn erbrachte Beweis, daß die elektronische Grundzustandsenergie eines Systems eindeutig durch die zugehörige Elektronendichte bestimmt wird ^[11]. Zur Beschreibung des Zusammenhanges zwischen der Elektronendichte ρ und der Energie eines Mehrelektronensystems wurden mehrere Funktionale entwickelt, die jeweils die Austausch- und die Korrelationsenergie trennen. Zu den bekanntesten Korrelationsfunktionalen zählen die von Perdew und Wang (PW91) ^[12] bzw. die von Lee, Young und Parr (LYP)^[13] vorgeschlagenen Varianten. Für die Beschreibung der Austauschenergie existieren einerseits reine Dichtefunktionale (z. B. B88 ^[14] oder VWN ^[15]) oder auch sogenannte Hybridfunktionale wie der von Becke entwickelte Ansatz (B3) ^[16], der eine Kombination aus traditioneller Beschreibung der Austauschenergie nach Hartree-Fock, dem Slater Austausch-Funktional und dem gradientenkorrigierten Korrelationsfunktional nach Vosko, Wilk und Nusair (VWN) darstellt. Die Fortschritte auf dem Gebiet der Dichtefunktional-Theorie haben gezeigt, daß es sich hierbei um eine sehr effiziente und akkurate Methode handelt, die insbesondere für das Studium von Übergangsmetallverbindungen gut geeignet ist ^[17].

1.2 Quantenchemische Untersuchungen an Übergangsmetall-Verbindungen

Der erste Schritt zur quantenchemischen Untersuchung einer Übergangsmetall-Verbindung besteht in der Regel im Auffinden einer energieoptimierten Molekülstruktur, die als Ausgangspunkt für alle weiteren Berechnungen dient. Die Geometrieoptimierung von Reaktanden oder stabilen Intermediaten erfolgt durch eine Minimierung der elektronischen Gesamtenergie eines Systems in Abhängigkeit von allen unabhängigen Kernkoordinaten. Während die Suche nach stabilen

Strukturen also zu lokalen oder globalen Energieminima führt, erfordert die Geometrieoptimierung von Übergangszuständen das Auffinden von Sattelpunkten auf der zugehörigen Energiehyperfläche (vergl. *Abb.1*). Die Natur dieser stationären Punkte läßt sich mit Hilfe der zweiten Ableitung der Energiehyperfläche nach den Kernkoordinaten in der sog. Hesse-Matrix analysieren. Ein Energieminimum mit ausschließlich positiven Eigenwerten der Hesse-Matrix entspricht einer Gleichgewichtsstruktur, ein Sattelpunkt mit genau einem negativen Eigenwert charakterisiert dagegen einen Übergangszustand. Dies spiegelt sich in der Zahl der imaginären Schwingungsfrequenzen für eine gegebene Struktur wider: Energieminima besitzen null imaginäre Frequenzen, ein Übergangszustand erster Ordnung dagegen genau eine imaginäre Schwingungsfrequenz.

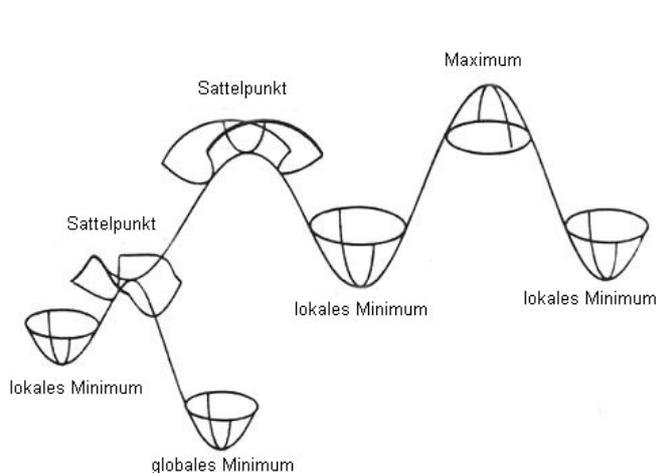


Abb.1 Stationäre Punkte auf einer Energiehyperfläche ^[17a]

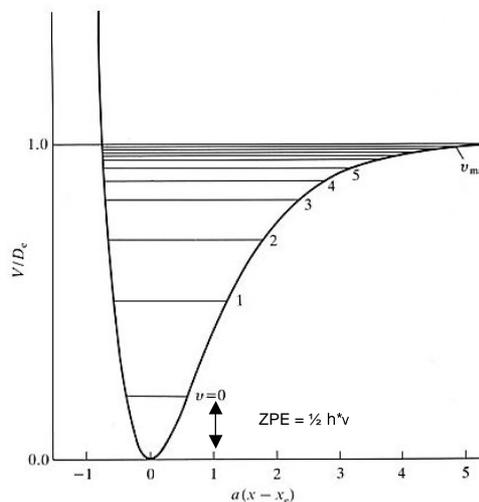


Abb.2 Nullpunktsenergie (ZPE) eines anharmonischen Oszillators ^[18]

Neben der Charakterisierung stationärer Punkte auf der Energiehyperfläche ist die thermische Schwingungsanalyse eines betrachteten Systems auch von Bedeutung zur Berechnung der zugehörigen Energiewerte. Die durch Geometrieoptimierung bzw. Single-Point Berechnungen gefundenen Energieeigenwerte beschreiben nur den elektronischen Anteil an der Gesamtenergie eines Systems. Um die relativen Energien verschiedener Konformere oder Isomere effektiv vergleichen zu können, muß man jedoch zusätzlich noch den Beitrag der Nullpunktsenergie (ZPE) berücksichtigen, der sich aus der Energie des niedrigsten Schwingungszustandes ergibt ^[3,18]. Die Schwingungsfrequenzen zahlreicher Übergangsmetallkomplexe lassen sich durch geeignete DFT-Methoden mit hoher Genauigkeit reproduzieren. In der Arbeitsgruppe von Prof. *Kiefer* (Universität Würzburg) wird diese Methode seit Jahren dazu benutzt, FT-IR- und Raman-Spektren zu simulieren und experimentell

ermittelten Frequenzen den Schwingungsmoden des Moleküls exakt zuzuordnen. Zu den so untersuchten Systemen zählen auch viele Übergangsmetall-substituierte Silane^[19], Silanole und Disilane^[20] sowie einige Phosphan- und Phosphenium-Komplexe^[21].

DFT-Rechnungen haben sich ebenfalls als sehr erfolgreich zur Berechnung von NMR-Verschiebungen erwiesen. In diesem Zusammenhang sind besonders die Arbeiten von *M. Kaupp* zur ¹³C- und ¹⁷O-NMR-Verschiebung in verschiedenen Carbonyl- und Cyclopentadienyl-substituierten Übergangsmetallkomplexen von Interesse^[22]. Außer der Berechnung von Geometrien, Energien und spektroskopischen Eigenschaften von Molekülen^[23,24] erlauben moderne quantenchemische Methoden auch eine Analyse der Bindungsverhältnisse in den betrachteten Systemen. Ausgangspunkt solcher Bindungsanalysen ist eine Zuordnung der berechneten Elektronendichte eines Systems zu einzelnen Atomen oder Bindungen, die weitgehend den klassischen Vorstellungen im Sinne des Valence-Bond Modells entsprechen. Zu den bekanntesten Verfahren zur Aufteilung der Elektronendichte gehört wohl die Populationsanalyse nach Mulliken^[25], die jedoch eine starke Abhängigkeit vom verwendeten Basissatz zeigt und daher heute kaum noch gebräuchlich ist. Als deutlich überlegen haben sich die NBO-Analyse (Natural-Bond-Orbital) von Weinhold^[26], die AIM-Methode (Atoms in Molecules) nach Bader^[27] oder auch das von Morokuma vorgeschlagene EDA-Verfahren (Energy Decomposition Analysis)^[28] erwiesen. Diese Verfahren erlauben die Ermittlung formaler Partialladungen für einzelne Atome und von Bindungsordnungen für lokalisierte interatomare Bindungen. Obwohl diese Größen physikalisch nicht fundiert sind, gestatten sie doch eine qualitativ brauchbare Betrachtung der Bindungsverhältnisse, die sich in vielen Fällen als sehr nützlich erwiesen hat.

2. Strukturberechnungen an Heterosiloxanen von Gallium

2.1 Experimentelle Vorarbeiten und Fragestellung

Durch Kondensation der Ferriosilane $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiR}_2\text{OH}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) mit GaMe_3 unter Methaneliminierung konnten *Schmiedeskamp* und *Schumacher* die ersten Übergangsmetall-substituierten Heterosiloxane des Galliums herstellen, die sowohl in Lösung als auch im Festkörper zu Dimeren aggregiert sind ^[29].

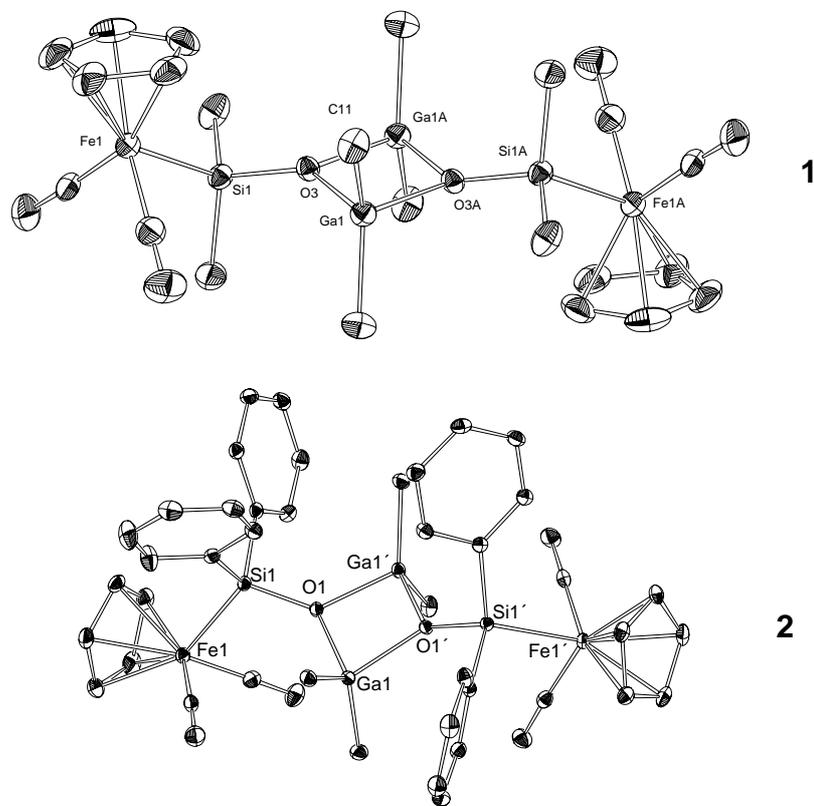


Abb.2.1 Röntgenstrukturanalysen der Heterosiloxane **1** und **2**

Zentrales Strukturmerkmal ist der viergliedrige Ring, der durch je zwei Gallium- und Sauerstoffatome aufgespannt wird. Während dieser Ring in **1** eine planare Geometrie einnimmt, findet man in **2** eine Butterflystruktur mit einem Torsionswinkel O1-Ga1-O1'-Ga1' von 11.24° . Ein weiterer signifikanter Unterschied ergibt sich beim Vergleich der Ga-O-Bindungslängen. In **2** sind alle Ga-O-Abstände nahezu gleich lang ($1.975 - 1.982 \text{ \AA}$), wohingegen der zentrale Ring in **1** mit je zwei

gegenüberliegenden kurzen und langen Bindungen (1.957 bzw. 1.977 Å) eine rhombische Verzerrung aufweist.

Um den strukturellen Einfluß verschiedener Substituenten insbes. auf den Ga-O-Ga-O-Vierring der dimeren Siloxy-Gallane näher zu untersuchen, sollten die zu **1** und **2** homologen H- bzw. *t*-Bu-substituierten Systeme berechnet werden. Der Ersatz der Cp(OC)₂Fe-Gruppierungen durch Wasserstoff bzw. *tert*-Butylgruppen sollte die Untersuchungen auf rein sterische Substituenteneffekte beschränken und alle denkbaren elektronischen Einflüsse des Übergangsmetall-Fragmentes auf die Struktur der Modellsysteme ausschalten.

2.2 Theoretische Methoden

Die Strukturen der Modellverbindungen **3** und **4a,b** wurden mit C₁-Symmetrie mittels DFT vollständig optimiert. Hierzu wurde Beckes gradientenkorrigiertes 3-Parameter Austauschfunktional in Kombination mit dem Korrelationsfunktional nach Lee-Young-Parr verwendet (B3LYP). Als Basissatz diente eine Double- ζ -Basis mit einem zusätzlichen Satz Polarisationsfunktionen an den Schweratomen (6-31G(d))^[30].

Die durch Geometrieoptimierung gefundenen stationären Punkte wurden durch Berechnung der zugehörigen Schwingungsfrequenzen auf dem gleichen Theorieniveau als lokale Minima identifiziert. Alle Berechnungen wurden mit Hilfe des Gaussian98 Programmpaketes^[31] auf Standard-PCs und Workstations des Typs DEC AlphaServer 4100 bzw. Compaq AlphaServer DS20E durchgeführt

2.3 Ergebnisse der Strukturberechnungen

In allen drei theoretisch berechneten Strukturen **3** und **4a,b** stimmen die Si-O-Bindungslängen (1.662 – 1.673 Å) sehr gut mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen von **1** und **2** überein (1.667 – 1.670 Å). Auch die Bindungswinkel innerhalb des zentralen Vierrings (\angle GaOGa = 98.81 – 98.91 ° , \angle OGaO = 81.11 – 81.19 °) zeigen keine nennenswerte Abhängigkeit von den

exocyclischen Substituenten und weichen nur geringfügig von den experimentell ermittelten Werten ab ($96.61\text{--}96.87^\circ$ bzw. $82.06\text{--}83.39^\circ$). Deutliche Unterschiede ergeben sich hingegen vor allem für die Torsionswinkel des zentralen Vierrings in Abhängigkeit von der Anordnung der exocyclischen Siloxysubstituenten.

Die für **3** berechnete Struktur zeigt erwartungsgemäß eine nahezu planare Geometrie ($\angle\text{O3-Ga2-O7-Ga4} = 0.11^\circ$) mit linearer Anordnung der beiden SiH_3 -Substituenten in der Ringebene. Alle vier Ga-O-Bindungen sind äquivalent und nehmen nahezu identische Bindungslängen an (1.974 \AA). Eine rhombische Geometrie wie bei **1** wird also nicht beobachtet.

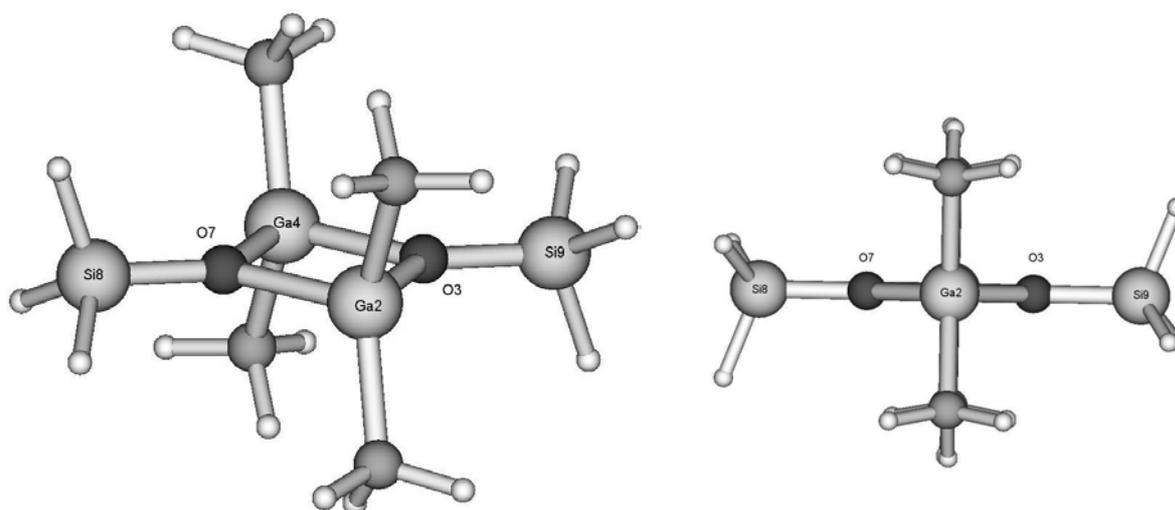


Abb.2.2 Berechnete Geometrie von $[\text{H}_3\text{SiOGaMe}_2]_2$ (**3**) (B3LYP/6-31G(d))

| | | | | | |
|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| Ga2-O7 | 1.974 | Ga4-O7 | 1.974 | Ga2-C1 | 1.980 |
| Ga2-O3 | 1.974 | Si9-O3 | 1.663 | Ga2-C6 | 1.980 |
| Ga4-O3 | 1.974 | Si8-O7 | 1.663 | | |

Tab.2.1 Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] in **3**

| | | | |
|---------------|-------|---------------|--------|
| O3-Ga2-O7 | 81.19 | Ga2-O7-Ga4 | 98.81 |
| O3-Ga4-O7 | 81.18 | C5-Ga4-C10 | 132.55 |
| Ga2-O3-Ga4 | 98.83 | C1-Ga2-C6 | 132.55 |
| O3-Ga2-O7-Ga4 | 0.11 | O3-Ga2-O7-Si8 | 177.04 |
| Ga2-O3-Ga4-O7 | 0.11 | O7-Ga2-O3-Si9 | 177.00 |

Tab.2.2 Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel in **3** [$^\circ$]

Im Falle des *t*-Bu-substituierten Siloxy-Gallans müssen ein *trans*-Konformer (**4a**) und ein *cis*-Konformer (**4b**) berücksichtigt werden. Ein Vergleich der für **4a,b** berechneten Single-Point-Energien unter Berücksichtigung der thermischen Nullpunktskorrektur ($E_0 + \text{ZPE}$) ergibt lediglich eine vernachlässigbare Energiedifferenz ($E_{\text{trans}} - E_{\text{cis}} = -0.08$ kcal/mol), d. h. beide Konformationen sind etwa gleich stabil. Die *trans*-Anordnung der *t*-Bu-Substituenten in **4a** entspricht derjenigen der Cp(OC)₂Fe-Gruppen in **1**. Man beobachtet auch in **4a** eine nahezu planare Geometrie des zentralen Vierringes ($\angle \text{O3-Ga2-O6-Ga4} = 1.03^\circ$). Eine rhombische Verzerrung wie in **1** lässt sich hier jedoch nur ansatzweise erkennen. Die einander gegenüberliegenden Paare von Ga-O-Bindungen zeigen mit 1.970/1.971 und 1.966/1.966 Å nur geringe Differenzen, die innerhalb der Fehlergrenzen der verwendeten theoretischen Methode liegen.

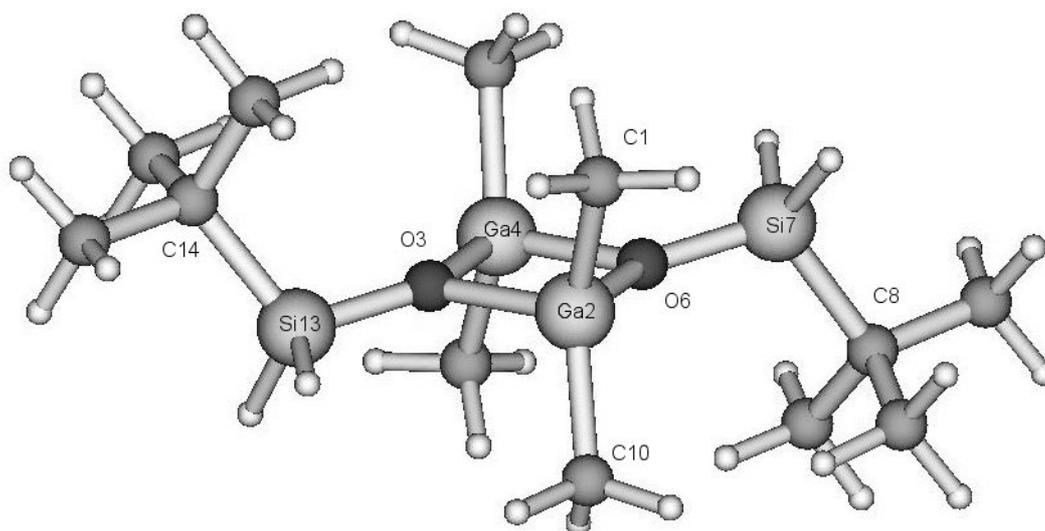


Abb.2.3 Berechnete Geometrie der *trans*-Konformation **4a** (B3LYP/6-31G(d))

| | | | | | |
|--------|-------|--------|-------|---------|-------|
| Ga2-O3 | 1.970 | Ga4-O3 | 1.966 | O3-Si13 | 1.672 |
| Ga2-O6 | 1.966 | Ga4-O6 | 1.972 | O6-Si7 | 1.673 |

Tab.2.3 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] in **4a**

| | | | |
|---------------|-------|----------------|--------|
| O3-Ga2-O6 | 81.13 | Ga2-O3-Ga4 | 98.91 |
| O3-Ga4-O6 | 81.11 | O3-Si13-C14 | 111.90 |
| Ga2-O6-Ga4 | 98.84 | C1-Ga2-C10 | 131.71 |
| O3-Ga2-O6-Ga4 | 1.03 | Si7-O6-Ga2-O3 | 165.57 |
| Ga2-O3-Ga4-O6 | 1.04 | Si13-O3-Ga2-O6 | 167.02 |

Tab.2.4 Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel in **4a** [°]

Für das *cis*-Isomer **4b** beobachtet man ebenso wie im Falle von **2** eine signifikante Abweichung des Vierringes von der Planarität ($\angle O3-Ga2-O6-Ga4 = 5.37^\circ$), die jedoch etwas geringer ausfällt als im ebenfalls *cis*-konfigurierten **2**. Interessant ist in diesem Zusammenhang ein Vergleich mit den von *W. Schoeller* berechneten *cis*- und *trans*-Konformeren des Systems $[Cp(OC)_2FeSiH_2OGaH_2]_2$ [32]. Hier wird für das Konformer mit *cis*-ständigen $Cp(OC)_2Fe$ -Gruppen lediglich ein Torsionswinkel (Ga-O-Ga-O) von 2.4° beobachtet, d. h. ein signifikanter Effekt der Übergangsmetall-Substituenten wird nicht festgestellt. Daraus läßt sich schließen, daß die Faltung des zentralen viergliedrigen Ringes in den untersuchten Heterosiloxanen des Galliums in erster Linie von der Anordnung der exocyclischen Liganden abhängt und durch deren sterische Abstoßung mit den Gallium-gebundenen Methylgruppen zustande kommt.

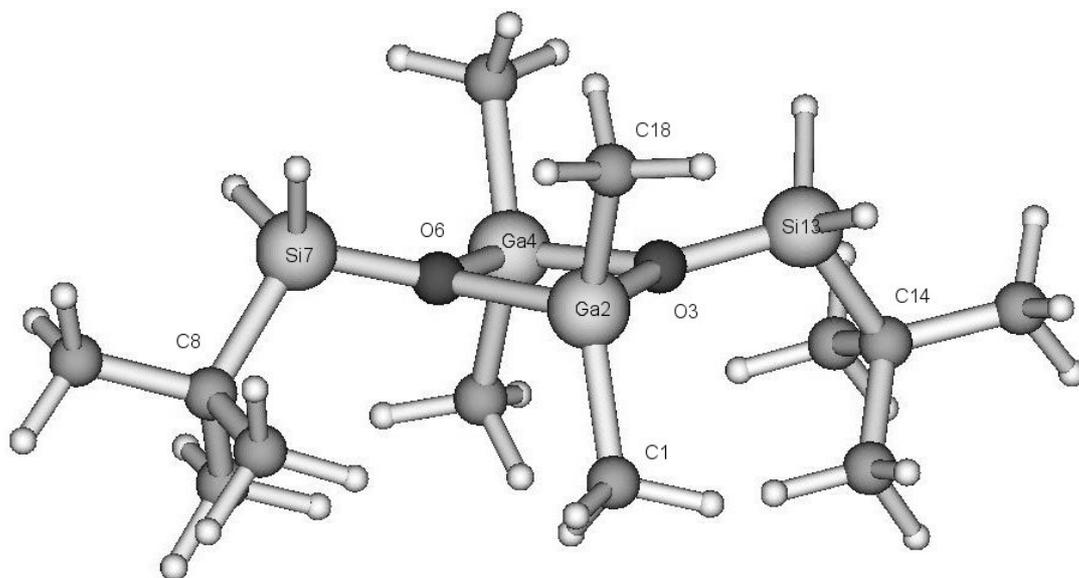


Abb 2.4. Berechnete Geometrie der *cis*-Konformation **4b** (B3LYP/6-31G(d))

| | | | | | |
|--------|-------|--------|-------|---------|-------|
| Ga2-O3 | 1.968 | Ga4-O3 | 1.969 | Si7-O6 | 1.673 |
| Ga2-O6 | 1.967 | Ga4-O6 | 1.969 | Si13-O3 | 1.673 |

Tab.2.5 Ausgewählte Bindungsabstände in **4b** [Å]

| | | | |
|---------------|-------|-----------------|--------|
| O3-Ga2-O6 | 81.20 | O3-Si13-C14 | 111.64 |
| O3-Ga4-O6 | 81.11 | O6-Si7-C18 | 112.15 |
| Ga2-O3-Ga4 | 98.58 | C1-Ga2-C10 | 131.15 |
| Ga2-O6-Ga4 | 98.62 | O6-Si7-C18 | 112.15 |
| O3-Ga2-O6-Ga4 | 5.37 | Ga2-Ga4-O6-Si7 | 169.74 |
| Ga2-O3-Ga4-O6 | 5.36 | Ga2-Ga4-O3-Si13 | 167.83 |

Tab.2.6 Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel in **4b** [°]

3. Struktur- und Bindungsanalyse eines Cyclo(ferra)trisiloxans

3.1 Kenntnisstand und Fragestellung

Die oxidative Addition Si-H-funktioneller Silane an elektronisch ungesättigte Übergangsmetallfragmente stellt eine bewährte Methode zur Darstellung metallierter Silylverbindungen dar. Eine intramolekulare Variante dieser Metallierungsreaktion konnte kürzlich *Hofmann* zur Synthese des Cyclo(ferra)-trisiloxan $\text{Cp}(\text{OC})(\text{H})\text{Fe}^{\ominus}\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2$ (**5**) nach photochemischer CO-Eliminierung aus $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{SiMe}(\text{OSiMe}_2\text{H})_2$ nutzen ^[33].

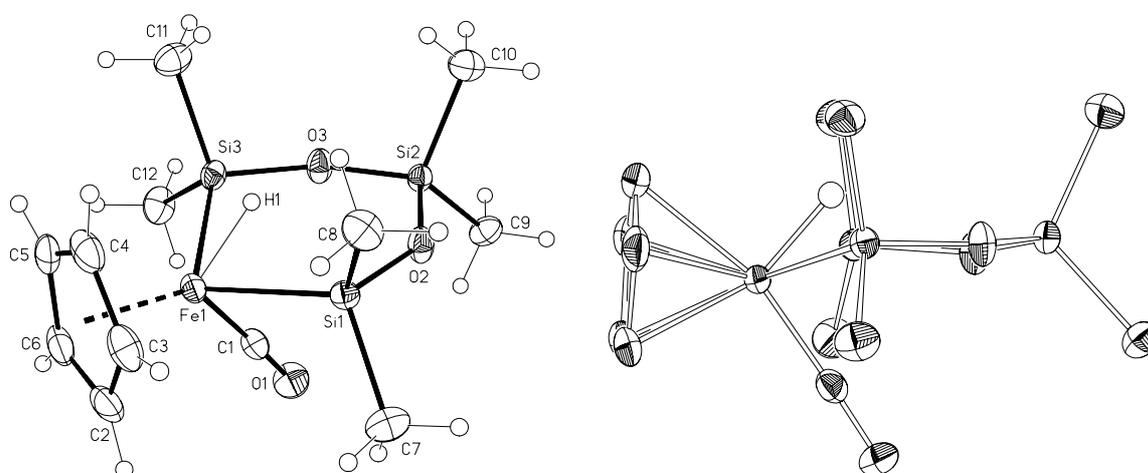


Abb. 3.1 Röntgenstrukturanalyse des Metallacyclosiloxans **5** mit Sesselkonformation

Das Metallacyclosiloxan **5** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Auffälligstes strukturelles Merkmal ist die Faltung des Metallasiloxanringes zu einer sesselartigen Konformation, die deutlich von der planaren Geometrie metallfreier Cyclotrisiloxane abweicht^[34]. Der Einfluß des Übergangsmetallfragmentes in **5** macht sich darüberhinaus in den unterschiedlichen Längen der beiden konstitutionell verschiedenen Paare von Si-O-Bindungen bemerkbar (für eine detaillierte Strukturdiskussion vergl. Lit.[33]).

Ziel der folgenden theoretischen Berechnungen ist es, zu prüfen, inwieweit sich diese experimentellen Befunde durch eine Analyse der Struktur- und Bindungsverhältnisse verifizieren lassen. Zur Vereinfachung der Berechnungen wird als Modellsystem die Verbindung $\text{Cp}(\text{OC})(\text{H})\text{Fe}^{\ominus}\text{SiH}_2\text{OSiH}_2\text{OSiH}_2$ (**6**) gewählt, in der alle Methylgruppen von **5** durch Wasserstoffatome ersetzt sind.

3.2 Theoretische Methoden

Die Gleichgewichtsgeometrie der Modellverbindung **6** wurde ausgehend von den Daten der Röntgenstrukturanalyse von **5** in idealisierter C_5 -Symmetrie mittels DFT-Methoden berechnet. Für die Strukturoptimierung des Cyclotrisiloxans $[SiH_2O]_3$ (**7**) wurde D_{3h} -Symmetrie vorgegeben. In allen Berechnungen wurde Beckes gradientenkorigiertes 3-Parameter Austauschfunktional (B3) in Kombination mit dem Korrelationsfunktional nach Perdew und Wang verwendet (PW91) ^[35]. Als Basissatz diente eine Double- ζ -Basis nach Pople ^[36] mit einem zusätzlichen Satz d-Polarisationsfunktionen an den Schweratomen und p-Funktionen an den Wasserstoffatomen (6-31G(d,p)).

Die durch Geometrieoptimierung gefundenen stationären Punkte wurden durch Berechnung der zugehörigen Schwingungsfrequenzen auf dem gleichen Theorieniveau als lokale Minima identifiziert. Alle Berechnungen wurden mit Hilfe des Gaussian98 Programmpaketes ^[31] auf Standard-PCs und Computern des Typs DEC AlphaServer 4100 bzw Compaq AlphaServer DS20E durchgeführt

3.3 Strukturanalyse von $Cp(OC)(H)Fe-SiH_2OSiH_2OSiH_2$ (**6**)

Die für **6** berechneten Strukturparameter stimmen gut mit den Daten der Röntgenstrukturanalyse von **5** überein. Die Substitution der Methylgruppen durch H-Atome in **6** hat offensichtlich keinen signifikanten Einfluß auf die Gleichgewichtsgeometrie. Die berechneten Bindungslängen und -winkel in **6** weichen i. d. Regel um nicht mehr als 1-2 pm, bzw. 3-4 ° von den experimentell ermittelten Werten ab. Innerhalb des zentralen Metallasiloxan-Ringes werden die Fe-Si-Abstände geringfügig verkürzt wiedergegeben (2-3 pm), während die Si-O-Bindungen systematisch um ca. 2 pm zu lang sind. Die Verkürzung der Si-O-Bindungen an Si9 gegenüber den Abständen der metallgebundenen Si-Atome (Si7, Si11) um ca. 2 pm wird durch die DFT-Rechnung jedoch korrekt reproduziert.

Die optimierte Struktur von **6** ist C_5 -symmetrisch und besitzt eine Spiegelebene senkrecht zum Siloxan-Ring. Interessanterweise zeigt die energetisch günstigste Konformation von **6** ebenso wie die Röntgenstruktur von **5** eine sesselartige Geometrie des Metallasiloxan-Ringes. Die Abweichung von der Planarität ist in **5** und

6 nahezu gleich stark. Die theoretisch berechneten Torsionswinkel in **6** stellen jeweils gute Mittelwerte für die an **5** experimentell bestimmten Werte dar (Abb. 3.2).

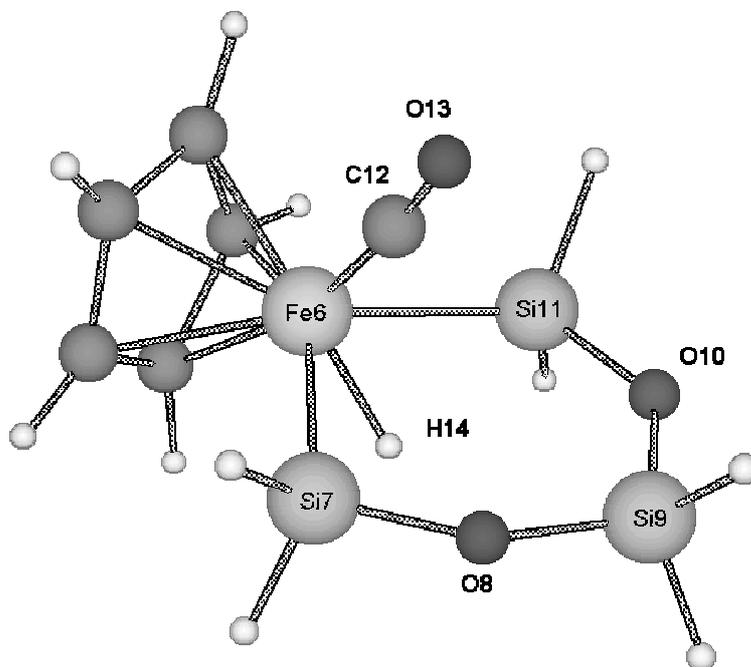
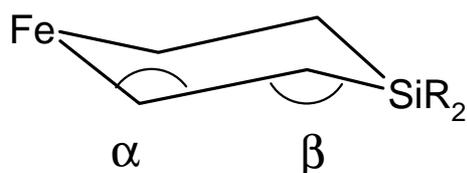


Abb.3.2 Berechnete Gleichgewichtstruktur von **6** (B3PW91/6-31G(d,p))

| | 5 (Exp.) | 6 (DFT) | | 5 (Exp.) | 6 (DFT) |
|-----------|-----------------|----------------|--------------|-----------------|----------------|
| Fe6-Si7 | 2.314/2.325 | 2.280 | Si7-Fe6-Si11 | 102.70 | 102.7 |
| Si7-O8 | 1.655/1.657 | 1.671 | Fe6-Si7-O8 | 110.08/109.21 | 111.7 |
| O8-Si9 | 1.631/1.630 | 1.652 | Si7-O8-Si9 | 139.62/140.62 | 138.4 |
| Si7...H14 | 1.951/1.975 | 1.948 | Si7-Fe6-H14 | 56.5/57.8 | 57.8 |
| Fe6-C12 | 1.734 | 1.717 | O8-Si9-O10 | 110.68 | 110.6 |
| C12-O13 | 1.153 | 1.159 | C12-Fe6-H14 | 103.79 | 107.1 |
| Fe6-H14 | 1.493 | 1.487 | Fe6-C12-O13 | 177.93 | 174.7 |

Tab.3.1 Vergleich experimenteller und theoretisch ermittelter Strukturparameter der Verbindungen **5** und **6**.



| | 5 (Exp.) | 6 (DFT) |
|----------|-----------------|----------------|
| α | 23.29 / 19.86 | 21.0 |
| β | 13.42 / 20.24 | 16.8 |

Abb.3.3 Torsionswinkel der Sesselstrukturen von **5** und **6**

3.4 NBO-Analyse von Cp(OC)(H)Fe-SiH₂OSiH₂OSiH₂ (6)

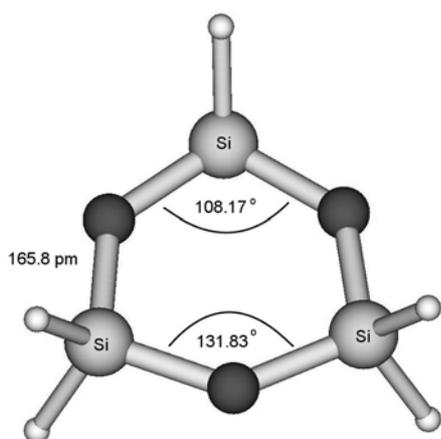
Ein interessanter Aspekt der NBO-Analyse von **6** ist die Untersuchung der Eisen-Silicium-Bindungen. Der berechnete Fe-Si-Bindungsindex beträgt 0.57 und deutet auf eine recht labile Bindung der Siloxy-Substituenten an das Eisenatom hin. Die Populationsanalyse der relevanten NAOs (Natural Atomic Orbital) zeigt, daß d-Orbitale des Siliciums zu weniger als 1 Prozent an der Ausbildung der Fe-Si-Bindung beteiligt sind. Diesem Ergebnis zufolge wäre ein π -Bindungsanteil im Sinne einer p-d- oder d-d-Rückbindung vom Metall auf das Siliciumatom im hier vorliegenden Fall so gut wie nicht gegeben.

| b (Fe-Si) | b (Si _{Fe} -O) | b (Si ₉ -O) | b (Si _{Fe} -H ₁₄) | b (Fe-H) |
|-----------|-------------------------|------------------------|--|----------|
| 0.57 | 0.57 | 0.60 | 0.20 | 0.46 |

| q Fe | qH ₁₄ | q C ₅ H ₅ | q [M] | q Si _{Fe} | q Si ₉ | qO _{Si} |
|------|------------------|---------------------------------|-------|--------------------|-------------------|------------------|
| 0.61 | -0.14 | -0.32 | -0.03 | 1.03 | 1.71 | -1.24 |

Tab.3.2 Natürliche Partialladungen (q) und Wiberg-Bindungsindizes (b) in **6**; [M] = Cp(OC)(H)Fe, Si_{Fe} = Si₇ bzw. Si₁₁

Eine Untersuchung der natürlichen Ladungsverteilung ergibt für das Übergangsmetallfragment Cp(OC)(H)Fe insgesamt eine schwach negative Partialladung, das zentrale Eisenatom ist jedoch positiv geladen (q Fe = +0.61), und gibt Elektronendichte an die Cyclosiloxaneinheit ab. Dies zeigt sich besonders deutlich an den Partialladungen der beiden Fe-gebundenen Siliciumatome Si₇ und Si₁₁ (qSi_{Fe} = +1.03), die gegenüber dem Atom Si₉ in γ -Position zum Metall einen großen Teil ihrer positiven Partialladung einbüßen (qSi₉ = +1.71). Hier liegt auch eine Ursache für die in **6** beobachteten verschiedenen Si-O-Bindungsabstände. Die NBO-Analyse von **6** und der metallfreien Stammverbindung **7** zeigt, daß sich die Si-O-Bindung in allen Fällen erwartungsgemäß als eine stark polare σ -Bindung beschreiben läßt (Abb.3.4, Tab 3.3).



| q Si | q O | q H | b [Si-O] | b [Si-H] |
|------|-------|-------|----------|----------|
| 1.74 | -1.19 | -0.27 | 0.63 | 0.89 |

Tab.3.3 NBO-Analyse von **7**; Natürliche Ladungen (q), Wiberg-Bindungsindizes (b)

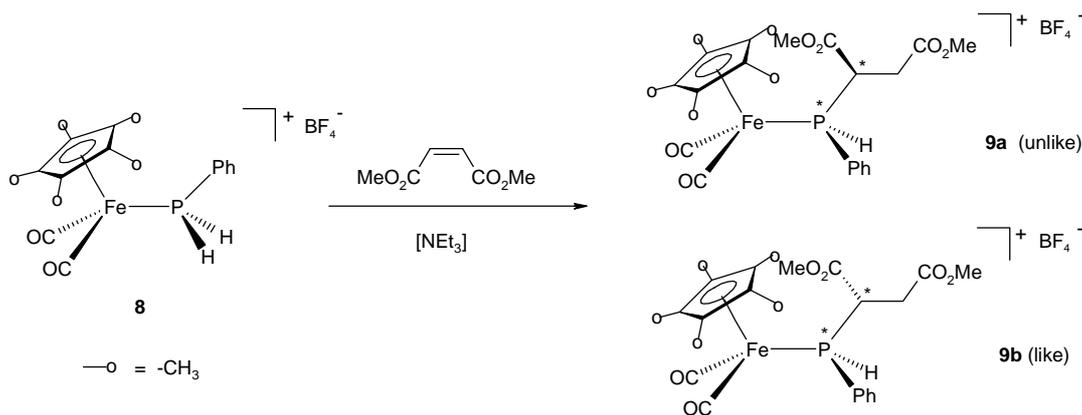
Abb.3.4 Berechnete Struktur von **7**(DFT)

Die formale Substitution eines [O]-Atoms in **7** durch ein [Cp(OC)(H)Fe]-Fragment führt zu einer Verringerung des kovalenten Si-O Bindungsanteils, der sich in den in **6** verringerten Wiberg-Bindungsindizes ausdrückt. Darüberhinaus fehlt besonders im Falle der Si_{Fe}-O-Bindungen ein Großteil der Stabilisierung durch ionische Wechselwirkung, wodurch die beobachtete Si-O-Bindungsaufweitung in **5** bzw. **6** resultiert.

4. Vergleich diastereomerer Phosphankomplexe des Eisens

4.1 Kenntnisstand und Fragestellung

Im Rahmen seiner Diplomarbeit zu Primärphosphan-Komplexen des Eisens ^[37] konnte *B. Klüpfel* die Insertion von Maleinsäuredimethylester in eine P-H-Bindung des kationischen Phosphankomplexes **8** beobachten. Das Insertionsprodukt **9** liegt in zwei diastereomeren Formen vor, die im Verhältnis **9a** : **9b** = 98 : 2 auftreten.



Die Diastereoselektivität dieser Umsetzung ist damit signifikant höher als bei allen anderen untersuchten Phosphankomplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})_2\text{Fe-PR}'\text{H}_2]^+$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$, $\text{R}' = t\text{-Bu}, \text{Mes}$), die lediglich zu Isomergemischen im Verhältnis von ca 1 : 1 führen. Im Zusammenhang mit dieser Insertionsreaktion stellt sich die Frage, ob das für **9a,b** beobachtete Produktverhältnis den relativen thermodynamischen Stabilitäten der beiden Diastereomere **9a** und **9b** entspricht, oder ob die beobachtete Selektivität der Insertionsreaktion möglicherweise auf einen kinetisch kontrollierten Reaktionsverlauf zurückzuführen ist.

Um zur Klärung dieser Frage beizutragen, sollte die relative Stabilität der beiden Diastereomere **9a,b** mit Hilfe von Dichtefunktional-Berechnungen bestimmt werden. Da die Stereoselektivität der Hydrophosphinierungsreaktion offenbar empfindlich von den Substituenten am Eisen- bzw. Phosphoratom abhängt, wurde im vorliegenden Fall auf eine Vereinfachung des Problems durch Reduzierung der organischen Gruppen in **9a,b** auf kleinere Substituenten verzichtet. Darüberhinaus ermöglicht eine exakte Berechnung von **9a,b** einen besseren Vergleich zwischen der berechneten Struktur und der für das *unlike*-Isomer (**9a**) bekannten Kristallstruktur ^[37].

4.2 Theoretische Methoden

Die Strukturen der beiden diastereomeren kationischen Primärphosphan-Komplexe **9a,b** wurden mit Hilfe von DFT-Rechnungen optimiert. Für alle Rechnungen wurde das von Becke entwickelte Austauschfunktional B88 und das Korrelationsfunktional PW91 nach Perdew und Wang verwendet. Als Basissatz diente die Valence Double- ζ -Basis nach Dunning/Huzinaga^[38] mit dem Los Alamos ECP Pseudopotential^[39] für Eisen und Phosphor (LANL2-DZ). Alle stationären Punkte der Geometrieoptimierungen wurden durch Ermittlung zugehörigen Schwingungsfrequenzen als Minima auf der Energiehyperfläche charakterisiert. Für die gefundenen Minimumstrukturen **9a,b** wurden zur genaueren Bestimmung der elektronischen Grundzustandsenergie E_{el} zusätzlich Single-Point Berechnungen mit einer hochpolarisierten Triple- ζ -Basis durchgeführt (BPW91/6-311G(2df,p))^[40].

4.3 Berechnete Strukturen der kationischen Phosphankomplexe

Ik/ul- $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[C(H)(CO_2Me)C(H)_2CO_2Me]\}\}BF_4$

Ein Vergleich der berechneten Strukturparameter von **9a** (*unlike*) mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse zeigt insgesamt eine zufriedenstellende Übereinstimmung der meisten Bindungslängen- und -winkel in der Koordinationssphäre des Eisenatoms. Dennoch weichen beispielsweise die C-O-Bindungsabstände der Carbonylgruppen um bis zu 5 pm von den experimentellen Werten ab, die Fe-P-Bindung wird sogar um fast 11 pm zu lang berechnet. Derartige Abweichungen sind typisch für Basissätze ohne Polarisationsfunktionen und wurden bereits an anderen kationischen Phosphankomplexen des Eisens beobachtet^[41].

Die auffälligsten strukturellen Unterschiede ergeben sich jedoch im Bereich der organischen Substituenten des Phosphor-Atoms. Diese Differenzen sind in erster Linie darauf zurückzuführen, daß die Succinyl-Gruppe von **9a** durch Wechselwirkung mit dem Gegenion BF_4^- in der Festkörperstruktur eine andere Konformation einnimmt als in der berechneten Gasphasenstruktur ohne Gegenion. Der gleiche Effekt läßt sich auch an der P-gebundenen Phenylgruppe beobachten. Im Vergleich zur Festkörperstruktur ist die Phenylgruppe in der Gasphase um ca. 22 ° aus der Fe-P-Bindungsebene herausgedreht ($Fe-P1-C11-C12 = 60.37 / 38.17^\circ$). In dieser Konformation ergeben sich offensichtlich nur minimale sterische Wechselwirkungen mit dem Phosphor-gebundenen Eisenfragment bzw. der Succinylgruppe.

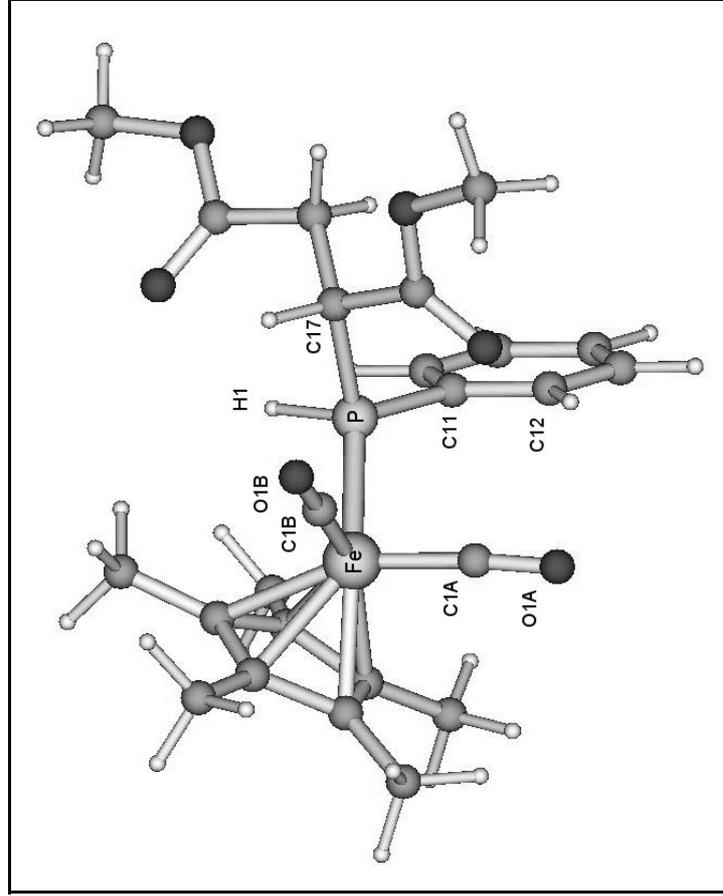


Abb.4.1 Berechnete Geometrie für **9a** (BPW91/LANL2-DZ)

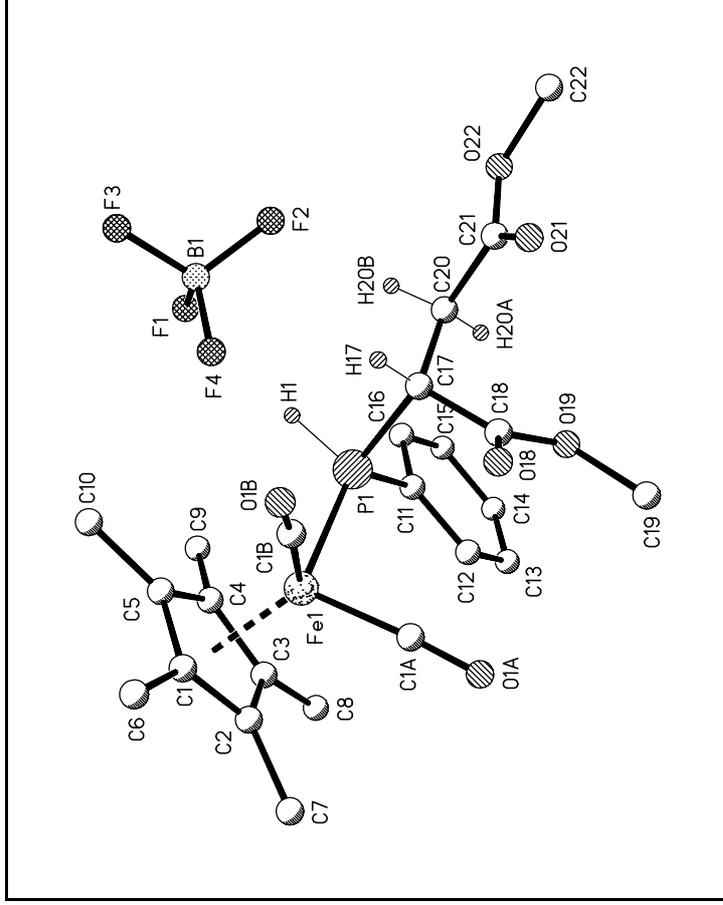


Abb. 4.2 Röntgenstruktur von **9a**

| | DFT | | Exp. | |
|---------|---------------|--------|--------|--------|
| Fe-C1A | 1.750 | 1.773 | 1.750 | 1.773 |
| Fe-C1B | 1.760 | 1.790 | 1.760 | 1.790 |
| C1A-O1A | 1.189 | 1.147 | 1.189 | 1.147 |
| C1B-O1B | 1.192 | 1.140 | 1.192 | 1.140 |
| Fe1-P1 | 2.313 | 2.207 | 2.313 | 2.207 |
| P1-C11 | 1.879 | 1.824 | 1.879 | 1.824 |
| P1-C17 | 1.933 | 1.867 | 1.933 | 1.867 |
| P1-H1 | 1.437 | 1.365 | 1.437 | 1.365 |
| | | | DFT | Exp. |
| | C17-P1-H1 | 97.09 | 97.09 | 98.0 |
| | C1A-Fe-P1-C11 | 44.83 | 44.83 | 60.33 |
| | C1B-Fe-P1-C11 | 139.27 | 139.27 | 155.81 |
| | C1A-Fe-P1-C17 | -89.60 | -89.60 | -67.37 |
| | C1B-Fe-P1-C17 | 4.83 | 4.83 | 28.12 |
| | Fe-P1-C11-C12 | 60.37 | 60.37 | 38.17 |

Tab.4.1 Vergleich berechneter Strukturparameter (BPW91/LANL2-DZ) von **9a** mit experimentellen Werten [\AA bzw. $^\circ$]

Die Ergebnisse der Strukturoptimierung des *like*-Isomers (**9b**) sind in *Abb.4.3* bzw. *Tab.4.2* dargestellt. Die gefundenen Bindungslängen und –winkel unterscheiden sich kaum von den vergleichbaren Werten des *unlike*-Isomers (**9a**).

In der für **9b** berechneten Gleichgewichtsgeometrie dürften vermutlich aus den schon für **9a** diskutierten Gründen ähnliche Abweichungen von der realen Struktur auftreten. Ein direkter Vergleich mit experimentellen Daten ist hier jedoch nicht möglich, da für **9b** keine Kristallstrukturanalyse vorliegt.

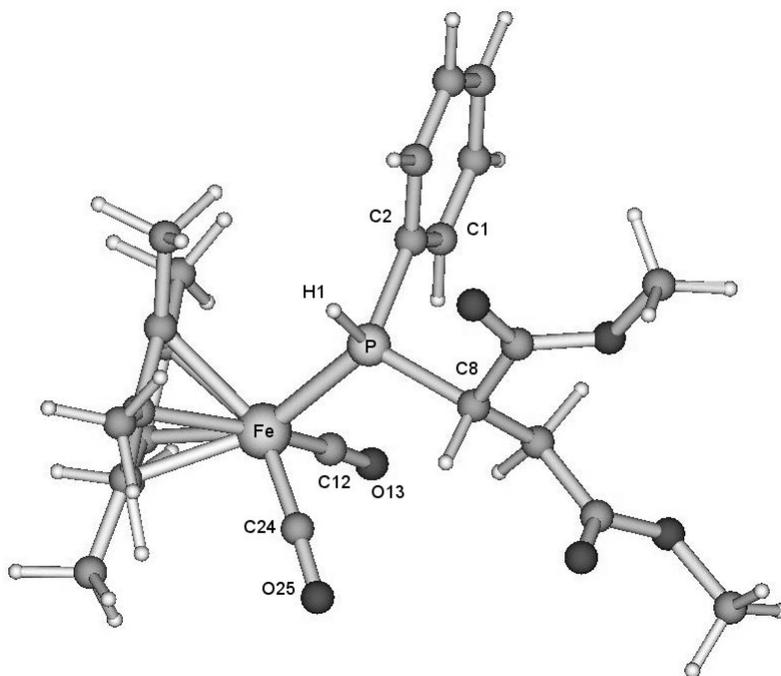


Abb.4.3 Berechnete Geometrie des *like*-Diastereomers **9b** (BPW91/LANL2-DZ)

| | | | | | |
|---------|-------|------------|--------|-------------|--------|
| Fe-C12 | 1.752 | P7-H48 | 1.440 | C2-P-H1 | 101.09 |
| Fe-C24 | 1.755 | C12-Fe-C24 | 94.90 | C8-P-H1 | 98.15 |
| C12-O13 | 1.193 | C12-Fe-P | 92.65 | C12-Fe-P-C2 | 58.75 |
| C24-O25 | 1.191 | C2-P-C8 | 106.18 | C24-Fe-P-C2 | 153.91 |
| Fe-P | 2.309 | C2-P-Fe | 119.36 | C12-Fe-P-C8 | -71.75 |
| P-C2 | 1.878 | C8-P-Fe | 117.25 | C24-Fe-P-C | 23.41 |
| P-C8 | 1.932 | Fe-P-H1 | 111.64 | Fe-P-C2-C1 | -48.45 |

Tab.4.2 Berechnete Bindungsabstände [\AA] und –winkel [$^\circ$] in **9b**

4.4 Berechnete Schwingungsfrequenzen und Energien der Phosphankomplexe Ik/ul-({C₅Me₅(OC)₂Fe{P(H)(Ph)[C(H)(CO₂Me)C(H)₂CO₂Me]}})BF₄ (9a,b)

Für die DFT-optimierten Gleichgewichtsstrukturen von **9a,b** wurden die zugehörigen Schwingungsfrequenzen ermittelt. Einige charakteristische Schwingungsmoden sind in *Tab.4.3* den experimentellen IR-Frequenzen gegenübergestellt.

| | DFT (9a) ^{a)} | DFT (9b) ^{a)} | Exp. ^{b)} | <i>Tab.4.3 Berechnete und gemessene Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹] von 9a,b; a) unskalierte Werte nach BPW91/LANL2-DZ; b) gemessen als Lösung in Acetonitril.</i> |
|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------|---|
| ν (P-H) | 2340 | 2312 | 2246 | |
| ν (CO) _{sym} | 1925 | 1919 | 2034 | |
| ν (CO) _{asym} | 1885 | 1879 | 1997 | |
| ν (C=O) | 1612/1616 | 1636/1602 | 1739 | |

Die hier beobachteten Diskrepanzen sind für das angewendete Theorieniveau nicht ungewöhnlich und wurden bereits früher am Beispiel ähnlicher Feriophosphankomplexe diskutiert^[41,42]. Als Erklärung wurde eine hohe Anharmonizität der C-O- bzw. P-H-Streckschwingungen angeführt, die sich durch die verwendeten DFT-Methoden nur unzulänglich beschreiben läßt.

Die aus der Frequenzberechnung von **9a,b** ermittelten thermischen Nullpunktkorrekturen wurden zur Bestimmung der relativen thermodynamischen Energien der beiden Isomere benutzt. Die zugehörigen elektronischen Grundzustandenergien wurden durch DFT-Rechnungen mit Hilfe von zwei verschiedenen Basisätzen bestimmt.

| $E_{ul}-E_{lk}$ (LANL2-DZ) ^{a)} | $E_{ul}-E_{lk}$ (6-311G(2df,p)) ^{a)} | $E_{ul}-E_{lk}$ (Exp.) ^{b)} |
|--|---|--------------------------------------|
| - 3.16 | - 6.90 | -2.31 |

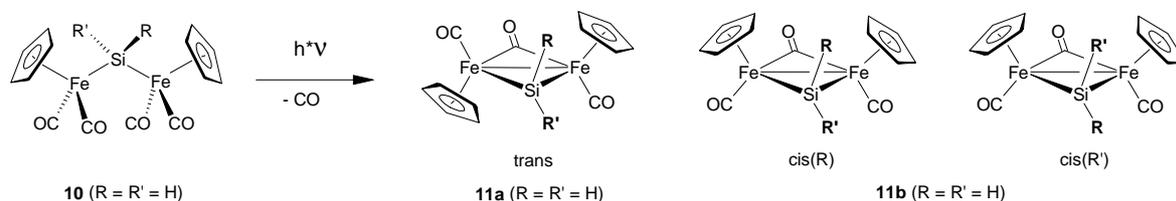
*Tab.4.4 Relative Energien der beiden Diastereomere **9a** (ul) und **9b** (lk) in kcal**mol*⁻¹. –^{a)} Die angegebenen Basisätze beziehen sich auf die elektronische Grundzustandsenergie (E_{el}). Alle aufgeführten Energiewerte enthalten thermische Nullpunktkorrekturen ($E_{el} + ZPE$) nach BPW91/LANL2-DZ. –^{b)} Energiedifferenz entspricht dem exp. Isomerenverhältnis (98 : 2).*

Beide Berechnungen sagen eine höhere thermodynamische Stabilität für das *unlike*-Isomer (**9a**) voraus. Angesichts der offensichtlichen Ungenauigkeiten der angewendeten DFT-Methode bei der Wiedergabe von Strukturen und Schwingungsfrequenzen ist dieses Ergebnis sicher nur unter gewissen Vorbehalten zu betrachten. Da man andererseits jedoch von einer weitgehenden Kompensation des methodischen Fehlers bei der relativen Energieberechnung von **9a,b** ausgehen kann, scheinen die vorliegenden Berechnungen die experimentellen Befunde zumindest qualitativ zu bestätigen.

5. Struktur, Bindungsverhältnisse und Dynamik des Bis(ferrio)-Silylkomplexes $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})(\mu^2\text{-SiH}_2)$

5.1 Kenntnisstand und Fragestellung

$\mu^2\text{-CO}$ -verbrückte zweikernige Silylkomplexe des Eisens entstehen bei der photochemischen CO-Eliminierung aus den einfach verbrückten Silylenkomplexen $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiRR}'$. Es wurden in der Vergangenheit zahlreiche Vertreter dieser Substanzklasse mit verschiedenen Substituenten an der Silylenbrücke synthetisiert ($\text{R}, \text{R}' = \text{Alkyl}, \text{Aryl}, \text{Halogen}, \text{H}, \text{OH}$)^[43]. In Abhängigkeit von der Art der Substituenten können diese Silylkomplexe in zwei ($\text{R} = \text{R}'$) oder drei verschiedenen Isomeren ($\text{R} \neq \text{R}'$) auftreten.



Die verschiedenen isomeren Formen der $\mu^2\text{-CO}$ -verbrückten Komplexe stehen miteinander in einem dynamischen Gleichgewicht, wodurch eine Isomerentrennung weitgehend unmöglich wird. So gelang es *H. Käb* zwar, die *trans*-Form von $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})[\mu^2\text{-SiH}(t\text{-Bu})]$ durch Tieftemperatursäulenchromatographie kurzzeitig auf ca. 90 % anzureichern, nach wenigen Stunden stellt sich in Lösung aber wieder das ursprüngliche Isomerenverhältnis ein (*cis* : *trans* = 96 : 4)^[44]. *Ogino* konnte mit Hilfe temperaturabhängiger NMR-Spektren den Prozeß der *cis/trans*-Isomerisierung an den Komplexen $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})(\mu^2\text{-SiMeR})$ ($\text{R} = t\text{-Bu}, \text{CHPh}_2, \text{CHEt}_2$) auch kinetisch untersuchen^[45,46].

Viele andere Vertreter dieser Substanzklasse entziehen sich vergleichbaren Studien mittels dynamischer NMR-Spektroskopie jedoch aufgrund ihrer thermischen Instabilität (s. Kapitel A-3.3). Um weitere Erkenntnisse über den Prozeß der *cis/trans*-Isomerisierung zu gewinnen, bietet sich daher das Studium dieser Reaktion durch DFT-Methoden an. Für die folgenden Berechnungen wurde mit **11** der einfachste bekannte $\mu^2\text{-CO}$ -verbrückte Zweikernkomplex ausgewählt. Neben den Untersuchungen zur Struktur von **11a,b** und dem energetischen Verlauf der Isomerisierungsreaktion bietet sich in diesem Zusammenhang auch die Berechnung von NMR-Verschiebungswerten und der Vergleich mit experimentellen Daten an.

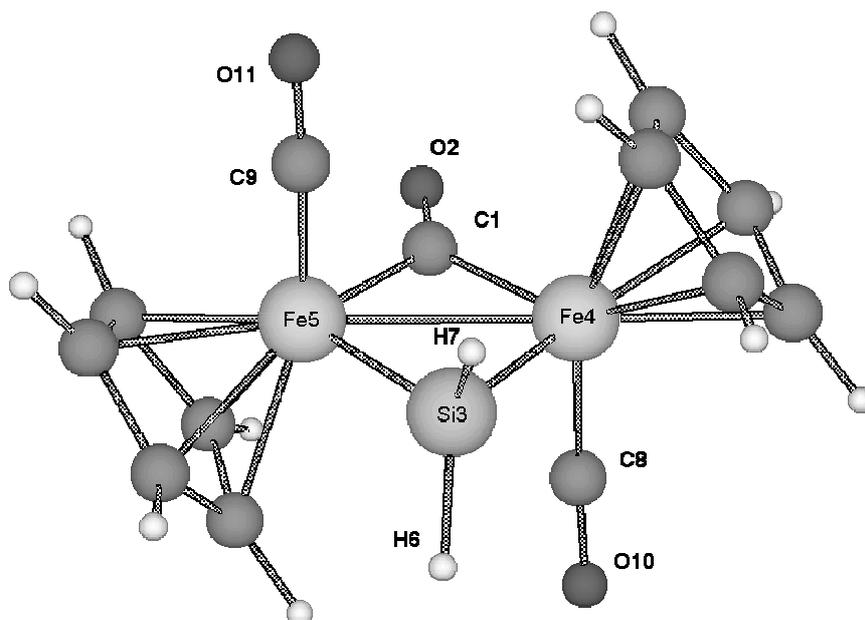
5.2 Theoretische Methoden

Die Gleichgewichtsgeometrien aller untersuchten Verbindungen wurden mittels DFT-Methoden berechnet und durch Analyse der zweiten Ableitung der Hesse-Matrix an den stationären Punkten als lokale Energieminima bzw. Übergangszustände charakterisiert. Für die Strukturoptimierung des trans-Isomers **11a** wurde C_S -Symmetrie vorgegeben, die übrigen Strukturen wurden in der Punktgruppe C_1 berechnet. In allen Berechnungen wurde Beckes gradientenkoriertes 3-Parameter Austauschfunktional (B3) in Kombination mit dem Korrelationsfunktional nach Perdew und Wang verwendet (PW91) ^[12a]. Als Basissatz diente im Falle der Strukturoptimierungen eine Double- ζ -Basis nach Pople ^[36] mit einem zusätzlichen Satz d-Polarisationsfunktionen an den Schweratomen (6-31G(d) und p-Funktionen an allen Si-gebundenen Wasserstoffatomen. Elektronische Grundzustandsenergien und NMR-Verschiebungstensoren wurden durch zusätzliche Single-Point-Berechnungen an den stationären Punkten mit der selben DFT-Methode unter Verwendung des hochpolarisierten Triple- ζ -Basisatzes 6-311+G(2df,p) mit einem Satz zusätzlicher Diffusionsfunktionen bestimmt.

Alle Berechnungen wurden mit Hilfe des Gaussian98 Programmpaketes ^[31] auf Standard-PCs und Computerservern des Typs DEC AlphaServer 4100 bzw Compaq AlphaServer DS20E durchgeführt.

5.3 Strukturberechnungen von cis/trans- $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})(\mu^2\text{-SiH}_2)$

Die Ergebnisse der Strukturoptimierung von **11a,b** sind in *Abb.5.1, 5.2* dargestellt. Die für das trans-Isomer (**11a**) berechnete Minimumstruktur ist exakt C_2 -symmetrisch und besitzt eine zweizählige Drehachse, welche durch die Atome C1, O2 und Si3 verläuft. Dagegen führt eine Berechnung des cis Isomers (**11b**) bei vorgegebener idealer C_S -Symmetrie zu einer Struktur, die durch Analyse der zugehörigen Schwingungsfrequenzen als Sattelpunkt auf der Energiehyperfläche identifiziert wird (1 imaginäre Frequenz). In dieser Struktur nehmen die CH-Gruppen der beiden Cyclopentadienyl-Liganden eine exakt ekliptische Position zueinander ein. Bei dieser Geometrie handelt es sich um einen Übergangszustand zwischen zwei äquivalenten Energieminima mit einer C_1 -symmetrischen gestaffelten Anordnung der Cyclopentadienyl-Gruppen (*Abb 5.2*).

Abb.5.1 Berechnete Struktur von **11a** (B3PW91/6-31G(d))

| | | | | | |
|---------|-------|------------|-------|----------------|--------|
| Fe4-Fe5 | 2.601 | C8-O10 | 1.160 | Si3-Fe4-C1-Fe5 | 0.0 |
| Fe-Si | 2.232 | Fe-Si-Fe | 54.4 | Fe4-Fe5-C1-O2 | 0.0 |
| Fe-C1 | 1.893 | Fe4-C1-Fe5 | 46.4 | H7-Si3-Fe4-C1 | -117.6 |
| C1-O2 | 1.184 | H6-Si3-H7 | 103.8 | | |
| Si-H | 1.500 | Fe4-C8-O10 | 177.2 | | |
| Fe4-C8 | 1.725 | Fe5-Fe4-C8 | 92.4 | | |

Tab.5.1 Berechnete Bindungsabstände [\AA] und –winkel [$^\circ$] in **11a**

Während der zentrale viergliedrige Ring (Fe-Si-Fe-C) in **11a** vollständig planar ist, beobachtet man bei **11b** eine Ringfaltung von 17.5° . Dies entspricht den Beobachtungen, die an den kristallographisch charakterisierten Komplexen *trans*- $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})(\mu^2\text{-SiPh}_2)$ (planar) bzw. *cis*- $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})(\mu^2\text{-SiMeCl})$ (Diederwinkel = 20.2°) gemacht wurden. Auffällig sind in beiden Strukturen die kleinen Fe-Si-Fe-Bindungswinkel von je 54.4° . Dieser Wert liegt noch deutlich unter den Werten, die in anderen strukturell untersuchten zweifach verbrückten Eisen-Silylkomplexen gefunden werden ($69 - 71^\circ$)^[44]. Auffällig sind auch die äußerst kurzen Fe-Si-Abstände in **11a,b** ($2.232 - 2.237 \text{ \AA}$). Röntgenstrukturanalysen mehrerer homologer Komplexe zeigen, daß der Eisen-Siliciumabstand stark vom sterischen Anspruch der Substituenten an der Silylenbrücke $\mu^2\text{-SiR}_2$ abhängt. Die beobachteten Werte bewegen sich zwischen 2.30 \AA [$\mu^2\text{-SiMe}(\text{SiMe}_3)$] und 2.24 \AA ($\mu^2\text{-SiMeCl}$). Angesichts der kleinen H-Substituenten erscheinen die in **11a,b** berechneten Bindungsabstände also durchaus plausibel.

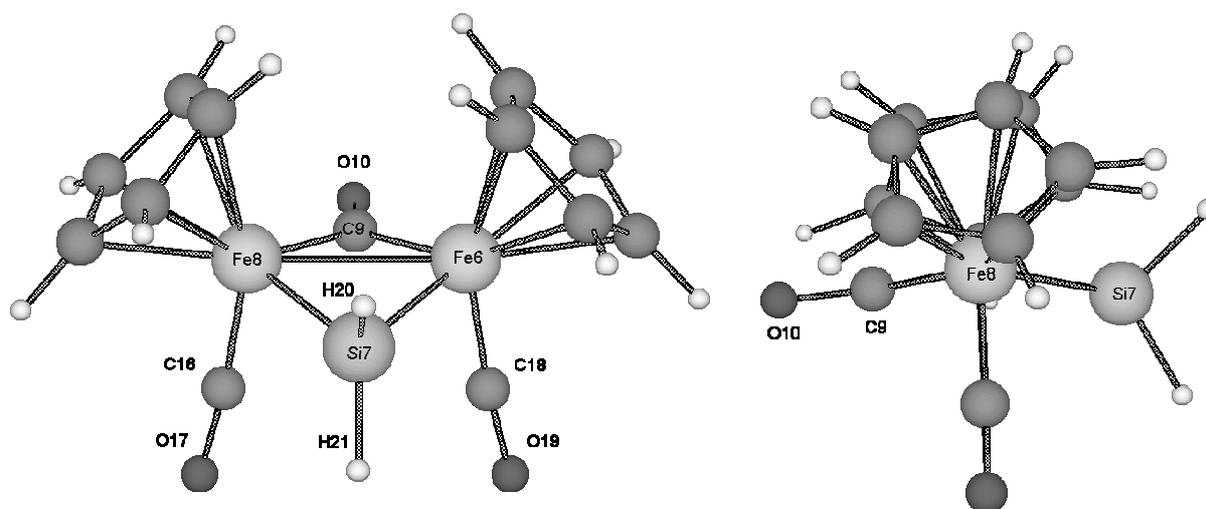


Abb.5.2 Berechnete Struktur von **11b** [B3PW91/6-31G(d)]

| | | | | | |
|---------|-------|-------------|--------|-----------------|--------|
| Fe8-Fe6 | 2.608 | Si7-H20 | 1.504 | H21-Si7-H20 | 103.9 |
| Fe8-Si7 | 2.237 | Si7-H21 | 1.496 | Fe6-C18-O19 | 175.4 |
| Fe6-Si7 | 2.233 | Fe6-C18 | 1.1729 | Fe8-Fe6-C18 | 98.8 |
| Fe8-C9 | 1.893 | C18-O19 | 1.158 | Si7-Fe6-C9-Fe8 | 17.5 |
| Fe6-C9 | 1.991 | Fe8-Si7-Fe6 | 54.4 | Fe6-Fe8-C9-O10 | -173.6 |
| C9-O10 | 1.184 | Fe8-C9-Fe6 | 46.5 | Fe6-Fe8-Si7-H20 | 113.2 |

Tab.5.2 Berechnete Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] in **11b**

Die Fe-Fe-Abstände von **11a,b** (2.601, 2.608 \AA) liegen im üblichen Bereich zweifach verbrückter Eisenkomplexe, sind jedoch deutlich größer als die Summe der Kovalenzradien (2.48 \AA)^[47]. Angesichts des großen Atomabstandes ist zu bezweifeln, daß man im vorliegenden Fall von einer echten Fe-Fe-Bindung sprechen kann. Gegen eine echte Bindung sprechen auch die Ergebnisse der NBO-Analyse von **11a,b** (s. 5.6).

5.4 Berechnung von ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR Verschiebungswerten

Auf Grundlage der für **11a,b** berechneten Strukturen wurden die chemischen Verschiebungswerte der NMR-aktiven Kerne in diesen Verbindungen durch DFT-Rechnungen bestimmt. Alle Angaben von Verschiebungen beziehen sich auf die Referenzverbindung Tetramethylsilan (TMS). Die absoluten chemischen Verschiebungen von TMS ($^1\text{H} = +31.84$, $^{13}\text{C} = +186.44$, $^{29}\text{Si} = +338.90$ ppm) wurden auf dem selben Theorieniveau berechnet wie **11a,b**. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in *Tab.5.3* den experimentell ermittelten Verschiebungswerten gegenübergestellt.

| | B3PW91/6-311+G(2df,p) | | Experiment ^[48] | |
|--|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| | 11a (<i>trans</i>) | 11b (<i>cis</i>) | 11a (<i>trans</i>) | 11b (<i>cis</i>) |
| δ ^{29}Si | 220.69 | 210.60 | 185.30 | 180.93 |
| δ ^{13}C ($\mu^2\text{-CO}$) | 298.89 | 295.85 | 286.21 | 272.32 |
| δ ^{13}C (term. CO) | 235.59 | 234.13 | 218.46 | 212.32 |
| δ ^1H (SiH) | 7.16 | 7.50 / 7.53 | 6.83 | 6.43 / 7.04 |

Tab.5.3 Berechnete und experimentelle isotrope NMR-Verschiebungen von **11a,b**; alle Angaben in ppm; positive Werte entsprechen einer Tieffeldverschiebung relativ zu TMS.

Das hier angewendete DFT Verfahren zeigt gegenüber den experimentellen Werten eine signifikante Tieffeldverschiebung. Möglicherweise ist dies auf eine Überbewertung des paramagnetischen Verschiebungsbeitrages zurückzuführen. Zu diesem Aspekt sei auf eine Studie von Pulay verwiesen ^[49], in der zahlreiche Beispiele detailliert untersucht wurden. So beträgt die absolute Differenz zum Experiment im Falle der Si-Atome ca. 30 – 35 ppm, die ^{13}C -NMR-Resonanzen werden etwas genauer wiedergegeben und weichen um ca. 12 – 23 ppm ab. Die relative Lage der ^{13}C -Resonanzen von verbrückenden und terminalen CO-Gruppen wird jedoch in beiden Verbindungen sehr gut wiedergegeben. Die Abweichung zwischen berechneter und experimenteller Verschiebungsdifferenz ($\delta_{\mu\text{-CO}} - \delta_{\text{term.CO}}$) beträgt lediglich 4.2 (**11a**) bzw. 1.7 ppm (**11b**). Auch die relative Lage der Signale von **11a** im Verhältnis zu **11b** wird in allen Fällen korrekt reproduziert. Lediglich im Falle des *cis*-Isomers (**11b**) wird die Verschiebungsdifferenz zwischen den beiden diastereotopen Si-H-Protonen unterbewertet.

5.5 Berechnung der Aktivierungsenergie für den Isomerisierungsprozess

Der entscheidende Schritt zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A für die cis/trans Isomerisierung von **11a,b** besteht im Auffinden des zugehörigen Übergangszustandes. Ausgehend von den optimierten Minimumstrukturen **11a,b** konnte durch eine QST-2 Rechnung ^[50] ein Sattelpunkt erster Ordnung auf der Energiehyperfläche lokalisiert werden. Eine Untersuchung der imaginären Normalschwingung belegt, daß die zugehörige Reaktionskoordinate tatsächlich die beiden Energiminima **11a** und **11b** verbindet.

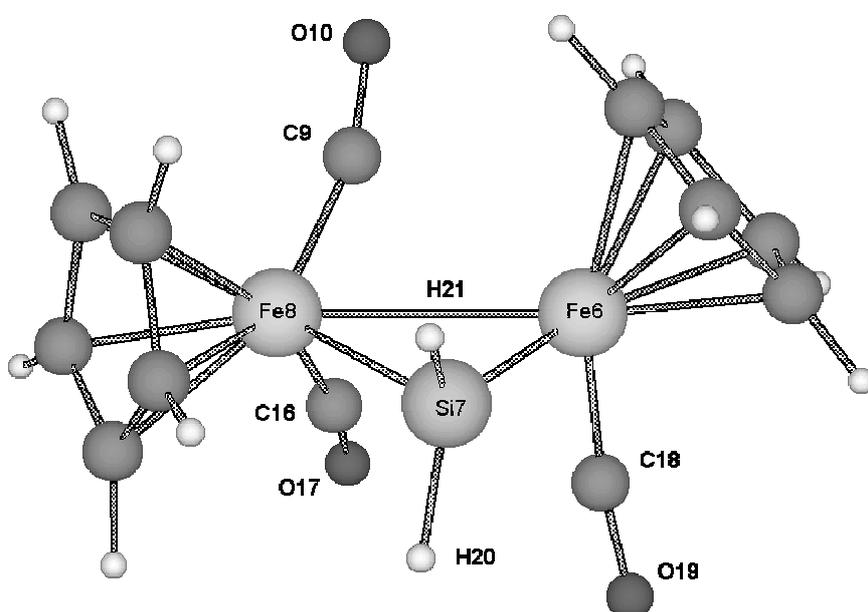


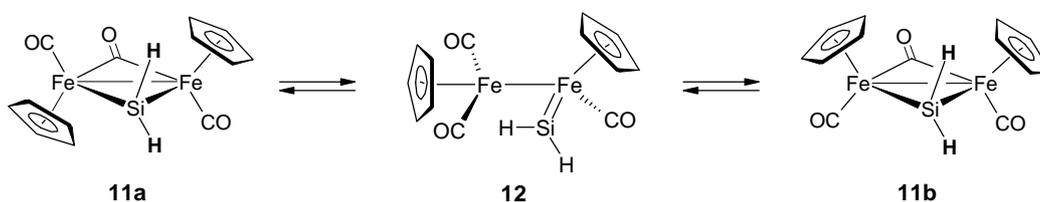
Abb.5.3 Übergangszustand der cis/trans-Isomerisierung (**12**) berechnet nach B3PW91/6-31G(d)

| | | | | | |
|---------|-------|-------------|-------|-----------------|-------|
| Fe6-Fe8 | 2.864 | C18-O19 | 1.162 | Fe6-C18-O19 | 172.3 |
| Fe6-Si7 | 2.150 | Si7-H20 | 1.500 | H20-Si7-H21 | 103.5 |
| Fe8-Si7 | 2.415 | Si7-H21 | 1.506 | H21-Si7-Fe6-C18 | 152.5 |
| Fe8-C9 | 1.739 | Fe6-Si7-Fe8 | 55.4 | H21-Si7-Fe8-C9 | 31.6 |
| Fe6-C18 | 1.727 | C9-Fe8-C16 | 92.4 | | |
| C9-O10 | 1.163 | Fe8-C9-O10 | 162.7 | | |

Tab.5.4 Berechnete Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] in **12**

Die optimierte Struktur von **12** zeigt, daß im Übergangszustand der Reaktion die Bindung zwischen einem Eisenatom (Fe6) und den verbrückenden Kohlenstoffatomen C9 bzw. C16 vollständig gelöst ist. Der Fe-Fe-Kernabstand ist mit 2.864 Å deutlich größer als in **11a,b**

Das $\mu^2\text{-SiH}_2$ -Silylenfragment bildet noch Bindungen zu beiden Eisenatomen aus, wie sich durch eine NBO-Analyse der Fe-Si-Bindungen zeigen läßt (s. 5.6). Die beiden Fe-Si-Bindungen sind jedoch mit Bindungslängen von 2.150 bzw. 2.415 Å stark asymmetrisch. Insofern ähnelt der Übergangszustand **12** einem terminalen Silylenkomplex des Fe6-Atoms, der in einer *side-on*-Koordination an das Metallfragment von Fe8 gebunden ist. Diese Interpretation entspricht dem von *Cotton* bzw. *Ogino* postulierten Mechanismus für den Isomerisierungsprozeß ^[51,43].



Zur Ermittlung der relativen Energien der drei Spezies **11a,b** und **12** wurden die elektronischen Grundzustandsenergien durch Single-Point-Berechnungen auf hohem Theorieniveau (B3PW91/6-311+G(2df,p)) bestimmt und durch thermische Nullpunktenergien (B3PW91/6-31G(d)) korrigiert.

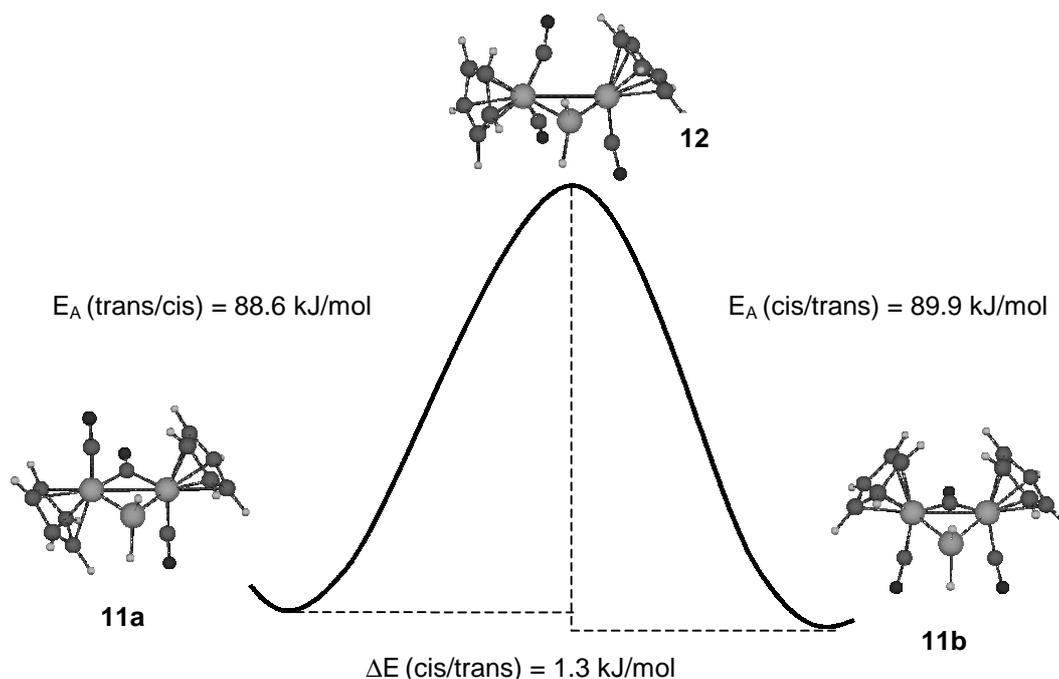


Abb.5.4 Energiediagramm der Isomerisierungsreaktion von **11**

Aufgrund der relativen Energien von **11a,b** und dem Übergangszustand **12** lässt sich für die Isomerisierung des trans-Isomers eine Aktivierungsbarriere von 88.6 kJ/mol vorhersagen, für das cis Isomer beträgt sie 89.9 kJ/mol. Dieses Ergebnis deckt sich gut mit den NMR-spektroskopisch bestimmten Beträgen für $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})[\mu^2\text{-SiMe}(\text{R})]$ mit $E_A = 81.7 / 83.1$ kJ/mol ($\text{R} = t\text{-Bu}$) und $E_A = 82.8 / 85.3$ KJ/mol ($\text{R} = \text{CHEt}_2$)^[43,46]. Lediglich im Falle des sterisch extrem anspruchsvollen Substituenten $\text{R} = \text{CHPh}_2$ wurden mit 60.7 / 66.0 kJ/mol deutlich niedrigere Aktivierungsbarrieren gefunden. Der vergleichsweise hohe Wert für die Isomerisierung von **11a,b** deutet auf eine geringe Stabilität des Intermediats **12** hin.

Auch die relative Stabilität der beiden Isomeren **11a,b** wird trotz des äußerst geringen Energieunterschieds qualitativ korrekt wiedergegeben. Die Gleichgewichtskonzentrationen von **11a** und **11b** lassen sich bei Raumtemperatur ^1H -NMR-spektroskopisch ermitteln und ergeben ein Verhältnis cis : trans von etwa 3 : 1, d. h. in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der DFT-Berechnung handelt es sich bei **11b** (*cis*) um das geringfügig stabilere Isomer.

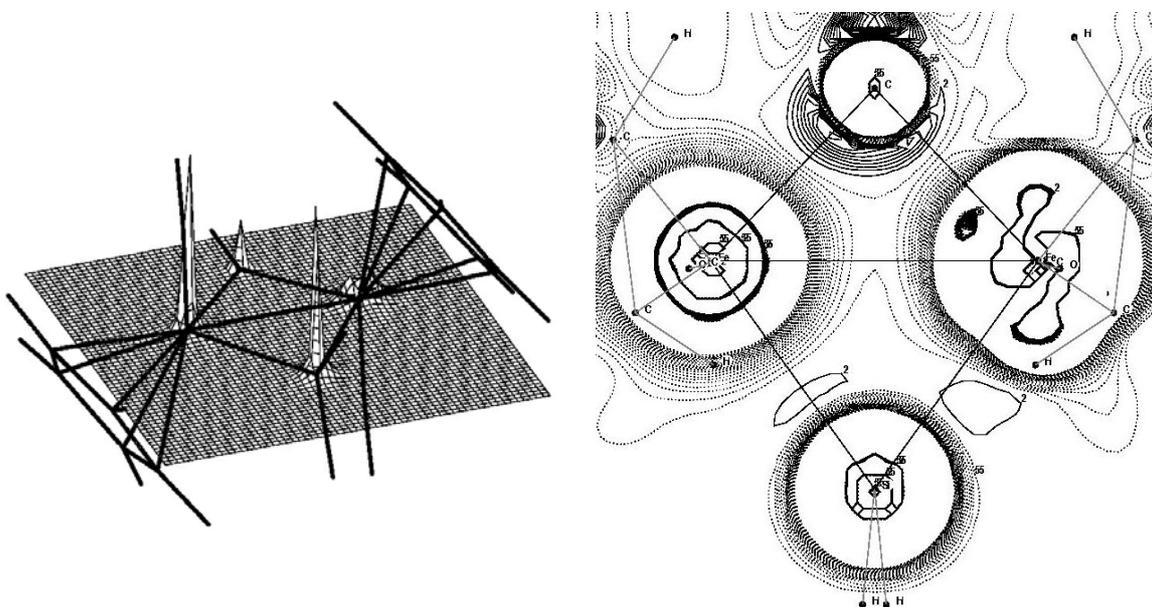
5.6 Elektronendichte und NBO-Analyse von $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})(\mu^2\text{-SiH}_2)$

Die NBO-Analyse der Isomere **11a,b** und **12** ergibt relativ schwache kovalente Bindungen (Wiberg-Indizes) zwischen den Atomen des zentralen viegliedrigen Ringes. Die isolierten Ringatome Fe, Si und C besitzen jeweils positive Partialladungen, eine Betrachtung der Gruppenladungen zwischen dem Metallfragment $\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}$ und den verbrückenden $\mu\text{-CO}$ bzw. $\mu\text{-SiH}_2$ -Einheiten zeigt jedoch einen gewissen ionischen Bindungsanteil zwischen den beteiligten Gruppen. Im Übergangszustand **12** bestätigen die Wiberg-Bindungsindizes den stark unterschiedlichen Charakter der beiden Fe-Si-Bindungen ($b_{\text{Fe6-Si}} = 0.78$, $b_{\text{Fe8-Si}} = 0.52$), der sich auch in den entsprechenden Bindungsabständen manifestiert. Die NAO-Populationsanalyse des Si-Atoms in **12** zeigt jedoch eine fast ideale sp^3 -Hybridisierung. Ein echter Doppelbindungscharakter der Fe-Si-Bindung, der einem terminalen Silylenkomplex entspräche, liegt also nicht vor.

| | b (Fe-Si) | b (Fe-C) | b (Fe-Fe) | q (Fe) | q(Cp(OC)Fe) | q ($\mu\text{-CO}$) | q ($\mu\text{-SiH}_2$) |
|--------------------|-----------|-----------|-------------------|-----------|-------------|-----------------------|--------------------------|
| 11a (trans) | 0.66 | 0.65 | 0.29 [†] | +0.73 | +0.25 | -0.40 | -0.10 |
| 11b (cis) | 0.67 | 0.65 | 0.29 [†] | +0.73 | +0.26 | -0.40 | -0.12 |
| 12 (ÜZ) | 0.52/0.78 | 1.02/0.99 | 0.23 [†] | 0.73/0.77 | - | - | -0.18 |

Tab 5.5 Wiberg-Bindungsindizes (*b*) und natürliche Partialladungen (*q*) der Isomere **11a,b** und **12**

Für die formale Fe-Fe-Bindung in **11a,b** ergibt sich ein Wiberg-Bindungsindex von jeweils 0.29[†] und belegt damit, daß zwischen den beiden Fe-Atomkernen nur wenig Elektronendichte lokalisiert ist. Dies läßt sich auch anhand der Laplace-Ladungsdichteverteilung $\nabla^2\rho(r)$ veranschaulichen [27]. Diese ist für das *trans*-Isomer **11a** in der Ebene des zentralen viergliedrigen Fe-Si-Fe-C-Ringes dargestellt.

Abb.5.5 Elektronendichte $\rho(r)$ und Laplace-Funktion $\nabla^2\rho(r)$ in der zentralen Bindungsebene von **11a**

Man erkennt Bereiche lokaler Ladungskonzentration (durchgezogene Linien, $\nabla^2\rho(r) < 0$) auf den Fe-C- bzw. Fe-Si-Kernverbindungslinien, die für eine Lokalisierung bindender Elektronendichte stehen. Die Region zwischen den beiden Fe-Kernen ist dagegen vergleichsweise elektronenarm (gepunktete Linien, $\nabla^2\rho(r) > 0$), so daß hier keine signifikante kovalente Wechselwirkung bestehen kann.

Die formale Fe-Fe-Bindung läßt sich daher besser als eine delokalisierte Mehrzentrenbindung beschreiben, die über den gesamten viergliedrigen Ring Fe-Si-Fe-C verteilt ist [52].

[†] Der geringe Betrag des Bindungsindex b_{AB} erlaubt im vorliegenden Fall keine eindeutige Festlegung für das Vorzeichen der zugehörigen Bindungsordnung p_{AB} [$b_{AB} = p_{AB}^2$; $p_{AB} = 2\sum(i)C_{iA}C_{iB}$].

6. Literaturverzeichnis

- [1] A. Szabo, N. S. Ostlund, *“Modern Quantum Chemistry”*, McGraw-Hill, **1982**.
- [2] F. Jensen, *“Introduction to Computational Chemistry”*, Wiley-VCH, Weinheim **1999**.
- [3] J. B. Foresman, A. E. Frisch, *“Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods”*, Gaussian Inc., The Woodlands, TX, **1993**.
- [4] W. P. Anderson, T. R. Cundari, M. C. Zerner, *Int. J. Quantum. Chem.* **1991**, 39, 31.
- [5] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209.
- [6] M. J. S. Dewar, E.G. Zebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4899.
- [7] a) L. Szasz, *„Pseudopotential Theory of Atoms and Molecules“*, J. Wiley & Sons, N.Y. **1986**. – b) M. Krauss, W. J. Stevens, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1984**, 35, 357. – c) P. Durand, J. P. Malrieu, *Adv. Chem. Phys.* **1987**, 67, 321.
- [8] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1936**, 46, 618. – b) J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int J. Quantum Chem.* **1976**, 10, 1. – c) R. Krishnan, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1978**, 14, 91.
- [9] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 5968.
- [10] a) R. J. Bartlett, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1981**, 32, 359. – b) G. E. Scuseria, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 3700.
- [11] a) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864. – b) W. Kohn, L. Sham, *J. Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133. – c) T. Ziegler, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 651.
- [12] a) K. Burke, J. P. Perdew, Y. Wang *“Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions”*, Ed. J. F. Dobson, G. Vignale, M. P. Das, Plenum Press **1998**. – b) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev B* **1992**, 46. – c) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1993**, 48. – c) J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 16533.
- [13] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Rev. B* **1988**, 37, 785. – b) B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200.

-
- [14] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [15] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canadian J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- [16] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372. – A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [17] A) S. Niu, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 353. – b) J. F. Harrison, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 679. – c) G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 717. – d) T. R. Cundari, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 807.
- [18] P. Atkins, "Quanten", VCH-Weinheim **1993**.
- [19] a) C. Fickert, V. Nagel, W. Kiefer, S. Möller, H. Jehle, W. Malisch, R. Stowasser, G. Bringmann, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 566, 225-235. – b) C. Fickert, R. Píkl, D. Gernet, S. Möller, W. Malisch; *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1996**, 355, 340-342.
- [20] W. Malisch, H. Jehle, S. Möller, G. Thum, J. Reising, A. Gbureck, V. Nagel, C. Fickert, W. Kiefer, M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999, 1597. – R. Píkl, C. Fickert, R. Lankat, W. Malisch, W. Kiefer; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, 355, 348 - 350. – c) R. Píkl, U. Posset, S. Möller, R. Lankat, W. Malisch, W. Kiefer; *Vibrational Spectroscopy*, **1996**, 10, 161 - 167.
- [21] D. Moigno, *Dissertation*, Universität Würzburg **2001**.
- [22] a) M. Kaupp, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 527. – b) M. Kaupp, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 348. – c) M. Kaupp, V. G. Malkin, O. L. Malkina, D. R. Salahub, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 24-30.
- [23] G. Frenking, I. Antes, M. Boehme, S. Dapprich, A. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, S. F. Vyboishchikov, *Reviews in computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, VCH, N.Y. Vol. 8, **1996**, 63.
- [24] T. R. Cundari, M. T. Benson, M. L. Lutz, S. O. Sommerer, *Reviews in computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, VCH, N.Y. Vol. 8, **1996**, 145-202.
- [25] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833.
- [26] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.

-
- [27] R. F. W. Bader, *“Atoms in Molecules: A Quantum Theory”*, Oxford University Press, Oxford **1990**.
- [28] A) K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236. – b) K. Morokuma, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 294.
- [29] B. Schmiedeskamp, *Dissertation*, Universität Würzburg **1998**. – b) D. Schumacher, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **2000**.
- [30] W. H. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1972**, *56*, 2257.
- [31] *Gaussian 98, Revision A.7*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, **1998**.
- [32] W. Schoeller, persönliche Mitteilung.
- [33] M. Hofmann, *Dissertation*, Universität Würzburg **2001**.
- [34] a) L. Hernandez, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1978**, *34*, 406. – b) W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1982**, *38*, 1648. – c) D. Schmidt-Bäse, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 449.
- [35] a) J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev.* 1996, B54, 16533. – b) K. Burke, J. P. Perdew, Y. Wang, *“Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions”*, Eds. J. F. Dobson, G. Vignale, P. P. Das, Plenum Press, **1998**.
- [36] W. H. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1972**, *56*, 2257.
- [37] B. Klüpfel, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **1998**
- [38] T. H. Dunning Jr., P. J. Hay, *“Modern Theoretical Chemistry”*, Ed. H. F. Schaefer, III, Plenum Press, N.Y. **1976**, Vol. 3, 1.

-
- [39] a) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270. – b) P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll, L. v. Szentpaly, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *89*, 418.
- [40] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639. – b) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [41] V. Nagel, *Dissertation*, Universität Würzburg **1999**.
- [42] A. Gbureck, *Dissertation*, Universität Würzburg **1998**.
- [43] H. Ogino, H. Tobita, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 223.
- [44] H. Käß, *Dissertation* Universität Würzburg 1991.
- [45] H. Tobita, Y. Kawano, H. Ogino, *Chem. Lett.* **1989**, 2155.
- [46] L-S. Luh, Y-S. Wen, H. Tobita, H. Ogino, *Bul. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 2193.
- [47] „*Handbook of Chemistry and Physics*“, 58th Edition, Ed. R. C. Weast, CRC Press, Cleveland **1977**.
- [48] H. U. Wekel, *Dissertation*, Universität Würzburg **1984**.
- [49] G. Rauhut, S. Puyear, K. Wolinski, P. Pulay, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6310.
- [50] C. Peng, H. B. Schlegel, „*Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods for Finding Transition States*“, *Israel J. Chem.* **1994**, *33*, 449.
- [51] D. Adams, M. D. Brice, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1080.
- [52] D. F. Shriver, K. H. Whitmire, „*Comprehensive Organometallic Chemistry*“, Vol. 4, Pergamon Press, New York, **1982**, p. 514.

Anhang

1. Elementaranalysen

Die C-H-N-Analysen wurden nach dem mikrochemischen Verfahren im Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg angefertigt.

2. NMR-Spektren

Die ^1H -, ^{13}C - sowie ^{29}Si -NMR-Spektren wurden an Geräten des Typs Jeol Lambda 300 und Bruker AMX 400 aufgezeichnet.

Die Substanzen wurden als 1-10%-ige Lösungen vermessen, die chemische Verschiebung ist als δ -Wert in ppm angegeben. Negative Werte geben die Lage bei höheren Feldstärken relativ zum jeweiligen Standard an (^1H -NMR: Restprotonensignale des Lösungsmittels rel. TMS, ^{13}C -NMR: Lösungsmittelsignale als interner Standard rel. TMS, ^{29}Si -NMR: ^2H -Lock intern, rel. TMS extern).

Die Kopplungskonstanten sind in Hertz angegeben. Für die Multiplizitäten der Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = septett, m = Multiplett.

3. IR-Spektren

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem Spektralphotometer der Firma Perkin Elmer, Modell 283 aufgenommen. Die Substanzen wurden als Lösungen in NaCl-Flüssigkeitsküvetten der Schichtdicke 0.1 mm nach der Kompensationsmethode vermessen. Als Standard diente die Polystyrolbande bei der Wellenzahl 1601.4 cm^{-1} . Zur Angabe der Intensität der Banden wurden folgende Abkürzungen verwendet: vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, vw = very weak, b = broad.

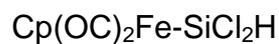
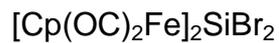
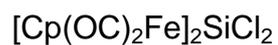
4. Schmelzpunkte

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte durch Differentialthermoanalyse (DTA) am Anorganischen Institut der Universität Würzburg mit einem Gerät der Firma Du Pont, Thermal Analyzer und einer DSC-Zelle.

5. Röntgenstrukturanalysen

Für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen danke ich folgenden Herren:

Dr. Martin Nieger:



Dipl.-Chem. Dirk Schumacher:



6. Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Malisch danken, der mir die Möglichkeit gegeben hat, die vorliegende Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen.

Für die sorgfältige Durchführung von CHN- und DTA-Analysen danke ich Frau R. Schedl, für ihre Unterstützung in allen Fragen der NMR-Spektroskopie habe ich Frau M.-L. Schäfer und Herrn Dr. W. Buchner zu danken. Darüberhinaus danke ich meinen F-Praktikanten Christoph Weinert, Rainer („der annere“) Schmitt und Yvonne Keller, die wichtige Beiträge zu meiner Arbeit geleistet haben.

Für die gute Zusammenarbeit und fantastische Atmosphäre möchte ich mich bei allen Mitgliedern unseres Arbeitskreises bedanken: Marco („derfalschemakku“) Hofmann, der durch seine genaue Korrektur die Fehlerquote dieser Arbeit deutlich gesenkt hat, meinem Labornachbarn Bernd („ich leg‘ da mal Vakuum an ...“) Klüpfel, der in unserem gemeinsamen Labor seine unverkennbaren Duftmarken gesetzt hat, unserem Napsterbeauftragten Dirk Schumacher, der bei allen Computer- und Röntgenstrukturproblemen stets hilfsbereit war, unserem (fast) Ehemaligen Mihael (Ić) Boras, dem bislang einzigen Familienvater in unserem AK Holger Bera sowie unseren beiden immer gut gelaunten Neuzugängen Andreas Sohns und Rudolf Rockenmayer.

Darüberhinaus danke ich Sabine Timmroth für ihre stete Hilfsbereitschaft und Damien Moigno aus dem AK Kiefer, der sich bemüht hat, mich in die Mysterien von Linux-Computern und DFT-Rechnungen einzuführen.

Den größten Dank schulde ich jedoch meiner Familie, deren Geduld und Unterstützung maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Lebenslauf

Zur Person

Name: Matthias Heinrich Josef Vögler
Geburtsdatum: 20.06.1972 in Fulda
Nationalität: Deutscher
Familienstand: ledig

Schulbildung

1978 - 1982 Domschule, Fulda (Grundschule)
1982 - 1991 Rabanus-Maurus-Schule, Fulda, Abitur
(Altsprachliches Gymnasium)

Grundwehrdienst

Juli 1991 - Juni 1992 Grundwehrdienst beim Fernmelderegiment 320,
Frankenberg/Eder

Akademische Ausbildung

Nov. 1992 - Feb. 1998 Chemiestudium an der Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

Okt. 1994 Diplomvorprüfung

Jan. 1997 mündliche Diplomprüfung

März 1997 - Feb. 1998 Diplomarbeit an der Universität Würzburg
Wissenschaftliche Anleitung: Prof. Dr. W. Malisch in
Zusammenarbeit mit Prof. Dr. D. Seyferth am Massachusetts
Institute of Technology (M.I.T.), Cambridge, MA, USA
Thema: *Dicobaltoctacarbonyl-assistierte Synthese von
Ferriosilanolen, Methylidintricobaltnonacarbonyl-
substituierte Carbosilan-Dendrimere*

seit Juli 1998 Dissertation an der Universität Würzburg
Wissenschaftl. Anleitung: Prof. Dr. W. Malisch
Thema: *Zweifach Eisen-substituierte Silane, Silanole und
Siloxane*

Juli 1998 – Juni 2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen des SFB 347
„Selektive Reaktionen metallaktiver Moleküle“

Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, daß ich die Dissertation "Zweifach Eisen-substituierte Silane, Silanole und Siloxane" selbständig angefertigt und keine anderen Hilfsmittel als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, daß diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den

Matthias Vögler

Publikationen

Ein Teil der Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht bzw. auf Tagungen vorgestellt:

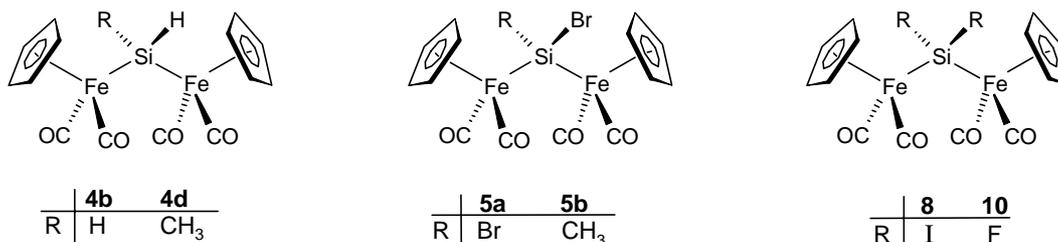
1. V. Nagel, C. Fickert, M. Hohmann, M. Vögler, W. Malisch, W. Kiefer, „Photochemistry studies of matrix isolated carbonyl iron silyl complexes by FT-IR spectroscopy“, *J. Mol. Struct.* **1999**, 480-481, 511-514.
2. M. Vögler, W. Malisch, "Dicobaltoctacarbonyl-assisted Synthesis of Metallosilanols" in "*Organosilicon Chemistry IV*", (Eds. N. Auner and J. Weis), VCH, Weinheim **2000**, 242-245.
3. "Dicobaltoctacarbonyl-assisted synthesis of Metallosilanols", XVIIIth International Conference on Organometallic Chemistry, München **1998**.
4. "Synthesis and Oxofunctionalization of silandiyl-bridged complexes of iron", M. Vögler, W. Malisch, XIIIth FECHEM Conference on Organometallic Chemistry, Lissabon **1999**.
5. "Novel Metallo-silanols and Metallo-Disilanols of the Chromium- and Iron group", W. Malisch, H. Jehle, M. Vögler, M. Hofmann, XIIIth FECHEM Conference on Organometallic Chemistry, Lissabon **1999**.
6. "Preparation and Properties of cyclic Bis(metallo)- and Tris(metallo)-silanes", M. Vögler, H. Käß, W. Malisch, IXth International Conference on Inorganic Ring Systems", Saarbrücken **2000**.
7. "Bis-metallated Silanols and Siloxanes", M. Vögler, H. Bera, M. Nieger, W. Malisch, 1st European Silicon Days, München **2001**.

Summary

Chapter A

Synthesis and Reactivity of halogenated Bis(metallo)silanes

Several synthetic methods have been employed for the halogenation of μ^2 -silyl-bridged dinuclear complexes of iron. The fluorination of the dihydrosilane **4b** can be accomplished by treatment with HBF_4 yielding **10** with H_2 and BF_3 as byproducts.



The Si-H functional metallosilanes **4b,d** were converted into the bromosilanes **5a,b** by treatment with CBr_4 . The corresponding iodination-reaction requires the mild iodine-transfer reagent CH_2I_2 and is only successful in the case of the dihydrosilylene complex **4b** leading to product **8**.

Single crystal x-ray structures of the halogenated bis(ferrio)silanes $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiX}_2$ (**4c**, **5a**, **10**) could be obtained. The compounds **4c**, **5a** and **10** are adopting a C_2 -symmetric conformation in the solid state. The characteristic features of all three structures include large Fe-Si-Fe-angles and exceptionally long iron-silicon bond distances.

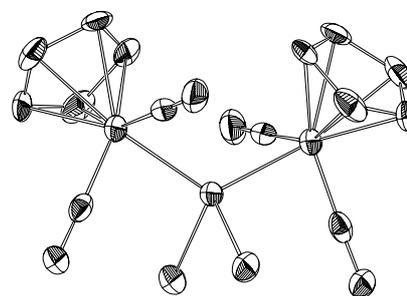
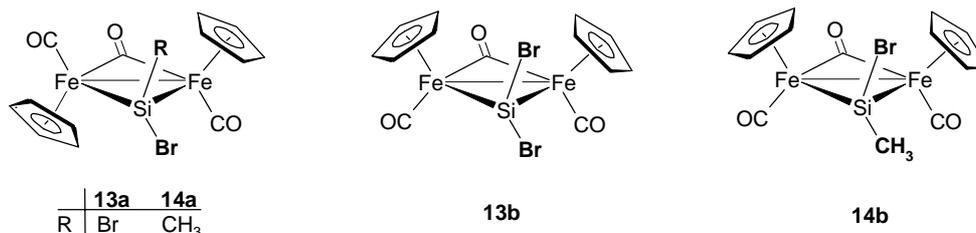


Fig. 1 $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiBr}_2$ (**5a**)

All attempts at generating a bismetallated silylene $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}$: *via* reductive dehalogenation of the dibromo- and diiodo-compounds **5a**, **8** using various alkali-metals led to the decomposition products $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ and $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$).

The photochemical properties of the novel halogenated bis(ferrio)silanes **5a,b** were investigated. Upon UV irradiation of **5a,b** CO-elimination occurs yielding the μ^2 -CO-bridged bis(ferrio)silyl-complexes **13a,b** and **14a,b**, respectively.



Alternatively, **14** is also accessible via bromination of the doubly bridged Si-H-functional silane $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}](\mu^2\text{-CO})(\mu^2\text{-SiMeH})$ **12**. Compounds **13** and **14** are each appearing as two different equilibrating isomers. In the case of **14b** it is impossible to make an unambiguous distinction between the *cis*-CH₃ and the *cis*-Br isomer.

All experiments aiming at a photochemical CO/phosphane exchange of the compounds $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiR}_2$ (**4a-d**) result in complex mixtures of decomposition products. However, the phosphane-substituted bis(ferrio)silane **15** can be obtained from the mono(ferrio)silane $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{H}$ (**3a**) after metalation with the PMe_3 -substituted lithium-ferrate $[\text{Cp}(\text{OC})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}]\text{Li}$ **16a**.

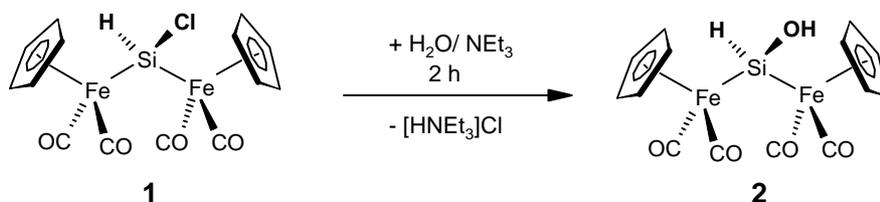


In a similar fashion the mono(metallo)silanes $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{H}$ and $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W-Si}(\text{Me})(\text{Cl})\text{H}$ can be converted into the corresponding ferrio(tungsten)silanes **20a** and **22a** after metalation with $[\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}]\text{Li}$ or $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]\text{Na}$, respectively.

Chapter B

Bismetalated Silanols and Siloxanes

The chlorosilane **1** can be converted very easily into the bis(ferrio)silanol **2** by hydrolysis in the presence of an auxiliary base.



An x-ray structure analysis of silanol **2** reveals dimeric units, which are linked *via* hydrogen-bonds between the two Si-OH groups.

The metallocyanosilanol **2** is highly stable against self-condensation, which can be interpreted as a result of the electron-donating effect of the two transition metal substituents.

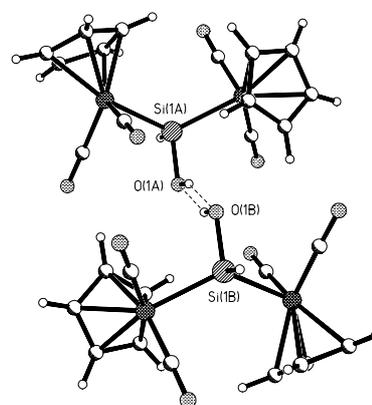
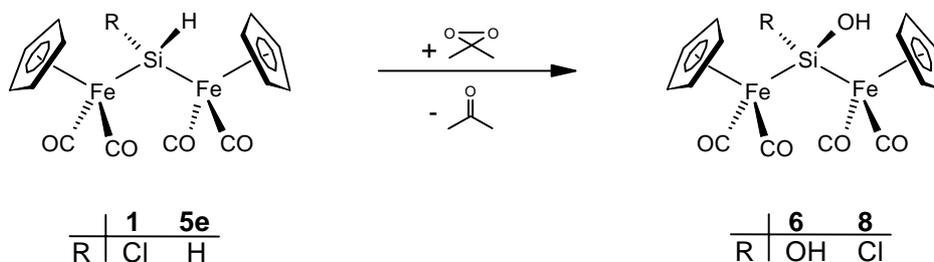


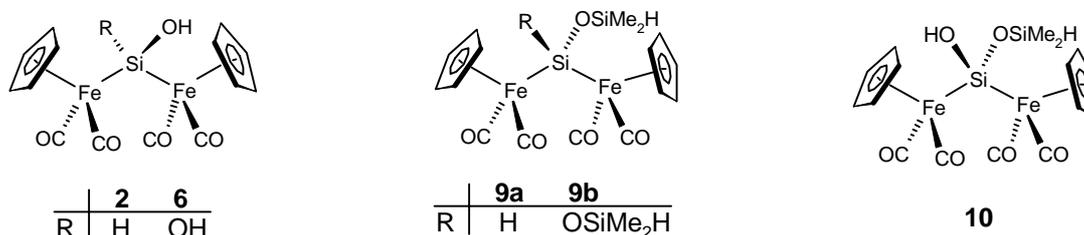
Fig.2 Dimeric unit of **2**

In contrast to **2** the bis(ferrio)silanediol **6** is not accessible from an analogous hydrolysis-reaction of the dihalogen-silanes $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiX}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). The synthesis of **6** could be achieved by the oxygenation of the hydrosilane **5e** using dimethyldioxirane as oxygen-transfer reagent.



This method also proved to be successful for the preparation of the extremely instable bis(metallo)chlorosilanol **8**.

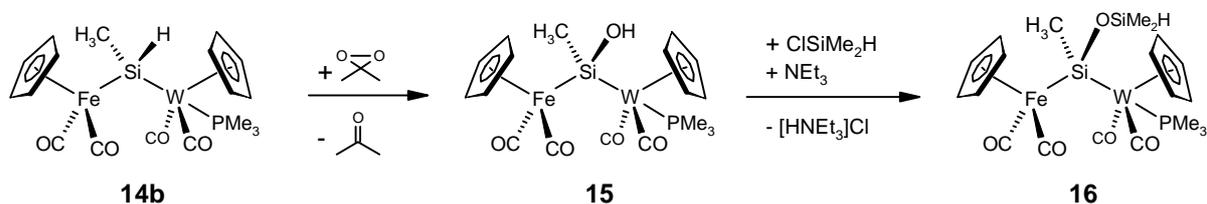
The bis(ferrio)silanols **2** and **6** can be condensed with highly reactive dimethylchlorosilane to yield the di- or trisiloxanes **9a,b**, respectively.



The Si-H functional metallo-siloxane **9a** is converted into the siloxanol **10** by reaction with dimethyldioxirane. The oxygenation takes place selectively at the Si-H moiety in α -position to the iron fragments.

In addition to the preparation of bis(ferrio)silanols and –siloxanes with a single μ^2 -silyl-bridge the synthesis of the doubly bridged species $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})[\mu^2\text{-SiR}(\text{OH})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{OH}$) has also been attempted. However, the desired products could not be obtained by UV irradiation of the silanols $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiR}(\text{OH})$ (**2**, **6**) nor by oxofunctionalization of the respective μ^2 -CO-bridged precursors $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})(\mu^2\text{-SiRR}')$ (**12a-f**) employing the hydrolysis- or DMD-route. All these experiments lead to in the formation of decomposition products resulting from a iron-silicon bond cleavage.

The oxygenation of the ferrio(tungsten)silane **14b** using dimethyldioxirane gives access to the first hetero-bismetallated silanol **15**.

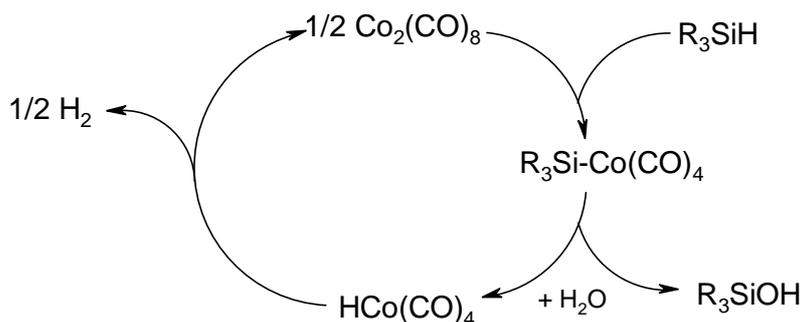


From the condensation reaction of **15** with dimethylchlorosilane in the presence of an auxiliary base the hetero-bismetallated disiloxane **16** can be obtained.

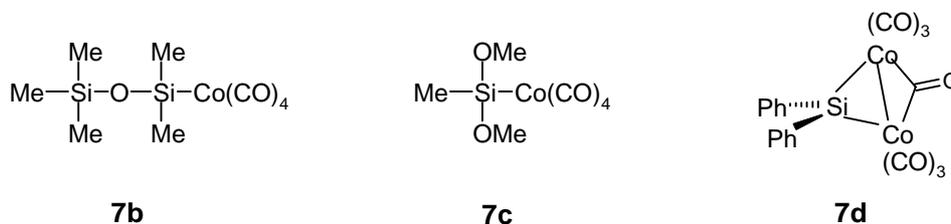
Chapter C

Dicobaltoctacarbonyl-assisted hydrolysis
of organo- and ferriosilanes

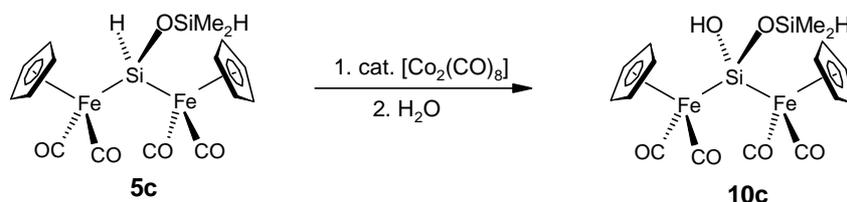
Several Si-H functional organosilanes of the type R_3SiH and R_2SiH_2 (**6a-d**) have been used as model compounds to study the concept of dicobaltoctacarbonyl-catalysed SiH/Si(OH)-transformation.



In most cases the cobalt-catalysed conversion produces a mixture of a silanol and various di- or polysiloxanes. The depicted catalytic cycle postulates metal-substituted silanes as intermediates, which have been isolated or at least spectroscopically identified. These include e.g. the novel compounds **7b-d**.



When this procedure is applied to the γ -SiH functional ferriosiloxane **5c**, the siloxanol **10c** is formed in moderate yields.



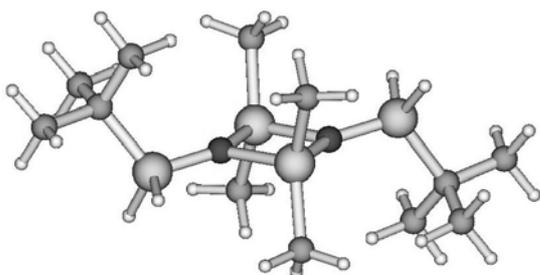
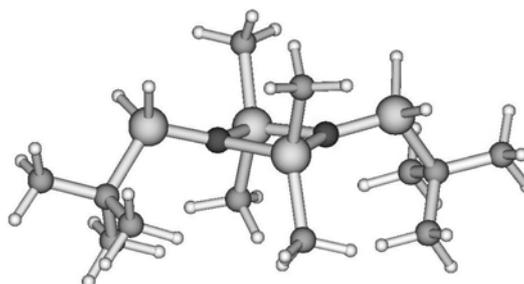
This result suggests a selectivity of the $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -method favoring oxygenation of the α -SiH moiety. A similar result has been obtained for the DMD-method (chapter B).

Chapter D

DFT-calculations of transition-metal substituted
compounds of silicon and phosphorus

1. Structural calculations of siloxy-gallanes

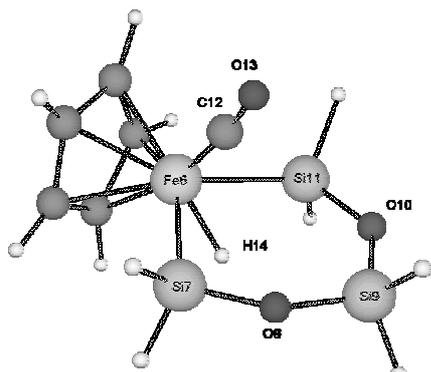
The SiH- and Si(*t*Bu)-substituted siloxy-gallanes **3** and **4a,b** have served as model systems for the corresponding metal substituted compounds $[\text{Cp}(\text{OC})\text{FeR}_2\text{SiOGaMe}_2]_2$ (R = Me, Ph). A significant structural dependence of the central Ga-O-Ga-O-unit on the exocyclic Si-bonded substituents has been observed. The SiH₃-functional species **3** adopts an ideal planar conformation. In contrast, the geometry of the central four membered rings of **4a,b** depends on the relative position of the two *tert*-butyl-groups. Only for the *cis*-isomer (**4b**) a significant ring torsion was found.

Fig.3 *trans*-[(*t*-Bu)₂SiOGaMe₂]₂ (**4a**)Fig.4 *cis*-[(*t*-Bu)₂SiOGaMe₂]₂ (**4b**)

This result is in accordance with experimental data from the transition metal substituted compounds **1** (*trans*) and **2** (*cis*).

2. Structure- and bonding-analysis of a metallacyclosiloxane

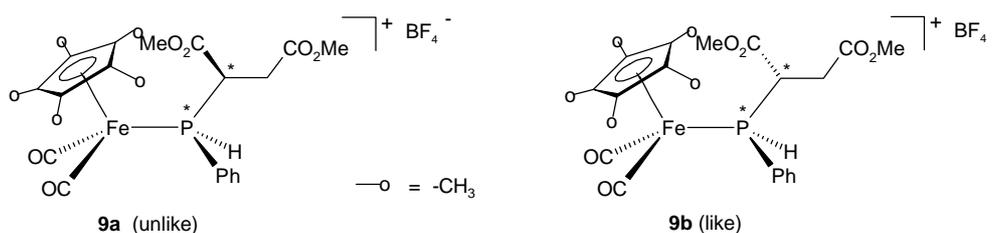
The influence of the metal fragment $[\text{Cp}(\text{OC})(\text{H})\text{Fe}]$ on structure and bonding of a cyclic trisiloxane has been studied by theoretical calculations of the metallacyclosiloxane $\text{Cp}(\text{OC})(\text{H})\overline{\text{Fe}}\text{SiH}_2\text{OSiH}_2\text{OSiH}_2$ (**6**). In accordance with the x-ray structure of the homologous system $\text{Cp}(\text{OC})(\text{H})\overline{\text{Fe}}\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2$ (**5**) the DFT-calculation predicts for **6** a chair-like conformation of the six-membered heterosiloxane ring.

Fig.5 cyclic metallasiloxane **6**

The NBO-analysis gives evidence of the destabilizing influence of the iron fragment on the Si-O bonds of **6** compared to the metal-free system $[\text{H}_2\text{SiO}_3]$ (**7**). This destabilization is particularly strong in the case of the Si-O moieties in α -position to the metal atom.

3. Comparative studies of diastereomeric phosphane-complexes of iron

Theoretical studies have been carried out to determine the relative thermodynamic stabilities of the cationic diastereomeric phosphane-complexes **9a,b**.



The calculations predict a higher stability for the *unlike*-isomer. The calculated energy difference between the two diastereomers varies from 13.2 to 28.8 kJ/mol depending on the basis set employed. These figures are approximately matching the experimental diastereomeric ratio **9a** : **9b** = 98 : 2 (9.7 kJ/mol). The result is consistent with the theory that the observed diastereoselectivity in the formation of **9a,b** corresponds to the relative thermodynamic stabilities rather than being the consequence of a kinetically controlled reaction.

4. Cis-trans-isomerization of a bis(ferrio)silyl-complex

A thermodynamic equilibrium exists between the *cis*- and the *trans*-isomer of the iron-silyl-complex $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})(\mu^2\text{-SiH}_2)$ (**11a,b**). The transition state of this isomerization process has been identified and can be characterized as a terminal silylene-complex of iron.

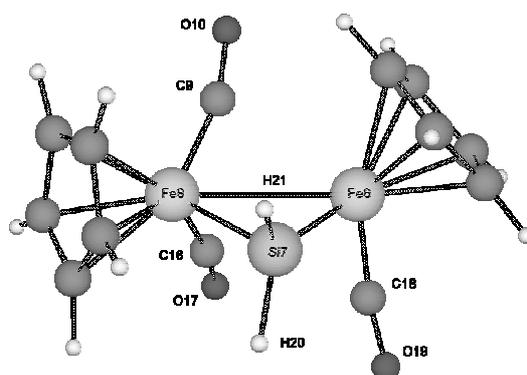
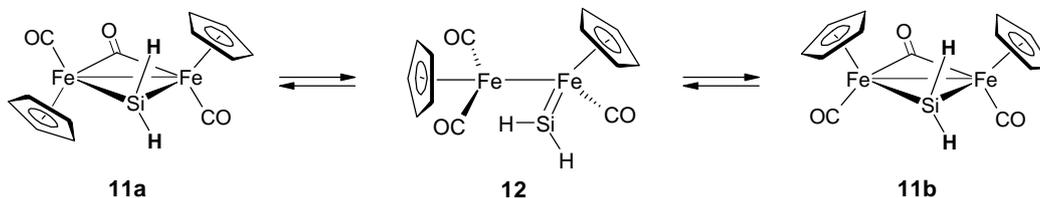


Fig. 6 Calculated structure of transition state **12**

From the calculated relative energies of **11a,b** and **12** the activation barriers of the *trans/cis*- and *cis/trans*-isomerization were determined (88.6 and 89.9 kJ/mol).



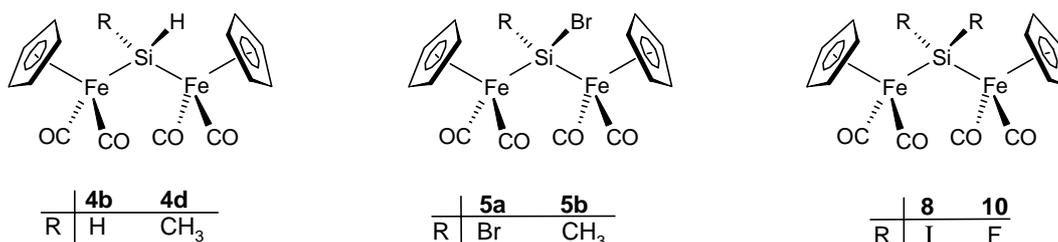
The ^1H -, ^{13}C - and ^{29}Si -NMR chemical shifts of both diastereomers **11a,b** were calculated and compared to experimental data. In the case of the ^{29}Si -NMR-spectra the deviation from the experimental values rises up to 35 ppm, but the relative chemical shifts of all NMR resonances of **11a,b** are reproduced correctly.

Zusammenfassung

Kapitel A

Synthese und Reaktivität halogenierter Bis(metallo)silane

Zur Halogenierung μ^2 -silylenverbrückter Zweikernkomplexe des Eisens konnten verschiedene präparative Methoden genutzt werden. So gelingt die Fluorierung des Dihydridosilans **4b** durch Umsetzung mit HBF_4 unter Freisetzung von H_2 und BF_3 .



Zur Bromierung der Si-H-funktionellen Metallosilane **4b,d** bewährt sich die Umsetzung mit CBr_4 zu **5a,b**. Die analoge Iodierungsreaktion erfordert den Einsatz des milden Iodierungsmittels CH_2I_2 und führt nur im Falle des Dihydridosilylen verbrückten Komplexes **4b** zur Bildung von **8**.

Von den zweifach halogenierten Bis(ferrio)silanen $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiX}_2$ (**5a**, **4c**, **10**) konnten Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden. Die Verbindungen **5a**, **4c** und **10** nehmen im Festkörper eine C_2 -symmetrischen Konformation ein. Charakteristisches Merkmal aller drei Strukturen sind große Fe-Si-Fe-Bindugswinkel und ungewöhnlich lange Eisen-Silicium-Bindungsabstände.

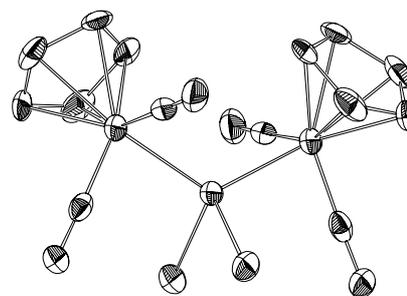
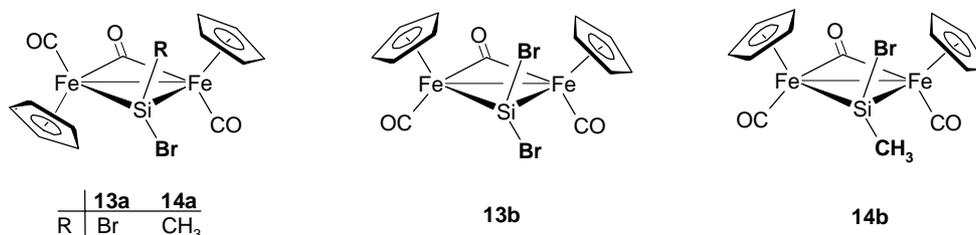


Abb.1 $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiBr}_2$ (**5a**)

Bei einem Versuch, aus den Dibrom- bzw. Diiodverbindungen **5a** und **8** durch reduktive Dehalogenierung mit verschiedenen Alkalimetallen ein bismetalliertes Silylen $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}$: zu generieren, beobachtet man lediglich unkontrollierte Zersetzung zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ bzw. den Halogenkomplexen $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$).

Das photochemische Verhalten der neuen halogenierten Bis(ferrio)silane wurde exemplarisch an den Br-substituierten Vertretern **5a,b** untersucht.

Die UV-Bestrahlung von **5a,b** führt unter CO-Eliminierung zu den μ^2 -CO-verbrückten Bis(ferrio)silylkomplexen **13a,b** bzw. **14a,b**.



Darüberhinaus ist **14** auch durch Bromierung des zweifach verbrückten Si-H-funktionellen Silans $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}](\mu^2\text{-CO})(\mu^2\text{-SiMeH})$ **12** zugänglich. **13** und **14** treten jeweils in Form von zwei verschiedenen Isomeren auf, die miteinander in einem dynamischen Gleichgewicht stehen. Im Falle von **14b** ist eine eindeutige Unterscheidung zwischen *cis*-CH₃ und *cis*-Br-Isomer nicht möglich.

Alle Versuche eines photochemischen CO/Phosphan-Austauschs an den Verbindungen $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiR}_2$ (**4a-d**) führen zu komplexen Produktgemischen. Einen Zugang zum Phosphan-substituierten Bis(ferrio)silan **15** ermöglicht dagegen die Zweitmetallierung des Mono(ferrio)silans $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{H}$ (**3a**) mit PMe_3 -substituiertem Lithiumferrat $[\text{Cp}(\text{OC})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}]\text{Li}$ **16a**.

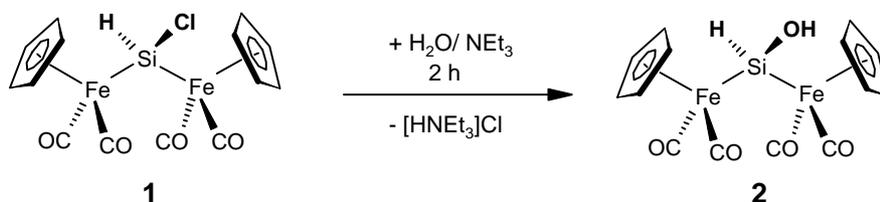


In ähnlicher Weise lassen sich die Mono(metallo)silane $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{H}$ und $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W-SiMeClH}$ mit $[\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}]\text{Li}$ bzw. $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]\text{Na}$ zu den Ferrio-Wolframiosilane **20a** und **22a** metallieren.

Kapitel B

Bismetallierte Silanole und Siloxane

Ausgehend vom bismetallierten Chlorsilan **1** lässt sich das Bis(ferrio)silanol **2** sehr einfach durch Hydrolyse in Gegenwart einer Hilfsbase synthetisieren.



Eine Röntgenstrukturanalyse des Silanols **2** zeigt dimere Einheiten, die über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den beiden Si-OH-Gruppen verknüpft sind. Man beobachtet für **2** eine hohe Stabilität gegenüber Selbstkondensation, die auf den Einfluß der elektronenreichen Übergangsmetall-Substituenten zurückzuführen ist.

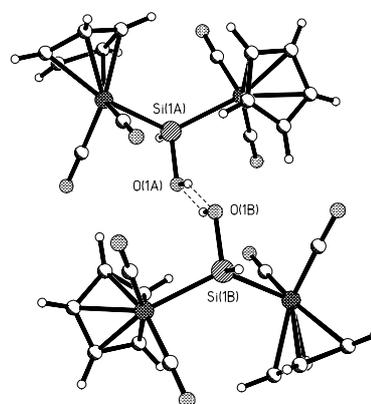
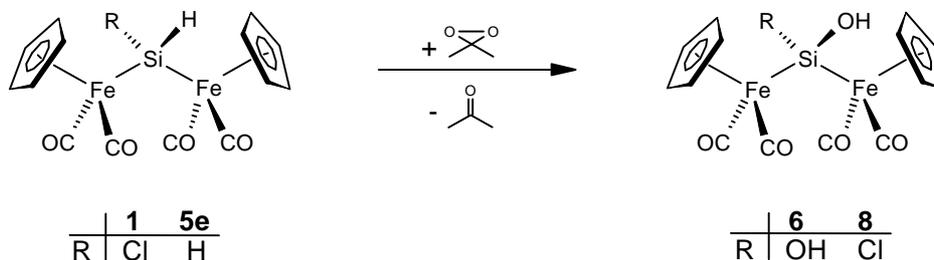


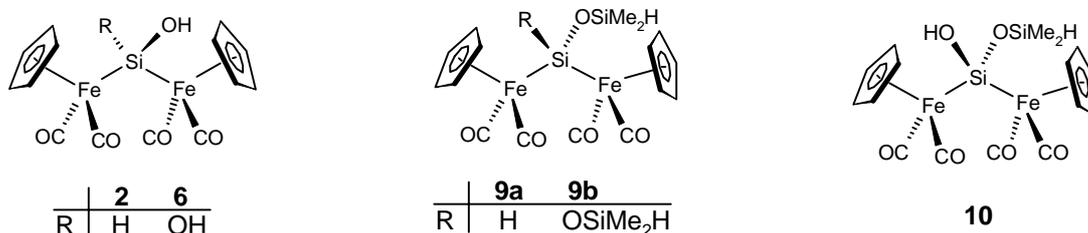
Abb.2 Dimere Einheit von **2**

Im Gegensatz zu **2** ist das Bis(ferrio)silandiol **6** durch eine analoge Hydrolyse der Dihalogensilane $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiX}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) nicht zugänglich. Für die Darstellung von **6** wurde daher auf die Oxygenierung des Hydridosilans **5e** mit Hilfe von Dimethyldioxiran zurückgegriffen.



Diese Methode erweist sich ebenfalls als erfolgreich für die Synthese des äußerst labilen Bis(metallo)chlorsilanols **8**.

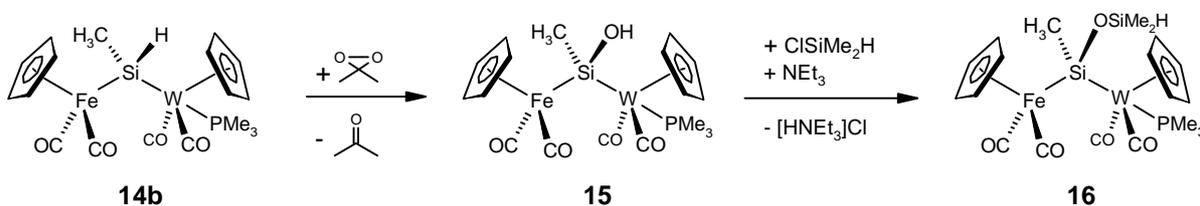
Die Bis(ferrio)silanole **2** und **6** kondensieren mit dem hochreaktiven Dimethylchlorsilan zu den entsprechenden Di- bzw. Trisiloxanen **9a,b**.



Das Si-H-funktionelle Metallo-Siloxan **9a** lässt sich durch Dimethyldioxiran in das Siloxanol **10** überführen. Man beobachtet dabei selektive Oxygenierung der Si-H-Gruppe in α -Position zu den Eisensubstituenten.

Neben der Synthese einfach silylverbrückter Bis(ferrio)silanole und –siloxane wurden auch Versuche zur Darstellung verschiedener zweifach verbrückter Vertreter $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})(\mu^2\text{-SiR}(\text{OH}))$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{OH}$) unternommen. Es führen jedoch weder die UV-Bestrahlung der Silanole $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{SiR}(\text{OH})$ (**2**, **6**) noch die Oxofunktionalisierung geeigneter $\mu^2\text{-CO}$ -verbrückter Vorstufen $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})(\mu^2\text{-SiRR}')$ (**12a-f**) mit Dimethyldioxiran bzw. durch Hydrolyse zum gewünschten Ergebnis. Man beobachtet in allen Fällen ausschließlich Produkte einer Eisen-Silicium-Bindungsspaltung.

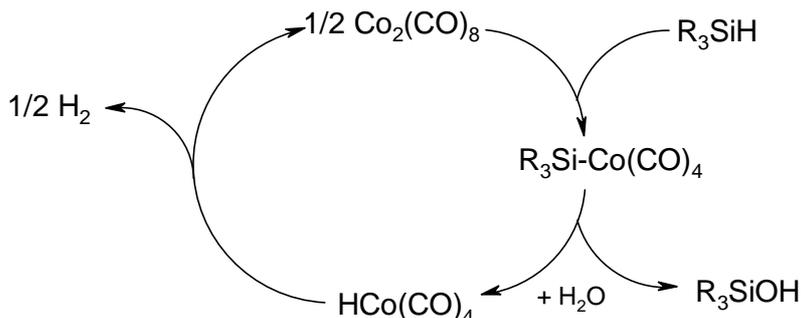
Mit der Synthese von **15** gelingt erstmals die Darstellung eines hetero-bimetallierten Silanols. **15** lässt sich durch Oxygenierung des Ferrio-Wolframiosilans **14b** mit Dimethyldioxiran herstellen.



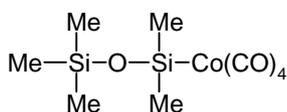
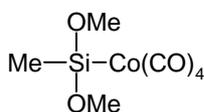
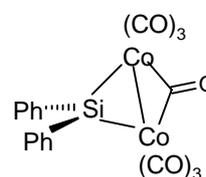
Durch Kondensation von **15** mit Dimethylchlorsilan erhält man das entsprechende hetero-bimetallierte Disiloxan **16**.

Kapitel C**Dicobaltoctacarbonyl-assistierte Hydrolyse
von Organo- und Ferriosilanen**

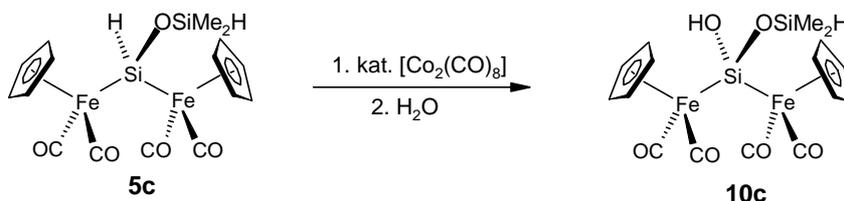
Am Beispiel verschiedener Si-H-funktionaler Organosilane R_3SiH bzw. R_2SiH_2 (**6a-d**) wurde das Konzept der Dicobaltoctacarbonyl-katalysierten SiH/SiOH-Transformation geprüft.



Die Cobalt-katalysierte Umsetzung führt in den meisten Fällen zu einem Gemisch aus Silanol und verschiedenen Di- bzw. Polysiloxanen. Die im Katalysezyklus als Intermediate postulierten metallierten Silane konnten in allen untersuchten Fällen in Substanz isoliert oder wenigstens spektroskopisch nachgewiesen werden. Dazu zählen u. a. die bislang unbekanntenen Verbindungen **7b-d**.

**7b****7c****7d**

Bei Anwendung dieses Reaktionsprinzips auf das γ -SiH-funktionelle Ferriosiloxan **5c** bildet sich in geringen Mengen das Siloxanol **10c**.



Damit zeigt die $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Methode eine ähnliche Selektivität zugunsten der α -SiH-Funktion in **5c** wie auch schon die DMD-Methode (Kapitel B).

Kapitel D

DFT-Berechnungen an Übergangsmetallverbindungen von Silicium und Phosphor

1. Strukturberechnungen an Heterosiloxanen des Galliums

Die SiH- bzw. Si(*t*-Bu)-substituierten Siloxygallane **3** und **4a,b** wurden als Modellsysteme der entsprechenden metallsubstituierten Verbindungen $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeR}_2\text{SiOGaMe}_2]_2$ (R = Me, Ph) untersucht. Es zeigt sich dabei eine deutliche strukturelle Abhängigkeit der zentralen Ga-O-Ga-O-Einheit von den exocyclischen Si-ständigen Substituenten. Der einfache SiH₃-funktionelle Vertreter **3** nimmt erwartungsgemäß eine ideale planare Konformation ein. Dagegen hängt die Geometrie des zentralen viergliedrigen Ringes im Falle von **4a,b** von der relativen Position der *tert*-Butyl-Gruppen ab. Eine signifikante Ringfaltung wird nur für das *cis*-Isomer (**4b**) beobachtet.

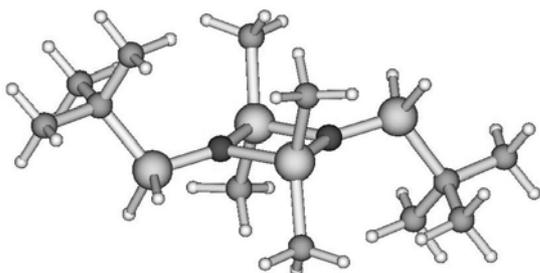


Abb.3 *trans*-[(*t*-Bu)₂SiOGaMe₂]₂ (**4a**)

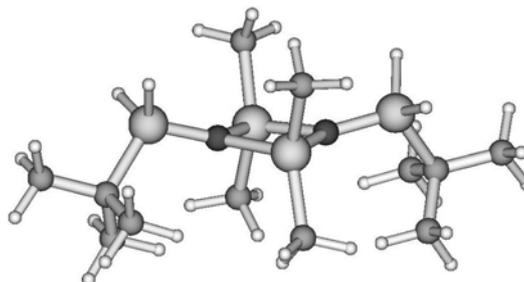


Abb.4 *cis*-[(*t*-Bu)₂SiOGaMe₂]₂ (**4b**)

Dieses Resultat deckt sich mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen der Übergangsmetall-substituierten Verbindungen **1** (*trans*) und **2** (*cis*).

2. Struktur- und Bindungsanalyse eines Metallacyclosiloxans

Durch theoretische Berechnungen am Metallacyclosiloxan $\text{Cp}(\text{OC})(\text{H})\overline{\text{Fe}}\text{SiH}_2\text{OSiH}_2\text{OSiH}_2$ (**6**) wurde der Einfluß des Übergangsmetallfragmentes

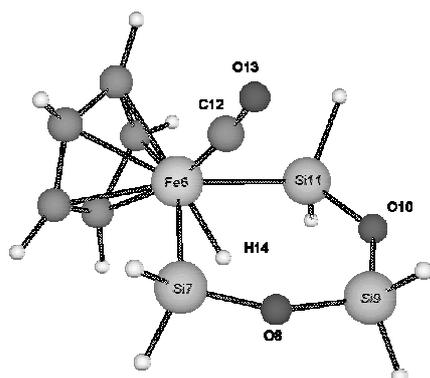


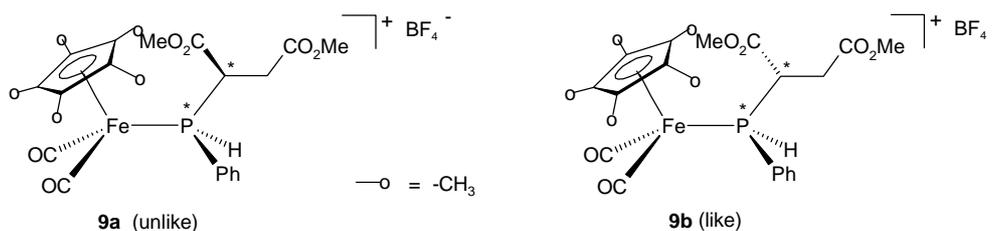
Abb.5 Cyclisches Metallasiloxan **6**

$[\text{Cp}(\text{OC})(\text{H})\overline{\text{Fe}}]$ auf Struktur- und Bindungsverhältnisse eines cyclischen Trisiloxans untersucht. Übereinstimmend mit der bekannten Struktur des homologen Systems $\text{Cp}(\text{OC})(\text{H})\overline{\text{Fe}}\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2$ (**5**) sagt die DFT-Rechnung eine Sesselkonformation des sechsgliedrigen Heterosiloxan-Ringes voraus.

Eine NBO-Analyse belegt den destabilisierenden Einfluß des Eisenfragmentes auf die Si-O-Bindungen von **6** im Vergleich zum metallfreien System $[\text{H}_2\text{SiO}_3]$ (**7**). Diese Destabilisierung ist für die Si-O-Bindungen in α -Stellung zum Metall besonders stark ausgeprägt.

3. Vergleich diastereomerer Phosphankomplexe des Eisens

Die relativen thermodynamischen Stabilitäten der beiden kationischen diastereomeren Phosphankomplexe **9a** und **9b** wurden theoretisch berechnet.



Die Berechnungen sagen eine höhere Stabilität des *unlike*-Diastereomers voraus, wobei die genaue Energiedifferenz zwischen beiden Isomeren in Abhängigkeit vom verwendeten Basissatz 13.2 bzw. 28.8 kJ/mol beträgt. Dies entspricht etwa dem experimentell gefundenen Diastereomerenverhältnis **9a** : **9b** = 98 : 2 (9.7 kJ/mol). Damit wird die These unterstützt, dass die Diastereoselektivität bei der Synthese von **9a,b** den relativen thermodynamischen Stabilitäten entspricht und nicht das Ergebnis eines kinetisch kontrollierten Reaktionsverlaufes ist.

4. Cis-trans-Isomerisierung eines Bis(ferrio)silylkomplexes

Die *cis*- und die *trans*-Form des zweifach verbrückten Eisen-Silylkomplexes $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}]_2(\mu^2\text{-CO})(\mu^2\text{-SiH}_2)$ (**11a,b**) stehen miteinander in einem thermodynamischen Gleichgewicht. Der Übergangszustand (**12**) dieses Isomerisierungsprozesses konnte mit DFT-Methoden identifiziert werden und hat den Charakter eines terminalen Silylenkomplexes.

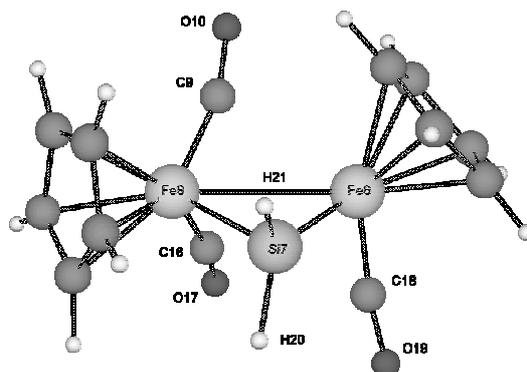


Abb. 6 Berechnete Struktur des Übergangszustandes **12**

