

SYNTHESE, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN
NEUER SILICIUM(II)- UND SILICIUM(IV)-KOMPLEXE

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

vorgelegt von Diplom-Chemiker

Johannes Armin Baus

aus Starnberg

Würzburg 2016



Christina

Experience is called the sum of all our mistakes.

(Thomas Alva Edison)

We cannot solve our problems with the same thinking we used when we created them.

(Albert Einstein)

Eingereicht am: _____

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. Reinhold Tacke

2. Gutachter: _____

der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. Reinhold Tacke

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: _____

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2012 bis August 2016 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Reinhold Tacke durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht:

Neutral Six-Coordinate and Cationic Five-Coordinate Silicon(IV) Complexes with Two Bidentate Monoanionic N,S-Pyridine-2-thiolato(-) Ligands

J. A. Baus, C. Burschka, R. Bertermann, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke
Inorg. Chem. **2013**, 52, 10664–10676.

Homoleptic Two-Coordinate 14-Electron Palladium and Platinum Complexes with Two Bis(guanidinato)silylene Ligands

J. A. Baus, F. M. Mück, R. Bertermann, R. Tacke
Eur. J. Inorg. Chem. **2016**, 4867–4871.

A Silacyclopentene with a Six-Coordinate Silicon Atom and an SiN₄C₂ Skeleton: Synthesis and Structural Characterization

J. A. Baus, N. Laskowski, R. Tacke
Eur. J. Inorg. Chem. **2016**, DOI: 10.1002/ejic.201600982.

Neutral six-coordinate bis(dithiocarbamato)silicon(IV) complexes with an SiCl₂S₄ skeleton

J. A. Baus, R. Tacke
Dalton Trans. **2016**, DOI: 10.1039/C6DT03264H.

Iron(II), Cobalt(II), Nickel(II), and Zinc(II) Silylene Complexes: Reaction of the Silylene [iPrNC(NiPr₂)NiPr]₂Si with FeBr₂, CoBr₂, NiBr₂·MeOCH₂CH₂OMe, ZnCl₂, and ZnBr₂

J. A. Baus, F. M. Mück, H. Schneider, R. Tacke
Chem. Eur. J. **2016**, DOI: 10.1002/chem.201603802.

Silylene-Induced Reduction of [Mn₂(CO)₁₀]: Formation of a Five-Coordinate Silicon(IV) Complex with an O-Bound [(OC)₄Mn=Mn(CO)₄]²⁻ Ligand

J. A. Baus, J. Poater, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke
Eur. J. Inorg. Chem. **2016**, akzeptiert.

Außerdem wurden im angegebenen Zeitraum Einkristall-Röntgenstrukturanalysen durchgeführt, die in den folgenden Publikationen veröffentlicht wurden:

Bis[N,N'-diisopropylbenzamidinato(-)]silicon(II): A Silicon(II) Compound with Both a Bidentate and a Monodentate Amidinato Ligand

K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke

Angew. Chem. **2012**, *124*, 7126–7129; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7020–7023.

Stable Five-Coordinate Silicon(IV) Complexes with SiN₄X Skeletons (X = S, Se, Te) and Si=X Double Bonds

K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, D. Auerhammer, R. Tacke

Chem. Eur. J. **2012**, *18*, 16288–16291.

Synthesis of Silicon-Functionalized (Silylmethyl)silanes and α,ω -Dichlorocarbosilanes Using the TMOP (2,4,6-Trimethoxyphenyl) Protecting Group: (TMOP)Me₂SiCH₂Cl and (TMOP)₂MeSiCH₂Cl as Reagents To Introduce the ClMe₂SiCH₂, MeOMe₂SiCH₂, or Cl₂MeSiCH₂ Group by Nucleophilic Substitution at Silicon

N. Laskowski, E.-M. Reis, L. Kötzner, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke

Organometallics **2013**, *32*, 3269–3278.

Disila-Galaxolide and Derivatives: Synthesis and Olfactory Characterization of Silicon-Containing Derivatives of the Musk Odorant Galaxolide

S. Dörrich, J. B. Bauer, S. Lorenzen, C. Mahler, S. Schweeberg, C. Burschka, J. A. Baus, R. Tacke, P. Kraft

Chem. Eur. J. **2013**, *19*, 11396–11408.

Five-Coordinate Silicon(II) Compounds with Si–M Bonds (M = Cr, Mo, W, Fe): Bis[N,N'-diisopropylbenzamidinato(-)]silicon(II) as a Ligand in Transition-Metal Complexes

K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, T. Vent-Schmidt, S. Riedel, R. Tacke

Inorg. Chem. **2013**, *52*, 11593–11599.

Donor-Stabilized Silylenes with Guanidinato Ligands

F. M. Mück, K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke

Eur. J. Inorg. Chem. **2013**, 5821–5825.

Neutral Pentacoordinate Silicon(IV) Complexes with a Tridentate Dianionic O,N,O or N,N,O Ligand, an Anionic PhX Ligand (X = O, S, Se), and a Phenyl Group: Synthesis and Structural Characterization in the Solid State and in Solution

J. Weiß, B. Theis, J. A. Baus, C. Burschka, R. Bertermann, R. Tacke

Z. Anorg. Allg. Chem. **2014**, 640, 300–309.

Neutral Hexacoordinate Silicon(IV) Complexes with a SiO₄NC or SiO₃N₂C Skeleton and Neutral Pentacoordinate Silicon(IV) Complexes Containing a Trianionic Tetradentate O,N,O,O Ligand

J. Weiß, K. Sinner, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke

Eur. J. Inorg. Chem. **2014**, 475–483.

Neutral Hexacoordinate Silicon(IV) Complexes with a Tridentate Dianionic O,N,X Ligand (X = O, N, S), Bidentate Monoanionic X,N Ligand (X = O, S), and Phenyl Ligand: Compounds with a SiO₃N₂C, SiSO₂N₂C, SiO₂N₃C, SiSON₃C, or SiS₂ON₂C Skeleton

J. Weiß, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke

Eur. J. Inorg. Chem. **2014**, 2449–2455.

The Donor-Stabilized Silylene Bis[N,N'-diisopropylbenzamidinato(–)silicon(II): Synthesis, Electronic Structure, and Reactivity

K. Junold, M. Nutz, J. A. Baus, C. Burschka, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke

Chem. Eur. J. **2014**, 20, 9319–9329.

Novel Transition-Metal (M = Cr, Mo, W, Fe) Carbonyl Complexes with Bis(guanidinato)-silicon(II) Ligands

F. M. Mück, D. Kloß, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke

Chem. Eur. J. **2014**, 20, 9620–9626.

Sila- α -galbanone and Analogues: Synthesis and Olfactory Characterization of Silicon-Containing Derivatives of the Galbanum Odorant α -Galbanone

S. Dörrich, A. Ulmer, C. Mahler, C. Burschka, J. A. Baus, R. Tacke, A. Chai, C. Ding,

Y. Zou, G. Brunner, A. Goeke, P. Kraft

Eur. J. Inorg. Chem. **2014**, 4394–4408.

Bis[N,N'-diisopropylbenzamidinato(-)]silicon(II): Lewis Acid/Base Reactions with Triorganylboranes

K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke
Chem. Eur. J. **2014**, *20*, 12411–12415.

Activation of Sulfur Dioxide by Bis[N,N'-diisopropylbenzamidinato(-)]silicon(II): Synthesis of Neutral Six-Coordinate Silicon(IV) Complexes with Chelating O,O'-Sulfito or O,O'-Dithionito Ligands

K. Junold, F. M. Mück, C. Kupper, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke
Chem. Eur. J. **2014**, *20*, 12781–12785.

Bis[N,N'-diisopropylbenzamidinato(-)]silicon(II): Cycloaddition Reactions with Organic 1,3-Dienes and 1,2-Diketones

N. Laskowski, K. Junold, C. Kupper, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke
Organometallics **2014**, *33*, 6141–6148.

Reactions of the Donor-Stabilized Silylene Bis[N,N'-diisopropylbenzamidinato(-)]silicon(II) with Brønsted Acids

K. Junold, K. Sinner, J. A. Baus, C. Burschka, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke
Chem. Eur. J. **2014**, *20*, 16462–16466.

Selective C–H Bond Activation of 1,2-Dicarba-closo-dodecaborane by the Donor-Stabilized Silylene Bis[N,N'-diisopropylbenzamidinato(-)]silicon(II)

K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, M. Finze, R. Tacke
Eur. J. Inorg. Chem. **2014**, 5099–5102.

Thermally Stable Four-Coordinate Silicon(IV) Complexes with an Si=N Double Bond and an SiN₃El Skeleton (El = O, S, Se, Te)

F. M. Mück, A. Ulmer, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke
Eur. J. Inorg. Chem. **2015**, 1860–1864.

Si- and C-Functional Organosilicon Building Blocks for Synthesis Based on 4-Silylcyclohexan-1-ones Containing the Silicon Protecting Groups MOP (4-Methoxyphenyl), DMOP (2,6-Dimethoxyphenyl), or TMOP (2,4,6-Trimethoxyphenyl)

M. Geyer, O. Karlsson, J. A. Baus, E. Wellner, R. Tacke
J. Org. Chem. **2015**, *80*, 5804–5811.

Synthesis, structure and reactivity of a donor-stabilised silylene with a bulky bidentate benzamidinato ligand

R. Tacke, C. Kobelt, J. A. Baus, R. Bertermann, C. Burschka
Dalton Trans. **2015**, *44*, 14959–14974.

Stable Four-Coordinate Guanidinosilicon(IV) Complexes with SiN₃El Skeletons (El = S, Se, Te) and Si=El Double Bonds

F. M. Mück, D. Kloß, J. A. Baus, C. Burschka, R. Bertermann, J. Poater, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke
Chem. Eur. J. **2015**, *21*, 14011–14021.

Reactivity of the Donor-Stabilized Silylenes [iPrNC(Ph)NiPr]₂Si and [iPrNC(NiPr₂)NiPr]₂Si: Activation of CO₂ and CS₂

F. M. Mück, J. A. Baus, M. Nutz, C. Burschka, J. Poater, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke
Chem. Eur. J. **2015**, *21*, 16665–16672.

Synthesis and Pharmacological Properties of Silicon-Containing GPR81 and GPR109A Agonists

M. Geyer, J. A. Baus, O. Fjellström, E. Wellner, L. Gustafsson, R. Tacke
ChemMedChem **2015**, *10*, 2063–2070.

Reactivity of the Donor-Stabilized Guanidinosilylene [ArNC(NMe₂)NAr]Si[N(SiMe₃)₂] (Ar = 2,6-Diisopropylphenyl)

F. M. Mück, J. A. Baus, A. Ulmer, C. Burschka, R. Tacke
Eur. J. Inorg. Chem. **2016**, 1660–1670.

Cationic Five-Coordinate Bis(guanidinato)silicon(IV) Complexes with SiN₄El Skeletons (El = S, Se): “Heterolytic Activation“ of S–S and Se–Se Bonds

F. M. Mück, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke

Chem. Eur. J. **2016**, *22*, 5830–5834.

SO₂ Activation by the Bis(guanidinato)silylene [iPrNC(NiPr₂)NiPr]₂Si: Formation of Neutral Six-Coordinate Silicon(IV) Complexes with a Chelating Sulfite or Dithionite Ligand

F. M. Mück, B. Förster, J. A. Baus, M. Nutz, C. Burschka, R. Bertermann, R. Tacke

Eur. J. Inorg. Chem. **2016**, 3240–3245.

Four-, Five-, and Six-Coordinate Silicon(IV) Complexes: Reactivity of the Donor-Stabilized Silylenes [iPrNC(Ph)NiPr]₂Si and [iPrNC(NiPr₂)NiPr]₂Si Towards Me₃SiN₃ and PhSCH₂N₃

F. M. Mück, B. Förster, J. A. Baus, M. Nutz, C. Burschka, R. Bertermann, R. Tacke

Eur. J. Inorg. Chem. **2016**, 3246–3252.

Lewis Acid/Base Reactions of the Bis(amidinato)silylene [iPrNC(Ph)NiPr]₂Si and Bis(guanidinato)silylene [iPrNC(NiPr₂)NiPr]₂Si with ElPh₃ (El = B, Al)

F. M. Mück, J. A. Baus, R. Bertermann, C. Burschka, R. Tacke

Organometallics **2016**, *35*, 2583–2588.

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------------------|-------------------------------------|
| COD | 1,5-Cyclooctadien |
| Dipp | 2,6-Diisopropylphenyl |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| Et | Ethyl |
| HMPT | Hexamethylphosphorsäuretriamid |
| <i>i</i> Pr | Isopropyl |
| Me | Methyl |
| NHC | <i>N</i> -heterocyclisches Carben |
| Ph | Phenyl |
| <i>t</i> Bu | <i>tert</i> -Butyl |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TMS | Tetramethylsilan |
| Ber. | berechnet |
| bzw. | beziehungsweise |
| <i>ca.</i> | circa |
| d | Tag(e) |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| ESR | Elektronenspinresonanz |
| <i>et al.</i> | <i>et alii</i> = und andere |
| Gef. | gefunden |
| GUI | Graphical User Interface |
| h | Stunde(n) |
| HOMO | highest occupied molecular orbital |
| IR | Infrarot |
| λ | Wellenlänge |
| Lit. | Literatur |
| LUMO | lowest unoccupied molecular orbital |
| μ_B | Bohrsches Magneton |
| μ_{eff} | effektives magnetisches Moment |
| M | molar(er) |
| min | Minute(n) |
| MO | molecular orbital |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|----------|---|
| rpm | revolutions per minute |
| Smp. | Schmelzpunkt |
| <i>T</i> | Temperatur |
| UV/VIS | ultraviolet-visible |
| vgl. | vergleiche |
| vs. | versus |
| Zers. | Zersetzung |
| br. | breit(es) |
| COSY | Correlated Spectroscopy |
| d | Dublett |
| DEPT | Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer |
| FWHH | Full Width Half Height |
| HMBC | Heteronuclear Multiple Bond Correlation |
| HMQC | Heteronuclear Multiple Quantum Correlation |
| <i>J</i> | Kopplungskonstante |
| m | Multipllett |
| MAS | Magic Angle Spinning |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| ppm | parts per million |
| s | Singulett |
| sept | Septett |
| t | Tripllett |
| VACP | Variable Amplitude Cross Polarisation |
| VT | Variable Temperature |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|---------|---|----|
| 1 | Einleitung..... | 1 |
| 2 | Zielsetzung..... | 4 |
| 2.1 | Silicium(IV)-Komplexe mit zwei <i>N,S</i> -Pyridin-2-thiolato-Liganden..... | 4 |
| 2.2 | Silicium(IV)-Komplexe mit zwei <i>S,S'</i> -Dithiocarbamato-Liganden..... | 5 |
| 2.3 | Silicium(II)- und Silicium(IV)-Komplexe mit zwei Guanidinatoliganden — Studien zur Reaktivität des donorstabilisierten Silylens [<i>i</i> PrNC(<i>Ni</i> Pr ₂) <i>Ni</i> Pr] ₂ Si..... | 6 |
| 2.3.1 | Reaktivität des donorstabilisierten Bis(guanidinato)silylens 2 gegenüber Chlor bzw. 1,2-Diphenylethin..... | 7 |
| 2.3.2 | Reaktivität des donorstabilisierten Bis(guanidinato)silylens 2 gegenüber Übergangsmetallverbindungen..... | 8 |
| 2.3.2.1 | Umsetzungen mit den Übergangsmetallcarbonylen [Mn ₂ (CO) ₁₀] und [Re ₂ (CO) ₁₀]..... | 9 |
| 2.3.2.2 | Umsetzungen mit Übergangsmetallhalogeniden..... | 9 |
| 2.3.2.3 | Umsetzungen mit Palladium- und Platin-Komplexen..... | 10 |
| 3 | Synthesen..... | 11 |
| 3.1 | Synthesen der Silicium(IV)-Komplexe mit zwei <i>N,S</i> -Pyridin-2-thiolatoliganden.. | 11 |
| 3.1.1 | Synthese von Verbindung 10 (SiCN ₂ S ₂ Br-Gerüst)..... | 11 |
| 3.1.2 | Synthese von Verbindung 11 (SiCN ₂ S ₂ -Gerüst)..... | 12 |
| 3.2 | Synthesen der Silicium(IV)-Komplexe mit <i>S,S'</i> -Dithiocarbamatoliganden..... | 13 |
| 3.2.1 | Synthese von Verbindung 12 ·MeCN (SiS ₄ Cl ₂ -Gerüst)..... | 13 |
| 3.2.2 | Versuchte Synthese von Verbindung 13 (SiS ₆ -Gerüst)..... | 13 |
| 3.2.3 | Versuchte Synthese von Verbindung 14 (SiS ₆ -Gerüst)..... | 14 |
| 3.2.4 | Versuchte Synthese von Verbindung 15 (SiS ₆ -Gerüst)..... | 15 |
| 3.2.5 | Synthese von Verbindung 16 ·MeCN (SiS ₄ Cl ₂ -Gerüst)..... | 16 |
| 3.3 | Synthesen der Silicium(IV)-Komplexe mit zwei Guanidinatoliganden..... | 18 |
| 3.3.1 | Synthese von Verbindung 17 (SiN ₄ Cl ₂ -Gerüst)..... | 18 |
| 3.3.2 | Versuchte Synthese von Verbindung 18 (SiN ₄ C ₂ -Gerüst)..... | 18 |
| 3.3.3 | Exkurs: Synthese von Verbindung 19 (SiN ₄ C ₂ -Gerüst)..... | 19 |

| | | |
|--------|---|----|
| 3.4 | Synthesen der Silicium(II)- und Silicium(IV)-Komplexe mit zwei Guanidinatoliganden in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen..... | 21 |
| 3.4.1 | Synthese von Verbindung 20 (SiN ₄ O-Gerüst)..... | 21 |
| 3.4.2 | Versuchte Synthese von Verbindung 21 (SiN ₄ O-Gerüst)..... | 22 |
| 3.4.3 | Synthese von Verbindung 22 (SiN ₃ Fe-Gerüst)..... | 22 |
| 3.4.4 | Synthese von Verbindung 23 (SiN ₃ Co-Gerüst)..... | 23 |
| 3.4.5 | Synthese von Verbindung 24 ·THF (SiN ₃ Ni-Gerüst)..... | 23 |
| 3.4.6 | Synthese von Verbindung 25 ·0.5Et ₂ O (SiN ₄ Zn-Gerüst)..... | 24 |
| 3.4.7 | Versuchte Synthese von Verbindung 26 und 27 (SiN ₃ Ni-Gerüst)..... | 25 |
| 3.4.8 | Synthese von Verbindung 28 (SiN ₃ Pd-Gerüst)..... | 26 |
| 3.4.9 | Synthese von Verbindung 29 (SiN ₃ Pt-Gerüst)..... | 27 |
| 3.4.10 | Versuchte Synthese von 30 und 31 (SiHN ₃ Pd- bzw. SiN ₃ Pd-Gerüst)..... | 28 |
| 3.4.11 | Versuchte Synthese von 32 und 33 (SiHN ₃ Pt- bzw. SiN ₃ Pt-Gerüst)..... | 28 |
| 4 | Kristallstrukturanalysen..... | 30 |
| 4.1 | Kristallstruktur des pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes mit zwei <i>N,S</i> -Pyridin-2-thiolato-Liganden..... | 31 |
| 4.1.1 | Kristallstruktur von 11 | 31 |
| 4.2 | Kristallstrukturen der hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe mit zwei <i>S,S'</i> -Dithiocarbamatoliganden..... | 32 |
| 4.2.1 | Kristallstruktur von 12 ·MeCN..... | 32 |
| 4.2.2 | Kristallstruktur von 16 ·MeCN..... | 33 |
| 4.3 | Kristallstrukturen der hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe mit zwei Guanidinato- oder Amidinatoliganden..... | 35 |
| 4.3.1 | Kristallstruktur von 17 | 35 |
| 4.3.2 | Kristallstruktur von 19 | 36 |
| 4.4 | Kristallstrukturen der Silicium(II)- und Silicium(IV)-Komplexe mit Guanidinato-liganden in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen..... | 38 |
| 4.4.1 | Kristallstruktur von 20 | 38 |
| 4.4.2 | Kristallstruktur von 22 | 40 |
| 4.4.3 | Kristallstruktur von 23 | 42 |
| 4.4.4 | Kristallstruktur von 24 ·THF..... | 44 |
| 4.4.5 | Kristallstruktur von 25 ·0.5Et ₂ O..... | 46 |

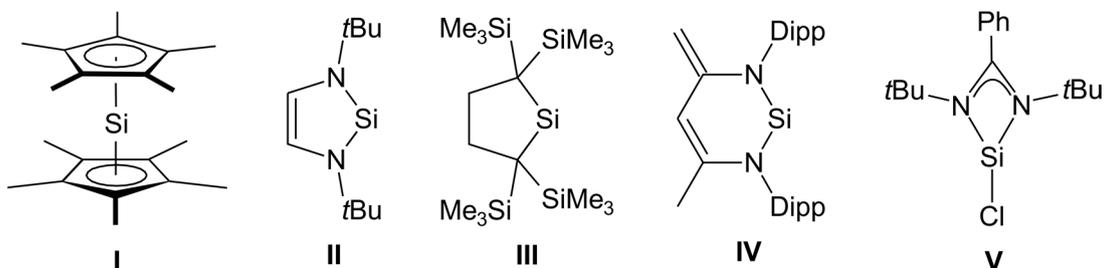
| | | |
|-------|---|----|
| 4.4.6 | Kristallstruktur von 28 | 48 |
| 4.4.7 | Kristallstruktur von 29 | 50 |
| 5 | NMR-Untersuchungen..... | 52 |
| 5.1 | NMR-Untersuchungen der Silicium(IV)-Komplexe mit zwei <i>N,S</i> -Pyridin-2-thiolatoliganden..... | 52 |
| 5.1.1 | NMR-Untersuchungen des hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes 10 und des pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes 11 | 52 |
| 5.1.2 | Diskussion der Dynamikphänomene der Verbindungen 5–10 in Lösung..... | 54 |
| 5.2 | NMR-Untersuchungen der Silicium(IV)-Komplexe mit zwei <i>S,S'</i> -Dithiocarbamatoliganden..... | 57 |
| 5.3 | NMR-Untersuchungen der Silicium(IV)-Komplexe mit zwei Guanidinatoliganden..... | 58 |
| 5.3.1 | NMR-Untersuchungen des hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes 17 .. | 58 |
| 5.3.2 | NMR-Untersuchungen des hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes 19 .. | 59 |
| 5.4 | NMR-Untersuchungen der Silicium(II)- und Silicium(IV)-Komplexe mit zwei Guanidinatoliganden in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen..... | 60 |
| 5.4.1 | NMR-Untersuchungen des pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes 20 | 60 |
| 5.4.2 | NMR-Untersuchungen der tetra- bzw. pentakoordinierten Silicium(II)-Komplexe 24 ·THF und 25 ·0.5Et ₂ O..... | 61 |
| 5.4.3 | NMR-Untersuchungen der tetrakoordinierten Silicium(II)-Komplexe 28 und 29 | 63 |
| 5.5 | NMR-Untersuchungen der Silicium(II)-Komplexe 22 und 23 zur Bestimmung des magnetischen Moments mit der Evans-Methode..... | 66 |
| 6 | Zusammenfassung..... | 67 |
| 7 | Summary..... | 72 |
| 8 | Experimenteller Teil..... | 77 |
| 8.1 | Arbeits- und Messtechnik..... | 77 |
| 8.1.1 | Allgemeine Arbeitstechnik..... | 77 |
| 8.1.2 | Messtechnik..... | 77 |

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----|
| 8.2 Synthesen..... | 80 |
| 9 Literaturverzeichnis | 89 |
| Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen..... | 100 |
| Anhang B: Formelregister | 137 |
| Danksagung..... | 140 |

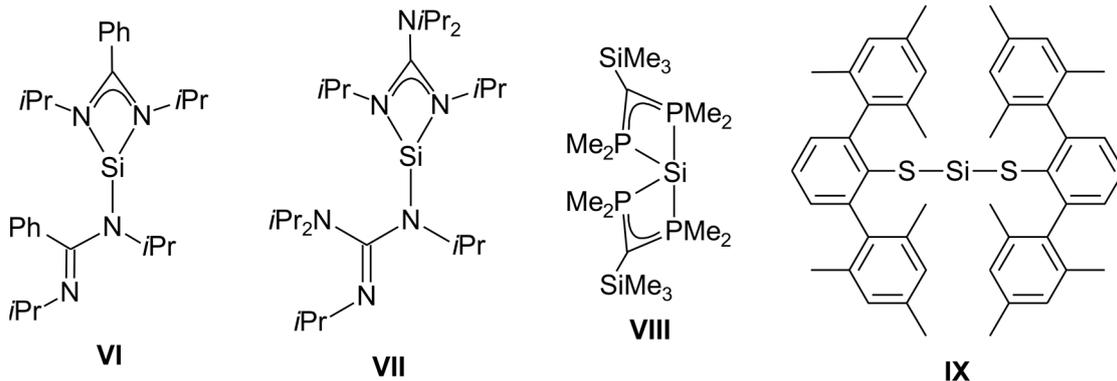
1 Einleitung

Das Hauptgruppenelement Silicium, dessen Name sich vom lateinischen Ausdruck für Kieselstein „*silex*“ ableitet, ist nach Sauerstoff mit 26.3 Massenprozent das meistverbreitete Element in der Erdkruste. Damit kommt Silicium etwa so häufig vor wie alle übrigen Elemente zusammen.^[1] Man findet Silicium vor allem vergesellschaftet mit Sauerstoff in Form von silikatischen Mineralien (z. B. Feldspat) bzw. als Siliciumdioxid wie beispielsweise α -Quarz. Im Periodensystem steht Silicium unter seinem leichteren Homologen Kohlenstoff in der vierten Hauptgruppe (Gruppe 14). Es besitzt wie Kohlenstoff die Valenzelektronenkonfiguration ns^2p^2 (C: $n = 1$; Si: $n = 2$) und ähnelt diesem auch in seinen Eigenschaften: sowohl Kohlenstoff als auch Silicium treten zumeist in stabilen Verbindungen in der Oxidationsstufe +IV auf. Jedoch existieren auch eine Reihe von Unterschieden zwischen den beiden Elementen, wie beispielsweise in den unterschiedlichen Atomradien, den unterschiedlichen Elektronegativitäten sowie in der energetischen Lage der s - und p -Orbitale. So kennt man vergleichsweise wenige Verbindungen des Siliciums mit einer Koordinationszahl kleiner als vier (z. B. Silylene, Siline, Silene oder Disilene) im Vergleich zu Kohlenstoff (z. B. Alkine, Carbene, Alkene oder Carbonyle). Niedervalente Siliciumverbindungen sind meist hochreaktive und unter Normalbedingungen instabile und kurzlebige Verbindungen. Diese niedervalenten Silicium(II)-Verbindungen befinden sich jedoch gerade wegen ihres ambiphilen Charakters (nukleophiles HOMO, elektrophiles LUMO) und dem damit verbundenen interessanten Reaktionsverhalten im wissenschaftlichen Fokus.^[2-5] Diese Verbindungsklasse lässt sich im Wesentlichen auf zwei Arten stabilisieren: Erstens elektronisch (thermodynamisch) durch die Einführung von elektronendonierenden bzw. -akzeptierenden Substituenten (z. B. **I**^[4a] und **II**^[3a]) und zweitens kinetisch durch die Abschirmung des Siliciumatoms mit sterisch anspruchsvollen Substituenten (z. B. **III**^[3g] und **IV**^[3h]).

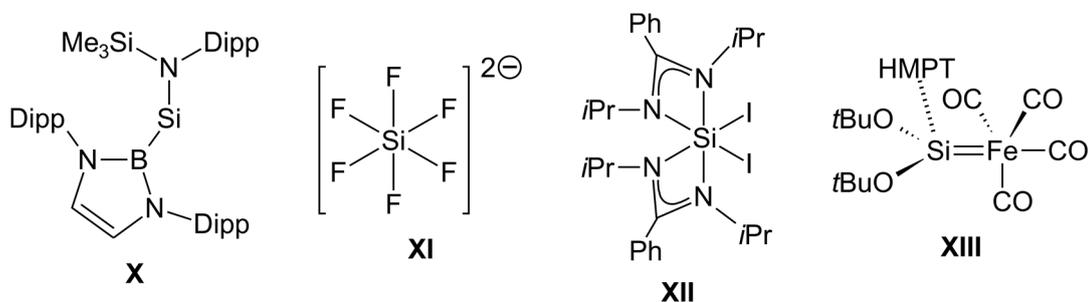


Jutzi *et al.* isolierten 1986 die erste bei Raumtemperatur stabile Silicium(II)-Verbindung **I**. Acht Jahre später veröffentlichten Denk, West *et al.* mit Verbindung **II** ein donorstabilisiertes Silylen. 1999 gelang es Kira *et al.* das sterisch stabilisierte und thermisch stabile Dialkylsilylen **III** zu synthetisieren. Vor allem donorstabilisierte Silylene, wie die 2006 von Driess *et al.* bzw.

Roesky *et al.* synthetisierten Verbindungen **IV** und **V**,^[5a] haben sich in der Zwischenzeit zu einem wichtigen Schwerpunkt der Siliciumchemie entwickelt. Hierbei sind vor allem Silicium(II)-Komplexe mit einer Koordinationszahl größer oder gleich drei und Amidinato- (z. B. **V** oder **VI**)^[5] bzw. Guanidinatoliganden (z. B. **VII**)^[6] verstärkt Gegenstand des Interesses geworden. An dieser Stelle sei erwähnt, dass sich neben kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Liganden auch phosphor- (z. B. **VIII**),^[4b] schwefel- (z. B. **IX**)^[31] sowie borhaltige Liganden (z. B. **X**)^[3k] zur Stabilisierung von Silicium(II)-Verbindungen eignen.



Kohlenstoffspezies mit Koordinationszahlen größer vier am Kohlenstoffatom, sogenannte höherkoordinierte Spezies, existieren fast ausschließlich nur als Übergangszustände. Umgekehrt kennt man sehr viele Siliciumverbindungen mit Koordinationszahlen von fünf oder sechs, die in den letzten Jahren intensiv erforscht wurden.^[7,8] Besonders gut eignen sich „harte“, das heißt kleine, stark elektronegative Ligandatome wie Fluor (z. B. **XI**),^[9] Stickstoff oder Sauerstoff zur Stabilisierung höherkoordinierter Silicium(IV)-Komplexe. Bekannt ist aber auch eine Vielzahl von penta- und hexakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen, die durch „weiche“ Ligandatome wie Iod (z. B. **XII**),^[50] Schwefel, Selen oder Tellur stabilisiert werden. Außerdem kennt man seit einigen Jahren Silicium(II)-Komplexe, die als Liganden in Übergangsmetall-Koordinationsverbindungen fungieren (z. B. **XIII**).^[10,11]



Höherkoordinierte Siliciumverbindungen spielen eine große Rolle als Intermediatmodellsysteme für Substitutionsreaktionen an Silicium- und Kohlenstoffzentren. Da vor allem letztere gewöhnlich nur als Übergangszustände existieren, ist für diese eine detaillierte experimentelle Analyse meist nicht möglich.^[12]

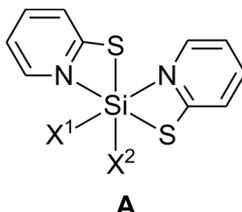
Höherkoordinierte Siliciumverbindungen werden in der Biochemie sowohl hinsichtlich des Transports und des Metabolismus von Silicium in Pflanzen und einigen marinen Biosystemen^[13] als auch auf die Wirksamkeit als photodynamische Antitumormittel für den Menschen untersucht.^[14] Für bestimmte Beschichtungsmethoden, wie beispielsweise den Sol-Gel- und CVD-Prozess, werden geeignete höherkoordinierte Siliciumverbindungen als Precursoren verwendet.^[15] Inzwischen wurden Silylene als Schlüsselintermediate in der Müller-Rochow-Synthese von Methylchlorsilanen, dem wichtigsten industriellen siliciumorganischen Prozess, nachgewiesen.^[16] Außerdem konnte unsere Gruppe zeigen, dass sich das donorstabilisierte Bis(amidinato)silylen **VI** zum Aufbau cyclischer siliciumhaltiger Synthesebausteine eignet.^[8i]

Die vorliegende Dissertation leistet einen weiteren Beitrag zur Chemie des höherkoordinierten Siliciums und widmet sich dementsprechend der Synthese, der Struktur und den Eigenschaften neuer tetra- und pentakoordinierter Silicium(II)- sowie penta- und hexakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe.

2 Zielsetzung

2.1 Silicium(IV)-Komplexe mit zwei *N,S*-Pyridin-2-thiolato-Liganden

Übergangsmetallkomplexe mit dem *N,S*-Pyridin-2-thiolato-Liganden sind seit einiger Zeit bekannt.^[17] Außerdem kennt man auch einige Beispiele aus der Koordinationschemie der Hauptgruppenelemente,^[18-21] interessanterweise wurden allerdings noch keine Verbindungen mit Silicium als Koordinationszentrum publiziert. Aufbauend auf Vorarbeiten aus der Diplomarbeit sollten im Rahmen dieser Arbeit neutrale, hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe mit dem bidentaten, monoanionischen *N,S*-Pyridin-2-thiolato-Liganden des Formeltyps **A** dargestellt und deren Struktur und Eigenschaften untersucht werden. Die Verbindungen bis auf $X^2 = \text{Br}$ und I wurden bereits in der Diplomarbeit dargestellt, jedoch konnten einige NMR-spektroskopische Phänomene nicht ausreichend interpretiert werden. Die Komplettierung der Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten sollte deshalb in dieser Arbeit erfolgen. Zusätzlich sollte die bereits synthetisierte Reihe von Verbindungen des Formeltyps **A** um die fehlenden Verbindungen mit $X^2 = \text{Br}$ bzw. I erweitert werden.



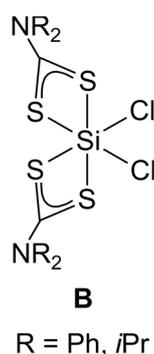
$X^1 = \text{Cl, Me, Ph}$

$X^2 = \text{F, Cl, Br, I, N}_3, \text{NCO, NCS}$

2.2 Silicium(IV)-Komplexe mit zwei *S,S'*-Dithiocarbamato-Liganden

Monoanionische, bidentate Liganden des Typs $R_2NCS_2^-$ mit Organylresten R spielen bereits seit über 100 Jahren eine prominente Rolle in der Übergangsmetallkoordinationschemie.^[22] Einige dieser Übergangsmetallkomplexe mit Dithiocarbamatoliganden zeigen interessante physiologische Eigenschaften wie beispielsweise Antitumoraktivität.^[23] Außerdem kennt man einige Hauptgruppenelementkomplexe mit diesem Ligandentyp.^[24] Allerdings wurden bis dato keine höherkoordinierten Silicium(IV)-Komplexe mit diesem Liganden strukturell beschrieben.

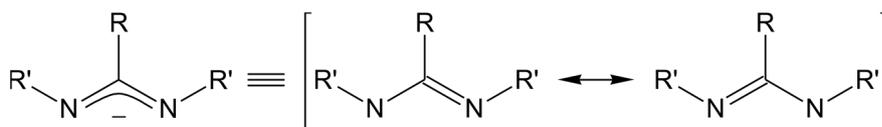
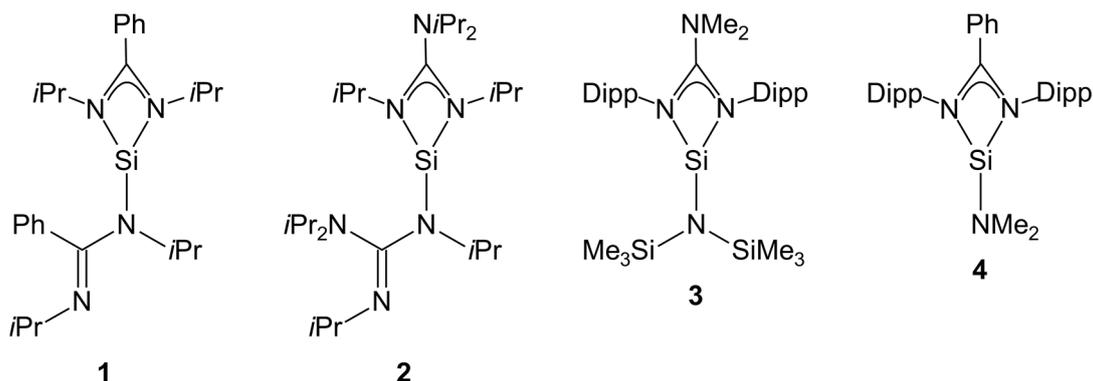
Im Rahmen dieser Arbeit sollte deshalb versucht werden, dieses in der Siliciumchemie bisher unbekanntes Ligandensystem in der Koordinationschemie des Siliciums zu etablieren. Ziel war es, durch die Einführung von monoanionischen, bidentaten *S,S'*-Dithiocarbamato-Liganden, die Zahl „weicher“ Ligandatome am Silicium zu maximieren, entsprechende Silicium(IV)-Komplexe des Formeltyps **B** zu synthetisieren und diese strukturell zu charakterisieren. Hintergrund war, das eher einfache HSAB-Prinzip (Pearson-Konzept der „**H**ard and **S**oft **A**cids and **B**ases“) an seine Grenzen zu treiben,^[25] da dieses prinzipiell harte Liganden für die Koordination am harten Silicium(IV)-Zentrum vorsieht.



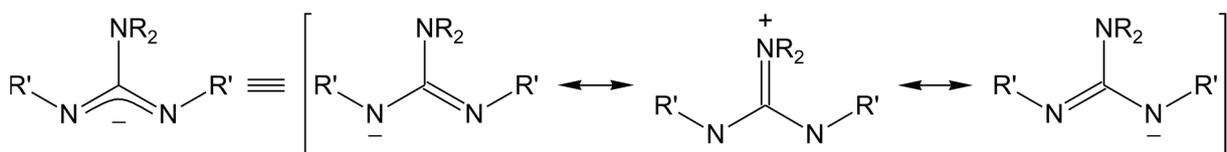
Darüber hinaus sollte die Reaktivität hexakoordinierter Silicium(IV)-Komplexe des Typs **B** gegenüber weiteren schwefelhaltigen Liganden untersucht werden. Ziel sollte sein, insgesamt sechs Schwefelatome in die Koordinationssphäre des zentralen Siliciumatoms einzuführen.

2.3 Silicium(II)- und Silicium(IV)-Komplexe mit zwei Guanidinato- liganden — Studien zur Reaktivität des donorstabilisierten Silylens $[iPrNC(NiPr_2)NiPr]_2Si$

Unsere Gruppe konnte in den letzten Jahren vier neue donorstabilisierte Silylene^[50,5t,6] (Verbindungen **1–4**) synthetisieren und die große Bandbreite ihrer Reaktivitäten demonstrieren.^[8] Besonders intensiv wurden die beiden strukturell ähnlichen Silylene **1** und **2** untersucht, die zwei Amidinato- bzw. Guanidinato-liganden besitzen. Diese auf den ersten Blick sehr ähnlichen Liganden unterscheiden sich lediglich in ihrem Rückgrat (Ph vs. $NiPr_2$), jedoch ergibt sich durch das zusätzliche freie Elektronenpaar am terminalen Stickstoffatom des Guanidinato-liganden eine weitere Resonanzstruktur mit zwitterionischem Charakter und zwei formal negativ geladenen Stickstoffatomen, wodurch sich im Vergleich zum Amidinato-liganden wesentliche Unterschiede in den elektronischen Eigenschaften ergeben, da letzterer diese Resonanzstruktur nicht bilden kann.



Amidinato-ligand: R = Ph, R' = *iPr*



Guanidinato-ligand: R = R' = *iPr*

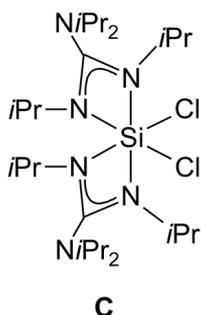
Die Silylene **1** und **2** zeigen durchaus einige analoge Reaktivitäten wie beispielsweise die Aktivierung von CO_2 und SO_2 .^[8e,h,o,r] Dennoch weisen sie auch markante Unterschiede auf, die bereits mit der Koordination in Lösung beginnen. Während beide Verbindungen im Festkörper

dreifach koordiniert sind (ein bidentater und ein monodentater Ligand), liegt das Bis(amidinato)silylen in Lösung tetrakoordiniert vor (zwei bidentate Liganden), wohingegen das Bis(guanidinato)silylen auch in Lösung trikoordiniert ist, was durch NMR-spektroskopische Untersuchungen gezeigt und durch quantenchemische Berechnungen untermauert wurde.^[8e,m] Diese Diskrepanz lässt sich auf die unterschiedlich große π -Elektronendelokalisation im Rückgrat der Liganden zurückführen. Wenngleich dieser Effekt bei dem Mono(guanidinato)silylen **3** aufgrund der kleineren NMe₂-Gruppe im Vergleich mit der sterisch anspruchsvolleren NiPr₂-Gruppe des Bis(guanidinato)silylens **2** wesentlich mehr Bedeutung hat, existieren viele Unterschiede in der Reaktivität der Silylene **1** und **2** wie beispielsweise die Aktivierung von CS₂,^[8o] Diphenyldiselenid^[8e,q] oder die Reaktivität gegenüber Übergangsmetallcarbonylkomplexen.^[8c,f]

Ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit war es, weitere Reaktivitätsmöglichkeiten des donorstabilisierten Bis(guanidinato)silylens **2** auszuloten und diese mit der Reaktivität des analogen Bis(amidinato)silylens **1** zu vergleichen.

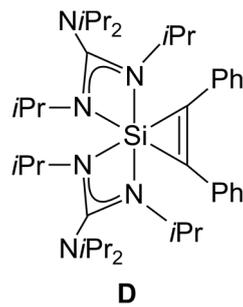
2.3.1 Reaktivität des donorstabilisierten Bis(guanidinato)silylens **2** gegenüber Chlor bzw. 1,2-Diphenylethin

Durch Umsetzung des Silylens **2** mit elementarem Chlor sollte versucht werden, den Dichlorobis(guanidinato)silicium(IV)-Komplex **C** darzustellen. Frühere Versuche, diese Verbindung durch Umsetzung von SiCl₄ mit zwei Moläquivalenten des entsprechenden Lithiumguanidinate zu synthetisieren, sind fehlgeschlagen.



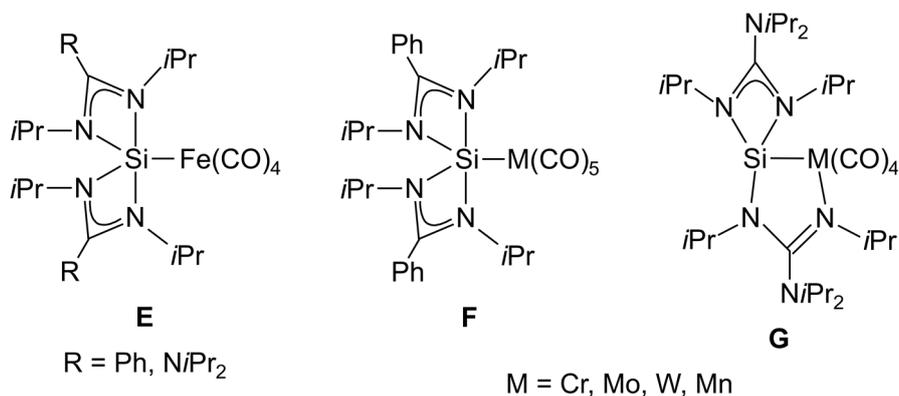
Vorangegangene Studien haben gezeigt, dass das Bis(amidinato)silylen **1** mit organischen 1,3-Dienen bzw. 1,2-Diketonen im Sinne von [1+4]-Cycloadditionen reagiert.^[8i] Es sollte nun untersucht werden, ob das analoge Bis(guanidinato)silylen **2** mit 1,2-Diphenylethin in einer [2+1]-Cycloaddition reagiert und sich ein Silacyclopropen des Formeltyps **D** bildet. Ein solches Silacyclopropen wäre das erste mit einem hexakoordinierten Siliciumatom; in der Literatur

werden bisher nur tetra- und pentakoordinierte Silacyclopropene beschrieben.^[26]



2.3.2 Reaktivität des donorstabilisierten Bis(guanidinato)silylens **2** gegenüber Übergangsmetallverbindungen

Zybill *et al.* und Tilley *et al.* veröffentlichten 1987 die ersten Übergangsmetall–silylen-Komplexe.^[10] In den vergangenen 30 Jahren wurden eine ganze Reihe weiterer basenstabilisierter und basenfreier Übergangsmetallsilylenkomplexe synthetisiert und charakterisiert.^[11] Es konnte bereits gezeigt werden, dass das Bis(amidinato)silylen **1** sowie das Bis(guanidinato)silylen **2** als Nukleophile mit den Übergangsmetallcarbonylen $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) reagieren und sich die entsprechenden Substitutionsprodukte des Formeltyps **E**, **F** bzw. **G** bilden.^[8c,f] In diesen Übergangsmetall–silylen-Komplexen ist das jeweilige Silylen formal ein Ligand des Übergangsmetallzentrums. Bei den Umsetzungen der Silylene **1** und **2** mit $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) zeigten sich interessante Unterschiede in den Reaktionsprodukten (Formeltyp **F** vs. **G**). Das Bis(amidinato)silylen **1** substituiert einen Carbonylliganden und bildet die Übergangsmetall–silylen-Komplexe des Typs **F** mit einem pentakoordiniertem Siliciumatom.^[8c] Im Falle des Bis(guanidinato)silylens **2** ist einer der beiden Guanidinatoliganden nicht mehr ausschließlich an das Siliciumatom gebunden, sondern verbrückt das Silicium- und Metallatom. Dadurch wird ein zweiter Carbonylligand substituiert und es bildet sich eine spirocyclische Verbindung des Formeltyps **G**.^[8f]



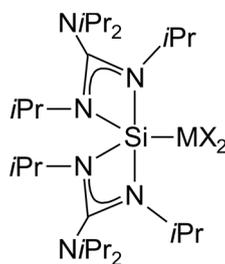
In dieser Arbeit sollten weitere Reaktionen des donorstabilisierten Bis(guanidinato)silylens **2** mit Übergangsmetallverbindungen untersucht werden.

2.3.2.1 Umsetzungen mit den Übergangsmetallcarbonylen $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ und $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$

Um weiteren Einblick in die Reaktivität gegenüber Übergangsmetallcarbonylen zu gewinnen, sollte das donorstabilisierte Bis(guanidinato)silylen **2** mit $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ bzw. $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ umgesetzt werden, wobei die Substitution eines oder zwei der zehn Carbonylliganden durch das Silylen erwartet wurde.

2.3.2.2 Umsetzungen mit Übergangsmetallhalogeniden

Des Weiteren sollte die Reaktivität des Bis(guanidinato)silylens **2** gegenüber den Übergangsmetallhalogeniden FeBr_2 , CoBr_2 , NiBr_2 und ZnBr_2 untersucht werden, wobei die Bildung entsprechender Verbindungen des Formeltyps **H** durch eine Lewis Säure/Base-Reaktion erwartet wurde. Eine Verbindung dieses Typs mit $\text{M} = \text{Zn}$ und $\text{X} = \text{Cl}$ wurde bereits zuvor durch Umsetzung von **2** mit ZnCl_2 erhalten.



H

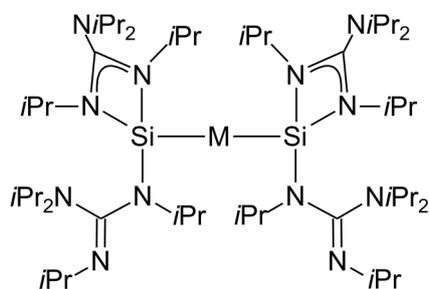
$\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$

$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

Carbonylfreie Komplexe mit niedervalenten 3d-Übergangsmetallen sind sehr selten. Obwohl es einige publizierte Eisen-,^[27] Cobalt-,^[28] Nickel-,^[29] und Zinksilylenkomplexe^[30] gibt, existieren nur sehr wenige mit dem Übergangsmetall in der formalen Oxidationsstufe +II.^[27g,28c,29j,1,30b,c]

2.3.2.3 Umsetzungen mit Palladium- und Platin-Komplexen

Bisher sind nur wenige Palladiumsilylenkomplexe bekannt,^[31] zumeist zwei- oder mehrkernige Palladium(0)-Verbindungen mit verbrückenden Silylenliganden. Kira *et al.* veröffentlichten 2008 das bis dato einzige Beispiel für einen homoleptischen 14-Elektronen-Palladium(0)-Komplex mit zwei Silylenliganden.^[31f] Ein strukturell analoger, homoleptischer Platin(0)-Komplex ist dagegen nicht bekannt, allerdings ist auch die Zahl publizierter Platin-silylen-Komplexe noch geringer als im Falle von Palladium.^[32] Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine Synthesestrategie zur Darstellung des Palladium(0)- bzw. Platin(0)-Komplexes des Formeltyps **I** mit je zwei Bis(guanidinato)silylenenliganden entwickelt werden und erste Reaktivitätsuntersuchungen mit diesen beiden Komplexen durchgeführt werden.



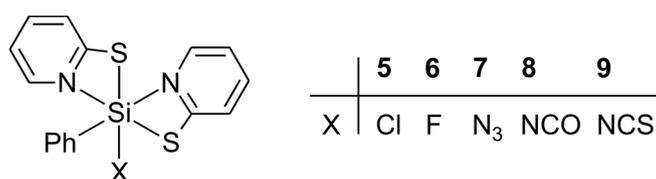
I

M = Pd, Pt

3 Synthesen

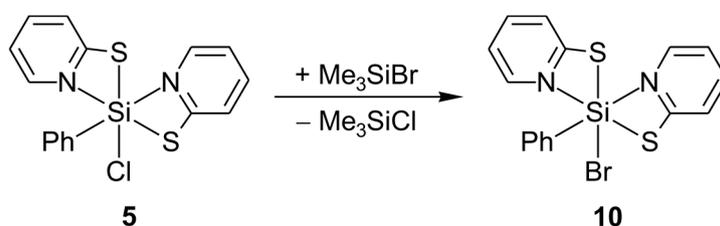
3.1 Synthesen der Silicium(IV)-Komplexe mit zwei *N,S*-Pyridin-2-thiolatoliganden

Die neutralen, hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **5–9** mit zwei *N,S*-Pyridin-2-thiolato-, einem Phenyl- und einem (Pseudo)halogenoliganden wurden bereits in der Diplomarbeit dargestellt und charakterisiert.^[33] Der chlorsubstituierte Silicium(IV)-Komplex **5** diente nun als Ausgangsverbindung für die geplante Synthese der entsprechenden Bromo- und Iodo-Analoga (siehe folgende Abschnitte).



3.1.1 Synthese von Verbindung **10** (*SiCN₂S₂Br*-Gerüst)

Der neutrale, hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **10** wurde durch Umsetzung von **5** mit einem Überschuss Bromtrimethylsilan in Acetonitril bei 65 °C gemäß Schema 3.1 dargestellt.

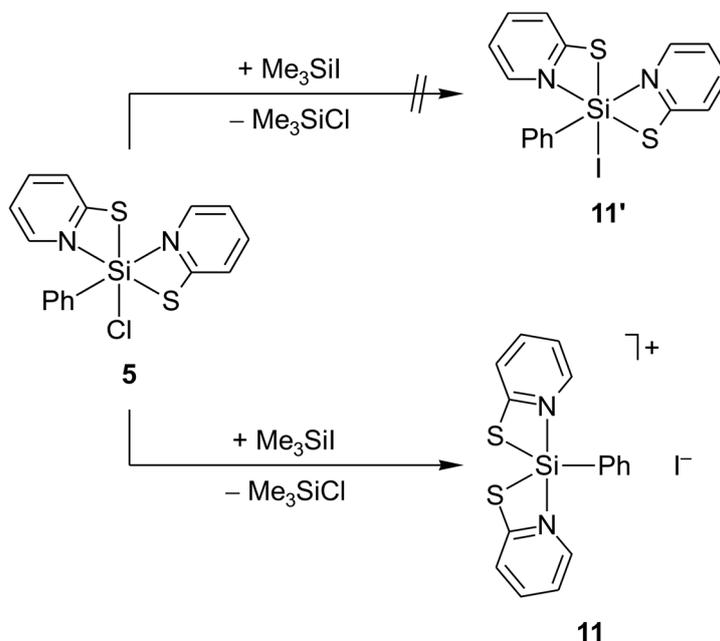


Schema 3.1. Synthese von Verbindung **10**.

Um das sich bildende Chlortrimethylsilan und das Lösungsmittel abzutrennen, wurden alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wurde dann aus Acetonitril umkristallisiert und in einer Ausbeute von 68% als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **10** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) und im Festkörper (¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N, S) und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichergestellt.

3.1.2 Synthese von Verbindung **11** (SiCN_2S_2 -Gerüst)

Der neutrale, hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **11'** sollte durch Umsetzung von **5** mit einem Überschuss Iodtrimethylsilan in Acetonitril bei 65 °C synthetisiert werden. Stattdessen wurde jedoch der ionische, pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **11** gemäß Schema 3.2 erhalten.



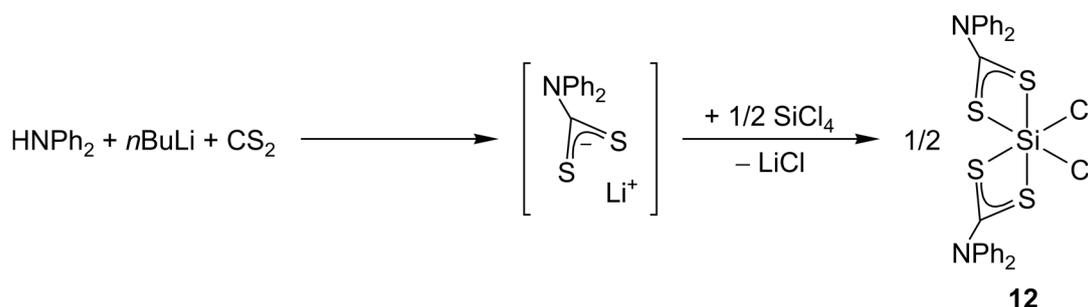
Schema 3.2. Versuchte Synthese von **11'** und Synthese von Verbindung **11**.

Um das sich bildende Chlortrimethylsilan und das Lösungsmittel abzutrennen, wurden alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wurde dann aus Acetonitril umkristallisiert und in einer Ausbeute von 66% als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **11** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N, S) und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichergestellt.

3.2 Synthesen der Silicium(IV)-Komplexe mit *S,S'*-Dithiocarbamato-liganden

3.2.1 Synthese von Verbindung **12**·MeCN (*SiS₄Cl₂*-Gerüst)

Der neutrale, hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **12** wurde durch Umsetzung von Diphenylamin mit einem Moläquivalent *n*-Butyllithium und 1.5 Moläquivalenten Kohlenstoffdisulfid bei 0 °C in Diethylether und anschließende Zugabe von einem halben Moläquivalent Tetrachlorsilan bei 0 °C gemäß Schema 3.3 dargestellt.

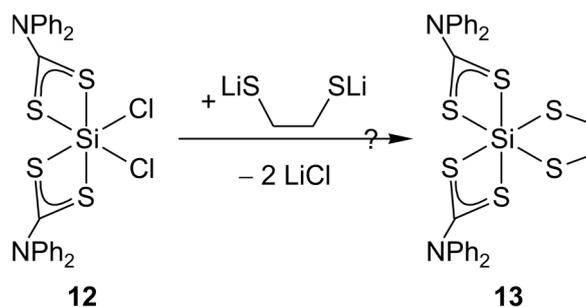


Schema 3.3. Synthese von Verbindung **12**.

Alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Alle unlöslichen Bestandteile wurden durch Zentrifugieren abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wurde dann aus Acetonitril kristallisiert und als das Acetonitrilsolvat **12**·MeCN in einer Ausbeute von 63% als hellgelber, kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **12**·MeCN wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) und im Festkörper (¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N, S) und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichergestellt.

3.2.2 Versuchte Synthese von Verbindung **13** (*SiS₆*-Gerüst)

Durch Umsetzung von **12** mit einem Moläquivalent Dilithium-1,2-ethandithiolat in Diethylether bei -30 °C (→25 °C) sollte der neutrale, hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **13** gemäß Schema 3.4 dargestellt werden.

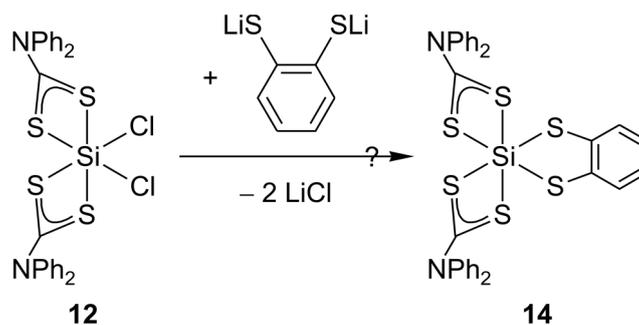


Schema 3.4. Versuchte Synthese von Verbindung **13**.

Alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Alle unlöslichen Bestandteile wurden durch Zentrifugieren abgetrennt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der feste Rückstand im Vakuum getrocknet. Aufgrund der äußerst schlechten Löslichkeit des Rohproduktes in den gängigen organischen, nicht-protischen Lösungsmitteln (mit Ausnahme von Dichlormethan) konnten keine Einkristalle erhalten werden, um das Produkt zweifelsfrei mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse identifizieren zu können. Die Analyse des Rohproduktes mittels NMR-Spektroskopie im Festkörper und in Lösung zeigte das Vorliegen eines Substanzgemisches an, in welchem auch Verbindung **13** (Festkörper, $\delta^{29}\text{Si} = -263.9$; Lösung, $\delta^{29}\text{Si} = -263.4$ ppm) vermutet wurde. Diese isotropen ^{29}Si -chemische Verschiebungen setzen den Trend der starken Hochfeldverschiebung mit zunehmender Zahl von Schwefelligandaten fort. Da die unbekannteren Verunreinigungen in dem Substanzgemisch ebenfalls nahezu unlöslich waren, konnte das Rohprodukt nicht weiter gereinigt und dementsprechend auch keine Elementaranalyse erhalten werden. Die Identität von **13** konnte somit nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden.

3.2.3 Versuchte Synthese von Verbindung **14** (SiS_6 -Gerüst)

Durch Umsetzung von **12** mit einem Moläquivalent Dilithium-1,2-benzoldithiolat in Diethylether bei -30 °C ($\rightarrow 25$ °C) sollte der neutrale, hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **14** gemäß Schema 3.5 dargestellt werden.

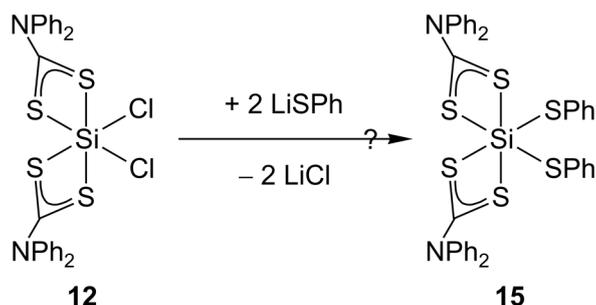


Schema 3.5. Versuchte Synthese von Verbindung **14**.

Alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Alle unlöslichen Bestandteile wurden durch Zentrifugieren abgetrennt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der feste Rückstand im Vakuum getrocknet. Aufgrund der äußerst schlechten Löslichkeit des Rohproduktes in den gängigen organischen, nicht-protischen Lösungsmitteln (mit Ausnahme von Dichlormethan) konnten keine Einkristalle erhalten werden, um das Produkt zweifelsfrei mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse identifizieren zu können. Die Analyse des Rohproduktes mittels NMR-Spektroskopie in Lösung zeigte das Vorliegen eines Substanzgemisches an, in welchem auch Verbindung **14** (Lösung, $\delta^{29}\text{Si} = -263.4$ ppm) vermutet wurde. Diese isotropen ^{29}Si -chemische Verschiebungen setzen den Trend der starken Hochfeldverschiebung mit zunehmender Zahl von Schwefelligandatom fort. Da die unbekannt Verunreinigungen in dem Substanzgemisch ebenfalls nahezu unlöslich waren, konnte das Rohprodukt nicht weiter gereinigt und dementsprechend auch keine Elementaranalyse erhalten werden. Die Identität von **14** konnte somit nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden.

3.2.4 Versuchte Synthese von Verbindung **15** (SiS_6 -Gerüst)

Durch Umsetzung von **12** mit zwei Moläquivalenten Lithiumphenylthiolat in Diethylether bei -30 °C ($\rightarrow 25$ °C) sollte der neutrale, hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **15** gemäß Schema 3.6 dargestellt werden.

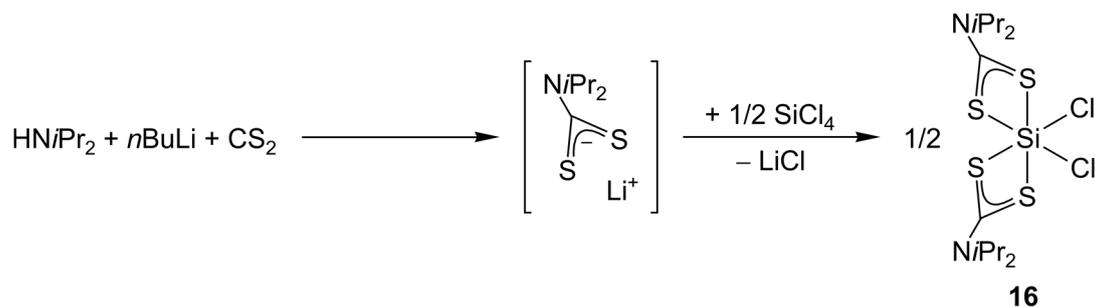


Schema 3.6. Versuchte Synthese von Verbindung **15**.

Alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Alle unlöslichen Bestandteile wurden durch Zentrifugieren abgetrennt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der feste Rückstand im Vakuum getrocknet. Aufgrund der äußerst schlechten Löslichkeit des Rohproduktes in den gängigen organischen, nicht-protischen Lösungsmitteln (mit Ausnahme von Dichlormethan) konnten keine Einkristalle erhalten werden, um das Produkt zweifelsfrei mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse identifizieren zu können. Die Analyse des Rohproduktes mittels NMR-Spektroskopie in Lösung zeigte das Vorliegen einer unbekannt Substanz an (Lösung, $\delta^{29}\text{Si} = -263.4$ ppm), bei der es sich um Verbindung **15** handeln könnte. Diese isotrope ^{29}Si -chemische Verschiebung setzt den Trend der starken Hochfeldverschiebung mit zunehmender Zahl von Schwefelligandaten fort. Eine passende Elementaranalyse konnte leider nicht erhalten werden, weshalb die Identität von **15** nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden konnte.

3.2.5 Synthese von Verbindung **16**·MeCN (SiS_4Cl_2 -Gerüst)

Der neutrale, hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **16** wurde durch Umsetzung von Diisopropylamin mit einem Moläquivalent *n*-Butyllithium und 1.5 Moläquivalenten Kohlenstoffdisulfid bei 0 °C in Diethylether und anschließende Zugabe von einem halben Moläquivalent Tetrachlorsilan bei 0 °C gemäß Schema 3.7 dargestellt.



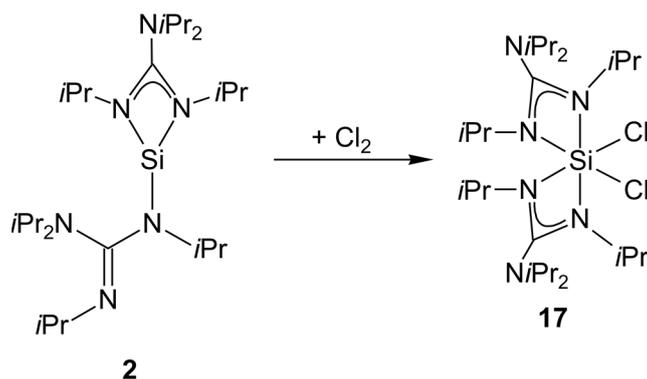
Schema 3.7. Synthese von Verbindung **16**.

Alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Alle unlöslichen Bestandteile wurden durch Zentrifugieren abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wurde dann aus Acetonitril umkristallisiert und als das Acetonitrilsolvat **16**·MeCN in einer Ausbeute von 53% als hellgelber, kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **16**·MeCN wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N, S) und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichergestellt.

3.3 Synthesen der Silicium(IV)-Komplexe mit zwei Guanidinato-liganden

3.3.1 Synthese von Verbindung 17 (SiN_4Cl_2 -Gerüst)

Durch Umsetzung des Bis(guanidinato)silylens **2** (dargestellt gemäß Lit. [6]) mit 1.1 Moläquivalenten Chlor in THF bei -78 °C ($\rightarrow 20\text{ °C}$) wurde der neutrale, hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **17** gemäß Schema 3.8 dargestellt.

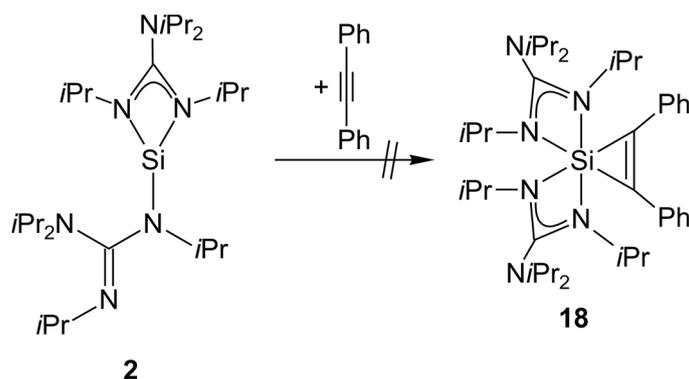


Schema 3.8. Synthese von Verbindung 17.

Verbindung **17** kristallisierte aus *n*-Hexan bei 20 °C und wurde in einer Ausbeute von 70% als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **17** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichergestellt.

3.3.2 Versuchte Synthese von Verbindung 18 (SiN_4C_2 -Gerüst)

Durch Umsetzung von **2** mit einem Moläquivalent 1,2-Diphenylethin in *n*-Pentan bei -30 °C sollte der neutrale, hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **18** gemäß Schema 3.9 dargestellt werden.

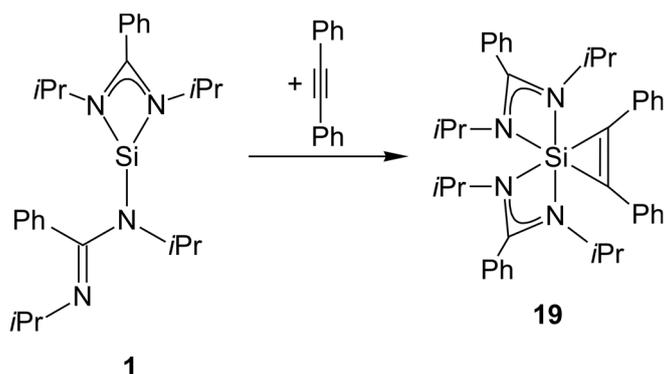


Schema 3.9. Versuchte Synthese von Verbindung **18**.

Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnte jedoch kein Feststoff, sondern lediglich eine viskose Masse erhalten werden, aus welcher Verbindung **18** nicht isoliert werden konnte. NMR-spektroskopische Untersuchungen des Rohproduktes zeigten das Vorliegen eines Substanzgemisches an, dessen Zusammensetzung nicht aufgeklärt werden konnte.

3.3.3 Exkurs: Synthese von Verbindung **19** (SiN_4C_2 -Gerüst)

Aufbauend auf den Ergebnissen einer früheren Arbeit^[34] wurde durch Umsetzung des Bis(amidinato)silylens **1** (dargestellt gemäß Lit. [50]) mit einem Moläquivalent 1,2-Diphenylethin in *n*-Pentan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ der neutrale, hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **19** gemäß Schema 3.10 dargestellt.



Schema 3.10. Synthese von Verbindung **19**.

Verbindung **19** kristallisierte aus Toluol bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ und wurde in einer Ausbeute von 82% als gelber, kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **19** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung bei tiefer Temperatur (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichergestellt.

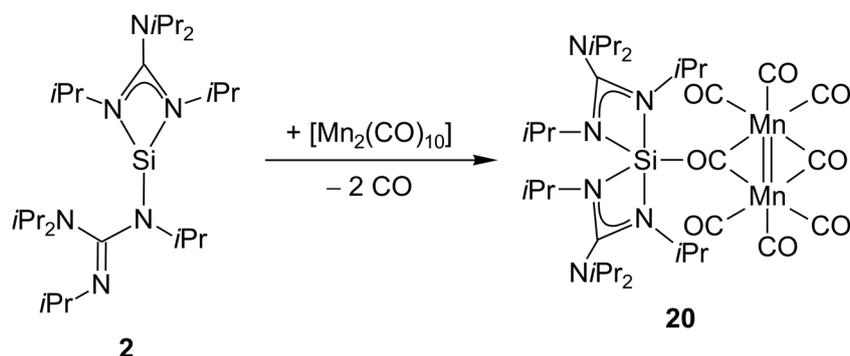
Interessanterweise ist Verbindung **19** in Lösung nur unterhalb von -20 °C über einen ausreichend langen Zeitraum stabil, um eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung durchführen zu können. Bei Raumtemperatur zersetzt sich **19** innerhalb weniger Minuten und NMR-spektroskopisch werden nur noch Zersetzungsprodukte nachgewiesen.

Vor dem Hintergrund der erfolgreichen Synthese von **19** bleibt völlig unklar, warum die Darstellung des entsprechenden Guanidinato-Analogons fehlschlug (siehe Kapitel 3.3.2).

3.4 Synthesen der Silicium(II)- und Silicium(IV)-Komplexe mit zwei Guanidinatoliganden in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen

3.4.1 Synthese von Verbindung **20** (SiN_4O -Gerüst)

Durch Umsetzung von **2** mit einem Moläquivalent Dimangandecacarbonyl in Toluol bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ ($\rightarrow 20\text{ }^\circ\text{C}$) wurde der neutrale, pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **20** gemäß Schema 3.11 dargestellt.



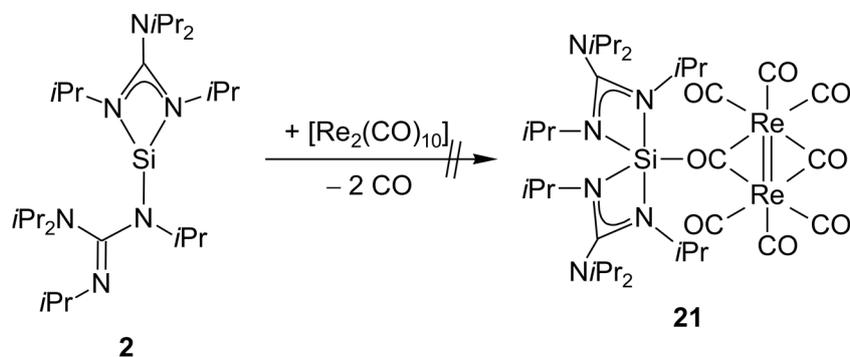
Schema 3.11. Synthese von Verbindung **20**.

Die Reaktionsmischung wurde nach dem Erwärmen auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ ungestört aufbewahrt, um direkt das Reaktionsprodukt zu kristallisieren. Verbindung **20** wurde in einer Ausbeute von 95% als dunkelrot-violetter, kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **20** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR), IR-Spektroskopie im Festkörper, Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und Pulverdiffraktometrie sichergestellt.

Bemerkenswerterweise bildet sich bei dieser Reaktion kein Produkt, das dem Formeltyp **E**, **F** oder **G** ähnelt. Stattdessen findet eine unerwartete Redoxreaktion statt. Hierbei wird formal Silicium(II) zu Silicium(IV) oxidiert und Dimangandecacarbonyl wird unter Verlust von zwei Carbonylliganden reduziert. Das Sauerstoffatom eines Carbonylliganden bindet hierbei an das Silicium(IV)-Zentrum. Da die Bindungssituation in diesem Molekül sehr komplex ist, wurden quantenchemische Berechnungen angefertigt (siehe hierzu Lit. [35]).

3.4.2 Versuchte Synthese von Verbindung 21 (SiN₄O-Gerüst)

Durch Umsetzung von **2** mit einem Moläquivalent Dirheniumdecarbonyl in Toluol bei 0 °C (→20 °C) sollte der neutrale, pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **21** – das Rhenium-Analogon zu **20** – gemäß Schema 3.12 dargestellt werden.

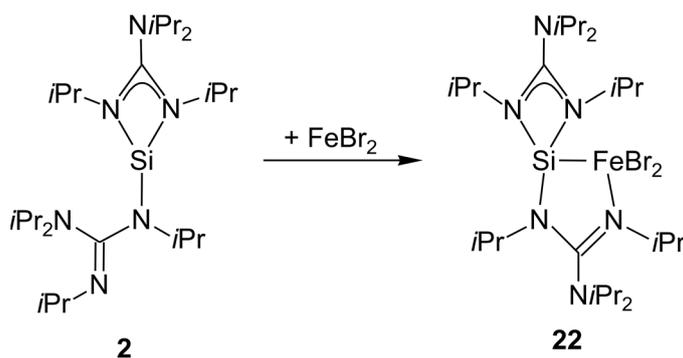


Schema 3.12. Versuchte Synthese von Verbindung **21**.

Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnten jedoch NMR-spektroskopisch nur die Edukte beobachtet werden. Auch nach zweitägigem Rühren in siedendem Toluol konnte kein Reaktionsumsatz festgestellt werden.

3.4.3 Synthese von Verbindung 22 (SiN₃Fe-Gerüst)

Durch Umsetzung von **2** mit einem Moläquivalent Eisen(II)-bromid in Toluol bei 20 °C wurde der neutrale, tetrakoordinierte Silicium(II)-Komplex **22** gemäß Schema 3.13 dargestellt.



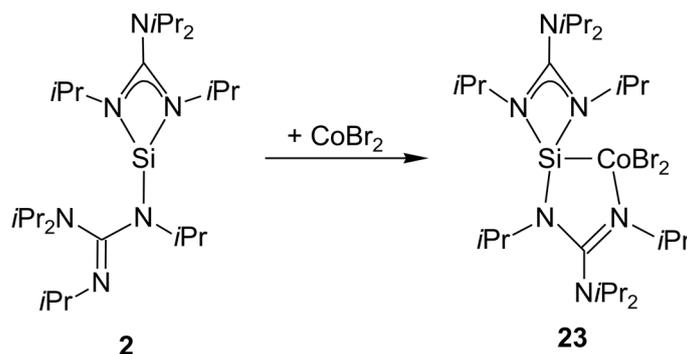
Schema 3.13. Synthese von Verbindung **22**.

Die Reaktionsmischung wurde auf ca. 40 °C erwärmt und alle unlöslichen Bestandteile wurden mittels Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde dann langsam auf –20 °C abgekühlt, um Verbindung **22** zu kristallisieren. Verbindung **22** wurde in einer Ausbeute von 55% als gelber, kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **22** wurde durch die Evans-Methode zur

Ermittlung des effektiven magnetische Moments μ_{eff} in Lösung^[36] sowie durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und Pulverdiffraktometrie sichergestellt.

3.4.4 Synthese von Verbindung 23 (SiN_3Co -Gerüst)

Durch Umsetzung von **2** mit einem Moläquivalent Cobalt(II)-bromid in Toluol bei 20 °C wurde der neutrale, tetrakoordinierte Silicium(II)-Komplex **23** gemäß Schema 3.14 dargestellt.

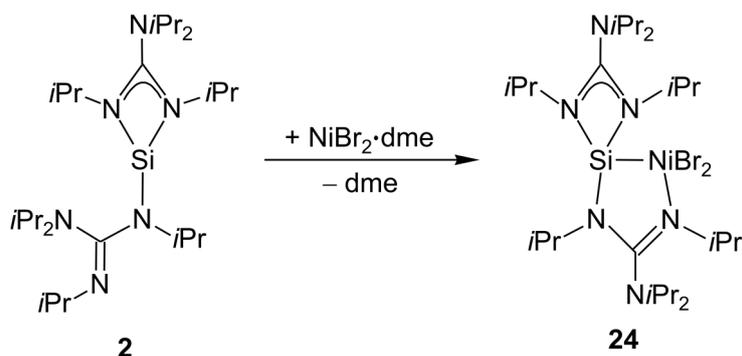


Schema 3.14. Synthese von Verbindung 23.

Die Reaktionsmischung wurde auf *ca.* 40 °C erwärmt und alle unlöslichen Bestandteile wurden mittels Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde dann eingeeengt und langsam auf –20 °C abgekühlt, um Verbindung **23** zu kristallisieren. Verbindung **23** wurde in einer Ausbeute von 55% als grüner, kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **23** wurde durch die Evans-Methode zur Ermittlung des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} in Lösung^[36] sowie durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und Pulverdiffraktometrie sichergestellt.

3.4.5 Synthese von Verbindung 24·THF (SiN_3Ni -Gerüst)

Durch Umsetzung von **2** mit einem Moläquivalent Nickel(II)-bromid-Dimethoxyethan in THF bei 0 °C wurde der neutrale, tetrakoordinierte Silicium(II)-Komplex **24** gemäß Schema 3.15 dargestellt. Die Synthese von **24** mit Nickel(II)-bromid gelang nicht; hierbei konnten nur Zersetzungsprodukte detektiert werden. Es wird vermutet, dass die Reaktion mit dem nicht-aktivierten Nickel(II)-bromid sehr langsam abläuft, wohingegen die Zersetzungsreaktionen sehr schnell stattfinden. Daher zersetzt sich das möglicherweise gebildete Produkt schneller als es isoliert werden kann.



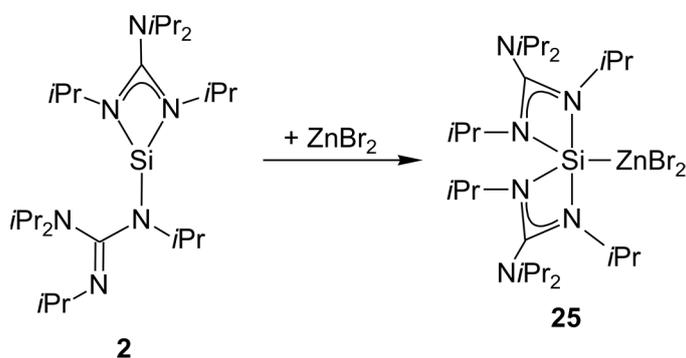
Schema 3.15. Synthese von Verbindung **24**.

Verbindung **24** kristallisierte als das THF-Solvat **24**·THF aus der eingeeengten Reaktionslösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ und wurde in einer Ausbeute von 54% als dunkellila-schwarzer, kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **24**·THF wurde durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{15}N und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und Pulverdiffraktometrie sichergestellt.

Interessanterweise entsprechen die Verbindungen **22–24** nicht dem erwarteten Formeltyp **H**, sondern ähneln eher dem Formeltyp **G**, bei dem ein Guanidinato-Ligand das Silicium- mit dem Übergangsmetallatom verbrückt. Die Verbindungen **22–24** stellen damit weitere Beispiele für diese interessante Eigenschaft des Guanidinato-Liganden dar.

3.4.6 Synthese von Verbindung **25**·0.5Et₂O (*Si*N₄Zn-Gerüst)

Durch Umsetzung von **2** mit einem Moläquivalent Zink(II)-bromid in THF bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ wurde der neutrale, pentakoordinierte Silicium(II)-Komplex **25** gemäß Schema 3.16 dargestellt.



Schema 3.16. Synthese von Verbindung **25**.

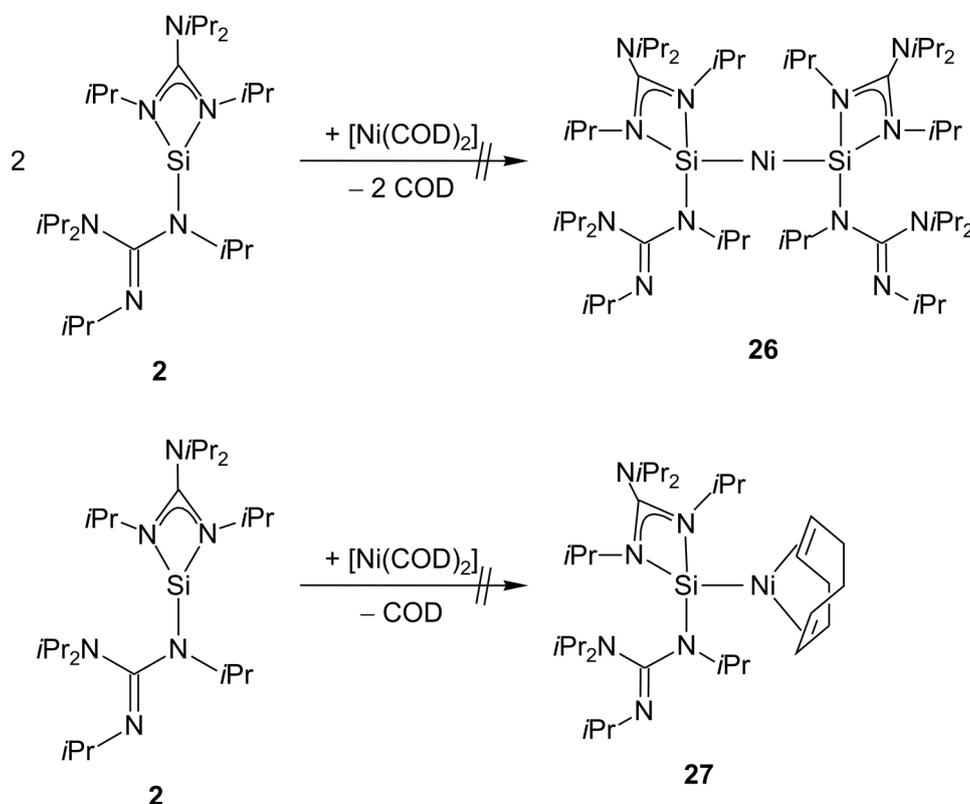
Verbindung **25** kristallisierte aus Diethylether bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ als das Hemidiethylethersolvat **25**·0.5Et₂O und wurde in einer Ausbeute von 72% als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **25**·0.5Et₂O wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und

^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichergestellt.

Die Verbindungen **22–25** stellen Lewis-Säure/Base-Addukte dar. Die Lewis-sauren Übergangsmetallsalze des Typs MBr_2 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) reagierten mit der Lewis-Base **2**. Es sei erwähnt, dass im Falle der Nickelverbindung **24** formal eine Substitutionsreaktion stattfand, da die Nickelquelle bereits ein Lewis-Säure/Base-Addukt darstellt und lediglich der Dimethoxyethanligand substituiert wurde. Interessanterweise unterscheidet sich das Koordinationsmuster der Verbindungen **22–24** von dem des Zinksilylenkomplexes **25**. Letzterer zeichnet sich durch ein pentakoordiniertes Siliciumatom mit zwei bidentat an das Silicium gebundenen Guanidinatligenanden aus und entspricht damit dem Formeltyp **H**.

3.4.7 Versuchte Synthese von Verbindung **26** und **27** (SiN_3Ni -Gerüst)

Durch Umsetzung von **2** mit einem Moläquivalent Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) bzw. von zwei Moläquivalenten **2** mit einem Moläquivalent Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) in THF oder Toluol bei Temperaturen zwischen -20 und 20 °C sollten die neutralen, tetrakoordinierten Silicium(II)-Komplexe **26** bzw. **27** gemäß Schema 3.17 dargestellt werden.

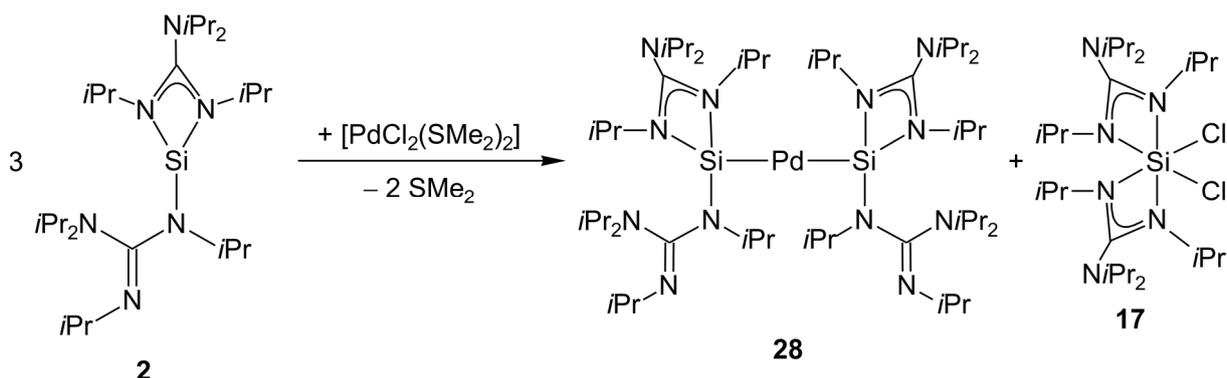


Schema 3.17. Versuchte Synthese der Verbindungen **26** und **27**.

Nach der Aufarbeitung der jeweiligen Reaktionsgemische wurden jedoch keine Feststoffe, sondern lediglich viskose Gemische erhalten, aus welchen weder Verbindung **26** noch **27** isoliert werden konnten. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten jeweils das Vorliegen von Substanzgemischen an, deren Zusammensetzung jedoch nicht aufgeklärt werden konnte.

3.4.8 Synthese von Verbindung **28** (SiN_3Pd -Gerüst)

Durch Umsetzung von drei Moläquivalenten **2** mit dem Palladium(II)-Komplex $[\text{PdCl}_2(\text{SMe}_2)_2]$ in Benzol bei 20 °C wurde der neutrale, homoleptische 14-Elektronen-Palladium(0)-Komplex **28** mit zwei trikoordinierten Bis(guanidinato)silylenliganden gemäß Schema 3.18 dargestellt. Bei der Bildung von **28** diente ein Moläquivalent **2** als Reduktionsmittel (Reduktion von Pd(II) zu Pd(0) und Oxidation von **2** zum hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplex **17**), die anderen beiden Moläquivalente von **2** substituieren nukleophil die beiden an das Palladiumatom gebundenen Dimethylsulfidliganden (SMe_2).

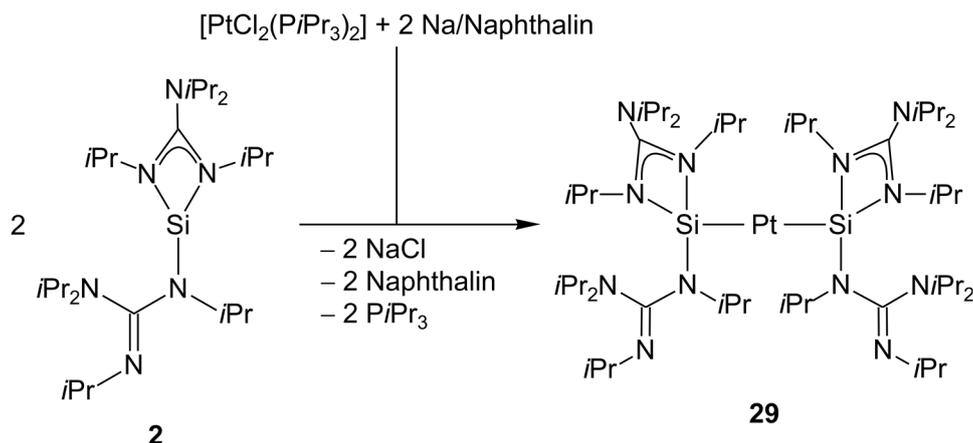


Schema 3.18. Synthese von Verbindung **28**.

Verbindung **28** kristallisierte aus der Reaktionsmischung durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei 20 °C und wurde in einer Ausbeute von 63% als gelber, kristalliner Feststoff isoliert. Das Nebenprodukt **17** verblieb in der Mutterlauge. Die Synthese von **28** erfolgte in einem J. Young-NMR-Röhrchen und wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Eine Vergrößerung der Ansatzgröße war aufgrund großer Ausbeutedefizite nicht möglich. Die Identität von **28** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichergestellt.

3.4.9 Synthese von Verbindung 29 (SiN_3Pt -Gerüst)

Der neutrale, homoleptische 14-Elektronen-Platin(0)-Komplex **29** mit zwei trikoordinierten Bis(guanidinato)silylenliganden wurde durch Umsetzung des Platin(II)-Komplexes $[PtCl_2(PiPr_3)_2]$ mit zwei Moläquivalenten Natrium/Naphthalin in THF bei 20 °C (Reduktion von Pt(II) zu Pt(0) und Bildung von NaCl) und anschließende Zugabe von zwei Moläquivalenten **2** bei 65 °C (nukleophile Substitution der beiden an Platin gebundenen $PiPr_3$ -Liganden) gemäß Schema 3.19 dargestellt.



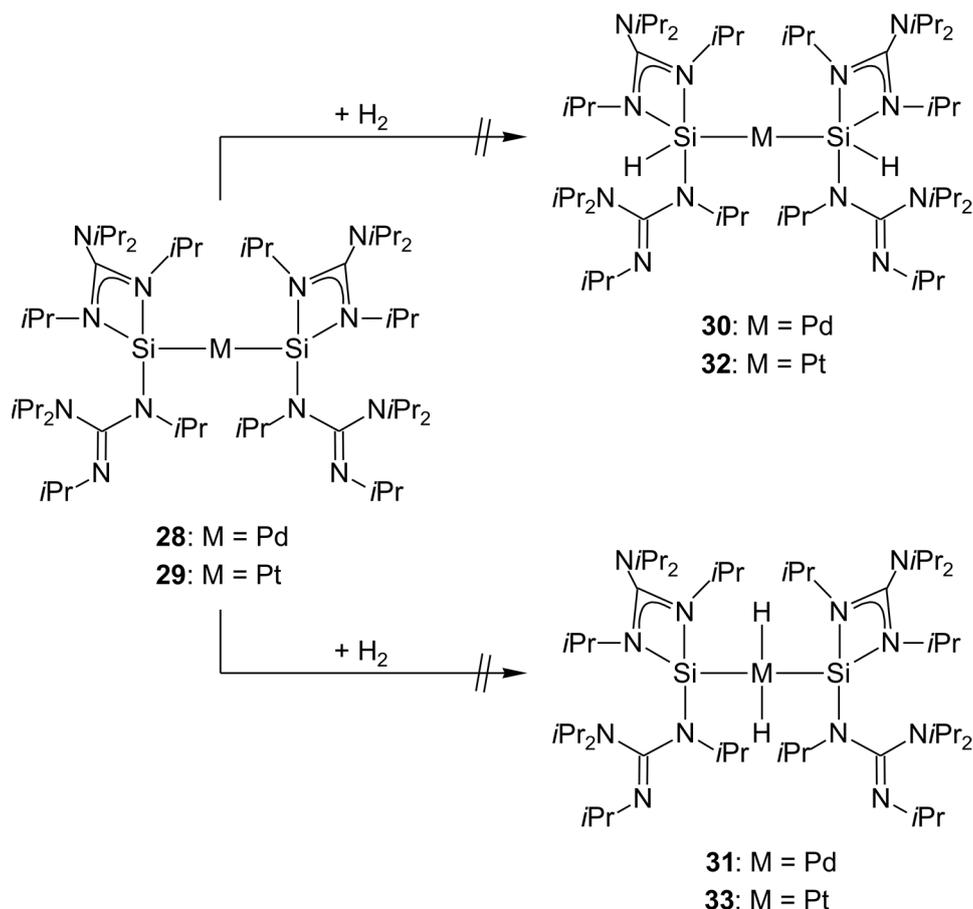
Schema 3.19. Synthese von Verbindung **29**.

Das gebildete Natriumchlorid wurde durch Filtration abgetrennt und alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches sowie das Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt. Verbindung **29** kristallisierte aus Benzol durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei 20 °C und wurde in einer Ausbeute von 66% als gelber, kristalliner Feststoff isoliert. Die Identität von **29** wurde durch NMR-Spektroskopie in Lösung (1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{195}Pt -NMR) und im Festkörper (^{15}N -, ^{29}Si - und ^{195}Pt -VACP/MAS-NMR) sowie durch Elementaranalyse (C, H, N) und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichergestellt.

Verbindung **29** ist der erste dikoordinierte Platin–Bis(silylen)-Komplex. Außerdem wurden bis dato noch keine 14-Elektronen-Komplexe des Palladiums oder Platins mit Bis(guanidinato)-silylenliganden beschrieben. Die Verbindungen **28** und **29** stellen somit die ersten Palladium- und Platin–Silylen-Komplexe mit zwei trikoordinierten Silylenliganden mit SiN_3 -Gerüst dar. Ebenfalls sind tetrakoordinierte Silicium(II)-Verbindungen mit einem SiN_3M -Gerüst (M = Pd, Pt) gänzlich neu.

3.4.10 Versuchte Synthese von **30** und **31** (*SiHN₃Pd*- bzw. *SiN₃Pd*-Gerüst)

Durch Umsetzung von **28** mit einem Moläquivalent Diwasserstoff in Benzol bei 20 °C in einem J. Young-NMR-Röhrchen sollten der neutrale, penta- bzw. der neutrale, tetrakoordinierte Komplex **30** und **31** gemäß Schema 3.20 dargestellt werden. Die NMR-spektroskopische Analyse zeigte jedoch keinerlei Reaktion an. Nach dem Einleiten von Diwasserstoff durch die Reaktionsmischung für 5 min (H_2 -Überschuss) wurde NMR-spektroskopisch eine Veränderung beobachtet, die jedoch als Zersetzungsreaktion interpretiert werden muss.



Schema 3.20. Versuchte Synthese der Verbindungen **30/31** und **32/33**.

3.4.11 Versuchte Synthese von **32** und **33** (*SiHN₃Pt*- bzw. *SiN₃Pt*-Gerüst)

Durch Umsetzung von **29** mit einem Moläquivalent Diwasserstoff in Benzol bei 20 °C in einem J. Young-NMR-Röhrchen sollten der neutrale, penta- bzw. der neutrale, tetrakoordinierte Komplex **32** und **33** gemäß Schema 3.20 dargestellt werden. Die NMR-spektroskopische Analyse zeigte jedoch keinerlei Reaktion an. Auch das Einleiten von Diwasserstoff durch die Reaktionsmischung für 5 min (H_2 -Überschuss) ergab keinen Umsatz. Erst nach Austausch der

Argonatmosphäre durch eine Wasserstoffatomsphäre im J. Young-NMR-Röhrchen wurde eine NMR-spektroskopisch eine Veränderung beobachtet, die jedoch als Zersetzungsreaktion interpretiert werden muss.

4 Kristallstrukturanalysen

Die Verbindungen **11**, **12**, **16**, **17**, **19**, **20**, **22–25**, **28** und **29** wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert. Geeignete Einkristalle wurden in inertem Öl (Perfluorpolyalkylether) montiert und in den kalten Stickstoffstrom des Diffraktometers gebracht. Die Messungen erfolgten mit Diffraktometern des Typs Stoe-IPDS (**11** und **12**·MeCN; Graphit-monochromatisierte Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Bruker X8-APEX II (**16**·MeCN, **17**, **19** und **28**; Graphit-monochromatisierte Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) oder Bruker X8-APEX II (**20**, **22**, **23**, **24**·THF, **25**·0.5Et₂O und **29**; Montel-Spiegel-monochromatisierte Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Alle Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (Programm SHELXS-97 und SHELXS-2014^[37]). Die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL-97 und SHELXL-2014.^[37] Bei der Verfeinerung der Strukturen wurde SHELXLE als GUI verwendet.^[38] Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Für an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome wurde ein Reitermodell verwendet. Unter den jeweiligen Strukturabbildungen sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben. Alle Bindungslängen und -winkel, die nicht explizit diskutiert werden, liegen im erwarteten Bereich und bedürfen daher keines weiteren Kommentars. Die vollständigen Strukturinformationen befinden sich im Anhang A. Die zur Diskussion herangezogenen Kovalenzradien sind aus Lit. [39] entnommen. Bei Verbindungen mit fünffachkoordinierten Atomen wurde die Berry-Verzerrung mit Hilfe des Programms PLATON^[40] berechnet. Die Berry-Verzerrung quantifiziert den Verzerrungsgrad beim Übergang einer idealen trigonalen Bipyramide (0%) in eine ideale quadratische Pyramide (100%) und hilft Geometrien, die zwischen den beiden Idealfällen liegen, zu beschreiben.

Die Pulverdiffraktogramme der Verbindungen **20**, **22**, **23** und **24**·THF wurden auf einem Pulverdiffraktometer des Typs Bruker D8 Discover mit DaVinci Design, einem linearen LynxEye Detektor und Göbelspiegel-fokussierter Cu- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Messungen erfolgten in Transmissionsgeometrie. Die Proben wurden in Glaskapillaren (Durchmesser 0.3 mm) präpariert und diese mit Picein luftdicht versiegelt. Aufnahme, Simulation und Analyse der Pulverdiffraktogramme erfolgte mit den Programmen der Bruker AXS Diffrac-Suite.

4.1 Kristallstruktur des pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes mit zwei *N,S*-Pyridin-2-thiolato-Liganden

4.1.1 Kristallstruktur von **11**^[a]

Verbindung **11** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen, gesättigten Lösung (Acetonitril) auf 20 °C. Die Molekülstruktur des Kations von **11** im Kristall ist in Abbildung 4.1 gezeigt.

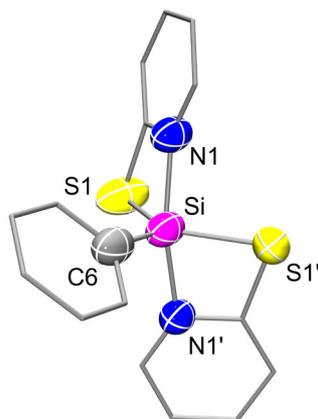


Abbildung 4.1. Molekülstruktur des Kations von **11** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–S1 2.180(2), Si–S1' 2.180(2), Si–N1 1.944(4), Si–N1' 1.944(4), Si–C6 1.848(10); S1–Si–S1' 117.77(16), S1–Si–N1 74.69(14), S1–Si–N1' 94.81(15), S1–Si–C6 121.11(8), S1'–Si–N1 94.81(15), S1'–Si–N1' 74.69(14), S1'–Si–C6 121.11(8), N1–Si–N1' 159.9(3), N1–Si–C6 100.04(17), N1'–Si–C6 100.04(17).

Die Struktur des Kations von **11** wird von einer C_2 -Symmetrie geprägt. Das Si-Koordinationspolyeder ($SiCN_2S_2$ -Gerüst) entspricht einer stark verzerrten trigonalen Bipyramide (Summe der äquatorialen Bindungswinkel: 360°) mit den beiden Schwefelatomen sowie dem Kohlenstoffatom C6 in den äquatorialen Positionen und den beiden Stickstoffatomen in den axialen Positionen. Die maximalen Abweichungen von den idealen 90° , 120° und 180° -Winkeln betragen $15.31(14)$, $2.23(16)$ bzw. $20.1(3)^\circ$. Der axiale N1–Si–N1'-Winkel beträgt $159.9(3)^\circ$ und die Berry-Verzerrung 21.9%. Die beiden chelatisierenden *N,S*-Pyridin-2-thiolatoliganden und das Siliciumatom bilden zwei stark gespannte SiSCN-Vierringe mit einem S–Si–N-Winkel von $74.69(14)^\circ$. Dieser Winkel ist im Vergleich zu den bereits beschriebenen neutralen, hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexen **5–9** ($69.95(9)$ – $72.55(9)^\circ$) etwas größer.^[33] Die

^[a] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)$ K; Raumgruppe $P3_221$; $a = 9.969(3)$ Å; $b = 9.969(3)$ Å; $c = 16.595(6)$ Å; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0333$.

beiden Si–S-Abstände (beide 2.180(2) Å) sind deutlich kürzer als in den Verbindungen **5–9** (2.3006(17)–2.4451(11) Å),^[33] ähneln jedoch anderen äquatorialen Si–S-Bindungen in pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexen.^[41] Die beiden Si–N-Abstände des Kations von **11** (beide 1.994(4) Å) sind etwas länger als in den hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexen **5–9** (1.890(4)–1.976(4) Å). Sowohl die Si–S- als auch die Si–N-Abstände entsprechen in etwa den Summen der jeweiligen Kovalenzradien (Si–S 2.21 Å, Si–N 1.87 Å).

4.2 Kristallstrukturen der hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe mit zwei *S,S'*-Dithiocarbamatoliganden

4.2.1 Kristallstruktur von **12**·MeCN^[b]

Verbindung **12**·MeCN kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen, gesättigten Lösung (Acetonitril) auf 20 °C. Die Molekülstruktur von **12** im Kristall von **12**·MeCN ist in Abbildung 4.2 gezeigt.

Das Si-Koordinationspolyeder (*SiS₄Cl₂*-Gerüst) von **12** entspricht einem stark verzerrten Oktaeder mit maximalen Abweichungen von den idealen 90- bzw. 180°-Winkeln von 13.23(3) bzw. 17.49(2)°. Der Grund für die starke Verzerrung des Koordinationspolyeders ist die hohe Ringspannung der beiden viergliedrigen SiS₂C-Ringe (S–Si–S-Winkel: 76.84(2) und 76.77(3)°), welche von den beiden *S,S'*-Dithiocarbamatoliganden und dem Siliciumatom gebildet werden. Die beiden Si–Cl-Bindungslängen (2.1557(8) und 2.1631(8) Å) sind sehr ähnlich und entsprechen ziemlich genau der Summe der jeweiligen Kovalenzradien (2.16 Å). Ein Vergleich der vier Si–S-Abstände zeigt, dass die beiden zu den Chloratomen *trans*-ständigen Si–S-Bindungen etwas länger sind (2.3396(7) und 2.3489(8) Å) als die beiden anderen Si–S-Bindungen (2.2627(7) und 2.2843(7) Å). Die sehr ähnlichen S–C-Abstände (1.7050(14)–1.7213(16) Å), die deutlich kürzer als die Summe der jeweiligen Kovalenzradien (1.81 Å) sind, die kurzen N–C-Bindungsabstände (1.3350(17) und 1.3296(19) Å), die ebenso deutlich kürzer als die Summe der jeweiligen Kovalenzradien (1.47 Å) sind, sowie die Summe der S–C–S- und S–C–N-Winkel von 360° spiegeln die Delokalisation der π -Elektronen im S₂CN-Fragment des *S,S'*-Dithiocarbamatoliganden wider.

^[b] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 173(2)$ K; Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 10.1870(19)$ Å; $b = 11.779(2)$ Å; $c = 12.474(2)$ Å; $\alpha = 82.74(2)^\circ$; $\beta = 80.73(2)^\circ$; $\gamma = 83.53(2)^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0269$.

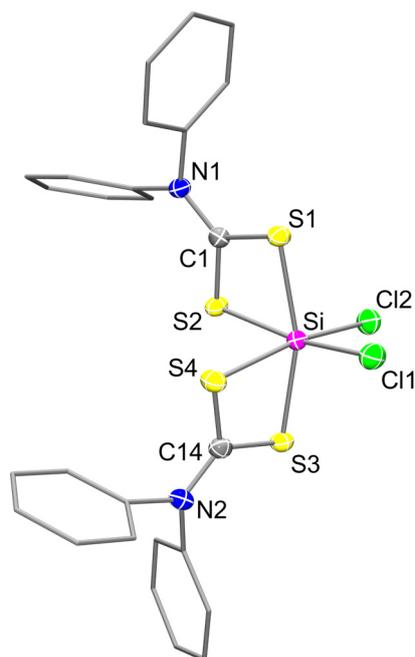


Abbildung 4.2. Molekülstruktur von **12** im Kristall von **12**·MeCN mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–Cl1 2.1557(8), Si–Cl2 2.1631(8), Si–S1 2.2627(7), Si–S2 2.3396(7), Si–S3 2.2843(7), Si–S4 2.3489(8), S1–C1 1.7181(15), S2–C1 1.7050(14), S3–C14 1.7213(16), S4–C14 1.7071(14), N1–C1 1.3350(17), N2–C14 1.3296(19); Cl1–Si–Cl2 92.15(3), Cl1–Si–S1 92.83(3), Cl1–Si–S2 169.55, Cl1–Si–S3 100.65(3), Cl1–Si–S4 90.67(3), Cl2–Si–S1 98.42(3), Cl2–Si–S2 90.92(3), Cl2–Si–S3 92.21(3), Cl2–Si–S4 168.95(2), S1–Si–S2 76.84(2), S1–Si–S3 162.51(2), S1–Si–S4 92.10(3), S2–Si–S3 89.21(3), S2–Si–S4 88.19(3), S3–Si–S4 76.77(3).

4.2.2 Kristallstruktur von **16**·MeCN^[c]

Verbindung **16**·MeCN kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen, gesättigten Lösung (Acetonitril) auf 20 °C. Die Molekülstruktur von **16** im Kristall von **16**·MeCN ist in *Abbildung 4.3* gezeigt.

Das Si-Koordinationspolyeder (*SiS₄Cl₂*-Gerüst) von **16** ähnelt sehr dem von **12** und entspricht einem stark verzerrten Oktaeder mit maximalen Abweichungen von den idealen 90- bzw. 180°-Winkeln von 13.29(5) bzw. 15.72(3)°. Die hohe Ringspannung der beiden viergliedrigen SiS₂C-Ringe (S–Si–S-Winkel: 76.71(5) und 76.84(5)°), welche von den beiden *S,S'*-Dithiocarbamatoliganden und dem Siliciumatom gebildet werden, ist ebenfalls der Grund für die

^[c] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T* = 100(2) K; Raumgruppe *P2₁/n*; *a* = 9.825(6) Å; *b* = 19.594(15) Å; *c* = 13.142(9) Å; *α* = 90°; *β* = 97.87(4)°; *γ* = 90°; *R*₁ [*I* > 2σ(*I*)] = 0.0306.

starke Verzerrung des Koordinationspolyeders. Die beiden Si–Cl-Bindungslängen (2.1765(12) und 2.1639(14) Å) sind einander sehr ähnlich und entsprechen ziemlich genau der Summe der jeweiligen Kovalenzradien. Der Vergleich der vier Si–S-Abstände zeigt, dass die beiden zu den Chloratomen *trans*-ständigen Si–S-Bindungen etwas länger sind (2.3275(15) und 2.3146(15) Å) als die beiden anderen Si–S-Bindungen (2.2571(12) und 2.2633(12) Å). Die Delokalisation der π -Elektronen im S₂CN-Fragment des *S,S'*-Dithiocarbamatoliganden spiegelt sich ebenfalls in den sehr ähnlichen, relativ kurzen S–C-Abständen (1.718(2)–1.736(2) Å), den sehr ähnlichen, relativ kurzen N–C-Bindungslängen (1.321(3) und 1.318(2) Å) und der Summe der S–C–S- und S–C–N-Winkel von 360° wider.

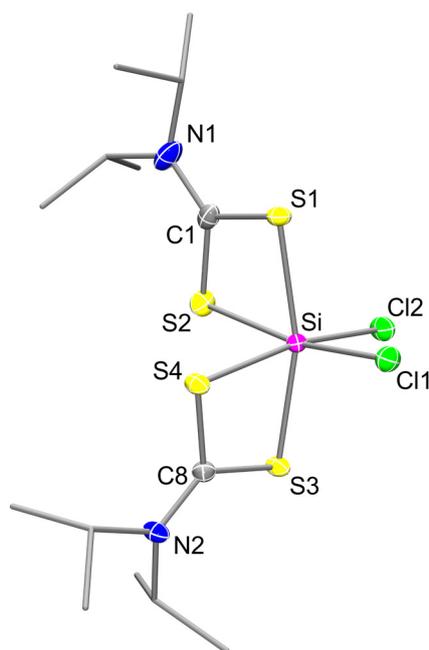


Abbildung 4.3. Molekülstruktur von **16** im Kristall von **16**·MeCN mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–Cl1 2.1765(12), Si–Cl2 2.1639(14), Si–S1 2.2571(12), Si–S2 2.3275(15), Si–S3 2.2633(12), Si–S4 2.3146(15), S1–C1 1.735(2), S2–C1 1.718(2), S3–C8 1.736(2), S4–C8 1.7219(19), N1–C1 1.321(3), N2–C8 1.318(2); Cl1–Si–Cl2 91.44(4), Cl1–Si–S1 91.93(6), Cl1–Si–S2 168.60(3), Cl1–Si–S3 99.06(6), Cl1–Si–S4 90.44(4), Cl2–Si–S1 98.97(5), Cl2–Si–S2 91.20(4), Cl2–Si–S3 92.00(5), Cl2–Si–S4 168.84(3), S1–Si–S2 76.71(5), S1–Si–S3 164.28(3), S1–Si–S4 91.96(4), S2–Si–S3 91.93(5), S2–Si–S4 89.11(3), S3–Si–S4 76.84(5).

4.3 Kristallstrukturen der hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe mit zwei Guanidinato- oder Amidinatoliganden

4.3.1 Kristallstruktur von **17**^[d]

Verbindung **17** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer heißen, gesättigten Lösung (*n*-Hexan) auf 20 °C. Die Molekülstruktur von **17** im Kristall ist in Abbildung 4.4 gezeigt.

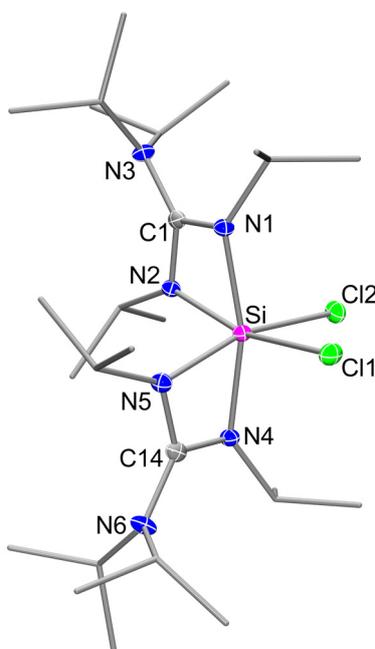


Abbildung 4.4. Molekülstruktur von **17** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–Cl1 2.2170(6), Si–Cl2 2.1993(6), Si–N1 1.8678(14), Si–N2 1.9037(14), Si–N4 1.8799(14), Si–N5 1.9103(14), N1–C1 1.352(2), N2–C1 1.331(2), N3–C1 1.381(2), N4–C14 1.346(2), N5–C14 1.323(2), N6–C14 1.391(2); Cl1–Si–Cl2 91.40(2), Cl1–Si–N1 94.79(5), Cl1–Si–N2 164.31(5), Cl1–Si–N4 95.79(5), Cl1–Si–N5 88.06(5), Cl2–Si–N1 96.28(5), Cl2–Si–N2 89.52(5), Cl2–Si–N4 94.93(5), Cl2–Si–N5 163.71(5), N1–Si–N2 69.55(6), N1–Si–N4 164.37(6), N1–Si–N5 99.99(6), N2–Si–N4 99.73(6), N2–Si–N5 95.38(6), N4–Si–N5 68.95(6).

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_4Cl_2 -Gerüst) von **17** entspricht einem stark verzerrten Oktaeder mit maximalen Abweichungen von den idealen 90- bzw. 180°-Winkeln von 21.05(6) bzw. 16.29(5)°. Der Grund für die starke Verzerrung des Koordinationspolyeders ist die hohe Ringspannung der beiden viergliedrigen SiN_2C -Ringe (N–Si–N-Winkel: 69.55(6) und 68.95(6)°), welche von den beiden Guanidinato- und dem Siliciumatom gebildet

^[d] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 12.6039(11)$ Å; $b = 15.1387(13)$ Å; $c = 17.1486(15)$ Å; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 99.234(3)^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0350$.

werden. Die beiden Si–Cl-Abstände (2.2170(6) und 2.1993(6) Å) von **17** sind etwas länger als die der strukturell ähnlichen Verbindungen **12** und **16** mit *S,S'*-Dithiocarbamatoliganden (**12**, 2.1557(8) und 2.1631(8) Å; **16**, 2.1765(12) und 2.1639(14) Å). Der Vergleich der vier Si–N-Abstände zeigt, dass die beiden zu den Chloroliganden *trans*-ständigen Si–N-Bindungen etwas länger sind (1.9037(14) und 1.9103(14) Å) als die beiden anderen Si–N-Bindungen (1.8678(14) und 1.8799(14) Å). Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits für die Si–S-Bindungen der Silicium(IV)-Komplexe **12** und **16** gemacht. Die N–C-Abstände in den beiden SiN₂C-Vierringen von **17** sind etwas kürzer (1.323(2)–1.352(2) Å) als die terminalen NiPr₂–C-Abstände (1.381(2) und 1.391(2) Å), welche jedoch auch etwas kürzer als die Summe der jeweiligen Kovalenzradien (1.47 Å) sind, was für eine starke π -Elektronendelokalisation innerhalb der SiN₂C-Vierringe und eine geringere π -Wechselwirkung mit den terminalen NiPr₂-Gruppen spricht.

4.3.2 Kristallstruktur von **19**^[e]

Verbindung **19** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung (Toluol) von 20 °C auf –40 °C. Die Molekülstruktur von **19** im Kristall ist in Abbildung 4.5 gezeigt.

Das Si-Koordinationspolyeder (*SiN₄C₂*-Gerüst) von **19** entspricht einem stark verzerrten Oktaeder mit maximalen Abweichungen von den idealen 90- bzw. 180°-Winkeln von 46.97(11) bzw. 27.41(11)°. Der Grund für die starke Verzerrung des Koordinationspolyeders ist einerseits die hohe Ringspannung der beiden viergliedrigen SiN₂C-Ringe (N–Si–N-Winkel: 67.62(9) und 67.68(9)°), welche von den beiden Amidinatoliganden und dem Siliciumatom gebildet werden, aber vor allem die sehr hohe Ringspannung des dreigliedrigen SiC₂-Rings (C–Si–C-Winkel: 43.03(11)°), welcher von den beiden Kohlenstoffatomen C33 und C34 sowie dem Siliciumatom gebildet wird. Der C–Si–C-Winkel ist denen bereits bekannter tetra- und pentakoordinierter Silacyclopropene (43.2(1)–43.9(2)°) sehr ähnlich.^[26]

^[e] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 10.892(3)$ Å; $b = 19.038(5)$ Å; $c = 17.851(5)$ Å; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 105.179(8)^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0635$.

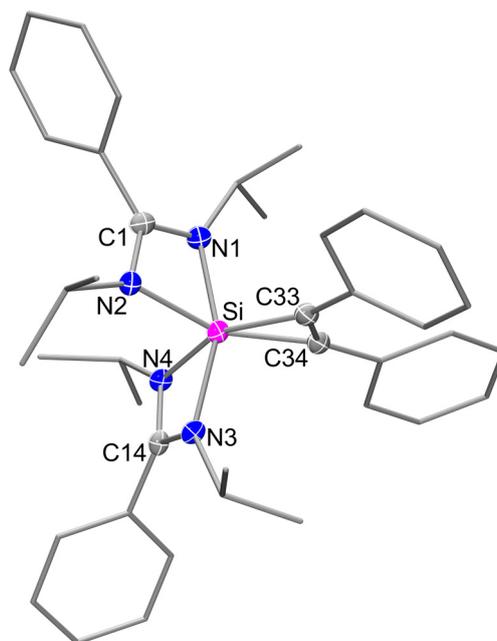
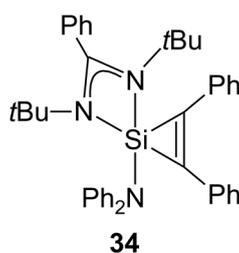


Abbildung 4.5. Molekülstruktur von **19** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–N1 1.910(2), Si–N2 1.966(2), Si–N3 1.934(2), Si–N4 1.901(2), Si–C33 1.857(3), Si–C34 1.853(3), N1–C1 1.329(3), N2–C1 1.332(3), N3–C14 1.331(3), N4–C14 1.338(3), C33–C34 1.361(4); N1–Si–N2 67.62(9), N1–Si–N3 155.68(10), N1–Si–N4 94.10(9), N1–Si–C33 101.31(10), N1–Si–C34 102.45(10), N2–Si–N3 96.61(9), N2–Si–N4 93.88(9), N2–Si–C33 111.84(11), N2–Si–C34 152.59(11), N3–Si–N4 67.68(9), N3–Si–C33 101.81(10), N3–Si–C34 99.56(10), N4–Si–C33 153.51(11), N4–Si–C34 112.70(11), C33–Si–C34 43.03(11).

Die beiden Si–C-Abstände von **19** sind mit 1.853(3) und 1.857(3) Å etwas länger als die Si–C-Abstände bereits bekannter Silacyclopropene (1.737(4)–1.839(2) Å),^[26] die vier- bzw. fünffach koordinierte Siliciumatome besitzen. Der C=C-Doppelabstand (1.361(4) Å) entspricht nahezu dem entsprechenden Abstand des bereits literaturbekannten Silacyclopropens mit einem Amidinatoliganden **34** (1.3602(16) Å).^[26f] Die vier Si–N-Bindungslängen von **19** liegen im Bereich von 1.901(2)–1.966(2) Å.



4.4 Kristallstrukturen der Silicium(II)- und Silicium(IV)-Komplexe mit Guanidinatoliganden in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen

4.4.1 Kristallstruktur von **20**^[f]

Verbindung **20** kristallisierte bei 20 °C direkt aus der Reaktionslösung (Toluol). Die Molekülstruktur von **20** im Kristall ist in Abbildung 4.6 gezeigt.

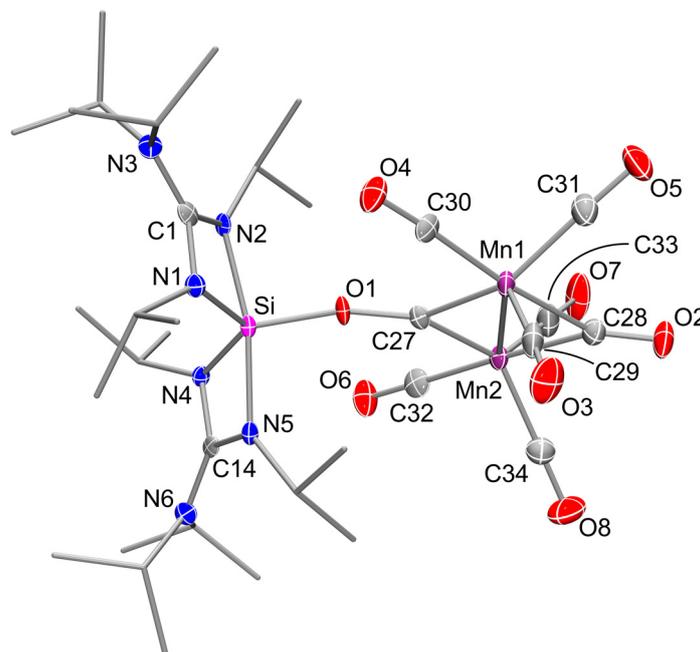


Abbildung 4.6. Molekülstruktur von **20** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mn1–Mn2 2.4835(12), Mn1–C27 1.873(4), Mn1–C28 2.002(5), Mn2–C27 1.882(5), Mn2–C28 1.982(5), Si–O1 1.637(4), Si–N1 1.793(4), Si–N2 1.864(4), Si–N4 1.798(4), Si–N5 1.860(4), O1–C27 1.319(6), O2–C28 1.180(6), N1–C1 1.381(5), N2–C1 1.339(6), N3–C1 1.360(6), N4–C14 1.375(5), N5–C14 1.334(5), N6–C14 1.356(5); O1–Si–N1 116.86(18), O1–Si–N2 93.19(17), O1–Si–N4 119.98(18), O1–Si–N5 99.11(17), N1–Si–N2 72.47(16), N1–Si–N4 123.07(19), N1–Si–N5 102.29(17), N2–Si–N4 101.16(16), N2–Si–N5 167.67(18), N4–Si–N5 71.98(16), Si–O1–C27 163.8(3), Mn1–C27–Mn2 82.82(19), Mn1–C28–Mn2 77.12(19).

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_4O -Gerüst) von **20** entspricht einer stark verzerrten trigonalen Bipyramide (Summe der äquatorialen Bindungswinkel: 360°) mit den Stickstoffatomen N1 und N4 sowie dem Sauerstoffatom O1 in den äquatorialen Positionen und den Stickstoffatomen N2 und N5 in den beiden axialen Positionen. Die maximalen

^[f] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $P2_12_12_1$; $a = 12.133(7)$ Å; $b = 14.735(5)$ Å; $c = 22.633(11)$ Å; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 90^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0428$.

Abweichungen von den idealen 90-, 120- und 180°-Winkeln betragen 18.02(16), 3.14(18) bzw. 12.33(18)°. Der N2–Si–N5-Winkel beträgt 167.67(18)° und die Berry-Verzerrung 21.3%. Der Grund für die starke Verzerrung des Si-Koordinationspolyeders ist die hohe Ringspannung der beiden viergliedrigen SiN₂C-Ringe (N–Si–N-Winkel: 72.47(16) und 71.98(16)°), welche von den beiden Guanidinatoliganden und dem Siliciumatom gebildet werden. Das Siliciumatom und die beiden Manganatome sind über eine Si–O–C-Brücke miteinander verbunden. Der Si–O–C-Winkel beträgt 163.8(3)° und ist damit ungewöhnlich groß. Außerdem ist der Si–O1-Abstand mit 1.637(4) Å relativ kurz, da äquatoriale Si–O-Bindungslängen in penta-koordinierten Silicium(IV)-Komplexen typischerweise in einem Bereich von 1.64–1.74 Å liegen (siehe hierzu Lit. [42]). Der O–C-Abstand beträgt 1.319(6) Å. Die quantenchemischen Berechnungen legten nahe, innerhalb der Si–O–C-Brücke von einem partiellen Doppelbindungscharakter der Si–O- und O–C-Bindung auszugehen.^[35] Die Mn–Mn-Bindungslänge beträgt 2.4835 Å und stellt damit den kürzesten bekannten Mn–Mn-Doppelbindungsabstand dar (siehe hierzu Lit. [43]). Die beiden Manganatome sind jeweils von drei terminalen Carbonylliganden koordiniert. Zusätzlich werden beide Manganatome von einem Carbonylliganden und der Si–O–C-Brücke verbrückt.

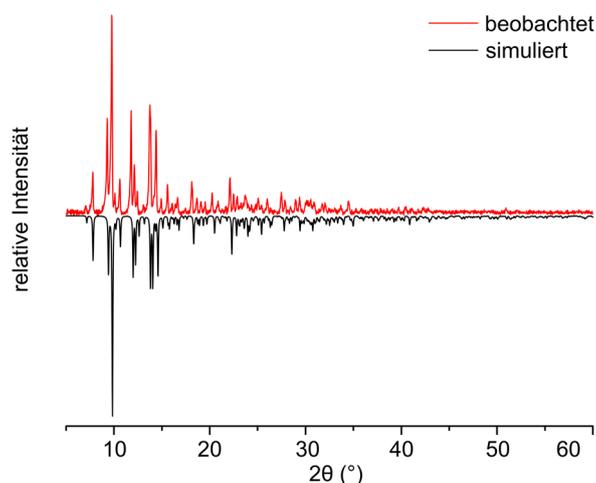


Abbildung 4.7. Pulverdiffraktogramm von **20** verglichen mit dem simulierten Pulverdiffraktogramm aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **20**.

Da es nicht möglich war, von Verbindung **20** eine Elementaranalyse zu erhalten, wurde ein Pulverdiffraktogramm von **20** angefertigt. Der Vergleich des beobachteten Pulverdiffraktogrammes mit dem Diffraktogramm, welches aus den Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse simuliert wurde, zeigt eine gute Übereinstimmung beider Diffraktogramme und damit die Phasenreinheit des isolierten Produkts **20** (siehe Abbildung 4.7).

4.4.2 Kristallstruktur von **22**^[g]

Verbindung **22** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer *ca.* 40 °C warmen, gesättigten Lösung (Toluol) auf –20 °C. Die Molekülstruktur von **22** im Kristall ist in Abbildung 4.8 gezeigt.

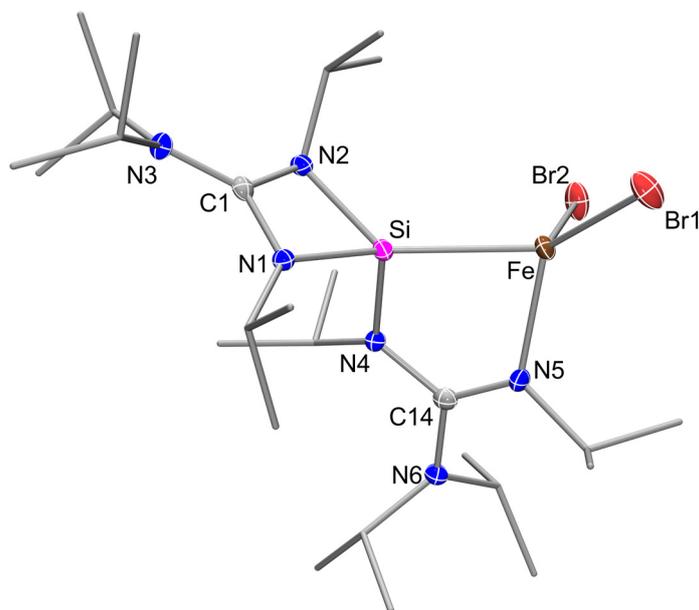


Abbildung 4.8. Molekülstruktur von **22** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–Fe 2.3808(4), Br2–Fe 2.4190(4), Fe–Si 2.3876(7), Fe–N5 2.0495(7), Si–N1 1.8366(18), Si–N2 1.8122(18), Si–N4 1.8024(18), N1–C1 1.332(3), N2–C1 1.381(3), N3–C1 1.341(3), N4–C14 1.378(3), N5–C14 1.307(3), N6–C14 1.392(3); Br1–Fe–Br2 116.458(15), Br1–Fe–Si 121.968(19), Br1–Fe–N5 124.59(5), Br2–Fe–Si 107.438(19), Br2–Fe–N5 99.78(5), Si–Fe–N5 79.78(5), Fe–Si–N1 143.01(6), Fe–Si–N2 130.23(6), Fe–Si–N4 92.69(9), N1–Si–N2 72.38(8), N1–Si–N4 107.12(8), N2–Si–N4 109.72(8).

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN₃Fe-Gerüst) von **22** entspricht einem stark verzerrten Tetraeder mit einer maximalen Abweichung vom idealen Tetraederwinkel (109.47°) von 37.09(8)°. Der Grund für diese starke Verzerrung des Koordinationspolyeders ist die hohe Ringspannung in dem viergliedrigen SiN₂C-Ring (N–Si–N-Winkel: 72.38(8)°), welcher von dem bidentat an das Siliciumatom gebundenen Guanidinatoliganden mit dem Siliciumatom gebildet wird. Das Eisenatom ist tetraedrisch umgeben mit einer maximalen Abweichung vom idealen Tetraederwinkel von 29.69(5)°. Die Ringspannung in dem fünfgliedrigen FeSiN₂C-Ring kann hierfür als Grund angesehen werden. Der Fe–Si-Abstand beträgt 2.3876(7) Å und ist damit

^[g] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 9.5136(8)$ Å; $b = 12.8106(9)$ Å; $c = 14.3093(10)$ Å; $\alpha = 84.646(3)^\circ$; $\beta = 80.049(3)^\circ$; $\gamma = 76.912(4)^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0282$.

etwas länger als andere bekannte Fe–Si-Abstände in Eisencarbonyl–Silylen-Komplexen (2.1634(9)–2.3630(8) Å)^[27] – mit Ausnahme der „pincer type“-Eisen–Silylen-Komplexe von Driess *et al.* (2.5110(7)/2.5256(7) Å).^[27g]

Verbindung **22** besitzt einen Guanidinatoliganden, der bidentat ausschließlich an das Siliciumatom gebunden ist, sowie einen Guanidinatoliganden, der das Silicium- mit dem Eisenatom verbrückt. Die Si–N-Abstände zeigen keine eindeutigen Trends und sind ähnlich lang (1.8024(18)–1.8366(18) Å). Außerdem sind auch die N–C-Abstände innerhalb des ausschließlich an das Siliciumatom gebundenen Guanidinatoliganden sehr ähnlich (1.332(3)–1.381(3) Å), was auf eine ausgeprägte π -Elektronendelokalisation über das N₃C-Gerüst schließen lässt. Im Gegensatz dazu finden sich große Unterschiede in den N–C-Bindungslängen des verbrückenden Guanidinatoliganden. Der N4–C14- und der N6–C14-Abstand sind signifikant länger (1.378(3) und 1.392(3) Å) als der N5–C14-Abstand (1.307(3) Å). Man kann dies als eine echte Doppelbindung der N5–C14-Bindung sowie zwei Einfachbindungen zwischen N4 und C14 bzw. N6 und C14 verstehen. Das Stickstoffatom N4 sollte demnach als Amido-Stickstoffatom betrachtet werden, wohingegen es sich bei dem Stickstoffatom N5 um ein Imido-Stickstoffatom handelt.

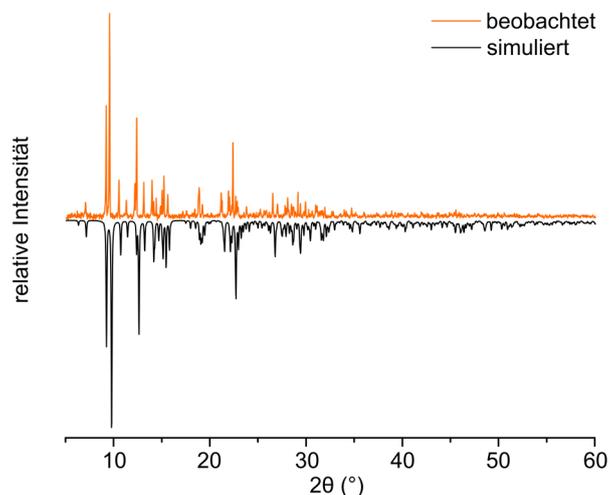


Abbildung 4.9. Pulverdiffraktogramm von **22** verglichen mit dem simulierten Pulverdiffraktogramm aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **22**.

Da es nicht möglich war, von Verbindung **22** eine Elementaranalyse zu erhalten, wurde ein Pulverdiffraktogramm von **22** angefertigt. Der Vergleich des beobachteten Pulverdiffraktogrammes mit dem Diffraktogramm, welches aus den Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse simuliert wurde, zeigt eine gute Übereinstimmung beider Diffraktogramme und damit die Phasenreinheit des isolierten Produkts **22** (siehe Abbildung 4.9).

4.4.3 Kristallstruktur von **23**^[h]

Verbindung **23** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer *ca.* 40 °C warmen, gesättigten Lösung (Toluol) auf –20 °C. Die Molekülstruktur von **23** im Kristall ist in Abbildung 4.10 gezeigt.

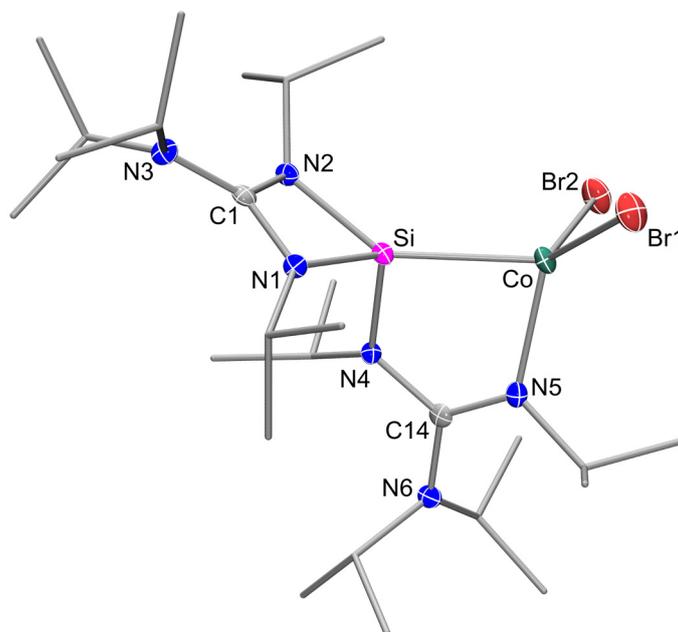


Abbildung 4.10. Molekülstruktur von **23** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–Co 2.3884(10), Br2–Co 2.3784(9), Co–Si 2.3245(13), Co–N5 2.0285(16), Si–N1 1.8275(15), Si–N2 1.8384(17), Si–N4 1.8127(16), N1–C1 1.331(2), N2–C1 1.368(2), N3–C1 1.350(2), N4–C14 1.384(2), N5–C14 1.313(2), N6–C14 1.396(2); Br1–Co–Br2 116.01(3), Br1–Co–Si 117.20(2), Br1–Co–N5 119.46(5), Br2–Co–Si 109.01(4), Br2–Co–N5 109.24(5), Si–Co–N5 80.68(5), Co–Si–N1 129.08(5), Co–Si–N2 141.52(5), Co–Si–N4 94.89(5), N1–Si–N2 72.07(6), N1–Si–N4 106.58(7), N2–Si–N4 110.08(6).

Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_3Co -Gerüst) von **23** entspricht einem stark verzerrten Tetraeder mit einer maximalen Abweichung vom idealen Tetraederwinkel (109.47°) von $37.40(6)^\circ$. Der Grund für diese starke Verzerrung des Koordinationspolyeders ist die hohe Ringspannung in dem viergliedrigen SiN_2C -Ring (N–Si–N-Winkel: $72.07(6)^\circ$), welcher von dem bidentat an das Siliciumatom gebundenen Guanidinatoliganden mit dem Siliciumatom gebildet wird. Das Cobaltatom ist tetraedrisch umgeben mit einer maximalen Abweichung vom idealen Tetraederwinkel von $28.79(5)^\circ$. Die Ringspannung in dem fünfgliedrigen CoSiN_2C -

^[h] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $Pbca$; $a = 18.507(14)$ Å; $b = 18.060(11)$ Å; $c = 20.299(10)$ Å; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 90^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0225$.

Ring kann hierfür als Grund angesehen werden. Der Co–Si-Abstand beträgt 2.3245(13) Å und ist deutlich länger als die Co–Si-Abstände in dem einzigen bekannten anderen Cobalt(II)–Silylen-Komplex mit tetraedrisch umgebenem Cobaltatom (2.1940(5)/2.1793(5) Å).^[28c] Das gleiche gilt für bekannte Cobalt(I)–Silylen-Komplexe, die wesentlich kürzere Co–Si-Abstände besitzen (2.1143(4)–2.1553(9) Å).^[24]

Verbindung **23** besitzt wie **22** einen Guanidinatoliganden, der bidentat ausschließlich an das Siliciumatom gebunden ist, sowie einen Guanidinatoliganden, der das Silicium- mit dem Cobaltatom verbrückt. Die Si–N-Abstände zeigen keine eindeutigen Trends und sind ähnlich lang (1.8127(16)–1.8384(17) Å). Außerdem sind auch die N–C-Abstände innerhalb des ausschließlich an das Siliciumatom gebundenen Guanidinatoliganden sehr ähnlich (1.331(2)–1.368(2) Å), was auf eine ausgeprägte π -Elektronendelokalisation über das N₃C-Gerüst schließen lässt. Im Gegensatz dazu finden sich große Unterschiede in den N–C-Bindungslängen des verbrückenden Guanidinatoliganden. Der N4–C14- und der N6–C14-Abstand sind signifikant länger (1.384(2) bzw. 1.396(2) Å) als der N5–C14-Abstand (1.313(2) Å). Man kann dies als eine echte Doppelbindung der N5–C14-Bindung sowie zwei Einfachbindungen zwischen N4 und C14 bzw. N6 und C14 verstehen. Bei dem Stickstoffatom N4 handelt es sich demnach um ein Amido-Stickstoffatom, wohingegen N5 ein Imido-Stickstoffatom ist.

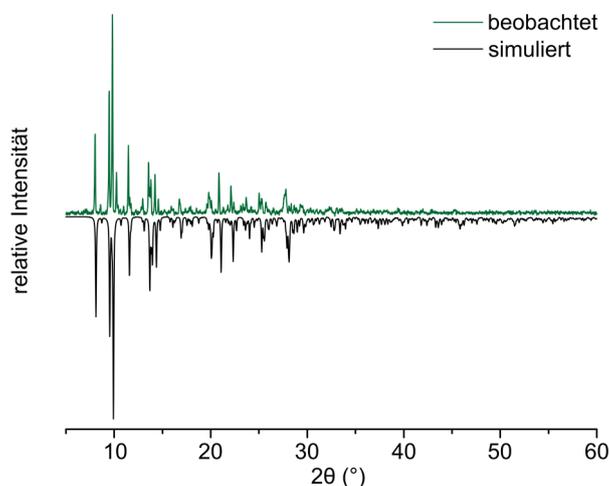


Abbildung 4.11. Pulverdiffraktogramm von **23** verglichen mit dem simulierten Pulverdiffraktogramm aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **23**.

Da es nicht möglich war, von Verbindung **23** eine Elementaranalyse zu erhalten, wurde ein Pulverdiffraktogramm von **23** angefertigt. Der Vergleich des beobachteten Pulverdiffraktogrammes mit dem Diffraktogramm, welches aus den Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse simuliert wurde, zeigt eine gute Übereinstimmung beider Diffraktogramme und damit die Phasenreinheit des isolierten Produkts **23** (siehe Abbildung 4.11).

4.4.4 Kristallstruktur von 24·THF^[i]

Verbindung **24**·THF kristallisierte direkt durch Abkühlen der Reaktionslösung (THF) auf -40 °C . Die Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle **24a** und **24b** im Kristall von **24**·THF sind in Abbildung 4.12 gezeigt.

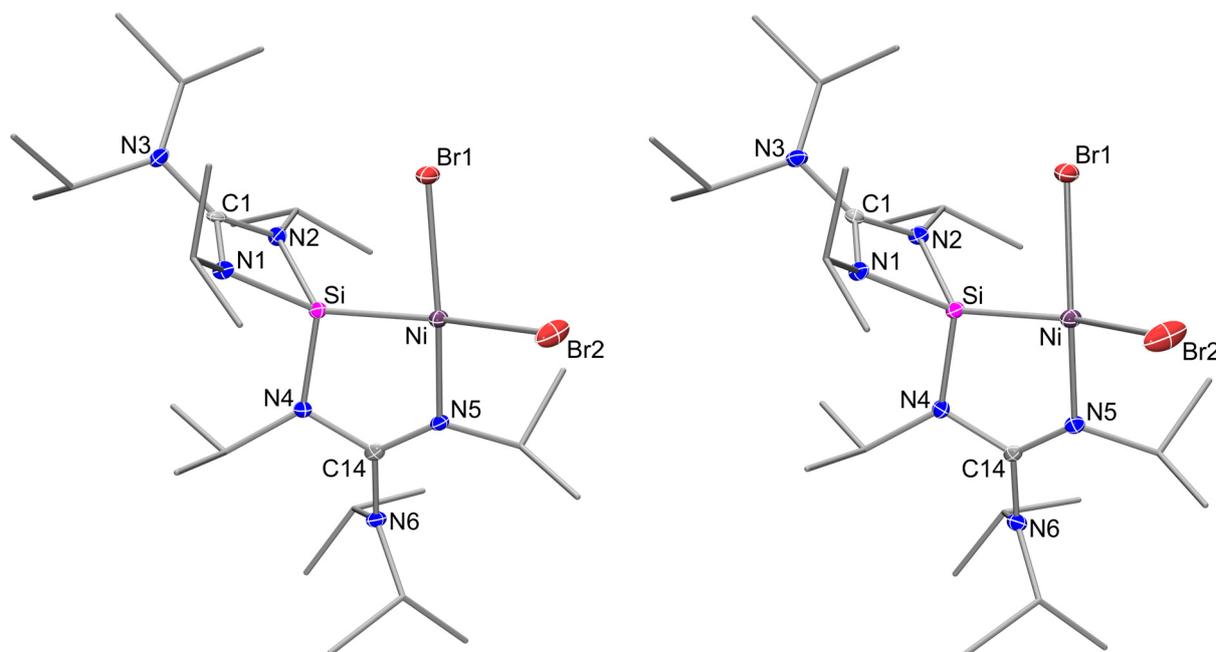


Abbildung 4.12. Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle **24a** (links) und **24b** (rechts) im Kristall von **24**·THF mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **24a**: Br1–Ni 2.3159(15), Br2–Ni 2.4448(8), Ni–Si 2.1186(11), Ni–N5 1.933(3), Si–N1 1.810(3), Si–N2 1.810(3), Si–N4 1.762(3), N1–C1 1.366(4), N2–C1 1.350(4), N3–C1 1.355(4), N4–C14 1.387(4), N5–C14 1.313(4), N6–C14 1.393(4); Br1–Ni–Br2 93.95(2), Br1–Ni–Si 84.74(3), Br1–Ni–N5 158.06(8), Br2–Ni–Si 157.57(3), Br2–Ni–N5 103.69(8), Si–Ni–N5 83.79(8), Ni–Si–N1 126.96(10), Ni–Si–N2 129.83(9), Ni–Si–N4 101.80(9), N1–Si–N2 72.92(12), N1–Si–N4 110.67(12), N2–Si–N4 113.00(13). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **24b**: Br1–Ni 2.3254(15), Br2–Ni 2.4270(8), Ni–Si 2.1132(11), Ni–N5 1.931(3), Si–N1 1.800(3), Si–N2 1.803(3), Si–N4 1.769(3), N1–C1 1.371(4), N2–C1 1.352(4), N3–C1 1.352(4), N4–C14 1.396(4), N5–C14 1.308(4), N6–C14 1.390(4); Br1–Ni–Br2 95.14(3), Br1–Ni–Si 86.10(3), Br1–Ni–N5 156.90(8), Br2–Ni–Si 153.10(3), Br2–Ni–N5 103.38(8), Si–Ni–N5 83.58(8), Ni–Si–N1 125.27(10), Ni–Si–N2 130.42(9), Ni–Si–N4 102.60(10), N1–Si–N2 73.18(12), N1–Si–N4 109.75(12), N2–Si–N4 113.45(13).

Die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle **24a** und **24b** im Kristall von **24**·THF sind sehr ähnlich. Die Si-Koordinationspolyeder (SiN₃Ni-Gerüst) entsprechen stark verzerrten Tetraedern mit maximalen Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel (109.47°) von

^[i] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)\text{ K}$; Raumgruppe $P2_1$; $a = 10.301(3)\text{ Å}$; $b = 21.994(14)\text{ Å}$; $c = 16.279(6)\text{ Å}$; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 92.818(15)^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0233$.

36.55(12) bzw. 36.29(12)°. Der Grund für diese starke Verzerrung der Koordinationspolyeder ist die hohe Ringspannung in den viergliedrigen SiN₂C-Ringen (N–Si–N-Winkel: 72.92(12) bzw. 73.18(12)°), welche von den bidentat an die Siliciumatome gebundenen Guanidinatoliganden mit den Siliciumatomen gebildet werden. Die Nickelatome sind quadratisch-planar umgeben mit Abweichungen von den idealen 90- und 180°-Winkeln im Bereich von 3.90(3)–13.69(8) bzw. von 21.94(8)–26.90(3)°. Die Ringspannung in den fünfgliedrigen NiSiN₂C-Ringen kann hierfür als Grund angesehen werden. Die Ni–Si-Abstände betragen 2.1186(11) bzw. 2.1132(11) Å und sind damit etwas kürzer als jene bekannter Nickel(II)–Silylen-Komplexe (2.1553(8)–2.1737(7) Å),^[29j,1] liegen aber im typischen Bereich für Nickel–Silylen-Bindungslängen (2.0369(6)–2.275(1) Å).^[29]

Verbindung **24** besitzt wie die Verbindungen **22** und **23** einen Guanidinatoliganden, der bidentat ausschließlich an das Siliciumatom gebunden ist, sowie einen Guanidinatoliganden, der das Silicium- mit dem Nickelatom verbrückt. Die Si–N1- und Si–N2-Bindungslängen sind nahezu identisch (1.800(3)–1.810(3) Å), wohingegen die Si–N4-Abstände etwas kürzer sind (1.762(3) und 1.760(3) Å). Die N–C-Bindungslängen innerhalb des ausschließlich an das Siliciumatom gebundenen Guanidinatoliganden sind sehr ähnlich (1.350(4)–1.371(4) Å), was auf eine ausgeprägte π -Elektronendelokalisation über das N₃C-Gerüst schließen lässt. Auch bei den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen von **24** finden sich große Unterschiede in den N–C-Bindungslängen des verbrückenden Guanidinatoligandens. Die N4–C14- und N6–C14-Abstände sind signifikant länger (1.387(4) bzw. 1.396(4) und 1.393(4) bzw. 1.390(4) Å) als die N5–C14-Abstände (1.313(4) bzw. 1.308(4) Å). Auch hier kann man echte Doppelbindungen der N5–C14-Bindungen sowie jeweils zwei Einfachbindungen zwischen N4 und C14 bzw. N6 und C14 annehmen. Die Stickstoffatome N4 sollten demnach als Amido-Stickstoffatome betrachtet werden, wohingegen die Stickstoffatome N5 als Imido-Stickstoffatome verstanden werden sollten.

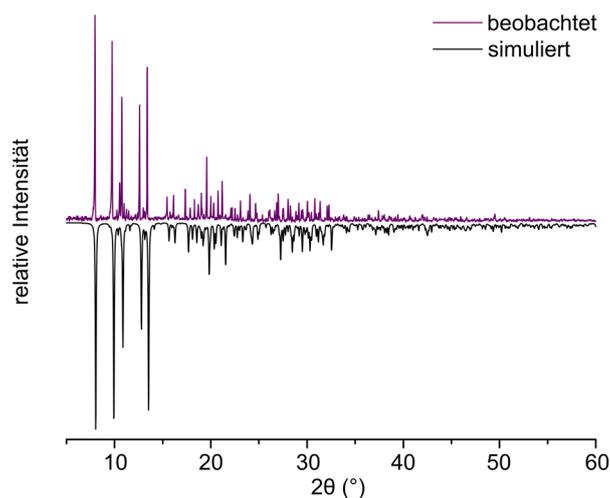


Abbildung 4.13. Pulverdiffraktogramm von **24**·THF verglichen mit dem simulierten Pulverdiffraktogramm aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **24**·THF.

Da es nicht möglich war, von Verbindung **24**·THF eine Elementaranalyse anzufertigen, wurde ein Pulverdiffraktogramm von **24**·THF angefertigt. Der Vergleich des beobachteten Pulverdiffraktogrammes mit dem Diffraktogramm, welches aus den Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse simuliert wurde, zeigt eine gute Übereinstimmung beider Diffraktogramme und damit die Phasenreinheit des isolierten Produkts **24**·THF (siehe Abbildung 4.13).

4.4.5 Kristallstruktur von **25**·0.5Et₂O^[j]

Verbindung **25**·0.5Et₂O kristallisierte durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung (Diethylether) auf –40 °C. Die Molekülstruktur von **25** im Kristall von **25**·0.5Et₂O ist in Abbildung 4.14 gezeigt.

[j] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 20.939(5)$ Å; $b = 12.415(3)$ Å; $c = 14.412(3)$ Å; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 102.649(5)^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0663$.

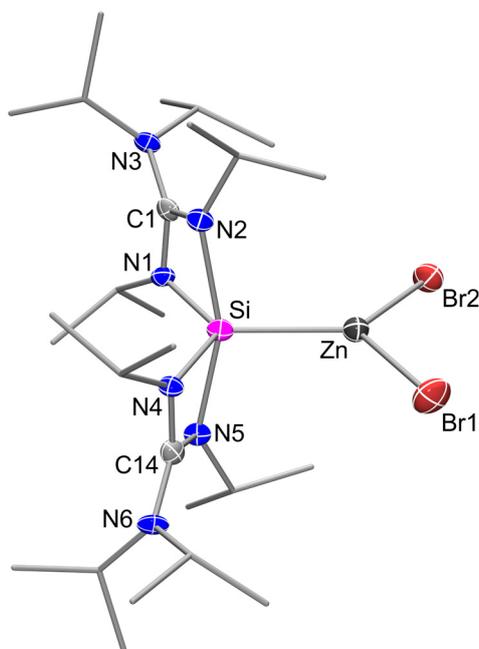
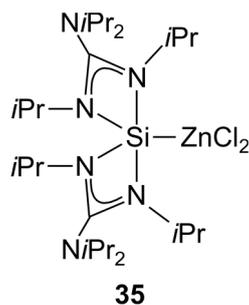


Abbildung 4.14. Molekülstruktur von **25** im Kristall von **25**·0.5Et₂O mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zn–Br1 2.3659(10), Zn–Br2 2.3522(10), Zn–Si 2.3564(18), Si–N1 1.803(5), Si–N2 2.050(5), Si–N4 1.823(5), Si–N5 1.999(5), N1–C1 1.354(7), N2–C1 1.331(7), N3–C1 1.386(7), N4–C14 1.348(7), N5–C14 1.331(7), N6–C14 1.369(7); Br1–Zn–Br2 114.01(4), Br1–Zn–Si 118.11(5), Br2–Zn–Si 127.84(5), Zn–Si–N1 122.59(17), Zn–Si–N2 100.29(14), Zn–Si–N4 119.02(16), Zn–Si–N5 100.97(15), N1–Si–N2 68.4(2), N1–Si–N4 118.4(2), N1–Si–N5 100.1(2), N2–Si–N4 99.7(2), N2–Si–N5 158.7(2), N4–Si–N5 69.35(19).

Das Si-Koordinationspolyeder (*SiN₄Zn*-Gerüst) von **25** entspricht einer stark verzerrten trigonalen Bipyramide (Summe der äquatorialen Bindungswinkel: 360°) mit den Stickstoffatomen N1 und N4 sowie dem Zinkatom in den äquatorialen Positionen und den Stickstoffatomen N2 und N5 in den beiden axialen Positionen. Die maximalen Abweichungen von den idealen 90-, 120- und 180°-Winkeln betragen 21.6(2), 2.59(17) bzw. 21.3(2)°. Der N2–Si–N5-Winkel beträgt 158.7(2)° und die Berry-Verzerrung 24.4%. Der Grund für die starke Verzerrung des Koordinationspolyeders ist die hohe Ringspannung der beiden viergliedrigen SiN₂C-Ringe (N–Si–N-Winkel: 68.4(2) und 69.35(19)°), welche von den beiden Guanidinatligenanden und dem Siliciumatom gebildet werden. Der Vergleich der vier Si–N-Abstände zeigt, dass erwartungsgemäß die äquatorialen Si–N-Bindungen (1.803(5) und 1.823(5) Å) kürzer sind als die beiden axialen Si–N-Bindungen (2.050(5) und 1.999(5) Å). Der Zn–Si-Abstand liegt bei 2.3564(18) Å und ist damit etwas kürzer als jene bekannter Zink–Silylen-Komplexe (2.3750(9)–2.443(1) Å).^[30] Die analoge Verbindung **35** mit Chloro- statt Bromoliganden am Zinkatom besitzt einen nahezu identischen Zn–Si-Abstand von 2.3531(9) Å.^[44]



Das Zinkatom von Verbindung **25** ist trigonal-planar koordiniert. Die Zn–Si-Bindungslänge von **25** liegt zwischen den Fe–Si- und Co–Si-Bindungslängen der Verbindungen **22** (2.3876(7) Å) bzw. **23** (2.3245(13) Å), allerdings ist dort die Si-Koordinationszahl eine andere (5 vs. 4), weshalb eine Einordnung dieser Bindungslängen nur bedingt möglich ist. Die beiden Zn–Br-Abstände sind sehr ähnlich (2.3659(10) und 2.3522(10) Å) und die Summe der Si–Zn–Br- und Br–Zn–Br-Winkel beträgt 360°.

4.4.6 Kristallstruktur von **28**^[k]

Verbindung **28** kristallisierte durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels (Benzol) in der Glovebox bei 20 °C. Die Molekülstruktur von **28** im Kristall ist in Abbildung 4.15 gezeigt.

^[k] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: $T = 100(2)$ K; Raumgruppe $Pccn$; $a = 16.591(11)$ Å; $b = 18.757(12)$ Å; $c = 19.962(15)$ Å; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 90^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0431$.

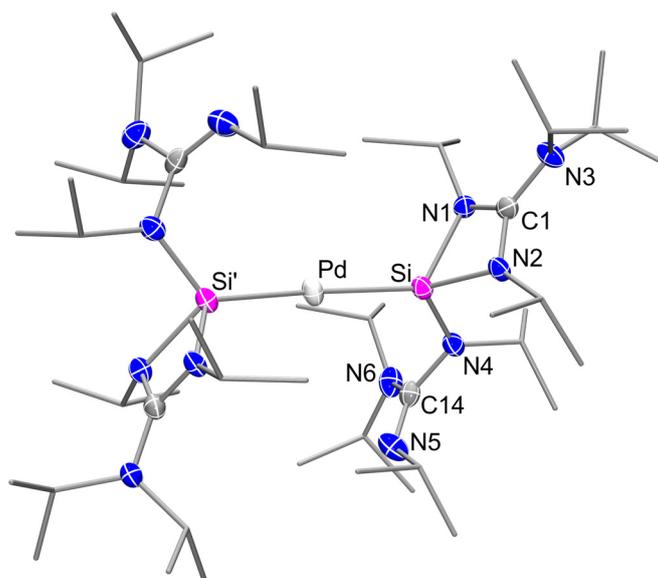
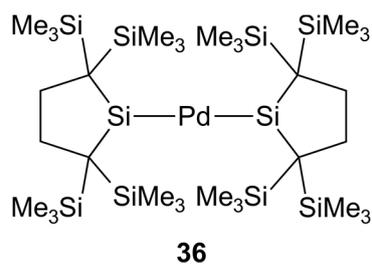


Abbildung 4.15. Molekülstruktur von **28** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd–Si 2.3120(13), Si–N1 1.903(3), Si–N2 1.879(3), Si–N4 1.752(3), N1–C1 1.348(4), N2–C1 1.331(4), N3–C1 1.376(8), N4–C14 1.420(6), N5–C14 1.265(6), N6–C14 1.413(7); Si–Pd–Si' 171.77(5), Pd–Si–N1 122.61(9), Pd–Si–N2 119.63(9), Pd–Si–N4 125.12(9), N1–Si–N2 69.19(11), N1–Si–N4 102.84(11), N2–Si–N4 103.31(12).

Die Molekülstruktur von **28** wird durch eine Gleitspiegelebene geprägt, die zu identischen geometrischen Parametern für die beiden Silylenhälften führt. Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_3Pd -Gerüst) von **28** entspricht einem stark verzerrten Tetraeder mit einer maximalen Abweichung vom idealen Tetraederwinkel (109.47°) von $40.28(11)^\circ$. Der Grund für diese starke Verzerrung des Koordinationspolyeders ist die hohe Ringspannung in dem viergliedrigen SiN_2C -Ring (N–Si–N-Winkel: $69.19(11)^\circ$), welcher von dem bidentat an das Siliciumatom gebundenen Guanidinatoliganden mit dem Siliciumatom gebildet wird. Das Palladiumatom ist nahezu linear koordiniert ($171.77(5)^\circ$). Dieser Winkel ist etwas kleiner als der in dem von Kira *et al.* beschriebenen Palladium(0)-Komplex **36** ($179.28(4)^\circ$).^[31f] Die Abweichungen vom idealen 180° -Winkel können durch Dispersionswechselwirkungen zwischen den großen Moleküloberflächen der beiden Silylenliganden erklärt werden.^[45] Der Pd–Si-Abstand beträgt $2.3120(13)$ Å und ist damit etwas länger als die der analogen Palladium(0)-Verbindung **36** ($2.260(1)$ und $2.263(1)$ Å). Dieses spiegelt die unterschiedlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften der beiden Silylene in den homoleptischen Palladium(0)-bis(silylen)-Komplexen **28** und **36** wider. Die beiden Si–N-Abstände des bidentaten Guanidinatoliganden von **28** ($1.903(3)$ und $1.879(3)$ Å) sind deutlich länger als der Si–N-Abstand des monodentat

gebundenen Guanidinatoliganden (1.752(3) Å).



4.4.7 Kristallstruktur von **29**^[1]

Verbindung **29** kristallisierte durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels (Benzol) in der Glovebox bei 20 °C. Die Molekülstruktur von **29** im Kristall ist in Abbildung 4.16 gezeigt.

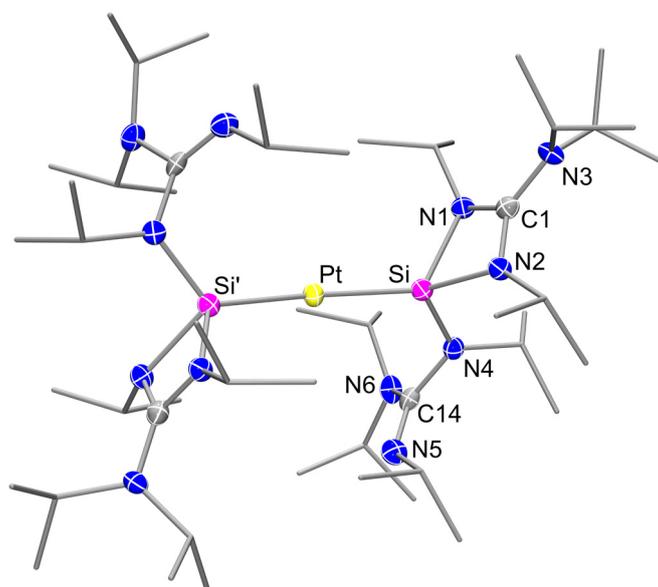
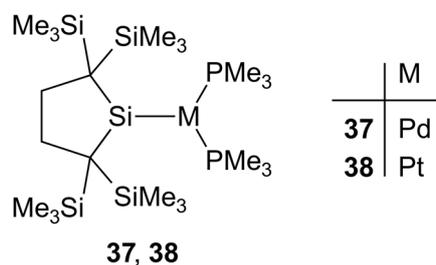


Abbildung 4.16. Molekülstruktur von **29** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–Si 2.2739(14), Si–N1 1.886(3), Si–N2 1.868(3), Si–N4 1.747(3), N1–C1 1.349(5), N2–C1 1.325(5), N3–C1 1.370(5), N4–C14 1.414(9), N5–C14 1.244(10), N6–C14 1.423(10); Si–Pt–Si' 171.21(5), Pt–Si–N1 122.81(11), Pt–Si–N2 119.29(10), Pt–Si–N4 124.32(11), N1–Si–N2 69.63(13), N1–Si–N4 103.31(14), N2–Si–N4 103.96(14).

Die Verbindungen **28** und **29** kristallisieren mit isotypen Kristallstrukturen in der orthorhombischen Raumgruppe *Pccn*. Die Molekülstruktur von **29** wird deshalb ebenso wie die von **28** durch eine Gleitspiegelebene geprägt, die zu identischen geometrischen Parametern für die

^[1] Ausgewählte Parameter der Kristallstrukturanalyse: *T* = 100(2) K; Raumgruppe *Pccn*; *a* = 16.601(13) Å; *b* = 18.634(9) Å; *c* = 19.949(13) Å; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 90^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0281$.

beiden Silylenhälften führt. Das Si-Koordinationspolyeder (SiN_3Pt -Gerüst) von **29** entspricht einem stark verzerrten Tetraeder mit einer maximalen Abweichung vom idealen Tetraederwinkel (109.47°) von $39.84(13)^\circ$. Der Grund für diese starke Verzerrung des Koordinationspolyeders ist die hohe Ringspannung in dem viergliedrigen SiN_2C -Ring (N–Si–N-Winkel: $69.63(13)^\circ$), welcher von dem bidentat an das Siliciumatom gebundenen Guanidinatoliganden mit dem Siliciumatom gebildet wird. Das Platinatom von **29** ist nahezu linear koordiniert ($171.21(5)^\circ$), wobei dieser Winkel wiederum etwas geringer ist als der in dem Palladium(0)-Komplex **36** ($179.28(4)^\circ$).^[31f] Die Abweichungen vom idealen 180° -Winkel können auch hier durch Dispersionswechselwirkungen zwischen den großen Moleküloberflächen der beiden Silylenliganden erklärt werden.^[45] Der Pt–Si-Abstand beträgt $2.2739(14)$ Å und ist damit etwas kürzer als der Pd–Si-Abstand in **28** ($2.3120(13)$ Å). Ein ähnlicher Trend wurde bei den analogen, heteroleptischen Pd(0)- und Pt(0)-Komplexen **37** (Pd–Si: $2.2395(8)$ Å) und **38** (Pt–Si: $2.2123(13)$ Å) beobachtet. Wie auch im Falle von **28** sind die beiden Si–N-Abstände des bidentaten Guanidinatoliganden von **29** ($1.886(3)$ und $1.868(3)$ Å) deutlich länger als der Si–N-Abstand des monodentat gebundenen Guanidinatoliganden ($1.747(3)$ Å).



5 NMR-Untersuchungen

5.1 NMR-Untersuchungen der Silicium(IV)-Komplexe mit zwei *N,S*-Pyridin-2-thiolatoliganden

Die neutralen, hexakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen **5–9** mit zwei *N,S*-Pyridin-2-thiolato-, einem Phenyl- und einem (Pseudo)halogenoliganden wurden bereits weitestgehend in der Diplomarbeit NMR-spektroskopisch untersucht. Diese Daten wurden nun durch die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen der beiden neuen Silicium(IV)-Komplexe **10** und **11** ergänzt. Außerdem wird an dieser Stelle eine ausführliche Analyse der Dynamikphänomene der Verbindungen **5–10** in Lösung vorgenommen, die in der Diplomarbeit aus Zeitgründen nicht möglich war.

5.1.1 NMR-Untersuchungen des hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **10** und des pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **11**

Der neutrale, hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **10** und der ionische, pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **11** wurden durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie in Lösung (CD_2Cl_2 ; ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) untersucht. Die isotrope ^{29}Si -chemische Verschiebung von **10** im Festkörper ist aufgrund von $^1J(^{29}\text{Si},\text{X})$ -Kopplungen ($\text{X} = ^{79}\text{Br}$ ($I = 3/2$), ^{81}Br ($I = 3/2$)) des Siliciumatoms mit den beiden NMR-aktiven Bromisotopen ^{79}Br (Häufigkeit: 50.7%) und ^{81}Br (Häufigkeit: 49.3%) stark verbreitert (siehe Abbildung 5.1). Zusätzlich trägt ein weiteres Phänomen zur Strukturierung und Verbreiterung des Resonanzsignals bei: Die MAS-Methode kann den Effekt der dipolaren Kopplung für einen Spin- $1/2$ -Kern nicht vollständig unterdrücken, wenn dieser mit einem Quadrupolkern koppelt, der eine Quadrupolfrequenz nahe der Zeeman-Frequenz besitzt.^[46]

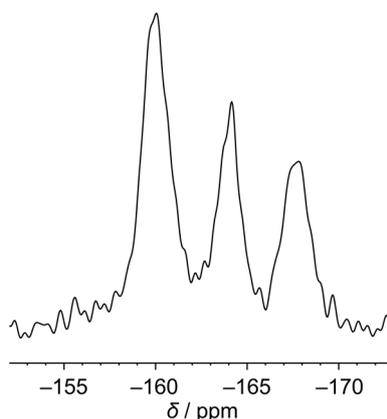


Abbildung 5.1. Ausschnitt aus dem ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektrum (79.5 MHz) von **10** ($T = 22\text{ }^\circ\text{C}$).

Sowohl der hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **10** als auch der pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **11** besitzen für ihre jeweilige Koordinationszahl typische isotrope ^{29}Si -chemische Verschiebungen. Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen zwischen Festkörper und Lösung (CD_2Cl_2) sind für beide Verbindungen äußerst gering (siehe Tabelle 5.1), sodass von sehr ähnlichen Strukturen in beiden Phasen ausgegangen werden kann. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung **11** in Lösung wurde bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen, da **11** bei $23\text{ }^\circ\text{C}$ ein so starkes dynamisches Verhalten zeigte, dass bei dieser Temperatur kein Resonanzsignal detektiert werden konnte. Im Gegensatz zu den Verbindungen **5–10** wurde für Verbindung **11** bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ nur ein Satz von Resonanzsignalen beobachtet. Der Grund hierfür liegt in der C_2 -Symmetrie des pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **11**.

Tabelle 5.1. Vergleich der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen [ppm] von **5–11** im Festkörper ($T = 22\text{ }^\circ\text{C}$) und in Lösung (CD_2Cl_2 , $T = 23\text{ }^\circ\text{C}$).

| Verbindung | $\delta^{29}\text{Si}$ (Festkörper) | $\delta^{29}\text{Si}$ (Lösung) | Gerüst |
|------------|---|---------------------------------|------------------------------------|
| 5 | -156.9 bis -153.4, -152.9 bis -149.0 ^[a] | -154.1 | $\text{SiN}_2\text{S}_2\text{CCl}$ |
| 6 | -150.2 ^[b] | -149.0 ^[c] | $\text{SiN}_2\text{S}_2\text{CF}$ |
| 7 | -156.2 | -153.9 | $\text{SiN}_3\text{S}_2\text{C}$ |
| 8 | -165.5 | -163.7 | $\text{SiN}_3\text{S}_2\text{C}$ |
| 9 | -170.3 | -168.7 | $\text{SiN}_3\text{S}_2\text{C}$ |
| 10 | -167.8 bis -160.0 ^[a] | -164.4 | $\text{SiN}_2\text{S}_2\text{CBr}$ |
| 11 | -76.5 | -77.2 ^[d] | $\text{SiN}_2\text{S}_2\text{C}$ |

[a] Multiplet aufgrund von dipolarer Kopplung. [b] Dublet, $^1J(^{19}\text{F}, ^{29}\text{Si}) = 268\text{ Hz}$. [c] Dublet, $^1J(^{19}\text{F}, ^{29}\text{Si}) = 275\text{ Hz}$. [d] Spektrum bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen.

Der Vergleich der isotropen ^{15}N -chemischen Verschiebungen macht deutlich, dass sich, wie bei den Verbindungen **5–9**, auch im Falle der Verbindung **10** die beiden Stickstoffatome der beiden

N,S-Pyridin-2-thiolatoliganden unterscheiden, was durch die unterschiedlichen Atome, die sich jeweils *trans*-ständig zu den Stickstoffatomen befinden, verursacht wird (siehe Tabelle 5.2). Die beiden Stickstoffatome von Verbindung **11** unterscheiden sich allerdings nicht. Als Grund hierfür kann erneut die C_2 -Symmetrie des kationischen, pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **11** angesehen werden.

Tabelle 5.2. Vergleich der isotropen ^{15}N -chemischen Verschiebungen [ppm] von **5–11** im Festkörper ($T = 22\text{ °C}$).

| Verbindung | $\delta^{15}\text{N}$ (<i>N,S</i> -Pyridin-2-thiolatoligand) | $\delta^{15}\text{N}$ (Pseudohalogenoligand) |
|------------|---|---|
| 5 | –133.8, –110.2 | |
| 6 | –135.7, –109.6 | |
| 7 | –135.5, –107.9 | –303.2 (<i>NNN</i>), –208.4 (<i>NNN</i>), –138.4 (<i>NMN</i>) |
| 8 | –134.8, –110.0 | –325.7 (<i>NCO</i>) |
| 9 | –136.0, –110.7 | –233.9 (<i>NCS</i>) |
| 10 | –133.5, –109.1 | |
| 11 | –126.6 | |

5.1.2 Diskussion der Dynamikphänomene der Verbindungen **5–10** in Lösung

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung **5** in Lösung (CD_2Cl_2) zeigt ein Resonanzsignal bei 23 °C ($\delta^{29}\text{Si} = -154.1\text{ ppm}$). Allerdings weisen die NMR-Spektren im Festkörper und die Kristallstruktur von **5** auf die Existenz zweier Diastereomere hin (Verhältnis 1:1).^[33] Um diese Beobachtung weiter zu untersuchen, wurden VT-NMR-Experimente mit Verbindung **5** durchgeführt. Nach Abkühlen einer Lösung von **5** in CD_2Cl_2 von 23 auf -70 °C konnte im ^{29}Si -NMR-Spektrum die Aufspaltung des Resonanzsignals in zwei Signale ($\delta^{29}\text{Si} = -156.4$ und -155.4 ppm ; Verhältnis 4:1) beobachtet werden (siehe Abbildung 5.2). Diese beiden Resonanzsignale deuten auf die Existenz zweier Diastereomere hin, welche bei diesen Temperaturen auf der NMR-Zeitachse konfigurationsstabil sind.

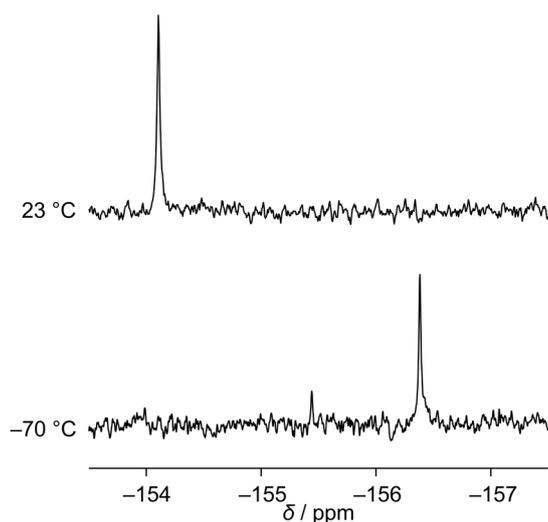
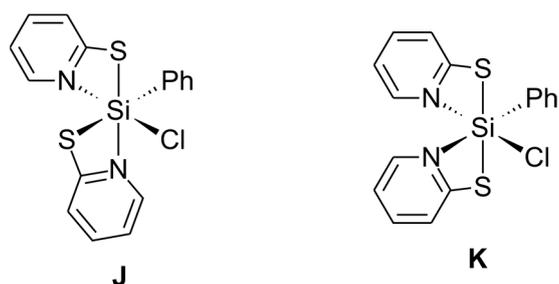


Abbildung 5.2. Ausschnitte aus den ^{29}Si -NMR-Spektren (99.4 MHz, CD_2Cl_2) von **5** bei 23 und -70 °C. Gezeigt ist die Temperaturabhängigkeit der ^{29}Si -NMR-Resonanzsignale der beiden Diastereomere von **5**. Die Veränderung der NMR-Signale in Abhängigkeit von der Temperatur ist vollkommen reversibel.

Bei -70 °C werden in Übereinstimmung mit dem ^{29}Si -NMR-Spektrum auch im ^1H -NMR-Spektrum zwei Sätze von Resonanzsignalen beobachtet. Abbildung 5.3 zeigt die Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von **5** im Temperaturbereich von 23 bis -70 °C und spiegelt das dynamische Verhalten der beiden Diastereomere wider, welches als Isomerisierung bei höheren Temperaturen (Überführung in das thermodynamisch stabilere Isomer) verstanden werden kann. Quantenchemische Rechnungen haben ergeben, dass die vorherrschende Spezies das Isomer **J** und die andere Spezies das Isomer **K** ist.^[47]



Analog wie für Verbindung **5** zeigen auch die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren von **6–10** in Lösung (CD_2Cl_2) nur einen Satz von Resonanzsignalen bei 23 °C und jeweils einen doppelten Signalsatz bei -70 °C (allerdings mit einem für jede Verbindung unterschiedlichen Verhältnis der ^1H -NMR-Resonanzsignale (**6**, 18:1; **7**, 8:1; **8**, 17:1; **9**, 3:1; **10**, 1.2:1)).

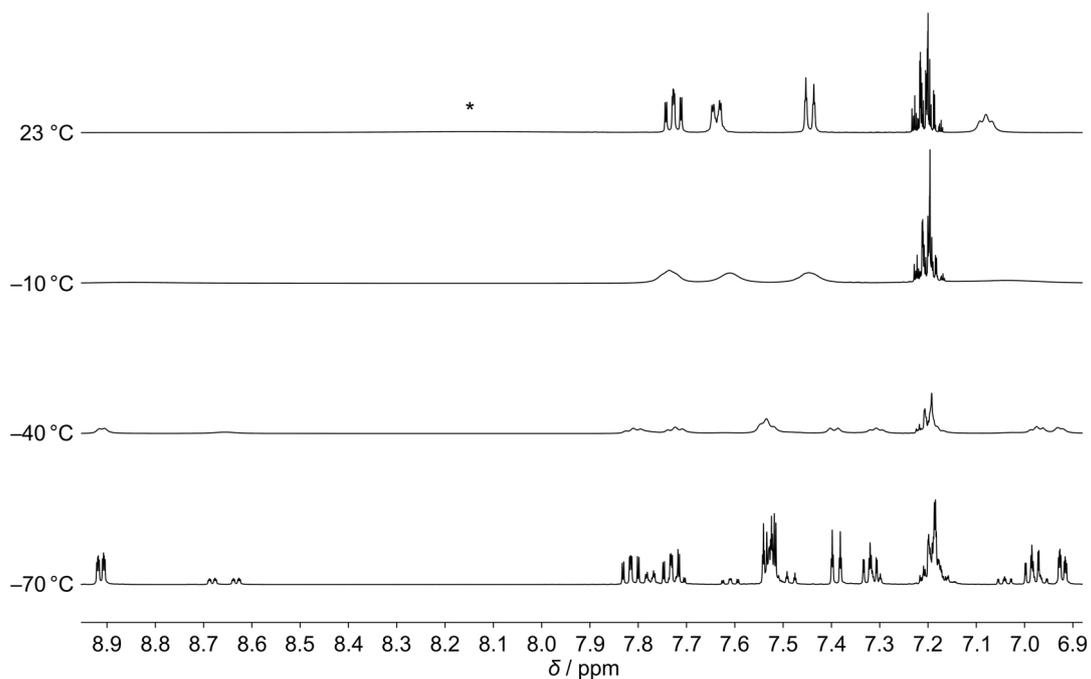


Abbildung 5.3. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (500.1 MHz, CD_2Cl_2) von **5** als Funktion der Temperatur. Gezeigt ist die Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Resonanzsignale der beiden Diastereomere von **5** im Temperaturbereich von 23 bis -70 °C. Die Veränderung der NMR-Signale in Abhängigkeit von der Temperatur ist vollkommen reversibel (* breites Resonanzsignal der Pyridin-*H*-6-Protonen bei ca. 8.15 ppm).

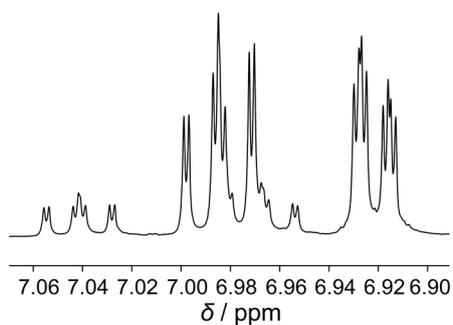


Abbildung 5.4. Vergrößerung eines Teilausschnitts aus dem ^1H -NMR-Spektrum (500.1 MHz, CD_2Cl_2) von **5** bei -70 °C. Gezeigt ist das Resonanzsignal von jeweils zwei Protonen der beiden Diastereomere (Verhältnis 4:1).

5.2 NMR-Untersuchungen der Silicium(IV)-Komplexe mit zwei S,S'-Dithiocarbamatoliganden

Die neutralen, hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe **12** und **16** wurden durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie in Lösung (CD_2Cl_2 ; ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) untersucht. Beide Verbindungen zeigen in den ^{29}Si -NMR-Spektren stark hochfeldverschobene Resonanzsignale (**12**: $\delta^{29}\text{Si}$ (Festkörper) = -238.6 ppm, $\delta^{29}\text{Si}$ (Lösung) = -237.0 ppm; **16**: $\delta^{29}\text{Si}$ (Festkörper) = -231.8 ppm, $\delta^{29}\text{Si}$ (Lösung) = -232.3 ppm) mit nur geringen Unterschieden in den isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen im Festkörper und in Lösung (**12**, $|\Delta\delta^{29}\text{Si}| = 1.6$ ppm; **16**, $|\Delta\delta^{29}\text{Si}| = 0.5$ ppm; siehe Tabelle 5.3), was auf jeweils sehr ähnliche Strukturen in beiden Phasen hinweist. Die starke Hochfeldverschiebung der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen ist selbst für hexakoordinierte Komplexe ungewöhnlich, da diese meist im Bereich von -130 bis etwa -190 ppm liegen.

Tabelle 5.3. Vergleich der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen [ppm] von **12** und **16** im Festkörper ($T = 22$ °C) und in Lösung ($T = 25$ °C).

| Verbindung | $\delta^{29}\text{Si}$ (Festkörper) | $\delta^{29}\text{Si}$ (Lösung) ^[b] | $ \Delta\delta^{29}\text{Si} $ | Gerüst |
|------------|-------------------------------------|--|--------------------------------|---------------------------|
| 12 | -238.6 ^[a] | -237.0 | 1.6 | SiS_4Cl_2 |
| 16 | -231.8 ^[a] | -232.3 | 0.5 | SiS_4Cl_2 |

[a] Verbindungen **12** und **16** wurden als die Acetonitril-Solvate **12**·MeCN bzw. **16**·MeCN untersucht. [b] Die Spektren wurden in CD_2Cl_2 aufgenommen.

Die Protonen der Phenylringe von **12** zeigen im ^1H -NMR-Spektrum ein komplexes Multiplett. Die Dithiocarbamatokohlenstoffatome besitzen eine isotrope ^{13}C -chemische Verschiebung von 203.3 ppm. Das ^1H -NMR-Spektrum von **16** ist von Dynamik geprägt: So wurden sowohl für die Methylprotonen als auch für die Me_2CH -Protonen breite Singulets beobachtet. Das ^{13}C -Resonanzsignal von **16** bei 193.8 ppm konnte den Dithiocarbamatokohlenstoffatomen zugeordnet werden.

5.3 NMR-Untersuchungen der Silicium(IV)-Komplexe mit zwei Guanidinatoliganden

5.3.1 NMR-Untersuchungen des hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **17**

Der neutrale, hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **17** mit zwei Guanidinatoliganden und zwei Chloroliganden wurde durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie in Lösung (C_6D_6 ; ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) untersucht. Die isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen im Festkörper ($\delta^{29}\text{Si} = -182.2$ ppm) und in Lösung ($\delta^{29}\text{Si} = -181.4$ ppm) sind annähernd identisch ($|\Delta\delta^{29}\text{Si}| = 0.8$ ppm) und lassen daher auf sehr ähnliche Strukturen in beiden Phasen schließen (siehe Tabelle 5.4). Das ^{15}N -NMR-Spektrum im Festkörper zeigt drei Paare von Signalen, wobei zwei Paare einander stärker ähneln als dem dritten, welches den Amidostickstoffatomen im Rückgrat der Guanidinatoliganden zuzuordnen ist (siehe Abbildung 5.5).

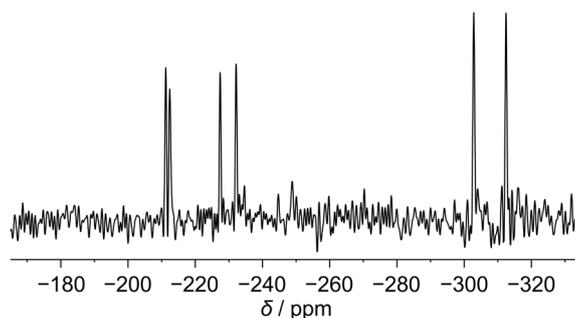


Abbildung 5.5. Ausschnitt aus dem ^{15}N -VACP/MAS-NMR-Spektrum (40.6 MHz) von **17** ($T = 22$ °C).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **17** in Lösung zeigt für die Methylprotonen sechs Dubletts und für die Me_2CH -Protonen drei Septetts, wobei eines davon verbreitert ist. Das ^{13}C -Resonanzsignal bei 167.2 ppm konnte den N_3C -Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Die Lage der isotropen ^{13}C -chemischen Verschiebung und das Vorhandensein nur eines einzigen Resonanzsignals in diesem Bereich belegen erneut den bidentat bindenden Charakter der beiden Guanidinatoliganden, wie er auch in der Kristallstrukturanalyse beobachtet wurde.

Tabelle 5.4. Vergleich der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen [ppm] von **17** und **19** im Festkörper ($T = 22\text{ °C}$) und in Lösung ($T = 25\text{ °C}$).

| Verbindung | $\delta^{29}\text{Si}$ (Festkörper) | $\delta^{29}\text{Si}$ (Lösung) | $ \Delta\delta^{29}\text{Si} $ | Gerüst |
|------------|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| 17 | -182.2 | -181.4 ^[a] | 0.8 | SiN_4Cl_2 |
| 19 | -207.2 | -205.0 ^[b] | 2.2 | SiN_4C_2 |

[a] Das Spektrum wurde in C_6D_6 aufgenommen. [b] Verbindung **19** wurde aufgrund der Temperaturempfindlichkeit in Lösung bei -30 °C untersucht; das Spektrum wurde in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ aufgenommen.

5.3.2 NMR-Untersuchungen des hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **19**

Der neutrale, hexakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **19** mit zwei Amidinatoliganden und einem Silacyclopropenring wurde durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie in Lösung bei tiefer Temperatur ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$; ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) untersucht. NMR-Spektroskopie in Lösung bei -30 °C war notwendig, da die Verbindung bei Raumtemperatur nicht ausreichend lange in Lösung stabil ist, um eine vollständige Charakterisierung vornehmen zu können. Tatsächlich verfärbt sich die Probe bei Raumtemperatur bereits nach wenigen Minuten (nach wenigen Stunden ist die Probe dunkelbraun-schwarz) und bereits nach 90 min werden andere Resonanzsignale in den Spektren gefunden als zu Beginn der Messungen, was auf die Zersetzung von **19** hindeutet.

Die isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen im Festkörper ($\delta^{29}\text{Si} = -207.2\text{ ppm}$) und in Lösung ($\delta^{29}\text{Si} = -205.0\text{ ppm}$) ähneln einander stark ($|\Delta\delta^{29}\text{Si}| = 2.2\text{ ppm}$) und weisen auf sehr ähnliche Strukturen in beiden Phasen hin (siehe Tabelle 5.4). Bemerkenswert ist die relativ starke Hochfeldverschiebung von Verbindung **19**. Der Grund hierfür ist im Silacyclopropenring zu suchen, da Hochfeldverschiebungen für diesen Verbindungstyp bekannt sind,^[26] wenn auch bislang kein Silacyclopropen mit hexakoordiniertem Siliciumatom veröffentlicht wurde. In Toluol bei -30 °C zeigen die Methylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum ein breites Singulett und die Me_2CH -Protonen ein verbreitertes Septett; und im ^{13}C -NMR-Spektrum finden sich zwei breite Singuletts für die Methyl-Kohlenstoffatome und ein verbreitertes Singulett für die Me_2CH -Kohlenstoffatome. Die ^{13}C -Resonanzsignale bei 169.2 und 178.7 ppm konnten den NCN- bzw. $\text{C}=\text{C}$ -Kohlenstoffatomen zugeordnet werden.

5.4 NMR-Untersuchungen der Silicium(II)- und Silicium(IV)-Komplexe mit zwei Guanidinatoliganden in der Koordinationsphäre von Übergangsmetallen

5.4.1 NMR-Untersuchungen des pentakoordinierten Silicium(IV)-Komplexes **20**

Der pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **20** mit einem sauerstoffgebundenen $[(OC)_4Mn=Mn(CO)_4]^{2-}$ -Liganden wurde durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie in Lösung (CD_2Cl_2 ; 1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) untersucht. Die isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen im Festkörper ($\delta^{29}Si = -123.8$ ppm) und in Lösung ($\delta^{29}Si = -122.0$ ppm) sind nahezu identisch und deuten damit auf sehr ähnliche Strukturen in beiden Phasen hin. Diese Annahme wird durch die sehr ähnlichen isotropen ^{13}C chemischen Verschiebungen in dem $Mn_2(CO)_8$ -Fragment im Festkörper ($\delta^{13}C = 225.5, 295.4, 372.5$ ppm) und in Lösung ($\delta^{13}C = 228.9, 299.3, 376.1$ ppm) gestützt. Die isotropen ^{13}C -chemischen Verschiebungen der terminalen und des verbrückenden CO-Liganden liegen in den erwarteten Bereichen. Jedoch liegt das ^{13}C -Resonanzsignal des Si–O–C-Teils mit $\delta^{29}Si = 372.5$ (Festkörper) bzw. 376.1 ppm (Lösung) sehr weit im Tieffeldbereich, was die Besonderheit dieser Si–O–C-Brücke mit partiellem Doppelbindungscharakter weiter unterstreicht. Die drei Paare der isotropen ^{15}N -chemischen Verschiebungen von **20** (siehe Abbildung 5.6) belegen weiterhin, dass beide Guanidinatoliganden bidentat an das Siliciumatom gebunden sind, wie auch die Kristallstrukturanalyse gezeigt hat.

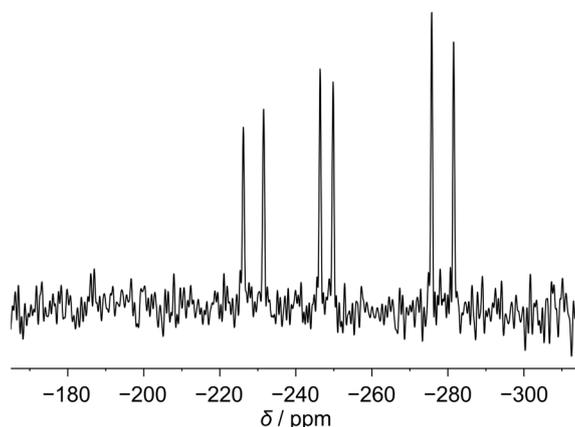


Abbildung 5.6. Ausschnitt aus dem ^{15}N -VACP/MAS-NMR-Spektrum (40.6 MHz) von **20** ($T = 22$ °C).

5.4.2 NMR-Untersuchungen der tetra- bzw. pentakoordinierten Silicium(II)-Komplexe **24**·THF und **25**·0.5Et₂O

Die neutralen, tetra- bzw. pentakoordinierten Silicium(II)-Komplexe **24**·THF und **25**·0.5Et₂O wurden durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) untersucht. Zusätzlich wurde Verbindung **25**·0.5Et₂O durch NMR-Spektroskopie in Lösung ([D₈]THF) untersucht (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR). Dies war aufgrund der großen Instabilität in Lösung überhalb von 0 °C für **24**·THF nicht möglich, da sich die Verbindung bereits beim Präparieren der NMR-Probe zersetzte.

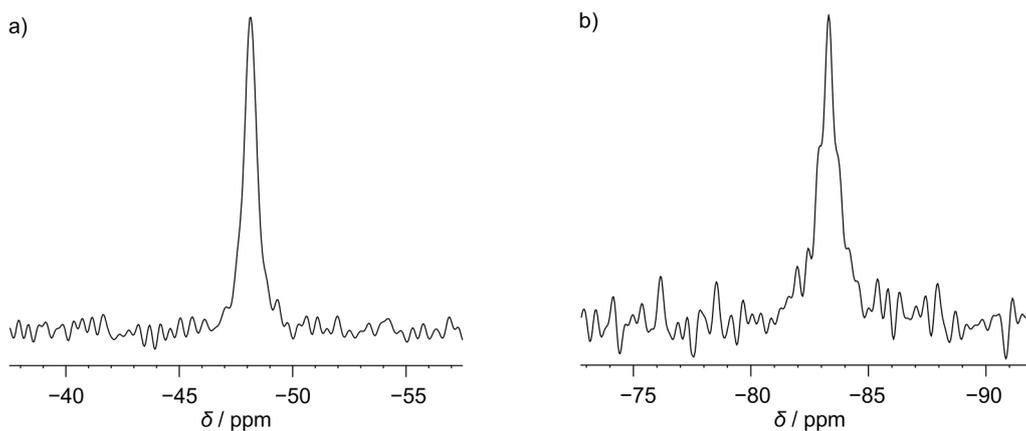
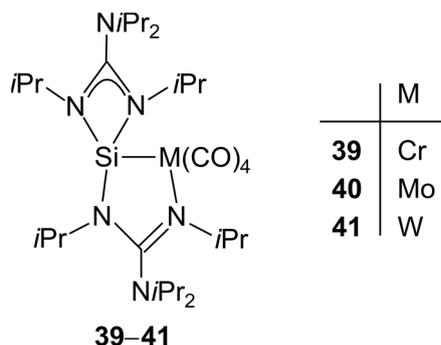


Abbildung 5.7. a) Ausschnitt aus dem ²⁹Si-VACP/MAS-NMR-Spektrum (79.5 MHz) von **24**·THF ($T = 22$ °C). b) Ausschnitt aus dem ²⁹Si-VACP/MAS-NMR-Spektrum (79.5 MHz) von **25**·0.5Et₂O ($T = 22$ °C).

Quadratisch-planare d⁸-Übergangsmetallkomplexe, wie **24**·THF, besitzen keine ungepaarten Elektronenspins und sind demnach diamagnetisch. Obwohl Nickel das NMR-aktive Isotop ⁶¹Ni ($I = 3/2$) besitzt, wurden aufgrund der niedrigen natürlichen Häufigkeit dieses Isotops (1.1%) keine ¹J(²⁹Si,⁶¹Ni)-Kopplungen beobachtet. Es wurden auch trotz des Quadrupolmoments dieses Nickelisotops keine Signalverbreiterungen festgestellt (siehe Abbildung 5.7). Die isotrope ²⁹Si-chemische Verschiebung ($\delta^{29}\text{Si} = -48.1$ ppm) des Silicium(II)-Komplexes **24**·THF ist sehr bemerkenswert, da die bezüglich der Siliciumkoordination strukturell sehr ähnlichen Silicium(II)-Komplexe **39–41** deutlich stärker tieffeldverschobene ²⁹Si-Resonanzsignale zeigten (**39**, $\delta^{29}\text{Si} = 92.4$ ppm; **40**, $\delta^{29}\text{Si} = 75.4$ ppm; **41**, $\delta^{29}\text{Si} = 72.8$ ppm).^[8f]



Das ^{15}N -VACP/MAS-NMR-Spektrum von **24**·THF zeigt analog zu den Spektren von **39–41** sechs Resonanzsignale. Die Lage dieser Resonanzsignale unterscheidet sich jedoch grundlegend von denen von Verbindung **20**, was den unterschiedlichen Bindungsmodi der beiden Guanidinatoliganden geschuldet ist (siehe Abbildung 5.8 und vergleiche Abbildung 5.6).

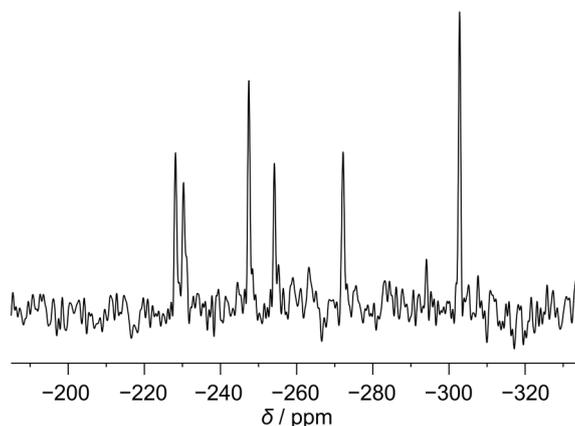


Abbildung 5.8. Ausschnitt aus dem ^{15}N -VACP/MAS-NMR-Spektrum (40.6 MHz) von **24**·THF ($T = 22\text{ }^\circ\text{C}$).

Die isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen von Verbindung **25**·0.5Et₂O im Festkörper ($\delta^{29}\text{Si} = -83.3\text{ ppm}$) und in Lösung ([D₈]THF; $\delta^{29}\text{Si} = -82.0\text{ ppm}$) sind nahezu identisch und deuten damit auf die gleiche Struktur in beiden Phasen hin. Die beiden Resonanzsignale liegen im typischen ^{29}Si -Verschiebungsbereich für pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplexe. Zusätzlich deuten auch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in Lösung eindeutig auf zwei bidentate Guanidinatoliganden und damit Pentakoordination hin. Analog zu Verbindung **24**·THF ist auch das Resonanzsignal von **25**·0.5Et₂O im Festkörper nicht durch eine $^1J(^{29}\text{Si}, ^{67}\text{Zn})$ -Kopplung gekennzeichnet (siehe Abbildung 5.7). Grund hierfür ist die sehr geringe natürliche Häufigkeit von ^{67}Zn ($I = 5/2$) von 4.1%. Der Vergleich der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen von Verbindung **25**·0.5Et₂O mit denen von Verbindung **35**^[44] macht deutlich, dass die Halogenoliganden am Zinkatom nahezu keinen Einfluss auf die ^{29}Si -chemische Verschiebung haben (siehe Tabelle 5.5). Der Vergleich der ^{29}Si -Verschiebungen von **24**·THF und **25**·0.5Et₂O im

Festkörper hingegen zeigt eine deutliche Verschiebungsdifferenz ($|\Delta\delta^{29}\text{Si}| = 35.2 \text{ ppm}$) und belegt auch in den NMR-Spektren die unterschiedliche Koordinationszahl am Siliciumatom.

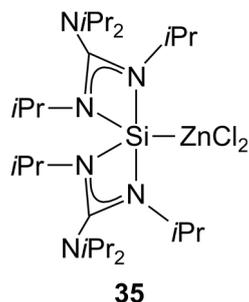


Tabelle 5.5. Vergleich der isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen [ppm] von **24**, **25** und **35** im Festkörper ($T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$) und in Lösung ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

| Verbindung | $\delta^{29}\text{Si}$ (Festkörper) | $\delta^{29}\text{Si}$ (Lösung) | $ \Delta\delta^{29}\text{Si} $ | Gerüst |
|--------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| 24 | -48.1 | — ^[a] | | SiN_3Ni |
| 25 | -83.3 ^[b] | -82.0 ^[c] | 1.3 | SiN_4Zn |
| 35 ^[d] | -85.5 | -84.3 ^[c] | 1.2 | SiN_4Zn |

[a] Verbindung **24** konnte in Lösung nicht untersucht werden. [b] Verbindung **25** wurde als das Solvat $\text{25} \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}$ untersucht. [c] Die Spektren wurden in $[\text{D}_8]\text{THF}$ aufgenommen. [d] Die Daten wurden Lit. [44] entnommen.

5.4.3 NMR-Untersuchungen der tetrakoordinierten Silicium(II)-Komplexe **28** und **29**

Die homoleptischen, zweifachkoordinierten 14-Elektronen-Palladium(0)- bzw. -Platin(0)-Komplexe **28** und **29** mit zwei Bis(guanidinato)silylenliganden wurden durch NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) sowie in Lösung (C_6D_6 ; ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{195}Pt -NMR (nur **29**)) untersucht. In Übereinstimmung mit den isotypen Kristallstrukturen von **28** und **29** zeigen die ^{15}N -NMR-Spektren im Festkörper die große Ähnlichkeit beider Verbindungen und spiegeln die beiden unterschiedlichen Bindungsmodi der mono- und bidentaten Guanidinatoliganden beider Verbindungen wider (siehe Tabelle 5.6). Die isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen von **28** ($\delta^{29}\text{Si} = 3.9 \text{ ppm}$) und **29** ($\delta^{29}\text{Si} = 55.0 \text{ ppm}$) im Festkörper unterscheiden sich deutlich voneinander ($|\Delta\delta^{29}\text{Si}| = 51.1 \text{ ppm}$), was auf einen erheblichen Einfluss des Übergangsmetalls schließen lässt. Allerdings unterscheiden sich diese ^{29}Si -chemische Verschiebungen noch wesentlich stärker von der des homoleptischen Bis(silylen)-Komplexes **36** von Kira *et al.* ($\delta^{29}\text{Si} = 447.7 \text{ ppm}$, in C_6D_6), was die unterschiedliche elektronische Natur der beiden Arten von Silylenliganden (SiC_2 - vs. SiN_3 -Gerüst) unterstreicht.

Tabelle 5.6. Vergleich der isotropen ^{29}Si - und ^{15}N -chemischen Verschiebungen [ppm] von **28** und **29** im Festkörper ($T = 22\text{ °C}$).

| Verbindung | $\delta^{29}\text{Si}$ | $\delta^{15}\text{N}$ |
|------------|---|------------------------------------|
| 28 | 3.9 | -305, -286, -269, -222, -217, -115 |
| 29 | 55.0 (^{195}Pt -Satelliten, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{195}\text{Pt}) = 3030(10)\text{ Hz}$) | -302, -286, -270, -225, -219, -115 |

Interessanterweise wurden im ^{29}Si -NMR-Spektrum von **28** und **29** in Lösung (C_6D_6 ; $T = 25\text{ °C}$) jeweils zwei Resonanzsignale beobachtet (**28**, $\delta^{29}\text{Si} = 3.2$ und 3.4 ppm ; **29**, $\delta^{29}\text{Si} = 54.7$ und 55.0 ppm) und auch das ^{195}Pt -NMR-Spektrum von **29** in Lösung (C_6D_6 ; $T = 25\text{ °C}$) zeigte zwei Resonanzsignale ($\delta^{195}\text{Pt} = -6162.0$ und -6147.5 ppm), deren ^{195}Pt -chemischen Verschiebungen typisch für Platin(0)-Verbindungen sind. Unter Berücksichtigung der Linienbreiten im Festkörper sind die isotropen ^{29}Si -chemischen Verschiebungen in Lösung und im Festkörper nahezu identisch, was darauf schließen lässt, dass die Verbindungen **28** und **29** in beiden Phasen dasselbe Strukturmotiv besitzen. Dies lässt sich weiter durch vergleichbare $^1J(^{29}\text{Si}, ^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstanten von **29** in Lösung und im Festkörper untermauern (jeweils $^1J(^{29}\text{Si}, ^{195}\text{Pt}) = 3030(10)\text{ Hz}$). Das Vorhandensein von jeweils zwei Resonanzsignalen (Verhältnis *ca.* 1:1) in den ^{29}Si - und ^{195}Pt -NMR-Spektren lässt sich auf die Existenz zweier bevorzugter Konformere zurückführen, in denen die monodentaten Guanidinatoliganden *cis* oder *trans* zueinander angeordnet sind. Dies resultiert in zwei magnetisch unterschiedlichen Palladium- bzw. Platinkernen und zwei paarweise isochronen ^{29}Si -NMR-Verschiebungen. Wie ^{29}Si -VT-NMR-Experimente zeigen konnten, lassen sich die beiden Konformere ineinander überführen. Beim Erwärmen einer Lösung von **28** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ konnte ein Koaleszenzphänomen (siehe Abbildung 5.9; Koaleszenztemperatur $75\text{--}80\text{ °C}$, $\Delta G = 77\text{--}78\text{ kJ mol}^{-1}$) beobachtet werden. Bei 85 °C zeigte das ^{29}Si -NMR-Spektrum nur ein einziges, breites Resonanzsignal ($\delta^{29}\text{Si} = 4.2\text{ ppm}$). Nach dem Abkühlen auf 25 °C wurden erneut zwei scharfe Signale beobachtet. Verbindung **29** zeigte ein sehr ähnliches Verhalten: Eine Lösung von **29** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ zeigte bei 100 °C ein einziges, breites Resonanzsignal ($\delta^{29}\text{Si} = 55.1\text{ ppm}$) und nach dem Abkühlen auf 25 °C erneut zwei scharfe Signale. Ein weiteres Abkühlen der Probe auf -95 °C lies keine signifikanten Änderungen erkennen.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **28** und **29** in Lösung weisen auf die Existenz eines monodentat und eines bidentat an das Siliciumatom gebundenen Guanidinatoliganden hin und stützen damit zusätzlich die Annahme, dass beide Verbindungen im Festkörper und in Lösung sehr ähnliche Strukturen haben. Außerdem spiegeln die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren die gehinderte Rotation um die Si–M–Si-Achse ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$) und zusätzlich eine teilweise

gehinderte Rotation der Isopropylgruppen um die N–C-Bindungen wider (siehe Experimenteller Teil).

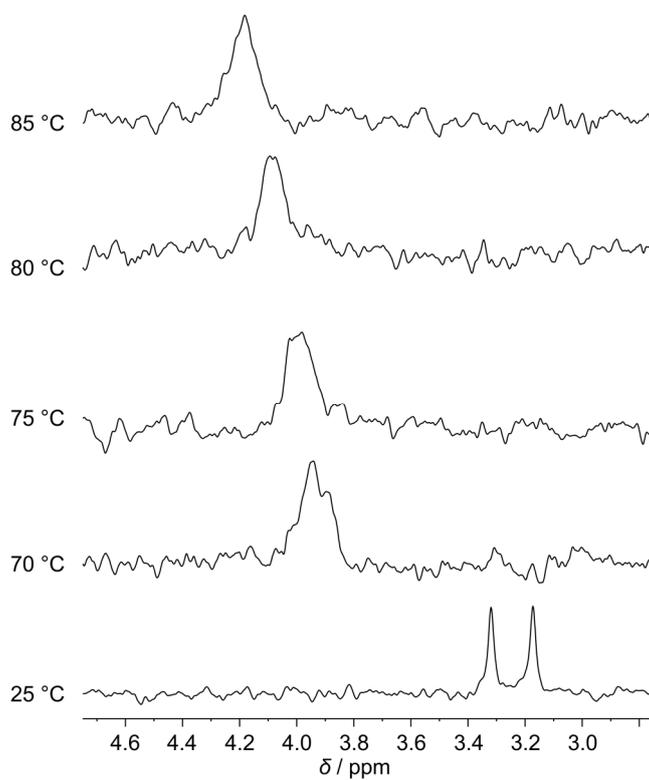


Abbildung 5.9. Ausschnitt aus dem ^{29}Si -NMR-Spektrum (59.6 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) von **28** als Funktion der Temperatur. Gezeigt ist die Temperaturabhängigkeit der ^{29}Si -NMR-Resonanzsignale der beiden Konformere von **28** im Temperaturbereich von 25 bis 85 °C. Die Veränderung der NMR-Signale in Abhängigkeit von der Temperatur ist vollkommen reversibel.

5.5 NMR-Untersuchungen der Silicium(II)-Komplexe **22** und **23** zur Bestimmung des magnetischen Moments mit der Evans-Methode

Um magnetische Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen zu quantifizieren, ist besonders die Evans-Methode sehr hilfreich. Dabei wird die Verschiebung eines Referenzresonanzsignals in Gegenwart einer definierten Menge einer paramagnetischen Substanz ermittelt, um unter Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten die paramagnetische Suzeptibilität bzw. das effektive magnetische Moment in Lösung zu ermitteln.^[36]

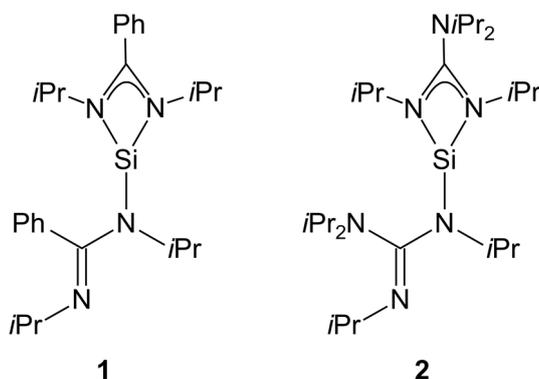
Das effektive magnetische Moment für Verbindung **22** in Lösung beträgt $\mu_{\text{eff}} = 4.73 \mu_{\text{B}}$, was 3.83 ungepaarten Elektronen und damit einem Gesamtspin von $s = 2$ entspricht.^[m] Dieser Wert ist für einen tetraedrisch koordinierten Eisen(II)-Komplex zu erwarten. Für Verbindung **23** wurde das effektive magnetische Moment in Lösung nach der Evans-Methode mit $\mu_{\text{eff}} = 3.84 \mu_{\text{B}}$ bestimmt. Dies entspricht 2.97 ungepaarten Elektronen und damit einem Gesamtspin von $s = 3/2$, wie es die tetraedrische Koordination des Cobalt(II)-Atoms erwarten lässt.^[n]

^[m] Spin-only-Wert für vier ungepaarte Elektronen: $\mu_{\text{eff}} = 4.90 \mu_{\text{B}}$.

^[n] Spin-only-Wert für drei ungepaarte Elektronen: $\mu_{\text{eff}} = 3.87 \mu_{\text{B}}$.

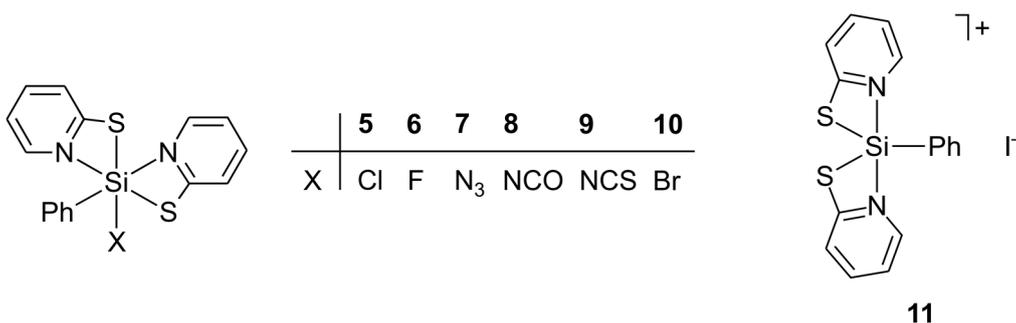
6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit stellt einen Beitrag zur Chemie höherkoordinierter Silicium(II) und Silicium(IV)-Verbindungen dar. Ein wesentlicher Teilaspekt der durchgeführten Untersuchungen betraf das Studium der Reaktivität der beiden donorstabilisierten Silylene **1** und **2**. Im Einzelnen wurden die folgenden Teilprojekte bearbeitet:



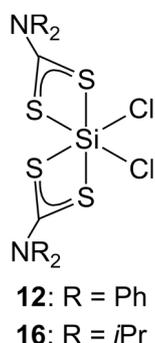
Silicium(IV)-Komplexe mit zwei N,S-Pyridin-2-thiolatoliganden

Die neutrale, hexakoordinierte Silicium(IV)-Verbindung **10** und die ionische, pentakoordinierte Silicium(IV)-Verbindung **11** wurden Umsetzung von **5** (dem Chloro-Analogen von **10**) mit Me₃SiBr bzw. Me₃SiI in Transsilylierungsreaktionen dargestellt. Die mit **10** verwandten Verbindungen **5–9** wurden bereits früher synthetisiert und im Rahmen dieser Arbeit zusammen mit **10** erstmalig bezüglich ihrer Moleküldynamik in Lösung untersucht. Die Verbindungen **5–10** zeigten in Lösung bei Raumtemperatur unterschiedlich stark ausgeprägte Dynamikphänomene, die mittels VT-NMR-Experimenten untersucht wurden. Es zeigte sich, dass die Verbindungen **5–10** in Lösung als zwei Diastereomere existieren, welche bei –70 °C auf der NMR-Zeitachse konfigurationsstabil sind. Die Population der beiden Diastereomere variierte jedoch für jede Verbindung. VT-¹H-NMR-Untersuchungen von Verbindung **5** zeigten die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Resonanzsignale und die Überführung in das thermodynamisch stabilere Isomer.



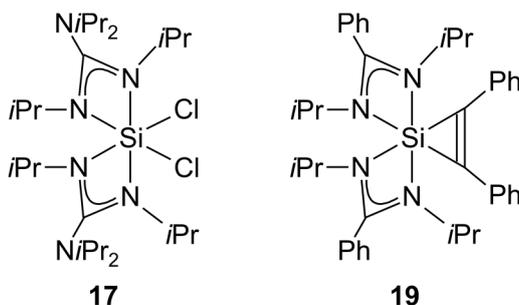
Silicium(IV)-Komplexe mit zwei *S,S'*-Dithiocarbamatoliganden

Die neutralen, hexakoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen **12** und **16** wurden durch sequentielle Umsetzung der entsprechenden sekundären Amine Ph_2NH bzw. $i\text{Pr}_2\text{NH}$ mit *n*-Butyllithium und Kohlenstoffdisulfid sowie anschließende Umsetzung mit Tetrachlorsilan dargestellt und als die Acetonitrilsolvate $\mathbf{12} \cdot \text{MeCN}$ bzw. $\mathbf{16} \cdot \text{MeCN}$ isoliert. Es handelt sich hierbei um die ersten hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplexe mit einem SiS_4Cl_2 -Gerüst. Die Löslichkeit dieser beiden Silicium(IV)-Komplexe in gängigen organischen, nicht-protischen Lösungsmitteln ist sehr schlecht und es wurden deshalb für die Kristallisation dieser Verbindungen große Mengen Acetonitril benötigt. Diese schlechte Löslichkeit erschwerte auch jegliche Art von Folgechemie an den Si–Cl-Funktionen von **12** und **16**.



Silicium(IV)-Komplexe mit zwei Guanidinato- bzw. Amidinatoliganden

Die neutrale, hexakoordinierte Silicium(IV)-Verbindung **17** mit einem SiN_4Cl_2 -Gerüst wurde durch Umsetzung des Silylens **2** mit Chlor dargestellt. Im Gegensatz zu dieser oxidativen Addition schlug die Synthese von **17** durch Umsetzung von Tetrachlorsilan mit zwei Moläquivalenten des entsprechenden Lithiumguanidinats $[\text{iPrNC}(\text{NiPr}_2)\text{NiPr}]\text{Li}$ fehl: Es entstand lediglich der entsprechende pentakoordinierte Mono(guanidinato)silicium(IV)-Komplex mit drei Chloroliganden.

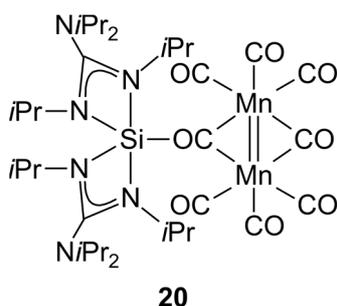


Die Umsetzung von 1,2-Diphenylethin mit dem Silylen **1** lieferte den neutralen, hexakoordinierten Silicium(IV)-Komplex **19**. Diese Verbindung stellt das erste Silacyclopropen

mit sechsfach-koordiniertem Siliciumatom dar. Sie ist thermisch sehr labil und konnte in Lösung nur bei tiefen Temperaturen charakterisiert werden. Die analoge Umsetzung von 1,2-Diphenylethin mit dem Silylen **2** zu dem entsprechenden Bis(guanidinato)silicium(IV)-Komplex konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Hier wurden NMR-spektroskopisch lediglich komplexe Substanzgemische detektiert

Silicium(II)- und Silicium(IV)-Komplexe mit zwei Guanidinatoliganden in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen

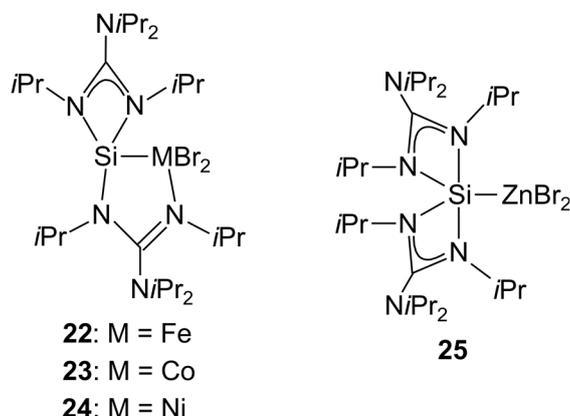
Der neutrale, pentakoordinierte Silicium(IV)-Komplex **20** wurde in einer Redoxreaktion durch Umsetzung des Silylens **2** mit Dimangandecacarbonyl dargestellt. Dabei wurde das Silicium(II)- zu einem Silicium(IV)-Fragment oxidiert und das Dimanganfragment unter Verlust von zwei Carbonylliganden reduziert. Der exakte Mechanismus dieser beispiellosen Reaktion konnte auch durch quantenchemische Rechnungen bisher nicht vollständig aufgeklärt werden, allerdings ermöglichten diese ein besseres Verständnis der Bindungssituation zwischen dem Dimanganfragment und der Si–O–C-Brücke, deren Si–O- und O–C-Bindung jeweils partiellen Doppelbindungscharakter besitzen. Verbindung **20** besitzt den kürzesten bekannten Mn=Mn-Bindungsabstand. Das Vorhandensein der Mn=Mn-Doppelbindung konnte durch DFT-Rechnungen aufgezeigt werden. Die analoge Reaktion von Silylen **2** mit Dirheniumdecacarbonyl zu dem entsprechenden Rheniumanalogon von **20** konnte interessanterweise nicht beobachtet werden.



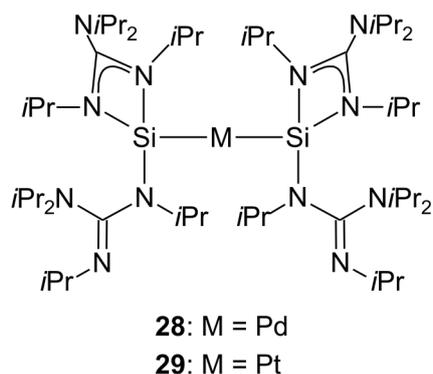
Die neutralen, tetrakoordinierten Silicium(II)-Übergangsmetallkomplexe **22**, **23** und **24** (isoliert als **24**·THF) konnten durch Umsetzung des Silylens **2** mit den entsprechenden Übergangsmetalldibromiden bzw. Nickel(II)-bromid-1,2-Dimethoxyethan dargestellt werden. Im Fall von Nickel gelang die Umsetzung mit dem freien NiBr₂ nicht. Die Verbindungen **22** und **23** stellen paramagnetische Komplexe mit jeweils tetraedrisch koordinierte Übergangsmetallatomen dar.

Das Nickelatom in Verbindung **24**·THF ist dagegen quadratisch-planar koordiniert und damit diamagnetisch, wie es für d^8 -Metalle auch zu erwarten ist. Den drei Verbindungen **22**, **23** und **24**·THF gemeinsam ist der besondere Bindungsmodus einer der beiden Guanidinatoliganden, der das Siliciumatom und das Übergangsmetallatom miteinander verbrückt, was zur Ausbildung einer spirocyclischen Struktur führt.

Der neutrale, pentakoordinierte Zink–Silylen-Komplex **25** wurde in einer Lewis-Säure/Base-Reaktion durch Umsetzung des Silylens **2** mit Zink(II)-bromid dargestellt und als das Solvat **25**·0.5Et₂O isoliert. Obwohl sich das Reaktionsprodukt wie auch bei den Verbindungen **22**–**24** als ein Lewis-Säure/Base-Addukt verstehen lässt, ist der Koordinationsmodus von Verbindung **25** anders: Beide Guanidinatoliganden sind bidentat an das Siliciumatom gebunden.



Die neutralen Bis(silylen)palladium(0)- bzw. Bis(silylen)platin(0)-Komplexe **28** und **29** präsentieren die ersten homoleptischen, dikoordinierten Bis(silylen)-Komplexe dieser Metalle mit N-heterocyclischen Silylenliganden und im Fall des Platin(0)-Komplexes **29** den ersten homoleptischen, dikoordinierten Platin(0)–Silylen-Komplex überhaupt. Verbindung **28** wurde durch Umsetzung von drei Moläquivalenten des Silylens **2** mit dem Palladium(II)-Komplex [PdCl₂(SMe₂)₂] dargestellt. Dabei reduziert ein Moläquivalent des Silylens den Palladium(II)-Komplex und wird selbst zu Verbindung **17** oxidiert und die beiden verbliebenen Moläquivalente des Silylens substituieren die Dimethylsulfidliganden am Palladiumatom. Dieselbe Synthesestrategie ließ sich jedoch nicht auf die Darstellung von Verbindung **29** übertragen. Offenbar reicht das Reduktionspotenzial des Silylens **2** hier nicht aus. Zur Darstellung von Verbindung **29** wurde zunächst der Platin(II)-Komplex [PtCl₂(P*t*Pr₃)₂] mit Natrium/Naphthalin reduziert und anschließend wurden die beiden Triisopropylphosphanliganden durch Silylenliganden substituiert.



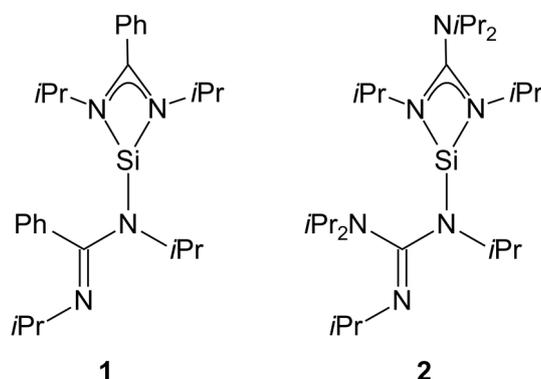
Die Kristallstrukturen von **28** und **29** sind isotyp und die beiden Molekülstrukturen besitzen daher sehr große Ähnlichkeit. In Lösung liegen beide Verbindungen bei 25 °C in Form von zwei Konformeren vor, in denen die monodentaten Guanidinatoliganden *cis* oder *trans* zueinander angeordnet sind. Wie durch VT-NMR-Experimente gezeigt werden konnte, lassen sich diese Konformere bei höheren Temperaturen ineinander umwandeln.

Charakterisierung der erstmalig dargestellten Verbindungen

Die Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit erstmalig dargestellten Verbindungen erfolgte durch Elementaranalysen (außer **20**, **22**, **23** und **24**·THF), NMR-Spektroskopie im Festkörper ((außer **22** und **23**) ^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR) und in Lösung ((außer **22**, **23** und **24**·THF) ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{195}Pt -NMR (nur **29**)), der Evans-Methode (nur **22** und **23**), IR- (nur **20**) und UV-vis-Spektroskopie (nur **20**, **22**, **23**) sowie durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen (außer **10**) und Pulverdiffraktometrie (nur **20**, **22**, **23** und **24**·THF).

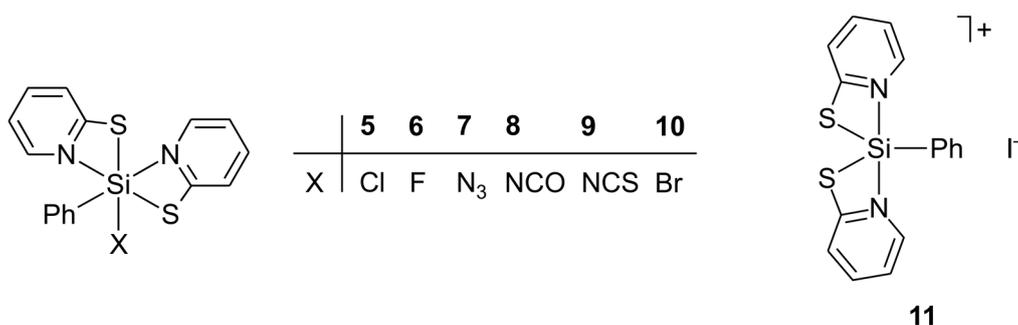
7 Summary

This thesis represents a contribution to the chemistry of higher-coordinate silicon(II) and silicon(IV) compounds. A major part of the investigations performed concerned reactivity studies with the donor-stabilised silylenes **1** and **2**. The following subprojects were carried out:



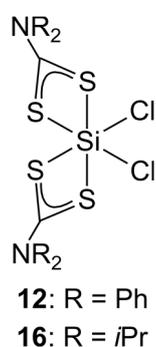
Silicon(IV) complexes with two N,S-pyridine-2-thiolato ligands

The neutral six-coordinate silicon(IV) compound **10** and the ionic five-coordinate silicon(IV) compound **11** were synthesised via transsilylation reactions by treatment of **5** (the chloro analogue of **10**) with Me₃SiBr and Me₃SiI, respectively. The derivatives of **10**, compounds **5–9**, were already synthesised before and were investigated in this study for the first time (together with **10**) for their molecular dynamics in solution. Compounds **5–10** showed interesting dynamic phenomena in solution at ambient temperature, which were studied by VT NMR experiments. It was demonstrated that **5–10** exist as two diastereomers in solution, which are configurationally stable on the NMR time scale at –70 °C. The population of the two diastereomers was different for each compound. VT ¹H NMR studies of compound **5** demonstrated the temperature dependency of the respective resonance signals and the conversion into the thermodynamically more stable isomer.



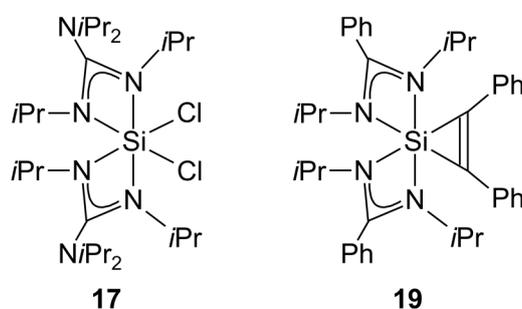
*Silicon(IV) complexes with two *S,S'*-dithiocarbamato ligands*

The neutral six-coordinate silicon(IV) complexes **12** and **16** were synthesised by sequential treatment of the respective secondary amine Ph₂NH and *i*Pr₂NH, respectively, with *n*-butyllithium and carbon disulfide and subsequent treatment with tetrachlorosilane and were isolated as the acetonitrile solvates **12**·MeCN and **16**·MeCN, respectively. Compounds **12** and **16** represent the first six-coordinate silicon(IV) complexes with an Si₂S₄Cl₂ skeleton. The solubility of these two silicon(IV) complexes in common organic, non-protic solvents is very poor and therefore huge amounts of acetonitrile were necessary for the crystallisation of these compounds. This poor solubility makes any kind of follow-up chemistry at the Si–Cl bonds of **12** and **16** difficult.



Silicon(IV) complexes with two guanidinato or amidinato ligands

The neutral six-coordinate silicon(IV) compound **17** with an Si₂S₄Cl₂ skeleton was synthesised by treatment of silylene **2** with chlorine. In contrast to this oxidative addition, the synthesis of **17** by treatment of tetrachlorosilane with two molar equivalents of the respective lithium guanidinate [*i*PrNC(N*i*Pr₂)N*i*Pr]Li failed. Instead, the corresponding five-coordinate mono(guanidinato)silicon(IV) complex with three chloro ligands was obtained.

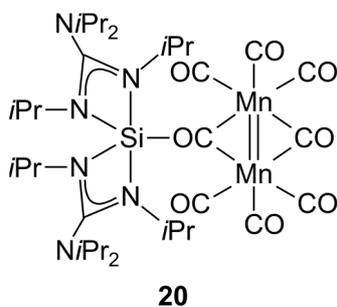


Treatment of 1,2-diphenylethyne with silylene **1** furnished the neutral six-coordinate silicon(IV) complex **19**. This compound represents the first silacyclopropene with a six-coordinate silicon atom. It is thermally very labile and could be studied in solution only at low temperatures. The

analogous reaction of 1,2-diphenylethyne with silylene **2** to the corresponding bis(guanidinato)silicon(IV) complex could not be carried out successfully. Instead, only complex mixtures of substances could be detected NMR spectroscopically.

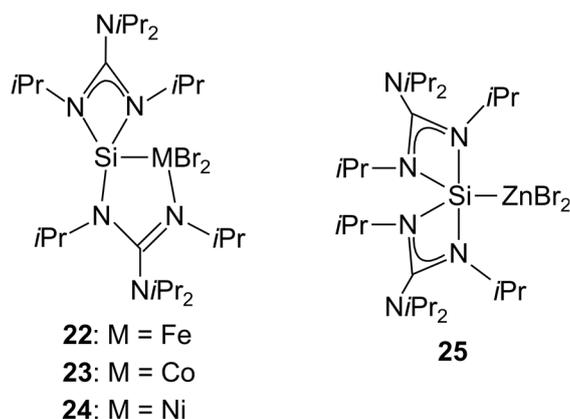
Silicon(II) and silicon(IV) complexes with two guanidinato ligands in the coordination sphere of transition metals

The neutral five-coordinate silicon(IV) complex **20** was synthesised in a redox reaction by treatment of silylene **2** with dimanganesedecacarbonyl. In this reaction, the silicon(II) fragment was oxidised to a silicon(IV) fragment and the dimanganese moiety was reduced, accompanied by loss of two carbonyl ligands. The exact mechanism of this unprecedented reaction could not be fully elucidated by quantum chemical calculations; however, these studies resulted in a better understanding of the bonding situation between the dimanganese fragment and the Si–O–C bridge, the Si–O and the O–C bond of which is characterised by a partial double bond character each. Compound **20** displays the shortest known Mn=Mn bond length. The presence of the Mn=Mn double bond could be demonstrated by DFT calculations. Interestingly, the analogous reaction of silylene **2** with dirheniumdecarbonyl to the corresponding rhenium analogue of **20** could not be observed.

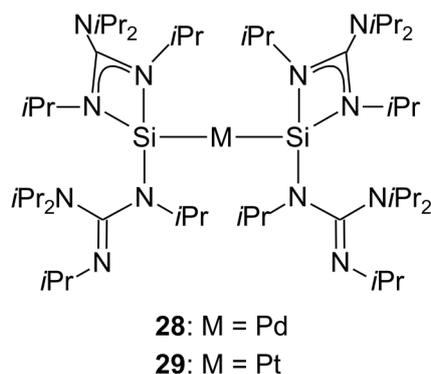


The neutral four-coordinate transition-metal–silicon(II) complexes **22**, **23** and **24** (isolated as **24**·THF) were synthesised by treatment of silylene **2** with the respective transition-metal dibromides and the nickel(II)-bromide 1,2-dimethoxyethane adduct, respectively. In case of nickel, the treatment with free NiBr₂ was not successful. Compounds **22** and **23** represent paramagnetic complexes with tetrahedrally coordinated transition metal atoms. In contrast, the nickel atom of **24**·THF is coordinated in a square-planar fashion, resulting in diamagnetism as expected for d⁸ metals. The three compounds **22**, **23** and **24**·THF have the special binding mode of one of the two guanidinato ligands in common; which bridges the silicon atom and the transition metal, resulting in a spirocyclic structure.

The neutral five-coordinate zinc–silylene complex **25** was synthesised in a Lewis acid/base reaction by treatment of silylene **2** with zinc(II)-bromide and isolated as the solvate **25**·0.5Et₂O. Although the product of this reaction can be understood as a Lewis acid/base adduct (as in the case of compounds **22**, **23** and **24**·THF) the coordination mode of **25** is different: both guanidinato ligands bind in a bidentate fashion to the silicon atom.



The neutral bis(silylene)palladium(0) and bis(silylene)platinum(0) complexes **28** and **29**, respectively, represent the first homoleptic two-coordinate bis(silylene) complexes of these metals with N-heterocyclic silylene ligands, and the platinum(0) complex is even the first homoleptic two-coordinate silylene–platinum(0) complex at all. Compound **28** was prepared by treatment of three molar equivalents of silylene **2** with the palladium(II) complex [PdCl₂(SMe₂)₂]. In this reaction, one molar equivalent of the silylene reduces the palladium(II) complex and is oxidised itself to compound **17**, and the remaining two molar equivalents of silylene **2** substitute the dimethylsulfide ligands at the palladium atom. However, the same synthetic strategy could not be applied to the preparation of compound **29**. Obviously, the reduction potential of silylene **2** was sufficient in this case. For the preparation of **29**, the platinum(II) complex [PtCl₂(PiPr₃)₂] was reduced by sodium/naphthalene, followed by substitution of the two triisopropylphosphine ligands by two silylene **2** ligands.



The crystal structures of **28** and **29** are isotypic, and therefore both molecular structures are very similar. In solution, both compounds exist as two conformers each at 25 °C, in which the monodentate guanidinato ligands are arranged *cis* or *trans* to each other. As shown by VT NMR experiments, these two conformers can be converted into each other at higher temperatures.

Characterisation of the compounds synthesised for the first time

The characterisation of the compounds synthesised for the first time was carried out by elemental analyses (except **20**, **22**, **23** and **24**·THF), NMR spectroscopy in the solid state ((except **22** and **23**) ¹³C, ¹⁵N and ²⁹Si VACP/MAS NMR) and in solution ((except **22**, **23** and **24**·THF) ¹H, ¹³C, ²⁹Si and ¹⁹⁵Pt NMR (only **29**)), the Evans' method (only **22** and **23**), IR (only **20**) and UV-vis spectroscopy (only **20**, **22** and **23**) as well as single-crystal X-ray diffraction (except **10**) and powder X-ray diffraction (only **20**, **22**, **23** and **24**·THF).

8 Experimenteller Teil

8.1 Arbeits- und Messtechnik

8.1.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Chemische Synthesen

Sämtliche Synthesen wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer trockenen Argonatmosphäre durchgeführt. Dabei wurden übliche Schlenk- und Kanülentechniken angewandt oder es wurde in einer Glovebox der Firma MBraun gearbeitet.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter einer trockenen Argonatmosphäre aufbewahrt. Alle eingesetzten kommerziell erhältlichen Chemikalien besaßen mindestens p.a.-Qualität und wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Bis[*N,N',N'',N''*-tetraisopropylguanidinato(-)]silicium(II),^[6] Chloro(phenyl)bis[*N,S*-pyridin-2-thiolato]silicium(IV)^[33] und Dichlorobis(triisopropylphosphan)platin(II)^[48] wurden nach literaturbekannten Methoden dargestellt.

Deuterte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie

Die deuterten Lösungsmittel CD₂Cl₂, C₆D₆, [D₈]THF und [D₈]Toluol wurden entweder aus abgeschmolzenen Glasampullen ohne weitere Reinigung direkt für die Messungen eingesetzt oder durch drei „freeze-pump-thaw“-Zyklen entgast und über Molekularsieb getrocknet.

8.1.2 Messtechnik

NMR-Spektroskopie

Alle angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und sind in der Einheit ppm angegeben. Kopplungskonstanten sind als absolute Werte angegeben.

¹H-NMR-Spektren: Geräte Avance III HD 300 (300.1 MHz) und Avance 500 (500.1 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CD₂Cl₂ (interner Standard CHDCl₂, δ = 5.32 ppm), C₆D₆ (interner Standard C₆HD₅, δ = 7.28 ppm), [D₈]THF (interner Standard [D₇]THF, δ = 1.73 ppm), [D₈]Toluol (interner Standard [D₇]Toluol, δ = 2.09 ppm);

Messtemperatur (wenn nicht anders angegeben) *ca.* 25 °C. Die Zuordnungen wurden durch zweidimensionale ^1H , ^1H - und ^1H , ^{13}C -Korrelationsexperimente (HMBC, HMQC) unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

^{13}C -NMR-Spektren: Geräte Avance III HD 300 (75.5 MHz) und Avance 500 (125.8 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CD_2Cl_2 (interner Standard CD_2Cl_2 , $\delta = 53.8$ ppm), C_6D_6 (interner Standard C_6D_6 , $\delta = 128.0$ ppm), $[\text{D}_8]\text{THF}$ (interner Standard $[\text{D}_8]\text{THF}$, $\delta = 25.3$ ppm), $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ (interner Standard $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, $\delta = 20.4$ ppm); Messtemperatur (wenn nicht anders angegeben) *ca.* 25 °C. Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT-135-Experimente sowie zweidimensionale ^1H , ^{13}C -Korrelationsexperimente (HMBC, HMQC) unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

^{29}Si -NMR-Spektren: Geräte Avance III HD 300 (59.6 MHz) und Avance 500 (99.4 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CD_2Cl_2 , C_6D_6 , $[\text{D}_8]\text{THF}$, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ (externer Standard TMS, $\delta = 0$ ppm); Messtemperatur (wenn nicht anders angegeben) *ca.* 25 °C. Alle ^{29}Si -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt aufgenommen.

^{195}Pt -NMR-Spektren: Gerät Avance 500 (107.5 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanz: C_6D_6 (externer Standard 1.2 M Na_2PtCl_6 in D_2O , $\delta = 0$ ppm); Messtemperatur (wenn nicht anders angegeben) *ca.* 25 °C. Alle ^{195}Pt -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt aufgenommen.

^{13}C -VACP/MAS-NMR-Spektren: Gerät DSX-400 (100.6 MHz) der Firma Bruker; externer Standard TMS, $\delta = 0$ ppm; Messtemperatur *ca.* 22 °C. Alle ^{13}C -VACP/MAS-NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO_2 (Durchmesser 4 mm) mit *ca.* 50 mg Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit 2 ms; 90° - ^1H -Pulslänge 2.6 μs ; Signalakkumulationswartezeit 4–7 s.

^{15}N -VACP/MAS-NMR-Spektren: Gerät DSX-400 (40.6 MHz) der Firma Bruker; externer Standard Glycin, $\delta = -342.0$ ppm; Messtemperatur *ca.* 22 °C. Alle ^{15}N -VACP/MAS-NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO_2 (Durchmesser 4 mm) mit *ca.* 50 mg Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit 3–5 ms; 90° - ^1H -Pulslänge 2.6 μs ; Signalakkumulationswartezeit 4–7 s.

^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektren: Gerät DSX-400 (79.5 MHz) der Firma Bruker; externer Standard TMS, $\delta = 0$ ppm; Messtemperatur *ca.* 22 °C. Alle ^{29}Si -VACP/MAS-NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO_2 (Durchmesser 4) mit *ca.* 50 mg Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit

5 ms; 90° - ^1H -Pulslänge 2.6 μs ; Signalakkumulationswartezeit 4–7 s.

VT-NMR-Spektren: Das für die Experimente verwendete Thermoelement wurde für höhere und niedrigere Temperaturen nach Lit. [49] mit einer 80%igen Lösung von Ethan-1,2-diol in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bzw. einer 4%igen Lösung von Methanol in $[\text{D}_4]\text{MeOH}$ (mit Spuren von HCl) kalibriert.

IR-Spektren: Gerät FT/IR-6200 der Firma JASCO mit ATR-Einheit. Die Messungen wurden in der Glovebox durchgeführt.

UV/VIS-Spektren: Gerät V-660 der Firma JASCO. Die Messungen wurden in der Glovebox durchgeführt.

Elementaranalysen: Gerät Leco CHNS-932 der Firma Leco Instruments und Gerät VarioMicro der Firma Elementar.

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Gerät Melting Point B540 der Firma Büchi; die Messungen wurden in abgeschmolzenen Glaskapillaren durchgeführt.

8.2 Synthesen

Verbindung 10

Zu einer Lösung von **5** (1.00 g, 2.77 mmol) in Acetonitril (30 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion Bromtrimethylsilan (1.06 g, 6.92 mmol) gegeben und das resultierende Gemisch 3 h bei 65 °C gerührt. Das Lösungsmittel und das entstandene Chlortrimethylsilan wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril (20 ml) aufgenommen. Das resultierende Gemisch wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann langsam auf 20 °C abgekühlt und 2 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt wurde. Der resultierende Feststoff wurde durch Filtration isoliert, nacheinander mit Diethylether (2 × 10 ml) und *n*-Pentan (2 × 5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet (20 °C, 4 h, 0.01 mbar). Ausbeute: 770 mg (1.89 mmol, 68%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes. Smp. >185 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.1 MHz): δ = 7.07–7.10 (m, 2 H; *H*-5, SC₅H₄N), 7.16–7.23 (m, 3 H; *H*-3/*H*-4/*H*-5, C₆H₅), 7.44–7.46 (m, 2 H; *H*-3, SC₅H₄N), 7.63–7.64 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₅), 7.73–7.75 (m, 2 H; *H*-4, SC₅H₄N), 8.31 ppm (br s, 2 H; *H*-6, SC₅H₄N). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz): δ = 118.4 (*C*-5, SC₅H₄N), 125.2 (*C*-3, SC₅H₄N), 127.3 (*C*-3/*C*-5, C₆H₅), 127.9 (*C*-4, C₆H₅), 132.3 (*C*-2/*C*-6, C₆H₅), 140.9 (*C*-6, SC₅H₄N), 141.6 (*C*-4, SC₅H₄N), 153.1 (*C*-1, C₆H₅), 167.1 ppm (*C*-2, SC₅H₄N). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, 99.4 MHz): δ = -164.4 ppm. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 118.8 (2 C), 124.2, 128.0 (4 C), 133.2 (2 C), 134.7, 136.0, 142.6, 145.2, 154.3, 163.0, 168.8 ppm (SC₅H₄N, C₆H₅). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = -133.5, -109.1 ppm (SC₅H₄N). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = -167.8 bis -160.0 ppm.

| | | | | | |
|---|------|---------|--------|--------|---------|
| C ₁₆ H ₁₃ BrN ₂ S ₂ Si (405.41) | Ber. | C 47.40 | H 3.23 | N 6.91 | S 15.82 |
| | Gef. | C 47.7 | H 3.2 | N 7.1 | S 16.1 |

Verbindung 11

Zu einer Lösung von **5** (1.00 g, 2.77 mmol) in Acetonitril (30 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion Iodtrimethylsilan (1.39 g, 6.95 mmol) gegeben und das resultierende Gemisch 3 h bei 65 °C gerührt. Das Lösungsmittel und das entstandene Chlortrimethylsilan wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril (23 ml) aufgenommen. Das resultierende Gemisch wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann langsam auf 20 °C abgekühlt und 2 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt wurde. Der resultierende Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 × 5 ml) gewaschen und im Vakuum

getrocknet (20 °C, 4 h, 0.01 mbar). Ausbeute: 832 mg (1.84 mmol, 66%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes. Smp. >185 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300.1 MHz): δ = 7.33–7.39 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₅), 7.41–7.42 (m, 1 H; *H*-4, C₆H₅), 7.43–7.48 (m, 2 H; *H*-5, SC₅H₄N), 7.61–7.66 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₅), 7.72–7.75 (m, 2 H; *H*-3, SC₅H₄N), 8.10–8.15 (m, 2 H; *H*-4, SC₅H₄N), 8.26–8.29 ppm (m, 2 H; *H*-6, SC₅H₄N). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 122.0 (*C*-5, SC₅H₄N), 124.8 (*C*-3, SC₅H₄N), 128.9 (*C*-3/*C*-5, C₆H₅), 131.4 (*C*-4, C₆H₅), 133.0 (*C*-2/*C*-6, C₆H₅), 142.9 (*C*-6, SC₅H₄N), 144.7 (*C*-4, SC₅H₄N), 161.2 ppm (*C*-2, SC₅H₄N), *C*-1 (C₆H₅) nicht detektiert. — ²⁹Si-NMR (–70 °C, CD₂Cl₂, 99.4 MHz): δ = –77.2 ppm. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = 125.0 (2 C), 129.0, 132.0, 144.6 (2 C), 147.9, 157.6 ppm (2 C) (SC₅H₄N, C₆H₅). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = –126.6 ppm (SC₅H₄N). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = –76.5 ppm.

| | | | | | |
|--|------|---------|--------|--------|---------|
| C ₁₆ H ₁₃ IN ₂ S ₂ Si (452.41) | Ber. | C 42.48 | H 2.90 | N 6.19 | S 14.18 |
| | Gef. | C 42.2 | H 3.0 | N 6.3 | S 14.3 |

Verbindung 12-MeCN

Zu einer Lösung von Diphenylamin (2.99 g, 17.7 mmol) in Diethylether (80 ml) wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 2 min *n*-Butyllithium (7.1 ml, 2.5 M in *n*-Hexan; 17.7 mmol *n*BuLi) getropft und das resultierende Gemisch 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde innerhalb von 2 min Kohlenstoffdisulfid (2.02 g, 26.5 mmol) zugegeben und das resultierende Gemisch innerhalb von 90 min auf 20 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf 0 °C wurde in einer Portion Tetrachlorsilan (1.50 g, 8.83 mmol) zugegeben und innerhalb von 2 h auf 20 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (200 ml) aufgenommen. Das unlösliche Lithiumchlorid wurde mittels Zentrifugieren (15 min, 3500 rpm) abgetrennt und verworfen. Das Lösungsmittel der überstehenden Lösung wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril (200 ml) aufgenommen. Das resultierende Gemisch wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann langsam auf 20 °C abgekühlt und 2 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt wurde. Der resultierende Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2 × 10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet (20 °C, 4 h, 0.01 mbar). Ausbeute: 3.50 g (5.57 mmol, 63%) eines hellgelben, kristallinen Feststoffes. Smp. >178 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.1 MHz): δ = 1.97 (s, 3 H; NCCH₃), 7.44–7.47 ppm (m, 20 H; C₆H₅). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz): δ = 2.0 (NCCH₃), 116.9 (NCCH₃), 126.4 (*C*-2/*C*-6, C₆H₅), 129.7 (*C*-4, C₆H₅), 130.2 (*C*-3/*C*-5, C₆H₅), 144.3 (*C*-1, C₆H₅), 203.3 ppm (S₂CN). — ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂,

99.4 MHz): $\delta = -237.0$ ppm. — ^{13}C -VACP/MAS-NMR (ausgewählte Daten): $\delta = 202.7, 205.8$ ppm (S_2CN). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -205.0$ (S_2CN), -202.0 (S_2CN), -127.5 ppm (NCCH_3). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -238.6$ ppm.

| | | | | | |
|---|------|---------|--------|--------|---------|
| $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{S}_4\text{Si}$ (628.77) | Ber. | C 53.49 | H 3.69 | N 6.68 | S 20.40 |
| | Gef. | C 53.6 | H 3.7 | N 6.4 | S 20.4 |

Verbindung 16·MeCN

Zu einer Lösung von Diisopropylamin (1.79 g, 17.7 mmol) in Diethylether (80 ml) wurde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren innerhalb von 2 min *n*-Butyllithium (7.1 ml, 2.5 M in *n*-Hexan; 17.7 mmol *n*BuLi) getropft und das resultierende Gemisch 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde innerhalb von 2 min Kohlenstoffdisulfid (2.02 g, 26.5 mmol) zugetropft und das resultierende Gemisch innerhalb von 90 min auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach Abkühlen auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ wurde in einer Portion Tetrachlorsilan (1.50 g, 8.83 mmol) zugegeben und innerhalb von 2 h auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (200 ml) aufgenommen. Das unlösliche Lithiumchlorid wurde mittels Zentrifugieren (15 min, 3500 rpm) abgetrennt und verworfen. Das Lösungsmittel der überstehenden Lösung wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril (180 ml) aufgenommen. Das resultierende Gemisch wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann langsam auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und 2 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt wurde. Der resultierende Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (2×10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet ($20\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h, 0.01 mbar). Ausbeute: 2.31 g (4.68 mmol, 53%) eines hellgelben, kristallinen Feststoffes. Smp. $>169\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.). — ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 500.1 MHz): $\delta = 1.41$ (br. s, 24 H; CH_3), 1.97 (s, 3 H; NCCH_3), 4.20 ppm (br. s, 4 H; CH). — ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 125.8 MHz): $\delta = 2.0$ (NCCH_3), 19.6 (CH_3), 58.7 (br., CH), 116.9 (NCCH_3), 193.8 ppm (S_2CN). — ^{29}Si -NMR (CD_2Cl_2 , 99.4 MHz): $\delta = -232.3$ ppm. — ^{13}C -VACP/MAS-NMR (ausgewählte Daten): $\delta = 193.1$ ppm (S_2CN). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -350.5$ (S_2CN), -127.5 ppm (NCCH_3). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -231.8$ ppm.

| | | | | | |
|---|------|---------|--------|--------|---------|
| $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{S}_4\text{Si}$ (492.70) | Ber. | C 39.00 | H 6.34 | N 8.53 | S 26.03 |
| | Gef. | C 39.2 | H 6.4 | N 8.6 | S 26.0 |

Verbindung 17

Zu einer Lösung von **2** (500 mg, 1.04 mmol) in THF (10 ml) wurde unter Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ Chlorgas (1.15 mmol) gasvolumetrisch zugegeben und das resultierende Gemisch 10 min bei dieser Temperatur gerührt, bevor die Reaktionsmischung auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und weitere 30 min bei dieser Temperatur gerührt wurde. Das Lösungsmittel der Reaktionsmischung wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (14 ml) aufgenommen. Das resultierende Gemisch wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann langsam auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und 1 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt wurde. Der resultierende Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 h, 0.01 mbar). Ausbeute: 403 mg (730 μmol , 70%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes. Smp. $>197\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 1.21$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 12 H; CH_3), 1.25 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 12 H; CH_3), 1.35 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 6 H; CH_3), 1.66 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 6 H; CH_3), 1.82 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 6 H; CH_3), 2.17 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 6 H; CH_3), 3.62 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 4 H; CH), 3.89 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 2 H; CH), 4.01 ppm (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 2 H; CH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 22.5$ (2 C), 22.8 (4 C), 22.9 (2 C), 23.1 (2 C), 24.3 (2 C), 25.1 (4 C) (CH_3), 45.6 (2 C), 47.2 (2 C), 50.3 (4 C) (CH), 167.2 ppm (2 C; N_3C). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 99.4 MHz): $\delta = -181.4$ ppm. — $^{15}\text{N-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -312.4, -302.8, -232.1, -227.4, -212.4, -211.2$ ppm. — $^{29}\text{Si-VACP/MAS-NMR}$: $\delta = -182.2$ ppm.

| | | | | |
|---|------|---------|---------|---------|
| $\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Si}$ (551.76) | Ber. | C 56.60 | H 10.23 | N 15.23 |
| | Gef. | C 56.3 | H 10.2 | N 15.0 |

Verbindung 19

Zu einer Mischung von **1** (300 mg, 690 μmol) und 1,2-Diphenylethin (123 mg, 690 μmol) wurde unter Rühren bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer Portion *n*-Pentan (8 ml) gegeben und das resultierende Gemisch 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum entfernt und der Rückstand in Toluol (4 ml) aufgenommen. Das resultierende Gemisch wurde auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, welche dann auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und 24 h bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt wurde. Der resultierende Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 h, 0.01 mbar). Ausbeute: 348 mg (568 μmol , 82%) eines gelben, kristallinen Feststoffes. Smp. $>92\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 500.1 MHz): $\delta = 1.22$ (br. s, 24 H; CH_3), 3.55 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7\text{ Hz}$, 4 H; CH), 6.96–7.13, 7.41–7.44,

7.88–7.90 ppm (m, 20 H; C_6H_5). — ^{13}C -NMR ($[D_8]$ Toluol, $-30\text{ }^\circ\text{C}$, 125.8 MHz): $\delta = 23.8$ (br.), 24.9 (br.) (CH_3), 46.4 (CH), 125.0, 127.4, 128.3, 128.4, 129.3, 131.8, 132.4, 141.1 (C_6H_5), 169.2 (NCN), 178.7 ppm ($C=C$). — ^{29}Si -NMR ($[D_8]$ Toluol, $-30\text{ }^\circ\text{C}$, 99.4 MHz): $\delta = -205.0$ ppm. — ^{13}C -VACP/MAS-NMR (ausgewählte Daten): $\delta = 170.0$ (2 C, NCN), 178.9, 181.1 ppm ($C=C$). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -205.6$, -201.1 , -198.1 , -188.7 ppm. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -207.2$ ppm.

| | | | | |
|------------------------------|------|---------|--------|--------|
| $C_{40}H_{48}N_4Si$ (612.93) | Ber. | C 78.38 | H 7.89 | N 9.14 |
| | Gef. | C 78.2 | H 8.0 | N 9.2 |

Verbindung 20

Zu einer Mischung von **2** (247 mg, 513 μmol) und Dimangandecacarbonyl (200 mg, 513 μmol) wurde unter Rühren bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ in einer Portion Toluol (25 ml) gegeben und das resultierende Gemisch 2 min gerührt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde dann ohne weiteres Rühren auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und bei dieser Temperatur für 24 h ungestört aufbewahrt. Der resultierende Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet ($20\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h, 0.01 mbar). Ausbeute: 397 mg (487 μmol , 95%) eines dunkelrot-violetten, kristallinen Feststoffes. Smp. $>230\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.). — 1H -NMR (CD_2Cl_2 , 500.1 MHz): $\delta = 1.04$ (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 6 H; CH_3), 1.08 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 6 H; CH_3), 1.42 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 9 H; CH_3), 1.44 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 9 H; CH_3), 1.49 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 6 H; CH_3), 1.56 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 12 H; CH_3), 3.60 (sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 2 H; CH), 3.82 (sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 2 H; CH), 4.10 ppm (sept, $^3J(^1H, ^1H) = 6.8$ Hz, 4 H; CH). — ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 125.8 MHz): $\delta = 22.1$ (2 C), 22.3 (4 C), 22.9 (2 C), 23.2 (2 C), 23.5 (3 C), 25.5 (3 C) (CH_3), 46.6 (2 C), 47.5 (2 C), 53.3 (4 C) (CH), 172.1 (2 C, N_3C), 228.9 (6 C, CO), 299.3 (br., $\mu-CO$), 376.1 ppm ($\mu-CO_{Si}$). — ^{29}Si -NMR (CD_2Cl_2 , 99.4 MHz): $\delta = -122.0$ ppm. — ^{13}C -VACP/MAS-NMR (ausgewählte Daten): $\delta = 225.5$ (br., CO), 295.4 ($\mu-CO$), 372.5 ppm (br., $\mu-CO_{Si}$). — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -281.5$, -275.8 , -249.8 , -246.4 , -231.5 , -226.2 ppm. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -123.8$ ppm. — IR (Festkörper): $\nu = 1958$ (CO), 1900 (CO), 1746 cm^{-1} (CO_{Si}). — UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 322 (10187), 383 (4306), 439 (1804), 544 (2527), 715 (405) nm ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Verbindung 22

Zu einer Mischung von **2** (500 mg, 1.04 mmol) und Eisen(II)-bromid (224 mg, 1.04 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (60 ml) gegeben und das resultierende Gemische 3 d bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann auf *ca.* 40 °C erwärmt und alle unlöslichen Bestandteile wurden mittels Filtration abgetrennt und verworfen. Anschließend wurde das Filtrat langsam auf –20 °C abgekühlt und 2 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der resultierende Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet (20 °C, 4 h, 0.01 mbar). Ausbeute: 398 mg (571 μ mol, 55%) eines gelben, kristallinen Feststoffes. Smp. >156 °C (Zers.). — μ_{eff} (CD₂Cl₂, Evans-Methode) = 4.73 μ _B. — UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 313 (1493), 444 (231) nm (l mol⁻¹ cm⁻¹).

Verbindung 23

Zu einer Mischung von **2** (500 mg, 1.04 mmol) und Cobalt(II)-bromid (227 mg, 1.04 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Toluol (60 ml) gegeben und das resultierende Gemisch 3 d bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann auf *ca.* 40 °C erwärmt und alle unlöslichen Bestandteile wurden mittels Filtration abgetrennt und verworfen. Anschließend wurde das Filtrat auf ein Volumen von *ca.* 20 ml eingengt, langsam auf –20 °C abgekühlt und 2 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der resultierende Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet (20 °C, 4 h, 0.01 mbar). Ausbeute: 571 mg (816 μ mol, 78%) eines grünen, kristallinen Feststoffes. Smp. >133 °C (Zers.). — μ_{eff} (CD₂Cl₂, Evans-Methode) = 3.84 μ _B. — UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 292 (4038), 338 (1365), 617 (507), 631 (498), 708 (620) nm (l mol⁻¹ cm⁻¹).

Verbindung 24·THF

Zu einer Mischung von **2** (200 mg, 416 μ mol) und Nickel(II)-bromid–1,2-Dimethoxyethanaddukt (128 mg, 416 μ mol) wurde unter Rühren bei 0 °C in einer Portion THF (15 ml) gegeben und das resultierende Gemisch 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann auf ein Volumen von *ca.* 1.3 ml eineengt, auf –40 °C abgekühlt und 16 h bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der resultierende Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet (20 °C, 4 h, 0.01 mbar). Ausbeute: 173 mg (224 μ mol, 54%) eines dunkellila-schwarzen, kristallinen Feststoffes. Smp. >103 °C (Zers.). —

^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -302.8, -272.1, -254.0, -247.5, -230.3, -228.2$ ppm. —
 ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -48.1$ ppm.

Verbindung 25-0.5Et₂O

Zu einer Mischung von **2** (500 mg, 1.04 mmol) und Zink(II)-bromid (234 mg, 1.04 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion THF (15 ml) gegeben und das resultierende Gemisch 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Diethylether (20 ml) aufgenommen, die Lösung auf -40 °C abgekühlt und 7 d bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der resultierende Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet (20 °C, 4 h, 0.01 mbar). Ausbeute: 529 mg (749 μmol , 72%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes. Smp. >148 °C (Zers.). — ^1H -NMR ([D₈]THF, 500.1 MHz): $\delta = 1.37$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 24 H; CH₃), 1.45 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 24 H; CH₃), 3.78 (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 4 H; CH), 3.88 ppm (sept, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 4 H; CH). — ^{13}C -NMR ([D₈]THF, 125.8 MHz): $\delta = 24.0, 25.0$ (CH₃), 47.7, 52.2 (CH), 168.6 ppm (N₃C). — ^{29}Si -NMR ([D₈]THF, 99.4 MHz): $\delta = -82.0$ ppm. — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -296.2, -291.9, -240.3, -237.5, -211.2$ ppm (2 N). — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = -83.3$ ppm.

| | | | | |
|--|------|---------|--------|---------|
| C ₂₆ H ₅₆ Br ₂ N ₆ SiZn (706.05) | Ber. | C 44.23 | H 7.99 | N 11.90 |
| | Gef. | C 44.4 | H 8.3 | N 11.8 |

Verbindung 28

Zu einer Mischung von **2** (100 mg, 208 μmol) und Dichlorobis(dimethylsulfid)palladium(II) (21 mg, 69 μmol) in einem J. Young-NMR-Röhrchen wurde bei 20 °C Benzol (0.5 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde dann in der Glovebox bei 20 °C ungestört aufbewahrt, wobei das Lösungsmittel langsam abdampfte, bis sich ein Feststoff gebildet hatte (ca. 2 d). Dieser wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet (20 °C, 4 h, 0.01 mbar). Ausbeute: 47 mg (44 μmol , 64%) eines gelben, kristallinen Feststoffes. Smp. >98 °C (Zers.). — ^1H -NMR (C₆D₆, 500.1 MHz): $\delta = 1.219$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 6 H; CH₃), 1.224 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 6 H; CH₃), 1.239 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 6 H; CH₃), 1.241 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 6 H; CH₃), 1.339 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 3 H; CH₃), 1.343 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 3 H; CH₃), 1.388 (br. s, 6 H; CH₃), 1.447 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 6 H; CH₃), 1.463 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 3 H; CH₃), 1.469 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 3 H; CH₃), 1.481 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 3 H; CH₃), 1.488 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 3 H; CH₃), 1.599 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.1$ Hz, 6 H; CH₃), 1.805 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 3 H; CH₃).

= 6.7 Hz, 3 H; CH_3), 1.824 (d, $^3J(^1H,^1H) = 6.7$ Hz, 3 H; CH_3), 1.853 (br. s, 12 H; CH_3), 1.909 (d, $^3J(^1H,^1H) = 6.7$ Hz, 3 H; CH_3), 1.927 (d, $^3J(^1H,^1H) = 6.7$ Hz, 3 H; CH_3), 2.053 (br. s, 6 H; CH_3), 2.112 (d, $^3J(^1H,^1H) = 6.1$ Hz, 3 H; CH_3), 2.132 (d, $^3J(^1H,^1H) = 6.1$ Hz, 3 H; CH_3), 3.469 (sept, $^3J(^1H,^1H) = 6.7$ Hz, 4 H; CH), 3.559 (sept, $^3J(^1H,^1H) = 6.7$ Hz, 1 H; CH), 3.564 (sept, $^3J(^1H,^1H) = 6.7$ Hz, 1 H; CH), 3.737 (sept, $^3J(^1H,^1H) = 6.7$ Hz, 2 H; CH), 3.870 (sept, $^3J(^1H,^1H) = 6.7$ Hz, 1 H; CH), 3.882 (sept, $^3J(^1H,^1H) = 6.7$ Hz, 1 H; CH), 3.951 (sept, $^3J(^1H,^1H) = 6.7$ Hz, 1 H; CH), 3.956 (sept, $^3J(^1H,^1H) = 6.7$ Hz, 1 H; CH), 4.238 (sept, $^3J(^1H,^1H) = 6.1$ Hz, 1 H; CH), 4.248 (sept, $^3J(^1H,^1H) = 6.1$ Hz, 1 H; CH), 4.712 ppm (br. s, 2 H; CH). — ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 21.19$ (2 C), 22.02 (2 C), 23.12 (2 C), 23.13 (2 C), 23.16, 23.20, 23.30 (3 C), 23.37 (3 C), 24.27, 24.36, 24.37, 24.40, 24.44, 24.52, 25.16, 25.21, 25.79 (2 C), 26.85, 27.11, 28.07, 28.40, 30.04, 30.18 (CH_3), 45.16 (2 C), 45.20, 45.32, 45.64, 45.71, 46.37, 46.41, 47.48 (2 C), 48.25 (4 C), 48.86, 48.91 (CH), 148.79, 148.96, 161.55, 161.58 ppm (N_3C). — ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 99.4 MHz): $\delta = 3.2, 3.4$ ppm. — ^{15}N -VACP/MAS-NMR: $\delta = -305.4, -285.9, -269.4, -217.0$ (2 N), -115.3 ppm. — ^{29}Si -VACP/MAS-NMR: $\delta = 3.9$ ppm.

| | | | | |
|---------------------------------------|------|---------|---------|---------|
| $C_{52}H_{112}N_{12}PdSi_2$ (1068.13) | Ber. | C 58.47 | H 10.57 | N 15.74 |
| | Gef. | C 58.1 | H 10.4 | N 15.6 |

Verbindung 29

Zu einer Lösung von Dichlorobis(triisopropylphosphan)platin(II) (300 mg, 512 μ mol) in THF (10 ml) wurde bei 20 °C eine frisch hergestellte Natrium/Naphthalin-Lösung (3.4 ml, 0.3 M in THF; 1.02 mmol Natrium/Naphthalin) getropft. Anschließend wurde mit einer Lösung von **2** (492 mg, 1.02 mmol) in THF (5 ml) versetzt und das resultierende Reaktionsgemisch 7 d bei 65 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (15 ml) aufgenommen. Alle unlöslichen Bestandteile wurde mittels Filtration abgetrennt, mit *n*-Hexan (2 \times 1 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene Rückstand im Vakuum getrocknet (20 °C, 4 h, 0.01 mbar). Anschließend wurde dieser in Benzol (2 ml) aufgenommen und die resultierende Lösung in der Glovebox bei 20 °C ungestört aufbewahrt, wobei das Lösungsmittel langsam abdampfte, bis sich ein Feststoff gebildet hatte (ca. 2 d). Dieser wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet (20 °C, 4 h, 0.01 mbar). Ausbeute: 388 mg (335 μ mol, 65%) eines gelben, kristallinen Feststoffes. Smp. >113 °C (Zers.). — 1H -NMR (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 1.216$ (d, $^3J(^1H,^1H) = 6.7$ Hz, 6 H; CH_3), 1.222 (d, $^3J(^1H,^1H) = 6.7$ Hz, 6 H; CH_3), 1.240 (d, $^3J(^1H,^1H) = 6.7$ Hz, 6 H; CH_3), 1.242

(d, ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 6 H; CH_3), 1.351 (d, ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 3 H; CH_3), 1.353 (d, ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 3 H; CH_3), 1.394 (br. s, 6 H; CH_3), 1.457 (d, ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 9 H; CH_3), 1.464 (d, ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 3 H; CH_3), 1.490 (d, ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 3 H; CH_3), 1.496 (d, ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 3 H; CH_3), 1.601 (d, ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.1$ Hz, 6 H; CH_3), 1.860 (br. s, 6 H; CH_3), 1.866 (d, ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 3 H; CH_3), 1.891 (d, ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 3 H; CH_3), 1.970 (br. s, 6 H; CH_3), 1.998 (d, ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 3 H; CH_3), 2.021 (d, ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 3 H; CH_3), 2.059 (br. s, 6 H; CH_3), 2.206 (d, ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.1$ Hz, 3 H; CH_3), 2.234 (d, ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.1$ Hz, 3 H; CH_3), 3.528 (sept, ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 4 H; CH), 3.560 (sept, ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 2 H; CH), 3.749 (sept, ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 1 H; CH), 3.756 (br. s, 1 H; CH), 3.858 (sept, ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 1 H; CH), 3.865 (sept, ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 1 H; CH), 3.954 (sept, ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$ Hz, 2 H; CH), 4.254 (sept, ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.1$ Hz, 1 H; CH), 4.272 (sept, ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.1$ Hz, 1 H; CH), 4.711 ppm (br. s, 2 H; CH). — ${}^{13}\text{C}$ -NMR (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 21.55$ (2 C), 22.39 (2 C), 23.33, 23.39 (3 C), 23.44 (2 C), 23.60 (2 C), 23.65 (2 C), 23.79 (2 C), 24.30, 24.37, 24.54, 24.59, 24.69, 24.76, 25.57, 25.63, 26.15 (2 C), 26.31, 26.74, 27.70, 28.29, 29.79, 30.06 (CH_3), 45.39, 45.49 (2 C), 45.58, 45.94, 46.10, 47.18, 47.23, 47.89 (2 C), 48.97 (2 C), 49.02 (2 C), 49.30, 49.36 (CH), 148.36, 148.57, 164.39, 164.43 ppm (N_3C). — ${}^{29}\text{Si}$ -NMR (C_6D_6 , 99.4 MHz): $\delta = 54.7$ (${}^{195}\text{Pt}$ -Satelliten, ${}^1J(^{29}\text{Si}, ^{195}\text{Pt}) = 3010$ Hz), 55.0 ppm (${}^{195}\text{Pt}$ -Satelliten, ${}^1J(^{29}\text{Si}, ^{195}\text{Pt}) = 3010$ Hz). — ${}^{195}\text{Pt}$ -NMR (C_6D_6 , 107.5 MHz): $\delta = -6162.0$ (${}^{29}\text{Si}$ -Satelliten, ${}^1J(^{29}\text{Si}, ^{195}\text{Pt}) = 3010$ Hz), -6147.5 ppm (${}^{29}\text{Si}$ -Satelliten, ${}^1J(^{29}\text{Si}, ^{195}\text{Pt}) = 3010$ Hz). — ${}^{15}\text{N}$ -VACP/MAS-NMR: $\delta = -302.4$, -286.1 , -269.7 , -219.1 (2 N), -115.4 ppm. — ${}^{29}\text{Si}$ -VACP/MAS-NMR: $\delta = 55.0$ ppm (${}^{195}\text{Pt}$ -Satelliten, ${}^1J(^{29}\text{Si}, ^{195}\text{Pt}) = 3047$ Hz).

| | | | | |
|---|------|---------|--------|---------|
| $\text{C}_{52}\text{H}_{112}\text{N}_{12}\text{PtSi}_2$ (1156.79) | Ber. | C 53.99 | H 9.76 | N 14.53 |
| | Gef. | C 54.0 | H 9.8 | N 14.5 |

9 Literaturverzeichnis

- [1] *Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2007**, S. 918f.
- [2] Ausgewählte Übersichtsartikel über stabile Silicium(II)-Verbindungen: a) M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 704–714; b) B. Gehrhus, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 209–223; c) S. Nagendran, H. W. Roesky, *Organometallics* **2008**, *27*, 457–492; d) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479–3511; e) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354–396; f) S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Organometallics* **2011**, *30*, 1748–1767; g) S. S. Sen, S. Khan, P. P. Samuel, H. W. Roesky, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 659–682; h) R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 444–456; i) B. Blom, M. Stoelzel, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 40–62.
- [3] Ausgewählte Publikationen zu stabilen zweifach koordinierten Silicium(II)-Verbindungen: 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*, 2691–2692; b) B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1931–1932; c) B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 211–220; d) R. West, M. Denk, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 785–788; e) J. Heinicke, A. Oprea, M. K. Kindermann, T. Karpati, L. Nyulászi, T. Veszprémi, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 541–545; f) M. Haaf, A. Schmiedl, T. A. Schmedake, D. R. Powell, A. J. Millevolte, M. Denk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12714–12719; g) M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722–9723; h) M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628–9629; i) P. Zark, A. Schäfer, A. Mitra, D. Haase, W. Saak, R. West, T. Müller, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 398–408; j) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3316–3320; k) A. V. Protchenko, K. H. Birjkumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldrige, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6500–6503; l) B. D. Rekker, T. M. Brown, J. C. Fettinger, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6504–6507; m) T. Abe, R. Tanaka, S. Ishida, M. Kira, T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20029–20032.
- [4] Ausgewählte Publikationen zu stabilen höherkoordinierten Silicium(II)-Verbindungen: a) P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 163–164; *Angew. Chem. Int.*

- Ed. Engl.* **1986**, *25*, 164; b) H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 297–298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 295–296; c) P. Jutzi, D. Eikenberg, A. Möhrke, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, *15*, 753–759; d) P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H. G. Stammler, *Science* **2004**, *305*, 849–851; e) S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, M. Driess, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4237–4240; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4159–4162; f) P. Jutzi, K. Leszczyńska, B. Neumann, W. W. Schoeller, H.-G. Stammler, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2634–2637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2596–2599; g) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793–5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683–5686; h) A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5797–5800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5687–5690; i) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7562–7563; j) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 85–88; k) Y. Gao, J. Zhang, H. Hu, C. Cui, *Organometallics* **2010**, *29*, 3063–3065; l) J. Li, S. Merkel, J. Henn, K. Meindl, A. Döring, H. W. Roesky, R. S. Ghadwal, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 775–777; m) A. Meltzer, S. Inoue, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3038–3046; n) A. C. Filippou, O. Chernov, B. Blom, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2866–2872; o) R. Rodriguez, D. Gau, Y. Contie, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11694–11697; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11492–11495; p) W. Wang, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3751–3754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3691–3694; q) K. Leszczyńska, K. Abersfelder, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, M. J. Cowley, P. Jutzi, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6891–6895; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6785–6788.
- [5] Ausgewählte Publikationen über stabile höherkoordinierte Silicium(II)-Verbindungen mit Amidinatoliganden: a) C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4052–4054; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3948–3950; b) C.-W. So, H. W. Roesky, P. M. Gurubasavaraj, R. B. Oswald, M. T. Gamer, P. G. Jones, S. Blaurock, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12049–12054; c) W. Yang, H. Fu, H. Wang, M. Chen, Y. Ding, H. W. Roesky, A. Jana, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5058–5060; d) S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Stern, J. Henn, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1123–1126; e) G. Tavčar, S. S. Sen, R. Azhakar, A. Thorn, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10199–10202; f) S. S. Sen, J. Hey, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12311–12316; g) A. Jana, D. Leusser, I. Objartel,

- H. W. Roesky, D. Stalke, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5458–5463; h) R. Azhakar, S. P. Sarish, H. W. Roesky, J. Hey, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5039–5043; i) R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2423–2428; j) R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4561–4563; k) R. Azhakar, H. W. Roesky, R. S. Ghadwal, J. J. Holstein, B. Dittrich, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9601–9603; l) R. Azhakar, H. W. Roesky, J. J. Holstein, B. Dittrich, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12096–12100; m) P. P. Samuel, R. Azhakar, R. S. Ghadwal, S. S. Sen, H. W. Roesky, M. Granitzka, J. Matussek, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11049–11054; n) R. Azhakar, K. Pröpper, B. Dittrich, H. W. Roesky, *Organometallics* **2012**, *31*, 7586–7590; o) K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7126–7129; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7020–7023; p) R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, R. A. Mata, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3715–3720; q) R. Azhakar, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1841–1843; r) B. Blom, S. Enthaler, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6703–6713; s) G. Tan, B. Blom, D. Gallego, M. Driess, *Organometallics* **2014**, *33*, 363–369; t) R. Tacke, C. Kobelt, J. A. Baus, R. Bertermann, C. Burschka, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14959–14974.
- [6] F. M. Mück, K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5821–5825.
- [7] Ausgewählte Übersichtsartikel zu stabilen höherkoordinierten Silicium(IV)-Verbindungen: a) R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 927–950; b) V. Pestunovich, S. Kirpichenko, M. Voronkov, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, Part 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, S. 1447–1537; c) C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, in *Chemistry of Hypervalent Compounds* (Hrsg. K.-y. Akiba), Wiley-VCH, New York, **1999**, S. 81–146; d) R. Tacke, M. Pülm, B. Wagner, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 221–273; e) M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, Wiley, New York, **2000**, S. 97–114; f) R. Tacke, O. Seiler, in *Silicon Chemistry: From the Atom to Extended Systems* (Hrsg.: P. Jutzi, U. Schubert), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 324–337; g) D. Kost, I. Kalikhman, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *50*, 1–106; h) D. Kost, I. Kalikhman, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 303–314; i) E. P. A. Couzijn, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2009**, *635*, 1273–1278; j) W. Levason, G. Reid, W. Zhang, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1319–1341; k) J. Wagler, U. Böhme, E. Kroke,

- Struct. Bonding* **2014**, *155*, 29–106.
- [8] Publikationen unserer Arbeitsgruppe zu stabilen höherkoordinierten Silicium(II)- und Silicium(IV)-Verbindungen mit Amidinato- und Guanidinatoliganden: a) K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7126–7129; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7020–7023; b) K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, D. Auerhammer, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16288–16291; c) K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, T. Vent-Schmidt, S. Riedel, R. Tacke, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11593–11599; d) F. M. Mück, K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5821–5825; e) K. Junold, M. Nutz, J. A. Baus, C. Burschka, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9319–9329; f) F. M. Mück, D. Kloß, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9620–9626; g) K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12411–12415; h) K. Junold, F. Mück, C. Kupper, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12781–12785; i) N. Laskowski, K. Junold, C. Kupper, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2014**, *33*, 6141–6148; j) K. Junold, K. Sinner, J. A. Baus, C. Burschka, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16462–16466; k) K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, M. Finze, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 5099–5102; l) F. M. Mück, A. Ulmer, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 1860–1864; m) F. M. Mück, D. Kloß, J. A. Baus, C. Burschka, R. Bertermann, J. Poater, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 14011–14021; n) R. Tacke, C. Kobelt, J. A. Baus, R. Bertermann, C. Burschka, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14959–14974; o) F. M. Mück, J. A. Baus, M. Nutz, C. Burschka, J. Poater, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16665–16672; p) F. M. Mück, J. A. Baus, A. Ulmer, C. Burschka, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1660–1670; q) F. M. Mück, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5830–5834; r) F. M. Mück, J. A. Baus, R. Bertermann, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 3240–3245; s) F. M. Mück, B. Förster, J. A. Baus, M. Nutz, C. Burschka, R. Bertermann, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 3246–3252; t) F. M. Mück, *Organometallics* **2016**, *35*, 2583–2588.
- [9] K. N. Radhamani, K. D. Padma, *J. Fluorine Chem.* **1993**, *64*, 95–99.
- [10] Pionierarbeiten zu Übergangsmetall–Silylen-Verbindungen: a) C. Zybill, G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 683–684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 669–670;

- b) D. A. Straus, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5872–5873.
- [11] Ausgewählte Übersichtsartikel über Übergangsmetall–Silylen-Verbindungen: a) C. Zybilla, *Top. Curr. Chem.* **1992**, *160*, 1–45; b) H. Ogino, H. Tobita, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 223–290; c) M. Okazaki, H. Tobita, H. Ogino, *Dalton Trans.* **2003**, 493–506; d) N. J. Hill, R. West, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4165–4183; e) R. Waterman, P. G. Hayes, T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 712–719; f) B. Blom, M. Stoelzel, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 40–62; g) B. Blom, D. Gallego, M. Driess, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 134–148; h) L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *300*, 1–28.
- [12] a) A. A. Korlyukov, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2002**, *51*, 1423–1432; b) N. Kocher, J. Henn, B. Gostevskii, D. Kost, I. Kalikhman, B. Engels, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5563–5568.
- [13] a) R. K. Iler, in *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerisation, Colloid and Surface Properties and Biochemistry*, Wiley, New York, **1978**, S. 783–784; b) P. B. Kaufmann, P. Dayanandan, Y. Takeoka, W. C. Bigelow, J. D. Jones, R. Iler, in *Silicon and Siliceous Structures in Biological Systems* (Hrsg.: T. L. Simpson, B. E. Volcani), Springer-Verlag, New York, **1981**, S. 442–446; c) C. W. Sullivan, in *Silicon Biochemistry* (Hrsg.: D. Evered, M. O'Connor), Wiley, Chichester, **1986**, S. 70–73; d) R. Tacke, C. Burschka, I. Richter, B. Wagner, R. Willeke, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8480–8485; e) R. Tacke, A. Steward, J. Becht, C. Burschka, I. Richter, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1380–1387; f) O. Seiler, C. Burschka, M. Penka, R. Tacke, *Silicon Chem.* **2002**, *1*, 355–365; g) K. Benner, P. Klüfers, M. Vogt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1088–1093; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1058–1062; h) S. D. Kinrade, E. W. Deguns, A.-M. Gillson, C. T. G. Knight, *Dalton Trans.* **2003**, 3713–3716; i) N. Sahai, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68*, 227–237; j) J. B. Lambert, S. A. Gurusamy-Thangavelu, K. Ma, *Science* **2010**, *327*, 984–986; k) B. Theis, J. Weiß, W. P. Lippert, R. Bertermann, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2202–2206.
- [14] a) N. L. Oleinick, A. R. Antunez, M. E. Clay, B. D. Rihter, M. E. Kenney, *Photochem. Photobiol.* **1993**, *57*, 242–247; b) J. D. Miller, E. D. Barton, H. Scull, A. Hsia, J. C. Berlin, T. McCormic, V. Colussi, M. E. Kenney, K. D. Cooper, N. L. Oleinick, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2007**, *224*, 290–299.
- [15] a) N. Sahai, J. A. Tossell, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 748–756; b) C. Xu, T. H. Baum, *Inorg.*

- Chem.* **2004**, *43*, 1568–1573; c) L. Du, W. Chu, H. Miao, C. Xu, Y. Ding, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 71637–71643.
- [16] a) L. Lorey, G. Roewer, *Silicon Chem.* **2002**, *1*, 299–308; b) M. Okamoto, *Res. Chem. Intermed.* **2006**, *32*, 317–330.
- [17] Ausgewählte Publikationen über Übergangsmetallkomplexe mit dem *N,S*-Pyridin-2-thiolato(–)-Liganden: a) S. R. Fletcher, A. C. Skapski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 635–639; b) I. P. Evans, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 946–951; c) P. Mura, B. G. Olby, S. D. Robinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2101–2112; d) N. Zhang, S. R. Wilson, P. A. Shapley, *Organometallics* **1988**, *7*, 1126–1131; e) K. Umakoshi, A. Ichimura, I. Kinoshita, S. Ooi, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4005–4010; f) J. G. Reynolds, S. C. Sendlinger, A. M. Murray, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5745–5752; g) W. Su, M. Hong, J. Weng, R. Cao, S. Lu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3033–3036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2911–2914; h) W.-F. Liaw, J.-H. Lee, H.-B. Gau, C.-H. Chen, S.-J. Jung, C.-H. Hung, W.-Y. Chen, C.-H. Hu, G.-H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1680–1688; i) P. Halder, T. K. Paine, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 708–710.
- [18] Hauptgruppenelementkomplexe der Gruppe 1 und 2 mit *N,S*-Pyridin-2-thiolato(–)-Liganden: a) S. Chadwick, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1768–1780; b) S. Chadwick, U. Englich, M. O. Senge, B. C. Noll, K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics* **1998**, *17*, 3077–3086; c) A. Sousa Pedrares, W. Teng, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2019–2024.
- [19] Hauptgruppenelementkomplexe der Gruppe 13 mit *N,S*-Pyridin-2-thiolato(–)-Liganden: a) M. V. Castaño, A. Sánchez, J. S. Casas, J. Sordo, J. L. Briansó, J. F. Piniella, X. Solans, G. Germain, T. Debaerdemaeker, J. Glaser, *Organometallics* **1988**, *7*, 1897–1904; b) D. J. Rose, Y. D. Chang, Q. Chen, P. B. Kettler, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3973–3979; c) C. C. Landry, A. Hynes, A. R. Barron, I. Haiduc, C. Silvestru, *Polyhedron* **1996**, *15*, 391–402; d) S. Abram, C. Maichle-Mössmer, U. Abram, *Polyhedron* **1997**, *16*, 2291–2298.
- [20] Hauptgruppenelementkomplexe der Gruppe 14 mit *N,S*-Pyridin-2-thiolato(–)-Liganden: a) M. Masaki, S. Matsunami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 3274–3279; b) L. C. Damude, P. A. W. Dean, V. Manivannan, R. S. Srivastava, J. J. Vittal, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1323–1331; c) E. Block, G. Ofori-Okai, H. Kang, J. Wu, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *190*, 5–6; d) R. Schmiedgen, F. Huber, H. Preut, G. Ruisi, R. Barbieri,

- Appl. Organomet. Chem.* **1994**, *8*, 397–407; e) M. D. Couce, G. Faraglia, U. Russo, L. Sindellari, G. Valle, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 77–83; f) M. D. Couce, V. Cherchi, G. Faraglia, U. Russo, L. Sindellari, G. Valle, N. Zancan, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, *10*, 35–45; g) F. Huber, R. Schmiedgen, M. Schürmann, R. Barbieri, G. Ruisi, A. Silvestri, *Appl. Organomet. Chem.* **1997**, *11*, 869–888; h) A. Sousa-Pedrares, M. I. Casanova, J. A. García-Vázquez, M. L. Durán, J. Romero, A. Sousa, J. Silver, P. J. Titler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 678–686; i) C. Ma, Q. Jiang, R. Zhang, *Can. J. Chem.* **2004**, *82*, 608–615; j) M. N. Xanthopoulou, S. K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, M. Kubicki, S. Karkabounas, K. Charalabopoulos, N. Kourkoumelis, T. Bakas, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1780–1789.
- [21] Hauptgruppenelementkomplexe der Gruppe 15 mit *N,S*-Pyridin-2-thiolato(-)-Liganden: a) H. Preut, F. Huber, K.-H. Hengstmann, *Acta Cryst., Sect. C* **1988**, *44*, 468–469; b) D. K. Kennepohl, A. A. Pinkerton, Y. F. Lee, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5088–5096; c) K.-H. Hengstmann, F. Huber, H. Preut, *Acta Cryst., Sect. C* **1991**, *47*, 2029–2032; d) E. Block, G. Ofori-Okai, H. Kang, J. Wu, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4784–4788.
- [22] G. Hogarth, in *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 53 (Hrsg.: K. D. Karlin), Wiley, Hoboken, **2005**, S. 71–561.
- [23] a) V. Milacic, Q. P. Dou, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1649–1660; b) M. K. Amir, S. Z. Khan, F. Hayat, A. Hassan, I. S. Butler, Z.-ur-Rehman, *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *451*, 31–40.
- [24] P. J. Heard, in *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 53 (Hrsg.: K. D. Karlin), Wiley, Hoboken, **2005**, S. 1–69.
- [25] a) R. G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*, Downen, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, **1973**; b) R. G. Pearson, *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, New York, **1997**.
- [26] Ausgewählte Publikationen zu tetra- und pentakoordinierten Silacyclopropenen: a) R. T. Conlin, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3715–3716; b) D. Seyferth, D. C. Annarelli, S. C. Vick, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6382–6384; c) K. Hirotsu, T. Higuchi, M. Ishikawa, H. Sugisawa, M. Kumada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 726–727; d) S. Yao, C. van Wüllen, X.-Y. Sun, M. Driess, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3294–3297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3250–3253; e) S. Ishida, T. Iwamoto, M. Kira, *Heteroatom Chem.* **2011**, *22*, 432–437; f) R. Azhakar, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 934–938; g) F. Lips, A. Mansikkamäki, J. C. Fettingner,

- H. M. Tuononen, P. P. Power, *Organometallics* **2014**, *33*, 6253–6258; h) A. V. Protchenko, M. P. Blake, A. D. Schwarz, C. Jones, P. Mountford, S. Aldrige, *Organometallics* **2015**, *34*, 2126–2129.
- [27] a) T. A. Schmedake, M. Haaf, B. J. Paradise, A. J. Millevolte, D. R. Powell, R. West, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *636*, 17–25; b) W. Yang, H. Fu, H. Wang, M. Chen, Y. Ding, H. W. Roesky, A. Jana, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5058–5060; c) B. Blom, S. Enthaler, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6703–6713; d) K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, T. Vent-Schmidt, S. Riedel, R. Tacke, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11593–11599; e) F. M. Mück, D. Kloß, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9620–9626; f) B. Blom, M. Pohl, G. Tan, D. Gallego, M. Driess, *Organometallics* **2014**, *33*, 5272–5282; g) D. Gallego, S. Inoue, B. Blom, M. Driess, *Organometallics* **2014**, *33*, 6885–6897; h) R. Tacke, C. Kobelt, J. A. Baus, R. Bertermann, C. Burschka, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14959–14974; i) T. T. Metsänen, D. Gallego, T. Szilvási, M. Driess, M. Oestreich, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 7143–7149.
- [28] a) R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, J. Hey, D. Stalke, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 528–533; b) W. Wang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6271–6275; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6167–6171; c) R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, J. Hey, L. Krause, D. Stalke, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10277–10281.
- [29] a) M. Denk, R. K. Hayashi, R. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, *1*, 33–34; b) T. A. Schmedake, M. Haaf, B. J. Paradise, D. Powell, R. West, *Organometallics* **2000**, *19*, 3263–3265; c) A. Meltzer, C. Präsang, C. Milsmann, M. Driess, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3216–3219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3170–3173; d) A. Meltzer, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7232–7233; e) L. Kong, J. Zhang, H. Song, C. Cui, *Dalton Trans.* **2009**, 5444–5446; f) A. Meltzer, S. Inoue, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3038–3046; g) W. Wang, S. Inoue, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15890–15892; h) G. Tavčar, S. S. Sen, R. Azhakar, A. Thorn, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10199–10202; i) M. Stoelzel, C. Präsang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 411–415; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 399–403; j) D. Gallego, A. Brück, E. Irran, F. Meier, M. Kaupp, M. Driess, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15617–15626; k) N. C. Breit, T. Szilvási, T. Suzuki, D. Gallego, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17958–17968; l) G. Tan, S. Enthaler, S. Inoue, B. Blom, M. Driess, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2242–2246; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2214–2218.

- [30] a) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3316–3320; b) S. Schäfer, R. Köppe, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11401–11403; c) F. M. Mück, J. A. Baus, A. Ulmer, C. Burschka, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1660–1670.
- [31] a) A. Fürstner, H. Krause, C. W. Lehmann, *Chem. Commun.* **2001**, 2372–2372; b) W. A. Herrmann, P. Härter, C. W. K. Gstöttmayr, F. Bielert, N. Seeboth, P. Sirsch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 141–146; c) A. G. Avent, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, H. Maciejewski, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *686*, 321–331; d) T. Yamada, M. Tanabe, K. Osakada, Y.-J. Kim, *Organometallics* **2004**, *23*, 4771–4777; e) A. Zeller, F. Bielert, P. Haerter, W. A. Herrmann, T. Strassner, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3292–3299; f) C. Watanabe, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5466–5469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5386–5389; g) M. Zhang, X. Liu, C. Shi, C. Ren, Y. Ding, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1755–1758; h) T. Yamada, A. Mawatari, M. Tanabe, K. Osakada, T. Tanase, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 576–579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 568–571; i) C. Watanabe, Y. Inagawa, T. Iwamoto, M. Kira, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9414–9420; j) M. Tanabe, J. Jiang, H. Yamazawa, K. Osakada, T. Ohmura, M. Suginome, *Organometallics* **2011**, *30*, 3981–3991; k) W. Wang, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3751–3754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3691–3694.
- [32] a) S. D. Grumbine, T. D. Tilley, F. P. Arnold, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7884–7885; b) B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, H. Maciejewski, *Organometallics* **1998**, *17*, 5599–5601; c) N. C. Breit, T. Szilvási, T. Suzuki, D. Gallego, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17958–17968; d) K. Tanaka, M. Kamono, M. Tanabe, K. Osakada, *Organometallics* **2015**, *34*, 2985–2990; e) A. G. Avent, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, H. Maciejewski, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *686*, 321–331; f) T. Yamada, M. Tanabe, K. Osakada, Y.-J. Kim, *Organometallics* **2004**, *23*, 4771–4777; g) C. Watanabe, Y. Inagawa, T. Iwamoto, M. Kira, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9414–9420; h) M. Tanabe, J. Jiang, H. Yamazawa, K. Osakada, T. Ohmura, M. Suginome, *Organometallics* **2011**, *30*, 3981–3991.
- [33] J. A. Baus, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2012**.
- [34] N. Laskowski, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2014**.
- [35] J. A. Baus, J. Poater, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, akzeptiert.
- [36] a) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005; b) S. K. Sur, *J. Magn. Reson.* **1989**, *82*,

- 169–173; c) D. H. Grant, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 39–40.
- [37] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [38] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [39] *Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2007**, S. 138.
- [40] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D* **2009**, *65*, 148–155.
- [41] a) R. Tacke, M. Mallak, R. Willeke, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2401–2403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2339–2341; b) R. Bertermann, A. Biller, M. Kaupp, M. Penka, O. Seiler, R. Tacke, *Organometallics* **2003**, *22*, 4104–4110; c) D. Troegel, C. Burschka, S. Riedel, M. Kaupp, R. Tacke, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7131–7135; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7001–7005; d) S. Metz, C. Burschka, D. Platte, R. Tacke, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7136–7139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7006–7009; e) B. Theis, S. Metz, C. Burschka, R. Bertermann, S. Maisch, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7329–7338; f) S. Metz, B. Theis, C. Burschka, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6844–6856; g) C. Kobelt, C. Burschka, R. Bertermann, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2148–2162.
- [42] a) A. Kämpfe, E. Kroke, J. Wagler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1027–1035; b) R. Azhakar, K. Pröpper, B. Dittrich, H. W. Roesky, *Organometallics* **2012**, *31*, 7586–7590; c) B. Theis, J. Weiß, W. P. Lippert, R. Bertermann, C. Burschka, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2202–2206; d) J. Weiß, B. Theis, S. Metz, C. Burschka, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3216–3228; e) R. Azhakar, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 934–938; f) J. Weiß, K. Sinner, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 475–483; g) K. Junold, M. Nutz, J. A. Baus, C. Burschka, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9319–9329.
- [43] a) R. Carreño, V. Riera, M. A. Ruiz, C. Bois, Y. Jeannin, *Organometallics* **1992**, *11*, 2923–2930; b) V. Riera, M. A. Ruiz, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *Organometallics* **1993**, *12*, 2962–2972; c) X.-Y. Liu, V. Riera, M. A. Ruiz, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *Organometallics* **1996**, *15*, 974–983; d) X.-Y. Liu, V. Riera, M. A. Ruiz, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *Organometallics* **2003**, *22*, 4500–4510; e) W. A. Chomitz, J. Arnold, *Dalton Trans.* **2009**, 1714–1720.
- [44] F. M. Mück, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2016**.

-
- [45] L. P. Wolters, R. Koekkoek, F. M. Bickelhaupt, *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 5766–5775.
- [46] J. Böhm, D. Fenzke, H. Pfeifer, *J. Magn. Reson.* **1983**, *55*, 197–204.
- [47] J. A. Baus, C. Burschka, R. Bertermann, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10664–10676.
- [48] a) B. E. Mann, B. L. Shaw, R. M. Slade, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2976–2980; b) P. G. Leviston, M. G. H. Wallbridge, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *110*, 271–279.
- [49] S. Berger, S. Braun, in *200 and More NMR Experiments: A Practical Course*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 141–144.

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tabelle A1. Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **11**, **12**·MeCN und **16**·MeCN.

| | 11 | 12 ·MeCN | 16 ·MeCN |
|---|---|--|--|
| Empirische Formel | C ₁₆ H ₁₃ IN ₂ S ₂ Si | C ₂₈ H ₂₃ Cl ₂ N ₃ S ₄ Si | C ₁₆ H ₃₁ Cl ₂ N ₃ S ₄ Si |
| Molekülmasse [g mol ⁻¹] | 452.39 | 628.72 | 492.67 |
| Messtemperatur [K] | 173(2) | 173(2) | 100(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | hexagonal | triklin | monoklin |
| Raumgruppe (Nr.) | <i>P</i> 3 ₂ 21 (152) | <i>P</i> $\bar{1}$ (2) | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14) |
| <i>a</i> [Å] | 9.969(3) | 10.1870(19) | 9.825(6) |
| <i>b</i> [Å] | 9.969(3) | 11.779(2) | 19.594(15) |
| <i>c</i> [Å] | 16.595(6) | 12.474(2) | 13.142(9) |
| α [°] | 90 | 82.74(2) | 90 |
| β [°] | 90 | 80.73(2) | 97.87(4) |
| γ [°] | 120 | 83.53(2) | 90 |
| <i>V</i> [Å ³] | 1428.3(8) | 1458.8(5) | 2506(3) |
| <i>Z</i> | 3 | 2 | 4 |
| ρ_{ber} [g cm ⁻³] | 1.578 | 1.431 | 1.306 |
| μ [mm ⁻¹] | 1.961 | 0.574 | 0.647 |
| <i>F</i> (000) | 666 | 648 | 1040 |
| Kristalldimensionen [mm] | 0.50 × 0.35 × 0.35 | 0.65 × 0.50 × 0.35 | 0.45 × 0.35 × 0.34 |
| Messbereich 2 θ [°] | 5.32–52.00 | 5.12–52.74 | 4.87–52.04 |
| Index-Breite | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20 | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15 | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16 |
| gemessene Reflexe | 15707 | 16507 | 32227 |
| unabhängige Reflexe | 1889 | 5564 | 4936 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0789 | 0.0290 | 0.0234 |
| verfeinerte Parameter | 103 | 344 | 261 |
| Restraints | 0 | 0 | 0 |
| <i>S</i> ^{a)} | 1.114 | 1.057 | 1.033 |
| Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)} | 0.052/0.157 | 0.0434/0.3251 | 0.0307/2.8714 |
| <i>R</i> ₁ ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0333 | 0.0269 | 0.0306 |
| <i>wR</i> ₂ ^{d)} (alle Daten) | 0.0886 | 0.0729 | 0.0758 |
| absoluter Strukturparameter | -0.05(4) | | |
| Restelektronendichte [e Å ⁻³] | +0.583/-0.274 | +0.339/-0.219 | +0.843/-0.320 |

a) $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{0.5}$; *n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Anzahl der Parameter.

b) $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$, mit $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$.

c) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

d) $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

Tabelle A2. Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von 17, 19 und 20.

| | 17 | 19 | 20 |
|---|---|---|--|
| Empirische Formel | C ₂₆ H ₅₆ Cl ₂ N ₆ Si | C ₄₀ H ₄₈ N ₄ Si | C ₃₄ H ₅₆ Mn ₂ N ₆ O ₈ Si |
| Molekülmasse [g mol ⁻¹] | 551.75 | 612.91 | 814.81 |
| Messtemperatur [K] | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe (Nr.) | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14) | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14) | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19) |
| <i>a</i> [Å] | 12.6039(11) | 10.892(3) | 12.133(7) |
| <i>b</i> [Å] | 15.1387(13) | 19.038(5) | 14.735(5) |
| <i>c</i> [Å] | 17.1486(15) | 17.851(5) | 22.633(11) |
| α [°] | 90 | 90 | 90 |
| β [°] | 99.234(3) | 105.179(8) | 90 |
| γ [°] | 90 | 90 | 90 |
| <i>V</i> [Å ³] | 3229.7(5) | 3572.7(16) | 4046(3) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 4 |
| ρ_{ber} [g cm ⁻³] | 1.135 | 1.139 | 1.338 |
| μ [mm ⁻¹] | 0.262 | 0.098 | 0.707 |
| <i>F</i> (000) | 1208 | 1320 | 1720 |
| Kristalldimensionen [mm] | 0.66 × 0.30 × 0.27 | 0.61 × 0.47 × 0.19 | 0.16 × 0.09 × 0.02 |
| Messbereich 2 θ [°] | 3.27–52.04 | 6.38–52.04 | 3.60–52.04 |
| Index-Breite | –15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, –18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, –21 ≤ <i>l</i> ≤ 21 | –13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, –21 ≤ <i>l</i> ≤ 22 | –14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, –18 ≤ <i>k</i> ≤ 12, –27 ≤ <i>l</i> ≤ 16 |
| gemessene Reflexe | 41586 | 40056 | 17758 |
| unabhängige Reflexe | 6375 | 7016 | 7952 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0609 | 0.1125 | 0.0384 |
| verfeinerte Parameter | 332 | 414 | 476 |
| Restraints | 0 | 0 | 0 |
| <i>S</i> ^{a)} | 1.020 | 1.025 | 1.019 |
| Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)} | 0.0347/0.1742 | 0/0.1034 | 0/0.0449 |
| <i>R</i> ₁ ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0350 | 0.0635 | 0.0428 |
| <i>wR</i> ₂ ^{d)} (alle Daten) | 0.0880 | 0.1860 | 0.0948 |
| absoluter Strukturparameter | | | 0.014(11) |
| Restelektronendichte [e Å ⁻³] | +0.308/–0.309 | +0.702/–0.629 | +0.845/–0.256 |

a) $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{0.5}$; *n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Anzahl der Parameter.

b) $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$, mit $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$.

c) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

d) $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

Tabelle A3. Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **22**, **23** und **24**·THF.

| | 22 | 23 | 24 ·THF |
|---|---|---|--|
| Empirische Formel | C ₂₆ H ₅₆ Br ₂ FeN ₆ Si | C ₂₆ H ₅₆ Br ₂ CoN ₆ Si | C ₃₀ H ₆₄ Br ₂ N ₆ NiOSi |
| Molekülmasse [g mol ⁻¹] | 696.52 | 699.60 | 771.49 |
| Messtemperatur [K] | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | triklin | orthorhombisch | monoklin |
| Raumgruppe (Nr.) | <i>P</i> $\bar{1}$ (2) | <i>Pbca</i> (61) | <i>P</i> 2 ₁ (4) |
| <i>a</i> [Å] | 9.5136(8) | 18.507(14) | 10.301(3) |
| <i>b</i> [Å] | 12.8106(9) | 18.060(11) | 21.994(14) |
| <i>c</i> [Å] | 14.3093(10) | 20.299(10) | 16.279(6) |
| α [°] | 84.646(3) | 90 | 90 |
| β [°] | 80.049(3) | 90 | 92.818(15) |
| γ [°] | 76.912(4) | 90 | 90 |
| <i>V</i> [Å ³] | 1670.4(2) | 6785(7) | 3684(3) |
| <i>Z</i> | 2 | 8 | 4 |
| ρ_{ber} [g cm ⁻³] | 1.385 | 1.370 | 1.391 |
| μ [mm ⁻¹] | 2.904 | 2.921 | 2.760 |
| <i>F</i> (000) | 728 | 2920 | 1624 |
| Kristalldimensionen [mm] | 0.27 × 0.04 × 0.02 | 0.11 × 0.07 × 0.06 | 0.42 × 0.28 × 0.22 |
| Messbereich 2 θ [°] | 4.24–52.82 | 3.74–54.33 | 3.70–52.04 |
| Index-Breite | -11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17 | -23 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 26 | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -27 ≤ <i>k</i> ≤ 27, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 20 |
| gemessene Reflexe | 18393 | 48274 | 45479 |
| unabhängige Reflexe | 6801 | 7516 | 14457 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0264 | 0.0313 | 0.0337 |
| verfeinerte Parameter | 341 | 341 | 771 |
| Restraints | 0 | 0 | 1 |
| <i>S</i> ^{a)} | 1.030 | 1.005 | 1.006 |
| Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)} | 0.0237/1.0254 | 0.0218/3.7362 | 0/0.0109 |
| <i>R</i> ₁ ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0282 | 0.0225 | 0.0233 |
| <i>wR</i> ₂ ^{d)} (alle Daten) | 0.0627 | 0.0513 | 0.0532 |
| absoluter Strukturparameter | | | 0.013(3) |
| Restelektronendichte [e Å ⁻³] | +0.719/-0.370 | +0.401/-0.325 | +0.589/-0.417 |

a) $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{0.5}$; *n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Anzahl der Parameter.

b) $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$, mit $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$.

c) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

d) $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

Tabelle A4. Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **25**·0.5Et₂O, **28** und **29**.

| | 25 ·0.5Et ₂ O | 28 | 29 |
|---|---|---|---|
| Empirische Formel | C ₂₈ H ₆₁ Br ₂ N ₆ O _{0.50} SiZn | C ₅₂ H ₁₁₂ N ₁₂ PdSi ₂ | C ₅₂ H ₁₁₂ N ₁₂ PtSi ₂ |
| Molekülmasse [g mol ⁻¹] | 743.10 | 1068.11 | 1156.80 |
| Messtemperatur [K] | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | orthorhombisch | orthorhombisch |
| Raumgruppe (Nr.) | <i>P</i> ₂ / <i>c</i> (14) | <i>Pccn</i> (56) | <i>Pccn</i> (56) |
| <i>a</i> [Å] | 20.939(5) | 16.591(11) | 16.601(13) |
| <i>b</i> [Å] | 12.415(3) | 18.757(12) | 18.634(9) |
| <i>c</i> [Å] | 14.412(3) | 19.962(15) | 19.949(13) |
| α [°] | 90 | 90 | 90 |
| β [°] | 102.649(5) | 90 | 90 |
| γ [°] | 90 | 90 | 90 |
| <i>V</i> [Å ³] | 3655.6(14) | 6212(7) | 6171(7) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 4 |
| ρ_{ber} [g cm ⁻³] | 1.350 | 1.142 | 1.245 |
| μ [mm ⁻¹] | 2.918 | 0.379 | 2.354 |
| <i>F</i> (000) | 1556 | 2328 | 2456 |
| Kristalldimensionen [mm] | 0.45 × 0.17 × 0.14 | 0.76 × 0.22 × 0.20 | 0.32 × 0.19 × 0.10 |
| Messbereich 2 θ [°] | 3.84–52.04 | 5.39–52.04 | 3.87–52.04 |
| Index-Breite | –25 ≤ <i>h</i> ≤ 19, –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, –17 ≤ <i>l</i> ≤ 17 | –11 ≤ <i>h</i> ≤ 20, –23 ≤ <i>k</i> ≤ 22, –14 ≤ <i>l</i> ≤ 24 | –20 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –22 ≤ <i>k</i> ≤ 23, –20 ≤ <i>l</i> ≤ 24 |
| gemessene Reflexe | 40760 | 34483 | 46960 |
| unabhängige Reflexe | 7192 | 6122 | 6078 |
| <i>R</i> _{int} | 0.1108 | 0.0680 | 0.0295 |
| verfeinerte Parameter | 355 | 387 | 428 |
| Restraints | 0 | 38 | 157 |
| <i>S</i> ^{a)} | 1.063 | 1.011 | 1.082 |
| Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)} | 0.0551/11.5379 | 0.0375/8.1771 | 0.0357/14.7226 |
| <i>R</i> ₁ ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0663 | 0.0431 | 0.0281 |
| <i>wR</i> ₂ ^{d)} (alle Daten) | 0.1574 | 0.1082 | 0.0842 |
| absoluter Strukturparameter | | | |
| Restelektronendichte [e Å ⁻³] | +1.250/–0.719 | +0.511/–0.529 | +1.540/–0.771 |

a) $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{0.5}$; *n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Anzahl der Parameter.

b) $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$, mit $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$.

c) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

d) $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

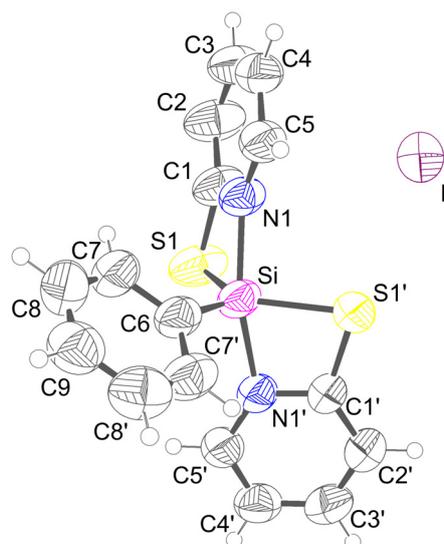
Verbindung 11

Abbildung A1. Struktur von **11** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **11**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| | x | y | z | U_{eq} |
|----|-----------|-----------|---------|----------|
| I | 0 | 5240(1) | 3333 | 74(1) |
| S1 | 5221(2) | 3108(3) | 4764(1) | 99(1) |
| Si | 3035(2) | 3035(2) | 5000 | 72(1) |
| N1 | 3370(6) | 3379(6) | 3847(2) | 72(1) |
| C1 | 4748(7) | 3466(8) | 3793(3) | 82(2) |
| C2 | 5531(9) | 3785(11) | 3059(3) | 101(2) |
| C3 | 4838(8) | 4003(9) | 2396(3) | 93(2) |
| C4 | 3411(7) | 3900(7) | 2461(3) | 81(1) |
| C5 | 2683(6) | 3578(7) | 3198(3) | 76(1) |
| C6 | 1181(9) | 1181(9) | 5000 | 77(2) |
| C7 | 882(9) | 0(9) | 4448(3) | 92(2) |
| C8 | -508(11) | -1392(8) | 4454(4) | 102(2) |
| C9 | -1646(12) | -1646(12) | 5000 | 98(3) |

Tabelle A6. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **11**.

| | | | | | |
|--------|-----------|-------|----------|--------|-----------|
| S1–C1 | 1.764(6) | N1–C1 | 1.335(6) | C6–C7' | 1.401(8) |
| S1–Si | 2.180(2) | N1–C5 | 1.343(6) | C6–C7 | 1.401(8) |
| Si–C6 | 1.848(10) | C1–C2 | 1.395(7) | C7–C8 | 1.387(10) |
| Si–N1 | 1.944(4) | C2–C3 | 1.373(8) | C8–C9 | 1.373(10) |
| Si–N1' | 1.944(4) | C3–C4 | 1.378(9) | C9–C8' | 1.373(10) |
| Si–S1' | 2.180(2) | C4–C5 | 1.376(7) | | |

Fortsetzung von Tabelle A6:

| | | | | | |
|-----------|------------|------------|------------|-----------|-----------|
| C1–Si–Si | 78.85(18) | N1'–Si–S1' | 74.69(14) | C2–C3–C4 | 120.5(5) |
| C6–Si–N1 | 100.04(17) | S1–Si–S1' | 117.77(16) | C5–C4–C3 | 119.4(5) |
| C6–Si–N1' | 100.04(17) | C1–N1–C5 | 121.5(5) | N1–C5–C4 | 119.9(5) |
| N1–Si–N1' | 159.9(3) | C1–N1–Si | 99.1(3) | C7'–C6–C7 | 116.4(9) |
| C6–Si–S1 | 121.11(8) | C5–N1–Si | 139.4(4) | C7'–C6–Si | 121.8(5) |
| N1–Si–S1 | 74.69(14) | N1–C1–C2 | 120.9(5) | C7–C6–Si | 121.8(5) |
| N1'–Si–S1 | 94.81(15) | N1–C1–S1 | 107.3(4) | C8–C7–C6 | 121.5(7) |
| C6–Si–S1' | 121.11(8) | C2–C1–S1 | 131.9(5) | C9–C8–C7 | 120.6(7) |
| N1–Si–S1' | 94.81(15) | C3–C2–C1 | 117.8(6) | C8'–C9–C8 | 119.3(10) |

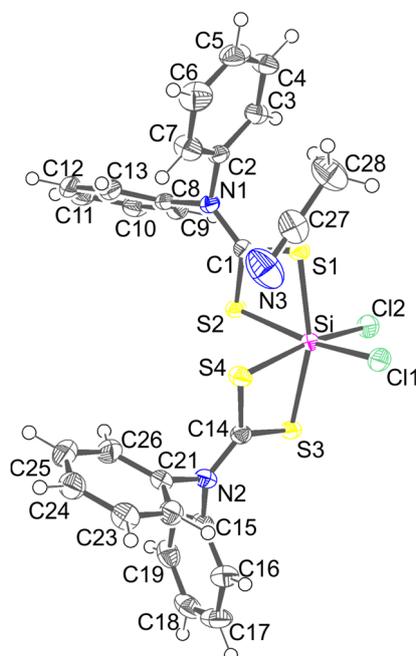
Verbindung 12·MeCN

Abbildung A2. Struktur von **12**·MeCN im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A7. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **12**·MeCN. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| | x | y | z | U_{eq} |
|-----|----------|---------|---------|----------|
| Cl1 | –870(1) | 3130(1) | 1604(1) | 34(1) |
| Cl2 | –1475(1) | 2684(1) | 4139(1) | 32(1) |
| S1 | 1472(1) | 3547(1) | 2899(1) | 24(1) |
| S2 | 1453(1) | 1364(1) | 4196(1) | 24(1) |
| S3 | –668(1) | 407(1) | 2928(1) | 25(1) |

Fortsetzung von Tabelle A7:

| | | | | |
|-----|----------|----------|---------|-------|
| S4 | 1662(1) | 1246(1) | 1575(1) | 27(1) |
| Si | 116(1) | 2157(1) | 2879(1) | 21(1) |
| N1 | 3303(1) | 2833(1) | 4210(1) | 24(1) |
| N2 | 1045(1) | -909(1) | 1620(1) | 25(1) |
| N3 | 3177(2) | 3830(2) | 52(2) | 70(1) |
| C1 | 2217(1) | 2600(1) | 3836(1) | 22(1) |
| C2 | 3892(1) | 3902(1) | 3808(1) | 24(1) |
| C3 | 3441(2) | 4864(1) | 4330(1) | 32(1) |
| C4 | 4016(2) | 5883(1) | 3954(2) | 40(1) |
| C5 | 5044(2) | 5920(2) | 3090(2) | 42(1) |
| C6 | 5500(2) | 4951(2) | 2584(2) | 48(1) |
| C7 | 4912(2) | 3932(2) | 2928(2) | 38(1) |
| C8 | 3928(1) | 2056(1) | 5020(1) | 25(1) |
| C9 | 3194(2) | 1726(1) | 6022(1) | 30(1) |
| C10 | 3817(2) | 993(1) | 6796(2) | 37(1) |
| C11 | 5153(2) | 600(1) | 6556(2) | 40(1) |
| C12 | 5880(2) | 955(1) | 5561(2) | 39(1) |
| C13 | 5274(1) | 1684(1) | 4783(2) | 32(1) |
| C14 | 728(1) | 111(1) | 1992(1) | 24(1) |
| C15 | 326(1) | -1904(1) | 2057(1) | 27(1) |
| C16 | -501(2) | -2299(2) | 1437(2) | 36(1) |
| C17 | -1078(2) | -3320(2) | 1824(2) | 45(1) |
| C18 | -829(2) | -3918(1) | 2806(2) | 43(1) |
| C19 | -20(2) | -3505(1) | 3427(2) | 39(1) |
| C20 | 565(2) | -2491(1) | 3056(1) | 33(1) |
| C21 | 2251(1) | -1108(1) | 844(1) | 26(1) |
| C22 | 2166(2) | -1056(1) | -250(1) | 31(1) |
| C23 | 3325(2) | -1294(1) | -981(1) | 36(1) |
| C24 | 4538(2) | -1557(2) | -604(2) | 40(1) |
| C25 | 4608(2) | -1602(2) | 497(2) | 44(1) |
| C26 | 3459(2) | -1392(2) | 1235(2) | 37(1) |
| C27 | 2986(2) | 4692(2) | 393(2) | 44(1) |
| C28 | 2748(3) | 5792(2) | 815(2) | 59(1) |

Tabelle A8. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **12**·MeCN.

| | | | | | |
|--------|------------|--------|------------|---------|----------|
| Cl1–Si | 2.1557(8) | N2–C21 | 1.4529(19) | C12–C13 | 1.387(2) |
| Cl2–Si | 2.1631(8) | N2–C15 | 1.4530(18) | C15–C16 | 1.384(2) |
| S1–C1 | 1.7181(15) | N3–C27 | 1.135(3) | C15–C20 | 1.390(2) |
| S1–Si | 2.2627(7) | C2–C3 | 1.375(2) | C16–C17 | 1.395(2) |
| S2–C1 | 1.7050(14) | C2–C7 | 1.385(2) | C17–C18 | 1.380(3) |
| S2–Si | 2.3396(7) | C3–C4 | 1.390(2) | C18–C19 | 1.381(3) |
| S3–C14 | 1.7213(16) | C4–C5 | 1.377(3) | C19–C20 | 1.388(2) |
| S3–Si | 2.2843(7) | C5–C6 | 1.374(3) | C21–C22 | 1.374(2) |
| S4–C14 | 1.7071(14) | C6–C7 | 1.390(2) | C21–C26 | 1.386(2) |

Fortsetzung von Tabelle A8:

| | | | | | |
|------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| S4-Si | 2.3489(8) | C8-C9 | 1.383(2) | C22-C23 | 1.395(2) |
| N1-C1 | 1.3350(17) | C8-C13 | 1.388(2) | C23-C24 | 1.381(2) |
| N1-C8 | 1.4516(18) | C9-C10 | 1.394(2) | C24-C25 | 1.381(3) |
| N1-C2 | 1.4528(17) | C10-C11 | 1.385(3) | C25-C26 | 1.387(3) |
| N2-C14 | 1.3296(19) | C11-C12 | 1.380(3) | C27-C28 | 1.440(3) |
| C1-S1-Si | 85.86(5) | C14-N2-C21 | 120.20(12) | N2-C14-S4 | 122.93(11) |
| C1-S2-Si | 83.73(5) | C14-N2-C15 | 122.72(12) | N2-C14-S3 | 122.93(11) |
| C14-S3-Si | 85.28(5) | C21-N2-C15 | 116.63(11) | S4-C14-S3 | 114.13(8) |
| C14-S4-Si | 83.57(6) | N1-C1-S2 | 124.97(11) | C16-C15-C20 | 121.30(14) |
| Cl1-Si-Cl2 | 92.15(3) | N1-C1-S1 | 121.65(10) | C16-C15-N2 | 119.55(14) |
| Cl1-Si-S1 | 92.83(3) | S2-C1-S1 | 113.37(8) | C20-C15-N2 | 118.97(13) |
| Cl2-Si-S1 | 98.42(3) | C3-C2-C7 | 121.13(14) | C15-C16-C17 | 118.60(16) |
| Cl1-Si-S3 | 100.65(3) | C3-C2-N1 | 119.02(13) | C18-C17-C16 | 120.49(16) |
| Cl2-Si-S3 | 92.21(3) | C7-C2-N1 | 119.84(13) | C17-C18-C19 | 120.38(15) |
| S1-Si-S3 | 162.51(2) | C2-C3-C4 | 119.03(15) | C18-C19-C20 | 120.04(16) |
| Cl1-Si-S2 | 169.55(2) | C5-C4-C3 | 120.40(16) | C19-C20-C15 | 119.17(15) |
| Cl2-Si-S2 | 90.92(3) | C6-C5-C4 | 120.14(15) | C22-C21-C26 | 121.54(15) |
| S1-Si-S2 | 76.84(2) | C5-C6-C7 | 120.27(17) | C22-C21-N2 | 119.65(13) |
| S3-Si-S2 | 89.21(3) | C2-C7-C6 | 118.99(16) | C26-C21-N2 | 118.76(14) |
| Cl1-Si-S4 | 90.67(3) | C9-C8-C13 | 121.10(14) | C21-C22-C23 | 119.01(14) |
| Cl2-Si-S4 | 168.95(2) | C9-C8-N1 | 120.00(12) | C24-C23-C22 | 120.02(16) |
| S1-Si-S4 | 92.10(3) | C13-C8-N1 | 118.88(14) | C25-C24-C23 | 120.30(16) |
| S3-Si-S4 | 76.77(3) | C8-C9-C10 | 119.14(15) | C24-C25-C26 | 120.24(15) |
| S2-Si-S4 | 88.19(3) | C11-C10-C9 | 120.08(17) | C21-C26-C25 | 118.87(16) |
| C1-N1-C8 | 122.48(11) | C12-C11-C10 | 120.12(15) | N3-C27-C28 | 179.5(2) |
| C1-N1-C2 | 119.79(11) | C11-C12-C13 | 120.47(15) | | |
| C8-N1-C2 | 117.73(10) | C12-C13-C8 | 119.07(16) | | |

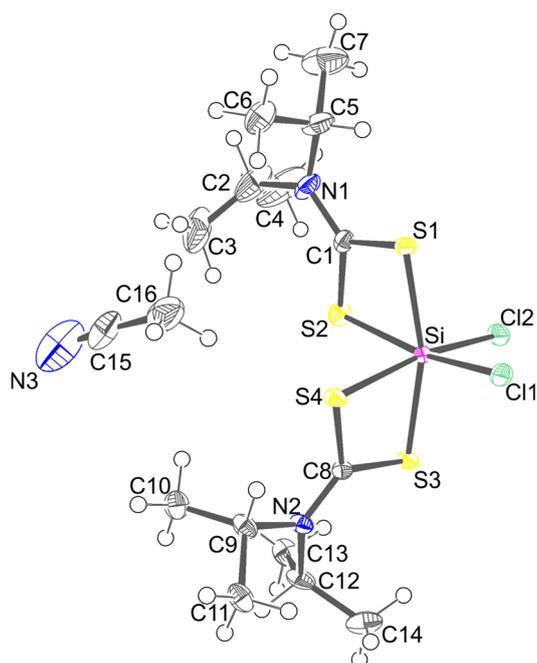
Verbindung 16·MeCN

Abbildung A3. Struktur von **16·MeCN** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A9. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **16·MeCN**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| | x | y | z | U_{eq} |
|-----|---------|---------|---------|----------|
| Cl1 | 532(1) | 2828(1) | -243(1) | 22(1) |
| Cl2 | 1304(1) | 2029(1) | 1797(1) | 22(1) |
| S1 | 1282(1) | 3649(1) | 2010(1) | 17(1) |
| S2 | 2946(1) | 3906(1) | 442(1) | 21(1) |
| S3 | 3606(1) | 2272(1) | 143(1) | 17(1) |
| S4 | 4188(1) | 2799(1) | 2173(1) | 17(1) |
| Si | 2184(1) | 2871(1) | 1026(1) | 13(1) |
| N1 | 2039(2) | 4922(1) | 1597(1) | 28(1) |
| N2 | 6145(2) | 2182(1) | 1263(1) | 18(1) |
| C1 | 2097(2) | 4267(1) | 1366(1) | 19(1) |
| C2 | 2820(3) | 5460(1) | 1135(2) | 52(1) |
| C3 | 4340(3) | 5366(2) | 1362(3) | 71(1) |
| C4 | 2261(5) | 5568(1) | -9(2) | 74(1) |
| C5 | 1226(2) | 5146(1) | 2435(2) | 35(1) |
| C6 | 2191(3) | 5289(1) | 3403(2) | 38(1) |
| C7 | 290(3) | 5745(2) | 2106(2) | 60(1) |
| C8 | 4855(2) | 2380(1) | 1200(1) | 15(1) |
| C9 | 7091(2) | 2303(1) | 2241(1) | 21(1) |
| C10 | 7947(2) | 2938(1) | 2126(2) | 27(1) |
| C11 | 7950(2) | 1680(1) | 2581(2) | 25(1) |

Fortsetzung von Tabelle A9:

| | | | | |
|------|----------|---------|----------|-------|
| C12 | 6783(2) | 1915(1) | 369(2) | 25(1) |
| C13 | 6708(2) | 2424(1) | -514(2) | 28(1) |
| C14 | 6251(3) | 1208(1) | 50(2) | 36(1) |
| N3 | 7997(6) | 4678(2) | 3421(4) | 97(2) |
| C15 | 7110(5) | 4436(2) | 3698(3) | 51(1) |
| C16 | 5989(5) | 4057(2) | 4107(3) | 56(1) |
| N3B | 6162(17) | 5167(7) | 3897(12) | 97(2) |
| C15B | 5941(13) | 4601(6) | 4047(10) | 60(4) |
| C16B | 5330(15) | 4014(8) | 4412(12) | 56(1) |

Tabelle A10. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 16·MeCN.

| | | | | | |
|------------|------------|-----------|------------|---------------|------------|
| Cl1–Si | 2.1639(14) | N1–C2 | 1.481(3) | C9–C11 | 1.517(3) |
| S1–C1 | 1.735(2) | N1–C5 | 1.512(3) | C9–C10 | 1.521(3) |
| S1–Si | 2.2571(12) | N2–C8 | 1.318(2) | C12–C14 | 1.518(3) |
| Cl2–Si | 2.1765(12) | N2–C9 | 1.498(2) | C12–C13 | 1.523(3) |
| S2–C1 | 1.718(2) | N2–C12 | 1.499(2) | N3–C15 | 1.097(6) |
| S2–Si | 2.3275(15) | C2–C3 | 1.493(5) | C15–C16 | 1.488(6) |
| S3–C8 | 1.736(2) | C2–C4 | 1.543(4) | N3B–C15B | 1.151(17) |
| S3–Si | 2.2633(12) | S4–C8 | 1.7219(19) | C15B–C16B | 1.411(19) |
| Si–S4 | 2.3146(15) | C5–C6 | 1.505(3) | | |
| N1–C1 | 1.321(3) | C5–C7 | 1.517(3) | | |
| C1–S1–Si | 87.05(8) | S1–Si–S2 | 76.71(5) | C8–S4–Si | 85.51(8) |
| C1–S2–Si | 85.22(8) | S3–Si–S2 | 91.93(5) | C6–C5–N1 | 109.6(2) |
| C8–S3–Si | 86.80(7) | S4–Si–S2 | 89.11(3) | C6–C5–C7 | 112.6(2) |
| Cl1–Si–Cl2 | 91.44(4) | C1–N1–C2 | 123.8(2) | N1–C5–C7 | 112.1(2) |
| Cl1–Si–S1 | 98.97(5) | C1–N1–C5 | 119.49(18) | N2–C8–S4 | 123.70(14) |
| Cl2–Si–S1 | 91.93(6) | C2–N1–C5 | 116.55(18) | N2–C8–S3 | 125.59(14) |
| Cl1–Si–S3 | 92.00(5) | C8–N2–C9 | 118.98(15) | S4–C8–S3 | 110.71(11) |
| Cl2–Si–S3 | 99.06(6) | C8–N2–C12 | 123.75(16) | N2–C9–C11 | 112.29(16) |
| S1–Si–S3 | 164.28(3) | C9–N2–C12 | 116.83(15) | N2–C9–C10 | 109.39(15) |
| Cl1–Si–S4 | 168.84(3) | N1–C1–S2 | 127.07(16) | C11–C9–C10 | 113.26(17) |
| Cl2–Si–S4 | 90.44(4) | N1–C1–S1 | 121.94(16) | N2–C12–C14 | 111.63(17) |
| S1–Si–S4 | 91.96(4) | S2–C1–S1 | 110.99(11) | N2–C12–C13 | 112.80(17) |
| S3–Si–S4 | 76.84(5) | N1–C2–C3 | 113.0(2) | C14–C12–C13 | 114.07(18) |
| Cl1–Si–S2 | 91.20(4) | N1–C2–C4 | 111.2(2) | N3–C15–C16 | 175.0(5) |
| Cl2–Si–S2 | 168.60(3) | C3–C2–C4 | 115.1(3) | N3B–C15B–C16B | 160.3(19) |

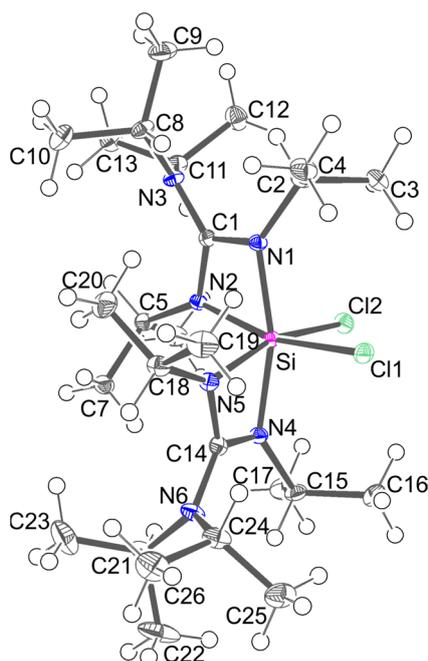
Verbindung 17

Abbildung A4. Struktur von **17** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A11. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **17**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| | x | y | z | U_{eq} |
|-----|---------|---------|---------|----------|
| Cl1 | 2097(1) | 1400(1) | 155(1) | 16(1) |
| Cl2 | 3475(1) | 3006(1) | 939(1) | 15(1) |
| Si | 2336(1) | 2063(1) | 1322(1) | 10(1) |
| N1 | 3369(1) | 1262(1) | 1797(1) | 11(1) |
| N2 | 2831(1) | 2388(1) | 2391(1) | 10(1) |
| N3 | 4276(1) | 1535(1) | 3142(1) | 12(1) |
| N4 | 1140(1) | 2815(1) | 1097(1) | 11(1) |
| N5 | 1059(1) | 1491(1) | 1529(1) | 12(1) |
| N6 | -653(1) | 2234(1) | 1148(1) | 14(1) |
| C1 | 3529(1) | 1722(1) | 2481(1) | 11(1) |
| C2 | 4208(1) | 683(1) | 1561(1) | 13(1) |
| C3 | 4774(1) | 1071(1) | 915(1) | 19(1) |
| C4 | 3753(2) | -232(1) | 1319(1) | 20(1) |
| C5 | 2613(1) | 2985(1) | 3023(1) | 14(1) |
| C6 | 3046(2) | 3918(1) | 2916(1) | 21(1) |
| C7 | 1415(1) | 3042(1) | 3061(1) | 17(1) |
| C8 | 4358(1) | 614(1) | 3442(1) | 15(1) |
| C9 | 5496(2) | 231(1) | 3595(1) | 23(1) |
| C10 | 3811(2) | 506(1) | 4172(1) | 21(1) |
| C11 | 5023(1) | 2255(1) | 3452(1) | 14(1) |

Fortsetzung von Tabelle A11:

| | | | | |
|-----|----------|---------|---------|-------|
| C12 | 6076(1) | 2224(1) | 3113(1) | 22(1) |
| C13 | 5220(2) | 2338(1) | 4351(1) | 18(1) |
| C14 | 463(1) | 2180(1) | 1263(1) | 12(1) |
| C15 | 777(1) | 3576(1) | 584(1) | 16(1) |
| C16 | 1017(2) | 3459(1) | -255(1) | 24(1) |
| C17 | 1232(2) | 4443(1) | 947(1) | 23(1) |
| C18 | 653(1) | 689(1) | 1861(1) | 16(1) |
| C19 | 706(2) | -107(1) | 1322(1) | 23(1) |
| C20 | 1269(2) | 494(1) | 2683(1) | 22(1) |
| C21 | -1138(1) | 2921(1) | 1590(1) | 21(1) |
| C22 | -2097(2) | 3402(2) | 1111(1) | 36(1) |
| C23 | -1429(2) | 2565(2) | 2364(1) | 34(1) |
| C24 | -1250(1) | 1585(1) | 597(1) | 18(1) |
| C25 | -1650(2) | 1988(1) | -216(1) | 25(1) |
| C26 | -2154(2) | 1101(1) | 915(1) | 29(1) |

Tabelle A12. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 17.

| | | | | | |
|-----------|------------|------------|------------|-------------|------------|
| Si-N1 | 1.8678(14) | N3-C11 | 1.482(2) | C8-C9 | 1.531(2) |
| Si-N4 | 1.8799(14) | N3-C8 | 1.483(2) | C8-C10 | 1.531(2) |
| Si-N2 | 1.9037(14) | N4-C14 | 1.346(2) | C11-C13 | 1.528(2) |
| Si-N5 | 1.9103(14) | N4-C15 | 1.476(2) | C11-C12 | 1.532(2) |
| Si-Cl2 | 2.1993(6) | N5-C14 | 1.323(2) | C15-C17 | 1.525(3) |
| Si-Cl1 | 2.2170(6) | N5-C18 | 1.467(2) | C15-C16 | 1.528(2) |
| Si-C1 | 2.3490(17) | N6-C14 | 1.391(2) | C18-C20 | 1.525(2) |
| Si-C14 | 2.3531(17) | N6-C21 | 1.477(2) | C18-C19 | 1.527(3) |
| N1-C1 | 1.352(2) | N6-C24 | 1.481(2) | C21-C23 | 1.530(3) |
| N1-C2 | 1.479(2) | C2-C3 | 1.528(2) | C21-C22 | 1.531(3) |
| N2-C1 | 1.331(2) | C2-C4 | 1.530(2) | C24-C26 | 1.526(3) |
| N2-C5 | 1.470(2) | C5-C7 | 1.524(2) | C24-C25 | 1.531(3) |
| N3-C1 | 1.381(2) | C5-C6 | 1.535(2) | | |
| N1-Si-N4 | 164.37(6) | C1-N1-C2 | 121.95(13) | N2-C5-C6 | 111.47(14) |
| N1-Si-N2 | 69.55(6) | C1-N1-Si | 92.28(10) | C7-C5-C6 | 109.09(14) |
| N4-Si-N2 | 99.73(6) | C2-N1-Si | 138.12(11) | N3-C8-C9 | 115.28(15) |
| N1-Si-N5 | 99.99(6) | C1-N2-C5 | 125.34(14) | N3-C8-C10 | 111.59(14) |
| N4-Si-N5 | 68.95(6) | C1-N2-Si | 91.39(10) | C9-C8-C10 | 110.54(15) |
| N2-Si-N5 | 95.38(6) | C5-N2-Si | 142.88(11) | N3-C11-C13 | 114.41(14) |
| N1-Si-Cl2 | 96.28(5) | C1-N3-C11 | 116.96(13) | N3-C11-C12 | 112.41(14) |
| N4-Si-Cl2 | 94.93(5) | C1-N3-C8 | 118.49(13) | C13-C11-C12 | 111.96(14) |
| N2-Si-Cl2 | 89.52(5) | C11-N3-C8 | 124.21(13) | N5-C14-N4 | 107.01(14) |
| N5-Si-Cl2 | 163.71(5) | C14-N4-C15 | 122.49(14) | N5-C14-N6 | 126.94(15) |
| N1-Si-Cl1 | 94.79(5) | C14-N4-Si | 92.18(10) | N4-C14-N6 | 126.02(15) |
| N4-Si-Cl1 | 95.79(5) | C15-N4-Si | 139.15(11) | N5-C14-Si | 54.24(8) |
| N2-Si-Cl1 | 164.31(5) | C14-N5-C18 | 124.89(14) | N4-C14-Si | 52.97(8) |

Fortsetzung von Tabelle A12:

| | | | | | |
|------------|-----------|------------|------------|-------------|------------|
| N5–Si–C11 | 88.06(5) | C14–N5–Si | 91.56(10) | N6–C14–Si | 174.32(12) |
| C12–Si–C11 | 91.40(2) | C18–N5–Si | 143.50(11) | N4–C15–C17 | 111.60(14) |
| N1–Si–C1 | 35.11(6) | C14–N6–C21 | 117.50(14) | N4–C15–C16 | 112.46(14) |
| N4–Si–C1 | 133.64(6) | C14–N6–C24 | 116.78(14) | C17–C15–C16 | 111.42(16) |
| N2–Si–C1 | 34.49(6) | C21–N6–C24 | 125.72(14) | N5–C18–C20 | 111.19(14) |
| N5–Si–C1 | 100.78(6) | N2–C1–N1 | 106.62(14) | N5–C18–C19 | 111.51(14) |
| C12–Si–C1 | 92.06(4) | N2–C1–N3 | 126.97(15) | C20–C18–C19 | 109.99(15) |
| C11–Si–C1 | 129.82(5) | N1–C1–N3 | 126.41(15) | N6–C21–C23 | 111.98(17) |
| N1–Si–C14 | 133.77(6) | N2–C1–Si | 54.11(8) | N6–C21–C22 | 114.58(15) |
| N4–Si–C14 | 34.85(6) | N1–C1–Si | 52.61(8) | C23–C21–C22 | 110.77(17) |
| N2–Si–C14 | 101.17(6) | N3–C1–Si | 176.89(12) | N6–C24–C26 | 115.02(15) |
| N5–Si–C14 | 34.20(6) | N1–C2–C3 | 114.08(14) | N6–C24–C25 | 112.00(15) |
| C12–Si–C14 | 129.55(5) | N1–C2–C4 | 110.90(14) | C26–C24–C25 | 111.21(15) |
| C11–Si–C14 | 90.28(4) | C3–C2–C4 | 110.46(14) | | |
| C1–Si–C14 | 123.68(6) | N2–C5–C7 | 111.70(14) | | |

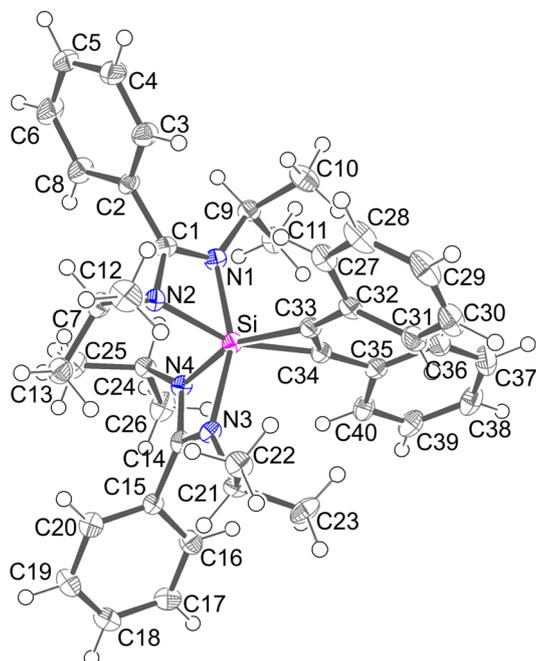
Verbindung 19

Abbildung A5. Struktur von **19** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A13. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **19**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| | x | y | z | U_{eq} |
|-----|----------|---------|---------|----------|
| Si | 1813(1) | 2363(1) | 3092(1) | 16(1) |
| N1 | 2732(2) | 1682(1) | 3809(1) | 19(1) |
| N2 | 684(2) | 1684(1) | 3409(1) | 17(1) |
| N3 | 539(2) | 3079(1) | 2720(1) | 17(1) |
| N4 | 1731(2) | 3022(1) | 3878(1) | 17(1) |
| C1 | 1684(2) | 1337(1) | 3837(1) | 19(1) |
| C2 | 1665(2) | 661(1) | 4256(2) | 18(1) |
| C3 | 1572(3) | 27(1) | 3859(2) | 26(1) |
| C4 | 1754(3) | -616(2) | 5042(2) | 29(1) |
| C5 | 1613(3) | -607(2) | 4248(2) | 30(1) |
| C6 | 1829(3) | 15(2) | 5442(2) | 33(1) |
| C7 | -643(2) | 1461(1) | 3320(2) | 22(1) |
| C8 | 1784(3) | 652(2) | 5059(2) | 27(1) |
| C9 | 4029(2) | 1392(1) | 4068(2) | 21(1) |
| C10 | 4377(3) | 973(2) | 3421(2) | 32(1) |
| C11 | 4987(2) | 1976(1) | 4357(2) | 26(1) |
| C12 | -1176(3) | 1107(2) | 2535(2) | 32(1) |
| C13 | -1478(2) | 2070(1) | 3444(2) | 26(1) |
| C14 | 837(2) | 3411(1) | 3400(1) | 16(1) |
| C15 | 299(2) | 4096(1) | 3562(1) | 16(1) |
| C16 | 946(2) | 4716(1) | 3496(2) | 24(1) |
| C17 | 452(3) | 5359(1) | 3634(2) | 26(1) |
| C18 | -689(3) | 5390(2) | 3834(2) | 26(1) |
| C19 | -1340(3) | 4778(2) | 3895(2) | 30(1) |
| C20 | -854(3) | 4133(1) | 3758(2) | 25(1) |
| C21 | -136(2) | 3419(1) | 1984(1) | 20(1) |
| C22 | -865(3) | 2864(1) | 1423(2) | 25(1) |
| C23 | 765(3) | 3827(2) | 1617(2) | 30(1) |
| C24 | 2195(2) | 3066(1) | 4730(1) | 19(1) |
| C25 | 1166(3) | 2898(2) | 5139(2) | 27(1) |
| C26 | 2872(3) | 3763(2) | 5007(2) | 29(1) |
| C27 | 1453(2) | 1010(1) | 1429(2) | 24(1) |
| C28 | 1178(3) | 610(2) | 750(2) | 33(1) |
| C29 | 1413(3) | 887(2) | 87(2) | 35(1) |
| C30 | 1914(3) | 1552(2) | 90(2) | 34(1) |
| C31 | 2210(3) | 1950(2) | 772(2) | 27(1) |
| C32 | 1983(2) | 1682(1) | 1458(2) | 20(1) |
| C33 | 2204(2) | 2091(1) | 2183(2) | 19(1) |
| C34 | 2980(2) | 2616(1) | 2549(1) | 19(1) |
| C35 | 4073(2) | 3020(1) | 2443(2) | 21(1) |
| C36 | 4884(3) | 2801(2) | 1995(2) | 26(1) |
| C37 | 5911(3) | 3211(2) | 1938(2) | 33(1) |
| C38 | 6166(3) | 3844(2) | 2333(2) | 32(1) |

Fortsetzung von Tabelle A13:

| | | | | |
|-----|---------|---------|---------|-------|
| C39 | 5392(3) | 4064(2) | 2791(2) | 29(1) |
| C40 | 4368(3) | 3657(1) | 2854(2) | 24(1) |

Tabelle A14. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **19**.

| | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|-------------|----------|
| Si–C34 | 1.853(3) | C2–C8 | 1.404(4) | C24–C25 | 1.522(4) |
| Si–C33 | 1.857(3) | C3–C5 | 1.387(4) | C24–C26 | 1.535(4) |
| Si–N4 | 1.901(2) | C4–C5 | 1.386(4) | C27–C28 | 1.395(4) |
| Si–N1 | 1.910(2) | C4–C6 | 1.388(4) | C27–C32 | 1.400(4) |
| Si–N3 | 1.934(2) | C6–C8 | 1.387(4) | C28–C29 | 1.380(4) |
| Si–N2 | 1.966(2) | C7–C13 | 1.525(4) | C29–C30 | 1.379(4) |
| Si–C1 | 2.388(3) | C7–C12 | 1.525(4) | C30–C31 | 1.398(4) |
| Si–C14 | 2.392(3) | C9–C11 | 1.521(4) | C31–C32 | 1.406(4) |
| N1–C1 | 1.329(3) | C9–C10 | 1.530(4) | C32–C33 | 1.475(3) |
| N1–C9 | 1.474(3) | C14–C15 | 1.488(3) | C33–C34 | 1.361(4) |
| N2–C1 | 1.332(3) | C15–C20 | 1.391(4) | C34–C35 | 1.471(4) |
| N2–C7 | 1.475(3) | C15–C16 | 1.396(4) | C35–C36 | 1.401(4) |
| N3–C14 | 1.331(3) | C16–C17 | 1.384(4) | C35–C40 | 1.411(4) |
| N3–C21 | 1.477(3) | C17–C18 | 1.381(4) | C36–C37 | 1.390(4) |
| N4–C14 | 1.338(3) | C18–C19 | 1.383(4) | C37–C38 | 1.387(4) |
| N4–C24 | 1.474(3) | C19–C20 | 1.385(4) | C38–C39 | 1.384(4) |
| C1–C2 | 1.491(3) | C21–C23 | 1.527(4) | C39–C40 | 1.386(4) |
| C2–C3 | 1.390(4) | C21–C22 | 1.528(3) | | |
| C34–Si–C33 | 43.03(11) | C14–N3–C21 | 123.2(2) | C16–C15–C14 | 119.5(2) |
| C34–Si–N4 | 112.70(11) | C14–N3–Si | 92.32(15) | C17–C16–C15 | 120.3(3) |
| C33–Si–N4 | 153.51(11) | C21–N3–Si | 139.44(17) | C18–C17–C16 | 120.1(3) |
| C34–Si–N1 | 102.45(10) | C14–N4–C24 | 128.4(2) | C17–C18–C19 | 119.9(3) |
| C33–Si–N1 | 101.31(10) | C14–N4–Si | 93.57(15) | C18–C19–C20 | 120.4(3) |
| N4–Si–N1 | 94.10(9) | C24–N4–Si | 136.83(16) | C19–C20–C15 | 120.1(3) |
| C34–Si–N3 | 99.56(10) | N1–C1–N2 | 108.3(2) | N3–C21–C23 | 112.3(2) |
| C33–Si–N3 | 101.81(10) | N1–C1–C2 | 124.8(2) | N3–C21–C22 | 109.4(2) |
| N4–Si–N3 | 67.68(9) | N2–C1–C2 | 126.9(2) | C23–C21–C22 | 110.7(2) |
| N1–Si–N3 | 155.68(10) | N1–C1–Si | 53.01(13) | N4–C24–C25 | 112.7(2) |
| C34–Si–N2 | 152.59(11) | N2–C1–Si | 55.42(13) | N4–C24–C26 | 112.8(2) |
| C33–Si–N2 | 111.84(11) | C2–C1–Si | 174.84(19) | C25–C24–C26 | 112.3(2) |
| N4–Si–N2 | 93.88(9) | C3–C2–C8 | 118.9(2) | C28–C27–C32 | 121.5(3) |
| N1–Si–N2 | 67.62(9) | C3–C2–C1 | 120.1(2) | C29–C28–C27 | 119.4(3) |
| N3–Si–N2 | 96.61(9) | C8–C2–C1 | 120.9(2) | C30–C29–C28 | 120.6(3) |
| C34–Si–C1 | 130.69(10) | C5–C3–C2 | 120.8(3) | C29–C30–C31 | 120.2(3) |
| C33–Si–C1 | 108.56(10) | C5–C4–C6 | 119.5(3) | C30–C31–C32 | 120.6(3) |
| N4–Si–C1 | 96.24(9) | C4–C5–C3 | 120.1(3) | C27–C32–C31 | 117.7(3) |
| N1–Si–C1 | 33.78(8) | C8–C6–C4 | 120.8(3) | C27–C32–C33 | 119.0(2) |
| N3–Si–C1 | 128.79(9) | N2–C7–C13 | 111.7(2) | C31–C32–C33 | 123.2(2) |
| N2–Si–C1 | 33.90(8) | N2–C7–C12 | 110.7(2) | C34–C33–C32 | 138.4(2) |

Fortsetzung von Tabelle A14:

| | | | | | |
|------------|------------|-------------|------------|-------------|-----------|
| C34–Si–C14 | 108.11(10) | C13–C7–C12 | 111.7(2) | C34–C33–Si | 68.32(16) |
| C33–Si–C14 | 130.64(10) | C6–C8–C2 | 119.8(3) | C32–C33–Si | 153.2(2) |
| N4–Si–C14 | 33.94(8) | N1–C9–C11 | 110.3(2) | C33–C34–C35 | 138.1(2) |
| N1–Si–C14 | 126.80(9) | N1–C9–C10 | 111.4(2) | C33–C34–Si | 68.65(16) |
| N3–Si–C14 | 33.79(8) | C11–C9–C10 | 110.7(2) | C35–C34–Si | 153.2(2) |
| N2–Si–C14 | 97.63(9) | N3–C14–N4 | 106.3(2) | C36–C35–C40 | 117.4(2) |
| C1–Si–C14 | 117.43(9) | N3–C14–C15 | 125.4(2) | C36–C35–C34 | 124.8(2) |
| C1–N1–C9 | 124.3(2) | N4–C14–C15 | 128.3(2) | C40–C35–C34 | 117.7(2) |
| C1–N1–Si | 93.21(15) | N3–C14–Si | 53.89(12) | C37–C36–C35 | 121.0(3) |
| C9–N1–Si | 139.11(17) | N4–C14–Si | 52.49(12) | C38–C37–C36 | 120.6(3) |
| C1–N2–C7 | 123.3(2) | C15–C14–Si | 175.32(18) | C39–C38–C37 | 119.5(3) |
| C1–N2–Si | 90.68(15) | C20–C15–C16 | 119.2(2) | C38–C39–C40 | 120.4(3) |
| C7–N2–Si | 145.91(17) | C20–C15–C14 | 121.3(2) | C39–C40–C35 | 121.1(3) |

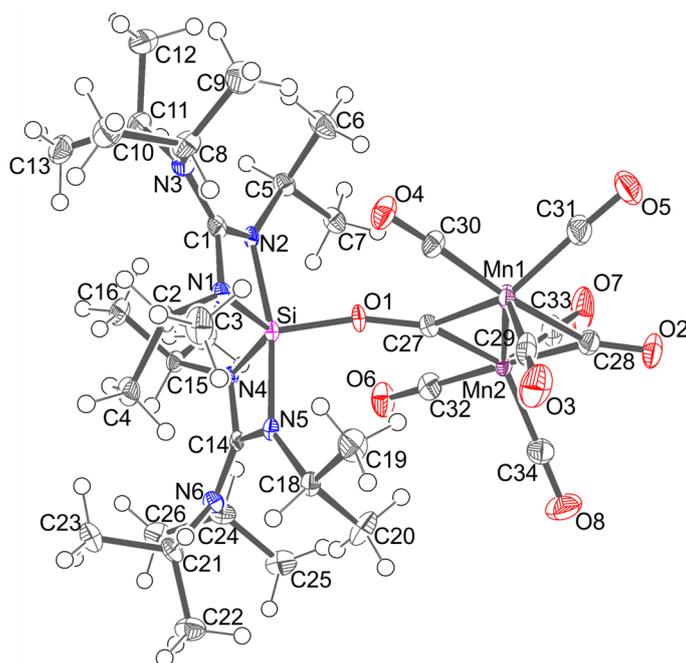
Verbindung 20

Abbildung A6. Struktur von **20** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A15. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **20**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| | x | y | z | U_{eq} |
|-----|----------|---------|---------|----------|
| Mn1 | 9098(1) | 3549(1) | 6392(1) | 17(1) |
| Mn2 | 9795(1) | 4676(1) | 5667(1) | 16(1) |
| Si | 6168(1) | 5242(1) | 5870(1) | 12(1) |
| O1 | 7427(3) | 4924(2) | 6027(1) | 18(1) |
| O2 | 11424(3) | 3221(2) | 5993(2) | 30(1) |
| O3 | 8638(4) | 1723(2) | 5930(2) | 41(1) |
| O4 | 7009(3) | 3558(2) | 7058(2) | 29(1) |
| O5 | 10579(4) | 2968(3) | 7360(2) | 50(1) |
| O6 | 8603(3) | 6213(2) | 5132(2) | 31(1) |
| O7 | 11737(3) | 5757(3) | 6002(2) | 52(1) |
| O8 | 10717(4) | 4087(3) | 4524(2) | 50(1) |
| N1 | 5075(3) | 4686(2) | 6260(1) | 14(1) |
| N2 | 5987(3) | 5842(2) | 6589(2) | 12(1) |
| N3 | 4562(3) | 5244(2) | 7238(2) | 16(1) |
| N4 | 5938(3) | 6152(2) | 5355(1) | 12(1) |
| N5 | 6049(3) | 4743(2) | 5118(1) | 13(1) |
| N6 | 5655(3) | 5787(2) | 4316(2) | 15(1) |
| C1 | 5178(4) | 5267(3) | 6736(2) | 15(1) |
| C2 | 4034(4) | 4197(3) | 6114(2) | 16(1) |
| C3 | 4136(5) | 3164(3) | 6198(2) | 28(1) |
| C4 | 3626(4) | 4404(3) | 5493(2) | 22(1) |
| C5 | 6705(4) | 6377(3) | 6986(2) | 18(1) |
| C6 | 7045(5) | 5879(4) | 7547(2) | 30(1) |
| C7 | 7738(4) | 6677(3) | 6656(2) | 21(1) |
| C8 | 4238(4) | 4350(3) | 7482(2) | 22(1) |
| C9 | 4889(5) | 4104(4) | 8041(2) | 31(1) |
| C10 | 2999(5) | 4217(4) | 7581(2) | 30(1) |
| C11 | 4176(4) | 6128(3) | 7485(2) | 20(1) |
| C12 | 4172(5) | 6185(4) | 8156(2) | 29(1) |
| C13 | 3052(4) | 6383(4) | 7233(2) | 27(1) |
| C14 | 5873(4) | 5562(3) | 4886(2) | 13(1) |
| C15 | 5374(4) | 7045(3) | 5354(2) | 15(1) |
| C16 | 4403(4) | 7073(3) | 5786(2) | 22(1) |
| C17 | 6162(5) | 7832(3) | 5472(2) | 24(1) |
| C18 | 6365(4) | 3901(3) | 4797(2) | 17(1) |
| C19 | 6624(5) | 3163(3) | 5237(2) | 31(1) |
| C20 | 7347(5) | 4043(3) | 4385(2) | 32(1) |
| C21 | 4806(4) | 5233(3) | 4011(2) | 18(1) |
| C22 | 5080(5) | 4970(3) | 3376(2) | 27(1) |
| C23 | 3653(4) | 5663(4) | 4057(2) | 27(1) |
| C24 | 6176(4) | 6617(3) | 4059(2) | 20(1) |
| C25 | 7133(5) | 6359(3) | 3648(2) | 28(1) |
| C26 | 5384(5) | 7263(3) | 3752(2) | 27(1) |

Fortsetzung von Tabelle A15:

| | | | | |
|-----|----------|---------|---------|-------|
| C27 | 8401(4) | 4527(3) | 6019(2) | 14(1) |
| C28 | 10581(4) | 3618(3) | 6007(2) | 22(1) |
| C29 | 8849(4) | 2433(4) | 6119(2) | 26(1) |
| C30 | 7839(4) | 3558(3) | 6813(2) | 20(1) |
| C31 | 9977(5) | 3189(4) | 6988(2) | 31(1) |
| C32 | 9083(4) | 5618(3) | 5338(2) | 22(1) |
| C33 | 10974(5) | 5327(4) | 5871(2) | 30(1) |
| C34 | 10366(5) | 4321(3) | 4970(2) | 27(1) |

Tabelle A16. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **20**.

| | | | | | |
|-------------|------------|-----------|------------|-------------|-----------|
| Mn1–C29 | 1.783(6) | O2–C28 | 1.180(6) | N6–C21 | 1.485(6) |
| Mn1–C31 | 1.799(5) | O3–C29 | 1.158(6) | N6–C24 | 1.495(6) |
| Mn1–C30 | 1.800(5) | O4–C30 | 1.150(6) | C2–C4 | 1.520(6) |
| Mn1–C27 | 1.873(4) | O5–C31 | 1.162(6) | C2–C3 | 1.539(6) |
| Mn1–C28 | 2.002(5) | O6–C32 | 1.151(6) | C5–C6 | 1.523(7) |
| Mn1–Mn2 | 2.4835(12) | O7–C33 | 1.160(6) | C5–C7 | 1.525(7) |
| Mn2–C33 | 1.783(6) | O8–C34 | 1.149(6) | C8–C10 | 1.532(7) |
| Mn2–C32 | 1.797(5) | N1–C1 | 1.381(5) | C8–C9 | 1.536(7) |
| Mn2–C34 | 1.801(5) | N1–C2 | 1.491(6) | C11–C12 | 1.522(6) |
| Mn2–C27 | 1.882(5) | N2–C1 | 1.339(6) | C11–C13 | 1.525(7) |
| Mn2–C28 | 1.982(5) | N2–C5 | 1.480(6) | C15–C17 | 1.526(6) |
| Si–O1 | 1.637(4) | N3–C1 | 1.360(6) | C15–C16 | 1.531(6) |
| Si–N1 | 1.793(4) | N3–C8 | 1.480(6) | C18–C19 | 1.508(7) |
| Si–N4 | 1.798(4) | N3–C11 | 1.493(6) | C18–C20 | 1.527(7) |
| Si–N5 | 1.860(4) | N4–C14 | 1.375(5) | C21–C22 | 1.525(6) |
| Si–N2 | 1.864(4) | N4–C15 | 1.482(5) | C21–C23 | 1.540(7) |
| Si–C1 | 2.300(5) | N5–C14 | 1.334(5) | C24–C26 | 1.520(7) |
| Si–C14 | 2.304(4) | N5–C18 | 1.486(5) | C24–C25 | 1.536(7) |
| O1–C27 | 1.319(6) | N6–C14 | 1.356(5) | | |
| C29–Mn1–C31 | 95.1(2) | O1–Si–C1 | 107.85(17) | N2–C5–C7 | 109.9(4) |
| C29–Mn1–C30 | 92.6(2) | N1–Si–C1 | 36.87(16) | C6–C5–C7 | 109.0(4) |
| C31–Mn1–C30 | 96.2(2) | N4–Si–C1 | 117.32(17) | N3–C8–C10 | 115.4(4) |
| C29–Mn1–C27 | 118.5(2) | N5–Si–C1 | 138.21(17) | N3–C8–C9 | 112.4(4) |
| C31–Mn1–C27 | 146.4(2) | N2–Si–C1 | 35.60(16) | C10–C8–C9 | 110.7(4) |
| C30–Mn1–C27 | 81.4(2) | O1–Si–C14 | 114.44(17) | N3–C11–C12 | 115.1(4) |
| C29–Mn1–C28 | 92.8(2) | N1–Si–C14 | 117.10(17) | N3–C11–C13 | 110.9(4) |
| C31–Mn1–C28 | 79.0(2) | N4–Si–C14 | 36.62(15) | C12–C11–C13 | 110.9(4) |
| C30–Mn1–C28 | 173.1(2) | N5–Si–C14 | 35.37(15) | N5–C14–N6 | 128.8(4) |
| C27–Mn1–C28 | 99.7(2) | N2–Si–C14 | 136.75(16) | N5–C14–N4 | 105.0(3) |
| C29–Mn1–Mn2 | 116.44(16) | C1–Si–C14 | 137.69(17) | N6–C14–N4 | 126.2(4) |
| C31–Mn1–Mn2 | 119.40(18) | C27–O1–Si | 163.8(3) | N5–C14–Si | 53.8(2) |
| C30–Mn1–Mn2 | 129.33(15) | C1–N1–C2 | 123.3(4) | N6–C14–Si | 176.6(3) |
| C27–Mn1–Mn2 | 48.75(14) | C1–N1–Si | 91.9(3) | N4–C14–Si | 51.24(19) |

Fortsetzung von Tabelle A16:

| | | | | | |
|-------------|------------|------------|----------|-------------|-----------|
| C28–Mn1–Mn2 | 51.07(14) | C2–N1–Si | 137.6(3) | N4–C15–C17 | 112.6(4) |
| C33–Mn2–C32 | 94.4(2) | C1–N2–C5 | 128.1(4) | N4–C15–C16 | 112.2(4) |
| C33–Mn2–C34 | 94.3(3) | C1–N2–Si | 90.2(3) | C17–C15–C16 | 110.5(4) |
| C32–Mn2–C34 | 92.6(2) | C5–N2–Si | 135.6(3) | N5–C18–C19 | 109.5(4) |
| C33–Mn2–C27 | 132.4(2) | C1–N3–C8 | 118.7(4) | N5–C18–C20 | 112.7(4) |
| C32–Mn2–C27 | 80.4(2) | C1–N3–C11 | 117.6(4) | C19–C18–C20 | 109.8(4) |
| C34–Mn2–C27 | 133.0(2) | C8–N3–C11 | 123.5(3) | N6–C21–C22 | 115.3(4) |
| C33–Mn2–C28 | 86.4(2) | C14–N4–C15 | 122.3(4) | N6–C21–C23 | 111.9(4) |
| C32–Mn2–C28 | 178.3(2) | C14–N4–Si | 92.1(3) | C22–C21–C23 | 111.5(4) |
| C34–Mn2–C28 | 85.8(2) | C15–N4–Si | 137.3(3) | N6–C24–C26 | 115.0(4) |
| C27–Mn2–C28 | 100.2(2) | C14–N5–C18 | 127.2(3) | N6–C24–C25 | 110.7(4) |
| C33–Mn2–Mn1 | 117.53(17) | C14–N5–Si | 90.8(3) | C26–C24–C25 | 110.9(4) |
| C32–Mn2–Mn1 | 128.83(16) | C18–N5–Si | 139.1(3) | O1–C27–Mn1 | 137.7(3) |
| C34–Mn2–Mn1 | 121.06(17) | C14–N6–C21 | 116.3(3) | O1–C27–Mn2 | 139.5(3) |
| C27–Mn2–Mn1 | 48.43(13) | C14–N6–C24 | 119.2(3) | Mn1–C27–Mn2 | 82.82(19) |
| C28–Mn2–Mn1 | 51.81(15) | C21–N6–C24 | 124.2(3) | O2–C28–Mn2 | 142.9(4) |
| O1–Si–N1 | 116.86(18) | N2–C1–N3 | 128.8(4) | O2–C28–Mn1 | 140.0(4) |
| O1–Si–N4 | 119.98(18) | N2–C1–N1 | 105.4(4) | Mn2–C28–Mn1 | 77.12(19) |
| N1–Si–N4 | 123.07(19) | N3–C1–N1 | 125.9(4) | O3–C29–Mn1 | 176.6(5) |
| O1–Si–N5 | 99.11(17) | N2–C1–Si | 54.2(2) | O4–C30–Mn1 | 176.9(5) |
| N1–Si–N5 | 102.29(17) | N3–C1–Si | 177.0(3) | O5–C31–Mn1 | 177.3(5) |
| N4–Si–N5 | 71.98(16) | N1–C1–Si | 51.2(2) | O6–C32–Mn2 | 178.3(5) |
| O1–Si–N2 | 93.19(17) | N1–C2–C4 | 112.6(4) | O7–C33–Mn2 | 179.5(5) |
| N1–Si–N2 | 72.47(16) | N1–C2–C3 | 112.5(4) | O8–C34–Mn2 | 179.0(5) |
| N4–Si–N2 | 101.16(16) | C4–C2–C3 | 109.8(4) | | |
| N5–Si–N2 | 167.67(18) | N2–C5–C6 | 114.1(4) | | |

Verbindung 22

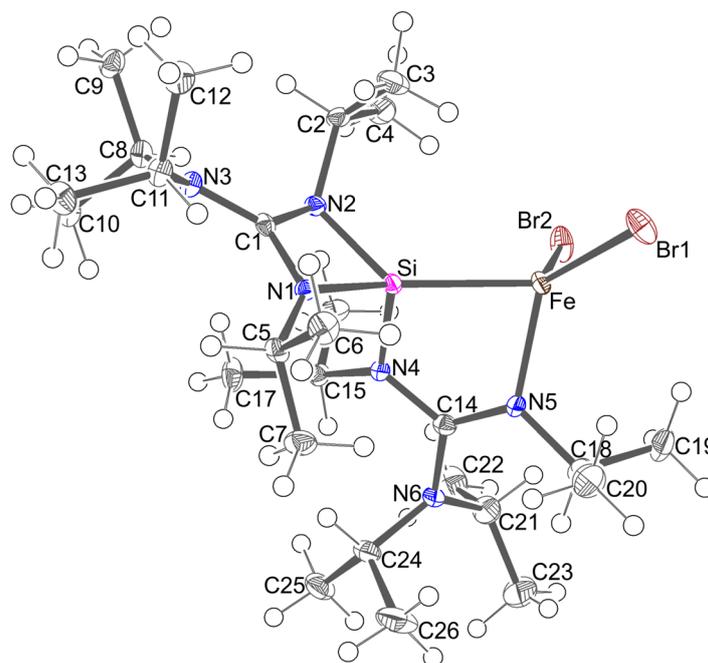


Abbildung A7. Struktur von **22** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A17. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **22**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| | x | y | z | U_{eq} |
|-----|---------|---------|---------|----------|
| Br1 | 9685(1) | 3060(1) | 3626(1) | 24(1) |
| Br2 | 9537(1) | 2431(1) | 905(1) | 23(1) |
| Fe | 8382(1) | 2510(1) | 2549(1) | 13(1) |
| Si | 5828(1) | 3204(1) | 2561(1) | 11(1) |
| N1 | 4117(2) | 3742(1) | 3339(1) | 11(1) |
| N2 | 4884(2) | 4388(1) | 1948(1) | 12(1) |
| N3 | 2630(2) | 5398(1) | 2757(1) | 13(1) |
| N4 | 5591(2) | 2016(1) | 2079(1) | 12(1) |
| N5 | 7647(2) | 1108(1) | 2710(1) | 15(1) |
| N6 | 6242(2) | 103(1) | 2115(1) | 15(1) |
| C1 | 3777(2) | 4564(2) | 2716(2) | 12(1) |
| C2 | 5599(2) | 5300(2) | 1578(2) | 16(1) |
| C3 | 6353(3) | 5624(2) | 2324(2) | 25(1) |
| C4 | 6664(3) | 5005(2) | 684(2) | 24(1) |
| C5 | 3273(2) | 3383(2) | 4216(1) | 14(1) |
| C6 | 3811(3) | 3687(2) | 5073(2) | 21(1) |
| C7 | 3435(3) | 2177(2) | 4241(2) | 21(1) |
| C8 | 2078(2) | 5819(2) | 1849(2) | 15(1) |
| C9 | 1854(2) | 7021(2) | 1672(2) | 19(1) |
| C10 | 720(2) | 5423(2) | 1739(2) | 19(1) |

Fortsetzung von Tabelle A17:

| | | | | |
|-----|----------|----------|---------|-------|
| C11 | 1947(2) | 5864(2) | 3686(2) | 15(1) |
| C12 | 2441(3) | 6880(2) | 3810(2) | 21(1) |
| C13 | 288(2) | 6026(2) | 3881(2) | 20(1) |
| C14 | 6522(2) | 1073(2) | 2313(2) | 14(1) |
| C15 | 4751(2) | 2022(2) | 1295(2) | 14(1) |
| C16 | 5443(3) | 2533(2) | 384(2) | 20(1) |
| C17 | 3151(2) | 2527(2) | 1543(2) | 23(1) |
| C18 | 8400(3) | 173(2) | 3245(2) | 22(1) |
| C19 | 10035(3) | -42(2) | 2889(2) | 31(1) |
| C20 | 8073(3) | 397(2) | 4292(2) | 32(1) |
| C21 | 7395(3) | -586(2) | 1479(2) | 26(1) |
| C22 | 7176(3) | -436(2) | 461(2) | 36(1) |
| C23 | 7710(3) | -1765(2) | 1788(2) | 39(1) |
| C24 | 4810(2) | -136(2) | 2525(2) | 19(1) |
| C25 | 4082(3) | -627(2) | 1865(2) | 26(1) |
| C26 | 4877(3) | -810(2) | 3455(2) | 35(1) |

Tabelle A18. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **22**.

| | | | | | |
|------------|-------------|------------|------------|-------------|------------|
| Br1-Fe | 2.3808(4) | N3-C11 | 1.490(3) | C8-C9 | 1.510(3) |
| N1-C1 | 1.332(3) | N3-C8 | 1.495(3) | C8-C10 | 1.526(3) |
| N1-C5 | 1.464(3) | N4-C14 | 1.378(3) | C11-C12 | 1.515(3) |
| N1-Si | 1.8366(18) | N4-C15 | 1.485(3) | C11-C13 | 1.523(3) |
| N2-C1 | 1.381(3) | N5-C14 | 1.307(3) | C15-C17 | 1.508(3) |
| N2-C2 | 1.493(3) | N5-C18 | 1.471(3) | C15-C16 | 1.517(3) |
| N2-Si | 1.8122(18) | N6-C14 | 1.392(3) | C18-C20 | 1.517(4) |
| Br2-Fe | 2.4190(4) | N6-C24 | 1.474(3) | C18-C19 | 1.521(3) |
| Fe-N5 | 2.0495(18) | N6-C21 | 1.476(3) | C21-C22 | 1.495(4) |
| Fe-Si | 2.3876(7) | C2-C4 | 1.508(3) | C21-C23 | 1.512(3) |
| Si-N4 | 1.8024(18) | C2-C3 | 1.519(3) | C24-C25 | 1.517(3) |
| Si-C1 | 2.297(2) | C5-C7 | 1.515(3) | C24-C26 | 1.521(3) |
| N3-C1 | 1.341(3) | C5-C6 | 1.522(3) | | |
| C1-N1-C5 | 131.22(18) | C1-N3-C8 | 117.54(17) | N3-C8-C9 | 114.39(17) |
| C1-N1-Si | 91.47(13) | C11-N3-C8 | 122.47(17) | N3-C8-C10 | 112.44(18) |
| C5-N1-Si | 136.69(14) | C14-N4-C15 | 118.10(17) | C9-C8-C10 | 111.41(18) |
| C1-N2-C2 | 117.28(17) | C14-N4-Si | 115.70(13) | N3-C11-C12 | 111.78(18) |
| C1-N2-Si | 90.95(13) | C15-N4-Si | 124.49(14) | N3-C11-C13 | 114.02(17) |
| C2-N2-Si | 121.93(14) | C14-N5-C18 | 121.87(18) | C12-C11-C13 | 111.67(18) |
| N5-Fe-Br1 | 124.59(5) | C14-N5-Fe | 118.07(14) | N5-C14-N4 | 119.48(18) |
| N5-Fe-Si | 79.78(5) | C18-N5-Fe | 120.05(13) | N5-C14-N6 | 121.58(19) |
| Br1-Fe-Si | 121.97(2) | C14-N6-C24 | 117.90(18) | N4-C14-N6 | 118.94(18) |
| N5-Fe-Br2 | 99.78(5) | C14-N6-C21 | 116.68(17) | N4-C15-C17 | 113.18(17) |
| Br1-Fe-Br2 | 116.458(15) | C24-N6-C21 | 125.39(18) | N4-C15-C16 | 111.02(17) |
| Si-Fe-Br2 | 107.438(19) | N1-C1-N3 | 130.86(19) | C17-C15-C16 | 111.64(19) |

Fortsetzung von Tabelle A18:

| | | | | | |
|-----------|------------|----------|------------|-------------|------------|
| N4–Si–N2 | 109.72(8) | N1–C1–N2 | 105.10(17) | N5–C18–C20 | 108.5(2) |
| N4–Si–N1 | 107.12(8) | N3–C1–N2 | 124.02(19) | N5–C18–C19 | 110.1(2) |
| N2–Si–N1 | 72.38(8) | N1–C1–Si | 53.08(10) | C20–C18–C19 | 111.0(2) |
| N4–Si–C1 | 114.27(8) | N3–C1–Si | 175.86(17) | N6–C21–C22 | 113.4(2) |
| N2–Si–C1 | 36.96(7) | N2–C1–Si | 52.09(10) | N6–C21–C23 | 115.3(2) |
| N1–Si–C1 | 35.45(8) | N2–C2–C4 | 109.98(18) | C22–C21–C23 | 110.5(2) |
| N4–Si–Fe | 92.69(6) | N2–C2–C3 | 111.09(18) | N6–C24–C25 | 115.68(19) |
| N2–Si–Fe | 130.23(6) | C4–C2–C3 | 111.01(19) | N6–C24–C26 | 111.64(19) |
| N1–Si–Fe | 143.01(6) | N1–C5–C7 | 109.58(17) | C25–C24–C26 | 110.42(19) |
| C1–Si–Fe | 152.50(6) | N1–C5–C6 | 109.89(17) | | |
| C1–N3–C11 | 119.98(17) | C7–C5–C6 | 109.90(18) | | |

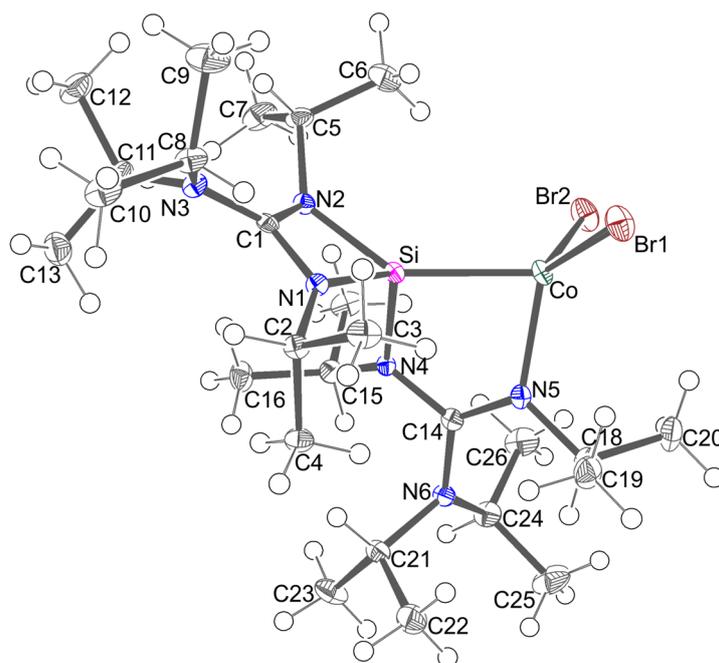
Verbindung 23

Abbildung A8. Struktur von **23** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A19. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **23**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| | x | y | z | U_{eq} |
|-----|---------|---------|---------|----------|
| Br1 | 2464(1) | 863(1) | 2392(1) | 22(1) |
| Br2 | 1284(1) | 1209(1) | 744(1) | 23(1) |
| Co | 2015(1) | 388(1) | 1373(1) | 13(1) |

Fortsetzung von Tabelle A19:

| | | | | |
|-----|---------|----------|---------|-------|
| Si | 1469(1) | -771(1) | 1397(1) | 11(1) |
| N1 | 1630(1) | -1545(1) | 1958(1) | 11(1) |
| N2 | 596(1) | -1220(1) | 1562(1) | 11(1) |
| N3 | 588(1) | -2162(1) | 2412(1) | 13(1) |
| N4 | 1808(1) | -1055(1) | 598(1) | 10(1) |
| N5 | 2692(1) | -165(1) | 761(1) | 13(1) |
| N6 | 2812(1) | -994(1) | -143(1) | 13(1) |
| C1 | 925(1) | -1682(1) | 2004(1) | 11(1) |
| C2 | 2234(1) | -1995(1) | 2198(1) | 13(1) |
| C3 | 2662(1) | -1556(1) | 2705(1) | 20(1) |
| C4 | 2703(1) | -2235(1) | 1623(1) | 16(1) |
| C5 | -133(1) | -918(1) | 1706(1) | 18(1) |
| C6 | -103(1) | -91(1) | 1822(1) | 33(1) |
| C7 | -687(1) | -1106(1) | 1169(1) | 26(1) |
| C8 | 835(1) | -2217(1) | 3103(1) | 17(1) |
| C9 | 337(1) | -1791(1) | 3569(1) | 29(1) |
| C10 | 963(1) | -3005(1) | 3341(1) | 23(1) |
| C11 | 12(1) | -2633(1) | 2119(1) | 16(1) |
| C12 | -657(1) | -2708(1) | 2545(1) | 27(1) |
| C13 | 309(1) | -3383(1) | 1908(1) | 26(1) |
| C14 | 2447(1) | 719(1) | 407(1) | 12(1) |
| C15 | 1361(1) | -1423(1) | 90(1) | 14(1) |
| C16 | 1162(1) | -2213(1) | 283(1) | 21(1) |
| C18 | 3455(1) | 69(1) | 700(1) | 17(1) |
| C17 | 695(1) | -960(1) | -65(1) | 21(1) |
| C19 | 3862(1) | -140(1) | 1326(1) | 23(1) |
| C20 | 3490(1) | 900(1) | 574(1) | 25(1) |
| C21 | 3065(1) | -1772(1) | -112(1) | 16(1) |
| C22 | 3860(1) | -1821(1) | 85(1) | 24(1) |
| C23 | 2938(1) | -2217(1) | -740(1) | 25(1) |
| C24 | 2846(1) | -581(1) | -774(1) | 18(1) |
| C25 | 3597(1) | -307(1) | -974(1) | 33(1) |
| C26 | 2310(1) | 49(1) | -797(1) | 27(1) |

Tabelle A20. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **23**.

| | | | | | |
|--------|------------|--------|----------|---------|----------|
| Br1–Co | 2.3884(10) | N3–C8 | 1.479(2) | C8–C10 | 1.522(2) |
| Br2–Co | 2.3784(9) | N3–C11 | 1.488(2) | C8–C9 | 1.527(3) |
| Si–N4 | 1.8127(16) | N4–C14 | 1.384(2) | C11–C12 | 1.516(2) |
| Si–N1 | 1.8275(15) | N4–C15 | 1.480(2) | C11–C13 | 1.524(2) |
| Si–N2 | 1.8384(17) | N5–C14 | 1.313(2) | C15–C17 | 1.522(2) |
| Si–C1 | 2.2885(18) | N5–C18 | 1.479(2) | C15–C16 | 1.524(2) |
| Si–Co | 2.3245(13) | N6–C14 | 1.396(2) | C18–C20 | 1.524(2) |
| Co–N5 | 2.0285(16) | N6–C21 | 1.482(2) | C18–C19 | 1.525(3) |
| N1–C1 | 1.331(2) | N6–C24 | 1.484(2) | C21–C23 | 1.525(2) |

Fortsetzung von Tabelle A20:

| | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|
| N1–C2 | 1.466(2) | C2–C4 | 1.517(2) | C21–C22 | 1.527(3) |
| N2–C1 | 1.368(2) | C2–C3 | 1.521(2) | C24–C26 | 1.512(3) |
| N2–C5 | 1.485(2) | C5–C6 | 1.514(3) | C24–C25 | 1.529(3) |
| N3–C1 | 1.350(2) | C5–C7 | 1.533(3) | | |
| N4–Si–N1 | 106.58(7) | C1–N3–C11 | 117.02(13) | N3–C8–C10 | 114.35(14) |
| N4–Si–N2 | 110.08(6) | C8–N3–C11 | 124.12(13) | N3–C8–C9 | 111.58(14) |
| N1–Si–N2 | 72.07(6) | C14–N4–C15 | 118.61(13) | C10–C8–C9 | 111.56(15) |
| N4–Si–C1 | 115.57(7) | C14–N4–Si | 115.04(11) | N3–C11–C12 | 114.16(15) |
| N1–Si–C1 | 35.55(6) | C15–N4–Si | 123.82(11) | N3–C11–C13 | 111.23(14) |
| N2–Si–C1 | 36.70(6) | C14–N5–C18 | 120.11(14) | C12–C11–C13 | 112.13(15) |
| N4–Si–Co | 94.89(5) | C14–N5–Co | 119.80(11) | N5–C14–N4 | 118.37(14) |
| N1–Si–Co | 129.08(5) | C18–N5–Co | 120.07(11) | N5–C14–N6 | 122.82(15) |
| N2–Si–Co | 141.52(5) | C14–N6–C21 | 117.19(13) | N4–C14–N6 | 118.78(14) |
| C1–Si–Co | 148.12(5) | C14–N6–C24 | 122.12(13) | N4–C15–C17 | 110.43(14) |
| N5–Co–Si | 80.68(5) | C21–N6–C24 | 119.96(13) | N4–C15–C16 | 112.09(14) |
| N5–Co–Br2 | 109.24(5) | N1–C1–N3 | 127.94(14) | C17–C15–C16 | 111.82(15) |
| Si–Co–Br2 | 109.01(4) | N1–C1–N2 | 106.09(13) | N5–C18–C20 | 109.59(14) |
| N5–Co–Br1 | 119.46(5) | N3–C1–N2 | 125.95(15) | N5–C18–C19 | 109.31(14) |
| Si–Co–Br1 | 117.20(2) | N1–C1–Si | 52.97(8) | C20–C18–C19 | 111.23(15) |
| Br2–Co–Br1 | 116.01(3) | N3–C1–Si | 173.80(12) | N6–C21–C23 | 114.54(14) |
| C1–N1–C2 | 128.44(14) | N2–C1–Si | 53.45(8) | N6–C21–C22 | 111.71(14) |
| C1–N1–Si | 91.48(10) | N1–C2–C4 | 109.85(14) | C23–C21–C22 | 109.73(14) |
| C2–N1–Si | 139.06(11) | N1–C2–C3 | 109.45(14) | N6–C24–C26 | 112.14(14) |
| C1–N2–C5 | 119.99(13) | C4–C2–C3 | 111.83(14) | N6–C24–C25 | 115.47(15) |
| C1–N2–Si | 89.85(10) | N2–C5–C6 | 111.12(14) | C26–C24–C25 | 110.17(16) |
| C5–N2–Si | 132.25(11) | N2–C5–C7 | 112.77(15) | | |
| C1–N3–C8 | 118.78(14) | C6–C5–C7 | 110.63(15) | | |

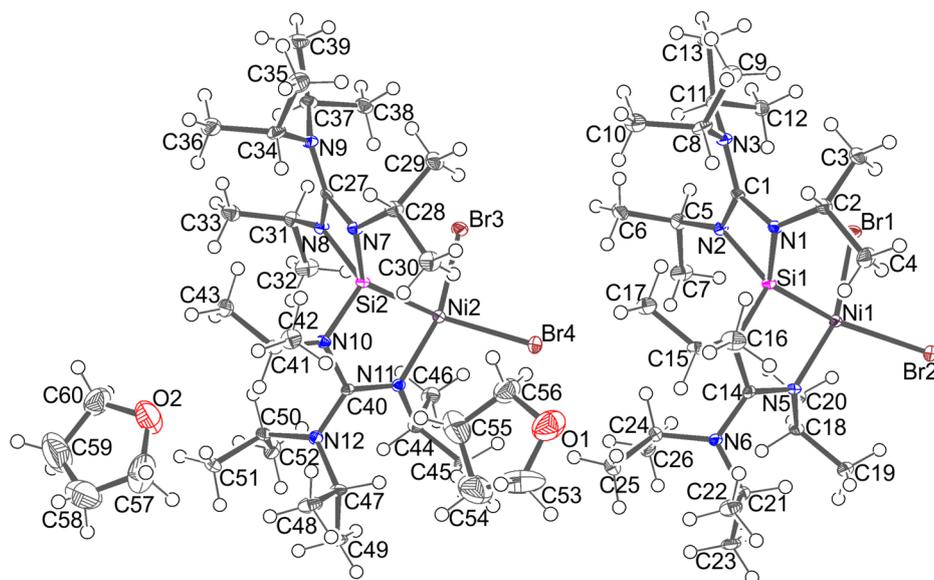
Verbindung 24·THF

Abbildung A9. Struktur von **24**·THF im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A21. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **24**·THF. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| | x | y | z | U_{eq} |
|-----|----------|---------|----------|----------|
| Br1 | 10385(1) | 6110(1) | 10261(1) | 18(1) |
| Br2 | 12279(1) | 4872(1) | 10905(1) | 22(1) |
| Ni1 | 10430(1) | 5083(1) | 9949(1) | 10(1) |
| Si1 | 8460(1) | 5211(1) | 9552(1) | 9(1) |
| N1 | 7156(2) | 5480(1) | 10163(2) | 10(1) |
| N2 | 7694(2) | 5840(1) | 8999(2) | 10(1) |
| N3 | 6025(2) | 6394(1) | 9716(2) | 11(1) |
| N4 | 8066(2) | 4499(1) | 9110(2) | 10(1) |
| N5 | 10285(2) | 4356(1) | 9283(2) | 10(1) |
| N6 | 9051(2) | 3672(1) | 8419(2) | 11(1) |
| C1 | 6896(3) | 5942(1) | 9618(2) | 10(1) |
| C2 | 6965(3) | 5486(2) | 11056(2) | 14(1) |
| C3 | 7365(3) | 6089(2) | 11472(2) | 21(1) |
| C4 | 7770(3) | 4971(2) | 11452(2) | 21(1) |
| C5 | 7806(3) | 6128(2) | 8184(2) | 14(1) |
| C6 | 6570(3) | 6095(2) | 7643(2) | 19(1) |
| C7 | 8932(3) | 5815(2) | 7782(2) | 22(1) |
| C8 | 4681(3) | 6177(2) | 9894(2) | 15(1) |
| C9 | 4067(3) | 6480(2) | 10623(2) | 21(1) |
| C10 | 3774(3) | 6203(2) | 9122(2) | 21(1) |
| C11 | 6319(3) | 7008(2) | 9391(2) | 13(1) |
| C12 | 7686(3) | 7191(2) | 9682(2) | 16(1) |

Fortsetzung von Tabelle A21:

| | | | | |
|-----|----------|---------|---------|-------|
| C13 | 5392(3) | 7503(2) | 9667(2) | 20(1) |
| C14 | 9171(3) | 4170(1) | 8946(2) | 10(1) |
| C15 | 6769(3) | 4199(2) | 9022(2) | 14(1) |
| C16 | 6258(3) | 4020(2) | 9850(2) | 22(1) |
| C17 | 5779(3) | 4587(2) | 8536(2) | 19(1) |
| C18 | 11491(3) | 4182(2) | 8870(2) | 12(1) |
| C19 | 12414(3) | 3773(2) | 9382(2) | 18(1) |
| C20 | 12175(3) | 4763(2) | 8607(2) | 16(1) |
| C21 | 9508(3) | 3074(2) | 8733(2) | 15(1) |
| C22 | 8387(3) | 2667(2) | 8986(2) | 21(1) |
| C23 | 10399(3) | 2730(2) | 8170(2) | 20(1) |
| C24 | 8500(3) | 3789(2) | 7578(2) | 14(1) |
| C25 | 7577(3) | 3298(2) | 7226(2) | 20(1) |
| C26 | 9546(3) | 3933(2) | 6980(2) | 20(1) |
| Br3 | 5126(1) | 6080(1) | 5285(1) | 18(1) |
| Br4 | 6633(1) | 4777(1) | 6130(1) | 31(1) |
| Ni2 | 5123(1) | 5045(1) | 4996(1) | 11(1) |
| Si2 | 3238(1) | 5186(1) | 4460(1) | 9(1) |
| N7 | 1845(2) | 5422(1) | 5004(2) | 11(1) |
| N8 | 2553(2) | 5834(1) | 3917(2) | 11(1) |
| N9 | 752(2) | 6349(1) | 4568(2) | 12(1) |
| N10 | 2905(2) | 4490(1) | 3958(2) | 11(1) |
| N11 | 5077(2) | 4323(1) | 4319(2) | 10(1) |
| N12 | 4005(2) | 3661(1) | 3346(2) | 11(1) |
| C27 | 1654(3) | 5909(1) | 4486(2) | 10(1) |
| C28 | 1565(3) | 5403(2) | 5888(2) | 15(1) |
| C29 | 1985(3) | 5974(2) | 6359(2) | 21(1) |
| C30 | 2274(3) | 4851(2) | 6258(2) | 21(1) |
| C31 | 2809(3) | 6159(2) | 3150(2) | 16(1) |
| C32 | 4029(3) | 5879(2) | 2824(2) | 23(1) |
| C33 | 1675(3) | 6136(2) | 2514(2) | 20(1) |
| C34 | -594(3) | 6116(2) | 4689(2) | 15(1) |
| C35 | -1255(3) | 6378(2) | 5430(2) | 23(1) |
| C36 | -1457(3) | 6164(2) | 3895(2) | 22(1) |
| C37 | 1052(3) | 6978(2) | 4290(2) | 15(1) |
| C38 | 2377(3) | 7167(2) | 4665(2) | 18(1) |
| C39 | 70(3) | 7451(2) | 4537(2) | 24(1) |
| C40 | 4038(3) | 4149(1) | 3888(2) | 9(1) |
| C41 | 1619(3) | 4210(2) | 3733(2) | 13(1) |
| C42 | 901(3) | 4014(2) | 4485(2) | 19(1) |
| C43 | 785(3) | 4621(2) | 3171(2) | 17(1) |
| C44 | 6366(3) | 4124(2) | 4035(2) | 13(1) |
| C45 | 7105(3) | 3697(2) | 4631(2) | 20(1) |
| C46 | 7170(3) | 4684(2) | 3859(2) | 19(1) |
| C47 | 4390(3) | 3054(2) | 3673(2) | 15(1) |
| C48 | 3210(3) | 2647(2) | 3818(2) | 22(1) |

Fortsetzung von Tabelle A21:

| | | | | |
|-----|----------|---------|---------|-------|
| C49 | 5371(3) | 2709(2) | 3180(2) | 20(1) |
| C50 | 3659(3) | 3797(2) | 2475(2) | 14(1) |
| C51 | 2746(3) | 3337(2) | 2037(2) | 19(1) |
| C52 | 4840(3) | 3917(2) | 1971(2) | 18(1) |
| O1 | 4189(3) | 3068(2) | 7638(2) | 54(1) |
| C53 | 4113(6) | 2497(2) | 7229(4) | 71(2) |
| C54 | 4295(5) | 2601(3) | 6333(4) | 67(2) |
| C55 | 3713(6) | 3212(3) | 6214(3) | 64(2) |
| C56 | 3835(4) | 3509(2) | 7030(3) | 36(1) |
| O2 | -614(4) | 3139(2) | 2755(2) | 54(1) |
| C57 | -600(5) | 2508(2) | 2737(3) | 65(2) |
| C58 | -1119(7) | 2311(3) | 1953(4) | 96(3) |
| C59 | -1360(7) | 2826(3) | 1460(4) | 89(2) |
| C60 | -1120(5) | 3361(2) | 1993(3) | 47(1) |

Tabelle A22. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **24**·THF.

| | | | | | |
|---------|------------|---------|------------|---------|----------|
| Br1–Ni1 | 2.3159(15) | C11–C13 | 1.530(4) | N12–C50 | 1.476(4) |
| Br2–Ni1 | 2.4448(8) | C15–C17 | 1.522(4) | N12–C47 | 1.484(4) |
| Ni1–N5 | 1.933(3) | C15–C16 | 1.523(5) | C28–C29 | 1.523(5) |
| Ni1–Si1 | 2.1186(11) | C18–C19 | 1.526(4) | C28–C30 | 1.526(5) |
| Si1–N4 | 1.762(3) | C18–C20 | 1.529(5) | C31–C32 | 1.518(5) |
| Si1–N1 | 1.810(3) | C21–C23 | 1.529(5) | C31–C33 | 1.524(4) |
| Si1–N2 | 1.810(3) | C21–C22 | 1.532(5) | C34–C35 | 1.527(4) |
| Si1–C1 | 2.282(3) | C24–C26 | 1.520(5) | C34–C36 | 1.537(4) |
| N1–C1 | 1.366(4) | C24–C25 | 1.533(5) | C37–C39 | 1.520(5) |
| N1–C2 | 1.477(4) | Br3–Ni2 | 2.3254(15) | C37–C38 | 1.525(5) |
| N2–C1 | 1.350(4) | Br4–Ni2 | 2.4270(8) | C41–C43 | 1.522(4) |
| N2–C5 | 1.479(4) | Ni2–N11 | 1.931(3) | C41–C42 | 1.522(4) |
| N3–C1 | 1.355(4) | Ni2–Si2 | 2.1132(11) | C44–C46 | 1.520(5) |
| N3–C11 | 1.487(4) | Si2–N10 | 1.760(3) | C44–C45 | 1.527(5) |
| N3–C8 | 1.505(4) | Si2–N7 | 1.800(3) | C47–C49 | 1.522(5) |
| N4–C14 | 1.387(4) | Si2–N8 | 1.803(3) | C47–C48 | 1.537(5) |
| N4–C15 | 1.490(4) | Si2–C27 | 2.281(3) | C50–C52 | 1.523(4) |
| N5–C14 | 1.313(4) | N7–C27 | 1.371(4) | C50–C51 | 1.534(4) |
| N5–C18 | 1.492(4) | N7–C28 | 1.482(4) | O1–C56 | 1.420(5) |
| N6–C14 | 1.393(4) | N8–C27 | 1.352(4) | O1–C53 | 1.422(6) |
| N6–C24 | 1.478(4) | N8–C31 | 1.474(4) | C53–C54 | 1.496(8) |
| N6–C21 | 1.480(4) | N9–C27 | 1.352(4) | C54–C55 | 1.480(7) |
| C2–C4 | 1.528(4) | N9–C37 | 1.493(4) | C55–C56 | 1.480(6) |
| C2–C3 | 1.535(5) | N9–C34 | 1.500(4) | O2–C57 | 1.387(6) |
| C5–C6 | 1.513(4) | N10–C40 | 1.396(4) | O2–C60 | 1.409(6) |
| C5–C7 | 1.525(5) | N10–C41 | 1.490(4) | C57–C58 | 1.427(7) |
| C8–C9 | 1.525(5) | N11–C40 | 1.308(4) | C58–C59 | 1.402(8) |
| C8–C10 | 1.529(5) | N11–C44 | 1.493(4) | C59–C60 | 1.476(7) |

Fortsetzung von Tabelle A22:

| | | | | | |
|-------------|------------|-------------|------------|-------------|-----------|
| C11–C12 | 1.518(4) | N12–C40 | 1.390(4) | | |
| N5–Ni1–Si1 | 83.79(8) | C9–C8–C10 | 111.3(3) | C40–N11–Ni2 | 122.9(2) |
| N5–Ni1–Br1 | 158.06(8) | N3–C11–C12 | 109.4(3) | C44–N11–Ni2 | 114.9(2) |
| Si1–Ni1–Br1 | 84.74(3) | N3–C11–C13 | 113.6(3) | C40–N12–C50 | 116.8(3) |
| N5–Ni1–Br2 | 103.69(8) | C12–C11–C13 | 107.6(3) | C40–N12–C47 | 118.0(3) |
| Si1–Ni1–Br2 | 157.57(3) | N5–C14–N4 | 117.7(3) | C50–N12–C47 | 125.1(3) |
| Br1–Ni1–Br2 | 93.95(2) | N5–C14–N6 | 123.6(3) | N8–C27–N9 | 130.7(3) |
| N4–Si1–N1 | 110.67(12) | N4–C14–N6 | 118.7(3) | N8–C27–N7 | 104.1(3) |
| N4–Si1–N2 | 113.00(13) | N4–C15–C17 | 112.1(3) | N9–C27–N7 | 125.2(3) |
| N1–Si1–N2 | 72.92(12) | N4–C15–C16 | 112.1(3) | N8–C27–Si2 | 52.22(16) |
| N4–Si1–Ni1 | 101.80(9) | C17–C15–C16 | 110.7(3) | N9–C27–Si2 | 175.1(2) |
| N1–Si1–Ni1 | 126.96(10) | N5–C18–C19 | 114.6(3) | N7–C27–Si2 | 52.12(15) |
| N2–Si1–Ni1 | 129.83(9) | N5–C18–C20 | 108.5(3) | N7–C28–C29 | 113.7(3) |
| N4–Si1–C1 | 119.77(12) | C19–C18–C20 | 111.3(3) | N7–C28–C30 | 107.1(3) |
| N1–Si1–C1 | 36.77(11) | N6–C21–C23 | 115.0(3) | C29–C28–C30 | 109.8(3) |
| N2–Si1–C1 | 36.27(11) | N6–C21–C22 | 112.3(3) | N8–C31–C32 | 106.6(3) |
| Ni1–Si1–C1 | 138.32(9) | C23–C21–C22 | 110.8(3) | N8–C31–C33 | 113.3(3) |
| C1–N1–C2 | 127.0(3) | N6–C24–C26 | 112.2(3) | C32–C31–C33 | 111.7(3) |
| C1–N1–Si1 | 90.76(19) | N6–C24–C25 | 115.2(3) | N9–C34–C35 | 115.2(3) |
| C2–N1–Si1 | 133.1(2) | C26–C24–C25 | 110.7(3) | N9–C34–C36 | 111.5(3) |
| C1–N2–C5 | 132.5(3) | N11–Ni2–Si2 | 83.58(8) | C35–C34–C36 | 112.2(3) |
| C1–N2–Si1 | 91.2(2) | N11–Ni2–Br3 | 156.90(8) | N9–C37–C39 | 113.8(3) |
| C5–N2–Si1 | 136.2(2) | Si2–Ni2–Br3 | 86.10(3) | N9–C37–C38 | 109.0(3) |
| C1–N3–C11 | 118.5(2) | N11–Ni2–Br4 | 103.38(8) | C39–C37–C38 | 107.5(3) |
| C1–N3–C8 | 114.3(3) | Si2–Ni2–Br4 | 153.10(3) | N11–C40–N12 | 124.1(3) |
| C11–N3–C8 | 124.2(3) | Br3–Ni2–Br4 | 95.14(3) | N11–C40–N10 | 117.7(3) |
| C14–N4–C15 | 119.4(3) | N10–Si2–N7 | 109.75(12) | N12–C40–N10 | 118.1(3) |
| C14–N4–Si1 | 111.6(2) | N10–Si2–N8 | 113.45(13) | N10–C41–C43 | 111.8(3) |
| C15–N4–Si1 | 128.3(2) | N7–Si2–N8 | 73.18(12) | N10–C41–C42 | 112.4(3) |
| C14–N5–C18 | 117.5(3) | N10–Si2–Ni2 | 102.60(10) | C43–C41–C42 | 111.7(3) |
| C14–N5–Ni1 | 122.3(2) | N7–Si2–Ni2 | 125.27(10) | N11–C44–C46 | 108.8(3) |
| C18–N5–Ni1 | 114.92(19) | N8–Si2–Ni2 | 130.42(10) | N11–C44–C45 | 114.0(3) |
| C14–N6–C24 | 116.8(3) | N10–Si2–C27 | 119.51(12) | C46–C44–C45 | 111.0(3) |
| C14–N6–C21 | 118.0(3) | N7–Si2–C27 | 36.96(11) | N12–C47–C49 | 115.6(3) |
| C24–N6–C21 | 125.2(3) | N8–Si2–C27 | 36.33(11) | N12–C47–C48 | 112.3(3) |
| N2–C1–N3 | 129.9(3) | Ni2–Si2–C27 | 137.57(9) | C49–C47–C48 | 110.0(3) |
| N2–C1–N1 | 104.7(3) | C27–N7–C28 | 126.2(3) | N12–C50–C52 | 113.0(3) |
| N3–C1–N1 | 125.4(3) | C27–N7–Si2 | 90.93(19) | N12–C50–C51 | 115.2(3) |
| N2–C1–Si1 | 52.48(15) | C28–N7–Si2 | 131.9(2) | C52–C50–C51 | 110.6(3) |
| N3–C1–Si1 | 175.0(2) | C27–N8–C31 | 132.8(3) | C56–O1–C53 | 105.7(4) |
| N1–C1–Si1 | 52.47(15) | C27–N8–Si2 | 91.4(2) | O1–C53–C54 | 108.4(4) |
| N1–C2–C4 | 108.2(3) | C31–N8–Si2 | 135.8(2) | C55–C54–C53 | 101.3(4) |
| N1–C2–C3 | 113.3(3) | C27–N9–C37 | 118.6(3) | C54–C55–C56 | 105.5(4) |
| C4–C2–C3 | 109.0(3) | C27–N9–C34 | 114.4(3) | O1–C56–C55 | 109.4(4) |
| N2–C5–C6 | 113.7(3) | C37–N9–C34 | 124.2(3) | C57–O2–C60 | 109.3(4) |

Fortsetzung von Tabelle A22:

| | | | | | |
|-----------|----------|-------------|----------|-------------|----------|
| N2–C5–C7 | 106.7(3) | C40–N10–C41 | 119.7(3) | O2–C57–C58 | 108.6(4) |
| C6–C5–C7 | 111.4(3) | C40–N10–Si2 | 111.1(2) | C59–C58–C57 | 108.3(5) |
| N3–C8–C9 | 115.6(3) | C41–N10–Si2 | 128.6(2) | C58–C59–C60 | 106.7(5) |
| N3–C8–C10 | 111.2(3) | C40–N11–C44 | 117.7(3) | O2–C60–C59 | 106.6(4) |

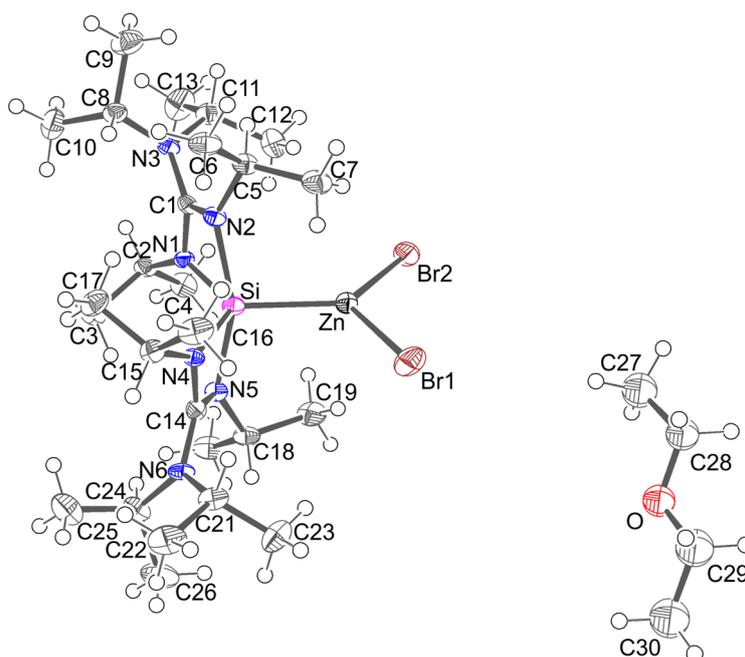
Verbindung 25·0.5Et₂O

Abbildung A10. Struktur von **25·0.5Et₂O** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A23. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **25·0.5Et₂O**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| | x | y | z | U_{eq} |
|-----|---------|---------|---------|----------|
| Br1 | 1768(1) | 5286(1) | 4035(1) | 39(1) |
| Br2 | 3645(1) | 4522(1) | 4475(1) | 31(1) |
| Zn | 2755(1) | 4952(1) | 5159(1) | 22(1) |
| Si | 2734(1) | 5017(1) | 6786(1) | 18(1) |
| N1 | 3464(2) | 4913(4) | 7714(3) | 18(1) |
| N2 | 3153(2) | 6495(4) | 7140(3) | 19(1) |
| N3 | 4256(2) | 6348(4) | 8132(3) | 18(1) |
| N4 | 1954(2) | 5222(3) | 7126(3) | 16(1) |
| N5 | 2313(2) | 3605(4) | 6947(3) | 18(1) |

Fortsetzung von Tabelle A23:

| | | | | |
|-----|---------|----------|---------|-------|
| N6 | 1195(2) | 3774(4) | 7120(3) | 20(1) |
| C1 | 3645(3) | 5958(4) | 7688(4) | 17(1) |
| C2 | 3786(3) | 4148(5) | 8412(4) | 21(1) |
| C3 | 3345(3) | 3794(5) | 9074(4) | 27(1) |
| C4 | 4046(3) | 3185(5) | 7947(5) | 28(2) |
| C5 | 3261(3) | 7535(4) | 6720(4) | 22(1) |
| C6 | 2985(3) | 8493(5) | 7177(5) | 29(2) |
| C7 | 2982(3) | 7524(5) | 5650(4) | 31(2) |
| C8 | 4273(3) | 7171(5) | 8882(4) | 23(1) |
| C9 | 4688(3) | 8147(5) | 8791(5) | 38(2) |
| C10 | 4462(3) | 6653(6) | 9871(4) | 36(2) |
| C11 | 4828(3) | 6183(5) | 7695(4) | 29(2) |
| C12 | 4636(3) | 5721(5) | 6706(4) | 31(2) |
| C13 | 5378(3) | 5554(6) | 8326(5) | 43(2) |
| C14 | 1798(3) | 4167(5) | 7075(4) | 19(1) |
| C15 | 1628(3) | 6045(5) | 7572(4) | 24(1) |
| C16 | 1380(3) | 6973(5) | 6882(5) | 33(2) |
| C17 | 2067(3) | 6455(5) | 8497(4) | 30(2) |
| C18 | 2228(3) | 2531(5) | 6495(4) | 23(1) |
| C19 | 2505(3) | 2516(5) | 5600(5) | 34(2) |
| C20 | 2532(3) | 1611(5) | 7160(5) | 35(2) |
| C21 | 611(3) | 4262(5) | 6489(4) | 25(1) |
| C22 | 37(3) | 4462(6) | 6949(5) | 41(2) |
| C23 | 400(4) | 3643(6) | 5560(5) | 39(2) |
| C24 | 1169(3) | 2861(5) | 7778(4) | 27(1) |
| C25 | 1020(4) | 3238(6) | 8715(5) | 42(2) |
| C26 | 734(4) | 1916(5) | 7354(6) | 43(2) |
| C27 | 1238(6) | 5390(10) | 740(8) | 50(4) |
| C28 | 594(4) | 5545(9) | 80(8) | 42(4) |
| C29 | -476(5) | 4888(9) | -276(9) | 55(4) |
| C30 | -888(6) | 3970(11) | -71(9) | 61(5) |
| O | 160(3) | 4759(5) | 277(5) | 40(2) |

Tabelle A24. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **25**·0.5Et₂O.

| | | | | | |
|--------|------------|--------|----------|---------|----------|
| Br1–Zn | 2.3659(10) | N3–C11 | 1.486(8) | C11–C13 | 1.517(9) |
| Br2–Zn | 2.3522(10) | N4–C14 | 1.348(7) | C15–C17 | 1.530(8) |
| Zn–Si | 2.3564(18) | N4–C15 | 1.455(7) | C15–C16 | 1.536(8) |
| Si–N1 | 1.803(5) | N5–C14 | 1.331(7) | C18–C19 | 1.525(9) |
| Si–N4 | 1.823(5) | N5–C18 | 1.478(7) | C18–C20 | 1.536(8) |
| Si–N5 | 1.999(5) | N6–C14 | 1.369(7) | C21–C22 | 1.514(9) |
| Si–N2 | 2.050(5) | N6–C21 | 1.484(7) | C21–C23 | 1.523(8) |
| Si–C14 | 2.343(6) | N6–C24 | 1.486(7) | C24–C25 | 1.525(9) |
| Si–C1 | 2.368(6) | C2–C4 | 1.527(8) | C24–C26 | 1.529(9) |
| N1–C1 | 1.354(7) | C2–C3 | 1.530(8) | C27–C28 | 1.482(7) |

Fortsetzung von Tabelle A24:

| | | | | | |
|------------|------------|------------|----------|-------------|----------|
| N1–C2 | 1.439(7) | C5–C7 | 1.525(8) | C28–O | 1.404(6) |
| N2–C1 | 1.331(7) | C5–C6 | 1.533(8) | C29–O | 1.405(6) |
| N2–C5 | 1.465(7) | C8–C9 | 1.514(9) | C29–C30 | 1.498(7) |
| N3–C1 | 1.386(7) | C8–C10 | 1.534(8) | | |
| N3–C8 | 1.482(7) | C11–C12 | 1.506(9) | | |
| Br2–Zn–Si | 127.84(5) | C1–N2–C5 | 121.1(5) | N3–C8–C9 | 114.3(5) |
| Br2–Zn–Br1 | 114.01(4) | C1–N2–Si | 86.2(3) | N3–C8–C10 | 110.4(5) |
| Si–Zn–Br1 | 118.11(5) | C5–N2–Si | 141.5(4) | C9–C8–C10 | 112.3(5) |
| N1–Si–N4 | 118.4(2) | C1–N3–C8 | 116.7(4) | N3–C11–C12 | 112.4(5) |
| N1–Si–N5 | 100.1(2) | C1–N3–C11 | 120.4(5) | N3–C11–C13 | 113.2(5) |
| N4–Si–N5 | 69.35(19) | C8–N3–C11 | 120.7(5) | C12–C11–C13 | 112.4(5) |
| N1–Si–N2 | 68.4(2) | C14–N4–C15 | 125.1(5) | N5–C14–N4 | 108.8(5) |
| N4–Si–N2 | 99.7(2) | C14–N4–Si | 94.1(3) | N5–C14–N6 | 127.1(5) |
| N5–Si–N2 | 158.7(2) | C15–N4–Si | 138.7(4) | N4–C14–N6 | 124.0(5) |
| N1–Si–C14 | 116.3(2) | C14–N5–C18 | 120.8(5) | N5–C14–Si | 58.4(3) |
| N4–Si–C14 | 35.0(2) | C14–N5–Si | 87.0(3) | N4–C14–Si | 50.9(3) |
| N5–Si–C14 | 34.57(19) | C18–N5–Si | 138.9(4) | N6–C14–Si | 170.4(4) |
| N2–Si–C14 | 133.5(2) | C14–N6–C21 | 118.0(5) | N4–C15–C17 | 111.6(5) |
| N1–Si–Zn | 122.59(17) | C14–N6–C24 | 117.7(5) | N4–C15–C16 | 111.4(5) |
| N4–Si–Zn | 119.02(16) | C21–N6–C24 | 124.2(5) | C17–C15–C16 | 111.6(5) |
| N5–Si–Zn | 100.97(15) | N2–C1–N1 | 108.2(5) | N5–C18–C19 | 110.7(5) |
| N2–Si–Zn | 100.29(14) | N2–C1–N3 | 127.9(5) | N5–C18–C20 | 113.7(5) |
| C14–Si–Zn | 111.09(15) | N1–C1–N3 | 123.8(5) | C19–C18–C20 | 109.7(5) |
| N1–Si–C1 | 34.66(19) | N2–C1–Si | 59.7(3) | N6–C21–C22 | 115.1(5) |
| N4–Si–C1 | 116.4(2) | N1–C1–Si | 49.2(3) | N6–C21–C23 | 112.0(5) |
| N5–Si–C1 | 133.7(2) | N3–C1–Si | 167.5(4) | C22–C21–C23 | 111.3(5) |
| N2–Si–C1 | 34.12(18) | N1–C2–C4 | 111.5(5) | N6–C24–C25 | 112.0(5) |
| C14–Si–C1 | 136.8(2) | N1–C2–C3 | 111.7(5) | N6–C24–C26 | 115.6(5) |
| Zn–Si–C1 | 112.07(15) | C4–C2–C3 | 111.7(5) | C25–C24–C26 | 111.7(6) |
| C1–N1–C2 | 124.1(5) | N2–C5–C7 | 110.5(5) | O–C28–C27 | 108.6(0) |
| C1–N1–Si | 96.1(3) | N2–C5–C6 | 113.6(5) | O–C29–C30 | 108.4(0) |
| C2–N1–Si | 139.3(4) | C7–C5–C6 | 110.1(5) | C28–O–C29 | 112.4(0) |

Verbindung 28

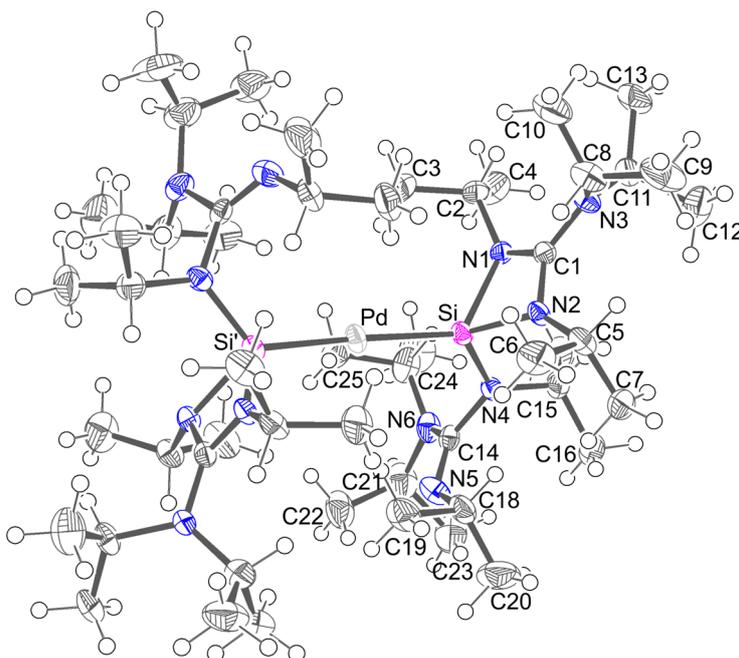


Abbildung A11. Struktur von **28** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A25. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **28**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| | x | y | z | U_{eq} |
|-----|---------|----------|---------|----------|
| Pd | 7500 | 2500 | 3545(1) | 26(1) |
| Si | 6701(1) | 1494(1) | 3628(1) | 22(1) |
| N1 | 7071(2) | 571(1) | 3380(1) | 22(1) |
| N2 | 6791(2) | 901(1) | 4384(1) | 22(1) |
| N3 | 7516(5) | -221(3) | 4263(6) | 27(1) |
| N4 | 5671(2) | 1458(1) | 3437(1) | 24(1) |
| N5 | 5094(3) | 2627(2) | 3512(2) | 38(1) |
| N6 | 5109(3) | 2027(2) | 2492(2) | 32(1) |
| C1 | 7143(2) | 386(2) | 4030(2) | 22(1) |
| C2 | 7618(2) | 300(2) | 2861(2) | 30(1) |
| C3 | 8111(2) | 906(2) | 2568(2) | 49(1) |
| C4 | 7168(2) | -86(2) | 2310(2) | 52(1) |
| C5 | 6659(2) | 908(2) | 5109(2) | 30(1) |
| C6 | 7108(2) | 1532(2) | 5418(2) | 43(1) |
| C7 | 5768(2) | 934(2) | 5282(2) | 39(1) |
| C8 | 8121(3) | -138(3) | 4801(3) | 40(1) |
| C9 | 7964(4) | -595(3) | 5426(3) | 58(2) |
| C10 | 8962(3) | -244(3) | 4560(3) | 52(2) |
| C11 | 7259(3) | -909(3) | 3968(2) | 29(1) |
| C12 | 6584(3) | -1236(3) | 4400(3) | 54(2) |

Fortsetzung von Tabelle A25:

| | | | | |
|------|----------|----------|----------|-------|
| C13 | 7911(3) | -1428(2) | 3831(3) | 44(1) |
| N3B | 7573(17) | -177(12) | 4320(20) | 27(1) |
| C8B | 8366(11) | -11(13) | 4613(9) | 40(1) |
| C9B | 8480(13) | -195(11) | 5351(8) | 58(2) |
| C10B | 9061(12) | -109(12) | 4177(11) | 52(2) |
| C11B | 7254(11) | -888(10) | 4194(10) | 29(1) |
| C12B | 6368(9) | -910(10) | 4004(10) | 54(2) |
| C13B | 7503(11) | -1513(7) | 4568(8) | 44(1) |
| C14 | 5308(3) | 2086(3) | 3179(3) | 23(1) |
| C15 | 5169(2) | 805(2) | 3514(2) | 32(1) |
| C16 | 4369(2) | 957(2) | 3858(2) | 46(1) |
| C17 | 5027(2) | 384(2) | 2881(2) | 51(1) |
| C18 | 5208(3) | 2678(2) | 4243(2) | 34(1) |
| C19 | 5789(3) | 3288(3) | 4389(3) | 46(1) |
| C20 | 4406(3) | 2811(3) | 4570(3) | 63(2) |
| C21 | 4521(3) | 2544(3) | 2216(3) | 52(1) |
| C22 | 4773(3) | 3333(3) | 2211(3) | 56(2) |
| C23 | 3693(3) | 2480(4) | 2569(4) | 69(2) |
| C24 | 5725(5) | 1743(5) | 2046(4) | 40(2) |
| C25 | 6345(4) | 2307(8) | 1821(7) | 45(2) |
| C26 | 5347(4) | 1363(3) | 1430(3) | 63(2) |
| C14B | 5171(17) | 1997(13) | 3067(11) | 23(1) |
| N5B | 5298(11) | 2272(9) | 2500(9) | 32(1) |
| C18B | 5778(19) | 1860(20) | 2003(14) | 40(2) |
| C19B | 6532(19) | 2280(30) | 1850(30) | 45(2) |
| C20B | 5271(18) | 1777(13) | 1379(12) | 63(2) |
| N6B | 4701(9) | 2429(7) | 3477(7) | 38(1) |
| C21B | 4252(9) | 3069(8) | 3269(9) | 52(1) |
| C22B | 4743(11) | 3674(9) | 2964(11) | 56(2) |
| C23B | 3543(11) | 2818(12) | 2843(14) | 69(2) |
| C24B | 4843(10) | 2456(9) | 4181(7) | 34(1) |
| C25B | 5395(13) | 3083(12) | 4360(12) | 46(1) |
| C26B | 4007(11) | 2456(12) | 4542(11) | 63(2) |

Tabelle A26. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **28**.

| | | | | | |
|--------|------------|-----------|-----------|----------|-----------|
| Pd–Si | 2.3120(13) | C8–C9 | 1.536(7) | N6–C24 | 1.457(8) |
| Pd–Si' | 2.3121(13) | C11–C13 | 1.481(6) | N6–C21 | 1.483(6) |
| Si–N4 | 1.752(3) | C11–C12 | 1.540(6) | C21–C22 | 1.538(7) |
| Si–N2 | 1.879(3) | N3B–C11B | 1.459(15) | C21–C23 | 1.549(7) |
| Si–N1 | 1.903(3) | N3B–C8B | 1.469(16) | C24–C25 | 1.544(8) |
| Si–C1 | 2.345(3) | C8B–C10B | 1.457(17) | C24–C26 | 1.552(8) |
| C1–N2 | 1.331(4) | C8B–C9B | 1.526(16) | C14B–N5B | 1.261(19) |
| C1–N1 | 1.348(4) | C11B–C13B | 1.450(16) | C14B–N6B | 1.392(19) |
| C1–N3 | 1.376(8) | C11B–C12B | 1.519(16) | N5B–C18B | 1.49(2) |

Fortsetzung von Tabelle A26:

| | | | | | |
|-----------|------------|----------------|-----------|----------------|-----------|
| C1–N3B | 1.40(2) | N4–C14 | 1.420(6) | C18B–C20B | 1.51(2) |
| N1–C2 | 1.469(4) | N4–C15 | 1.488(4) | C18B–C19B | 1.52(2) |
| C2–C4 | 1.513(5) | N4–C14B | 1.50(2) | N6B–C24B | 1.427(16) |
| C2–C3 | 1.517(5) | C15–C17 | 1.508(5) | N6B–C21B | 1.472(15) |
| N2–C5 | 1.465(4) | C15–C16 | 1.522(5) | C21B–C22B | 1.523(16) |
| C5–C6 | 1.519(5) | C14–N5 | 1.265(6) | C21B–C23B | 1.526(17) |
| C5–C7 | 1.519(5) | C14–N6 | 1.413(7) | C24B–C25B | 1.533(16) |
| N3–C8 | 1.479(7) | N5–C18 | 1.473(6) | C24B–C26B | 1.562(17) |
| N3–C11 | 1.482(6) | C18–C20 | 1.503(7) | | |
| C8–C10 | 1.490(7) | C18–C19 | 1.526(6) | | |
| Si–Pd–Si' | 171.77(5) | N2–C5–C7 | 111.8(3) | N6–C14–N4 | 112.7(4) |
| N4–Si–N2 | 103.31(12) | C6–C5–C7 | 111.2(3) | C14–N5–C18 | 122.5(4) |
| N4–Si–N1 | 102.84(11) | C1–N3–C8 | 117.6(5) | N5–C18–C20 | 109.2(4) |
| N2–Si–N1 | 69.19(11) | C1–N3–C11 | 117.2(5) | N5–C18–C19 | 108.6(4) |
| N4–Si–Pd | 125.12(9) | C8–N3–C11 | 125.2(6) | C20–C18–C19 | 110.5(4) |
| N2–Si–Pd | 119.63(9) | N3–C8–C10 | 112.7(6) | C14–N6–C24 | 117.3(5) |
| N1–Si–Pd | 122.61(9) | N3–C8–C9 | 114.6(6) | C14–N6–C21 | 117.6(4) |
| N4–Si–C1 | 110.20(11) | C10–C8–C9 | 110.3(5) | C24–N6–C21 | 118.3(5) |
| N2–Si–C1 | 34.56(10) | C13–C11–N3 | 115.8(5) | N6–C21–C22 | 116.9(4) |
| N1–Si–C1 | 35.08(11) | C13–C11–C12 | 111.9(5) | N6–C21–C23 | 111.4(4) |
| Pd–Si–C1 | 124.63(9) | N3–C11–C12 | 109.4(6) | C22–C21–C23 | 108.6(5) |
| N2–C1–N1 | 106.5(3) | C1–N3B–C11B | 115.4(14) | N6–C24–C25 | 113.2(7) |
| N2–C1–N3 | 128.2(6) | C1–N3B–C8B | 117.4(16) | N6–C24–C26 | 111.7(6) |
| N1–C1–N3 | 125.2(6) | C11B–N3B–C8B | 126.0(19) | C25–C24–C26 | 110.7(7) |
| N2–C1–N3B | 123.2(18) | C10B–C8B–N3B | 117(2) | N5B–C14B–N6B | 112.6(18) |
| N1–C1–N3B | 129.9(19) | C10B–C8B–C9B | 116.8(16) | N5B–C14B–N4 | 128.6(19) |
| N2–C1–Si | 53.18(15) | N3B–C8B–C9B | 116(2) | N6B–C14B–N4 | 114.3(16) |
| N1–C1–Si | 54.23(14) | C13B–C11B–N3B | 122.9(16) | C14B–N5B–C18B | 118(2) |
| N3–C1–Si | 171.5(4) | C13B–C11B–C12B | 112.5(15) | N5B–C18B–C20B | 108(2) |
| N3B–C1–Si | 165.7(7) | N3B–C11B–C12B | 114.8(15) | N5B–C18B–C19B | 107(3) |
| C1–N1–C2 | 122.4(3) | C14–N4–C15 | 118.8(3) | C20B–C18B–C19B | 110(3) |
| C1–N1–Si | 90.69(18) | C15–N4–C14B | 107.2(12) | C14B–N6B–C24B | 120.5(14) |
| C2–N1–Si | 134.2(2) | C14–N4–Si | 117.4(3) | C14B–N6B–C21B | 126.3(15) |
| N1–C2–C4 | 112.0(3) | C15–N4–Si | 123.7(2) | C24B–N6B–C21B | 109.4(13) |
| N1–C2–C3 | 110.3(3) | C14B–N4–Si | 128.3(12) | N6B–C21B–C22B | 116.8(14) |
| C4–C2–C3 | 110.2(3) | N4–C15–C17 | 115.6(3) | N6B–C21B–C23B | 107.2(13) |
| C1–N2–C5 | 126.6(3) | N4–C15–C16 | 112.4(3) | C22B–C21B–C23B | 114.8(15) |
| C1–N2–Si | 92.3(2) | C17–C15–C16 | 109.9(3) | N6B–C24B–C25B | 110.8(14) |
| C5–N2–Si | 140.9(2) | N5–C14–N6 | 120.5(5) | N6B–C24B–C26B | 107.9(14) |
| N2–C5–C6 | 109.5(3) | N5–C14–N4 | 126.4(5) | C25B–C24B–C26B | 115.0(15) |

Verbindung 29

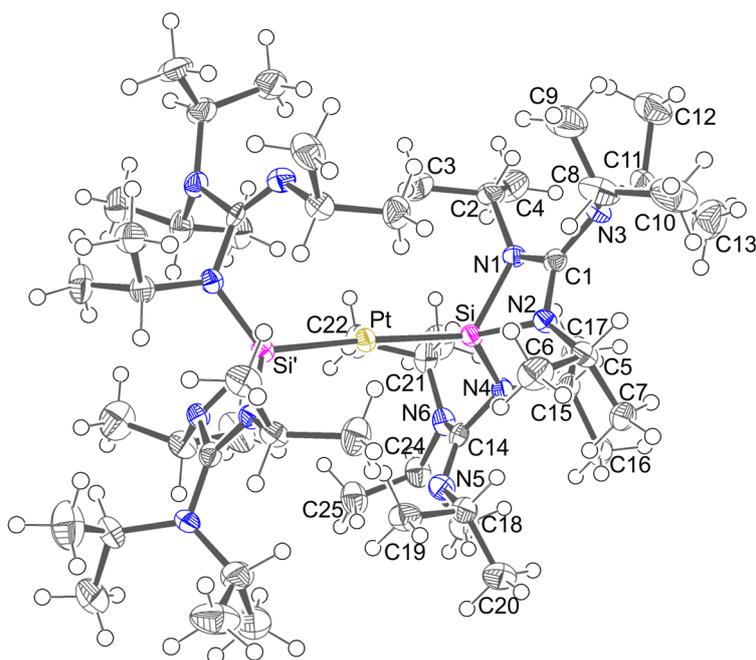


Abbildung A12. Struktur von **29** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 50%).

Tabelle A27. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **29**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| | x | y | z | U_{eq} |
|-----|---------|----------|---------|----------|
| Pt | 2500 | 2500 | 3547(1) | 21(1) |
| Si | 1720(1) | 1502(1) | 3634(1) | 20(1) |
| N1 | 2081(2) | 581(2) | 3382(1) | 22(1) |
| N2 | 1823(2) | 914(2) | 4388(1) | 22(1) |
| N3 | 2521(2) | -218(2) | 4267(2) | 25(1) |
| N4 | 691(2) | 1475(2) | 3451(1) | 22(1) |
| N5 | 122(4) | 2646(3) | 3520(3) | 28(1) |
| N6 | 102(4) | 2037(3) | 2512(3) | 26(1) |
| C1 | 2153(2) | 390(2) | 4032(2) | 22(1) |
| C2 | 2630(2) | 320(2) | 2861(2) | 30(1) |
| C3 | 3137(3) | 916(3) | 2585(3) | 55(1) |
| C4 | 2185(3) | -69(3) | 2304(2) | 53(1) |
| C5 | 1677(2) | 921(2) | 5111(2) | 26(1) |
| C6 | 2115(3) | 1549(2) | 5421(2) | 41(1) |
| C7 | 785(2) | 938(2) | 5276(2) | 33(1) |
| C8 | 3118(3) | -161(2) | 4806(2) | 44(1) |
| C9 | 3962(3) | -282(3) | 4567(3) | 56(1) |
| C10 | 2923(4) | -632(3) | 5421(2) | 62(2) |
| C11 | 2238(3) | -902(2) | 3972(2) | 34(1) |
| C12 | 2891(3) | -1443(3) | 3818(3) | 54(1) |

Fortsetzung von Tabelle A27:

| | | | | |
|------|-----------|----------|----------|--------|
| C13 | 1551(3) | -1229(3) | 4363(3) | 61(1) |
| C14 | 332(6) | 2107(5) | 3196(5) | 20(2) |
| C15 | 195(2) | 819(2) | 3531(2) | 27(1) |
| C16 | -610(2) | 974(2) | 3869(2) | 36(1) |
| C17 | 49(3) | 393(2) | 2902(2) | 42(1) |
| C18 | 238(5) | 2701(5) | 4243(4) | 30(2) |
| C19 | 796(6) | 3309(6) | 4393(6) | 36(2) |
| C20 | -590(5) | 2819(5) | 4560(4) | 46(2) |
| C21 | 707(6) | 1730(5) | 2054(4) | 33(2) |
| C22 | 1353(8) | 2263(7) | 1827(7) | 40(2) |
| C23 | 330(5) | 1379(5) | 1442(3) | 45(2) |
| C24 | -488(3) | 2557(3) | 2245(3) | 35(1) |
| C25 | -233(4) | 3347(3) | 2225(3) | 42(2) |
| C26 | -1303(3) | 2492(4) | 2593(3) | 41(2) |
| C14B | 220(20) | 2043(17) | 3108(13) | 20(2) |
| N5B | 277(11) | 2263(10) | 2525(9) | 36(5) |
| C18B | 783(14) | 1910(12) | 2029(11) | 29(7) |
| C19B | 1423(19) | 2445(18) | 1860(20) | 37(7) |
| C20B | 255(17) | 1742(16) | 1418(12) | 71(9) |
| N6B | -186(10) | 2512(8) | 3548(7) | 34(4) |
| C21B | 29(13) | 2578(13) | 4258(10) | 35(7) |
| C22B | 557(17) | 3236(18) | 4370(18) | 48(9) |
| C23B | -686(18) | 2599(17) | 4731(14) | 71(10) |
| C24B | -703(10) | 3089(9) | 3294(9) | 57(6) |
| C25B | -260(13) | 3693(9) | 2937(11) | 65(6) |
| C26B | -1390(13) | 2795(15) | 2891(14) | 81(9) |

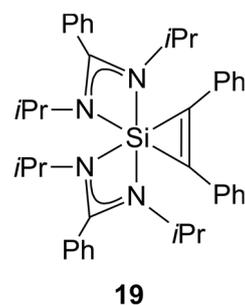
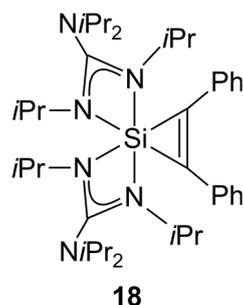
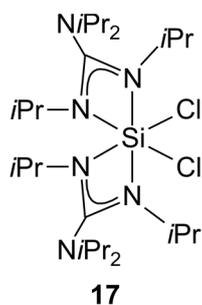
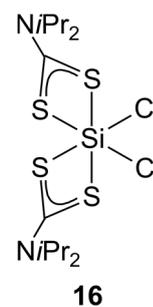
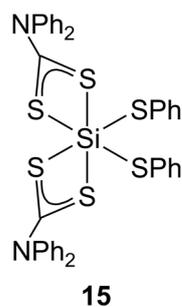
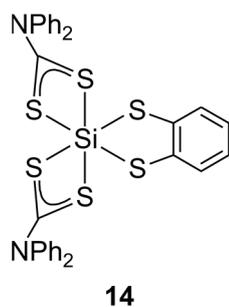
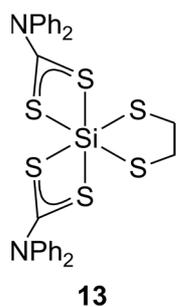
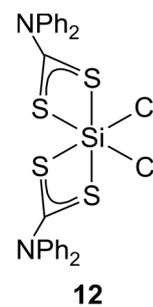
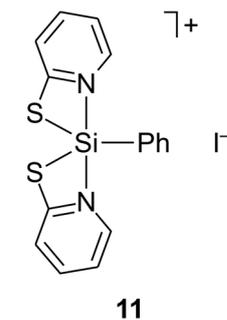
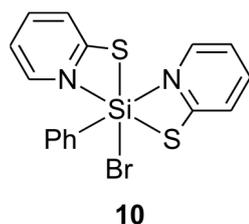
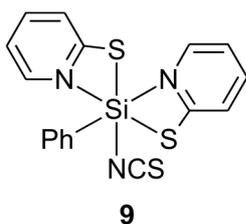
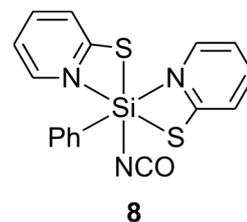
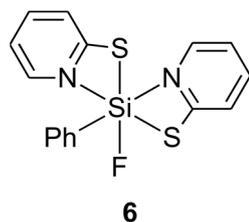
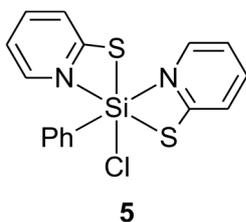
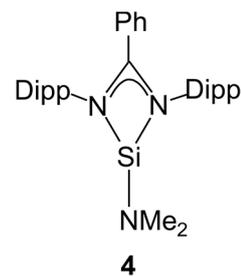
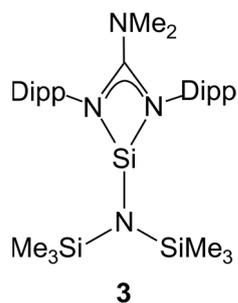
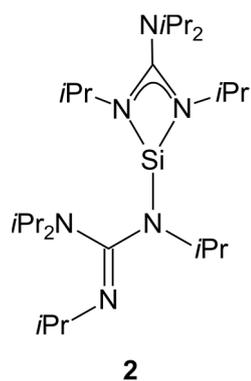
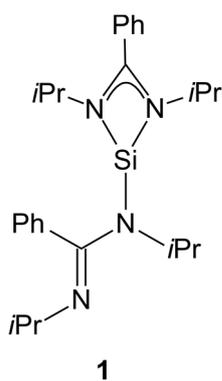
Tabelle A28. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **29**.

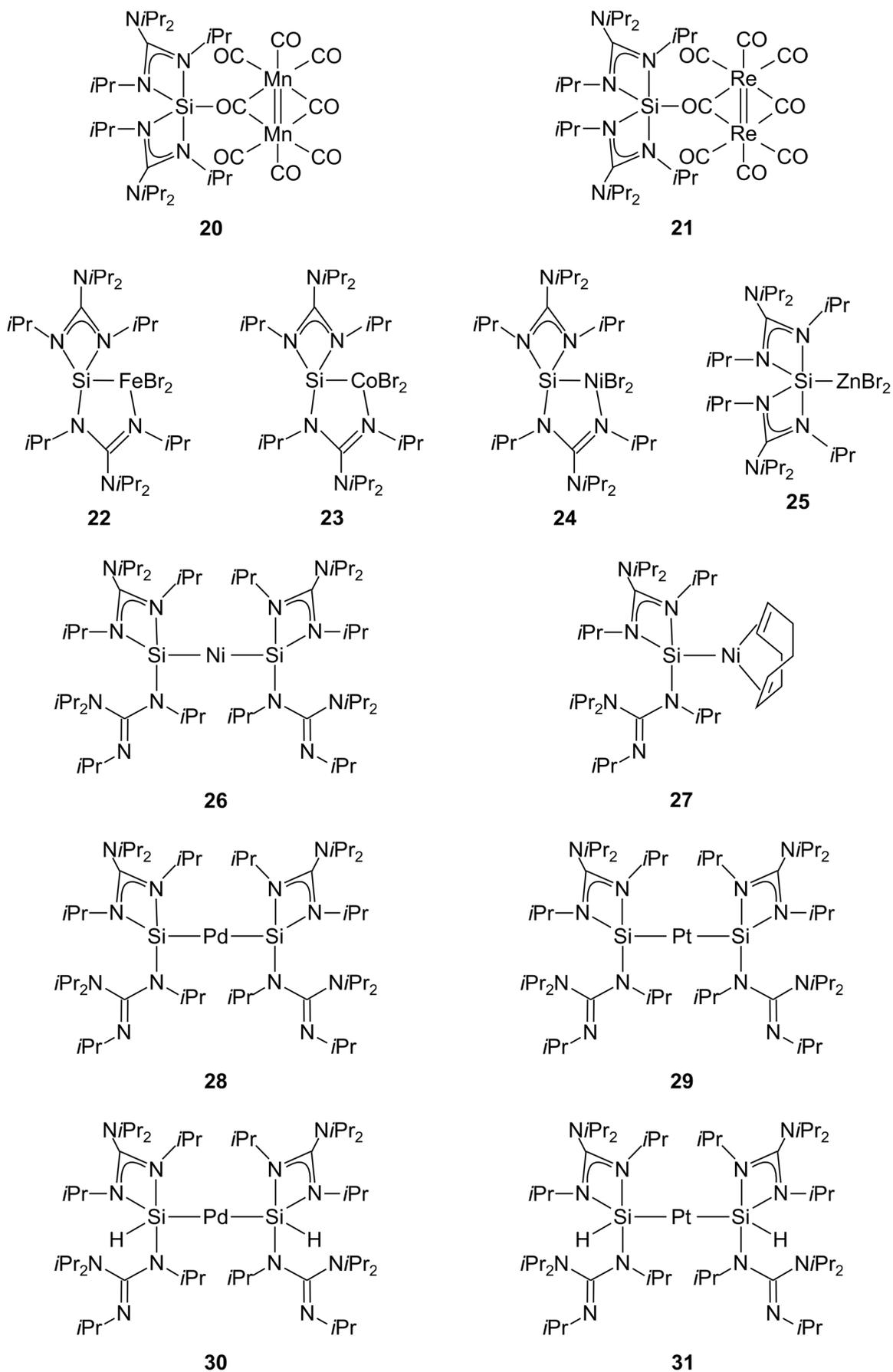
| | | | | | |
|--------|------------|---------|-----------|-----------|-----------|
| Pt-Si | 2.2739(14) | N3-C11 | 1.481(5) | N6-C24 | 1.478(8) |
| Pt-Si' | 2.2740(14) | C8-C9 | 1.497(6) | C21-C23 | 1.520(10) |
| Si-N4 | 1.747(3) | C8-C10 | 1.544(7) | C21-C22 | 1.531(12) |
| Si-N2 | 1.868(3) | C11-C13 | 1.510(6) | C24-C26 | 1.526(8) |
| Si-N1 | 1.886(3) | C11-C12 | 1.511(7) | C24-C25 | 1.531(8) |
| Si-C1 | 2.331(4) | N4-C14 | 1.414(9) | C14B-N5B | 1.24(2) |
| C1-N2 | 1.325(5) | N4-C15 | 1.484(5) | C14B-N6B | 1.41(2) |
| C1-N1 | 1.349(4) | N4-C14B | 1.48(2) | N5B-C18B | 1.455(19) |
| C1-N3 | 1.370(5) | C15-C17 | 1.505(5) | C18B-C19B | 1.50(2) |
| N1-C2 | 1.465(5) | C15-C16 | 1.524(6) | C18B-C20B | 1.53(2) |
| C2-C3 | 1.499(6) | C14-N5 | 1.244(10) | N6B-C24B | 1.465(16) |
| C2-C4 | 1.518(6) | C14-N6 | 1.423(10) | N6B-C21B | 1.466(18) |
| N2-C5 | 1.463(4) | N5-C18 | 1.459(9) | C21B-C23B | 1.52(2) |
| C5-C6 | 1.511(5) | C18-C19 | 1.494(12) | C21B-C22B | 1.52(2) |
| C5-C7 | 1.517(6) | C18-C20 | 1.528(11) | C24B-C26B | 1.499(17) |
| N3-C8 | 1.466(5) | N6-C21 | 1.473(9) | C24B-C25B | 1.522(16) |

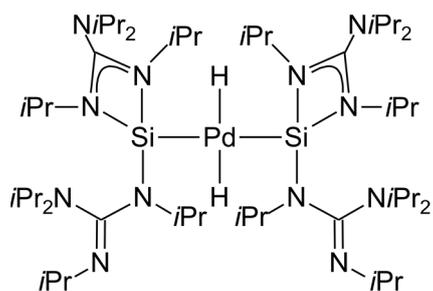
Fortsetzung von Tabelle A28:

| | | | | | |
|-----------|------------|-------------|-----------|----------------|-----------|
| Si–Pt–Si' | 171.21(5) | N2–C5–C6 | 109.3(3) | C19–C18–C20 | 111.4(7) |
| N4–Si–N2 | 103.96(14) | N2–C5–C7 | 112.1(3) | C14–N6–C21 | 116.6(6) |
| N4–Si–N1 | 103.31(14) | C6–C5–C7 | 111.4(3) | C14–N6–C24 | 117.6(6) |
| N2–Si–N1 | 69.63(13) | C1–N3–C8 | 119.5(3) | C21–N6–C24 | 118.9(6) |
| N4–Si–Pt | 124.32(11) | C1–N3–C11 | 115.8(3) | N6–C21–C23 | 112.6(7) |
| N2–Si–Pt | 119.29(10) | C8–N3–C11 | 124.6(3) | N6–C21–C22 | 114.2(8) |
| N1–Si–Pt | 122.86(11) | N3–C8–C9 | 112.9(4) | C23–C21–C22 | 109.3(8) |
| N4–Si–C1 | 110.37(14) | N3–C8–C10 | 113.6(4) | N6–C24–C26 | 111.8(5) |
| N2–Si–C1 | 34.62(12) | C9–C8–C10 | 111.3(4) | N6–C24–C25 | 117.1(5) |
| N1–Si–C1 | 35.34(12) | N3–C11–C13 | 112.4(4) | C26–C24–C25 | 109.4(5) |
| Pt–Si–C1 | 125.23(11) | N3–C11–C12 | 115.3(4) | N5B–C14B–N6B | 114.7(19) |
| N2–C1–N1 | 106.5(3) | C13–C11–C12 | 112.2(4) | N5B–C14B–N4 | 129(2) |
| N2–C1–N3 | 127.5(3) | C14–N4–C15 | 119.4(5) | N6B–C14B–N4 | 114.0(17) |
| N1–C1–N3 | 125.9(3) | C15–N4–C14B | 110.1(17) | C14B–N5B–C18B | 122.4(18) |
| N2–C1–Si | 53.20(18) | C14–N4–Si | 117.6(5) | N5B–C18B–C19B | 105.4(19) |
| N1–C1–Si | 54.00(18) | C15–N4–Si | 122.9(2) | N5B–C18B–C20B | 107.6(18) |
| N3–C1–Si | 171.4(3) | C14B–N4–Si | 126.4(17) | C19B–C18B–C20B | 111(2) |
| C1–N1–C2 | 122.7(3) | N4–C15–C17 | 115.7(3) | C14B–N6B–C24B | 121.2(15) |
| C1–N1–Si | 90.7(2) | N4–C15–C16 | 112.2(3) | C14B–N6B–C21B | 122.5(17) |
| C2–N1–Si | 133.5(2) | C17–C15–C16 | 109.2(3) | C24B–N6B–C21B | 114.5(15) |
| N1–C2–C3 | 111.4(3) | N5–C14–N4 | 127.1(7) | N6B–C21B–C23B | 114.3(18) |
| N1–C2–C4 | 112.1(3) | N5–C14–N6 | 119.8(7) | N6B–C21B–C22B | 110.6(19) |
| C3–C2–C4 | 111.0(4) | N4–C14–N6 | 112.4(7) | C23B–C21B–C22B | 109.8(19) |
| C1–N2–C5 | 127.1(3) | C14–N5–C18 | 122.2(6) | N6B–C24B–C26B | 111.3(15) |
| C1–N2–Si | 92.2(2) | N5–C18–C19 | 109.4(7) | N6B–C24B–C25B | 114.9(14) |
| C5–N2–Si | 140.6(2) | N5–C18–C20 | 107.4(6) | C26B–C24B–C25B | 112.7(16) |

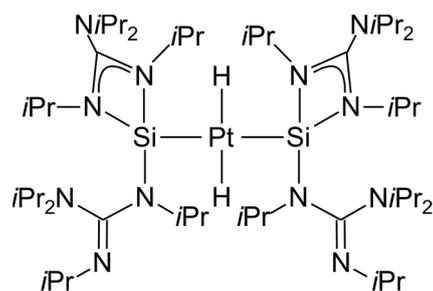
Anhang B: Formelregister



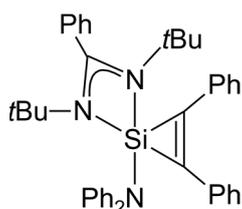




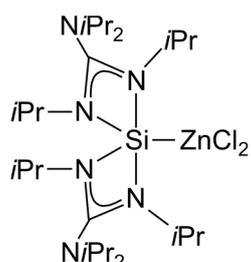
32



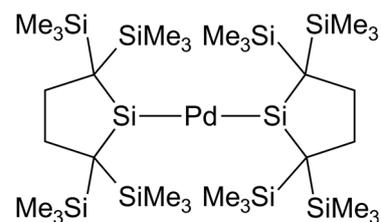
33



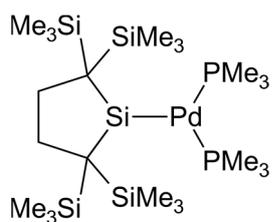
34



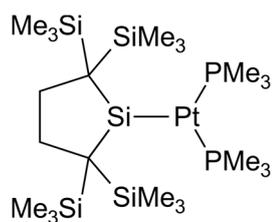
35



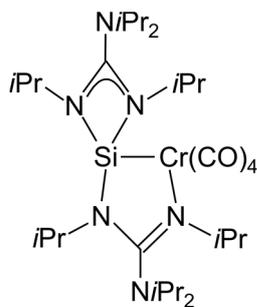
36



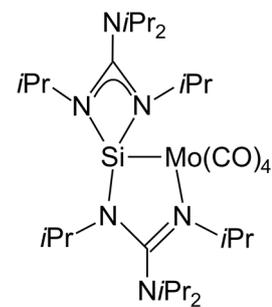
37



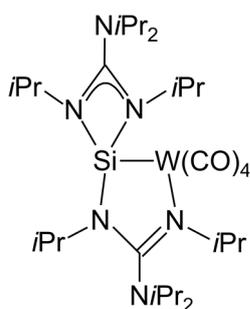
38



39



40



41

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Reinhold Tacke für die Möglichkeit, diese Doktorarbeit anzufertigen, bedanken. Ich danke für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die große wissenschaftliche Freiheit auf dem interessanten Themengebiet und nicht zuletzt für die Möglichkeit, meine Forschungsergebnisse auf zwei internationalen Tagungen präsentieren zu dürfen. Ebenfalls möchte ich mich für das große Vertrauen bedanken, nach kurzer Einarbeitung sämtliche Kristallstrukturen für die Arbeitsgruppe bestimmen zu dürfen.

Besonders bedanken möchte ich mich außerdem bei Herrn Dr. Christian Burschka, der mir bereits während meiner Diplomarbeit in unzähligen Stunden vor dem Computer aber auch am Diffraktometer alle auftretenden Fragen beantwortet hat und auch später (trotz Pensionierung) immer Zeit für Diskussionen zu kniffligen Problemen hatte.

Herrn Dr. Rüdiger Bertermann und Frau Marie-Luise Schäfer danke ich für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren. Ganz besonderer Dank gebührt hierbei Herrn Dr. Rüdiger Bertermann für die Hilfe bei der Interpretation einiger komplexer NMR-Spektren.

Tobias Wehner danke ich für die Aufnahme einiger Pulverdiffraktogramme. Für die Bestimmung des magnetischen Moments nach der Evans-Methode bedanke ich mich bei Heidi Schneider. Ich möchte außerdem Hauke Kelch für die Aufnahme einiger UV/VIS-Spektren sowie Sascha Stellwag-Konertz für die Aufnahme der IR-Spektren danken. Für die Durchführung der Elementaranalysen danke ich Frau Liselotte Michels und Frau Sabine Timmroth.

Ich möchte mich außerdem bei unseren Kooperationspartnern Herrn Prof. Dr. F. Matthias Bickelhaupt, Frau Dr. Célia Fonseca Guerra und Herrn Dr. Jordi Poater in Amsterdam für die quantenchemischen Berechnungen bedanken.

Frau Loretta Tietze und Frau Cornelia Walter danke ich für die Hilfe bei vielen organisatorischen und administrativen Dingen. Ich danke Herrn Berthold Fertig für die schnellen Reparaturen und Umbauten der Glasgeräte. Ebenso danke ich den Herren Alfred Scherzer, Alois Ruf, Manfred Reinhart und Wolfgang Obert für die Hilfsbereitschaft bei technischen Problemen aller Art.

Besonders bedanken möchte ich mich aber auch bei meinen ehemaligen Laborkollegen Julian Friedrich und Matthew Smith, die beide immer für einen Spaß zu haben waren und den mitunter frustrierenden Alltag immer wieder erheitert haben.

Den Arbeitskreisen von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig und Herrn Prof. Dr. Udo Radius danke ich für die großzügige Bereitstellung einiger Chemikalien sowie für Anregungen und Hinweise im Bereich der Übergangsmetallchemie.

Ebenso möchte ich mich auch bei meinen beiden Forschungspraktikanten Jimmy Jeske und Andreas Eisenhut für die Mitarbeit bedanken.

Für eine gute Arbeitsatmosphäre bedarf es vieler netter Kollegen, etlicher Gespräche und Diskussionen über und fernab der Chemie. Dafür möchte ich mich bei meinen ehemaligen Kollegen André Berkefeld, Steffen Dörrich, Julia Ehbets, Markus Fischer, Bettina Förster, Julian Friedrich, Marcel Geyer, Josef Gluyas, Konstantin Junold, Dorit Kloß, Claudia Kobelt, Nadine Laskowski, Felix Mück, Marco Nutz, Sarah Schweeberg, Katharina Sinner, Matthew Smith und Jörg Weiß bedanken.

Für die gründliche Durchsicht dieser Arbeit darf ich mich bei Dr. Felix Mück und Dr. Jörg Weiß bedanken.

Einen letzten wichtigen Dank möchte ich meiner Frau Christina und meiner Familie aussprechen. Ihr habt mich während des gesamten Studiums und der zurückliegenden Promotion fortwährend unterstützt, gefördert und den Glauben an mich nie verloren. Vielen Dank!