

Zweiwertige Übergangsmetallhypersilanide

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Patrick Dominik Trutzel

geb. in Bobenheim-Roxheim

Mainz, 2016

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 22.12.2016

1. Einleitung	1
1.1 Einführungsreagenzien für Hypersilylgruppen	1
1.2 Übergangsmetall-Alkyl- und Silylkomplexe	6
1.2.1 Chrom-Verbindungen	10
1.2.2 Mangan-Verbindungen	12
1.2.2.1 ESR-Spektroskopie an Mangan-Verbindungen	16
1.2.3 Eisen-Verbindungen	18
1.2.3.1 ESR-Spektroskopie an Eisen-Verbindungen	24
1.2.3.2 Mößbauerspektroskopie an Eisen-Verbindungen	24
1.2.4 Cobalt-Verbindungen	29
1.2.4.1 ESR-Spektroskopie an Cobalt-Verbindungen	31
1.2.5 Nickel-Verbindungen	33
1.3 N-Heterocyclische Carbene	35
1.3.1 NHC-kordinierte Metallhypersilanide	39
2. Gang der Untersuchungen	43
2.1 Edukte	44
2.1.1 Silane und Kaliumhypersilanid	44
2.1.2 N-Heterocyclisches Carben	46
2.1.3 Übergangsmetallhalogenide	47
2.1.3.1 Mangan(II)-halogenide	48
2.1.3.2 Eisen(II)-halogenide	50
2.1.3.3 Cobalt(II)-halogenide	55
2.1.3.4 Nickel(II)-halogenide	57
2.2 Zweiwertige Übergangsmetallhypersilanide	58
2.2.1 Mangan(II)-hypersilanide	58
2.2.1.1 Synthese von Dihypersilylbis(tetrahydrofuran)mangan(II) (IX)	58
2.2.1.1A Synthese aus Mangan(II)-iodid	58
2.2.1.1B Synthese aus Mangan(II)-chlorid	68
2.2.1.1C Reaktion von Dihypersilylbis(tetrahydrofuran)mangan(II) (IX) mit Kalium	74
2.2.1.2 Synthese von Dihypersilyl(tetramethylethylendiamin)mangan(II) (2)	76
2.2.1.3 Syntheseversuch von Chloridohypersilyl(tetramethylethylen-diamin)mangan(II) (3)	85

2.2.1.4	Synthese von Dihypersilyl(1,3-di- <i>iso</i> -propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-yliden)mangan(II) (4)	88
2.2.1.4A	Synthese aus Mangan(II)-chlorid	89
2.2.1.4B	Synthese aus Dihypersilyl(tetramethylethyldiamin)-mangan(II) (2)	96
2.2.1.5	Synthese von Dihypersilylbis(1,3-di- <i>iso</i> -propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-thion)mangan(II) (7)	102
2.2.1.6	Reaktion von Dihypersilylbis(tetrahydrofuran)mangan(II) (IX) mit Neopentyllithium	103
2.2.2	Eisen(II)-hypersilanide	106
2.2.2.1	Synthese von Dihypersilylbis(tetrahydrofuran)eisen(II) (9)	106
2.2.2.1A	Syntheseversuch aus Eisen(II)-bromid und Eisen(II)-iodid	107
2.2.2.1B	Synthese aus Eisen(II)-chlorid	111
2.2.2.1C	Bildung eines Eisen(III)-silanolats	123
2.2.2.2	Synthese von Dihypersilyl(tetramethylethyldiamin)eisen(II) (10)	124
2.2.2.3	Synthese von Chloridohypersilyl(tetramethylethyldiamin)-eisen(II) (11)	138
2.2.2.4	Synthese von Dihypersilyl(1,3-di- <i>iso</i> -propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-yliden)eisen(II) (13)	147
2.2.2.4A	Syntheseversuch aus Eisen(II)-chlorid	148
2.2.2.4B	Synthese aus Dihypersilyl(tetramethylethyldiamin)eisen(II) (10) im NMR-Maßstab	149
2.2.2.4C	Syntheseversuch aus Dihypersilyl(tetramethylethyldiamin)-eisen(II) (10)	153
2.2.3	Cobalt(II)-hypersilanide	154
2.2.3.1	Syntheseversuch von Dihypersilylbis(tetrahydrofuran)-cobalt(II) (15)	154
2.2.3.2	Syntheseversuch von Dihypersilyl(tetramethylethyldiamin)-cobalt(II) (16)	156
2.2.3.3	Syntheseversuch von Dihypersilyl(1,3-di- <i>iso</i> -propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-yliden)cobalt(II) (17)	158
2.2.4	Nickel(II)-hypersilanide	159
2.2.4.1	Syntheseversuch von Dihypersilylbis(tetrahydrofuran)-nickel(II) (18)	159
2.2.4.2	Syntheseversuch von Dihypersilyl(tetramethylethyldiamin)-nickel(II) (19)	161
2.2.4.3	Syntheseversuch von Chloridohypersilyl(tetramethylethylen-diamin)nickel(II) (20)	162

2.2.5 Chrom(II)-hypersilanide	163
2.2.5.1 Syntheseversuch von Dihypersilyl(tetramethylethylendiamin)- chrom(II) (21)	163
2.2.6 Vergleich analytischer Daten	164
3. Experimenteller Teil	175
3.1 Arbeitsweise	175
3.2 Analysemethoden	175
3.2.1 Elektronenabsorptionsspektroskopie	175
3.2.2 Elektronenspinresonanzspektroskopie	176
3.2.3 Kernspinresonanzspektroskopie	176
3.2.4 Magnetische Messungen	177
3.2.5 Mößbauerspektroskopie	177
3.2.6 Röntgendiffraktometrie	178
3.3 Synthesen und analytische Daten	179
3.3.1 Vorstufen	179
3.3.1.1 Synthese von Tetrakis(trimethylsilyl)silan (I)	179
3.3.1.2 Synthese von Kaliumhypersilanid (II)	180
3.3.1.3 Synthese von 1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol- 2-thion (III)	182
3.3.1.4 Synthese von 1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol- 2-yliden (IV)	183
3.3.2 Übergangsmetallhypersilanide	184
3.3.2.1 Synthese von Dihypersilylbis(tetrahydrofuran)mangan(II) (IX)	184
3.3.2.2 Synthese von Dihypersilyl(tetramethylethylendiamin)- mangan(II) (2)	186
3.3.2.3 Synthese von Dihypersilyl(1,3-di- <i>iso</i> -propyl-4,5-dimethyl-2,3- dihydroimidazol-2-yliden)mangan(II) (4)	187
3.3.2.4 Synthese von Dihypersilyl(tetramethylethylendiamin)eisen(II) (10)	188
3.3.2.5 Synthese von Chloridohypersilyl(tetramethylethylendiamin)- eisen(II) (11)	189
4. Zusammenfassung und Ausblick	191

5. Nummerierte Verbindungen	202
6. Abkürzungsverzeichnis	205
7. Literaturverzeichnis	207
8. Anhang	211
8.1 Spektren	211
8.2 Simulationen	222
8.3 Kristallstrukturdaten	227
8.3.1 Kristallstrukturdaten von $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (IX)	227
8.3.2 Kristallstrukturdaten von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{THF})_4][\text{Co}_3(\text{THF})]_2$ (1)	232
8.3.3 Kristallstrukturdaten von $[\text{MnHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (2)	239
8.3.4 Kristallstrukturdaten von $[\text{MnHyp}_2(\text{Me}^i\text{liPr})]$ (4)	246
8.3.4.1 Modifikation 1	246
8.3.4.2 Modifikation 2	256
8.3.5 Kristallstrukturdaten von $[\text{MnSdi}_2(\text{Me}^i\text{liPr})_2]$ (5)	263
8.3.6 Kristallstrukturdaten von $[\{\text{MnHyp}(\text{Me}^i\text{liPr})\}_2(\mu\text{-OH})_2]$ (6a)	274
8.3.7 Kristallstrukturdaten von $[\text{FeHyp}_2(\text{THF})_2]$ (9)	280
8.3.8 Kristallstrukturdaten von $[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (10)	285
8.3.9 Kristallstrukturdaten von $[\text{FeClHyp}(\text{TMEDA})]$ (11)	292

1. Einleitung

Thema dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung zweiwertiger Übergangsmetallhypersilanide von Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt und Nickel. Metallhypersilanide sind metallorganische Moleküle mit mindestens einer Metall-Hypersilylbindung. *Wiberg*^[1] gab 1993 auf dem Xth International Symposium on Organosilicon Chemistry in Poznań der Tris(trimethylsilyl)silyl-Gruppe ($-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$) den Trivialnamen Hypersilyl (-Hyp). Deren Anion wird entsprechend Hypersilanid ($(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^-$ bzw. Hyp^-) und die Stammverbindung Hypersilan ($\text{HSi}(\text{SiMe}_3)_3$ bzw. HHyp) genannt.

Die Idee hinter dieser Namensgebung^[2] ist folgende: Die erstaunlich inerte^[3a] Tris(*tert*-butyl)silyl-Gruppe ($-\text{Si}(\text{CMe}_3)_3$) ist deutlich größer als eine Trimethylsilyl-Gruppe ($-\text{SiMe}_3$), weswegen diese Supersilyl genannt wird. Das Ersetzen aller siliziumgebundenen Kohlenstoffatome im Supersilyl durch Siliziumatome führt zu einer Gruppe mit deutlich höherem Siliziumgehalt, welche deshalb den Namen Hypersilyl trägt.

Auf den folgenden Seiten werden die Vorteile der Nutzung von Hypersilylgruppen in der metallorganischen Synthese geschildert und die in wissenschaftlichen Veröffentlichungen typischen Einführungsreagenzien für diese vorgestellt. Neben einem Überblick über die literaturbekannten Silanide der oben genannten fünf Metalle werden in den folgenden Unterkapiteln auch deren deutlich länger und umfangreicher erforschte Alkanide erwähnt, da diese für den Vergleich von analytischen Daten herangezogen werden müssen. Weiterhin werden N-heterocyclische Carbene (NHCs) und von diesen koordinierte Metallhypersilanide aus der Literatur vorgestellt, da in dieser Arbeit zu jener noch recht neuen Kombination (erste Veröffentlichung 2011, siehe Kapitel 1.3.1) von Carben- und Hypersilylchemie ein Beitrag geleistet wird.

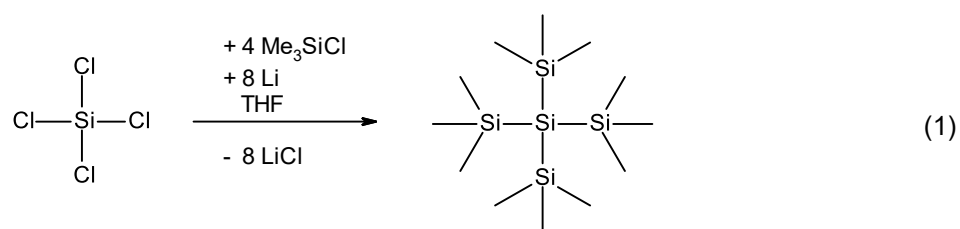
1.1 Einführungsreagenzien für Hypersilylgruppen

Wie *Wilkinson*^[3b] bereits 1970 feststellte, besteht das größte Problem bei der Handhabung und Lagerung von metallorganischen Verbindungen nicht in einer geringen thermodynamischen Stabilität, sondern einer kinetischen Labilität. Ein vermeidbares Problem ist hierbei die β -Hydrideliminierung, welche zum Zerfall von Metallalkaniden und -silaniden in Metallhydrid und Alken bzw. Silen β -ständigen Wasserstoff benötigt.

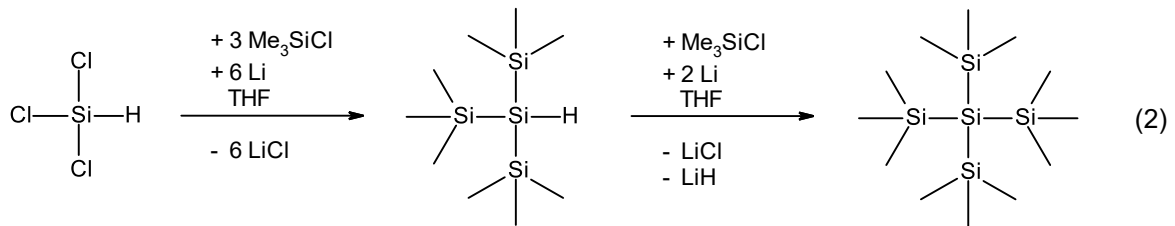
Liganden, welche wie die Hypersilylgruppe diese Voraussetzung nicht erfüllen, sind daher besser für die Synthese von metallorganischen Verbindungen geeignet.

Der große sterische Anspruch von Hypersilylgruppen ermöglicht die Synthese nieder-valenter^[4] und koordinativ ungesättigter^{[3a][5][6]} Verbindungen und erhöht deren kinetische Stabilität^[4a]. Durch die Trimethylsilylgruppen wird die Moleküloberfläche lipophil, wodurch die Löslichkeit^{[4a][4b]} hypersilylhaltiger Substanzen in den inerten Alkanen ermöglicht wird. Dieser Punkt ist besonders wichtig für die Verbindungen der schweren Alkalimetalle Natrium bis Cäsium, da sich deren Organyle typischerweise nur in Lösungsmitteln lösen, mit denen sie auch reagieren^[3c]. In Alkanen sind diese normalerweise unlöslich. Ein weiterer Vorteil der Trimethylsilylgruppen ist, dass diese die am zentralen Siliziumatom befindliche negative Ladung des Hypersilanid-Anions stabilisieren^[7] können.

Die zwei weitverbreitetsten Reagenzien zur nukleophilen Einführung von Hypersilylgruppen sind Lithium- und Kaliumhypersilanid (LiHyp und KHyp). Diese beiden pyrophoren Chemikalien werden aus dem luftstabilen Tetrakis(trimethylsilyl)silan ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$) hergestellt, welches das erste Mal 1964 von *Gilman* und *Smith*^[8] synthetisiert worden ist. Die Reaktion von Tetrachlorsilan (SiCl_4) und Trimethylchlorsilan (ClSiMe_3) mit Lithiumdraht wurde in Tetrahydrofuran (THF) durchgeführt (siehe Gleichung 1).



Fünf Jahre später, 1969, wurde eine alternative Synthese des Tetrakis(trimethylsilyl)silans von *Bürger* und *Kilian*^[9] vorgestellt. Hierbei wurde als Edukt Trichlorsilan (HSiCl_3) an Stelle von Tetrachlorsilan verwendet, auf die wässrige Aufarbeitung verzichtet und neben dem tetrasilylsubstituierten Silan auch die Flüssigkeit Hypersilan ($\text{HSi}(\text{SiMe}_3)_3$) erhalten (siehe Gleichung 2).



Die Kristallstruktur des Tetrakis(trimethylsilyl)silans wurde erst 1993 von *Stalke*^[10] veröffentlicht (siehe Abbildung 1). Nicht koordinierendes eingelagertes Lösungsmittel (hier je Silanmolekül ein Molekül THF) und Wasserstoffatome werden in diesem Fall wie auch im Folgenden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

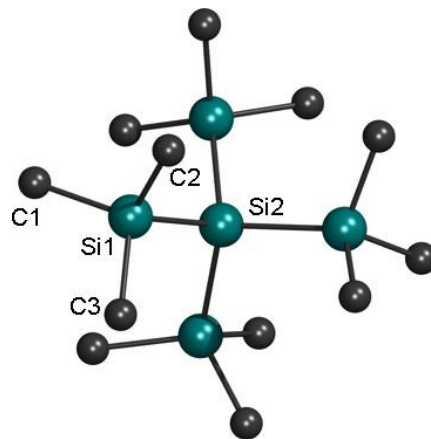
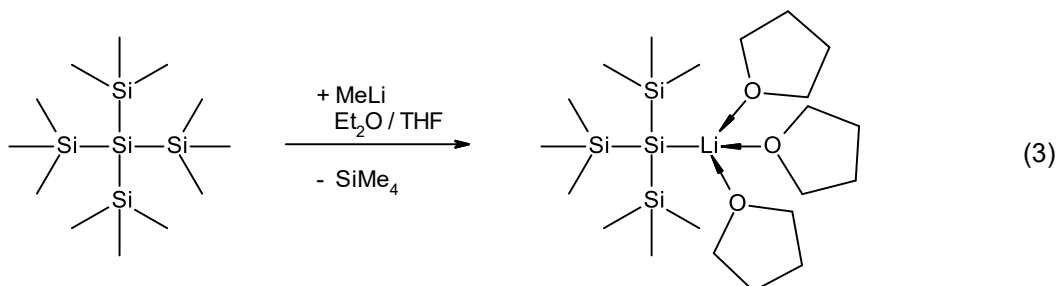


Abbildung 1: Kristallstruktur^[10] von Tetrakis(trimethylsilyl)silan

Das erste bekannte Metallhypersilanid, Lithiumhypersilanid, erschien 1965 in einem Artikel von *Gilman* und *Smith*^[11]. Es wurde durch die Reaktion von Tetrakis(trimethylsilyl)silan mit Methyllithium (MeLi) in einem Gemisch von Diethylether (Et₂O) und THF hergestellt (siehe Gleichung 3).



Eine vollständige Aufklärung der Struktur der Verbindung war aber zu jenem Zeitpunkt nicht möglich. Untersuchungen zur Reaktivität des Lithiumhypersilanids wurden 1968^[12] durchgeführt und *Brook*^[13] konnte 1982 durch NMR-Messungen an isolierten Kristallen die vollständige Zusammensetzung aufklären: Jedes Molekül Lithiumhypersilanid wird von drei Molekülen THF koordiniert. Die Kristallstruktur der THF-haltigen

Spezies $[\text{LiHyp}(\text{THF})_3]$ wurde schließlich 1993 sowohl von *Stalke*^[10], als auch von *Power*^[14] veröffentlicht (siehe Abbildung 2).

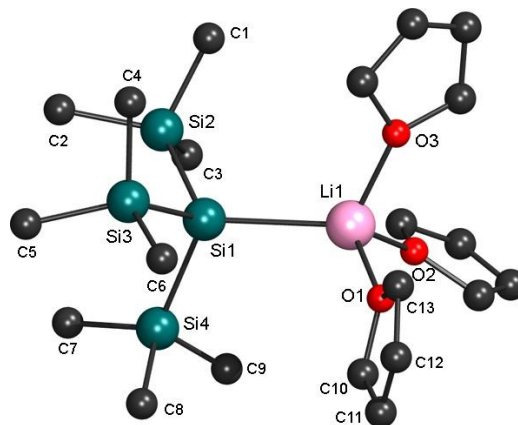


Abbildung 2: Kristallstruktur^[14] von $[\text{LiHyp}(\text{THF})_3]$

Basenfreies Lithiumhypersilanid hat das erste Mal von *Hartmann*^{[4a][15]} 1988 im Rahmen seiner Dissertation aus Dihypersilylquecksilber (HgHyp_2) mit elementarem Lithium in *n*-Pentan erzeugt werden können. Röntgendiffraktometrische Messungen sind zu jenem Zeitpunkt aber an Phasenumwandlungen^[4c] der Substanz gescheitert. Die in der Cambridge Structural Database (CSD) hinterlegte Kristallstruktur des basenfreien Dimers ($[\text{LiHyp}]_2$) stammt aus *Klinkhammers* Habilitation^[4d] von 1998 (siehe Abbildung 3), in welcher die Synthese^[4e] basierend auf Dihypersilylzink (ZnHyp_2) in heißem *n*-Heptan bevorzugt worden ist (siehe Gleichung 4).

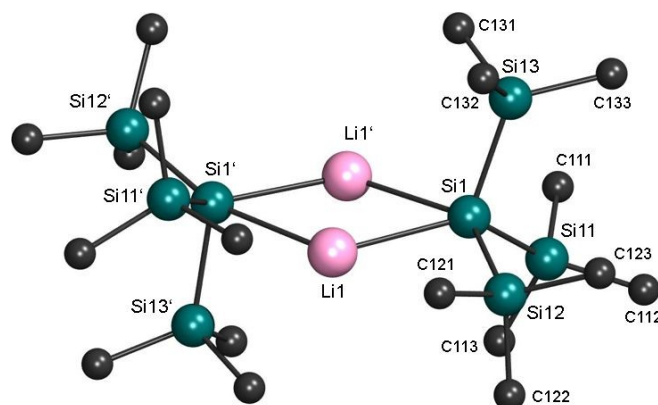
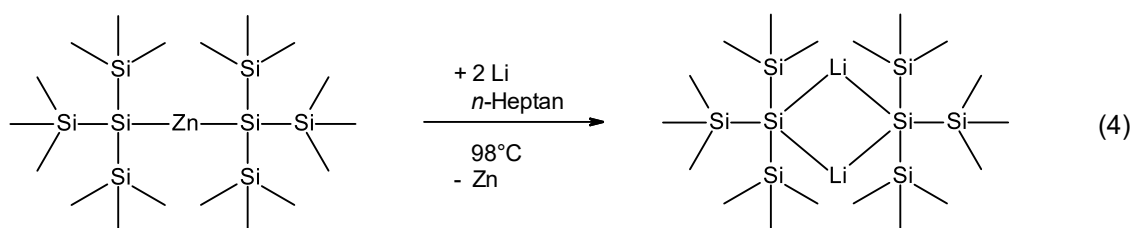
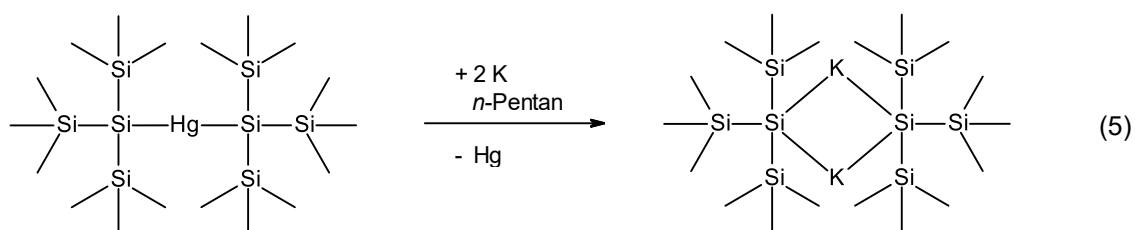


Abbildung 3: Kristallstruktur^[4d] von $[\text{LiHyp}]_2$

Lithiumhypersilanid ist (meistens in Form des THF-Adduktes) heute noch das am häufigsten eingesetzte Reagenz zur nukleophilen Einführung von Hypersilylgruppen.

Während 23 Jahre zwischen der ersten Synthese von Lithiumhypersilanid und dem Erhalt der basenfreien Substanz verstrichen, konnte Kaliumhypersilanid 1993 direkt basenfrei von *Klinkhammer*^[16] dargestellt werden. Hierfür wurde wie bei *Hartmann*^[15] die Synthese von Dihypersilylquecksilber mit dem Alkalimetall in *n*-Pentan gewählt (siehe Gleichung 5). Die Kristallstruktur^[17] ist analog zu der des basenfreien Lithiumhypersilanids als Dimer ($[\text{KHyp}]_2$; siehe Abbildung 4) aufgebaut.



Durch Zugabe von Benzol wird das Dimer aufgebrochen. In der resultierenden Kristallstruktur^[17] wird Kalium von drei Benzolmolekülen koordiniert ($[\text{KHyp}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3]$; siehe Abbildung 4).

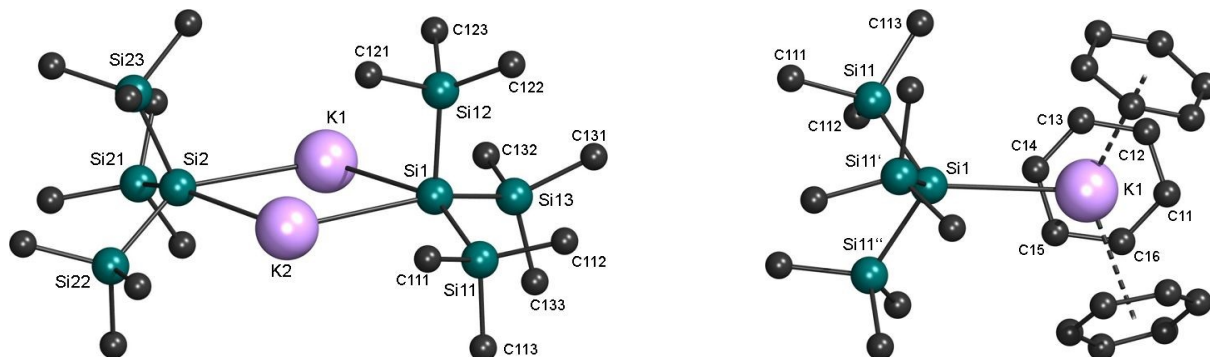
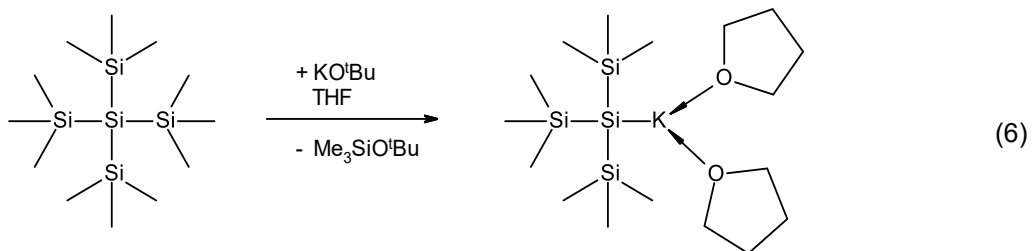


Abbildung 4: Kristallstrukturen^[17] von $[\text{KHyp}]_2$ (links) und $[\text{KHyp}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3]$ (rechts)

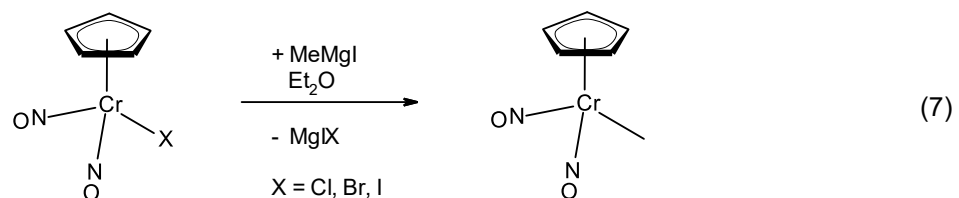
Marschner veröffentlichte 1998^[18] bis 2002^[19] eine alternative Route zu basenfreiem Kaliumhypersilanid, in der auf die aufwendig zu synthetisierenden Hypersilanide der Zinkgruppe verzichtet und somit auch giftige Nebenprodukte wie beispielsweise elementares Quecksilber vermieden werden konnten. An deren Stelle trat kommerziell erhältliches Kalium-*tert*-butanolat (KO^tBu), welches in einer nukleophilen Substitution mit Tetrakis(trimethylsilyl)silan in THF reagierte (siehe Gleichung 6). Es wurde zuerst Hypersilylbis(tetrahydrofuran)kalium ($[\text{KHyp}(\text{THF})_2]$) erhalten, aber durch Erhitzen im

Hochvakuum konnte anschließend der koordinierende Ether entfernt werden, wodurch basenfreies Kaliumhypersilanid zurückblieb.

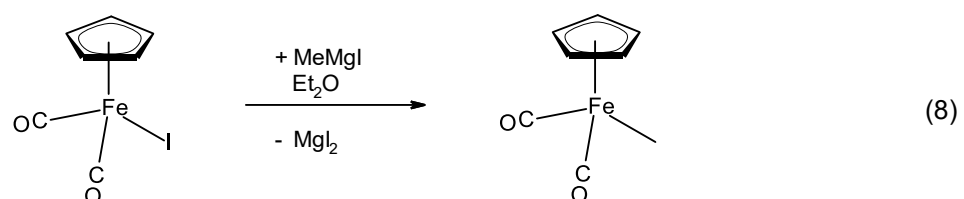


1.2 Übergangsmetall-Alkyl- und Silylkomplexe

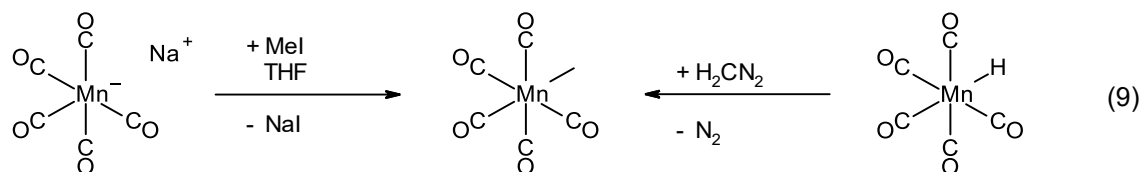
Die ersten isolierten und charakterisierten Übergangsmetall-Alkylkomplexe von Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt und Nickel sind seit den Fünfziger- und Sechzigerjahren literaturbekannt. 1956 veröffentlichte *Wilkinson*^[20] einen Artikel über Alkyl- und Arylderivate der Cyclopentadienylverbindungen von Chrom, Molybdän, Wolfram und Eisen. Hierbei konnte aus Cyclopentadienylhalogenidodinitrosylchrom(0) ($[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{X}(\text{NO})_2]$; X = Cl, Br, I) durch Umsetzung mit Methylmagnesiumiodid (MeMgI) in Diethylether in vierzig- bis sechzigprozentiger Ausbeute (je nach eingesetztem Halogenid) durch Substitution des Halogenidions Cyclopentadienylmethyl-dinitrosylchrom(0) ($[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}(\text{NO})_2]$) erhalten werden (siehe Gleichung 7).



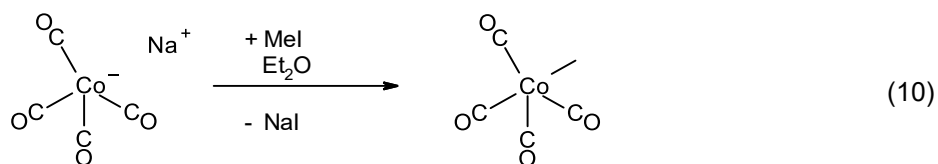
In einer analogen Reaktion wurde aus Dicarboxylcyclopentadienylidoeisen(II) ($[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{I}(\text{CO})_2]$) in fünfzigprozentiger Ausbeute Dicarboxylcyclopentadienylmethyl-eisen(II) ($[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}(\text{CO})_2]$) hergestellt (siehe Gleichung 8). Beide Verbindungen erwiesen sich als diamagnetisch, wodurch diese via Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie, von englisch Nuclear Magnetic Resonance) vermessen werden konnten.



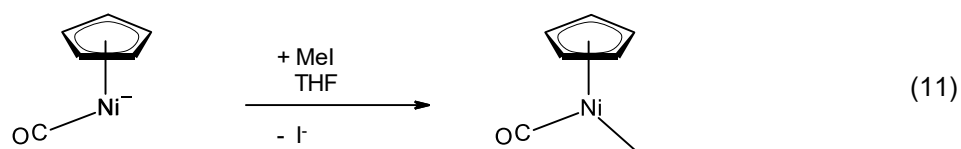
Ein Jahr später, 1957, konnten *Coffield*^[21] und *Hieber*^[22] unabhängig voneinander Pentacarbonylmethylmangan(I) ($[\text{MnMe}(\text{CO})_5]$) aus Natriumpentacarbonylmanganat(-I) ($[\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]]$) mit Iodmethan (MeI) in THF bzw. aus Pentacarbonylhydridomangan(I) ($[\text{MnH}(\text{CO})_5]$) mit Diazomethan (H_2CN_2) synthetisieren (siehe Gleichung 9).



1958 folgte *Hiebers*^[23] Tetracarbonylmethylcobalt(I) ($[\text{CoMe}(\text{CO})_4]$) aus der Umsetzung von Natriumtetracarbonylcobaltat(-I) ($[\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]]$) mit Iodmethan in Diethylether (siehe Gleichung 10).



1964 gelang schließlich *Stone*^[24] die Herstellung des ersten Nickelalkylkomplexes Carbonylcyclopentadienylmethylnickel(II) ($[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Me}(\text{CO})]$) durch Zugabe von Carbonylcyclopentadienylnickolat(0) ($[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]^-$) mit Iodmethan in THF (siehe Gleichung 11).



Seit dieser Zeit wurde eine Vielzahl von Alkyl- und Silylkomplexen dieser fünf Metalle veröffentlicht. In der Kristallstrukturdatenbank sind mittlerweile (Stand 24.02.2016) 2335 Einträge für das Motiv $\text{M-CRR}'\text{R}''$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{R}, \text{R}', \text{R}'' = \text{H}, \text{C}, \text{Si}$) zu finden, aber nur 331 für $\text{M-SiRR}'\text{R}''$. Dies zeigt, dass eindeutig charakterisierte Übergangsmetallsilanide deutlich seltener sind als deren verwandte Alkanide. In den Abbildungen 5 bis 9 zeigen Histogramme die Anzahl der veröffentlichten Kristallstrukturen mit diesen Molekülausschnitten je Jahr von 1959 bis Februar 2016, sortiert nach den Übergangsmetallzentren der Komplexe.

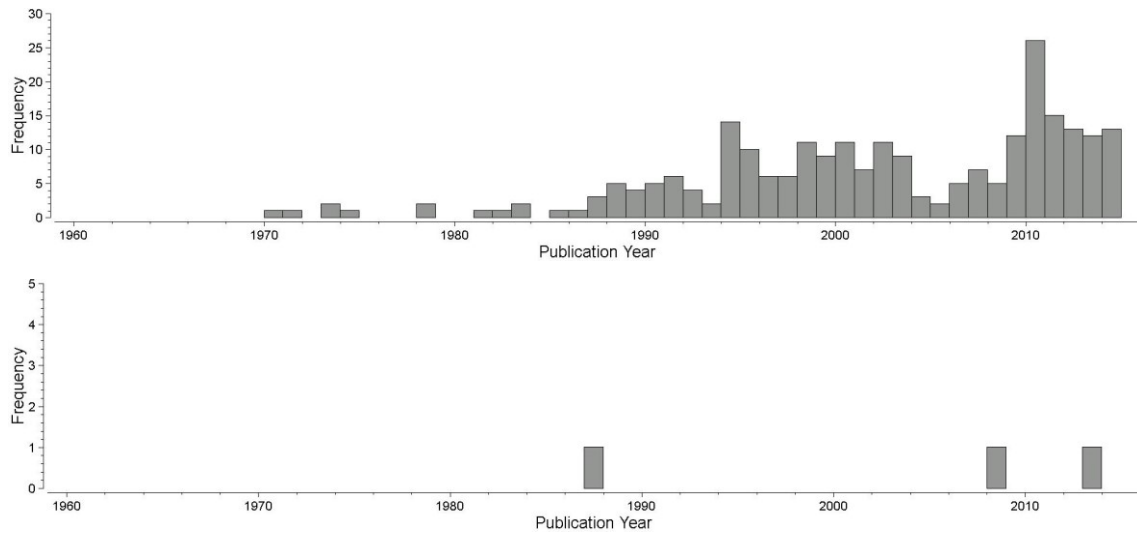


Abbildung 5: 249 kristalline Chromalkanide und 3 Chromsilanide

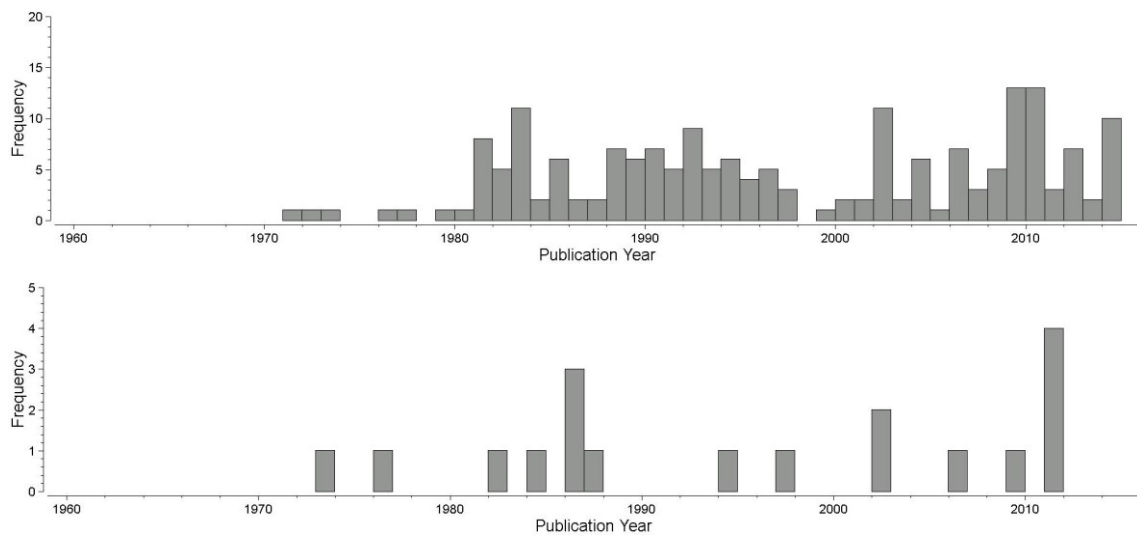


Abbildung 6: 188 kristalline Manganalkanide und 18 Mangansilanide

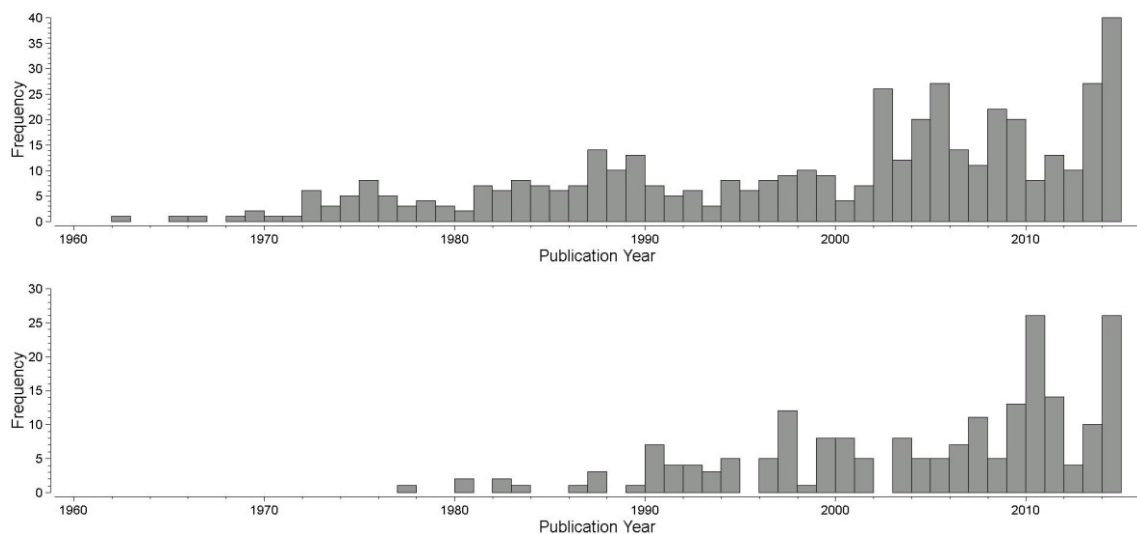


Abbildung 7: 457 kristalline Eisenalkanide und 207 Eisensilanide

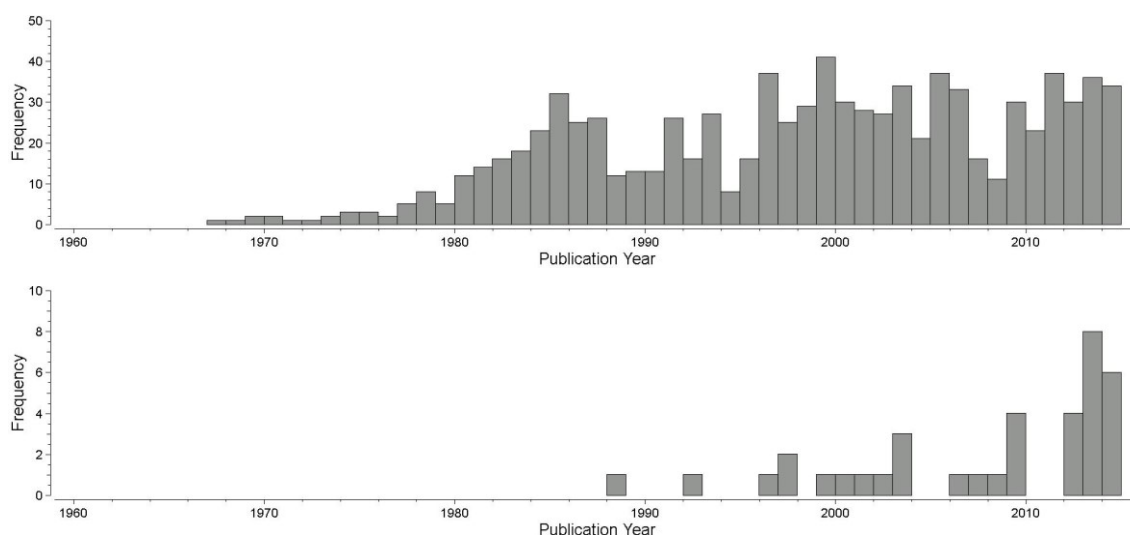


Abbildung 8: 892 kristalline Cobaltalkanide und 37 Cobaltsilanide

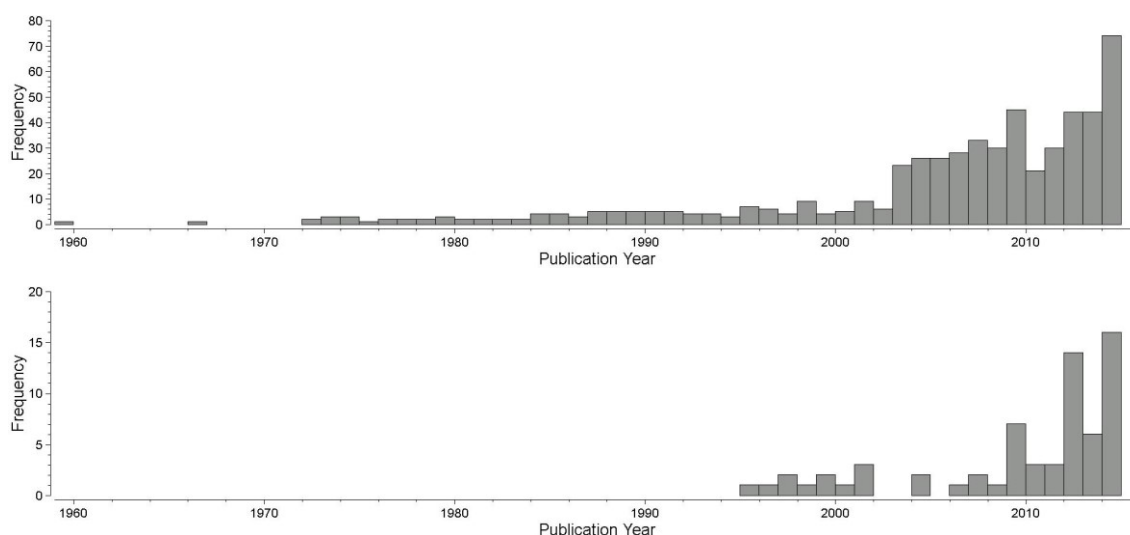
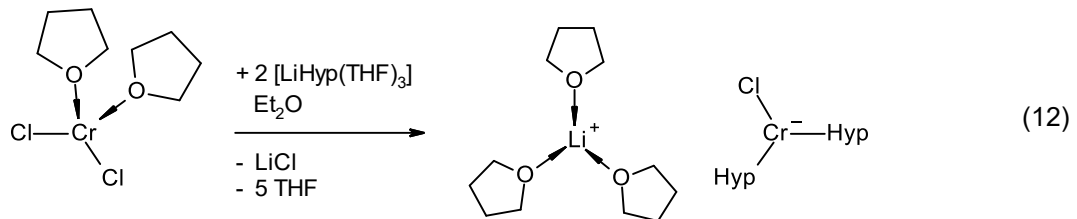


Abbildung 9: 549 kristalline Nickelalkanide und 66 Nickelsilanide

In den nächsten Kapiteln werden die bereits literaturbekannten Silanide von Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt und Nickel mit regulären und modifizierten Hypersilylgruppen vorgestellt. Weiterhin werden kristalline Alkanide der fünf Metalle mit der Tris(trimethylsilyl)methyl-Gruppe ($-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$), welche auch Trisy^{[2][3a]} (-Tsi) genannt wird und der Hypersilylgruppe ähnelt, und Varianten dieser erwähnt. Es gibt bisher keine publizierten kristallinen Supersilylverbindungen jener Übergangsmetalle.

1.2.1 Chrom-Verbindungen

Die erste veröffentlichte Chromhypersilylverbindung stammte von *Tilleys*^[5] Arbeitsgruppe aus dem Jahr 1987. Das orangefarbene paramagnetische Tris(tetrahydrofuran)lithiumchloridodihypersilylchromat(II) ($\text{Li}(\text{THF})_3[\text{CrClHyp}_2]$) wurde aus der Reaktion von THF-koordiniertem Chrom(II)-chlorid ($[\text{CrCl}_2(\text{THF})_2]$) mit Lithiumhypersilanid ($[\text{LiHyp}(\text{THF})_3]$) in Diethylether erhalten (siehe Gleichung 12).



Das gleiche Produkt wurde auch bei Verwendung von Chrom(III)-chlorid (CrCl_3) erzeugt, aber die Redoxreaktion wurde nicht weiter untersucht. Wahrscheinlich wurde hierbei ein Teil der Hypersilanidanionen zu Radikalen oxidiert, welche dann entweder zu Hexakis(trimethylsilyl)disilan (Hyp-Hyp) rekombinierten oder zu Tetrakis(trimethylsilyl)silan ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$) reagierten.

In einem Artikel von *Eaborn* und *Smith*^[25] von 2000 erschienen die Kristallstrukturen zweier Chrom(II)-Komplexe mit modifizierten Trisylgruppen, in denen je eine Methylgruppe durch Pyridin ersetzt wurde, wodurch das sperrige Alkanid auch gewissermaßen einen zusätzlichen koordinierenden Liganden beinhaltet. Nach dem Verhältnis der eingesetzten Edukte Chrom(II)-chlorid zu Lithiumalkanid von 1:1 war wohl der Austausch eines Chloridions beabsichtigt (was am Ende auch in Form von weniger als zehn Milligramm eines grünen dimeren Nebenproduktes der Fall war). Als Hauptprodukt wurde aber das violette Bis{(dimethyl(2-pyridyl)silyl)bis(trimethylsilyl)methyl}chrom(II) ($[\text{Cr}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2)\}_2]$) erhalten. Beide Kristallstrukturen sind in den Abbildungen 10 (Hauptprodukt) und 11 (Nebenprodukt, bei dem jedes zweite Molekül zusätzlich zwei koordinierende THF-Liganden trägt) dargestellt.

2005 synthetisierte *Marschner*^[26] ein weiteres Hypersilylchromat, das Bis(diethylenglycoldimethylether)lithiumpentacarbonylhypersilylchromat(0) ($\text{Li}(\text{DIME})_2[\text{CrHyp}(\text{CO})_5]$; DIME = $\text{MeO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$), aus in situ erzeugtem Kaliumhypersilanid mit dem entsprechenden Pentacarbonyliodidochromat in THF (siehe Gleichung 13).

Ein neutraler Chromhypersilyl-Komplex wurde aber bislang nicht beschrieben und in der CSD befindet sich keine Kristallstruktur mit einer [Cr-Si-Si]-Einheit.

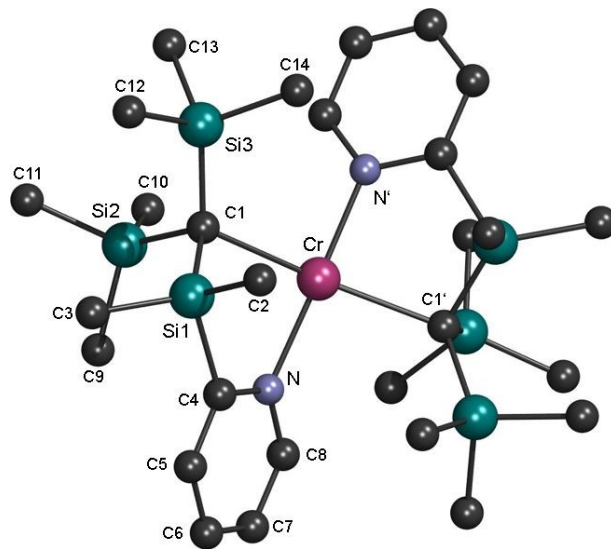
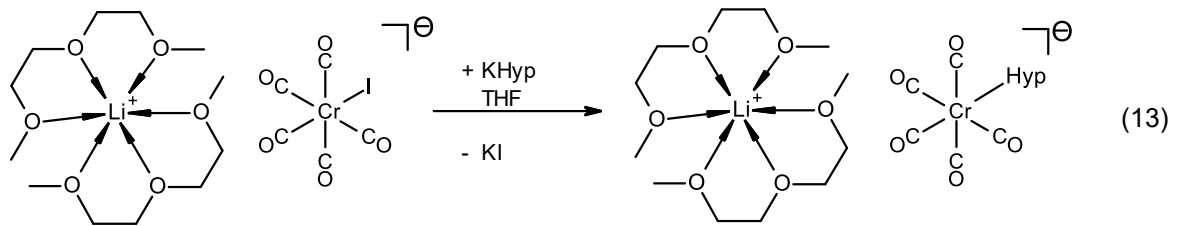


Abbildung 10: Kristallstruktur^[25] von $[\text{Cr}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2)\}_2]$

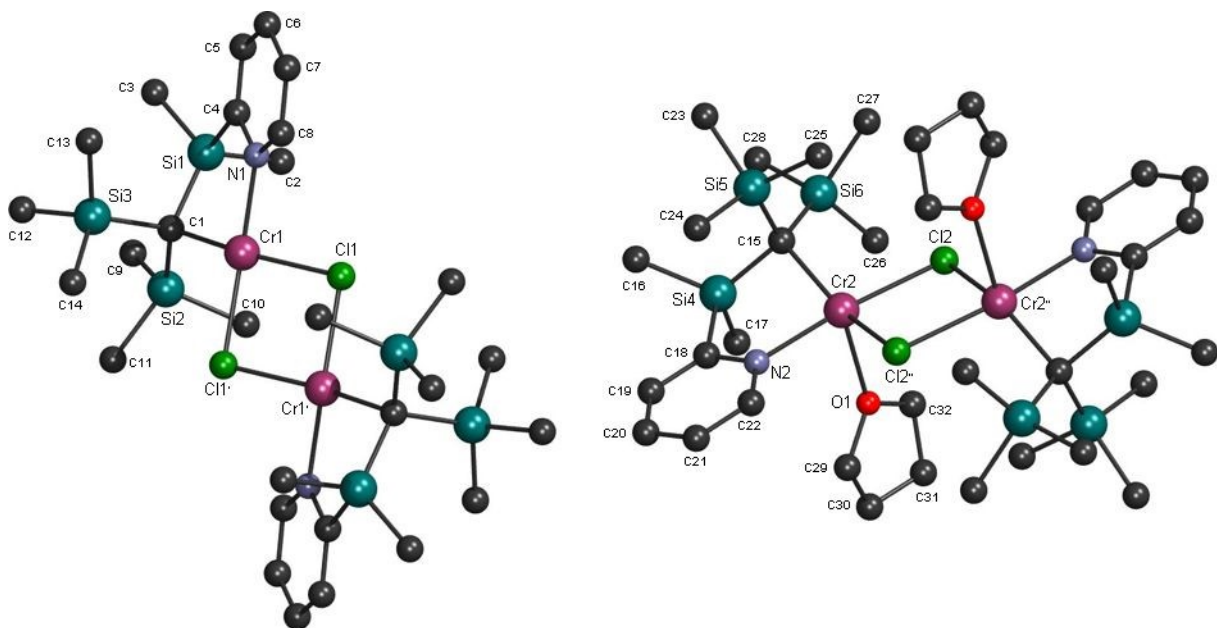


Abbildung 11: Kristallstruktur^[25] von $[\{\text{Cr}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2))\}_2(\mu\text{-Cl})_2] + [\{\text{Cr}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2))(\text{THF})_2(\mu\text{-Cl})_2]$

1.2.2 Mangan-Verbindungen

Das erste veröffentlichte Übergangsmetallhypersilanid war *Simpsons* Pentacarbonyl-hypersilylmangan(I) ($[\text{MnHyp}(\text{CO})_5]$). In der Originalsynthese von 1971^[27] wurde es aus Dimangandecacarbonyl ($[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$) und Hypersilan bei 130°C in einer geschlossenen Ampulle hergestellt. Eine alternative Reaktion aus dem Jahr 1974^[28] nutzte die Metathese von Bromidopentacarbonylmangan(I) ($[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$) mit in situ erzeugtem Lithiumhypersilanid in THF. Beide Synthesen sind in Gleichung 14 abgebildet. Die Kristallstruktur des Produktes erschien 1973^[29] (siehe Abbildung 12).

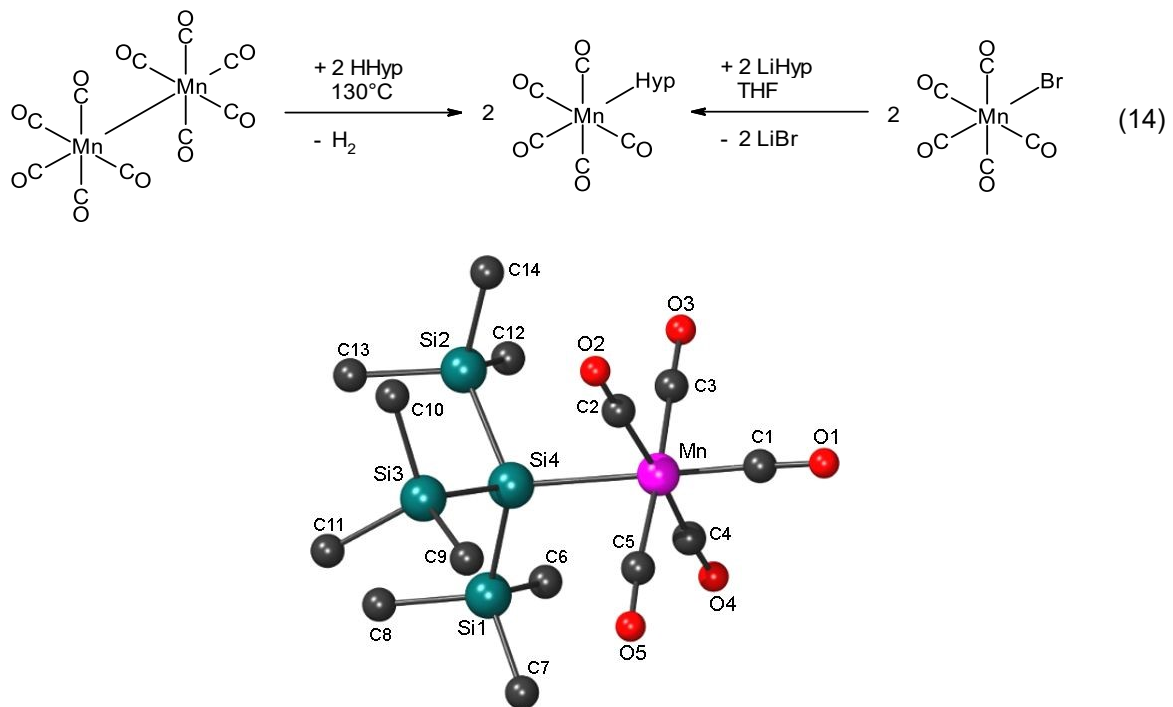
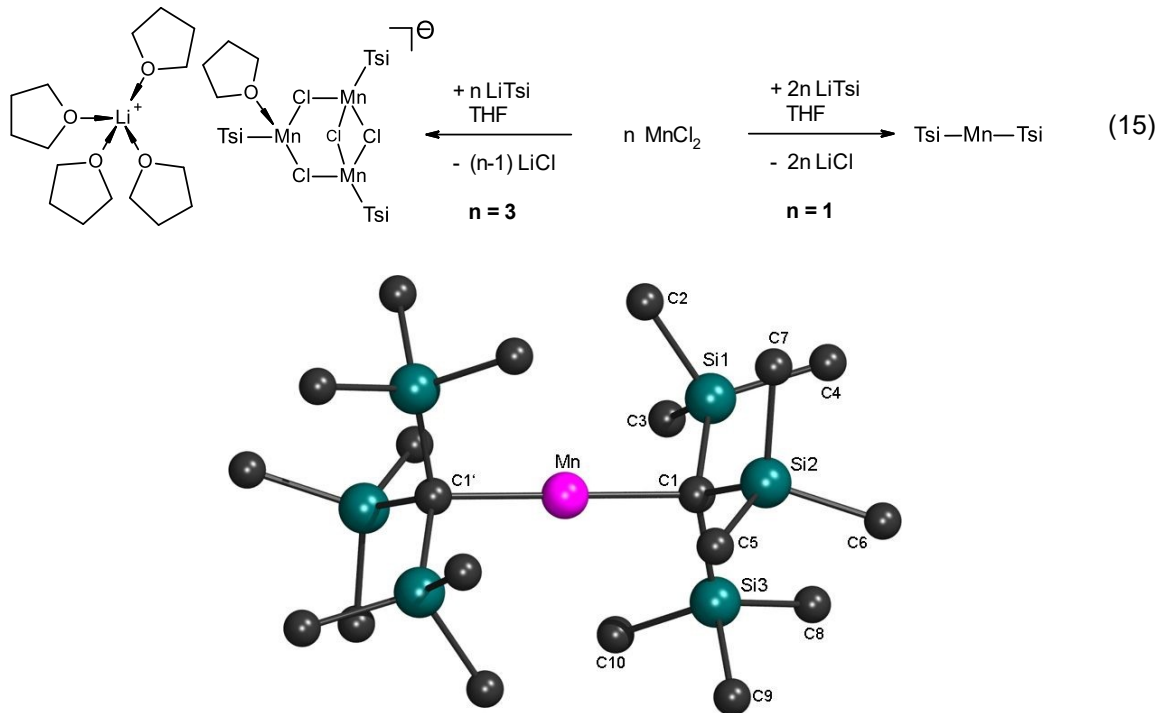
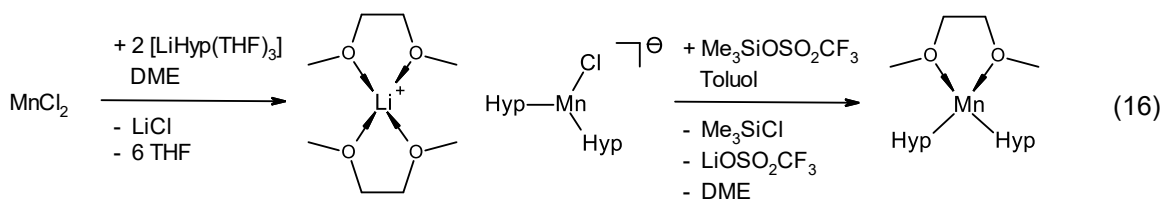


Abbildung 12: Kristallstruktur^[29] von $[\text{MnHyp}(\text{CO})_5]$

Eaborn und *Smith* veröffentlichten 1985 zwei Artikel über die Umsetzungen von Mangan(II)-chlorid (MnCl_2) mit Trisyllithium (LiTsi) in THF. Bei äquimolarer Menge wurde das THF-kordinierte Lithiumchlorid-Salzaddukt des trimeren Chloridotrisylmangans(II) ($[\text{Li}(\text{THF})_4\{\text{MnTsi}_3(\mu\text{-Cl})_4(\text{THF})\}]$)^[30] erhalten. Durch Verdopplung der Stoffmenge des Alkanids entstand hingegen (obwohl ein Ether als Lösungsmittel verwendet wurde) basenfreies Bis(trisyl)mangan(II) ($[\text{MnTsi}_2]$)^[31], welches die erste linear koordinierte Manganverbindung darstellte (siehe Gleichung 15). Trotz des großen sterischen Anspruches der Trisylliganden ist der lineare Komplex sehr luftempfindlich. Die Kristallstruktur von diesem wird in Abbildung 13 gezeigt.

Abbildung 13: Kristallstruktur^[31] von [MnTsi₂]

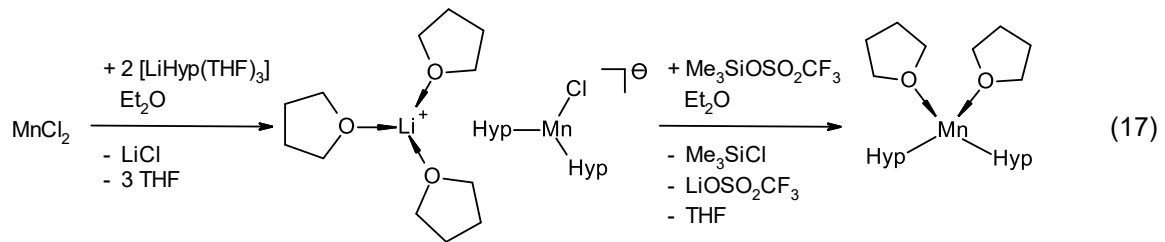
Tilley^[5] stellte 1987 durch die Reaktion von Mangan(II)-chlorid mit Lithiumhypersilanid in Dimethoxyethan (DME) Bis(dimethoxyethan)lithiumchloridodihypersilylmanganat(II) ($\text{Li}(\text{DME})_2[\text{MnClHyp}_2]$) her. Durch die Zugabe von Trimethylsilyltriflat ($\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$) konnte schließlich der Neutralkomplex Dimethoxyethandihypersilylmangan(II) ($[\text{MnHyp}_2(\text{DME})]$) erhalten werden (siehe Gleichung 16).



2000 isolierten *Eaborn* und *Smith*^[32] Kristalle von Tris(tetrahydrofuran)lithiumchlorido-trisiamylmanganat(II) ($\text{Li}(\text{THF})_3[\text{MnCl}(\text{Trisiamyl})]$). Der zweizählige Trisiamylrest besteht aus zwei an Methylgruppen verknüpften Trisylliganden - ein siamesischer Zwilling von Trisylgruppen ($\text{Trisiamyl}^{2-} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}^-$).

Tilleys^[6] Arbeit mit paramagnetischen zweiwertigen Übergangsmetallhypersilaniden wurde 2002 weitergeführt. Statt Dimethoxyethan wurde diesmal Diethylether als Lösungsmittel genutzt, wodurch nicht DME-, sondern THF-kordinierte Manganhypersilyl-Verbindungen erhalten wurden (THF ist ein stärker koordinierender Ligand als Diethylether und stammt hier aus dem nicht basenfreien Lithiumhypersilanid):

Tris(tetrahydrofuran)lithiumchloridodihypersilylmanganat(II) ($\text{Li}(\text{THF})_3[\text{MnClHyp}_2]$) und Dihypersilylbis(tetrahydrofuran)mangan(II) ($[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$) (siehe Gleichung 17).



Die THF-Liganden des Dihypersilylmangans konnten in *n*-Pentan durch 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (DMPE) bzw. Benzophenon (OCPh_2) ausgetauscht werden (siehe Gleichung 18). Die Kristallstrukturen des isolierten (1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan)dihypersilylmangans(II) ($[\text{MnHyp}_2(\text{DMPE})]$) und Di(benzophenon)dihypersilylmangans(II) ($[\text{MnHyp}_2(\text{OCPh}_2)_2]$) sind in Abbildung 14 zu sehen.

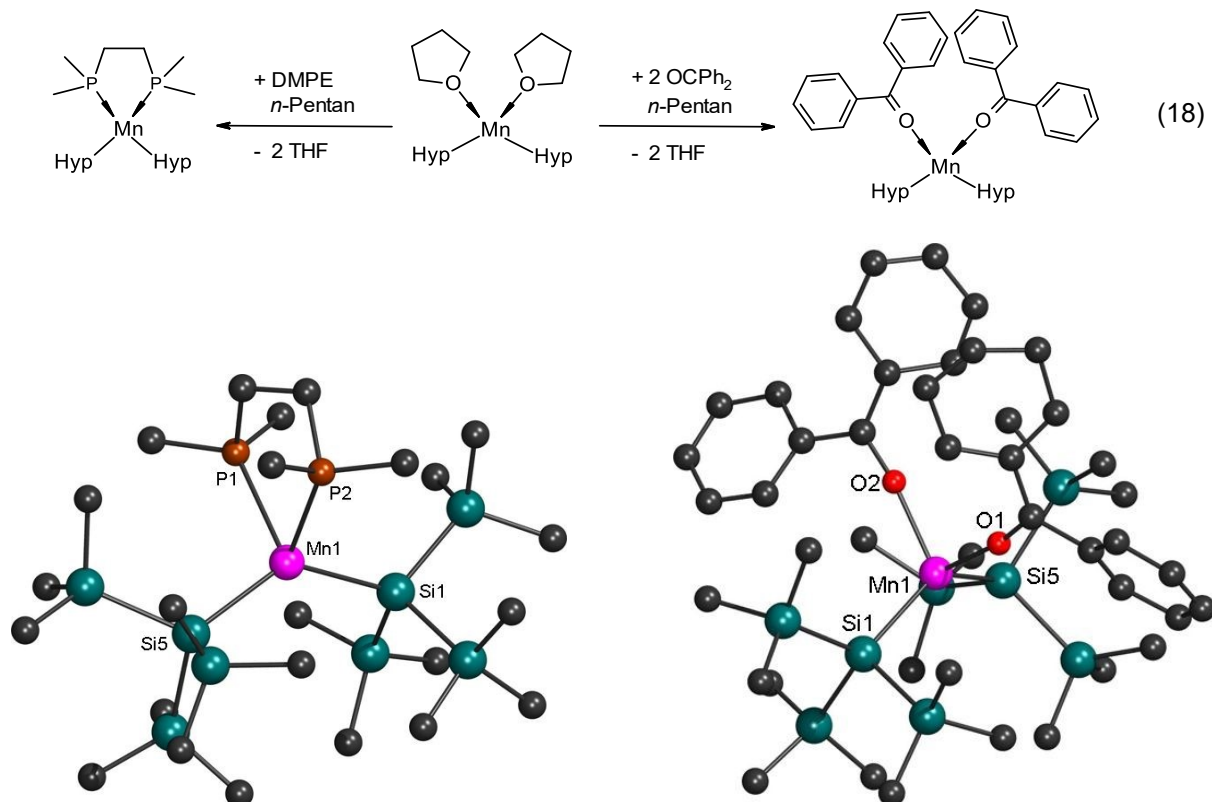
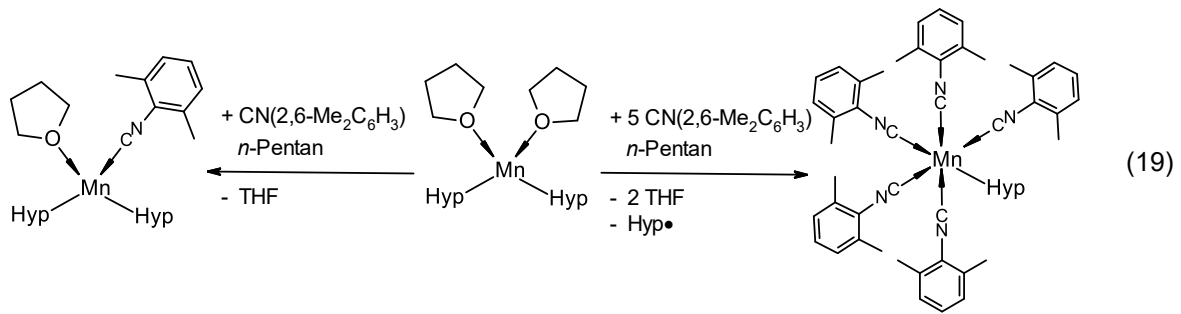


Abbildung 14: Kristallstrukturen^[6] von $[\text{MnHyp}_2(\text{DMPE})]$ (links) und $[\text{MnHyp}_2(\text{OCPh}_2)_2]$ (rechts)

Nach Zugabe von 1-Isocyano-2,6-dimethylbenzol ($\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$) in *n*-Pentan erfolgten zwei unterschiedliche Reaktionen: Durch Ligandenaustausch wurde ein paramagnetischer roter Komplex ($[\text{MnHyp}_2(\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3))(\text{THF})]$; siehe Gleichung 19 links) und über eine Redoxreaktion eine gelbe diamagnetische Mangan(I)-Verbindung erhalten ($[\text{MnHyp}(\text{CN}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3))_5]$; siehe Gleichung 19 rechts).



Emslie^[33] berichtete in seinem Artikel von 2014 von Problemen bei der Synthese von Bis(trisyl)mangan(II), welches als Vorstufe für Dünnschichtmetallfilme dienen sollte. Statt dem neutralen Komplex ($[\text{MnTsi}_2]$) wurde größtenteils, obwohl die Synthesevorschrift aus der Literatur^[31] eingehalten worden war, das Manganat^[30] erhalten ($\text{Li}(\text{THF})_4\{[\text{MnTsi}_3(\mu\text{-Cl})_4(\text{THF})]\}$). Die Lösung des Problems war die Einführung von trimethylsilyl-substituierten Allylresten. Interessanterweise konnte ein phosphanstabiliertes Alkylallylmangan(II) ($[\text{Mn}(\text{Me}_3\text{Si}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3)\text{SiMe}_3)\text{Tsi}(\text{PMe}_3)]$) durch Reaktion mit Triphenylboran (BPh_3) in *n*-Pentan in die basenfreie Spezies umgewandelt werden ($[\text{Mn}(\text{Me}_3\text{Si}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3)\text{SiMe}_3)\text{Tsi}]$). Weiterhin wurden an den paramagnetischen Produkten NMR-Messungen durchgeführt (ohne Angabe von Integralen oder Halbwertsbreiten der aufgenommenen breiten Signale), inklusive eines in der „supporting information“ befindlichen ^1H -NMR-Spektrums von Bis(trisyl)mangan(II) in deuteriertem Benzol (C_6D_6).

Power^[34] arbeitete 2015 auf seiner Suche nach Einzelmolekülmagneten mit von Kronenether koordiniertem Kaliumbis(trisyl)manganat(I).

Derzeit sind in der CSD nur drei Kristallstrukturen mit $[\text{Mn-Si-Si}]$ -Einheiten hinterlegt und es sind noch keine NMR-Messungen an paramagnetischen Mangan(II)-hypersilaniden durchgeführt worden. Obwohl erfolgreiche NMR-Experimente mit Mangan(II)-Komplexen als unmöglich^[35] angesehen wurden, hatte bereits *Emslies*^[33] Gruppe ^1H -NMR-Spektren ihrer Alkylallylmangan(II)-Verbindungen mit breiten Signalen erhalten können.

1.2.2.1 ESR-Spektroskopie an Mangan-Verbindungen

Bei tetraedrischen Übergangsmetallkomplexen der Elektronenkonfiguration d^3 bis d^6 ist aufgrund der geringeren Ligandenfeldaufspaltung gegenüber oktaedrischen Komplexen ($\Delta_{\text{Tetraeder}} \approx 4/9 \Delta_{\text{Oktaeder}}$) von high-spin-Elektronenkonfigurationen auszugehen^[36a] (bei tetraedrischen Komplexen mit anderer Elektronenkonfiguration sind high- und low-spin identisch). High-spin-Mangan(II)-Verbindungen besitzen fünf ungepaarte Elektronen mit einem Spin (S) von $5/2$. Da alle d-Orbitale einfach besetzt sind, ist die Ladungsverteilung (annähernd) kugelsymmetrisch^[36b] und es wird in Lösung ein isotroper g -Wert (auch Landé-Faktor oder gyromagnetischer Faktor genannt) nahe dem des freien Elektrons^[36c] von 2,0023 erwartet.

Wilkinson^[37] veröffentlichte 1976 umfangreiche ESR-Studien (ESR bedeutet Elektronspinresonanz, oft auch Electron Paramagnetic Resonance (EPR) genannt) an basenfreien und von Tetramethylethyldiamin (TMEDA) koordinierten Dialkylmangan(II)-Komplexen, Lithiumtetraalkylmanganaten(II) und Tetraalkylmangan(IV). Alle Spektren der Lösungen zeigen bei Raumtemperatur nur ein breites Signal mit $g = 2$. Bei erstarrten Lösungen wurden hingegen komplizierte Spektren erhalten (siehe beispielsweise Abbildung 15).

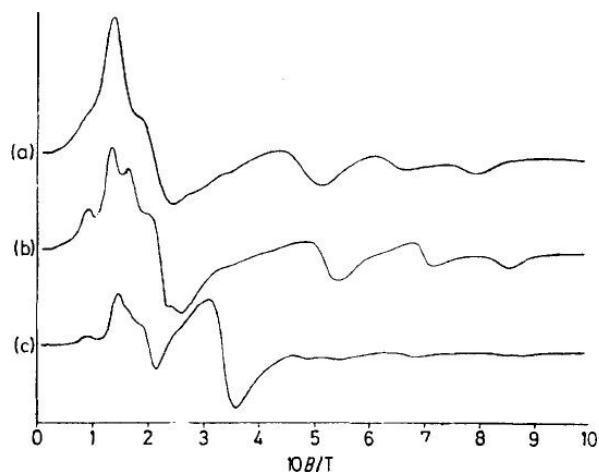


Abbildung 15: X-Band-ESR-Spektren^[37] von $[\text{MnR}_2(\text{TMEDA})]$ in Benzol bei 93 K; R = CH_2SiMe_3 (a), CH_2CMe_3 (b), $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ (c)

Obwohl eingehend über das vermessene Spinsystem diskutiert wurde, konnte bislang keine zufriedenstellende Interpretation der Spektren geliefert werden. Low-spin-Mangan(II)-Verbindungen mit $S = 1/2$ würden keine (so) komplexen Spektren ergeben und Signale von Mangan(III)-Verbindungen können nur mit Heliumkühlung erhalten

werden wegen zu schneller Relaxation (es ist hier bis 93 K gemessen worden). Ergo können die erhaltenen Daten nur von high-spin-Mangan(II)-Komplexen ($S = 5/2$) oder Mangan(IV)-Verbindungen ($S = 3/2$) stammen. Jegliche Abwesenheit einer Hyperfeinstruktur ist auf inhomogene Linienverbreiterung durch Nullfeldaufspaltung zurückgeführt worden.

Tilleys^[5] $\text{Li}(\text{DME})_2[\text{MnClHyp}_2]$ weist in Toluol bei Raumtemperatur ein breites Signal mit $g = 2,003$ auf. Nach den angegebenen Werten aus 1987 war auch Hyperfeinkopplung zu sehen ($a = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$), aber das Spektrum wurde nicht abgebildet.

Eaborn und *Smith*^{[30][38]} konnten 1988 den g -Wert von $\text{Li}(\text{THF})_4[\{\text{MnTsi}\}_3(\mu\text{-Cl})_4(\text{THF})]$ durch ESR-Spektroskopie an THF-Lösungen messen. Er liegt bei $g = 2$, das Signal wurde als sehr breit beschrieben und bis 77 K konnten keine Kopplungen beobachtet werden.

Girolami^[39] untersuchte 1989 neben TMEDA-koordiniertem Dineopentylmangan(II) ($[\text{MnNp}_2(\text{TMEDA})]$; $\text{Np} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$; siehe auch Abbildung 15 b) unterschiedliche Tetraalkyl- und Arylmanganate(II) via ESR-Spektroskopie. Auch hier wurden wieder unter Kühlung komplizierte Spektren erhalten (siehe Abbildung 16).

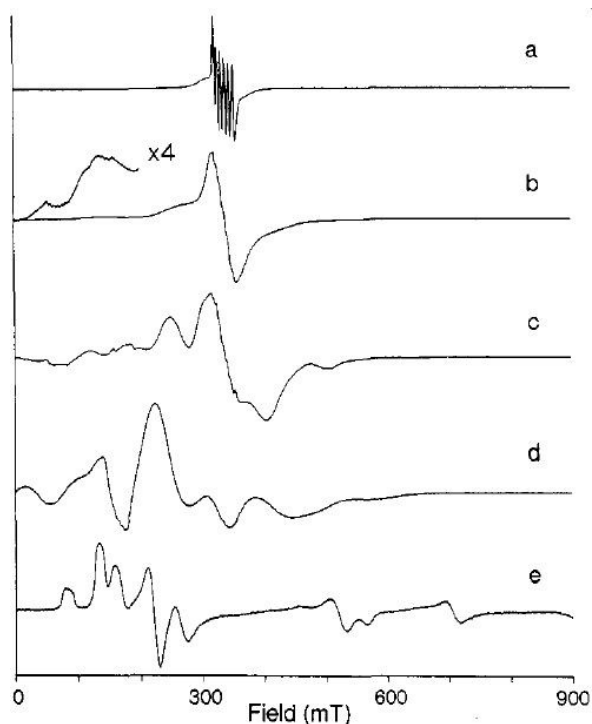


Abbildung 16: X-Band-ESR-Spektren^[39] von $\text{Li}(\text{TMEDA})_2[\text{MnR}_4]$ (a-d) und $[\text{MnNp}_2(\text{TMEDA})]$ (e) in Toluol bei 100 K
 $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ (a), Me (b), Et (c), Ph (d)

Lappert^[40] veröffentlichte 1990 die bei Raumtemperatur in THF erhaltenen g -Werte von drei high-spin-Mangan(II)-Verbindungen. Bei von THF, DMPE und Trimethylphosphan (PMe_3) koordiniertem Bis(disyl)mangan(II) ($[\text{MnDsi}_2(\text{THF})]$, $[\text{MnDsi}_2(\text{DMPE})]$ und $[\text{MnDsi}_2(\text{PMe}_3)_2]$) wurde dieser mit 2,005 und die Signalform als breites Singulett angegeben. Disyl^[3a] (Dsi) steht hierbei für die Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe ($-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$).

Das gleiche Verhalten wie oben zeigte auch Hursthouses^[41] Bis(2-pyridylbis(trimethylsilyl)methyl)mangan(II) ($[\text{Mn}\{\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2)(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$) 1996 in Toluol. Bei Raumtemperatur war ein breites Signal mit $g = 2,013$ zu sehen, bei 160 K wurde ein komplexes Spektrum aufgenommen (siehe Abbildung 17).

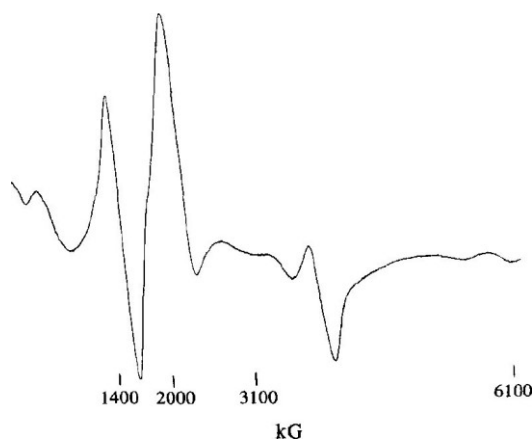


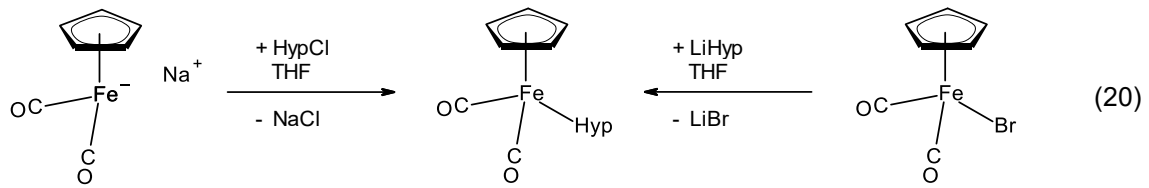
Abbildung 17: X-Band-ESR-Spektrum^[41] von $[\text{Mn}\{\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2)(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ in Toluol bei 160 K

1.2.3 Eisen-Verbindungen

Simpson^[28] stellte 1974 die erste Eisen-Hypersilyl-Verbindung, das diamagnetische Dicarboxylcyclopentadienylhypersilyleisen(II) ($[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Hyp}(\text{CO})_2]$), aus der Reaktion von Natriumdicarboxylcyclopentadienylferrat(0) ($\text{Na}[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$) mit Hypersilylchlorid (HypCl) in THF her (siehe Gleichung 20) und konnte diese NMR-spektroskopisch untersuchen. Die Ausbeute lag bei 18 %.

Das gleiche Produkt konnte 1985 von Schubert^[42] durch die Umsetzung von Bromodicarboxylcyclopentadienyleisen(II) ($[\text{FeBr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$) mit Lithiumhypersilanid in THF erhalten werden, wobei die Ausbeute nur 8 % betrug (siehe Gleichung 20). Das Hauptprodukt mit 78 % Ausbeute war das Dimer von Dicarboxylcyclopentadienyleisen(I) ($[\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\}_2(\mu\text{-CO})_2]$). In analoger Weise wurde auch ein ähnlicher

Komplex, bei dem statt einem Carbonylliganden Triphenylphosphan (PPh_3) enthalten war, synthetisiert ($[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Hyp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$).



Die ersten paramagnetischen und koordinativ ungesättigten Eisen-Hypersilyl-Verbindungen stammten von *Tilley*^[5] aus dem Jahr 1987. Wie bei den Manganverbindungen reagierte Eisen(II)-chlorid mit THF-haltigem Lithiumhypersilanid in DME zu DME-koordiniertem Lithiumchloridodihypersilylferrat(II) ($\text{Li}(\text{DME})_2[\text{FeClHyp}_2]$; siehe Gleichung 21). Durch Zugabe von Tetraethylammoniumchlorid ($[\text{NEt}_4]\text{Cl}$) wurde das Gegenion ausgetauscht und es wurde Tetraethylammoniumchloridodihypersilylferrat(II) ($[\text{NEt}_4][\text{FeClHyp}_2]$) isoliert (siehe Gleichung 21) und röntgenkristallographisch charakterisiert (siehe Abbildung 18). Dieser Komplex besitzt heutzutage immer noch die einzige veröffentlichte Kristallstruktur mit $[\text{Fe-Si-Si}]$ -Einheit ohne Carbonylliganden und wies die seinerzeit längste Eisen-Siliziumbindung auf (2,490(6) Å).

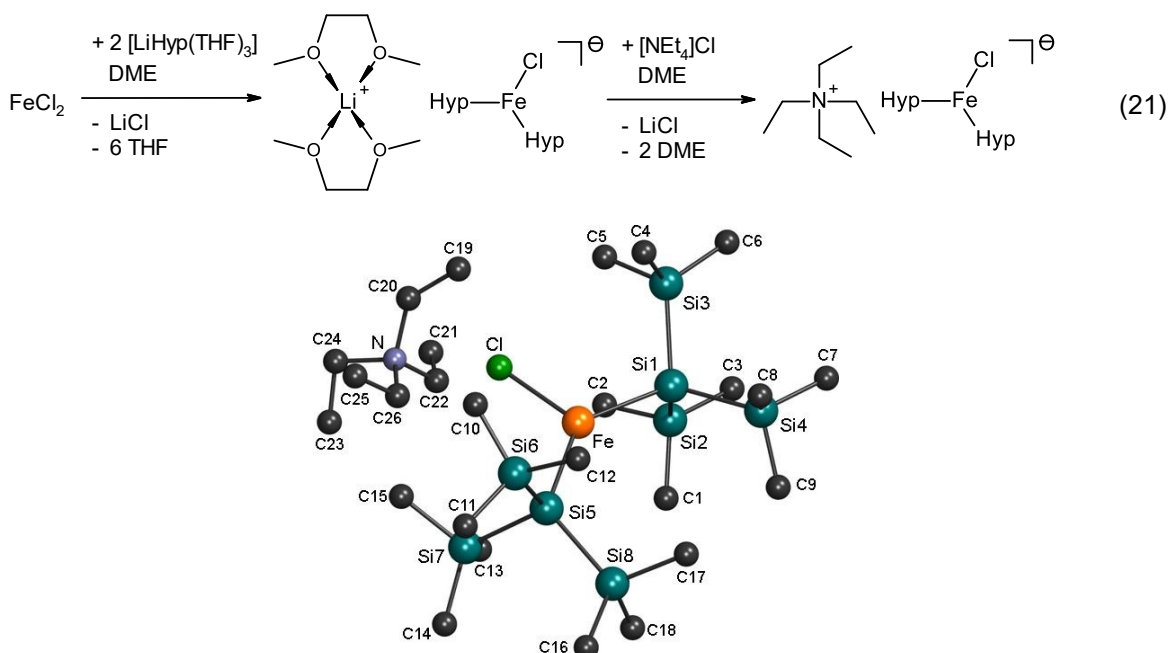
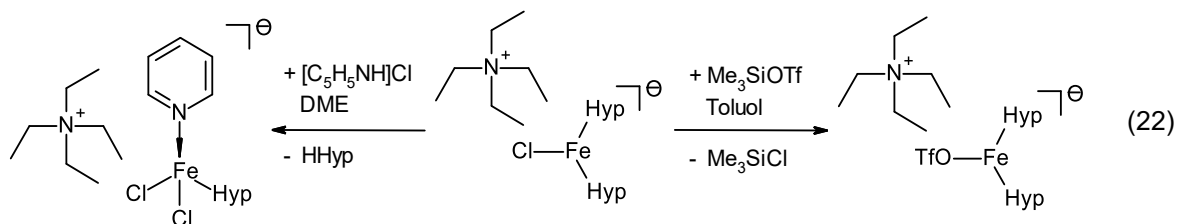


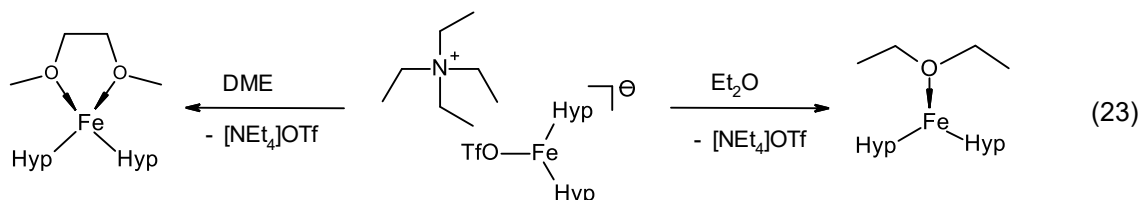
Abbildung 18: Kristallstruktur^[5] von $[\text{NEt}_4][\text{FeClHyp}_2]$

Durch Reaktion des Tetraethylammoniumferrats mit Pyridiniumchlorid ($[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]\text{Cl}$) in DME konnte ein Hypersilanid durch Chlorid ersetzt werden ($[\text{NEt}_4][\text{FeCl}_2\text{Hyp}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$), wobei zusätzlich Pyridin an das Übergangsmetallzentrum koordinierte. Durch Zugabe

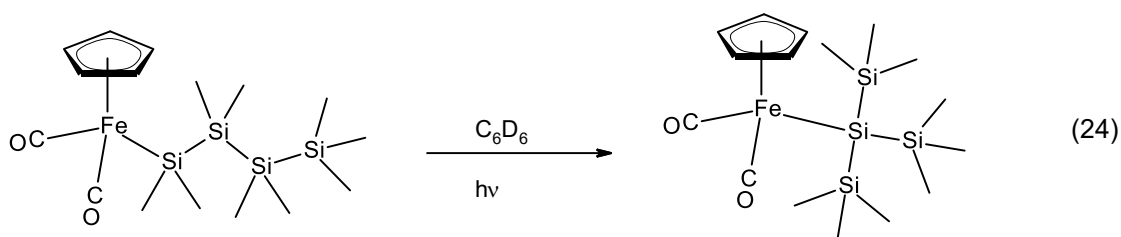
von Trimethylsilyltriflat in Toluol wurde hingegen das Chloridion durch ein Triflation (^-OTf , $^-OSO_2CF_3$) ausgetauscht ($[NEt_4][FeHyp_2(OSO_2CF_3)]$; siehe Gleichung 22).



Das Dihypersilyltriflatoferat(II) konnte schließlich durch Kontakt mit Ethern wie Diethylether oder Dimethoxyethan unter Abspaltung von Tetraethylammoniumtriflat ($[NEt_4]OTf$) in von dem entsprechenden Ether koordiniertes Dihypersilyleisen(II) ($[FeHyp_2(Et_2O)]$) bzw. $[FeHyp_2(DME)]$) umgewandelt werden (siehe Gleichung 23).



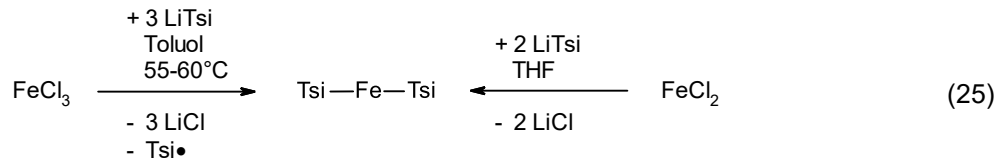
Pannell^[43] hat 1989 zeigen können, dass sich bei Bestrahlung von Oligosilylkomplexen mit mindestens vier Siliziumatomen Tris(silyl)silyl-Verbindungen (z.B. Hypersilyl) durch photochemische Umlagerungen über Trimethylsilylgruppen-Wanderungen bilden (siehe Gleichung 24). Bei längerer Belichtung des hierüber entstandenen Dicarboxylcyclopentadienylhypersilyleisens(II) ($[Fe(\eta^5-C_5H_5)Hyp(CO)_2]$) ist wiederum das Dimer von Dicarboxylcyclopentadienyleisen(I) ($[\{Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)\}_2(\mu-CO)_2]$) erhalten worden.



1992^[44] folgte eine modifizierte Version dieses Produktes, in der Cyclopentadienyl durch Indenyl ersetzt wurde und 2000^[45] wurde der Mechanismus der photochemischen Umlagerung weiter untersucht, indem das Edukt statt einer der endständigen Methylgruppen einen Phenylrest trug.

Das rote bis rotviolette paramagnetische Bis(trisyl)eisen(II), der erste homoleptische Eisen(II)-Komplex, wurde 2001 von *Weidlein*^[46] aus Eisen(III)-chlorid ($FeCl_3$) in Toluol bei 55 bis 60°C bzw. 2003 von *LaPointe*^[47] aus Eisen(II)-chlorid ($FeCl_2$) in THF (bei

Raumtemperatur) mit Trisyllithium erhalten (siehe Gleichung 25) und in beiden Fällen röntgenkristallographisch charakterisiert (die Kristallstruktur ist in Abbildung 19 zu finden).



Weidlein schrieb, dass sich die rot(violett)en Kristalle erst nach einiger Zeit an Luft zersetzt haben. *LaPointe* hat diese als luft- und wasserstabil beschrieben und festgestellt, dass Bis(trisyl)eisen(II) weder mit Pyridin noch THF, Trimethylphosphan, Phenolen, Aminen oder Tetraphenylboraten reagiert. Bis(trisyl)mangan(II)^[31] ist hingegen pyrophor. Der Unterschied in der Reaktivität liegt möglicherweise im Metall-Alkyl-Abstand begründet. Dieser beträgt bei der Manganverbindung 2,102(4) Å und ist somit größer als bei der Eisenverbindung, bei der er einen Wert von 2,045(4) Å^[46] oder 2,051(1) Å^[47] hat und daher weniger Platz für einen Angriff an das Übergangsmetallzentrum verbleibt.

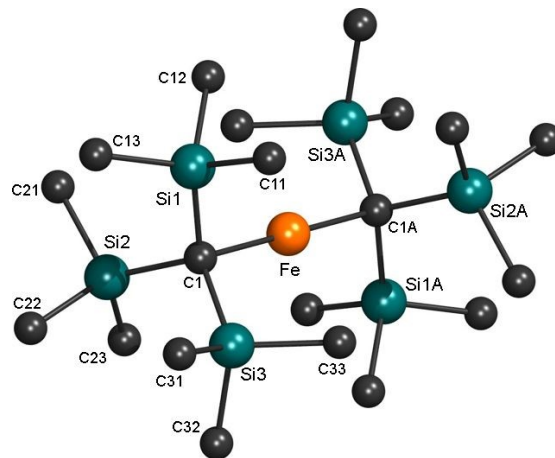
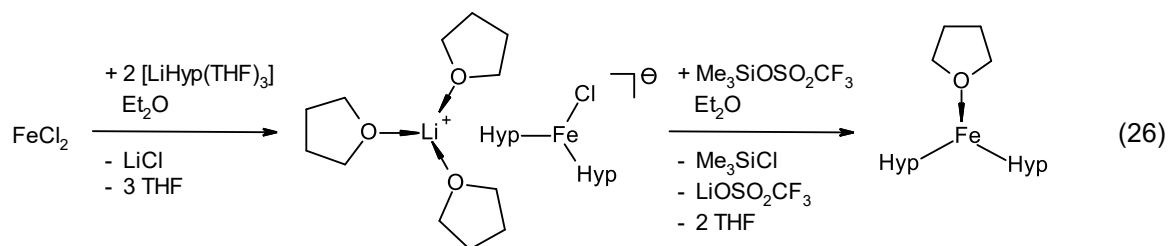
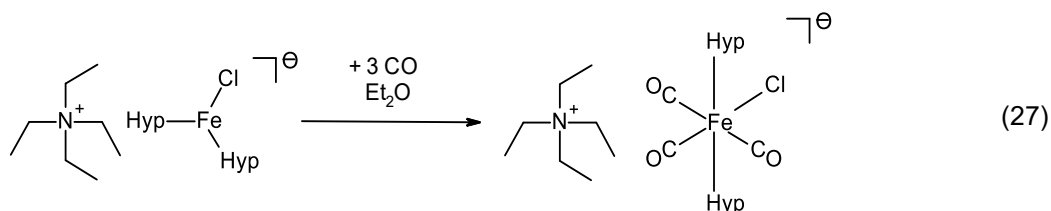


Abbildung 19: Kristallstruktur^[46] von [FeTsi₂]

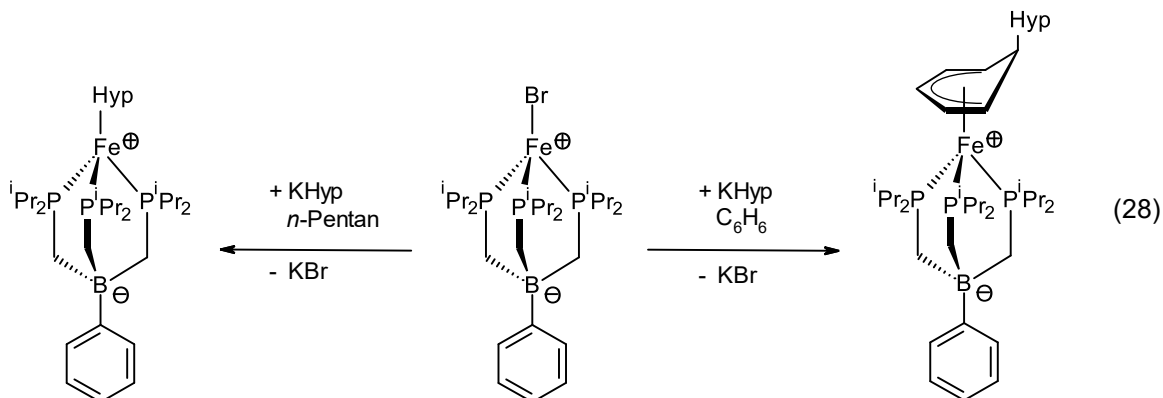
Tilleys^[6] Arbeit an paramagnetischen Eisenhypersilaniden wurde 2002 fortgesetzt. Wie Chrom(II)- und Mangan(II)-chlorid reagierte Eisen(II)-chlorid mit THF-kordiniertem Lithiumhypersilanid in Diethylether zu dem Tris(tetrahydrofuran)lithiumchloridodihypersilylmetallat(II) (Li(THF)₃[FeClHyp₂]). Zugabe von Trimethylsilyltriflat bewirkte auch hier die Entfernung des Salzadduktes und Isolation von Dihypersilyltetrahydrofuraneisen(II) ([FeHyp₂(THF)]) in Form grüner Kristalle (siehe Gleichung 26; die meisten von *Tilleys* paramagnetischen Eisen-Hypersilyl-Verbindungen waren violett).



Die magnetischen Eigenschaften dieser Komplexe hängen naturgemäß von deren Koordinationsgeometrie sowie der Art der Liganden ab. Das paramagnetische Tetraethylammoniumchloridodihypersilylferrat(II) ($[\text{NEt}_4][\text{FeClHyp}_2]$) hat sich in Ether unter Einleitung von Kohlenstoffmonoxid durch Addition von drei Carbonylliganden in eine diamagnetische Verbindung umgewandelt ($[\text{NEt}_4][\text{FeClHyp}_2(\text{CO})_3]$; siehe Gleichung 27).



Ein Jahr später wählte *Tilley*^[48] einen etwas anderen Weg zur Synthese eines koordinativ ungesättigten Eisenhypersilanids: Als Edukt wurde diesmal kein gewöhnliches Übergangsmetallhalogenid verwendet, sondern ein Bromido Eisen(II)-borat mit drei in das Anion integrierten Phosphanliganden, welche an das Eisenion koordinierten und eine Zwitterionen-Struktur bewirkten. Die Reaktion von diesem Salz mit Kaliumhypersilanid in *n*-Pentan führte zum erwarteten Austausch des Halogenids durch ein Silanid. In Anwesenheit von Benzol wurde aber ein Lösungsmittelmolekül zwischen dem Übergangsmetallzentrum und der Hypersilylgruppe eingebaut, was zu einem diamagnetischen Produkt führte (siehe Gleichung 28). Das Hypersilyleisen(II)-borat war das erste NMR-spektroskopisch untersuchte paramagnetische Eisen(II)-hypersilanid.



2013 reduzierte *Long*^[49] Bis(trisyl)eisen(II) mit Kaliumgraphit (KC₈) in THF und nachfolgender Zugabe des [2.2.2]Kryptanden (crypt-222) zu Kryptand-koordiniertem Kaliumbis(trisyl)ferrat(I) ([K(crypt-222)][FeTs₂]), dem ersten linearen Eisen(I)-Komplex. Dieser erwies sich als Einzelmolekülmagnet mit großer Spin-Umkehr-Barriere.

Im gleichen Jahr präsentierte *Peters*^[50] die Ergebnisse seiner Arbeit an einem Modellsystem für FeMoCo, dem Cofaktor der Nitrogenase, welches aus einem stark modifizierten Trisyleisen als Hauptkomponente bestand. Es wurde bei jeder Trimethylsilylgruppe ein Wasserstoffatom durch Diphenylphosphino-Gruppen (-PPh₂) ersetzt. Durch Oxidationen, Reduktionen und die Aufnahme der Neutralliganden Carbonyl oder Distickstoff wurde hier eine Reihe von verwandten Eisen(0/I/II)-alkylkomplexen erzeugt, welche alle sieben röntgenkristallographisch, NMR- und mößbauerspektroskopisch untersucht wurden. Somit kann in diesem Artikel ein schöner Vergleich von analytischen Daten in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe und der Koordinationsgeometrie des Eisens im Grundkörper [FeC(SiMe₂CH₂PPh₂)₃]^{+0/-} gefunden werden.

Schließlich gelang *Power*^[51] 2014 die Synthese und Isolation eines zweikernigen Ferrats mit starkem antiferromagnetischem Austausch durch die Umsetzung von Eisen(II)-chlorid mit Tris(dimethylphenylsilyl)methylithium ([LiC(SiMe₂Ph)₃(THF)]) in THF (in Diethylether wurden komplexe Mischungen erhalten). Die Kristallstruktur des Anions des Komplexes (Li(THF)₄[[FeC(SiMe₂Ph)₃]₂(μ-Cl)₃]) ist in Abbildung 20 zu sehen.

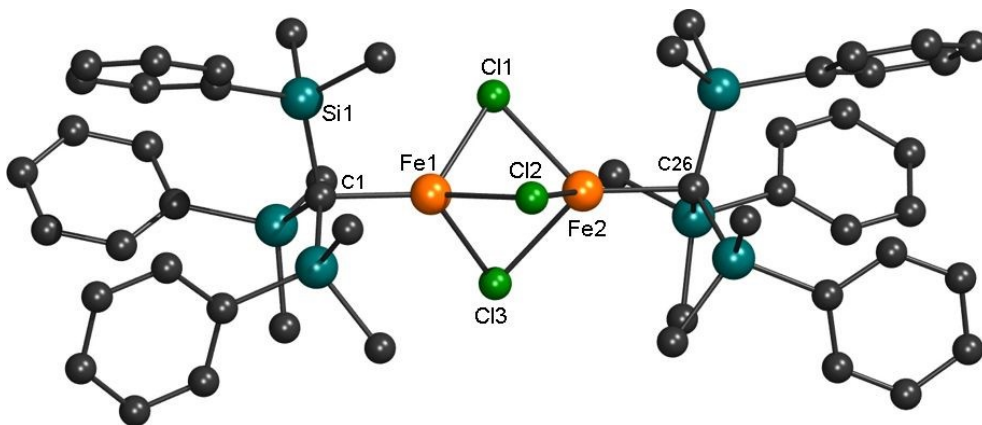


Abbildung 20: Kristallstruktur^[51] des Anions [[FeC(SiMe₂Ph)₃]₂(μ-Cl)₃]⁻

In der Kristallstrukturdatenbank befinden sich insgesamt 30 Strukturen mit [Fe-Si-Si]-Einheiten, aber nur eine, *Tilleys*^[5] [NEt₄][FeClHyp₂], beinhaltet keine Carbonyl- und nur

vier keine Cyclopentadienyl- oder ähnliche Liganden. Weiterhin ist bisher an keiner Eisen-Hypersilyl-Verbindung Mößbauer- oder ESR-Spektroskopie betrieben worden und der einzige paramagnetische Komplex, welcher NMR-spektroskopisch vermessen worden ist, ist *Tilleys*^[48] Zwitterion.

1.2.3.1 ESR-Spektroskopie an Eisen-Verbindungen

ESR-Spektroskopie an high-spin-Eisen(II)-Verbindungen ($S = 4/2$) ist selten. Die einzige im vorigen Kapitel erwähnte Veröffentlichung mit ESR-Daten von Eisen(II)-alkaniden lieferte *Weidleins*^[46] Artikel von 2001. Bis(trisyl)eisen(II) ($[\text{FeTsi}_2]$) zeigt in Toluol bis 77 K kein Signal. Erst bei Kühlung auf 3 bis 4 K kann ein Spektrum bestehend aus einem breiten, anisotropen Signal ohne erkennbare Feinaufspaltung mit den Werten $g_1 = 2,351$, $g_2 = 2,083$ und $g_3 = 2,079$ erhalten werden. In THF ist bei 3 bis 4 K hingegen der Zerfall zu Trisylradikalen ($g = 2,0024$) sichtbar. Dies widerspricht der Aussage von *LaPointe*^[47], dass der lineare Eisenkomplex nicht mit THF reagiert.

Girolami^[52] stellte 1987 eine Reihe von Phosphan-kordinierten high-spin-Dialkyl-eisen(II)-Verbindungen wie beispielsweise Dineopentyl- oder Bis(monosyl)eisen(II) vor ($[\text{FeNp}_2(\text{DIPPE})]$ bzw. $[\text{FeMsi}_2(\text{DIPPE})]$). Monosyl^[3a] (Msi) ist der Trivialname der Trimethylsilylmethyl-Gruppe ($-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$) und DIPPE steht für das zweizählige 1,2-Bis-(di-*iso*-propylphosphino)ethan. Die NMR-Spektren dieser paramagnetischen Koordinationsverbindungen weisen stark tieffeldverschobene Signale auf, was deren high-spin-Zustand bestätigt, aber die Proben zeigen in Toluol weder bei Raumtemperatur noch bei 77 K ESR-Signale.

1.2.3.2 Mößbauerspektroskopie an Eisen-Verbindungen

Durch die rückstoßfreie Kernresonanz von Gammastrahlen, den Mößbauereffekt, gekoppelt mit der Variierung der Energie des Gammaquants durch den Dopplereffekt, können von Verbindungen, welche den passenden Atomkern zur Strahlungsquelle aufweisen, Mößbauerspektren^{[53a][54]} aufgenommen werden. Zur Messung eines ^{57}Fe -Mößbauerspektrums wird eine ^{57}Co -Quelle, welche in eine Rhodiummatrix eingebettet

ist, verwendet. Es gibt generell drei Wechselwirkungen, die Auswirkungen auf die Lage und Form des erhaltenen Signals haben:

Durch die elektrische Monopol-Wechselwirkung zwischen dem Mößbauerkern und den dort befindlichen s-Elektronen wird die Übergangsenergie vom Grund- in den angeregten Zustand beeinflusst. Diese Veränderung wird mit der Isomerieverschiebung δ (gegenüber dem Standard α -Eisen) angegeben. Ohne weitere Effekte ist im Mößbauerspektrum ein Singulett zu sehen und δ macht eine Angabe über die s-Elektronendichte am Kern.

Bei einem inhomogenen elektrischen Feld am Kernort tritt eine elektrische Quadrupolwechselwirkung mit dem elektrischen Quadrupolmoment des Kerns auf. Hierdurch spaltet das Energieniveau des angeregten Zustands symmetrisch auf und der Abstand dieser beiden resultierenden Niveaus spiegelt sich in der Quadrupolaufspaltung (Δ) wider. Das gemessene Signal hat die Form eines Dubletts, was das typische Erscheinungsbild für dia- und paramagnetische Eisenverbindungen in der Mößbauerspektroskopie darstellt. Die Quadrupolaufspaltung liefert unter anderem Informationen über Molekülsymmetrie und den Oxidationszustand des Eisens.

Zusätzlich können der Grund- und angeregte Zustand bei Vorhandensein einer magnetischen Dipolwechselwirkung zwischen magnetischem Dipolmoment des Mößbauerkerns und einem magnetischen Feld am Kernort eine magnetische Aufspaltung erfahren. Ferro-, ferri- und antiferromagnetische Proben präsentieren sich hierdurch als Sextetts.

Abbildung 21 (das Originalbild^[54] wurde hier in Graustufen umgewandelt) zeigt die typischen Bereiche der Isomerieverschiebung für Eisenverbindungen in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe und der Anzahl ungepaarter Elektronen. Wie der Grafik zu entnehmen ist, liegt δ bei high-spin-Eisen(II)-Komplexen erfahrungsgemäß zwischen 0,74 und 1,44 mm/s.

Ein Beispiel hierfür sind Leighs^[55] 1997 veröffentlichte TMEDA-kordinierte Eisen(II)-chloride $[\text{FeCl}_2(\text{TMEDA})_2]$ und $\{[\text{FeCl}(\text{TMEDA})]_2(\mu\text{-Cl})_2\}$, deren Kristallstrukturen in Abbildung 22 dargestellt sind. Bei einer Temperatur von 77 K sind von diesen beiden Komplexen Mößbauerspektren aufgenommen worden, die jeweils zwei Dubletts mit den Werten $\delta_{1,2} = 1,2$ mm/s, $\Delta_1 = 3,1$ mm/s und $\Delta_2 = 2,8$ mm/s für das Monomer und $\delta_{1,2} = 1,1$ mm/s, $\Delta_1 = 3,1$ mm/s und $\Delta_2 = 2,8$ mm/s für das Dimer enthalten. Es ist in diesen Spektren immer nur ein Dublett erwartet worden und das Vorhandensein des

zweiten Dubletts ist über (A)symmetrie in der Kristallstruktur versucht worden zu erklären.

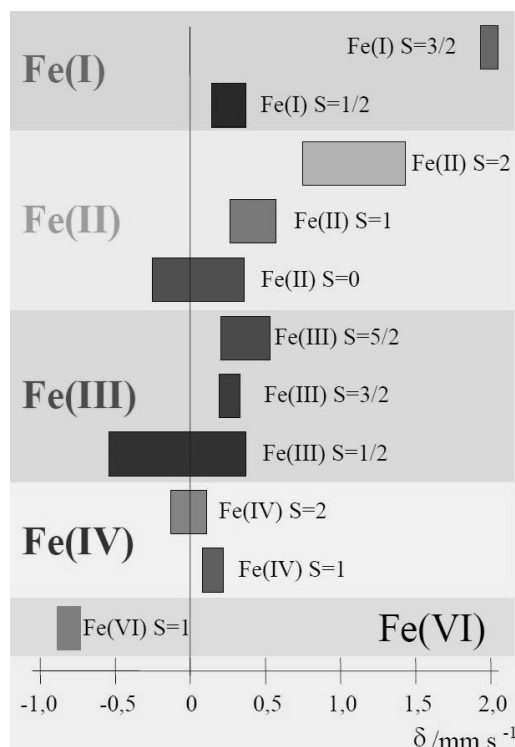


Abbildung 21: typische Isomerieverschiebungen $\delta^{[54]}$ für Eisenverbindungen

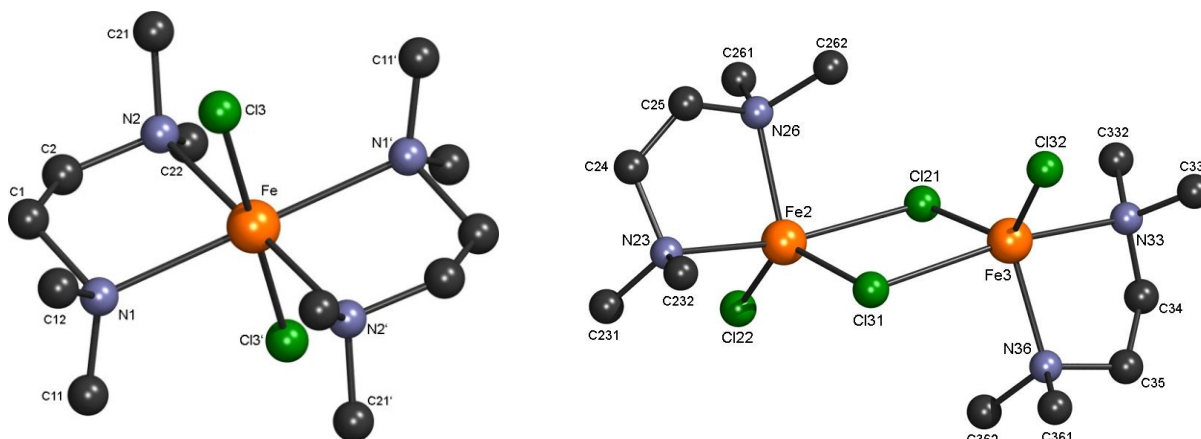


Abbildung 22: Kristallstrukturen^[55] von $[\text{FeCl}_2(\text{TMEDA})_2]$ (links) und $[\{\text{FeCl}(\text{TMEDA})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (rechts)

Alkanide (und Silanide) von Eisen weisen aber deutlich geringere Isomerieverschiebungen auf. Der Grund hierfür ist, dass diese weniger elektronegative Substituenten als die normalerweise verwendeten Oxide oder Halogenide besitzen und oftmals aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der (Silyl- bzw.) Alkylreste weniger Liganden haben, wodurch die s-Elektronendichte am Kern erhöht und δ verringert wird.

Daher liegt die Isomerieverschiebung von *Hursthouses*^[41] 1996 bei 80 K vermessenen Bis(2-pyridylbis(trimethylsilyl)methyl)eisen(II) ($[\text{Fe}\{\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2)(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$), obwohl es sich um einen high-spin-Komplex handelt, lediglich bei 0,624 mm/s. Die Quadrupolaufspaltung weist einen Wert von 2,152 mm/s auf.

Bis(trisyl)eisen(II) ($[\text{FeTsi}_2]$) erregte nach *Reiffs* und *LaPointes*^[56] Veröffentlichung von 2004 großes Interesse, da dessen Mößbauerspektrum bei einer Temperatur von 4,2 K ein Sextett mit einer maximalen Hyperfeinaufspaltung von 48,8 mm/s enthält. Dieser Wert weicht damit stark von den bis dato vermessenen Eisenverbindungen ab. Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung bei tiefer Temperatur wurden nicht genannt. Bei Raumtemperatur betragen diese für das Quadrupol-Dublett (das Sextett ist erst unter 50 K aufgelöst) $\delta = 0,4$ mm/s und $\Delta = 1,3$ mm/s.

Long^[57] führte 2013 umfangreiche temperaturabhängige Mößbauermessungen an $[\text{FeTsi}_2]$ und dem bereits erwähnten^[49] Kryptand-koordinierten Kaliumbis(trisyl)ferrat(I) ($[\text{K}(\text{crypt-222})][\text{FeTsi}_2]$) durch. Seine Experimente ergaben für $[\text{FeTsi}_2]$ bei Raumtemperatur $\delta = 0,292(7)$ mm/s und $\Delta = -1,275$ mm/s, bei einer Temperatur von 5 K $\delta = 0,460(3)$ mm/s und $\Delta = -1,275(5)$ mm/s. Die Mößbauerspektren von $[\text{FeTsi}_2]$ sind in Abbildung 23 und der temperaturabhängige Verlauf der Isomerieverschiebung des Komplexes in Abbildung 24 gezeigt.

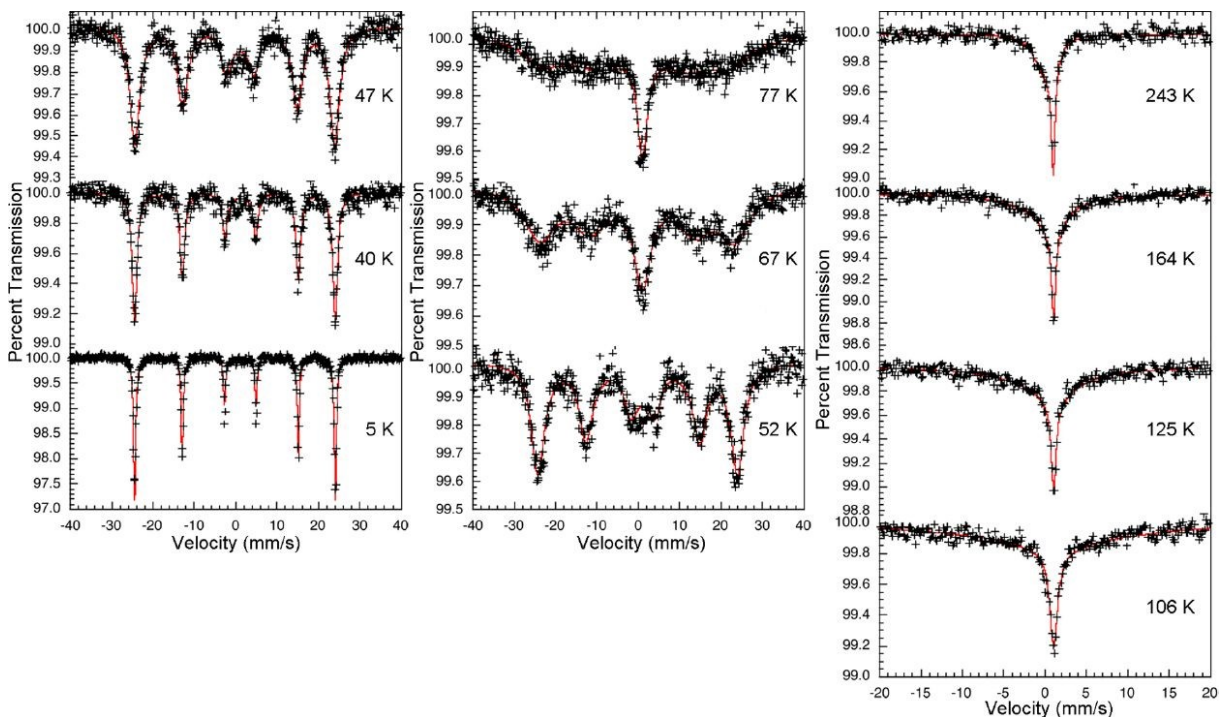


Abbildung 23: Mößbauerspektren^[57] von $[\text{FeTsi}_2]$ bei verschiedener Temperatur

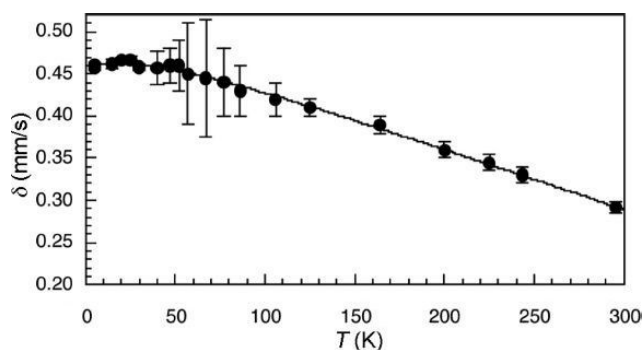


Abbildung 24: temperaturabhängige Isomerieverschiebung δ^{57} von $[\text{FeTsi}_2]$

2014 untersuchte *Chirik*^[58] Bis(monosyl)eisen(II)-Komplexe, welche von unterschiedlichen zweizähligen Phosphanen koordiniert waren, auf deren Eignung als Katalysatoren für die Hydrierung von Alkenen, da entsprechende Cobaltverbindungen bereits gute Resultate lieferten. Die isolierten Produkte wurden Mößbauerspektroskopisch analysiert. Die Isomerieverschiebungen dieser tetraedrischen high-spin-Eisen(II)-Komplexe liegen zwischen 0,33 und 0,42 mm/s und die Quadrupolaufspaltungen befinden sich in einem Bereich von 1,07 bis 1,35 mm/s. Es wurde auch eine Vergleichsmessung an einem Edukt durchgeführt: Das Phosphan-koordinierte Eisen(II)-chlorid hat die Mößbauerparameter $\delta = 0,73$ mm/s und $\Delta = 2,76$ mm/s, das entsprechende Eisen(II)-alkanid hingegen $\delta = 0,42$ mm/s und $\Delta = 1,35$ mm/s.

Die gleiche Tendenz zeigte eine Veröffentlichung von *Deng*^[59] aus dem Jahr 2015. Bei 80 K wurde für das tetraedrische, von zwei N-heterocyclischen Carbenen koordinierte Diphenyleisen(II) ($[\text{FePh}_2(\text{NHC})_2]$) eine Isomerieverschiebung von 0,47 mm/s und eine Quadrupolaufspaltung von 2,38 mm/s erhalten. Bei dem Bromidophenyleisen(II) ($[\text{FeBrPh}(\text{NHC})_2]$) erhöhen sich die Parameter auf $\delta = 0,58$ mm/s und $\Delta = 3,10$ mm/s und analoges Dibromido-eisen(II) ($[\text{FeBr}_2(\text{NHC})_2]$) wurde mit Isomerieverschiebungen von 0,73 bis 0,81 mm/s erwähnt.

2015 publizierte auch *Neidig*^[60] Ergebnisse von Mößbauermessungen. Er untersuchte drei verschiedene Bis(monosyl)eisen(II)-Komplexe, welche von unterschiedlichen NHC-Liganden koordiniert waren ($[\text{FeMsi}_2(\text{NHC})]$). Die hierdurch aufgenommenen Mößbauerparameter liegen mit $\delta = 0,33$ -0,35 mm/s und $\Delta = 1,04$ -1,12 mm/s bei 80 K nahe beieinander.

1.2.4 Cobalt-Verbindungen

In *Eaborn* und *Smiths*^[30] Artikel von 1985 wurden grüne Kristalle einer Cobaltverbindung erwähnt, welche wie der bereits beschriebene Mangankomplex aus einer Reaktion von Trisyllithium mit dem zweiwertigen Übergangsmetallchlorid (hier CoCl_2) erhalten wurden. Die Kristallstruktur konnte aber aufgrund starker Fehlordnung nicht vollständig gelöst werden. Die gewonnenen Informationen ließen vermuten, dass das Produkt analog zu der manganhaltigen Spezies als Cobaltat aufgebaut war ($\text{Li}(\text{THF})_4\{[\text{CoTsi}]_3(\mu\text{-Cl})_4(\text{THF})\}$).

Ein weiteres Cobaltat^[25] ($\{[\text{Li}(\text{THF})_2]\{\text{Co}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N-2})\})\}_2(\mu\text{-Br})_2\}$) wurde 2000 in THF durch die Zusammengabe von Cobalt(II)-bromid mit dem schon in der Chromchemie genannten modifizierten Trisyllithium, bei dem eine Methylgruppe durch Pyridin ersetzt worden war, in Form dunkelgrüner Kristalle hergestellt. Die Kristallstruktur ist Abbildung 25 (links) zu sehen.

2005 wurde an Stelle des Cobalt(II)-bromids Cobalt(II)-chlorid verwendet, was zur Bildung eines Dimers ($\{[\text{Co}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N-2})\})\}_2(\mu\text{-Cl})_2\}$) von Alkylchloridocobalt(II)^[61] führte. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 25 (rechts) dargestellt.

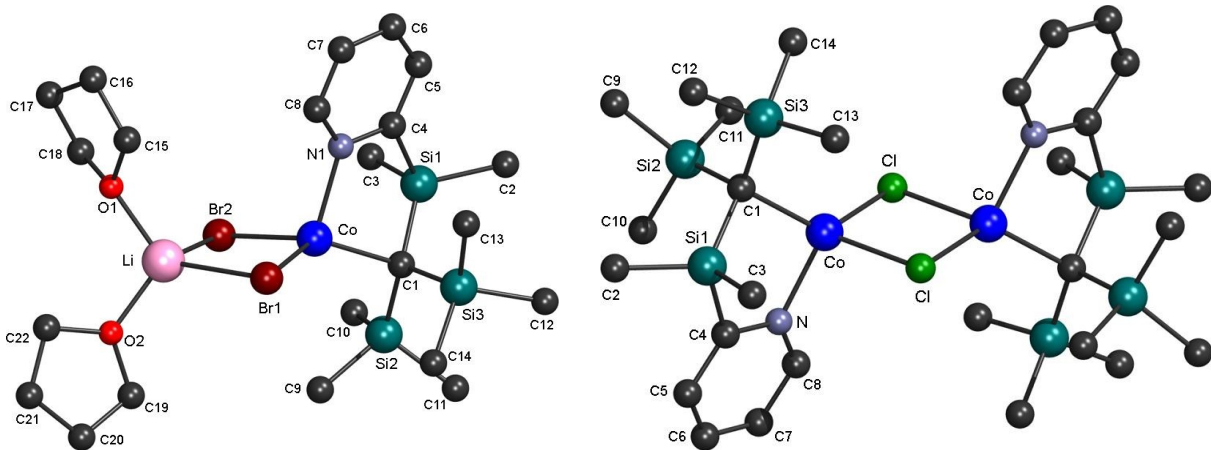


Abbildung 25: Kristallstrukturen^{[25][61]} von $\{[\text{Li}(\text{THF})_2]\{\text{Co}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N-2})\})\}_2(\mu\text{-Br})_2\}$ (links) und $\{[\text{Co}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N-2})\})\}_2(\mu\text{-Cl})_2\}$ (rechts)

Power^[51] gelang 2014 (über eine unerwartete Redoxreaktion) die Synthese und Charakterisierung eines dimeren Cobalt(I)alkanids ($[\text{CoC}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3]_2$) bei der Umsetzung von Cobalt(II)-chlorid mit THF-haltigem Tris(dimethylphenylsilyl)methylithium ($[\text{LiC}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3(\text{THF})]$) in Diethylether. Die Stabilität des Produktes wurde mit der

zusätzlichen Koordination durch den Phenylrest des jeweils anderen Moleküls erklärt. Die Kristallstruktur wird in Abbildung 26 gezeigt.

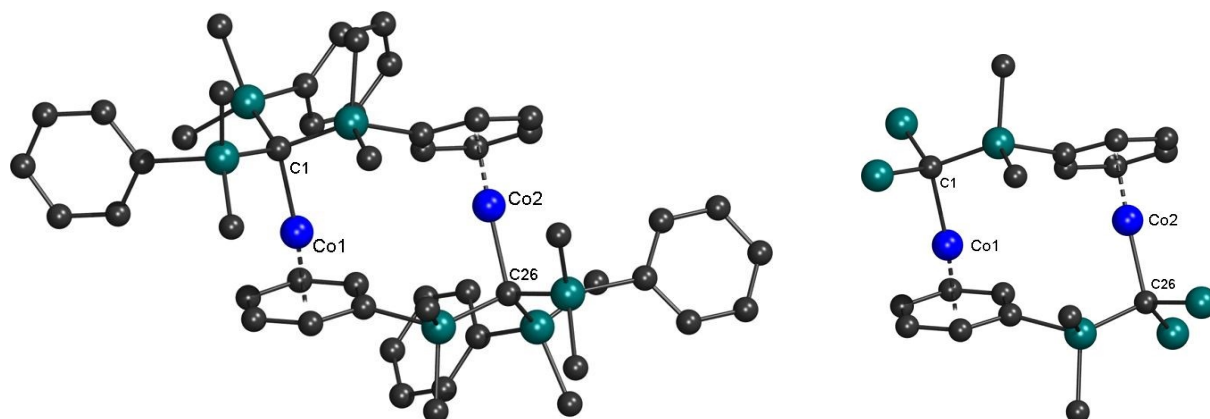


Abbildung 26: Kristallstruktur^[51] von $[\text{CoC}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3]_2$ mit Ausschnitt (rechts)

Die einzige Erwähnung von Hypersilylcobalt in der Literatur befindet sich in einem 2014 veröffentlichten Patent von *Winter*^[62]. Dabei wurde basenfreies Cobalt(II)-hypersilanid ($[\text{CoHyp}_2]$) als Vorstufe für die Bildung eines Dünnschichtmetallfilms genannt. Zur Synthese des Komplexes wurde die Zusammengabe von Cobalt(II)-chlorid mit THF-haltigem Lithiumhypersilanid in Diethylether angegeben. Nach 18 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch schwarzer Feststoff zurückblieb.

Es ist unwahrscheinlich, dass bei der Verwendung von Ether als Lösungsmittel ein basenfreies Produkt erhalten worden ist, da bei *Tilleys*^{[5][6]} Forschung an Chrom-, Mangan- und Eisenhypersilaniden die paramagnetischen Komplexe trigonal planare oder tetraedrische Koordinationsgeometrie aufgewiesen haben (im Gegensatz zu dem linearen Bis(trisyl)mangan(II)^[31] und -eisen(II)^{[46][47]}). Die schwarze Farbe des Feststoffs lässt weiterhin elementares Cobalt statt einem intakten Übergangsmetallhypersilanid vermuten. Die angegebene chemische Verschiebung von 0,32 ppm in deuteriertem Benzol passt hervorragend zu dem Zerfallsprodukt Hexakis(trimethylsilyl)-disilan^[63a] ($[\text{Hyp-Hyp}]$; $\delta = 0,33$ ppm), welches durch Zersetzung einer Hypersilylcobalt-Verbindung in das Metall und Hypersilylradikale (Hyp^\bullet) mit anschließender Rekombination bzw. durch die Wurtz-Kupplung^[4f] entstehen kann.

Derzeit gibt es in der CSD keine Kristallstruktur mit einer $[\text{Co-Si-Si}]$ -Einheit. Weiterhin dürfte wie oben erwähnt noch kein Cobalthypersilanid erfolgreich synthetisiert und charakterisiert worden sein.

1.2.4.1 ESR-Spektroskopie an Cobalt-Verbindungen

Hursthouse^[41] führte 1996 nicht nur an einer Manganverbindung (siehe Kapitel 1.2.2.1), sondern auch an zwei Cobaltkomplexen ESR-Messungen durch. Dabei stellte sich heraus, dass das quadratisch planare low-spin Bis(2-pyridyltrimethylsilylmethyl)cobalt(II) ($[\text{Co}\{\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2)\text{SiMe}_3\}_2]$) bis 77 K kein Signal verursacht. Im Gegensatz hierzu zeigt das ebenfalls quadratisch planare Bis(2-pyridylbis(trimethylsilyl)methyl)cobalt(II) ($[\text{Co}\{\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2)(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$) unterschiedliche Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Vorhandensein von Lösungsmittel (sogar, wenn es durch Kühlung erstarrt ist). Bei Raumtemperatur besteht das ESR-Spektrum von $[\text{Co}\{\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2)(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ aus einem breiten Signal mit $g = 2,111$ (Feststoff) bzw. $g = 2,16$ (gelöst in Toluol). Bei Kühlung auf 110 K werden bei der Feststoffprobe alle drei Komponenten des g -Tensors sichtbar mit $g_1 = 4,443$, $g_2 = 1,114$ und $g_3 = 0,896$. Der mittlere g -Wert beträgt $g_{\text{mittel}} = 2,149$ und laut der im Artikel angegebenen Tabelle sind Kopplungen bei dem hohen g -Wert zu sehen. Nach Abkühlen der Lösung auf die gleiche Temperatur wurde von der erstarrten Probe aber kein rhombisches, sondern ein axiales Signal mit $g_1 = 4,709$, $g_2 = 1,492$ und $g_{\text{mittel}} = 2,564$ mit Hyperfeinaufspaltung beim hohen g -Wert aufgenommen. Dieser Unterschied der Spektren in Abhängigkeit von der Anwesenheit von Lösungsmittel wurde mit einer Änderung des Ligandenfelds am Cobaltatom durch Relaxation des Chelatrings erklärt.

Der isotrope g -Wert des breiten Signals von *Eaborn* und *Smiths*^[25] grünem Lithiumcobaltat $[\{\text{Li}(\text{THF})_2\}\{\text{Co}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2))\}(\mu\text{-Br})_2]$ aus dem Jahr 2000 beträgt $g = 1,98$. Es wurde keine Temperaturangabe gemacht.

Matsubara^[64] stellte 2012 NHC- und Pyridin-kordiniertes Cobalt(II)-chlorid, -bromid und -iodid ($[\text{CoX}_2(\text{NHC})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$; X = Cl, Br, I) her. Bei 77 K wurden auch hier von erstarrten Toluollösungen breite Signale (siehe Abbildung 27) erhalten, aber keine Werte genannt. Der Wendepunkt der Signale befindet sich (aus der Grafik geschätzt) bei 1850 G. Mit einer Frequenz von 9 GHz würde das einen g -Wert von ca. 3,5 ergeben.

Tonzetich^[65] veröffentlichte ein Jahr später auch einen Artikel mit ESR-Spektren von NHC-haltigen Cobalt(II)-Verbindungen. Messungen bei 4,2 K in gefrorenem 2-Methyltetrahydrofuran ergaben für das quadratisch planare Dimethylbis(NHC)cobalt(II) ($[\text{CoMe}_2(\text{NHC})_2]$) wie erwartet ein axiales Signal mit $g_1 = 4,54$, $g_2 = 1,30$ und Hyper-

feinaufspaltung bei hohem g -Wert (siehe Abbildung 28 links), wobei die erhaltenen g -Werte außerhalb des typischen Bereichs für low-spin-Cobalt(II)-Komplexe liegen. Das Spektrum des trigonal planaren Bis(monosyl)(NHC)cobalts(II) ($[\text{CoMsi}_2(\text{NHC})]$) enthält ein rhombisches Signal mit $g_1 = 8,85$, $g_2 = 1,89$, $g_3 = 1,10$ und wieder sichtbarer Kopplung bei hohem g -Wert (siehe Abbildung 28 rechts), passend zu einem Quartett-Grundzustand.

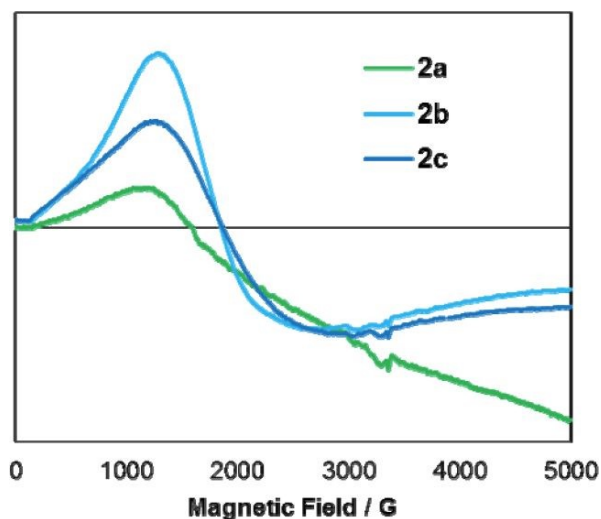


Abbildung 27: ESR-Spektren^[64] von $[\text{CoX}_2(\text{NHC})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ bei 77 K in Toluol $X = \text{I}$ (2a), Br (2b), Cl (2c)

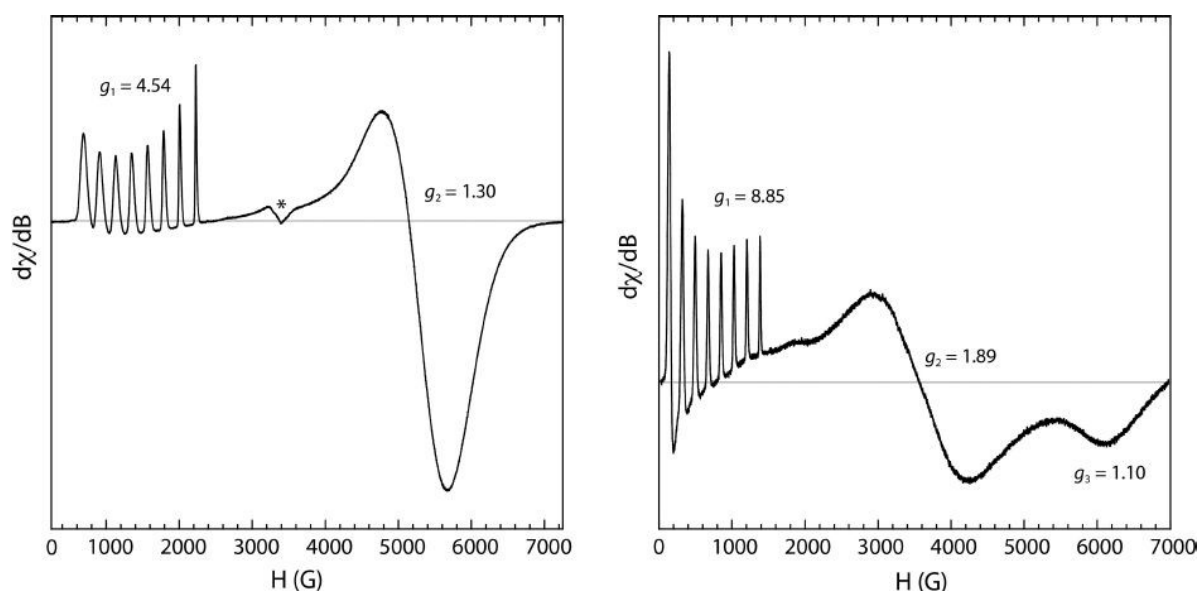


Abbildung 28: X-Band-ESR-Spektren^[65] von $[\text{CoMe}_2(\text{NHC})_2]$ (links) und $[\text{CoMsi}_2(\text{NHC})]$ (rechts) in 2-Methyltetrahydrofuran bei 4,2 K

1.2.5 Nickel-Verbindungen

Das erste (und wahrscheinlich auch einzige intakt isolierte) Nickelhypersilanid wurde, genauso wie der älteste strukturell charakterisierte Silylsilylen-Metallkomplex, 1996 in einem Artikel von *Fischer*^[66] publiziert. Bei der Herstellung beider Verbindungen wurde von Iodido(dimethylaminoethylcyclopentadienyl)nickel(II), bei dem die Aminogruppe zusätzlich an Nickel koordinierte, ausgegangen ($[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$). Bei direkter Reaktion von diesem mit Lithiumhypersilanid bildete sich über die Wanderung einer Trimethylsilyl- und Methylgruppe (Dimethylaminoethylcyclopentadienyl)methylbis(trimethylsilyl)silyl(dimethylsilylen)nickel(II) (siehe Gleichung 29 und Abbildung 29; $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\{\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{SiMe}_2)]$). Bei Anwesenheit von Trimethylphosphan wurde hingegen die intramolekulare Koordination der Aminofunktion aufgehoben und nach Austausch des Iodids durch Hexafluorophosphat ($^-\text{PF}_6$) bewirkte die Zugabe von Hypersilyllithium nur die Substitution von Hexafluorophosphat gegen Hypersilanid. Es entstand Hypersilyl(dimethylaminoethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)nickel(II) ($[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Hyp}(\text{PMe}_3)]$; siehe Gleichung 29).

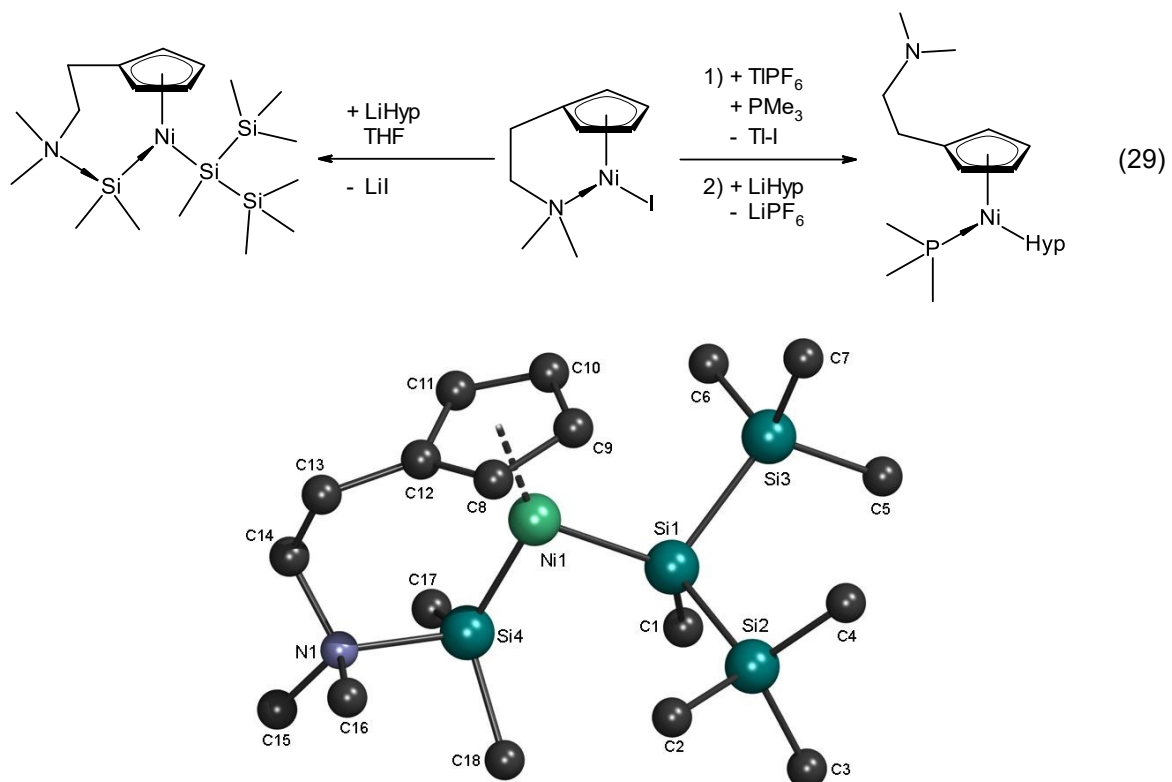


Abbildung 29: Kristallstruktur^[66] von $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\{\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{SiMe}_2)]$

Eaborn und *Smith*^[67] setzten 2000 auch Triphenylphosphan-koordiniertes Nickel(II)-chlorid ($[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$) mit ihrem modifizierten Trisyllithium (mit einem Pyridin-Rest an Stelle einer Methylgruppe) in THF um. Hierbei fand eine Redoxreaktion statt, bei der Nickel(II) zu Nickel(I) reduziert und die Hälfte der Alkanidionen zu Radikalen oxidiert wurde. Das Hauptprodukt dieser Reaktion war (Dimethyl(2-pyridyl)silyl)bis(trimethylsilyl)methyl(triphenylphosphan)nickel(I) ($[\text{Ni}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2)\}(\text{PPh}_3)]$); die Kristallstruktur ist in Abbildung 30 links zu sehen). Weiterhin wurde ein dimeres silanolathaltiges Nebenprodukt isoliert ($[\text{Ni}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2)(\text{SiMe}_2\text{O})\}]_2$); die Kristallstruktur wird in Abbildung 30 rechts dargestellt). Vermutlich befand sich in dem eingesetzten Nickel(II)-chlorid auch Nickel(II)-hydroxid und das Silanolation entstand durch intramolekulare Methaneliminierung.

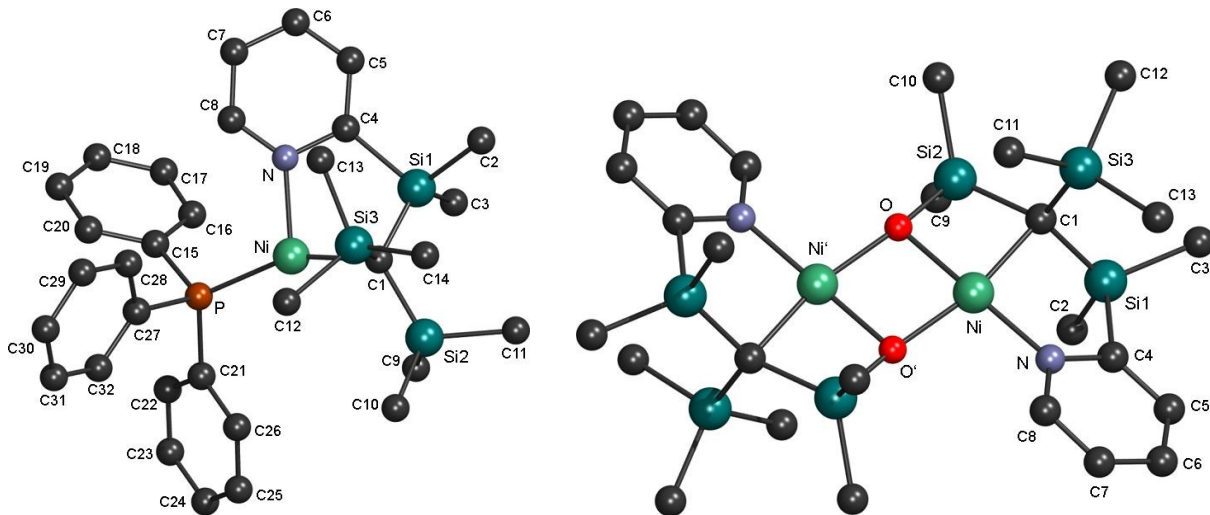


Abbildung 30: Kristallstrukturen^[67] von $[\text{Ni}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2)\}(\text{PPh}_3)]$ (links) und $[\text{Ni}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2)(\text{SiMe}_2\text{O})\}]_2$ (rechts)

In *Winters*^[62] Patent aus dem Jahr 2014 wurde auch basenfreies Nickel(II)-hypersilanid ($[\text{NiHyp}_2]$) als Vorstufe zur Herstellung von Dünnschichtmetallfilmen erwähnt. Hierbei wurde die Reaktion von (Acetonitril)dichloridonickel(II) ($[\text{NiCl}_2(\text{NCMe})]$) mit Lithiumhypersilanid in THF genannt. Nach 18 Stunden Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und dunkelbrauner Feststoff erhalten.

Wie bei dem oben diskutierten Cobalthypersilanid ist auch hier die Isolation eines basenfreien Produktes durch die Nutzung eines Ethers als Lösungsmittel unwahrscheinlich. Die braune Farbe des Pulvers und die chemische Verschiebung in deuteriertem Benzol von 0,25 ppm, welche sehr nahe an der des typischen Zerfallsproduktes^[68] Tetrakis(trimethylsilyl)silan ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$) von 0,26 ppm^[63a] liegt, lassen eher vermuten, dass die Verbindung zersetzt gewesen ist.

Es sind bisher fünf Kristallstrukturen mit [Ni-Si-Si]-Einheit, welche aber keine Hypersilylgruppen beinhalten, in der CSD eingetragen worden. Weiterhin ist der einzige intakt isolierte Hypersilylnickel-Komplex in *Fischers*^[66] Veröffentlichung nur in einem Satz und als Teil eines größeren Reaktionsschemas ohne jegliche Angabe von analytischen Daten erwähnt worden.

1.3 N-Heterocyclische Carbene

N-heterocyclische Carbene (NHCs), welche auch nach deren Entdecker Arduengo-Carbene genannt werden, gehören wie der Name schon sagt zu der Substanzklasse der Carbene^{[3d][36d]}.

Carbene sind subvalente Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs mit der allgemeinen Formel CRR' . Lange Zeit haben diese als instabile Spezies, welche nur in kurzlebigen Zwischenstufen oder stabilisiert in Metallkomplexen existieren kann, gegolten. Dennoch ist *Arduengo* und *Bertrand* in den Neunzigern die Isolierung stabiler Carbene gelungen.

Carbene sind gewinkelte Moleküle mit zwei nichtbindenden Elektronen in Molekülorbitalen der Symmetrierassen a_1 und b_1 , wobei die beiden möglichen Elektronenkonfigurationen a_1^2 ($S = 0$; Singulettcarben) und $a_1^1 b_1^1$ ($S = 1$; Triplettcarben) sind (siehe Abbildung 31). Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der jeweiligen Verbindung hängen davon ab, welche Konfiguration im Grundzustand vorliegt.

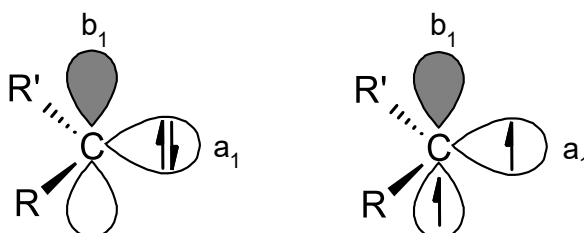


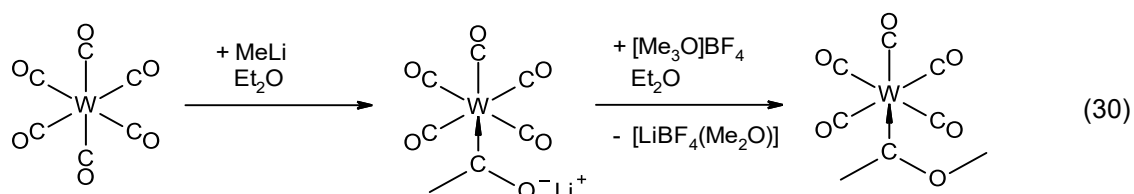
Abbildung 31: schematische Darstellung^[36d] von Singulett- (links) und Triplettcarben (rechts)

Methylen (CH_2) besitzt keinen Einfluss von Substituenten und ist das am einfachsten aufgebaute Triplettcarben. Aufgrund der geringen Größe des Kohlenstoffatoms ist die elektrostatische Abstoßung der beiden Elektronen sehr groß, wodurch der Singulettzustand besonders destabilisiert wird.

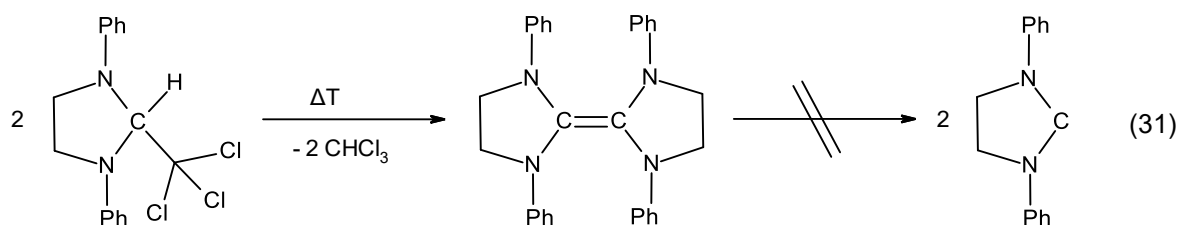
Bei Vorhandensein elektronegativer Substituenten stabilisiert deren induktiver Effekt das a_1 -Orbital und die Konjugation zwischen b_1 -Orbital und π -Donorsubstituenten destabilisiert das b_1 -Orbital. Somit erhöhen beide Effekte den Energieunterschied zwischen a_1 - und b_1 -Orbital, wodurch der Singulettzustand begünstigt wird. Aus diesem Grund sind die vorwiegend nukleophilen Diaminocarbone ($C(NRR')_2$) wie z.B. NHCs, welche die größte Energiedifferenz aller Carbene zwischen Singulett- und Triplettzustand aufweisen, im Gegensatz zu Methylen diamagnetisch. Bei diesen hat die Destabilisierung des b_1 -Orbitals via π -Konjugation mit $n_N \rightarrow p^*_C$ -Elektronendichtetransfer den größten Einfluss.

Carbene gehören zu den σ -Donor/ π -Akzeptor-Liganden, wobei diese schwächere π -Akzeptoren und stärkere σ -Donoren als Kohlenmonoxid (CO) darstellen. *Herrmann*^[3d] hat den π -Akzeptorcharakter von NHCs 1997 als besonders gering beschrieben. Somit sind diese als fast reine σ -Donor-Liganden aufzufassen.

Der erste Übergangsmetall-Carbenkomplex wurde 1964 von *Fischer*^{[3e][36e]} über den nukleophilen Angriff von Methyl-^[3e] oder Phenyllithium^[36e] (MeLi bzw. PhLi) an Hexacarbonylwolfram(0) ($[W(CO)_6]$) und anschließender Zugabe von Trimethyloxonium-tetrafluoroborat ($[Me_3O]BF_4$) in Ether synthetisiert (siehe Gleichung 30).

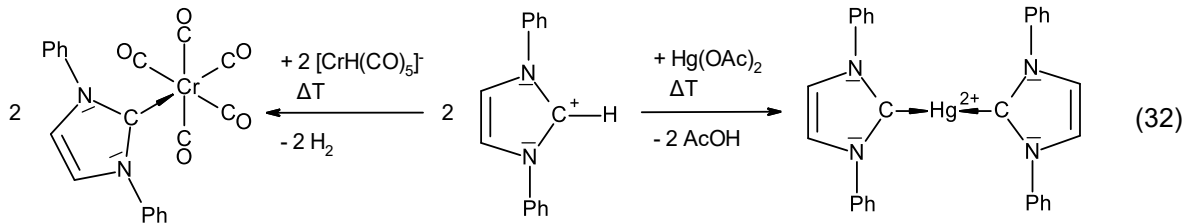


Erste (gescheiterte) Versuche zur Herstellung stabiler Carbene wurden bereits 1895 von *Nef* durchgeführt. *Wanzlick* sagte 1962 eine besondere Stabilität für Carbene mit elektronenliefernden Substituenten voraus. Das von ihm synthetisierte Alken dissoziierte aber nicht (siehe Gleichung 31).

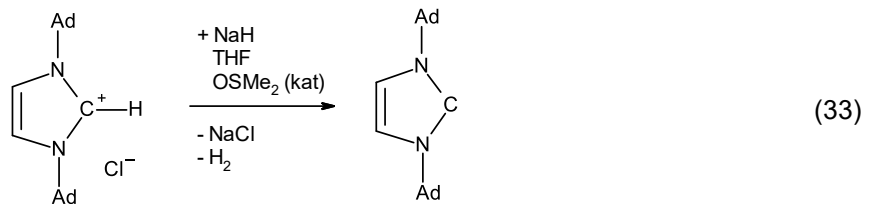


Öfele und *Wanzlick* erhielten 1968 NHC-kordinierte Übergangsmetallkomplexe durch die Deprotonierung von Imidazoliumsalzen (siehe Gleichung 32) mit Pentacarbonylhydridochromat(0) ($[CrH(CO)_5]^-$) und Quecksilber(II)-acetat ($[Hg(OAc)_2]$).

Die Idee hinter diesen Umsetzungen war die Bildung eines aromatischen 6π -Elektronensystems, wodurch das Produkt-Molekül stabilisiert werden sollte. Jedoch war weiterhin die Isolation stabiler Carbene auf Grund von Folgereaktionen mit den eingesetzten Übergangsmetallverbindungen verwehrt.



Schließlich gelang *Arduengo* 1991 die Synthese des ersten in Substanz isolierbaren stabilen Carbens, des 1,3-Bis(1-adamantyl)-2,3-dihydroimidazol-2-ylidens, durch die Deprotonierung des entsprechenden Imidazoliumchlorids mit Natriumhydrid (NaH) unter Anwesenheit katalytischer Mengen Dimethylsulfoxid (OSMe₂) in THF (siehe Gleichung 33; Ad = 1-Adamantyl).



In den folgenden Jahren hat sich herausgestellt, dass weniger sperrige Reste als Adamantyl eingesetzt werden können und *Arduengo* hat 1995 ein Tetrahydroimidazol-2-yliden analog zu *Wanzlicks* 1962 nicht umsetzbarem Vorschlag synthetisiert. Dies zeigt, dass die Aromatizität aufgrund der Stabilisierung zwar praktisch, aber nicht erforderlich ist.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden N-heterocyclische Carbene des 1,3-Dialkyl- und 1,3,4,5-Tetraalkyl-2,3-dihydroimidazol-2-yliden-Typs analog zu einem Artikel von *Marschner*^[69] aus dem Jahr 2015 mit der Formel R^iR^j (siehe Abbildung 32) angegeben. Wenn R Wasserstoff ist, wird dieser in der Kurzschreibweise weggelassen (IR^j).



Abbildung 32: Kurzschreibweise für N-heterocyclische Carbene

Die in dieser Arbeit verwendete Synthesevorschrift zur Herstellung des NHCs 1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-yliden ($^{\text{Me}}\text{IiPr}$) stammt aus einer Publikation von *Kuhn*^[70] von 1993.

1,3-Di-*iso*-propyl-2-thioharnstoff ($\text{SC}(\text{NH}^i\text{Pr})_2$) reagiert mit Acetoin (MeCOCHMeOH) in 1-Hexanol bei 158°C unter Kondensation zu 1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-thion ($^{\text{Me}}\text{IiPr}=\text{S}$). Dieses kann anschließend mit elementarem Kalium (K) bei 66°C in THF zu $^{\text{Me}}\text{IiPr}$ reduziert werden (siehe Gleichung 34). Die Kristallstrukturen von $^{\text{Me}}\text{IiPr}$ ^[71] und $^{\text{Me}}\text{IiPr}=\text{S}$ ^[72] aus später erschienenen Artikeln sind in Abbildung 33 zu sehen.

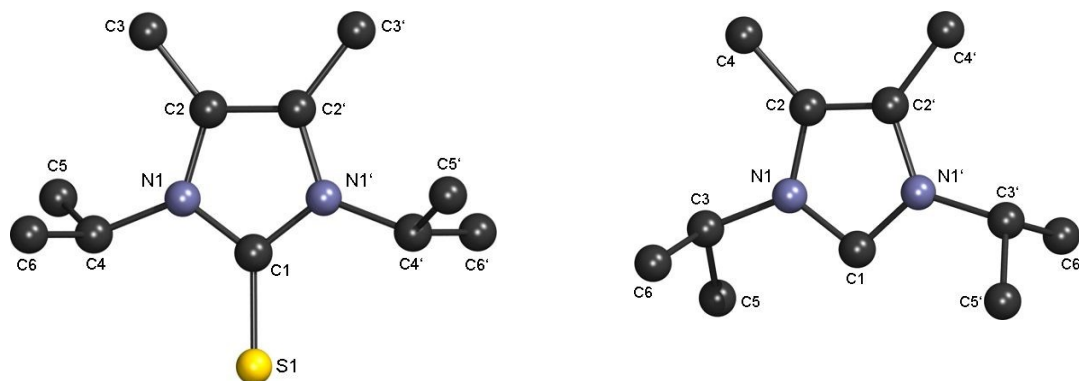
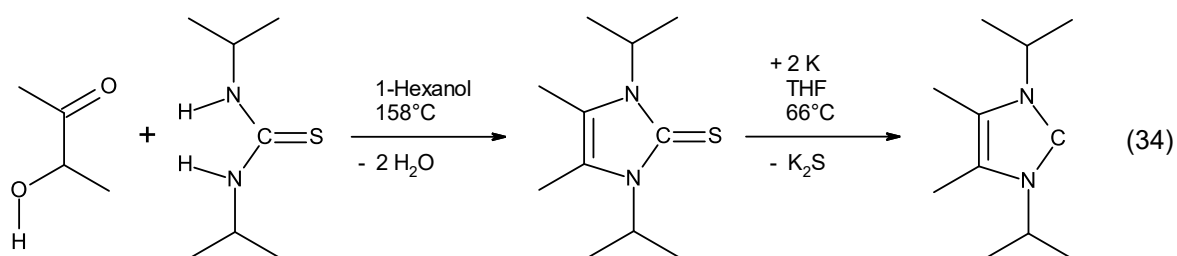


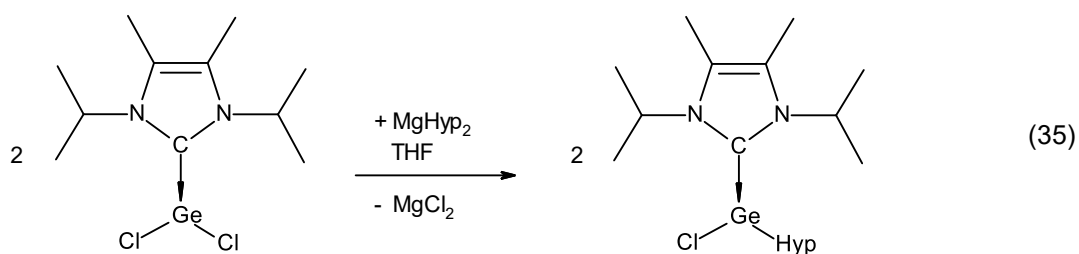
Abbildung 33: Kristallstrukturen^{[71][72]} von $^{\text{Me}}\text{IiPr}=\text{S}$ (links) und $^{\text{Me}}\text{IiPr}$ (rechts)

Die beiden Methylgruppen in 4- und 5-Position haben einen stabilisierenden Effekt und ermöglichen eine deutlich bessere Handhabbarkeit des Carbens. $^{\text{Me}}\text{IiPr}$ ist ein Feststoff, der sich erst bei 190°C ^[70] zersetzt. Im Gegensatz dazu besitzt IiPr ^[73] einen Schmelzpunkt von 20°C , zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur zu einem dunklen Öl und muss unter -40°C gelagert werden.

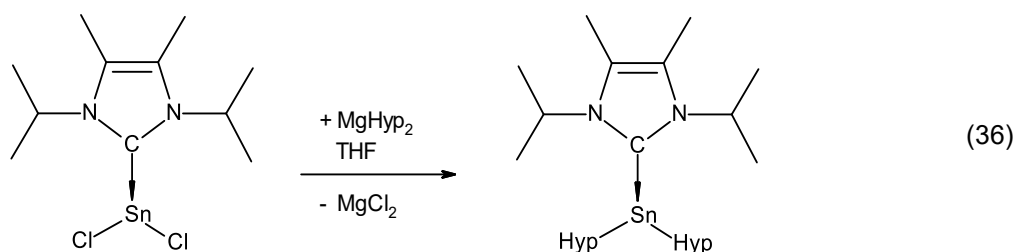
1.3.1 NHC-koordinierte Metallhypersilanide

Es gibt bisher nur drei Veröffentlichungen, die NHC-koordinierte Metallhypersilanide behandeln.

Der erste Artikel stammt von *Escudié* und *Castel*^[74] aus dem Jahr 2011. Früher durchgeführte Reaktionen von Lithium- und Kaliumhypersilanid mit Donor-koordiniertem Germanium(II)-chlorid führten nur zu komplexen Mischungen. Durch die Verwendung von ^{Me}LiPr als stabilisierender Ligand und Magnesiumhypersilanid ([MgHyp₂(THF)₂]) als Einführungsreagenz für Hypersilylgruppen konnte aber das NHC-koordinierte Chlorhypersilylgermen [GeClHyp(^{Me}LiPr)] mit einer Ausbeute von 71 % erzeugt werden (siehe Gleichung 35). Die Kristallstruktur des Produktes ist in Abbildung 34 (links) dargestellt.



Auf ähnliche Art und Weise konnte auch NHC-stabilisiertes Dihypersilylstannen ([SnHyp₂(^{Me}LiPr))] aus der Umsetzung von ^{Me}LiPr-koordiniertem Zinn(II)-chlorid ([SnCl₂(^{Me}LiPr))] mit Magnesiumhypersilanid in THF erhalten werden (siehe Gleichung 36). Der größere Kovalenzradius des Zinns gegenüber Germanium wurde als Ursache dafür, dass sich kein Chlorhypersilylstannen gebildet hatte, genannt. [SnHyp₂(^{Me}LiPr)], dessen Kristallstruktur in Abbildung 34 (rechts) zu sehen ist, konnte als isolierter Feststoff sogar mehrere Tage lang ohne Zersetzung bei Raumtemperatur gelagert werden.



Die Kristallstrukturen zeigen, dass beide Verbindungen keine trigonal planare, sondern eine abgeflacht pyramidale Geometrie aufweisen. Grund hierfür ist der Platzbedarf des freien Elektronenpaares am Zinn bzw. Germanium. Als Ausblick wurde in dem Artikel die Synthese von Nanomaterialien durch Thermolyse dieser Komplexe genannt.

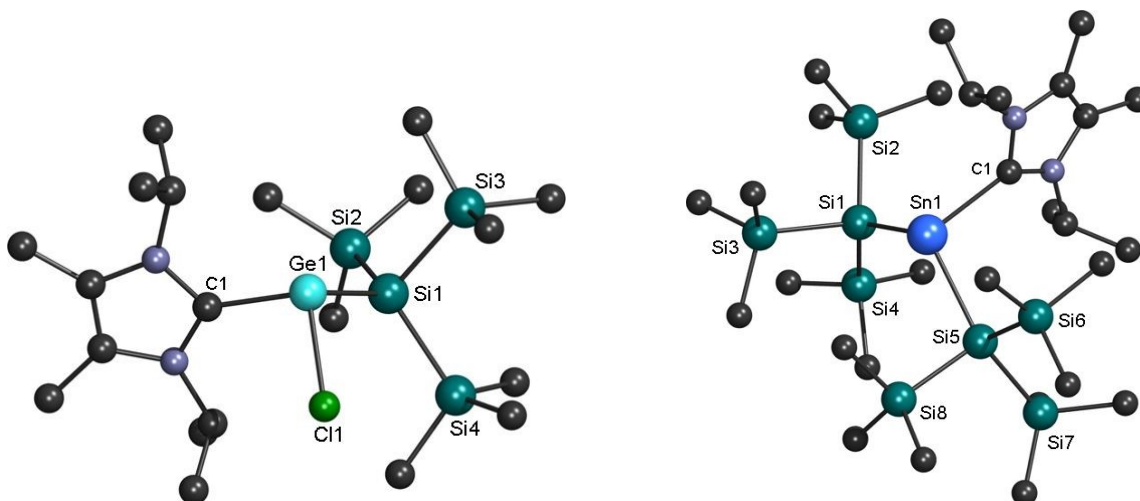


Abbildung 34: Kristallstrukturen^[74] von $[\text{GeClHyp}(\text{MeiIPr})]$ (links) und $[\text{SnHyp}_2(\text{MeiIPr})]$ (rechts)

Baumgartner und *Marschner*^[69] stellten die Synthese des entsprechenden NHC-stabilisierten Dihypersilylgermens ($[\text{GeHyp}_2(\text{MeiIPr})]$) 2015 vor. In dieser wurde eine Mischung aus Dichlorido(dioxan)germanium(II) ($[\text{GeCl}_2(\text{Dioxan})]$) und MeiIPr in THF vorgelegt und eine Kaliumhypersilanid enthaltende Lösung langsam hinzuge tropft (siehe Gleichung 37). Die Kristallstruktur des Produktes wird in Abbildung 35 gezeigt. Es besitzt wie $[\text{SnHyp}_2(\text{MeiIPr})]$, zu dem es isostrukturell ist, eine abgeflacht pyramidale Koordinationsgeometrie.

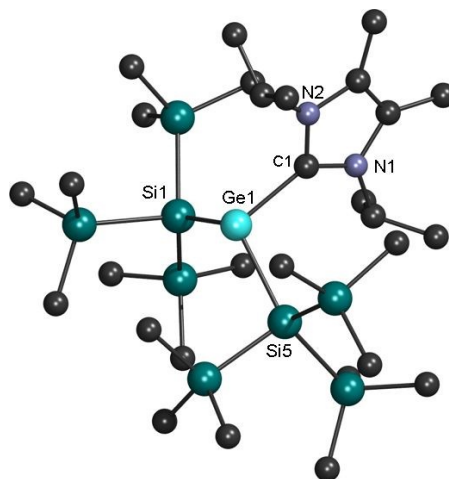
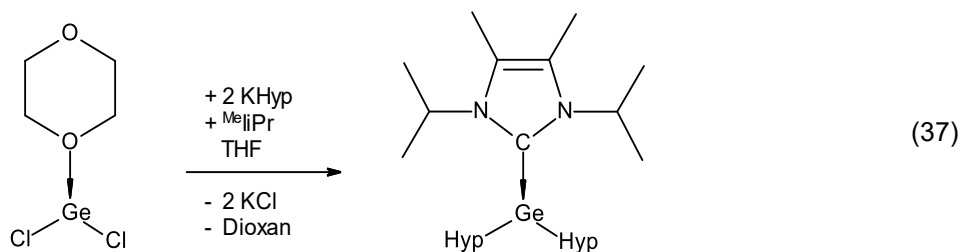


Abbildung 35: Kristallstruktur^[69] von $[\text{GeHyp}_2(\text{MeiIPr})]$

Die letzte Veröffentlichung zu diesem Thema, welche auch die einzige war, in der Übergangsmetallsalze verwendet wurden, stammte von Piers^[75] aus dem Jahr 2015. Ziel seiner Forschung war die Synthese von Vorstufen zur Bildung von Metallfilmen für Mikroelektronik. Diese sollten keinen Sauerstoff enthalten um Oxidbildung beim Erhitzen auszuschließen. Durch Metathesereaktionen von THF-haltigem Kaliumhypersilanid mit NHC-kordinierten Kupfer- und Silberhalogeniden ($[Ml(IME)]$, $[MCl(ItBu)]$; $M = Cu, Ag$) in Toluol konnten die entsprechenden Münzmetallhypersilanide mit jeweils einem NHC-Liganden erhalten werden ($[MHyp(NHC)]$; $M = Cu, Ag$; $NHC = Ime, ItBu$; siehe Gleichung 38). Die beiden synthetisierten Silberverbindungen sind die ersten publizierten NHC-Silbersilyl-Komplexe. Die Kristallstrukturen der vier Produkte sind in Abbildung 36 dargestellt.

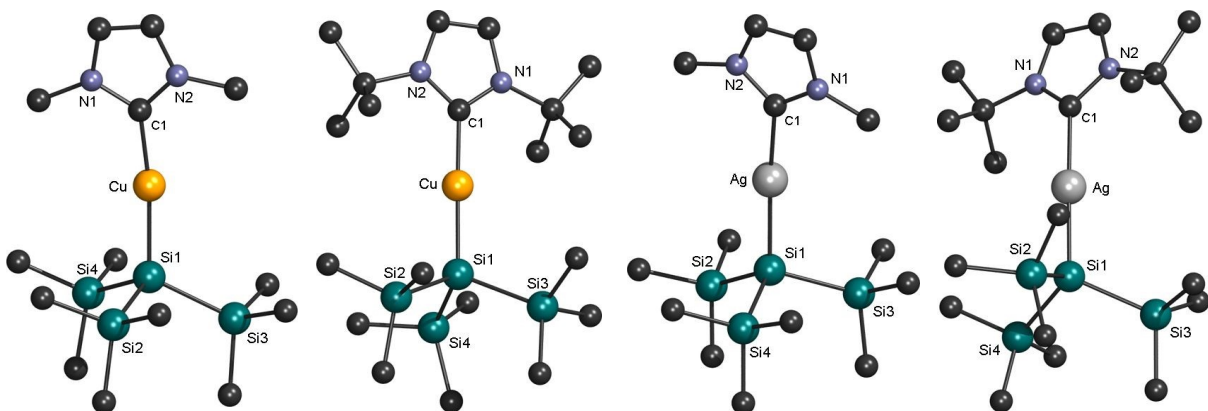
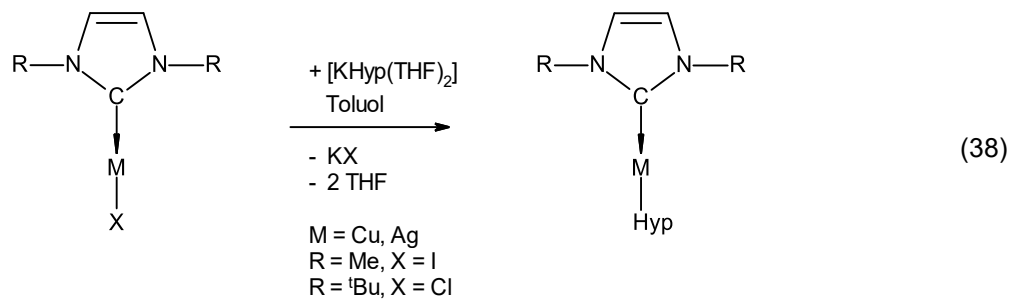
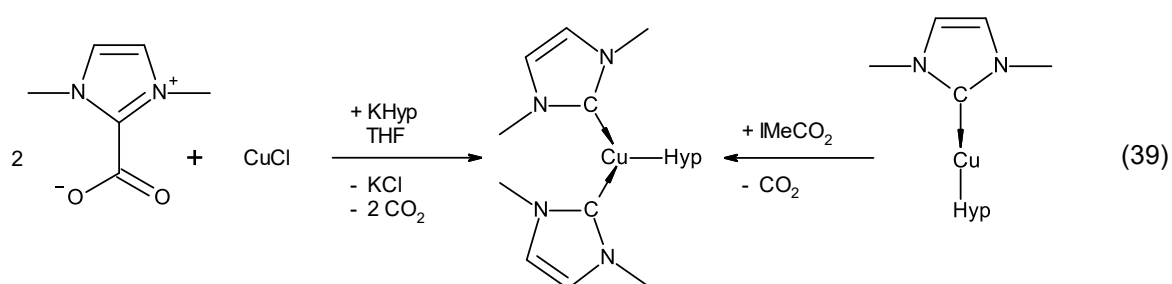


Abbildung 36: Kristallstrukturen^[75] v.l.n.r. von $[CuHyp(Ime)]$, $[CuHyp(ItBu)]$, $[AgHyp(Ime)]$, $[AgHyp(ItBu)]$

Die Übergangsmetallzentren sind in diesen Komplexen, wie in Abbildung 36 zu erkennen ist, zweifach koordiniert. Die beiden Strukturen mit den Methylresten im NHC weichen deutlich stärker von einer ideal linearen Geometrie ab. Die Si-M-C-Winkel betragen bei den Molekülen mit Ime $171,91(11)^\circ$ ($M = Cu$) und $171,6(2)^\circ$ ($M = Ag$), bei denen mit ItBu hingegen $178,60(5)^\circ$ ($M = Cu$) und $178,77(5)^\circ$ ($M = Ag$). Die Komplexe mit ItBu weichen weniger stark von einem Winkel von 180° ab, da durch den erhöhten

Platzbedarf der Alkylgruppen der M-C-Abstand etwas erhöht wird (bei Kupfer von 1,915(3) auf 1,937(2) Å, bei Silber von 2,110(7) auf 2,151(2) Å).

Durch Zutropfen einer THF-Lösung von Kaliumhypersilanid zu einer Mischung von Kupfer(I)-chlorid und 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat (IMeCO₂) in Tetrahydrofuran konnte ein Kupfer(I)-hypersilanid mit zwei koordinierenden NHC-Liganden ([CuHyp(IMe)₂]) erhalten werden (siehe Gleichung 39). Das gleiche Produkt entstand auch bei Zusammengabe von [CuHyp(IMe)] mit IMeCO₂, aber die Reaktion lief aufgrund der schlechten Löslichkeit des NHC-Präkursors nur sehr langsam ab.



2. Gang der Untersuchungen

Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung koordinativ ungesättigter zweiwertiger Übergangsmetallhypersilanide. Da basenfreies Zink(II)-, Cadmium(II)- und Quecksilber(II)-hypersilanid (MHyp₂; M = Zn, Cd, Hg) bereits 1987 von *Tilley* und *Rheingold*^[76] veröffentlicht wurde und sich bivalente Münzmetallhypersilanide durch Redoxreaktionen sofort zersetzen^[77] würden, wurde mit der Herstellung von Chrom(II)-, Mangan(II)-, Eisen(II)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)-hypersilaniden begonnen. Als Reagenz zur nukleophilen Einführung von Hypersilylgruppen diente das in der Gruppe von *Klinkhammer* typischerweise eingesetzte Kaliumhypersilanid (KHyp; **II**).

Metallhypersilanide können durch nukleophile Substitution aus Metallamiden und Metallhalogeniden synthetisiert werden. Bei der Amid-Route^[49] werden die Reaktionen von Bis(trimethylsilyl)amiden wie Bis{bis(trimethylsilyl)amido}blei(II) ([Pb{N(SiMe₃)₂}]₂) oder -zinn(II) ([Sn{N(SiMe₃)₂}]₂) mit Alkalimetallhypersilaniden in Alkanen durchgeführt. Auf diese Weise werden beispielsweise Blei(II)- (PbHyp₂) und Zinn(II)-hypersilanid (SnHyp₂) hergestellt. Als Reaktionsmedium wird üblicherweise *n*-Pentan eingesetzt, da es einen niedrigeren Siedepunkt als *n*-Hexan und *n*-Heptan aufweist, wodurch es bei tiefen Temperaturen schneller im dynamischen Vakuum aus den Reaktionslösungen entfernt werden kann. Der besondere Vorteil der Amid- gegenüber der Halogenid-Route ist, dass die verwendeten Metallamide leicht löslich in Alkanen sind und somit besser kontrollierbare homogene Umsetzungen möglich machen. Weiterhin werden keine koordinierenden Liganden als Lösungsmittel eingesetzt, wodurch die Synthese basenfreier Reaktionsprodukte erleichtert oder zumindest ermöglicht wird.

Klinkhammer^[77] stellte aber vor Jahren fest, dass bei den Reaktionen von Eisen(II)-amiden mit Alkalimetallhypersilaniden nicht die erwarteten Substitutions-, sondern Additionsprodukte gebildet werden. Daher wurde für diese Arbeit die Halogenid-Route gewählt. Zweiwertige Übergangsmetalliodide schienen ideal geeignet zu sein, um bivalente Übergangsmetallhypersilanide herzustellen. Durch den großen sterischen Anspruch der Iodidionen sollte eine Metallatbildung unterbunden werden. Im Gegensatz zu kleineren Halogenidionen können diese in vielen Fällen^[77] sogar eine Koordination durch das Lösungsmittel verhindern.

In der eigenen Diplomarbeit^[78] wurden erste Versuche zur Bildung von Mangan(II)- und Eisen(II)-hypersilanid in flüssigem Ammoniak durchgeführt. Dieses hatte sich zuvor als hervorragendes Reaktionsmedium zur Herstellung basenfreier Münzmetallhypersilanide^{[79][80]} erwiesen. Es zeigte sich damals, dass die Edukte zwar miteinander reagierten, aber es war nicht möglich ein Reaktionsprodukt zu isolieren. Alternativ wurde versucht Cobalt(II)-hypersilanid in Tetrahydrofuran (THF) herzustellen, da Cobalt(II)-iodid eine deutlich höhere Löslichkeit^[81] in Ethern aufweist als die Iodide anderer Übergangsmetalle. Auch in diesem Fall reagierten die Ausgangsstoffe miteinander, aber die Isolation eines Übergangsmetallhypersilanids gelang wiederum nicht. Einzig ESR-Spektren der Reaktionslösungen zeigten, dass ein paramagnetisches Produkt entstanden war und weiterhin vorlag, denn Cobalt(II)-iodid verursacht kein Signal im ESR-Spektrum bei gleichen Messbedingungen.

In dieser Arbeit wurden die Syntheseveruche zur Bildung zweiwertiger Übergangsmetallhypersilanide in THF fortgeführt. Weiterhin wurden die koordinierenden Liganden 1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-yliden (^{Me}LiPr; **IV**) und Tetramethylethyldiamin (TMEDA) zur Herstellung der entsprechenden donorstabilisierten Übergangsmetallkomplexe eingesetzt.

2.1 Edukte

2.1.1 Silane und Kaliumhypersilanid

Das zur Synthese von Kaliumhypersilanid (KHyp; **II**) benötigte Tetrakis(trimethylsilyl)silan ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$; **I**) wurde nach einer modifizierten Version der in der Diplomarbeit von *Hartrath*^[82] befindlichen Reaktionsvorschrift hergestellt (siehe Kapitel 3.3.1.1). Einige Tage vor der selbst durchgeführten Synthese traten in der Arbeitsgruppe bei zwei Umsetzungen nach der Originalvorschrift Probleme mit Siedeverzügen auf, wodurch die Reaktionsmischungen in die Schlenklinien befördert wurden. Die Ursache dafür war wahrscheinlich, dass bei einer Temperatur von 0°C die Reaktion langsamer verlief als die Zugabe der Silanmischung und sich eine große Menge der Ausgangsstoffe im Reaktionskolben befand. Als diese schließlich reagierten wurde die Lösung spontan sehr heiß, das Kältebad konnte die Erwärmung nicht kompensieren und es kam zu starken Siedeverzügen. Aus diesem Grund wurde die Umsetzung nicht bei 0°C,

sondern bei Raumtemperatur durchgeführt und ein Wasserbad diente als Temperaturpuffer. Wegen erhöhter Außentemperaturen wurde der Filterkuchen mit Toluol an Stelle von *n*-Pentan gewaschen.

KHyp wurde nach der Methode von *Marschner*^[19] aus $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ und Kalium-*tert*-butanolat (KO^tBu) hergestellt (siehe Kapitel 3.3.1.2). Es wurde kein basenfreies KHyp benötigt, da die nachfolgenden Versuche in THF stattfinden sollten. Deswegen wurde zur Vermeidung einer teilweisen Zersetzung^{[77][83]} des Silanids auf Erhitzen des Feststoffs während der Trocknung im Hochvakuum verzichtet. Der THF-Gehalt wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt und beim Einwiegen von KHyp berücksichtigt. Der Übersichtlichkeit halber wird bei den Synthesen von Übergangsmetallhypersilaniden die Masse des basenfreien Silanids angegeben.

Für einen späteren Vergleich analytischer Daten wurden die NMR-Spektren von $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$, Hypersilan (HHyp) und KHyp nicht nur in deuteriertem Benzol (C_6D_6), sondern auch in deuteriertem THF (THF-D8) aufgenommen. Die erhaltenen chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 1 aufgelistet und die Spektren befinden sich im Anhang (siehe Kapitel 8.1).

Tabelle 1: Chemische Verschiebungen δ [ppm] von $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ (**I**), HHyp und KHyp (**II**) in C_6D_6 und THF-D8

Verbindung	Solvens	δ ¹ H Si(<u>C</u> H ₃) ₃	δ ¹ H <u>H</u> -Si	δ ¹³ C Si(<u>C</u> H ₃) ₃	δ ²⁹ Si <u>Si</u> (CH ₃) ₃	δ ²⁹ Si <u>Si</u> Si ₃
$\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ (I)	C_6D_6	0,27		2,9	- 9,9	-136,2
	THF-D8	0,24		3,2	-12,5	-138,5
HHyp	C_6D_6	0,23	2,44	2,0	-12,8	-117,2
	THF-D8	0,22	2,25	2,5	-12,4	-116,8
KHyp (II)	C_6D_6	0,59		7,4	- 5,9	-187,4
	THF-D8	0,05		7,5	- 7,6	-197,1

2.1.2 N-Heterocyclisches Carben

Nach erfolgreicher Synthese, Charakterisierung und Isolation eines etherkoordinierten und eines diaminkoordinierten Mangan(II)-hypersilanids ($[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**IX**) und $[\text{MnHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**2**); siehe Kapitel 2.2.1.1 und 2.2.1.2) wurde die Herstellung eines NHC-haltigen Dihypersilylmangans(II) vorbereitet. In der Kristallstrukturdatenbank wurden zwei Strukturen gefunden, die dem Ziel-Komplex ähnelten, da sie jeweils ein N-heterocyclisches Carben und zwei Hypersilylgruppen als Liganden beinhalteten: NHC-koordiniertes Germanium(II)-^[69] und Zinn(II)-hypersilanid^[74] ($[\text{GeHyp}_2(\text{Me}^i\text{liPr})]$ und $[\text{SnHyp}_2(\text{Me}^i\text{liPr})]$). Die Verbindungen stammten von verschiedenen Arbeitsgruppen (siehe Kapitel 1.3.1), dennoch wurde in beiden Fällen das gleiche Carben eingesetzt, weswegen dieses für die Synthese eines analogen Mangan(II)-Komplexes ausgewählt wurde.

1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-yliden (Me^iliPr ; **IV**) wurde nach der Vorschrift von *Kuhn*^[70] über die Zwischenstufe des Thions 1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-thion ($\text{Me}^i\text{liPr}=\text{S}$; **III**) aus Acetoin und 1,3-Di-*iso*-propyl-2-thioharnstoff hergestellt (siehe Kapitel 1.3, 3.3.1.3 und 3.3.1.4). Hierbei wurde bei der Synthese von $\text{Me}^i\text{liPr}=\text{S}$ die Literaturlausbeute leicht übertroffen (67 % statt 62 %) und die Reduktion zu Me^iliPr konnte ohne Änderung der prozentualen Ausbeute im vierfachen Literaturmaßstab (limitiert durch das Volumen der eingesetzten Umkehrfritte) durchgeführt werden.

Die Kristalle des Thions sind luftstabil. Nach der Trocknung im Hochvakuum verbleibendes Wasser verdampft über Nacht, wodurch diese gewichtskonstant werden. Das Carben kann unter Schutzgas bei Raumtemperatur aufbewahrt werden.

Die erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Daten beider Verbindungen sind in Tabelle 2 aufgelistet und die Bilder der Spektren befinden sich im Anhang (siehe Kapitel 8.1). Für einen möglichen späteren Vergleich analytischer Daten wurde $\text{Me}^i\text{liPr}=\text{S}$ auch in deuteriertem Benzol vermessen, wobei sich das Thion sehr schlecht löste.

Tabelle 2: Chemische Verschiebungen δ [ppm] von $\text{Me}_i\text{IiPr}=\text{S}$ (III) und Me_iIiPr (IV) in CD_2Cl_2 und C_6D_6

Verbindung	Solvens	δ ^1H	δ ^1H	δ ^1H
		$\text{NCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	$\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$	$\text{NCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$
$\text{Me}_i\text{IiPr}=\text{S}$ (III)	CD_2Cl_2	1,42	2,16	5,60
	C_6D_6	1,16	1,60	6,02
Me_iIiPr (IV)	C_6D_6	1,51	1,73	3,96

2.1.3 Übergangsmetallhalogenide

Die käuflich erworbenen wasserfreien zweiwertigen Übergangsmetalliodide wurden in der Form von rotvioletterm (FeI_2) und schwarzem Pulver (MnI_2 , CoI_2 und NiI_2) erhalten. Die schwarze Farbe der in reiner Form hellrosafarbenen^[84] Manganverbindung ist ein Anzeichen für Zersetzung zu bzw. eine Verunreinigung aus Metalloxiden, elementarem Metall und/oder Iod. Bei allen vier Feststoffen war ein violetter Schimmer in den Schlenkkolben sichtbar und das die Gefäße versiegelnde Schliff Fett Apiezon H färbte sich langsam Schicht für Schicht schwarz. Nach Abziehen des Iods im Hochvakuum war dieser violette Schimmer wieder nach spätestens ein paar Tagen erkennbar, wodurch ein kontinuierlicher Zerfall der Salze in die Elemente wahrscheinlich ist.

Um Nebenreaktionen zu vermeiden, wurde vor dem Einsatz der Übergangsmetalliodide zuerst elementares Iod im Hochvakuum entfernt. Nach Einwaage des Feststoffs wurde THF hinzugegeben und das Gemisch eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zentrifugation wurde die überstehende Lösung in das spätere Reaktionsgefäß dekantiert. Der Bodensatz wurde im dynamischen Vakuum von verbleibendem Lösungsmittel befreit und im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wurde die Masse des nicht gelösten Feststoffs bestimmt, die Einwaage korrigiert und die Präkursor-Lösung über Nacht bei -28°C aufbewahrt.

Eine alternative Abtrennung des Pulvers durch Filtration über eine G4-Umkehrfritte erwies sich als nicht effektiv, da es über diesen Weg nicht vollständig entfernt werden konnte.

Bei den später verwendeten zweiwertigen Übergangsmetallchloriden und -bromiden war keine Vorbehandlung nötig.

2.1.3.1 Mangan(II)-halogenide

In einer nach der oben genannten Vorschrift präparierten Lösung von Mangan(II)-iodid in THF bildeten sich über Nacht bei -28°C orangefarbene Kristalle. Diese wurden röntgenkristallographisch nicht als das erwartete Diiodidotris(tetrahydrofuran)mangan(II) ($[\text{MnI}_2(\text{THF})_3]$; **VI**)^[84], sondern als Iodidopentakis(tetrahydrofuran)mangan(II)-triiodid ($[\text{MnI}(\text{THF})_5][\text{I}_3]$; **V**) identifiziert. Die Kristallstruktur dieser Manganverbindung (siehe Abbildung 37) wurde bereits 1988 in einem Artikel von *Pohl*^[84] veröffentlicht, weshalb auf eine vollständige Auflistung der Kristallstrukturdaten im Anhang verzichtet wurde. In Tabelle 3 ist eine Kurzfassung dieser zu sehen.

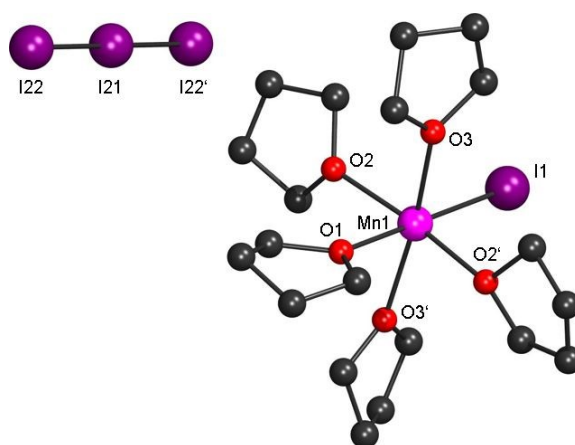


Abbildung 37: Kristallstruktur von $[\text{MnI}(\text{THF})_5][\text{I}_3]$ (**V**)

Tabelle 3: Kristallstrukturdaten von $[\text{MnI}(\text{THF})_5][\text{I}_3]$ (**V**)

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{I}_4\text{MnO}_5$	<u>Metrik [Å]</u>	
Molmasse [g/mol]	923,06	a	16,819(2)
Temperatur [K]	173(2)	b	11,138(1)
Kristallsystem	monoklin	c	16,260(2)
Raumgruppe	$C2/c$ (15)	<u>Metrik [°]</u>	
Formeleinheiten	4	α	90
Daten / Parameter	3752 / 177	β	96,427(4)
GOF	1,076	γ	90
R1	0,0258 / 0,0377		
wR2	0,0592 / 0,0620		

V entsteht durch die Reaktion von Mangan(II)-iodid (MnI_2) mit elementarem Iod in THF^[84]. Dies bedeutet, dass das erhaltene schwarze Mangan(II)-iodid Iod und wahrscheinlich auch Mangan und/oder Manganoxide beinhaltet.

Triiodidionen ($[I_3]^-$) können die in Edukt und Produkt vorhandenen Hypersilanidionen zu Hypersilylradikalen oxidieren^[77].

Um elementares Iod und mögliches Kristallwasser zu entfernen, wurde das schwarze Pulver nach einer Vorschrift von *McAuliffe*^[85] mehrere Stunden lang im Hochvakuum auf 120°C erwärmt. Nach dieser Behandlung hatte sich aber alles MnI_2 zersetzt, denn der Feststoff löste sich nicht mehr in THF.

Es wurde neues MnI_2 erworben, welches eine braune Farbe hatte. Nach dem Entfernen von elementarem Iod im Hochvakuum bei Raumtemperatur wurde eine gesättigte Lösung des Salzes in THF nach der in Kapitel 2.1.3 beschriebenen Methode hergestellt und bei -28°C bildeten sich über Nacht Kristalle. Diese wurden röntgenkristallographisch als das erwartete **VI** identifiziert. Die erhaltene Kristallstruktur (siehe Abbildung 38) wurde in dem bereits erwähnten Artikel von *Pohl*^[84] veröffentlicht, weswegen nur eine Kurzfassung der Kristallstrukturdaten in Tabelle 4 gezeigt wird.

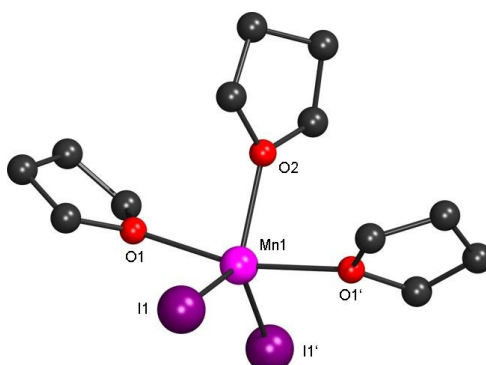


Abbildung 38: Kristallstruktur von $[MnI_2(THF)_3]$ (**VI**)

Tabelle 4: Kristallstrukturdaten von $[MnI_2(THF)_3]$ (**VI**)

Summenformel	$C_{12}H_{24}I_2MnO_3$	<u>Metrik [Å]</u>	
Molmasse [g/mol]	525,05	a	12,2346(11)
Temperatur [K]	173(2)	b	12,3716(12)
Kristallsystem	monoklin	c	12,5990(12)
Raumgruppe	$C2/c$ (15)	<u>Metrik [°]</u>	
Formeleinheiten	4	α	90
Daten / Parameter	2667 / 86	β	112,870(2)
GOF	1,033	γ	90
R1	0,0299 / 0,0338		
wR2	0,0752 / 0,0776		

Eine Lösung von MnI_2 in THF verursacht kein Signal im ESR-Spektrum bei Raumtemperatur. Daher müssen Signale in ESR-Spektren von Reaktionsgemischen und Lösungen isolierter Feststoffe, welche unter den gleichen Messbedingungen aufgenommen werden, von Reaktionsprodukten stammen.

2.1.3.2 Eisen(II)-halogenide

Das gekaufte rotviolette Eisen(II)-iodid (FeI_2) wurde mehrere Stunden lang im Hochvakuum auf 120°C erhitzt, um elementares Iod und mögliches Kristallwasser zu entfernen. Aus einer THF-Lösung des Feststoffs, welche nach der Methode aus Kapitel 2.1.3 präpariert wurde, konnten bei -28°C Kristalle erhalten werden. Diese wurden röntgenkristallographisch als das erwartete Hexakis(tetrahydrofuran)eisen(II)-bis{triiodido(tetrahydrofuran)ferrat(II)} ($[Fe(THF)_6][FeI_3(THF)]_2$; **VII**) identifiziert. Die Kristallstruktur des Komplexes (siehe Abbildung 39) wurde bereits 1987 von *Pohl*^[86] veröffentlicht, weshalb nur eine Kurzfassung der aufgenommenen Daten in Tabelle 5 gezeigt wird. Gegenüber der Originalmessung ist das Kristallsystem nicht kubisch, sondern orthorhombisch, da die Länge der Achsen zwar ähnlich, aber nicht identisch ist. Weiterhin variieren die Eisen-Sauerstoff-Abstände im oktaedrischen $[Fe(THF)_6]^{2+}$ und die Eisen-Iod-Abstände im tetraedrischen $[FeI_3(THF)]^-$, welches wie bei *Pohl*'s Struktur eine Lagefehlordnung aufweist. In der veröffentlichten Kristallstruktur sind diese Atomabstände immer gleich.

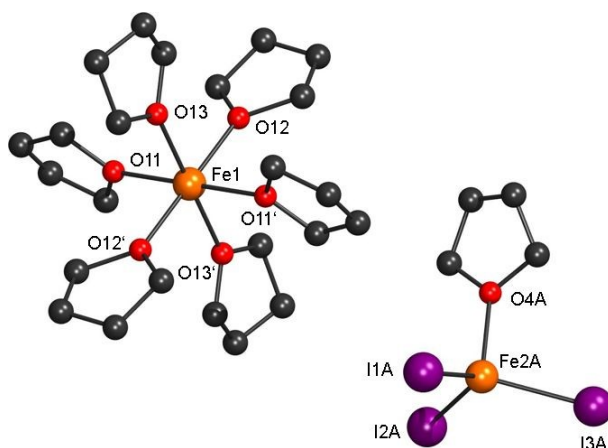


Abbildung 39: Kristallstruktur von $[Fe(THF)_6][FeI_3(THF)]_2$ (**VII**) Lagefehlordnungs-Konformer mit 59 % Anteil

Tabelle 5: Kristallstrukturdaten von $[\text{Fe}(\text{THF})_6][\text{FeI}_3(\text{THF})_2]$ (VII) mit THF

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{Fe}_{36}\text{O}_9$	<u>Metrik [Å]</u>	
Molmasse [g/mol]	1577,88	a	17,4507(12)
Temperatur [K]	173(2)	b	17,4584(12)
Kristallsystem	orthorhombisch	c	17,4783(12)
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (61)	<u>Metrik [°]</u>	
Formeleinheiten	4	α	90
Daten / Parameter	6332 / 302	β	90
GOF	0,837	γ	90
R1	0,0292 / 0,0911		
wR2	0,0548 / 0,0677		

Der rotviolette Feststoff wurde später auch via Mößbauerspektroskopie untersucht. Das bei 295 K aufgenommene Spektrum (siehe Abbildung 40 links) zeigt aber nur Oxidationsprodukte^[87] von FeI_2 . Das im Probenhalter eingeschlossene Pulver bestand zu 49 % (violett Dublett) aus Eisen(III)-iodid (FeI_3)^[88] oder Eisen(II)-oxid (FeO)^[89], zu 28 % (grünes und hellgrünes Sextett) aus Magnetit (Fe_3O_4) und zu 23 % (rotes Sextett) aus Hämatit (Fe_2O_3).

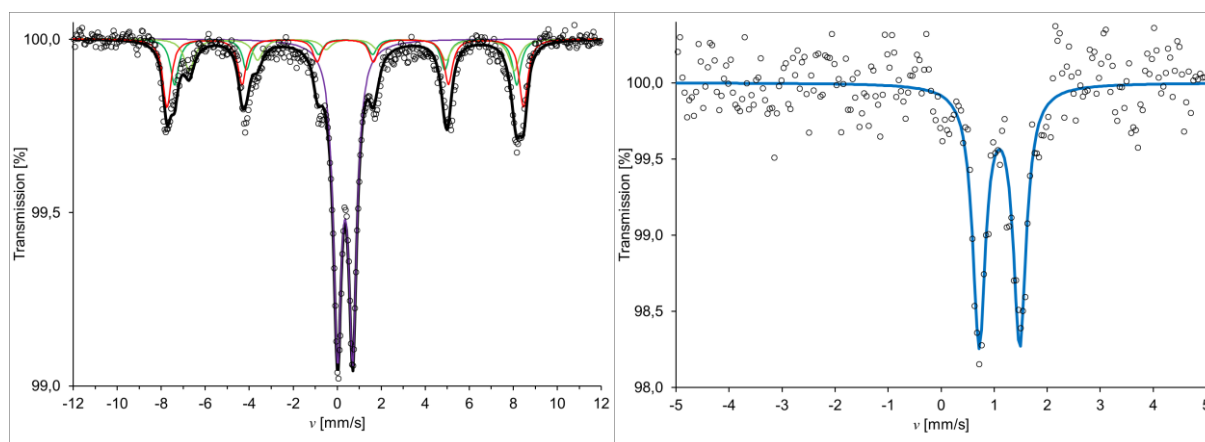


Abbildung 40: Mößbauerspektren von vollständig oxidiertem FeI_2 bei 295 K (links) und reinem FeI_2 bei 85 K (rechts)

Es war nicht sicher, ob nur die Mößbauerprobe oder das gesamte FeI_2 durch Luftkontakt oxidiert wurde. Es wurde neues Eisen(II)-iodid bestellt.

Aus diesem wurde elementares Iod im Hochvakuum entfernt und eine weitere Mößbauerprobe präpariert. Das bei 85 K aufgenommene Spektrum zeigt, dass die Probe^[87] mit $\delta = 1,10(2)$ mm/s und $\Delta = 0,77(3)$ mm/s aus reinem FeI_2 ^{[88][90]} bestand (siehe Abbildung 40 rechts).

In THF wird aus FeI_2 **VII**, welches das eigentliche Edukt bei der Synthese von Eisenhypersilaniden darstellt. Daher wurde etwas Eisen(II)-iodid in THF gelöst, das Lösungsmittel nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur im dynamischen Vakuum entfernt und der farblose Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das Pulver wurde Mößbauerspektroskopisch untersucht. Das bei 85,3 K erhaltene Spektrum ist in Abbildung 41 zu sehen.

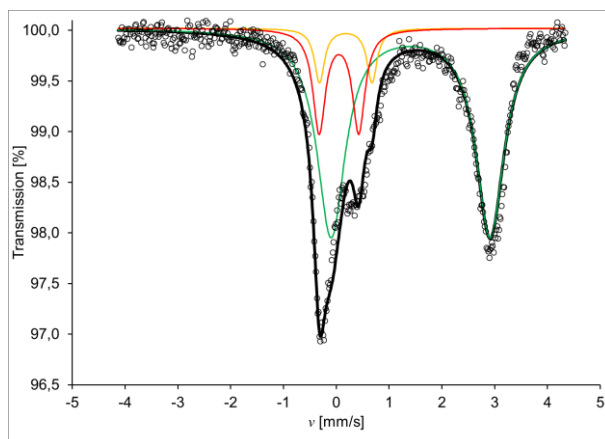


Abbildung 41: Mößbauerspektrum von verunreinigtem $[\text{FeI}_2(\text{THF})_{3-x}]$ bei 85,3 K

Die Probe^[87] bestand zu 76 % (grünes Dublett) aus einer high-spin-Eisen(II)-Verbindung, zu 7 % (gelbes Dublett) und zu 17 % (rotes Dublett) aus zwei low-spin-Eisen(II)- oder Eisen(III)-Verbindungen. Mit $\delta = 1,408(6)$ mm/s und $\Delta = 3,010(12)$ mm/s kann das grüne Dublett THF-kordiniertem Eisen(II)-iodid zugeordnet werden. Die Isomeriever-schiebung ist gegenüber FeI_2 durch zusätzliche Liganden erhöht und es ist die einzige high-spin-Eisen(II)-Verbindung im Spektrum. Nach der Kristallstruktur von **VII** waren zwei Dubletts im Verhältnis zwei zu eins erwartet worden. In *Pohls*^[86] Artikel wurde aber erwähnt, dass das in den Kristall eingelagerte Tetrahydrofuran direkt beim Trocknen und das koordinativ gebundene THF größtenteils durch Erwärmen im dynamischen Vakuum aus dem Komplex entfernt, aber auch teilweise zersetzt wurde. Dies resultierte in der Bildung von Eisenoxiden und könnte, obwohl der Feststoff in diesem Fall nicht erwärmt wurde, der Grund für das Auftreten des gelben und roten Dubletts im Spektrum sein. Somit kann keine genaue Angabe über den THF-Gehalt der Eisenverbindung gemacht werden. Diese wird daher mit $[\text{FeI}_2(\text{THF})_{3-x}]$ bezeichnet.

Später wurde versucht Eisen(II)-hypersilanide aus Eisen(II)-bromid (FeBr_2) herzustellen. Vor der Umsetzung wurde die Reinheit des in der Arbeitsgruppe vorrätigen FeBr_2 via Mößbauerspektroskopie überprüft. Es stellte sich dabei heraus, dass das orangefarbene Pulver^[87] zwar zu 82 % aus FeBr_2 ^{[88][90]} bestand, aber auch zu 18 % Eisen(III)-oxidhydroxid ($\text{FeO}(\text{OH})$ bzw. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) enthielt (siehe Abbildung 42 links).

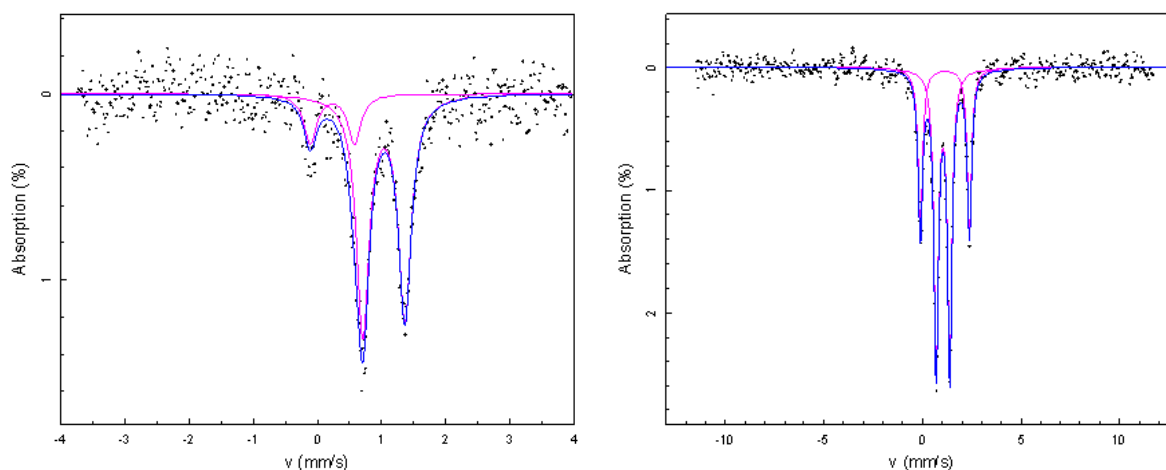


Abbildung 42: Mößbauerspektren^[87] von kontaminiertem FeBr_2 (links) und „reinem“ FeBr_2 (rechts; Erklärung im Text) bei Raumtemperatur

Es wurde gelbes FeBr_2 gekauft und mößbauerspektroskopisch vermessen. Das bei Raumtemperatur (RT) erhaltene Spektrum^[87] besteht zu 64 % aus wasserfreiem FeBr_2 und zu 36 % aus Diaquadibromido-eisen(II) ($[\text{FeBr}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$; siehe Abbildung 42 rechts). Das kristallwasserhaltige Salz war nicht beim Start der Messung vorhanden^[87], dessen Anteil nahm aber kontinuierlich zu. Der Probenhalter war undicht, die Probe selbst bestand aus reinem FeBr_2 ($\delta = 1,043(4)$ mm/s und $\Delta = 0,687(8)$ mm/s)^{[88][90]}.

Das letzte über Mößbauerspektroskopie analysierte Edukt war TMEDA-kordiniertes Eisen(II)-chlorid ($[\text{FeCl}_2(\text{TMEDA})]$). Der Komplex wurde durch die Zusammengabe von Eisen(II)-chlorid (FeCl_2) mit TMEDA in THF, einstündigem Rühren bei Raumtemperatur, Abziehen des Lösungsmittels im dynamischen Vakuum und Trocknen des farblosen Pulvers im Hochvakuum erhalten. Das bei 80 K aufgenommene Mößbauerspektrum^[91] (siehe Abbildung 43) zeigt ein einziges paramagnetisches Dublett von reinem $[\text{FeCl}_2(\text{TMEDA})]$ ^[55] mit $\delta = 1,0142(3)$ mm/s und $\Delta = 2,7917(6)$ mm/s. Somit war auch das nicht koordinierte FeCl_2 sauber.

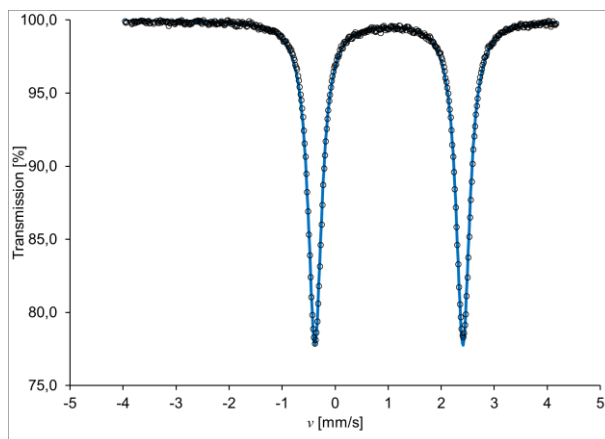


Abbildung 43: Mössbauerspektrum von $[\text{FeCl}_2(\text{TMEDA})]$ bei 80 K

Die Mössbauerparameter der in diesem Kapitel behandelten Eisen(II)-halogenide sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Isomerieverschiebungen δ und Quadrupolaufspaltungen Δ von Eisen(II)-halogeniden

Verbindung	Temperatur [K]	δ [mm/s]	Δ [mm/s]
$[\text{FeCl}_2(\text{TMEDA})]$	80	1,0142(3)	2,7917(6)
FeBr_2	RT	1,043(4)	0,687(8)
$[\text{FeBr}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	RT	1,141(8)	2,49(2)
FeI_2	85	1,10(2)	0,77(3)
$[\text{FeI}_2(\text{THF})_{3-x}]$	85,3	1,408(6)	3,010(12)

Es wurden zur Synthese von Eisen(II)-hypersilaniden nur reine Übergangsmetallhalogenide eingesetzt. Durch Mössbauerspektroskopie wurde bestätigt, dass die Salze keine Oxidationsprodukte, elementares Eisen oder zusätzliche koordinierende Liganden, welche eine Erhöhung der Isomerieverschiebung gegenüber dem Literaturwert bewirkt hätten, enthielten.

Die THF-Lösungen von FeCl_2 , $[\text{FeCl}_2(\text{TMEDA})]$ und FeI_2 zeigen keine Signale in den ESR-Spektren bei Raumtemperatur. Daher müssen Signale in ESR-Spektren von Reaktionsgemischen und Lösungen isolierter Feststoffe, welche unter den gleichen Messbedingungen aufgenommen werden, von Reaktionsprodukten stammen.

2.1.3.3 Cobalt(II)-halogenide

Nach der in Kapitel 2.1.3 beschriebenen Methode wurden auch grüne Kristalle von gekauftem Cobalt(II)-iodid (CoI_2) in THF bei -28°C erhalten. Diese wurden röntgenkristallographisch aber nicht als das erwartete Hexakis(tetrahydrofuran)cobalt(II)-bis{triiodido(tetrahydrofuran)cobaltat(II)} ($[\text{Co}(\text{THF})_6][\text{CoI}_3(\text{THF})]_2$; **VIII**), sondern als wasserhaltiges Diaquatetrakis(tetrahydrofuran)cobalt(II)-bis{triiodido(tetrahydrofuran)cobaltat(II)} ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{THF})_4][\text{CoI}_3(\text{THF})]_2$; **1**) identifiziert. Die Kristallstruktur dieses Komplexes (siehe Abbildung 44) ist nicht literaturbekannt. Eine Kurzfassung der Kristallstrukturdaten wird in Tabelle 7 gezeigt, die vollständigen Daten befinden sich im Anhang (siehe Kapitel 8.3.2).

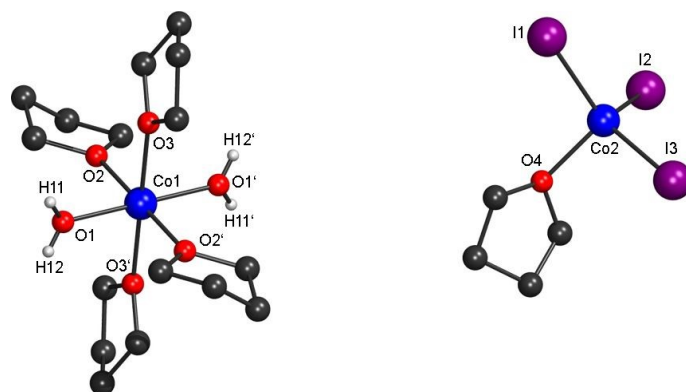


Abbildung 44: Kristallstruktur von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{THF})_4][\text{CoI}_3(\text{THF})]_2$ (**1**)

Tabelle 7: Kristallstrukturdaten von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{THF})_4][\text{CoI}_3(\text{THF})]_2$ (**1**) mit 4 THF

Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{84}\text{Co}_3\text{I}_6\text{O}_{12}$	<u>Metrik [Å]</u>
Molmasse [g/mol]	1695,26	a 11,599(1)
Temperatur [K]	173(2)	b 24,611(3)
Kristallsystem	monoklin	c 11,735(1)
Raumgruppe	$P2_1/c$ (14)	<u>Metrik [°]</u>
Formeleinheiten	2	α 90
Daten / Parameter	7295 / 323	β 114,618(3)
GOF	0,859	γ 90
R1	0,0377 / 0,0842	
wR2	0,0569 / 0,0646	

Das Kristallsystem von **1** ist nicht wie das der wasserfreien Verbindung **VIII** (siehe unten) orthorhombisch, sondern monoklin. **1** beinhaltet je Formeleinheit vier eingelagerte THF-Moleküle, bei **VIII** ist es nur eines. Beide Komplexe besitzen zweimal das identische Cobaltat $[\text{CoI}_3(\text{THF})]^-$ als Anion. In der Struktur von **1** ist dieses nicht wie in

VIII lagefehlgeordnet. Die Cobalt-Iod-Bindungen in **1** sind mit Längen von 2,5790(7), 2,5808(7) und 2,5885(7) Å um 0,8-1,2 % länger als die in **VIII** (2,548(10), 2,560(5) und 2,564(9) Å), aber die Cobalt-Sauerstoff-Bindung ist im Cobaltat von **1** (2,018(3) Å) 5,5 % kürzer als im Anion von **VIII** (2,14(1) Å). Im oktaedrischen $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{THF})_4]^{2+}$ von **1** wurden zwei der sechs THF-Liganden durch koordinierende Wassermoleküle ersetzt, welche in trans-Stellung zueinander angeordnet sind. Die Aqualiganden befinden sich mit einem Abstand von 2,021(3) Å näher am Cobaltion als die THF-Liganden in **1** (2,109(3) und 2,143(3) Å) und **VIII** (2,073(11), 2,105(11) und 2,159(9) Å). Die Winkel im Kation von **1** streuen mit Werten zwischen $88,87(11)^\circ$ und $91,13(11)^\circ$ weniger stark um die idealen 90° als die Winkel im Kation von **VIII**, welche sich in einem Bereich von $88,2(4)^\circ$ bis $91,8(4)^\circ$ bewegen.

Die Reaktionslösung eines Ansatzes, in welchem das kristallwasserhaltige Cobalt(II)-iodid eingesetzt wurde, zeigte im Gegensatz zu früheren^[78] Umsetzungen kein Signal im ESR-Spektrum bei Raumtemperatur. Bei Kontakt mit Wasser^{[5][77]} reagieren Metallhypersilanide (MHyp) zu Hypersilan (HHyp) und Metallhydroxiden (MOH).

Das schwarze Cobalt(II)-iodid wurde zur Entfernung von Kristallwasser und elementarem Iod mehrere Stunden lang im Hochvakuum auf 120°C erwärmt. Anschließend wurden nach der Methode aus Kapitel 2.1.3 Kristalle bei -28°C erhalten. Diese konnten röntgenkristallographisch als der wasserfreie Komplex **VIII** identifiziert werden. Dessen Kristallstruktur (siehe Abbildung 45) wurde bereits 1995 von *Schneider*^[92] veröffentlicht, weswegen nur eine Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten in Tabelle 8 gezeigt wird.

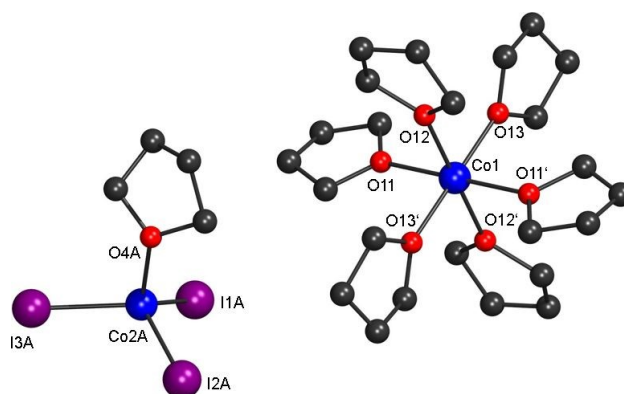


Abbildung 45: Kristallstruktur von $[\text{Co}(\text{THF})_6][\text{CoI}_3(\text{THF})_2]$ (**VIII**) Lagefehlordnungs-Konformer mit 67 % Anteil

Tabelle 8: Kristallstrukturdaten von $[\text{Co}(\text{THF})_6][\text{CoI}_3(\text{THF})_2]$ (VIII) mit THF

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{Co}_3\text{I}_6\text{O}_9$	<u>Metrik [Å]</u>	
Molmasse [g/mol]	1587,12	a	17,330(1)
Temperatur [K]	173(2)	b	17,3245(12)
Kristallsystem	orthorhombisch	c	17,350(1)
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (61)	<u>Metrik [°]</u>	
Formeleinheiten	4	α	90
Daten / Parameter	7743 / 302	β	90
GOF	0,876	γ	90
R1	0,0380 / 0,1271		
wR2	0,0504 / 0,0659		

Das Kristallsystem ist im Gegensatz zur Originalmessung nicht kubisch, sondern orthorhombisch, da die Länge der Achsen zwar ähnlich, aber nicht identisch ist.

Weiterhin variieren die Cobalt-Sauerstoff-Abstände im oktaedrischen $[\text{Co}(\text{THF})_6]^{2+}$ und die Cobalt-Iod-Abstände im tetraedrischen $[\text{CoI}_3(\text{THF})]^-$, welches wie bei *Schneiders* Struktur eine Lagefehlordnung aufweist. In der veröffentlichten Kristallstruktur sind diese Atomabstände immer gleich.

VIII und der analoge Eisenkomplex VII (siehe Kapitel 2.1.3.2) sind isostrukturell.

THF-Lösungen von TMEDA-kordiniertem Cobalt(II)-chlorid ($[\text{CoCl}_2(\text{TMEDA})]$) und CoI_2 verursachen keine Signale in den ESR-Spektren bei Raumtemperatur. Daher müssen Signale in ESR-Spektren von Reaktionsgemischen und Lösungen isolierter Feststoffe, welche unter den gleichen Messbedingungen aufgenommen werden, von Reaktionsprodukten stammen.

2.1.3.4 Nickel(II)-halogenide

In der CSD befindet sich keine Kristallstruktur von THF-kordiniertem Nickel(II)-iodid. Im Gegensatz zu Mangan(II)-, Eisen(II)- und Cobalt(II)-iodid kristallisierte Nickel(II)-iodid (NiI_2) aber nicht nach der in Kapitel 2.1.3 genannten Methode in THF bei -28°C aus. Anstelle von Kristallen wurde orangefarbenes Pulver erhalten.

In THF gelöstes NiI_2 verursacht keine Signale im ESR-Spektrum bei Raumtemperatur. Daher müssen Signale in ESR-Spektren von Reaktionsgemischen und Lösungen isolierter Feststoffe, welche unter den gleichen Messbedingungen aufgenommen werden, von Reaktionsprodukten stammen.

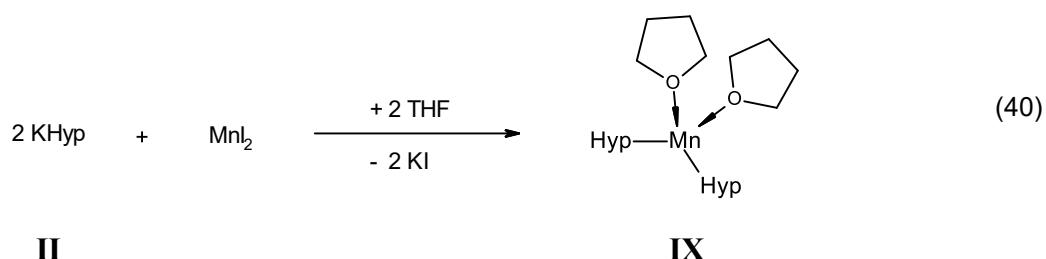
2.2 Zweiwertige Übergangsmetallhypersilanide

2.2.1 Mangan(II)-hypersilanide

2.2.1.1 Synthese von Dihypersilylbis(tetrahydrofuran)mangan(II) (**IX**)

Dihypersilylbis(tetrahydrofuran)mangan(II) ($[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$; **IX**) wurde zuerst aus Mangan(II)-iodid (MnI_2) synthetisiert (siehe Kapitel 2.2.1.1A). Später konnte der Komplex auch aus Mangan(II)-chlorid (MnCl_2) hergestellt werden (siehe Kapitel 2.2.1.1B). Bei der Synthese aus MnCl_2 wurden keine Kristalle röntgenkristallographisch vermessen. Die Bestätigung, dass es sich um das gleiche Produkt handelte, wurde durch die Reaktion der Manganverbindung mit elementarem Kalium in THF-D8 erhalten (siehe Kapitel 2.2.1.1C), wodurch Kaliumhypersilanid und Mangan entstanden. Die schwarze Lösung bzw. Suspension wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Die Integrale der Signale von KHyp und THF gaben die Zusammensetzung von ehemals vorhandenem **IX** wieder. Der Ether war vor dieser Behandlung nicht im Spektrum sichtbar gewesen, da er an das paramagnetische Mangan(II)-Ion koordinierte.

2.2.1.1A Synthese aus Mangan(II)-iodid



Eine gelbe Lösung von **II** in THF wurde zu einer orangefarbenen Lösung von MnI_2 in THF gegeben. Die entstandene gelbe Lösung, welche farblosen Feststoff enthielt, wurde zwei Stunden lang gerührt. Das Lösungsmittel wurde über eine Kälte­destillation entfernt und der Rückstand fünf Stunden lang im Hochvakuum getrocknet. Nach Zugabe von *n*-Pentan wurde die gelbe Lösung, welche farblosen Feststoff enthielt, eine Stunde lang gerührt und anschließend eine Schutzgasfiltration über eine G4-Umkehrfritte durchgeführt. Das gelbe Filtrat wurde im dynamischen Vakuum konzentriert und bei -60°C gelagert.

Nach fünf Tagen waren hellgelbe Nadeln von **IX** gewachsen. Die kalte orangefarbene Lösung wurde abdekantiert und die Kristalle zweieinhalb Stunden lang bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

IX wurde in Form eines pyrophoren hellgelben kristallinen Feststoffs in einer Ausbeute von 37 % erhalten.

Aus der Mutterlauge konnte nur noch orangefarbenes Öl isoliert werden, welches nicht weiter untersucht wurde.

Wie die Kristallstruktur von **IX** zeigt, kann durch die Verwendung von Iodidionen nicht verhindert werden, dass Lösungsmittelmoleküle an die Übergangsmetallzentren der Komplexe koordinieren.

Röntgenkristallographie

Die bei -60°C in *n*-Pentan gewachsenen hellgelben Nadeln konnten röntgenkristallographisch als **IX** mit einem eingelagerten Molekül *n*-Pentan je Formeleinheit identifiziert werden. Die Kristallstruktur des Manganhypersilanids wird in Abbildung 46 zusammen mit dem Koordinationspolyeder um das Metallion gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 9 aufgelistet. Die vollständigen Strukturdaten befinden sich im Anhang (siehe Kapitel 8.3.1), eine Zusammenfassung ist in Tabelle 10 zu sehen.

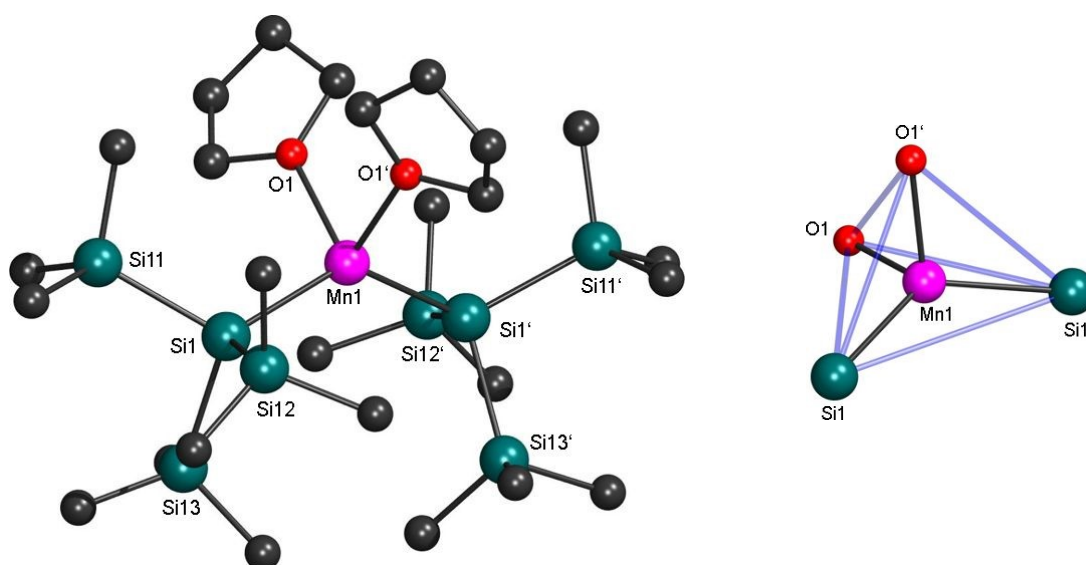


Abbildung 46: Kristallstruktur (links) und Koordinationspolyeder (rechts) von $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**IX**)

Tabelle 9: Ausgewählte Strukturparameter von $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**IX**) mit *n*-Pentan

Atom-Atom	Länge [Å]	Atom-Atom-Atom	Winkel [°]
Mn1-Si1	2,6277(9)	Si1-Mn1-Si1'	134,28(3)
Mn1-O1	2,179(1)	Si1-Mn1-O1	107,54(4)
		Si1-Mn1-O1'	104,90(4)
		O1-Mn1-O1'	88,07(8)

Tabelle 10: Kristallstrukturdaten von $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**IX**) mit *n*-Pentan

Summenformel	$\text{C}_{31}\text{H}_{82}\text{MnO}_2\text{Si}_8$	<u>Metrik [Å]</u>	
Molmasse [g/mol]	766,62	a	18,637(5)
Temperatur [K]	173(2)	b	15,444(4)
Kristallsystem	monoklin	c	18,697(4)
Raumgruppe	$C2/c$ (15)	<u>Metrik [°]</u>	
Formeleinheiten	4	α	90
Daten / Parameter	5846 / 213	β	115,780(7)
GOF	0,878	γ	90
R1	0,0365 / 0,0864		
wR2	0,0761 / 0,0879		

Die Kristallstruktur von **IX** mit *n*-Pentan ist isostrukturell zu der des analogen Magnesium(II)-Komplexes $[\text{MgHyp}_2(\text{THF})_2]$ mit *n*-Pentan, welcher im Jahr 2000 von *Lappert*, *Marschner* und *Tilley*^[93] veröffentlicht wurde. Weiterhin kann die Struktur mit der des Eisen(II)-Komplexes $[\text{FeHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**9**; siehe Kapitel 2.2.2.1B) mit *n*-Heptan verglichen werden. Diese hat jedoch eine andere Elementarzelle, da an Stelle von *n*-Pentan das Lösungsmittel *n*-Heptan in den Kristall eingelagert wurde.

In allen drei Kristallstrukturen befindet sich das Metallhypersilanid auf einer zweizähligen Drehachse. Die Metallionen sind verzerrt tetraedrisch koordiniert (siehe Abbildung 46). Die Silizium-Metall-Silizium-Winkel sind dabei ähnlich stark aufgeweitet. Sie betragen für **IX** $134,28(3)^\circ$, für **9** $136,57(3)^\circ$ und für $[\text{MgHyp}_2(\text{THF})_2]$ $131,2(2)^\circ$. Im Gegensatz hierzu sind die Sauerstoff-Metall-Sauerstoff-Winkel mit $88,07(8)^\circ$ für **IX**, $88,14(8)^\circ$ für **9** und $92,1(2)^\circ$ für $[\text{MgHyp}_2(\text{THF})_2]$ deutlich kleiner als der Tetraederwinkel von $109,5^\circ$. Die Sauerstoff-Metall-Silizium-Winkel aller drei Verbindungen weichen mit Werten von $103,48(4)^\circ$ bis $108,1(2)^\circ$ weniger stark vom Tetraederwinkel ab. Die Metall-Silizium-Bindungslänge in **IX** (2,6277(9) Å) liegt zwischen der von **9** (2,5568(9) Å) und $[\text{MgHyp}_2(\text{THF})_2]$ (2,682(2) Å). In **IX** ist die Metall-Sauerstoff-Bindungslänge größer (2,179(1) Å) als in **9** (2,116(1) Å) und $[\text{MgHyp}_2(\text{THF})_2]$ (2,059(5) Å).

Die beiden von *Tilley*^[6] 2002 publizierten Kristallstrukturen von $[\text{MnHyp}_2(\text{DMPE})]$ und $[\text{MnHyp}_2(\text{OCPh}_2)_2]$ haben ähnliche Mangan-Silizium-Abstände und Silizium-Mangan-Silizium-Bindungswinkel wie **IX**. Diese betragen für $[\text{MnHyp}_2(\text{DMPE})]$ 2,641(4) Å, 2,643(4) Å und 133,83(12)°. Bei $[\text{MnHyp}_2(\text{OCPh}_2)_2]$ sind es 2,643(6) Å, 2,662(6) Å und 133,3(2)°. Die Länge der Mangan-Sauerstoff-Bindungen in **IX** ist mit den Mangan-THF-Abständen in *Lapperts*^[40] $[\text{MnDsi}_2(\text{THF})]$ von 1990 (2,19(2) Å) und *Cámporas*^[94] $[\{\text{MnMsi}(\text{THF})\}_2(\mu\text{-Msi})_2]$ aus dem Jahr 2010 (2,184(4) Å) vergleichbar.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der gelben Lösung von **IX** in C_6D_6 (siehe Abbildung 47) zeigt ein sehr breites Signal mit einer Halbwertsbreite von ca. 1200 Hz bei einer chemischen Verschiebung von 4,96 ppm. Die Resonanz kann den Hypersilylgruppen am Mangan zugeordnet werden. Aufgrund der hohen Halbwertsbreite muss das Signal von einem paramagnetischen Komplex stammen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Übergangsmetallhypersilanide $[\text{MnHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**2**; siehe Kapitel 2.2.1.2) und $[\text{MnHyp}_2(\text{Me}_2\text{liPr})]$ (**4**; siehe Kapitel 2.2.1.4B) beinhalten auch jeweils ein Signal mit ähnlicher Halbwertsbreite bei chemischen Verschiebungen zwischen 4 und 5 ppm. Das Singulett der Hypersilylgruppen des paramagnetischen Eisen(II)-Komplexes $[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**10**; siehe Kapitel 2.2.2.2) befindet sich in C_6D_6 auch bei 5 ppm.

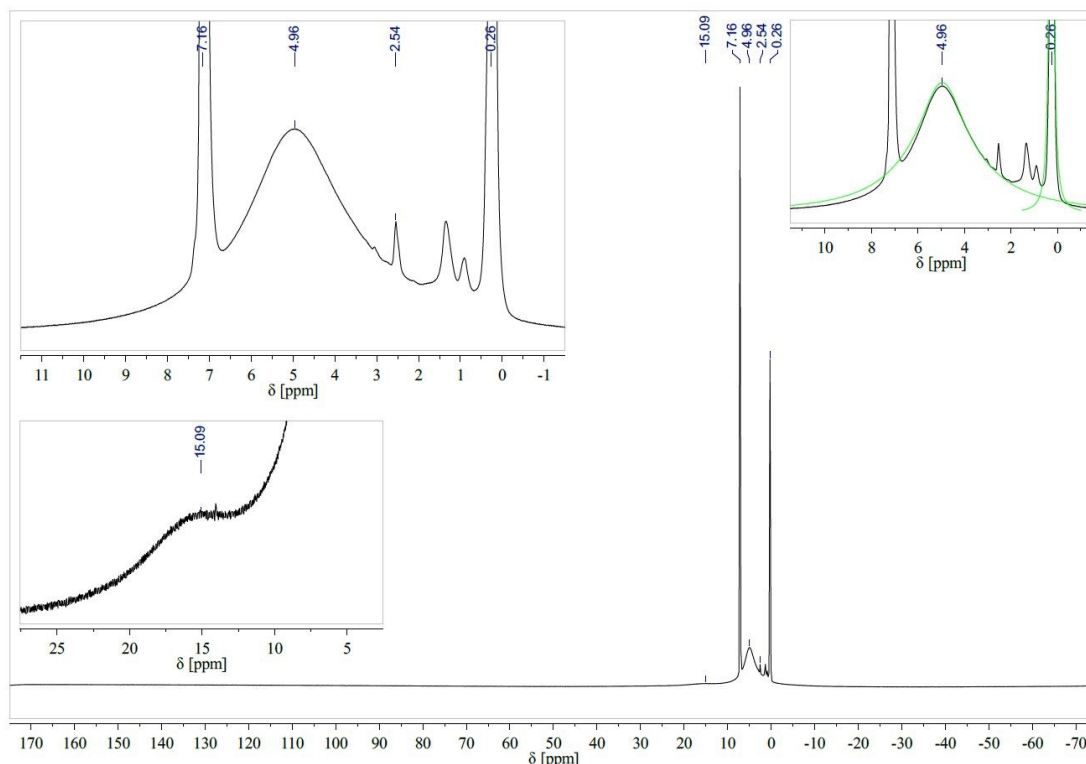


Abbildung 47: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**IX**) in C_6D_6

Da der Rest der Signale im Bereich von -25 ppm bis 35 ppm effektiv von dem sehr breiten Signal bei $4,96$ ppm überlagert wird, ist die Integrationsfunktion von MestReNova nicht zur Bestimmung der Signalintensitäten einsetzbar. Die Zusammensetzung der Probe kann aber über einen Vergleich der Signalflächen* aufgeklärt werden. Diese sind für alle ausgewählten Resonanzen in der „Peak“-Tabelle in MestReNova angegeben.

Das Spektrum in Abbildung 47 beinhaltet neben der Resonanz bei $4,96$ ppm auch die Signale von Hypersilan ($0,26$ und $2,54$ ppm), *n*-Pentan und/oder Apiezon H ($0,89$ und $1,34$ ppm; diese werden im Folgenden nicht mehr angegeben) und ein weiteres paramagnetisches Signal bei einer chemischen Verschiebung von ca. 15 ppm (siehe Abbildung 47 unten links). Dieses kann aber nicht zugeordnet werden. Die Fläche der Resonanz, welche sich auch auf dem breiten Produktsignal befindet, ist zu klein, um via „Manual Threshold“ ausgewählt werden zu können. Diese könnte von einer Verunreinigung oder einem Zerfallsprodukt stammen. Die von den THF-Liganden in **IX** verursachten Signale sind aufgrund paramagnetischer Relaxation^[95a] und daraus resultierender Signalverbreiterung nicht sichtbar. Die Resonanz bei $4,96$ ppm ist für eine Mangan(II)-Verbindung außerordentlich scharf. In der Literatur^[95a] wurde für Mangan(II)-Komplexe mit dem gleichen Wasserstoff-Mangan-Abstand im ^1H -NMR-Spektrum eine Linienverbreiterung von 100000 Hz angegeben.

$74,3$ % von **IX** waren zum Zeitpunkt der Messung intakt (der Wert wurde aus dem Verhältnis der Signalflächen von **IX** und HHyp berechnet). Der Rest hatte sich, vermutlich durch das Erwärmen der Lösung beim Abschmelzen des NMR-Röhrchens, über die Metallierung des Lösungsmittels oder Etherspaltung^[3c] in Hypersilan umgewandelt. Die nach der Trocknung im Hochvakuum in den Kristallen verbleibende Menge an *n*-Pentan wurde auf $0,30$ Äquivalente bestimmt. Es wurde davon ausgegangen, dass die beiden entsprechenden Resonanzen im Spektrum kein Apiezon H beinhalten.

Die ^{13}C -NMR- und ^{29}Si -NMR-Spektren von **IX** zeigen keine Produktsignale. Dies war zu erwarten, da sich die Kohlenstoff- und Siliziumatome näher am paramagnetischen Übergangsmetallzentrum des Komplexes befinden und die sichtbare Resonanz von **IX** im ^1H -NMR-Spektrum bereits sehr breit ist.

* Zum Erhalt der Fläche des breiten Signals (siehe Abbildung 47 oben rechts) ist die Verwendung der Funktion „Manual Threshold“ nötig.

Das von *Emslie*^[33] 2014 veröffentlichte ^1H -NMR-Spektrum von Bis(trisyl)mangan(II) ($[\text{MnTsi}_2]$) in deuteriertem Benzol zeigt auch ein breites Signal. Dieses befindet sich bei einer chemischen Verschiebung von 30,51 ppm.

Der Unterschied in der chemischen bzw. paramagnetischen Verschiebung könnte durch die verschiedene Anordnung (linear gegen tetraedrisch) und Elektronegativität der Liganden verursacht werden. Weiterhin sind die Resonanzen von Silanen^[63a] gegenüber denen von Alkanen^[96] im ^1H -NMR-Spektrum hochfeldverschoben.

Zur Untersuchung der Haltbarkeit von **IX** in C_6D_6 bei Raumtemperatur ohne Lichtausschluss wurde die abgeschmolzene NMR-Probe in einem Zeitraum von 503 Tagen insgesamt fünfmal vermessen. Die aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 48 dargestellt. Das unterste Spektrum wurde bereits in Abbildung 47 gezeigt.

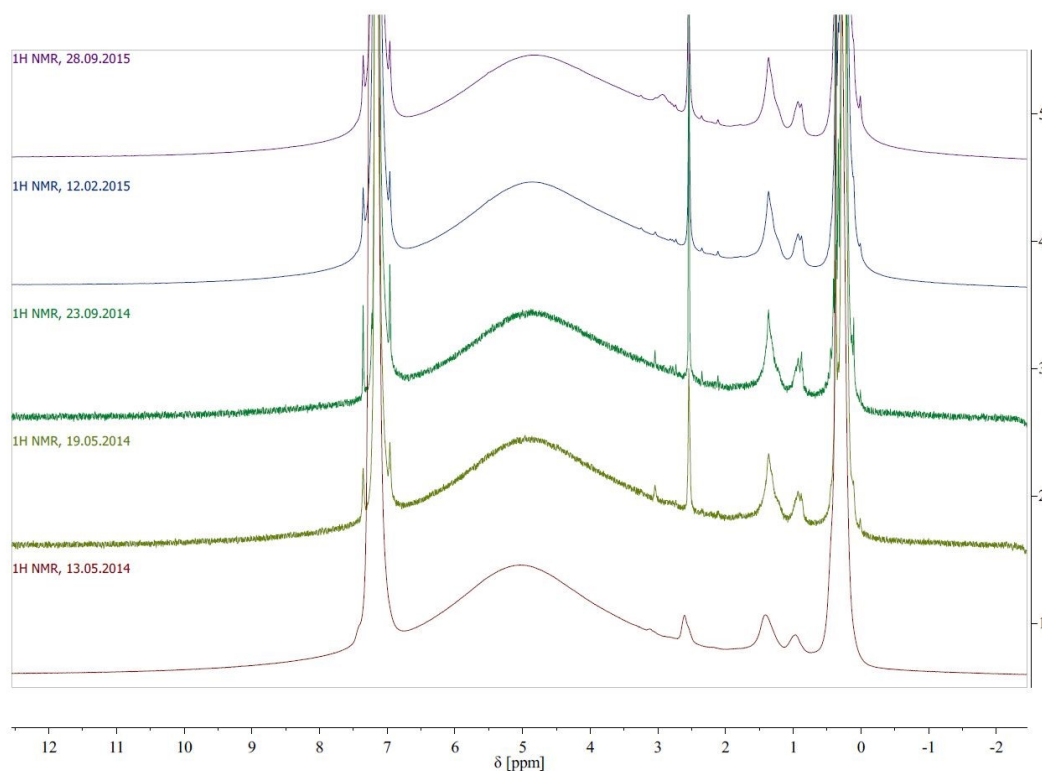


Abbildung 48: ^1H -NMR-Spektren von $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**IX**) in C_6D_6 bei fortschreitendem Alter der Probe (von unten nach oben)

Die fünf ^1H -NMR-Spektren unterscheiden sich kaum voneinander. Der intakte Anteil an **IX** reduzierte sich während dieser Zeit nur geringfügig von 74,3 % auf 70,5 %, was 94,9 % der Anfangskonzentration entspricht (siehe Abbildung 49 links).

Gleichzeitig wurde das von der Hypersilylgruppe am Mangan stammende Signal von 4,96 ppm nach 4,80 ppm hochfeldverschoben. Spätestens nach sechs Tagen verlief die Änderung der chemischen Verschiebung linear (siehe Abbildung 49 rechts).

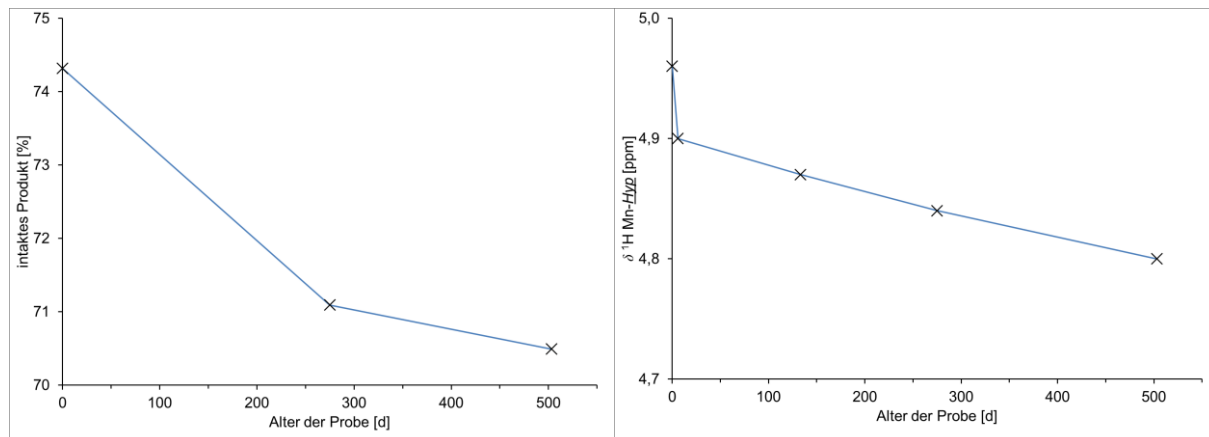


Abbildung 49: Zeitlicher Verlauf der Konzentration (links) und chemischen Verschiebung δ (rechts) von $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (IX) in C_6D_6

Die Fläche des breiten Signals konnte in Spektrum 2 und 3 nicht via „Manual Threshold“ bestimmt werden. Hierfür war das Signal-Rausch-Verhältnis zu schlecht, da die Probe an den beiden Tagen nur kurze Zeit vermessen wurde. Wie Abbildung 50 zeigt, hängt die chemische Verschiebung des breiten Signals annähernd linear von der Produktkonzentration ab.

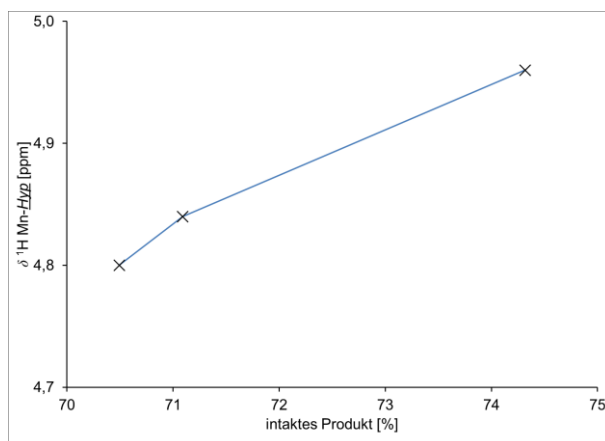


Abbildung 50: Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ von der Konzentration von $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (IX) in C_6D_6

Durch die sehr geringe Konzentrationsabnahme über einen Zeitraum von mehr als einem Jahr kann IX als stabil in (deuteriertem) Benzol angesehen werden.

Nach dieser Langzeitstudie wurde das Verhalten der gelben Probenlösung bei Luftkontakt untersucht. Beim Aufbrechen des NMR-Röhrchens färbte sich die Lösung bräunlich. Das breite Signal bei 4,80 ppm wurde durch zwei neue breite Resonanzen bei 4,17 ppm und 2,05 ppm ersetzt. Es wäre möglich, dass es sich bei dem Signal mit der chemischen Verschiebung von 4,17 ppm um nicht zersetztes Produkt handelt, da zuvor gezeigt wurde, dass dessen Position von der Konzentration abhängt.

Die Schulter bei ca. 13 ppm verschwand vollständig und die Menge an Hypersilan erhöhte sich um 63 %. Die aufgenommenen Spektren vor und nach Luftkontakt sind in Abbildung 51 zu sehen. Die beiden neu entstandenen Resonanzen konnten nicht via „Manual Threshold“ ausgewählt werden.

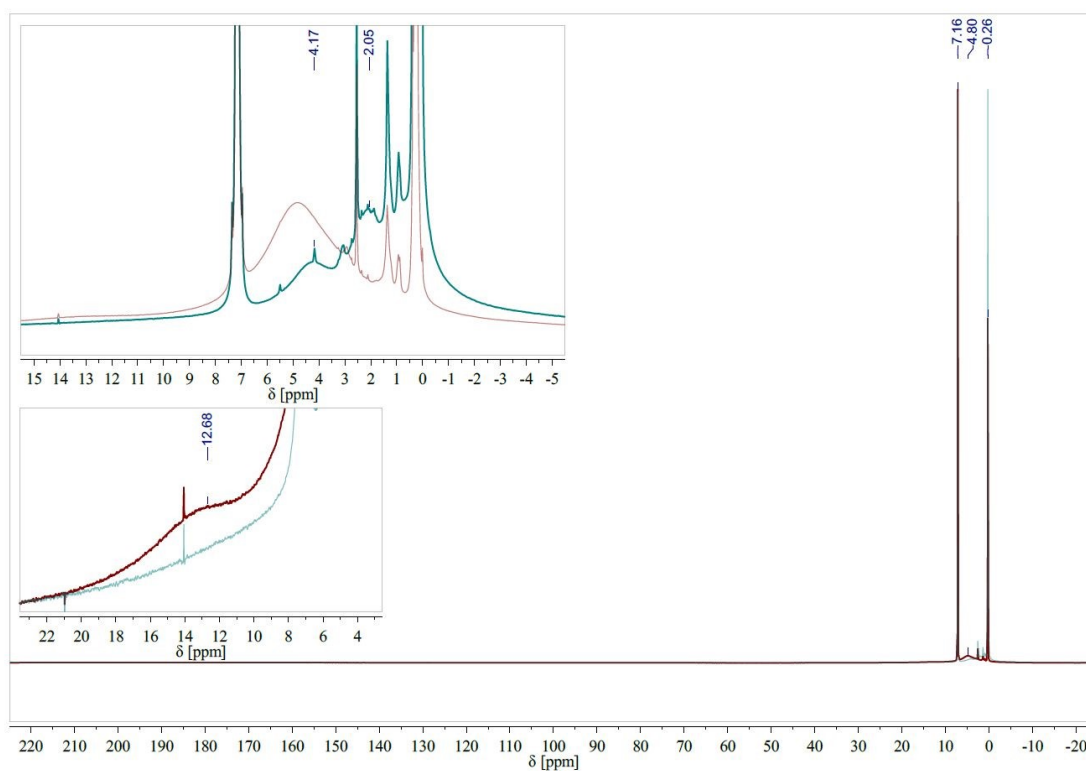


Abbildung 51: ^1H -NMR-Spektren von $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (IX) in C_6D_6 vor (rot) und nach (grün) Luftkontakt

ESR-spektroskopische Untersuchungen

Die Auswertung der ESR-Spektren von Übergangsmetallhypersilanid-Lösungen erfolgte anfangs über Berechnungen in Excel. Später wurden auch EasySpin-Simulationen an Spektren mit Manganstandard durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass der bei Raumtemperatur erhaltene isotrope g -Wert der breiten Signale auf der dritten Nachkommastelle variierte. Dieser Effekt trat nicht nur bei der Messung unterschiedlicher Proben der gleichen Substanz auf, sondern auch beim Analysieren derselben Probe an verschiedenen Tagen. Die wahrscheinliche Ursache hierfür ist, dass diese Substanzen für die Präparation einer reinen Probe zu empfindlich sind. Bei der Nutzung von ESR-Röhrchen kann durch die Verwendung von Critoseal und Parafilm Luftkontakt nicht vollständig vermieden werden. Beim Einsatz versiegelter NMR-Röhrchen wird hingegen ein Teil des Übergangsmetallkomplexes über das Erwärmen der Lösung während des Abschmelzens zerstört. Die Signale der hierdurch entstandenen Zerfallsprodukte überlagern sich bei Raumtemperatur mit dem Produktsignal, was zu einer Veränderung des gemittelten g -Wertes führt. Weiterhin ist die Probenzusammensetzung auch nach Versiegeln der Röhrchen nicht konstant (siehe NMR-spektroskopische Untersuchungen), wodurch bei einer späteren Messung der gleichen Probenlösung ein anderer Wert erhalten wird. Daher werden die aus Spektren berechneten g -Werte von Übergangsmetallkomplexen in dieser Arbeit nur mit zwei Nachkommastellen angegeben. Durch Simulationen bestimmte g -Werte werden hingegen mit vier Nachkommastellen erwähnt. In der Literatur werden g -Werte üblicherweise^[97] mit vier Nachkommastellen genannt. Andererseits wurden die g -Werte von Übergangsmetallalkaniden in den in der Einleitung genannten Publikationen auch nur mit einer^{[37][39][41]}, zwei^{[25][41][65]} oder drei^{[5][40][41][46]} Nachkommastellen angegeben.

Das bei Raumtemperatur aufgenommene X-Band-ESR-Spektrum der THF-Reaktionslösung von **IX** (siehe Abbildung 52; violetttes Spektrum) besteht aus dem breiten Signal eines Übergangsmetallkomplexes ohne Feinaufspaltung mit $g_{\text{iso}} = 2,00$ und dem scharfen Signal des Hypersilylradikals^[98a] mit $g^*_{\text{iso}} = 2,0038$. Da diese Radikale sehr kurzlebig sind, mussten sie durch kontinuierlichen Zerfall^[77] einer anderen Verbindung entstanden sein.

Bei Raumtemperatur erhaltene breite Signale mit g -Werten von 2,0 sind typisch für high-spin-Mangan(II)-Verbindungen (siehe Kapitel 1.2.2.1).

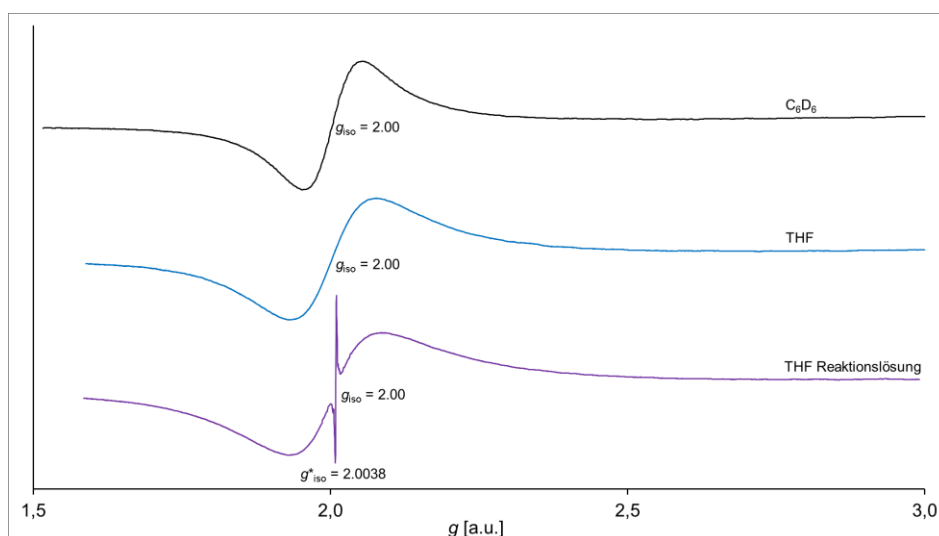


Abbildung 52: X-Band-ESR-Spektren von $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**IX**) in C_6D_6 (schwarz), THF (blau) und THF (Reaktionslösung; violett) bei Raumtemperatur

Nach der Isolation der Kristalle von **IX** wurde ein Teil dieser in THF gelöst und die entstandene gelbe Lösung ESR-spektroskopisch vermessen. Im erhaltenen Spektrum (siehe Abbildung 52; blaues Spektrum) ist das gleiche breite Signal wie bei der Reaktionslösung zu sehen, aber in diesem Fall ist kein radikalischer Zerfall bemerkbar. Somit stammt das zuvor aufgenommene breite Signal von **IX**. Die Hypersilylradikale bildende Chemikalie wurde entweder durch Filtration entfernt oder verblieb gelöst in der Mutterlauge der Kristalle.

Später wurde auch die NMR-Probe von **IX** in C_6D_6 im Alter von 258 Tagen ESR-spektroskopisch untersucht. Das Spektrum von **IX** in C_6D_6 (siehe Abbildung 52; schwarzes Spektrum) besteht wie das der THF-Lösung aus einem breiten Signal ohne Feinstruktur mit $g_{\text{iso}} = 2,00$, wobei dieses in C_6D_6 etwas schmaler ist. Das ESR-Spektrum dieser Lösung mit Manganstandard (um eventuelle Fehler bei der Magnetfeldkorrektur zu vermeiden) wurde mit EasySpin simuliert. Der hierüber bestimmte g -Wert beträgt $g_{\text{iso}} = 2,0045$, typisch für high-spin-Mangan(II)-Verbindungen. Spektrum (schwarz) und Simulation (rot) werden in Abbildung 53 gezeigt. Weitere Daten der Simulation befinden sich im Anhang in Kapitel 8.2.

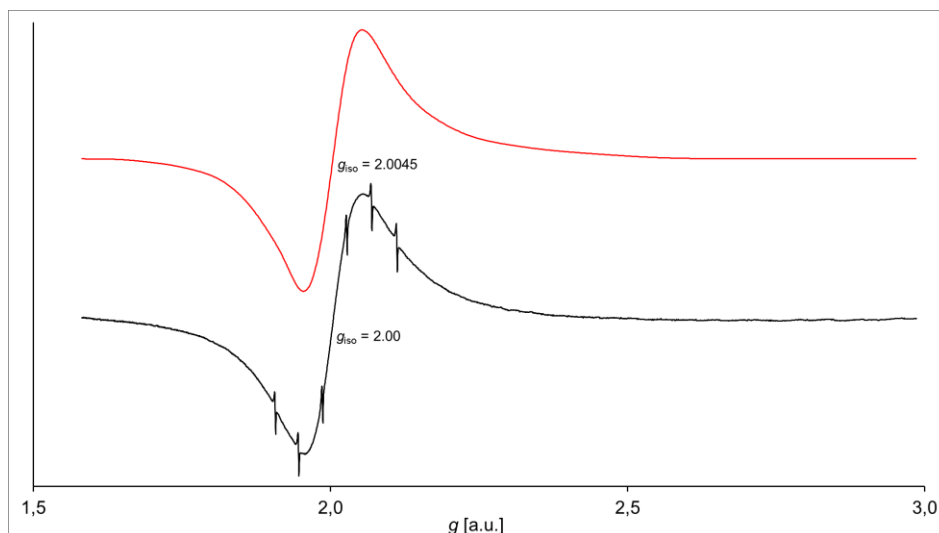
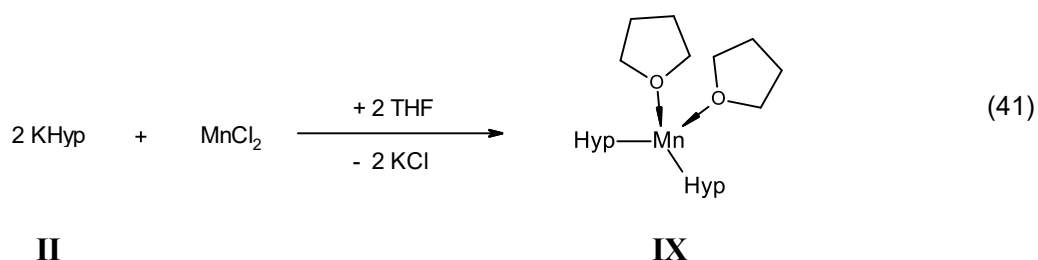


Abbildung 53: X-Band-ESR-Spektrum mit Manganstandard (schwarz) und Simulation (rot) von $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**IX**) in C_6D_6 bei Raumtemperatur. Alter der Probe: 258 Tage.

2.2.1.1B Synthese aus Mangan(II)-chlorid



Eine farblose bis rosafarbene Suspension von MnCl_2 in THF und eine gelbe Lösung von **II** in THF wurden auf -35°C gekühlt und die Silanidlösung in die manganhaltige Lösung gegossen. Die entstandene gelbe Lösung, welche hellen Feststoff enthielt, wurde zwei Stunden lang gerührt und erwärmte sich während dieser Zeit auf -2°C . Unter Eiswasserkühlung wurde THF im dynamischen Vakuum abgezogen und der farblose bis gelbe Rückstand eine Stunde lang bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Es wurde *n*-Heptan hinzugegeben und die entstandene gelbe Lösung, welche farblosen und gelben Feststoff enthielt, eine Stunde lang gerührt. Durch Filtration über eine G4-Umkehrfritte wurde hellgelber Feststoff entfernt. Das goldgelbe Filtrat wurde im dynamischen Vakuum konzentriert und mit flüssigem Stickstoff eingefroren, wodurch sich direkt hellgelbe Kristalle von **IX** in Form länglicher Plättchen bildeten. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das verbleibende Lösungsmittel im dynamischen Vakuum entfernt und der Feststoff drei Stunden lang im Hochvakuum getrocknet.

IX wurde in Form eines pyrophoren hellgelben Feststoffs in einer Ausbeute von 80 % erhalten.

Da **IX** sowohl aus Mangan(II)-chlorid als auch aus Mangan(II)-iodid entsteht, ist die Größe des Iodidions nicht der Grund dafür, dass in den hier aufgeführten Synthesen Neutralkomplexe an Stelle von Metallaten^{[5][6]} erhalten wurden. Die Ursache^{[77][99]} hierfür ist wahrscheinlich die geringere Löslichkeit der bei der Reaktion gebildeten Kaliumhalogenide gegenüber Lithiumhalogeniden in organischen Lösungsmitteln. Eine Weiterreaktion wird unterbunden, da diese aus der Reaktionslösung ausfallen.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Das ¹H-NMR-Spektrum von **IX** in C₆D₆ entspricht größtenteils dem der ersten Probe und ist in Abbildung 54 dargestellt. Bei der Präparation der zweiten Probenlösung war weniger **IX** zerstört worden. Die Menge an intaktem Produkt betrug 82,7 %. In diesem Fall befindet sich das breite Signal der Hypersilylgruppe am Mangan bei einer chemischen Verschiebung von 5,15 ppm, die Halbwertsbreite ist erneut 1200 Hz. Da über die Reaktion mit elementarem Kalium bestätigt wurde, dass es sich bei dem Produkt um **IX** handelt, muss die Tieffeldverschiebung auf dem höheren Anteil an nicht zersetztem **IX** beruhen (82,7 % gegenüber 74,3 %). Weiterhin war in der Probe entweder von Anfang an etwas Si(SiMe₃)₄ ($\delta = 0,28$ ppm) vorhanden gewesen oder beim Abschmelzen des NMR-Röhrchens entstanden.

Es wurde auch ein ¹H-NMR-Spektrum von **IX** in THF-D₈ aufgenommen (siehe Abbildung 55). Das breite Signal (*FWHM* \approx 1200 Hz) der Hypersilylgruppe am Mangan befindet sich bei einer chemischen Verschiebung von 4,13 ppm unter der Resonanz des nicht vollständig deuterierten THFs, was das Auswählen des Signals via „Manual Threshold“ erschwerte (das Maximum des Signals ist verdeckt). Aus diesem Grund steht in der Abbildung ein anderer Wert für die chemische Verschiebung von diesem. Die Mitte der Resonanz wurde über den Cursor in MestReNova bestimmt. Gegenüber der C₆D₆-Probe wurde weniger **IX** beim Abschmelzen zerstört, der Komplex war zu 86,4 % intakt. Es war weniger Hypersilan, aber mehr Tetrakis(trimethylsilyl)silan entstanden (siehe Abbildung 55 unten rechts).

Die gelbe Lösung wurde 69 Tage später erneut vermessen (siehe Abbildung 56). In dieser Zeit reduzierte sich der nicht zersetzte Anteil von **IX** auf 82,0 % (94,9 % des

Startwertes) und das breite Signal wurde auf $\delta = 4,09$ ppm hochfeldverschoben. Die Haltbarkeit von **IX** ist in deuteriertem THF geringer als in deuteriertem Benzol. Nach 69 Tagen in THF-D8 war so viel von **IX** zerstört worden wie nach 503 Tagen in C_6D_6 .

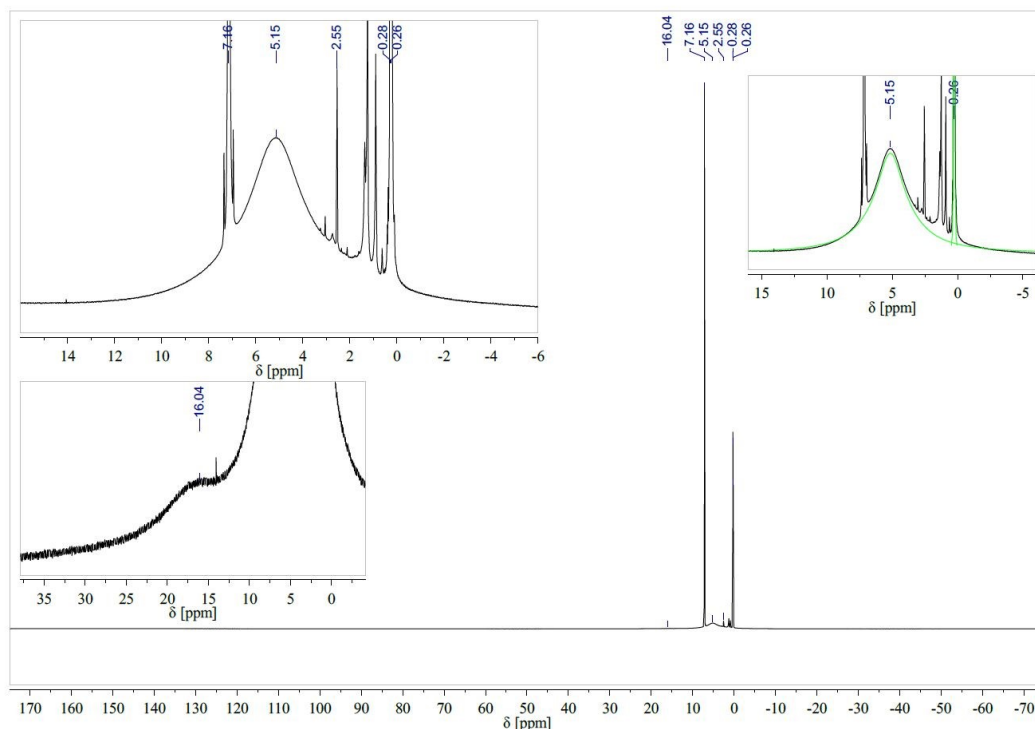


Abbildung 54: 1H -NMR-Spektrum von $[MnHyp_2(THF)_2]$ (**IX**) in C_6D_6

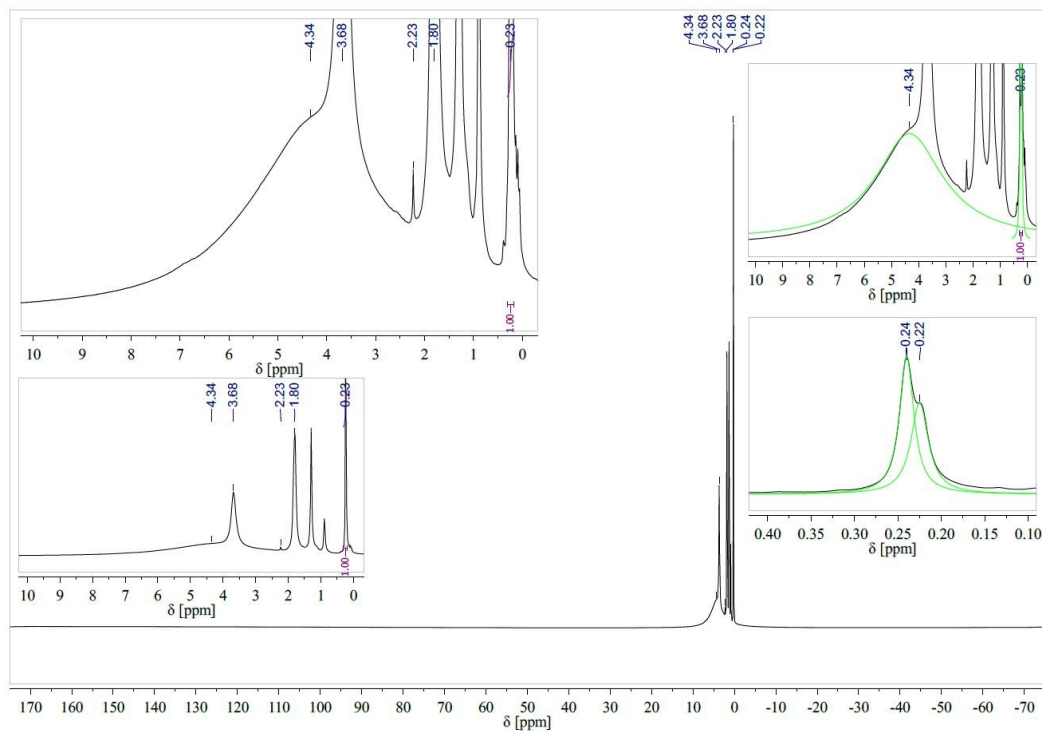


Abbildung 55: 1H -NMR-Spektrum von $[MnHyp_2(THF)_2]$ (**IX**) in THF-D8

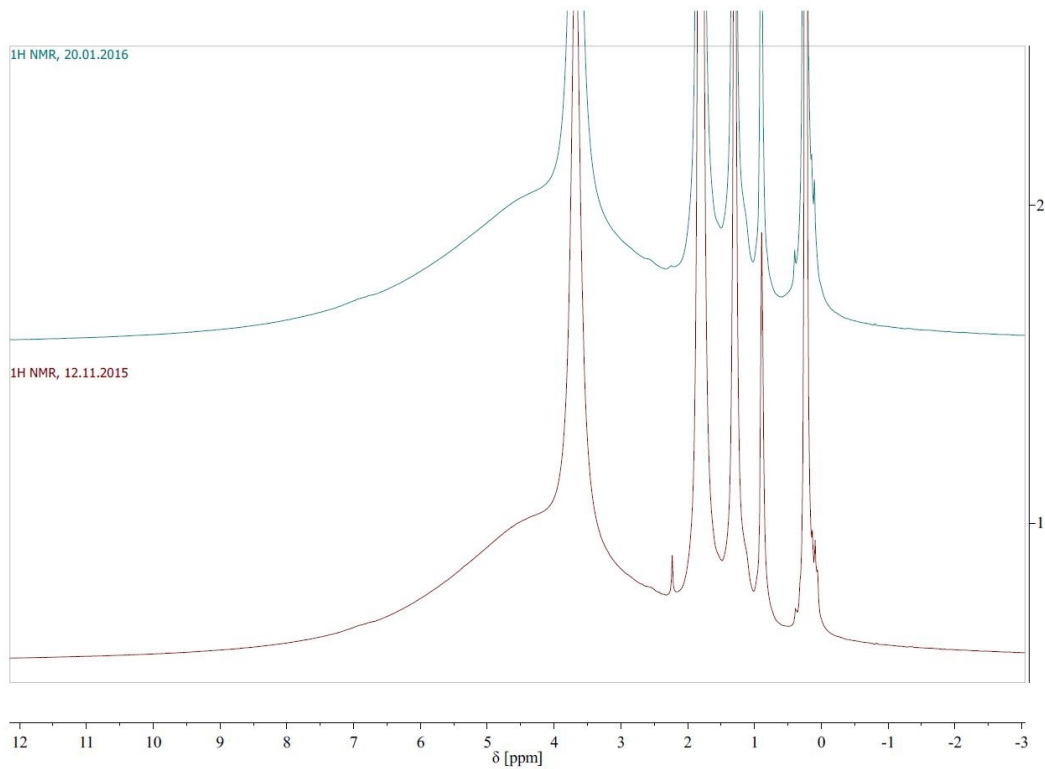


Abbildung 56: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (IX) in THF-D8 bei fortschreitendem Alter der Probe (von unten nach oben)

In Abbildung 57 wird die zeitabhängige Zersetzung und Änderung der chemischen Verschiebung von IX in THF-D8 (rot) und C_6D_6 (blau; die Werte entsprechen denen aus Abbildung 49) dargestellt. In grün wurden auch die erhaltenen Daten der zweiten C_6D_6 -Probe hinzugefügt.

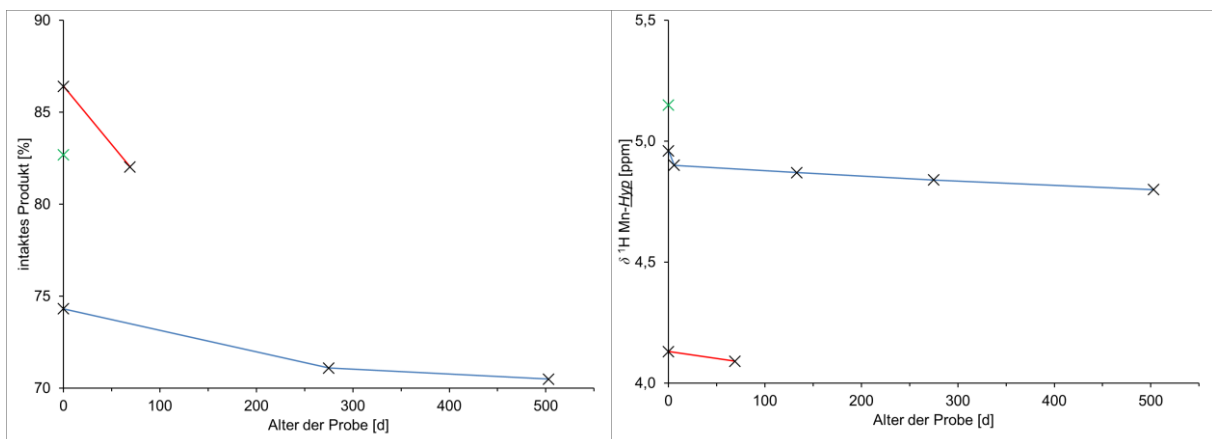


Abbildung 57: Zeitlicher Verlauf der Konzentration (links) und chemischen Verschiebung δ (rechts) von $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (IX) in C_6D_6 (blau/grün) und THF-D8 (rot)

Bei der Auftragung der chemischen Verschiebung gegen den nicht zerstörten Anteil von **IX** erscheint die rote Kurve (THF-D8) weniger steil als die blaue (C_6D_6 ; siehe Abbildung 58). Interessant ist, dass der Wert von der zweiten Deuterobenzollösung zu dem annähernd linearen Verlauf der blauen Kurve von der ersten Probe passt.

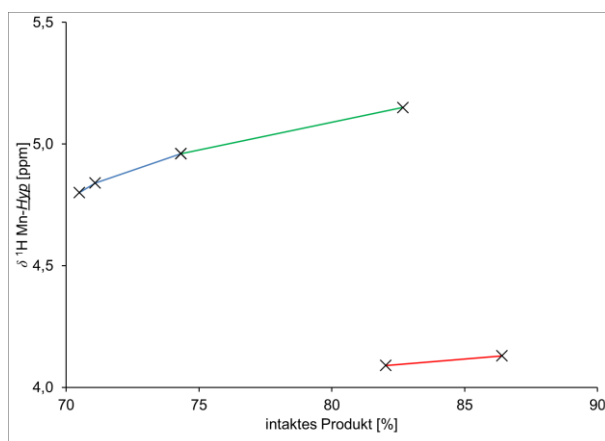


Abbildung 58: Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ von der Konzentration von $[MnHyp_2(THF)_2]$ (**IX**) in C_6D_6 (blau/grün) und THF-D8 (rot)

ESR-spektroskopische Untersuchungen

Von der 40 Tage alten NMR-Probe von **IX** in C_6D_6 wurden X-Band-ESR-Spektren bei Raumtemperatur und unter Stickstoffkühlung aufgenommen (siehe Abbildung 59). Das rot dargestellte RT-Spektrum ist fast identisch mit dem der zuvor vermessenen Lösung. Der berechnete g -Wert des breiten Signals beträgt $g_{iso} = 2,01$. Durch eine Simulation (siehe Abbildung 60 und Kapitel 8.2) wurde der g -Wert auf $g_{iso} = 2,0077$ bestimmt. Er ist etwas höher als bei der Simulation der ersten Probe (2,0045). Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich eine geringere prozentuale Zersetzung von **IX**, da bei der Präparation des NMR-Röhrchens weniger Produkt zerstört wurde und die Probe zum Zeitpunkt der Messung ein geringeres Alter hatte.

Das bei Stickstoffkühlung erhaltene Spektrum (Abbildung 59; blaues Spektrum) ähnelt sehr den bereits in der Einleitung gezeigten Tieftemperatur-ESR-Spektren von high-spin-Mangan(II)-Komplexen. Die schwachen Signale unter einem g -Wert von 2,7 werden wahrscheinlich von Zerfallsprodukten verursacht und sind für die Verschiebung des isotropen g -Wertes bei Raumtemperatur gegenüber einer reinen Lösung verantwortlich. Das kleine Signal bei $g = 4,3$ ist ein Artefakt vom eingesetzten NMR-Röhrchen. Dieses ist auch bei der Messung bei Raumtemperatur sichtbar.

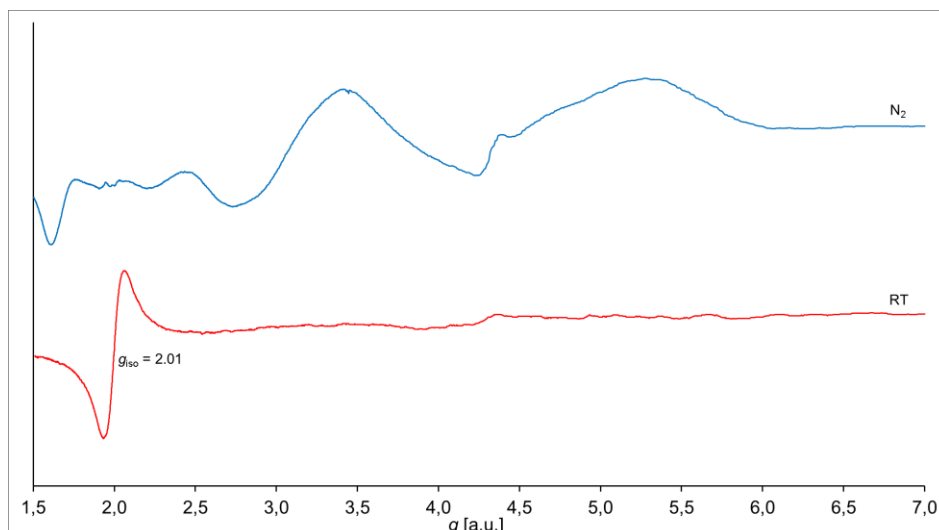


Abbildung 59: X-Band-ESR-Spektren von [MnHyp₂(THF)₂] (**IX**) in C₆D₆ bei Raumtemperatur (rot) und Stickstoffkühlung (blau)

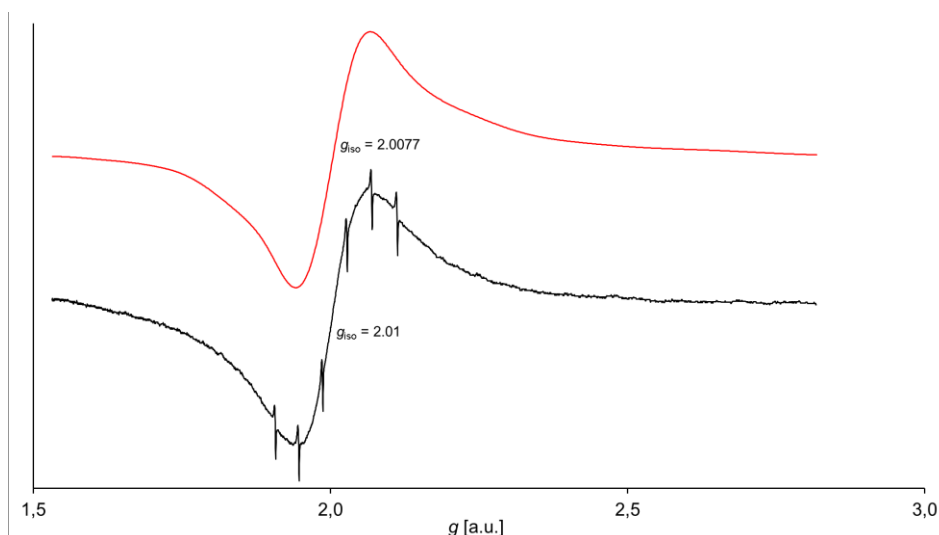


Abbildung 60: X-Band-ESR-Spektrum mit Manganstandard (schwarz) und Simulation (rot) von [MnHyp₂(THF)₂] (**IX**) in C₆D₆ bei Raumtemperatur. Alter der Probe: 40 Tage.

UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen

Eine gelbe Lösung von **IX** in *n*-Heptan wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie analysiert. Das aufgenommene Spektrum wird in Abbildung 61 gezeigt. Die gelbe Farbe des Komplexes wird durch die Absorption von blauem Licht mit einem Maximum bei 446 nm verursacht. Weiterhin ist eine schwache Schulter bei einer Wellenlänge von 479 nm sichtbar. Die intensive Bande im UV-Bereich ($\lambda_{\text{max}} < 196$ nm) kann der $\sigma_{\text{SiSi}} \rightarrow \sigma^*_{\text{SiSi}}$ -Anregung^[36f] der Hypersilylgruppe zugeordnet werden.

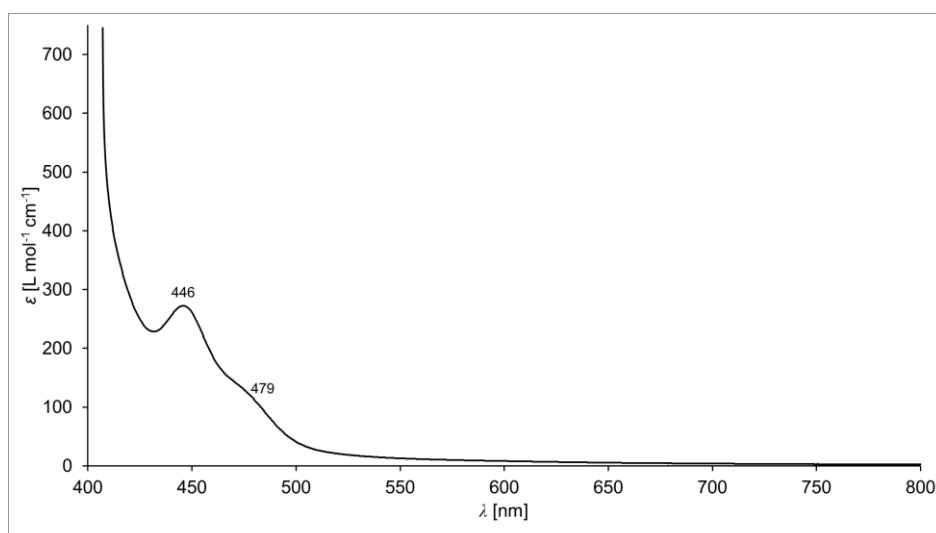
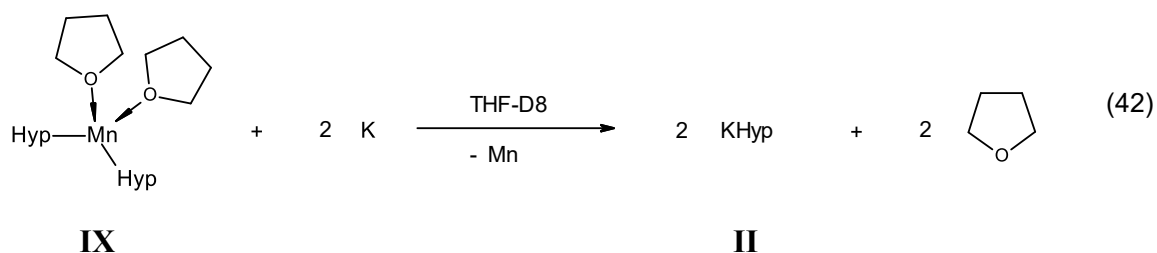


Abbildung 61: UV-Vis-Spektrum von $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**IX**) in *n*-Heptan bei Raumtemperatur

Bei Luftkontakt färbte sich die gelbe Lösung rosafarben bis braun. Das Maximum bei 446 nm und die Schulter bei 479 nm waren verschwunden. Da kein neues Absorptionsmaximum sichtbar war, musste die Farbe von fein verteiltem Braunstein stammen.

2.2.1.1C Reaktion von Dihypersilylbis(tetrahydrofuran)mangan(II) (**IX**) mit Kalium



Im NMR-Maßstab wurde zu einer gelben Lösung von **IX** in THF-D8 elementares Kalium gegeben. Das Gemisch färbte sich über Nacht dunkelbraun bis schwarz. Die dunkle Färbung wurde von fein verteiltem elementarem Mangan verursacht.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Das aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum wird in Abbildung 62 gezeigt. Die schwarze THF-D8-Lösung bzw. Suspension bestand aus KHyp ($\delta = 0,05$ ppm; 1 Äquivalent), THF (3,62 und 1,78 ppm; 0,95 Äquivalente), nicht komplett deuteriertem THF (3,58 und 1,73 ppm) und elementarem Mangan. Das Verhältnis der Signalintensitäten von KHyp und THF stimmt mit der Zusammensetzung von **IX** überein.

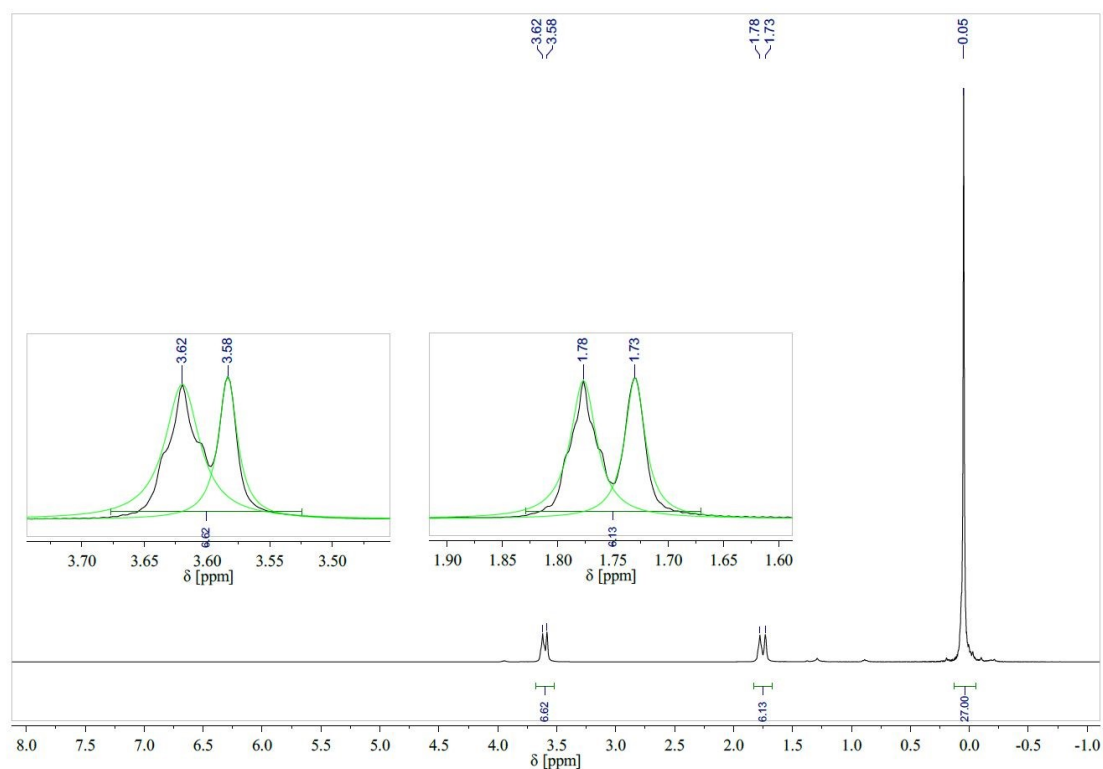


Abbildung 62: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (IX) mit Kalium in THF-D8

Das $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HSQC-NMR-Spektrum der Probe zeigt nur KHyp (siehe Abbildung 63).

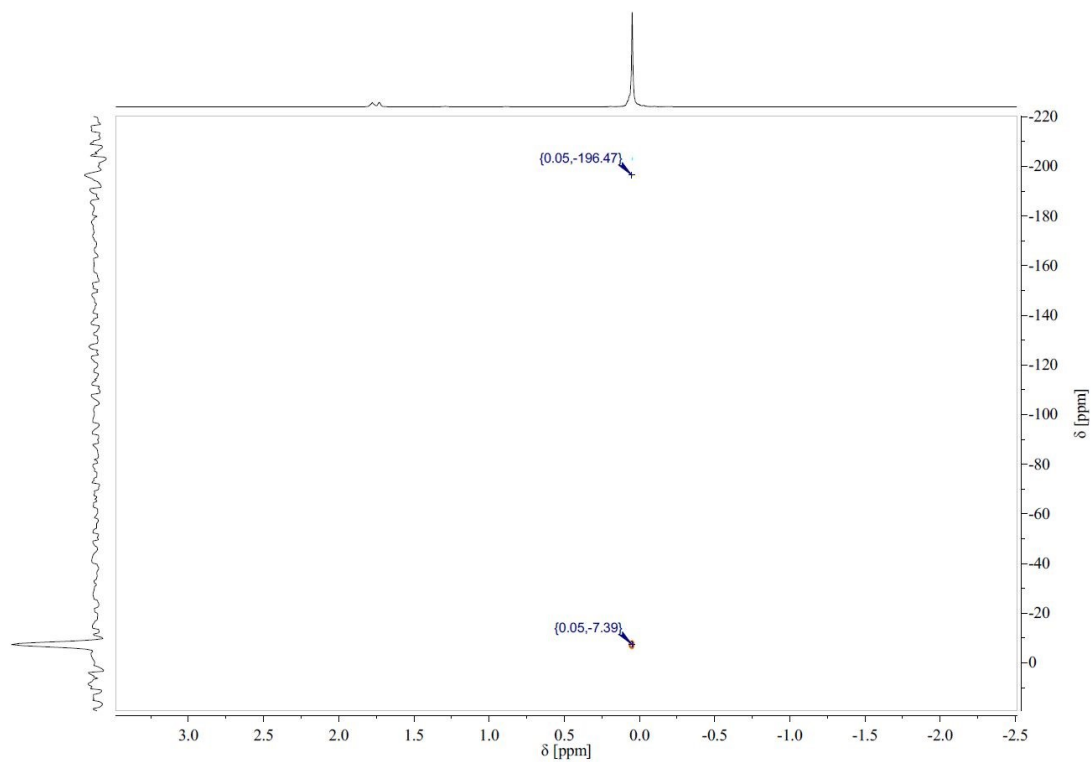
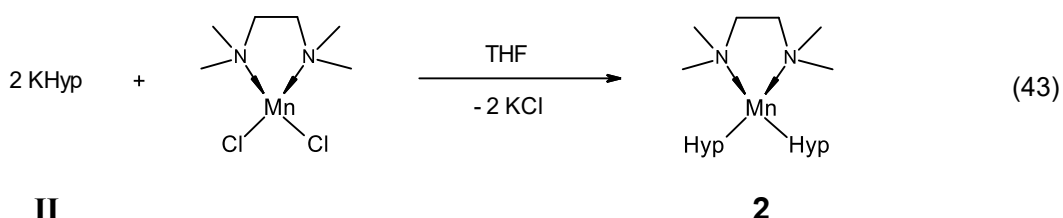


Abbildung 63: $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HSQC-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (IX) mit Kalium in THF-D8

Da Mangan edler^[53b] ist als Kalium, war diese Reaktion zu erwarten. Diese Umsetzung könnte als Quelle für sehr fein verteiltes Mangan dienen.

2.2.1.2 Synthese von Dihypersilyl(tetramethylethylendiamin)-mangan(II) (**2**)



Eine farblose bis rosafarbene Suspension von MnCl_2 und TMEDA in THF und eine gelbe Lösung von **II** in THF wurden auf -35°C gekühlt und die Silanidlösung in die manganhaltige Lösung gegossen. Die entstandene gelborangefarbene Lösung wurde zwei Stunden lang gerührt und erwärmte sich während dieser Zeit auf -9°C . Unter Eiswasserkühlung wurde das THF im dynamischen Vakuum abgezogen und der gelbe Rückstand zwei Stunden lang bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Es wurde *n*-Heptan hinzugegeben und die entstandene gelbe Lösung, welche farblosen Feststoff enthielt, eine Stunde lang gerührt. Durch Filtration über eine G4-Umkehrfritte wurde farbloser Feststoff entfernt. Das hellgelbe Filtrat wurde im dynamischen Vakuum konzentriert, wobei sich direkt ein farbloser bis hellgelber Feststoffrand bildete und bei weiterem Abziehen in der Lösung farblose Kristalle von **2** in Form länglicher Plättchen wuchsen. Das Gemisch wurde über Nacht bei 22°C gelagert. Die verbleibende Flüssigkeit wurde abpipettiert und die farblosen bis hellgelben Kristalle im Hochvakuum getrocknet.

2 wurde in Form eines pyrophoren farblosen bis hellgelben kristallinen Feststoffs in einer Ausbeute von 62 % erhalten.

Nachdem die Mutterlauge im dynamischen Vakuum konzentriert wurde, kristallisierte erneut farbloser bis hellgelber Feststoff aus. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und die isolierten Kristalle im Hochvakuum getrocknet. Diese hatten sich aber braun gefärbt, bevor eine NMR-Messung durchgeführt wurde. Da nicht gewährleistet werden konnte, dass es sich um **2** gehandelt hatte, wurde die zweite Fraktion nicht als

erhaltenes Produkt gewertet. Die Masse des Feststoffs hätte einer Ausbeuteerhöhung von 20 % entsprochen. Wahrscheinlich war Luft in das Gefäß gelangt.

Röntgenkristallographie

Die bei Raumtemperatur in *n*-Heptan gewachsenen farblosen bis hellgelben länglichen Plättchen mit einer Länge von bis zu 3 cm konnten röntgenkristallographisch als **2** identifiziert werden. Die Kristallstruktur des Manganhypersilanids wird in Abbildung 64 zusammen mit dem Koordinationspolyeder um das Metallion gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 11 aufgelistet. Die vollständigen Strukturdaten befinden sich im Anhang (siehe Kapitel 8.3.3), eine Zusammenfassung ist in Tabelle 12 zu sehen.

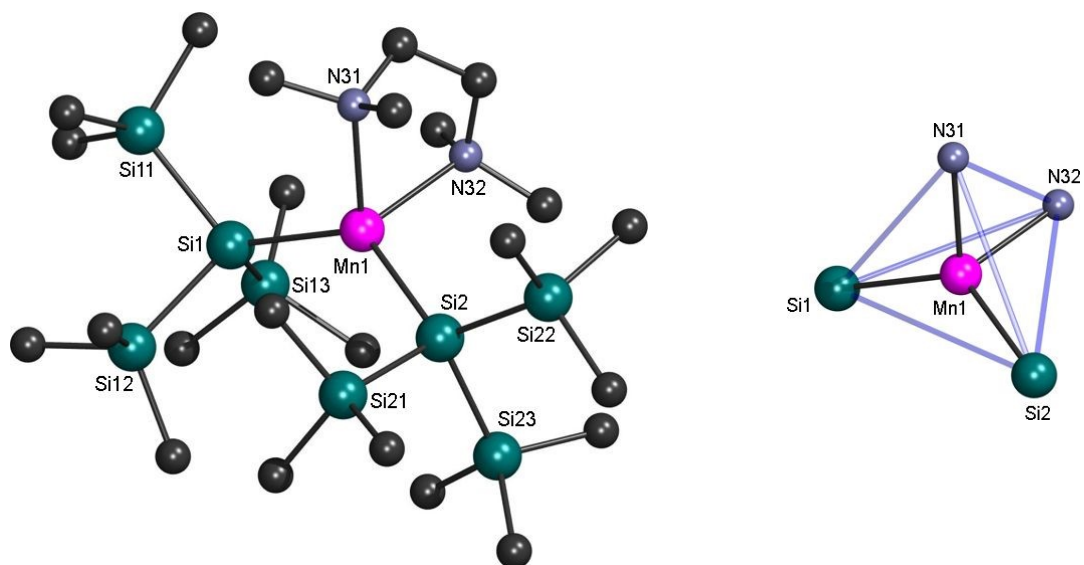


Abbildung 64: Kristallstruktur (links) und Koordinationspolyeder (rechts) von $[\text{MnHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**2**)

Tabelle 11: Ausgewählte Strukturparameter von $[\text{MnHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**2**)

<u>Atom-Atom</u>	<u>Länge [Å]</u>	<u>Atom-Atom-Atom</u>	<u>Winkel [°]</u>
Mn1-Si1	2,681(2)	Si1-Mn1-Si2	132,51(6)
Mn1-Si2	2,660(2)	Si1-Mn1-N31	109,89(12)
Mn1-N31	2,297(5)	Si1-Mn1-N32	108,8(1)
Mn1-N32	2,305(5)	Si2-Mn1-N31	106,86(12)
		Si2-Mn1-N32	106,2(1)
		N31-Mn1-N32	80,3(2)

Tabelle 12: Kristallstrukturdaten von [MnHyp₂(TMEDA)] (**2**)

Summenformel	C ₂₄ H ₇₀ MnN ₂ Si ₈	<u>Metrik [Å]</u>	
Molmasse [g/mol]	666,48	a	13,601(4)
Temperatur [K]	143(2)	b	17,077(4)
Kristallsystem	monoklin	c	18,924(6)
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<u>Metrik [°]</u>	
Formeleinheiten	4	α	90
Daten / Parameter	8280 / 317	β	106,31(1)
GOF	0,764	γ	90
R1	0,0675 / 0,2259		
wR2	0,0928 / 0,1110		

Die Kristallstruktur von **2** ist isostrukturell zu denen der analogen Eisen(II)- und Magnesium(II)-Verbindungen [FeHyp₂(TMEDA)] (**10**; siehe Kapitel 2.2.2.2) und [MgHyp₂(TMEDA)]. Das Erdalkalimetallhypersilanid wurde 2006 von *Marschner* und *Tilley*^[100] veröffentlicht.

In allen drei Strukturen sind die Metallionen verzerrt tetraedrisch koordiniert. Gegenüber den Kristallstrukturen der THF-haltigen Komplexe **IX**, **9** (siehe Kapitel 2.2.2.1B) und [MgHyp₂(THF)₂]^[93] wurde kein Lösungsmittel in die Kristalle der TMEDA-kohordinierten Hypersilanide eingelagert. Diese bestanden vollständig aus den Metallkomplexen.

Deren Silizium-Metall-Silizium-Winkel sind ähnlich stark aufgeweitet. Sie betragen für **2** 132,51(6)°, für **10** 130,73(5)° und für [MgHyp₂(TMEDA)] 130,9(1)°. Im Gegensatz hierzu sind die Stickstoff-Metall-Stickstoff-Winkel mit 80,3(2)° für **2**, 80,8(1)° für **10** und 81,8(2)° für [MgHyp₂(TMEDA)] deutlich kleiner als der Tetraederwinkel von 109,5°. Die Stickstoff-Metall-Silizium-Winkel aller drei Verbindungen weichen mit Werten von 106,2(1)° bis 110,37(9)° weniger stark vom Tetraederwinkel ab. Die Metall-Silizium-Bindungslängen in **2** (2,660(2) und 2,681(2) Å) liegen zwischen denen von **10** (2,586(1) und 2,618(1) Å) und [MgHyp₂(TMEDA)] (2,708(3) und 2,749(4) Å). In **2** sind die Metall-Stickstoff-Bindungslängen größer (2,297(5) und 2,305(5) Å) als in **10** (2,223(4) und 2,232(4) Å) und [MgHyp₂(TMEDA)] (2,243(8) und 2,249(7) Å).

Die Mangan-Silizium-Bindungen sind in **2** 1,2-2,0 % länger als in **IX** (2,6277(9) Å). Der Unterschied in den Silizium-Mangan-Silizium-Winkeln von **2** und **IX** beträgt nur 1,3 %. Die Ligand-Mangan-Ligand-Winkel in **2** (N31-Mn1-N32) und **IX** (O1-Mn1-O1') weichen aber um 9,7 % voneinander ab, da **2** neben den beiden Hypersilylgruppen einen zwei-zähligen Liganden (TMEDA) trägt, während **IX** zwei zusätzliche einzählige Liganden (THF) besitzt.

Mulveys^[101] [MnMsi₂(TMEDA)] hat 1,0-1,4 % längere Mangan-Stickstoff-Bindungen (2,3284(12) Å) als **2** und einen 0,5 % kleineren Stickstoff-Mangan-Stickstoff-Winkel (79,92(4)°).

In *Tilleys*^[6] entsprechendem Diphosphin-Komplex [MnHyp₂(DMPE)] sind die Mangan-Silizium-Abstände (2,643(4) und 2,642(3) Å) um 0,7-1,4 % kürzer als in **2** und der Silizium-Mangan-Silizium-Winkel (133,8(1)°) 1 % größer. Ein deutlicher Unterschied liegt bei den Mangan-Ligand-Bindungslängen. Diese sind in [MnHyp₂(DMPE)] mit 2,675(3) und 2,647(4) Å 15-16 % länger als in **2**. Der Ligand-Mangan-Ligand-Winkel in [MnHyp₂(DMPE)] weicht mit 78,1(1)° aber nur 2,7 % vom analogen Winkel in **2** ab und die Ligand-Mangan-Silizium-Winkel beider Komplexe haben ähnliche Werte.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Das ¹H-NMR-Spektrum der hellgelben Lösung von **2** in C₆D₆ (siehe Abbildung 65) zeigt ein sehr breites Signal mit einer Halbwertsbreite von ca. 1400 Hz bei einer chemischen Verschiebung von 4,10 ppm, welches der Hypersilylgruppe am Mangan zugeordnet werden kann. Ähnlich breite Resonanzen zwischen 4 und 5 ppm befinden sich auch in den ¹H-NMR-Spektren von **IX** und **4** (siehe Kapitel 2.2.1.4B), wobei diese weiter tieffeldverschoben sind. Das deutlich schärfere Singulett (*FWHM* ≈ 75 Hz) der Hypersilylgruppe des analogen Eisen(II)-Komplexes **10** befindet sich in C₆D₆ ebenfalls tieffeldverschoben bei 5 ppm. Wie bei den Spektren der anderen beiden Manganhypersilanide und im Gegensatz zu denen der eisenhaltigen Verbindungen **10** und [FeClHyp(TMEDA)] (**11**; siehe Kapitel 2.2.2.3) sind die Signale des neutralen Liganden (hier TMEDA) aufgrund paramagnetischer Relaxation^[95a] nicht sichtbar.

Im Spektrum sind weiterhin die Resonanzen von Hypersilan (0,26 und 2,54 ppm) und nicht mehr koordinierendem TMEDA (2,13 und 2,37 ppm) zu sehen. Diese Signale sind Anzeichen für eine teilweise Zersetzung von **2** durch das Abschmelzen des NMR-Röhrchens. Nach der Präparation der NMR-Probe war **2** zu 92 % intakt. Die TMEDA-kordinierte Verbindung ist somit thermisch stabiler und/oder weniger reaktiv als **IX**. Dies war zu erwarten, da **2** gegenüber **IX** einen zweizähligen Liganden trägt, bei welchem es sich nicht um einen zyklischen Ether^[3c] handelt.

Das ^1H -NMR-Spektrum einer zweiten Probe von **2** in C_6D_6 ist fast identisch mit dem der ersten Probe. In diesem befindet sich das breite Signal leicht tieffeldverschoben bei 4,19 ppm und der Produktkomplex war zu 90,8 % intakt.

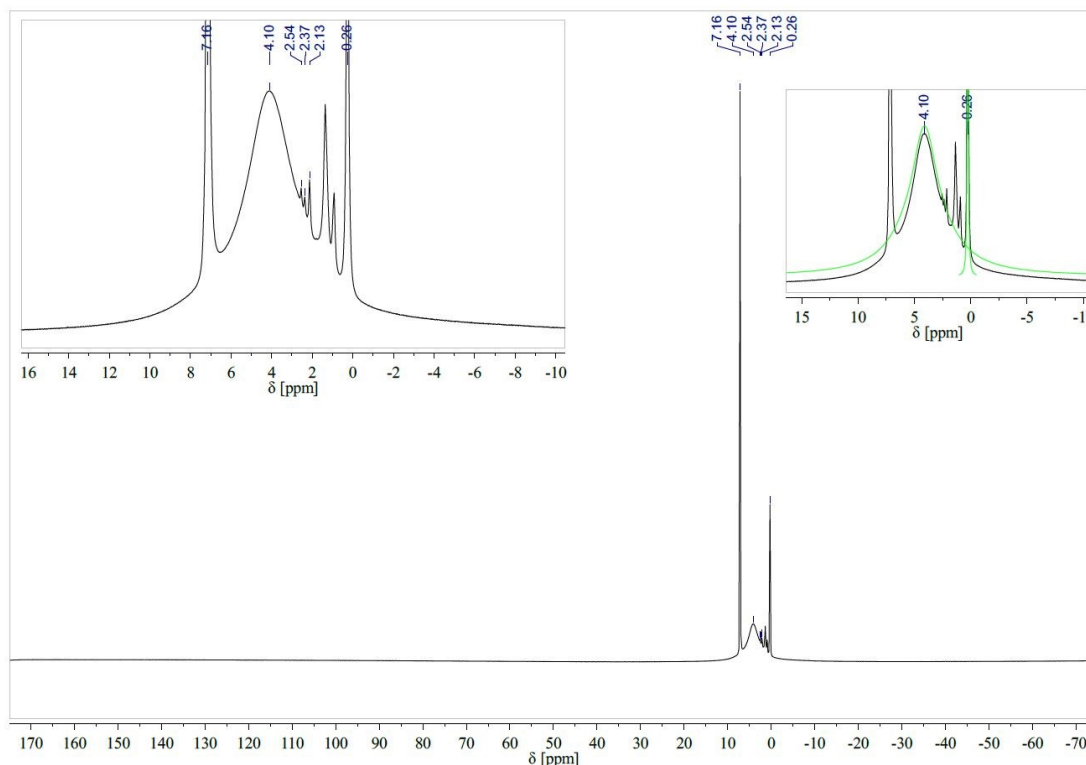


Abbildung 65: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{MnHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**2**) in C_6D_6

Zur Untersuchung der Haltbarkeit von **2** in C_6D_6 bei Raumtemperatur ohne Lichtausschluss wurde die erste NMR-Probe in einem Zeitraum von 312 Tagen insgesamt dreimal vermessen. Die aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 66 dargestellt. Das unterste Spektrum wurde bereits in Abbildung 65 gezeigt. Die drei ^1H -NMR-Spektren unterscheiden sich kaum voneinander. Der intakte Anteil an **2** reduzierte sich während dieser Zeit geringfügig von 92,0 % auf 89,3 %, was 97,1 % der Anfangskonzentration entspricht (siehe Abbildung 67 links). Gleichzeitig wurde das von der Hypersilylgruppe am Mangan stammende Signal von 4,10 ppm nach 4,15 ppm tieffeldverschoben (siehe Abbildung 67 rechts). Die Änderung der chemischen Verschiebung über die Zeit verlief annähernd linear.

Wie **IX** kann auch **2** als stabil in (deuteriertem) Benzol angesehen werden.

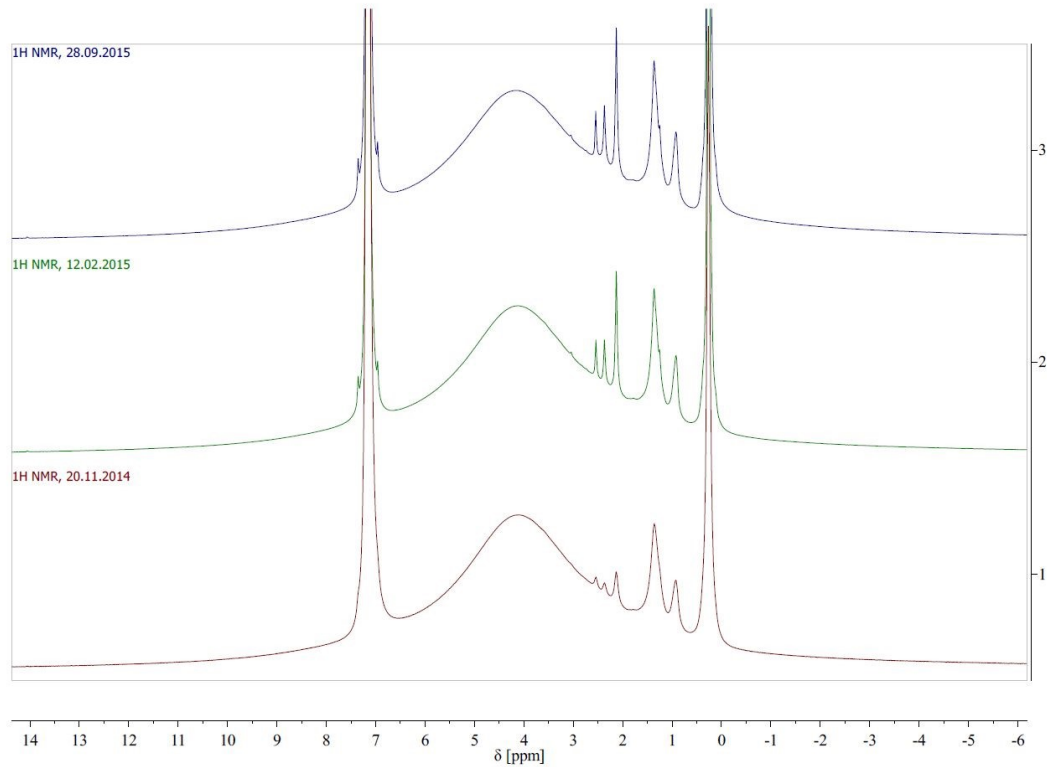


Abbildung 66: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[\text{MnHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (2) in C_6D_6 bei fortschreitendem Alter der Probe (von unten nach oben)

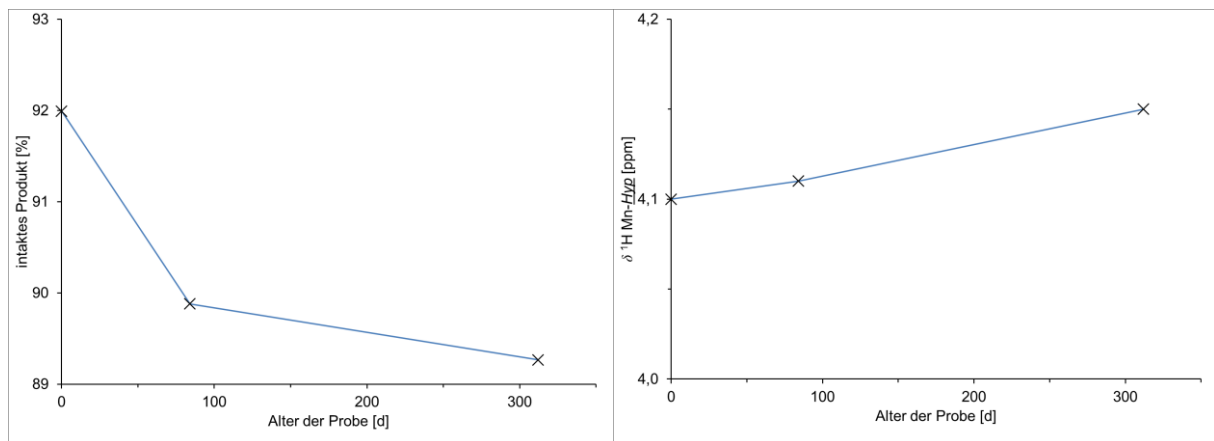


Abbildung 67: Zeitlicher Verlauf der Konzentration (links) und chemischen Verschiebung δ (rechts) von $[\text{MnHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (2) in C_6D_6

Nach der Langzeitstudie wurde das Verhalten der hellgelben Probenlösung bei Luftkontakt untersucht. Beim Aufbrechen des NMR-Röhrchens färbte sich die Lösung bräunlich. Das breite Signal der Hypersilylgruppe am Mangan verlor an Intensität und wurde von 4,15 ppm nach 4,18 ppm leicht tieffeldverschoben, während die Menge an Hypersilan und nicht mehr koordinierendem TMEDA zunahm. Durch den Luftkontakt

wurde der intakte Anteil an **2** von 89,3 % auf 78,2 % reduziert. Die beiden Spektren vor und nach dem Aufbrechen des NMR-Röhrchens sind in Abbildung 68 zu sehen.

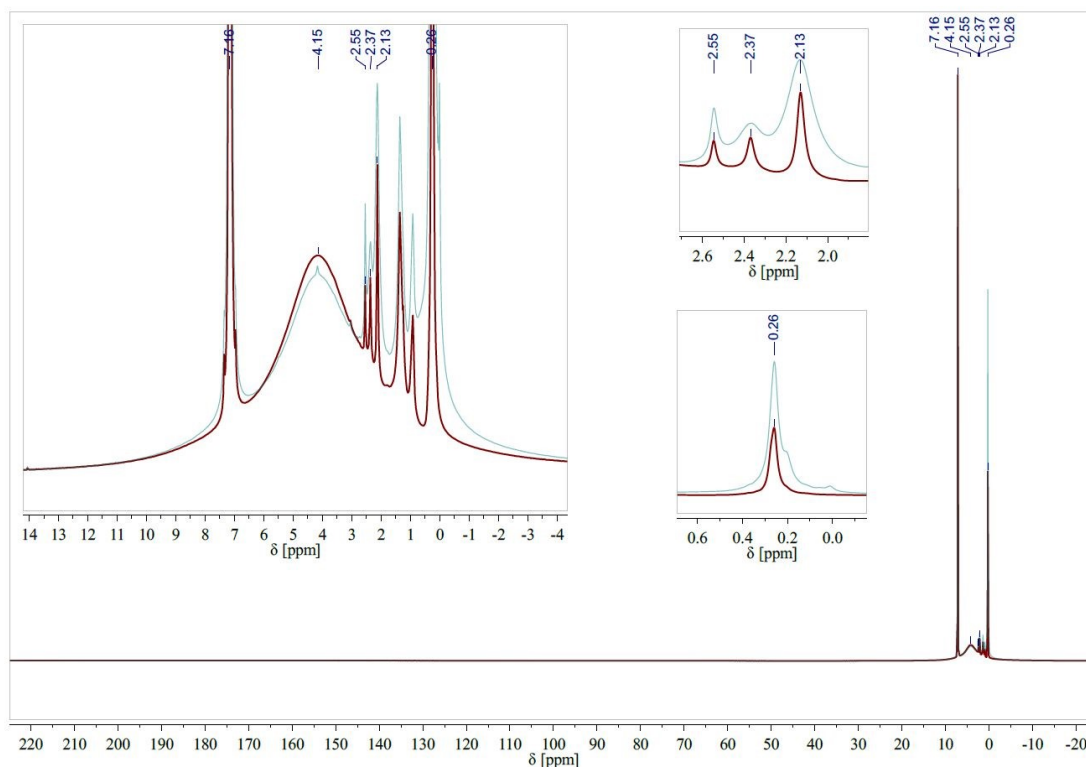


Abbildung 68: ^1H -NMR-Spektren von $[\text{MnHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**2**) in C_6D_6 vor (rot) und nach (grün) Luftkontakt

In den ^{13}C -NMR- und ^{29}Si -NMR-Spektren von **2** in C_6D_6 können wie bei **IX** und **4** wegen paramagnetischer Signalverbreiterung keine Produktsignale gefunden werden.

ESR-spektroskopische Untersuchungen

Die bei Raumtemperatur aufgenommenen X-Band-ESR-Spektren von **2** in *n*-Heptan, THF und C_6D_6 (die erste NMR-Probe nach 68 Tagen) beinhalten jeweils nur ein breites Signal ohne Feinaufspaltung bei *g*-Werten von 2,00 bis 2,01 (siehe Abbildung 69). Die Raumtemperaturspektren von **2** in unterschiedlichen Lösungsmitteln sind so gut wie identisch zu denen von **IX** und die berechneten *g*-Werte sind typisch für high-spin-Mangan(II)-Komplexe (siehe Kapitel 1.2.2.1).

Die zweite NMR-Probe wurde nach 30 Tagen ESR-spektroskopisch bei Raumtemperatur und unter Stickstoffkühlung untersucht (siehe Abbildung 70). Das RT-ESR-Spektrum (rot) entspricht dem der ersten Probe. Bei der Tieftemperaturmessung wurde wie bei **IX** ein kompliziertes Spektrum (blau) erhalten, welches den literaturbekannten Tieftemperatur-ESR-Spektren von high-spin-Mangan(II)-Komplexen ähnelt.

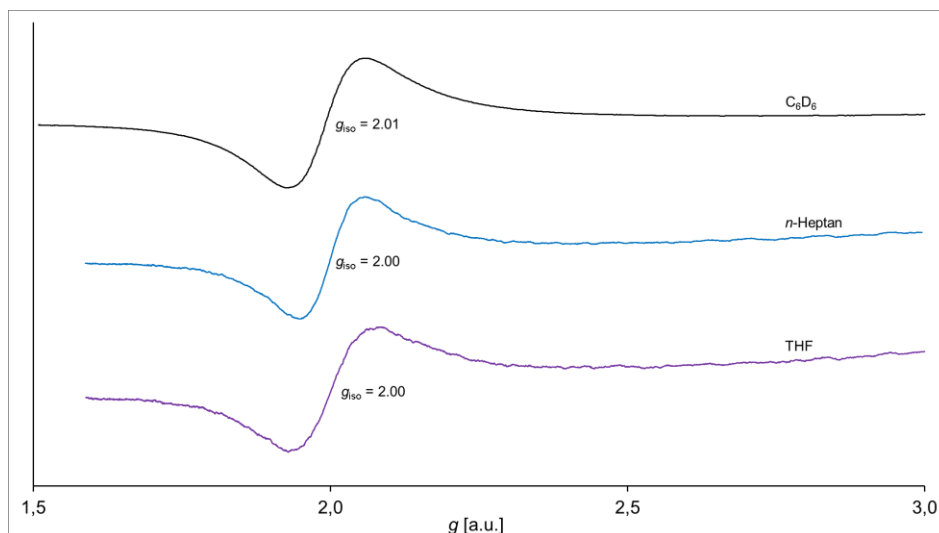


Abbildung 69: X-Band-ESR-Spektren von [MnHyp₂(TMEDA)] (**2**) in C₆D₆ (schwarz), n-Heptan (blau) und THF (violett) bei Raumtemperatur

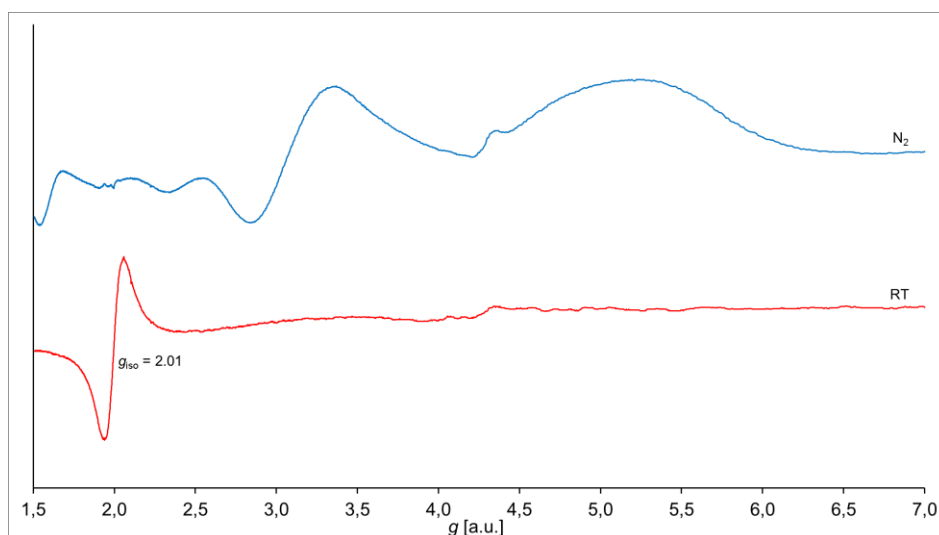


Abbildung 70: X-Band-ESR-Spektren von [MnHyp₂(TMEDA)] (**2**) in C₆D₆ bei Raumtemperatur (rot) und Stickstoffkühlung (blau)

Der isotrope g -Wert von **2** in C₆D₆ bei Raumtemperatur wurde für beide NMR-Proben mittels EasySpin-Simulationen bestimmt. Dieser beträgt für die erste Probe im Alter von 68 Tagen $g_{\text{iso}} = 2,0066$ (siehe Abbildung 71) und für die zweite Probe im Alter von 30 Tagen $g_{\text{iso}} = 2,0053$ (siehe Abbildung 72). Weitere Daten der Simulationen befinden sich im Anhang in Kapitel 8.2.

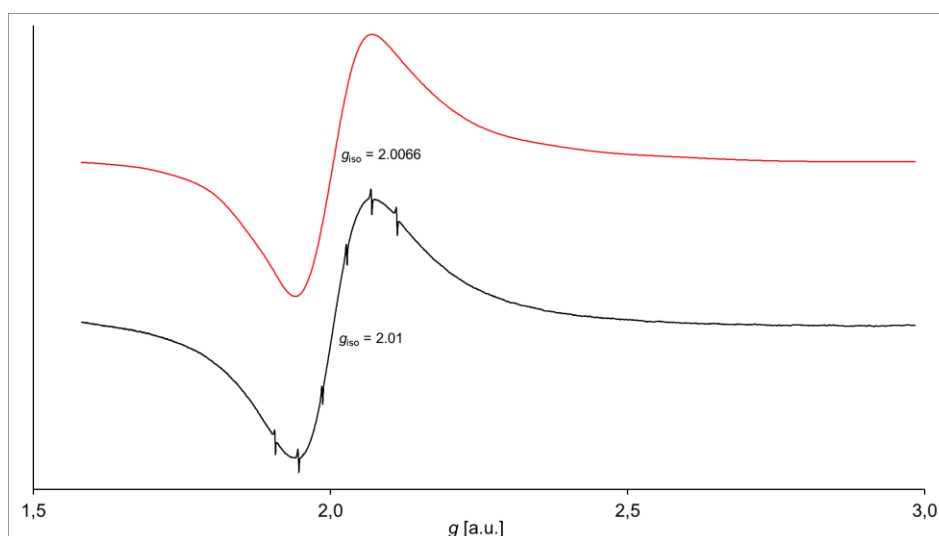


Abbildung 71: X-Band-ESR-Spektrum mit Manganstandard (schwarz) und Simulation (rot) von [MnHyp₂(TMEDA)] (**2**) in C₆D₆ bei Raumtemperatur. Alter der Probe: 68 Tage.

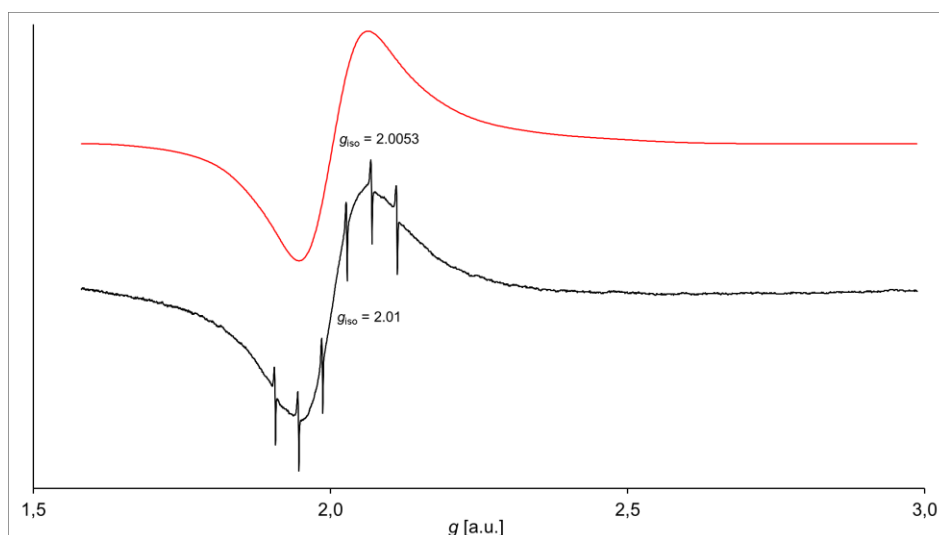


Abbildung 72: X-Band-ESR-Spektrum mit Manganstandard (schwarz) und Simulation (rot) von [MnHyp₂(TMEDA)] (**2**) in C₆D₆ bei Raumtemperatur. Alter der Probe: 30 Tage.

UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen

Eine hellgelbe Lösung von **2** in *n*-Heptan wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie analysiert. Das aufgenommene Spektrum wird in Abbildung 73 gezeigt. Neben der intensiven Bande der $\sigma_{\text{SiSi}} \rightarrow \sigma^*_{\text{SiSi}}$ -Anregung^[36f] der Hypersilylgruppe mit $\lambda_{\text{max}} < 197$ nm besitzt **2** im UV-Bereich eine weitere Absorptionsbande mit dem Maximum bei 381 nm. Diese verursacht auch die schwache Gelbfärbung der Substanz, da sich der Fuß der Bande im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums befindet.

IX und **4** sind intensiver gelb, da sich deren Absorptionsmaxima bei 446 bzw. 430 nm im sichtbaren Spektrum befinden.

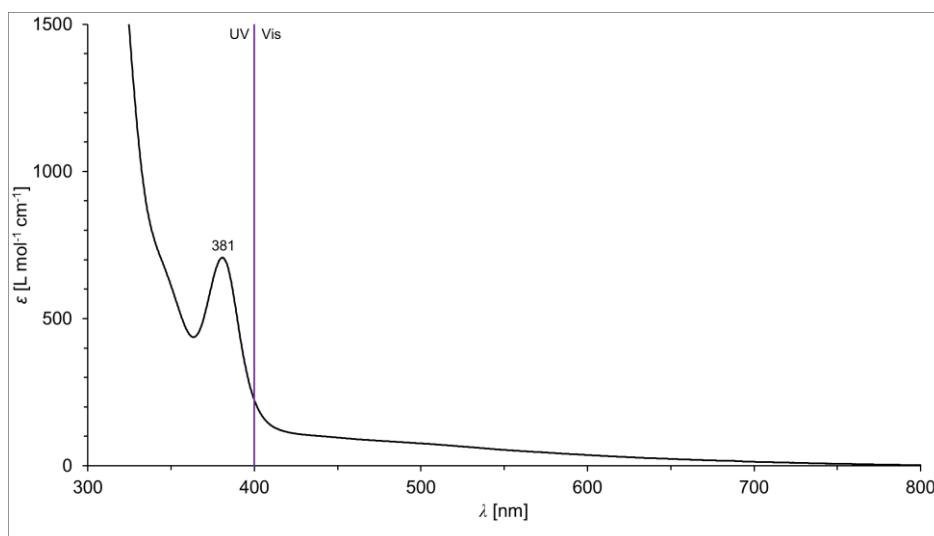
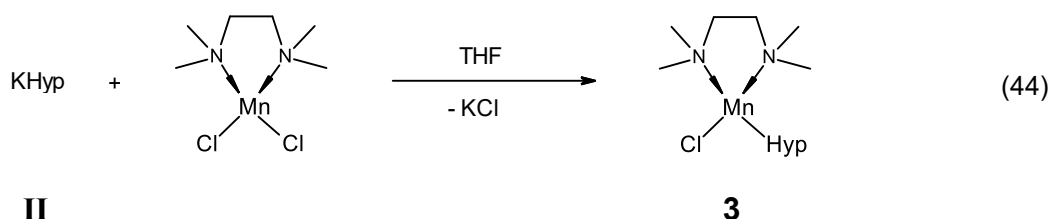


Abbildung 73: UV-Vis-Spektrum von $[\text{MnHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**2**) in *n*-Heptan bei Raumtemperatur

Bei Luftkontakt färbte sich die hellgelbe Lösung direkt rosafarben bis braun. Das Maximum bei 381 nm war verschwunden. Da kein neues Absorptionsmaximum sichtbar war, musste die Farbe von fein verteiltem Braunstein stammen.

2.2.1.3 Syntheseversuch von Chloridohypersilyl(tetramethylethylen-diamin)mangan(II) (**3**)



Gleichung 44 zeigt den erwarteten Verlauf der Reaktion.

Eine farblose bis rosafarbene Suspension von MnCl_2 und TMEDA in THF und eine äquimolare gelbe Lösung von **II** in THF wurden auf -30°C gekühlt und die Silanidlösung in die manganhaltige Lösung gegossen. Die entstandene hellgelbe Lösung wurde zwei Stunden lang gerührt. Sie erwärmte sich während dieser Zeit auf -4°C und farbloser Feststoff fiel aus. Das Lösungsmittel wurde unter Eiswasserkühlung im dynamischen Vakuum entfernt und der farblose bis beigefarbene Rückstand zwei

Stunden lang im Hochvakuum getrocknet. Mit Eiswasser gekühltes *n*-Heptan wurde hinzugegeben und die entstandene farblose Lösung, welche farblosen bis beigefarbenen Feststoff enthielt, eine Stunde lang unter Eiswasserkühlung gerührt. Anschließend wurde eine Schutzgasfiltration über eine G4-Umkehrfritte durchgeführt, wodurch farbloser Feststoff entfernt wurde. Das farblose Filtrat wurde im dynamischen Vakuum konzentriert. Hierbei bildete sich am Rand des Gefäßes farbloser Feststoff und die Lösung nahm eine leicht gelbe Farbe an. Bei -30°C wuchsen sehr dünne farblose Nadeln, welche für eine Strukturbestimmung zu stark verwachsen waren. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur erwärmt und die überstehende Lösung in ein anderes Schlenkrohr pipettiert. Bei -60°C bildeten sich in dieser sehr dünne verwachsene Nadeln, welche wiederum für eine röntgenkristallographische Bestimmung zu fein waren. Nach dem Erwärmen des Gemisches auf Raumtemperatur und erneutem Abkühlen auf -60°C färbte sich die gelbe Lösung braun. Wahrscheinlich war Luft in das Gefäß gelangt.

Der Rest der ersten Kristallfraktion wurde im dynamischen Vakuum von verbleibendem Lösungsmittel befreit und im Hochvakuum getrocknet. Der farblose bis gelbe Feststoff wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

Die bei -30°C und -60°C erhaltenen farblosen Nadeln konnten röntgenkristallographisch nicht identifiziert werden, da diese zu dünn und verwachsen waren. Die Form dieser (verzweigte Nadeln) entsprach nicht der von $[\text{MnHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**2**), welches längliche Plättchen bildete, sondern ähnelte mehr den farnförmig gewachsenen Kristallen von $[\text{FeClHyp}(\text{TMEDA})]$ (**11**; siehe Kapitel 2.2.2.3).

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Das ^1H -NMR-Spektrum der hellgelben Lösung der Kristalle in C_6D_6 beinhaltet neben Hypersilan nur ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von ca. 62 ppm (siehe Abbildung 74, rotes Spektrum). Die Fläche von diesem konnte nicht via „Manual Threshold“ erhalten werden, da die Intensität der Resonanz zu gering ist.

Im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{MnHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**2**) ist dieses Signal nicht vorhanden (siehe Abbildung 74, grünes Spektrum), weswegen es von einem unbekanntem Reaktionsprodukt stammen muss. Da das Singulett der Hypersilylgruppe des Komplexes $[\text{FeClHyp}(\text{TMEDA})]$ (**11**) gegenüber der entsprechenden Resonanz von

[FeHyp₂(TMEDA)] (**10**; siehe Kapitel 2.2.2.2) von 5 ppm nach 9 ppm tieffeldverschoben ist, wäre es möglich, dass das hier aufgenommene Signal bei ca. 62 ppm von der Hypersilylgruppe in [MnClHyp(TMEDA)] (**3**) verursacht wird. Hierfür spricht auch, dass in den ¹H-NMR-Spektren von [MnHyp₂(THF)₂] (**IX**), **2** und [MnHyp₂(^{Me}liPr)] (**4**; siehe Kapitel 2.2.1.4B) nur die breiten Resonanzen der metallgebundenen Hypersilylreste zu sehen sind, während die Signale der neutralen Liganden THF, TMEDA und ^{Me}liPr aufgrund paramagnetischer Relaxation nicht sichtbar sind. Daher muss das hier aufgenommene Signal von einer mangangebundenen Hypersilylgruppe stammen.

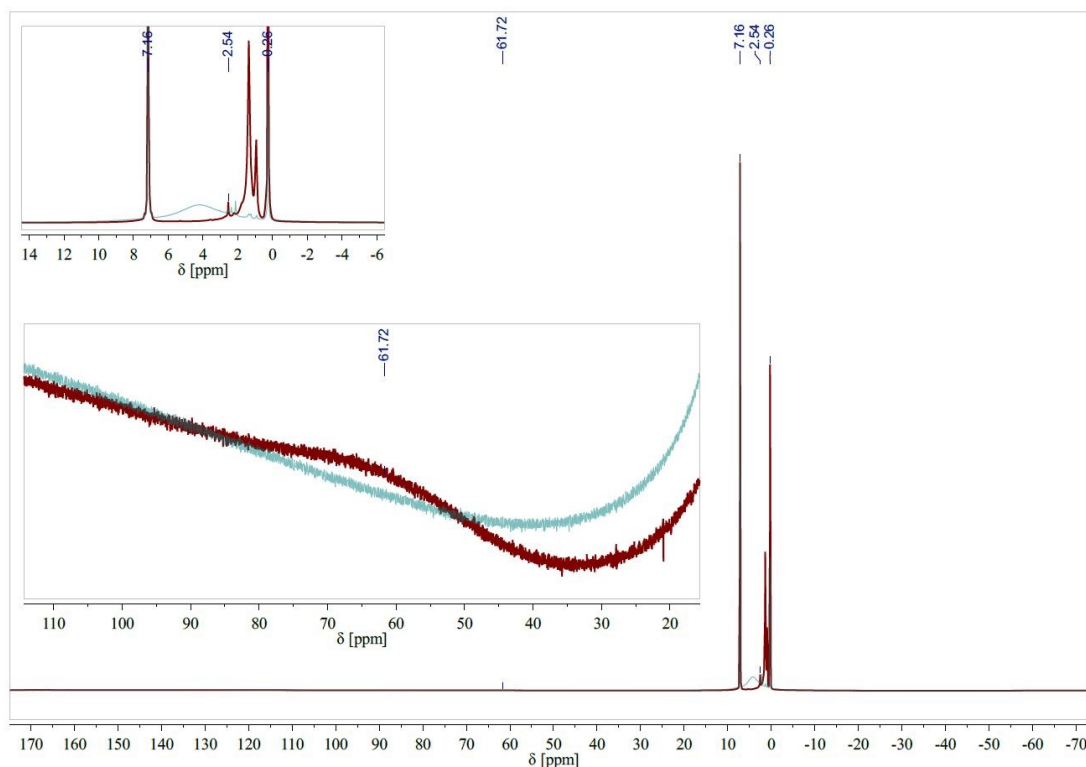
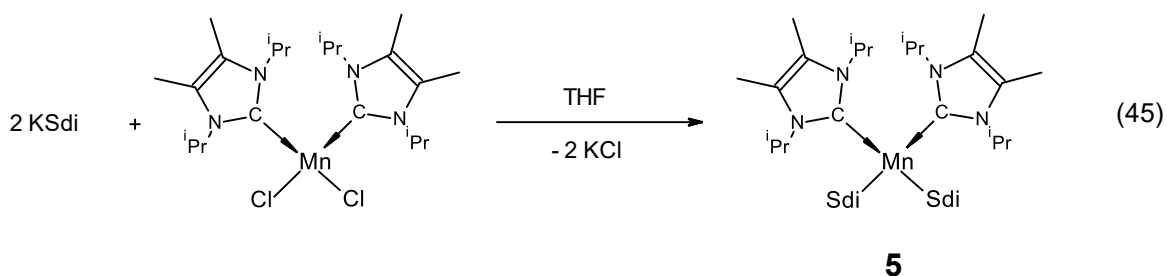


Abbildung 74: ¹H-NMR-Spektren von [MnHyp₂(TMEDA)] (**2**; grün) und den Kristallen aus dem Syntheserversuch von [MnClHyp(TMEDA)] (**3**; rot) in C₆D₆

2.2.1.4 Synthese von Dihypersilyl(1,3-di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-yliden)mangan(II) (**4**)

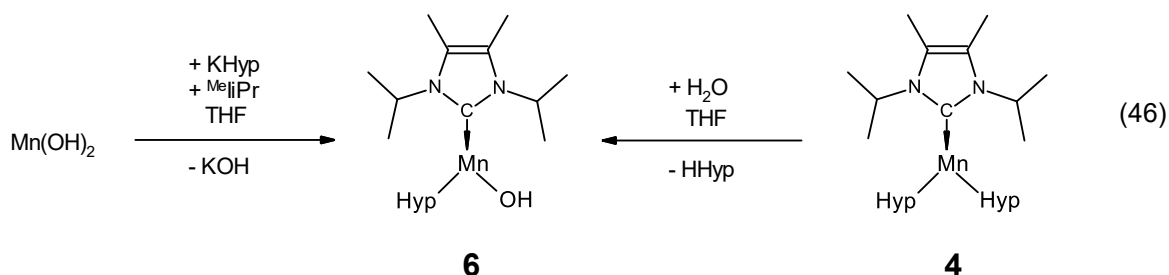
Das NHC-koodinierte Dihypersilyl(1,3-di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-yliden)mangan(II) ([MnHyp₂(^{Me}liPr)]; **4**) wurde zuerst analog zu **IX** und **2** aus MnCl₂ hergestellt (siehe Kapitel 2.2.1.4A). Im Gegensatz zu den Synthesen von **IX** und **2** kristallisierte bei dieser Reaktion nicht nur der Zielkomplex **4** in der filtrierten Alkan-Lösung aus. Erst die dritte Kristallfraktion bestand aus diesem. Nach der Konzentration der Lösung im dynamischen Vakuum wuchsen bei 22°C Kristalle von Bis{bis(trimethylsilyl)silyl}bis(1,3-di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-yliden)mangan(II) ([Mn{SiH(SiMe₃)₂}(^{Me}liPr)₂]; **5**). Im Folgenden wird die Bis(trimethylsilyl)silyl-Gruppe (-SiH(SiMe₃)₂) analog zu deren leichterem Homologen Siladisyl (-Sdi) genannt. **5** wird somit als Bis(1,3-di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-yliden)bis(siladisyl)mangan(II) ([MnSdi₂(^{Me}liPr)₂]) bezeichnet. Nach der Abtrennung von **5** kristallisierte in der Mutterlauge bei -30°C Di- μ -hydroxidobis{hypersilyl(1,3-di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-yliden)mangan(II)} aus ([{MnHyp(^{Me}liPr)}₂(μ -OH)₂]; **6a**), welches das Dimer von Hydroxidohypersilyl(1,3-di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-yliden)mangan(II) darstellt ([MnHypOH(^{Me}liPr)]; **6**). In der abdekantierten Lösung bildeten sich schließlich bei -60°C Kristalle von **4**.

Das zur Bildung von **5** (siehe Gleichung 45) benötigte Siladisylkalium (KSdi)^[18] war wahrscheinlich im eingesetzten KHyp (**II**) in geringen Mengen vorhanden und wurde aus der Reaktion von Hypersilan (HHyp) mit KO^tBu erhalten. Entweder befand sich HHyp im Si(SiMe₃)₄ (**I**), aus welchem **II** hergestellt wurde, oder es wurde aus **II** durch Spuren von Wasser während der Synthese erzeugt. Es kann aber nur wenig KSdi in **II** gewesen sein, da dieses nicht im ¹H-NMR-Spektrum gesehen wurde.



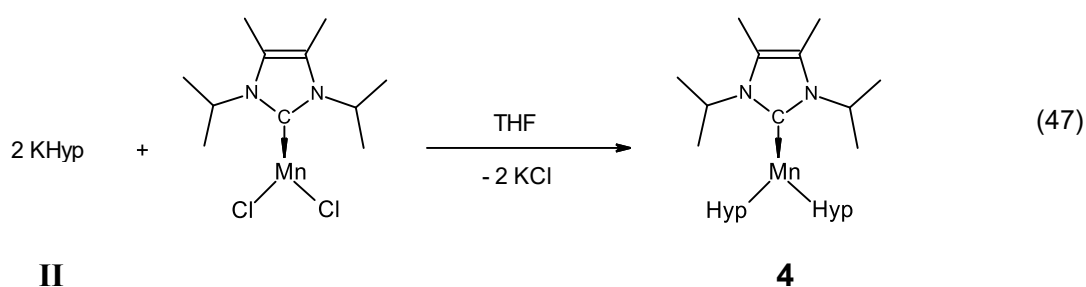
Es ist sehr wahrscheinlich, dass **6** aufgrund einer Kontamination des gekauften MnCl₂ gebildet wurde. Das Salz wurde in Form von sehr hartem rosafarbenem Granulat erhalten. **6** kann durch den Kontakt von **4** mit Kristallwasser unter Bildung von HHyp oder

direkt durch die Reaktion von **II** mit Mangan(II)-hydroxid ($\text{Mn}(\text{OH})_2$) bei Anwesenheit des Carbens entstanden sein (siehe Gleichung 46).



Bei den Synthesen von **IX** und **2** wurden die gleichen Edukte eingesetzt, aber keine Hydroxid- oder Siladisyl-Komplexe erhalten. Aus diesem Grund wurde versucht, **4** durch die Reaktion von **2** mit MeLiPr (**IV**) in *n*-Heptan herzustellen (siehe Kapitel 2.2.1.4B). **4** konnte auf diesem Weg in fast quantitativer Ausbeute synthetisiert werden. Dabei fiel auf, dass die Löslichkeit von **4** in *n*-Heptan deutlich größer ist als die von **2**, da die Kristallisation von **4** bei fast identischer Stoffmenge erst bei einem viel kleineren Volumen startete. Die Erhöhung der Löslichkeit des Produktkomplexes durch das NHC liefert auch eine Erklärung dafür, warum bei der Synthese von **4** aus MnCl_2 im Filtrat **5** und **6** vorhanden waren, aber keine analogen Komplexe bei der Herstellung von **IX** und **2** beobachtet wurden. Ohne das Carben sind diese zu schlecht löslich in *n*-Heptan und werden durch die Filtration entfernt.

2.2.1.4A Synthese aus Mangan(II)-chlorid



MnCl_2 und eine hellgelbe Lösung von **IV** in THF wurden auf -35°C gekühlt und die Flüssigkeit auf das Mangansalz gegossen. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Am folgenden Tag lag eine dunkelbraune Lösung vor, welche farblosen bis hellbraunen Feststoff enthielt. Diese Suspension und eine gelbe Lösung von **II** in THF wurden auf -35°C gekühlt und die Hypersilanidlösung zu der Aufschlämmung gegeben. Es wurde eine gelbe bis gelbgrüne Lösung erhalten, welche farblosen Feststoff enthielt. Diese wurde zwei Stunden lang gerührt und

erwärmte sich während dieser Zeit auf 2°C. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur im dynamischen Vakuum entfernt. Hierbei setzte sich gelbes Öl am Rand des Gefäßes ab. Der Rückstand wurde anderthalb Stunden lang im Hochvakuum getrocknet, wodurch kleine farnartig verwachsene Nadeln im Öl wuchsen. Es wurde *n*-Heptan hinzugegeben und die entstandene gelbe Lösung, welche gelben und farblosen Feststoff enthielt, eine Stunde lang gerührt. Durch Filtration über eine G4-Umkehrfritte wurde hellgelber Feststoff abgetrennt. Bei der Konzentration des gelben Filtrats im dynamischen Vakuum bildeten sich am Rand des Gefäßes und in der Lösung farblose bis gelbe Kristalle. Diese wurden röntgenkristallographisch als $[\text{MnSdi}_2(\text{Me}^i\text{liPr})_2]$ (**5**) identifiziert. Die Lösung wurde in ein anderes Schlenkrohr pipettiert und im dynamischen Vakuum weiter konzentriert. Bei -30°C wurde eine zweite Kristallfraktion erhalten. Die hellgelben Kristalle wurden röntgenkristallographisch als $[\{\text{MnHyp}(\text{Me}^i\text{liPr})\}_2(\mu\text{-OH})_2]$ (**6a**) charakterisiert. Die überstehende Lösung wurde in ein weiteres Gefäß dekantiert und bei -60°C bildeten sich innerhalb von zwei Wochen gelbe Kristalle in Form länglicher Plättchen. Diese wurden röntgenkristallographisch als $[\text{MnHyp}_2(\text{Me}^i\text{liPr})]$ (**4**) identifiziert.

Da bei allen drei Kristallfraktionen, welche sehr ähnliche Farben hatten, direkt nach der Entnahme der Kristalle zur Strukturbestimmung helles Pulver ausgefallen war, wurde auf eine NMR-spektroskopische Charakterisierung der Feststoffe verzichtet. Es befanden sich in der Lösung mindestens drei verschiedene Mangan(II)-Komplexe (**4**, **5** und **6** bzw. **6a**) und aufgrund der großen Halbwertsbreite der Resonanzen von Mangan(II)-hypersilaniden wäre es denkbar gewesen, dass eine Überlagerung breiter Signale für eine reine Probe gehalten worden wäre.

Röntgenkristallographie

Die bei -60°C in *n*-Heptan gewachsenen gelben länglichen Plättchen konnten röntgenkristallographisch als die erste Modifikation von **4** identifiziert werden. Die Kristallstruktur eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle des Komplexes wird in Abbildung 75 zusammen mit dem Koordinationspolyeder um das Metallion gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 13 aufgelistet. Ein Bild mit beiden symmetrieunabhängigen Molekülen und die vollständigen Strukturdaten befinden sich im Anhang (siehe Kapitel 8.3.4.1), eine Zusammenfassung ist in Tabelle 14 zu sehen.

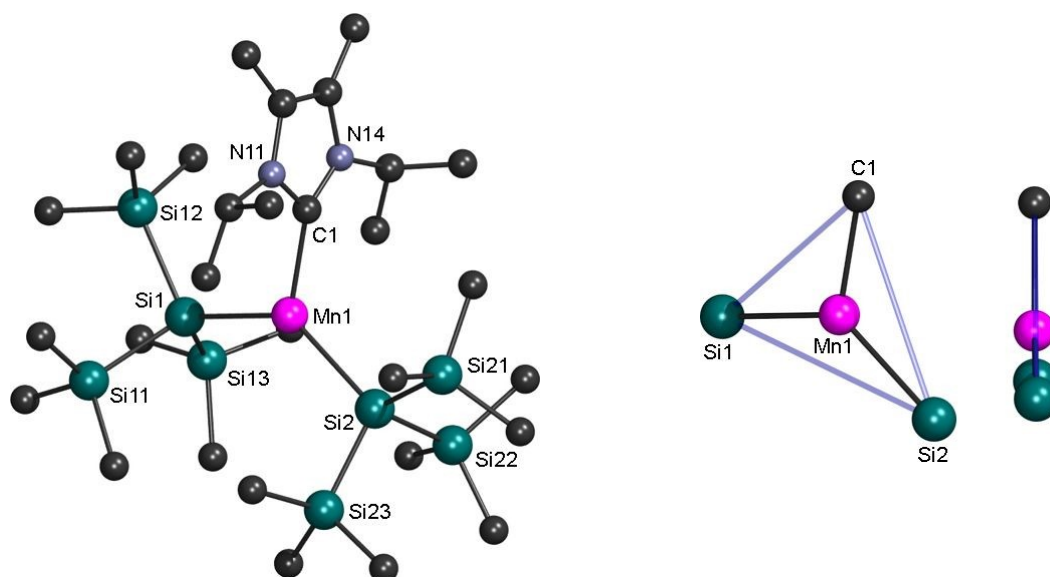


Abbildung 75: Kristallstruktur (links) und Koordinationspolyeder (rechts) von $[\text{MnHyp}_2(\text{MeIiPr})]$ (**4**), Modifikation 1, Molekül 1

Tabelle 13: Ausgewählte Strukturparameter von $[\text{MnHyp}_2(\text{MeIiPr})]$ (**4**), Modifikation 1

<u>Molekül 1</u>		<u>Molekül 2</u>	
<u>Atom-Atom</u>	<u>Länge [Å]</u>	<u>Atom-Atom</u>	<u>Länge [Å]</u>
Mn1-C1	2,204(11)	Mn2-C2	2,215(10)
Mn1-Si1	2,628(3)	Mn2-Si3	2,628(3)
Mn1-Si2	2,615(3)	Mn2-Si4	2,592(3)
<u>Atom-Atom-Atom</u>	<u>Winkel [°]</u>	<u>Atom-Atom-Atom</u>	<u>Winkel [°]</u>
C1-Mn1-Si1	109,3(2)	C2-Mn2-Si3	108,1(3)
C1-Mn1-Si2	116,7(2)	C2-Mn2-Si4	116,8(3)
Si1-Mn1-Si2	133,93(11)	Si3-Mn2-Si4	135,01(11)

Tabelle 14: Kristallstrukturdaten von $[\text{MnHyp}_2(\text{MeIiPr})]$ (**4**), Modifikation 1

Summenformel	$\text{C}_{29}\text{H}_{74}\text{MnN}_2\text{Si}_8$	<u>Metrik [Å]</u>	
Molmasse [g/mol]	730,56	a	22,447(4)
Temperatur [K]	173(2)	b	21,672(4)
Kristallsystem	orthorhombisch	c	19,201(3)
Raumgruppe	$Pca2_1$ (29)	<u>Metrik [°]</u>	
Formeleinheiten	8	α	90
Daten / Parameter	16434 / 770	β	90
GOF	0,665	γ	90
R1	0,0601 / 0,2122		
wR2	0,0718 / 0,1068		

Die bei Raumtemperatur in *n*-Heptan gebildeten farblosen bis gelben Kristalle konnten röntgenkristallographisch als **5** charakterisiert werden. Die Kristallstruktur eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle des Komplexes wird in Abbildung 76 zusammen mit dem Koordinationspolyeder um das Metallion gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 15 aufgelistet. Ein Bild mit beiden symmetrieunabhängigen Molekülen und die vollständigen Strukturdaten befinden sich im Anhang (siehe Kapitel 8.3.5), eine Zusammenfassung ist in Tabelle 16 zu sehen.

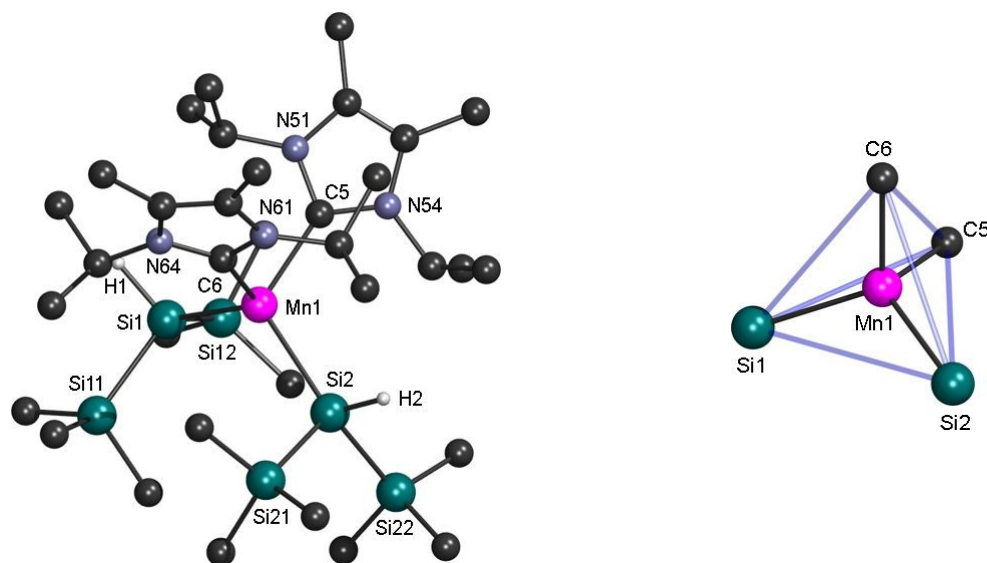


Abbildung 76: Kristallstruktur (links) und Koordinationspolyeder (rechts) von $[\text{MnSdi}_2(\text{MeLiPr})_2]$ (**5**), Molekül 1

Tabelle 15: Ausgewählte Strukturparameter von $[\text{MnSdi}_2(\text{MeLiPr})_2]$ (**5**)

<u>Molekül 1</u>		<u>Molekül 2</u>	
<u>Atom-Atom</u>	<u>Länge [Å]</u>	<u>Atom-Atom</u>	<u>Länge [Å]</u>
Mn1-Si1	2,620(1)	Mn2-Si3	2,618(1)
Mn1-Si2	2,631(1)	Mn2-Si4	2,637(1)
Mn1-C5	2,250(4)	Mn2-C7	2,241(4)
Mn1-C6	2,258(4)	Mn2-C8	2,256(4)
<u>Atom-Atom-Atom</u>	<u>Winkel [°]</u>	<u>Atom-Atom-Atom</u>	<u>Winkel [°]</u>
Si1-Mn1-Si2	120,81(5)	Si3-Mn2-Si4	117,58(5)
Si1-Mn1-C5	103,62(10)	Si3-Mn2-C7	105,00(11)
Si1-Mn1-C6	115,99(11)	Si3-Mn2-C8	115,58(11)
Si2-Mn1-C5	115,07(11)	Si4-Mn2-C7	116,09(12)
Si2-Mn1-C6	102,62(10)	Si4-Mn2-C8	105,58(11)
C5-Mn1-C6	96,4(2)	C7-Mn2-C8	95,1(1)

Tabelle 16: Kristallstrukturdaten von $[\text{MnSdi}_2(\text{Me}^i\text{IPr})_2]$ (**5**)

Summenformel	$\text{C}_{34}\text{H}_{78}\text{MnN}_4\text{Si}_6$	<u>Metrik [Å]</u>	
Molmasse [g/mol]	766,48	a	39,778(6)
Temperatur [K]	203(2)	b	11,835(2)
Kristallsystem	monoklin	c	20,852(3)
Raumgruppe	$P2_1/c$ (14)	<u>Metrik [°]</u>	
Formeleinheiten	8	α	90
Daten / Parameter	23000 / 827	β	97,317(4)
GOF	0,735	γ	90
R1	0,0552 / 0,2149		
wR2	0,0752 / 0,1046		

Die bei -30°C in *n*-Heptan gewachsenen hellgelben Kristalle konnten röntgenkristallographisch als **6a** identifiziert werden. Die Kristallstruktur wird in Abbildung 77 zusammen mit den Koordinationspolyedern um die Metallionen gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 17 aufgelistet. Die vollständigen Strukturdaten befinden sich im Anhang (siehe Kapitel 8.3.6), eine Zusammenfassung ist in Tabelle 18 zu sehen.

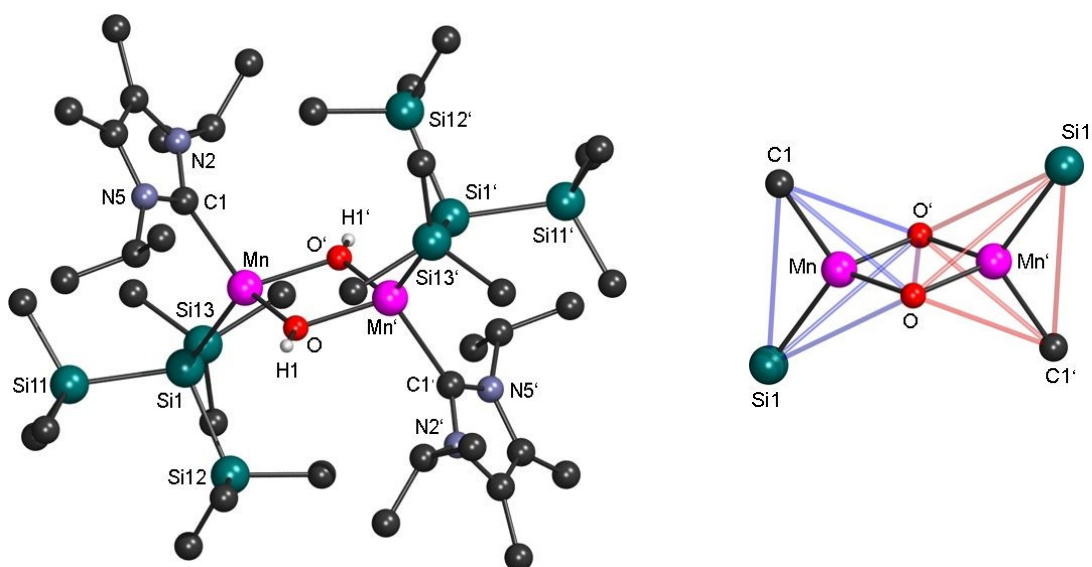
Abbildung 77: Kristallstruktur (links) und Koordinationspolyeder (rechts) von $[\{\text{MnHyp}(\text{Me}^i\text{IPr})\}_2(\mu\text{-OH})_2]$ (**6a**)

Tabelle 17: Ausgewählte Strukturparameter von $[\{\text{MnHyp}^{\text{Me}}\text{liPr}\}]_2(\mu\text{-OH})_2$ (**6a**)

Atom-Atom	Länge [Å]	Atom-Atom-Atom	Winkel [°]
Mn-O	2,053(2)	O-Mn-O'	82,49(9)
Mn-O'	2,051(2)	O-Mn-C1	109,89(10)
Mn-C1	2,223(3)	O'-Mn-C1	110,73(10)
Mn-Si1	2,6069(9)	O-Mn-Si1	118,78(7)
		O'-Mn-Si1	115,40(7)
		C1-Mn-Si1	115,22(8)
Mn-Mn'	3,0856(8)	Mn-O-Mn'	97,51(9)

Tabelle 18: Kristallstrukturdaten von $[\{\text{MnHyp}^{\text{Me}}\text{liPr}\}]_2(\mu\text{-OH})_2$ (**6a**)

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{MnN}_2\text{OSi}_4$	Metrik [Å]	
Molmasse [g/mol]	499,90	a	12,965(2)
Temperatur [K]	223(2)	b	13,821(2)
Kristallsystem	monoklin	c	17,752(2)
Raumgruppe	$P2_1/n$ (14)	Metrik [°]	
Formeleinheiten	4	α	90
Daten / Parameter	7225 / 285	β	105,614(7)
GOF	0,805	γ	90
R1	0,0461 / 0,0987		
wR2	0,1124 / 0,1425		

In der CSD befinden sich keine Einträge für NHC-kordinierte Mangansilanide, weswegen die Strukturen von **4**, **5** und **6a** die ersten dieser Molekülklasse darstellen. In den Elementarzellen von **4** und **5** befinden sich jeweils zwei symmetrieunabhängige Moleküle und **6a** kristallisierte als Dimer mit einem Inversionszentrum in der Mitte des Komplexes. Weder die Dimerisierung noch das Auftreten zwei symmetrieunabhängiger Moleküle kommt bei den Kristallstrukturen von **IX**, **2**, **9** (siehe Kapitel 2.2.2.1B), **10** (siehe Kapitel 2.2.2.2), **11** (siehe Kapitel 2.2.2.3) oder der zweiten Modifikation von **4** (siehe Kapitel 2.2.1.4B) vor. In keinem der Kristalle der NHC-kordinierten Komplexe befindet sich eingelagertes Lösungsmittel. Diese bestehen vollständig aus den Reaktionsprodukten. Bei **4** ist das Zentralatom trigonal planar koordiniert (siehe Abbildung 75 rechts). Die Winkelsumme beträgt für Molekül 1 $359,9(3)^\circ$ und für Molekül 2 $359,9(4)^\circ$. Aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs der Siladisylgruppen gegenüber Hypersilylresten konnte sich bei **5** ein zweiter NHC-Ligand an das Manganion anlagern, wodurch wie bei **IX**, **2**, **9**, **10** und **11** ein tetraedrischer Komplex entstand.

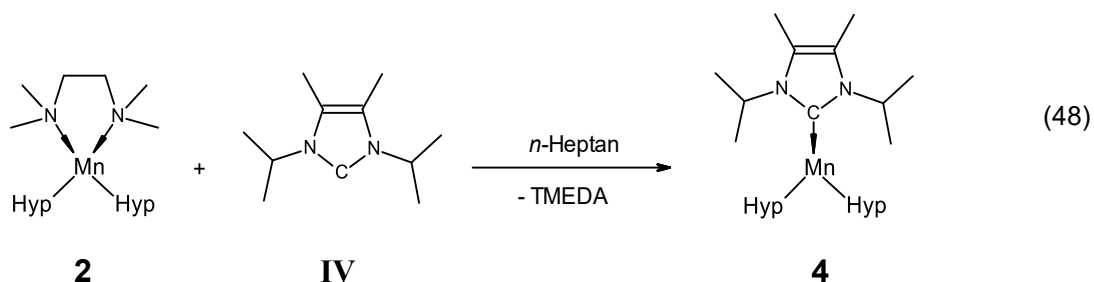
Die beiden Metallionen in **6a** sind auch tetraedrisch koordiniert, wobei die zwei Tetraeder an einer Kante miteinander verknüpft sind (siehe Abbildung 77 rechts).

Der Silizium-Mangan-Silizium-Winkel ist in **4** mit Werten von $133,93(11)^\circ$ bzw. $135,01(11)^\circ$ ähnlich stark aufgeweitet wie in **IX** ($134,28(3)^\circ$) und **2** ($132,51(6)^\circ$), während dieser in **5**, bedingt durch den geringeren sterischen Anspruch der Siladisyl-Liganden, mit $117,58(5)^\circ$ bzw. $120,81(5)^\circ$ um 10-12 % kleiner ist. Die Silizium-Mangan-Ligand-Winkel variieren in **5** deutlich stärker ($102,62(10)^\circ$ bis $116,09(12)^\circ$) als in **IX** ($104,90(4)^\circ$ bis $107,54(4)^\circ$) und **2** ($106,2(1)^\circ$ bis $109,89(12)^\circ$). Die Carben-Mangan-Silizium-Winkel in **4** ($108,1(3)^\circ$ bis $116,8(3)^\circ$), **5** ($102,62(10)^\circ$ bis $116,09(12)^\circ$) und **6a** ($115,22(8)^\circ$) haben vergleichbare Werte. **5** weist mit $95,1(1)^\circ$ bzw. $96,4(2)^\circ$ einen deutlich größeren Ligand-Mangan-Ligand-Winkel auf als **IX** (8-10 % kleiner) und **2** (18-20 % kleiner).

Die Mangan-Silizium-Bindungslängen sind in **4** ($2,592(3)$ bis $2,628(3)$ Å) und **6a** ($2,6069(9)$ Å) durchschnittlich etwas kürzer als in **5** ($2,618(1)$ bis $2,637(1)$ Å), **IX** ($2,6277(9)$ Å) und **2** ($2,660(2)$ und $2,681(2)$ Å). Die Mangan-Carben-Abstände sind in den drei Komplexen ähnlich. In **4** und **6a** betragen diese $2,204(11)$ bzw. $2,215(10)$ und $2,223(3)$ Å, in **5** variieren sie zwischen $2,241(4)$ und $2,258(4)$ Å. Diese Bindungen haben in *Mulveys*^[102] NHC-koordiniertem Bis(monosyl)- ([MnMsi₂(IDipp)]) und Bis(disyl)mangan(II) ([MnDsi₂(IDipp)]) mit Längen von $2,236(2)$ und $2,277(4)$ Å vergleichbare Werte. Dipp steht hierbei für die 2,6-Di-*iso*-propylphenyl-Gruppen, welche als Seitenketten für das NHC IDipp verwendet wurden.

Die ähnlichen Mangan-Silizium- und Mangan-Kohlenstoff-Bindungslängen von **4**, **5** und **6a** sind auch eine Bestätigung dafür, dass es sich bei **6a** um eine Mangan(II)-Verbindung handelt. Weiterhin sind die Mangan-Sauerstoff-Abstände in **6a** ($2,051(2)$ und $2,053(2)$ Å) um 11-14 % länger als in *Eaborn* und *Smiths*^[103] dimerem Alkyloxidomangan(III) ([{MnC(SiMe₃)₂(SiMe₂NMe₂)₂(μ-O)₂}). In der Mangan(III)-Verbindung betragen diese nur $1,803(2)$ und $1,845(2)$ Å.

2.2.1.4B Synthese aus Dihypersilyl(tetramethylethyldiamin)-mangan(II) (**2**)



Bei Raumtemperatur wurden **IV** und **2** vorgelegt und *n*-Heptan hinzugegeben. Die erhaltene gelbe Lösung, welche hellen Feststoff enthielt, wurde anderthalb Stunden lang gerührt. Durch die Filtration über eine G4-Umkehrfritte wurde eine geringe Menge an hellem Feststoff entfernt. Das Lösungsmittel des gelben Filtrats wurde im dynamischen Vakuum vollständig abgezogen. Während der Konzentration der Lösung bildeten sich schnell gelbe Kristalle von **4** in Form länglicher Plättchen. Der Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet.

4 wurde in Form eines pyrophoren gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 98 % erhalten.

Röntgenkristallographie

Die bei Raumtemperatur in *n*-Heptan gewachsenen gelben länglichen Plättchen konnten röntgenkristallographisch als die zweite Modifikation von **4** identifiziert werden. Die Kristallstruktur des Lagefehlordnungs-Konformers mit dem höheren Anteil wird in Abbildung 78 zusammen mit dem Koordinationspolyeder um das Metallion gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 19 aufgelistet. Ein Bild des Lagefehlordnungs-Konformers mit dem geringeren Anteil und die vollständigen Strukturdaten befinden sich im Anhang (siehe Kapitel 8.3.4.2), eine Zusammenfassung ist in Tabelle 20 zu sehen.

Im Gegensatz zur ersten Modifikation befinden sich in der hier erhaltenen Elementarzelle keine zwei symmetrieunabhängigen Moleküle, aber das Mangan(II)-hypersilanid weist eine Lagefehlordnung auf, wobei diese nur eine der *iso*-Propyl-Seitenketten im NHC-Liganden betrifft.

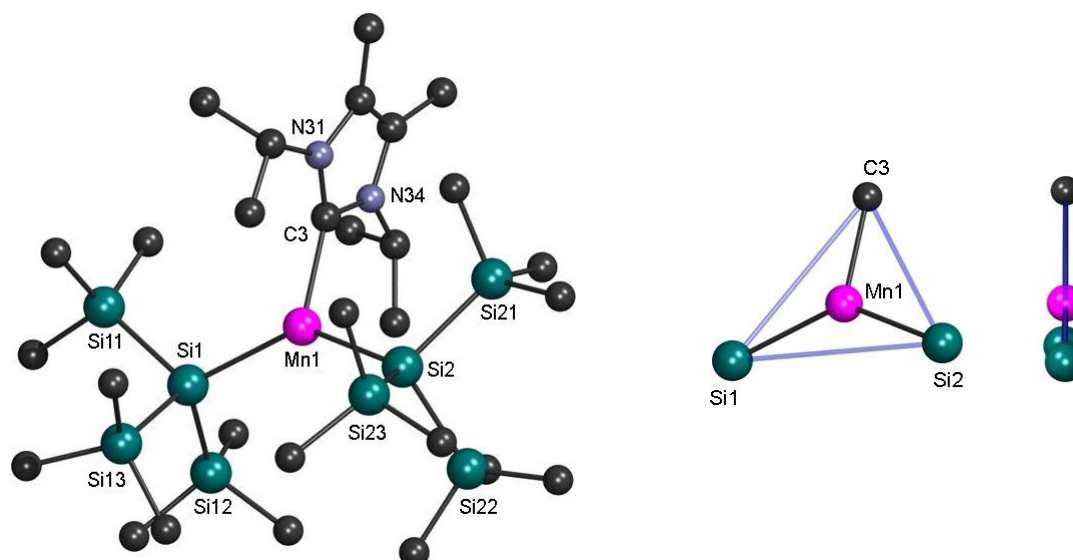


Abbildung 78: Kristallstruktur (links) und Koordinationspolyeder (rechts) von $[\text{MnHyp}_2(\text{MeLiPr})]$ (**4**), Modifikation 2, Lagefehlordnungs-Konformer mit 88 % Anteil

Tabelle 19: Ausgewählte Strukturparameter von $[\text{MnHyp}_2(\text{MeLiPr})]$ (**4**), Modifikation 2; Vergleich mit Modifikation 1

	<u>Modifikation 2</u>	<u>Modifikation 1</u> <u>Molekül 1</u>	<u>Modifikation 1</u> <u>Molekül 2</u>
<u>Atom-Atom</u>	<u>Länge [Å]</u>	<u>Länge [Å]</u>	<u>Länge [Å]</u>
Mn1-C3	2,207(2)	2,204(11)	2,215(10)
Mn1-Si1	2,6042(6)	2,615(3)	2,592(3)
Mn1-Si2	2,6298(6)	2,628(3)	2,628(3)
<u>Atom-Atom-Atom</u>	<u>Winkel [°]</u>	<u>Winkel [°]</u>	<u>Winkel [°]</u>
C3-Mn1-Si1	115,74(6)	116,7(2)	116,8(3)
C3-Mn1-Si2	108,65(6)	109,3(2)	108,1(3)
Si1-Mn1-Si2	135,59(2)	133,93(11)	135,01(11)

Tabelle 20: Kristallstrukturdaten von $[\text{MnHyp}_2(\text{MeLiPr})]$ (**4**), Modifikation 2

Summenformel	$\text{C}_{29}\text{H}_{74}\text{MnN}_2\text{Si}_8$	<u>Metrik [Å]</u>
Molmasse [g/mol]	730,56	a 9,5466(5)
Temperatur [K]	183(2)	b 22,0385(11)
Kristallsystem	monoklin	c 22,3127(11)
Raumgruppe	$P2_1/c$ (14)	<u>Metrik [°]</u>
Formeleinheiten	4	α 90
Daten / Parameter	10976 / 398	β 99,254(2)
GOF	1,014	γ 90
R1	0,0441 / 0,0619	
wR2	0,1113 / 0,1187	

Die Ursachen für die Bildung zwei verschiedener Kristallmodifikationen könnten die unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen (-60°C und Raumtemperatur) oder die Anwesenheit anderer Verbindungen während der Kristallisation (bei der ersten Modifikation **5** und **6** bzw. **6a**, bei der zweiten Modifikation TMEDA) gewesen sein. Die Längen und Winkel sind in beiden Modifikationen sehr ähnlich.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Das ^1H -NMR-Spektrum der gelben Lösung von **4** in C_6D_6 (siehe Abbildung 79) zeigt ein sehr breites Signal mit einer Halbwertsbreite von ca. 1400 Hz bei einer chemischen Verschiebung von 4,44 ppm, welches der Hypersilylgruppe am Mangan zugeordnet werden kann. Ähnlich breite Resonanzen zwischen 4 und 5 ppm befinden sich auch in den ^1H -NMR-Spektren von **IX** und **2**, wobei die chemische Verschiebung des Signals von **4** zwischen denen der anderen beiden Komplexe liegt.

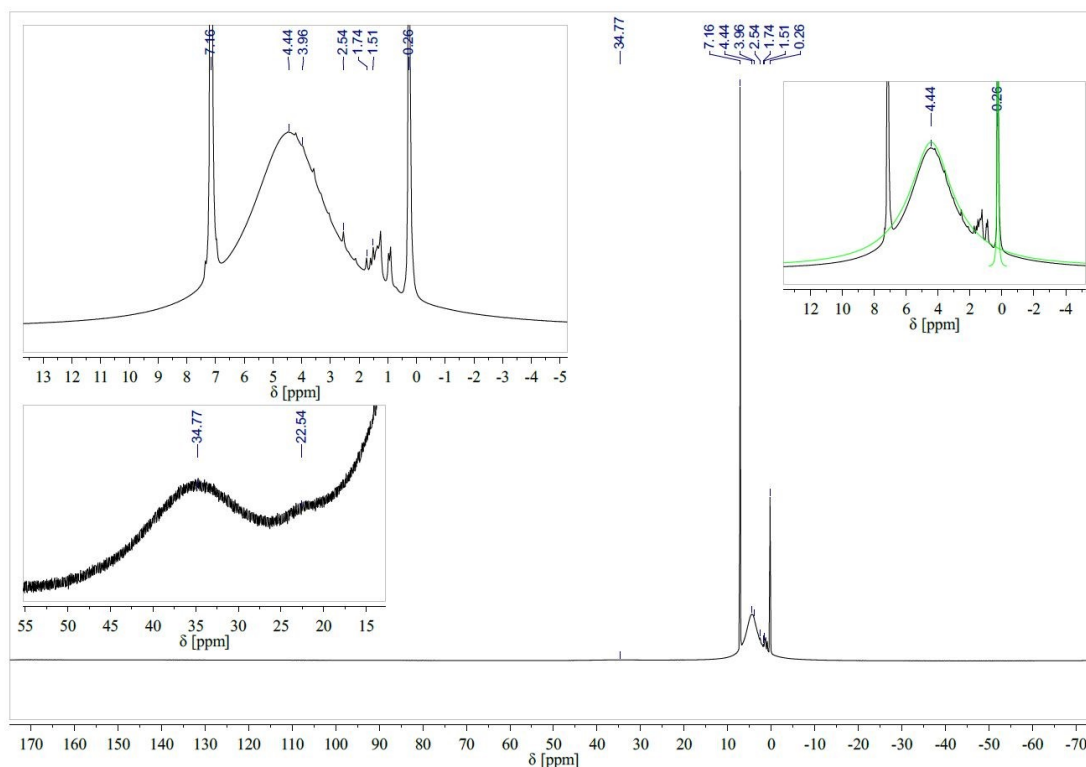


Abbildung 79: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{MnHyp}_2(\text{Me})\text{IPr}]$ (**4**) in C_6D_6

Im Spektrum sind weiterhin die Resonanzen von Hypersilan (0,26 und 2,54 ppm), nicht mehr koordinierendem NHC (1,51, 1,74 und 3,96 ppm) und zwei zusätzliche breite Signale bei 22,5 ppm und 34,8 ppm sichtbar. Diese können nicht zugeordnet werden und ihre Flächen sind für eine Auswahl via „Manual Threshold“ zu gering. Die beiden Signale könnten von Verunreinigungen, Zerfallsprodukten oder dem koordinierenden

Carben stammen. Die Resonanzen des NHC-Liganden in **4** sind entweder aufgrund paramagnetischer Relaxation^[95a] nicht sichtbar oder zeigen sich (unvollständig) bei 22,5 ppm und 34,8 ppm.

94,8 % von **4** waren zum Zeitpunkt der Messung intakt. Somit ist **4** thermisch stabiler und/oder weniger reaktiv als **IX** und **2**.

Die ¹³C-NMR- und ²⁹Si-NMR-Spektren von **4** zeigen wie die von **IX** und **2** wegen paramagnetischer Signalverbreiterung keine Produktsignale.

ESR-spektroskopische Untersuchungen

Die bei Raumtemperatur aufgenommenen X-Band-ESR-Spektren von **4** in C₆D₆ (die NMR-Probe im Alter von 0 und 8 Tagen) beinhalten jeweils nur ein breites Signal ohne Feinaufspaltung bei *g*-Werten von 2,01 (0 Tage) bzw. 2,00 (8 Tage; siehe Abbildung 80, rotes Spektrum). Die Raumtemperaturspektren von **4** sind so gut wie identisch zu denen von **IX** und **2** und die berechneten *g*-Werte sind typisch für high-spin-Mangan(II)-Komplexe (siehe Kapitel 1.2.2.1). Im Alter von 8 Tagen wurde die Probe auch unter Stickstoffkühlung untersucht (siehe Abbildung 80, blaues Spektrum). Es wurde wie bei **IX** und **2** ein kompliziertes Spektrum erhalten. Dieses ähnelt den literaturbekannten Tieftemperatur-ESR-Spektren von high-spin-Mangan(II)-Komplexen.

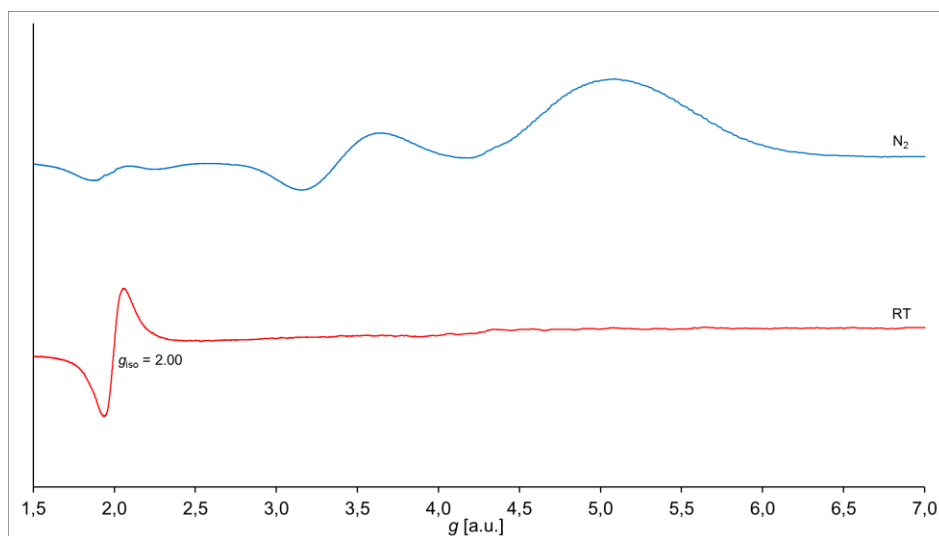


Abbildung 80: X-Band-ESR-Spektren von [MnHyp₂(Me)liPr] (**4**) in C₆D₆ bei Raumtemperatur (rot) und Stickstoffkühlung (blau)

Der isotrope g -Wert von **4** in C_6D_6 bei Raumtemperatur wurde für die NMR-Probe mittels EasySpin-Simulationen bestimmt. Dieser beträgt am ersten Tag $g_{iso} = 2,0064$ (siehe Abbildung 81) und nach acht Tagen $g_{iso} = 2,0036$ (siehe Abbildung 82). Weitere Daten der Simulationen befinden sich im Anhang in Kapitel 8.2.

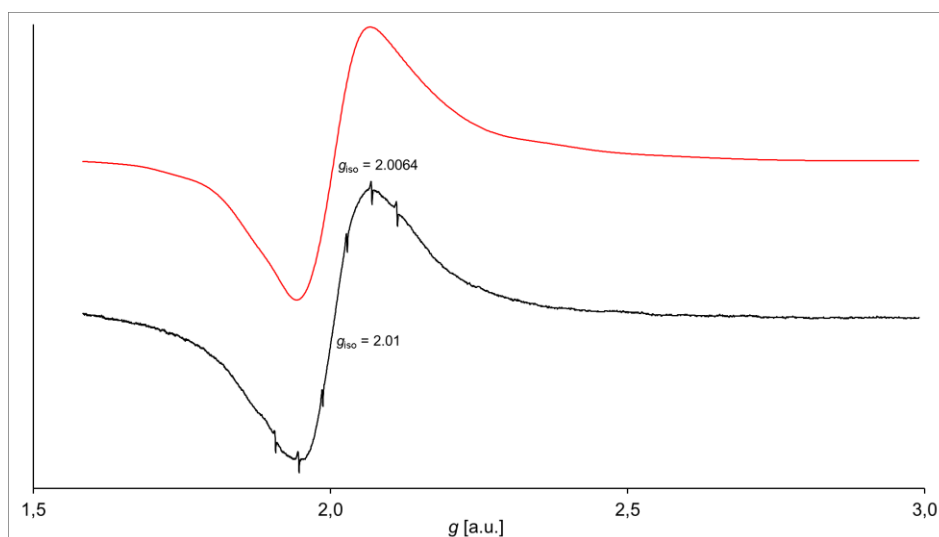


Abbildung 81: X-Band-ESR-Spektrum mit Manganstandard (schwarz) und Simulation (rot) von $[MnHyp_2(Me)IIPr]$ (**4**) in C_6D_6 bei Raumtemperatur. Alter der Probe: 0 Tage.

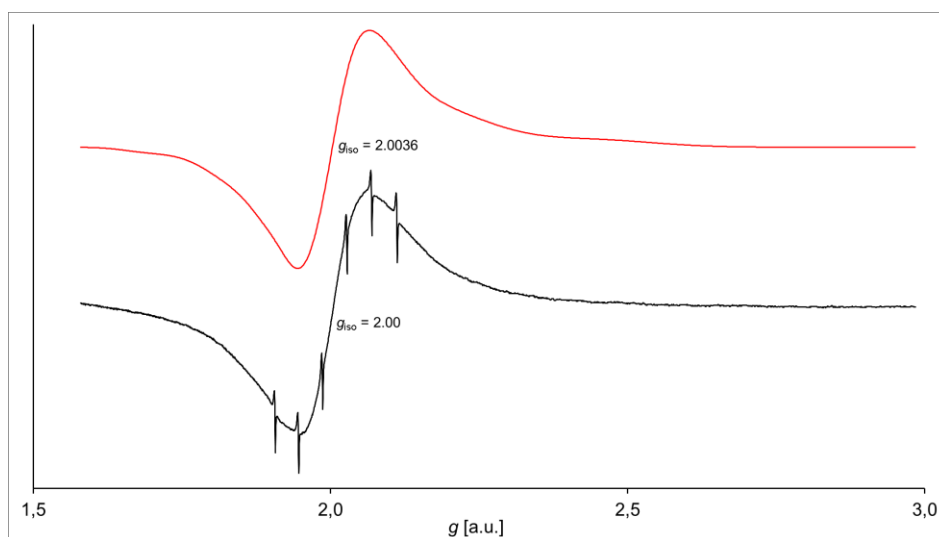


Abbildung 82: X-Band-ESR-Spektrum mit Manganstandard (schwarz) und Simulation (rot) von $[MnHyp_2(Me)IIPr]$ (**4**) in C_6D_6 bei Raumtemperatur. Alter der Probe: 8 Tage.

UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen

Eine gelbe Lösung von **4** in *n*-Heptan wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie analysiert. Das aufgenommene Spektrum wird in Abbildung 83 gezeigt. Die gelbe Farbe des Komplexes wird durch die Absorption von violetterem Licht mit einem Maximum bei 430 nm verursacht. Die intensive Bande im UV-Bereich ($\lambda_{\text{max}} < 196 \text{ nm}$) kann der $\sigma_{\text{SiSi}} \rightarrow \sigma^*_{\text{SiSi}}$ -Anregung^[36f] der Hypersilylgruppe zugeordnet werden.

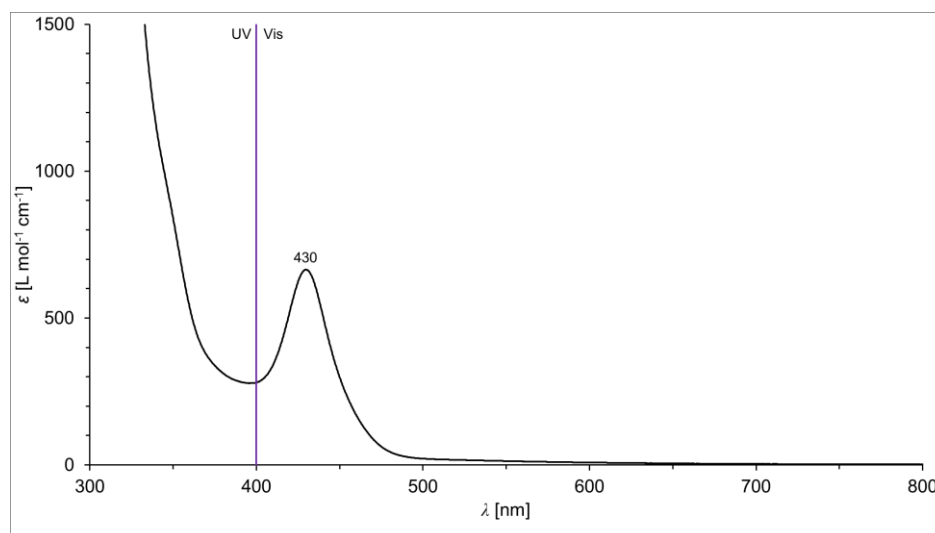
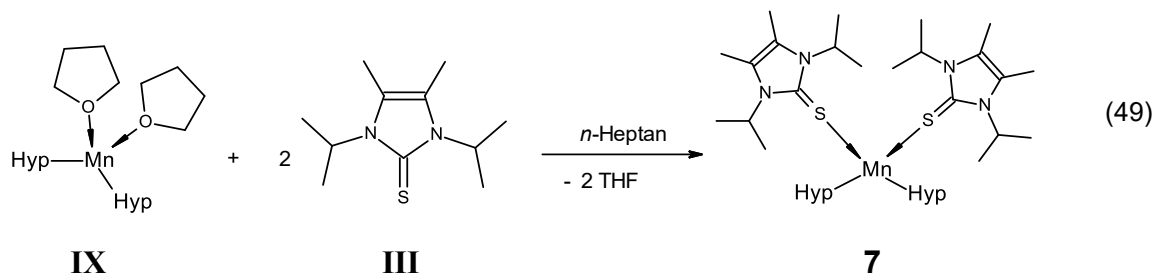


Abbildung 83: UV-Vis-Spektrum von $[\text{MnHyp}_2(\text{Me})\text{liPr}]$ (**4**) in *n*-Heptan bei Raumtemperatur

2 und **4** haben im sichtbaren Spektrum bzw. im nahen UV-Bereich nur eine einzelne Absorptionsbande. Deren Extinktionskoeffizienten sind mit $665 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ für **4** und $707 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ für **2** ähnlich hoch. Im Gegensatz hierzu ist der Extinktionskoeffizient von **IX** mit $272 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ deutlich geringer. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass ein größerer Anteil an **IX** während der Präparation der stark verdünnten Lösung zerstört wurde, da dieses Verhalten auch bei der Vorbereitung der NMR-Proben von **IX**, **2** und **4** beobachtet werden konnte.

Bei Luftkontakt färbte sich die gelbe Lösung von **4** in *n*-Heptan direkt rosafarben bis braun. Das Maximum bei 430 nm war verschwunden. Da kein neues Absorptionsmaximum sichtbar war, musste die Farbe von fein verteiltem Braunstein stammen.

2.2.1.5 Synthese von Dihypersilylbis(1,3-di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-thion)mangan(II) (**7**)



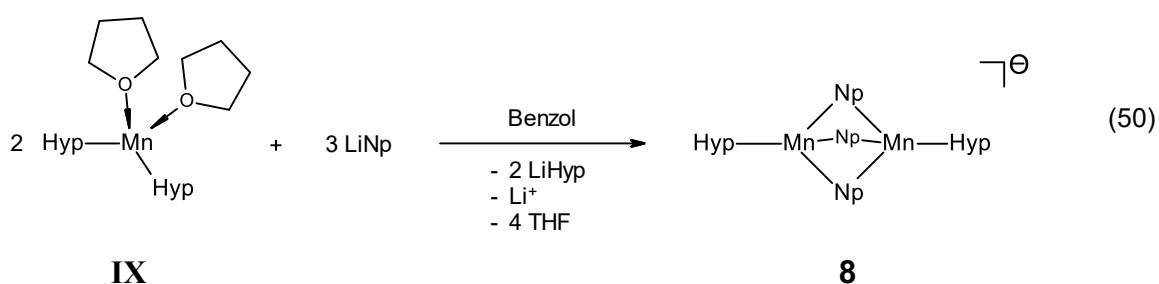
Bei Raumtemperatur wurden **III** und **IX** zusammengegeben, *n*-Heptan hinzugefügt und die entstandene gelbe Lösung, welche farblosen Feststoff enthielt, zwei Stunden lang gerührt. Es wurde eine Schutzgasfiltration über eine G4-Umkehrfritte durchgeführt, wodurch eine geringe Menge an hellem Feststoff entfernt wurde. Während der Konzentration des goldgelben Filtrats im dynamischen Vakuum bildete sich am Rand und Boden des Gefäßes eine farblose bis hellgelbe Feststoffkruste. Über Nacht wuchsen auf dieser bei Raumtemperatur fast farblose längliche Plättchen. Diese konnten röntgenkristallographisch als **7** identifiziert werden, aber die Kristallstruktur hatte keine gute Qualität, da die Kristalle stark verwachsen waren. Das Gemisch wurde zur Umkristallisation auf 70°C erwärmt, die warme gelbe Lösung in ein anderes Schlenkrohr dekantiert und in diesem langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Über Nacht bildeten sich fast farblose rautenförmige Plättchen. Diese wurden röntgenkristallographisch als **III** charakterisiert.

7 hatte sich wahrscheinlich beim Erwärmen zersetzt. Da kein elementares Mangan ausgefallen war, mussten im *n*-Heptan nach wie vor Mangan-Verbindungen gelöst gewesen sein. Bei der Öffnung des Schlenkrohrs zur Entnahme der Kristalle für die Strukturbestimmung konnte ein übelriechender Geruch wahrgenommen werden, der vor dem Erhitzen der Lösung nicht vorhanden war. Da **III**, **IV**, **IX** und **4** nicht geruchsintensiv sind, musste der Gestank von einer unbekanntem Chemikalie stammen. Denkbar wäre, dass **7** beim Erwärmen über eine Redoxreaktion in ein (wegen der Löslichkeit in Alkanen) hypersilylhaltiges Mangansulfid umgewandelt wurde. Dieses könnte durch Kontakt mit Luftfeuchtigkeit beim Öffnen des Gefäßes zu einem entsprechenden Manganoxid und Schwefelwasserstoff reagiert haben. Es wurde nicht versucht, das Zersetzungsprodukt zu isolieren.

Röntgenkristallographie

Die in *n*-Heptan bei Raumtemperatur gewachsenen fast farblosen länglichen Plättchen konnten röntgenkristallographisch als **7** identifiziert^[77] werden. Die Kristallstruktur hatte aber keine gute Qualität ($R_1 > 20\%$), da die Kristalle stark verwachsen waren. Die Plättchen bestanden vollständig^[77] aus **7**, es war kein Lösungsmittel in diese eingelagert worden.

2.2.1.6 Reaktion von Dihypersilylbis(tetrahydrofuran)mangan(II) (**IX**) mit Neopentyllithium



Neopentyllithium und **IX** wurden zusammengegeben, das Gemisch mit Eiswasser gekühlt und Benzol hinzugefügt. Die erhaltene orangefarbene Suspension wurde zwei Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde über eine G4-Umkehrfritte filtriert, wobei fast nichts auf dem Filter zurückblieb. Das orangefarbene Filtrat wurde im dynamischen Vakuum konzentriert, mit flüssigem Stickstoff eingefroren und auf Raumtemperatur erwärmt. Es bildeten sich farblose Plättchen, welche röntgenkristallographisch unvollständig als **8** identifiziert werden konnten.

Röntgenkristallographie

Die in Benzol bei Raumtemperatur gewachsenen farblosen Plättchen konnten nur unvollständig röntgenkristallographisch charakterisiert^[77] werden, da diese stark verwachsen waren. Es hatte sich definitiv das zweikernige Manganat $[\{\text{MnHyp}\}_2(\mu\text{-Np})_3]^-$ (**8**) gebildet, aber sowohl dessen Gegenion, als auch ein größeres eingeschlossenes Molekül konnten nicht über die Kristallmessung identifiziert werden.

Durch DFT-Rechnungen, welche *Klinkhammer*^[77] durchgeführt hatte, konnte die Natur des Anions bestätigt werden. Die theoretische Struktur von **8** wird in Abbildung 84 dargestellt.

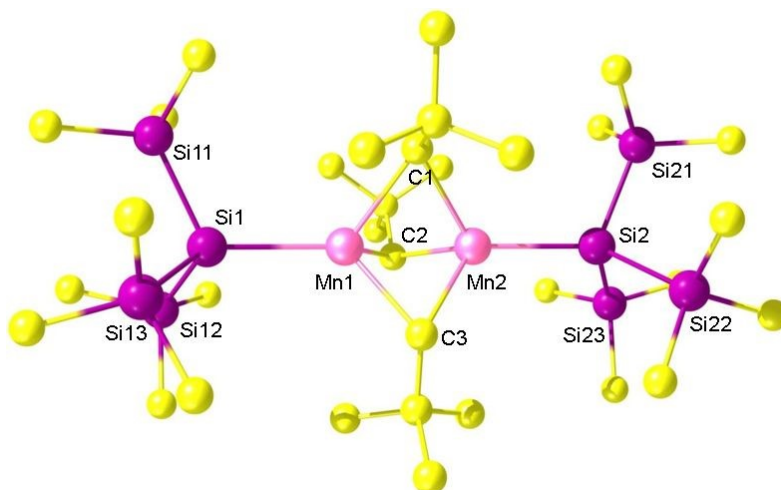


Abbildung 84: Theoretische Struktur^[77] von $[\{\text{MnHyp}\}_2(\mu\text{-Np})_3]^-$ (**8**)

Aus den Rechnungen folgte, dass das Kation wahrscheinlich $[\text{Li}_6\text{O}_2]^{2+}$, $[\text{Li}_6(\text{OH})_2]^{4+}$ oder $[\text{Li}_6\text{Cl}_2]^{4+}$ war. Chloridionen könnten in **IX** als Teil eines Nebenproduktes vorhanden gewesen sein, Oxid- und Hydroxidionen könnten durch Feuchtigkeitskontakt entstanden sein oder Überreste von ehemals koordinierendem THF darstellen, da Neopentyllithium nicht nur Benzol, sondern auch THF metalliert^[99].

Das große eingelagerte Molekül konnte via NMR-Spektroskopie (siehe unten) mit hoher Wahrscheinlichkeit als Hypersilan identifiziert werden.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Das ^1H -NMR-Spektrum der gelben Lösung der Kristalle von **8** in C_6D_6 (siehe Abbildung 85) zeigt ein sehr breites Signal mit einer Halbwertsbreite von ca. 1600 Hz bei einer chemischen Verschiebung von 6,39 ppm, welches der Hypersilylgruppe am Mangan zugeordnet werden kann. Dieses ist gegenüber den entsprechenden Resonanzen von **IX**, **2** und **4**, welche sich zwischen 4,0 und 5,2 ppm befinden, tieffeldverschoben. Im Spektrum sind weiterhin die Signale von HHyp (0,27 und 2,55 ppm), Neopentan^[99] (0,91 ppm) und die breite Resonanz einer unbekanntem Chemikalie bei einer chemischen Verschiebung von 33,8 ppm sichtbar. Diese kann aber nicht via „Manual Threshold“ ausgewählt werden, da deren Intensität zu gering ist. Dieses Signal könnte von den Neopentylgruppen in **8** stammen, da die Resonanz der Trisilylgruppen von $[\text{MnTsi}_2]^{[33]}$ mit $\delta = 30,51$ ppm eine ähnliche Verschiebung aufweist.

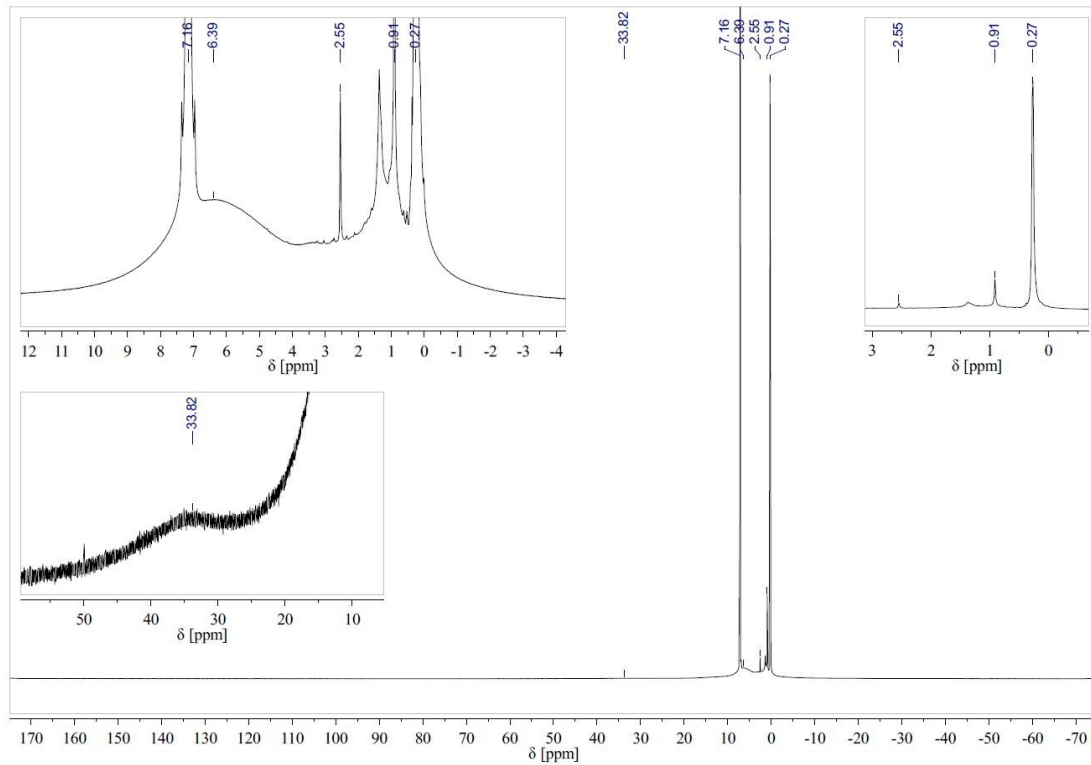


Abbildung 85: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\{\text{MnHyp}\}_2(\mu\text{-Np})_3]^-$ (**8**) in C_6D_6

Durch einen Vergleich der Signalfächen von **8** (1 Äquivalent), HHyp (1,21 Äquivalente) und HNp (0,31 Äquivalente) konnte berechnet werden, dass 9,5 % von **8** bei der Probenpräparation zerstört wurden, was zur Bildung von 0,21 Äquivalenten HHyp und 0,31 Äquivalenten HNp führte. Das zusätzliche Äquivalent von Hypersilan stellt somit das in die Kristalle eingelagerte große Molekül dar.

2.2.2 Eisen(II)-hypersilanide

2.2.2.1 Synthese von Dihypersilylbis(tetrahydrofuran)eisen(II) (**9**)

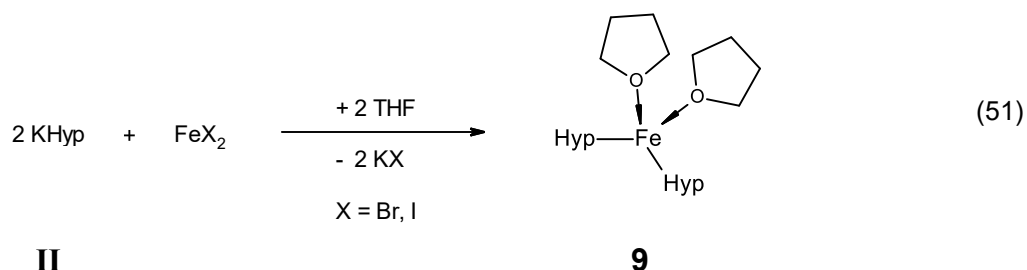
Es wurde zuerst versucht Dihypersilylbis(tetrahydrofuran)eisen(II) ($[\text{FeHyp}_2(\text{THF})_2]$; **9**) wie $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**IX**) aus dem zweiwertigen Übergangsmetalliodid (hier FeI_2) in THF herzustellen (siehe Kapitel 2.2.2.1A). Auf diese Weise konnten aber keine Kristalle erhalten werden, sondern nur klebriger schwarzer Feststoff bzw. dunkles Öl, ein typisches Zeichen für Zersetzung oder ein Produktgemisch^[77]. Die Verwendung von Eisen(II)-bromid (FeBr_2) als Edukt führte zu keiner Veränderung (siehe Kapitel 2.2.2.1A).

Nach der erfolgreichen Synthese und Isolation von Dihypersilyl(tetramethylethylen-diamin)eisen(II) ($[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$; **10**) aus Eisen(II)-chlorid (FeCl_2) wurde die Herstellung von **9** erneut versucht. Die damalige Synthese von **10** (in den Kapiteln 2.2.2.2 und 3.3.2.4 wird eine optimierte Version dieser beschrieben) wurde ohne die Zugabe von TMEDA wiederholt (siehe Kapitel 2.2.2.1B). Bei -30°C kristallisierten aus der grünen *n*-Heptan-Lösung (die Farbe von *Tilleys*^[6] $[\text{FeHyp}_2(\text{THF})]$) rote längliche Plättchen aus, welche röntgenkristallographisch als **9** mit einem eingelagerten Molekül *n*-Heptan je Formeleinheit identifiziert werden konnten. Bei Raumtemperatur wandelten sich die isolierten roten Kristalle aber erneut in ein dunkelbraunes Öl um.

Zur Steigerung der Ausbeute von 20 % wurde der Versuch nochmals unter stärkerer Kühlung durchgeführt (siehe Kapitel 2.2.2.1C). Hierdurch wurde wieder rotvioletter Feststoff erhalten, aber in diesem Fall war das Reaktionsprodukt nicht löslich in *n*-Heptan. Es hatte sich ein anderer Eisen-Komplex gebildet. Da auch halogenidhaltiges Chloridohypersilyl(tetramethylethylen-diamin)eisen(II) ($[\text{FeClHyp}(\text{TMEDA})]$; **11**; siehe Kapitel 2.2.2.3) in Alkanen gelöst werden kann, musste es sich hierbei um ein Ferrat handeln. Die naheliegendste Verbindung wäre $\text{K}(\text{THF})_3[\text{FeClHyp}_2]$ analog zu *Tilleys*^[6] Komplex $\text{Li}(\text{THF})_3[\text{FeClHyp}_2]$. Nach der Zugabe von THF wurde erneut eine rotviolette Lösung erhalten, welche gleichfarbigen Feststoff enthielt. Während einer Schutzgasfiltration im Kühlschrank bei -60°C (zur Entfernung des Kaliumchlorids) färbten sich die Lösung und der Filtrerrückstand orangefarben. Wahrscheinlich war Luft in das Gefäß gelangt. Aus dem Filtrat kristallisierten große orangefarbene Plättchen. Diese konnten wegen starker Fehlordnung nur unvollständig röntgenkristallographisch als ein Eisen(III)-silanolat ($[\text{Fe}(\text{OSiR}_3)_3]$) charakterisiert werden. Die Silylreste waren nicht identifizierbar. Es wurde dreimal versucht, die Molekülzusammensetzung über

LIFDI-Massenspektrometrie aufzuklären. Dies scheiterte aber daran, dass eine ungeeignete Kapillare in das Spektrometer eingebaut worden war, wodurch die Probenlösung nicht in die Ionisierungskammer gelangte.

2.2.2.1A Syntheseversuch aus Eisen(II)-bromid und Eisen(II)-iodid



Gleichung 51 zeigt den erwarteten Verlauf der Reaktion.

Eine gelbe Lösung von **II** in THF wurde zu einer gelben Lösung von FeBr_2 in THF bzw. zu einer dunkelvioletten Lösung von FeI_2 in THF gegeben. Es fiel direkt heller Feststoff aus und die Lösung färbte sich dunkelbraun (bei FeBr_2) bzw. dunkel rotviolett (bei FeI_2). Das Gemisch wurde zwei Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach lag eine schwarze Lösung vor, welche hellen Feststoff enthielt. Das Lösungsmittel wurde über eine Kälte­destillation entfernt und der erhaltene farblose und schwarze Rückstand über Nacht bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Nach dieser Zeit lag ein klebriger schwarzer Feststoff vor, welcher mößbauerspektroskopisch untersucht wurde. Durch die Zugabe von *n*-Pentan entstand eine schwarze Suspension. Das Gemisch wurde eine Stunde lang gerührt und anschließend über eine G4-Umkehrfritte filtriert. Das dunkelbraune Filtrat wurde im dynamischen Vakuum konzentriert und es wurde versucht, das Reaktionsprodukt bei -60°C zu kristallisieren.

Mößbauerspektroskopische Untersuchungen

Der bei drei Syntheseversuchen (einmal aus FeBr_2 , zweimal aus FeI_2) nach der Entfernung des THFs zurückgebliebene klebrige schwarze Feststoff wurde mößbauerspektroskopisch bei 80 bis 85 K untersucht. Die drei Spektren werden in den Abbildungen 86 und 87 gezeigt und die erhaltenen Mößbauerparameter in Tabelle 21 aufgelistet.

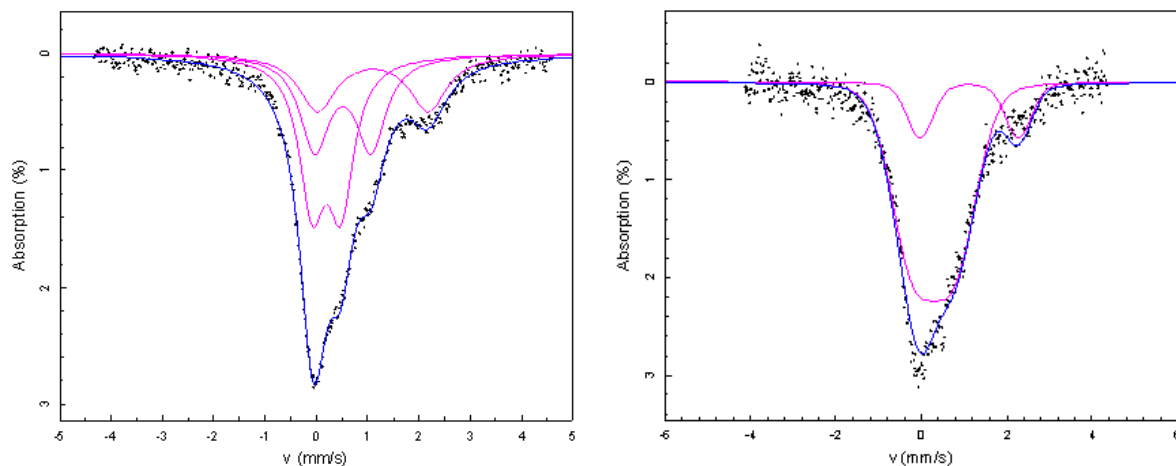


Abbildung 86: Mößbauerspektren^[87] der zwei Syntheseveruche von **9** aus FeI_2 bei 85 K (erste Probe, links) und 80 K (zweite Probe, rechts)

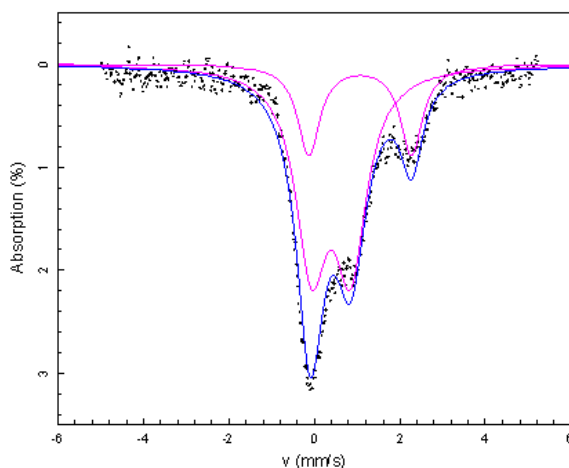


Abbildung 87: Mößbauerspektrum^[87] des Syntheseveruchs von **9** aus FeBr_2 bei 80 K

Die drei Spektren unterscheiden sich kaum voneinander. Das Spektrum der Probe des ersten Versuchs mit FeI_2 weicht von den anderen beiden dadurch ab, dass es ein drittes Dublett mit einer Isomerieverschiebung von 0,20(7) mm/s und einer Quadrupolaufspaltung von 0,6(2) mm/s beinhaltet. Dieses wird wahrscheinlich von einer low-spin-Eisen(II)- oder Eisen(III)-Verbindung verursacht, welche durch die Zersetzung des Eduktes oder eines Reaktionsproduktes entstanden war. Dublett 1 kann in allen drei Spektren mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht reagiertem Dihalogenidobis(tetrahydrofuran)eisen(II) ($[\text{FeX}_2(\text{THF})_2]$; X = Br, I) zugeordnet werden, da $[\text{FeCl}_2(\text{TMEDA})]$ und $[\text{FeBr}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ fast die gleichen Mößbauerparameter besitzen (siehe Kapitel 2.1.3.2).

Tabelle 21: Zusammensetzung und Mößbauerparameter der Proben der Syntheseversuche von **9** aus FeBr₂ und FeI₂

Edukt Ansatz Temperatur [K]	FeI ₂ 1 85	FeI ₂ 2 80	FeBr ₂ 1 80
<u>Dublett 1</u>			
δ [mm/s]	1,1(2)	1,12(3)	1,07(2)
Δ [mm/s]	2,2(5)	2,3(5)	2,40(5)
Anteil [%]	25(4)	17(2)	25(2)
<u>Dublett 2</u>			
δ [mm/s]	0,5(2)	0,30(2)	0,39(1)
Δ [mm/s]	1,1(5)	1,1(8)	0,92(3)
Anteil [%]	32(10)	83(2)	75(2)
<u>Dublett 3</u>			
δ [mm/s]	0,20(7)		
Δ [mm/s]	0,6(2)		
Anteil [%]	43(8)		

Die mit Dublett 2 benannten Signale könnten von einem Dihypersilylisen(II)-Komplex mit einem oder zwei weiteren Liganden wie **9** oder [FeHyp₂(THF)]^[6] stammen, da literaturbekannte analoge Dialkylisen(II)-Verbindungen Isomerieverschiebungen von 0,33 bis 0,42 mm/s und Quadrupolaufspaltungen von 1,04 bis 1,35 mm/s aufweisen (siehe Kapitel 1.2.3.2). Das in dieser Arbeit analysierte [FeHyp₂(TMEDA)] (**10**; siehe Kapitel 2.2.2.2) besitzt bei 80 K mit $\delta = 0,439(3)$ mm/s und $\Delta = 0,969(6)$ mm/s vergleichbare Mößbauerparameter.

ESR-spektroskopische Untersuchungen

Die THF-Reaktionslösungen der drei Ansätze wurden bei Raumtemperatur mittels ESR-Spektroskopie untersucht. Alle drei Spektren (siehe Abbildung 88) zeigen ein sehr breites Signal ohne Feinaufspaltung bei einem g -Wert von 2,08, welches von einem Übergangsmetallkomplex verursacht werden muss. Weiterhin ist im oberen und unteren Spektrum das scharfe Signal des Hypersilylradikals bei einem g -Wert von 2,006 zu sehen. Dieses kann beim homolytischen Zerfall eines Reaktionsproduktes gebildet werden. Da Eisen(II)-halogenide in THF bei Raumtemperatur kein Signal im ESR-Spektrum hervorrufen (siehe Kapitel 2.1.3.2), muss das breite Signal von einem Reaktionsprodukt stammen. *Weidleins*^[46] [FeTsi₂] zeigt erst bei einer Temperatur von 3 bis 4 K ein Signal im ESR-Spektrum. Da das Signal der hier vorliegenden Verbindung

bereits bei Raumtemperatur sichtbar ist, muss deren Relaxation, wahrscheinlich bedingt durch die Größe der Hypersilyl-Liganden, deutlich verlangsamt sein. Bei der späteren Untersuchung von $[\text{FeClHyp}(\text{TMEDA})]$ (**11**; siehe Kapitel 2.2.2.3) konnte festgestellt werden, dass für den Erhalt breiter ESR-Signale bei Raumtemperatur eine einzige Hypersilylgruppe im Molekül benötigt wird. Der isotrope g -Wert der hier aufgenommenen breiten Signale entspricht zwei der drei g -Werte von $[\text{FeTsi}_2]$ ^[46] bei 3 bis 4 K (der dritte g -Wert beträgt 2,351) und liegt mittig zwischen den bei Raumtemperatur in Lösung typischen g -Werten von high-spin-Mangan(II)-Komplexen (2,00 bis 2,01) und high-spin-Cobalt(II)-Verbindungen (2,16) (siehe Kapitel 1.2.2.1 und 1.2.4.1).

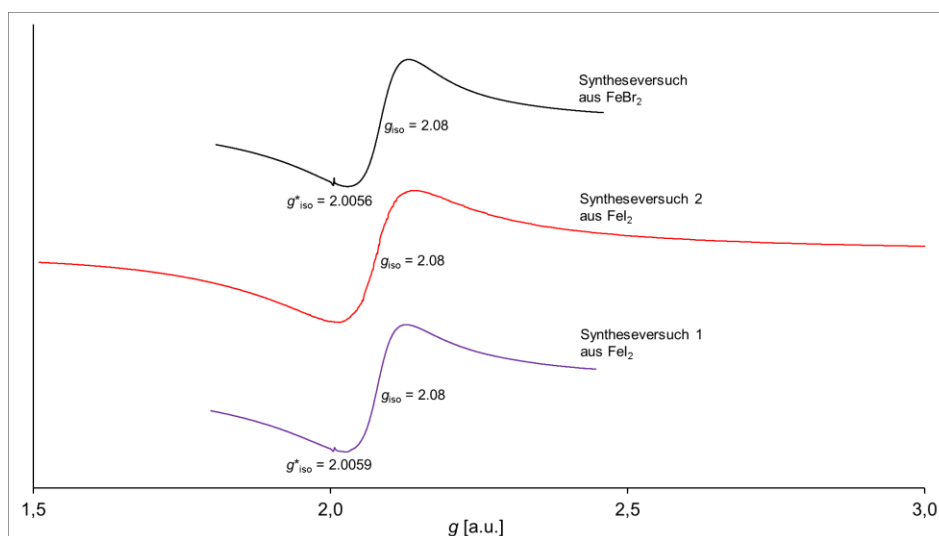
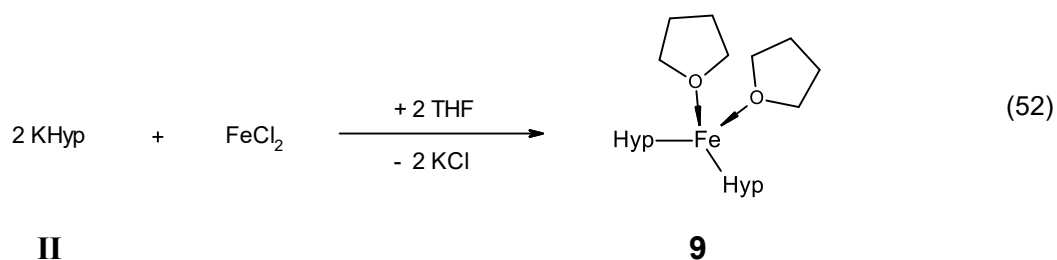


Abbildung 88: X-Band-ESR-Spektren der THF-Reaktionslösungen der Syntheseveruche von $[\text{FeHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**9**) aus FeI_2 (violett und rot) und FeBr_2 (schwarz) bei Raumtemperatur

2.2.2.1B Synthese aus Eisen(II)-chlorid



Eine farblose bis beigefarbene Suspension von FeCl_2 in THF und eine gelbe Lösung von **II** in THF wurden auf 0°C gekühlt und die Hypersilanid-Lösung in die eisenhaltige Lösung gegossen. Hierdurch entstand eine dunkle rosafarbene Lösung, welche hellen Feststoff enthielt. Das Gemisch wurde bei 0°C zwei Stunden lang gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im dynamischen Vakuum entfernt, wobei sich am Rand des Gefäßes rosafarbene Kristalle bildeten. Der dunkelviolette Rückstand, welcher bei geringer Schichtdicke rosafarben erschien, wurde über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Am folgenden Morgen hatte der Feststoff an den Stellen mit geringer Schichtdicke eine grüne Farbe. Durch die Zugabe von *n*-Heptan entstand eine dunkelgrüne Suspension, welche eine Stunde lang gerührt wurde. Anschließend wurde eine Schutzgasfiltration über eine G4-Umkehrfritte durchgeführt, wodurch ein Gemisch aus farblosem bis beigefarbenem und schwarzem Feststoff abfiltriert wurde. Das dunkelgrüne Filtrat wurde im dynamischen Vakuum konzentriert. Bei -30°C bildeten sich innerhalb von vier Tagen rote längliche Plättchen, welche röntgenkristallographisch als **9** mit einem eingelagerten Molekül *n*-Heptan je Formel-einheit identifiziert werden konnten. Die kalte Mutterlauge wurde in ein anderes Schlenkrohr dekantiert und die Kristalle bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Die abdekantierte Lösung wurde im dynamischen Vakuum eingeeengt und bei -60°C bildeten sich erneut Kristalle von **9**. Die kalte dunkelgrüne Lösung wurde in ein weiteres Schlenkrohr pipettiert und die dunklen rotvioletten Plättchen bei -60°C im Hochvakuum getrocknet.

Beide Kristallfraktionen wurden bei -60°C aufbewahrt.

9 wurde in Form eines rotvioletten kristallinen Feststoffs in einer Ausbeute von 20 % erhalten. Dieser erwies sich als instabil bei Raumtemperatur.

Röntgenkristallographie

Die bei -30°C in *n*-Heptan gewachsenen rotviolettten länglichen Plättchen konnten röntgenkristallographisch als **9** mit einem eingelagerten Molekül *n*-Heptan je Formel-einheit identifiziert werden. Die Kristallstruktur des Eisenhypersilanids wird in Abbildung 89 zusammen mit dem Koordinationspolyeder um das Metallion gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 22 aufgelistet. Die vollständigen Strukturdaten befinden sich im Anhang (siehe Kapitel 8.3.7), eine Zusammenfassung ist in Tabelle 23 zu sehen.

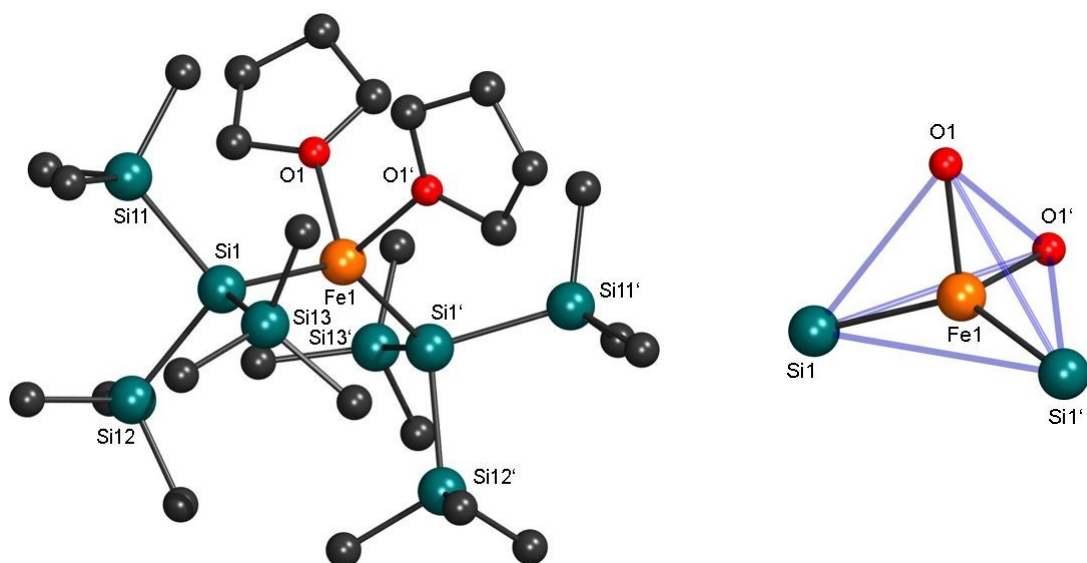


Abbildung 89: Kristallstruktur (links) und Koordinationspolyeder (rechts) von $[\text{FeHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**9**)

Tabelle 22: Ausgewählte Strukturparameter von $[\text{FeHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**9**) mit *n*-Heptan

Atom-Atom	Länge [Å]	Atom-Atom-Atom	Winkel [°]
Fe1-Si1	2,5568(9)	Si1-Fe1-Si1'	136,57(3)
Fe1-O1	2,116(1)	Si1-Fe1-O1	103,48(4)
		Si1-Fe1-O1'	107,37(4)
		O1-Fe1-O1'	88,14(8)

Die Kristallstruktur von **9** mit *n*-Heptan ist isostrukturell zu der des analogen Magnesium(II)-Komplexes $[\text{MgHyp}_2(\text{THF})_2]$ mit *n*-Hexan, welcher im Jahr 2001 von Schnöcke^[104] in die CSD eingetragen wurde. Weiterhin kann die Struktur mit der des Mangan(II)-Komplexes $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**IX**) mit *n*-Pentan verglichen werden. Diese hat jedoch eine andere Elementarzelle, da an Stelle von *n*-Heptan das Lösungsmittel *n*-Pentan in den Kristall eingelagert wurde.

Tabelle 23: Kristallstrukturdaten von [FeHyp₂(THF)₂] (**9**) mit *n*-Heptan

Summenformel	C ₃₃ H ₈₆ FeO ₂ Si ₈	<u>Metrik [Å]</u>	
Molmasse [g/mol]	795,59	a	13,837(4)
Temperatur [K]	173(2)	b	10,350(3)
Kristallsystem	monoklin	c	18,939(5)
Raumgruppe	<i>P2/c</i> (13)	<u>Metrik [°]</u>	
Formeleinheiten	2	α	90
Daten / Parameter	5997 / 200	β	110,701(7)
GOF	0,918	γ	90
R1	0,0391 / 0,0697		
wR2	0,0903 / 0,0991		

In allen drei Kristallstrukturen befindet sich das Metallhypersilanid auf einer zweizähligen Drehachse. Die Metallionen sind verzerrt tetraedrisch koordiniert (siehe Abbildung 89). Die Silizium-Metall-Silizium-Winkel sind dabei ähnlich stark aufgeweitet. Sie betragen für **IX** 134,28(3)°, für **9** 136,57(3)° und für [MgHyp₂(THF)₂] 135,72(2)°. Im Gegensatz hierzu sind die Sauerstoff-Metall-Sauerstoff-Winkel mit 88,07(8)° für **IX**, 88,14(8)° für **9** und 92,81(7)° für [MgHyp₂(THF)₂] deutlich kleiner als der Tetraederwinkel von 109,5°. Die Sauerstoff-Metall-Silizium-Winkel aller drei Verbindungen weichen mit Werten von 103,48(4)° bis 107,54(4)° weniger stark vom Tetraederwinkel ab. Die Metall-Silizium-Bindungslänge ist in **9** (2,5568(9) Å) kleiner als in **IX** (2,6277(9) Å) und [MgHyp₂(THF)₂] (2,6672(9) Å). Die Metall-Sauerstoff-Bindungslänge in **9** (2,116(1) Å) liegt zwischen der von **IX** (2,179(1) Å) und [MgHyp₂(THF)₂] (2,060(2) Å).

Die Eisen-Silizium-Bindungen sind in **9** 1,1-2,3 % kürzer als in [FeHyp₂(TMEDA)] (**10**; 2,586(1) und 2,618(1) Å; siehe Kapitel 2.2.2.2), aber 3,2 % länger als in [FeClHyp(TMEDA)] (**11**; 2,477(6) Å; siehe Kapitel 2.2.2.3) und 2,6-2,8 % länger als in Tilleys^[5] [NEt₄][FeClHyp₂] (2,488(6) und 2,491(6) Å). Die Silizium-Eisen-Silizium-Winkel von **9** und [NEt₄][FeClHyp₂] sind so gut wie identisch und 4,5 % größer als der Winkel in **10** (130,73(5)°). Die Ligand-Eisen-Ligand-Winkel sind in **10** und **11** (N31-Fe1-N32 bzw. N1-Fe1-N2) um 9,1 und 5,6 % kleiner als in **9** (O1-Fe1-O1'), da **10** und **11** einen zweizähligen Liganden (TMEDA) tragen, während **9** zwei zusätzliche einzählige Liganden (THF) besitzt.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Das ^1H -NMR-Spektrum der grünen Lösung von **9** in C_6D_6 (siehe Abbildung 90) zeigt zwei Signale bei 42,55 und 54,43 ppm, welche den THF-Liganden in **9** zugeordnet werden können. Da die Position dieser Signale durch eine paramagnetische Verschiebung zustande kommt, wird die Resonanz bei 54,43 ppm wahrscheinlich von den Methylengruppen benachbart zum Sauerstoffatom verursacht, da sich diese näher am Übergangsmetallzentrum des Komplexes befinden. Das Signal der Hypersilylgruppen von **9** hat eine chemische Verschiebung von 7,23 ppm und kann in Abbildung 90 aufgrund paramagnetischer Signalverbreiterung^[95a] nicht von der Resonanz des unvollständig deuterierten Lösungsmittels unterschieden werden. Bei später erfolgten Messungen an der gleichen Probe fiel aber eine starke Asymmetrie dieses Signals bzw. der Signalüberlagerung auf und im Spektrum der zweiten Fraktion konnten die Flächen der beiden Resonanzen via „Manual Threshold“ einzeln erhalten werden (siehe unten). Die chemische bzw. paramagnetische Verschiebung der Hypersilylgruppen in **9** (7,23 ppm) ist mit der von $[\text{FeHyp}_2(\text{Me}_i\text{liPr})]$ (**13**; 7,30 ppm; siehe Kapitel 2.2.2.4B) vergleichbar. Sie liegt zwischen denen von $[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**10**; 5,03 ppm) und $[\text{FeClHyp}(\text{TMEDA})]$ (**11**; 8,98 ppm).

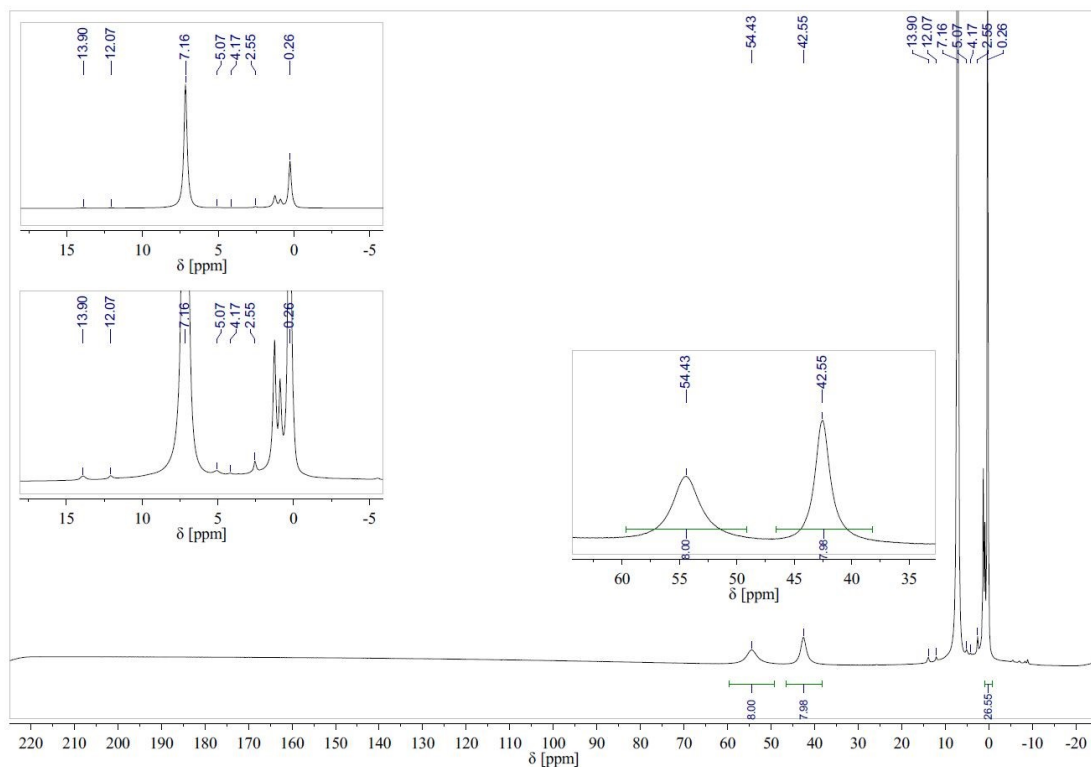


Abbildung 90: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{FeHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**9**) in C_6D_6 , Fraktion 1

Im Spektrum sind weiterhin die Signale von Hypersilan (0,26 und 2,55 ppm) sichtbar, welches bei der Zersetzung von **9**, beschleunigt durch die Erwärmung der Lösung beim Abschmelzen des NMR-Röhrchens, entstand. Durch einen Vergleich der Signalflächen von HHyp und dem THF in **9** (das Signal der Hypersilylgruppen von **9** wird von der Benzol-Resonanz verdeckt) konnte berechnet werden, dass der Produktkomplex nach der Probenpräparation zu 67 % intakt war. Somit ist **9** thermisch labiler und/oder reaktiver als **IX**, **2**, **4**, **10** und **11**. Vier weitere schwache Signale befinden sich im Spektrum. Die beiden Resonanzen bei 4,17 und 12,07 ppm können nicht zugeordnet werden und stammen von Neben- oder Zerfallsprodukten. Die zwei Signale bei 5,07 und 13,90 ppm könnten von einem THF-kordinierten Hypersilylsiladisyleisen(II)-Komplex wie $[\text{FeHypSdi}(\text{THF})_2]$ verursacht werden, da diese in den Spektren beider Fraktionen mit den passenden Signalflächen auftreten. Die Resonanzen der neutralen Liganden können aber nicht gesehen werden, da deren Intensität zu gering ist.

Zur Untersuchung des Verhaltens von **9** in C_6D_6 bei Raumtemperatur ohne Lichtabschluss wurde die abgeschmolzene NMR-Probe in einem Zeitraum von 143 Tagen insgesamt neunmal vermessen. Die aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 91 (der Tieffeldbereich mit den Signalen des koordinierenden THFs) und Abbildung 92 (der Hochfeldbereich mit der Resonanz des nicht vollständig deuterierten Lösungsmittels und den Signalen der Hypersilylgruppen von **9** und HHyp) dargestellt. Das unterste Spektrum wurde bereits in Abbildung 90 gezeigt.

Die grüne Lösung wurde über Nacht dunkelgelb. Innerhalb der ersten 16 Tage konnte in den erhaltenen Spektren beobachtet werden, dass sich die beiden Signale der THF-Liganden von **9** täglich weiter ins Hochfeld verschoben. Wahrscheinlich wird die Position der Resonanzen von der fortschreitenden Zersetzung von **9** und einem schnellen Austausch^[77] von koordinierendem und freiem THF beeinflusst. In dem nach 48 Tagen aufgenommenen Spektrum sind diese beiden Signale nicht mehr zu sehen. Sie wurden durch eine breite Resonanz bei 4,15 ppm ersetzt, welche sich nach 92 Tagen bei einer chemischen Verschiebung von 3,55 ppm befand und sich anschließend nicht weiter bewegte. Um was für eine Verbindung es sich dabei handelt, kann nicht gesagt werden. Die Fläche des Signals konnte nicht via „Manual Threshold“ bestimmt werden. Da dieses Signal erst nach dem Verschwinden der beiden THF-Resonanzen von **9** erschienen ist und freies THF eine chemische Verschiebung von 3,57 (und 1,40) ppm in C_6D_6 aufweist, könnte dieses Signal (wegen der Breite) von

eisenkoordinierendem THF stammen. Das zweite THF-Signal (bei 1,40 ppm) wird wahrscheinlich von den Resonanzen von HHyp, *n*-Heptan und Apiezon H verdeckt.

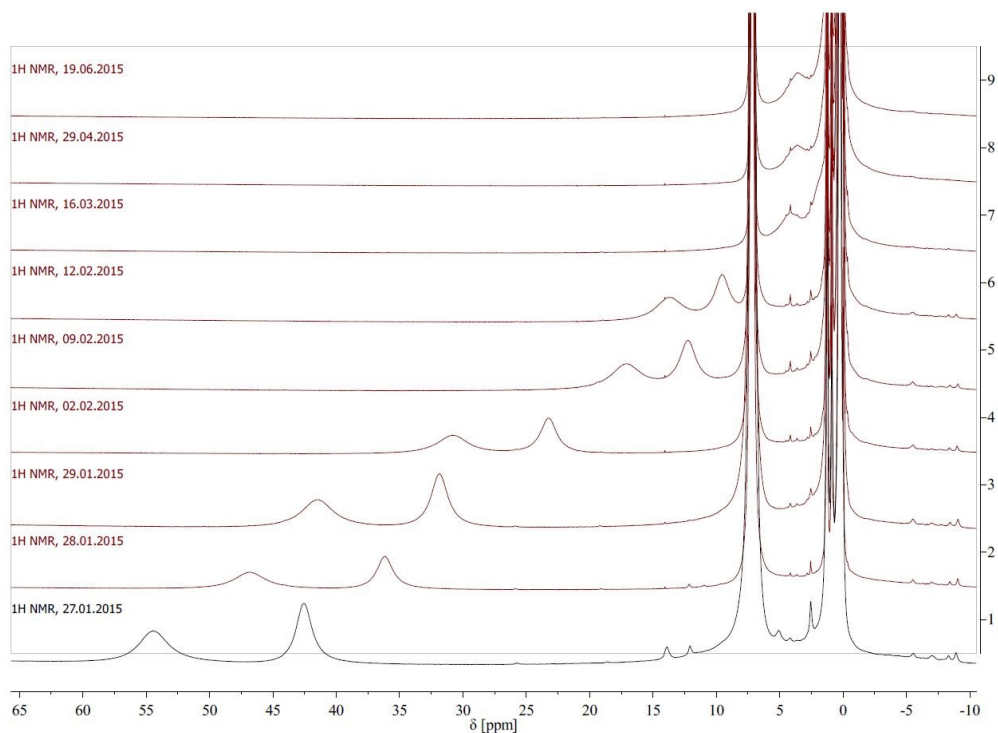


Abbildung 91: ¹H-NMR-Spektren von [FeHyp₂(THF)₂] (**9**) in C₆D₆ bei fortschreitendem Alter der Probe (von unten nach oben), Veränderung der THF-Signale, Fraktion 1

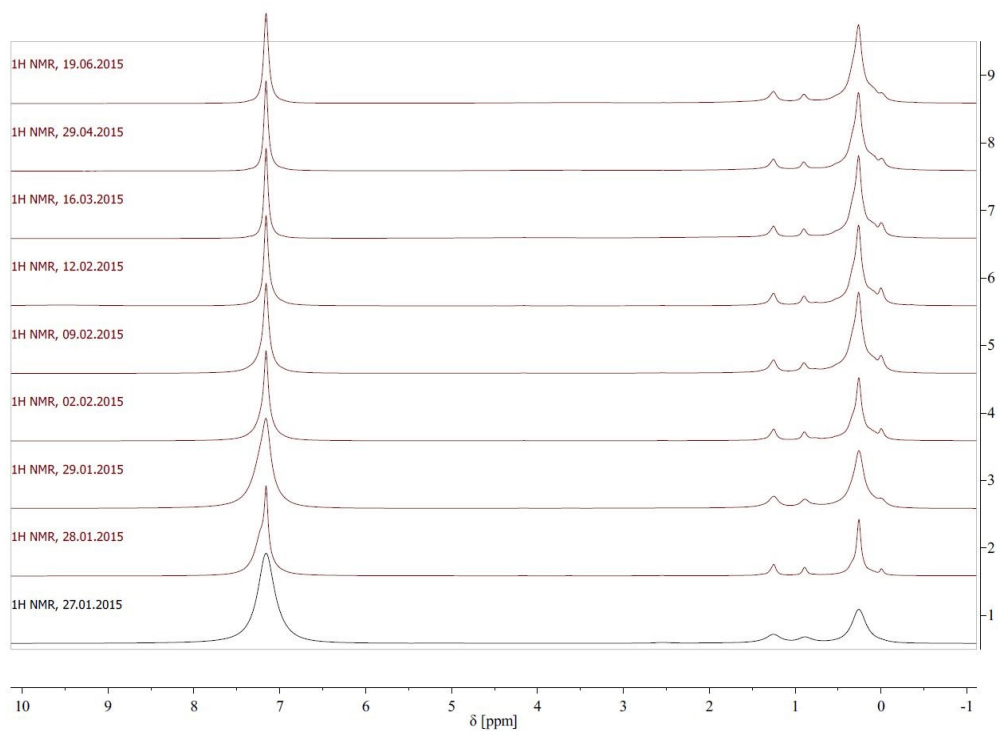


Abbildung 92: ¹H-NMR-Spektren von [FeHyp₂(THF)₂] (**9**) in C₆D₆ bei fortschreitendem Alter der Probe (von unten nach oben), Veränderung des Hypersilyl-Signals, Fraktion 1

In Abbildung 92 kann bei dem Spektrum, welches am 28.01.2015 aufgenommen wurde, gesehen werden, dass sich bei einer chemischen Verschiebung von 7,2 ppm zwei Signale befinden. Die Flächen der Resonanzen des unvollständig deuterierten Lösungsmittels und der Hypersilylgruppen von **9** konnten aber nicht via „Manual Threshold“ bestimmt werden. Dies gelang erst bei dem ^1H -NMR-Spektrum der zweiten Kristallfraktion (siehe Abbildung 93). Wie bei der ersten Probe sind die Signale des koordinierenden THFs von **9** bei 52 und 42 ppm sichtbar. In diesem Fall kann aber auch die Resonanz der Hypersilylgruppen von **9** von der des Lösungsmittels mit Hilfe der Funktion „Manual Threshold“ unterschieden werden. Die Fläche des Signals bei 7,23 ppm (gesetzt auf 54 H) passt zu der der neutralen Liganden (berechnet als 8,7 H von idealen 8 H für das Signal des THFs bei 51,66 ppm).

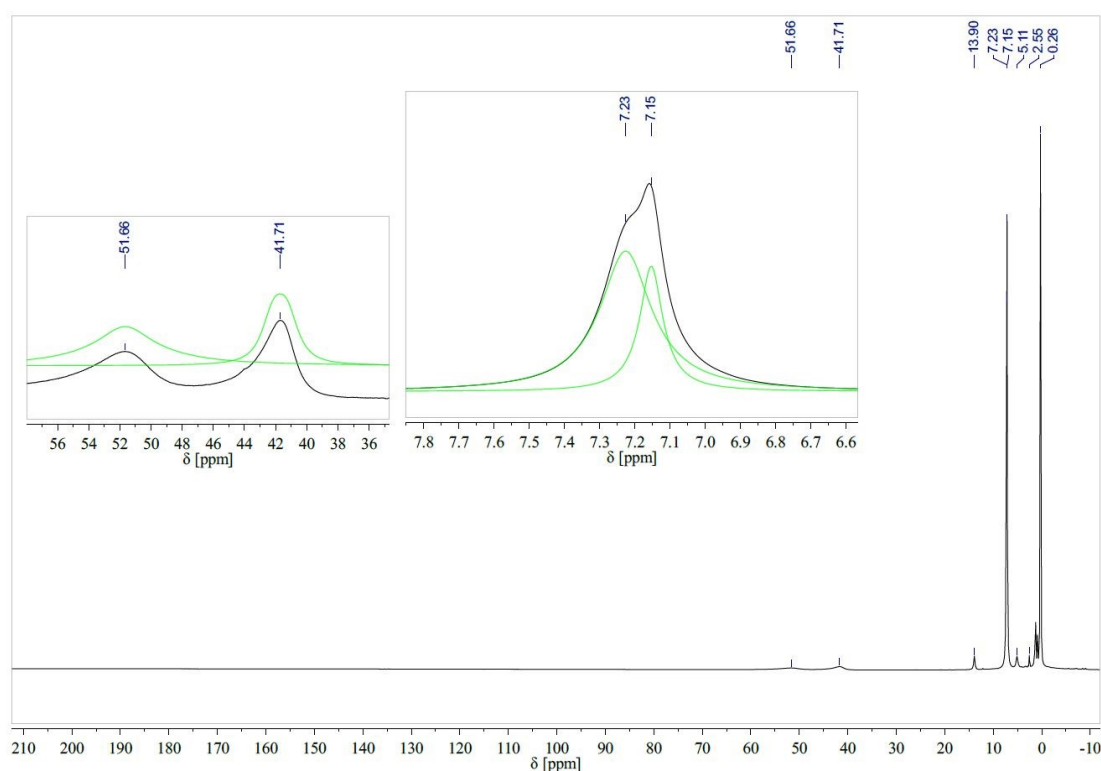


Abbildung 93: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{FeHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**9**) in C_6D_6 , Fraktion 2

In diesem Spektrum sind auch die Resonanzen von HHyp (die Probe war zu 55 % intakt) und die beiden Signale bei 13,90 und 5,11 ppm zu sehen, welche wahrscheinlich von dem Nebenprodukt $[\text{FeHypSdi}(\text{THF})_2]$ stammen. Die zwei zuvor aufgetretenen Signale bei 4,17 und 12,07 ppm sind hier nicht vorhanden.

Bei der Präparation beider NMR-Proben wurden die rotvioletten Kristalle bei Kontakt mit dem Metallspatel klebrig. Innerhalb des gekühlten Gefäßes wandelten sich diese

auf der Höhe des Argonstroms in ein dunkelbraunes Öl um, vergleichbar mit dem Rückstand aus den zuvor durchgeführten Versuchen (siehe Kapitel 2.2.2.1A). Es wäre möglich, dass eine Reaktion des Produktes mit dem Metall^[77] des Spatels stattfand. Andererseits wandelten sich auch die Kristalle, welche für die Vorbereitung von Mößbauerproben in verschlossenen Gefäßen innerhalb der Glovebox aufbewahrt wurden, in dunkelbraunes Öl um. Dabei war kein Kontakt mit Fremdstoffen möglich, weswegen es sich um eine Zersetzung bei Raumtemperatur handeln musste. Wahrscheinlich hatte Etherspaltung^[3c] begonnen.

9 (grün) ist in C₆D₆ deutlich weniger stabil als **10** (rot), wie in Abbildung 94 gesehen werden kann. Dies war zu erwarten, da **10** einen zweizähligen stabilisierenden Liganden (TMEDA) besitzt, während **9** nur zwei einzählige Liganden (THF) trägt, welche besonders anfällig für Etherspaltung^[3c] sind. Die Werte für die relative Konzentration von **9** wurden aus der Fläche des schärferen (rechten) THF-Signals berechnet, da es nicht möglich war, die Fläche der Resonanz der Hypersilylgruppen von **9** zu erhalten.

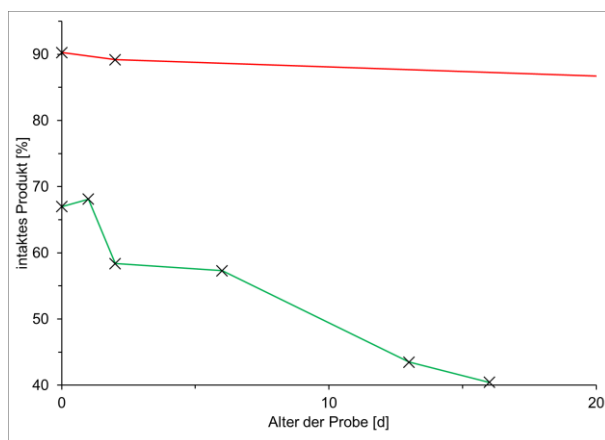
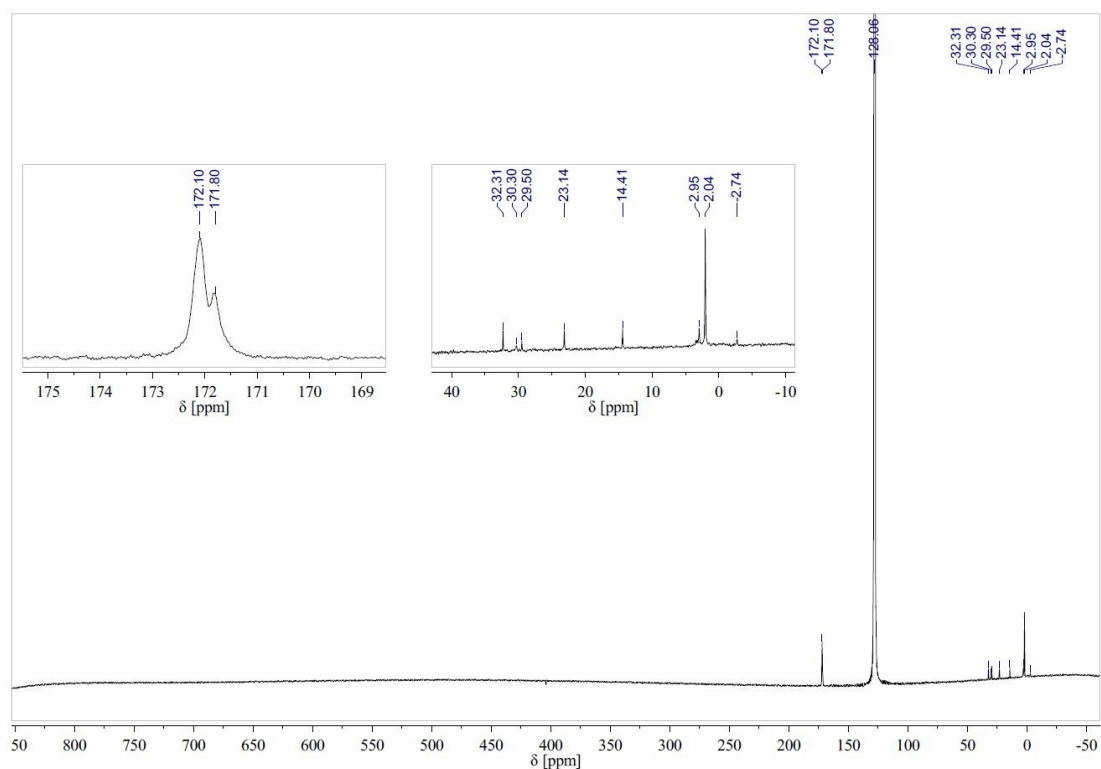
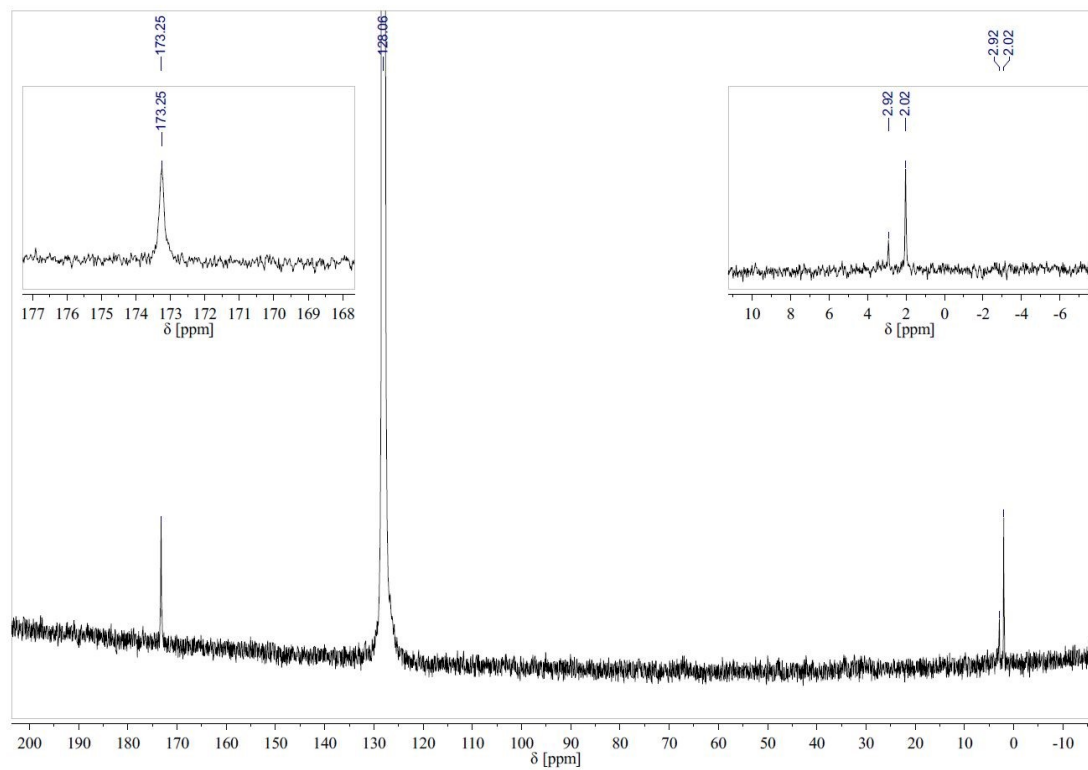


Abbildung 94: Zeitlicher Verlauf der Konzentration von [FeHyp₂(THF)₂] (**9**; grün) und [FeHyp₂(TMEDA)] (**10**; rot) in C₆D₆

Die ¹³C-NMR-Spektren beider NMR-Proben werden in den Abbildungen 95 und 96 gezeigt. In den Spektren sind Signale bei 172 ppm (erste Probe) bzw. 173 ppm (zweite Probe) sichtbar, welche den Hypersilylgruppen von **9** zugeordnet werden können. Warum im ersten Spektrum zwei Resonanzen vorhanden sind, kann nicht gesagt werden. Da die chemische Verschiebung dieser aber sehr ähnlich ist, wäre es möglich, dass es sich hierbei um ein Artefakt der Übernachtmessung handelt oder sich die Verschiebung des Signals aufgrund fortschreitender Zersetzung innerhalb der langen Messzeit verändert hat.

Abbildung 95: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{FeHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**9**) in C_6D_6 , Fraktion 1Abbildung 96: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{FeHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**9**) in C_6D_6 , Fraktion 2

Die chemische Verschiebung des Hypersilylgruppen-Signals ist bei **9** (173,3 ppm) höher als bei **10** (122,6 ppm) und **11** (167,3 ppm).

In beiden Spektren sind weiterhin die Resonanzen der Zersetzungsprodukte HHyp (2,0 ppm; durch Etherspaltung und Metallierung des Lösungsmittels) und $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ (2,9 bzw. 3,0 ppm; radikalischer Zerfall^[68]) sichtbar. Die in Abbildung 95 befindlichen Signale zwischen 14 und 33 ppm stammen von *n*-Heptan und Apiezon H. Die Resonanz bei -2,7 ppm kann nicht zugeordnet werden. Bei späteren Messungen beider Proben waren die Produktsignale vollständig verschwunden.

Die ^{29}Si -NMR-Spektren beider Proben zeigen aufgrund paramagnetischer Signalverbreiterung keine Produktsignale.

Mößbauerspektroskopische Untersuchungen

Nach dem Abschmelzen der NMR-Röhrchen wurden die rotvioletten Kristalle beider Fraktionen zur Präparation von Mößbauerproben abgegeben. Diese wandelten sich innerhalb der Glovebox in dunkelbraunes Öl um, bevor die Gefäße geöffnet wurden. Daher musste die Zersetzung ohne den Kontakt anderer Chemikalien bei Raumtemperatur stattgefunden haben. Beide Proben wurden mößbauerspektroskopisch bei 80 K vermessen. Die aufgenommenen Spektren werden in Abbildung 97 gezeigt.

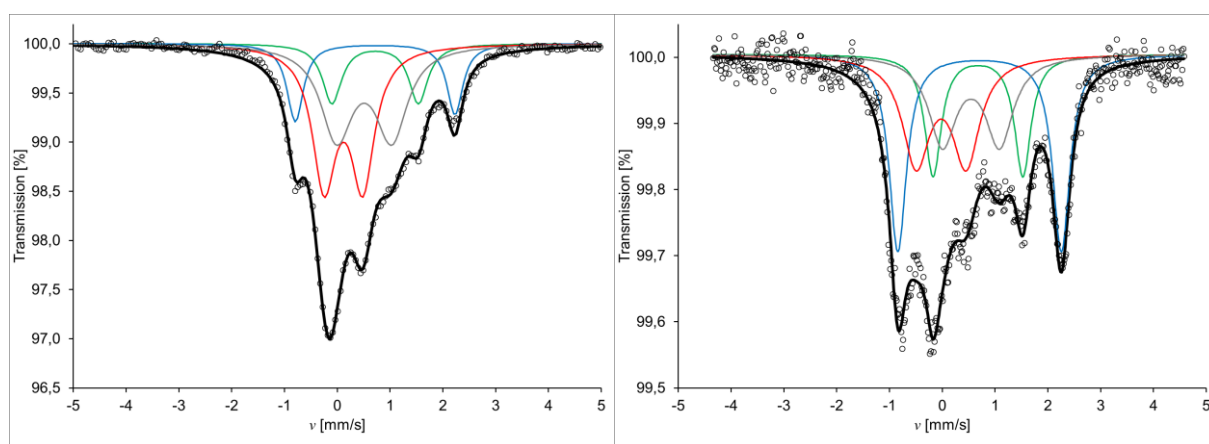


Abbildung 97: Mößbauerspektren der Fraktionen 1 (links) und 2 (rechts) von **9** bei 80 K

Das dunkelbraune Öl bestand in beiden Fällen aus vier verschiedenen Eisenverbindungen. Beide Spektren zeigen die gleichen Substanzen, welche nur in unterschied-

lichen Verhältnissen vorhanden sind. Die erhaltenen Mößbauerparameter^[91] werden in Tabelle 24 aufgelistet.

Tabelle 24: Zusammensetzung und Mößbauerparameter beider Kristallfraktionen von **9** bei 80 K

	Dublett 1 grün	Dublett 2 blau	Dublett 3 grau	Dublett 4 rot
<u>Fraktion 1</u>				
δ [mm/s]	0,72(3)	0,715(8)	0,51(3)	0,118(10)
Δ [mm/s]	1,64(5)	3,02(2)	1,04(5)	0,73(2)
Anteil [%]	13(3)	14,1(12)	34(5)	39(3)
<u>Fraktion 2</u>				
δ [mm/s]	0,70(2)	0,707(8)	0,52(4)	0,02(4)
Δ [mm/s]	1,68(3)	3,06(2)	1,07(9)	0,95(5)
Anteil [%]	19(4)	32(2)	23(7)	27(5)

Dublett 1 und 2 haben die gleiche Isomerieverschiebung mit unterschiedlichen Quadrupolaufspaltungen. Es könnte sich daher um die identische Substanz handeln, welche in Form eines Monomers und Dimers vorkommen kann. Deren Isomerieverschiebungen sind der von **11** sehr ähnlich ($\delta = 0,695(3)$ mm/s und $\Delta = 2,470(6)$ mm/s), weswegen die Komplexe wahrscheinlich ein elektronegatives Anion besitzen. Da aber in den NMR-Spektren nur ein Eisen(II)-hypersilanid in größerer Menge vorhanden ist und die Integrale der Signale zu **9** passen, stellen die beiden Dubletts wahrscheinlich das Etherspaltungsprodukt^[3c] von **9** dar, das alkoholathaltige $[\text{FeHyp}(\text{OCHCH}_2)(\text{THF})]$.

Die Mößbauerparameter von Dublett 3 entsprechen denen von Dublett 2 im vorangegangenen Kapitel 2.2.2.1A und sind mit denen literaturbekannter Dialkyleisen(II)-Komplexe (siehe Kapitel 1.2.3.2) vergleichbar. Da $[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**10**) ähnliche Werte besitzt ($\delta = 0,439(3)$ mm/s und $\Delta = 0,969(6)$ mm/s), handelt es sich bei Dublett 3 wahrscheinlich um nicht zersetztes **9**. Da der Sauerstoff des Ethers elektronegativer ist als der Stickstoff des Diamins, ist eine höhere Isomerieverschiebung zu erwarten.

Die Mößbauerparameter von Dublett 4 sind in den Spektren unterschiedlich. Sie können in beiden Fällen low-spin-Eisen(II)- oder Eisen(III)-Verbindungen zugeordnet werden und stellen somit Zersetzungsprodukte dar.

ESR-spektroskopische Untersuchungen

Das bei Raumtemperatur aufgenommene X-Band-ESR-Spektrum von **9** in C₆D₆ (die erste NMR-Probe) entspricht den in Kapitel 2.2.2.1A besprochenen Spektren der THF-Reaktionslösungen von Syntheseversuchen mit FeBr₂ und FeI₂. Das Spektrum (siehe Abbildung 98) besteht aus einem breiten Signal ohne Feinaufspaltung bei einem isotropen g -Wert von 2,08 und dem scharfen Signal des Hypersilylradikals bei einem g -Wert von 2,007, welches auf die radikalische Zersetzung von **9** bei Raumtemperatur hinweist. Im ESR-Spektrum von **10** kann keine Radikalbildung festgestellt werden, weswegen **10** stabiler ist als **9**. Das breite Signal von **10** befindet sich bei einem g -Wert von 2,09. Im Spektrum von **9** ist zusätzlich bei $g_{\text{iso}} = 2,03$ ein schwaches Signal sichtbar, welches aber nicht zugeordnet werden kann. Dieses wird von einem Neben- oder Zerfallsprodukt stammen.

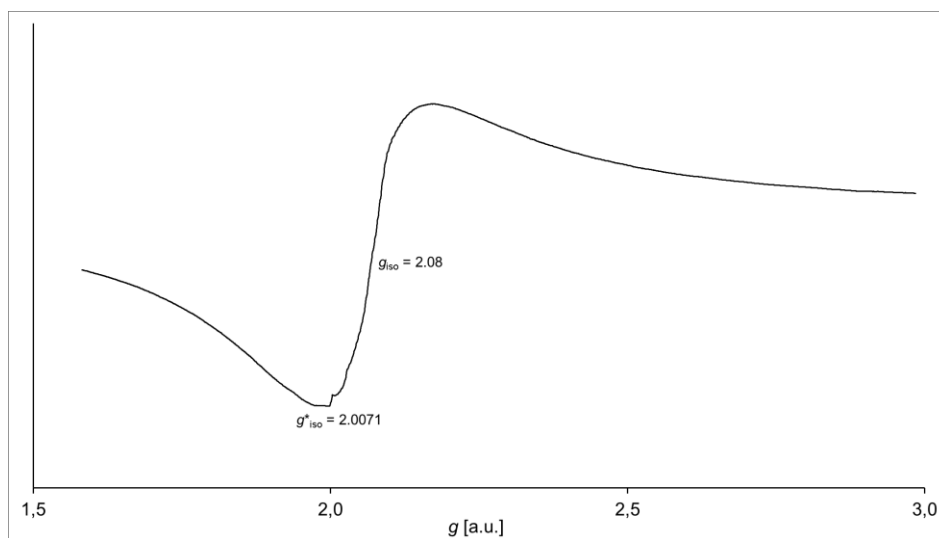
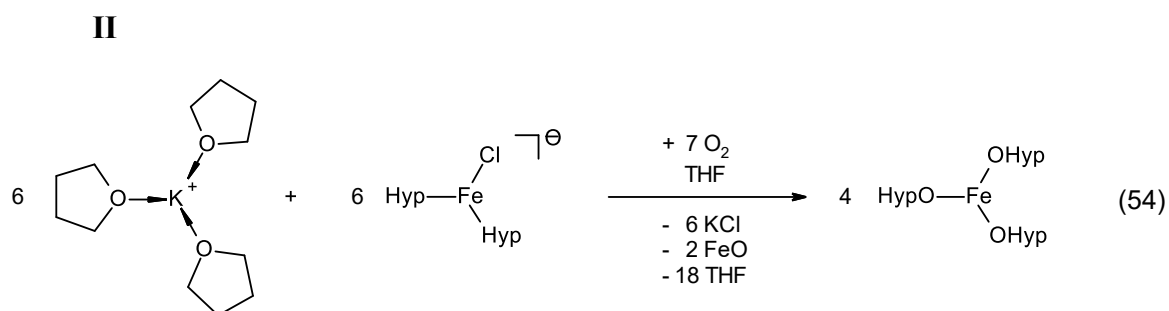
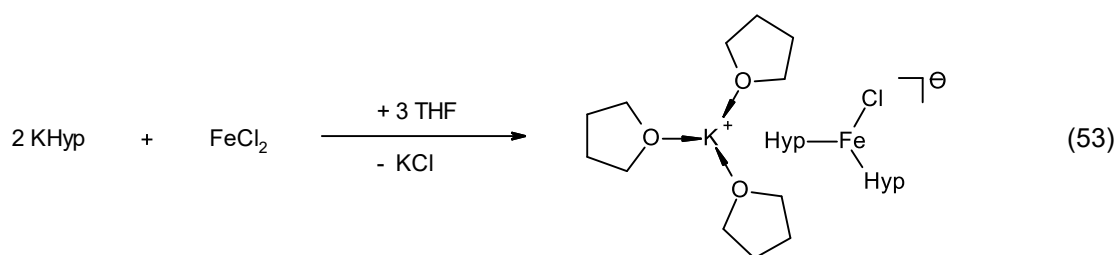


Abbildung 98: X-Band-ESR-Spektrum von [FeHyp₂(THF)₂] (**9**) in C₆D₆ bei Raumtemperatur

2.2.2.1C Bildung eines Eisen(III)-silanolats

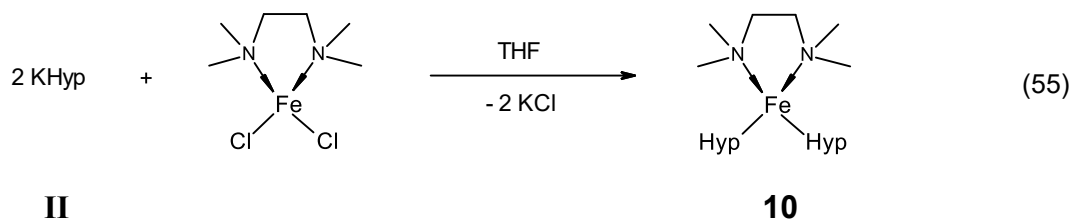


Die Gleichungen 53 und 54 zeigen den erwarteten Verlauf der Reaktion.

Eine farblose bis beigefarbene Suspension von FeCl_2 in THF und eine gelbe Lösung von **II** in THF wurden auf -60°C gekühlt und die Hypersilanid-Lösung in die eisenhaltige Lösung gegossen, wodurch eine dunkle rosafarbene Lösung entstand, welche hellen Feststoff enthielt. Das Gemisch wurde zwei Stunden lang gerührt und erwärmte sich während dieser Zeit auf -45°C . Anschließend wurde die Suspension erneut auf -60°C gekühlt, das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet, wobei sich der Inhalt des Gefäßes während der Prozedur auf -16°C erwärmte. Der rosafarbene Feststoff wurde mit *n*-Heptan, welches auf -60°C gekühlt wurde, gewaschen. Die gelborangefarbene Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff erneut im Hochvakuum bei -20°C getrocknet. Durch die Zugabe von THF, welches auf -60°C gekühlt wurde, entstand eine rotviolette Suspension, welche eine Stunde lang bei -60°C gerührt wurde. Es wurde eine Schutzgasfiltration über eine G4-Umkehrfritte bei -60°C im Kühlschrank durchgeführt. Während des Vorgangs färbten sich die Lösung und der Filtrerrückstand orangefarben. Wahrscheinlich war Luft in das Gefäß gelangt. Das Filtrat wurde im dynamischen Vakuum konzentriert, mit flüssigem Stickstoff eingefroren und bei -60°C aufbewahrt. Es bildeten sich große orangefarbene Plättchen. Diese konnten wegen starker Fehlordnung nur unvollständig röntgenkristallographisch als ein Eisen(III)-silanolat mit nicht identifizierten Silylgruppen ($[\text{Fe}(\text{OSiR}_3)_3]$) charakterisiert werden. Zur Bestimmung der Silylreste mit Hilfe eines LIFDI-Massenspektrometers wurden dreimal Lösungen dieser

Kristalle in THF und Toluol präpariert. Die Untersuchungen scheiterten aber daran, dass eine falsche Kapillare in das Gerät eingebaut worden war, wodurch die Probenlösungen nicht in die Ionisierungskammer gelangten.

2.2.2.2 Synthese von Dihypersilyl(tetramethylethyldiamin)-eisen(II) (**10**)

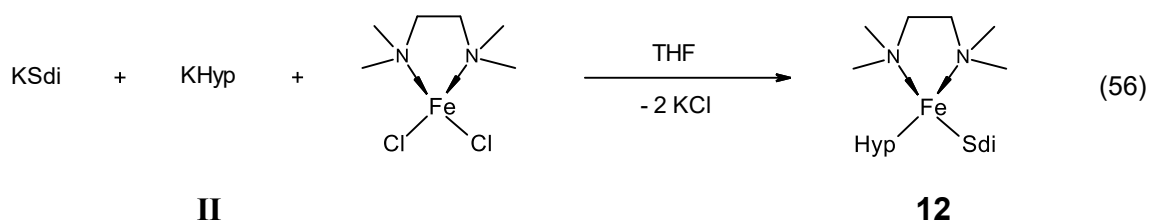


Eine hellgelbe Lösung von FeCl₂ und TMEDA in THF und eine gelbe Lösung von **II** in THF wurden auf -35°C gekühlt und die Silanidlösung in die eisenhaltige Lösung gegossen. Die entstandene rote Lösung wurde zwei Stunden lang gerührt und erwärmte sich während dieser Zeit auf -5°C. Unter Eiswasserkühlung wurde THF im dynamischen Vakuum abgezogen und der farblose bis rosafarbene Rückstand eine Stunde lang im Hochvakuum getrocknet. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde *n*-Heptan hinzugegeben und die erhaltene dunkle kirschrote Lösung, welche rosafarbenen und farblosen Feststoff enthielt, eine Stunde lang gerührt. Durch Filtration über eine G4-Umkehrfritte wurde schwarzer Feststoff entfernt. Das rote Filtrat wurde im dynamischen Vakuum konzentriert. Es bildete sich direkt ein dunkelroter Feststoffrand und bei weiterem Abziehen des Tetrahydrofurans wuchsen in der Lösung rotviolette Kristalle von **10** in Form länglicher Plättchen. Das Gemisch wurde über Nacht bei 22°C gelagert. Die verbleibende Flüssigkeit wurde abpipettiert und die rotvioletten Kristalle bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

10 wurde in Form eines rotvioletten kristallinen Feststoffs in einer Ausbeute von 55 % erhalten.

Nachdem die Mutterlauge im dynamischen Vakuum konzentriert wurde, kristallisierte erneut rotvioletter Feststoff aus. Das Gemisch wurde über Nacht bei -60°C aufbewahrt. Die kalte Lösung wurde abpipettiert und die Kristalle bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Die Masse dieser hätte einer Ausbeuteerhöhung von 11 % entsprochen, aber über ¹H-NMR-Spektroskopie konnte festgestellt werden, dass die

zweite Fraktion nur zu 47 % aus **10** bestand und zu 53 % das Nebenprodukt [FeHypSdi(TMEDA)] (**12**) enthielt (die Synthese von diesem wird in Gleichung 56 gezeigt), weshalb die zweite Kristallfraktion nicht zur Ausbeute gezählt wurde.



Das zur Bildung von **12** benötigte Siladisylkalium (KSdi)^[18] war wahrscheinlich im eingesetzten KHyp (**II**) in geringen Mengen vorhanden und wurde aus der Reaktion von HHyp mit KO^tBu erhalten. Entweder befand sich HHyp im Si(SiMe₃)₄ (**I**), aus welchem **II** hergestellt wurde, oder es wurde aus **II** durch Spuren von Wasser während der Synthese erzeugt. Es kann aber nur wenig KSdi in **II** gewesen sein, da dieses nicht im ¹H-NMR-Spektrum gesehen wurde.

Röntgenkristallographie

Die bei Raumtemperatur in *n*-Heptan gewachsenen rotviolett-länglichen Plättchen mit einer Länge von bis zu 2 cm konnten röntgenkristallographisch als **10** identifiziert werden. Die Kristallstruktur des Eisenhypersilanids wird in Abbildung 99 zusammen mit dem Koordinationspolyeder um das Metallion gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 25 aufgelistet. Die vollständigen Strukturdaten befinden sich im Anhang (Kapitel 8.3.8), eine Zusammenfassung ist in Tabelle 26 zu sehen.

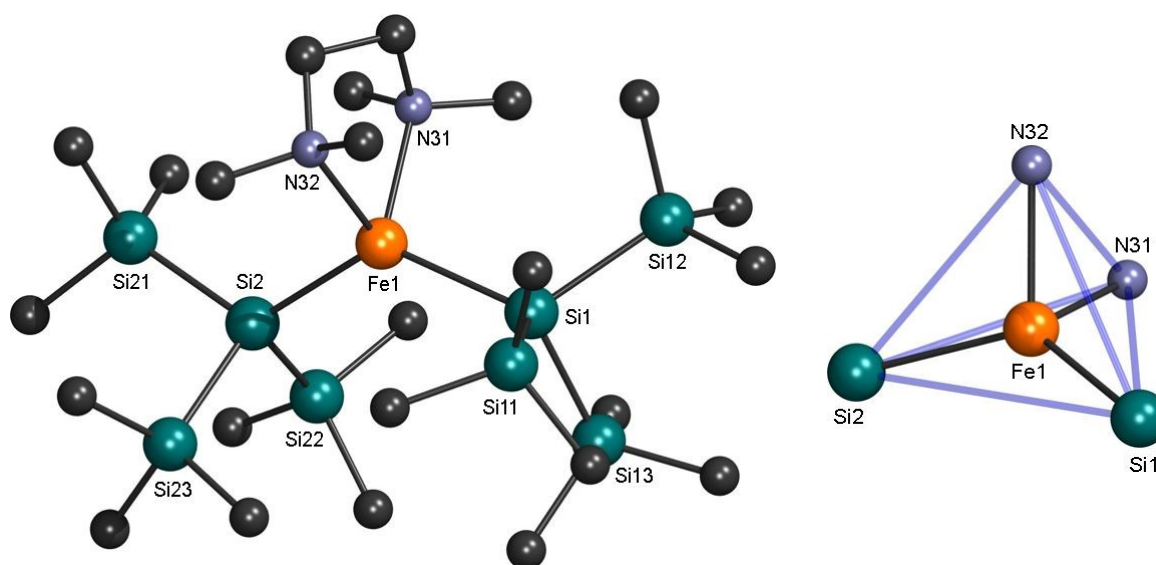


Abbildung 99: Kristallstruktur (links) und Koordinationspolyeder (rechts) von [FeHyp₂(TMEDA)] (**10**)

Tabelle 25: Ausgewählte Strukturparameter von [FeHyp₂(TMEDA)] (**10**)

Atom-Atom	Länge [Å]	Atom-Atom-Atom	Winkel [°]
Fe1-Si1	2,618(1)	Si1-Fe1-Si2	130,73(5)
Fe1-Si2	2,586(1)	Si1-Fe1-N31	110,37(9)
Fe1-N31	2,232(4)	Si1-Fe1-N32	109,26(9)
Fe1-N32	2,223(4)	Si2-Fe1-N31	107,53(10)
		Si2-Fe1-N32	106,82(9)
		N31-Fe1-N32	80,8(1)

Tabelle 26: Kristallstrukturdaten von [FeHyp₂(TMEDA)] (**10**)

Summenformel	C ₂₄ H ₇₀ FeN ₂ Si ₈	Metrik [Å]	
Molmasse [g/mol]	667,39	a	13,524(3)
Temperatur [K]	143(2)	b	16,969(4)
Kristallsystem	monoklin	c	18,906(5)
Raumgruppe	P2 ₁ /c (14)	Metrik [°]	
Formeleinheiten	4	α	90
Daten / Parameter	9924 / 317	β	106,743(7)
GOF	1,025	γ	90
R1	0,0597 / 0,0914		
wR2	0,1863 / 0,2055		

Die Kristallstruktur von **10** ist isostrukturell zu denen der analogen Mangan(II)- und Magnesium(II)-Komplexe [MnHyp₂(TMEDA)] (**2**) und [MgHyp₂(TMEDA)]. Das Erdalkalimetallhypersilanid wurde 2006 von *Marschner* und *Tilley*^[100] veröffentlicht.

In allen drei Strukturen sind die Metallionen verzerrt tetraedrisch koordiniert. Gegenüber den Kristallstrukturen der THF-haltigen Komplexe **IX**, **9** und [MgHyp₂(THF)₂] wurde kein Lösungsmittel in die Kristalle der TMEDA-koordinierten Hypersilanide eingelagert. Diese bestanden vollständig aus den Metallkomplexen.

Deren Silizium-Metall-Silizium-Winkel sind ähnlich stark aufgeweitet. Sie betragen für **2** 132,51(6)°, für **10** 130,73(5)° und für [MgHyp₂(TMEDA)] 130,9(1)°. Im Gegensatz hierzu sind die Stickstoff-Metall-Stickstoff-Winkel mit 80,3(2)° für **2**, 80,8(1)° für **10** und 81,8(2)° für [MgHyp₂(TMEDA)] deutlich kleiner als der Tetraederwinkel von 109,5°. Die Stickstoff-Metall-Silizium-Winkel aller drei Verbindungen weichen mit Werten von 106,2(1)° bis 110,37(9)° weniger stark vom Tetraederwinkel ab. Die Metall-Silizium-Bindungslängen in **10** (2,586(1) und 2,618(1) Å) sind kleiner als die in **2** (2,660(2) und 2,681(2) Å) und [MgHyp₂(TMEDA)] (2,708(3) und 2,749(4) Å). **10** besitzt auch kürzere

Metall-Stickstoff-Bindungen (2,223(4) und 2,232(4) Å) als [MgHyp₂(TMEDA)] (2,243(8) und 2,249(7) Å) und **2** (2,297(5) und 2,305(5) Å).

Die Eisen-Silizium-Bindungen sind in **10** 1,1-2,3 % länger als in [FeHyp₂(THF)₂] (**9**; 2,5568(9) Å) und 4,2-5,4 % länger als in [FeClHyp(TMEDA)] (**11**; 2,477(6) Å; siehe Kapitel 2.2.2.3). Die Eisen-Stickstoff-Bindungen in **10** und **11** (2,16(2) und 2,25(2) Å) weichen um 0,8-3,2 % voneinander ab. Der Silizium-Eisen-Silizium-Winkel von **10** ist 4,5 % kleiner als der von **9** (136,57(3)°), aber 8,5 % größer als der Chlor-Eisen-Silizium-Winkel von **11** (119,6(5)°). Der Ligand-Eisen-Ligand-Winkel von **10** (N31-Fe1-N32) ist 3,3 % kleiner als der von **11** (N1-Fe1-N2; 83,5(9)°) und 9,1 % kleiner als der von **9** (O1-Fe1-O1'; 88,14(8)°). Der Unterschied zwischen den Winkeln von **10** und **11** ist geringer, da diese den identischen zweizähligen Liganden TMEDA tragen, während **9** zwei einzählige Liganden (THF) besitzt.

Verglichen mit **10** sind im analogen Bis(monosyl)eisen(II)-Komplex [FeMsi₂(TMEDA)] die Eisen-Stickstoff-Bindungen 5,8-8,1 % länger (2,241(3) und 2,245(3) Å) und der Stickstoff-Eisen-Stickstoff-Winkel 1,0 % kleiner (79,98(11)°). [FeMsi₂(TMEDA)] wurde 2009 von *Mulvey* und *Klett*^[105] veröffentlicht.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Das ¹H-NMR-Spektrum der roten Lösung der ersten Fraktion von **10** in C₆D₆ (siehe Abbildung 100) zeigt ein Singulett bei 5,00 ppm mit einer Halbwertsbreite von 130 Hz, welches den Hypersilylgruppen am Eisen zugeordnet werden kann, und zwei breite Signale im Tieffeld bei 112,98 ppm (Halbwertsbreite 590 Hz) und 201,04 ppm (Halbwertsbreite 870 Hz), welche vom koordinierenden TMEDA stammen. Die Integrale der drei Resonanzen passen hervorragend zu **10**. Das Signal bei 113 ppm hat eine zu hohe Intensität (12,6 H statt ideale 12 H), da sich unter der Resonanz eines der Signale des Nebenproduktes [FeHypSdi(TMEDA)] (**12**) befindet. Die Halbwertsbreiten der Produktsignale werden umso größer, je weiter sich diese im Tieffeld befinden. Das Signal der Hypersilylgruppen von **10** hat eine geringere chemische bzw. paramagnetische Verschiebung als die entsprechenden Resonanzen von [FeHyp₂(THF)₂] (**9**; 7,23 ppm), [FeClHyp(TMEDA)] (**11**; 8,95 ppm) und [FeHyp₂(^{Me}liPr)] (**13**; 7,30 ppm; siehe Kapitel 2.2.2.4B). Die Signale des TMEDA von **10** befinden sich weiter im Tieffeld als die Resonanzen der neutralen Liganden von **9** (42,55 und 54,43 ppm), **13** (19,11, 45,16 und 63,49 ppm) und [FeMsi₂(TMEDA)]^[105] (72,6 und 86,8 ppm).

Nur die Signale des TMEDA von **11** weisen eine ähnlich große Tieffeldverschiebung auf (51,59, 98,06, 133,96 und 176,95 ppm).

Die Resonanz der Hypersilylgruppe von **10** hat eine deutlich geringere Halbwertsbreite (130 Hz) als das entsprechende Signal von [MnHyp₂(TMEDA)] (**2**; 1400 Hz).

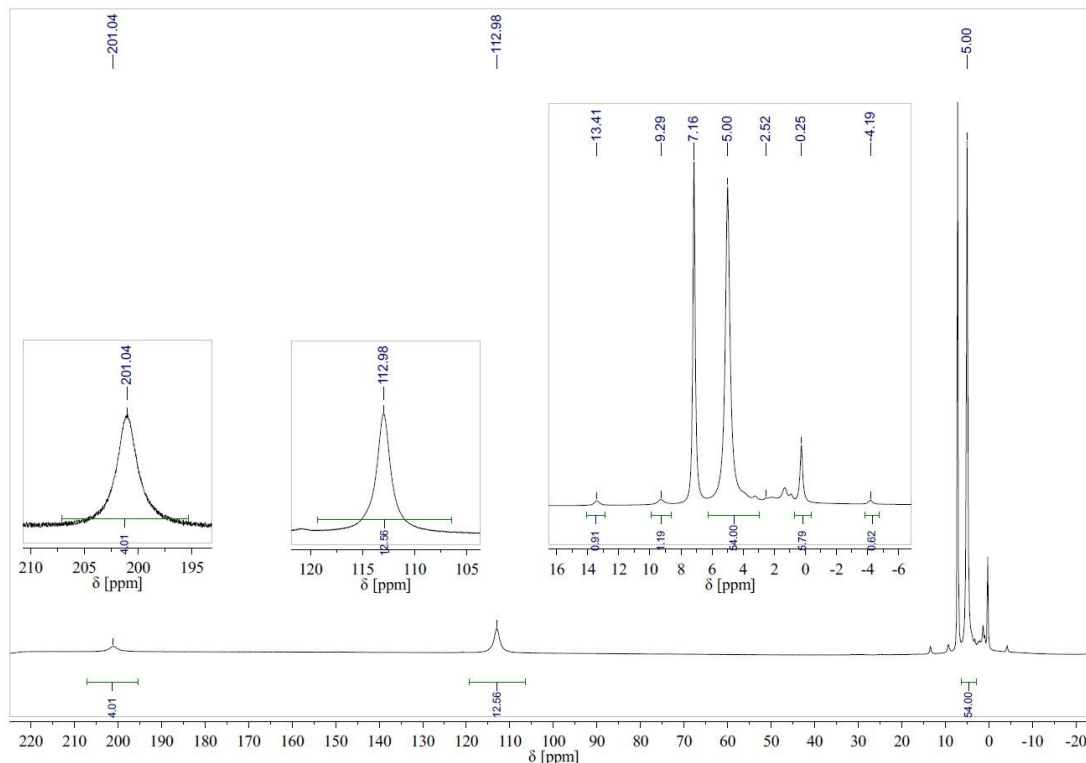


Abbildung 100: ¹H-NMR-Spektrum von [FeHyp₂(TMEDA)] (**10**) in C₆D₆, Fraktion 1

Im Spektrum sind weiterhin die Signale von Hypersilan (0,25 und 2,52 ppm) und nicht mehr koordinierendem TMEDA zu sehen (2,12 ppm; das zweite Signal kann aufgrund paramagnetischer Signalverbreiterung und geringer Intensität nicht erkannt werden). Diese Resonanzen sind Anzeichen einer teilweisen Zersetzung von **10** durch das Abschmelzen des NMR-Röhrchens. Nach der Präparation der NMR-Probe war **10** zu 90 % intakt. Somit ist die thermische Stabilität und/oder Reaktivität von **10** mit der von **2** vergleichbar. Die beiden Signale bei 13,41 und -4,19 ppm stammen von dem Nebenprodukt **12**, welches beim Spektrum der zweiten Fraktion (siehe unten) umfangreicher besprochen wird. Die Resonanz bei 9,29 ppm kann nicht zugeordnet werden. Sie besitzt eine ähnliche Verschiebung wie das Signal der Hypersilylgruppe von **11** (8,95 ppm), aber da in einem anderen Spektrum beide Resonanzen nebeneinander vorkommen, muss sie von einer unbekanntem Verbindung verursacht werden.

Wie oben bereits erwähnt, zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der zweiten Fraktion (siehe Abbildung 101), dass diese nur zu 47 % aus **10**, aber zu 53 % aus **12** bestand. Der Siladisyl-Komplex hatte sich in der Mutterlauge angereichert.

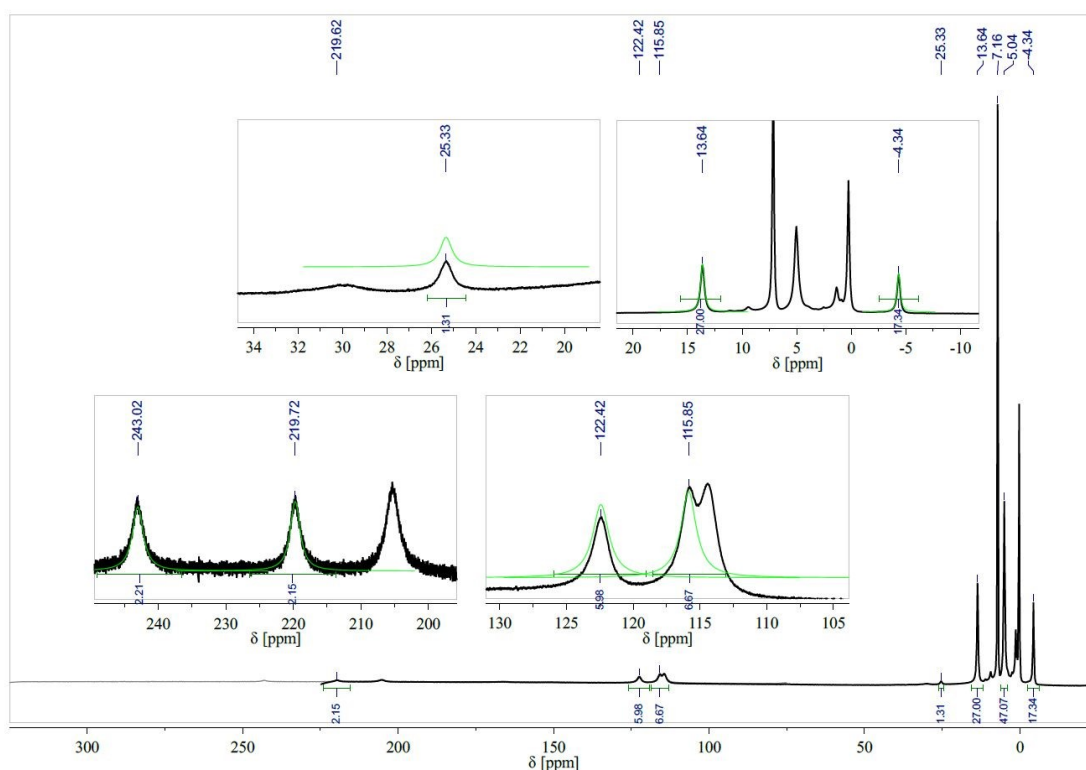


Abbildung 101: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**10**) und $[\text{FeHypSdi}(\text{TMEDA})]$ (**12**) in C_6D_6 , Fraktion 2

Die Resonanzen von **10** sind in diesem Spektrum leicht verschoben bei 5,04, 114,35 und 205,27 ppm zu finden. Der Übersichtlichkeit halber wurde in der Abbildung nur das Signal der Hypersilylgruppe von **10** markiert. Da **12** aufgrund der zwei unterschiedlichen Silylreste prochiral ist, verursacht dessen neutraler Ligand doppelt so viele Signale wie der von **10** mit jeweils der halben Intensität. Die Resonanz der Siladisylgruppe befindet sich bei $-4,34$ ppm, die der Hypersilylgruppe bei 13,64 ppm. Die Signale der Methylgruppen des TMEDA sind bei 115,85 und 122,42 ppm zu sehen, die der Methylengruppen bei 219,62 und 243,02 ppm. Somit ist **12** die erste und einzige Verbindung in dieser Arbeit, deren Resonanzen eine noch größere Tieffeldverschiebung als die Signale von **10** aufweisen. Die Resonanz bei 25,33 ppm könnte wegen ihrer geringen Intensität vom siliziumgebundenen Wasserstoff der Siladisylgruppe von **12** stammen. Eine sichere Zuordnung kann aber nicht getroffen werden, da die Position und die Intensität des Signals nicht markant sind und sich die gesuchte Resonanz aufgrund der Nähe des Wasserstoffs zum Übergangsmetallzentrum des

Komplexes an einer beliebigen Stelle im Spektrum befinden könnte. Es wäre auch möglich, dass das Signal von einem Neben- oder Zerfallsprodukt stammt.

Zur Untersuchung der Haltbarkeit von **10** in C_6D_6 bei Raumtemperatur ohne Lichtabschluss wurde die NMR-Probe der ersten Fraktion in einem Zeitraum von 307 Tagen insgesamt viermal vermessen. Die aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 102 dargestellt. Das unterste Spektrum wurde bereits in Abbildung 100 gezeigt.

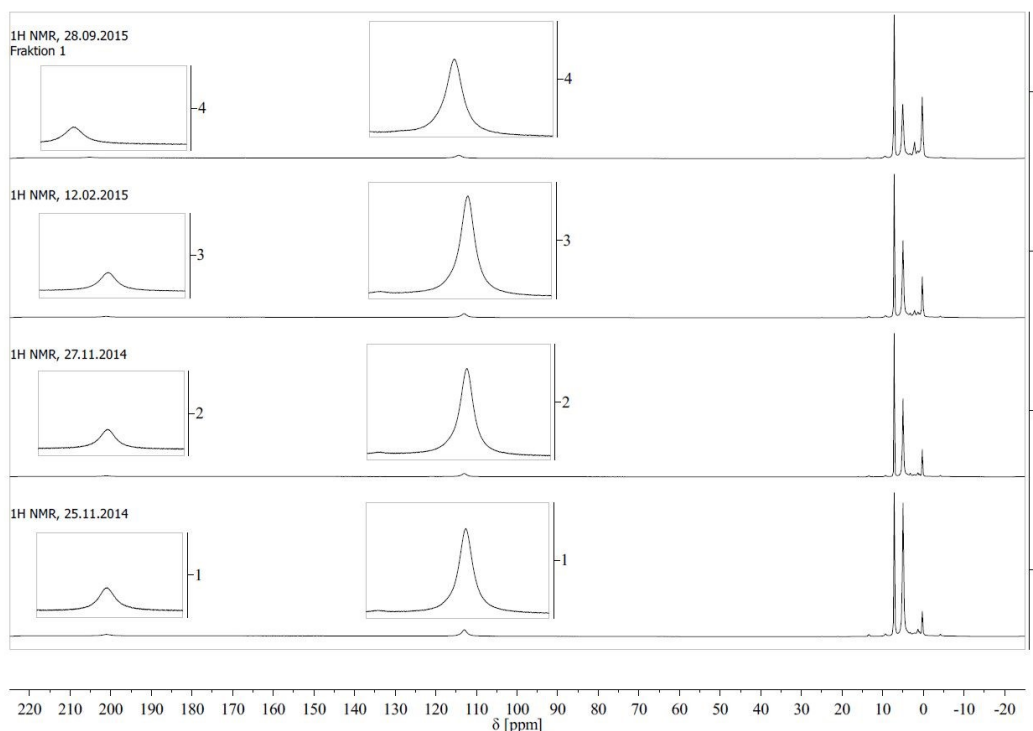


Abbildung 102: 1H -NMR-Spektren von $[FeHyp_2(TMEDA)]$ (**10**) in C_6D_6 bei fortschreitendem Alter der Probe (von unten nach oben), Fraktion 1

Während dieser Zeit reduzierte sich der intakte Anteil an **10** von 90,3 % auf 59,9 %, was 66,3 % der Anfangskonzentration entspricht (siehe Abbildung 103 links). Gleichzeitig wurden die Produktsignale von **10** leicht tieffeldverschoben. Die Veränderung der Position des Hypersilyl-Signals von **10** ist annähernd linear und vergleichbar mit der Verschiebung des Signals von **2**. Bei beiden Komplexen bewegte sich das Signal um 0,05 ppm innerhalb von 307 (**10**; siehe Abbildung 103 rechts) bzw. 312 Tagen (**2**).

10 ist in C_6D_6 deutlich weniger haltbar als **2**, es kann aber problemlos einige Tage darin aufbewahrt werden. Die Stabilität von **10** in C_6D_6 könnte möglicherweise durch Lichtabschluss erhöht werden.

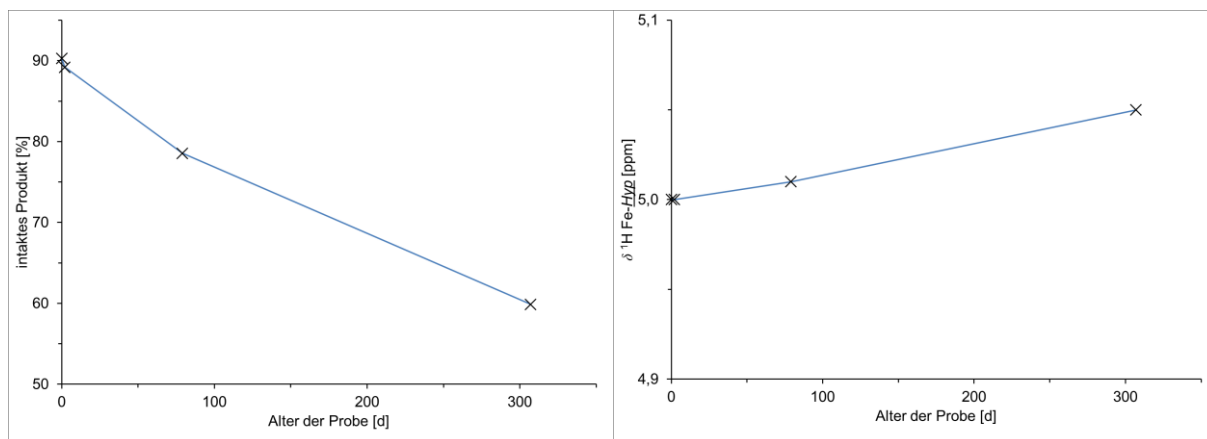


Abbildung 103: Zeitlicher Verlauf der Konzentration (links) und chemischen Verschiebung δ (rechts) von [FeHyp₂(TMEDA)] (**10**) in C₆D₆

Nach dieser Langzeitstudie wurde das Verhalten der Probenlösung bei Luftkontakt untersucht. Beim Aufbrechen des NMR-Röhrchens färbte sich die dunkelrote Lösung orangefarben. Die Intensität der Produktsignale nahm stark ab, die Menge an Hyper-silan und nicht koordinierendem TMEDA wurde erhöht (siehe Abbildung 104). Der Anteil an intaktem **10** reduzierte sich von 59,9 % auf 24,6 %.

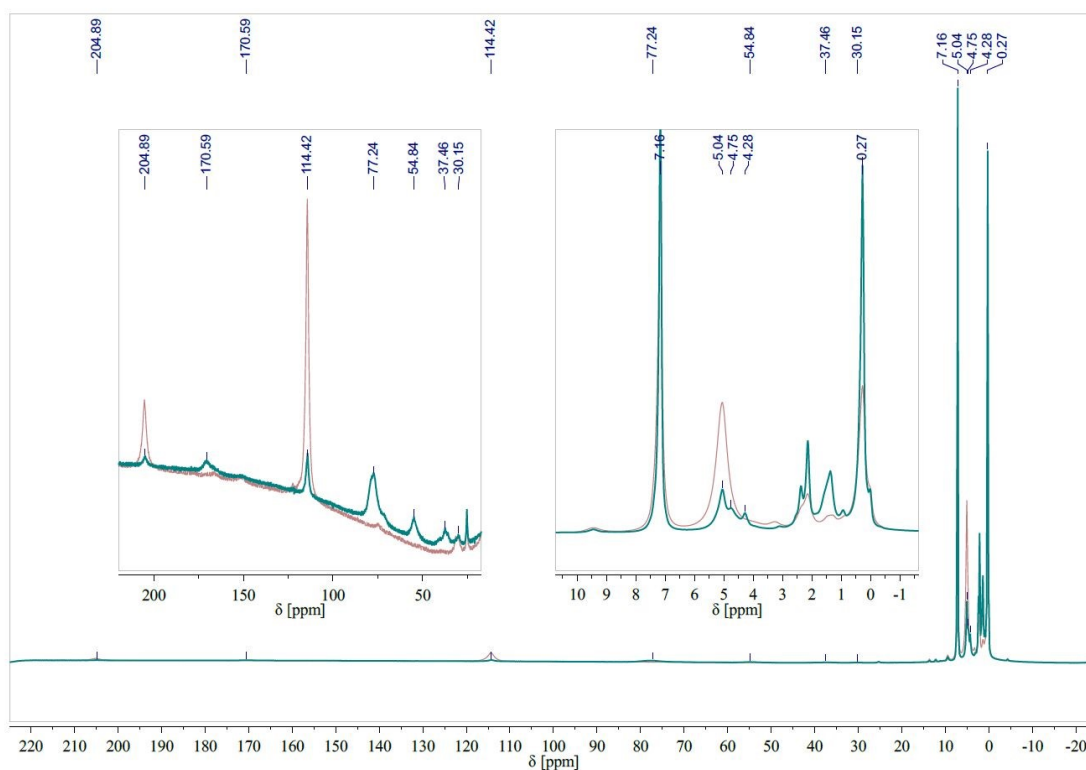


Abbildung 104: ¹H-NMR-Spektren von [FeHyp₂(TMEDA)] (**10**) in C₆D₆ vor (rot) und nach (grün) Luftkontakt, Fraktion 1

Es sind auch einige neue Resonanzen im Spektrum zu sehen. Die Signale bei 30, 37, 55, 77 und 171 ppm werden mit hoher Wahrscheinlichkeit von TMEDA aus unbekannten paramagnetischen Komplexen verursacht. Die beiden Resonanzen bei 4,28 und 4,75 ppm könnten von Eisen(II)- oder Eisen(III)-hypersilanolaten stammen, da bei Luftkontakt aus Eisen(II)-hypersilaniden Eisen(III)-silanolate entstehen und diese orangefarben sind (siehe Kapitel 2.2.2.1C). Weiterhin entspricht die Fläche der zwei Signale 73 % der Differenz der Intensitäten des Hypersilyl-Signals von **10** vor und nach Luftkontakt.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der ersten Fraktion von **10** in C_6D_6 zeigt neben dem Signal von HHyp nur eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 122,6 ppm, welche den Hypersilylgruppen von **10** zugeordnet werden kann (siehe Abbildung 105). Das Signal von **10** ist wie im ^1H -NMR-Spektrum weniger stark ins Tieffeld verschoben als die Resonanzen von **9** (173,3 ppm) und **11** (167,3 ppm). Die Signale, welche von den neutralen Liganden von **9**, **10** und **11** verursacht werden, können aufgrund paramagnetischer Signalverbreiterung nicht gesehen werden.

Aus diesem Grund sind auch keine Signale von **10** im ^{29}Si -NMR-Spektrum sichtbar.

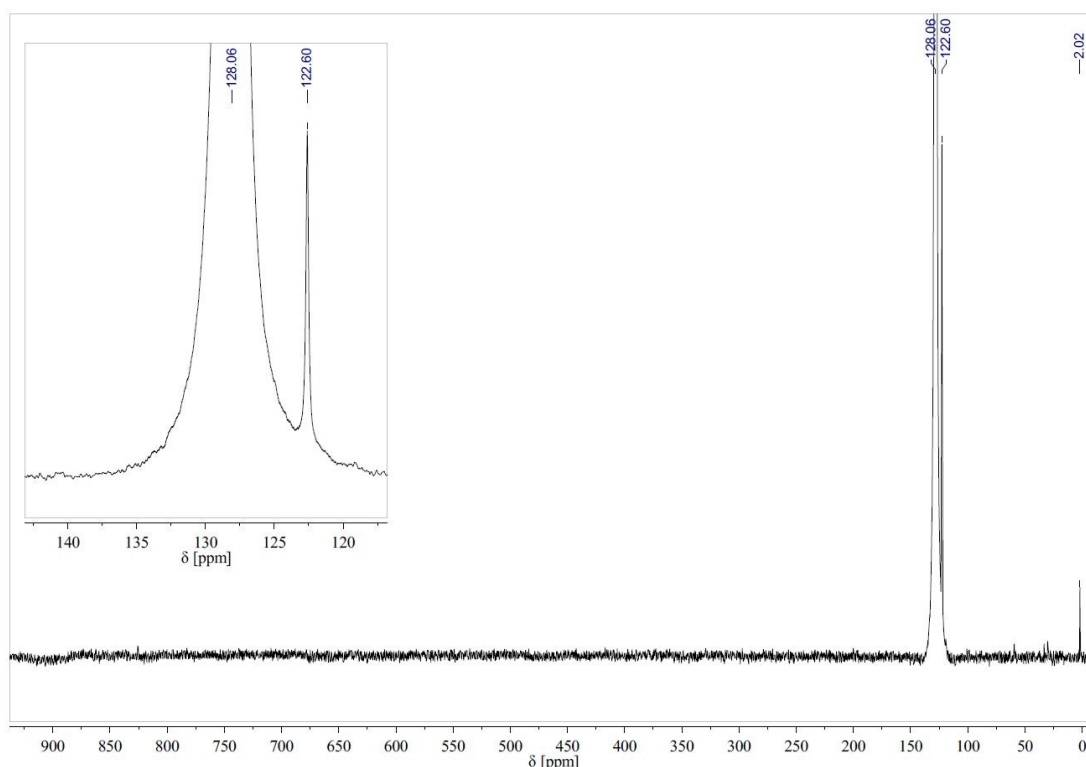


Abbildung 105: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**10**) in C_6D_6 , Fraktion 1

Mößbauerspektroskopische Untersuchungen

10 wurde mößbauerspektroskopisch bei 80 K und 293 K untersucht. Beide Spektren werden in Abbildung 106 dargestellt und beinhalten jeweils nur ein paramagnetisches Dublett ohne ein Anzeichen für Zersetzung. Die Isomerieverschiebung von **10** beträgt 0,439(3) mm/s bei 80 K und 0,374(9) mm/s bei 293 K. Die Quadrupolaufspaltung hat einen Wert von 0,969(6) mm/s bei 80 K und reduziert sich bei 293 K auf 0,89(1) mm/s. Die Mößbauerparameter von **10** und **9** ($\delta = 0,51(3)$ mm/s und $\Delta = 1,04(5)$ mm/s bei 80 K) sind mit denen der high-spin-Dialkyleisen(II)-Komplexe aus Kapitel 1.2.3.2 vergleichbar.

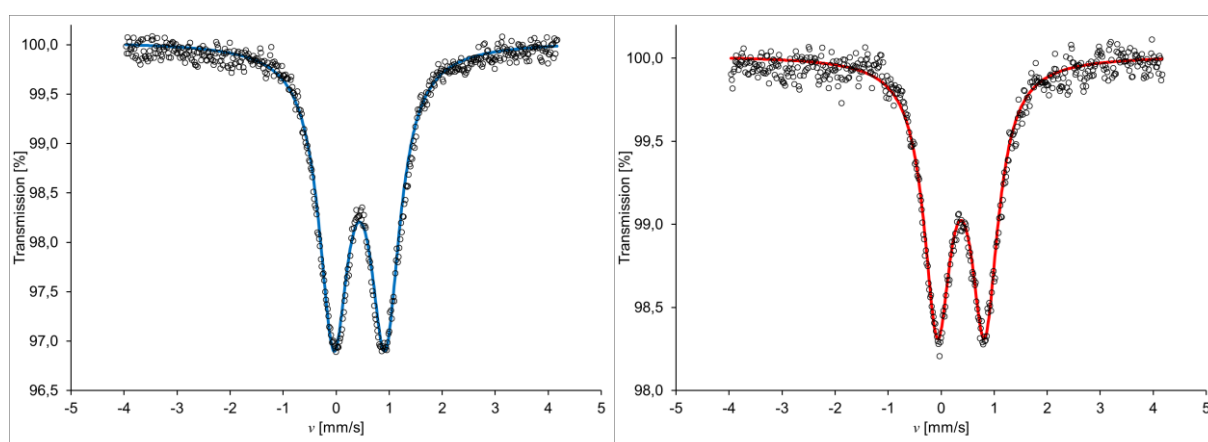


Abbildung 106: Mößbauerspektren von [FeHyp₂(TMEDA)] (**10**) bei 80 K (links) und 293 K (rechts)

Magnetische Messungen

Eine Probe von **10** wurde mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers untersucht^[91], um festzustellen, ob es sich bei dem Eisen(II)-hypersilanid um einen intermediate-spin- ($S = 1$) oder einen high-spin-Komplex ($S = 2$) handelt. Die Auftragungen des Produktes von molarer magnetischer Suszeptibilität (χ_m) und Temperatur gegen die Temperatur und der molaren magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur sind in Abbildung 107 zu sehen.

Das Maximum des Produktes $\chi_m T$ ist mit einem Wert von $48 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ sehr hoch. Es war ein Wert von $1,5\text{-}2,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ für einen intermediate-spin-Komplex oder $3,5\text{-}4,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ für eine high-spin-Verbindung erwartet worden. Der aus der Messung erhaltene g -Wert beträgt ca. 30, was nicht physikalisch sinnvoll ist. Die Probe war somit nicht vollständig paramagnetisch, sondern mit einer ferromagnetischen Substanz wie elementarem Eisen, Eisenoxiden oder Eisen(II)-hydrid (FeH_2) in

geringem Maße verunreinigt (maximal 5 %, da das Mößbauerspektrum keine Neben- oder Zerfallsprodukte zeigt)^[91]. Selbst eine geringe Kontamination wäre ausreichend^[91] für eine Vervielfachung von $\chi_m T$.

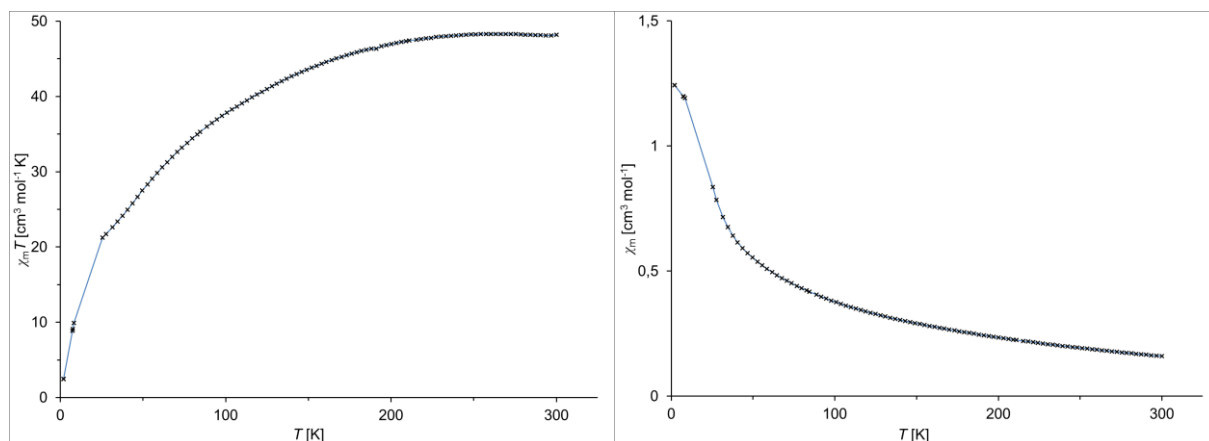


Abbildung 107: SQUID-Messung von [FeHyp₂(TMEDA)] (**10**)

Es wäre denkbar, dass die Verunreinigung durch die Berührung von **10** mit dem Metall des Spatels^[77] entstand. Die identische Charge von **10** und die gleichen Werkzeuge wurden für die Präparation der Mößbauer- und der SQUID-Probe verwendet, aber das Mößbauerspektrometer reagiert weniger empfindlich als das SQUID auf eine geringe Kontamination. Es wurden Teflonspatel angefertigt, damit diese mögliche Zersetzungsreaktion in Zukunft vermieden werden kann. Es konnte aber kein weiterer Messtermin am SQUID erhalten werden.

ESR-spektroskopische Untersuchungen

Die bei Raumtemperatur aufgenommenen X-Band-ESR-Spektren von **10** in C₆D₆ (die NMR-Proben der ersten Fraktionen von zwei Ansätzen) beinhalten jeweils nur ein breites Signal ohne Feinaufspaltung bei g -Werten von 2,07 (die erste Probe nach 63 Tagen) bzw. 2,09 (die zweite Probe nach 43 Tagen; siehe Abbildung 108, rotes Spektrum). Die Raumtemperaturspektren von **10** ähneln stark dem von **9**. In diesen ist aber kein Signal des Hypersilylradikals zu sehen, weshalb **10** stabiler ist als **9**. Die beiden berechneten g -Werte von **10** (2,07 und 2,09) liegen in der Nähe des g -Wertes von **9** (2,08) bzw. streuen um diesen und befinden sich mittig zwischen den bei Raumtemperatur in Lösung typischen g -Werten von high-spin-Mangan(II)-Komplexen (2,00 bis 2,01) und high-spin-Cobalt(II)-Verbindungen (2,16) (siehe Kapitel 1.2.2.1 und 1.2.4.1). Der Unterschied der isotropen g -Werte beider Proben bei Raumtemperatur

wird durch die kontinuierliche Zersetzung von **10** und eine Überlagerung der Signale von Produkt und Zerfallsprodukt verursacht. Da Eisen(II)-hypersilanide in C_6D_6 weniger stabil sind als die entsprechenden Manganverbindungen, ist bei mehreren Messungen eine stärkere Abweichung der berechneten g -Werte voneinander zu erwarten.

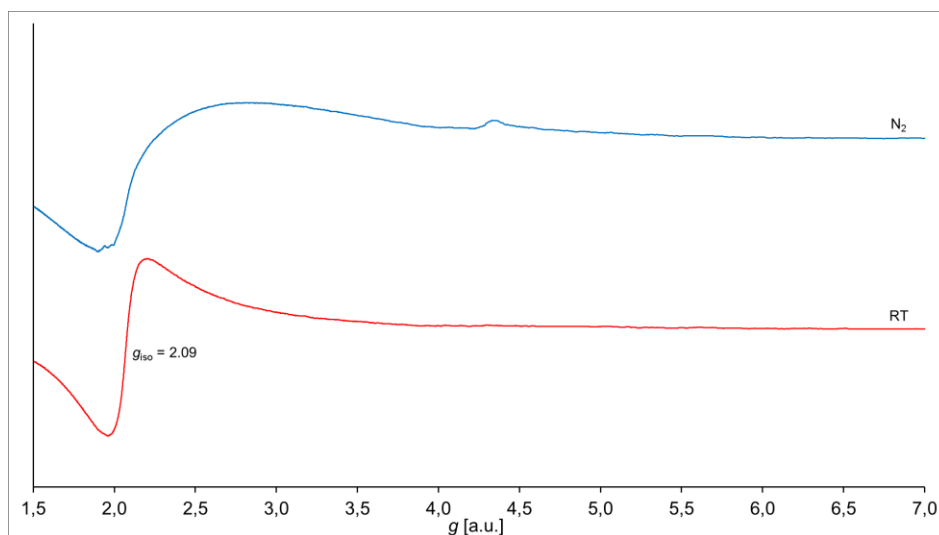


Abbildung 108: X-Band-ESR-Spektren von $[FeHyp_2(TMEDA)]$ (**10**) in C_6D_6 bei Raumtemperatur (rot) und Stickstoffkühlung (blau)

Im Alter von 43 Tagen wurde die zweite NMR-Probe auch unter Stickstoffkühlung untersucht (siehe Abbildung 108, blaues Spektrum). Durch die tiefe Temperatur wird das Signal nur breiter, es findet keine Aufspaltung in mehrere Signale wie bei **IX**, **2** und **4** statt. Ein Teil des breiten Signals befindet sich außerhalb des maximalen Messbereichs des verwendeten Spektrometers ($g < 1,5$ bzw. $B > 450$ mT), weshalb keine Aussage über diesen Bereich getroffen werden kann. Das schwache Signal im blauen Spektrum bei einem g -Wert von 4,3 ist ein Artefakt vom eingesetzten NMR-Röhrchen.

Der isotrope g -Wert von **10** in C_6D_6 bei Raumtemperatur wurde für beide NMR-Proben mittels EasySpin-Simulationen bestimmt. Dieser beträgt für die erste NMR-Probe im Alter von 63 Tagen $g_{iso} = 2,0748$ (siehe Abbildung 109) und für die zweite NMR-Probe im Alter von 43 Tagen $g_{iso} = 2,0853$ (siehe Abbildung 110). Weitere Daten der Simulationen befinden sich im Anhang in Kapitel 8.2.

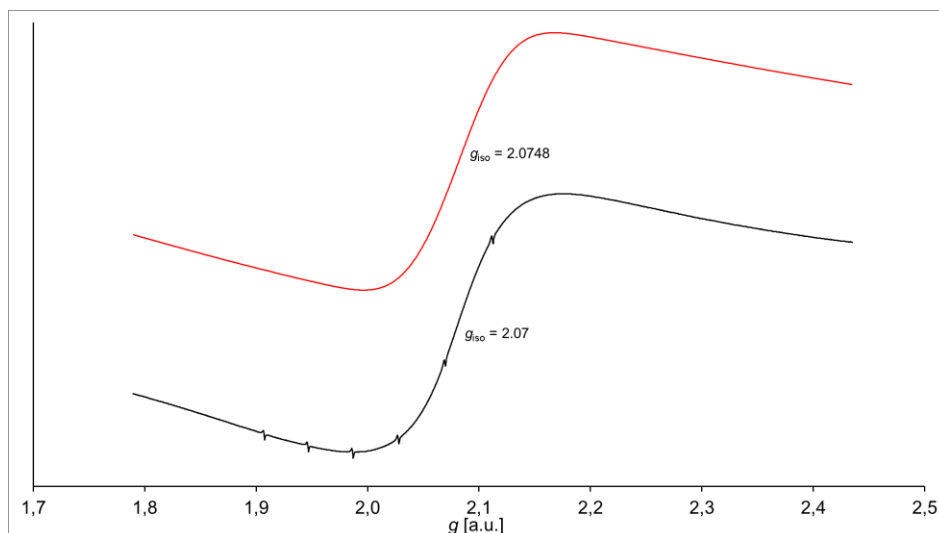


Abbildung 109: X-Band-ESR-Spektrum mit Manganstandard (schwarz) und Simulation (rot) von [FeHyp₂(TMEDA)] (**10**) in C₆D₆ bei Raumtemperatur. Alter der Probe: 63 Tage.

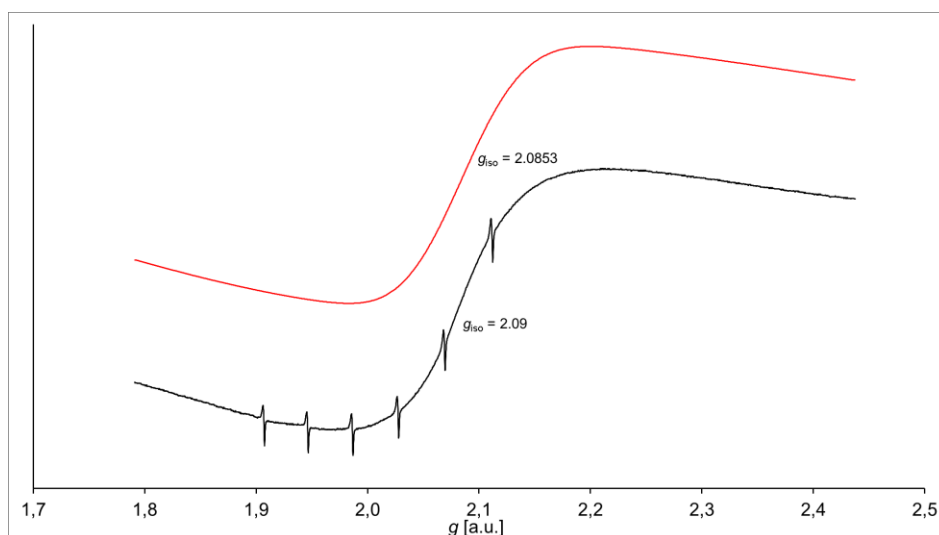


Abbildung 110: X-Band-ESR-Spektrum mit Manganstandard (schwarz) und Simulation (rot) von [FeHyp₂(TMEDA)] (**10**) in C₆D₆ bei Raumtemperatur. Alter der Probe: 43 Tage.

UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen

Eine rotviolette Lösung von **10** in *n*-Heptan wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie analysiert. Das aufgenommene Spektrum wird in Abbildung 111 gezeigt. Neben der intensiven Bande der $\sigma_{\text{SiSi}} \rightarrow \sigma^*_{\text{SiSi}}$ -Anregung^[36f] der Hypersilylgruppe mit $\lambda_{\text{max}} < 200$ nm besitzt **10** weitere Absorptionsbanden mit den Maxima bei 380, 402 und 509 nm. Aufgrund der Absorption von grünem Licht mit einem Maximum bei 509 nm und einer Schulter bei 557 nm ist **10** rotviolett. *Weidleins*^[46] [FeTsi₂] ist ebenfalls rotviolett mit

einem Absorptionsmaximum bei 525 nm. Die Bande wird einem möglicherweise verbotenen d-d-Übergang des Eisens zugeordnet. Bei **10** wird dies auch der Fall sein. Die Extinktionskoeffizienten von **10** (1281, 1435 und 452 L·mol⁻¹·cm⁻¹) sind deutlich höher als die von [FeTsi₂] (90, 55, 15 und 10 L·mol⁻¹·cm⁻¹), da **10** im Gegensatz zu [FeTsi₂] ein tetraedrischer^[36g] Komplex ist.

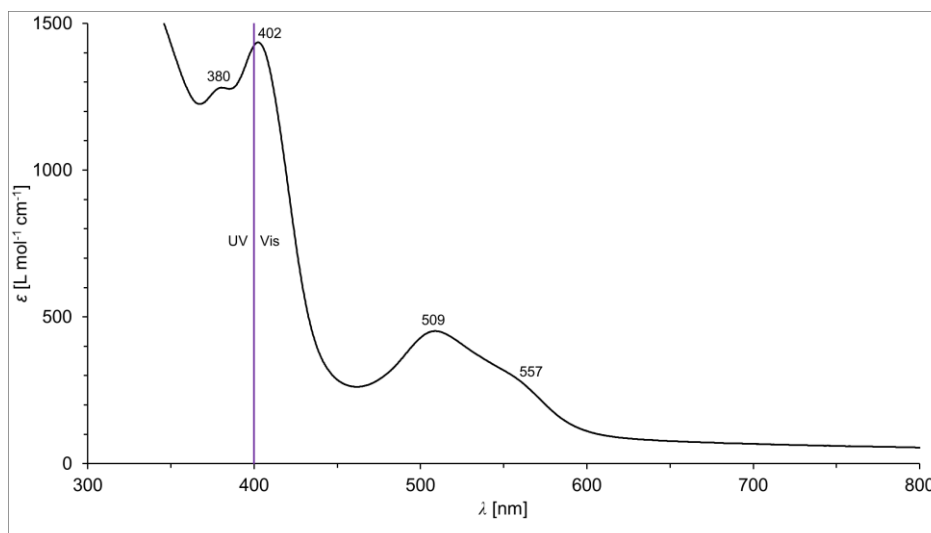
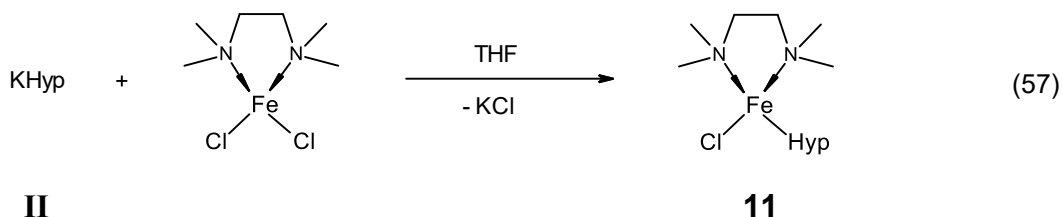


Abbildung 111: UV-Vis-Spektrum von [FeHyp₂(TMEDA)] (**10**) in *n*-Heptan bei Raumtemperatur

Bei Luftkontakt färbte sich die rotviolette Lösung von **10** in *n*-Heptan direkt orange-farben. Die drei Maxima waren verschwunden. Da kein neues Absorptionsmaximum sichtbar war, musste die Farbe von einer fein verteilten unlöslichen Verbindung wie Eisen(III)-hypersilanolat ([Fe(OHyp)₃]; siehe Kapitel 2.2.2.1C) oder Eisenoxiden wie Blutstein (Fe₂O₃) stammen.

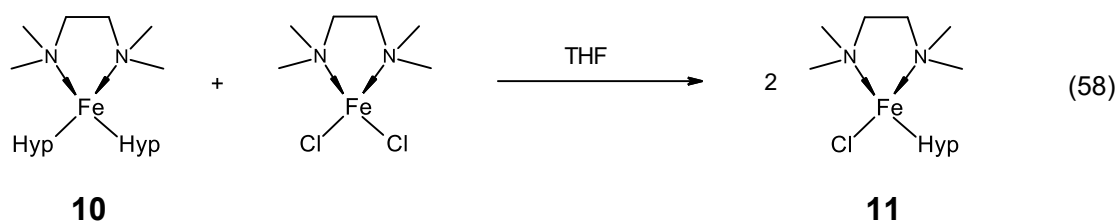
2.2.2.3 Synthese von Chloridohypersilyl(tetramethylethylendiamin)-eisen(II) (**11**)



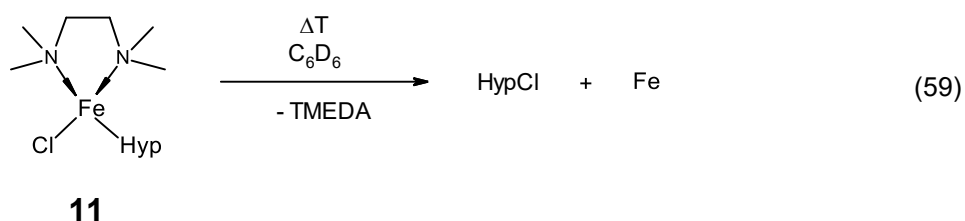
Eine hellgelbe Suspension von FeCl₂ und TMEDA in THF und eine äquimolare hellgelbe Lösung von **II** in THF wurden auf -35°C gekühlt und die Silanidlösung in die eisenhaltige Lösung gegossen, wodurch eine orangefarbene Lösung entstand. Diese wurde zwei Stunden lang gerührt und erwärmte sich während dieser Zeit auf 0°C. Das Lösungsmittel der gelben Lösung, welche farblosen Feststoff enthielt, wurde im dynamischen Vakuum unter Eiswasserkühlung entfernt, wobei sich am Rand des Gefäßes gelber und stellenweise brauner Feststoff absetzte. Der Rückstand wurde eine Stunde lang bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Bei Zugabe von *n*-Heptan entstand eine gelbe Lösung, welche gelben und braunen Feststoff beinhaltete. Diese wurde eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Durch die Filtration über eine G4-Umkehrfritte wurde der braune Feststoff abgetrennt. Das Lösungsmittel des gelben Filtrats wurde im dynamischen Vakuum vollständig entfernt. Hierbei bildete sich eine gelbe kristalline Kruste von **11** am Rand und Boden des Gefäßes. Die Kristalle wurden im Hochvakuum getrocknet.

11 wurde in Form eines gelben kristallinen Feststoffs in einer Ausbeute von 62 % erhalten.

Bei einer zweiten Synthese entstand durch die Zusammengabe stärker konzentrierter Präkursor-Lösungen eine rotviolette Suspension. Diese färbte sich gelb, während sie unter Kühlung (anfangs -30°C, am Ende -12°C) zwei Stunden lang gerührt wurde. Nach dem Entfernen des Tetrahydrofurans konnte kein rotvioletter Feststoff wahrgenommen werden. Somit war, bedingt durch die höhere Konzentration, zuerst [FeHyp₂(TMEDA)] (**10**) entstanden, welches mit [FeCl₂(TMEDA)], seinem eigenen Edukt, zu **11** weiterreagierte (siehe Gleichung 58).



Es wurde nach der NMR-Messung beobachtet, dass in der gelben Deuterobenzol-lösung eine geringe Menge an schwarzem Feststoff ausgefallen war. Dieser konnte mit einem Magneten in der Lösung bewegt werden. Bei dem ferromagnetischen Pulver handelte es sich mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit um elementares Eisen, da beim späteren Aufbrechen des Röhrchens festgestellt wurde, dass der Unterdruck vom Abschmelzen der Probe intakt war. Somit konnte zuvor keine Luft in das NMR-Röhrchen gelangt sein und kein ferromagnetisches Eisenoxid wie Magnetit (Fe_3O_4) entstehen. Bei dieser Zersetzung bildete sich wahrscheinlich, analog zu einem Artikel von *Winter*^[107] aus dem Jahr 2015, in welchem die Thermolyse von Zink(II)-hypersilaniden behandelt wurde, Hypersilylchlorid (HypCl) und elementares Eisen (siehe Gleichung 59). Die Resonanz von HypCl kann aber nicht im ^1H -NMR-Spektrum gesehen werden. Es ist möglich, dass das Signal des Hypersilans diese überlagert, da alle Resonanzen im Spektrum durch die Anwesenheit des paramagnetischen **11** verbreitert sind.



Röntgenkristallographie

Gelbe Kristalle, welche bei -30°C in *n*-Pentan gewachsen waren, konnten röntgenkristallographisch als **11** identifiziert werden. Die Kristallstruktur des Lagefehlordnungs-Konformers mit dem höheren Anteil wird in Abbildung 112 zusammen mit dem Koordinationspolyeder um das Metallion gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 27 aufgelistet. Ein Bild des Lagefehlordnungs-Konformers mit dem geringeren Anteil und die vollständigen Strukturdaten befinden sich im Anhang (Kapitel 8.3.9), eine Zusammenfassung ist in Tabelle 28 zu sehen. Nur die Hypersilylgruppe von **11** ist nicht von der Lagefehlordnung betroffen.

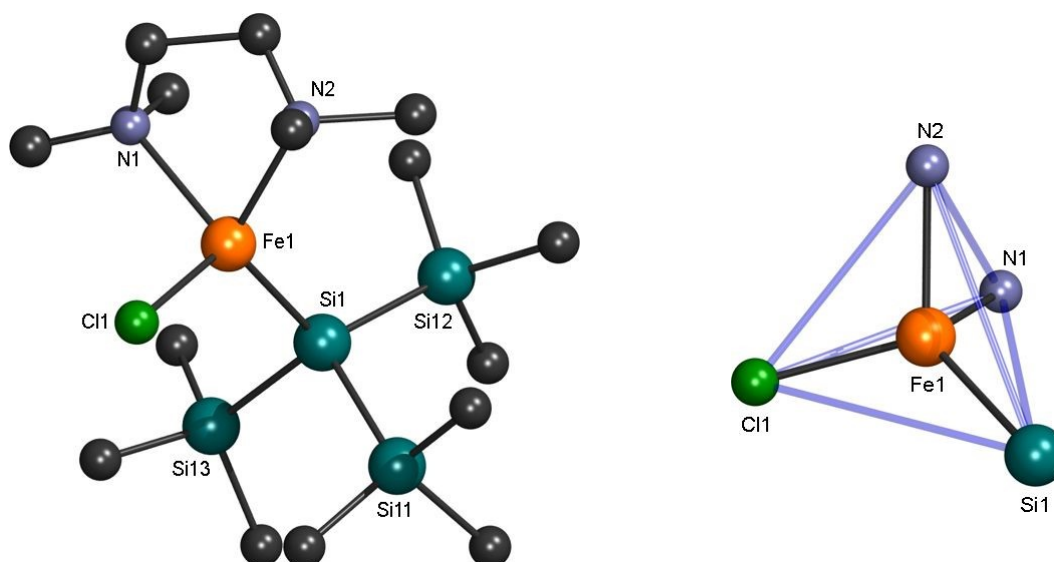


Abbildung 112: Kristallstruktur (links) und Koordinationspolyeder (rechts) von $[\text{FeClHyp}(\text{TMEDA})]$ (**11**), Lagefehlordnungs-Konformer mit 75 % Anteil

Tabelle 27: Ausgewählte Strukturparameter von $[\text{FeClHyp}(\text{TMEDA})]$ (**11**)

Atom-Atom	Länge [Å]	Atom-Atom-Atom	Winkel [°]
Fe1-Cl1	2,254(9)	Cl1-Fe1-Si1	119,6(5)
Fe1-N1	2,25(2)	N1-Fe1-Cl1	105,9(8)
Fe1-N2	2,16(2)	N1-Fe1-Si1	115,3(8)
Fe1-Si1	2,477(6)	N2-Fe1-Cl1	106,8(8)
		N2-Fe1-Si1	119,5(8)
		N1-Fe1-N2	83,5(9)

Tabelle 28: Kristallstrukturdaten von $[\text{FeClHyp}(\text{TMEDA})]$ (**11**)

Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{43}\text{ClFeN}_2\text{Si}_4$	<u>Metrik [Å]</u>
Molmasse [g/mol]	455,17	a 9,60(1)
Temperatur [K]	173(2)	b 11,14(2)
Kristallsystem	monoklin	c 13,00(2)
Raumgruppe	Pn (7)	<u>Metrik [°]</u>
Formeleinheiten	2	α 90
Daten / Parameter	2175 / 224	β 93,39(4)
GOF	1,078	γ 90
R1	0,0838 / 0,1822	
wR2	0,1561 / 0,1888	

Die Kristallstruktur von **11** ist mit der der analogen Zinkverbindung [ZnClHyp(TMEDA)] mit Benzol vergleichbar, aber nicht isostrukturell, da in die Kristalle des Zink(II)-Komplexes Benzol eingelagert wurde. In der Struktur von **11** befindet sich wie bei denen von [MnHyp₂(TMEDA)] (**2**) und [FeHyp₂(TMEDA)] (**10**) kein kokristallisiertes Lösungsmittel. Deren Kristalle bestehen vollständig aus den Produktmolekülen. Das Zink(II)-hypersilanid wurde 2010 von *Baumgartner* und *Marschner*^[106] veröffentlicht. In den Strukturen von **11** und [ZnClHyp(TMEDA)] sind die Metallionen verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Lagefehlordnung in **11** (75 % zu 25 %) betrifft das komplette Molekül mit Ausnahme der Hypersilylgruppe. Bei dem Zink(II)-Komplex ist nur der Hypersilylrest fehlgeordnet (61 % zu 39 %).

Der Chlor-Metall-Silizium-Winkel von **11** (119,6(5)°) ist 1,9 % weiter als der des Zink(II)-hypersilanids (117,36(5)°). Der Stickstoff-Metall-Stickstoff-Winkel von **11** (83,5(9)°) ist mit dem von [ZnClHyp(TMEDA)] (84,5(2)°) vergleichbar. Die Stickstoff-Metall-Chlor-Winkel von **11** (105,9(8)° und 106,8(8)°) sind 5,2-6,0 % größer als die des Zink(II)-Komplexes (99,94(12)° und 101,56(9)°). Die Stickstoff-Metall-Silizium-Winkel von **11** (115,3(8)° und 119,5(8)°) haben ähnliche Werte wie der enge Winkel von [ZnClHyp(TMEDA)] (122,02(10)°) und sind 4,2-7,6 % kleiner als dessen weiter Winkel (124,77(11)°). **11** (2,254(9) Å) und das Zink(II)-silanid (2,2773(12) Å) besitzen vergleichbare Metall-Chlor-Bindungen. Die Metall-Silizium-Bindung von **11** (2,477(6) Å) ist 4,6 % länger als die von [ZnClHyp(TMEDA)] (2,368(1) Å). Die Metall-Stickstoff-Abstände in **11** (2,16(2) und 2,25(2) Å) haben ähnliche Werte wie die im Zink(II)-Komplex (2,133(4) und 2,161(4) Å).

Die Eisen-Silizium-Bindung von **11** ist mit denen von *Tilleys*^[5] Ferrat [NEt₄][FeClHyp₂] (2,488(6) und 2,491(6) Å) vergleichbar. Sie ist 3,1 % kürzer als die von [FeHyp₂(THF)₂] (**9**; 2,5568(9) Å) und 4,2-5,4 % kürzer als die von **10** (2,586(1) und 2,618(1) Å). Der Eisen-Chlor-Abstand ist in **11** und im Ferrat (2,284(6) Å) vergleichbar. Die Eisen-Stickstoff-Bindungen in **11** haben ähnliche Werte wie die in **10** (2,223(4) und 2,232(4) Å) und in *Mulvey* und *Kletts*^[105] [FeMsiz(TMEDA)] (2,241(3) und 2,245(3) Å). Der Chlor-Eisen-Silizium-Winkel von **11** ist 7,1-7,7 % größer als die von [NEt₄][FeClHyp₂] (111,1(2)° und 111,7(2)°). Aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs des Chloridions gegenüber einer Hypersilylgruppe ist dieser Winkel in **11** deutlich kleiner als die Silizium-Eisen-Silizium-Winkel in **10** (130,73(5)°; -8,5 %), **9** (136,57(3)°; -12,4 %) und im Ferrat (136,9(2)°; -12,6 %). Der Stickstoff-Eisen-Stickstoff-Winkel von **11** ist mit

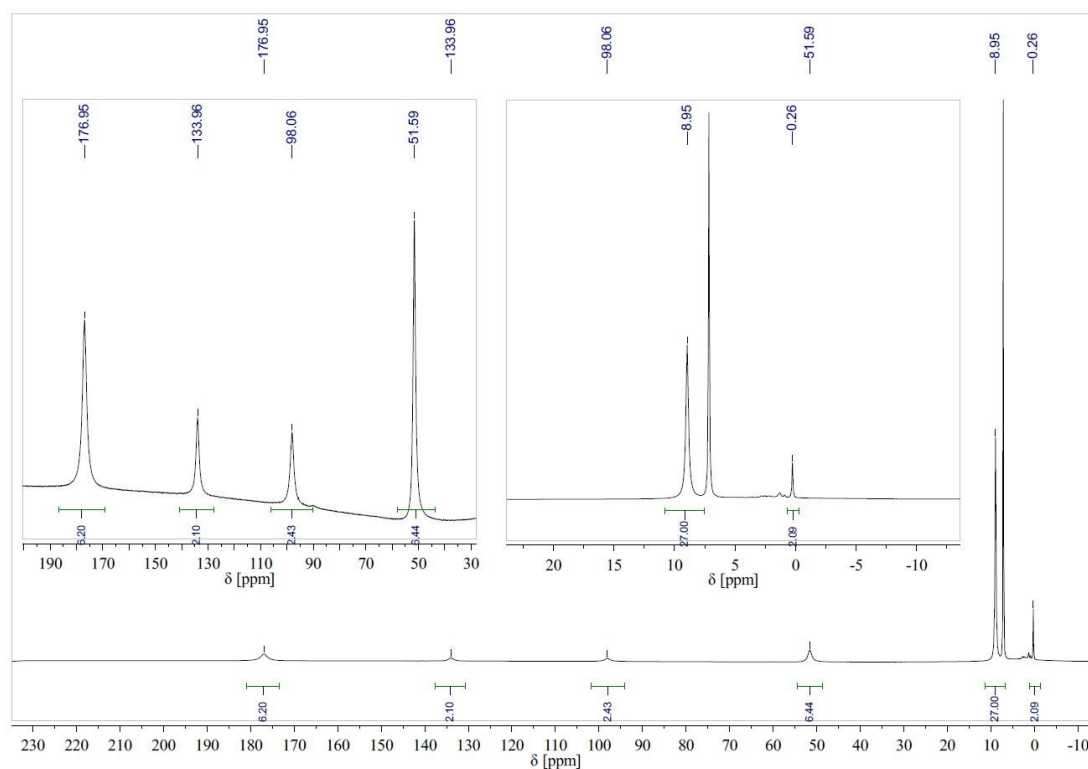
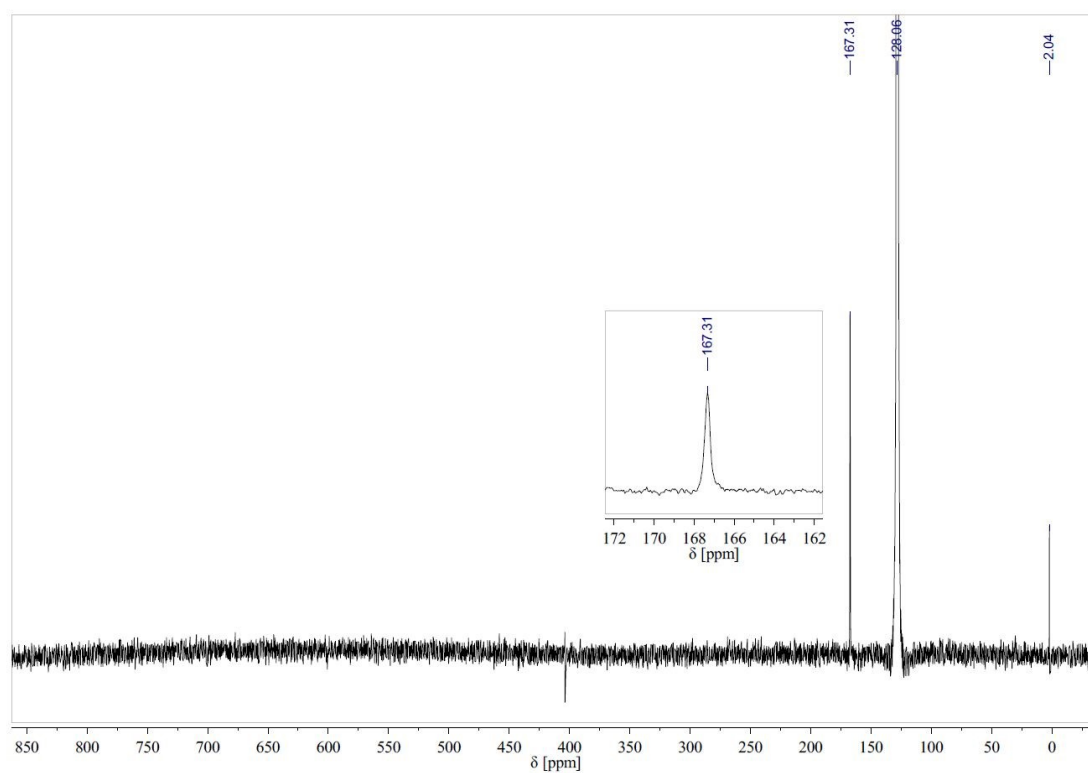
dem von **10** ($80,8(1)^\circ$) vergleichbar und 4,4 % größer als der von $[\text{FeMsi}_2(\text{TMEDA})]$ ($79,98(11)^\circ$).

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Das ^1H -NMR-Spektrum der gelben Lösung von **11** in C_6D_6 (siehe Abbildung 113) zeigt ein Singulett bei 8,95 ppm mit einer Halbwertsbreite von 100 Hz, welches der Hypersilylgruppe am Eisen zugeordnet werden kann, und vier breite Signale im Tieffeld bei 51,59 ppm (Halbwertsbreite 410 Hz), 98,06 ppm (Halbwertsbreite 620 Hz), 133,96 ppm (Halbwertsbreite 490 Hz) und 176,95 ppm (Halbwertsbreite 690 Hz), welche vom koordinierenden TMEDA stammen. Da **11** im Gegensatz zu $[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**10**) prochiral ist, verursacht das Diamin in diesem Spektrum doppelt so viele Signale mit jeweils der halben Intensität. Die Integrale der fünf Resonanzen passen hervorragend zu **11**. Das Signal der Hypersilylgruppe von **11** hat eine höhere chemische bzw. paramagnetische Verschiebung als die entsprechenden Signale von $[\text{FeHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**9**; 7,23 ppm), **10** (5,00 ppm), $[\text{FeHyp}_2(\text{MeLiPr})]$ (**13**; 7,30 ppm; siehe Kapitel 2.2.2.4B) und $[\text{FeHypSdi}(\text{MeLiPr})]$ (**14**; 8,32 ppm; siehe Kapitel 2.2.2.4B). Nur die Hypersilyl-Resonanz von $[\text{FeHypSdi}(\text{TMEDA})]$ (**12**; 13,64 ppm) ist weiter ins Tieffeld verschoben. Die minimale und maximale chemische Verschiebung der Signale des TMEDA von **11** (51,59 und 176,95 ppm) ist geringer als die der analogen Resonanzen von **10** (112,98 und 201,04 ppm) und **12** (115,85 und 243,02 ppm).

Im Spektrum sind weiterhin die Signale von Hypersilan (0,26 und 2,55 ppm) zu sehen. Aufgrund geringer Intensität und paramagnetischer Signalverbreiterung können die Signale von nicht mehr koordinierendem TMEDA zwar zwischen 1,94 und 2,41 ppm wahrgenommen, aber nicht ausgewählt werden. Diese Resonanzen sind Anzeichen einer teilweisen Zersetzung von **11** durch das Abschmelzen des NMR-Röhrchens. Nach der Präparation der NMR-Probe war **11** zu 92,8 % intakt. Somit ist **11** thermisch etwas stabiler und/oder weniger reaktiv als **10**.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **11** in C_6D_6 (siehe Abbildung 114) zeigt neben dem Signal von Hypersilan nur eine Resonanz bei 167,3 ppm, welche der Hypersilylgruppe von **11** zugeordnet werden kann. Die chemische Verschiebung des Signals von **11** liegt zwischen denen von **9** (173,3 ppm) und **10** (122,6 ppm).

Abbildung 113: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{FeClHyp(TMEDA)}]$ (11) in C_6D_6 Abbildung 114: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von $[\text{FeClHyp(TMEDA)}]$ (11) in C_6D_6

Wie bei den anderen beiden Eisenverbindungen können auch hier die Resonanzen des neutralen Liganden aufgrund paramagnetischer Signalverbreiterung nicht gesehen werden.

Aus diesem Grund sind auch keine Signale von **11** im ^{29}Si -NMR-Spektrum sichtbar.

Mößbauerspektroskopische Untersuchungen

11 wurde mößbauerspektroskopisch bei 80 K und 293 K untersucht. Beide Spektren werden in Abbildung 115 dargestellt und beinhalten jeweils nur ein paramagnetisches Dublett ohne ein Anzeichen für Zersetzung. Die Isomerieverschiebung von **11** beträgt 0,695(3) mm/s bei 80 K und 0,600(7) mm/s bei 293 K. Die Quadrupolaufspaltung hat einen Wert von 2,470(6) mm/s bei 80 K und reduziert sich bei 293 K auf 1,61(1) mm/s. Die Mößbauerparameter von **11** liegen im typischen Bereich von high-spin-Eisen(II)-Verbindungen (siehe Kapitel 1.2.3.2).

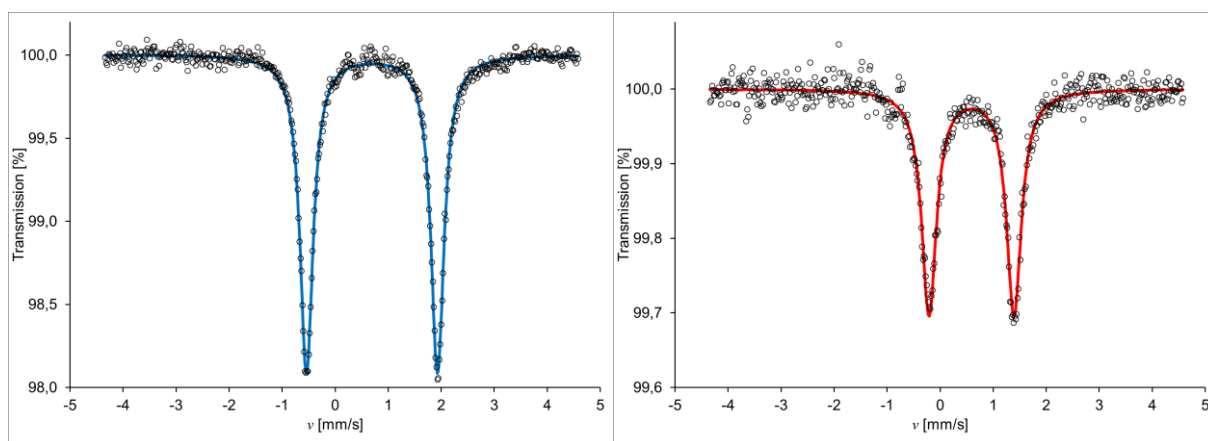


Abbildung 115: Mößbauerspektren von $[\text{FeClHyp}(\text{TMEDA})]$ (**11**) bei 80 K (links) und 293 K (rechts)

Wegen des elektronegativeren Chloridions an Stelle eines Hypersilanidions ist die s-Elektronendichte am Eisenkern von **11** gegenüber der von $[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**10**) reduziert, was in einer höheren Isomerieverschiebung resultiert. **11** ist aufgrund der verschiedenen Liganden weniger symmetrisch als **10**, weshalb dessen Quadrupolaufspaltung größer ist. Bei einem Vergleich der Mößbauerparameter von **10**, **11** und deren Edukt $[\text{FeCl}_2(\text{TMEDA})]$ zeigt sich, wie erwartet, ein nahezu linearer Verlauf der Isomerieverschiebung bei einem schrittweisen Austausch von Chlorid gegen Hypersilanid (siehe Abbildung 116 links). Bei der Auftragung der Quadrupolaufspaltungen

dieser drei Komplexe ist zwar auch eine abnehmende Tendenz sichtbar, aber der Verlauf ist nicht linear (siehe Abbildung 116 rechts). Der Grund dafür ist, dass das Molekül beim ersten Austausch von Chlorid gegen Hypersilanid an Symmetrie verliert (drei verschiedene Liganden), während es bei der zweiten Substitution wieder symmetrischer wird (zwei verschiedene Liganden). Zusätzlich hierzu liegt $[\text{FeCl}_2(\text{TMEDA})]$ nach dessen Kristallstruktur^[55] im Festkörper als Dimer vor, während **10** und **11** Monomere sind. Deshalb hängt die Quadrupolaufspaltung nicht nur von der Anzahl der Chlorid- bzw. Hypersilanidionen ab.

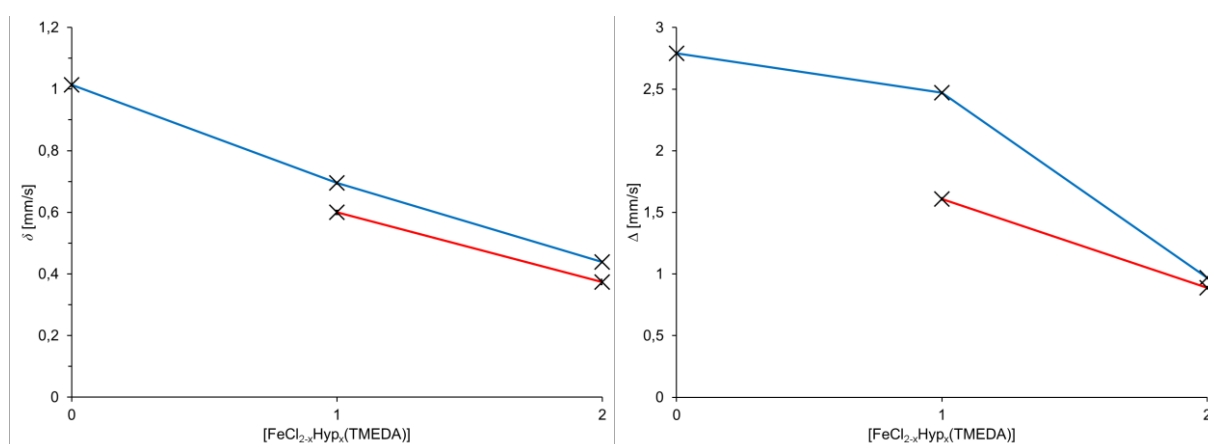


Abbildung 116: Vergleich der Isomerieverschiebungen (links) und Quadrupolaufspaltungen (rechts) von $[\text{FeCl}_2(\text{TMEDA})]$, $[\text{FeClHyp}(\text{TMEDA})]$ (**11**) und $[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**10**) bei 80 K (blau) und 293 K (rot)

ESR-spektroskopische Untersuchungen

Das bei Raumtemperatur aufgenommene X-Band-ESR-Spektrum von **11** in C_6D_6 (die NMR-Lösung am Tag der Probenpräparation) beinhaltet nur ein breites Signal ohne Feinaufspaltung bei einem g -Wert von 2,06 (siehe Abbildung 117). Das Spektrum von **11** ähnelt stark denen von $[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**10**) und $[\text{FeHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**9**), wobei der isotrope g -Wert von **11** (2,06) niedriger ist als der von **9** (2,08) und **10** (2,09).

Die Signale der drei Eisen(II)-hypersilanide befinden sich zwischen den bei Raumtemperatur in Lösung typischen Bereichen von high-spin-Mangan(II)- ($g_{\text{iso}} = 2,00$ -2,01) und high-spin-Cobalt(II)-Verbindungen ($g_{\text{iso}} = 2,16$) (siehe Kapitel 1.2.2.1 und 1.2.4.1).

Der isotrope g -Wert von **11** in C_6D_6 bei Raumtemperatur wurde für die NMR-Probe mittels einer EasySpin-Simulation bestimmt. Dieser beträgt wenige Stunden nach der Probenpräparation $g_{\text{iso}} = 2,0621$ (siehe Abbildung 118). Weitere Daten der Simulation befinden sich im Anhang in Kapitel 8.2.

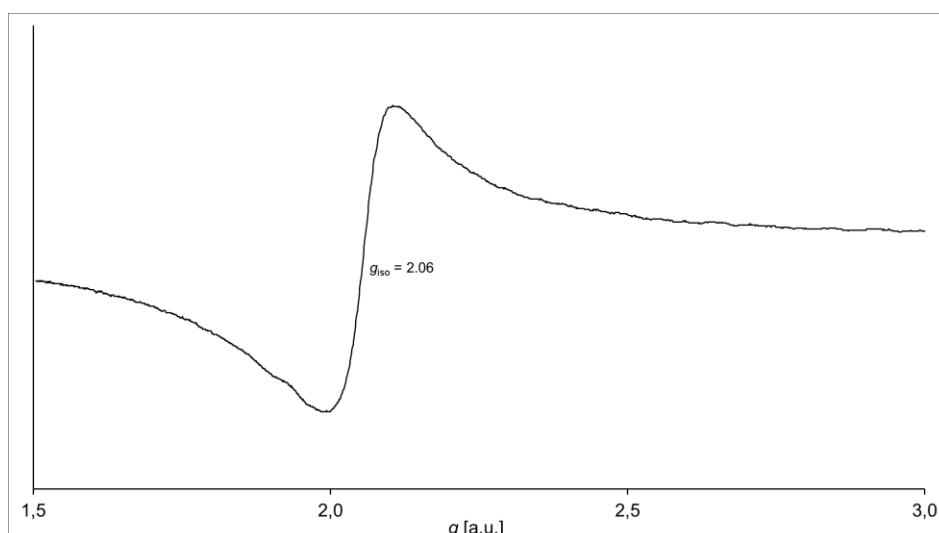


Abbildung 117: X-Band-ESR-Spektrum von [FeClHyp(TMEDA)] (**11**) in C₆D₆ bei Raumtemperatur

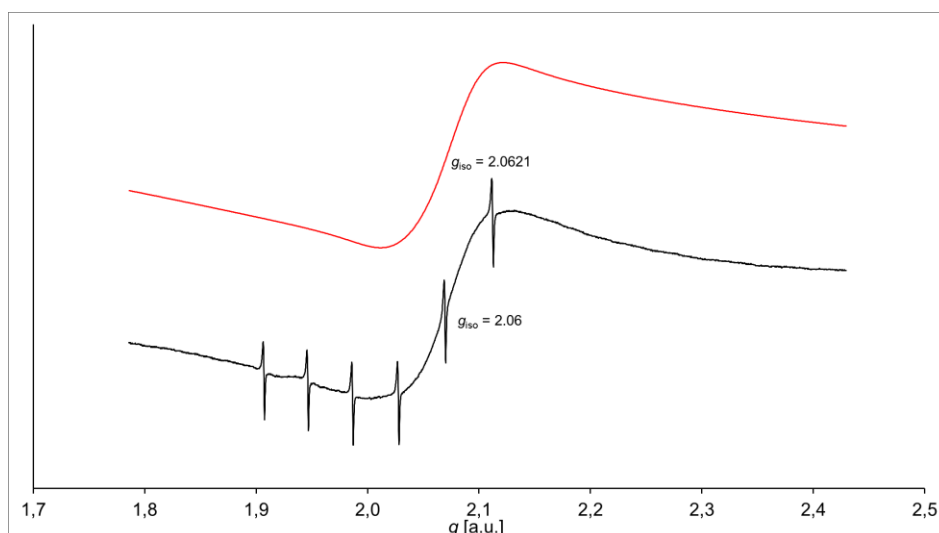


Abbildung 118: X-Band-ESR-Spektrum mit Manganstandard (schwarz) und Simulation (rot) von [FeClHyp(TMEDA)] (**11**) in C₆D₆ bei Raumtemperatur. Alter der Probe: 0 Tage.

UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen

Eine gelbe Lösung von **11** in *n*-Heptan wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie analysiert. Das aufgenommene Spektrum wird in Abbildung 119 gezeigt. Neben der intensiven Bande der $\sigma_{\text{SiSi}} \rightarrow \sigma^*_{\text{SiSi}}$ -Anregung^[36f] der Hypersilylgruppe mit $\lambda_{\text{max}} < 195$ nm besitzt **11** weitere Absorptionsbanden mit einer ausgeprägten Schulter bei 304 nm, einem Maximum bei 410 nm und einer schwachen Schulter bei 488 nm. Aufgrund der Absorption von violetterm und blauem Licht mit dem Maximum bei 410 nm und der benachbarten Schulter ist **11** gelb.

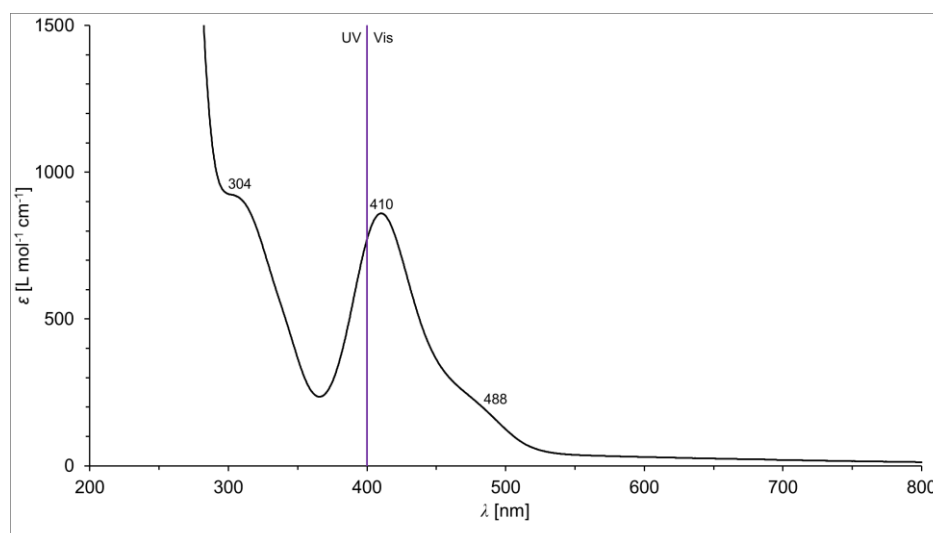


Abbildung 119: UV-Vis-Spektrum von $[\text{FeClHyp(TMEDA)}]$ (**11**) in *n*-Heptan bei Raumtemperatur

Bei Luftkontakt färbte sich die gelbe Lösung von **11** in *n*-Heptan direkt orangefarben. Das Maximum und die beiden Schultern waren verschwunden. Da kein neues Absorptionsmaximum sichtbar war, musste die Farbe von einer fein verteilten unlöslichen Verbindung wie Eisen(III)-hypersilanolat ($[\text{Fe(OHyp)}_3]$; siehe Kapitel 2.2.2.1C) oder Eisenoxiden wie Blutstein (Fe_2O_3) stammen.

2.2.2.4 Synthese von Dihypersilyl(1,3-di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-yliden)eisen(II) (**13**)

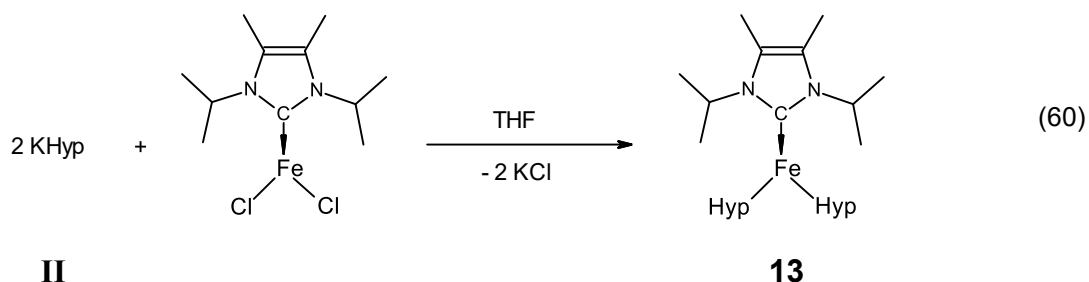
Es wurde zuerst versucht Dihypersilyl(1,3-di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-yliden)eisen(II) ($[\text{FeHyp}_2(\text{Me}^i\text{liPr})]$; **13**) analog zu den anderen in dieser Arbeit vorgestellten Eisen(II)-Komplexen $[\text{FeHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**9**), $[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**10**) und $[\text{FeClHyp(TMEDA)}]$ (**11**) direkt über die Reaktion von Kaliumhypersilanid (KHyp; **II**) mit Eisen(II)-chlorid (FeCl_2) in THF unter Anwesenheit des Carbens Me^iliPr (**IV**) herzustellen (siehe Kapitel 2.2.2.4A). Beim Kontakt der Präkursor-Lösungen wurde aber keine rote (**9** und **10**), gelbe (**11**) oder grüne (**9** nach Entfernung des Reaktionslösungsmittels, Trocknung im Hochvakuum und Zugabe eines Alkans) Suspension erhalten, sondern ein dunkelbraunes Gemisch. Diese Farbe war bei der Synthese von **9** ein Zeichen für die Zersetzung des Komplexes. Im Gegensatz zur ersten Herstellung des Mangan(II)-hypersilanids $[\text{MnHyp}_2(\text{Me}^i\text{liPr})]$ (**4**), in welcher neben dem erwarteten Reaktionsprodukt auch die beiden Nebenprodukte $[\text{MnSdi}_2(\text{Me}^i\text{liPr})_2]$ (**5**) und

$[\{\text{MnHyp}(\text{Me}^i\text{liPr})\}_2(\mu\text{-OH})_2]$ (**6a**) auskristallisierten, konnten in diesem Syntheseversuch keine Kristalle erhalten werden. Es bildete sich nur ein schwarzer Bodensatz.

Da bei der Synthese von **4** direkt aus MnCl_2 auch **5** und **6a** gebildet wurden und der erste Versuch zur analogen Herstellung von **13** aufgrund der dunklen Farbe nicht vielversprechend aussah, wurde nach einem anderen Syntheseweg gesucht. Zu diesem Zeitpunkt konnte **10** bereits reproduzierbar synthetisiert werden. Einige Kristalle davon, welche noch von der ersten Herstellung übrig waren und zu einem geringen Anteil das Nebenprodukt $[\text{FeHypSdi}(\text{TMEDA})]$ (**12**) enthielten, wurden testweise im NMR-Maßstab mit **IV** zusammengegeben und in deuteriertem Benzol gelöst. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der entstandenen dunkelgelben Lösung (die Farbe ähnelte sehr stark der des Filtrats aus Kapitel 2.2.2.4A) zeigte, dass **10** und **12** vollständig durch Ligandenaustausch zu **13** und $[\text{FeHypSdi}(\text{Me}^i\text{liPr})]$ (**14**) reagiert hatten (siehe Kapitel 2.2.2.4B).

Diese Umsetzung wurde anschließend mit neu synthetisiertem **10** im größeren Maßstab in *n*-Heptan durchgeführt (siehe Kapitel 2.2.2.4C). Gegenüber der analogen Reaktion von $[\text{MnHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**2**) mit **IV**, durch welche der NHC-haltige Komplex **4** in kristalliner Form in einer Ausbeute von 98 % isoliert wurde (siehe Kapitel 2.2.1.4B und 3.3.2.3), konnte erneut nur schwarzer Feststoff erhalten werden.

2.2.2.4A Syntheseversuch aus Eisen(II)-chlorid

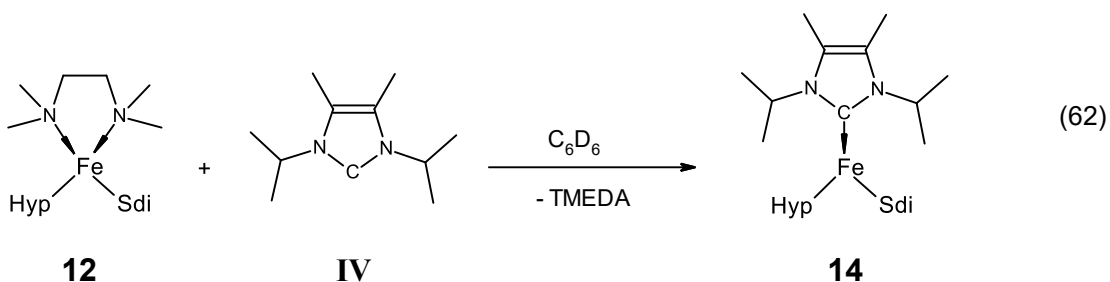
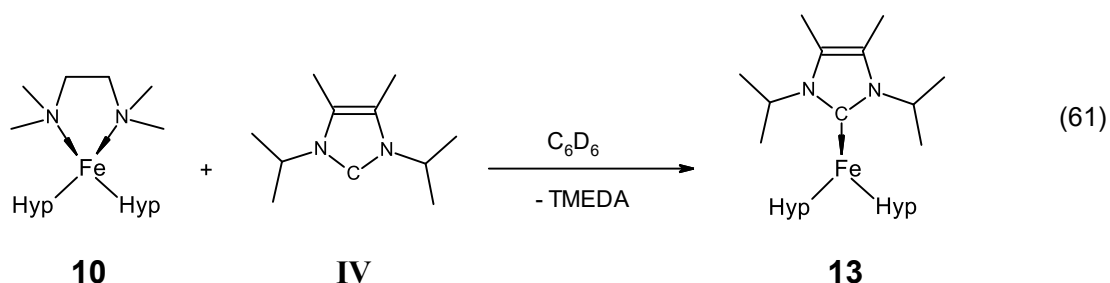


Gleichung 60 zeigt den erwarteten Verlauf der Reaktion.

Eine dunkelbraune Suspension von FeCl_2 und **IV** in THF, die beim Durchleuchten orangefarben aussah, und eine gelbe Lösung von **II** in THF wurden auf -45°C gekühlt und die Hypersilanidlösung in die eisenhaltige Lösung gegossen. Die entstandene dunkelbraune Suspension wurde zweieinhalb Stunden lang gerührt und erwärmte sich während dieser Zeit auf -1°C . Unter Eiswasserkühlung wurde das Lösungsmittel im

dynamischen Vakuum entfernt und der dunkelbraune Rückstand eine Stunde lang im Hochvakuum getrocknet. Auf 0°C gekühltes *n*-Heptan wurde hinzugegeben und die erhaltene Aufschlämmung eine Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt. Durch Filtration über eine G4-Umkehrfritte wurde grauer Feststoff abgetrennt. Das dunkelbraune Filtrat, welches bei dünner Schichtdicke gelb erschien, wurde im dynamischen Vakuum bei Raumtemperatur konzentriert. Am Rand des Gefäßes waren einige helle Mikrokristalle gewachsen und am Boden konnte eine geringe Menge an gelbem Feststoff wahrgenommen werden. Das Gemisch wurde bei -30°C aufbewahrt. Zwei Tage später hatten sich schwarze Ablagerungen am Rand des Schlenkrohrs gebildet. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die überstehende Lösung in ein anderes Gefäß pipettiert, im dynamischen Vakuum weiter konzentriert und sehr langsam auf -60°C heruntergekühlt. Am Boden des Schlenkrohrs lagerte sich erneut schwarzer Feststoff ab. Es konnten keine Kristalle erhalten werden.

2.2.2.4B Synthese aus Dihypersilyl(tetramethylethyldiamin)eisen(II) (**10**) im NMR-Maßstab



Bei Raumtemperatur wurde im NMR-Maßstab rotviolettetes **10**, welches eine geringe Menge an **12** enthielt, mit einem Überschuss an **IV** zusammengegeben und in C_6D_6 gelöst. Es wurde eine dunkelgelbe Lösung erhalten. Der Farbton ähnelte sehr stark dem der Filtrate aus Kapitel 2.2.2.4A und 2.2.2.4C.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Das ^1H -NMR-Spektrum der dunkelgelben Lösung wird in den Abbildungen 120 (Tiefeldbereich) und 121 (Hochfeldbereich) gezeigt. Wie in Abbildung 120 zu sehen ist, sind die Signale von $[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**10**) bei 5,00, 112,98 und 201,04 ppm und die Resonanzen von $[\text{FeHypSdi}(\text{TMEDA})]$ (**12**) bei -4,34, 13,64, 25,33, 115,85, 122,42, 219,62 und 243,02 ppm nicht mehr vorhanden. **10** und **12** haben vollständig mit dem Carben $^{\text{Me}}\text{liPr}$ (**IV**) zu den entsprechenden NHC-haltigen Komplexen $[\text{FeHyp}_2(^{\text{Me}}\text{liPr})]$ (**13**) und $[\text{FeHypSdi}(^{\text{Me}}\text{liPr})]$ (**14**) reagiert.

Das Signal der Hypersilylgruppen von **13** befindet sich bei einer chemischen Verschiebung von 7,30 ppm, die des neutralen Liganden bei 19,11 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 45,16 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) und 63,49 ppm (CCH_3). Die Resonanzen von **13** sind in Abbildung 121 (Teilspektrum oben rechts) markiert. Das Integral des Hypersilyl-Signals von **13** ist zu groß, da es von der Resonanz des unvollständig deuterierten Lösungsmittels teilweise überlagert wird (siehe Abbildung 121, Teilspektrum oben links).

Das Signal bei 0,01 ppm kann den Trimethylsilylgruppen des Siladisylrestes von **14** zugeordnet werden, das bei 8,32 ppm denen der Hypersilylgruppe. Da **14** wegen den zwei unterschiedlichen Silylresten prochiral ist, verursacht dessen koordinierendes Carben doppelt so viele Resonanzen wie das von **13** mit jeweils halber Intensität. Diese befinden sich bei 21,12 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 21,53 (CCH_3), 23,59 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 24,99 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 32,05 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) und 43,28 ppm (CCH_3). Das Signal bei 11,41 ppm könnte aufgrund seiner geringen Intensität vom siliziumgebundenen Wasserstoff der Siladisylgruppe von **14** stammen. Eine sichere Zuordnung kann aber nicht getroffen werden, da die Position und die Intensität der Resonanz nicht markant sind und sich das gesuchte Signal aufgrund der Nähe des Wasserstoffs zum Übergangsmetallzentrum des Komplexes an einer beliebigen Stelle im Spektrum befinden könnte. Es wäre auch möglich, dass das Signal von einem Neben- oder Zerfallsprodukt stammt. Die Resonanzen von **14** sind in Abbildung 121 (Teilspektrum unten rechts) markiert. Zur besseren Übersicht wurden die Integrale in diesem Teilspektrum versechsfacht. Zum Vergleich der Signalintensitäten von **13** und **14** wurde das Signal bei 63,49 ppm in den beiden rechten Teilspektren markiert. Die Flächen der Signale der Hypersilyl- und Siladisylgruppe von **14** sind zu groß (Hyp) bzw. zu klein (Sdi), da diese von den Resonanzen der Hypersilylreste von **13** und HHyp überlagert werden (siehe Abbildung 121, Teilspektren unten links).

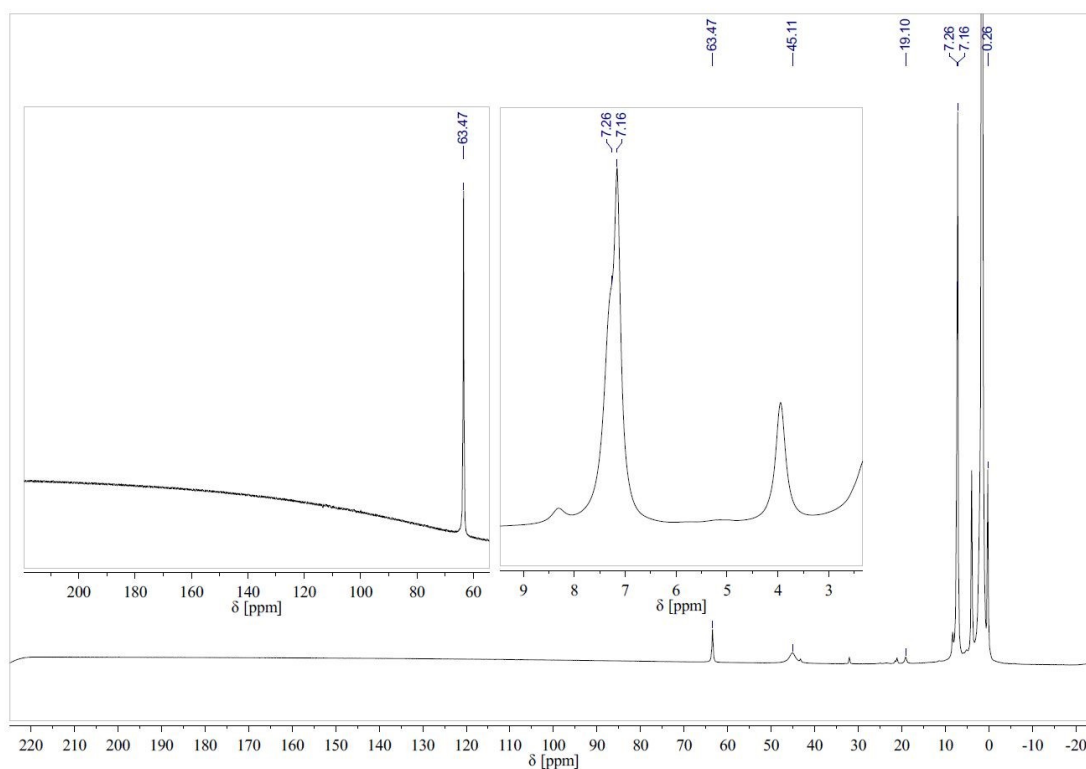


Abbildung 120: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{FeHyp}_2(\text{Me})\text{liPr}]$ (**13**) und $[\text{FeHypSdi}(\text{Me})\text{liPr}]$ (**14**) in C_6D_6 , Tiefeld

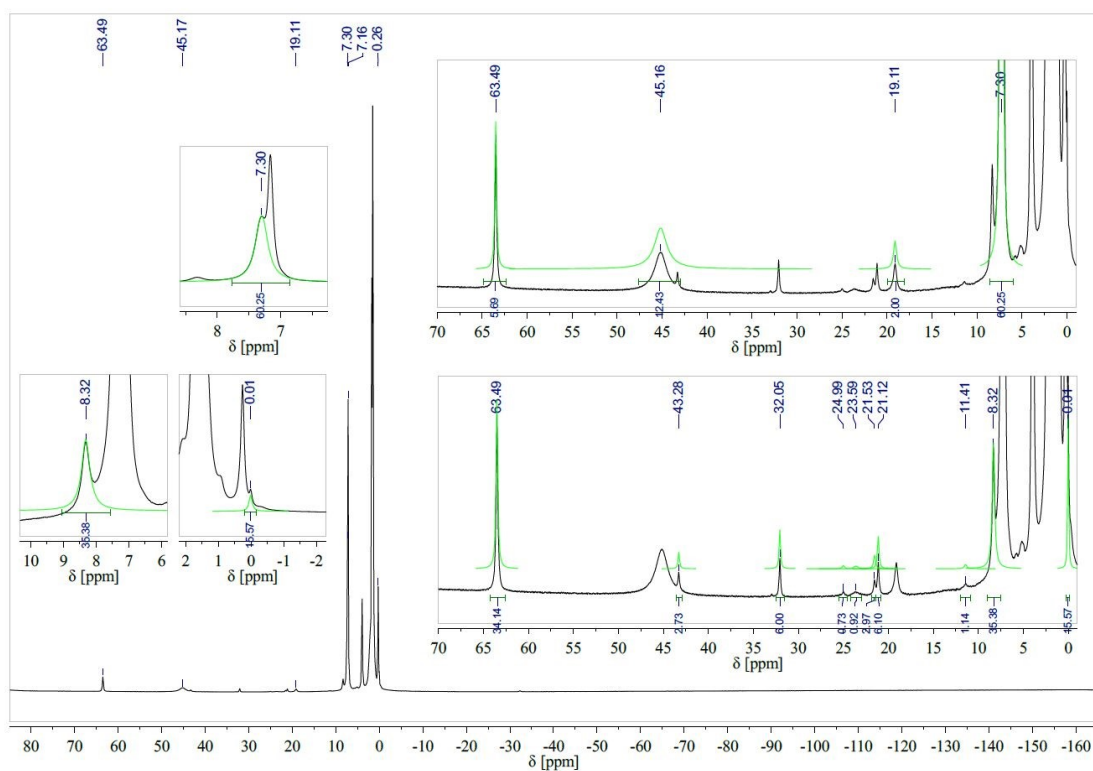


Abbildung 121: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{FeHyp}_2(\text{Me})\text{liPr}]$ (**13**) und $[\text{FeHypSdi}(\text{Me})\text{liPr}]$ (**14**) in C_6D_6 , Hochfeld

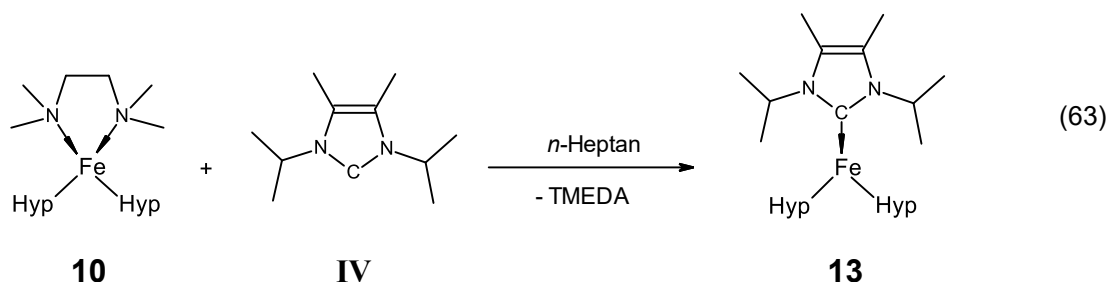
Das Signal der Hypersilylgruppen von **13** weist eine größere chemische Verschiebung auf als das von **10**. Diese ist aber mit der von $[\text{FeHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**9**; 7,23 ppm) fast identisch. Die Resonanzen der Hypersilyl- und Siladisylreste von **14** liegen näher beieinander als die von **12**. Die Signale der NHC-Liganden von **13** (19 bis 64 ppm) und **14** (21 bis 44 ppm) befinden sich in einem ähnlichen Bereich und haben eine deutlich niedrigere chemische bzw. paramagnetische Verschiebung als die Resonanzen der TMEDA-Liganden von **10** (112 bis 202 ppm) und **12** (115 bis 244 ppm).

Die Probe bestand zu 84 % aus **13** und zu 16 % aus **14**.

Im Spektrum sind weiterhin die Signale von **IV** (1,51, 1,73 und 3,95 ppm), welches im Überschuss eingesetzt wurde, und Hypersilan (0,26 ppm) zu sehen. Nach einem Vergleich der Signalfächen war die Probe nur zu 62 % intakt. Entweder sind **13** und **14** temperaturempfindlicher und/oder reaktiver als die anderen in dieser Arbeit besprochenen Eisen(II)-Verbindungen oder die verwendeten rotvioletten Kristalle waren, da diese 266 Tage zuvor isoliert wurden, teilweise zersetzt. Optisch schienen diese aber in einem guten Zustand zu sein. Die Signale von nicht mehr koordinierendem TMEDA können im Spektrum nicht gesehen werden, da die Resonanzen des im Überschuss verwendeten Carbens diese verdecken.

Ein Signal bei -32,29 ppm ist nicht zuordenbar. Wegen der geringen Fläche kann die Resonanz nicht zu **13** gehören. Deren Intensität würde zu einem der beiden Signale der Methylgruppen an der Doppelbindung im NHC-Liganden von **14** passen. Es ist aber wahrscheinlicher, dass diese bei 21,53 und 43,28 ppm sind, da die entsprechende Resonanz von **13** bei 63,49 ppm zu finden ist. Somit stammt das Signal bei -32,29 ppm mit hoher Wahrscheinlichkeit von einem unbekanntem Zerfalls- oder Nebenprodukt.

Der hohe Zersetzungsgrad der NMR-Probe liefert eine mögliche Erklärung dafür, warum in den Syntheseversuchen im größeren Maßstab (siehe Kapitel 2.2.2.4A und 2.2.2.4C) kein Reaktionsprodukt isoliert werden konnte. Es wäre denkbar, dass **13** bei Raumtemperatur instabil ist.

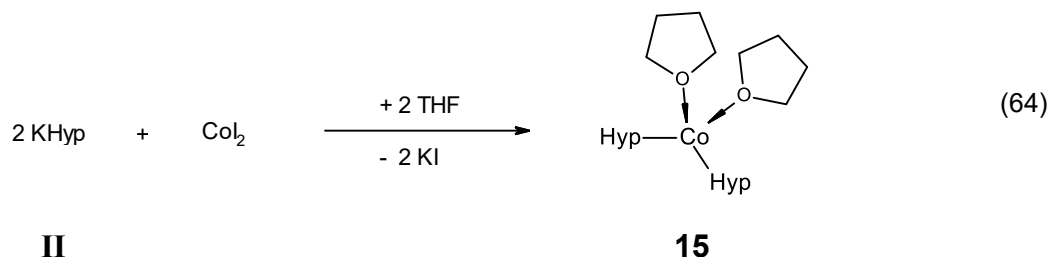
2.2.2.4C Syntheseversuch aus Dihypersilyl(tetramethylethylendiamin)-eisen(II) (**10**)

Gleichung 63 zeigt den erwarteten Verlauf der Reaktion.

Bei Raumtemperatur wurde eine farblose bis hellgelbe Lösung von **IV** in *n*-Heptan auf rotviolett **10** gegossen. Die erhaltene dunkle gelbgrüne Suspension wurde andert-halb Stunden lang gerührt und anschließend über eine G4-Umkehrfritte filtriert. Nach dem Entfernen einer geringen Menge an schwarzem Feststoff wurde das dunkel-braune Filtrat im dynamischen Vakuum konzentriert und anschließend bei 22°C auf-bewahrt. Innerhalb von drei Tagen hatte sich am Rand des Gefäßes eine dunkel-braune mikrokristalline Kruste gebildet, die beim Durchleuchten gelb erschien. Durch langsames Herunterkühlen des Gemisches auf -60°C konnten keine größeren Kris-talle erhalten werden.

Da bei der analogen Reaktion von **IV** mit [MnHyp₂(TMEDA)] (**2**) direkt nach der Konzentration des Filtrats das erwartete Reaktionsprodukt kristallisierte, wurde ver-mutet, dass das in der Lösung enthaltene TMEDA die Kristallisation von **13** stört. Daher wurde das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum vollständig entfernt und das erhal-tene dunkelbraune Öl im Hochvakuum getrocknet. *n*-Heptan wurde hinzugegeben und das dunkle Gemisch zwei Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Durch die Filtra-tion über eine G4-Umkehrfritte wurde erneut schwarzer Feststoff abgetrennt. Das dunkelbraune Filtrat wurde im dynamischen Vakuum stark konzentriert und anschlie-ßend bei 22°C aufbewahrt. Es konnten keine Kristalle erhalten werden.

2.2.3 Cobalt(II)-hypersilanide

2.2.3.1 Syntheseversuch von Dihypersilylbis(tetrahydrofuran)-cobalt(II) (**15**)

Gleichung 64 zeigt den erwarteten Verlauf der Reaktion.

Eine gelbe Lösung von **II** in THF wurde zu einer türkisfarbenen Lösung von CoI_2 in THF gegeben, wodurch direkt eine dunkelbraune Lösung entstand, welche hellen Feststoff enthielt. Die Suspension wurde zwei Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über eine G4-Umkehrfritte filtriert. Der Filtrerrückstand wurde mit THF gewaschen. Eine Probe des dunkelbraunen Filtrats wurde ESR-spektroskopisch untersucht. Ein Viertel der THF-Lösung wurde in ein anderes Schlenkrohr dekantiert, im dynamischen Vakuum konzentriert und bei -80°C kristallisierte aus dieser $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ (**I**) in Form farbloser Würfel aus. Das Lösungsmittel des verbleibenden Filtrats wurde im dynamischen Vakuum vollständig entfernt und der Rückstand über Nacht im Hochvakuum getrocknet, wodurch dunkelbrauner Feststoff erhalten wurde. Nach der Zugabe von *n*-Pentan wurde das Gemisch eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über eine G4-Umkehrfritte filtriert. Der hierdurch entfernte schwarze Feststoff war nicht in weiterem *n*-Pentan lösbar. Das dunkelbraune Filtrat wurde im dynamischen Vakuum konzentriert und bei -80°C aufbewahrt. Es konnten keine Kristalle erhalten werden.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der dunkelbraunen Lösung des gleichfarbigen Feststoffs in C_6D_6 zeigt nur Hypersilan (HHyp).

Bei Luftkontakt der dunkelbraunen *n*-Pentan- und THF-Lösungen konnte, gegenüber den Filtraten aus den Syntheseversuchen von $[\text{CoHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**16**; siehe Kapitel 2.2.3.2) und $[\text{CoHyp}_2(\text{MeLiPr})]$ (**17**; siehe Kapitel 2.2.3.3), keine Farbveränderung beobachtet werden. Daher ist davon auszugehen, dass ein Großteil von **15** zersetzt gewesen ist. Eine ähnliche Farbe war bei den Syntheseversuchen des analogen

Eisen(II)-Komplexes $[\text{FeHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**9**) ein Zeichen für die Zersetzung des Reaktionsproduktes. Wahrscheinlich ist **15** wie **9** aufgrund von Etherspaltung^[3c] instabil bei Raumtemperatur.

ESR-spektroskopische Untersuchungen

Das bei Raumtemperatur aufgenommene X-Band-ESR-Spektrum der filtrierten THF-Reaktionslösung des Syntheserversuchs von **15** beinhaltet nur ein breites Signal ohne Feinaufspaltung bei einem g -Wert von 2,14 (siehe Abbildung 122, rotes Spektrum). Der berechnete g -Wert ist typisch für eine high-spin-Cobalt(II)-Verbindung (siehe Kapitel 1.2.4.1). Da CoI_2 unter den gleichen Messbedingungen kein Signal verursacht, muss das breite Signal von einem Reaktionsprodukt stammen.

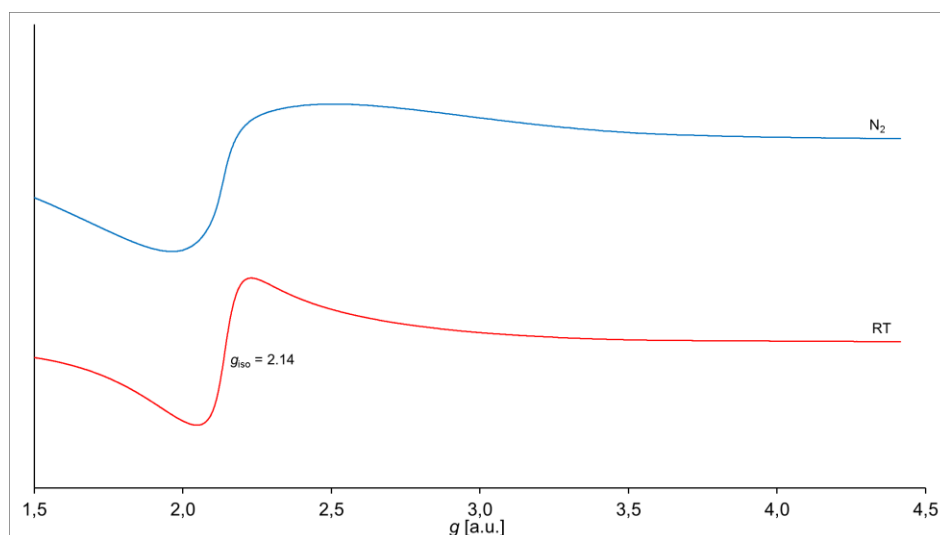
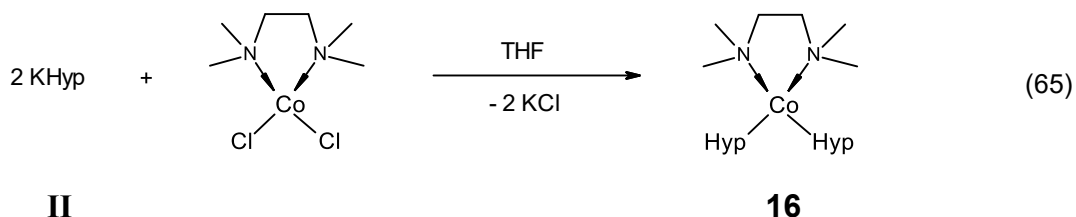


Abbildung 122: X-Band-ESR-Spektren der THF-Reaktionslösung des Syntheserversuches von $[\text{CoHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**15**) aus CoI_2 bei Raumtemperatur (rot) und Stickstoffkühlung (blau)

Die Probe wurde auch unter Stickstoffkühlung untersucht (siehe Abbildung 122, blaues Spektrum). Durch die tiefe Temperatur wird das Signal des Cobalt-Komplexes wie das von $[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**10**; siehe Kapitel 2.2.2.2) nur breiter und asymmetrisch, es findet keine Aufspaltung in mehrere Signale wie bei den Mangan(II)-hypersilaniden **IX**, **2** und **4** statt. Ein Teil des breiten Signals befindet sich außerhalb des maximalen Messbereichs des verwendeten Spektrometers ($g < 1,5$ bzw. $B > 450$ mT), weshalb keine Aussage über diesen Bereich getroffen werden kann.

2.2.3.2 Syntheseversuch von Dihypersilyl(tetramethylethylendiamin)-cobalt(II) (**16**)



Gleichung 65 zeigt den erwarteten Verlauf der Reaktion.

Eine blaue Lösung von CoCl_2 und TMEDA in THF und eine gelbe Lösung von **II** in THF wurden auf -30°C gekühlt und die Silanidlösung in die cobalthaltige Lösung gegossen. Es entstand eine dunkelgelbe Suspension, welche zwei Stunden lang gerührt wurde und sich während dieser Zeit auf -7°C erwärmte. Unter Eiswasserkühlung wurde das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum entfernt und der gelbe bis gelbgrüne Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Auf 0°C gekühltes *n*-Heptan wurde hinzugegeben und die entstandene dunkelgelbe Aufschlammung eine Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt. Durch Filtration über eine G4-Umkehrfritte wurde grauer Feststoff entfernt. Das gelbgrüne Filtrat wurde im dynamischen Vakuum konzentriert, wobei sich am Rand des Schlenkrohrs eine geringe Menge an gelbem Feststoff absetzte. Das Gemisch wurde bei -60°C aufbewahrt. Es bildeten sich keine Kristalle, es lagerte sich nur schwarzer Feststoff an der Gefäßwand ab.

Die filtrierte *n*-Heptan-Lösung färbte sich bei Luftkontakt direkt intensiv blau. Somit musste sich definitiv ein Cobalt-Komplex im gelbgrünen Filtrat befunden haben.

In einer blau gewordenen *n*-Pentan-Lösung aus einem früheren Syntheseversuch bildeten sich bei -30°C Kristalle, welche blau erschienen. Diese stellten sich aber als verwachsene farblose Plättchen heraus, zwischen denen sich etwas von der blauen Mutterlauge befand. Die Kristallstruktur konnte nicht gelöst werden.

Nach Entfernen des Lösungsmittels im dynamischen Vakuum blieb ein dunkelblaues Öl zurück, welches nicht weiter untersucht wurde.

ESR-spektroskopische Untersuchungen

Das bei Raumtemperatur aufgenommene X-Band-ESR-Spektrum der THF-Reaktionslösung des Syntheseversuchs von **16** beinhaltet nur ein breites Signal ohne Feinaufspaltung bei einem g -Wert von 2,15 (siehe Abbildung 123). Der berechnete g -Wert ist typisch für eine high-spin-Cobalt(II)-Verbindung (siehe Kapitel 1.2.4.1).

Da $[\text{CoCl}_2(\text{TMEDA})]$ unter den gleichen Messbedingungen kein Signal verursacht, muss das breite Signal von einem Reaktionsprodukt stammen.

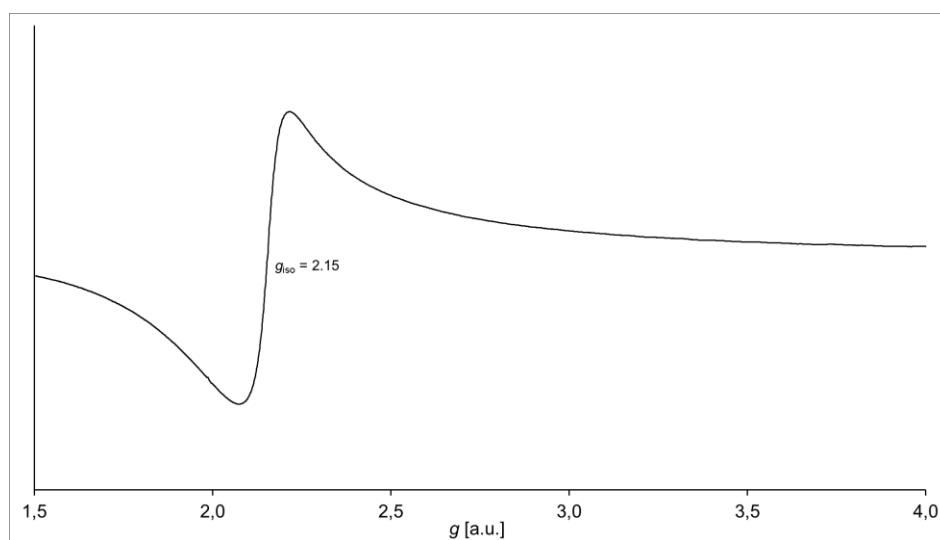
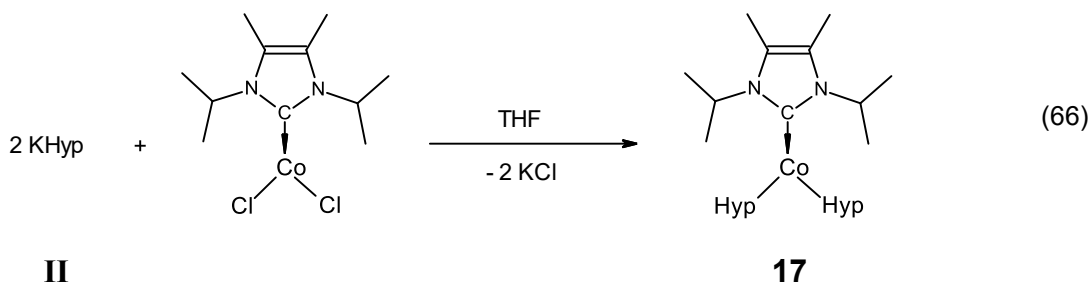


Abbildung 123: X-Band-ESR-Spektrum der THF-Reaktionslösung des Syntheseversuches von $[\text{CoHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**16**) aus CoCl_2 bei Raumtemperatur

2.2.3.3 Syntheseversuch von Dihypersilyl(1,3-di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-yliden)cobalt(II) (**17**)

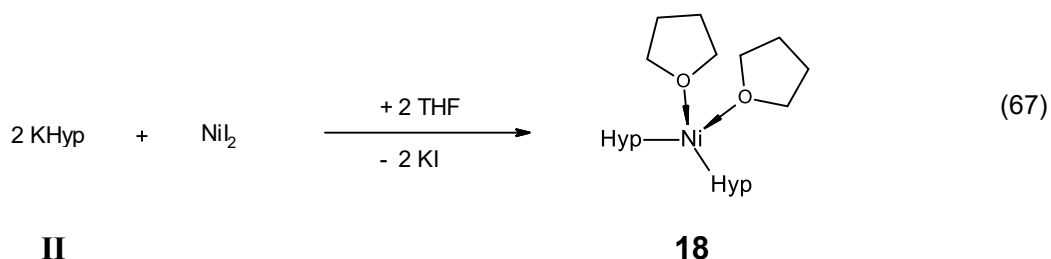


Gleichung 66 zeigt den erwarteten Verlauf der Reaktion.

Eine schwarze Suspension von CoCl_2 und **IV** in THF, die beim Durchleuchten blau erschien, und eine gelbe Lösung von **II** in THF wurden auf -45°C gekühlt und die Hypersilanidlösung in die cobalthaltige Lösung gegossen. Die entstandene schwarze Aufschlämmung wurde zwei Stunden lang gerührt und erwärmte sich während dieser Zeit auf -9°C . Unter Eiswasserkühlung wurde das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum entfernt und der schwarze Rückstand eine Stunde lang im Hochvakuum getrocknet. Auf 0°C gekühltes *n*-Heptan wurden hinzugegeben und die erhaltene schwarze Suspension eine Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt. Durch Filtration über eine G4-Umkehrfritte wurde grauer Feststoff abgetrennt. Das schwarze Filtrat wurde bei Raumtemperatur im dynamischen Vakuum konzentriert. An der Gefäßwand setzte sich hierbei eine geringe Menge an gelbem Feststoff ab und am Boden befand sich rotes Öl. Das Gemisch wurde bei -30°C aufbewahrt. Drei Tage später hatten sich schwarze Ablagerungen am Rand des Schlenkrohrs gebildet und die Lösung war rot. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die dunkle rosafarbene Lösung in ein anderes Gefäß pipettiert und wieder bei -30°C aufbewahrt. Es konnten keine Kristalle erhalten werden, es setzte sich erneut nur schwarzer Feststoff an der Wand des Schlenkrohrs ab.

Die filtrierte *n*-Heptan-Lösung färbte sich bei Luftkontakt direkt intensiv blau und wurde sehr heiß. Somit musste sich definitiv ein Cobalt-Komplex im dunklen rosafarbenen Filtrat befunden haben.

2.2.4 Nickel(II)-hypersilanide

2.2.4.1 Syntheseversuch von Dihypersilylbis(tetrahydrofuran)-nickel(II) (**18**)

Gleichung 67 zeigt den erwarteten Verlauf der Reaktion.

Eine gelbe Lösung von **II** in THF wurde zu einer dunklen rotbraunen Lösung von NiI₂ in THF gegeben. Es fiel direkt heller Feststoff aus und die Lösung färbte sich dunkelbraun, fast schwarz. Die Suspension wurde zwei Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend über eine Kälteedestillation entfernt. Der Rückstand aus hellem und dunkelbraunem Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet und bei -60°C aufbewahrt.

Das bei Raumtemperatur aufgenommene X-Band-ESR-Spektrum der THF-Reaktionslösung beinhaltet nur das scharfe Signal des Hypersilylradikals bei einem *g*-Wert von 2,0056.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Das Feststoffgemisch konnte nur unvollständig in C₆D₆ gelöst werden. Es wurde eine beigefarbene Lösung erhalten, welche dunkelbraunes Pulver enthielt. Da neben neutralen Komplexen auch Metallate in C₆D₆ löslich sind, handelte es sich bei dem dunkelbraunen Feststoff wahrscheinlich um elementares Nickel.

Das ¹H-NMR-Spektrum der Probe (siehe Abbildung 124) beinhaltet neben den Resonanzen der beiden radikalischen Zersetzungsprodukte^{[47][68]} Si(SiMe₃)₄ (**I**; 0,27 ppm) und Hyp-Hyp (0,33 ppm) Signale bei 0,01, 0,34 und 0,37 ppm, welche nicht zugeordnet werden können. Selbst wenn es sich hierbei um die Resonanzen intakter Reaktionsprodukte handeln sollte, ist deren Anteil, verglichen mit der Menge an entstandenem **I**, gering. Weitere intensive Signale befinden sich in diesem Spektrum bei 0,92, 0,97, 1,35 und 1,37 ppm. Da diese Resonanzen die chemischen Verschiebungen von Apiezon H oder Alkanen aufweisen, aber kein *n*-Pentan oder *n*-Heptan eingesetzt wurde, muss davon ausgegangen werden, dass die Signale von Schliff fett stammen.

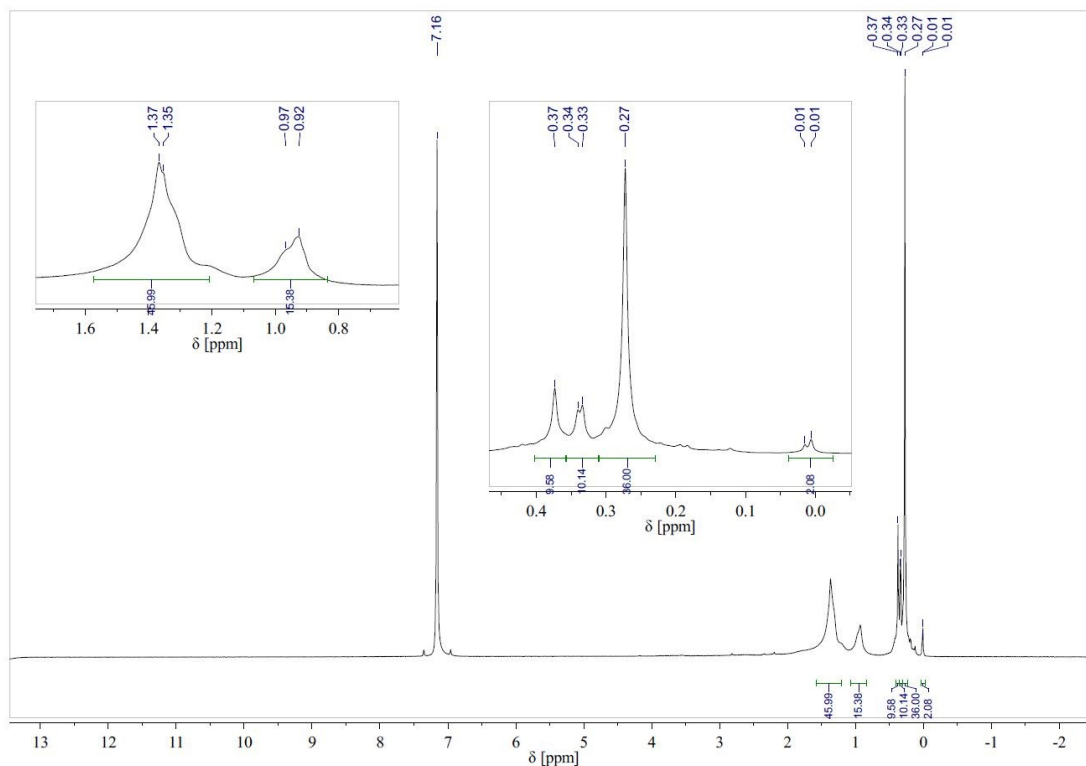
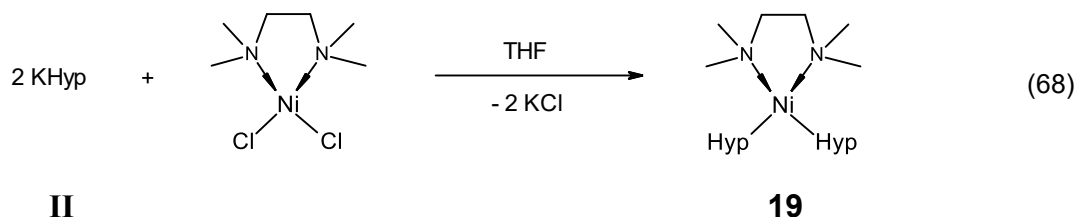


Abbildung 124: ^1H -NMR-Spektrum des Feststoffgemisches aus dem Syntheseversuch von $[\text{NiHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**18**) in C_6D_6

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ausschließlich die Resonanz von **I** bei 2,9 ppm.

Im $^1\text{H}, ^{29}\text{Si}$ -HSQC-NMR-Spektrum können nur die Signale von **I** (–135,8 und –9,8 ppm) und Hyp-Hyp (–135,3 und –9,9 ppm) gesehen werden.

Wahrscheinlich ist **18** instabil bei Raumtemperatur und zersetzt sich unter homolytischer Bindungsspaltung in elementares Nickel und Hypersilylradikale.

2.2.4.2 Syntheseversuch von Dihypersilyl(tetramethylethylendiamin)-nickel(II) (**19**)

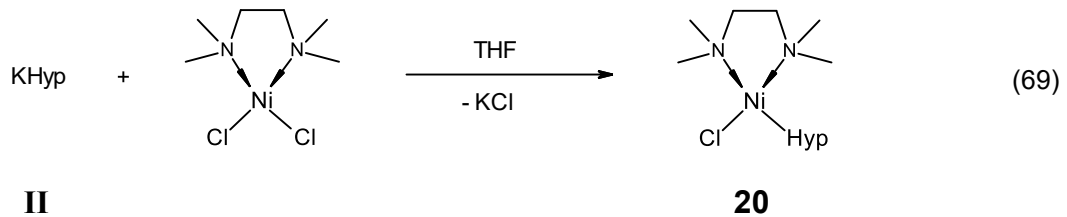
Gleichung 68 zeigt den erwarteten Verlauf der Reaktion.

Eine gelbgrünen Feststoff enthaltende rosafarbene Lösung von NiCl_2 und TMEDA in THF und eine gelbe Lösung von **II** in THF wurden auf -30°C gekühlt und die Silanidlösung in die nickelhaltige Lösung gegossen, wodurch eine sehr dunkle gelbgrüne Suspension entstand. Das Gemisch wurde zwei Stunden lang gerührt und erwärmte sich während dieser Zeit auf -3°C . Unter Eiswasserkühlung wurde das Lösungsmittel der dunklen gelbbraunen Aufschlämmung im dynamischen Vakuum entfernt, wobei sich am Rand des Gefäßes gelber und brauner Feststoff absetzte. Der Rückstand wurde im Hochvakuum getrocknet. Auf 0°C gekühltes *n*-Heptan wurde hinzugegeben und die entstandene Suspension eine Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt. Durch Filtration über eine G4-Umkehrfritte wurde grauer und brauner Feststoff entfernt. Das dunkle gelborangefarbene Filtrat wurde bei Raumtemperatur im dynamischen Vakuum konzentriert. Hierbei bildeten sich am Rand und Boden des Gefäßes gelbe Mikrokristalle. Das Gemisch wurde bei -30°C aufbewahrt, wodurch eine kristalline Kruste entstand. Auf den Kristallen am Boden befand sich einige Tage später schwarzer Feststoff, möglicherweise elementares Nickel. Die gelben Kristalle konnten röntgenkristallographisch nicht identifiziert werden, da diese sehr klein und verwachsen waren. Bis zu einem weiteren Messtermin hatten sich die Kristalle bei -30°C in ein dunkelbraunes oder schwarzes Öl umgewandelt.

Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit in Alkanen handelte es sich bei den gelben Kristallen wahrscheinlich um einen neutralen Komplex wie **19** und bei dem braunen Feststoff um ein Metallat und/oder elementares Nickel.

Fischer's^[66] $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\{\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{SiMe}_2)]$ war ebenfalls gelb. Die Farbe des Nickel(II)-hypersilanids $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Hyp}(\text{PMe}_3)]$ ^[66] wurde nicht angegeben.

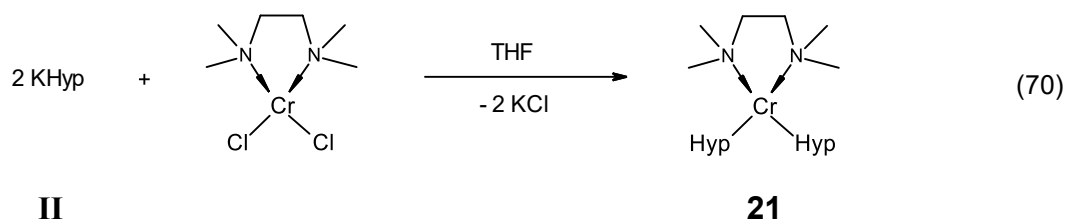
2.2.4.3 Syntheseversuch von Chloridohypersilyl(tetramethylethylen-diamin)nickel(II) (**20**)



Gleichung 69 zeigt den erwarteten Verlauf der Reaktion.

Eine gelbgrünen Feststoff enthaltende rosafarbene Lösung von NiCl_2 und TMEDA in THF und eine äquimolare gelbe Lösung von **II** in THF wurden auf -30°C gekühlt und die Silanidlösung in die nickelhaltige Lösung gegossen, wodurch eine dunkelbraune Suspension entstand. Das Gemisch wurde zwei Stunden lang gerührt und erwärmte sich während dieser Zeit auf -5°C . Unter Eiswasserkühlung wurde das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum entfernt, wobei sich an der Gefäßwand brauner und farbloser Feststoff absetzte. Der Rückstand wurde im Hochvakuum getrocknet und nahm eine graue Färbung an. Auf 0°C gekühltes *n*-Heptan wurde hinzugegeben und die entstandene dunkelbraune Suspension eine Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt. Durch Filtration über eine G4-Umkehrfritte wurde schwarzer Feststoff entfernt. Das gelborangefarbene Filtrat wurde bei Raumtemperatur im dynamischen Vakuum konzentriert. Hierbei setzte sich an der Wand des Schlenkrohrs farbloser Feststoff ab und die Lösung färbte sich intensiver orangefarben. Das Gemisch wurde bei -30°C aufbewahrt. Es konnten keine Kristalle erhalten werden.

2.2.5 Chrom(II)-hypersilanide

2.2.5.1 Syntheseversuch von Dihypersilyl(tetramethylethylendiamin)-chrom(II) (**21**)

Gleichung 70 zeigt den erwarteten Verlauf der Reaktion.

Eine türkisfarbene Suspension von CrCl_2 und TMEDA in THF und eine gelbe Lösung von **II** in THF wurden auf -30°C gekühlt und die Silanidlösung in die chromhaltige Lösung gegossen. Die entstandene dunkelgelbe Lösung, welche blauen Feststoff enthielt, wurde zwei Stunden lang gerührt und erwärmte sich während dieser Zeit auf 0°C . Unter Eiswasserkühlung wurde das Lösungsmittel der dunklen gelbgrünen Aufschlämmung im dynamischen Vakuum entfernt, wobei sich am Kolbenrand gelber oder orangefarbener Feststoff absetzte. Der Rückstand wurde im Hochvakuum getrocknet. Auf 0°C gekühltes *n*-Heptan wurde hinzugegeben und die entstandene grüne Lösung, welche gelben Feststoff enthielt, eine Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt. Durch Filtration über eine G4-Umkehrfritte wurde gelber und gelbgrüner Feststoff entfernt. Das dunkelbraune Filtrat wurde bei Raumtemperatur im dynamischen Vakuum konzentriert. Hierbei entstand an der Wand des Schlenkrohrs eine gelbe mikrokristalline Kruste. Das Gemisch wurde bei -60°C gelagert. Es konnten keine größeren Kristalle erhalten werden. Es bildeten sich nur schwarze Feststoffablagerungen an der Gefäßwand und schwarzes Öl am Boden des Schlenkrohrs.

2.2.6 Vergleich analytischer Daten

Röntgenkristallographie

Die aus den Kristallstrukturanalysen erhaltenen Metall-Silizium-Bindungslängen und Silizium-Metall-Silizium-Bindungswinkel der verschiedenen zweiwertigen Übergangsmetallsilanide sind in Tabelle 29 aufgelistet. Eine Übersicht der Abstände der Metallionen zu deren weiteren Liganden ist in Tabelle 30 dargestellt.

Tabelle 29: Metall-Silizium-Bindungslängen und Silizium-Metall-Silizium-Bindungswinkel von Übergangsmetallsilaniden

Verbindung	Bindungslänge [Å] M-Si1 ^{a1)}	Bindungslänge [Å] M-Si2 ^{a1)}	Bindungswinkel [°] Si1-M-Si2 ^{a1)}
[MnHyp ₂ (THF) ₂] (IX)	2,6277(9)	2,6277(9)	134,28(3)
[MnHyp ₂ (TMEDA)] (2)	2,660(2)	2,681(2)	132,51(6)
[MnHyp ₂ (^{Me} liPr)] (4) ^{b1) c1)}	2,615(3)	2,628(3)	133,93(11)
[MnHyp ₂ (^{Me} liPr)] (4) ^{b1) c2)}	2,592(3)	2,628(3)	135,01(11)
[MnHyp ₂ (^{Me} liPr)] (4) ^{b2)}	2,6042(6)	2,6298(6)	135,59(2)
[MnSdi ₂ (^{Me} liPr) ₂] (5) ^{c1)}	2,620(1)	2,631(1)	120,81(5)
[MnSdi ₂ (^{Me} liPr) ₂] (5) ^{c2)}	2,618(1)	2,637(1)	117,58(5)
[(MnHyp(^{Me} liPr)) ₂ (μ-OH) ₂] (6a)	2,6069(9)		
[FeHyp ₂ (THF) ₂] (9)	2,5568(9)	2,5568(9)	136,57(3)
[FeHyp ₂ (TMEDA)] (10)	2,586(1)	2,618(1)	130,73(5)
[FeClHyp(TMEDA)] (11)	2,477(6)		

^{a1)} In dieser Tabelle wird das Siliziumatom der kürzeren Bindung mit Si1 bezeichnet, das der längeren Bindung mit Si2. ^{b1)} Modifikation 1 ^{b2)} Modifikation 2 ^{c1)} Molekül 1 ^{c2)} Molekül 2

Tabelle 30: Metall-Ligand-Bindungslängen von Übergangsmetallsilaniden

Verbindung	Donoratom L1, L2	Ligand	Bindungslänge [Å] M-L1 ^{a2)}	Bindungslänge [Å] M-L2 ^{a2)}
[MnHyp ₂ (THF) ₂] (IX)	O	THF	2,179(1)	2,179(1)
[MnHyp ₂ (TMEDA)] (2)	N	TMEDA	2,297(5)	2,305(5)
[MnHyp ₂ (^{Me} liPr)] (4) ^{b1) c1)}	C	^{Me} liPr	2,204(11)	
[MnHyp ₂ (^{Me} liPr)] (4) ^{b1) c2)}	C	^{Me} liPr	2,215(10)	
[MnHyp ₂ (^{Me} liPr)] (4) ^{b2)}	C	^{Me} liPr	2,207(2)	
[MnSdi ₂ (^{Me} liPr) ₂] (5) ^{c1)}	C	^{Me} liPr	2,250(4)	2,258(4)
[MnSdi ₂ (^{Me} liPr) ₂] (5) ^{c2)}	C	^{Me} liPr	2,241(4)	2,256(4)
[(MnHyp(^{Me} liPr)) ₂ (μ-OH) ₂] (6a)	C	^{Me} liPr	2,223(3)	
	O	OH ⁻	2,051(2)	2,053(2)
[FeHyp ₂ (THF) ₂] (9)	O	THF	2,116(1)	2,116(1)
[FeHyp ₂ (TMEDA)] (10)	N	TMEDA	2,223(4)	2,232(4)
[FeClHyp(TMEDA)] (11)	N	TMEDA	2,16(2)	2,25(2)
	Cl	Cl ⁻	2,254(9)	

^{a2)} In dieser Tabelle wird das Donoratom der kürzeren Bindung mit L1 bezeichnet, das der längeren Bindung mit L2. ^{b1)} Modifikation 1 ^{b2)} Modifikation 2 ^{c1)} Molekül 1 ^{c2)} Molekül 2

Die kürzeste Eisen-Silizium-Bindung befindet sich mit einer Länge von 2,477(6) Å in [FeClHyp(TMEDA)] (**11**), die längste Bindung mit einem Wert von 2,618(1) Å in [FeHyp₂(TMEDA)] (**10**). Der geringste Mangan-Silanid-Abstand wurde im carbenhaltigen [MnHyp₂(^{Me}liPr)] (**4**; 2,592(3) Å) gefunden, der weiteste in [MnHyp₂(TMEDA)] (**2**; 2,681(2) Å). Bei analogen Komplexen ([MnHyp₂(THF)₂] (**IX**) zu [FeHyp₂(THF)₂] (**9**) und **2** zu **10**) sind die Eisen-Silizium-Bindungen kürzer als die Mangan-Silizium-Bindungen. Bei gleichem Übergangsmetallion sind die Metall-Silanid-Abstände in den THF-koodinierten Verbindungen **IX** und **9** kürzer als in den TMEDA-haltigen Komplexen **2** und **10**. In den NHC-koodinierten Mangan(II)-silaniden **4**, [MnSdi₂(^{Me}liPr)₂] (**5**) und [{MnHyp(^{Me}liPr)}₂(μ-OH)₂] (**6a**) ist immer eine der Mangan-Silizium-Bindungen kürzer als die in **IX**. Bei den Komplexen **4** und **5**, welche zwei Silylreste am Metallion haben, ist die zweite Bindung aber länger als die in **IX**.

Die Silizium-Metall-Silizium-Winkel der Verbindungen mit zwei Hypersilylgruppen variieren zwischen 130,73(5)° bei **10** und 136,57(3)° bei **9**. Aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs der Siladisilylreste sind die entsprechenden Winkel in **5** mit Werten von 117,58(5)° und 120,81(5)° enger.

Die kleinsten Metall-Ligand-Abstände weist **6a** mit den beiden Hydroxidionen auf, welche nur 2,051(2) und 2,053(2) Å vom Manganion entfernt sind. Im THF-haltigen Komplex **9** wurden die kürzesten Metall-Ligand-Bindungen mit neutralen Liganden gefunden. Die Metall-THF-Abstände betragen 2,116(1) Å bei **9** und 2,179(1) Å bei **IX**. Die Metall-TMEDA-Bindungslängen variieren mit Werten von 2,16(2) Å bei **11** bis 2,305(5) Å bei **2** am stärksten, die Metall-NHC-Abstände liegen näher beieinander (2,204(11) Å bei **4** bis 2,258(4) Å bei **5**).

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die chemischen Verschiebungen der paramagnetischen Übergangsmetallhypersilanide in ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren sind in Tabelle 31 aufgelistet.

Tabelle 31: Chemische Verschiebungen δ [ppm] von Übergangsmetallhypersilaniden in C_6D_6 in ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren

Verbindung	δ ^1H $\text{Si}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_3$	δ ^1H $\text{SiH}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\}_2$	δ ^1H $\text{Si}\underline{\text{H}}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_2\}_2$	δ ^1H $\text{CH}_2\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	δ ^1H $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
[MnHyp ₂ (THF) ₂] (IX)	5,15				
[MnHyp ₂ (TMEDA)] (2)	4,10				
[MnHyp ₂ (^{Me} liPr)] (4)	4,44				
[{MnHyp} ₂ (μ -Np) ₃] ⁻ (8)	6,39			d)	d)
[FeHyp ₂ (THF) ₂] (9)	7,23				
[FeHyp ₂ (TMEDA)] (10)	5,00				
[FeClHyp(TMEDA)] (11) ^{e)}	8,95				
[FeHypSdi(TMEDA)] (12) ^{e)}	13,64	-4,34	25,33 ^{f)}		
[FeHyp ₂ (^{Me} liPr)] (13)	7,30				
[FeHypSdi(^{Me} liPr)] (14) ^{e)}	8,32	0,01	11,41 ^{f)}		

Verbindung	δ ^1H $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2$	δ ^1H $\text{OCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$	δ ^1H $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	δ ^1H NCH_2	δ ^1H $\text{NCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	δ ^1H $\text{CC}\underline{\text{H}}_3$	δ ^1H $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$
[MnHyp ₂ (THF) ₂] (IX)	d)	d)					
[MnHyp ₂ (TMEDA)] (2)			d)	d)			
[MnHyp ₂ (^{Me} liPr)] (4)					d)	d)	d)
[FeHyp ₂ (THF) ₂] (9)	54,43	42,55					
[FeHyp ₂ (TMEDA)] (10)			112,98	201,04			
[FeClHyp(TMEDA)] (11) ^{e)}			51,59	98,06			
			176,95	133,96			
[FeHypSdi(TMEDA)] (12) ^{e)}			115,85	219,62			
			122,42	243,02			
[FeHyp ₂ (^{Me} liPr)] (13)					45,16	63,49	19,11
[FeHypSdi(^{Me} liPr)] (14) ^{e)}					21,12	21,53	23,59
					32,05	43,28	24,99

Verbindung	δ ^{13}C $\text{Si}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_3$	δ ^{13}C $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2$	δ ^{13}C $\text{OCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$	δ ^{13}C $\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	δ ^{13}C NCH_2
[FeHyp ₂ (THF) ₂] (9)	173,3	d)	d)		
[FeHyp ₂ (TMEDA)] (10)	122,6			d)	d)
[FeClHyp(TMEDA)] (11)	167,3			d)	d)

^{d)} Wegen paramagnetischer Signalverbreiterung nicht sichtbar. ^{e)} Prochiraler Komplex: Der neutrale Ligand verursacht doppelt so viele Resonanzen mit jeweils halber Intensität. ^{f)} Zuordnung ist wegen geringer Signalintensität nicht sicher.

Aufgrund paramagnetischer Signalverbreiterung können von den Mangan(II)-Verbindungen in den ^1H -NMR-Spektren nur die Resonanzen der Hypersilylgruppen gesehen werden. In den ^{13}C -NMR- und ^{29}Si -NMR-Spektren sind keine Signale der koordinativ

ungesättigten Mangan(II)-silanide sichtbar. Von den Eisen(II)-Komplexen können vollständige ^1H -NMR-Spektren erhalten werden. Wegen paramagnetischer Signalverbreiterung sind in den ^{13}C -NMR-Spektren aber nur die Resonanzen der Hypersilylreste erkennbar und die ^{29}Si -NMR-Spektren zeigen keine Produktsignale.

In den ^1H -NMR-Spektren befinden sich die Signale der metallgebundenen Hypersilylgruppen im Bereich von 4,10 ppm bei **2** bis 13,64 ppm bei $[\text{FeHypSdi}(\text{TMEDA})]$ (**12**). Diese sind somit deutlich weiter ins Tieffeld verschoben als die entsprechende Resonanz von *Tilleys* Zwitterion^[48] bei $\delta = 1,45$ ppm (siehe Kapitel 1.2.3). Die Signale der Trimethylsilylgruppen der Siladisylreste von **12** (-4,34 ppm) und $[\text{FeHypSdi}(\text{Me}_i\text{liPr})]$ (**14**; 0,01 ppm) sind hingegen hochfeldverschoben. Die Resonanzen der siliziumgebundenen Wasserstoffe der Siladisylgruppen können nicht mit absoluter Sicherheit zugeordnet werden, da diese naturgemäß eine sehr geringe Intensität aufweisen und daher mit Signalen von Neben- oder Zerfallsprodukten verwechselt werden können. Am wahrscheinlichsten ist, dass sich diese Resonanz von **12** bei 25,33 ppm und die von **14** bei 11,41 ppm befindet.

Die Signale der neutralen Liganden der Übergangsmetall-Komplexe sind deutlich tieffeldverschoben. Die Resonanzen der koordinierenden Carbene von $[\text{FeHyp}_2(\text{Me}_i\text{liPr})]$ (**13**) und **14** können im Bereich von 19,11 bis 63,49 ppm gefunden werden, die der THF-Liganden von **9** bei 42,55 und 54,43 ppm. Die Signale des TMEDAs der Komplexe **10**, **11** und **12** haben die höchsten chemischen Verschiebungen. Diese treten im Bereich von 51,59 ppm bis 243,02 ppm auf.

Da die Verbindungen **11**, **12** und **14** prochiral sind, verursachen deren neutrale Liganden TMEDA bzw. Me_iliPr doppelt so viele Resonanzen wie bei **10** und **13** mit jeweils halber Intensität.

In den ^{13}C -NMR-Spektren der drei Eisen(II)-hypersilanide **9**, **10** und **11** können die einzigen sichtbaren Signale (neben der Resonanz des deuterierten Lösungsmittels) den Hypersilylgruppen zugeordnet werden.

Bei diesen Komplexen werden die chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale deutlich von deren paramagnetischen Eigenschaften beeinflusst. Der paramagnetische Einfluss sollte dabei umso stärker sein, je näher sich das Proton am Übergangs-

metallion befindet. Da keine Daten über die Atomabstände in Lösung vorliegen, kann nur mit Längen aus den Kristallstrukturen verglichen werden. In Abbildung 125 wurden die chemischen Verschiebungen der Hypersilyl-Signale der Komplexe **IX**, **2**, **4**, **9**, **10** und **11** gegen deren mittlere Metall-Silizium-Abstände aufgetragen. Die Bindungslängen wurden gemittelt, da die NMR-Spektren jeweils nur eine Resonanz beinhalten.

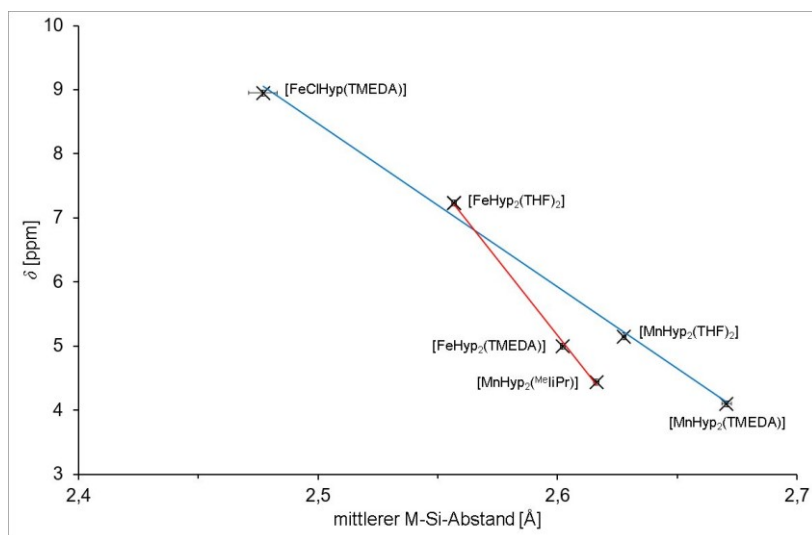


Abbildung 125: Auftragung der chemischen Verschiebungen δ der Hypersilylresonanzen in den ^1H -NMR-Spektren von Übergangsmetallhypersilaniden gegen deren mittlere Metall-Silizium-Bindungslängen aus den Kristallstrukturen

Bei dieser Auftragung liegen die Punkte von vier der sechs Komplexe näherungsweise auf einer Geraden (blaue Linie). Die Ausnahmen sind somit **4** und **10**. Das NHC-haltige **4** befindet sich möglicherweise nicht auf der Geraden, da es im Gegensatz zu den anderen fünf Verbindungen kein tetraedrischer Komplex ist, sondern eine trigonal planare Koordinationsgeometrie aufweist. Eine naheliegende Erklärung für das Abweichen des Wertes von **10** gibt es aber nicht. Es wäre denkbar, dass der paramagnetische Einfluss des Zentralatoms auf die Liganden ab einem bestimmten Abstand schneller abgeschwächt wird. In der Kristallstruktur von **10** wurden die längsten Eisen-Silizium-Bindungen gefunden und die chemische Verschiebung der Hypersilyl-Resonanz von **10** ist um mehr als 2 ppm niedriger als die der anderen Eisen(II)-silanide.

Es ist interessant, dass die Werte der beiden Ausnahmen **4** und **10** zusammen mit dem Punkt von **9** näherungsweise auf einer Geraden liegen (rote Linie).

In Abbildung 126 wird auf der linken Seite der intakte Anteil der Übergangsmetallhypersilanide in C_6D_6 nach der NMR-Probenpräparation gezeigt. Wie in der Grafik gesehen werden kann, sind die Mangan(II)-Komplexe thermisch stabiler und/oder weniger reaktiv als die Eisen(II)-Verbindungen. Dies war zu erwarten, da die Manganhypersilanide gegenüber den Eisen(II)-Komplexen eine halbgefüllte d-Schale haben. Es ist auch nicht ungewöhnlich, dass die TMEDA-kordinierten Verbindungen **2** und **10** in geringerem Maße zersetzt wurden als die THF-haltigen Komplexe **IX** und **9**. Diese beinhalten den zweizähnigen stabilisierenden Liganden TMEDA, während **IX** und **9** von zwei einzähnigen THF-Molekülen koordiniert werden, welche besonders anfällig für Etherspaltung^[3c] sind. Warum das NHC-haltige Eisen(II)-hypersilanid **13** am stärksten zersetzt wurde, ist unklar. Da die Kristallstrukturen von **IX** und **9** bzw. **2** und **10** analog sind, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass **13** wie **4** eine trigonal planare Koordinationsgeometrie aufweist. Es wäre denkbar, dass **13** dadurch einfacher bzw. schneller als die tetraedrischen Eisen(II)-hypersilanide **9**, **10** und **11** deuteriertes Benzol metalliert.

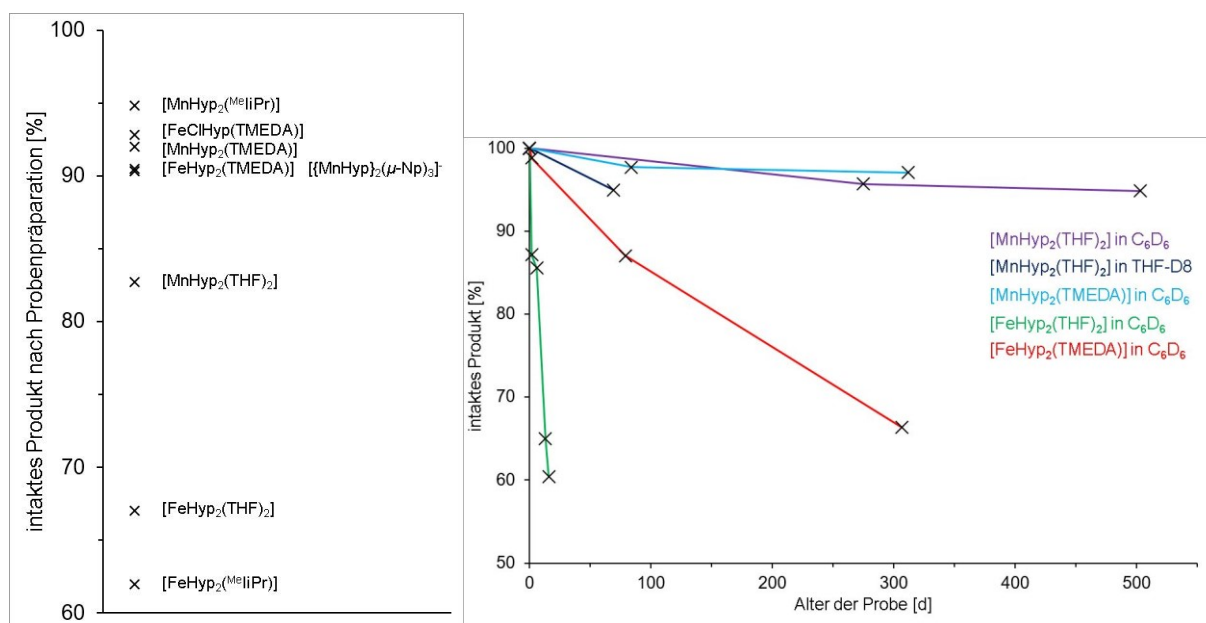


Abbildung 126: Intakter Anteil der Übergangsmetallhypersilanide in C_6D_6 nach der NMR-Probenpräparation (links) und zeitlicher Verlauf der Probenkonzentration in C_6D_6 und THF-D8 (rechts)

Auf der rechten Seite von Abbildung 126 wird der zeitliche Zerfall verschiedener zweiwertiger Übergangsmetallhypersilanide in C_6D_6 und THF-D8 bei Raumtemperatur ohne Lichtausschluss dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurde der nach der Probenpräparation vorhandene Anteil der Komplexe auf 100 % gesetzt.

In der Grafik kann gesehen werden, dass **IX** und **2** in C₆D₆ nahezu stabil sind, während sich **IX** in THF-D₈ deutlich schneller zersetzt. Entweder finden in THF-D₈ Trimethylsilylgruppen-Wanderungen^[68] statt oder der Komplex wird durch UV-Strahlung über die $\sigma_{\text{SiSi}} \rightarrow \sigma^*_{\text{SiSi}}$ -Anregung^[36f] der Hypersilylgruppen zerstört, da THF gegenüber Benzol kein UV-Filter ist.

Der Zerfall der beiden Eisen(II)-hypersilanide **9** und **10** ist in C₆D₆ viel schneller als der der Mangan(II)-Komplexe, da diese keine halbgefüllte d-Schale aufweisen. **10** ist in deuteriertem Benzol viel länger haltbar als **9**, da es durch den zweizähligen Liganden TMEDA stabilisiert wird und nicht durch Etherspaltung zersetzt werden kann. **9** ist auch in Form von isoliertem Feststoff instabil bei Raumtemperatur, während **10** monatelang unter den gleichen Bedingungen aufbewahrt werden kann, ohne ein Anzeichen für Zersetzung zu zeigen.

Mößbauerspektroskopische Untersuchungen

Die aus den Messungen bei 80 K und 293 K erhaltenen Mößbauerparameter der drei Eisen(II)-hypersilanide **9**, **10** und **11** sind in Tabelle 32 aufgelistet. Die Probe von **9** konnte nicht bei 20°C vermessen werden, da diese, bedingt durch eine teilweise Zersetzung des Reaktionsproduktes bei Raumtemperatur, zu weich war.

Tabelle 32: Isomerieverschiebungen δ und Quadrupolaufspaltungen Δ von Eisen(II)-hypersilaniden bei 80 K und 293 K

Verbindung	$T = 80 \text{ K}$ δ [mm/s]	$T = 80 \text{ K}$ Δ [mm/s]	$T = 293 \text{ K}$ δ [mm/s]	$T = 293 \text{ K}$ Δ [mm/s]
[FeHyp ₂ (THF) ₂] (9)	0,51(3)	1,04(5)	g)	g)
[FeHyp ₂ (TMEDA)] (10)	0,439(3)	0,969(6)	0,374(9)	0,89(1)
[FeClHyp(TMEDA)] (11)	0,695(3)	2,470(6)	0,600(7)	1,61(1)

^{g)} Die Probe war für eine Messung zu weich.

Die Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen von **9** und **10** können mit denen von high-spin-Dialkyleisen(II)-Komplexen verglichen werden und die Mößbauerparameter von **11** sind typisch für high-spin-Eisen(II)-Verbindungen (siehe Kapitel 1.2.3.2).

Bei einem Vergleich der Mößbauerparameter von **10**, **11** und deren Edukt $[\text{FeCl}_2(\text{TMEDA})]$ zeigt sich, wie erwartet, ein nahezu linearer Verlauf der Isomerieverschiebung bei einem schrittweisen Austausch von Chlorid gegen Hypersilanid (siehe Abbildung 127 links). Bei der Auftragung der Quadrupolaufspaltungen dieser drei Komplexe ist zwar auch eine abnehmende Tendenz sichtbar, aber der Verlauf ist nicht linear (siehe Abbildung 127 rechts). Der Grund dafür ist, dass das Molekül beim ersten Austausch von Chlorid gegen Hypersilanid an Symmetrie verliert (drei verschiedene Liganden), während es bei der zweiten Substitution wieder symmetrischer wird (zwei verschiedene Liganden). Zusätzlich hierzu liegt $[\text{FeCl}_2(\text{TMEDA})]$ nach dessen Kristallstruktur^[55] im Festkörper als Dimer vor, während **10** und **11** Monomere sind. Deshalb hängt die Quadrupolaufspaltung nicht nur von der Anzahl der Chlorid- bzw. Hypersilanidionen ab.

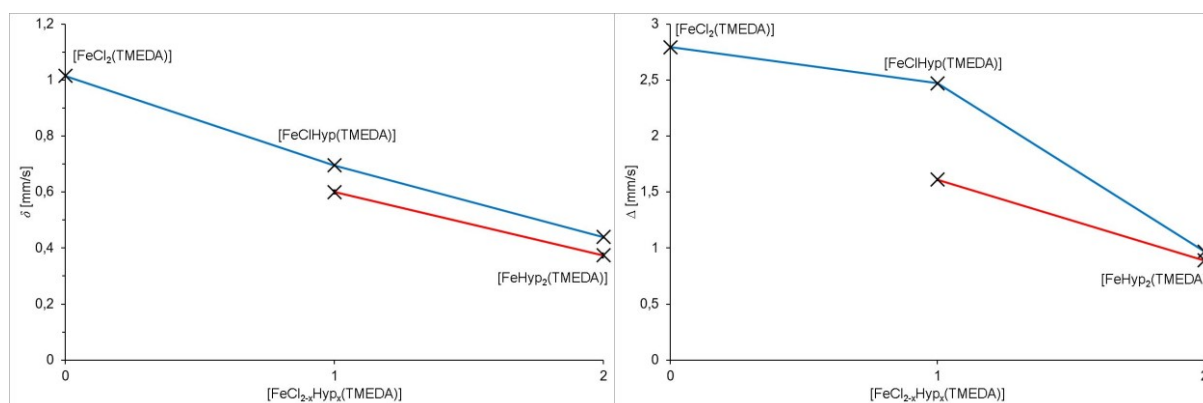


Abbildung 127: Vergleich der Isomerieverschiebungen (links) und Quadrupolaufspaltungen (rechts) von $[\text{FeCl}_2(\text{TMEDA})]$, $[\text{FeClHyp}(\text{TMEDA})]$ (**11**) und $[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**10**) bei 80 K (blau) und 293 K (rot)

ESR-spektroskopische Untersuchungen

In Tabelle 33 sind die isotropen g -Werte der in C_6D_6 bei Raumtemperatur vermessenen Übergangsmetallhypersilanide aus X-Band-ESR-Spektren und EasySpin-Simulationen dargestellt. Da festgestellt wurde, dass die g -Werte unterschiedlicher Proben der gleichen Substanz und sogar der identischen Probe an verschiedenen Tagen auf der dritten Nachkommastelle variieren, werden die aus den Spektren berechneten g -Werte nur mit zwei Nachkommastellen angegeben. Durch Simulationen bestimmte g -Werte werden hingegen mit den üblichen^[97] vier Nachkommastellen zusammen mit dem Alter der Probe zum Zeitpunkt der Messung, auf der die Simulation basiert, genannt.

Tabelle 33: Isotrope g -Werte von Übergangsmetallhypersilaniden in C_6D_6 bei Raumtemperatur aus X-Band-ESR-Spektren und Simulationen

Verbindung	g_{iso} (Spektrum)	g_{iso} (Simulation)	Alter der Probe [d]
[MnHyp ₂ (THF) ₂] (IX)	2,01 2,00	2,0077 2,0045	40 258
[MnHyp ₂ (TMEDA)] (2)	2,01 2,01	2,0053 2,0066	30 68
[MnHyp ₂ (^{Me} liPr)] (4)	2,01 2,00	2,0064 2,0036	0 8
[FeHyp ₂ (THF) ₂] (9) ^{h)}	2,08		4
[FeHyp ₂ (TMEDA)] (10)	2,09 2,07	2,0853 2,0748	43 63
[FeClHyp(TMEDA)] (11)	2,06	2,0621	0

^{h)} Zerfällt in Hypersilylradikale.

In Abbildung 128 werden die bei Raumtemperatur aufgenommenen X-Band-ESR-Spektren der Übergangsmetallhypersilanide in C_6D_6 gezeigt.

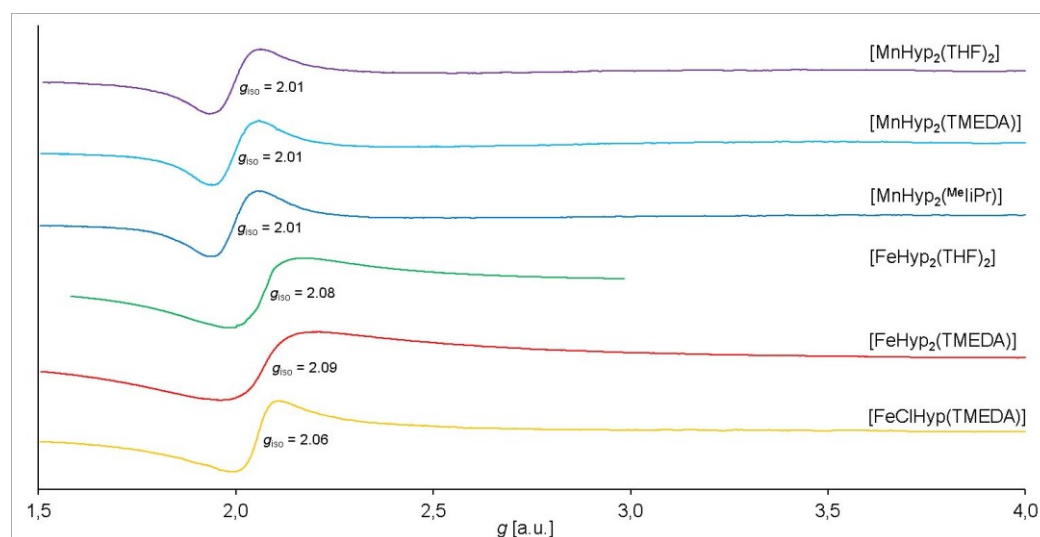


Abbildung 128: X-Band-ESR-Spektren von Übergangsmetallhypersilaniden in C_6D_6 bei Raumtemperatur

In allen Spektren ist jeweils ein symmetrisches breites Signal ohne Feinaufspaltung zu sehen, welches vom Übergangsmetall-Komplex verursacht wird. Die isotropen g -Werte der Mangan(II)-Verbindungen von 2,00 bis 2,01 befinden sich im üblichen Bereich von high-spin-Mangan(II)-Komplexen (siehe Kapitel 1.2.2.1).

Die isotropen g -Werte der Eisen(II)-hypersilanide von 2,06 bis 2,09 liegen mittig zwischen den typischen Bereichen von high-spin-Mangan(II)-Verbindungen und high-spin-Cobalt(II)-Komplexen ($g_{iso} = 2,16$; siehe Kapitel 1.2.4.1).

Im Spektrum von **9** ist weiterhin das scharfe Signal des Hypersilylradikals bei einem g -Wert von 2,007 sichtbar.

Von vier dieser sechs Übergangsmetallhypersilanide wurden auch ESR-Spektren unter Stickstoffkühlung aufgenommen (siehe Abbildung 129).

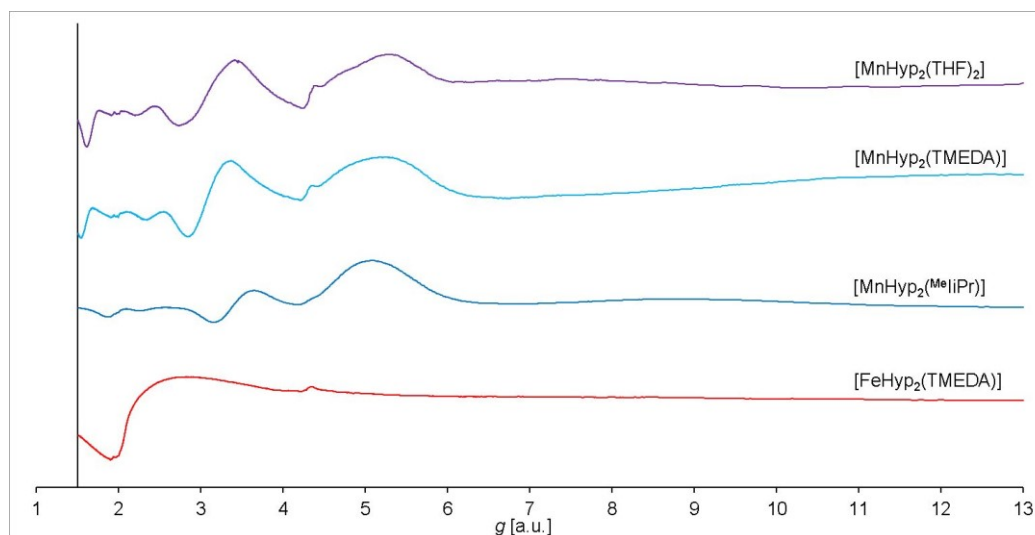


Abbildung 129: X-Band-ESR-Spektren von Übergangsmetallhypersilaniden in C_6D_6 bei Stickstoffkühlung

Bei den drei Mangan(II)-Komplexen wurden jeweils komplizierte Spektren erhalten, welche den literaturbekannten Tieftemperaturspektren von Mangan(II)-alkaniden sehr ähneln (siehe Kapitel 1.2.2.1). Bei **10** wird das Signal durch die Kühlung mit flüssigem Stickstoff nur breiter, es findet keine Aufspaltung in mehrere Signale wie bei **IX**, **2** und **4** statt.

Die Spektren von **IX** und **2** sehen fast gleich aus und unterscheiden sich von dem von **4**. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass **IX** und **2** tetraedrische Komplexe sind, während **4** eine trigonal planare Koordinationsgeometrie aufweist.

UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen

Von den paramagnetischen Übergangsmetallhypersilaniden **IX**, **2**, **4**, **10** und **11** wurden in *n*-Heptan bei Raumtemperatur UV-Vis-Spektren im Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm aufgenommen. Die aus den Messungen erhaltenen Lagen und Intensitäten der Absorptionsbanden sind in Tabelle 34 aufgeführt und die Spektren in Abbildung 130 dargestellt.

Tabelle 34: Absorptionsbanden von Übergangsmetallhypersilaniden in *n*-Heptan bei Raumtemperatur im Bereich von 200 bis 800 nm

Verbindung	λ [nm]	ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	Lichtfarbe	Komplexfarbe
[MnHyp ₂ (THF) ₂] (IX)	446	272	blau	gelb
[MnHyp ₂ (TMEDA)] (2)	381	707	ultraviolett	
[MnHyp ₂ (^{Me} iPr)] (4)	430	665	violett	gelb/grün
[FeHyp ₂ (TMEDA)] (10)	380	1281	ultraviolett	
	402	1435	violett	gelb/grün
	509	452	grün	rot/violett
[FeClHyp(TMEDA)] (11)	304 ⁱ⁾	922	ultraviolett	
	410	860	violett	gelb/grün

ⁱ⁾ Ausgeprägte Schulter.

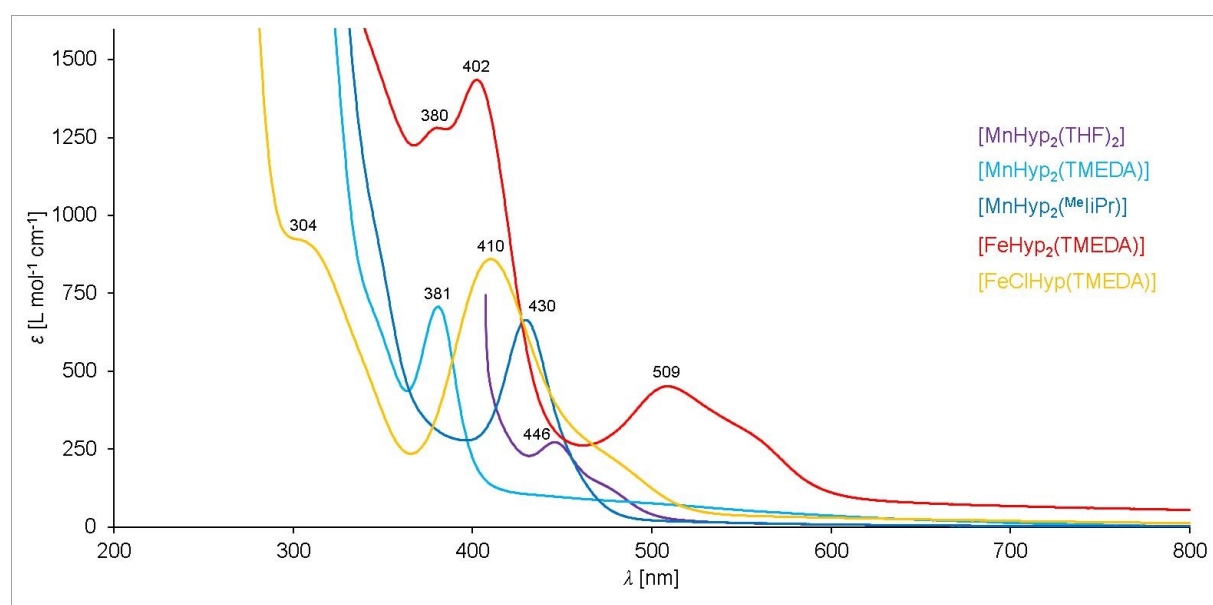


Abbildung 130: UV-Vis-Spektren von Übergangsmetallhypersilaniden in *n*-Heptan bei Raumtemperatur

In allen fünf Spektren ist im UV-Bereich ein Teil der intensiven Absorptionsbande der $\sigma_{\text{SiSi}} \rightarrow \sigma^*_{\text{SiSi}}$ -Anregung^[36f] der Hypersilylgruppen mit einem Maximum unter 200 nm zu sehen. Die in der Tabelle aufgelisteten Banden zwischen 300 und 600 nm können, analog zu der Interpretation des UV-Vis-Spektrums von [FeTsi₂]^[46], d-d-Übergängen des Eisens bzw. Mangans zugeordnet werden.

IX, **4** und **11** haben eine gelbe Farbe aufgrund der Absorption von blauem und violetterem Licht mit den Maxima bei 410 (**11**), 430 (**4**) und 446 nm (**IX**). **2** weist nur einen leichten Gelbstich auf, da sich dessen Absorptionsmaximum bei 381 nm im UV-Bereich befindet und bloß der Fuß der Bande in den sichtbaren Bereich hineinragt. **10** erscheint rotviolett, da das Eisen(II)-hypersilanid grünes Licht mit einem Maximum bei 509 nm absorbiert.

3. Experimenteller Teil

3.1 Arbeitsweise

Mit Ausnahme der Synthese von 1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-thion ($^{\text{Me}}\text{IiPr}=\text{S}$) wurden alle Arbeiten in regulären und modifizierten Schlenkgefäßen unter trockener Argonatmosphäre (Spezifikation 4.8, 99,998 Volumenprozent Argon) mit getrockneten und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. Weiterhin wurde eine MBRAUN labmaster 130 Handschuhbox unter Stickstoffatmosphäre (Spezifikation 4.8, 99,998 Volumenprozent Stickstoff) verwendet.

n-Heptan, *n*-Pentan, Tetrahydrofuran (THF) und Toluol wurden in getrockneter und entgaster Form der Trocknungsanlage MBRAUN MB SPS-800 entnommen. Benzol (C_6H_6), Hexadeuterobenzol (C_6D_6) und Octadeuterotetrahydrofuran (THF-D8) wurden jeweils vier Tage lang unter Argonatmosphäre über Kalium getrocknet und nach Destillation über ausgeheiztem Molsieb (4Å) gelagert (C_6H_6 bei -20°C , C_6D_6 bei 4°C und THF-D8 bei Raumtemperatur). Trocknung und Entgasen von Methyl-*tert*-butylether (MTBE) und Tetramethylethylendiamin (TMEDA) erfolgte mit Lithiumaluminiumhydrid drei Tage lang unter Argonatmosphäre, gefolgt von Destillation und Lagerung über Molsieb (4Å) bei -30°C .

Zur Synthese und Charakterisierung von $^{\text{Me}}\text{IiPr}=\text{S}$ wurden Dideuterodichlormethan (CD_2Cl_2), Diethylether, Ethanol und 1-Hexanol ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt und verwendetes Wasser wurde in demineralisierter Form aus dem im Haus vorhandenen Aufbereitungssystem entnommen.

3.2 Analysemethoden

3.2.1 Elektronenabsorptionsspektroskopie

Die Proben zur Aufnahme von Elektronenabsorptionsspektren im ultravioletten und sichtbaren Bereich wurden in der Handschuhbox durch Einwiegen isolierter Feststoffe und Lösen dieser in getrocknetem, entgastem *n*-Heptan hergestellt. Die Lösungen wurden in Quarzküvetten (Schichtdicke 1 cm) gefüllt, welche mit Teflonstopfen geschlossen wurden. Die Proben wurden mit einem Jasco V-670 Spectrophotometer mit der Software Spectra Measurement (Version 2.02.08, Build 2) über den Spectra Manager (Version 2.08.01, Build 1) vermessen, wobei Absorptions- und Transmis-

sionsspektren aufgenommen wurden. Zur Basislinienkorrektur wurde eine Küvette mit reinem *n*-Heptan analog vorbereitet. Auswertung der Messdaten erfolgte via Spectra Analysis (Version 2.05.02, Build 1). Schultern werden im Gegensatz zu Maxima mit dem Kürzel „sh“ gekennzeichnet.

3.2.2 Elektronenspinresonanzspektroskopie

Elektronenspinresonanzspektroskopie wurde im X-Band bei einer Frequenz von ca. 9,4 GHz bei Raumtemperatur und unter Stickstoffkühlung an einem magnettech MiniScope MS 300 mit Hewlett-Packard 5340A FREQUENCY COUNTER über das Programm MiniScope Control 6.51 betrieben. Die 3 mm dicken Quarz-ESR-Röhrchen, versiegelt mit Critoseal und Parafilm, und abgeschmolzene NMR-Röhrchen wurden für die Raumtemperaturmessungen in gewöhnliche Kunststoffhalterungen und für die Tieftemperaturmessungen in einen Kühlfinger eingesetzt. Als Lösungsmittel wurde in den ESR-Röhrchen *n*-Heptan oder THF, in den NMR-Röhrchen C₆D₆ verwendet. Zur späteren *g*-Wert-Korrektur diente der in das Gerät eingebaute Manganstandard. Auswertung und Simulation der Spektren erfolgte in Matlab (Version R2015a, 8.5.0.197613) mit EasySpin (Version 5.0.15). Zum Einlesen der Messdaten und zur *g*-Wert-Korrektur wurden die Skripte „get_MiniScope.m“ und „adjust_B_field.m“ der Arbeitsgruppe *Heinze* genutzt. Das Skript zur Simulation der Spektren basierend auf den EasySpin-Funktionen „esfit“ und „pepper“ ($S > 1/2$) wurde selbst erstellt.

3.2.3 Kernspinresonanzspektroskopie

Die kernspinresonanzspektroskopischen Messungen erfolgten an einem Bruker DRX 400 mithilfe des Programms Bruker Topspin 1.3 nach der Fourier-Transformations-Methode. Alle Messungen fanden bei Raumtemperatur statt. C₆D₆ und THF-D₈ wurden als getrocknete, entgaste Lösungsmittel verwendet. Zur Analyse von Me₂LiPr=S wurde CD₂Cl₂ ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Die Resonanzfrequenzen betragen für ¹H-NMR-Spektren 400,308 MHz, für ¹³C-NMR-Spektren 100,657 MHz und für ²⁹Si-NMR-Spektren 79,530 MHz.

Ein positives Vorzeichen der chemischen Verschiebung δ steht für Tieffeldverschiebung, ein negatives Vorzeichen für Hochfeldverschiebung. Als externer Standard wurde für ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{29}Si -NMR-Spektren Tetramethylsilan ($\delta = 0,0$ ppm) verwendet. In den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren wurde das Signal der unvollständig deuterierten Form des Lösungsmittels als Referenz benutzt (C_6D_6 : $\delta_{1\text{H}} = 7,16$ ppm, $\delta_{13\text{C}} = 128,06$ ppm; THF-D8: $\delta_{1\text{H}} = 3,58$ ppm, $1,73$ ppm, $\delta_{13\text{C}} = 67,57$ ppm, $25,37$ ppm; CD_2Cl_2 : $\delta_{1\text{H}} = 5,32$ ppm). Auswertung aller Spektren erfolgte mit dem Programm MestReNova 10.0.2-15465. Literaturwerte für Hypersilylverbindungen sind in der 2001 fertiggestellten Dissertation von *Wochele*^[63] tabelliert. Die Information zur chemischen Verschiebung von Neopentan bzw. 2,2-Dimethylpropan (CMe_4) wurde von *Klett*^[99] erhalten. Für die Angabe von Lösungsmittelsignalen in NMR-Spektren wurde *Fulmers*^[96] Veröffentlichung von 2010 zu Rate gezogen. Die Multiplizität der Resonanzsignale wird mit den Kürzeln „s“ (Singulett), „d“ (Dublett), „sep“ (Septett) und „bs“ (breites Signal) angegeben. Bei Signalen von paramagnetischen Verbindungen wird weiterhin die Halbwertsbreite (*FWHM*) genannt.

3.2.4 Magnetische Messungen

Die temperaturabhängige Messung der magnetischen Suszeptibilität von Dihypersilyl-(tetramethylethyldiamin)eisen(II) ($[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$) wurde an einem Quantum-Design MPMS-XL-5 SQUID-Magnetometer mit einem 5 T Magneten bei Temperaturen von 3 K bis 300 K durchgeführt.

3.2.5 Mößbauerspektroskopie

^{57}Fe -Mößbauerspektren von in Polymethylmethacrylat eingeschlossenen Pulvern und Ölen wurden in Transmissionsgeometrie mit einer in einer Rhodiummatrix eingebetteten ^{57}Co -Strahlungsquelle mit einem konventionellen Konstante-Beschleunigungs-Mößbauerspektrometer von Wissel, welches mit einem auf 80 K oder 293 K eingestellten Stickstoffstrom-Kryostaten betrieben wurde, aufgenommen. Als Standard für die Isomerieverschiebung δ wurde α -Eisen ($\delta = 0,0$ mm/s) bei Raumtemperatur verwendet. Die Messsoftware war Wissoft (Version 2.0). Simulation der experimentellen

Daten durch ein Modell bestehend aus zwei Lorentzlinien gleicher Intensität (verursacht durch die Quadrupolaufspaltung) erfolgte mit dem Programm Recoil^[108].

3.2.6 Röntgendiffraktometrie

Für Kristallstrukturanalysen wurden unter Argon befindliche Kristalle aus einem Schlenkgefäß entnommen und auf einem Objektträger mit dem Öl Paratone-N oder einem Perfluorpolyalkylether (Viskosität 7 cSt) bedeckt. Durch einen Stickstoffstrom aus der Tieftemperatureinheit X-Temp 2^[109] gekühlt, wurde unter dem Mikroskop Motic SMZ-140 ein geeigneter Einkristall ausgewählt und in einer Glasfaserschleife befestigt. Unter Stickstoffkühlung wurde dieser zum Diffraktometer gebracht und auf dem Goniometerkopf befestigt.

Die Messung fand an einem Bruker AXS SMART CCD Diffraktometer mit einem Bruker APEX II Detektor (vier gekoppelte CCD-Elemente zur Verkürzung der Messzeit ohne Verlust an Ortsauflösung) und Oxford-Kühlsystem unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung der Wellenlänge 71,073 pm statt. Intensitätsdatenmessung und -auswertung erfolgte durch die Programme SMART und APEX II.

Nach Anwendung der Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde die Kristallstruktur mit Direkten Methoden, Differenz-Fourier-Analyse und Verfeinerung der Auslenkungs- und Ortsparameter gegen F_0^2 mit dem Programmpaket SHELXTL gelöst. Empirische Absorptionskorrekturen fanden mit MULAB statt. Die Berechnung der Gütefaktoren erfolgte nach den Gleichungen 71 bis 75.

$$R1 = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum |F_0|} \quad (71) \qquad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}} \quad (72)$$

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P} \quad (73) \qquad P = \frac{1}{3} \max(F_0^2, 0) + \frac{2}{3} F_c^2 \quad (74)$$

a und b wurden verfeinert.

$$GOF = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{N_0 - N_p}} \quad (75)$$

GOF : Güte des Fits

N_0 : Anzahl der zur Verfeinerung verwendeten Reflexe

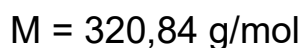
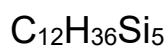
N_p : Anzahl der Parameter

Die Schweratome wurden anisotrop und frei verfeinert, Wasserstoffatome isotrop und reitend. Bei der Verfeinerung der Lagefehlordnungen mit Splitt-Modellen wurden in der Regel Restriktionen verwendet. Angegebene anisotrope Auslenkungsparameter beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11}\cdot h^2 + \dots + 2\cdot U_{23}\cdot k\cdot l\cdot b^* \cdot c^*)]$. Dritteln der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors ergab den Auslenkungsparameter U_{eq} .

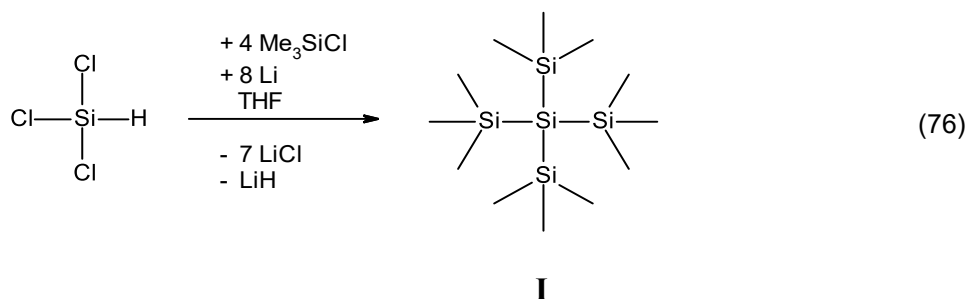
3.3 Synthesen und analytische Daten

3.3.1 Vorstufen

3.3.1.1 Synthese von Tetrakis(trimethylsilyl)silan (**I**)



Quelle [82]



Lithiumgranulat (40,9 g, 5,89 mol) wird in einem 2L-Dreihalskolben mit 1L-Tropftrichter und Metallkühler in THF (160 mL) suspendiert. Es wird eine hellgelbe Lösung von Trimethylchlorsilan (335 mL, 2,63 mol) und Trichlorsilan (60 mL, 0,59 mol) in THF (100 mL) innerhalb von 50 Minuten zu der mit einem Wasserbad gekühlten Suspension hinzugegeben. Bei Kontakt mit der Silanmischung färbt sich die Oberfläche des Lithiums schwarz und die Lösung wird braun. Nach Zugabe von 400 mL Silanlösung findet 15 Minuten lang starker Rückfluss statt. Die Aufschlämmung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zwei Stunden lang zum Sieden erhitzt. Es wird über eine große Umkehrfritte mit einer 2 cm hohen Schicht von Celite filtriert und der Filtrierückstand mit Toluol (1 L) gewaschen. Die Lösungsmittel werden durch eine Kälte-destillation aus der hellgelben Lösung entfernt. Zurück bleibt eine orangefarbene Lösung und farblos bis beigefarbener Feststoff. Bei 80°C wird die Flüssigkeit im dynamischen Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum sublimiert.

Es werden 46,11 g (0,14 mol) eines farblosen kristallinen Feststoffs von **I** erhalten, was einer Ausbeute von 24 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (400,308 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 0,27 (36 H, s, $\text{Si}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_4$).

$^1\text{H-NMR}$ (400,308 MHz, THF-D8):

δ [ppm] = 0,24 (36 H, s, $\text{Si}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_4$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,675 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 2,9 ($\text{Si}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_4$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,675 MHz, THF-D8):

δ [ppm] = 3,2 ($\text{Si}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_4$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79,530 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = -136,2 ($\underline{\text{S}}\text{i}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_4$), -9,9 ($\text{Si}\{\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3\}_4$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79,530 MHz, THF-D8):

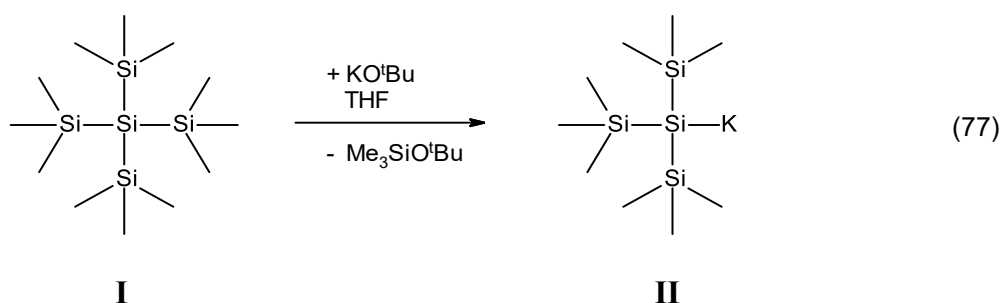
δ [ppm] = -138,5 ($\underline{\text{S}}\text{i}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_4$), -12,5 ($\text{Si}\{\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3\}_4$).

3.3.1.2 Synthese von Kaliumhypersilanid (II)

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{KSi}_4$

$M = 286,75 \text{ g/mol}$

Quelle [19]



Kalium-*tert*-butanolat (7,26 g, 64,70 mmol) wird vorgelegt, **I** (20,52 g, 63,96 mmol) und THF (150 mL) hinzugegeben. Die gelbe Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird eine Kälte­destillation durchgeführt und der zurückbleibende farblose Feststoff 31 Stunden lang im Hochvakuum getrocknet. Nach Aufschläm­men mit *n*-Pentan (120 mL) wird die gelbe Lösung, welche farblosen Feststoff enthält, über Nacht bei -30°C aufbewahrt. Am nächsten Tag haben sich nadelförmige Kristalle

gebildet. Die kalte Lösung wird abpipettiert und der Feststoff im Hochvakuum 21 Stunden lang getrocknet.

Es werden 14,81 g (51,65 mmol) eines pyrophoren farblosen Feststoffs von **II** erhalten, was einer Ausbeute von 81 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (400,308 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 0,26 (1,7 H, s, $\text{HSi}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_3$), 0,59 (27 H, s, $\text{KSi}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_3$), 2,54 (0,1 H, s, $\underline{\text{H}}\text{Si}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_3$).

$^1\text{H-NMR}$ (400,308 MHz, THF-D8):

δ [ppm] = 0,05 (27 H, s, $\text{KSi}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_3$), 0,22 (1,2 H, s, $\text{HSi}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_3$), 0,24 (3,6 H, s, $\text{Si}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_4$), 2,23 (0,1 H, s, $\underline{\text{H}}\text{Si}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,675 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 2,0 ($\text{HSi}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_3$), 7,4 ($\text{KSi}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,675 MHz, THF-D8):

δ [ppm] = 7,5 ($\text{KSi}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_3$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79,530 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = -187,4 ($\text{K}\underline{\text{S}}\text{i}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_3$), -116,4 ($\text{H}\underline{\text{S}}\text{i}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_3$), -12,1 ($\text{HSi}\{\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3\}_3$), -5,9 ($\text{KSi}\{\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3\}_3$).

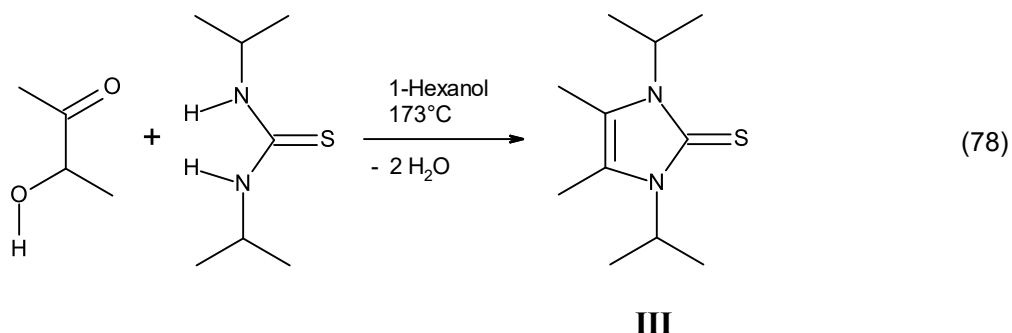
$^{29}\text{Si-NMR}$ (79,530 MHz, THF-D8):

δ [ppm] = -197,1 ($\text{K}\underline{\text{S}}\text{i}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_3$), -138,1 ($\underline{\text{S}}\text{i}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_4$), -12,4 ($\text{Si}\{\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3\}_4$), -7,6 ($\text{KSi}\{\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3\}_3$).

3.3.1.3 Synthese von 1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-thion (**III**)

 $C_{11}H_{20}N_2S$
 $M = 212,36 \text{ g/mol}$

Quelle [70]



Unter Argonatmosphäre werden Acetoin (8,84 g, 100,3 mmol) und 1,3-Di-*iso*-propyl-2-thioharnstoff (16,04 g, 100,1 mmol) vorgelegt und *n*-Hexanol (250 mL) hinzugegeben, wodurch eine schwach gelbe Lösung entsteht, welche farblosen und gelben Feststoff enthält. Vollständiges Lösen erfolgt bei 147°C und die gelbe Lösung wird bei 173°C unter Rückfluss über Nacht gerührt. Beim Abkühlen der inzwischen orangefarbenen Lösung auf Raumtemperatur kristallisieren farblose Nadeln aus. Es wird eine Kälteedestillation durchgeführt und der farblose bis gelbe Rückstand im Hochvakuum getrocknet. An Luft färbt sich der Feststoff braun. Dieser wird in einer G3-Fritte mit insgesamt 70 mL Wasser und 50 mL Diethylether gewaschen, wodurch er größtenteils entfärbt wird. Das hautfarbene Pulver wird bei 80°C mit einem Gemisch aus 122 mL Wasser und 122 mL Ethanol vollständig gelöst und die orangefarbene Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei einer Temperatur von 57°C kristallisieren farblose Nadeln aus. Diese werden über eine G3-Fritte abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Es werden 14,22 g (67,0 mmol) farblose bis leicht beigefarbene Nadeln von **III** erhalten, was einer Ausbeute von 67 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (400,308 MHz, CD_2Cl_2):

δ [ppm] = 1,42 (12 H, d, $\text{NCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 2,16 (6 H, s, $\text{CC}\underline{\text{H}}_3$), 5,60 (2 H, bs, $\text{NCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$).

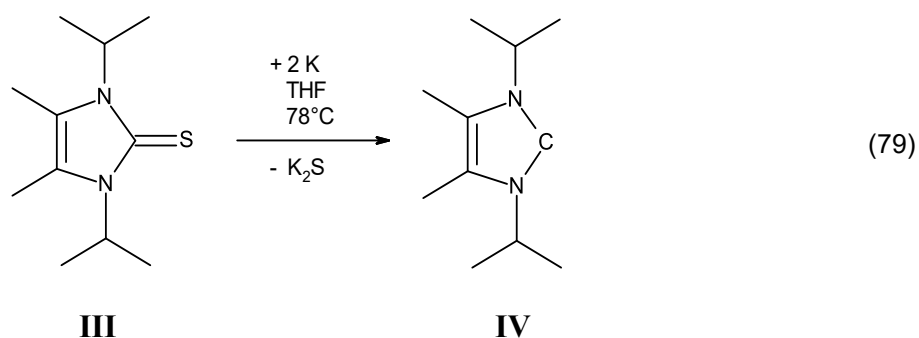
$^1\text{H-NMR}$ (400,308 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1,16 (12 H, bs, $\text{NCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1,60 (6 H, s, $\text{CC}\underline{\text{H}}_3$), 6,02 (2 H, bs, $\text{NCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$).

3.3.1.4 Synthese von 1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-yliden (**IV**) $C_{11}H_{20}N_2$

M = 180,29 g/mol

Quelle [70]



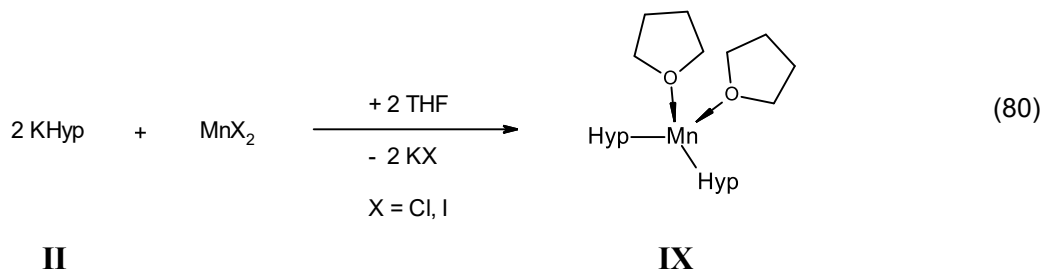
III (4,541 g, 21,38 mmol) wird in THF (125 mL) gelöst. Die entstandene hellgelbe Lösung und ein Kalium (2,139 g, 54,71 mmol) enthaltender Kolben werden mit einem Eiswasserbad gekühlt und die kalte Flüssigkeit auf das Metall gegossen. Das Gemisch wird vier Stunden lang unter Rückfluss bei 78°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird über eine G4-Umkehrfritte filtriert, wobei grauer Feststoff und metallisch glänzende Kaliumreste entfernt werden. Das Lösungsmittel des hellgelben Filtrats wird im dynamischen Vakuum entfernt und der verbleibende hellgelbe Rückstand zwei Stunden lang im Hochvakuum getrocknet.

Es werden 3,623 g (20,10 mmol) eines hellgelben Feststoffs von **IV** erhalten, was einer Ausbeute von 94 % entspricht.

1H -NMR (400,308 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 1,51 (12 H, d, $NCH(\underline{C}H_3)_2$), 1,73 (6 H, s, $C\underline{C}H_3$), 3,96 (2 H, sep, $N\underline{C}H(CH_3)_2$).

3.3.2 Übergangsmetallhypersilanide

3.3.2.1 Synthese von Dihypersilylbis(tetrahydrofuran)mangan(II) (**IX**)Synthese aus Mangan(II)-chlorid

Mangan(II)-chlorid (0,252 g, 2,00 mmol) wird mit THF (25 mL) versetzt und das Gemisch 25 Minuten lang gerührt, wodurch eine trübe farblose Lösung erhalten wird, welche rosafarbenen Feststoff enthält. Diese und eine gelbe Lösung von **II** (1,262 g, 4,40 mmol) in THF (25 mL) werden auf -35°C gekühlt und die Silanidlösung in die manganhaltige Lösung gegossen. Die entstandene gelbe Suspension wird zwei Stunden lang gerührt und erwärmt sich während dieser Zeit auf -2°C . Unter Eiswasserkühlung wird THF im dynamischen Vakuum abgezogen und der farblose bis gelbe Rückstand eine Stunde lang bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Es wird *n*-Heptan (80 mL) hinzugegeben und die erhaltene gelbe Lösung, welche farblosen und gelben Feststoff enthält, eine Stunde lang gerührt. Durch Filtration über eine G4-Umkehrfritte wird hellgelber Feststoff entfernt. Das goldgelbe Filtrat wird im dynamischen Vakuum auf ca. 2 mL konzentriert und mit flüssigem Stickstoff eingefroren, wodurch sich direkt hellgelbe Kristalle in Form länglicher Plättchen bilden. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das verbleibende Lösungsmittel im dynamischen Vakuum entfernt und der Feststoff drei Stunden lang im Hochvakuum getrocknet.

Es werden 1,169 g (1,60 mmol) eines pyrophoren hellgelben Feststoffs von **IX** erhalten, was einer Ausbeute von 80 % entspricht. Mittels NMR-Spektroskopie wird die verbleibende Menge an eingeschlossenem *n*-Heptan auf 0,28 Äquivalente bestimmt.

$^1\text{H-NMR}$ (400,308 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 0,26 (11,3 H, s, $\text{HSi}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_3$), 0,28 (2,2 H, s, $\text{Si}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_4$), 2,55 (0,4 H, s, $\underline{\text{H}}\text{Si}\{\text{Si}(\text{C}\underline{\text{H}}_3)_3\}_3$), 5,15 (54 H, bs, $\text{FWHM} \approx 1200 \text{ Hz}$, $\text{MnSi}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_3$).

$^1\text{H-NMR}$ (400,308 MHz, THF-D₈):

δ [ppm] = 0,22 (3,3 H, s, $\text{HSi}\{\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3\}_3$), 0,24 (5,2 H, s, $\text{Si}\{\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3\}_4$), 2,23 (0,1 H, s, $\underline{\text{H}}\text{Si}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_3$), 4,13 (54 H, bs, $\text{FWHM} \approx 1200$ Hz, $\text{MnSi}\{\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3\}_3$).

ESR (C₆D₆): $g_{\text{iso}} = 2,01$.

UV-Vis (*n*-Heptan): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]) = 446 (272).

Synthese aus Mangan(II)-iodid

Eine gelbe Lösung von **II** (1,119 g, 3,90 mmol) in THF (12 mL) wird zu einer orangefarbenen Lösung von Mangan(II)-iodid (0,609 g, 1,97 mmol) in THF (60 mL) gegeben. Die entstandene gelbe Suspension wird zwei Stunden lang gerührt. Das Lösungsmittel wird über eine Kälte­destillation entfernt und der Rückstand fünf Stunden lang im Hochvakuum getrocknet. Nach Zugabe von *n*-Pentan (40 mL) wird die gelbe Lösung, welche farblosen Feststoff enthält, eine Stunde lang gerührt und anschließend eine Schutzgasfiltration über eine G4-Umkehrfritte durchgeführt. Das gelbe Filtrat wird im dynamischen Vakuum auf 15 mL konzentriert und bei -60°C gelagert. Nach fünf Tagen sind hellgelbe Nadeln gewachsen. Die kalte orangefarbene Lösung wird abdekantiert und der isolierte Feststoff zweieinhalb Stunden lang bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

Es werden 0,512 g (0,715 mmol) eines pyrophoren hellgelben kristallinen Feststoffs von **IX** erhalten, was einer Ausbeute von 37 % entspricht. Mittels NMR-Spektroskopie wird die verbleibende Menge an eingeschlossenem *n*-Pentan auf 0,30 Äquivalente bestimmt.

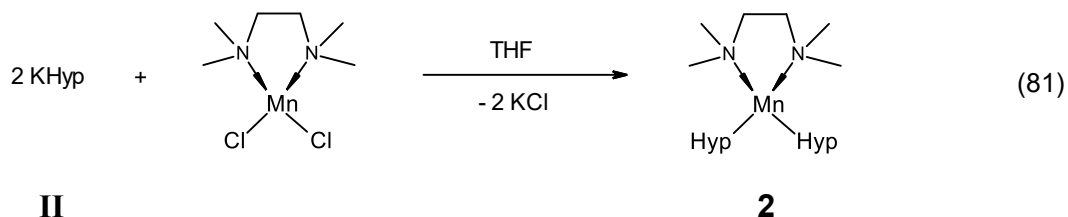
$^1\text{H-NMR}$ (400,308 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 0,26 (18,7 H, s, $\text{HSi}\{\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3\}_3$), 2,54 (0,7 H, s, $\underline{\text{H}}\text{Si}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_3$), 4,96 (54 H, bs, $\text{FWHM} \approx 1200$ Hz, $\text{MnSi}\{\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3\}_3$).

ESR (C₆D₆): $g_{\text{iso}} = 2,00$.

ESR (THF): $g_{\text{iso}} = 2,00$.

3.3.2.2 Synthese von Dihypersilyl(tetramethylethyldiamin)-mangan(II) (**2**)



Mangan(II)-chlorid (0,252 g, 2,00 mmol) wird mit THF (25 mL) und TMEDA (0,35 mL, 2,32 mmol) versetzt und das Gemisch 15 Minuten lang gerührt. Die trübe farblose Lösung, welche rosafarbenen und farblosen Feststoff enthält, und eine gelbe Lösung von **II** (1,262 g, 4,40 mmol) in THF (25 mL) werden auf -35°C gekühlt. Die Silanidlösung wird in die manganhaltige Lösung gegossen. Die entstandene gelborangefarbene Lösung wird zwei Stunden lang gerührt und erwärmt sich während dieser Zeit auf -9°C . Unter Eiswasserkühlung wird das THF im dynamischen Vakuum abgezogen und der gelbe Rückstand zwei Stunden lang bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Es wird *n*-Heptan (70 mL) hinzugegeben und die erhaltene gelbe Suspension eine Stunde lang gerührt. Durch Filtration über eine G4-Umkehrfritte wird farbloser Feststoff entfernt. Das hellgelbe Filtrat wird im dynamischen Vakuum auf ca. 3 mL konzentriert, wobei sich direkt ein farbloser bis hellgelber Feststoffrand bildet und bei weiterem Abziehen in der Lösung farblose Kristalle in Form länglicher Plättchen wachsen. Das Gemisch wird über Nacht bei 22°C gelagert. Die verbleibende Flüssigkeit wird abpipettiert und der farblose bis hellgelbe Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Es werden 0,829 g (1,24 mmol) eines pyrophoren farblosen bis hellgelben Feststoffs von **2** erhalten, was einer Ausbeute von 62 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (400,308 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 0,26 (4,7 H, s, $\text{HSi}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_3$), 2,54 (0,2 H, s, $\underline{\text{H}}\text{Si}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_3$), 4,10 (54 H, bs, $\text{FWHM} \approx 1400 \text{ Hz}$, $\text{MnSi}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_3$).

ESR (C_6D_6): $g_{\text{iso}} = 2,01$.

ESR (*n*-Heptan): $g_{\text{iso}} = 2,00$.

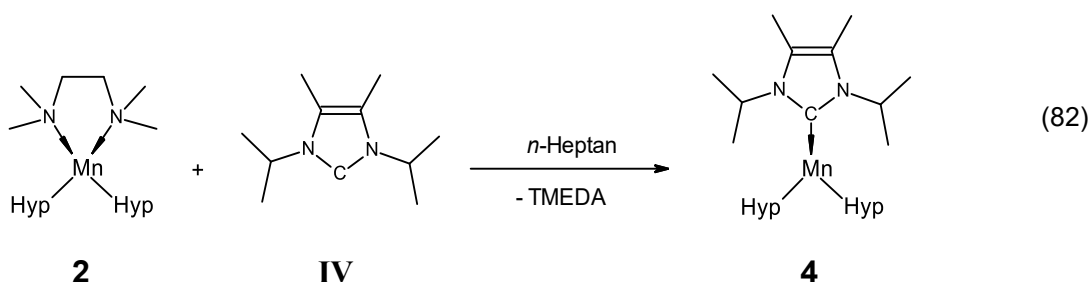
ESR (THF): $g_{\text{iso}} = 2,00$.

UV-Vis (*n*-Heptan): λ_{\max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 381 (707).

3.3.2.3 Synthese von Dihypersilyl(1,3-di-*iso*-propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-yliden)mangan(II) (**4**)

C₂₉H₇₄MnN₂Si₈

M = 730,54 g/mol



IV (0,223 g, 1,24 mmol) und **2** (0,825 g, 1,24 mmol) werden vorgelegt und *n*-Heptan (40 mL) hinzugegeben. Die erhaltene gelbe Suspension wird anderthalb Stunden lang gerührt und anschließend über eine G4-Umkehrfritte filtriert. Nach dem Entfernen einer geringen Menge an hellem Feststoff wird das Lösungsmittel des gelben Filtrats im dynamischen Vakuum vollständig abgezogen. Bei einem Volumen von ca. 8 mL bilden sich schnell gelbe Kristalle in Form länglicher Plättchen. Der Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet.

Es werden 0,891 g (1,22 mmol) eines pyrophoren gelben Feststoffs von **4** erhalten, was einer Ausbeute von 98 % entspricht.

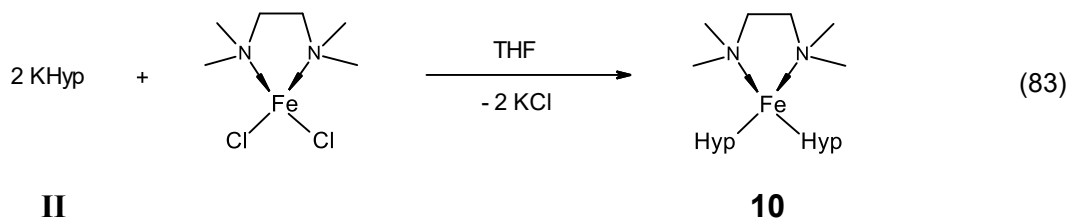
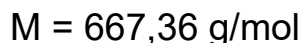
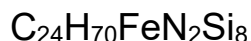
¹H-NMR (400,308 MHz, C₆D₆):

δ [ppm] = 0,26 (3,0 H, s, HSi{Si(CH₃)₃}₃), 2,54 (0,1 H, s, HSi{Si(CH₃)₃}₃), 4,44 (54 H, bs, FWHM \approx 1400 Hz, MnSi{Si(CH₃)₃}₃).

ESR (C₆D₆): $g_{\text{iso}} = 2,01$.

UV-Vis (*n*-Heptan): λ_{\max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 430 (665).

3.3.2.4 Synthese von Dihypersilyl(tetramethylethyldiamin)-eisen(II) (**10**)



Eisen(II)-chlorid (0,254 g, 2,00 mmol) wird mit THF (25 mL) und TMEDA (0,35 mL, 2,32 mmol) versetzt und das Gemisch zehn Minuten lang gerührt, wodurch eine leicht gelbe Lösung erhalten wird. Diese und eine gelbe Lösung von **II** (1,262 g, 4,40 mmol) in THF (25 mL) werden auf -35°C gekühlt und die Silanidlösung in die eisenhaltige Lösung gegossen. Die entstandene rote Lösung wird zwei Stunden lang gerührt und erwärmt sich während dieser Zeit auf -5°C . Unter Eiswasserkühlung wird THF im dynamischen Vakuum abgezogen und der farblose bis rosafarbene Rückstand eine Stunde lang im Hochvakuum getrocknet. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird *n*-Heptan (120 mL) hinzugegeben und die erhaltene dunkelrote Suspension eine Stunde lang gerührt. Durch Filtration über eine G4-Umkehrfritte wird schwarzer Feststoff entfernt. Das rote Filtrat wird im dynamischen Vakuum auf ca. 3 mL konzentriert. Es bildet sich direkt ein dunkelroter Feststoffrand und bei einem Volumen von 20 mL wachsen in der Lösung rotviolette Kristalle in Form länglicher Plättchen. Das Gemisch wird über Nacht bei 22°C gelagert. Die verbleibende Flüssigkeit wird abpipettiert und der rotviolette Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Es werden 0,739 g (1,11 mmol) eines rotvioletten Feststoffs von **10** erhalten, was einer Ausbeute von 55 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (400,308 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 0,25 (5,8 H, s, $\text{HSi}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_3$), 2,52 (0,2 H, s, $\underline{\text{H}}\text{Si}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_3$), 5,00 (54 H, bs, $\text{FWHM} \approx 130 \text{ Hz}$, $\text{FeSi}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_3$), 112,98 (12,6 H, bs, $\text{FWHM} \approx 590 \text{ Hz}$, $\text{FeN}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 201,04 (4,0 H, bs, $\text{FWHM} \approx 870 \text{ Hz}$, $\text{FeN}\underline{\text{C}}\text{H}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,675 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 2,0 ($\text{HSi}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_3$), 122,6 ($\text{FeSi}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_3$).

ESR (C_6D_6): $g_{iso} = 2,09$.

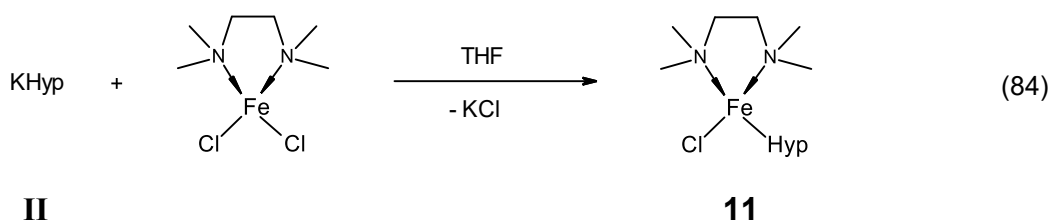
Mößbauer (293 K): δ [mm/s] = 0,374(9). Δ [mm/s] = 0,89(1).

Mößbauer (80 K): δ [mm/s] = 0,439(3). Δ [mm/s] = 0,969(6).

UV-Vis (*n*-Heptan): λ_{max} [nm] (ϵ [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]) = 380 (1281), 402 (1435), 509 (452).

3.3.2.5 Synthese von Chloridohypersilyl(tetramethylethylendiamin)-eisen(II) (**11**)

$C_{15}H_{43}ClFeN_2Si_4$ $M = 455,17$ g/mol



Eisen(II)-chlorid (0,131 g, 1,03 mmol) wird mit THF (25 mL) und TMEDA (0,17 mL, 1,13 mmol) versetzt, wodurch eine leicht gelbe Lösung erhalten wird, welche farblosen Feststoff enthält. Das Gemisch und eine hellgelbe Lösung von **II** (0,287 g, 1,00 mmol) in THF (25 mL) werden auf $-35^\circ C$ gekühlt und die Silanidlösung in die eisenhaltige Lösung gegossen, wodurch eine orangefarbene Lösung entsteht. Diese wird zwei Stunden lang gerührt und erwärmt sich während dieser Zeit auf $0^\circ C$. Das Lösungsmittel der inzwischen gelben Suspension wird im dynamischen Vakuum unter Eiswasserkühlung entfernt, wobei sich am Rand gelber und stellenweise brauner Feststoff absetzt. Der Rückstand wird eine Stunde lang bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Bei Zugabe von *n*-Heptan (100 mL) entsteht eine gelbe Lösung, welche gelben und braunen Feststoff enthält. Diese wird eine Stunde lang gerührt. Durch Filtration über eine G4-Umkehrfritte wird der braune Feststoff abgetrennt. Das Lösungsmittel des gelben Filtrats wird im dynamischen Vakuum vollständig entfernt. Hierbei bildet sich eine gelbe kristalline Kruste am Rand und Boden des Gefäßes. Der Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet.

Es werden 0,283 g (0,62 mmol) eines gelben kristallinen Feststoffs von **11** erhalten, was einer Ausbeute von 62 % entspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (400,308 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 0,26 (2,1 H, s, $\text{HSi}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_3$), 2,55 (0,1 H, s, $\underline{\text{H}}\text{Si}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_3$), 8,95 (27 H, bs, $\text{FWHM} \approx 100$ Hz, $\text{FeSi}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_3$), 51,59 (6,4 H, bs, $\text{FWHM} \approx 410$ Hz, $\text{FeN}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 98,06 (2,4 H, bs, $\text{FWHM} \approx 620$ Hz, FeNCH_2), 133,96 (2,1 H, bs, $\text{FWHM} \approx 490$ Hz, FeNCH_2), 176,95 (6,2 H, bs, $\text{FWHM} \approx 690$ Hz, $\text{FeN}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,675 MHz, C_6D_6):

δ [ppm] = 2,0 ($\text{HSi}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_3$), 167,3 ($\text{FeSi}\{\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\}_3$).

ESR (C_6D_6): $g_{\text{iso}} = 2,06$.

Mößbauer (293 K): δ [mm/s] = 0,600(7). Δ [mm/s] = 1,61(1).

Mößbauer (80 K): δ [mm/s] = 0,695(3). Δ [mm/s] = 2,470(6).

UV-Vis (*n*-Heptan): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]) = 304 (sh, 922), 410 (860).

4. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe koordinativ ungesättigter zweiwertiger Übergangsmetallsilanide synthetisiert und charakterisiert.

Die erste erfolgreich hergestellte Verbindung war das THF-haltige Mangan(II)-hypersilanid $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**IX**), welches bereits 2002 von *Tilley*^[6] veröffentlicht wurde. In *Tilleys* Artikel wurde eine zweistufige Synthese beschrieben, in der zuerst THF-kordiniertes Lithiumhypersilanid ($[\text{LiHyp}(\text{THF})_3]$) mit Mangan(II)-chlorid (MnCl_2) in Diethylether zu dem Manganat $\text{Li}(\text{THF})_3[\text{MnClHyp}_2]$ umgesetzt wurde. Dieses reagierte anschließend mit Trimethylsilyltriflat ($\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$) zu **IX**. *Tilleys* Gruppe untersuchte **IX** über eine Elementaranalyse (nur Kohlenstoff und Wasserstoff), Infrarot-Spektroskopie und Schmelzpunktbestimmung (unter Zersetzung). Es wurden keine Produkt-Resonanzen NMR-spektroskopisch aufgenommen, obwohl das magnetische Moment über die Evans-Methode gemessen wurde. Es wurde auch keine Kristallstruktur der hellgelben Mikrokristalle erhalten.

In dieser Arbeit konnte **IX** über eine einstufige Synthese durch die Umsetzung von Kaliumhypersilanid (KHyp ; **II**) mit Mangan(II)-iodid (MnI_2) in THF hergestellt und mit einer Ausbeute von 37 % in *n*-Pentan auskristallisiert werden. Die Kristallstruktur von **IX** ist in Abbildung 131 dargestellt.

Durch die Verwendung von MnCl_2 an Stelle von MnI_2 und Kühlung des Reaktionsgemisches konnte die Ausbeute von **IX** auf 80 % gesteigert werden.

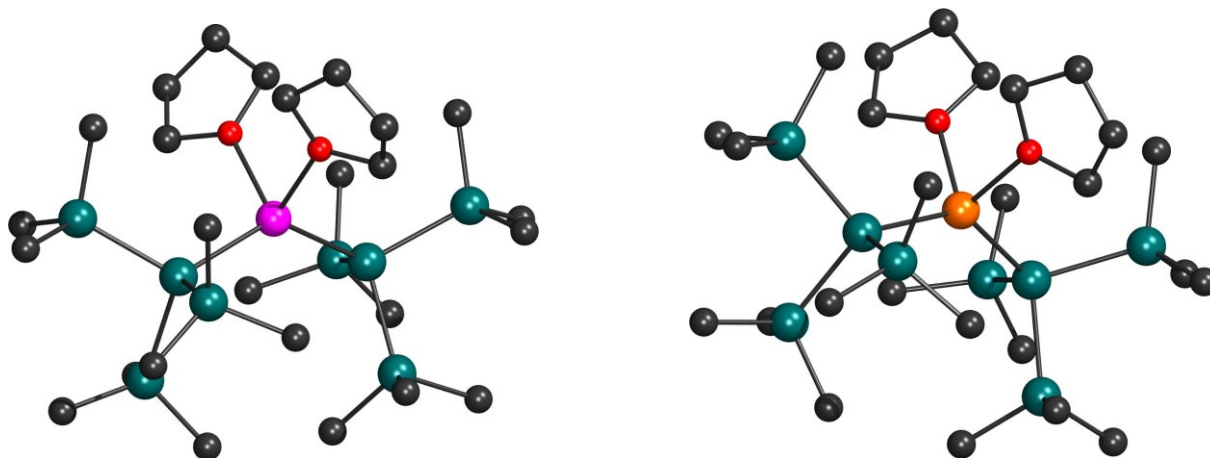


Abbildung 131: Kristallstrukturen von $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**IX**; links) und $[\text{FeHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**9**; rechts)

IX wurde weiterhin mittels NMR-, ESR- und UV-Vis-Spektroskopie untersucht. **IX** kann bei Raumtemperatur als isolierter Feststoff und gelöst in deuteriertem Benzol (C_6D_6) über lange Zeiträume aufbewahrt werden. Bei den Kristallen war kein Anzeichen für Zersetzung feststellbar. In der Lösung verringerte sich die Konzentration von **IX** nur sehr langsam: Nach 500 Tagen war die Probe noch zu 95 % intakt.

IX wurde von elementarem Kalium in deuteriertem THF (THF-D8) zu fein verteiltem Mangan reduziert, wodurch erneut KHyp (**II**) entstand.

Wie die Kristallstruktur von **IX** zeigt, kann durch die Verwendung von Iodidionen nicht verhindert werden, dass Lösungsmittelmoleküle an die Übergangsmetallzentren der Komplexe koordinieren. Da **IX** sowohl aus $MnCl_2$ als auch aus MnI_2 entsteht, ist die Größe des Iodidions nicht der Grund dafür, dass in den hier aufgeführten Synthesen Neutralkomplexe an Stelle von Metallaten^{[5][6]} erhalten wurden. Die Ursache^{[77][99]} hierfür ist wahrscheinlich die geringere Löslichkeit der bei der Reaktion gebildeten Kaliumhalogenide gegenüber Lithiumhalogeniden in organischen Lösungsmitteln. Eine Weiterreaktion wird unterbunden, da diese aus der Reaktionslösung ausfallen.

Auf ähnliche Weise wurde auch der analoge Eisen(II)-Komplex $[FeHyp_2(THF)_2]$ (**9**) aus KHyp (**II**) und Eisen(II)-chlorid ($FeCl_2$) in THF hergestellt und in *n*-Heptan mit einer Ausbeute von 20 % auskristallisiert. Die Kristallstruktur von **9** wird in Abbildung 131 gezeigt.

Die rotvioletten Kristalle konnten bei $-60^\circ C$ ohne ein Anzeichen für Zersetzung aufbewahrt werden. Bei Raumtemperatur wandelten sich diese aber innerhalb weniger Sekunden in ein dunkelbraunes Öl um. Mit großer Wahrscheinlichkeit wird **9** durch Etherspaltung^[3c] zersetzt. Die Manganverbindung **IX** ist deutlich stabiler, da diese eine halbgefüllte d-Schale aufweist.

Dennoch konnten wie bei den anderen Eisen(II)-hypersilaniden alle Resonanzen von **9** im 1H -NMR-Spektrum und das von den Hypersilylgruppen verursachte Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten werden. Es wurde aber durch wiederholte Messung der Probe über einen längeren Zeitraum festgestellt, dass die Produktkonzentration schnell abnahm. Im X-Band-ESR-Spektrum der NMR-Probe wird neben dem breiten, isotropen Signal von **9** auch das scharfe Signal des Hypersilylradikals (Hyp \bullet) wahrgenommen. **9** zerfällt in Lösung unter homolytischer Bindungsspaltung.

Das Mößbauerspektrum des dunkelbraunen Öls enthält die Dubletts von vier Substanzen. Durch einen Vergleich der Mößbauerparameter mit denen literaturbekannter Eisen(II)-alkanide und in dieser Arbeit untersuchter Eisen(II)-hypersilanide konnte aber das Dublett von intaktem **9** identifiziert werden.

Bei dem Versuch, die Ausbeute von **9** durch eine stärkere Kühlung des Reaktionsgemisches zu steigern, wurde ein anderes Produkt erhalten. Da sich der rotviolette Feststoff nicht in *n*-Heptan löste, handelte es sich bei diesem wahrscheinlich um ein Ferrat. Eine rotviolette THF-Lösung des Komplexes färbte sich bei -60°C durch Luftkontakt orangefarben. Die isolierten orangefarbenen Kristalle konnten röntgenkristallographisch nur unvollständig als ein Eisen(III)-silanolat ($[\text{Fe}(\text{OSiR}_3)_3]$) identifiziert werden. Messungen an einem LIFDI-Massenspektrometer zur Bestimmung der Silylreste scheiterten daran, dass eine ungeeignete Kapillare in das Gerät eingebaut worden war. Die Probe war nicht in die Ionisierungskammer gelangt.

MnCl_2 und FeCl_2 reagierten mit KHyp (**II**) in THF bei Zugabe des zweizähligen Liganden Tetramethylethylendiamin (TMEDA) zu den Komplexen $[\text{MnHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**2**) und $[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**10**). Beide Reaktionsprodukte konnten in *n*-Heptan mit Ausbeuten von 62 % (**2**) bzw. 55 % (**10**) auskristallisiert werden. Die Kristallstrukturen werden in Abbildung 132 dargestellt.

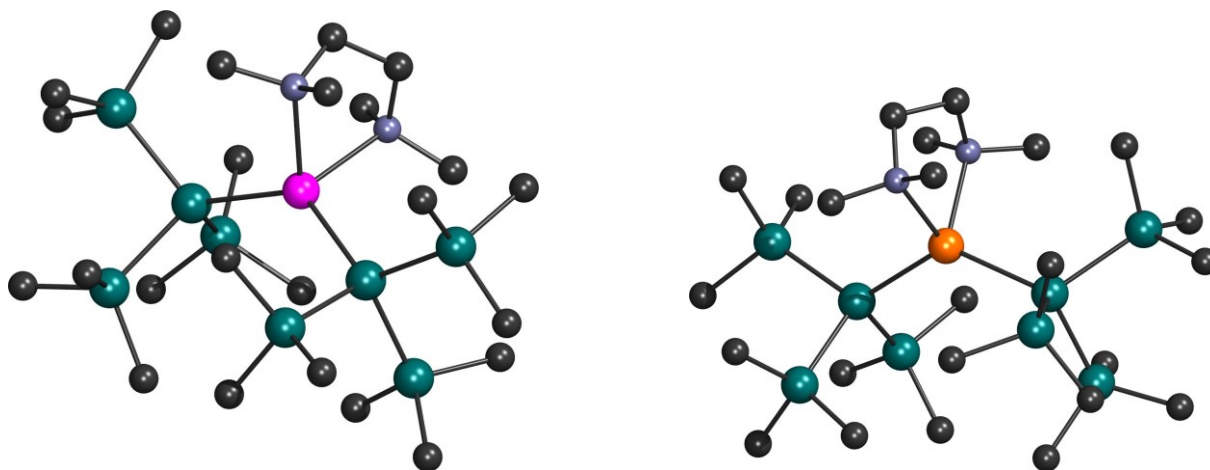


Abbildung 132: Kristallstrukturen von $[\text{MnHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**2**; links) und $[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**10**; rechts)

Beide Übergangsmetallkomplexe wurden weiterhin via NMR-, ESR- und UV-Vis-Spektroskopie und **10** zusätzlich mößbauerspektroskopisch untersucht.

Die TMEDA-haltigen Verbindungen sind in Form isolierter Feststoffe bei Raumtemperatur über lange Zeiträume ohne ein Anzeichen für Zersetzung lagerbar. Gelöst in C_6D_6 ist die Haltbarkeit von **2** noch größer als die von **IX**. **10** ist in C_6D_6 nicht so stabil wie **2** oder **IX**. Es zersetzt sich aber viel langsamer als **9** und kann ohne Bedenken einige Wochen in C_6D_6 bei Raumtemperatur aufbewahrt werden.

Bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen der zweiten Kristallfraktion von **10** konnte dessen Nebenprodukt $[FeHypSdi(TMEDA)]$ (**12**) identifiziert werden. Das zur Synthese von diesem nötige Siladisylkalium (KSdi) befand sich wahrscheinlich zu einem geringen Anteil im eingesetzten **II**. Da der rotviolette Feststoff nur zu 47 % aus **10** bestand und zu 53 % **12** enthielt, wurde dieser nicht bei der oben genannten Ausbeute berücksichtigt.

Durch die Zugabe von nur einem Äquivalent KHyp (**II**) zu einer Lösung von $FeCl_2$ und TMEDA in THF wurde lediglich eines der Chloridionen durch ein Hypersilanidion ausgetauscht. An Stelle des rotvioletten $[FeHyp_2(TMEDA)]$ (**10**) wurde das gelbe $[FeClHyp(TMEDA)]$ (**11**) erhalten. Dieses konnte ebenfalls in *n*-Heptan mit einer Ausbeute von 62 % auskristallisiert werden. Die Kristallstruktur von **11** wird in Abbildung 133 gezeigt.

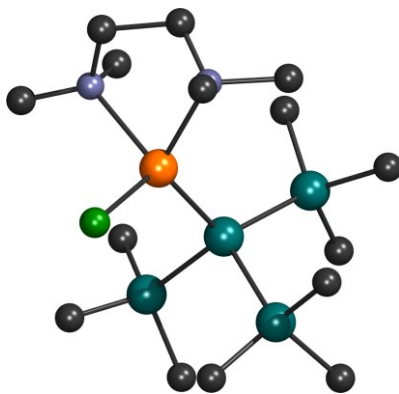


Abbildung 133: Kristallstruktur von $[FeClHyp(TMEDA)]$ (**11**)

11 wurde mittels NMR-, ESR-, Mößbauer- und UV-Vis-Spektroskopie analysiert. **11** ist als isolierter Feststoff wie **10** monatelang bei Raumtemperatur ohne ein Anzeichen für Zersetzung lagerbar. Beim Präparieren der NMR-Proben wurde weniger von **11** zerstört als von **10**. Die Haltbarkeit in C_6D_6 bei Raumtemperatur wurde aber nicht über einen längeren Zeitraum untersucht.

Synthesen zur Herstellung der analogen Manganverbindung $[\text{MnClHyp}(\text{TMEDA})]$ (**3**) waren nicht erfolgreich. Die in *n*-Heptan gewachsenen farblosen Nadeln konnten röntgenkristallographisch nicht identifiziert werden, da sie sehr dünn und stark verwachsen waren. Die Kristalle zerbrachen direkt beim Kontakt mit dem Spatel.

Bei der ersten Synthese des NHC-haltigen Mangan(II)-hypersilanids $[\text{MnHyp}_2(\text{Me}^i\text{liPr})]$ (**4**) aus MnCl_2 , KHyp (**II**) und dem N-heterocyclischen Carben Me^iliPr (**IV**) in THF wurden durch fraktionierte Kristallisation neben den gelben Plättchen von **4** auch Kristalle der beiden Nebenprodukte $[\text{MnSdi}_2(\text{Me}^i\text{liPr})_2]$ (**5**) und $[\{\text{MnHyp}(\text{Me}^i\text{liPr})\}_2(\mu\text{-OH})_2]$ (**6a**) isoliert und röntgenkristallographisch charakterisiert. Die Kristallstrukturen von **4** und **5** werden in Abbildung 134 dargestellt, die von **6a** in Abbildung 135.

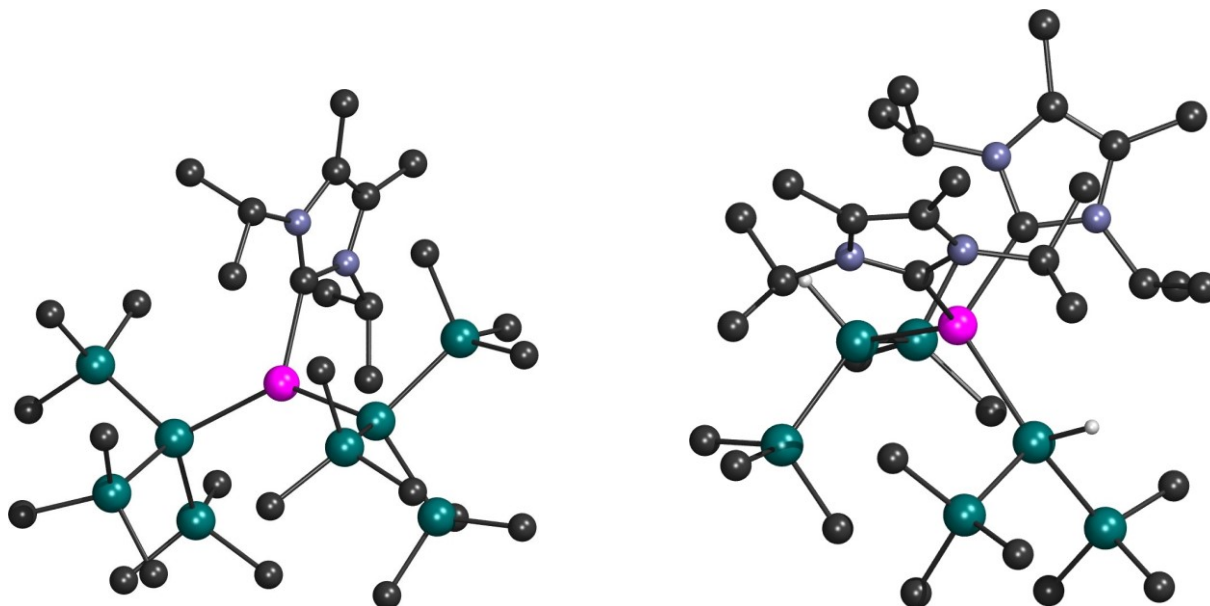


Abbildung 134: Kristallstrukturen von $[\text{MnHyp}_2(\text{Me}^i\text{liPr})]$ (**4**; links) und $[\text{MnSdi}_2(\text{Me}^i\text{liPr})_2]$ (**5**; rechts)

Das zur Bildung von **5** benötigte KSdi war wahrscheinlich zu einem geringen Anteil im eingesetzten **II** enthalten. **6a** könnte durch den Kontakt von **4** mit Spuren von Wasser entstanden sein. Es wäre aber auch möglich, dass sich im MnCl_2 Mangan(II)-hydroxid ($[\text{Mn}(\text{OH})_2]$) befand, welches mit **II** bei Anwesenheit von **IV** zu **6a** reagierte.

Das trigonal planare **4** besitzt nur einen NHC-Liganden, während das tetraedrische **5**, bedingt durch den geringeren sterischen Anspruch der Siladisylgruppen im Vergleich zu Hypersilylresten, zwei NHC-Liganden trägt.

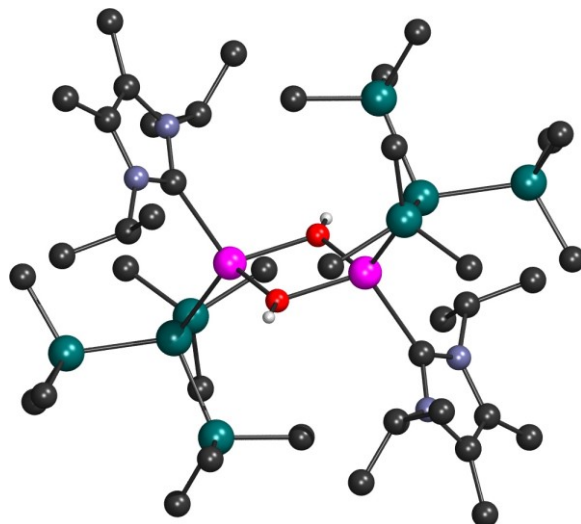


Abbildung 135: Kristallstruktur von $[\{\text{MnHyp}^{\text{MeiPr}}\}_2(\mu\text{-OH})_2]$ (**6a**)

Zur Vermeidung der beiden Nebenprodukte **5** und **6a** wurde **4** später aus **IV** und $[\text{MnHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**2**) in *n*-Heptan synthetisiert und mit einer Ausbeute von 98 % auskristallisiert. Die gelben Kristalle wurden röntgenkristallographisch als eine zweite Modifikation von **4** identifiziert.

4 wurde weiterhin via NMR-, ESR- und UV-Vis-Spektroskopie analysiert. **4** kann monatelang in Form von isoliertem Feststoff bei Raumtemperatur aufbewahrt werden, ohne ein Anzeichen für Zersetzung zu zeigen. Der NHC-haltige Komplex ist thermisch stabiler und/oder weniger reaktiv als die anderen Übergangsmetallhypersilanide, da **4** nach der NMR-Probenpräparation noch zu 95 % intakt war. Die Stabilität in C_6D_6 bei Raumtemperatur wurde aber nicht über einen längeren Zeitraum untersucht.

Im NMR-Maßstab wurden durch die Zusammengabe von MeiPr (**IV**) mit rotvioletten Kristallen von $[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**10**) und $[\text{FeHypSdi}(\text{TMEDA})]$ (**12**) in C_6D_6 über Ligandenaustausch die entsprechenden NHC-haltigen Komplexe $[\text{FeHyp}_2(\text{MeiPr})]$ (**13**) und $[\text{FeHypSdi}(\text{MeiPr})]$ (**14**) synthetisiert. Im größeren Maßstab konnten aber durch die Umsetzung von FeCl_2 und **IV** mit **KHyp** (**II**) in THF und durch die Reaktion von **10** mit **IV** in *n*-Heptan keine Kristalle erhalten werden.

$[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**IX**) reagierte in *n*-Heptan mit dem Thion $\text{MeiPr}=\text{S}$ (**III**), dem Edukt des Carbens MeiPr (**IV**), über Ligandenaustausch zu $[\text{MnHyp}_2(\text{MeiPr}=\text{S})_2]$ (**7**). Die farblosen Plättchen konnten zwar röntgenkristallographisch identifiziert werden, sie hatten aber keine gute Qualität, da diese stark verwachsen waren. **7** zersetzte sich beim Erwärmen der Mutterlauge während einer versuchten Umkristallisation. Die neu

gebildeten, identisch aussehenden Kristalle bestanden nur aus dem Edukt **III** und die Lösung hatte einen übelriechenden Geruch. Da kein elementares Mangan sichtbar war, musste weiterhin eine Mangan-Verbindung in *n*-Heptan gelöst gewesen sein.

Das Mangan(II)-hypersilanid $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**IX**) reagierte mit Neopentyllithium (LiNp) in Benzol zu einem Manganat. Die farblosen Plättchen konnten nur unvollständig röntgenkristallographisch charakterisiert werden. Es hatte sich eindeutig ein Metallat mit dem Anion $[\{\text{MnHyp}\}_2(\mu\text{-Np})_3]^-$ (**8**) gebildet, aber das Kation und ein eingelagertes Lösungsmittelmolekül konnten nicht identifiziert werden. Nach quantenmechanischen Rechnungen von *Klinkhammer*^[77] handelte es sich bei dem Gegenion wahrscheinlich um $[\text{Li}_6\text{O}_2]^{2+}$, $[\text{Li}_6(\text{OH})_2]^{4+}$ oder $[\text{Li}_6\text{Cl}_2]^{4+}$. Das eingelagerte Molekül wurde NMR-spektroskopisch als Hypersilan (HHyp) identifiziert.

Bei den Versuchen zur Synthese von Chrom(II)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)-hypersilaniden aus zweiwertigen Übergangsmetallhalogeniden konnte zwar festgestellt werden, dass die Edukte miteinander reagierten, aber kein Reaktionsprodukt isoliert und eindeutig identifiziert werden.

Die X-Band-ESR-Spektren der THF-Reaktionslösungen der Syntheseversuche von $[\text{CoHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**15**) und $[\text{CoHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**16**) zeigen, dass high-spin-Cobalt(II)-Verbindungen entstanden waren.

Die gelbgrünen und rosafarbenen *n*-Heptan-Filtrate aus den Syntheseversuchen von **16** und $[\text{CoHyp}_2(\text{Me}^i\text{liPr})]$ (**17**) mussten Cobalt-Komplexe enthalten haben, da sich diese bei Luftkontakt direkt intensiv blau färbten.

Bei dem Syntheseversuch von $[\text{NiHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**19**) bildeten sich in *n*-Heptan gelbe Kristalle. Diese konnten aber nicht röntgenkristallographisch charakterisiert werden, da sie sehr klein und verwachsen waren. Bis zu einem weiteren Messtermin hatten sich die Kristalle bei -30°C in ein dunkelbraunes oder schwarzes Öl umgewandelt.

Bei den durchgeführten Synthesen hat sich eine Reihenfolge des Ligandenaustauschs gezeigt: Koordiniertes THF wird von TMEDA und dem Thion $\text{Me}^i\text{liPr}=\text{S}$ (**III**) verdrängt und TMEDA wiederum durch das NHC Me^iliPr (**IV**) ersetzt.

Aufgrund paramagnetischer Signalverbreiterung können von den Mangan(II)-Verbindungen in den ^1H -NMR-Spektren nur die Resonanzen der Hypersilylgruppen gesehen werden, während in den ^{13}C -NMR- und ^{29}Si -NMR-Spektren keine Signale sichtbar sind. Von den Eisen(II)-Komplexen können vollständige ^1H -NMR-Spektren erhalten werden. Wegen paramagnetischer Signalverbreiterung sind in den ^{13}C -NMR-Spektren aber nur die Resonanzen der Hypersilylreste erkennbar und die ^{29}Si -NMR-Spektren zeigen keine Produktsignale.

Die Halbwertsbreiten der Hypersilyl-Resonanzen der Mangan(II)-Verbindungen sind in den ^1H -NMR-Spektren etwa zehnmal so groß wie die der Eisen(II)-Komplexe.

Die Mößbauerparameter der Eisen(II)-hypersilanide sind mit denen von high-spin-Eisen(II)-alkaniden vergleichbar.

In den X-Band-ESR-Spektren der Mangan(II)-, Eisen(II)- und nicht identifizierten Cobalt(II)-hypersilanide ist jeweils ein symmetrisches breites Signal ohne Feinaufspaltung zu sehen, welches vom Übergangsmetall-Komplex verursacht wird.

Die isotropen g -Werte der Mangan(II)-Verbindungen von 2,00 bis 2,01 und die der Cobalt(II)-Komplexe von 2,14 bis 2,15 befinden sich in den üblichen Bereichen von high-spin-Mangan(II)- und high-spin-Cobalt(II)-Verbindungen. Die isotropen g -Werte der Eisen(II)-hypersilanide von 2,06 bis 2,09 liegen mittig zwischen diesen beiden typischen Bereichen.

Unter Stickstoffkühlung werden bei den Mangan(II)-Komplexen komplizierte Spektren erhalten, welche den literaturbekannten Tieftemperaturspektren von Mangan(II)-alkaniden sehr ähneln. Bei $[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**10**) und dem Syntheseversuch von $[\text{CoHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**15**) wird das Signal durch die Kühlung mit flüssigem Stickstoff nur breiter, es findet keine Aufspaltung in mehrere Signale statt.

Bei den UV-Vis-Spektren der Komplexe $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**IX**), $[\text{MnHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**2**), $[\text{MnHyp}_2(\text{Me}_6\text{LiPr})]$ (**4**), $[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**10**) und $[\text{FeClHyp}(\text{TMEDA})]$ (**11**) in *n*-Heptan wurden im Bereich von 300 bis 600 nm je nach Verbindung eine bis drei gut sichtbare Absorptionsbanden gefunden. Diese verursachen die Farben der Komplexe und unterscheiden sich in ihren Maxima eindeutig voneinander. Daher eignet sich die UV-Vis-Spektroskopie besser zur Identifikation bekannter Mangan(II)-hypersilanide als die NMR-Spektroskopie.

Ausblick

Zur Weiterführung dieser Arbeit sollte zuerst die Synthese bzw. Ausbeute des THF-haltigen Komplexes $[\text{FeHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**9**) verbessert werden, da dessen neutrale Liganden wahrscheinlich wie die des Mangan(II)-Komplexes $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**IX**) leicht ausgetauscht werden können.

Die Reaktion und Aufarbeitung sollte an einem Tag bei Temperaturen zwischen -30°C und 0°C durchgeführt und das konzentrierte Alkan-Filtrat über Nacht bei -60°C aufbewahrt werden. Am folgenden Tag dürfte die kalte Mutterlauge von rotvioletten Kristallen von **9** abpipettiert werden können. Temperaturen oberhalb von 0°C müssen die ganze Zeit vermieden werden, da sich **9** bei Raumtemperatur zersetzt. Das Reaktionsgemisch darf aber nicht zu stark gekühlt werden, sonst entsteht ein in Alkanen unlösliches Produkt wie bei einem früheren Syntheseversuch.

Die Resonanzen der Hypersilylgruppen werden in den ^1H -NMR-Spektren von **9** und $[\text{FeHyp}_2(\text{Me}^i\text{liPr})]$ (**13**) vom Signal des unvollständig deuterierten Benzols überlagert, weswegen die Verwendung eines alternativen NMR-Lösungsmittels ratsam wäre. Deuteriertes Cyclohexan kann bei neutralen Komplexen eingesetzt werden, Metallate sind darin jedoch unlöslich.

Weiterhin sollte der bei tiefen Temperaturen in großer Menge entstandene rotviolette Feststoff erneut hergestellt und untersucht werden. Aufgrund der Farbe und Löslichkeit könnte es sich bei diesem um ein Chloridodihypersilylferrat(II) ($[\text{FeClHyp}_2]^-$) handeln. Wenn dies zutrifft, kann KHyp (**II**) bei unterschiedlichen Temperaturen zur Herstellung neutraler und anionischer Übergangsmetallhypersilanide eingesetzt werden.

Da der Syntheseversuch von $[\text{FeHyp}_2(\text{Me}^i\text{liPr})]$ (**13**) im NMR-Maßstab ein zuordenbares ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes lieferte, dürfte **13** in größerer Menge aus $[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**2**) in *n*-Heptan hergestellt und gelöst in deuteriertem Cyclohexan NMR-spektroskopisch identifiziert werden können.

Die Synthese von $[\text{MnHyp}_2(\text{Me}^i\text{liPr}=\text{S})_2]$ (**7**) sollte zur Bestimmung der Ausbeute in *n*-Heptan wiederholt werden. Zum Erhalt einer qualitativ besseren Kristallstruktur wird **7** aber in einem anderen Lösungsmittel, beispielsweise Benzol, hergestellt oder umkristallisiert werden müssen. Das nicht identifizierte manganhaltige Reaktionsprodukt, welches durch das Erwärmen von **7** in *n*-Heptan auf 70°C entstanden war, könnte ebenfalls interessant sein.

Da in den *n*-Heptan-Filtraten der Syntheseversuche von [CoHyp₂(TMEDA)] (**16**) und [CoHyp₂(^{Me}liPr)] (**17**) aufgrund der Blaufärbung an Luft definitiv Cobalt-Komplexe gelöst waren, sollten diese Versuche erneut durchgeführt werden. Wenn weiterhin keine Kristalle der Reaktionsprodukte erhalten werden können, wäre eine Identifikation der Cobalt-Verbindungen vor und nach Luftkontakt mithilfe eines funktionierenden LIFDI-Massenspektrometers denkbar.

Der Syntheseversuch von [NiHyp₂(TMEDA)] (**19**) sollte wiederholt, das Filtrat aber bei -60°C aufbewahrt werden, damit sich die gelben Kristalle nicht erneut zersetzen. Es wäre ratsam, die Synthese zeitnah zu einem Messtermin am Diffraktometer durchzuführen, da sich die Kristalle schnell bildeten, aber bei -30°C nach einiger Zeit in ein dunkelbraunes oder schwarzes Öl umwandelten.

Durch Metathesereaktionen von [FeClHyp(TMEDA)] (**11**) mit Alkalimetallalkaniden und -silaniden dürften die entsprechenden Alkylsilylisen(II)- und Disilylisen(II)-Verbindungen mit zwei unterschiedlichen Silylresten zugänglich sein. Bei der Umsetzung von **11** mit Trisyllithium (LiTsi) wäre es möglich, dass aufgrund des großen sterischen Anspruchs der Liganden basenfreies [FeHypTsi] entsteht. Wenn dieses Molekül eine lineare Koordinationsgeometrie hat, könnte es wie [FeTsi₂]^{[46][47]} ein Einzelmolekülmagnet^[110] sein.

Wie bei der Umsetzung von [MnHyp₂(THF)₂] (**IX**) mit LiNp zu [{MnHyp}₂(μ-Np)₃]⁻ (**8**) gezeigt werden konnte, werden gemischte Alkylsilylmetallate in den Reaktionen von Übergangsmetallhypersilaniden mit Lithiumalkaniden gebildet. Aus den TMEDA-haltigen Komplexen [MnHyp₂(TMEDA)] (**2**) und [FeHyp₂(TMEDA)] (**10**) werden hierdurch möglicherweise einkernige^[99] Metallate synthetisiert.

Es wäre denkbar, dass die unterschiedlichen Übergangsmetallhypersilanide unter Addition und/oder Insertion mit Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) reagieren. Bei Additionsreaktionen sollten diamagnetische^[6] Produkte gebildet werden. Weiterhin könnten die koordinativ ungesättigten Übergangsmetall-Komplexe eine Schwefel-Abstraktion^[111] bei Phosphinsulfiden (S=PR₃) bewirken.

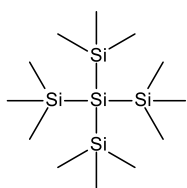
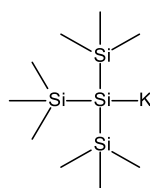
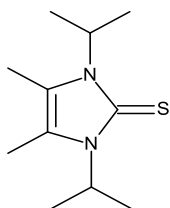
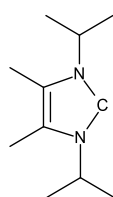
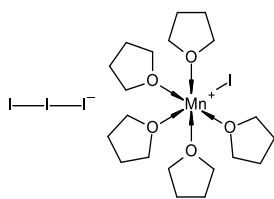
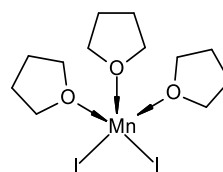
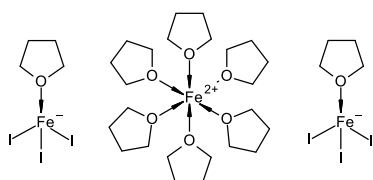
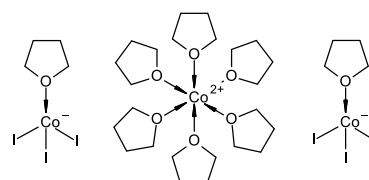
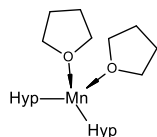
Es wäre auch möglich, dass die Übergangsmetallsilanide als (Prä)katalysatoren eingesetzt werden können. *Chirik*^[58] zeigte 2014, dass von zweizähligen Phosphanen koordiniertes Bis(monosyl)eisen(II) als Präkatalysator für die asymmetrische Hydrierung von Alkenen verwendet werden kann. Seine zuvor untersuchten Cobalt-Verbindungen lieferten aber bessere Resultate.

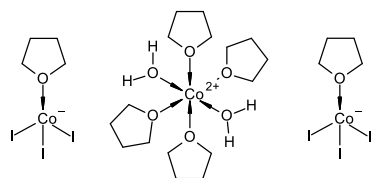
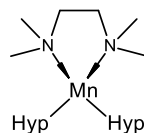
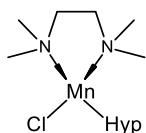
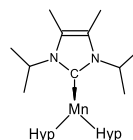
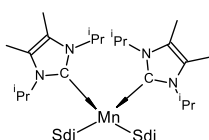
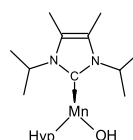
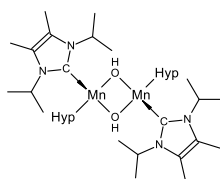
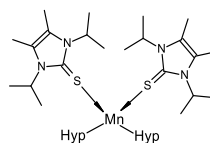
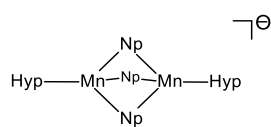
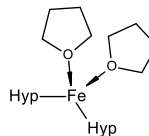
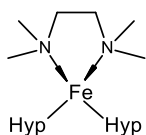
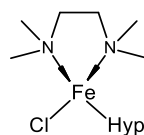
Cámpora^[112] veröffentlichte 2005 einen Artikel über die Eignung von Diiminopyridin-haltigen Bis(monosyl)eisen(II)-Komplexen als Präkatalysatoren für die Ethylenpolymerisation. Diese zeigten hohe katalytische Aktivität bei Anwesenheit von Aluminiumalkylen.

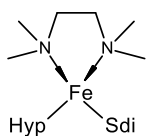
Für den Fall, dass die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Übergangsmetallhypersilanide nicht als (Prä)katalysatoren geeignet sind, sollte [FeHyp₂(TMEDA)] (**10**) mit einem dreizähligen Diiminopyridin unter Ligandenaustausch zu einem vergleichbaren Komplex reagieren. Phosphan-koordiniertes Eisen(II)-hypersilanid dürfte analog zu **10** synthetisiert werden können.

Eine weitere Anwendung der Übergangsmetallsilanide wäre die Bildung von Dünnschichtmetallfilmen durch Thermolyse. *Winter*^{[62][107]} hatte hierzu bereits erste Untersuchungen mit Zink(II)-hypersilaniden durchgeführt. Gute Ergebnisse lieferten halogenidhaltige Zink(II)-Komplexe, was für den Einsatz von [FeClHyp(TMEDA)] (**11**) spricht.

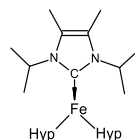
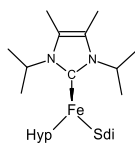
5. Nummerierte Verbindungen

**I** $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ **II** KHyp**III** $\text{Me}_2\text{iPr}=\text{S}$ **IV** Me_2iPr **V** $[\text{MnI}(\text{THF})_5][\text{I}_3]$ **VI** $[\text{MnI}_2(\text{THF})_3]$ **VII** $[\text{Fe}(\text{THF})_6][\text{FeI}_3(\text{THF})_2]$ **VIII** $[\text{Co}(\text{THF})_6][\text{CoI}_3(\text{THF})_2]$ **IX** $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$

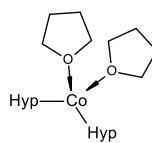
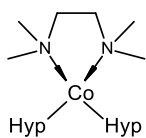
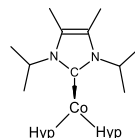
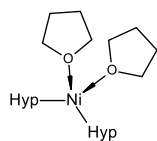
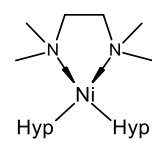
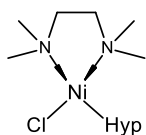
**1** $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{THF})_4][\text{Co}_3(\text{THF})_2]$ **2** $[\text{MnHyp}_2(\text{TMEDA})]$ **3** $[\text{MnClHyp}(\text{TMEDA})]$ **4** $[\text{MnHyp}_2(\text{MeIiPr})]$ **5** $[\text{MnSdi}_2(\text{MeIiPr})]$ **6** $[\text{MnHypOH}(\text{MeIiPr})]$ **6a** $[\{\text{MnHyp}(\text{MeIiPr})\}_2(\mu\text{-OH})_2]$ **7** $[\text{MnHyp}_2(\text{MeIiPr}=\text{S})_2]$ **8** $[\{\text{MnHyp}\}_2(\mu\text{-Np})_3]^-$ **9** $[\text{FeHyp}_2(\text{THF})_2]$ **10** $[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$ **11** $[\text{FeClHyp}(\text{TMEDA})]$



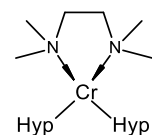
12 [FeHypSdi(TMEDA)]

13 [FeHyp₂(MeiIPr)]

14 [FeHypSdi(MeiIPr)]

15 [CoHyp₂(THF)₂]16 [CoHyp₂(TMEDA)]17 [CoHyp₂(MeiIPr)]18 [NiHyp₂(THF)₂]19 [NiHyp₂(TMEDA)]

20 [NiClHyp(TMEDA)]

21 [CrHyp₂(TMEDA)]

6. Abkürzungsverzeichnis

Ad	1-Adamantyl
bs	breites Signal (NMR-Spektroskopie)
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
crypt-222	[2.2.2]Kryptand
CSD	Cambridge Structural Database
d	Dublett (NMR-Spektroskopie)
d ⁿ	Elektronenkonfiguration mit n d-Elektronen
<i>D</i>	Parameter der Nullfeldaufspaltung (ESR-Spektroskopie)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIME	Diethylenglycoldimethylether
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl
DIPPE	1,2-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)ethan
DME	Dimethoxyethan
DMPE	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
Dsi	Disyl, Bis(trimethylsilyl)methyl
<i>E</i>	Parameter der Nullfeldaufspaltung (ESR-Spektroskopie)
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
<i>FWHM</i>	Halbwertsbreite
<i>g</i>	<i>g</i> -Wert, gyromagnetischer Faktor, Landé-Faktor
<i>g</i> _{iso}	isotroper <i>g</i> -Wert
G	Kennzeichnung von Glasfritten
Hyp	Hypersilyl, Tris(trimethylsilyl)silyl
IDipp	1,3-Bis(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)-2,3-dihydroimidazol-2-yliden
liPr	1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-2,3-dihydroimidazol-2-yliden
^{Me} liPr	1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-yliden
^{Me} liPr=S	1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-thion
IMe	1,3-Dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-yliden
IMeCO ₂	1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat
IR'	Kurzschreibweise für 1,3-Dialkyl-2,3-dihydroimidazol-2-ylidene
^R IR'	Kurzschreibweise für 1,3,4,5-Tetraalkyl-2,3-dihydroimidazol-2-ylidene
ItBu	1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2,3-dihydroimidazol-2-yliden
k	Besetzungsfaktor teilbesetzter Lagen in einer Kristallstruktur
Me	Methyl
Msi	Monosyl, Trimethylsilylmethyl
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
NHC	N-heterocyclisches Carben
NHCs	N-heterocyclische Carbene
NMR	Kernspinresonanz, Nuclear Magnetic Resonance
Np	Neopentyl, 2,2-Dimethylpropyl
⁻ OAc	Acetat
⁻ OTf	Triflat, Trifluormethansulfonat
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR-Spektroskopie)
S	Spin

Sdi	Siladisyl, Bis(trimethylsilyl)silyl
sep	Septett (NMR-Spektroskopie)
sh	Schulter (UV-Vis-Spektroskopie)
THF	Tetrahydrofuran
THF-D8	Octadeuterotetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
Tsi	Trisyl, Tris(trimethylsilyl)methyl
δ	chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie) Isomerieverschiebung (Mößbauerspektroskopie)
Δ	Quadrupolaufspaltung (Mößbauerspektroskopie)
ϵ	Extinktionskoeffizient (UV-Vis-Spektroskopie)
η	Haptizität
λ	Wellenlänge
μ	verbrückender Ligand
χ_m	molare magnetische Suszeptibilität

7. Literaturverzeichnis

- [1] S. Henkel, K.W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 721-723.
- [2] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, *163*, 217-252.
- [3] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, **2008**, 6. Auflage, B.G. Teubner, Wiesbaden. [3a] 138. [3b] 17, 25-26, 273-274. [3c] 53. [3d] 308-318. [3e] 17, 309.
- [4] K.W. Klinkhammer, *Silyl-derivate der schweren Alkalimetalle in der Synthese niedervalenter Hauptgruppenelementverbindungen*, Habilitation, **1998**, Ulrich E. Grauer, Stuttgart. [4a] 6. [4b] 226. [4c] 27. [4d] 27-35. [4e] 20-22, 162-164. [4f] 1, 8. [4g] 86-97, 187, 192.
- [5] D.M. Roddick, T.D. Tilley, A.L. Rheingold, S.J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 945-946.
- [6] R.H. Heyn, T.D. Tilley, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *341*, 91-98.
- [7] P.D. Lickiss, C.M. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, *145*, 75-124.
- [8] H. Gilman, C.L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 1454.
- [9] H. Bürger, W. Kilian, *J. Organomet. Chem.*, **1969**, *18*, 299-306.
- [10] A. Heine, R. Herbst-Irmer, G.M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 2694-2698.
- [11] H. Gilman, J.M. Holmes, C.L. Smith, *Chem. Ind. (London)*, **1965**, *20*, 848-849.
- [12] H. Gilman, C.L. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, *14*, 91-101.
- [13] G. Gutekunst, A.G. Brook, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *225*, 1-3.
- [14] H.V.R. Dias, M.M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, P.P. Power, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *462*, 1-6.
- [15] H.-M. Hartmann, *Alkalimetall-Derivate von Silanen, Germanen und Phosphanen – Synthese und Struktur*, Dissertation, **1988**, Stuttgart.
- [16] K.W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1993**, *619*, 1777-1789.
- [17] K.W. Klinkhammer, *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 1418-1431.
- [18] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 221-226.
- [19] C. Kayser, R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics*, **2002**, *21*, 1023-1030.
- [20] T.S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1956**, *3*, 104-124.
- [21] R.D. Closson, J. Kozikowski, T.H. Coffield, *J. Org. Chem.*, **1957**, *22*, 598.
- [22] W. Hieber, G. Wagner, *Z. Naturforschg.*, **1957**, *12 b*, 478-479.
- [23] W. Hieber, O. Vohler, G. Braun, *Z. Naturforschg.*, **1958**, *13 b*, 192-194.
- [24] D.W. McBride, E. Dudek, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1752-1759.
- [25] S.S. Al-Juaid, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, M.S. Hill, J.D. Smith, *Organometallics*, **2000**, *19*, 3224-3231.
- [26] H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics*, **2005**, *24*, 4649-4653.
- [27] B.K. Nicholson, J. Simpson, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, *32*, C29-C30.
- [28] B.K. Nicholson, J. Simpson, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, *72*, 211-220.
- [29] B.K. Nicholson, J. Simpson, W.T. Robinson, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, *47*, 403-412.
- [30] C. Eaborn, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, A.C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 534-535.
- [31] N.H. Buttrus, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, A.C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1380-1381.
- [32] C. Eaborn, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, S. Zhang, W. Clegg, K. Izod, P. O'Shaughnessy, *Organometallics*, **2000**, *19*, 1190-1193.
- [33] P. Chadha, D.J.H. Emslie, H.A. Jenkins, *Organometallics*, **2014**, *33*, 1467-1474.

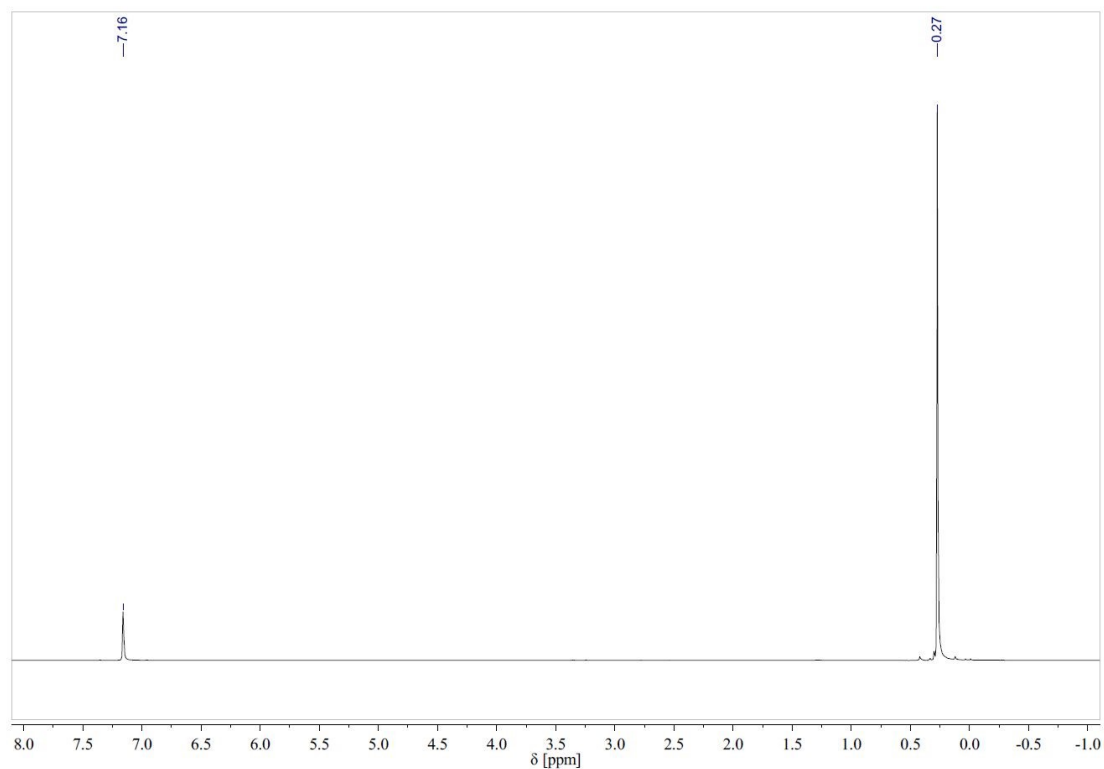
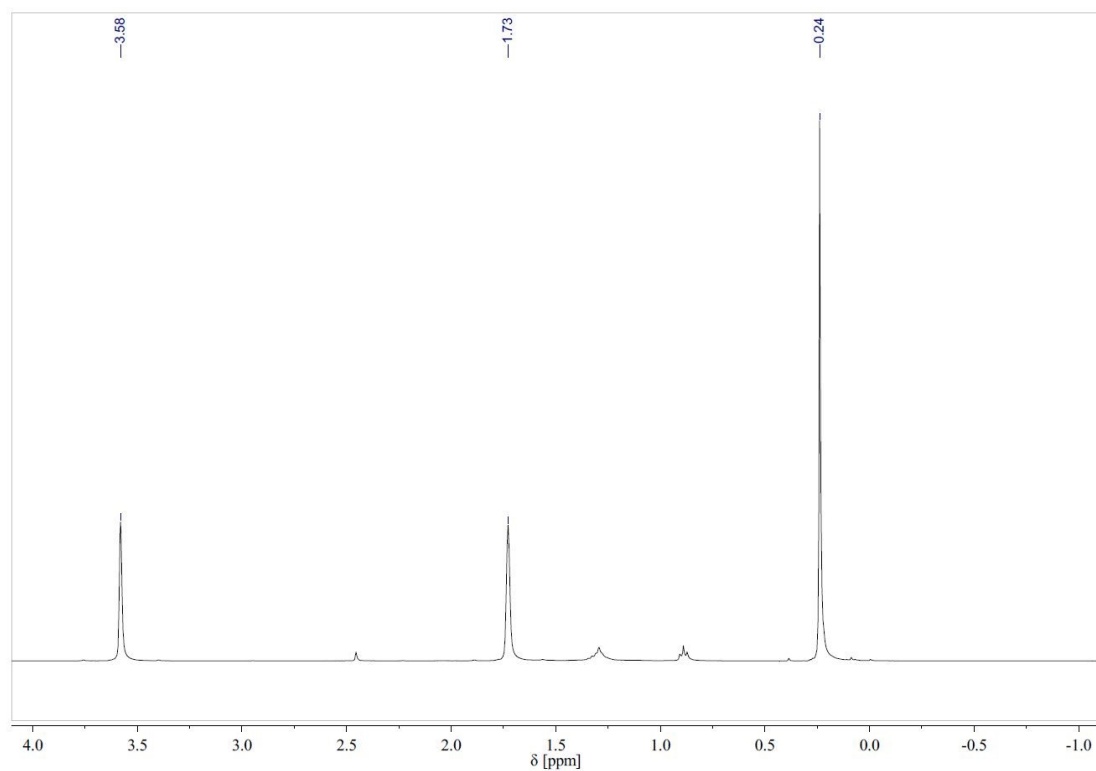
- [34] C.-Y. Lin, J.C. Fettingner, N.F. Chilton, A. Formanuk, F. Grandjean, G.J. Long, P.P. Power, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 13275-13278.
- [35] M. Enders, *Persönliche Mitteilungen*, **2013**, Mainz.
- [36] E. Riedel, C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Moderne Anorganische Chemie*, **2012**, 4. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin/Boston. [36a] 430. [36b] 432. [36c] 7. [36d] 80-90, 684-689. [36e] 684. [36f] 73-80. [36g] 451-452.
- [37] R.A. Andersen, E. Carmona-Guzman, J.F. Gibson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 2204-2211.
- [38] N.H. Buttrus, C. Eaborn, M.N.A. El-Kheli, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, A.C. Sullivan, K. Tavakkoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 381-391.
- [39] R.J. Morris, G.S. Girolami, *Organometallics*, **1989**, 8, 1478-1485.
- [40] P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, W.-P. Leung, N.H. Buttrus, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 394, 57-67.
- [41] M.B. Hursthouse, K.J. Izod, M. Motevalli, P. Thornton, *Polyhedron*, **1996**, 15, 135-145.
- [42] U. Schubert, A. Schenkel, *Transition Met. Chem.*, **1985**, 10, 210-212.
- [43] K.H. Pannell, L.-J. Wang, J.M. Rozell, *Organometallics*, **1989**, 8, 550-552.
- [44] K. Pannell, J. Castillo-Ramirez, F. Cervantes-Lee, *Organometallics*, **1992**, 11, 3139-3143.
- [45] S. Sharma, K.H. Pannell, *Organometallics*, **2000**, 19, 1225-1231.
- [46] T. Viefhaus, W. Schwarz, K. Hübner, K. Locke, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 715-725.
- [47] A.M. LaPointe, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 345, 359-362.
- [48] L. Turculet, J.D. Feldman, T.D. Tilley, *Organometallics*, **2003**, 22, 4627-4629.
- [49] J.M. Zadrozny, D.J. Xiao, M. Atanasov, G.J. Long, F. Grandjean, F. Neese, J.R. Long, *Nature Chem.*, **2013**, 5, 577-581.
- [50] J. Rittle, J.C. Peters, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2013**, 110, 15898-15903.
- [51] P. Zhao, Z. Brown, J.C. Fettingner, F. Grandjean, G.J. Long, P.P. Power, *Organometallics*, **2014**, 33, 1917-1920.
- [52] A.R. Hermes, G.S. Girolami, *Organometallics*, **1987**, 6, 763-768.
- [53] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, **2002**, 5. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin/New York. [53a] 666-670. [53b] 355-357.
- [54] V. Ksenofontov, *Mössbauer-Spektroskopie Methodenseminar*, **Stand 18.03.2016**, Mainz.
<http://www.chemie.uni-mainz.de/Praktikum/AC/ACF/189.php?folder=&file=Moessbauer+Spektroskopie.pdf>
- [55] S.C. Davies, D.L. Hughes, G.J. Leigh, J.R. Sanders, J.S. de Souza, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1981-1988.
- [56] W.M. Reiff, A.M. LaPointe, E.H. Witten, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 10206-10207.
- [57] J.M. Zadrozny, D.J. Xiao, J.R. Long, M. Atanasov, F. Neese, F. Grandjean, G.J. Long, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 13123-13131.
- [58] J.M. Hoyt, M. Shevlin, G.W. Margulieux, S.W. Krska, M.T. Tudge, P.J. Chirik, *Organometallics*, **2014**, 33, 5781-5790.
- [59] Y. Liu, J. Xiao, L. Wang, Y. Song, L. Deng, *Organometallics*, **2015**, 34, 599-605.
- [60] K.L. Fillman, J.A. Przyojski, M.H. Al-Afyouni, Z.J. Tonzetich, M.L. Neidig, *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 1178-1188.
- [61] A. Asadi, C. Eaborn, M.S. Hill, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 944-951.
- [62] C.H. Winter, *Deposition of metal films based upon complementary reactions*, **2014**, Patent WO 2014/047544 A1.

- [63] R.E. Wochele, *Der Hypersilylrest, -Si(Si(CH₃)₃)₃, als Ligand in metallorganischen Verbindungen von Elementen der 13. und 14. Gruppe*, Dissertation, **2001**, Stuttgart. [63a] 51.
- [64] K. Matsubara, T. Sueyasu, M. Esaki, A. Kumamoto, S. Nagao, H. Yamamoto, Y. Koga, S. Kawata, T. Matsumoto, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3079-3086.
- [65] J.A. Przyojski, H.D. Arman, Z.J. Tonzetich, *Organometallics*, **2013**, *32*, 723-732.
- [66] S. Nlate, E. Herdtweck, R.A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 1861-1863.
- [67] C. Eaborn, M.S. Hill, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, *Chem. Commun.*, **2000**, 691-692.
- [68] W. Teng, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3661-3664.
- [69] M. Walewska, J. Baumgartner, C. Marschner, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 276-278.
- [70] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis*, **1993**, *6*, 561-562.
- [71] D. Bläser, R. Boese, M. Göhner, F. Herrmann, N. Kuhn, M. Ströbele, *Z. Naturforsch.*, **2014**, *69 b*, 71-76.
- [72] N. Burford, A.D. Phillips, H.A. Spinney, K.N. Robertson, T.S. Cameron, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 4949-4954.
- [73] T. Schaub, U. Radius, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 5024-5030.
- [74] N. Katir, D. Matioszek, S. Ladeira, J. Escudié, A. Castel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 5352-5355.
- [75] M.J. Sgro, W.E. Piers, P.E. Romero, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 3817-3828.
- [76] J. Arnold, T.D. Tilley, A.L. Rheingold, S.J. Geib, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 2106-2109.
- [77] K.W. Klinkhammer, *Persönliche Mitteilungen*, **2011-2016**, Mainz.
- [78] P.D. Trutzel, *Metal-Organic Frameworks und Übergangsmetallhypersilanide*, Diplomarbeit, **2012**, Mainz.
- [79] M. Wilfing, *Silanide in flüssigem Ammoniak*, Diplomarbeit, **2005**, Mainz.
- [80] M. Wilfing, *Synthese von Münzmetallsilylen in flüssigem Ammoniak*, Dissertation, **2009**, Mainz.
- [81] G.W.A. Fowles, D.A. Rice, R.A. Walton, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1969**, *31*, 3119-3131.
- [82] J.A.B. Hartrath, *Studien zum Zerfall von Plumbylradikalen*, Diplomarbeit, **2008**, Mainz.
- [83] M. Niemeyer, *Persönliche Mitteilungen*, **2011-2016**, Mainz.
- [84] P. Stolz, S. Pohl, *Z. Naturforsch.*, **1988**, *43 b*, 175-181.
- [85] A. Hosseiny, A.G. Mackie, C.A. McAuliffe, K. Minten, *Inorg. Chim. Acta*, **1981**, *49*, 99-105.
- [86] W. Saak, S. Pohl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1987**, *552*, 186-194.
- [87] V. Ksenofontov, *Persönliche Mitteilungen*, **2013-2016**, Mainz.
- [88] K.B. Yoon, J.K. Kochi, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 869-874.
- [89] G. Šmit, S. Zrnčević, K. Lázár, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, *252*, 103-106.
- [90] H. Inoue, E. Fluck, H. Binder, S. Yanagisawa, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1981**, *483*, 75-85.
- [91] S. Shylin, *Persönliche Mitteilungen*, **2014-2016**, Mainz.
- [92] J.J. Schneider, R. Goddard, C. Krüger, *Z. Naturforsch.*, **1995**, *50 b*, 448-459.
- [93] J.D. Farwell, M.F. Lappert, C. Marschner, C. Strissel, T.D. Tilley, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *603*, 185-188.
- [94] J. Cámpora, P. Palma, C.M. Pérez, A. Rodríguez-Delgado, E. Álvarez, E. Gutiérrez-Puebla, *Organometallics*, **2010**, *29*, 2960-2970.

- [95] A.B.P. Lever, N. Burford, E.C. Constable, C.E. Housecroft, R.B. King, H. Alper, F. Basolo, D.H. Busch, Y.-T. Chen, P.C. Ford, B.R. James, S. Kida, S. Kirschner, J. Lewis, L.F. Lindoy, A. McAuley, C.A. McAuliffe, K.R. Seddon, H. Sigel, E.I. Solomon, D.J. Stufkens, A.A. Vlček, R.J.P. Williams, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, *150*, 1-292. [95a] 83-84.
- [96] G.R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg, *Organometallics*, **2010**, *29*, 2176-2179.
- [97] K. Heinze, *Beachtenswertes für Modul-, Diplom- und Promotionsarbeiten in der AG Heinze*, **2009**, Mainz.
- [98] C. Förster, *Silylsubstituierte Tetrylene in der Synthese niedervalenter Zinn- und Bleiverbindungen*, Dissertation, **2007**, Mainz. [98a] 72-73.
- [99] J. Klett, *Persönliche Mitteilungen*, **2014-2016**, Mainz.
- [100] W. Gaderbauer, M. Zirngast, J. Baumgartner, C. Marschner, T.D. Tilley, *Organometallics*, **2006**, *25*, 2599-2606.
- [101] A. Alberola, V.L. Blair, L.M. Carrella, W. Clegg, A.R. Kennedy, J. Klett, R.E. Mulvey, S. Newton, E. Rentschler, L. Russo, *Organometallics*, **2009**, *28*, 2112-2118.
- [102] A.R. Kennedy, J. Klett, R.E. Mulvey, S.D. Robertson, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, *30*, 4675-4679.
- [103] S.S. Al-Juaid, C. Eaborn, S.M. El-Hamruni, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, S.E. Sözerli Can, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *649*, 121-127.
- [104] C. Üffing, E. Baum, H. Schnöckel, *CSD Communication (Private Communication)*, **2001**, Refcode: UCIXIN.
- [105] P. Alborés, L.M. Carrella, W. Clegg, P. García-Álvarez, A.R. Kennedy, J. Klett, R.E. Mulvey, E. Rentschler, L. Russo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 3317-3321.
- [106] W. Gaderbauer, I. Balatoni, H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 1598-1603.
- [107] C.T. Sirimanne, M.M. Kerrigan, P.D. Martin, R.K. Kanjolia, S.D. Elliott, C.H. Winter, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 7-9.
- [108] K. Lagarec, D.G. Rancourt, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **1997**, *129*, 266-280.
- [109] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.*, **1993**, *26*, 615-619.
- [110] E. Kuzmann, G. Zoppellaro, J. Pechousek, J. Cuda, Z. Klencsár, Z. Homonnay, J. Tucek, R. Szalay, M. Pápai, L. Machala, R. Zboril, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, *20*, 3178-3183.
- [111] R. Streubel, *Persönliche Mitteilungen*, **2016**, Witzenhausen.
- [112] J. Cámpora, A.M. Naz, P. Palma, E. Álvarez, M.L. Reyes, *Organometallics*, **2005**, *24*, 4878-4881.

8. Anhang

8.1 Spektren

Abbildung 136: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ (I) in C_6D_6 Abbildung 137: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ (I) in THF-D_8

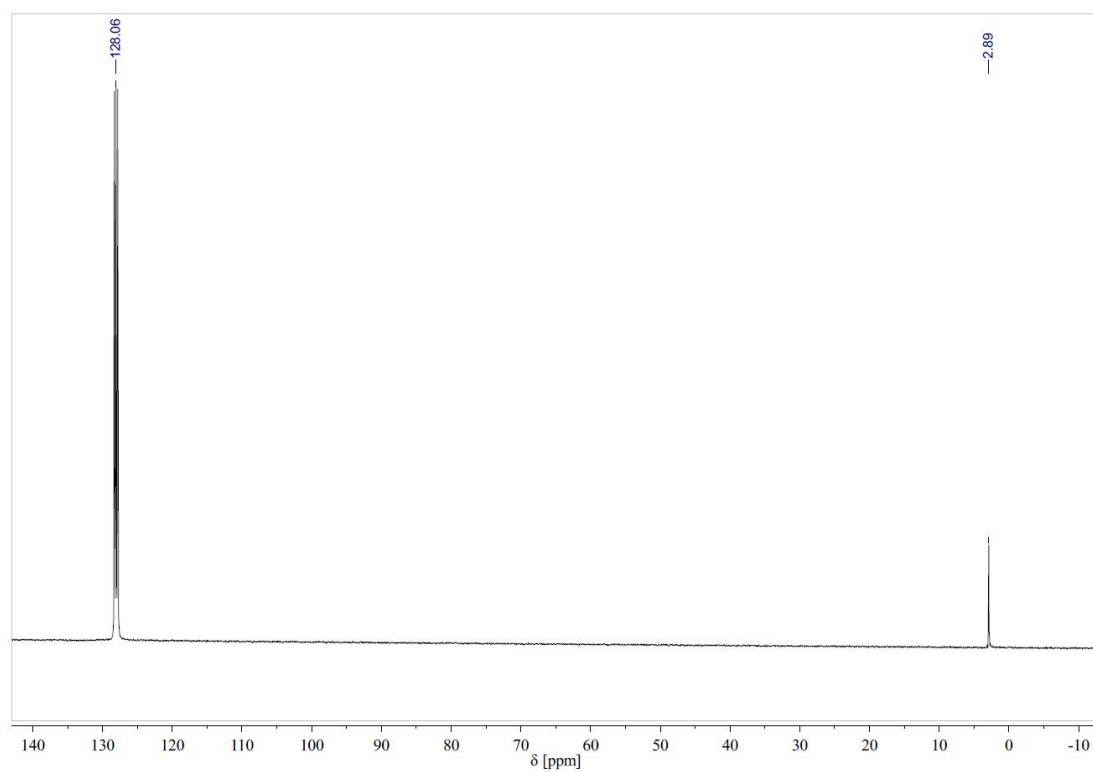


Abbildung 138: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ (I) in C_6D_6

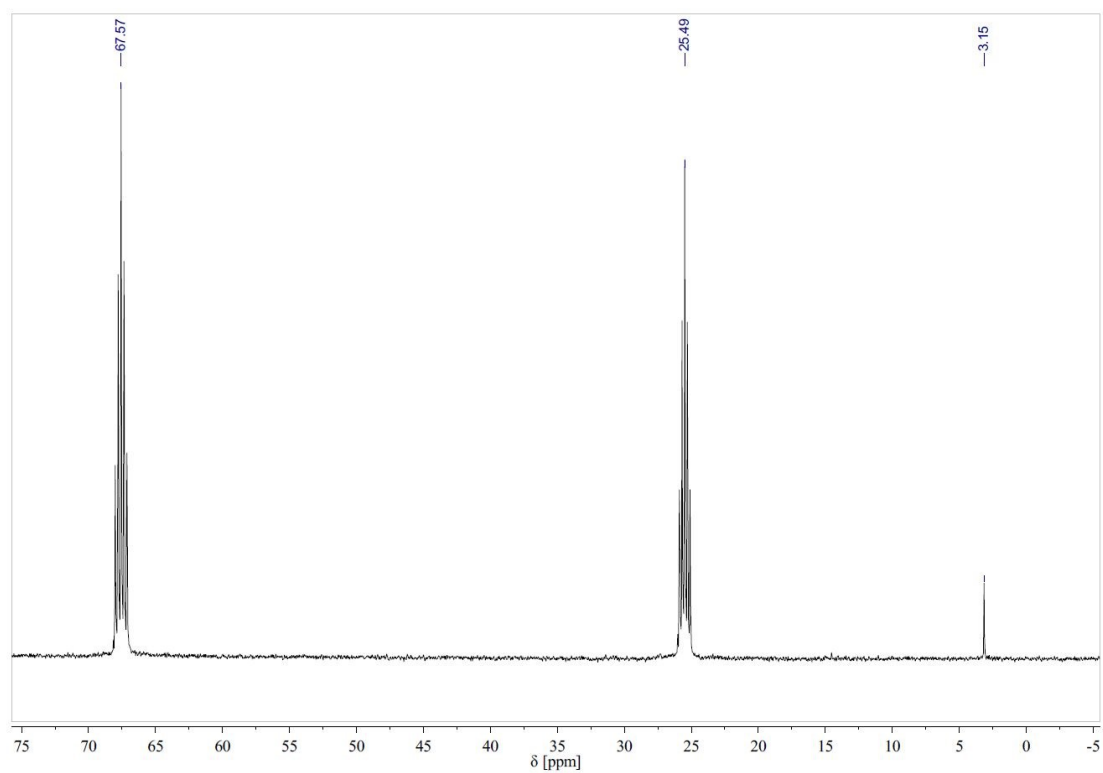


Abbildung 139: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ (I) in THF-D_8

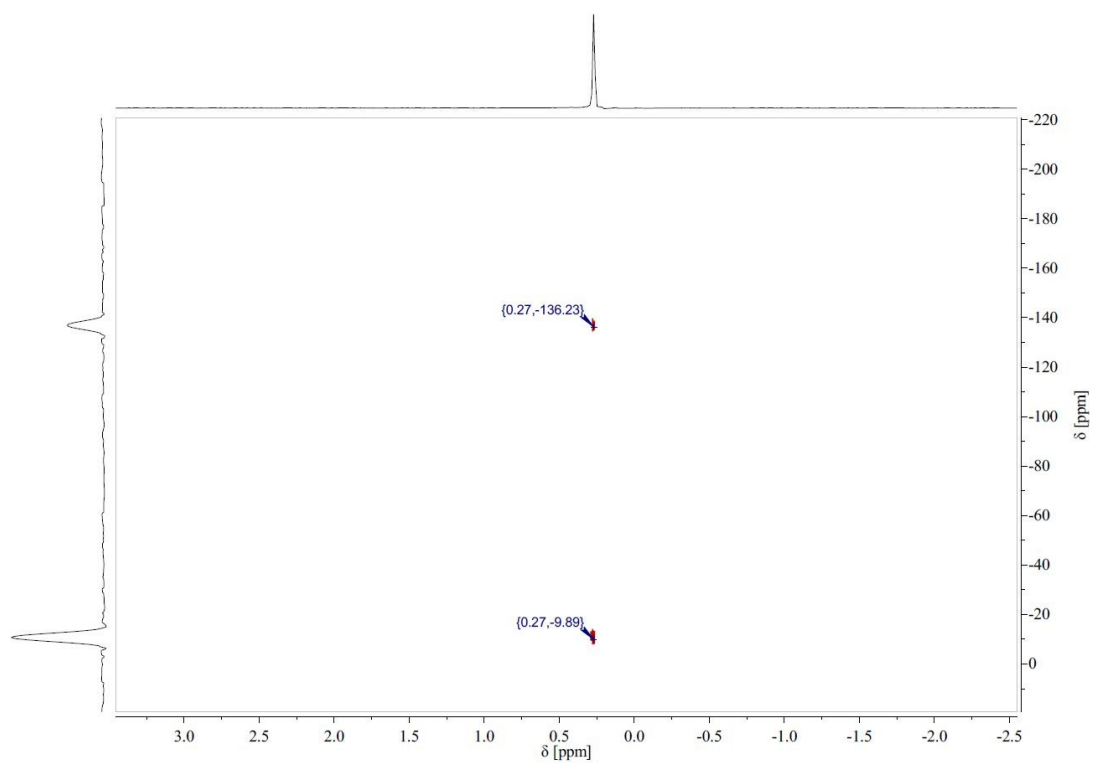


Abbildung 140: ^1H , ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum von $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ (I) in C_6D_6

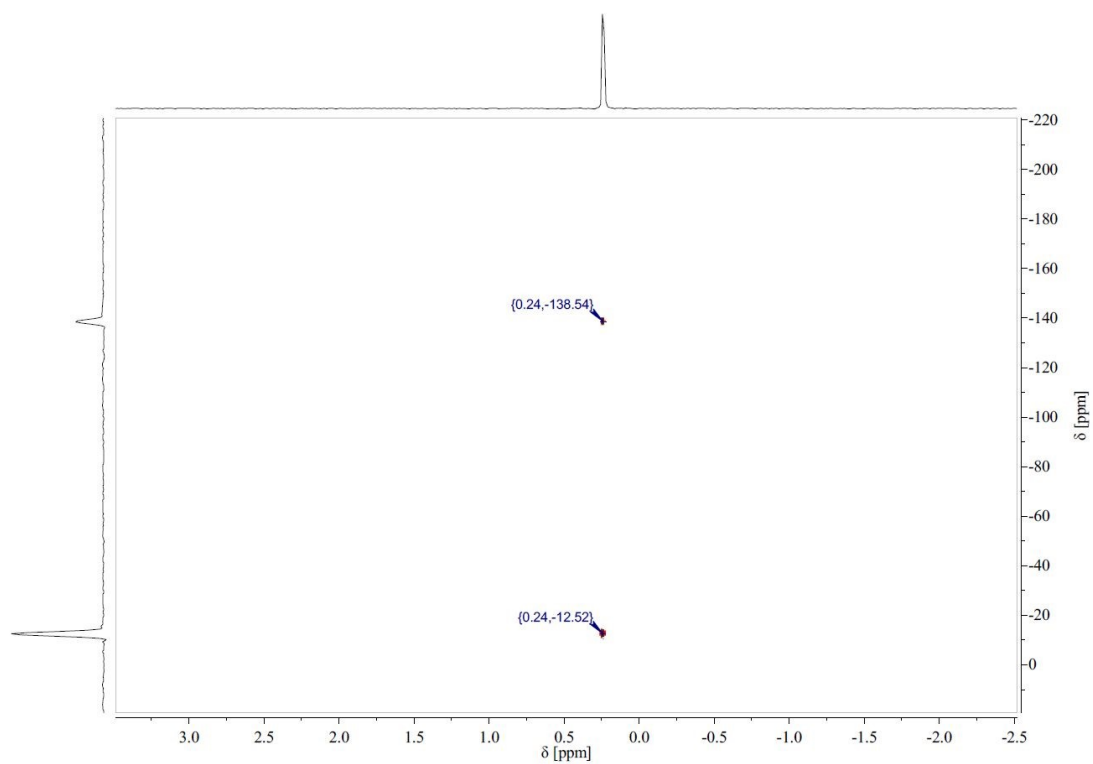


Abbildung 141: ^1H , ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum von $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ (I) in THF-D_8

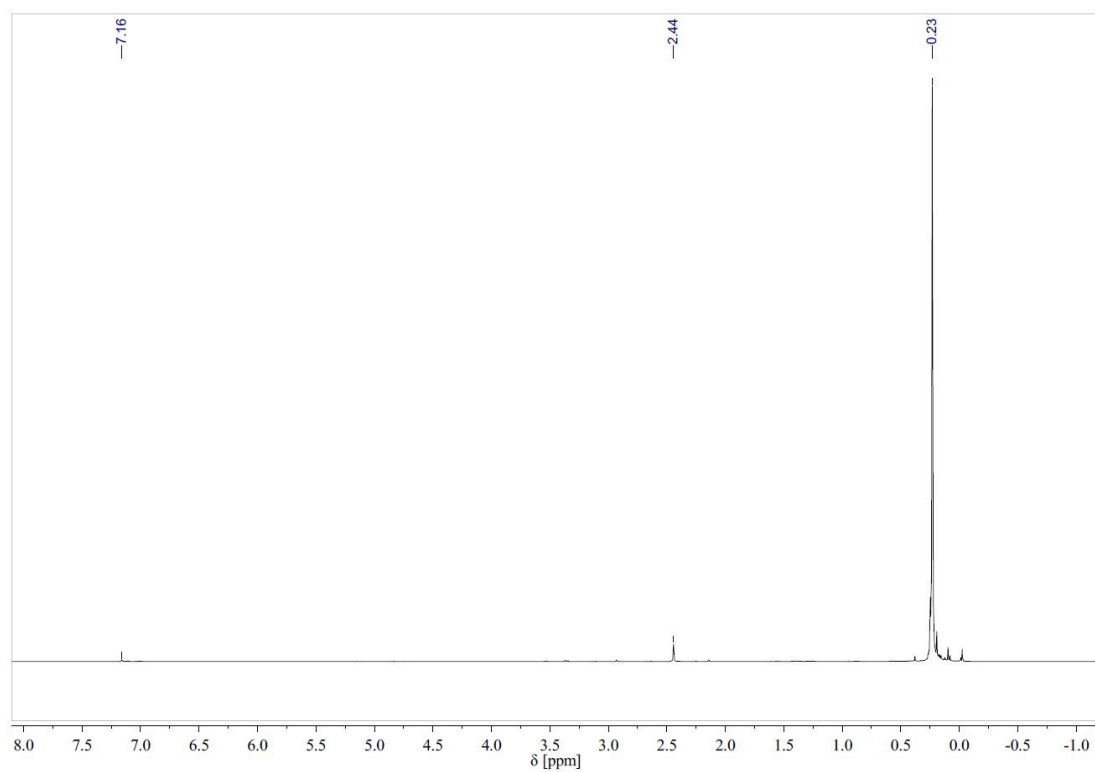


Abbildung 142: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von HHyp in C_6D_6

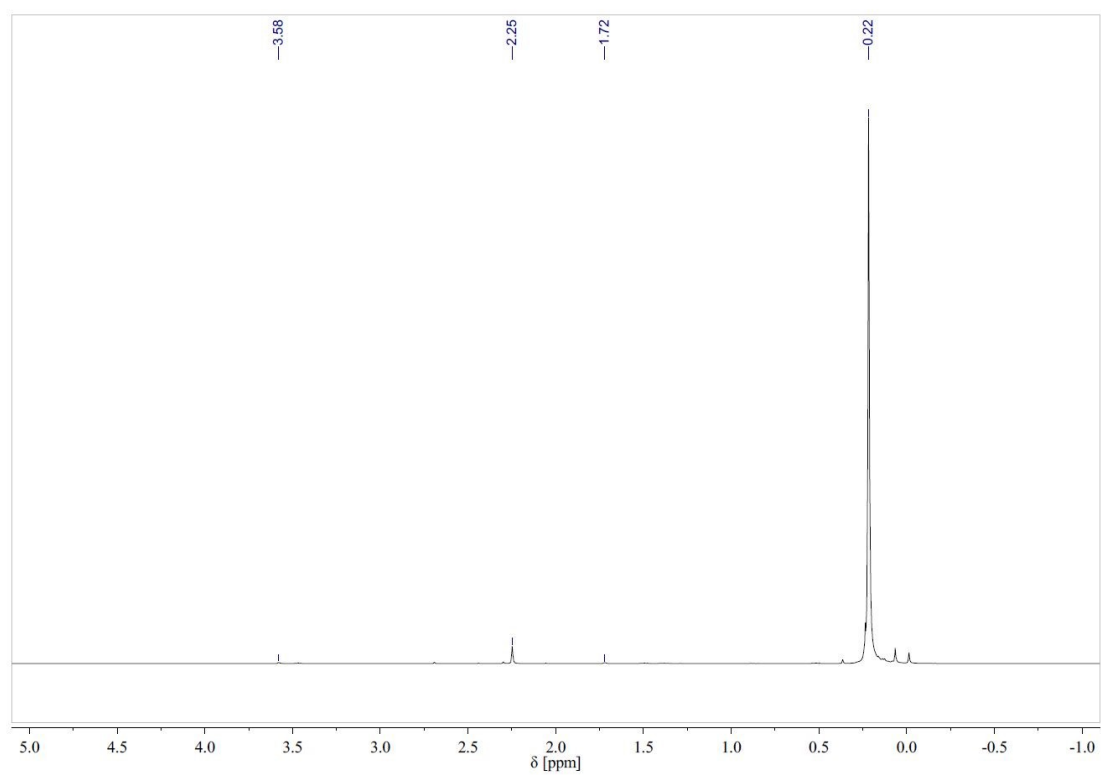


Abbildung 143: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von HHyp in THF-D_8

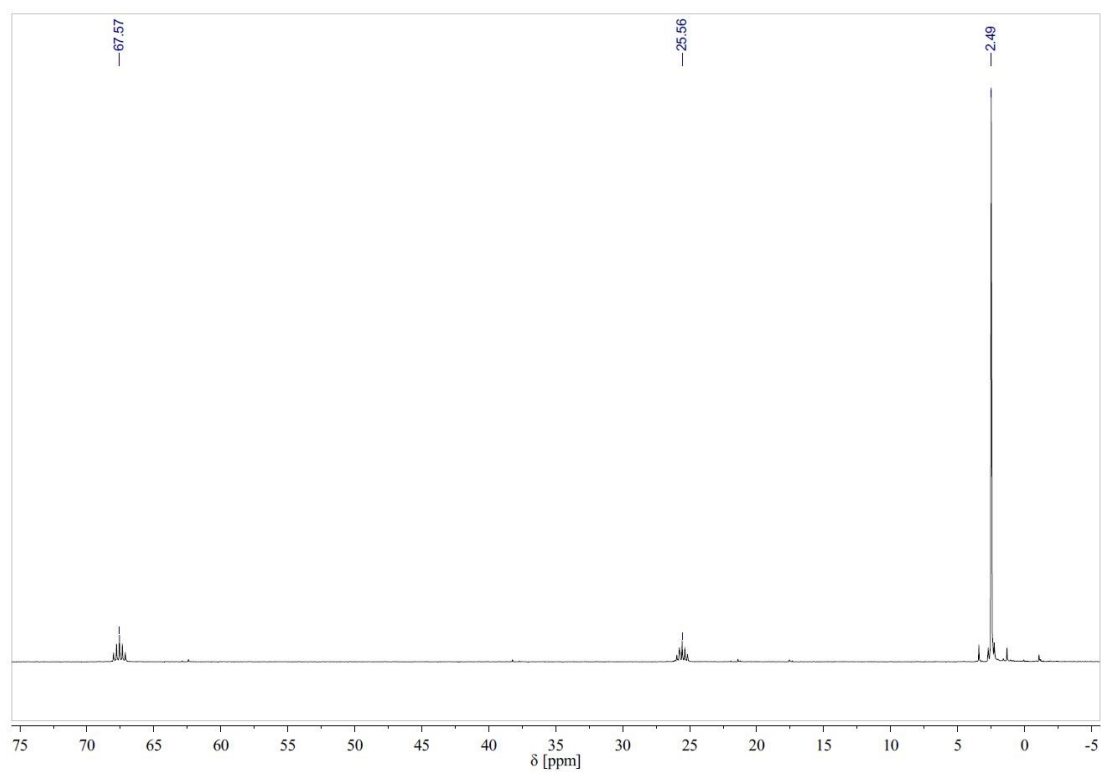


Abbildung 144: ^{13}C -NMR-Spektrum von HHyp in THF-D8

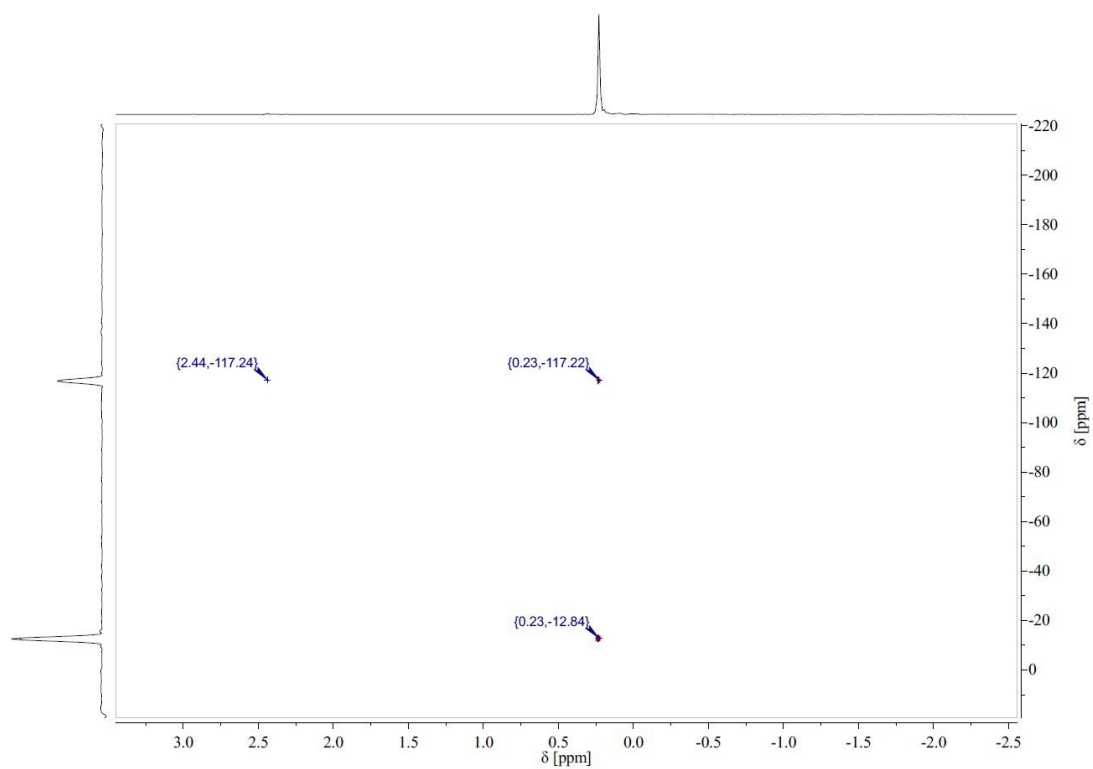


Abbildung 145: ^1H , ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum von HHyp in C_6D_6

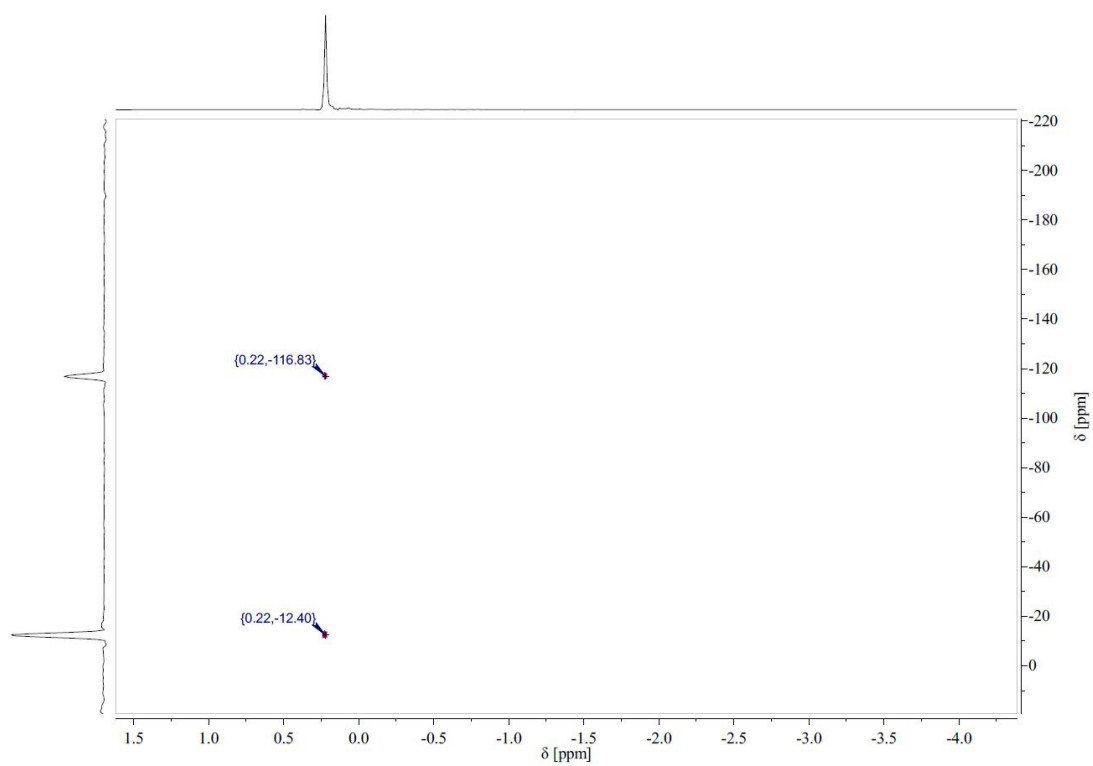
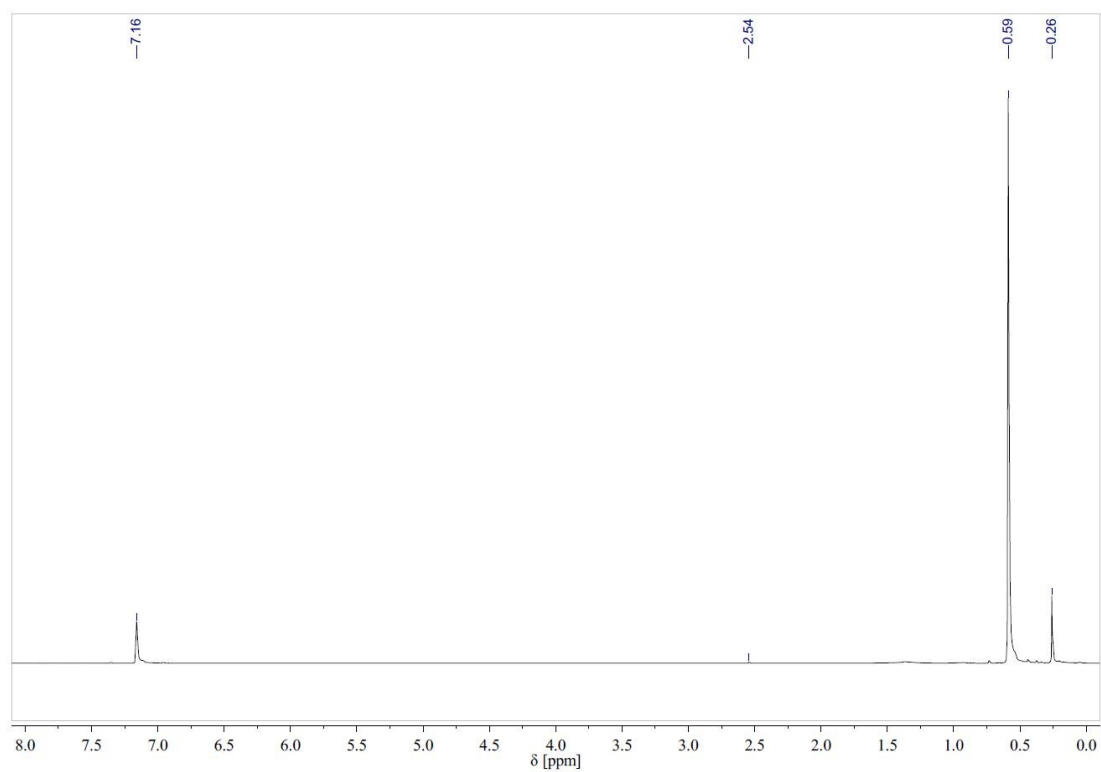
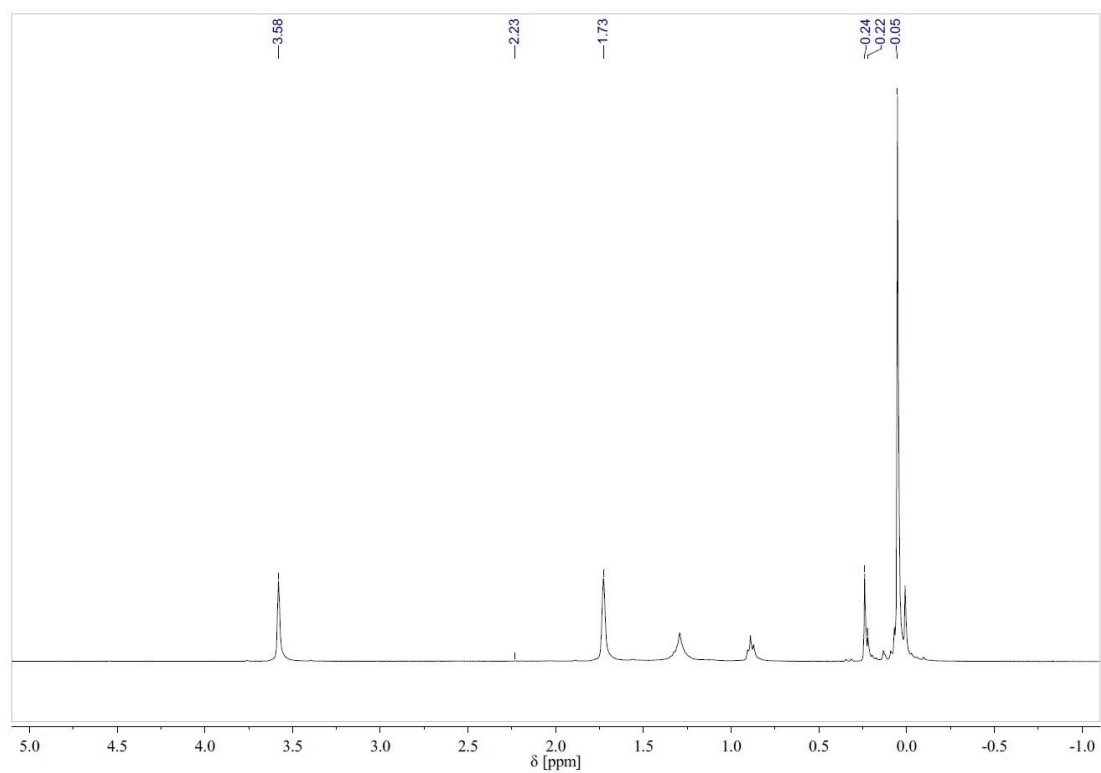


Abbildung 146: ^1H , ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum von HHyp in THF-D8

Abbildung 147: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von KHyp (II) in C_6D_6 Abbildung 148: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von KHyp (II) in THF-D_8

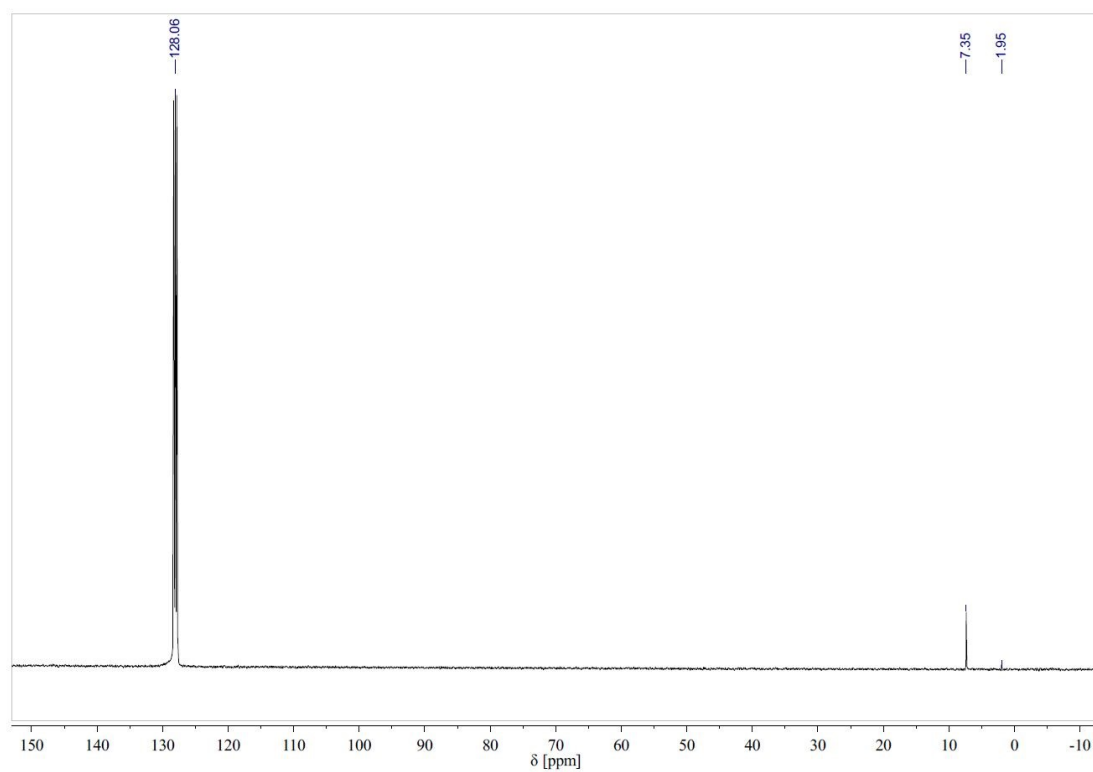


Abbildung 149: ^{13}C -NMR-Spektrum von KHyp (II) in C_6D_6

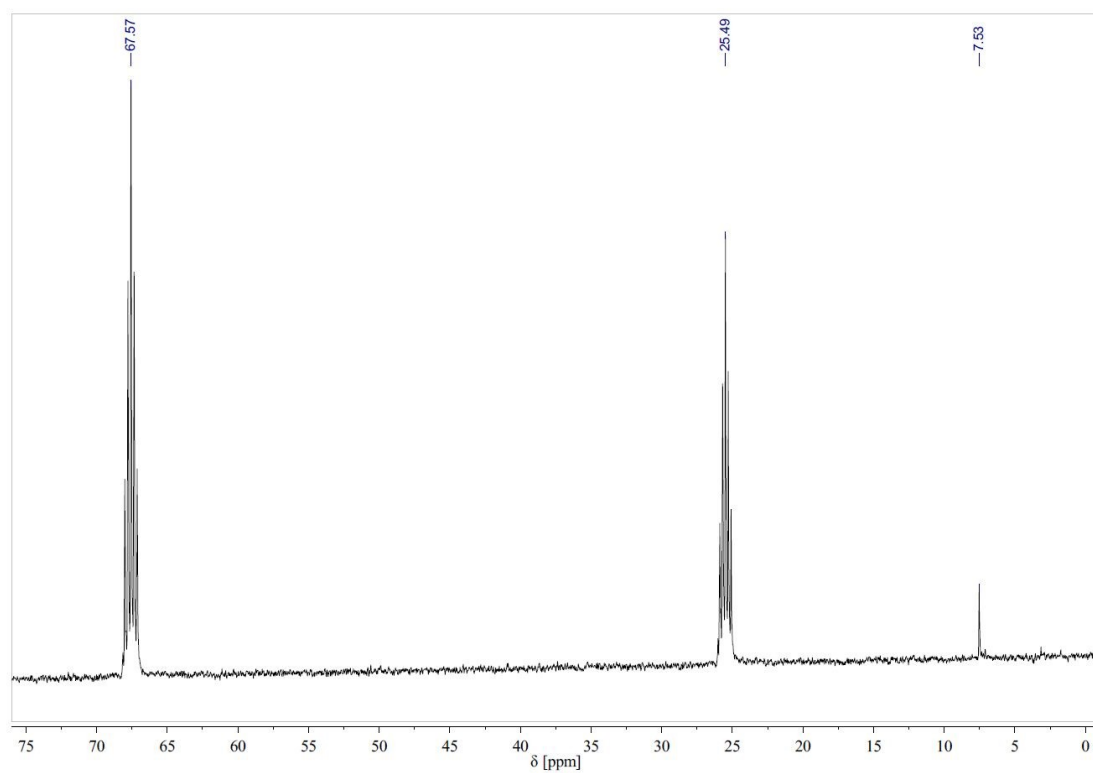
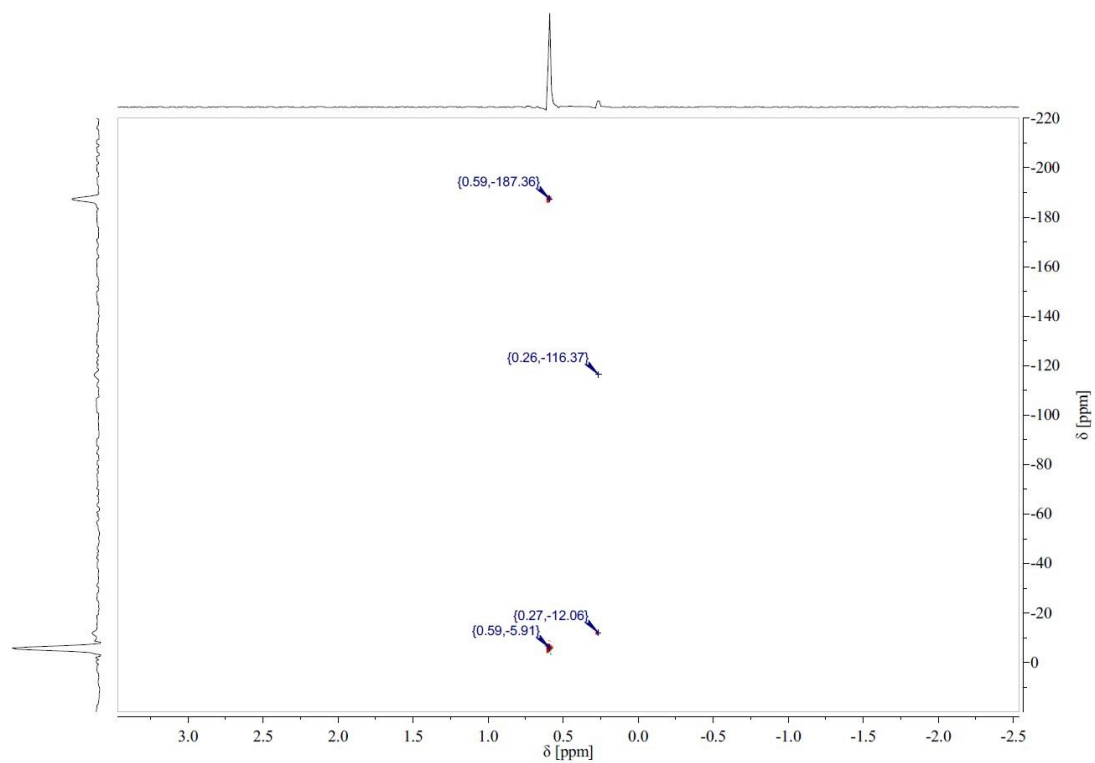
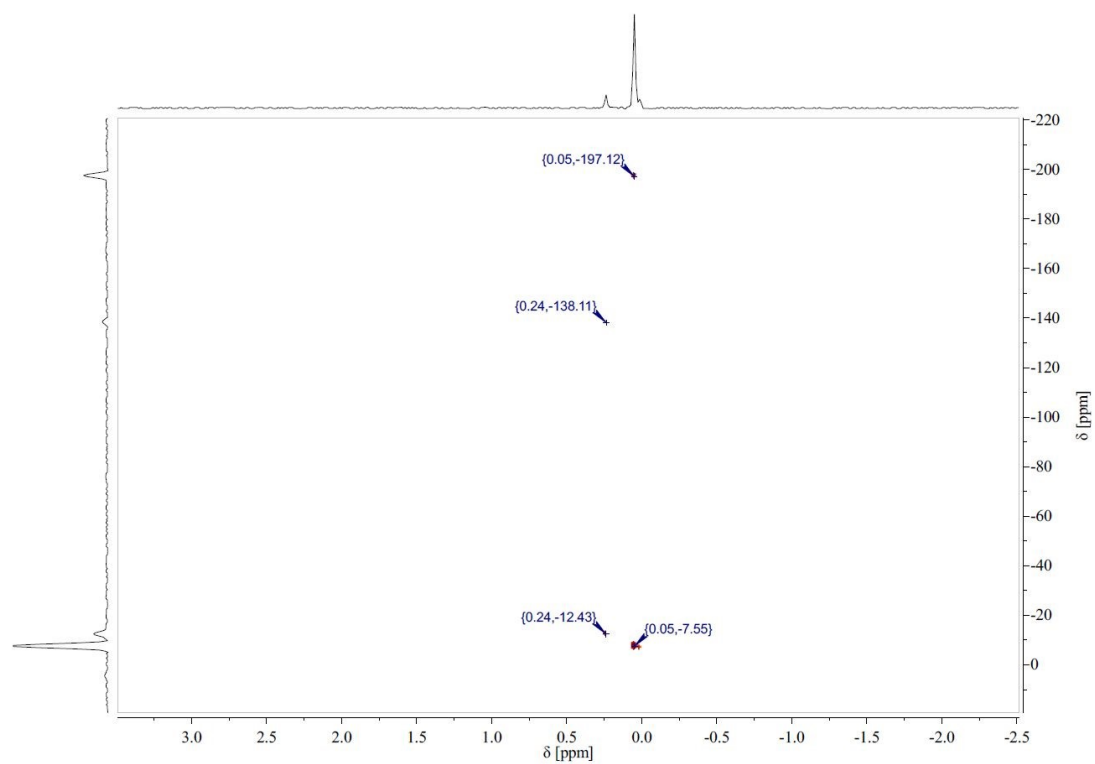


Abbildung 150: ^{13}C -NMR-Spektrum von KHyp (II) in THF-D₈

Abbildung 151: ^1H , ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum von KHyp (II) in C_6D_6 Abbildung 152: ^1H , ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum von KHyp (II) in THF-D_8

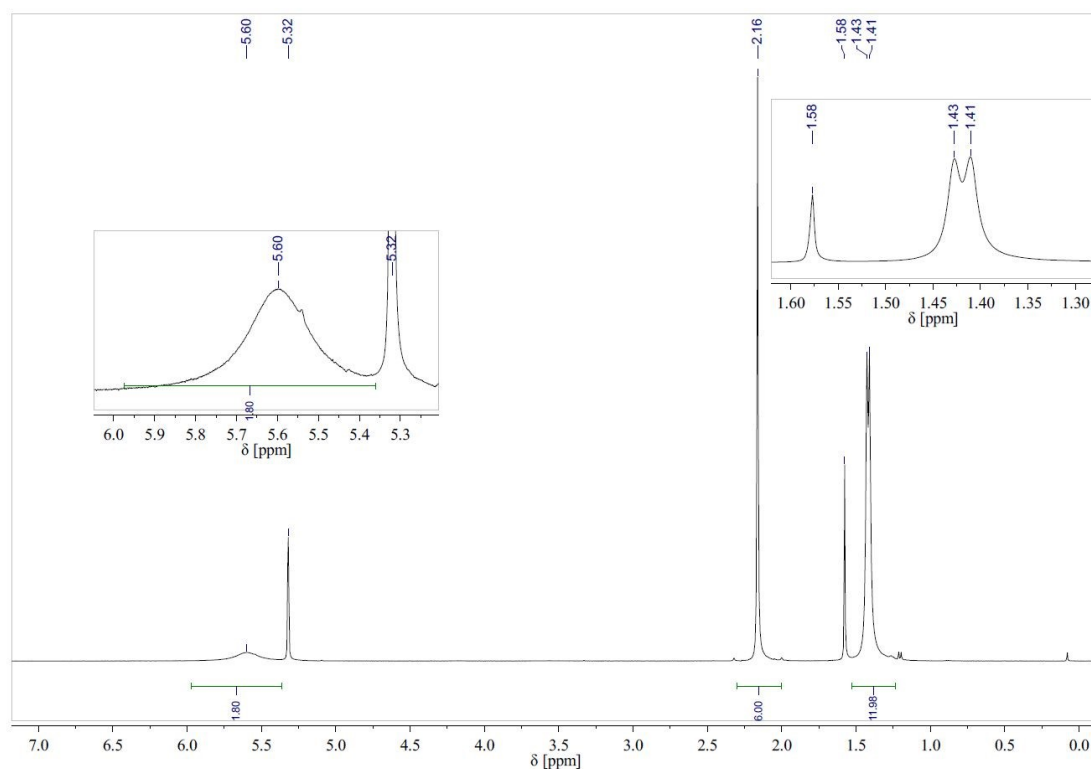


Abbildung 153: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{Me}^e\text{LiPr}=\text{S}$ (III) in CD_2Cl_2

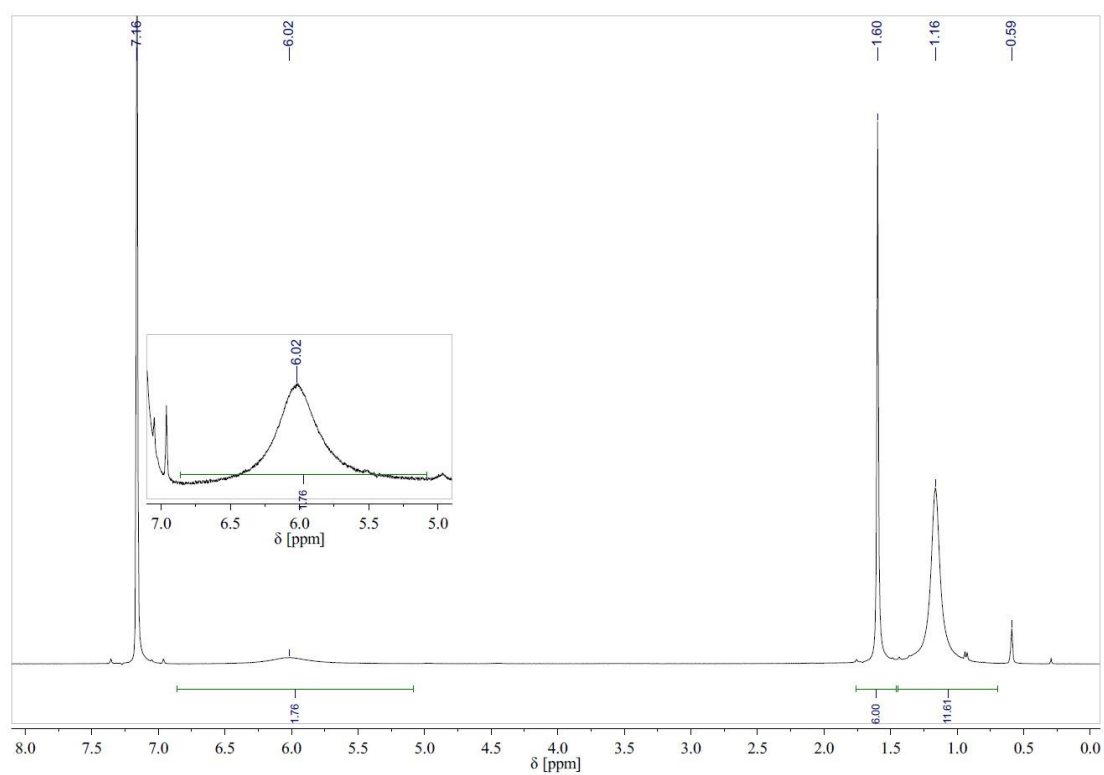


Abbildung 154: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{Me}^e\text{LiPr}=\text{S}$ (III) in C_6D_6

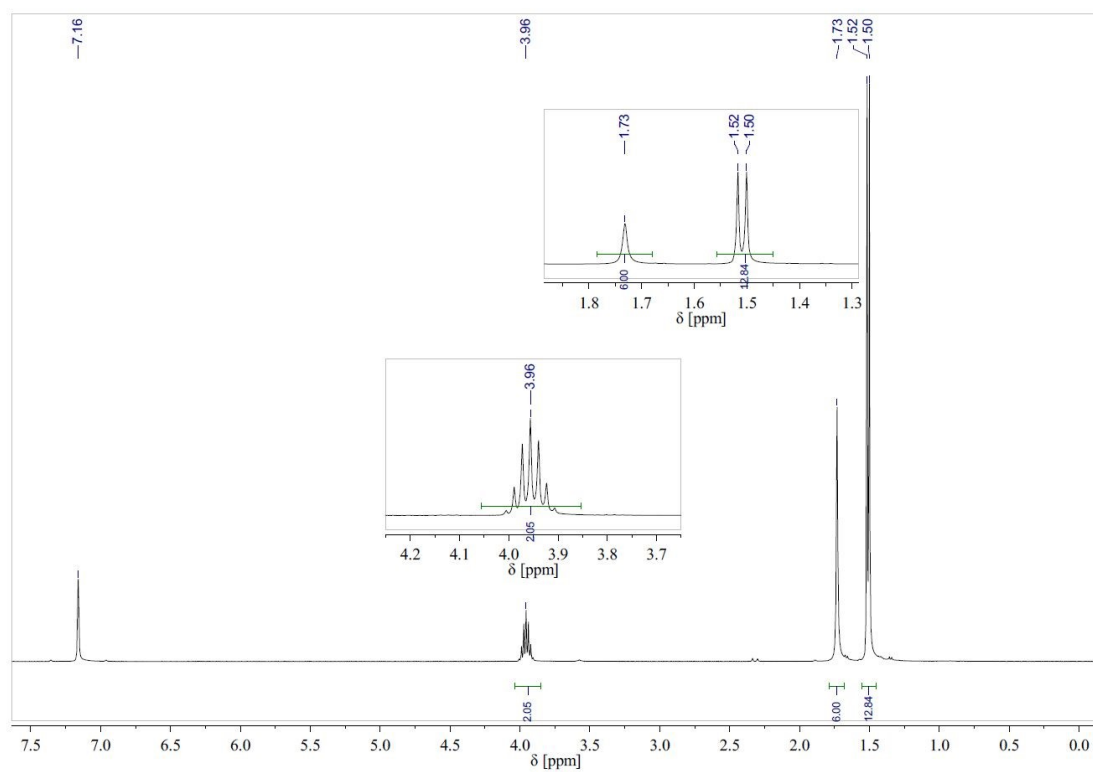


Abbildung 155: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von MeIIPr (IV) in C_6D_6

8.2 Simulationen

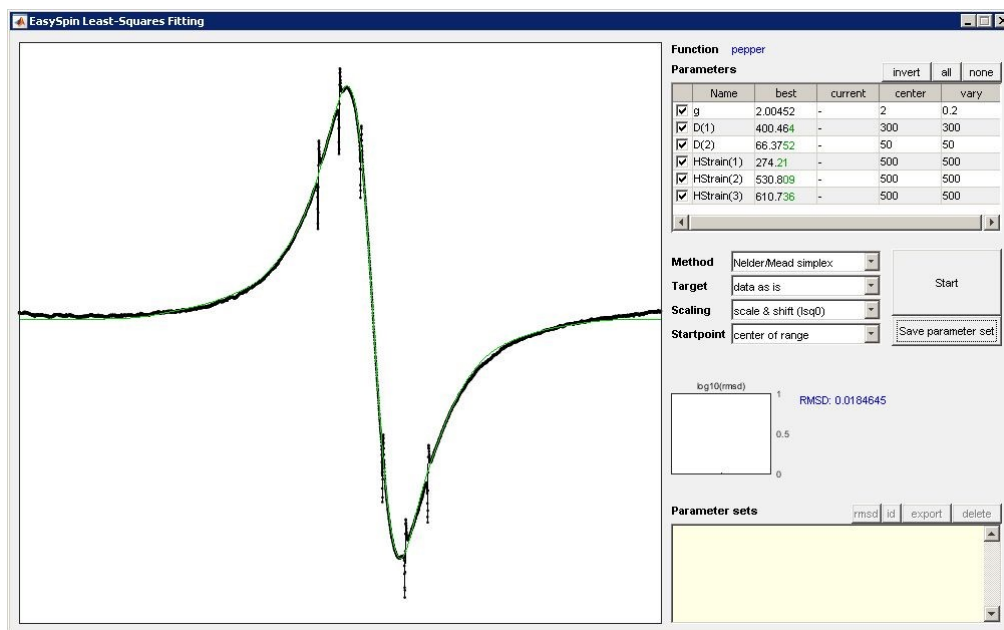


Abbildung 156: X-Band-ESR-Spektrum mit Manganstandard und Simulation von $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (IX) in C_6D_6 bei Raumtemperatur

Probe 1

Alter: 258 Tage

$g_{\text{iso}} = 2,0045$

$D [\text{cm}^{-1}] = 0,013$

$E/D = 0,17$

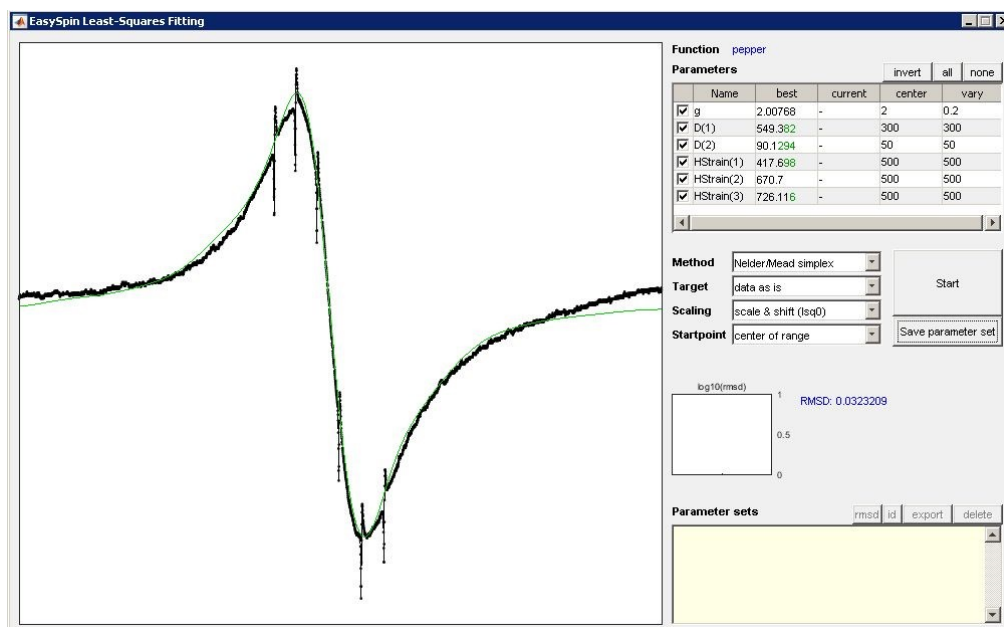


Abbildung 157: X-Band-ESR-Spektrum mit Manganstandard und Simulation von $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (IX) in C_6D_6 bei Raumtemperatur

Probe 2

Alter: 40 Tage

$g_{\text{iso}} = 2,0077$

$D [\text{cm}^{-1}] = 0,018$

$E/D = 0,16$

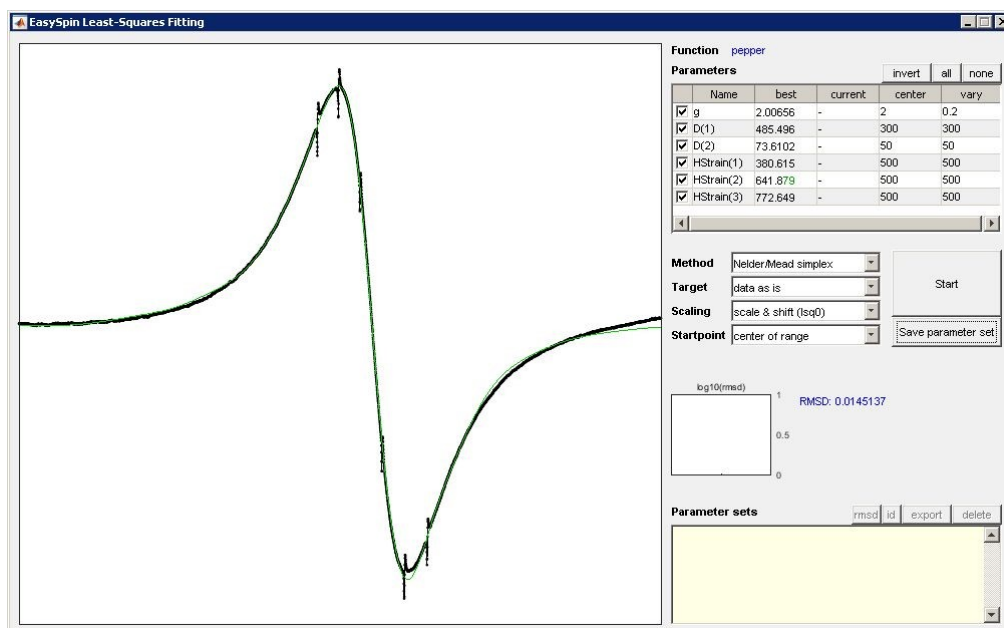


Abbildung 158: X-Band-ESR-Spektrum mit Manganstandard und Simulation von $[\text{MnHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**2**) in C_6D_6 bei Raumtemperatur

Probe 1

Alter: 68 Tage

$g_{\text{iso}} = 2,0066$

$D [\text{cm}^{-1}] = 0,016$

$E/D = 0,15$

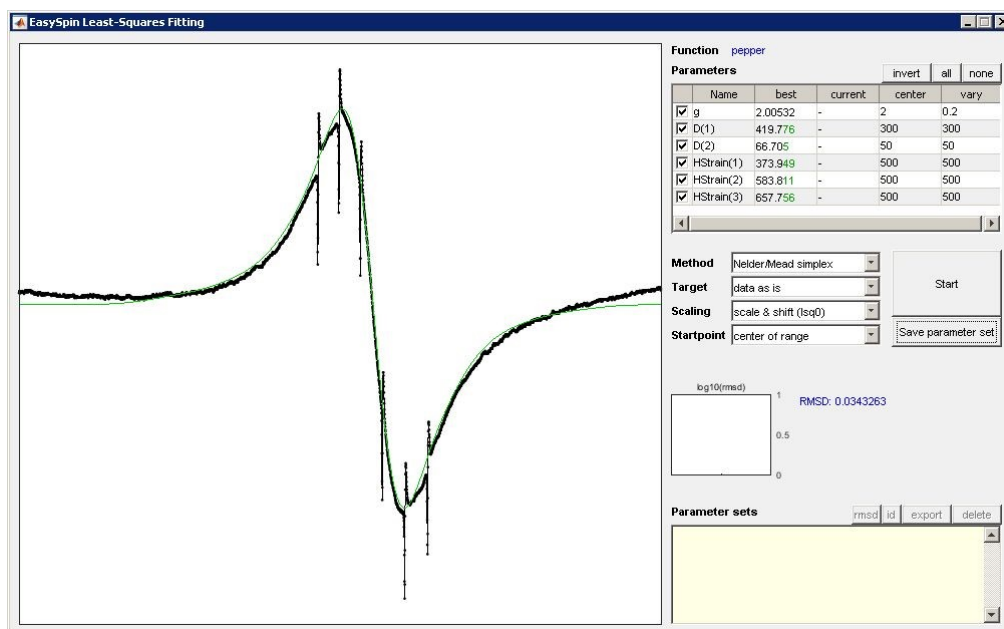


Abbildung 159: X-Band-ESR-Spektrum mit Manganstandard und Simulation von $[\text{MnHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**2**) in C_6D_6 bei Raumtemperatur

Probe 2

Alter: 30 Tage

$g_{\text{iso}} = 2,0053$

$D [\text{cm}^{-1}] = 0,014$

$E/D = 0,16$

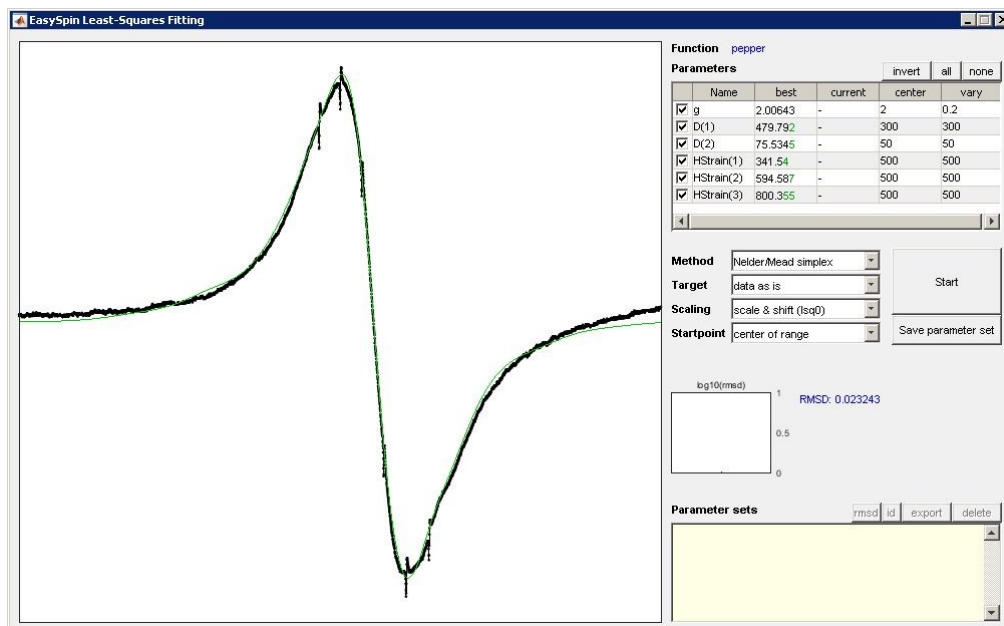


Abbildung 160: X-Band-ESR-Spektrum mit Manganstandard und Simulation von $[\text{MnHyp}_2(\text{Me}^i\text{liPr})]$ (**4**) in C_6D_6 bei Raumtemperatur

Probe 1

Alter: 0 Tage

$g_{\text{iso}} = 2,0064$

$D [\text{cm}^{-1}] = 0,016$

$E/D = 0,16$

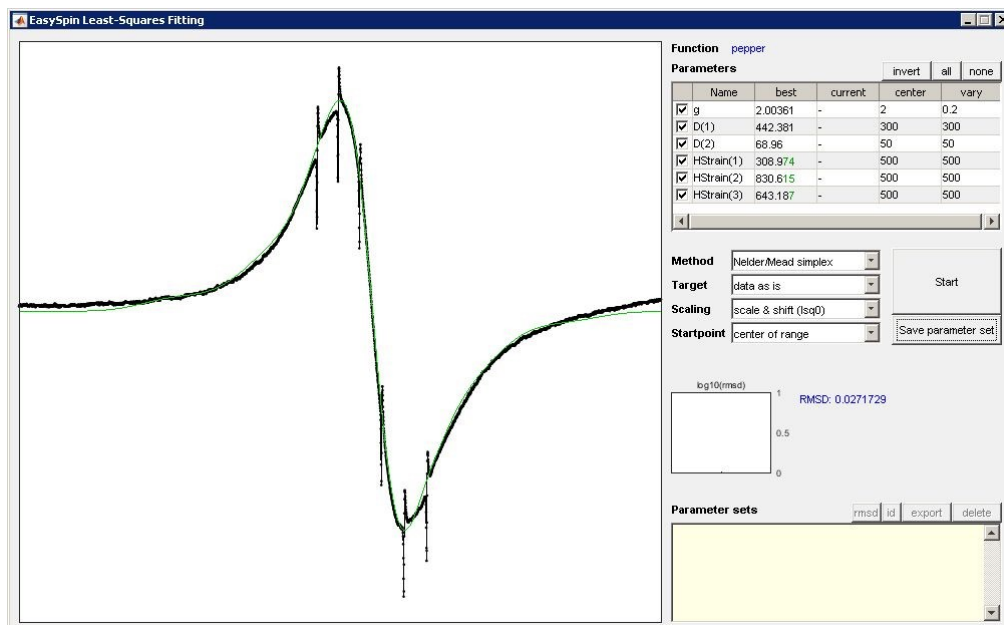


Abbildung 161: X-Band-ESR-Spektrum mit Manganstandard und Simulation von $[\text{MnHyp}_2(\text{Me}^i\text{liPr})]$ (**4**) in C_6D_6 bei Raumtemperatur

Probe 1

Alter: 8 Tage

$g_{\text{iso}} = 2,0036$

$D [\text{cm}^{-1}] = 0,015$

$E/D = 0,16$

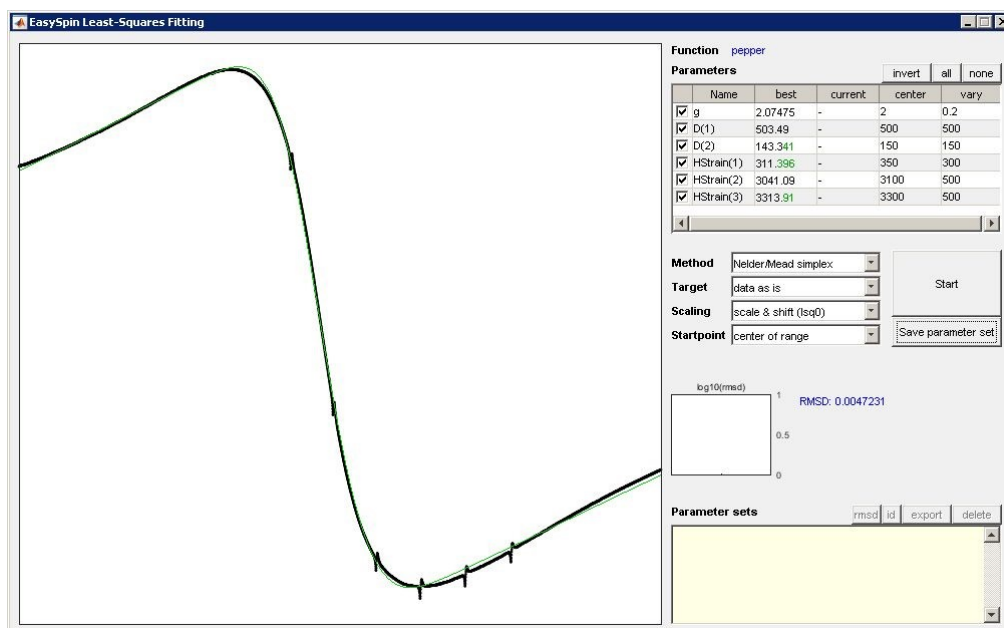


Abbildung 162: X-Band-ESR-Spektrum mit Manganstandard und Simulation von $[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**10**) in C_6D_6 bei Raumtemperatur

Probe 1

Alter: 63 Tage

$g_{\text{iso}} = 2,0748$

$D [\text{cm}^{-1}] = 0,017$

$E/D = 0,28$

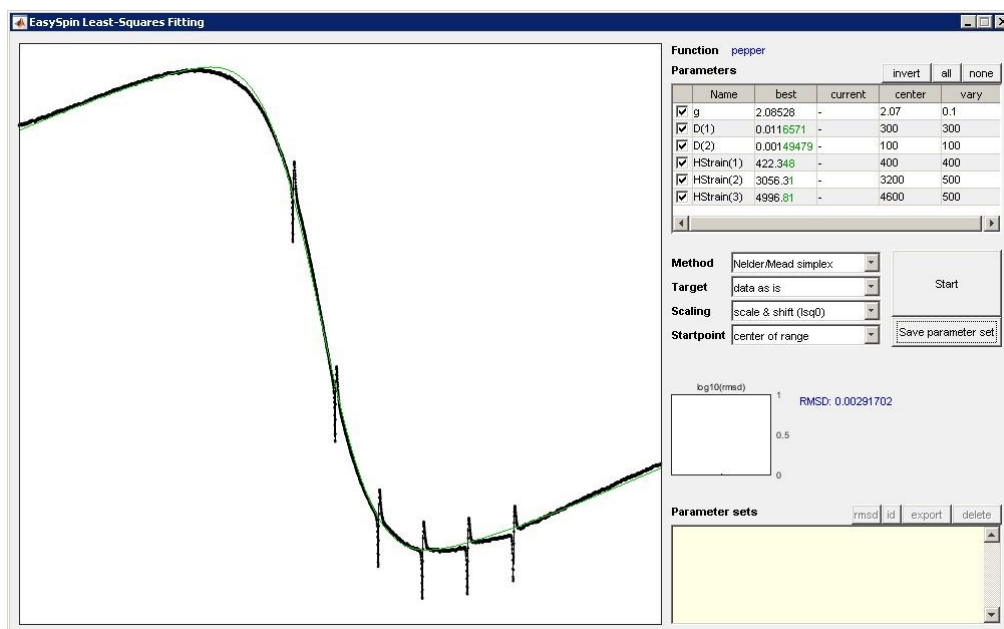


Abbildung 163: X-Band-ESR-Spektrum mit Manganstandard und Simulation von $[\text{FeHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**10**) in C_6D_6 bei Raumtemperatur

Probe 2

Alter: 43 Tage

$g_{\text{iso}} = 2,0853$

$D [\text{cm}^{-1}] = 4 \cdot 10^{-7}$

$E/D = 0,13$

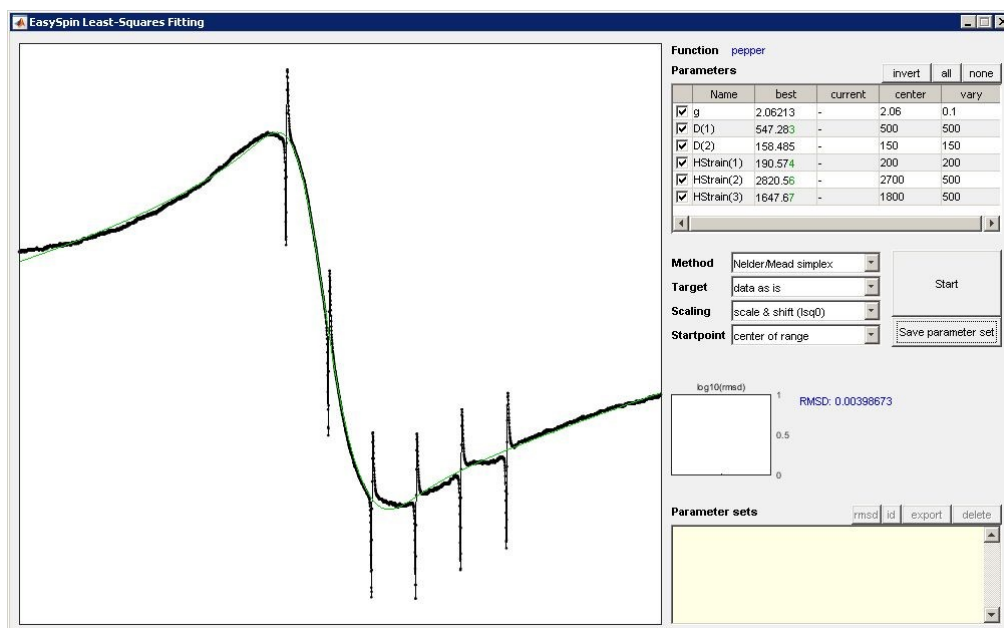


Abbildung 164: X-Band-ESR-Spektrum mit Manganstandard und Simulation von [FeClHyp(TMEDA)] (**11**) in C₆D₆ bei Raumtemperatur

Probe 1

Alter: 0 Tage

$g_{\text{iso}} = 2,0621$

$D [\text{cm}^{-1}] = 0,018$

$E/D = 0,29$

8.3 Kristallstrukturdaten

8.3.1 Kristallstrukturdaten von [MnHyp₂(THF)₂] (IX)Tabelle 35: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von IX mit *n*-Pentan

Summenformel	C ₃₁ H ₈₂ MnO ₂ Si ₈
Molekulargewicht [g/mol]	766,62
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c (15)
Elementarzellendimensionen	a = 18,637(5) Å α = 90° b = 15,444(4) Å β = 115,780(7)° c = 18,697(4) Å γ = 90°
Volumen [Å ³]	4846(2)
Z	4
berechnete Dichte [Mg/m ³]	1,051
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,493
F(000)	1684
Kristallgröße [mm ³]	0,138 · 0,138 · 0,963
Messbereich	1,792° bis 28,024°
Messbereich des reziproken Raums	-24 ≤ h ≤ 23, -20 ≤ k ≤ 18, -24 ≤ l ≤ 24
beobachtete Reflexe / unabhängig	28412 / 5846 [R _{int} = 0,0664]
Vollständigkeit bis θ = 25,242°	100,0 %
Strukturverfeinerungsmethode	volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²
Daten / Beschränkungen / Parameter	5846 / 12 / 213
GOF an F ²	0,878
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0365, wR2 = 0,0761
Gütefaktoren (alle Daten)	R1 = 0,0864, wR2 = 0,0879
max./min. Restelektronendichte [e/Å ³]	0,310 und -0,266

Tabelle 36: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von IX mit *n*-Pentan, sowie Besetzungsfaktoren *k* teilbesetzter Lagen. U_{eq} berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
Mn(1)	5000	822(1)	7500	32(1)	
Si(1)	3563(1)	161(1)	6997(1)	34(1)	
Si(11)	2499(1)	910(1)	5997(1)	41(1)	
Si(12)	3128(1)	8(1)	7996(1)	40(1)	
Si(13)	3442(1)	-1248(1)	6485(1)	41(1)	
O(1)	4948(1)	1837(1)	6669(1)	45(1)	
C(11)	5505(2)	2547(2)	6830(1)	52(1)	
C(12)	5291(2)	2962(2)	6042(2)	73(1)	
C(13)	4905(2)	2281(2)	5458(2)	80(1)	
C(14)	4543(2)	1696(2)	5820(1)	66(1)	
C(111)	2434(2)	700(2)	4980(1)	52(1)	
C(112)	1488(1)	623(2)	5929(1)	59(1)	
C(113)	2601(2)	2110(2)	6173(2)	65(1)	
C(121)	2795(2)	1058(2)	8261(1)	57(1)	
C(122)	2268(1)	-762(2)	7731(1)	54(1)	
C(123)	3950(2)	-423(2)	8941(1)	64(1)	
C(131)	3890(2)	-2060(2)	7310(1)	55(1)	
C(132)	3965(2)	-1337(2)	5826(2)	59(1)	
C(133)	2390(1)	-1618(2)	5864(2)	59(1)	
kokristallisiertes <i>n</i> -Pentan					
C(1)	-461(7)	856(9)	6124(4)	132(6)	0,5
C(2)	-68(11)	792(7)	6946(4)	420(30)	0,5
C(3)	-295(5)	271(6)	7418(4)	201(7)	0,5
C(4)	162(7)	102(6)	8221(6)	112(4)	0,5
C(5)	525(11)	722(11)	8808(8)	267(16)	0,5

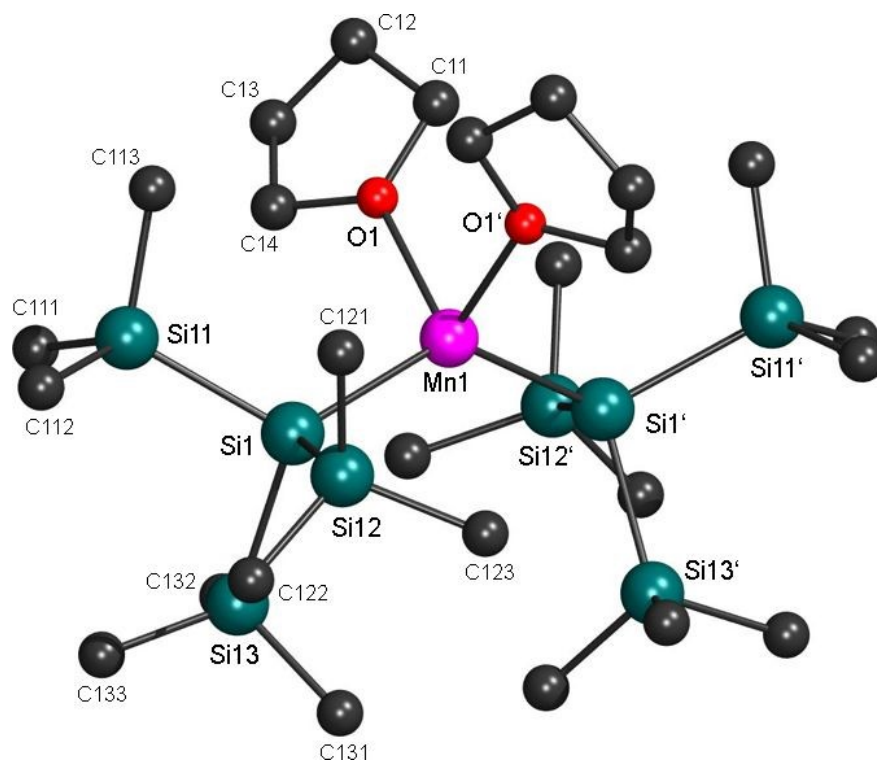


Abbildung 165: Kristallstruktur von $[\text{MnHyp}_2(\text{THF})_2]$ (IX)

Tabelle 37: Bindungslängen in Å von IX mit *n*-Pentan

Atom-Atom	Länge	Atom-Atom	Länge
Mn(1)-O(1)#1	2,179(1)	Si(13)-C(131)	1,878(2)
Mn(1)-O(1)	2,179(1)	Si(13)-C(132)	1,879(2)
Mn(1)-Si(1)#1	2,6277(9)	Si(13)-C(133)	1,882(2)
Mn(1)-Si(1)	2,6277(9)	O(1)-C(14)	1,446(2)
Si(11)-Si(1)	2,3535(9)	O(1)-C(11)	1,449(2)
Si(11)-C(111)	1,882(2)	C(11)-C(12)	1,493(3)
Si(11)-C(112)	1,885(2)	C(12)-C(13)	1,459(4)
Si(11)-C(113)	1,878(3)	C(13)-C(14)	1,459(3)
Si(12)-Si(1)	2,3511(9)	kokristallisiertes <i>n</i> -Pentan	
Si(12)-C(121)	1,878(2)	C(1)-C(2)	1,390(7)
Si(12)-C(122)	1,880(2)	C(2)-C(3)	1,390(7)
Si(12)-C(123)	1,887(2)	C(3)-C(4)	1,391(7)
Si(13)-Si(1)	2,3487(10)	C(4)-C(5)	1,390(7)

Die Atome mit der Endung #1 wurden mit der Symmetrieoperation ($-x+1, y, -z+3/2$) erzeugt.

Tabelle 38: Bindungswinkel in ° von IX mit *n*-Pentan

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
O(1)#1-Mn(1)-O(1)	88,07(8)	C(131)-Si(13)-Si(1)	110,74(8)
O(1)#1-Mn(1)-Si(1)#1	107,54(4)	C(132)-Si(13)-Si(1)	110,49(8)
O(1)-Mn(1)-Si(1)#1	104,90(4)	C(133)-Si(13)-Si(1)	114,97(8)
O(1)#1-Mn(1)-Si(1)	104,90(4)	Si(13)-Si(1)-Si(12)	103,05(3)
O(1)-Mn(1)-Si(1)	107,54(4)	Si(13)-Si(1)-Si(11)	103,47(3)
Si(1)#1-Mn(1)-Si(1)	134,28(3)	Si(12)-Si(1)-Si(11)	102,54(4)
C(113)-Si(11)-C(111)	107,65(11)	Si(13)-Si(1)-Mn(1)	114,09(3)
C(113)-Si(11)-C(112)	105,48(12)	Si(12)-Si(1)-Mn(1)	113,89(3)
C(111)-Si(11)-C(112)	105,60(11)	Si(11)-Si(1)-Mn(1)	117,99(3)
C(113)-Si(11)-Si(1)	111,06(8)	C(14)-O(1)-C(11)	109,1(2)
C(111)-Si(11)-Si(1)	112,30(8)	C(14)-O(1)-Mn(1)	121,0(1)
C(112)-Si(11)-Si(1)	114,26(8)	C(11)-O(1)-Mn(1)	126,16(12)
C(121)-Si(12)-C(122)	105,98(11)	O(1)-C(11)-C(12)	105,0(2)
C(121)-Si(12)-C(123)	106,54(12)	C(14)-C(13)-C(12)	106,0(2)
C(122)-Si(12)-C(123)	106,02(12)	C(13)-C(12)-C(11)	105,2(2)
C(121)-Si(12)-Si(1)	112,98(8)	O(1)-C(14)-C(13)	106,9(2)
C(122)-Si(12)-Si(1)	113,78(8)	kokristallisiertes <i>n</i> -Pentan	
C(123)-Si(12)-Si(1)	111,01(8)	C(1)-C(2)-C(3)	125,8(8)
C(131)-Si(13)-C(132)	108,51(11)	C(2)-C(3)-C(4)	125,5(8)
C(131)-Si(13)-C(133)	106,01(12)	C(5)-C(4)-C(3)	125,6(8)
C(132)-Si(13)-C(133)	105,79(11)		

Die Atome mit der Endung #1 wurden mit der Symmetrieoperation ($-x+1, y, -z+3/2$) erzeugt.

Tabelle 39: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von IX mit *n*-Pentan. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12})$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn(1)	41(1)	27(1)	28(1)	0	14(1)	0
Si(1)	38(1)	32(1)	31(1)	3(1)	15(1)	1(1)
Si(11)	46(1)	40(1)	33(1)	7(1)	14(1)	4(1)
Si(12)	40(1)	48(1)	34(1)	8(1)	18(1)	6(1)
Si(13)	42(1)	34(1)	46(1)	-2(1)	20(1)	-2(1)
O(1)	59(1)	38(1)	28(1)	3(1)	10(1)	-15(1)
C(11)	57(2)	46(2)	48(1)	-2(1)	18(1)	-18(1)
C(12)	81(2)	71(2)	58(2)	16(2)	20(2)	-29(2)
C(13)	98(2)	95(2)	44(2)	10(2)	27(2)	-21(2)
C(14)	86(2)	68(2)	30(1)	-1(1)	12(1)	-24(2)
C(111)	57(2)	59(2)	36(1)	4(1)	15(1)	-8(1)
C(112)	44(2)	80(2)	50(1)	20(1)	16(1)	15(1)
C(113)	81(2)	44(2)	55(2)	9(1)	16(2)	14(1)
C(121)	61(2)	63(2)	50(2)	-5(1)	29(1)	5(1)
C(122)	55(2)	60(2)	54(2)	13(1)	31(1)	1(1)
C(123)	55(2)	97(2)	41(1)	22(1)	23(1)	19(2)
C(131)	58(2)	39(1)	67(2)	8(1)	27(1)	6(1)
C(132)	66(2)	57(2)	63(2)	-10(1)	38(2)	-2(1)
C(133)	57(2)	48(2)	67(2)	-10(1)	21(2)	-13(1)
kokristallisiertes <i>n</i> -Pentan						
C(1)	85(9)	241(17)	57(5)	4(7)	19(6)	72(9)
C(2)	310(30)	67(9)	1070(110)	-90(20)	470(50)	-49(15)
C(3)	84(8)	118(11)	390(20)	69(18)	95(13)	28(7)
C(4)	96(8)	126(9)	127(8)	57(7)	59(7)	-2(6)
C(5)	92(13)	300(30)	310(30)	160(20)	-7(15)	80(15)

Tabelle 40: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von IX mit *n*-Pentan, sowie Besetzungsfaktoren *k* teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
H(11A)	1985	1025	4584	78	
H(11B)	2355	80	4861	78	
H(11C)	2930	887	4964	78	
H(11D)	1078	960	5504	89	
H(11E)	1473	754	6435	89	
H(11F)	1388	4	5813	89	
H(11G)	2152	2406	5750	97	
H(11H)	3101	2309	6173	97	
H(11I)	2606	2242	6687	97	
H(12A)	2619	956	8678	85	
H(12B)	2353	1298	7790	85	
H(12C)	3240	1469	8454	85	
H(12D)	2117	-794	8171	81	
H(12E)	2426	-1338	7631	81	
H(12F)	1814	-555	7253	81	
H(12G)	3754	-482	9347	96	
H(12H)	4402	-21	9129	96	
H(12I)	4122	-990	8838	96	
H(13A)	3835	-2642	7084	82	
H(13B)	3614	-2032	7651	82	
H(13C)	4456	-1928	7625	82	
H(13D)	3910	-1928	5618	88	
H(13E)	4531	-1200	6133	88	
H(13F)	3726	-929	5382	88	
H(13G)	2395	-2209	5676	89	
H(13H)	2134	-1231	5407	89	
H(13I)	2091	-1606	6185	89	
H(11J)	6060	2331	7061	62	
H(11K)	5449	2965	7205	62	
H(12J)	4923	3454	5959	88	
H(12K)	5774	3175	6004	88	
H(13J)	4493	2530	4961	96	
H(13K)	5301	1970	5333	96	
H(14A)	3967	1821	5620	79	
H(14B)	4607	1087	5692	79	
kokristallisiertes <i>n</i> -Pentan					
H(1A)	-1035	787	5949	198	0,5
H(1B)	-269	402	5884	198	0,5
H(1C)	-355	1425	5957	198	0,5
H(2A)	-41	1389	7149	507	0,5
H(2B)	487	624	7071	507	0,5
H(3A)	-426	-301	7153	242	0,5
H(3B)	-804	514	7375	242	0,5
H(4A)	-181	-243	8394	135	0,5
H(4B)	594	-290	8249	135	0,5
H(5A)	507	534	9300	401	0,5
H(5B)	243	1274	8636	401	0,5
H(5C)	1081	795	8901	401	0,5

8.3.2 Kristallstrukturdaten von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{THF})_4][\text{CoI}_3(\text{THF})]_2$ (**1**)Tabelle 41: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **1** mit 4 THF

Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{84}\text{Co}_3\text{I}_6\text{O}_{12}$	
Molekulargewicht [g/mol]	1695,26	
Temperatur [K]	173(2)	
Wellenlänge [Å]	0,71073	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$ (14)	
Elementarzellendimensionen	$a = 11,599(1)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 24,611(3)$ Å	$\beta = 114,618(3)^\circ$
	$c = 11,735(1)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen [Å ³]	3045,4(6)	
Z	2	
berechnete Dichte [Mg/m ³]	1,849	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3,895	
F(000)	1638	
Messbereich	2,527° bis 27,967°	
Messbereich des reziproken Raums	$-15 \leq h \leq 15, -32 \leq k \leq 32, -15 \leq l \leq 15$	
beobachtete Reflexe / unabhängig	49183 / 7295 [$R_{\text{int}} = 0,0908$]	
Vollständigkeit bis $\theta = 25,242^\circ$	99,9 %	
Strukturverfeinerungsmethode	volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F^2	
Daten / Beschränkungen / Parameter	7295 / 30 / 323	
GOF an F^2	0,859	
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0377, wR2 = 0,0569$	
Gütefaktoren (alle Daten)	$R1 = 0,0842, wR2 = 0,0646$	
max./min. Restelektronendichte [e/Å ³]	1,391 und -1,115	

Tabelle 42: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **1** mit 4 THF, sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen. U_{eq} berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
I(1)	1118(1)	3612(1)	10890(1)	38(1)	
I(2)	-231(1)	3912(1)	13770(1)	45(1)	
I(3)	-2830(1)	3319(1)	10067(1)	59(1)	
Co(1)	5000	0	10000	27(1)	
Co(2)	-536(1)	3384(1)	11767(1)	32(1)	
O(1)	4211(3)	609(1)	10587(3)	42(1)	
O(2)	6723(3)	125(1)	11584(3)	32(1)	
C(21)	7931(4)	-116(2)	11710(4)	40(1)	
C(22)	8929(4)	145(2)	12869(5)	49(1)	
C(23)	8207(5)	266(2)	13660(4)	51(1)	
C(24)	6922(4)	446(2)	12696(4)	42(1)	
O(3)	5598(3)	583(1)	9002(3)	38(1)	
C(31)	6573(5)	989(2)	9587(4)	43(1)	
C(32)	6277(5)	1454(2)	8681(5)	56(2)	
C(33)	5553(6)	1189(3)	7456(5)	88(2)	
C(34)	4854(6)	736(2)	7725(5)	75(2)	
O(4)	-181(3)	2608(1)	12365(3)	36(1)	
C(41)	-932(5)	2368(2)	12966(4)	42(1)	
C(42)	-1286(6)	1811(2)	12397(5)	64(2)	
C(43)	-191(6)	1665(2)	12094(5)	66(2)	
C(44)	126(6)	2196(2)	11657(5)	58(2)	
kokristallisiertes THF					
O(5)	4364(4)	1680(1)	10269(4)	64(1)	
C(51)	4873(7)	2005(3)	11345(6)	97(2)	
C(52)	3858(11)	2327(4)	11331(8)	190(6)	
C(53)	3038(10)	2385(5)	9999(9)	223(7)	
C(54)	3234(7)	1948(3)	9437(6)	92(2)	
O(6A)	3270(30)	585(12)	12260(20)	79(6)	0,38176
C(61A)	2230(20)	295(11)	12190(20)	81(7)	0,38176
C(62A)	2210(40)	390(20)	13360(40)	230(20)	0,38176
C(63A)	3160(40)	800(30)	13980(40)	210(20)	0,38176
C(64A)	3610(40)	975(14)	13200(40)	104(11)	0,38176
O(6B)	3550(30)	497(11)	12500(20)	155(11)	0,61824
C(61B)	2440(20)	227(9)	12312(15)	110(9)	0,61824
C(62B)	2459(17)	184(9)	13506(12)	98(6)	0,61824
C(63B)	3439(19)	567(9)	14275(13)	109(7)	0,61824
C(64B)	3840(30)	835(11)	13530(20)	112(11)	0,61824

Tabelle 43: Bindungslängen in Å von **1** mit 4 THF

Atom-Atom	Länge	Atom-Atom	Länge
I(1)-Co(2)	2,5885(7)	C(43)-C(44)	1,504(6)
I(2)-Co(2)	2,5790(7)	C(43)-H(43A)	0,9900
I(3)-Co(2)	2,5808(7)	C(43)-H(43B)	0,9900
Co(1)-O(1)	2,021(3)	C(44)-H(44A)	0,9900
Co(1)-O(1)#1	2,021(3)	C(44)-H(44B)	0,9900
Co(1)-O(2)#1	2,109(3)	kokristallisiertes THF	
Co(1)-O(2)	2,109(3)	O(5)-C(51)	1,400(7)
Co(1)-O(3)#1	2,143(3)	O(5)-C(54)	1,428(7)
Co(1)-O(3)	2,143(3)	C(51)-C(52)	1,415(9)
Co(2)-O(4)	2,018(3)	C(51)-H(51A)	0,9900
O(1)-H(11)	0,8491	C(51)-H(51B)	0,9900
O(1)-H(12)	0,7557	C(52)-C(53)	1,460(10)
O(2)-C(24)	1,460(5)	C(52)-H(52A)	0,9900
O(2)-C(21)	1,471(5)	C(52)-H(52B)	0,9900
C(21)-C(22)	1,513(6)	C(53)-C(54)	1,331(9)
C(21)-H(21A)	0,9900	C(53)-H(53B)	0,9900
C(21)-H(21B)	0,9900	C(53)-H(53A)	0,9900
C(22)-C(23)	1,517(7)	C(54)-H(54A)	0,9900
C(22)-H(22A)	0,9900	C(54)-H(54B)	0,9900
C(22)-H(22B)	0,9900	O(6A)-C(61A)	1,37(1)
C(23)-C(24)	1,515(6)	O(6A)-C(64A)	1,39(1)
C(23)-H(23A)	0,9900	C(61A)-C(62A)	1,39(2)
C(23)-H(23B)	0,9900	C(61A)-H(61A)	0,9900
C(24)-H(24A)	0,9900	C(61A)-H(61B)	0,9900
C(24)-H(24B)	0,9900	C(62A)-C(63A)	1,46(2)
O(3)-C(34)	1,432(5)	C(62A)-H(62A)	0,9900
O(3)-C(31)	1,449(5)	C(62A)-H(62B)	0,9900
C(31)-C(32)	1,503(6)	C(63A)-C(64A)	1,30(2)
C(31)-H(31A)	0,9900	C(63A)-H(63A)	0,9900
C(31)-H(31B)	0,9900	C(63A)-H(63B)	0,9900
C(32)-C(33)	1,480(7)	C(64A)-H(64A)	0,9900
C(32)-H(32A)	0,9900	C(64A)-H(64B)	0,9900
C(32)-H(32B)	0,9900	O(6B)-C(61B)	1,380(11)
C(33)-C(34)	1,489(7)	O(6B)-C(64B)	1,396(11)
C(33)-H(33A)	0,9900	C(61B)-C(62B)	1,40(1)
C(33)-H(33B)	0,9900	C(61B)-H(61C)	0,9900
C(34)-H(34A)	0,9900	C(61B)-H(61D)	0,9900
C(34)-H(34B)	0,9900	C(62B)-C(63B)	1,46(1)
O(4)-C(44)	1,446(5)	C(62B)-H(62C)	0,9900
O(4)-C(41)	1,454(5)	C(62B)-H(62D)	0,9900
C(41)-C(42)	1,507(6)	C(63B)-C(64B)	1,32(1)
C(41)-H(41A)	0,9900	C(63B)-H(63C)	0,9900
C(41)-H(41B)	0,9900	C(63B)-H(63D)	0,9900
C(42)-C(43)	1,497(7)	C(64B)-H(64C)	0,9900
C(42)-H(42A)	0,9900	C(64B)-H(64D)	0,9900
C(42)-H(42B)	0,9900		

Die Atome mit der Endung #1 wurden mit der Symmetrieoperation ($-x+1$, $-y$, $-z+2$) erzeugt.

Tabelle 44: Bindungswinkel in ° von **1** mit 4 THF

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
O(1)-Co(1)-O(1)#1	180,0(2)	O(3)-C(31)-H(31B)	110,4
O(1)-Co(1)-O(2)#1	90,62(11)	C(32)-C(31)-H(31B)	110,4
O(1)#1-Co(1)-O(2)#1	89,38(11)	H(31A)-C(31)-H(31B)	108,6
O(1)-Co(1)-O(2)	89,38(11)	C(33)-C(32)-C(31)	102,8(4)
O(1)#1-Co(1)-O(2)	90,62(11)	C(33)-C(32)-H(32A)	111,2
O(2)#1-Co(1)-O(2)	180,0(1)	C(31)-C(32)-H(32A)	111,2
O(1)-Co(1)-O(3)#1	90,87(12)	C(33)-C(32)-H(32B)	111,2
O(1)#1-Co(1)-O(3)#1	89,13(12)	C(31)-C(32)-H(32B)	111,2
O(2)#1-Co(1)-O(3)#1	88,87(11)	H(32A)-C(32)-H(32B)	109,1
O(2)-Co(1)-O(3)#1	91,13(11)	C(32)-C(33)-C(34)	105,3(4)
O(1)-Co(1)-O(3)	89,13(12)	C(32)-C(33)-H(33A)	110,7
O(1)#1-Co(1)-O(3)	90,87(12)	C(34)-C(33)-H(33A)	110,7
O(2)#1-Co(1)-O(3)	91,13(11)	C(32)-C(33)-H(33B)	110,7
O(2)-Co(1)-O(3)	88,87(11)	C(34)-C(33)-H(33B)	110,7
O(3)#1-Co(1)-O(3)	180,0(2)	H(33A)-C(33)-H(33B)	108,8
O(4)-Co(2)-I(2)	103,27(8)	O(3)-C(34)-C(33)	105,9(4)
O(4)-Co(2)-I(3)	101,85(9)	O(3)-C(34)-H(34A)	110,6
I(2)-Co(2)-I(3)	116,19(3)	C(33)-C(34)-H(34A)	110,6
O(4)-Co(2)-I(1)	105,42(9)	O(3)-C(34)-H(34B)	110,5
I(2)-Co(2)-I(1)	114,21(3)	C(33)-C(34)-H(34B)	110,5
I(3)-Co(2)-I(1)	113,76(3)	H(34A)-C(34)-H(34B)	108,7
C(24)-O(2)-C(21)	109,9(3)	C(44)-O(4)-C(41)	109,6(3)
C(24)-O(2)-Co(1)	127,2(2)	C(44)-O(4)-Co(2)	121,8(2)
C(21)-O(2)-Co(1)	122,9(2)	C(41)-O(4)-Co(2)	118,4(3)
O(2)-C(21)-C(22)	105,0(4)	O(4)-C(41)-C(42)	105,2(4)
O(2)-C(21)-H(21A)	110,7	O(4)-C(41)-H(41A)	110,7
C(22)-C(21)-H(21A)	110,7	C(42)-C(41)-H(41A)	110,7
O(2)-C(21)-H(21B)	110,7	O(4)-C(41)-H(41B)	110,7
C(22)-C(21)-H(21B)	110,7	C(42)-C(41)-H(41B)	110,7
H(21A)-C(21)-H(21B)	108,8	H(41A)-C(41)-H(41B)	108,8
C(21)-C(22)-C(23)	102,9(4)	C(42)-C(43)-C(44)	103,0(4)
C(21)-C(22)-H(22A)	111,2	C(42)-C(43)-H(43A)	111,2
C(23)-C(22)-H(22A)	111,2	C(44)-C(43)-H(43A)	111,2
C(21)-C(22)-H(22B)	111,2	C(42)-C(43)-H(43B)	111,2
C(23)-C(22)-H(22B)	111,2	C(44)-C(43)-H(43B)	111,2
H(22A)-C(22)-H(22B)	109,1	H(43A)-C(43)-H(43B)	109,1
C(24)-C(23)-C(22)	102,9(4)	O(4)-C(44)-C(43)	105,1(4)
C(24)-C(23)-H(23A)	111,2	O(4)-C(44)-H(44A)	110,7
C(22)-C(23)-H(23A)	111,2	C(43)-C(44)-H(44A)	110,7
C(24)-C(23)-H(23B)	111,2	O(4)-C(44)-H(44B)	110,7
C(22)-C(23)-H(23B)	111,2	C(43)-C(44)-H(44B)	110,7
H(23A)-C(23)-H(23B)	109,1	H(44A)-C(44)-H(44B)	108,8
O(2)-C(24)-C(23)	104,4(4)	C(43)-C(42)-C(41)	102,8(4)
O(2)-C(24)-H(24A)	110,9	C(43)-C(42)-H(42A)	111,2
C(23)-C(24)-H(24A)	110,9	C(41)-C(42)-H(42A)	111,2
O(2)-C(24)-H(24B)	110,9	C(43)-C(42)-H(42B)	111,2
C(23)-C(24)-H(24B)	110,9	C(41)-C(42)-H(42B)	111,2
H(24A)-C(24)-H(24B)	108,9	H(42A)-C(42)-H(42B)	109,1
Co(1)-O(1)-H(11)	122,6	kokristallisiertes THF	
Co(1)-O(1)-H(12)	128,8	C(51)-O(5)-C(54)	106,0(5)
H(11)-O(1)-H(12)	102,0	O(5)-C(51)-C(52)	105,9(6)
C(34)-O(3)-C(31)	109,1(3)	O(5)-C(51)-H(51A)	110,5
C(34)-O(3)-Co(1)	123,8(3)	C(52)-C(51)-H(51A)	110,6
C(31)-O(3)-Co(1)	124,7(2)	O(5)-C(51)-H(51B)	110,6
O(3)-C(31)-C(32)	106,6(4)	C(52)-C(51)-H(51B)	110,6
O(3)-C(31)-H(31A)	110,4	H(51A)-C(51)-H(51B)	108,7
C(32)-C(31)-H(31A)	110,4	C(51)-C(52)-C(53)	103,6(7)

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
C(51)-C(52)-H(52A)	111,0	C(62A)-C(63A)-H(63B)	109,7
C(53)-C(52)-H(52A)	111,0	H(63A)-C(63A)-H(63B)	108,5
C(51)-C(52)-H(52B)	111,1	C(63A)-C(64A)-O(6A)	106(2)
C(53)-C(52)-H(52B)	111,1	C(63A)-C(64A)-H(64A)	111,6
H(52A)-C(52)-H(52B)	109,0	O(6A)-C(64A)-H(64A)	110,7
C(54)-C(53)-C(52)	106,4(7)	C(63A)-C(64A)-H(64B)	109,2
C(54)-C(53)-H(53B)	110,4	O(6A)-C(64A)-H(64B)	110,7
C(52)-C(53)-H(53B)	110,4	H(64A)-C(64A)-H(64B)	108,7
C(54)-C(53)-H(53A)	110,5	C(61B)-O(6B)-C(64B)	107,1(10)
C(52)-C(53)-H(53A)	110,5	C(62B)-C(61B)-O(6B)	104,8(11)
H(53B)-C(53)-H(53A)	108,6	C(62B)-C(61B)-H(61C)	110,8
C(53)-C(54)-O(5)	109,4(6)	O(6B)-C(61B)-H(61C)	110,4
C(53)-C(54)-H(54A)	109,8	C(62B)-C(61B)-H(61D)	111,0
O(5)-C(54)-H(54A)	109,8	O(6B)-C(61B)-H(61D)	111,0
C(53)-C(54)-H(54B)	109,8	H(61C)-C(61B)-H(61D)	108,9
O(5)-C(54)-H(54B)	109,8	C(61B)-C(62B)-C(63B)	104,7(9)
H(54A)-C(54)-H(54B)	108,2	C(61B)-C(62B)-H(62C)	110,7
C(61A)-O(6A)-C(64A)	111(2)	C(63B)-C(62B)-H(62C)	110,9
O(6A)-C(61A)-C(62A)	104(1)	C(61B)-C(62B)-H(62D)	110,8
O(6A)-C(61A)-H(61A)	110,7	C(63B)-C(62B)-H(62D)	111,0
C(62A)-C(61A)-H(61A)	111,6	H(62C)-C(62B)-H(62D)	108,9
O(6A)-C(61A)-H(61B)	111,2	C(64B)-C(63B)-C(62B)	108,2(9)
C(62A)-C(61A)-H(61B)	110,5	C(64B)-C(63B)-H(63C)	109,9
H(61A)-C(61A)-H(61B)	109,0	C(62B)-C(63B)-H(63C)	109,9
C(61A)-C(62A)-C(63A)	107(1)	C(64B)-C(63B)-H(63D)	110,4
C(61A)-C(62A)-H(62A)	109,8	C(62B)-C(63B)-H(63D)	110,1
C(63A)-C(62A)-H(62A)	110,9	H(63C)-C(63B)-H(63D)	108,4
C(61A)-C(62A)-H(62B)	110,8	C(63B)-C(64B)-O(6B)	104,6(12)
C(63A)-C(62A)-H(62B)	110,0	C(63B)-C(64B)-H(64C)	110,6
H(62A)-C(62A)-H(62B)	108,6	O(6B)-C(64B)-H(64C)	110,9
C(64A)-C(63A)-C(62A)	108(2)	C(63B)-C(64B)-H(64D)	111,1
C(64A)-C(63A)-H(63A)	111,3	O(6B)-C(64B)-H(64D)	110,7
C(62A)-C(63A)-H(63A)	110,5	H(64C)-C(64B)-H(64D)	108,9
C(64A)-C(63A)-H(63B)	108,9		

Die Atome mit der Endung #1 wurden mit der Symmetrieeoperation $(-x+1, -y, -z+2)$ erzeugt.

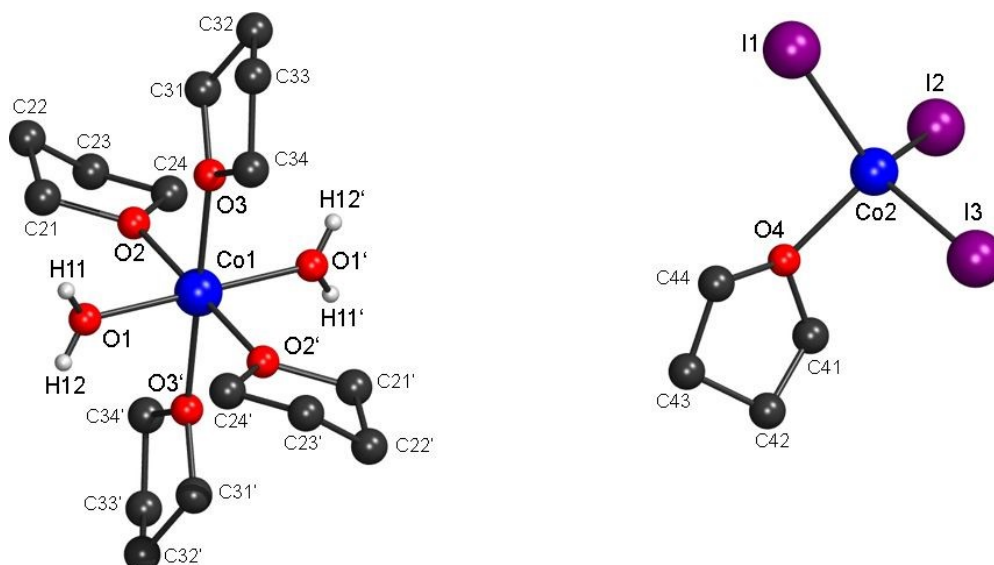


Abbildung 166: Kristallstruktur von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{THF})_4][\text{CoI}_3(\text{THF})_2]$ (**1**)

Tabelle 45: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **1** mit 4 THF. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:
 $-2\pi^2(h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12})$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
I(1)	47(1)	36(1)	36(1)	-4(1)	23(1)	-6(1)
I(2)	61(1)	42(1)	44(1)	-7(1)	32(1)	-5(1)
I(3)	40(1)	87(1)	41(1)	14(1)	7(1)	2(1)
Co(1)	28(1)	26(1)	28(1)	-3(1)	13(1)	1(1)
Co(2)	38(1)	30(1)	29(1)	4(1)	15(1)	1(1)
O(1)	44(2)	40(2)	50(2)	-12(2)	27(2)	1(2)
O(2)	26(2)	36(2)	32(2)	-4(1)	10(1)	2(1)
C(21)	30(3)	40(3)	46(3)	6(2)	11(2)	6(2)
C(22)	33(3)	37(3)	62(4)	0(3)	5(3)	-9(2)
C(23)	52(3)	35(3)	43(3)	-7(2)	-2(3)	-7(3)
C(24)	44(3)	41(3)	36(3)	-11(2)	12(2)	-5(2)
O(3)	42(2)	38(2)	34(2)	-1(2)	16(2)	-11(2)
C(31)	44(3)	35(3)	48(3)	2(2)	17(3)	-10(2)
C(32)	67(4)	41(3)	64(4)	4(3)	31(3)	-6(3)
C(33)	111(6)	89(5)	51(4)	19(3)	21(4)	-43(4)
C(34)	77(4)	88(5)	39(3)	19(3)	5(3)	-38(4)
O(4)	51(2)	28(2)	35(2)	1(1)	23(2)	0(2)
C(41)	55(3)	40(3)	38(3)	11(2)	25(3)	1(3)
C(42)	89(5)	57(4)	49(3)	-14(3)	30(3)	-37(3)
C(43)	134(6)	31(3)	45(3)	-4(3)	51(4)	-8(4)
C(44)	95(5)	40(3)	59(4)	7(3)	52(4)	12(3)
kokristallisiertes THF						
O(5)	76(3)	44(2)	65(3)	-7(2)	22(2)	16(2)
C(51)	89(6)	83(5)	72(5)	-14(4)	-12(4)	6(4)
C(52)	264(13)	163(10)	105(7)	-36(7)	38(8)	144(10)
C(53)	217(12)	228(12)	124(8)	-82(9)	-28(8)	172(10)
C(54)	97(6)	83(5)	64(4)	0(4)	1(4)	11(4)
O(6A)	120(14)	87(12)	50(9)	-21(8)	55(9)	-68(10)
C(61A)	30(10)	99(16)	87(12)	60(12)	-2(10)	-9(9)
C(62A)	310(50)	230(40)	360(40)	-140(30)	330(40)	-110(30)
C(63A)	260(40)	290(60)	190(30)	-120(30)	200(30)	-60(30)
C(64A)	160(20)	52(14)	110(20)	-32(13)	70(20)	-12(12)
O(6B)	183(18)	200(20)	170(16)	-140(14)	158(16)	-129(15)
C(61B)	150(18)	127(16)	95(10)	-75(12)	92(13)	-94(14)
C(62B)	112(12)	117(13)	56(8)	-1(8)	25(9)	-60(9)
C(63B)	111(13)	160(16)	29(6)	-3(7)	4(7)	-42(10)
C(64B)	132(17)	160(20)	78(11)	-73(13)	75(12)	-100(19)

Tabelle 46: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **1** mit 4 THF, sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
H(11)	3929	565	11142	50	
H(12)	4374	908	10652	50	
H(21A)	8093	-36	10963	48	
H(21B)	7922	-515	11813	48	
H(22A)	9261	482	12656	59	
H(22B)	9643	-108	13307	59	
H(23A)	8133	-62	14113	61	
H(23B)	8624	558	14274	61	
H(24A)	6252	372	12990	50	
H(24B)	6922	840	12519	50	
H(31A)	7420	837	9760	52	
H(31B)	6568	1112	10388	52	
H(32A)	5760	1734	8857	67	
H(32B)	7062	1625	8710	67	
H(33A)	6132	1049	7100	106	
H(33B)	4954	1449	6854	106	
H(34A)	3999	856	7613	90	
H(34B)	4763	425	7158	90	
H(41A)	-1701	2588	12798	51	
H(41B)	-431	2344	13884	51	
H(43A)	-437	1386	11425	79	
H(43B)	534	1528	12845	79	
H(44A)	1037	2211	11830	70	
H(44B)	-384	2245	10747	70	
H(42A)	-1370	1551	13002	77	
H(42B)	-2090	1819	11631	77	
kokristallisiertes THF					
H(51A)	5562	2237	11327	116	
H(51B)	5220	1776	12108	116	
H(52A)	4165	2686	11724	228	
H(52B)	3407	2144	11778	228	
H(53B)	2138	2406	9864	268	
H(53A)	3255	2719	9661	268	
H(54A)	3319	2056	8663	111	
H(54B)	2503	1697	9201	111	
H(61A)	2336	-97	12065	97	0,38176
H(61B)	1447	428	11506	97	0,38176
H(62A)	2418	48	13857	280	0,38176
H(62B)	1362	511	13247	280	0,38176
H(63A)	2773	1110	14246	253	0,38176
H(63B)	3856	652	14741	253	0,38176
H(64A)	4544	1011	13621	125	0,38176
H(64B)	3242	1332	12849	125	0,38176
H(61C)	1692	435	11744	132	0,61824
H(61D)	2424	-138	11947	132	0,61824
H(62C)	2673	-190	13834	118	0,61824
H(62D)	1625	284	13489	118	0,61824
H(63C)	3088	823	14699	130	0,61824
H(63D)	4154	368	14924	130	0,61824
H(64C)	4763	902	13958	135	0,61824
H(64D)	3395	1188	13281	135	0,61824

8.3.3 Kristallstrukturdaten von [MnHyp₂(TMEDA)] (2)

Tabelle 47: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 2

Summenformel	C ₂₄ H ₇₀ MnN ₂ Si ₈
Molekulargewicht [g/mol]	666,48
Temperatur [K]	143(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)
Elementarzellendimensionen	a = 13,601(4) Å α = 90° b = 17,077(4) Å β = 106,31(1)° c = 18,924(6) Å γ = 90°
Volumen [Å ³]	4218(2)
Z	4
berechnete Dichte [Mg/m ³]	1,049
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,556
F(000)	1460
Messbereich	2,345° bis 25,999°
Messbereich des reziproken Raums	-16 ≤ h ≤ 16, -21 ≤ k ≤ 21, -20 ≤ l ≤ 23
beobachtete Reflexe / unabhängig	8280 / 8280
Vollständigkeit bis θ = 25,242°	99,8 %
Strukturverfeinerungsmethode	volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²
Daten / Beschränkungen / Parameter	8280 / 0 / 317
GOF an F ²	0,764
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0675, wR2 = 0,0928
Gütefaktoren (alle Daten)	R1 = 0,2259, wR2 = 0,1110
max./min. Restelektronendichte [e/Å ³]	0,643 und -0,747

Tabelle 48: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **2**. U_{eq} berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Mn(1)	3006(1)	7838(1)	3378(1)	21(1)
N(31)	2818(3)	8785(2)	2488(3)	18(1)
N(32)	2520(4)	8879(2)	3979(3)	29(1)
C(31)	3675(4)	8775(3)	2160(3)	34(2)
C(32)	1855(4)	8691(3)	1904(4)	34(2)
C(33)	2809(4)	9529(3)	2896(4)	29(2)
C(34)	2159(5)	9480(3)	3401(4)	33(2)
C(35)	3399(4)	9185(3)	4560(3)	39(2)
C(36)	1690(4)	8658(3)	4316(3)	34(2)
Si(1)	5000(1)	7549(1)	3997(1)	23(1)
Si(11)	6271(1)	8368(1)	3757(1)	28(1)
C(111)	6440(4)	8173(3)	2816(3)	38(2)
C(112)	7593(4)	8256(3)	4422(4)	42(2)
C(113)	5958(4)	9443(3)	3818(3)	38(2)
Si(12)	5559(1)	6320(1)	3677(1)	31(1)
C(121)	6993(4)	6176(3)	3926(4)	45(2)
C(122)	5106(5)	6194(3)	2646(3)	43(2)
C(123)	5062(5)	5491(3)	4132(4)	48(2)
Si(13)	5503(1)	7542(1)	5304(1)	31(1)
C(131)	4426(4)	7216(3)	5675(3)	43(2)
C(132)	5902(4)	8534(3)	5726(4)	44(2)
C(133)	6606(4)	6858(3)	5725(3)	47(2)
Si(2)	1378(1)	6906(1)	2958(1)	24(1)
Si(21)	1644(1)	5985(1)	2108(1)	32(1)
C(211)	481(5)	5452(3)	1534(4)	57(2)
C(212)	2552(4)	5200(3)	2594(4)	50(2)
C(213)	2221(5)	6465(3)	1419(4)	48(2)
Si(22)	-276(1)	7373(1)	2315(1)	34(1)
C(221)	-405(4)	7595(3)	1317(3)	47(2)
C(222)	-1319(4)	6644(3)	2307(4)	56(3)
C(223)	-673(4)	8295(3)	2717(4)	48(2)
Si(23)	1056(1)	6138(1)	3910(1)	33(1)
C(231)	370(5)	6717(3)	4471(4)	61(2)
C(232)	274(4)	5221(3)	3586(4)	51(2)
C(233)	2282(5)	5800(4)	4564(4)	68(3)

Tabelle 49: Bindungslängen in Å von **2**

Atom-Atom	Länge	Atom-Atom	Länge
Mn(1)-N(31)	2,297(5)	Si(12)-C(122)	1,886(6)
Mn(1)-N(32)	2,305(5)	Si(12)-C(123)	1,879(6)
Mn(1)-Si(1)	2,681(2)	Si(13)-C(131)	1,879(6)
Mn(1)-Si(2)	2,660(2)	Si(13)-C(132)	1,885(6)
C(31)-N(31)	1,467(7)	Si(13)-C(133)	1,892(5)
C(32)-N(31)	1,466(6)	Si(2)-Si(21)	2,350(3)
N(31)-C(33)	1,488(6)	Si(2)-Si(22)	2,374(2)
C(33)-C(34)	1,476(8)	Si(2)-Si(23)	2,367(3)
C(34)-N(32)	1,480(7)	Si(21)-C(211)	1,883(6)
N(32)-C(35)	1,474(6)	Si(21)-C(212)	1,878(5)
N(32)-C(36)	1,491(7)	Si(21)-C(213)	1,888(6)
Si(1)-Si(11)	2,364(2)	Si(22)-C(221)	1,886(6)
Si(1)-Si(12)	2,368(2)	Si(22)-C(222)	1,885(5)
Si(1)-Si(13)	2,374(3)	Si(22)-C(223)	1,892(6)
Si(11)-C(111)	1,889(6)	Si(23)-C(231)	1,881(6)
Si(11)-C(112)	1,892(5)	Si(23)-C(232)	1,896(5)
Si(11)-C(113)	1,894(5)	Si(23)-C(233)	1,866(6)
Si(12)-C(121)	1,890(6)		

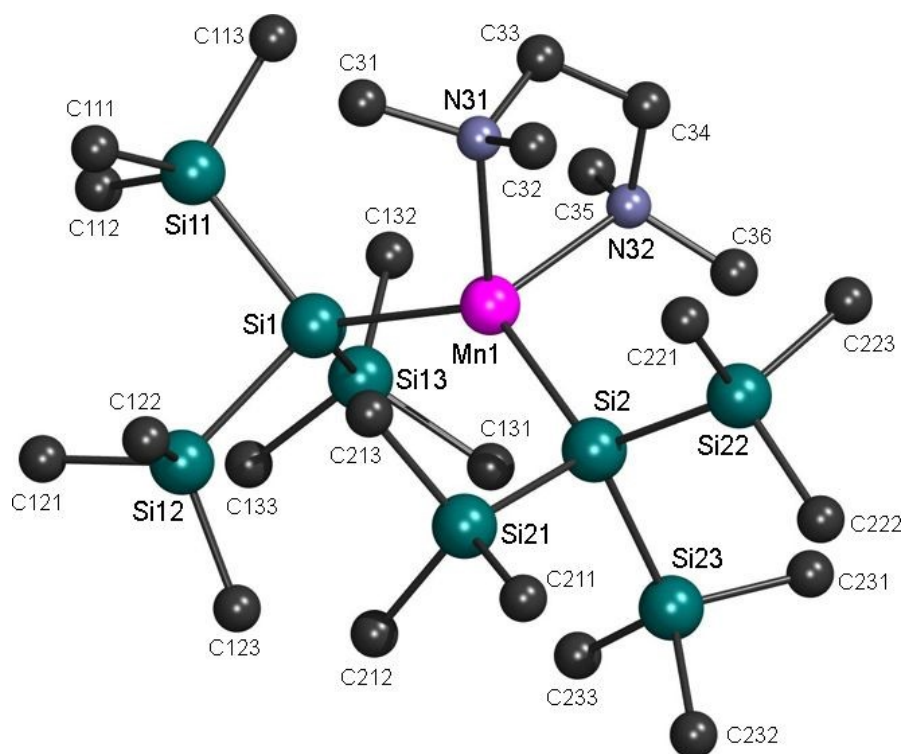
Abbildung 167: Kristallstruktur von $[\text{MnHyp}_2(\text{TMEDA})]$ (**2**)

Tabelle 50: Bindungswinkel in ° von **2**

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
N(31)-Mn(1)-N(32)	80,3(2)	C(122)-Si(12)-C(121)	104,9(3)
N(31)-Mn(1)-Si(2)	106,86(12)	C(123)-Si(12)-Si(1)	111,6(2)
N(32)-Mn(1)-Si(2)	106,2(1)	C(122)-Si(12)-Si(1)	109,3(2)
N(31)-Mn(1)-Si(1)	109,89(12)	C(121)-Si(12)-Si(1)	115,8(2)
N(32)-Mn(1)-Si(1)	108,8(1)	C(131)-Si(13)-C(132)	105,7(3)
Si(2)-Mn(1)-Si(1)	132,51(6)	C(131)-Si(13)-C(133)	105,5(3)
C(32)-N(31)-C(31)	109,1(5)	C(132)-Si(13)-C(133)	106,0(3)
C(32)-N(31)-C(33)	110,4(4)	C(131)-Si(13)-Si(1)	111,4(2)
C(31)-N(31)-C(33)	110,7(4)	C(132)-Si(13)-Si(1)	113,7(2)
C(32)-N(31)-Mn(1)	111,6(3)	C(133)-Si(13)-Si(1)	113,9(2)
C(31)-N(31)-Mn(1)	111,3(3)	Si(21)-Si(2)-Si(23)	104,26(9)
C(33)-N(31)-Mn(1)	103,7(4)	Si(21)-Si(2)-Si(22)	100,37(10)
C(34)-C(33)-N(31)	112,4(5)	Si(23)-Si(2)-Si(22)	103,02(10)
C(33)-C(34)-N(32)	112,6(5)	Si(21)-Si(2)-Mn(1)	109,25(9)
C(35)-N(32)-C(34)	109,6(4)	Si(23)-Si(2)-Mn(1)	114,84(9)
C(35)-N(32)-C(36)	108,9(5)	Si(22)-Si(2)-Mn(1)	122,81(8)
C(34)-N(32)-C(36)	111,0(5)	C(212)-Si(21)-C(211)	105,6(3)
C(35)-N(32)-Mn(1)	110,9(4)	C(212)-Si(21)-C(213)	107,8(3)
C(34)-N(32)-Mn(1)	104,6(4)	C(211)-Si(21)-C(213)	104,8(3)
C(36)-N(32)-Mn(1)	111,8(3)	C(212)-Si(21)-Si(2)	110,5(2)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	99,86(9)	C(211)-Si(21)-Si(2)	116,9(2)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	100,98(9)	C(213)-Si(21)-Si(2)	110,8(2)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	104,04(9)	C(222)-Si(22)-C(221)	105,5(3)
Si(11)-Si(1)-Mn(1)	120,80(8)	C(222)-Si(22)-C(223)	104,7(3)
Si(12)-Si(1)-Mn(1)	114,17(8)	C(221)-Si(22)-C(223)	106,1(3)
Si(13)-Si(1)-Mn(1)	114,57(9)	C(222)-Si(22)-Si(2)	112,7(2)
C(111)-Si(11)-C(112)	105,3(3)	C(221)-Si(22)-Si(2)	112,9(2)
C(111)-Si(11)-C(113)	108,5(3)	C(223)-Si(22)-Si(2)	114,2(2)
C(112)-Si(11)-C(113)	104,2(3)	C(233)-Si(23)-C(231)	106,3(3)
C(111)-Si(11)-Si(1)	111,4(2)	C(233)-Si(23)-C(232)	105,9(3)
C(112)-Si(11)-Si(1)	114,9(2)	C(231)-Si(23)-C(232)	107,1(3)
C(113)-Si(11)-Si(1)	111,9(2)	C(233)-Si(23)-Si(2)	110,8(2)
C(123)-Si(12)-C(122)	109,5(3)	C(231)-Si(23)-Si(2)	111,4(2)
C(123)-Si(12)-C(121)	105,5(3)	C(232)-Si(23)-Si(2)	114,8(2)

Tabelle 51: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **2**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:
 $-2\pi^2(h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12})$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn(1)	25(1)	17(1)	19(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
N(31)	13(3)	21(3)	20(3)	-4(2)	2(3)	3(2)
N(32)	41(3)	20(3)	24(4)	-2(3)	7(3)	-11(2)
C(31)	45(4)	32(4)	35(5)	8(3)	25(4)	-1(3)
C(32)	45(4)	25(4)	34(5)	-1(3)	13(4)	4(3)
C(33)	32(4)	25(4)	28(5)	5(3)	8(4)	6(3)
C(34)	46(5)	20(4)	36(5)	-8(3)	17(4)	3(3)
C(35)	47(5)	33(4)	30(5)	-11(3)	3(4)	-6(3)
C(36)	44(5)	39(4)	23(5)	6(3)	16(4)	2(3)
Si(1)	27(1)	21(1)	17(1)	2(1)	3(1)	-1(1)
Si(11)	32(1)	30(1)	21(1)	0(1)	4(1)	-4(1)
C(111)	37(4)	32(4)	41(6)	9(3)	8(4)	-7(3)
C(112)	38(4)	42(4)	43(5)	-3(4)	8(4)	-16(3)
C(113)	58(5)	35(4)	24(5)	-5(3)	15(4)	-20(3)
Si(12)	40(1)	23(1)	29(1)	2(1)	11(1)	0(1)
C(121)	58(5)	36(4)	41(5)	0(4)	12(4)	2(3)
C(122)	67(5)	30(4)	32(5)	-11(4)	17(4)	-8(3)
C(123)	64(5)	36(4)	46(6)	4(4)	19(4)	-5(4)
Si(13)	33(1)	37(1)	19(1)	3(1)	3(1)	-3(1)
C(131)	42(4)	56(4)	30(5)	10(4)	5(4)	-13(3)
C(132)	31(4)	64(5)	27(5)	-1(4)	-6(4)	-3(3)
C(133)	47(5)	72(5)	19(5)	14(4)	5(4)	13(4)
Si(2)	29(1)	20(1)	24(1)	-3(1)	7(1)	-3(1)
Si(21)	44(1)	25(1)	27(1)	-5(1)	12(1)	-3(1)
C(211)	75(6)	43(4)	56(7)	-8(4)	23(5)	-8(4)
C(212)	55(5)	34(4)	68(7)	6(4)	27(4)	10(3)
C(213)	75(6)	31(4)	42(6)	2(4)	24(5)	3(4)
Si(22)	25(1)	33(1)	40(2)	-4(1)	2(1)	0(1)
C(221)	49(4)	47(4)	37(5)	9(4)	-1(4)	7(4)
C(222)	44(5)	38(4)	85(7)	-6(4)	13(5)	-11(3)
C(223)	38(4)	40(4)	68(7)	-7(4)	17(4)	11(3)
Si(23)	39(1)	33(1)	28(1)	-1(1)	11(1)	-9(1)
C(231)	112(7)	41(4)	52(6)	4(4)	59(5)	-10(4)
C(232)	67(5)	32(4)	60(6)	6(4)	27(5)	-9(4)
C(233)	63(6)	79(5)	48(6)	30(5)	-5(5)	-19(4)

Tabelle 52: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **2**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
H(31A)	3571	9171	1786	52
H(31B)	3712	8271	1944	52
H(31C)	4303	8876	2535	52
H(32A)	1802	9094	1541	52
H(32B)	1289	8731	2111	52
H(32C)	1845	8187	1677	52
H(33A)	3504	9657	3176	34
H(33B)	2560	9948	2546	34
H(34A)	1463	9358	3120	39
H(34B)	2152	9985	3633	39
H(35A)	3177	9611	4809	58
H(35B)	3915	9367	4343	58
H(35C)	3677	8776	4907	58
H(36A)	1509	9104	4561	51
H(36B)	1927	8243	4665	51
H(36C)	1101	8483	3937	51
H(11A)	6957	8515	2734	56
H(11B)	5804	8265	2447	56
H(11C)	6645	7638	2788	56
H(11D)	8059	8606	4284	63
H(11E)	7823	7726	4408	63
H(11F)	7566	8378	4911	63
H(11G)	6487	9756	3714	58
H(11H)	5914	9559	4305	58
H(11I)	5314	9558	3466	58
H(12A)	7142	5663	3774	68
H(12B)	7277	6226	4449	68
H(12C)	7289	6564	3681	68
H(12D)	5329	5695	2515	64
H(12E)	5387	6604	2414	64
H(12F)	4371	6220	2484	64
H(12G)	5298	5002	3989	72
H(12H)	4326	5499	3983	72
H(12I)	5307	5548	4657	72
H(13A)	4651	7220	6204	65
H(13B)	4222	6695	5506	65
H(13C)	3855	7565	5506	65
H(13D)	6085	8492	6253	65
H(13E)	5343	8895	5563	65
H(13F)	6480	8718	5578	65
H(13G)	6765	6881	6252	70
H(13H)	7195	7014	5575	70
H(13I)	6417	6333	5562	70
H(21A)	681	5096	1207	86
H(21B)	-1	5824	1252	86
H(21C)	169	5165	1850	86
H(21D)	2652	4828	2240	76
H(21E)	2271	4939	2942	76
H(21F)	3198	5432	2848	76
H(21G)	2319	6080	1076	71
H(21H)	2869	6694	1672	71
H(21I)	1768	6867	1159	71
H(22A)	-1085	7780	1084	70
H(22B)	-277	7128	1074	70
H(22C)	83	7990	1285	70
H(22D)	-1970	6858	2040	85

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
H(22E)	-1323	6533	2804	85
H(22F)	-1196	6169	2074	85
H(22G)	-1345	8449	2429	72
H(22H)	-195	8707	2710	72
H(22I)	-681	8198	3215	72
H(23A)	250	6391	4852	92
H(23B)	-274	6899	4159	92
H(23C)	782	7158	4690	92
H(23D)	178	4945	4004	77
H(23E)	628	4891	3328	77
H(23F)	-382	5363	3263	77
H(23G)	2135	5489	4944	101
H(23H)	2684	6246	4780	101
H(23I)	2656	5491	4303	101

8.3.4 Kristallstrukturdaten von [MnHyp₂(^{Me}liPr)] (**4**)

8.3.4.1 Modifikation 1

Tabelle 53: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **4**

Summenformel	C ₂₉ H ₇₄ MnN ₂ Si ₈
Molekulargewicht [g/mol]	730,56
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pca</i> 2 ₁ (29)
Elementarzellendimensionen	a = 22,447(4) Å α = 90° b = 21,672(4) Å β = 90° c = 19,201(3) Å γ = 90°
Volumen [Å ³]	9341(3)
Z	8
berechnete Dichte [Mg/m ³]	1,039
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,507
F(000)	3192
Messbereich	2,49° bis 25,00°
Messbereich des reziproken Raums	-23 ≤ h ≤ 26, -25 ≤ k ≤ 25, -22 ≤ l ≤ 22
beobachtete Reflexe / unabhängig	73504 / 16434 [R _{int} = 0,3296]
Vollständigkeit bis θ = 25,00°	99,8 %
Strukturverfeinerungsmethode	volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²
Daten / Beschränkungen / Parameter	16434 / 1 / 770
GOF an F ²	0,665
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0601, wR2 = 0,0718
Gütefaktoren (alle Daten)	R1 = 0,2122, wR2 = 0,1068
Absoluter Strukturparameter	0,18(4)
max./min. Restelektronendichte [e/Å ³]	0,364 und -0,302

Tabelle 54: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **4**. U_{eq} berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Molekül 1				
Mn(1)	6981(1)	10(1)	4977(1)	25(1)
C(1)	6095(5)	-337(4)	4676(5)	24(3)
N(11)	5709(3)	-683(4)	5060(4)	27(2)
C(11)	5723(5)	-724(5)	5848(5)	32(3)
C(11A)	5212(5)	-328(5)	6149(6)	62(4)
C(11B)	6303(5)	-571(5)	6153(5)	50(4)
C(12)	5276(5)	-969(4)	4654(6)	34(3)
C(12A)	4834(4)	-1396(5)	4955(6)	52(3)
C(13)	5365(4)	-792(5)	3986(6)	30(3)
C(13A)	5055(5)	-968(4)	3351(5)	49(3)
N(14)	5872(4)	-419(3)	4025(4)	25(2)
C(14)	6113(5)	-108(5)	3392(5)	33(3)
C(14A)	5751(5)	437(5)	3180(5)	65(4)
C(14B)	6763(5)	29(5)	3435(6)	53(4)
Si(1)	7763(1)	-889(1)	4874(1)	24(1)
Si(11)	8214(2)	-1193(2)	5925(2)	36(1)
C(111)	8459(5)	-515(5)	6459(6)	79(5)
C(112)	7701(5)	-1642(5)	6485(5)	59(4)
C(113)	8894(4)	-1680(5)	5817(5)	45(3)
Si(12)	7358(1)	-1819(1)	4452(2)	30(1)
C(121)	7243(5)	-1777(5)	3482(5)	51(4)
C(122)	7850(5)	-2511(4)	4617(6)	54(4)
C(123)	6619(4)	-1991(4)	4852(5)	38(3)
Si(13)	8574(1)	-703(1)	4136(2)	32(1)
C(131)	9002(4)	-1408(5)	3880(6)	49(4)
C(132)	9124(4)	-168(4)	4569(5)	51(4)
C(133)	8359(5)	-331(4)	3277(5)	55(4)
Si(2)	7052(1)	1175(1)	5317(2)	28(1)
Si(21)	6131(2)	1658(2)	5532(2)	39(1)
C(211)	6166(5)	2534(4)	5515(5)	59(4)
C(212)	5559(5)	1405(5)	4889(6)	50(4)
C(213)	5823(4)	1465(5)	6422(5)	51(4)
Si(22)	7519(2)	1773(1)	4460(2)	33(1)
C(221)	8181(4)	1361(4)	4089(5)	49(3)
C(222)	6978(5)	1944(5)	3707(5)	50(4)
C(223)	7818(5)	2530(5)	4771(6)	62(4)
Si(23)	7591(2)	1388(1)	6327(2)	37(1)
C(231)	8415(5)	1278(5)	6210(5)	54(4)
C(232)	7329(4)	878(4)	7060(4)	44(3)
C(233)	7498(5)	2201(4)	6665(5)	53(4)
Molekül 2				
Mn(2)	4762(1)	-5103(1)	2592(1)	26(1)
C(2)	3881(5)	-4756(4)	2932(5)	26(3)
N(21)	3515(4)	-4375(4)	2573(5)	37(2)
C(21)	3495(5)	-4289(5)	1817(6)	42(3)
C(21A)	2974(5)	-4673(5)	1508(5)	49(4)
C(21B)	4083(5)	-4464(5)	1468(5)	46(3)
C(22)	3093(5)	-4099(5)	3023(7)	38(3)
C(22A)	2652(5)	-3604(5)	2803(6)	58(4)
C(23)	3207(5)	-4316(5)	3660(6)	33(3)
C(23A)	2894(5)	-4215(5)	4340(6)	57(4)
N(24)	3681(4)	-4728(3)	3594(4)	22(2)
C(24)	3895(5)	-5121(5)	4175(5)	34(3)

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
C(24A)	3540(5)	-5713(4)	4191(5)	51(3)
C(24B)	4541(4)	-5243(4)	4143(5)	39(3)
Si(3)	5528(1)	-4188(1)	2667(2)	29(1)
Si(31)	6024(2)	-3878(1)	1640(2)	36(1)
C(311)	6600(5)	-3273(5)	1775(6)	92(5)
C(312)	6459(5)	-4528(5)	1204(6)	70(4)
C(313)	5493(5)	-3554(5)	960(5)	66(4)
Si(32)	5084(2)	-3263(1)	3068(2)	37(1)
C(321)	4776(6)	-3362(5)	3944(6)	97(6)
C(322)	5600(5)	-2590(5)	3068(8)	107(7)
C(323)	4441(5)	-3000(5)	2547(6)	70(4)
Si(33)	6315(2)	-4362(1)	3458(2)	34(1)
C(331)	6730(5)	-3657(5)	3727(6)	63(4)
C(332)	6874(5)	-4886(5)	3040(6)	76(5)
C(333)	6079(5)	-4719(5)	4283(5)	59(4)
Si(4)	4830(1)	-6264(1)	2276(1)	25(1)
Si(41)	3950(2)	-6755(2)	1916(2)	38(1)
C(411)	3717(5)	-6474(5)	1017(5)	55(4)
C(412)	4016(5)	-7613(4)	1856(5)	57(4)
C(413)	3309(5)	-6607(5)	2504(6)	69(4)
Si(42)	5248(2)	-6902(1)	3142(2)	33(1)
C(421)	5937(5)	-6530(5)	3536(5)	51(4)
C(422)	4726(5)	-7048(4)	3867(6)	53(4)
C(423)	5490(5)	-7682(4)	2804(5)	43(3)
Si(43)	5471(2)	-6379(1)	1324(2)	34(1)
C(431)	5289(5)	-5764(4)	668(5)	47(3)
C(432)	5428(5)	-7137(4)	850(5)	45(3)
C(433)	6287(4)	-6282(5)	1574(6)	49(4)

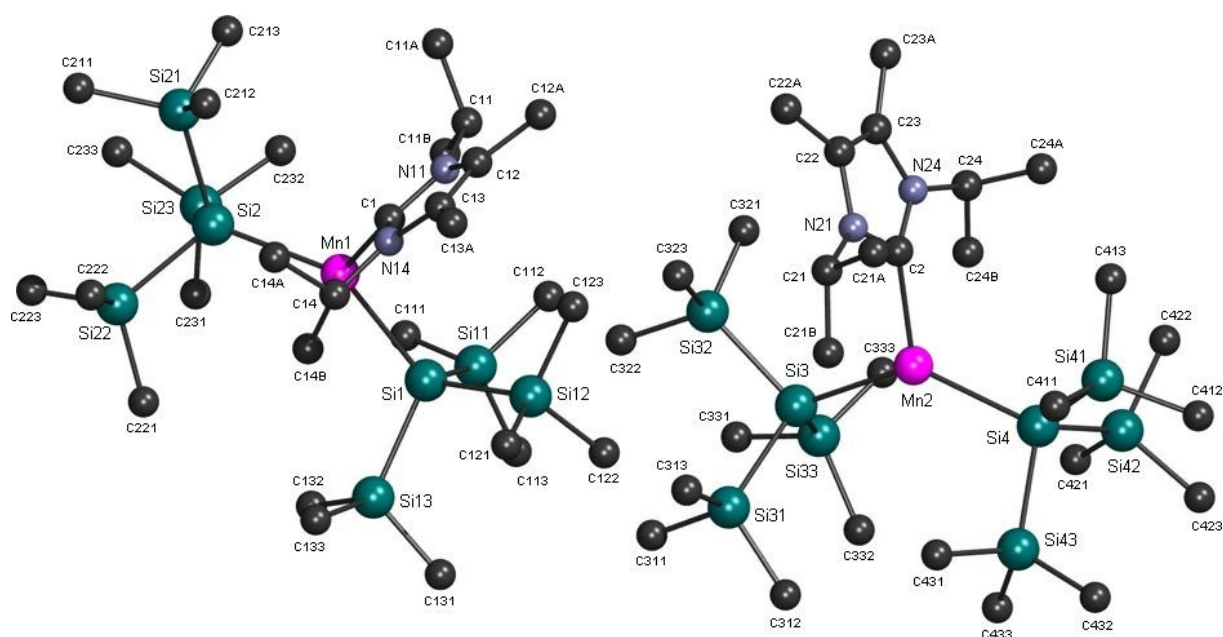


Abbildung 168: Kristallstruktur von $[\text{MnHyp}_2(\text{Me}i\text{Pr})]$ (**4**), Modifikation 1

Tabelle 55: Bindungslängen in Å von 4

Atom-Atom	Länge	Atom-Atom	Länge
Molekül 1		Molekül 2	
Mn(1)-C(1)	2,204(11)	Mn(2)-C(2)	2,215(10)
Mn(1)-Si(1)	2,628(3)	Mn(2)-Si(3)	2,628(3)
Mn(1)-Si(2)	2,615(3)	Mn(2)-Si(4)	2,592(3)
C(1)-N(14)	1,359(11)	C(2)-N(24)	1,350(11)
C(1)-N(11)	1,361(11)	C(2)-N(21)	1,352(11)
N(11)-C(12)	1,393(11)	N(21)-C(22)	1,414(12)
N(11)-C(11)	1,516(12)	N(21)-C(21)	1,464(12)
C(11)-C(11A)	1,545(12)	C(21)-C(21A)	1,55(1)
C(11)-C(11B)	1,466(12)	C(21)-C(21B)	1,53(1)
C(12)-C(13)	1,35(1)	C(22)-C(23)	1,33(1)
C(12)-C(12A)	1,47(1)	C(22)-C(22A)	1,52(1)
C(13)-N(14)	1,397(11)	C(23)-N(24)	1,395(12)
C(13)-C(13A)	1,46(1)	C(23)-C(23A)	1,50(1)
N(14)-C(14)	1,492(11)	N(24)-C(24)	1,484(12)
C(14)-C(14A)	1,490(12)	C(24)-C(24A)	1,510(12)
C(14)-C(14B)	1,490(12)	C(24)-C(24B)	1,475(11)
Si(1)-Si(11)	2,351(4)	Si(3)-Si(31)	2,363(4)
Si(1)-Si(12)	2,356(4)	Si(3)-Si(32)	2,366(4)
Si(1)-Si(13)	2,343(4)	Si(3)-Si(33)	2,361(4)
Si(11)-C(111)	1,874(11)	Si(31)-C(311)	1,858(10)
Si(11)-C(112)	1,852(10)	Si(31)-C(312)	1,907(11)
Si(11)-C(113)	1,868(10)	Si(31)-C(313)	1,904(10)
Si(12)-C(121)	1,882(9)	Si(32)-C(321)	1,830(12)
Si(12)-C(122)	1,890(10)	Si(32)-C(322)	1,863(11)
Si(12)-C(123)	1,866(9)	Si(32)-C(323)	1,849(11)
Si(13)-C(131)	1,870(10)	Si(33)-C(331)	1,863(10)
Si(13)-C(132)	1,888(10)	Si(33)-C(332)	1,872(10)
Si(13)-C(133)	1,898(10)	Si(33)-C(333)	1,841(10)
Si(2)-Si(21)	2,354(4)	Si(4)-Si(41)	2,349(4)
Si(2)-Si(22)	2,341(4)	Si(4)-Si(42)	2,358(4)
Si(2)-Si(23)	2,331(4)	Si(4)-Si(43)	2,340(4)
Si(21)-C(211)	1,902(10)	Si(41)-C(411)	1,904(10)
Si(21)-C(212)	1,863(11)	Si(41)-C(412)	1,869(10)
Si(21)-C(213)	1,891(10)	Si(41)-C(413)	1,856(11)
Si(22)-C(221)	1,874(10)	Si(42)-C(421)	1,900(10)
Si(22)-C(222)	1,925(10)	Si(42)-C(422)	1,848(11)
Si(22)-C(223)	1,871(10)	Si(42)-C(423)	1,889(9)
Si(23)-C(231)	1,878(11)	Si(43)-C(431)	1,879(9)
Si(23)-C(232)	1,883(9)	Si(43)-C(432)	1,882(9)
Si(23)-C(233)	1,890(9)	Si(43)-C(433)	1,905(11)

Tabelle 56: Bindungswinkel in ° von 4

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
Molekül 1		Molekül 2	
C(1)-Mn(1)-Si(2)	116,7(2)	C(213)-Si(21)-C(211)	104,6(5)
C(1)-Mn(1)-Si(1)	109,3(2)	C(212)-Si(21)-Si(2)	111,0(4)
Si(2)-Mn(1)-Si(1)	133,93(11)	C(213)-Si(21)-Si(2)	112,4(3)
N(14)-C(1)-N(11)	101,1(9)	C(211)-Si(21)-Si(2)	113,8(4)
N(14)-C(1)-Mn(1)	128,2(7)	C(223)-Si(22)-C(221)	104,8(5)
N(11)-C(1)-Mn(1)	128,3(7)	C(223)-Si(22)-C(222)	107,2(5)
C(1)-N(11)-C(12)	112,7(9)	C(221)-Si(22)-C(222)	107,8(5)
C(1)-N(11)-C(11)	124,1(9)	C(223)-Si(22)-Si(2)	115,0(4)
C(12)-N(11)-C(11)	123,2(9)	C(221)-Si(22)-Si(2)	111,0(3)
C(11B)-C(11)-N(11)	113,7(8)	C(222)-Si(22)-Si(2)	110,6(4)
C(11B)-C(11)-C(11A)	112,6(9)	C(231)-Si(23)-C(232)	108,8(5)
N(11)-C(11)-C(11A)	109,0(8)	C(231)-Si(23)-C(233)	105,6(5)
C(13)-C(12)-N(11)	107,5(9)	C(232)-Si(23)-C(233)	104,9(4)
C(13)-C(12)-C(12A)	130,5(10)	C(231)-Si(23)-Si(2)	112,7(4)
N(11)-C(12)-C(12A)	122,0(10)	C(232)-Si(23)-Si(2)	110,1(3)
C(12)-C(13)-N(14)	103,6(9)	C(233)-Si(23)-Si(2)	114,4(3)
C(12)-C(13)-C(13A)	130,4(10)	Molekül 2	
N(14)-C(13)-C(13A)	125,9(10)	C(2)-Mn(2)-Si(4)	116,8(3)
C(1)-N(14)-C(13)	115,1(9)	C(2)-Mn(2)-Si(3)	108,1(3)
C(1)-N(14)-C(14)	123,9(8)	Si(4)-Mn(2)-Si(3)	135,01(11)
C(13)-N(14)-C(14)	120,9(9)	N(24)-C(2)-N(21)	104,5(9)
C(14A)-C(14)-C(14B)	113,1(9)	N(24)-C(2)-Mn(2)	126,1(7)
C(14A)-C(14)-N(14)	112,5(9)	N(21)-C(2)-Mn(2)	126,8(8)
C(14B)-C(14)-N(14)	113,5(8)	C(2)-N(24)-C(23)	111,6(9)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	103,5(2)	C(2)-N(24)-C(24)	125,1(8)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	103,8(2)	C(23)-N(24)-C(24)	123,1(9)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	102,8(2)	C(24B)-C(24)-N(24)	113,0(8)
Si(13)-Si(1)-Mn(1)	115,9(1)	C(24B)-C(24)-C(24A)	111,5(9)
Si(11)-Si(1)-Mn(1)	115,5(1)	N(24)-C(24)-C(24A)	109,4(8)
Si(12)-Si(1)-Mn(1)	113,7(1)	C(22)-C(23)-N(24)	106,7(10)
C(112)-Si(11)-C(113)	106,0(5)	C(22)-C(23)-C(23A)	131,1(11)
C(112)-Si(11)-C(111)	106,0(5)	N(24)-C(23)-C(23A)	122,0(10)
C(113)-Si(11)-C(111)	105,3(5)	C(23)-C(22)-N(21)	106,5(10)
C(112)-Si(11)-Si(1)	112,2(4)	C(23)-C(22)-C(22A)	128,8(11)
C(113)-Si(11)-Si(1)	114,5(3)	N(21)-C(22)-C(22A)	124,4(11)
C(111)-Si(11)-Si(1)	112,1(4)	C(2)-N(21)-C(22)	110,7(9)
C(123)-Si(12)-C(121)	107,2(5)	C(2)-N(21)-C(21)	126,9(10)
C(123)-Si(12)-C(122)	107,0(5)	C(22)-N(21)-C(21)	122,1(10)
C(121)-Si(12)-C(122)	106,5(5)	N(21)-C(21)-C(21B)	112,1(8)
C(123)-Si(12)-Si(1)	111,9(3)	N(21)-C(21)-C(21A)	109,5(9)
C(121)-Si(12)-Si(1)	110,7(4)	C(21B)-C(21)-C(21A)	110,4(10)
C(122)-Si(12)-Si(1)	113,3(4)	Si(33)-Si(3)-Si(31)	103,2(2)
C(131)-Si(13)-C(132)	106,4(5)	Si(33)-Si(3)-Si(32)	104,0(2)
C(131)-Si(13)-C(133)	104,5(5)	Si(31)-Si(3)-Si(32)	103,3(2)
C(132)-Si(13)-C(133)	106,8(5)	Si(33)-Si(3)-Mn(2)	113,8(1)
C(131)-Si(13)-Si(1)	114,7(3)	Si(31)-Si(3)-Mn(2)	118,5(1)
C(132)-Si(13)-Si(1)	110,3(4)	Si(32)-Si(3)-Mn(2)	112,5(2)
C(133)-Si(13)-Si(1)	113,7(4)	C(311)-Si(31)-C(313)	105,8(5)
Si(23)-Si(2)-Si(22)	104,1(2)	C(311)-Si(31)-C(312)	103,1(6)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	102,9(2)	C(313)-Si(31)-C(312)	107,0(5)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	105,7(2)	C(311)-Si(31)-Si(3)	114,4(4)
Si(23)-Si(2)-Mn(1)	115,5(1)	C(313)-Si(31)-Si(3)	112,4(4)
Si(22)-Si(2)-Mn(1)	112,7(1)	C(312)-Si(31)-Si(3)	113,4(4)
Si(21)-Si(2)-Mn(1)	114,8(2)	C(321)-Si(32)-C(323)	103,8(6)
C(212)-Si(21)-C(213)	106,4(5)	C(321)-Si(32)-C(322)	109,1(6)
C(212)-Si(21)-C(211)	108,1(5)	C(323)-Si(32)-C(322)	104,1(5)
		C(321)-Si(32)-Si(3)	111,0(4)

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
C(323)-Si(32)-Si(3)	114,5(4)	C(412)-Si(41)-C(411)	106,5(5)
C(322)-Si(32)-Si(3)	113,7(4)	C(413)-Si(41)-Si(4)	113,3(4)
C(333)-Si(33)-C(331)	104,5(5)	C(412)-Si(41)-Si(4)	113,7(4)
C(333)-Si(33)-C(332)	107,9(5)	C(411)-Si(41)-Si(4)	110,7(4)
C(331)-Si(33)-C(332)	106,4(5)	C(431)-Si(43)-C(432)	106,5(4)
C(333)-Si(33)-Si(3)	113,9(4)	C(431)-Si(43)-C(433)	107,5(5)
C(331)-Si(33)-Si(3)	114,9(4)	C(432)-Si(43)-C(433)	105,5(5)
C(332)-Si(33)-Si(3)	108,8(4)	C(431)-Si(43)-Si(4)	108,4(4)
Si(43)-Si(4)-Si(41)	103,8(2)	C(432)-Si(43)-Si(4)	116,0(4)
Si(43)-Si(4)-Si(42)	104,1(2)	C(433)-Si(43)-Si(4)	112,5(3)
Si(41)-Si(4)-Si(42)	106,1(2)	C(422)-Si(42)-C(423)	106,7(5)
Si(43)-Si(4)-Mn(2)	108,8(1)	C(422)-Si(42)-C(421)	106,8(5)
Si(41)-Si(4)-Mn(2)	117,3(1)	C(423)-Si(42)-C(421)	106,5(5)
Si(42)-Si(4)-Mn(2)	115,4(1)	C(422)-Si(42)-Si(4)	112,2(4)
C(413)-Si(41)-C(412)	105,8(5)	C(423)-Si(42)-Si(4)	113,4(3)
C(413)-Si(41)-C(411)	106,5(5)	C(421)-Si(42)-Si(4)	110,8(3)

Tabelle 57: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **4**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:
 $-2\pi^2(h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12})$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Molekül 1						
Mn(1)	23(1)	27(1)	25(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
C(1)	33(8)	18(6)	19(6)	2(5)	8(5)	10(5)
N(11)	16(6)	32(5)	33(6)	6(5)	9(5)	8(4)
C(11)	32(8)	32(7)	31(7)	14(6)	14(6)	17(6)
C(11A)	43(10)	74(10)	68(10)	-4(8)	24(8)	3(7)
C(11B)	42(9)	94(11)	13(6)	18(6)	0(6)	4(8)
C(12)	32(8)	10(6)	58(8)	-10(6)	-16(6)	-5(5)
C(12A)	26(8)	47(8)	82(9)	5(7)	-5(8)	-22(6)
C(13)	7(7)	37(7)	46(8)	-3(6)	-4(6)	0(5)
C(13A)	45(9)	33(7)	69(9)	-13(6)	-15(7)	-4(6)
N(14)	22(6)	30(5)	23(5)	4(4)	6(4)	0(4)
C(14)	35(8)	46(8)	17(6)	-8(6)	0(5)	-8(6)
C(14A)	76(11)	90(11)	28(7)	17(7)	-18(7)	23(9)
C(14B)	61(10)	69(9)	29(7)	6(7)	15(6)	-18(8)
Si(1)	24(2)	26(2)	21(2)	-2(2)	-1(2)	-1(1)
Si(11)	40(3)	39(2)	29(2)	-4(2)	-6(2)	12(2)
C(111)	112(14)	66(10)	58(9)	-15(8)	-48(9)	32(9)
C(112)	57(10)	93(10)	27(7)	30(7)	5(6)	28(8)
C(113)	27(8)	63(9)	45(8)	7(7)	-7(6)	2(7)
Si(12)	23(2)	32(2)	34(2)	-3(2)	2(2)	-6(2)
C(121)	47(9)	63(9)	42(7)	0(7)	-6(7)	-32(7)
C(122)	59(10)	23(7)	81(9)	-2(7)	-18(8)	-6(6)
C(123)	31(8)	25(6)	58(8)	-13(6)	0(6)	0(5)
Si(13)	31(2)	30(2)	36(2)	-1(2)	6(2)	-2(2)
C(131)	27(8)	64(9)	56(8)	3(7)	13(7)	-4(7)
C(132)	63(10)	31(7)	60(9)	1(6)	7(7)	-13(7)
C(133)	70(11)	37(7)	56(9)	9(7)	15(7)	-5(7)
Si(2)	34(2)	21(2)	28(2)	-1(1)	-3(2)	7(2)
Si(21)	38(2)	40(2)	38(2)	3(2)	3(2)	12(2)
C(211)	74(11)	57(9)	47(8)	-5(7)	2(7)	34(8)
C(212)	16(7)	75(9)	58(8)	3(8)	-7(7)	19(6)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(213)	48(9)	62(9)	42(7)	-5(7)	15(7)	13(7)
Si(22)	32(2)	32(2)	34(2)	3(2)	-1(2)	-1(2)
C(221)	38(9)	56(8)	52(8)	13(7)	10(6)	-3(7)
C(222)	60(10)	65(9)	25(7)	14(6)	4(6)	1(7)
C(223)	77(11)	43(8)	67(9)	10(7)	-9(8)	-14(7)
Si(23)	44(2)	35(2)	31(2)	1(2)	-10(2)	7(2)
C(231)	59(10)	43(8)	59(9)	-3(7)	-12(7)	6(7)
C(232)	41(8)	52(7)	40(7)	4(6)	-14(6)	9(6)
C(233)	79(10)	43(7)	37(7)	-11(6)	-22(7)	6(7)
Molekül 2						
Mn(2)	21(1)	26(1)	31(1)	0(1)	-4(1)	-1(1)
C(2)	31(8)	21(6)	27(6)	1(5)	-9(6)	-1(5)
N(21)	32(7)	29(5)	51(7)	10(6)	-9(6)	-15(5)
C(21)	25(8)	39(7)	63(9)	28(7)	-15(7)	-2(6)
C(21A)	51(10)	65(9)	30(7)	4(7)	-6(6)	-4(7)
C(21B)	33(9)	63(9)	42(8)	22(7)	-13(6)	-1(7)
C(22)	16(8)	24(7)	73(9)	2(7)	4(7)	4(5)
C(22A)	49(10)	35(8)	90(11)	11(8)	8(8)	4(7)
C(23)	16(7)	31(7)	52(8)	-11(6)	-7(6)	-4(6)
C(23A)	46(9)	41(8)	85(10)	-21(7)	25(8)	6(7)
N(24)	15(6)	25(5)	27(5)	-2(4)	-4(4)	9(4)
C(24)	32(8)	44(8)	26(6)	-13(6)	-1(6)	2(6)
C(24A)	67(10)	46(8)	40(7)	-1(6)	-9(7)	-17(7)
C(24B)	33(8)	53(8)	31(6)	13(6)	-7(6)	17(6)
Si(3)	27(2)	22(2)	37(2)	1(2)	-7(2)	1(1)
Si(31)	31(2)	34(2)	43(2)	15(2)	-4(2)	-2(2)
C(311)	109(13)	103(12)	63(10)	25(9)	-15(9)	-76(10)
C(312)	67(11)	78(10)	64(9)	24(8)	31(8)	35(8)
C(313)	64(11)	82(10)	51(8)	21(8)	-6(8)	2(8)
Si(32)	36(3)	27(2)	49(2)	0(2)	-9(2)	4(2)
C(321)	173(17)	57(9)	61(9)	-13(8)	21(10)	35(10)
C(322)	24(9)	34(8)	260(20)	-61(11)	-12(11)	4(7)
C(323)	68(10)	86(10)	57(9)	10(8)	-4(8)	32(8)
Si(33)	30(2)	31(2)	39(2)	-8(2)	-7(2)	2(2)
C(331)	49(10)	63(9)	76(9)	-5(8)	-45(8)	-8(7)
C(332)	68(10)	92(11)	69(9)	-24(9)	-35(8)	49(9)
C(333)	51(10)	79(10)	46(8)	9(7)	-3(7)	2(8)
Si(4)	25(2)	25(2)	25(2)	-2(1)	-5(1)	1(2)
Si(41)	32(2)	44(2)	37(2)	-7(2)	-9(2)	-6(2)
C(411)	48(9)	61(9)	56(8)	-14(7)	-14(7)	-13(7)
C(412)	69(10)	49(8)	53(8)	10(7)	-27(7)	-20(7)
C(413)	47(10)	80(10)	81(10)	-21(8)	-22(8)	-10(8)
Si(42)	37(2)	21(2)	40(2)	4(2)	-10(2)	0(2)
C(421)	60(10)	43(8)	50(8)	7(7)	-22(7)	-3(7)
C(422)	81(11)	22(7)	55(8)	17(6)	-3(8)	11(7)
C(423)	52(9)	26(6)	50(8)	0(6)	-11(6)	9(6)
Si(43)	41(2)	28(2)	33(2)	-1(2)	-2(2)	-4(2)
C(431)	55(9)	50(8)	35(7)	1(6)	-8(6)	-8(7)
C(432)	54(9)	49(8)	31(7)	4(6)	-5(6)	18(7)
C(433)	43(9)	55(8)	48(8)	2(7)	31(6)	-1(7)

Tabelle 58: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **4**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
	Molekül 1			
H(11A)	8661	-662	6880	118
H(11B)	8110	-269	6591	118
H(11C)	8733	-261	6186	118
H(11D)	7909	-1769	6910	88
H(11E)	7564	-2009	6233	88
H(11F)	7357	-1386	6610	88
H(11G)	9048	-1795	6276	68
H(11H)	9198	-1447	5562	68
H(11I)	8792	-2054	5556	68
H(12A)	7105	-2179	3310	76
H(12B)	7620	-1671	3255	76
H(12C)	6944	-1461	3375	76
H(12D)	7733	-2848	4306	81
H(12E)	7806	-2644	5102	81
H(12F)	8266	-2400	4529	81
H(12G)	6474	-2390	4681	57
H(12H)	6335	-1666	4725	57
H(12I)	6660	-2006	5360	57
H(13A)	9326	-1292	3565	74
H(13B)	8735	-1699	3644	74
H(13C)	9168	-1603	4298	74
H(13D)	9448	-72	4244	77
H(13E)	9289	-368	4985	77
H(13F)	8922	214	4705	77
H(13G)	8715	-282	2986	82
H(13H)	8182	74	3366	82
H(13I)	8070	-594	3035	82
H(21A)	5769	2704	5603	89
H(21B)	6307	2672	5058	89
H(21C)	6441	2678	5877	89
H(21D)	5169	1567	5025	75
H(21E)	5544	954	4876	75
H(21F)	5664	1562	4426	75
H(21G)	5426	1648	6474	76
H(21H)	6089	1630	6782	76
H(21I)	5795	1016	6473	76
H(22A)	8373	1624	3739	73
H(22B)	8051	975	3871	73
H(22C)	8465	1269	4463	73
H(22D)	7192	2154	3331	75
H(22E)	6655	2210	3875	75
H(22F)	6811	1556	3533	75
H(22G)	8006	2748	4381	93
H(22H)	8113	2459	5138	93
H(22I)	7491	2781	4956	93
H(23A)	8614	1312	6662	80
H(23B)	8569	1595	5894	80
H(23C)	8491	868	6012	80
H(23D)	7493	1029	7501	66
H(23E)	7466	454	6978	66
H(23F)	6893	885	7081	66
H(23G)	7794	2280	7030	79
H(23H)	7097	2251	6858	79
H(23I)	7556	2495	6283	79
H(11J)	5636	-1163	5974	38

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
H(11K)	5213	-358	6658	93
H(11L)	4830	-478	5969	93
H(11M)	5268	103	6010	93
H(11N)	6311	-699	6642	75
H(11O)	6368	-124	6123	75
H(11P)	6618	-786	5897	75
H(12J)	4588	-1569	4582	77
H(12K)	4581	-1172	5284	77
H(12L)	5041	-1731	5199	77
H(13J)	4756	-1283	3458	74
H(13K)	5342	-1134	3014	74
H(13L)	4858	-605	3151	74
H(14J)	6069	-414	3005	39
H(14K)	5988	703	2874	97
H(14L)	5633	669	3596	97
H(14M)	5395	297	2932	97
H(14N)	6897	211	2996	80
H(14O)	6982	-355	3522	80
H(14P)	6836	319	3817	80
Molekül 2				
H(31A)	6692	-3076	1328	137
H(31B)	6962	-3462	1965	137
H(31C)	6450	-2963	2102	137
H(31D)	6697	-4360	821	105
H(31E)	6179	-4836	1022	105
H(31F)	6722	-4723	1546	105
H(31G)	5722	-3392	565	99
H(31H)	5256	-3221	1166	99
H(31I)	5227	-3882	797	99
H(32A)	4630	-2964	4116	145
H(32B)	5087	-3516	4256	145
H(32C)	4446	-3657	3928	145
H(32D)	5383	-2219	2924	161
H(32E)	5928	-2667	2742	161
H(32F)	5761	-2529	3537	161
H(32G)	4276	-2623	2753	105
H(32H)	4134	-3322	2542	105
H(32I)	4570	-2915	2069	105
H(33A)	7114	-3776	3929	94
H(33B)	6497	-3430	4074	94
H(33C)	6797	-3394	3319	94
H(33D)	7208	-4953	3359	114
H(33E)	7020	-4697	2609	114
H(33F)	6685	-5283	2932	114
H(33G)	6424	-4766	4590	88
H(33H)	5904	-5125	4189	88
H(33I)	5782	-4455	4509	88
H(41A)	3318	-6630	908	83
H(41B)	4001	-6625	669	83
H(41C)	3713	-6022	1011	83
H(41D)	3640	-7786	1686	86
H(41E)	4106	-7782	2317	86
H(41F)	4337	-7719	1532	86
H(41G)	2966	-6853	2352	104
H(41H)	3206	-6168	2489	104
H(41I)	3417	-6722	2981	104
H(42A)	6134	-6825	3847	76
H(42B)	5819	-6163	3802	76
H(42C)	6211	-6409	3163	76

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
H(42D)	4893	-7364	4176	79
H(42E)	4344	-7193	3680	79
H(42F)	4663	-6666	4129	79
H(42G)	5648	-7929	3189	64
H(42H)	5799	-7627	2449	64
H(42I)	5147	-7894	2597	64
H(43A)	5565	-5794	274	70
H(43B)	5326	-5357	885	70
H(43C)	4880	-5821	501	70
H(43D)	5711	-7137	462	67
H(43E)	5023	-7196	670	67
H(43F)	5525	-7473	1172	67
H(43G)	6529	-6249	1151	73
H(43H)	6417	-6640	1847	73
H(43I)	6334	-5906	1853	73
H(21J)	3416	-3843	1720	50
H(21K)	2595	-4518	1690	73
H(21L)	3022	-5107	1639	73
H(21M)	2977	-4637	999	73
H(21N)	4413	-4263	1712	69
H(21O)	4077	-4329	981	69
H(21P)	4135	-4913	1487	69
H(22J)	2373	-3776	2462	87
H(22K)	2868	-3257	2595	87
H(22L)	2431	-3460	3212	87
H(23J)	3172	-4031	4675	86
H(23K)	2750	-4610	4520	86
H(23L)	2556	-3935	4270	86
H(24J)	3814	-4896	4619	41
H(24K)	3114	-5617	4187	76
H(24L)	3638	-5944	4614	76
H(24M)	3639	-5963	3781	76
H(24N)	4751	-4862	4021	58
H(24O)	4621	-5559	3790	58
H(24P)	4679	-5390	4598	58

8.3.4.2 Modifikation 2

Tabelle 59: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **4**

Summenformel	$C_{29}H_{74}MnN_2Si_8$
Molekulargewicht [g/mol]	730,56
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$ (14)
Elementarzellendimensionen	$a = 9,5466(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 22,0385(11) \text{ \AA}$ $\beta = 99,254(2)^\circ$ $c = 22,3127(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [Å ³]	4633,3(4)
Z	4
berechnete Dichte [Mg/m ³]	1,047
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,511
F(000)	1596
Kristallgröße [mm ³]	0,260 · 0,390 · 0,530
Messbereich	2,351° bis 27,821°
Messbereich des reziproken Raums	$-12 \leq h \leq 12$, $-28 \leq k \leq 28$, $-29 \leq l \leq 26$
beobachtete Reflexe / unabhängig	88410 / 10976 [$R_{\text{int}} = 0,0886$]
Vollständigkeit bis $\theta = 25,242^\circ$	99,8 %
Strukturverfeinerungsmethode	volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F^2
Daten / Beschränkungen / Parameter	10976 / 3 / 398
GOF an F^2	1,014
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0441$, $wR2 = 0,1113$
Gütefaktoren (alle Daten)	$R1 = 0,0619$, $wR2 = 0,1187$
max./min. Restelektronendichte [e/Å ³]	0,678 und -0,317

Tabelle 60: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **4**, sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen. U_{eq} berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
Mn(1)	2420(1)	7553(1)	1673(1)	25(1)	
Si(1)	1805(1)	8702(1)	1558(1)	26(1)	
Si(11)	1324(1)	9207(1)	2432(1)	36(1)	
Si(12)	3534(1)	9291(1)	1193(1)	33(1)	
Si(13)	-271(1)	8853(1)	857(1)	32(1)	
Si(2)	2506(1)	6636(1)	926(1)	26(1)	
Si(21)	3354(1)	5743(1)	1447(1)	36(1)	
Si(22)	4054(1)	6758(1)	214(1)	36(1)	
Si(23)	374(1)	6334(1)	309(1)	33(1)	
N(31)	2332(2)	6876(1)	2947(1)	32(1)	
N(34)	4447(2)	7174(1)	2909(1)	36(1)	
C(3)	3085(2)	7229(1)	2612(1)	31(1)	
C(32)	3213(3)	6594(1)	3427(1)	38(1)	
C(33)	4538(3)	6788(1)	3405(1)	41(1)	
C(111)	1251(3)	10061(1)	2350(1)	50(1)	
C(112)	-434(3)	8966(1)	2634(1)	55(1)	
C(113)	2704(3)	9037(2)	3109(1)	62(1)	
C(121)	2829(3)	10031(1)	847(2)	68(1)	
C(122)	5080(3)	9474(2)	1796(1)	64(1)	
C(123)	4262(3)	8884(2)	572(1)	60(1)	
C(131)	48(3)	8729(1)	54(1)	47(1)	
C(132)	-1119(3)	9624(1)	885(1)	49(1)	
C(133)	-1665(3)	8299(1)	1020(2)	54(1)	
C(211)	3240(4)	5035(1)	973(2)	64(1)	
C(212)	5268(3)	5837(1)	1802(2)	71(1)	
C(213)	2365(3)	5552(1)	2087(1)	55(1)	
C(221)	4644(3)	6037(1)	-129(1)	53(1)	
C(222)	5753(3)	7145(1)	558(2)	58(1)	
C(223)	3191(3)	7252(1)	-436(1)	59(1)	
C(231)	-877(3)	5949(1)	758(1)	50(1)	
C(232)	-622(3)	6997(1)	-95(1)	51(1)	
C(233)	664(3)	5799(1)	-318(1)	53(1)	
C(311)	766(2)	6818(1)	2855(1)	42(1)	
C(312)	76(3)	6990(1)	2222(1)	51(1)	
C(313)	177(3)	7197(2)	3333(1)	58(1)	
C(321)	2709(4)	6134(1)	3835(1)	59(1)	
C(331)	5905(3)	6633(2)	3810(2)	69(1)	
C(341)	5726(3)	7482(2)	2757(1)	42(1)	0,88168
C(342)	6069(7)	8032(4)	3160(3)	63(2)	0,88168
C(343)	5569(3)	7642(2)	2095(2)	53(1)	0,88168
C(34A)	5366(19)	7706(10)	2713(10)	30(6)	0,11832
C(34B)	6190(40)	8059(17)	3235(14)	27(8)	0,11832
C(34C)	6330(20)	7358(10)	2369(10)	48(7)	0,11832

Tabelle 61: Bindungslängen in Å von **4**

Atom-Atom	Länge	Atom-Atom	Länge
Mn(1)-C(3)	2,207(2)	Si(22)-C(222)	1,884(3)
Mn(1)-Si(1)	2,6042(6)	Si(22)-C(223)	1,892(3)
Mn(1)-Si(2)	2,6298(6)	Si(23)-C(231)	1,881(3)
Si(1)-Si(11)	2,3546(8)	Si(23)-C(232)	1,890(3)
Si(1)-Si(12)	2,3463(8)	Si(23)-C(233)	1,884(3)
Si(1)-Si(13)	2,3423(8)	N(31)-C(3)	1,363(3)
Si(2)-Si(21)	2,3602(8)	N(31)-C(32)	1,396(3)
Si(2)-Si(22)	2,3530(8)	N(31)-C(311)	1,481(3)
Si(2)-Si(23)	2,3612(8)	N(34)-C(3)	1,367(3)
Si(11)-C(111)	1,890(3)	N(34)-C(33)	1,388(3)
Si(11)-C(112)	1,883(3)	N(34)-C(341)	1,483(3)
Si(11)-C(113)	1,876(3)	N(34)-C(34A)	1,57(2)
Si(12)-C(121)	1,881(3)	C(32)-C(33)	1,343(3)
Si(12)-C(122)	1,874(3)	C(32)-C(321)	1,494(3)
Si(12)-C(123)	1,875(3)	C(33)-C(331)	1,502(4)
Si(13)-C(131)	1,886(3)	C(311)-C(312)	1,507(4)
Si(13)-C(132)	1,887(2)	C(311)-C(313)	1,532(4)
Si(13)-C(133)	1,883(2)	C(341)-C(342)	1,512(6)
Si(21)-C(211)	1,879(3)	C(341)-C(343)	1,503(4)
Si(21)-C(212)	1,883(3)	C(34A)-C(34B)	1,512(7)
Si(21)-C(213)	1,883(3)	C(34A)-C(34C)	1,503(6)
Si(22)-C(221)	1,889(3)		

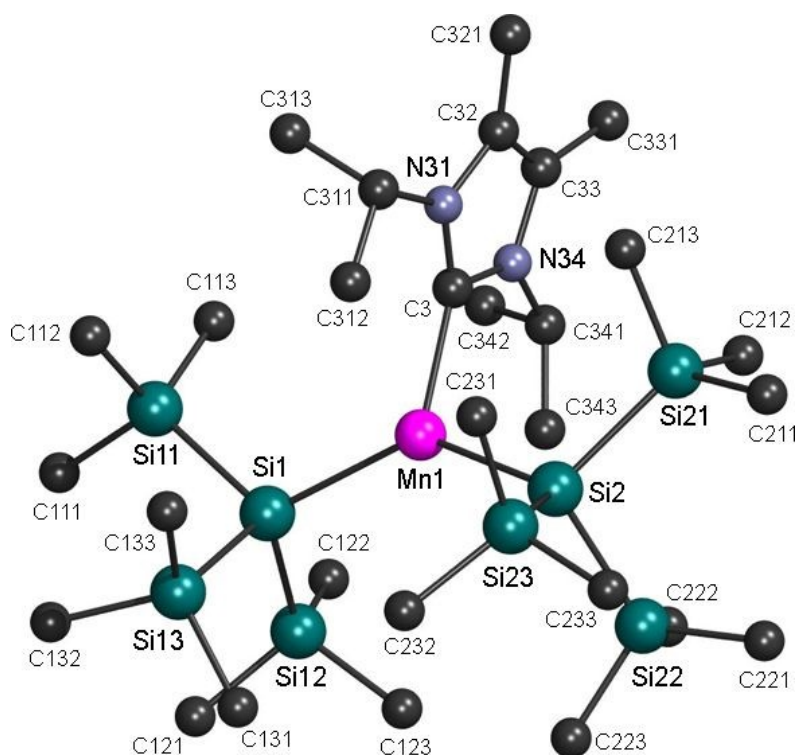
Abbildung 169: Kristallstruktur von $[\text{MnHyp}_2^{\text{Me}}\text{liPr}]$ (**4**), Modifikation 2
Lagefehlordnungs-Konformer mit 88 % Anteil

Tabelle 62: Bindungswinkel in ° von 4

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
C(3)-Mn(1)-Si(1)	115,74(6)	C(113)-Si(11)-C(112)	106,8(1)
C(3)-Mn(1)-Si(2)	108,65(6)	C(113)-Si(11)-C(111)	106,7(2)
Si(1)-Mn(1)-Si(2)	135,59(2)	C(112)-Si(11)-C(111)	106,5(1)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	104,90(3)	C(113)-Si(11)-Si(1)	111,58(10)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	103,27(3)	C(112)-Si(11)-Si(1)	111,38(10)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	105,56(3)	C(111)-Si(11)-Si(1)	113,50(9)
Si(13)-Si(1)-Mn(1)	110,93(3)	C(211)-Si(21)-C(212)	107,0(2)
Si(12)-Si(1)-Mn(1)	114,33(3)	C(211)-Si(21)-C(213)	104,5(1)
Si(11)-Si(1)-Mn(1)	116,65(3)	C(212)-Si(21)-C(213)	106,0(2)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	103,03(3)	C(211)-Si(21)-Si(2)	115,51(11)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	102,38(3)	C(212)-Si(21)-Si(2)	110,44(10)
Si(21)-Si(2)-Si(23)	104,37(3)	C(213)-Si(21)-Si(2)	112,72(9)
Si(22)-Si(2)-Mn(1)	115,24(3)	C(3)-N(31)-C(32)	111,7(2)
Si(21)-Si(2)-Mn(1)	111,78(3)	C(3)-N(31)-C(311)	125,6(2)
Si(23)-Si(2)-Mn(1)	118,32(3)	C(32)-N(31)-C(311)	122,6(2)
C(133)-Si(13)-C(131)	108,5(1)	C(3)-N(34)-C(33)	112,0(2)
C(133)-Si(13)-C(132)	104,9(1)	C(3)-N(34)-C(341)	127,0(2)
C(131)-Si(13)-C(132)	107,3(1)	C(33)-N(34)-C(341)	121,0(2)
C(133)-Si(13)-Si(1)	109,12(10)	C(3)-N(34)-C(34A)	109,2(8)
C(131)-Si(13)-Si(1)	111,41(9)	C(33)-N(34)-C(34A)	135,7(8)
C(132)-Si(13)-Si(1)	115,26(9)	C(33)-C(32)-N(31)	106,6(2)
C(231)-Si(23)-C(233)	107,2(1)	C(33)-C(32)-C(321)	129,4(2)
C(231)-Si(23)-C(232)	106,8(1)	N(31)-C(32)-C(321)	123,8(2)
C(233)-Si(23)-C(232)	104,6(1)	N(31)-C(3)-N(34)	103,2(2)
C(231)-Si(23)-Si(2)	112,20(9)	N(31)-C(3)-Mn(1)	127,5(2)
C(233)-Si(23)-Si(2)	113,18(9)	N(34)-C(3)-Mn(1)	126,5(2)
C(232)-Si(23)-Si(2)	112,38(9)	C(32)-C(33)-N(34)	106,6(2)
C(122)-Si(12)-C(123)	107,0(1)	C(32)-C(33)-C(331)	129,6(2)
C(122)-Si(12)-C(121)	107,2(2)	N(34)-C(33)-C(331)	123,8(2)
C(123)-Si(12)-C(121)	105,2(2)	N(31)-C(311)-C(312)	112,8(2)
C(122)-Si(12)-Si(1)	112,75(10)	N(31)-C(311)-C(313)	109,4(2)
C(123)-Si(12)-Si(1)	110,91(10)	C(312)-C(311)-C(313)	111,2(2)
C(121)-Si(12)-Si(1)	113,33(10)	N(34)-C(341)-C(343)	112,1(2)
C(222)-Si(22)-C(221)	104,6(1)	N(34)-C(341)-C(342)	109,8(4)
C(222)-Si(22)-C(223)	107,0(2)	C(343)-C(341)-C(342)	112,0(4)
C(221)-Si(22)-C(223)	107,1(1)	C(34C)-C(34A)-C(34B)	111,7(8)
C(222)-Si(22)-Si(2)	111,71(10)	C(34C)-C(34A)-N(34)	100(2)
C(221)-Si(22)-Si(2)	115,95(10)	C(34B)-C(34A)-N(34)	115(2)
C(223)-Si(22)-Si(2)	109,92(9)		

Tabelle 63: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **4**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:
 $-2\pi^2(h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12})$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn(1)	27(1)	21(1)	29(1)	0(1)	7(1)	1(1)
Si(1)	25(1)	21(1)	32(1)	0(1)	7(1)	1(1)
Si(2)	23(1)	22(1)	34(1)	-3(1)	9(1)	-1(1)
Si(11)	37(1)	38(1)	34(1)	-5(1)	11(1)	5(1)
Si(12)	31(1)	31(1)	38(1)	-3(1)	10(1)	-7(1)
Si(13)	26(1)	30(1)	39(1)	0(1)	5(1)	-1(1)
Si(21)	35(1)	24(1)	51(1)	0(1)	8(1)	4(1)
Si(22)	31(1)	37(1)	43(1)	-7(1)	17(1)	-3(1)
Si(23)	27(1)	31(1)	42(1)	-8(1)	7(1)	-4(1)
N(31)	35(1)	29(1)	32(1)	2(1)	11(1)	-1(1)
N(34)	34(1)	38(1)	35(1)	7(1)	4(1)	0(1)
C(111)	53(2)	38(1)	60(2)	-18(1)	10(1)	4(1)
C(112)	53(2)	59(2)	60(2)	-1(1)	30(1)	3(1)
C(113)	64(2)	83(2)	37(2)	-2(1)	6(1)	15(2)
C(121)	74(2)	41(2)	94(3)	21(2)	31(2)	-10(1)
C(122)	48(2)	87(2)	57(2)	-14(2)	7(1)	-32(2)
C(123)	55(2)	74(2)	56(2)	-17(2)	29(1)	-12(2)
C(131)	51(2)	52(2)	38(1)	-2(1)	4(1)	-3(1)
C(132)	43(1)	45(2)	58(2)	6(1)	4(1)	16(1)
C(133)	33(1)	59(2)	71(2)	-3(1)	10(1)	-17(1)
C(211)	86(2)	27(1)	82(2)	-10(1)	21(2)	7(1)
C(212)	43(2)	54(2)	106(3)	22(2)	-14(2)	5(1)
C(213)	68(2)	40(1)	61(2)	17(1)	22(2)	7(1)
C(221)	52(2)	56(2)	56(2)	-19(1)	24(1)	5(1)
C(222)	37(1)	67(2)	76(2)	-18(2)	27(1)	-19(1)
C(223)	68(2)	61(2)	54(2)	13(1)	29(2)	0(2)
C(231)	33(1)	50(2)	67(2)	-6(1)	12(1)	-14(1)
C(232)	42(1)	51(2)	60(2)	1(1)	2(1)	5(1)
C(233)	53(2)	49(2)	56(2)	-23(1)	9(1)	-8(1)
C(3)	33(1)	26(1)	34(1)	1(1)	9(1)	-1(1)
C(32)	53(1)	30(1)	34(1)	8(1)	13(1)	6(1)
C(33)	46(1)	40(1)	38(1)	9(1)	9(1)	11(1)
C(311)	36(1)	49(1)	43(1)	-2(1)	17(1)	-10(1)
C(312)	32(1)	76(2)	47(2)	-5(1)	12(1)	-7(1)
C(313)	44(2)	87(2)	49(2)	-10(2)	20(1)	4(2)
C(321)	86(2)	47(2)	49(2)	18(1)	22(2)	-3(2)
C(331)	57(2)	86(2)	60(2)	25(2)	2(2)	23(2)
C(341)	28(1)	44(2)	53(2)	7(1)	9(1)	4(1)
C(342)	46(3)	65(3)	75(4)	-8(2)	5(2)	-16(2)
C(343)	34(2)	69(2)	58(2)	14(2)	13(1)	-12(1)

Tabelle 64: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **4**, sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
H(11A)	1079	10243	2732	75	
H(11B)	481	10172	2023	75	
H(11C)	2156	10209	2252	75	
H(11D)	-555	9147	3023	82	
H(11E)	-459	8522	2667	82	
H(11F)	-1202	9101	2317	82	
H(11G)	2478	9257	3463	93	
H(11H)	3638	9166	3027	93	
H(11I)	2719	8600	3191	93	
H(12A)	3586	10245	685	102	
H(12B)	2495	10281	1158	102	
H(12C)	2040	9951	518	102	
H(12D)	5753	9731	1623	97	
H(12E)	5551	9098	1950	97	
H(12F)	4743	9690	2129	97	
H(12G)	4970	9140	422	90	
H(12H)	3488	8795	238	90	
H(12I)	4707	8503	730	90	
H(13A)	-864	8708	-219	71	
H(13B)	566	8348	31	71	
H(13C)	609	9066	-68	71	
H(13D)	-1990	9641	585	73	
H(13E)	-458	9937	792	73	
H(13F)	-1349	9694	1292	73	
H(13G)	-2497	8327	700	82	
H(13H)	-1942	8395	1413	82	
H(13I)	-1280	7886	1030	82	
H(21A)	3641	4694	1225	96	
H(21B)	3776	5092	638	96	
H(21C)	2245	4950	809	96	
H(21D)	5617	5458	2002	106	
H(21E)	5349	6164	2103	106	
H(21F)	5835	5938	1487	106	
H(21G)	2644	5147	2244	82	
H(21H)	1342	5558	1939	82	
H(21I)	2594	5851	2414	82	
H(22A)	5189	6139	-452	80	
H(22B)	3809	5798	-300	80	
H(22C)	5239	5801	186	80	
H(22D)	6355	7203	246	88	
H(22E)	6254	6894	887	88	
H(22F)	5534	7541	722	88	
H(22G)	3856	7315	-722	88	
H(22H)	2938	7645	-278	88	
H(22I)	2333	7052	-645	88	
H(23A)	-1732	5821	483	74	
H(23B)	-1141	6232	1059	74	
H(23C)	-411	5593	965	74	
H(23D)	-1505	6852	-338	77	
H(23E)	-33	7191	-362	77	
H(23F)	-843	7291	205	77	
H(23G)	-254	5688	-556	79	
H(23H)	1148	5433	-142	79	
H(23I)	1249	5999	-583	79	

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
H(311)	534	6383	2921	50	
H(31A)	510	6758	1925	76	
H(31B)	211	7425	2159	76	
H(31C)	-941	6899	2171	76	
H(31D)	614	7064	3740	88	
H(31E)	-854	7142	3286	88	
H(31F)	393	7626	3280	88	
H(32A)	3526	5962	4104	89	
H(32B)	2198	5810	3590	89	
H(32C)	2073	6329	4081	89	
H(33A)	5715	6343	4121	103	
H(33B)	6325	7002	4007	103	
H(33C)	6564	6451	3568	103	
H(34A)	6540	7193	2849	50	0,88168
H(34B)	6206	7906	3586	94	0,88168
H(34C)	5284	8322	3083	94	0,88168
H(34D)	6939	8223	3071	94	0,88168
H(34E)	5287	7280	1850	79	0,88168
H(34F)	6476	7794	2003	79	0,88168
H(34G)	4841	7956	2000	79	0,88168
H(34H)	4754	7988	2432	36	0,11832
H(34I)	5613	8104	3558	41	0,11832
H(34J)	6425	8462	3092	41	0,11832
H(34K)	7067	7842	3393	41	0,11832
H(34L)	5765	7096	2068	73	0,11832
H(34M)	6982	7108	2652	73	0,11832
H(34N)	6882	7643	2162	73	0,11832

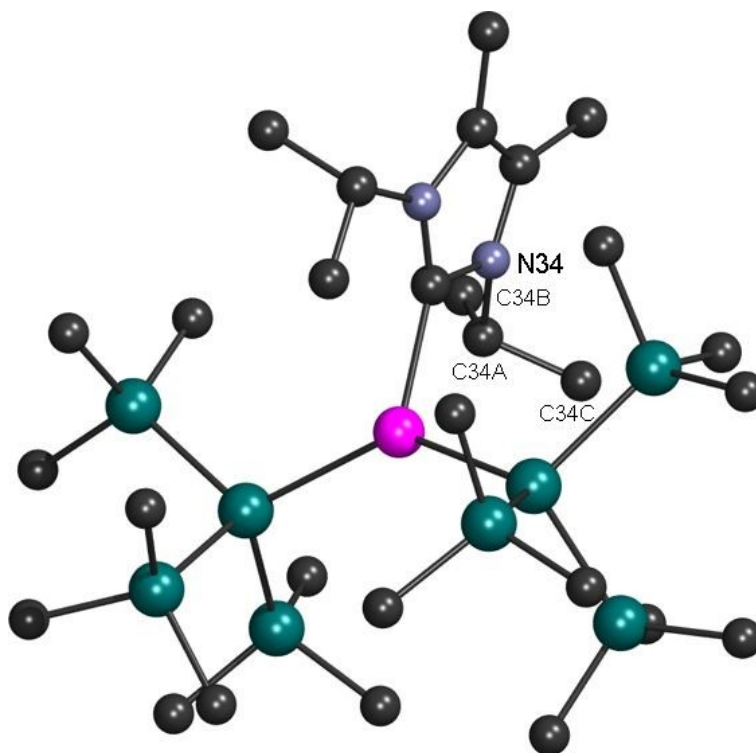


Abbildung 170: Kristallstruktur von $[\text{MnHyp}_2(\text{Me})\text{liPr}]$ (**4**), Modifikation 2
Lagefehlordnungs-Konformer mit 12 % Anteil

8.3.5 Kristallstrukturdaten von $[\text{MnSdi}_2(\text{MeLiPr})_2]$ (**5**)Tabelle 65: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **5**

Summenformel	$\text{C}_{34}\text{H}_{78}\text{MnN}_4\text{Si}_6$
Molekulargewicht [g/mol]	766,48
Temperatur [K]	203(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$ (14)
Elementarzellendimensionen	$a = 39,778(6)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 11,835(2)$ Å $\beta = 97,317(4)^\circ$ $c = 20,852(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen [Å ³]	9737(2)
Z	8
berechnete Dichte [Mg/m ³]	1,046
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,444
F(000)	3352
Messbereich	1,97° bis 27,83°
Messbereich des reziproken Raums	$-51 \leq h \leq 52$, $-15 \leq k \leq 15$, $-27 \leq l \leq 27$
beobachtete Reflexe / unabhängig	100001 / 23000 [$R_{\text{int}} = 0,2603$]
Vollständigkeit bis $\theta = 27,83^\circ$	99,4 %
Strukturverfeinerungsmethode	volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F^2
Daten / Beschränkungen / Parameter	23000 / 0 / 827
GOF an F^2	0,735
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0552$, $wR2 = 0,0752$
Gütefaktoren (alle Daten)	$R1 = 0,2149$, $wR2 = 0,1046$
max./min. Restelektronendichte [e/Å ³]	0,436 und -0,384

Tabelle 66: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **5**. U_{eq} berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Molekül 1				
Mn(1)	3744(1)	7062(1)	4052(1)	32(1)
Si(1)	4048(1)	6045(1)	3171(1)	42(1)
Si(11)	3831(1)	4350(1)	2688(1)	48(1)
C(111)	3517(1)	4630(4)	1951(2)	87(2)
C(112)	3596(2)	3547(4)	3253(2)	97(2)
C(113)	4150(1)	3356(4)	2408(2)	88(2)
Si(12)	4620(1)	5683(1)	3539(1)	54(1)
C(121)	4886(1)	5245(5)	2910(2)	118(3)
C(122)	4645(1)	4576(4)	4180(3)	103(2)
C(123)	4851(1)	6937(4)	3934(2)	84(2)
Si(2)	3506(1)	5900(1)	4972(1)	40(1)
Si(21)	2939(1)	5306(1)	4750(1)	52(1)
C(211)	2696(1)	5496(4)	5459(2)	74(2)
C(212)	2898(1)	3774(4)	4514(2)	70(2)
C(213)	2698(1)	6144(4)	4071(2)	74(2)
Si(22)	3756(1)	4387(1)	5585(1)	50(1)
C(221)	4162(1)	4858(4)	6076(2)	82(2)
C(222)	3873(1)	3164(4)	5098(2)	74(2)
C(223)	3484(1)	3800(4)	6182(2)	74(2)
C(5)	4101(1)	8470(3)	4399(2)	34(1)
N(51)	4170(1)	9365(3)	4027(2)	39(1)
C(51)	4062(1)	9398(4)	3326(2)	51(1)
C(51A)	3812(1)	10362(4)	3122(2)	70(2)
C(51B)	4364(1)	9378(4)	2940(2)	84(2)
C(52)	4366(1)	10168(4)	4392(2)	46(1)
C(52A)	4476(1)	11293(4)	4151(2)	74(2)
C(53)	4423(1)	9777(4)	5000(2)	47(1)
C(53A)	4612(1)	10349(4)	5582(2)	78(2)
N(54)	4261(1)	8725(3)	4996(2)	38(1)
C(54)	4262(1)	7944(4)	5543(2)	45(1)
C(54A)	4620(1)	7557(4)	5803(2)	71(2)
C(54B)	4068(1)	8383(4)	6068(2)	72(2)
C(6)	3300(1)	8176(3)	3680(2)	35(1)
N(61)	3184(1)	9037(3)	4025(2)	39(1)
C(61)	3299(1)	9203(4)	4716(2)	44(1)
C(61A)	3468(1)	10357(4)	4861(2)	65(2)
C(61B)	3022(1)	8967(4)	5135(2)	59(1)
C(62)	2932(1)	9647(4)	3637(2)	48(1)
C(62A)	2760(1)	10697(4)	3855(2)	77(2)
C(63)	2895(1)	9170(4)	3047(2)	51(1)
C(63A)	2669(1)	9541(4)	2459(2)	80(2)
N(64)	3122(1)	8262(3)	3085(2)	40(1)
C(64)	3169(1)	7467(4)	2558(2)	43(1)
C(64A)	2838(1)	6882(4)	2291(2)	68(2)
C(64B)	3345(1)	8009(4)	2034(2)	68(2)
Molekül 2				
Mn(2)	1207(1)	4939(1)	1198(1)	31(1)
Si(3)	736(1)	3541(1)	696(1)	38(1)
Si(31)	618(1)	1847(1)	1204(1)	46(1)
C(311)	547(1)	2065(4)	2068(2)	81(2)
C(312)	986(1)	847(4)	1220(2)	62(1)
C(313)	231(1)	1060(4)	828(2)	79(2)
Si(32)	874(1)	2959(1)	-310(1)	52(1)

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
C(321)	588(1)	1873(4)	-744(2)	85(2)
C(322)	1318(1)	2381(4)	-190(2)	77(2)
C(323)	874(1)	4159(4)	-898(2)	77(2)
Si(4)	1778(1)	4062(1)	1766(1)	45(1)
Si(41)	1704(1)	3440(1)	2810(1)	50(1)
C(411)	2067(2)	3748(6)	3432(3)	144(3)
C(412)	1614(2)	1912(4)	2875(2)	112(2)
C(413)	1340(2)	4195(4)	3093(2)	99(2)
Si(42)	2179(1)	2793(1)	1450(1)	63(1)
C(421)	2322(2)	3150(5)	656(3)	117(2)
C(422)	2013(1)	1311(4)	1358(2)	77(2)
C(423)	2571(1)	2762(5)	2054(3)	109(2)
C(7)	1257(1)	6211(3)	420(2)	35(1)
N(71)	1011(1)	6986(3)	198(2)	38(1)
C(71)	668(1)	6918(4)	374(2)	43(1)
C(71A)	568(1)	7979(4)	719(2)	58(1)
C(71B)	411(1)	6585(4)	-198(2)	70(2)
C(72)	1135(1)	7759(4)	-215(2)	47(1)
C(72A)	940(1)	8741(4)	-539(2)	70(2)
C(73)	1459(1)	7482(4)	-254(2)	49(1)
C(73A)	1709(1)	8108(4)	-606(2)	83(2)
N(74)	1530(1)	6540(3)	128(2)	39(1)
C(74)	1844(1)	5846(4)	201(2)	52(1)
C(74A)	1914(1)	5373(4)	-450(2)	80(2)
C(74B)	2146(1)	6499(4)	548(2)	79(2)
C(8)	1045(1)	6203(3)	1908(2)	32(1)
N(81)	1228(1)	7124(3)	2128(1)	34(1)
C(81)	1577(1)	7323(3)	1971(2)	42(1)
C(81A)	1599(1)	8373(3)	1554(2)	56(1)
C(81B)	1838(1)	7304(4)	2566(2)	68(2)
C(82)	1049(1)	7824(4)	2502(2)	40(1)
C(82A)	1173(1)	8891(4)	2830(2)	68(2)
C(83)	745(1)	7315(4)	2519(2)	45(1)
C(83A)	450(1)	7772(4)	2827(2)	71(2)
N(84)	746(1)	6327(3)	2158(2)	37(1)
C(84)	484(1)	5439(4)	2098(2)	42(1)
C(84A)	410(1)	5009(4)	2751(2)	61(1)
C(84B)	159(1)	5786(4)	1674(2)	67(2)

Tabelle 67: Bindungslängen in Å von 5

Atom-Atom	Länge	Atom-Atom	Länge
Molekül 1		Molekül 2	
Mn(1)-Si(1)	2,620(1)	Mn(2)-Si(3)	2,618(1)
Mn(1)-Si(2)	2,631(1)	Mn(2)-Si(4)	2,637(1)
Mn(1)-C(5)	2,250(4)	Mn(2)-C(7)	2,241(4)
Mn(1)-C(6)	2,258(4)	Mn(2)-C(8)	2,256(4)
Si(1)-H(1)	1,38(3)	Si(3)-H(3)	1,48(3)
Si(1)-Si(11)	2,359(2)	Si(3)-Si(31)	2,342(2)
Si(1)-Si(12)	2,344(2)	Si(3)-Si(32)	2,337(2)
Si(11)-C(111)	1,882(5)	Si(31)-C(311)	1,877(4)
Si(11)-C(112)	1,856(4)	Si(31)-C(312)	1,879(4)
Si(11)-C(113)	1,877(5)	Si(31)-C(313)	1,882(5)
Si(12)-C(121)	1,860(5)	Si(32)-C(321)	1,871(5)
Si(12)-C(122)	1,865(5)	Si(32)-C(322)	1,883(5)
Si(12)-C(123)	1,879(5)	Si(32)-C(323)	1,877(4)
Si(2)-H(2)	1,46(3)	Si(4)-H(4)	1,39(4)
Si(21)-Si(2)	2,351(2)	Si(4)-Si(41)	2,351(2)
Si(22)-Si(2)	2,346(2)	Si(4)-Si(42)	2,344(2)
Si(21)-C(211)	1,883(4)	Si(41)-C(411)	1,852(6)
Si(21)-C(212)	1,881(4)	Si(41)-C(412)	1,851(5)
Si(21)-C(213)	1,887(4)	Si(41)-C(413)	1,859(5)
Si(22)-C(221)	1,886(5)	Si(42)-C(421)	1,866(5)
Si(22)-C(222)	1,862(4)	Si(42)-C(422)	1,875(5)
Si(22)-C(223)	1,881(4)	Si(42)-C(423)	1,877(5)
N(51)-C(5)	1,361(4)	N(71)-C(7)	1,375(5)
N(51)-C(51)	1,471(5)	N(71)-C(72)	1,388(5)
C(51A)-C(51)	1,539(6)	N(71)-C(71)	1,462(5)
C(51B)-C(51)	1,530(5)	C(71A)-C(71)	1,525(5)
N(51)-C(52)	1,392(5)	C(71B)-C(71)	1,521(5)
C(52)-C(53)	1,341(5)	C(73)-C(72)	1,342(6)
C(52A)-C(52)	1,509(5)	C(72A)-C(72)	1,508(6)
N(54)-C(53)	1,401(5)	N(74)-C(73)	1,379(5)
C(53A)-C(53)	1,505(5)	C(73)-C(73A)	1,506(5)
N(54)-C(54)	1,466(5)	N(74)-C(74)	1,487(5)
C(54A)-C(54)	1,528(5)	C(74)-C(74A)	1,527(5)
C(54)-C(54B)	1,511(5)	C(74B)-C(74)	1,530(6)
N(54)-C(5)	1,359(5)	N(74)-C(7)	1,367(4)
N(61)-C(6)	1,362(5)	N(81)-C(8)	1,358(5)
N(61)-C(62)	1,404(5)	N(81)-C(82)	1,393(4)
N(61)-C(61)	1,469(5)	N(81)-C(81)	1,483(5)
C(61)-C(61A)	1,536(5)	C(81A)-C(81)	1,528(5)
C(61)-C(61B)	1,517(5)	C(81)-C(81B)	1,514(5)
C(63)-C(62)	1,345(6)	C(82)-C(83)	1,358(5)
C(62A)-C(62)	1,514(6)	C(82)-C(82A)	1,491(5)
N(64)-C(63)	1,398(5)	N(84)-C(83)	1,391(5)
C(63A)-C(63)	1,493(5)	C(83A)-C(83)	1,506(5)
N(64)-C(64)	1,477(5)	N(84)-C(84)	1,476(5)
C(64A)-C(64)	1,530(5)	C(84)-C(84A)	1,518(5)
C(64)-C(64B)	1,512(5)	C(84)-C(84B)	1,527(5)
N(64)-C(6)	1,352(4)	N(84)-C(8)	1,364(4)

Tabelle 68: Bindungswinkel in ° von 5

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
Molekül 1			
C(111)-Si(11)-Si(1)	111,7(2)	N(51)-C(51)-C(51A)	113,1(4)
C(112)-Si(11)-C(111)	105,8(3)	N(51)-C(51)-C(51B)	111,9(4)
C(112)-Si(11)-C(113)	106,9(3)	N(51)-C(52)-C(52A)	125,9(4)
C(112)-Si(11)-Si(1)	110,6(2)	N(54)-C(5)-Mn(1)	131,5(3)
C(113)-Si(11)-C(111)	105,2(2)	N(54)-C(5)-N(51)	104,1(3)
C(113)-Si(11)-Si(1)	116,1(2)	N(54)-C(53)-C(53A)	125,9(4)
C(121)-Si(12)-C(122)	109,1(3)	N(54)-C(54)-C(54A)	112,0(4)
C(121)-Si(12)-C(123)	103,9(2)	N(54)-C(54)-C(54B)	113,3(4)
C(121)-Si(12)-Si(1)	115,7(2)	N(61)-C(6)-Mn(1)	124,0(3)
C(122)-Si(12)-C(123)	105,2(2)	N(61)-C(61)-C(61A)	112,8(3)
C(122)-Si(12)-Si(1)	108,9(2)	N(61)-C(61)-C(61B)	112,5(4)
C(123)-Si(12)-Si(1)	113,5(2)	N(61)-C(62)-C(62A)	124,4(4)
C(211)-Si(21)-C(213)	105,3(2)	N(64)-C(6)-Mn(1)	130,9(3)
C(211)-Si(21)-Si(2)	112,7(2)	N(64)-C(6)-N(61)	104,7(3)
C(212)-Si(21)-C(211)	106,5(2)	N(64)-C(63)-C(63A)	126,2(4)
C(212)-Si(21)-C(213)	107,0(2)	N(64)-C(64)-C(64A)	111,8(4)
C(212)-Si(21)-Si(2)	112,9(2)	N(64)-C(64)-C(64B)	112,5(4)
C(213)-Si(21)-Si(2)	112,0(2)	Si(1)-Mn(1)-Si(2)	120,81(5)
C(221)-Si(22)-Si(2)	110,1(2)	Si(11)-Si(1)-H(1)	100(1)
C(222)-Si(22)-C(221)	105,5(2)	Si(11)-Si(1)-Mn(1)	120,85(6)
C(222)-Si(22)-C(223)	106,2(2)	Si(12)-Si(1)-H(1)	97(1)
C(222)-Si(22)-Si(2)	114,5(2)	Si(12)-Si(1)-Mn(1)	111,76(6)
C(223)-Si(22)-C(221)	106,0(2)	Si(12)-Si(1)-Si(11)	105,79(7)
C(223)-Si(22)-Si(2)	113,8(2)	Si(21)-Si(2)-H(2)	97,2(12)
C(5)-Mn(1)-C(6)	96,4(2)	Si(21)-Si(2)-Mn(1)	115,93(6)
C(5)-Mn(1)-Si(1)	103,62(10)	Si(22)-Si(2)-H(2)	98,8(12)
C(5)-Mn(1)-Si(2)	115,07(11)	Si(22)-Si(2)-Mn(1)	129,06(6)
C(5)-N(51)-C(51)	122,2(4)	Si(22)-Si(2)-Si(21)	101,99(6)
C(5)-N(51)-C(52)	111,0(4)	Molekül 2	
C(5)-N(54)-C(53)	111,3(4)	C(311)-Si(31)-C(312)	106,3(2)
C(5)-N(54)-C(54)	121,8(3)	C(311)-Si(31)-C(313)	104,7(2)
C(51B)-C(51)-C(51A)	113,0(4)	C(311)-Si(31)-Si(3)	112,4(2)
C(52)-C(53)-C(53A)	127,9(4)	C(312)-Si(31)-C(313)	106,8(2)
C(52)-C(53)-N(54)	106,2(4)	C(312)-Si(31)-Si(3)	110,3(2)
C(52)-N(51)-C(51)	126,7(4)	C(313)-Si(31)-Si(3)	115,8(2)
C(53)-C(52)-C(52A)	126,8(4)	C(321)-Si(32)-C(322)	108,4(2)
C(53)-C(52)-N(51)	107,3(4)	C(321)-Si(32)-C(323)	104,8(2)
C(53)-N(54)-C(54)	126,9(4)	C(321)-Si(32)-Si(3)	116,1(2)
C(54B)-C(54)-C(54A)	112,7(4)	C(322)-Si(32)-Si(3)	108,2(1)
C(6)-Mn(1)-Si(1)	115,99(11)	C(323)-Si(32)-C(322)	106,4(2)
C(6)-Mn(1)-Si(2)	102,62(10)	C(323)-Si(32)-Si(3)	112,6(2)
C(6)-N(61)-C(61)	122,2(4)	C(411)-Si(41)-C(413)	104,6(3)
C(6)-N(61)-C(62)	110,3(4)	C(411)-Si(41)-Si(4)	114,1(2)
C(6)-N(64)-C(63)	111,6(4)	C(412)-Si(41)-C(411)	106,3(3)
C(6)-N(64)-C(64)	122,2(4)	C(412)-Si(41)-C(413)	106,3(3)
C(61B)-C(61)-C(61A)	112,4(4)	C(412)-Si(41)-Si(4)	115,0(2)
C(62)-C(63)-C(63A)	127,7(5)	C(413)-Si(41)-Si(4)	109,8(2)
C(62)-C(63)-N(64)	106,1(4)	C(421)-Si(42)-C(422)	105,3(3)
C(62)-N(61)-C(61)	127,3(4)	C(421)-Si(42)-C(423)	106,1(3)
C(63)-C(62)-C(62A)	128,2(4)	C(421)-Si(42)-Si(4)	113,6(2)
C(63)-C(62)-N(61)	107,2(4)	C(422)-Si(42)-C(423)	107,6(2)
C(63)-N(64)-C(64)	126,2(4)	C(422)-Si(42)-Si(4)	112,7(2)
C(64B)-C(64)-C(64A)	112,6(4)	C(423)-Si(42)-Si(4)	111,1(2)
Mn(1)-Si(1)-H(1)	118(1)	C(7)-Mn(2)-C(8)	95,1(1)
Mn(1)-Si(2)-H(2)	108,2(12)	C(7)-Mn(2)-Si(3)	105,00(11)
N(51)-C(5)-Mn(1)	123,9(3)	C(7)-Mn(2)-Si(4)	116,09(12)
		C(7)-N(71)-C(71)	121,6(3)

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
C(7)-N(71)-C(72)	110,9(4)	N(71)-C(71)-C(71A)	112,4(4)
C(7)-N(74)-C(73)	111,8(4)	N(71)-C(71)-C(71B)	111,9(3)
C(7)-N(74)-C(74)	120,2(4)	N(71)-C(72)-C(72A)	125,7(5)
C(71B)-C(71)-C(71A)	113,3(4)	N(74)-C(7)-Mn(2)	131,4(3)
C(72)-C(73)-C(73A)	127,6(4)	N(74)-C(7)-N(71)	103,3(3)
C(72)-C(73)-N(74)	106,8(4)	N(74)-C(73)-C(73A)	125,5(5)
C(72)-N(71)-C(71)	127,5(4)	N(74)-C(74)-C(74A)	111,0(4)
C(73)-C(72)-C(72A)	127,1(4)	N(74)-C(74)-C(74B)	111,6(4)
C(73)-C(72)-N(71)	107,2(4)	N(81)-C(8)-Mn(2)	124,6(3)
C(73)-N(74)-C(74)	127,8(4)	N(81)-C(8)-N(84)	103,9(3)
C(74A)-C(74)-C(74B)	112,5(4)	N(81)-C(81)-C(81A)	112,3(3)
C(8)-Mn(2)-Si(3)	115,58(11)	N(81)-C(81)-C(81B)	112,5(3)
C(8)-Mn(2)-Si(4)	105,58(11)	N(81)-C(82)-C(82A)	126,8(4)
C(8)-N(81)-C(81)	122,0(3)	N(84)-C(8)-Mn(2)	131,1(3)
C(8)-N(81)-C(82)	112,0(4)	N(84)-C(83)-C(83A)	126,2(4)
C(8)-N(84)-C(83)	111,3(3)	N(84)-C(84)-C(84A)	112,3(3)
C(8)-N(84)-C(84)	122,2(3)	N(84)-C(84)-C(84B)	113,3(4)
C(81B)-C(81)-C(81A)	113,2(4)	Si(3)-Mn(2)-Si(4)	117,58(5)
C(82)-C(83)-C(83A)	126,7(4)	Si(31)-Si(3)-H(3)	102,8(12)
C(82)-C(83)-N(84)	106,9(4)	Si(31)-Si(3)-Mn(2)	122,29(6)
C(82)-N(81)-C(81)	126,0(4)	Si(32)-Si(3)-H(3)	101,2(11)
C(83)-C(82)-C(82A)	127,4(4)	Si(32)-Si(3)-Mn(2)	107,90(6)
C(83)-C(82)-N(81)	105,8(4)	Si(32)-Si(3)-Si(31)	103,74(6)
C(83)-N(84)-C(84)	126,3(4)	Si(41)-Si(4)-H(4)	98(1)
C(84A)-C(84)-C(84B)	111,3(4)	Si(41)-Si(4)-Mn(2)	109,60(6)
Mn(2)-Si(3)-H(3)	116,3(12)	Si(42)-Si(4)-H(4)	91(1)
Mn(2)-Si(4)-H(4)	114(2)	Si(42)-Si(4)-Mn(2)	134,68(7)
N(71)-C(7)-Mn(2)	124,6(3)	Si(42)-Si(4)-Si(41)	103,34(7)

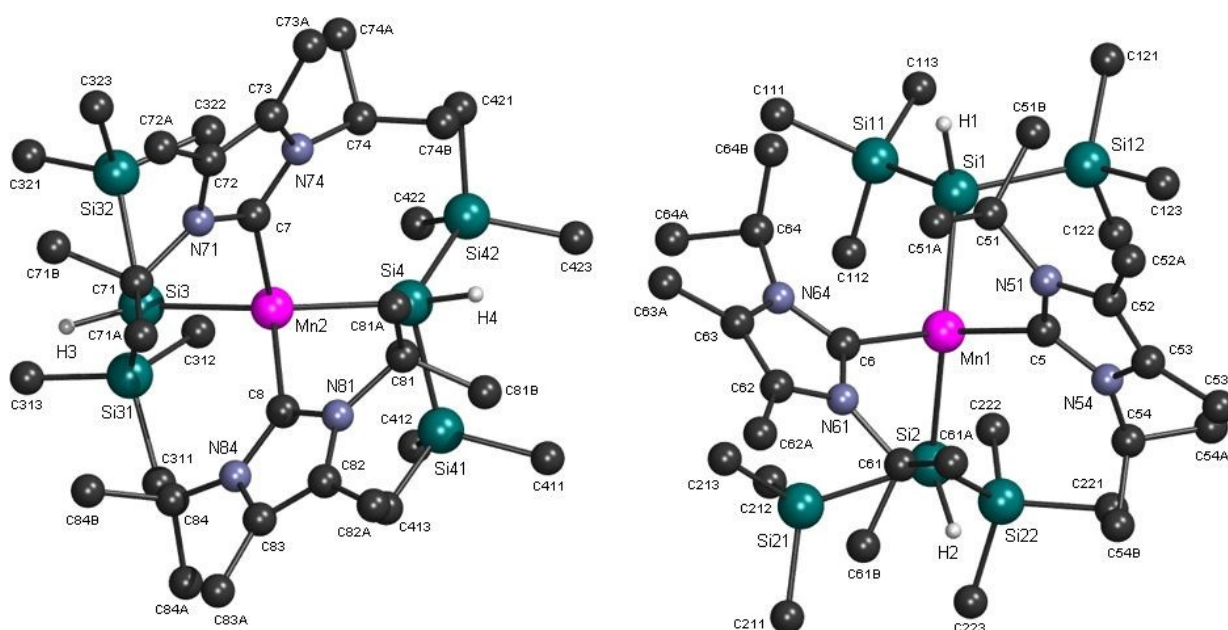


Abbildung 171: Kristallstruktur von $[\text{MnSdi}_2(\text{Me})\text{liPr}]_2$ (**5**)

Tabelle 69: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **5**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:
 $-2\pi^2(h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12})$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Molekül 1						
Mn(1)	28(1)	31(1)	39(1)	3(1)	5(1)	-1(1)
Si(1)	39(1)	42(1)	45(1)	-4(1)	6(1)	3(1)
Si(11)	48(1)	45(1)	51(1)	-4(1)	6(1)	-4(1)
Si(12)	36(1)	57(1)	69(1)	-14(1)	6(1)	5(1)
Si(2)	38(1)	38(1)	44(1)	7(1)	5(1)	-7(1)
Si(21)	39(1)	56(1)	60(1)	15(1)	2(1)	-12(1)
Si(22)	51(1)	44(1)	53(1)	8(1)	-1(1)	0(1)
C(111)	96(5)	61(4)	95(4)	-2(3)	-20(4)	-15(3)
C(112)	120(6)	78(4)	99(4)	-6(3)	42(4)	-31(4)
C(113)	66(4)	72(4)	127(5)	-52(4)	12(4)	-6(3)
C(121)	45(4)	193(7)	120(5)	-76(5)	22(4)	2(4)
C(122)	67(5)	93(5)	138(5)	28(4)	-31(4)	11(3)
C(123)	51(4)	85(4)	110(4)	-21(4)	-8(3)	0(3)
C(211)	47(4)	83(4)	97(4)	12(3)	24(3)	2(3)
C(212)	58(4)	69(4)	80(4)	0(3)	-1(3)	-24(3)
C(213)	50(4)	78(4)	89(4)	23(3)	-14(3)	-19(3)
C(221)	75(4)	76(4)	84(4)	22(3)	-28(3)	-9(3)
C(222)	73(4)	58(4)	92(4)	0(3)	9(3)	5(3)
C(223)	89(5)	65(4)	63(3)	28(3)	-2(3)	4(3)
C(5)	31(3)	31(3)	42(3)	0(2)	17(2)	-1(2)
C(6)	30(3)	37(3)	40(3)	7(2)	10(2)	-1(2)
N(51)	30(2)	34(2)	54(3)	2(2)	13(2)	-4(2)
N(54)	33(2)	34(2)	48(2)	-8(2)	8(2)	-9(2)
N(61)	37(2)	34(2)	47(2)	6(2)	10(2)	5(2)
N(64)	39(3)	38(2)	41(2)	8(2)	3(2)	7(2)
C(51)	53(4)	45(3)	57(3)	6(3)	17(3)	-6(3)
C(51A)	74(4)	48(3)	89(4)	22(3)	12(3)	-2(3)
C(51B)	95(5)	84(4)	82(4)	14(3)	50(4)	0(3)
C(52)	33(3)	31(3)	77(4)	-2(3)	15(3)	-12(2)
C(52A)	53(4)	49(4)	121(5)	5(3)	17(3)	-19(3)
C(53)	34(3)	39(3)	67(4)	-14(3)	9(3)	-7(2)
C(53A)	70(4)	58(4)	104(4)	-24(3)	1(3)	-21(3)
C(54)	34(3)	50(3)	49(3)	-1(3)	-1(2)	-11(2)
C(54A)	45(4)	80(4)	85(4)	22(3)	-2(3)	-2(3)
C(54B)	69(4)	88(4)	60(3)	-18(3)	17(3)	-22(3)
C(61)	38(3)	46(3)	50(3)	-2(2)	16(2)	1(2)
C(61A)	53(4)	53(4)	90(4)	-14(3)	14(3)	-6(3)
C(61B)	53(4)	69(4)	60(3)	2(3)	25(3)	2(3)
C(62)	41(3)	39(3)	67(4)	15(3)	15(3)	14(2)
C(62A)	75(4)	57(4)	100(4)	11(3)	14(3)	26(3)
C(63)	44(3)	52(3)	57(3)	17(3)	3(3)	15(3)
C(63A)	77(4)	72(4)	86(4)	18(3)	-8(3)	34(3)
C(64)	39(3)	48(3)	41(3)	0(2)	-2(2)	4(2)
C(64A)	56(4)	81(4)	65(3)	-15(3)	-5(3)	-1(3)
C(64B)	68(4)	88(4)	50(3)	14(3)	14(3)	14(3)
Molekül 2						
Mn(2)	32(1)	27(1)	36(1)	0(1)	9(1)	1(1)
Si(3)	39(1)	31(1)	46(1)	-3(1)	4(1)	-3(1)
Si(31)	38(1)	34(1)	66(1)	3(1)	9(1)	-1(1)
Si(32)	62(1)	50(1)	44(1)	-7(1)	3(1)	3(1)
Si(4)	38(1)	42(1)	57(1)	9(1)	10(1)	11(1)
Si(41)	49(1)	53(1)	46(1)	5(1)	-5(1)	2(1)
Si(42)	46(1)	54(1)	91(1)	12(1)	22(1)	19(1)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(311)	95(5)	58(4)	101(4)	9(3)	51(4)	-9(3)
C(312)	52(4)	52(3)	82(4)	11(3)	3(3)	6(3)
C(313)	49(4)	47(4)	138(5)	10(3)	-2(3)	-9(3)
C(321)	103(5)	80(4)	67(4)	-31(3)	-1(3)	-4(4)
C(322)	83(5)	93(5)	56(3)	-11(3)	16(3)	24(3)
C(323)	107(5)	74(4)	50(3)	2(3)	17(3)	3(3)
C(411)	126(7)	204(8)	87(5)	18(5)	-39(4)	-36(5)
C(412)	188(7)	72(5)	83(4)	5(3)	47(4)	-30(4)
C(413)	149(6)	94(5)	63(4)	22(3)	52(4)	40(4)
C(421)	106(5)	102(5)	162(6)	41(4)	89(5)	52(4)
C(422)	60(4)	64(4)	111(4)	-4(3)	24(3)	14(3)
C(423)	50(4)	92(5)	179(6)	-2(4)	-8(4)	19(3)
C(7)	31(3)	35(3)	41(3)	-4(2)	9(2)	-1(2)
C(8)	29(3)	30(3)	36(3)	0(2)	2(2)	3(2)
N(71)	41(3)	34(2)	39(2)	7(2)	0(2)	1(2)
N(74)	39(3)	41(2)	40(2)	9(2)	11(2)	4(2)
N(81)	31(2)	30(2)	42(2)	-5(2)	6(2)	2(2)
N(84)	37(2)	34(2)	43(2)	-6(2)	15(2)	3(2)
C(71)	35(3)	36(3)	57(3)	7(2)	4(2)	6(2)
C(71A)	52(3)	49(3)	75(3)	10(3)	13(3)	10(3)
C(71B)	48(4)	70(4)	86(4)	0(3)	-16(3)	6(3)
C(72)	58(4)	38(3)	43(3)	13(2)	3(3)	-2(3)
C(72A)	85(4)	58(4)	65(3)	28(3)	5(3)	6(3)
C(73)	57(4)	45(3)	45(3)	19(2)	14(3)	-5(3)
C(73A)	90(5)	83(4)	83(4)	42(3)	37(3)	-3(3)
C(74)	43(3)	60(4)	57(3)	15(3)	18(3)	9(3)
C(74A)	86(5)	89(4)	74(4)	4(3)	46(3)	22(3)
C(74B)	40(4)	95(5)	106(4)	11(4)	21(3)	6(3)
C(81)	36(3)	38(3)	53(3)	-4(2)	5(2)	1(2)
C(81A)	49(3)	43(3)	78(3)	4(3)	10(3)	-11(2)
C(81B)	49(4)	72(4)	79(4)	-6(3)	-8(3)	-1(3)
C(82)	51(3)	27(3)	42(3)	-14(2)	6(2)	5(2)
C(82A)	82(4)	46(3)	76(4)	-22(3)	9(3)	8(3)
C(83)	54(4)	42(3)	40(3)	-10(2)	16(2)	10(3)
C(83A)	69(4)	69(4)	82(4)	-20(3)	36(3)	18(3)
C(84)	38(3)	45(3)	46(3)	-2(2)	13(2)	-5(2)
C(84A)	73(4)	58(3)	55(3)	3(3)	26(3)	-11(3)
C(84B)	39(3)	81(4)	83(4)	-1(3)	14(3)	-4(3)

Tabelle 70: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **5**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
	Molekül 1			
H(1)	4100(8)	6640(30)	2624(15)	52(11)
H(2)	3460(8)	6670(30)	5497(14)	41(10)
H(11A)	3432	3917	1765	130
H(11B)	3626	5046	1635	130
H(11C)	3329	5069	2073	130
H(11D)	3509	2854	3047	145
H(11E)	3409	4001	3365	145
H(11F)	3748	3367	3641	145
H(11G)	4035	2690	2219	132
H(11H)	4312	3135	2774	132
H(11I)	4268	3729	2088	132
H(12A)	5116	5117	3109	177
H(12B)	4883	5835	2587	177
H(12C)	4795	4553	2706	177
H(12D)	4881	4422	4336	155
H(12E)	4537	3890	4002	155
H(12F)	4530	4840	4535	155
H(12G)	5085	6733	4075	126
H(12H)	4743	7171	4304	126
H(12I)	4844	7553	3626	126
H(21A)	2464	5239	5344	112
H(21B)	2695	6289	5577	112
H(21C)	2802	5059	5823	112
H(21D)	2660	3575	4428	105
H(21E)	3006	3310	4865	105
H(21F)	3006	3646	4129	105
H(21G)	2466	5873	3993	111
H(21H)	2805	6053	3682	111
H(21I)	2698	6937	4189	111
H(22A)	4264	4227	6327	122
H(22B)	4115	5463	6365	122
H(22C)	4318	5128	5788	122
H(22D)	3974	2577	5385	112
H(22E)	4035	3407	4816	112
H(22F)	3672	2871	4840	112
H(22G)	3601	3178	6416	110
H(22H)	3271	3532	5953	110
H(22I)	3439	4388	6484	110
H(51A)	3936	8687	3219	61
H(51B)	3625	10332	3379	106
H(51C)	3725	10280	2668	106
H(51D)	3927	11083	3189	106
H(51E)	4512	8753	3085	125
H(51F)	4489	10083	3006	125
H(51G)	4284	9287	2484	125
H(52A)	4610	11691	4501	111
H(52B)	4278	11739	3995	111
H(52C)	4611	11172	3801	111
H(53A)	4702	11064	5453	117
H(53B)	4797	9869	5768	117
H(53C)	4459	10484	5901	117
H(54A)	4140	7260	5368	54
H(54B)	4732	7270	5449	107
H(54C)	4608	6964	6120	107
H(54D)	4748	8191	6004	107

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
H(54E)	3841	8593	5881	108
H(54F)	4183	9040	6270	108
H(54G)	4055	7799	6390	108
H(61A)	3477	8629	4835	53
H(61B)	3648	10460	4592	98
H(61C)	3564	10388	5313	98
H(61D)	3301	10951	4771	98
H(61E)	2926	8225	5034	89
H(61F)	2846	9534	5054	89
H(61G)	3117	8992	5587	89
H(62A)	2596	10968	3505	115
H(62B)	2929	11277	3971	115
H(62C)	2646	10517	4227	115
H(63A)	2541	10202	2562	120
H(63B)	2513	8936	2315	120
H(63C)	2804	9727	2119	120
H(64A)	3323	6866	2753	52
H(64B)	2738	6535	2644	103
H(64C)	2883	6306	1983	103
H(64D)	2682	7435	2078	103
H(64E)	3556	8350	2226	102
H(64F)	3199	8586	1817	102
H(64G)	3392	7439	1723	102
Molekül 2				
H(3)	395(9)	4030(30)	512(14)	48(11)
H(4)	2029(9)	4860(30)	1946(15)	62(12)
H(31A)	499	1344	2259	122
H(31B)	357	2571	2086	122
H(31C)	749	2392	2308	122
H(31D)	934	150	1432	94
H(31E)	1186	1189	1456	94
H(31F)	1027	685	781	94
H(31G)	204	376	1072	119
H(31H)	257	866	385	119
H(31I)	32	1534	833	119
H(32A)	667	1692	-1153	127
H(32B)	359	2168	-822	127
H(32C)	590	1195	-482	127
H(32D)	1380	2135	-603	115
H(32E)	1329	1744	104	115
H(32F)	1473	2965	-11	115
H(32G)	933	3876	-1306	115
H(32H)	1040	4719	-726	115
H(32I)	651	4502	-966	115
H(41A)	2019	3467	3848	215
H(41B)	2103	4558	3459	215
H(41C)	2269	3382	3316	215
H(41D)	1587	1730	3319	168
H(41E)	1801	1480	2744	168
H(41F)	1407	1726	2597	168
H(41G)	1310	3933	3523	148
H(41H)	1136	4044	2799	148
H(41I)	1385	5001	3106	148
H(42A)	2486	2593	553	176
H(42B)	2427	3892	682	176
H(42C)	2129	3150	322	176
H(42D)	2187	821	1225	116
H(42E)	1815	1294	1033	116
H(42F)	1951	1050	1768	116

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
H(42G)	2732	2232	1912	163
H(42H)	2512	2528	2471	163
H(42I)	2671	3511	2091	163
H(71A)	670	6295	691	51
H(71B)	737	8137	1085	87
H(71C)	350	7862	870	87
H(71D)	553	8613	422	87
H(71E)	486	5899	-392	105
H(71F)	391	7187	-516	105
H(71G)	192	6455	-52	105
H(72A)	1083	9148	-804	104
H(72B)	872	9244	-212	104
H(72C)	741	8463	-808	104
H(73A)	1598	8747	-834	124
H(73B)	1796	7606	-914	124
H(73C)	1895	8376	-297	124
H(74A)	1804	5193	478	63
H(74B)	1718	4954	-646	120
H(74C)	2109	4875	-385	120
H(74D)	1960	5991	-732	120
H(74E)	2092	6762	963	119
H(74F)	2195	7141	287	119
H(74G)	2342	6007	614	119
H(81A)	1630	6673	1703	51
H(81B)	1431	8326	1174	84
H(81C)	1824	8420	1420	84
H(81D)	1557	9041	1801	84
H(81E)	1813	6617	2809	102
H(81F)	1806	7955	2834	102
H(81G)	2064	7328	2435	102
H(82A)	996	9207	3057	102
H(82B)	1231	9428	2511	102
H(82C)	1372	8733	3137	102
H(83A)	515	8474	3048	107
H(83B)	384	7227	3135	107
H(83C)	260	7909	2495	107
H(84A)	578	4792	1879	51
H(84B)	620	4788	3008	91
H(84C)	259	4361	2690	91
H(84D)	302	5602	2973	91
H(84E)	214	6051	1260	101
H(84F)	48	6387	1885	101
H(84G)	8	5141	1608	101

8.3.6 Kristallstrukturdaten von $[\{\text{MnHyp}^{\text{Me}}\text{liPr}\}_2(\mu\text{-OH})_2]$ (**6a**)Tabelle 71: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **6a**

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{MnN}_2\text{OSi}_4$
Molekulargewicht [g/mol]	499,90
Temperatur [K]	223(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$ (14)
Elementarzellendimensionen	$a = 12,965(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 13,821(2)$ Å $\beta = 105,614(7)^\circ$ $c = 17,752(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen [Å ³]	3063,4(6)
Z	4
berechnete Dichte [Mg/m ³]	1,084
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,600
F(000)	1084
Kristallgröße [mm ³]	0,25 · 0,20 · 0,10
Messbereich	1,742° bis 27,892°
Messbereich des reziproken Raums	$-16 \leq h \leq 16$, $-18 \leq k \leq 14$, $-23 \leq l \leq 23$
beobachtete Reflexe / unabhängig	27300 / 7225 [$R_{\text{int}} = 0,0832$]
Vollständigkeit bis $\theta = 25,242^\circ$	99,7 %
Strukturverfeinerungsmethode	volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F^2
Daten / Beschränkungen / Parameter	7225 / 0 / 285
GOF an F^2	0,805
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0461$, $wR2 = 0,1124$
Gütefaktoren (alle Daten)	$R1 = 0,0987$, $wR2 = 0,1425$
max./min. Restelektronendichte [e/Å ³]	0,390 und -0,222

Tabelle 72: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **6a**, sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen. U_{eq} berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
Mn	505(1)	740(1)	644(1)	39(1)	
O	719(2)	-673(2)	365(1)	55(1)	
Si(1)	-73(1)	1104(1)	1913(1)	40(1)	
Si(11)	1194(1)	1620(1)	3044(1)	59(1)	0,92835
Si(12)	-729(1)	-351(1)	2285(1)	46(1)	0,92835
Si(13)	-1471(1)	2225(1)	1769(1)	46(1)	0,92835
Si(11)	482(17)	38(14)	2899(12)	96(6)	0,07165
Si(12)	-2008(11)	943(9)	1573(8)	56(4)	0,07165
Si(13)	211(17)	2610(15)	2543(13)	99(6)	0,07165
C(1)	1841(2)	1644(2)	473(2)	42(1)	
N(2)	1771(2)	2527(2)	134(1)	47(1)	
C(3)	2786(3)	2881(2)	143(2)	52(1)	
C(4)	3495(2)	2203(2)	492(2)	53(1)	
N(5)	2903(2)	1445(2)	699(1)	45(1)	
C(21)	718(3)	3018(3)	-150(2)	67(1)	
C(31)	3001(4)	3837(3)	-193(2)	81(1)	
C(41)	4690(3)	2204(3)	629(3)	81(1)	
C(51)	3320(3)	556(2)	1125(2)	57(1)	
C(111)	1961(3)	2709(3)	2844(3)	93(1)	
C(112)	2187(3)	641(4)	3462(3)	109(2)	
C(113)	573(4)	1978(4)	3852(2)	102(2)	
C(121)	293(3)	-1340(3)	2360(3)	83(1)	
C(122)	-1051(3)	-345(3)	3262(2)	67(1)	
C(123)	-1986(3)	-710(3)	1515(2)	76(1)	
C(131)	-983(3)	3500(3)	2065(3)	78(1)	
C(132)	-2266(3)	2294(3)	718(2)	87(1)	
C(133)	-2467(3)	1906(3)	2348(2)	72(1)	
C(211)	507(4)	3418(3)	-968(3)	102(2)	
C(212)	560(4)	3726(3)	452(3)	94(1)	
C(511)	3896(4)	-86(3)	667(3)	96(1)	
C(512)	3994(4)	753(3)	1949(2)	84(1)	

Tabelle 73: Bindungslängen in Å von **6a**

Atom-Atom	Länge	Atom-Atom	Länge
Mn-O	2,053(2)	Si(12)-C(123)	1,890(4)
Mn-O#1	2,051(2)	Si(13)-C(131)	1,898(4)
Mn-C(1)	2,223(3)	Si(13)-C(132)	1,875(4)
Mn-Si(1)	2,6069(9)	Si(13)-C(133)	1,906(4)
Mn-Mn#1	3,0856(8)	C(1)-N(2)	1,353(4)
O-Mn#1	2,051(2)	C(1)-N(5)	1,355(4)
Si(1)-Si(11)	2,25(2)	N(2)-C(3)	1,400(4)
Si(1)-Si(11)	2,3365(12)	N(2)-C(21)	1,487(4)
Si(1)-Si(12)	2,43(1)	C(3)-C(4)	1,343(4)
Si(1)-Si(12)	2,3464(12)	C(3)-C(31)	1,506(5)
Si(1)-Si(13)	2,34(2)	C(4)-N(5)	1,403(4)
Si(1)-Si(13)	2,3449(12)	C(4)-C(41)	1,503(5)
Si(11)-C(111)	1,889(4)	N(5)-C(51)	1,468(4)
Si(11)-C(112)	1,877(4)	C(21)-C(211)	1,507(5)
Si(11)-C(113)	1,890(4)	C(21)-C(212)	1,503(6)
Si(12)-C(121)	1,883(4)	C(51)-C(511)	1,527(5)
Si(12)-C(122)	1,889(4)	C(51)-C(512)	1,512(5)

Die Atome mit der Endung #1 wurden mit der Symmetrieoperation $(-x, -y, -z)$ erzeugt.

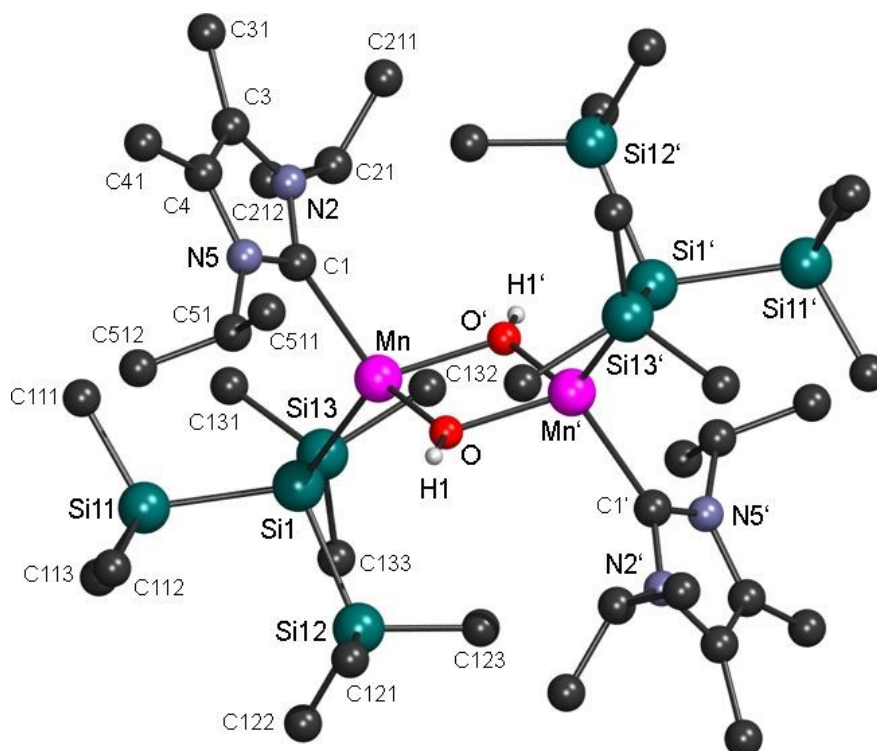


Abbildung 172: Kristallstruktur von $[\{\text{MnHyp}^{\text{Me}}\text{liPr}\}_2(\mu\text{-OH})_2]$ (**6a**)
Lagefehlordnungs-Konformer mit 93 % Anteil

Tabelle 74: Bindungswinkel in ° von **6a**

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
O-Mn-O#1	82,49(9)	C(122)-Si(12)-Si(1)	116,16(12)
O-Mn-C(1)	109,89(10)	C(123)-Si(12)-C(121)	108,3(2)
O#1-Mn-C(1)	110,73(10)	C(123)-Si(12)-C(122)	107,7(2)
O-Mn-Si(1)	118,78(7)	C(123)-Si(12)-Si(1)	109,2(1)
O#1-Mn-Si(1)	115,40(7)	C(131)-Si(13)-C(133)	106,8(2)
C(1)-Mn-Si(1)	115,22(8)	C(131)-Si(13)-Si(1)	113,1(1)
O-Mn-Mn#1	41,23(6)	C(132)-Si(13)-C(131)	106,3(2)
O#1-Mn-Mn#1	41,26(6)	C(132)-Si(13)-C(133)	106,1(2)
C(1)-Mn-Mn#1	117,49(8)	C(132)-Si(13)-Si(1)	110,1(1)
Si(1)-Mn-Mn#1	127,26(3)	C(133)-Si(13)-Si(1)	113,83(12)
Mn-O-Mn#1	97,51(9)	N(2)-C(1)-N(5)	104,8(2)
Si(11)-Si(1)-Mn	116,0(5)	N(2)-C(1)-Mn	127,4(2)
Si(11)-Si(1)-Mn	120,12(4)	N(5)-C(1)-Mn	127,8(2)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	104,10(5)	C(1)-N(2)-C(3)	111,1(2)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	103,1(6)	C(1)-N(2)-C(21)	120,5(3)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	103,67(5)	C(3)-N(2)-C(21)	128,3(3)
Si(11)-Si(1)-Si(13)	103,5(7)	C(4)-C(3)-N(2)	106,6(3)
Si(12)-Si(1)-Mn	106,74(4)	C(4)-C(3)-C(31)	128,3(3)
Si(12)-Si(1)-Mn	106,6(3)	N(2)-C(3)-C(31)	125,1(3)
Si(13)-Si(1)-Mn	115,24(4)	C(3)-C(4)-N(5)	106,7(3)
Si(13)-Si(1)-Mn	122,6(6)	C(3)-C(4)-C(41)	128,4(3)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	105,62(5)	N(5)-C(4)-C(41)	124,8(3)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	102,7(6)	C(1)-N(5)-C(4)	110,8(2)
C(111)-Si(11)-C(113)	106,7(2)	C(1)-N(5)-C(51)	121,7(2)
C(111)-Si(11)-Si(1)	111,5(2)	C(4)-N(5)-C(51)	127,5(3)
C(112)-Si(11)-C(111)	108,0(2)	N(2)-C(21)-C(212)	110,1(3)
C(112)-Si(11)-C(113)	106,0(3)	N(2)-C(21)-C(211)	114,0(3)
C(112)-Si(11)-Si(1)	111,6(2)	C(212)-C(21)-C(211)	114,9(3)
C(113)-Si(11)-Si(1)	112,8(1)	N(5)-C(51)-C(512)	112,6(3)
C(121)-Si(12)-C(122)	105,3(2)	N(5)-C(51)-C(511)	112,1(3)
C(121)-Si(12)-Si(1)	109,9(1)	C(512)-C(51)-C(511)	112,4(3)

Die Atome mit der Endung #1 wurden mit der Symmetrieoperation (-x, -y, -z) erzeugt.

Tabelle 75: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **6a**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:
 $-2\pi^2(h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12})$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn	35(1)	45(1)	38(1)	-3(1)	13(1)	-3(1)
O	50(1)	59(1)	53(1)	-3(1)	9(1)	3(1)
Si(1)	35(1)	48(1)	37(1)	-3(1)	12(1)	1(1)
Si(11)	38(1)	87(1)	48(1)	-2(1)	5(1)	-13(1)
Si(12)	52(1)	48(1)	43(1)	-2(1)	20(1)	2(1)
Si(13)	38(1)	51(1)	49(1)	-3(1)	12(1)	4(1)
C(1)	42(2)	47(2)	41(2)	-2(1)	15(1)	-6(1)
N(2)	52(2)	48(2)	43(1)	-1(1)	17(1)	-2(1)
C(3)	61(2)	54(2)	46(2)	-3(1)	24(2)	-17(2)
C(4)	46(2)	68(2)	50(2)	-8(2)	20(1)	-18(2)
N(5)	38(1)	54(2)	45(1)	-3(1)	16(1)	-6(1)
C(21)	65(2)	58(2)	76(2)	7(2)	14(2)	7(2)
C(31)	100(3)	75(3)	78(3)	7(2)	42(2)	-22(2)
C(41)	54(2)	100(3)	94(3)	-5(2)	31(2)	-18(2)
C(51)	48(2)	60(2)	62(2)	4(2)	11(2)	4(1)
C(111)	61(2)	115(4)	103(3)	-20(3)	21(2)	-36(2)
C(112)	63(3)	149(4)	97(4)	47(3)	-10(2)	2(3)
C(113)	100(4)	152(4)	54(2)	-39(3)	24(2)	-49(3)
C(121)	102(3)	62(2)	99(3)	14(2)	52(3)	25(2)
C(122)	77(3)	72(2)	59(2)	4(2)	29(2)	-4(2)
C(123)	94(3)	75(3)	60(2)	-15(2)	24(2)	-30(2)
C(131)	76(3)	58(2)	108(3)	-11(2)	35(2)	3(2)
C(132)	71(3)	120(4)	60(2)	5(2)	3(2)	33(2)
C(133)	53(2)	86(3)	83(3)	2(2)	28(2)	19(2)
C(211)	115(4)	98(3)	75(3)	13(2)	-3(3)	18(3)
C(212)	100(4)	90(3)	101(3)	5(3)	45(3)	30(2)
C(511)	113(4)	84(3)	89(3)	-19(2)	26(3)	27(3)
C(512)	93(3)	90(3)	62(2)	4(2)	10(2)	7(2)

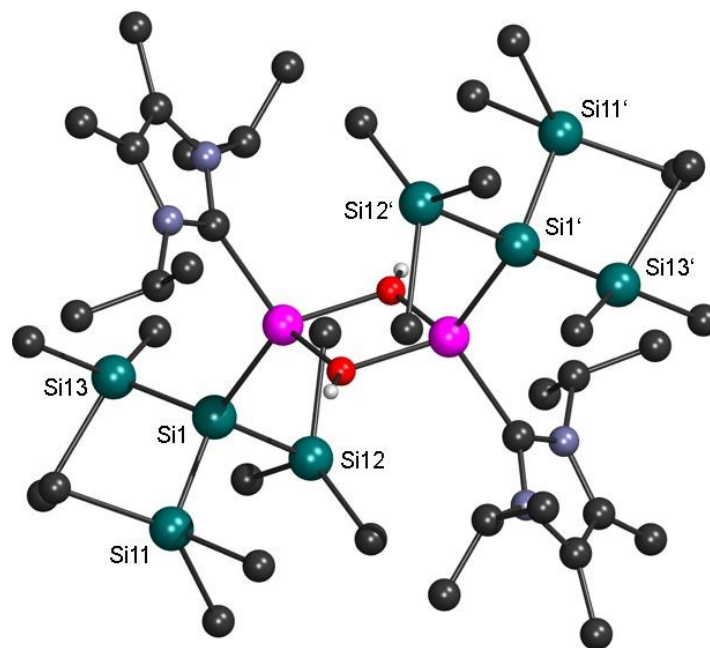


Abbildung 173: Kristallstruktur von $[\{\text{MnHyp}(\text{MeLiPr})\}_2(\mu\text{-OH})_2]$ (**6a**)
 Lagefehlordnungs-Konformer mit 7 % Anteil

Tabelle 76: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **6a**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
H(1)	1380(50)	-1280(40)	490(40)	190(20)
H(21A)	173	2507	-179	81
H(31A)	3762	3976	-26	121
H(31B)	2611	4344	-10	121
H(31C)	2768	3807	-760	121
H(41A)	4911	2805	438	121
H(41B)	4899	1664	353	121
H(41C)	5032	2142	1184	121
H(51A)	2689	185	1176	69
H(11A)	2492	2894	3320	140
H(11B)	1469	3242	2666	140
H(11C)	2315	2549	2444	140
H(11D)	2702	880	3927	163
H(11E)	2557	451	3078	163
H(11F)	1814	86	3597	163
H(11G)	1112	2276	4275	153
H(11H)	290	1407	4045	153
H(11I)	-4	2435	3650	153
H(12A)	26	-1934	2530	124
H(12B)	955	-1155	2737	124
H(12C)	424	-1440	1853	124
H(12D)	-1299	-981	3364	101
H(12E)	-1606	129	3253	101
H(12F)	-412	-180	3671	101
H(12G)	-2240	-1327	1653	114
H(12H)	-1829	-764	1012	114
H(12I)	-2533	-221	1485	114
H(13A)	-1581	3947	1917	118
H(13B)	-445	3679	1801	118
H(13C)	-673	3526	2626	118
H(13D)	-2814	2788	660	130
H(13E)	-2602	1674	556	130
H(13F)	-1794	2457	396	130
H(13G)	-3058	2361	2222	108
H(13H)	-2112	1939	2904	108
H(13I)	-2736	1256	2214	108
H(21B)	-254	3540	-1176	152
H(21C)	739	2953	-1298	152
H(21D)	899	4018	-955	152
H(21E)	686	3404	954	140
H(21F)	-167	3972	296	140
H(21G)	1059	4259	494	140
H(51B)	3442	-177	140	143
H(51C)	4049	-710	924	143
H(51D)	4560	220	646	143
H(51E)	3621	1204	2202	126
H(51F)	4675	1029	1931	126
H(51G)	4118	152	2241	126

8.3.7 Kristallstrukturdaten von [FeHyp₂(THF)₂] (**9**)Tabelle 77: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **9** mit *n*-Heptan

Summenformel	C ₃₃ H ₈₆ FeO ₂ Si ₈
Molekulargewicht [g/mol]	795,59
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P2/c</i> (13)
Elementarzellendimensionen	a = 13,837(4) Å α = 90° b = 10,350(3) Å β = 110,701(7)° c = 18,939(5) Å γ = 90°
Volumen [Å ³]	2537,1(12)
Z	2
berechnete Dichte [Mg/m ³]	1,041
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,510
F(000)	876
Kristallgröße [mm ³]	0,260 · 0,430 · 0,480
Messbereich	2,28° bis 27,90°
Messbereich des reziproken Raums	-17 ≤ h ≤ 16, -13 ≤ k ≤ 13, -24 ≤ l ≤ 24
beobachtete Reflexe / unabhängig	29913 / 5997 [R _{int} = 0,0717]
Vollständigkeit bis θ = 27,90°	98,7 %
Strukturverfeinerungsmethode	volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²
Daten / Beschränkungen / Parameter	5997 / 0 / 200
GOF an F ²	0,918
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0391, wR2 = 0,0903
Gütefaktoren (alle Daten)	R1 = 0,0697, wR2 = 0,0991
max./min. Restelektronendichte [e/Å ³]	0,459 und -0,473

Tabelle 78: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **9** mit *n*-Heptan. U_{eq} berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Fe(1)	5000	6119(1)	2500	22(1)
Si(1)	3173(1)	5205(1)	2145(1)	26(1)
Si(11)	1821(1)	6454(1)	1293(1)	32(1)
C(111)	1669(2)	6154(2)	273(1)	44(1)
C(112)	2042(2)	8249(2)	1462(1)	47(1)
C(113)	507(2)	6128(3)	1346(1)	49(1)
Si(12)	2896(1)	3147(1)	1577(1)	37(1)
C(121)	1490(2)	2698(3)	1065(2)	56(1)
C(122)	3456(2)	1824(2)	2292(2)	60(1)
C(123)	3558(2)	3022(3)	865(2)	57(1)
Si(13)	2640(1)	4922(1)	3189(1)	37(1)
C(131)	1492(2)	3817(3)	2997(1)	54(1)
C(132)	2276(2)	6487(3)	3534(2)	57(1)
C(133)	3695(2)	4175(3)	4021(1)	66(1)
O(1)	5048(1)	7588(1)	3289(1)	34(1)
C(11)	4343(2)	8670(2)	3168(1)	48(1)
C(12)	4695(3)	9390(3)	3896(2)	83(1)
C(13)	5183(3)	8409(3)	4473(2)	87(1)
C(14)	5521(2)	7361(3)	4093(1)	51(1)
kokristallisiertes <i>n</i> -Heptan				
C(1)	1830(6)	10044(5)	-489(3)	178(3)
C(2)	1222(6)	9799(6)	-1124(4)	228(4)
C(3)	617(4)	9992(4)	-1817(2)	117(2)
C(4)	0	9758(8)	-2500	195(5)

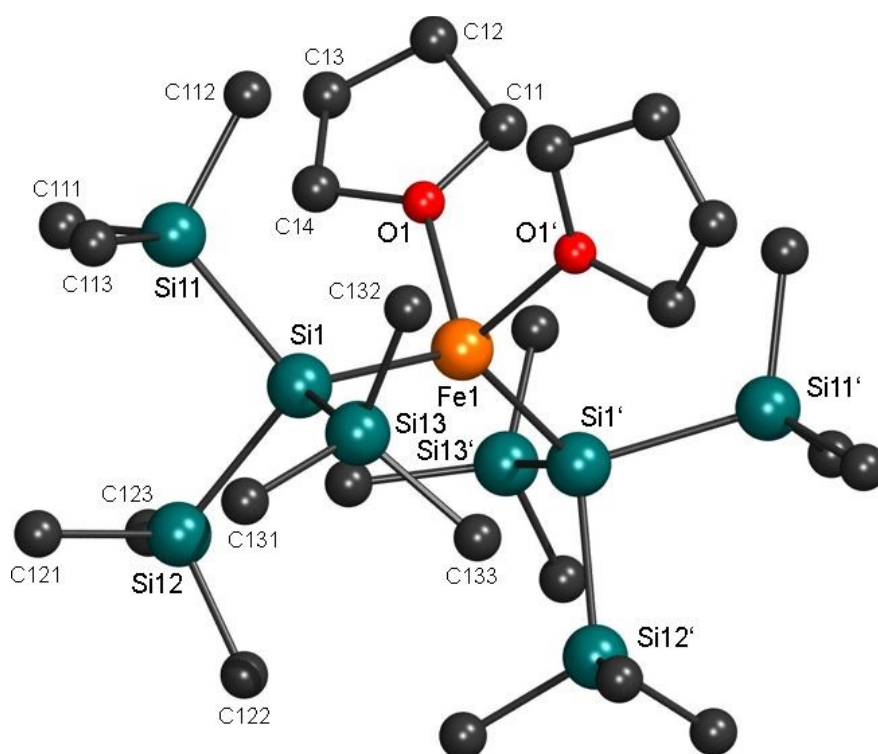


Abbildung 174: Kristallstruktur von $[\text{FeHyp}_2(\text{THF})_2]$ (**9**)

Tabelle 79: Bindungslängen in Å von **9** mit *n*-Heptan

Atom-Atom	Länge	Atom-Atom	Länge
Fe(1)-O(1)	2,116(1)	Si(13)-C(131)	1,886(3)
Fe(1)-O(1)#1	2,116(1)	Si(13)-C(132)	1,881(3)
Fe(1)-Si(1)	2,5568(9)	Si(13)-C(133)	1,894(3)
Fe(1)-Si(1)#1	2,5568(9)	O(1)-C(14)	1,448(2)
Si(1)-Si(11)	2,3749(9)	O(1)-C(11)	1,450(3)
Si(1)-Si(12)	2,3550(10)	C(11)-C(12)	1,488(3)
Si(1)-Si(13)	2,3599(10)	C(12)-C(13)	1,470(4)
Si(11)-C(111)	1,893(2)	C(14)-C(13)	1,468(4)
Si(11)-C(112)	1,891(3)	kokristallisiertes <i>n</i> -Heptan	
Si(11)-C(113)	1,887(2)	C(1)-C(2)	1,226(6)
Si(12)-C(121)	1,899(3)	C(2)-C(3)	1,300(6)
Si(12)-C(122)	1,889(3)	C(3)-C(4)	1,296(5)
Si(12)-C(123)	1,884(3)	C(4)-C(3)#2	1,296(5)

Die Atome mit der Endung #1 wurden mit der Symmetrieoperation $(-x+1, y, -z+1/2)$ erzeugt, die Atome mit der Endung #2 mit der Symmetrieoperation $(-x, y, -z-1/2)$.

Tabelle 80: Bindungswinkel in ° von **9** mit *n*-Heptan

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
O(1)#1-Fe(1)-O(1)	88,14(8)	C(123)-Si(12)-C(121)	106,7(1)
O(1)#1-Fe(1)-Si(1)	107,37(4)	C(123)-Si(12)-C(122)	106,5(1)
O(1)#1-Fe(1)-Si(1)#1	103,48(4)	C(123)-Si(12)-Si(1)	110,29(9)
O(1)-Fe(1)-Si(1)	103,48(4)	C(131)-Si(13)-C(133)	105,2(1)
O(1)-Fe(1)-Si(1)#1	107,37(4)	C(131)-Si(13)-Si(1)	113,87(8)
Si(1)-Fe(1)-Si(1)#1	136,57(3)	C(132)-Si(13)-C(131)	106,16(12)
Si(11)-Si(1)-Fe(1)	116,44(3)	C(132)-Si(13)-C(133)	106,6(1)
Si(12)-Si(1)-Fe(1)	116,17(3)	C(132)-Si(13)-Si(1)	112,70(9)
Si(12)-Si(1)-Si(11)	102,73(3)	C(133)-Si(13)-Si(1)	111,78(9)
Si(12)-Si(1)-Si(13)	102,81(3)	C(11)-O(1)-Fe(1)	126,3(1)
Si(13)-Si(1)-Fe(1)	113,45(3)	C(13)-C(12)-C(11)	104,9(2)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	103,44(4)	C(14)-C(13)-C(12)	106,7(2)
C(111)-Si(11)-Si(1)	112,36(8)	C(14)-O(1)-C(11)	108,6(2)
C(112)-Si(11)-C(111)	106,66(11)	C(14)-O(1)-Fe(1)	121,1(1)
C(112)-Si(11)-Si(1)	112,25(8)	O(1)-C(11)-C(12)	105,0(2)
C(113)-Si(11)-C(111)	105,28(11)	O(1)-C(14)-C(13)	107,0(2)
C(113)-Si(11)-C(112)	105,55(12)	kokristallisiertes <i>n</i> -Heptan	
C(113)-Si(11)-Si(1)	114,12(8)	C(1)-C(2)-C(3)	158,9(7)
C(121)-Si(12)-Si(1)	115,24(9)	C(3)-C(4)-C(3)#2	158,4(8)
C(122)-Si(12)-C(121)	106,0(1)	C(4)-C(3)-C(2)	160,3(6)
C(122)-Si(12)-Si(1)	111,64(10)		

Die Atome mit der Endung #1 wurden mit der Symmetrieoperation $(-x+1, y, -z+1/2)$ erzeugt, die Atome mit der Endung #2 mit der Symmetrieoperation $(-x, y, -z-1/2)$.

Tabelle 81: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **9** mit *n*-Heptan. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12})$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Fe(1)	22(1)	24(1)	20(1)	0	7(1)	0
Si(1)	21(1)	33(1)	24(1)	4(1)	6(1)	1(1)
Si(11)	24(1)	41(1)	27(1)	4(1)	4(1)	4(1)
C(111)	40(1)	58(2)	28(1)	2(1)	2(1)	-1(1)
C(112)	48(2)	44(2)	44(1)	6(1)	8(1)	10(1)
C(113)	26(1)	70(2)	47(2)	9(1)	7(1)	8(1)
Si(12)	32(1)	32(1)	43(1)	0(1)	10(1)	-2(1)
C(121)	41(2)	52(2)	64(2)	-9(1)	7(1)	-11(1)
C(122)	61(2)	41(2)	74(2)	12(1)	17(2)	4(1)
C(123)	59(2)	56(2)	61(2)	-14(1)	27(2)	-1(1)
Si(13)	26(1)	59(1)	29(1)	9(1)	11(1)	1(1)
C(131)	41(2)	73(2)	56(2)	9(1)	27(1)	-6(1)
C(132)	52(2)	79(2)	48(2)	-9(1)	29(1)	-5(2)
C(133)	41(2)	117(3)	39(2)	31(2)	14(1)	12(2)
O(1)	43(1)	32(1)	21(1)	-3(1)	5(1)	12(1)
C(11)	61(2)	42(2)	40(1)	2(1)	18(1)	21(1)
C(12)	124(3)	56(2)	58(2)	-22(2)	20(2)	29(2)
C(13)	122(3)	95(3)	35(2)	-17(2)	16(2)	36(2)
C(14)	63(2)	62(2)	21(1)	-1(1)	6(1)	17(1)
kokristallisiertes <i>n</i> -Heptan						
C(1)	279(9)	124(5)	105(4)	3(3)	33(5)	-61(5)
C(2)	286(9)	127(5)	141(6)	-15(4)	-85(6)	13(5)
C(3)	177(5)	67(3)	93(3)	-6(2)	30(3)	1(3)
C(4)	202(10)	130(7)	165(9)	0	-45(7)	0

Tabelle 82: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **9** mit *n*-Heptan, sowie Besetzungsfaktoren *k* teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
H(11C)	1105	6689	-56	67	
H(11D)	1510	5240	151	67	
H(11E)	2313	6378	197	67	
H(11F)	1468	8726	1099	71	
H(11G)	2690	8494	1397	71	
H(11H)	2083	8457	1976	71	
H(11I)	-9	6676	981	74	
H(11J)	520	6321	1856	74	
H(11K)	326	5218	1229	74	
H(12C)	1450	1831	849	84	
H(12D)	1172	3322	660	84	
H(12E)	1121	2710	1422	84	
H(12F)	3326	984	2038	91	
H(12G)	3129	1847	2675	91	
H(12H)	4202	1956	2536	91	
H(12I)	3437	2162	634	86	
H(12J)	4302	3160	1118	86	
H(12K)	3279	3680	473	86	
H(13C)	1315	3744	3452	81	
H(13D)	1663	2960	2854	81	
H(13E)	903	4172	2584	81	
H(13F)	2062	6317	3966	85	
H(13G)	1703	6888	3128	85	
H(13H)	2871	7071	3687	85	
H(13I)	3448	4075	4443	99	
H(13J)	4304	4737	4175	99	
H(13K)	3879	3326	3877	99	
H(11A)	3624	8364	3043	57	
H(11B)	4378	9225	2752	57	
H(12A)	5197	10071	3895	100	
H(12B)	4102	9797	3987	100	
H(13A)	5781	8783	4881	105	
H(13B)	4683	8081	4696	105	
H(14A)	6284	7362	4246	61	
H(14B)	5301	6515	4227	61	
kokristallisiertes <i>n</i> -Heptan					
H(1A)	1700	9466	-122	268	
H(1B)	1738	10942	-362	268	
H(1C)	2539	9920	-474	268	
H(2A)	709	9338	-961	274	
H(2B)	1630	9091	-1233	274	
H(3A)	167	10635	-1699	141	
H(3B)	1109	10533	-1961	141	
H(4A)	-467	9165	-2363	234	0,5
H(4B)	467	9165	-2637	234	0,5

8.3.8 Kristallstrukturdaten von [FeHyp₂(TMEDA)] (**10**)Tabelle 83: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **10**

Summenformel	C ₂₄ H ₇₀ FeN ₂ Si ₈
Molekulargewicht [g/mol]	667,39
Temperatur [K]	143(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)
Elementarzellendimensionen	<i>a</i> = 13,524(3) Å α = 90° <i>b</i> = 16,969(4) Å β = 106,743(7)° <i>c</i> = 18,906(5) Å γ = 90°
Volumen [Å ³]	4155(2)
Z	4
berechnete Dichte [Mg/m ³]	1,067
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,609
F(000)	1464
Kristallgröße [mm ³]	0,55 · 0,21 · 0,06
Messbereich	2,344° bis 27,990°
Messbereich des reziproken Raums	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
beobachtete Reflexe / unabhängig	9924 / 9924
Vollständigkeit bis $\theta = 25,242^\circ$	99,8 %
Strukturverfeinerungsmethode	volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²
Daten / Beschränkungen / Parameter	9924 / 0 / 317
GOF an F ²	1,025
Gütefaktoren [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R1 = 0,0597, wR2 = 0,1863
Gütefaktoren (alle Daten)	R1 = 0,0914, wR2 = 0,2055
max./min. Restelektronendichte [e/Å ³]	1,022 und -0,397

Tabelle 84: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **10**. U_{eq} berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Fe(1)	1999(1)	7851(1)	1626(1)	16(1)
Si(1)	44(1)	7535(1)	1015(1)	18(1)
Si(2)	3584(1)	6929(1)	2036(1)	19(1)
Si(11)	-475(1)	7521(1)	-291(1)	25(1)
Si(12)	-1255(1)	8349(1)	1238(1)	22(1)
Si(13)	-523(1)	6309(1)	1341(1)	24(1)
Si(21)	5260(1)	7402(1)	2674(1)	27(1)
Si(22)	3362(1)	6006(1)	2904(1)	26(1)
Si(23)	3912(1)	6146(1)	1096(1)	28(1)
C(111)	594(4)	7210(4)	-676(3)	39(1)
C(112)	-919(4)	8515(3)	-720(2)	37(1)
C(113)	-1575(4)	6820(4)	-711(3)	40(1)
C(121)	-1431(4)	8159(3)	2180(3)	31(1)
C(122)	-970(4)	9430(3)	1167(2)	32(1)
C(123)	-2585(3)	8221(4)	566(3)	40(1)
C(131)	-74(4)	6185(3)	2373(3)	37(1)
C(132)	-1964(4)	6152(3)	1083(3)	37(1)
C(133)	-20(4)	5459(3)	903(3)	40(1)
C(211)	5418(4)	7631(4)	3679(3)	38(1)
C(212)	5670(4)	8323(3)	2278(3)	37(1)
C(213)	6308(4)	6665(4)	2666(3)	43(1)
C(221)	2794(4)	6479(3)	3603(3)	38(1)
C(222)	2474(4)	5198(3)	2437(3)	40(1)
C(223)	4567(4)	5489(4)	3470(3)	49(2)
C(231)	4715(4)	5244(3)	1422(3)	43(1)
C(232)	2688(5)	5769(5)	439(3)	60(2)
C(233)	4602(6)	6726(4)	526(4)	63(2)
N(31)	2174(3)	8775(2)	2495(2)	22(1)
N(32)	2459(3)	8861(2)	1040(2)	21(1)
C(31)	3143(3)	8675(3)	3085(2)	29(1)
C(32)	1309(3)	8762(3)	2826(3)	31(1)
C(33)	2173(3)	9542(3)	2119(2)	26(1)
C(34)	2841(3)	9490(3)	1597(2)	27(1)
C(35)	1569(4)	9161(3)	455(3)	33(1)
C(36)	3275(4)	8650(3)	702(2)	31(1)

Tabelle 85: Bindungslängen in Å von **10**

Atom-Atom	Länge	Atom-Atom	Länge
Fe(1)-N(31)	2,232(4)	Si(13)-C(133)	1,884(5)
Fe(1)-N(32)	2,223(4)	Si(21)-C(211)	1,890(5)
Fe(1)-Si(1)	2,618(1)	Si(21)-C(212)	1,883(5)
Fe(1)-Si(2)	2,586(1)	Si(21)-C(213)	1,894(5)
Si(1)-Si(11)	2,365(2)	Si(22)-C(221)	1,887(5)
Si(1)-Si(12)	2,367(2)	Si(22)-C(222)	1,868(5)
Si(1)-Si(13)	2,360(2)	Si(22)-C(223)	1,888(5)
Si(2)-Si(21)	2,380(2)	Si(23)-C(231)	1,875(5)
Si(2)-Si(22)	2,349(2)	Si(23)-C(232)	1,874(6)
Si(2)-Si(23)	2,361(2)	Si(23)-C(233)	1,892(6)
Si(11)-C(111)	1,872(5)	N(31)-C(31)	1,466(6)
Si(11)-C(112)	1,894(6)	N(31)-C(32)	1,479(5)
Si(11)-C(113)	1,892(5)	N(31)-C(33)	1,483(6)
Si(12)-C(121)	1,890(5)	N(32)-C(34)	1,484(6)
Si(12)-C(122)	1,886(5)	N(32)-C(35)	1,472(5)
Si(12)-C(123)	1,892(5)	N(32)-C(36)	1,471(5)
Si(13)-C(131)	1,881(5)	C(33)-C(34)	1,520(6)
Si(13)-C(132)	1,887(5)		

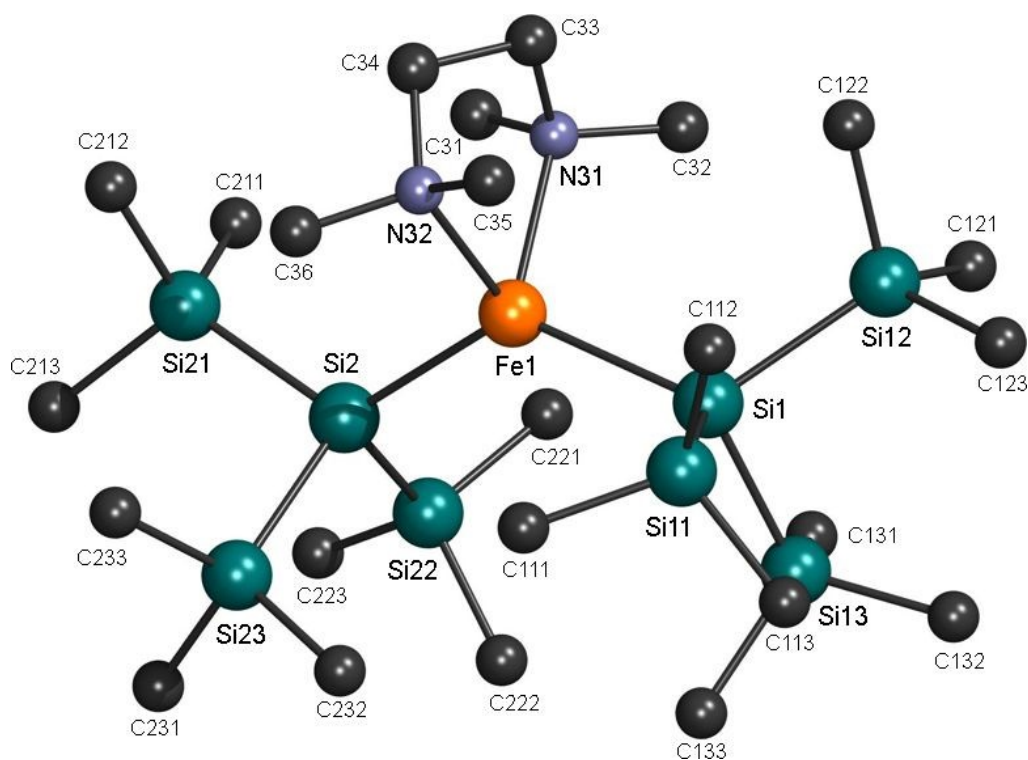
Abbildung 175: Kristallstruktur von [FeHyp₂(TMEDA)] (**10**)

Tabelle 86: Bindungswinkel in ° von 10

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
N(31)-Fe(1)-Si(1)	110,37(9)	C(133)-Si(13)-C(132)	104,8(2)
N(31)-Fe(1)-Si(2)	107,53(10)	C(133)-Si(13)-Si(1)	112,0(2)
N(32)-Fe(1)-N(31)	80,8(1)	C(211)-Si(21)-C(213)	106,0(3)
N(32)-Fe(1)-Si(1)	109,26(9)	C(211)-Si(21)-Si(2)	113,2(2)
N(32)-Fe(1)-Si(2)	106,82(9)	C(212)-Si(21)-C(211)	105,6(3)
Si(11)-Si(1)-Fe(1)	114,91(5)	C(212)-Si(21)-C(213)	103,8(2)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	100,35(6)	C(212)-Si(21)-Si(2)	115,1(2)
Si(12)-Si(1)-Fe(1)	120,59(6)	C(213)-Si(21)-Si(2)	112,2(2)
Si(13)-Si(1)-Fe(1)	115,37(5)	C(221)-Si(22)-C(223)	105,1(3)
Si(13)-Si(1)-Si(11)	104,03(6)	C(221)-Si(22)-Si(2)	111,5(2)
Si(13)-Si(1)-Si(12)	98,89(6)	C(222)-Si(22)-C(221)	107,9(2)
Si(2)-Fe(1)-Si(1)	130,73(5)	C(222)-Si(22)-C(223)	105,0(3)
Si(21)-Si(2)-Fe(1)	122,25(6)	C(222)-Si(22)-Si(2)	110,7(2)
Si(22)-Si(2)-Fe(1)	110,55(5)	C(223)-Si(22)-Si(2)	116,2(2)
Si(22)-Si(2)-Si(21)	99,57(6)	C(231)-Si(23)-C(233)	106,1(3)
Si(22)-Si(2)-Si(23)	103,95(7)	C(231)-Si(23)-Si(2)	115,4(2)
Si(23)-Si(2)-Fe(1)	115,71(6)	C(232)-Si(23)-C(231)	104,8(3)
Si(23)-Si(2)-Si(21)	102,31(6)	C(232)-Si(23)-C(233)	106,7(3)
C(111)-Si(11)-C(112)	105,6(2)	C(232)-Si(23)-Si(2)	111,7(2)
C(111)-Si(11)-C(113)	105,2(2)	C(233)-Si(23)-Si(2)	111,5(2)
C(111)-Si(11)-Si(1)	112,3(2)	C(31)-N(31)-C(32)	108,6(3)
C(112)-Si(11)-Si(1)	113,6(2)	C(31)-N(31)-C(33)	110,1(3)
C(113)-Si(11)-C(112)	105,4(3)	C(31)-N(31)-Fe(1)	111,1(3)
C(113)-Si(11)-Si(1)	113,9(2)	C(32)-N(31)-C(33)	108,9(4)
C(121)-Si(12)-C(123)	105,0(2)	C(32)-N(31)-Fe(1)	111,9(3)
C(121)-Si(12)-Si(1)	111,7(2)	C(33)-N(31)-Fe(1)	106,2(2)
C(122)-Si(12)-C(121)	108,5(2)	C(34)-N(32)-Fe(1)	106,9(2)
C(122)-Si(12)-C(123)	103,8(2)	C(35)-N(32)-C(34)	109,1(4)
C(122)-Si(12)-Si(1)	112,2(2)	C(35)-N(32)-Fe(1)	110,9(3)
C(123)-Si(12)-Si(1)	115,1(2)	C(36)-N(32)-C(34)	109,3(3)
C(131)-Si(13)-C(132)	104,6(2)	C(36)-N(32)-C(35)	108,1(3)
C(131)-Si(13)-C(133)	108,7(2)	C(36)-N(32)-Fe(1)	112,5(3)
C(131)-Si(13)-Si(1)	109,7(2)	N(31)-C(33)-C(34)	109,9(4)
C(132)-Si(13)-Si(1)	116,5(2)	N(32)-C(34)-C(33)	110,6(3)

Tabelle 87: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **10**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:
 $-2\pi^2(h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12})$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Fe(1)	17(1)	14(1)	17(1)	1(1)	5(1)	0(1)
Si(1)	18(1)	20(1)	16(1)	-1(1)	5(1)	2(1)
Si(2)	18(1)	16(1)	22(1)	2(1)	7(1)	2(1)
Si(11)	24(1)	35(1)	16(1)	-3(1)	6(1)	4(1)
Si(12)	22(1)	25(1)	21(1)	-1(1)	7(1)	6(1)
Si(13)	26(1)	21(1)	27(1)	-3(1)	11(1)	-2(1)
Si(21)	19(1)	24(1)	35(1)	3(1)	4(1)	1(1)
Si(22)	32(1)	20(1)	28(1)	6(1)	12(1)	3(1)
Si(23)	34(1)	24(1)	29(1)	0(1)	14(1)	8(1)
C(111)	38(3)	55(4)	26(2)	-6(2)	12(2)	9(2)
C(112)	38(3)	48(4)	23(2)	6(2)	4(2)	12(2)
C(113)	33(3)	58(4)	24(2)	-10(2)	-1(2)	-6(2)
C(121)	34(2)	31(3)	34(2)	-3(2)	20(2)	5(2)
C(122)	37(3)	30(3)	27(2)	6(2)	8(2)	13(2)
C(123)	22(2)	55(4)	41(3)	0(3)	3(2)	10(2)
C(131)	48(3)	31(3)	35(3)	7(2)	18(2)	9(2)
C(132)	31(2)	33(3)	51(3)	-5(2)	18(2)	-9(2)
C(133)	48(3)	27(3)	48(3)	-12(2)	20(2)	4(2)
C(211)	27(2)	47(4)	31(2)	-2(2)	-4(2)	2(2)
C(212)	23(2)	31(3)	57(3)	-1(2)	11(2)	-6(2)
C(213)	21(2)	42(4)	62(4)	5(3)	9(2)	7(2)
C(221)	53(3)	34(3)	35(3)	-3(2)	25(2)	-8(2)
C(222)	49(3)	25(3)	55(3)	-3(2)	28(3)	-5(2)
C(223)	54(3)	36(4)	50(3)	17(3)	5(3)	10(3)
C(231)	50(3)	29(3)	53(3)	0(2)	22(3)	18(2)
C(232)	49(3)	73(5)	48(3)	-29(3)	0(3)	11(3)
C(233)	101(5)	47(4)	68(4)	5(3)	67(4)	8(4)
N(31)	24(2)	20(2)	23(2)	-3(1)	11(1)	-4(1)
N(32)	23(2)	19(2)	23(2)	2(1)	11(1)	2(1)
C(31)	31(2)	26(3)	28(2)	-3(2)	6(2)	-6(2)
C(32)	34(2)	34(3)	29(2)	-4(2)	17(2)	-6(2)
C(33)	32(2)	19(2)	30(2)	-1(2)	13(2)	-1(2)
C(34)	33(2)	19(2)	33(2)	4(2)	13(2)	-9(2)
C(35)	34(3)	30(3)	31(2)	11(2)	4(2)	5(2)
C(36)	32(2)	40(3)	28(2)	4(2)	18(2)	1(2)

Tabelle 88: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **10**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
H(11A)	346	7213	-1217	59
H(11B)	823	6678	-503	59
H(11C)	1174	7578	-511	59
H(11D)	-1122	8469	-1259	56
H(11E)	-354	8897	-560	56
H(11F)	-1511	8695	-562	56
H(11G)	-1748	6845	-1251	60
H(11H)	-2180	6971	-554	60
H(11I)	-1368	6282	-545	60
H(12A)	-1973	8504	2253	46
H(12B)	-782	8265	2562	46
H(12C)	-1629	7607	2212	46
H(12D)	-1526	9744	1263	47
H(12E)	-923	9545	670	47
H(12F)	-314	9561	1532	47
H(12G)	-3071	8579	700	61
H(12H)	-2814	7675	586	61
H(12I)	-2559	8341	65	61
H(13A)	-310	5675	2506	55
H(13B)	-360	6610	2606	55
H(13C)	682	6206	2544	55
H(13D)	-2110	5627	1243	56
H(13E)	-2255	6196	546	56
H(13F)	-2276	6553	1325	56
H(13G)	-271	4962	1051	60
H(13H)	737	5463	1066	60
H(13I)	-263	5510	364	60
H(21A)	6120	7822	3912	56
H(21B)	5297	7152	3931	56
H(21C)	4919	8036	3715	56
H(21D)	6365	8473	2574	56
H(21E)	5186	8750	2287	56
H(21F)	5670	8224	1767	56
H(21G)	6983	6884	2934	64
H(21H)	6294	6553	2155	64
H(21I)	6190	6176	2906	64
H(22A)	2711	6080	3957	57
H(22B)	2120	6707	3349	57
H(22C)	3258	6896	3867	57
H(22D)	2391	4820	2807	60
H(22E)	2766	4930	2084	60
H(22F)	1800	5421	2175	60
H(22G)	4388	5120	3812	73
H(22H)	5060	5880	3750	73
H(22I)	4880	5200	3140	73
H(23A)	4810	4959	995	64
H(23B)	4364	4902	1691	64
H(23C)	5390	5399	1749	64
H(23D)	2853	5447	57	89
H(23E)	2254	6215	207	89
H(23F)	2316	5447	709	89
H(23G)	4727	6385	142	94
H(23H)	5263	6919	846	94
H(23I)	4174	7175	295	94
H(31A)	3201	9087	3458	43
H(31B)	3727	8714	2877	43

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
H(31C)	3150	8156	3314	43
H(32A)	1414	9174	3204	46
H(32B)	1281	8246	3053	46
H(32C)	659	8858	2442	46
H(33A)	2444	9958	2492	31
H(33B)	1458	9684	1838	31
H(34A)	2831	10002	1344	33
H(34B)	3564	9376	1883	33
H(35A)	1789	9605	205	49
H(35B)	1032	9338	673	49
H(35C)	1293	8741	97	49
H(36A)	3451	9112	451	47
H(36B)	3030	8226	343	47
H(36C)	3889	8473	1087	47

8.3.9 Kristallstrukturdaten von [FeClHyp(TMEDA)] (**11**)Tabelle 89: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **11**

Summenformel	C ₁₅ H ₄₃ ClFeN ₂ Si ₄	
Molekulargewicht [g/mol]	455,17	
Temperatur [K]	173(2)	
Wellenlänge [Å]	0,71073	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>Pn</i> (7)	
Elementarzellendimensionen	a = 9,60(1) Å	α = 90°
	b = 11,14(2) Å	β = 93,39(4)°
	c = 13,00(2) Å	γ = 90°
Volumen [Å ³]	1387(3)	
Z	2	
berechnete Dichte [Mg/m ³]	1,090	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,814	
F(000)	492	
Messbereich	2,409° bis 24,000°	
Messbereich des reziproken Raums	-10 ≤ h ≤ 10, 0 ≤ k ≤ 12, 0 ≤ l ≤ 14	
beobachtete Reflexe / unabhängig	2175 / 2175	
Vollständigkeit bis θ = 25,242°	85,9 %	
Strukturverfeinerungsmethode	volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²	
Daten / Beschränkungen / Parameter	2175 / 43 / 224	
GOF an F ²	1,078	
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0838, wR2 = 0,1561	
Gütefaktoren (alle Daten)	R1 = 0,1822, wR2 = 0,1888	
Absoluter Strukturparameter	0,09(8)	
max./min. Restelektronendichte [e/Å ³]	0,450 und -0,431	

Tabelle 90: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **11**, sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen. U_{eq} berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
Si(1)	8344(14)	7567(4)	3166(8)	41(1)	
Si(11)	9213(15)	8608(5)	1778(9)	61(2)	
Si(12)	9382(15)	8423(6)	4674(9)	56(2)	
Si(13)	5980(15)	8037(6)	3118(9)	65(2)	
C(111)	8130(40)	8350(20)	620(20)	122(14)	
C(112)	9350(40)	10320(18)	2000(20)	123(12)	
C(113)	11010(30)	8100(20)	1580(30)	111(12)	
C(121)	11290(30)	8550(30)	4630(20)	108(10)	
C(122)	8750(40)	9959(19)	4920(20)	106(10)	
C(123)	9130(30)	7530(20)	5844(17)	95(9)	
C(131)	5310(30)	7670(30)	4360(30)	121(13)	
C(132)	5550(30)	9690(20)	2860(30)	106(10)	
C(133)	5040(40)	7180(30)	2110(30)	144(14)	
Fe(1)	8621(19)	5434(3)	2680(13)	56(3)	0,74584
Cl(1)	7980(20)	4835(13)	1066(12)	108(7)	0,74584
N(1)	7690(30)	4100(20)	3735(19)	76(7)	0,74584
N(2)	10540(20)	4510(20)	3124(17)	65(7)	0,74584
C(1)	8700(30)	3200(20)	3860(30)	93(12)	0,74584
C(2)	10260(30)	3720(30)	3920(20)	106(14)	0,74584
C(11)	7560(40)	4660(30)	4840(30)	127(16)	0,74584
C(12)	6320(30)	3680(40)	3510(40)	150(20)	0,74584
C(21)	11820(40)	5300(30)	3500(30)	102(13)	0,74584
C(22)	11110(50)	3980(40)	2260(30)	190(30)	0,74584
Fe(2)	8310(40)	5383(7)	2820(20)	57(4)	0,25416
Cl(2)	7240(50)	4830(40)	1300(20)	111(18)	0,25416
N(1B)	7270(30)	4230(40)	3950(30)	78(11)	0,25416
N(2B)	10000(40)	4120(40)	3050(30)	63(11)	0,25416
C(1B)	8430(40)	3730(60)	4500(30)	160(60)	0,25416
C(2B)	9620(30)	3290(30)	3780(30)	-1(12)	0,25416
C(11B)	6710(60)	3230(50)	3180(40)	26(17)	0,25416
C(12B)	6110(50)	4440(70)	4530(50)	120(50)	0,25416
C(21B)	11240(60)	4890(50)	3520(40)	50(20)	0,25416
C(22B)	10650(60)	3630(50)	2200(30)	27(18)	0,25416

Tabelle 91: Bindungslängen in Å von **11**

Atom-Atom	Länge	Atom-Atom	Länge
Fe(1)-Cl(1)	2,254(9)	Si(13)-C(132)	1,91(2)
Fe(1)-N(1)	2,25(2)	Si(13)-C(133)	1,82(3)
Fe(1)-N(2)	2,16(2)	N(1)-C(1)	1,40(3)
Fe(1)-Si(1)	2,477(6)	N(1)-C(11)	1,57(3)
Fe(2)-Cl(2)	2,253(10)	N(1)-C(12)	1,40(3)
Fe(2)-N(1B)	2,23(3)	N(1B)-C(1B)	1,40(3)
Fe(2)-N(2B)	2,15(3)	N(1B)-C(11B)	1,57(3)
Si(1)-Si(11)	2,339(8)	N(1B)-C(12B)	1,40(3)
Si(1)-Si(12)	2,348(8)	N(2)-C(2)	1,40(3)
Si(1)-Si(13)	2,325(9)	N(2)-C(21)	1,57(3)
Si(11)-C(111)	1,81(3)	N(2)-C(22)	1,40(3)
Si(11)-C(112)	1,93(2)	N(2B)-C(2B)	1,40(3)
Si(11)-C(113)	1,84(3)	N(2B)-C(21B)	1,56(3)
Si(12)-C(121)	1,84(3)	N(2B)-C(22B)	1,40(3)
Si(12)-C(122)	1,85(2)	C(1)-C(2)	1,60(4)
Si(12)-C(123)	1,84(2)	C(1B)-C(2B)	1,60(4)
Si(13)-C(131)	1,82(3)		

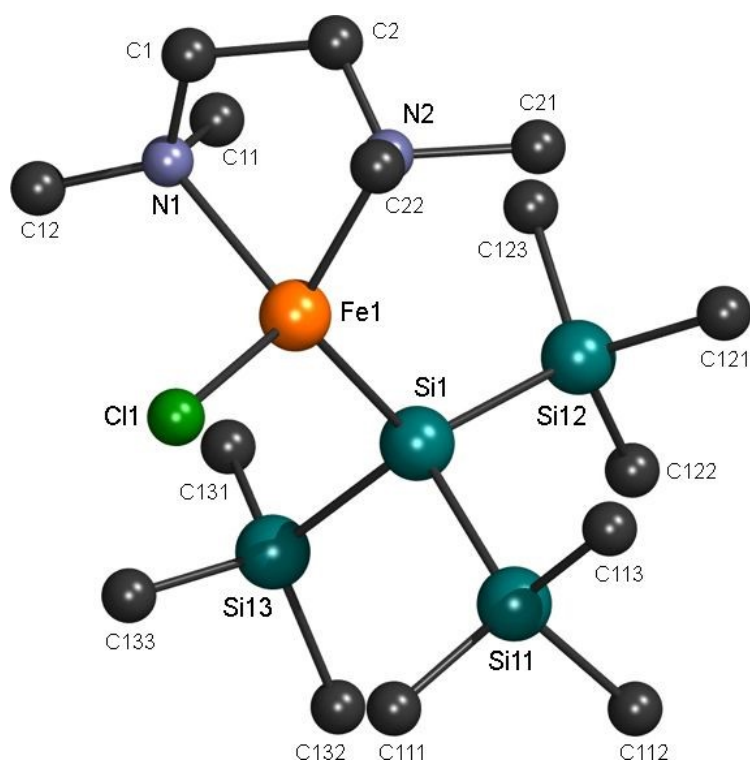
Abbildung 176: Kristallstruktur von [FeClHyp(TMEDA)] (**11**)
Lagefehlordnungs-Konformer mit 75 % Anteil

Tabelle 92: Bindungswinkel in ° von **11**

Atom-Atom-Atom	Winkel	Atom-Atom-Atom	Winkel
Cl(1)-Fe(1)-Si(1)	119,6(5)	Si(13)-Si(1)-Si(11)	105,0(3)
N(1)-Fe(1)-Cl(1)	105,9(8)	Si(13)-Si(1)-Si(12)	107,2(3)
N(1)-Fe(1)-Si(1)	115,3(8)	C(1)-N(1)-C(11)	106(2)
N(1B)-Fe(2)-Cl(2)	103(2)	C(1)-N(1)-C(12)	115(2)
N(2)-Fe(1)-Cl(1)	106,8(8)	C(1)-N(1)-Fe(1)	104(2)
N(2)-Fe(1)-N(1)	83,5(9)	C(11)-N(1)-Fe(1)	110(2)
N(2)-Fe(1)-Si(1)	119,5(8)	C(11B)-N(1B)-Fe(2)	98(3)
N(2B)-Fe(2)-Cl(2)	104(2)	C(12)-N(1)-C(11)	101(3)
N(2B)-Fe(2)-N(1B)	83,9(11)	C(12)-N(1)-Fe(1)	120(2)
C(111)-Si(11)-C(112)	108,3(12)	C(12B)-N(1B)-C(11B)	102(3)
C(111)-Si(11)-C(113)	110(2)	C(12B)-N(1B)-Fe(2)	131(3)
C(111)-Si(11)-Si(1)	110,6(9)	C(1B)-N(1B)-C(11B)	106(2)
C(112)-Si(11)-Si(1)	113,4(8)	C(1B)-N(1B)-C(12B)	115(3)
C(113)-Si(11)-C(112)	105(1)	C(1B)-N(1B)-Fe(2)	101(2)
C(113)-Si(11)-Si(1)	109,5(9)	C(2)-N(2)-C(21)	108(2)
C(121)-Si(12)-C(122)	106(1)	C(2)-N(2)-C(22)	115(2)
C(121)-Si(12)-C(123)	104(1)	C(2)-N(2)-Fe(1)	107(2)
C(121)-Si(12)-Si(1)	112,3(9)	C(21)-N(2)-Fe(1)	117(2)
C(122)-Si(12)-Si(1)	113,2(8)	C(21B)-N(2B)-Fe(2)	104(4)
C(123)-Si(12)-C(122)	107,0(12)	C(22)-N(2)-C(21)	99(2)
C(123)-Si(12)-Si(1)	113,6(9)	C(22)-N(2)-Fe(1)	111(2)
C(131)-Si(13)-C(132)	107(2)	C(22B)-N(2B)-C(21B)	99(2)
C(131)-Si(13)-C(133)	110(2)	C(22B)-N(2B)-Fe(2)	121(3)
C(131)-Si(13)-Si(1)	108,7(9)	C(2B)-N(2B)-C(21B)	108(2)
C(132)-Si(13)-Si(1)	114,9(9)	C(2B)-N(2B)-C(22B)	115(2)
C(133)-Si(13)-C(132)	107(2)	C(2B)-N(2B)-Fe(2)	108(2)
C(133)-Si(13)-Si(1)	110(1)	N(1)-C(1)-C(2)	113(2)
Si(11)-Si(1)-Fe(1)	103,3(4)	N(1B)-C(1B)-C(2B)	113(2)
Si(11)-Si(1)-Si(12)	106,8(3)	N(2)-C(2)-C(1)	115(2)
Si(12)-Si(1)-Fe(1)	123,8(4)	N(2B)-C(2B)-C(1B)	115(2)
Si(13)-Si(1)-Fe(1)	109,2(4)		

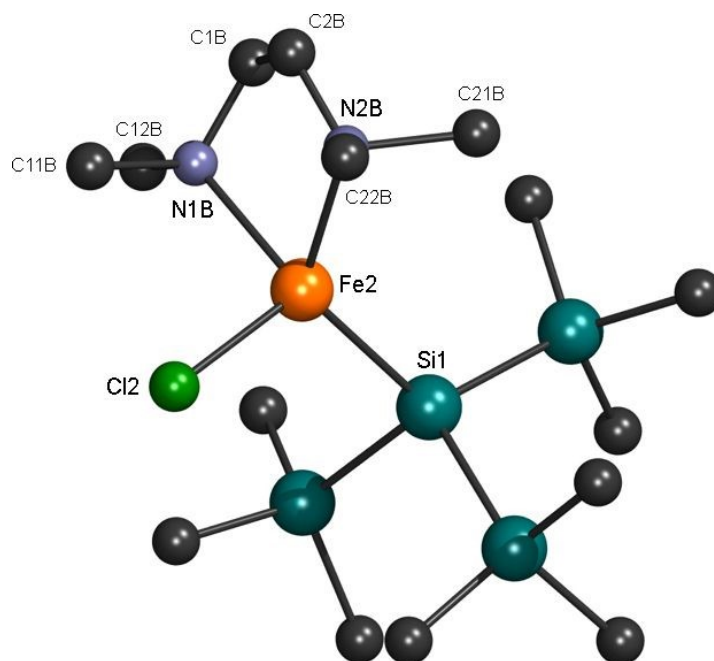
Abbildung 177: Kristallstruktur von [FeClHyp(TMEDA)] (**11**)
Lagefehlordnungs-Konformer mit 25 % Anteil

Tabelle 93: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **11**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:
 $-2\pi^2(h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12})$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe(1)	107(7)	22(2)	41(3)	3(2)	1(4)	-1(3)
Cl(1)	223(19)	56(6)	42(5)	-15(5)	-37(9)	12(10)
Fe(2)	109(8)	18(4)	42(5)	1(4)	-1(6)	-3(5)
Cl(2)	190(40)	36(17)	110(30)	16(16)	80(30)	0(20)
Si(1)	54(4)	27(2)	43(3)	3(2)	3(3)	-3(3)
Si(11)	87(5)	38(4)	60(4)	8(3)	28(4)	-9(4)
Si(12)	54(5)	41(4)	72(4)	-4(3)	-12(3)	6(3)
Si(13)	63(4)	81(5)	51(4)	8(4)	1(3)	5(4)
C(111)	260(40)	41(14)	74(17)	20(12)	60(30)	-30(20)
C(112)	250(40)	22(13)	100(20)	19(11)	60(20)	-20(20)
C(113)	130(30)	66(19)	150(30)	25(19)	80(20)	-13(18)
C(121)	120(20)	110(20)	90(20)	-46(17)	-24(19)	0(20)
C(122)	160(30)	46(13)	108(18)	-22(12)	-40(20)	50(18)
C(123)	140(30)	96(18)	45(13)	2(12)	5(15)	40(20)
C(131)	37(17)	160(30)	170(30)	60(30)	29(18)	21(17)
C(132)	90(20)	90(18)	140(30)	32(19)	8(18)	52(16)
C(133)	150(30)	130(30)	140(30)	30(20)	-50(20)	-20(20)

Tabelle 94: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **11**, sowie Besetzungsfaktoren k teilbesetzter Lagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
H(11A)	8509	8787	42	183	
H(11B)	7176	8636	715	183	
H(11C)	8100	7491	460	183	
H(11D)	9736	10702	1402	185	
H(11E)	9972	10478	2616	185	
H(11F)	8425	10649	2107	185	
H(11G)	11370	8541	1002	167	
H(11H)	11001	7241	1434	167	
H(11I)	11599	8260	2208	167	
H(12A)	11676	8902	5277	162	
H(12B)	11515	9059	4052	162	
H(12C)	11689	7747	4545	162	
H(12D)	9213	10268	5561	159	
H(12E)	7735	9939	4996	159	
H(12F)	8953	10484	4347	159	
H(12G)	9596	7933	6442	142	
H(12H)	9533	6732	5766	142	
H(12I)	8131	7460	5946	142	
H(13A)	4310	7853	4346	182	
H(13B)	5806	8138	4901	182	
H(13C)	5450	6810	4499	182	
H(13D)	4539	9806	2848	159	
H(13E)	5899	9930	2201	159	
H(13F)	6000	10183	3415	159	
H(13G)	4042	7375	2094	216	

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}	k
H(13H)	5163	6316	2244	216	
H(13I)	5402	7372	1438	216	
H(1J)	8590	2636	3267	111	0,74584
H(1K)	8550	2742	4492	111	0,74584
H(11J)	6849	5291	4799	191	0,74584
H(11K)	8460	4998	5079	191	0,74584
H(11L)	7287	4032	5314	191	0,74584
H(12J)	6265	3302	2832	230	0,74584
H(12K)	5673	4361	3514	230	0,74584
H(12L)	6081	3098	4035	230	0,74584
H(2J)	10423	4141	4585	128	0,74584
H(2K)	10918	3039	3909	128	0,74584
H(21J)	12047	5858	2945	153	0,74584
H(21K)	12627	4788	3671	153	0,74584
H(21L)	11588	5763	4106	153	0,74584
H(22J)	10442	3397	1951	278	0,74584
H(22K)	11979	3561	2480	278	0,74584
H(22L)	11305	4596	1757	278	0,74584
H(1M)	8114	3041	4908	192	0,25416
H(1N)	8825	4338	4994	192	0,25416
H(11M)	5883	3532	2782	39	0,25416
H(11N)	6457	2517	3569	39	0,25416
H(11O)	7434	3023	2712	39	0,25416
H(12M)	6362	5005	5084	183	0,25416
H(12N)	5810	3677	4827	183	0,25416
H(12O)	5350	4768	4081	183	0,25416
H(2M)	10462	3089	4229	-1	0,25416
H(2N)	9302	2549	3428	-1	0,25416
H(21M)	11441	5545	3040	75	0,25416
H(21N)	12070	4384	3626	75	0,25416
H(21O)	10991	5232	4176	75	0,25416
H(22M)	9986	3118	1805	41	0,25416
H(22N)	11455	3148	2455	41	0,25416
H(22O)	10966	4278	1764	41	0,25416