



Rainer Zitz, BSc. MSc.

Funktionalisierung von Silylligandensystemen und deren Anwendung in der Oligosilanyllanthanidsynthese

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der technischen Wissenschaften

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Prof. Dr. Christoph Marschner

Institut für Anorganische Chemie

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Dissertation identisch.

Datum

Unterschrift

Danksagung

In erster Linie möchte ich mich bei Dr. Judith Baumgartner und Prof. Dr. Christoph Marschner bedanken, die mir durch die Aufnahme in ihren Forschungskreis die Durchführung dieser Arbeit sowie die interessante Forschungstätigkeit über die letzten Jahre erst ermöglichten. Darüber hinaus bedanke ich mich für die gewährte wissenschaftliche Freiheit sowie das sowohl fachlich als auch menschlich ausgezeichnete Betreuungsverhältnis, das ich stets sehr genossen habe und mir nicht hätte besser vorstellen können. Außerdem möchte ich mich noch für die unzähligen Anregungen, die Diskussionsbereitschaft und die Durchführung der Röntgenkristallstrukturanalysen bedanken.

Großer Dank gilt Prof. Dr. Hansjörg Weber für das Engagement und die Unterstützung bei NMR spektroskopischen Fragestellungen sowie die dafür aufgebrachte Geduld.

Prof. Dr. Karl Gatterer danke ich für die Aufnahme der Fluoreszenz-, IR-, Raman- sowie diffusen Reflexionsspektren.

Prof. Dr. Heinz Krenn danke ich für die SQUID magnetometrische Untersuchung.

Dr. Tibor Szilvási danke ich für die theoretischen Betrachtungen.

Meinen KollegInnen, mit denen ich während der letzten Jahre zusammenarbeiten durfte, danke ich für alle hilfreichen Anregungen und Ratschläge, die Diskussionsbereitschaft sowie das stets überaus angenehme Arbeitsklima: Dr. Filippo Stella, Dr. Mohammad Aghazadeh Meshgi, Dr. Małgorzata Walewska und Dr. Johann Hlina.

Besonderer Dank gilt meiner Familie, vor allem Nadja, für die stete persönliche Unterstützung und die treue Wegbegleitung sowohl in schweren als auch in guten Zeiten sowie auch für die gewissenhafte Durchsicht dieser Arbeit.

Zu guter Letzt danke ich dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF) für die Finanzierung dieses Projekts.

*Der Versuch ist der erste
Schritt zum Scheitern.*

Homer J. Simpson

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
2. THEORETISCHER TEIL	6
2.1. Oligosilanylstibane	6
2.1.1. Einleitung.....	6
2.1.2. Versuche zur Herstellung von Oligosilanylstiban mit N-heterocyclischen Carbenen (NHCs)	6
2.1.3. Versuche zur Herstellung eines vicinalen Si-Sb Dianions	7
2.1.4. Versuch zur Aktivierung des freien Sb-Elektronenpaares	8
2.1.5. Versuch zur Herstellung eines Oligosilanylbi-muthans.....	9
2.1.6. NMR, UV-Vis-NIR und IR Spektroskopie des Cyclodistibans 16.....	10
I. NMR Spektroskopie	10
II. UV-Vis-NIR & IR Spektroskopie.....	13
2.2. Oligosilanyl-lanthanide	17
2.2.1. Einleitung.....	17
2.2.2. Oligosilanyl-lanthanide in der Oxidationsstufe +III.....	24
2.2.3. Oligosilanyl-lanthanide in der Oxidationsstufe +II.....	27
I. Reaktivität der disilylierten Yb ^{II} -Komplexe	37
II. Versuche zur Stabilisierung von Ln ₂ (Ln = Sm, Yb) durch Lewis-Basen	40
III. Intramolekular stabilisierte Ln ^{II} -Komplexe	43
IV. ²⁹ Si-NMR Spektroskopie der Ln ^{II} -Komplexe	58
V. Fluoreszenzspektroskopie ⁷¹	70
2.2.4. Theoretische Betrachtungen ausgewählter Oligosilyllanthanide und Untersuchung der magnetischen Eigenschaften durch SQUID Magnetometrie am Beispiel des Europiumsilocanyl-silanids 58	71
2.2.5. Versuche zur Herstellung von Oligosilanyl-stibyllanthaniden	79
2.2.6. Röntgenkristallstrukturanalyse	82
I. Samariumcyclotetrasilandimer 27	82
II. Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]lanthanide (Ln = Yb (28), Eu (32), Sm (24))	83
III. Lanthanidcyclopentasilane (Ln = Yb (30), Eu (33), Sm (26))	84
IV. Ytterbiumcyclotetrasilan 31	86
V. Bis[bis(trimethylsilyl)silatranysilyl]ytterbium 42	87
VI. Bis[bis(trimethylsilyl)silocanysilyl]ytterbium 57	88
VII. Bis[bis(trimethylsilyl)silocanysilyl]europium 58	89
VIII. Bis[2-methoxy-1,1,2,2-tetrakis(trimethylsilyl)disilanyl]ytterbium·THF 52.....	90
IX. Lanthanidoxacyclohexasilane (Ln = Yb 61, Sm 62)	92

X.	THF-Ringöffnungsprodukt aus der Umsetzung Pentakis(trimethylsilyl)disilylkalium 7 + $\text{YbI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ 54.	93
XI.	Zinksiloxanid 69	94
XII.	DME-Spaltungsprodukt durch TmI_2 34	95
2.3.	Siloxane	97
2.3.1.	Einleitung	97
2.3.2.	Synthese, Eigenschaften & Reaktivität	97
2.3.3.	Siloxane als Precursor für komplexere Strukturen	105
2.3.4.	Röntgenkristallstrukturanalyse	112
I.	1,3-Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]tetramethyldisiloxan (59)	112
II.	1,3-Bis[dimethylphenylsilylbis(trimethylsilyl)silyl]tetramethyldisiloxan (72)	113
III.	3,7-Dioxa-1,1,5,5-tetrakis(trimethylsilyl)octamethylcyclooctasilan (73)	114
IV.	4-Oxa-1,1,2,2-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan (63)	115
V.	Zirkonocen- (81) und Hafnocensiloxankomplexe (82)	116
VI.	Siloxanylgermylen (83) und –stannylen (85)	117
VII.	C-F Insertionsprodukt aus der Umsetzung von Germylen 83 + $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (84)	119
VIII.	2,5-Dioxa-1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclohexasilan (90)	120
2.4.	Einfache Funktionalisierung von Oligosilanylverbindungen in unpolar aprotischen Lösungsmitteln	121
2.4.1.	Kaliumsilanide	121
2.4.2.	Triflate	134
2.4.3.	Röntgenkristallstrukturanalyse	139
I.	2,5-Dikalium-2,5-bis(trimethylsilyl)decamethylhexasilan \cdot 2(Kalium-tert-butanolat) 97	139
II.	6-tert-Butoxy-4-oxa-1,1,2,2-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylpentasilanylkalium 64	140
III.	Intermolekular durch Phenylgruppen stabilisiertes Kaliumsilanid 95	142
2.5.	Oligosilanylphenylene & -heteraphane	144
2.5.1.	Röntgenkristallstrukturanalyse	150
I.	3,3,7,7-Tetrakis(trimethylsilyl)octamethylsila[3.3]paracyclophan 103	150
II.	5-oxa-3,3,7,7-tetrakis(trimethylsilyl)octamethyloctasilacycloheteraphan 105	151
2.6.	Zusammenfassung und Ausblick	152
3.	EXPERIMENTELLER TEIL	154
3.1.	Allgemeine Arbeitstechniken	154
3.2.	Analysenmethoden	155
3.2.1.	NMR-Spektroskopie	155
3.2.2.	Schmelzpunkt	156

3.2.3.	Einkristallröntgenstrukturanalyse	156
3.2.4.	UV-VIS-NIR Spektroskopie	156
3.2.5.	IR Spektroskopie	157
3.2.6.	Raman-Spektroskopie	157
3.2.7.	Fluoreszenz-Spektroskopie	157
3.3.	Arbeitsvorschriften	158
3.3.1.	Dinuklearer Sm ^{II} -Komplex (27)	158
3.3.2.	Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]ytterbium·(THF) ₃ (28)	159
3.3.3.	2,2,5,5-Tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylytterbiumcyclopentasilan·D [D = 4 THF, 1.5 DME] (30)	160
3.3.4.	2,2,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)dimethylytterbiumcyclotetrasilan·(THF) ₄ (31)	162
3.3.5.	Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]europium·(THF) ₃ (32)	163
3.3.6.	2,2,5,5-Tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyleuropiumcyclopentasilan·(THF) ₄ (33)	164
3.3.7.	Methoxythulium(II)iodid·DME - Dimer (34)	165
3.3.8.	Bis[bis(trimethylsilyl)silatranysilanyl]ytterbium·(THF) ₂ (42)	166
3.3.9.	2,5-Dimethoxy-2,5-bis(trimethylsilyl)decaamethylhexasilan (46)	167
3.3.10.	2,5-Bis(methoxymethyl)-2,5-bis(trimethylsilyl)decaamethylhexasilan (47)	168
3.3.11.	1-Methoxy-3,3-bis(trimethylsilyl)heptamethyltetrasilan (49)	169
3.3.12.	Bis[2-methoxy-1,1,2,2-tetrakis(trimethylsilyl)disilanyl]ytterbium·THF (52)	170
3.3.13.	THF-Ringöffnungsprodukt aus der Umsetzung Pentakis(trimethylsilyl)disilylkalium 7 + YbI ₂ ·(THF) ₂ (54)	171
3.3.14.	2,2,10,10-Tetramethyl-3,6,9-trioxa-2,10-disilaundecan (55a)	172
3.3.15.	Bis[bis(trimethylsilyl)silocanysilanyl]ytterbium (57)	173
3.3.16.	Bis[bis(trimethylsilyl)silocanysilanyl]europium (58)	174
3.3.17.	1,3-Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (59)	175
3.3.18.	1,3-Bis[kaliumbis(trimethylsilyl)silyl]tetramethyldisiloxan (60)	176
3.3.19.	4-Oxa-2,2,6,6-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylterbacyclohexasilan·(THF) ₃ (61)	177
3.3.20.	4-Oxa-2,2,6,6-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylsamaracyclohexasilan·(THF) ₃ (62)	178
3.3.21.	4-Oxa-1,1,2,2-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan (63)	179
3.3.22.	6-tert-Butoxy-4-oxa-1,1,2,2-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylpentasilanylkalium (64)	180
3.3.23.	Ytterbiumalkoxycuban (67)	181
3.3.24.	4-Oxa-2,2,6,6-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylmagnesacyclohexasilan·(Et ₂ O) _x (68)	182
3.3.25.	4,10-Dioxa-2,2,6,6,8,8,12,12-octakis(trimethylsilyl)octamethyl-1,7-dizincyclododecasilan (69)	183
3.3.26.	1,3-Bis[dimethylphenylsilylbis(trimethylsilyl)silyl]tetramethyldisiloxan (72)	184
3.3.27.	3,7-Dioxa-1,1,5,5-tetrakis(trimethylsilyl)octamethylcyclooctasilan (73)	185
3.3.28.	3,7-Dioxa-1,5-bis(trimethylsilyl)octamethylcyclooctasilyl-1,5-dikalium·(THF) _x (74)	186
3.3.29.	3,7-Dioxa-1,5-bis(trimethylsilyl)octamethylbicyclo[3.3.0]octasilan (75)	187
3.3.30.	3,7-Dioxa-1,5-bis(trimethylsilyl)-9-ytterbaoctamethylbicyclo[3.3.1]nonasilan (76)	188
3.3.31.	3,7,10-Trioxa-1,5-bis(trimethylsilyl)octamethylbicyclo[3.3.3]undecasilan (77)	189
3.3.32.	3,7,10-Trioxa octamethylbicyclo[3.3.3]undecasilyl-1,5-dikalium·(DME) _x (78)	190
3.3.33.	1,1-Dicyclopentadienyl-4-oxa-2,2,6,6-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylzirconacyclohexasilan (81)	191

3.3.34.	1,1-Dicyclopentadienyl-4-oxa-2,2,6,6-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylhafnacyclohexasilan (82) ..	192
3.3.35.	2-Germa-5-oxa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclohexasilan-2-yliden·PMe ₃ (83)...	193
3.3.36.	C-F Insertionsprodukt aus der Umsetzung von Germylen 83 + B(C ₆ F ₅) ₃ (84)	194
3.3.37.	2-Stanna-5-oxa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclohexasilan-2-yliden·PMe ₃ (85) ...	195
3.3.38.	1,3-Bis[bis(trimethylsilyl)silanyl]tetramethyldisiloxan (86)	196
3.3.39.	1,3-Bis[chlorbis(trimethylsilyl)silyl]tetramethyldisiloxan (87)	197
3.3.40.	1,3-Bis[diethylaminobis(trimethylsilyl)silyl]tetramethyldisiloxan (88)	198
3.3.41.	2,5-Dioxa-1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclohexasilan (90)	199
3.3.42.	Tris(trimethylsilyl)silylkalium·Benzol (91)	200
3.3.43.	(Triisopropylsilyl)bis(trimethylsilyl)silylkalium (92)	201
3.3.44.	(<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)silylkalium (93)	202
3.3.45.	Bis(dimethylphenylsilyl)methylsilylkalium – Dimer (95)	203
3.3.46.	1,3-Bis[bis(dimethylphenylsilyl)methylsilyl]tetramethyldisiloxan (96)	204
3.3.47.	1,3-Bis[kaliumdimethylphenylsilylmethylsilyl]tetramethyldisiloxan (96a)	205
3.3.48.	2,5-Dikalium-2,5-bis(trimethylsilyl)decamethylhexasilan·2(Kalium- <i>tert</i> -butanolat) (97)	206
3.3.49.	Trifluormethansulfonyl-2,2-bis(trimethylsilyl)pentamethyltrisilan (98)	207
3.3.50.	1,3-Trifluormethansulfonyl-2,2-bis(trimethylsilyl)tetramethyltrisilan (99)	208
3.3.51.	1,4-Bis[[Tris(trimethylsilyl)silyl]dimethylsilyl]benzol (101)	209
3.3.52.	1,4-Bis[[[(18-Kr-6)·Kaliumbis(trimethylsilyl)silyl]dimethylsilyl]benzol (102)	210
3.3.53.	3,3,7,7-Tetrakis(trimethylsilyl)octamethylsila[3.3]paracyclophan (103)	211
3.3.54.	3,3,6,6-Tetrakis(trimethylsilyl)octamethylheptasilacycloheteraphan (104)	212
3.3.55.	5-oxa-3,3,7,7-tetrakis(trimethylsilyl)octamethyloctasilacycloheteraphan (105)	213

4. APPENDIX214

4.1.	Referenzen	214
4.2.	Abkürzungsverzeichnis	219
4.3.	Verbindungsnummer vs. Journalverweis (Ansatzbezeichnung).....	220
4.4.	Kristallographische Daten	222
4.5.	Curriculum Vitae	232

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit umfasst mehrere Themengebiete: Im ersten Teil werden die in der vorangegangenen Masterarbeit „*Oligosilanylstibane – Synthese, Charakterisierung und Reaktivität*“¹ erworbenen Erkenntnisse und Resultate aufgegriffen und weitere Experimente zur Vertiefung des Kenntnisstandes zum Thema Oligosilanylstibane durchgeführt und diskutiert, während sich der zweite und wesentlich umfangreichere Teil der Arbeit mit der Synthese, Reaktivität und Charakterisierung von Oligosilanyl-lanthaniden in den Oxidationsstufen +II sowie +III auseinandersetzt. Die Brücke dieser beiden Forschungsschwerpunkte bilden Versuche Oligosilylstibide sowie elektrophile Lanthanidreagenzien zum Aufbau von Silylstibyllanthanidkomplexen zu verwenden.

Im Zuge der Oligosilanyl-lanthanidsynthesen traten einige Problem- und Fragestellungen zu Tage. Der synthetische Zugang sowie die Handhabbarkeit silylsubstituierter Komplexe der Seltenerdmetalle präsentierten sich als durchaus herausfordernd, weswegen die aus den anfänglichen Syntheseexperimenten hervorgehenden Erfahrungen bezüglich Reaktivität und Charakteristika der Silyllanthanide aufgegriffen und zum Design neuartiger Oligosilanylprecursorverbindungen verwendet wurden. So beschäftigt sich diese Dissertation nicht nur mit der Synthese von Komplexen der Seltenerdmetalle, sondern auch mit dem gezielten Design sowie der methodischen Funktionalisierung der für die Silyllanthanidkomplexe verwendeten Oligosilanyl Ausgangsmaterialien.

Dies führte in weiterer Folge zur Entwicklung potentiell intramolekular stabilisierender Silanidsysteme. Mit Elektronendonoreinheiten (Phenyl- sowie Phenylenreste) sowie Lewis-basischen Atomen (vorwiegend Sauerstoff und/oder Stickstoff) funktionalisierte Precursormoleküle sollten im Anschluss den synthetischen Zugang sowie die Handhabung silylsubstituierter Lanthanidverbindungen erleichtern.

Neben den sich daraus entwickelten Forschungsschwerpunkten zur Darstellung von Oligosiloxanen sowie Oligosilylphenylenen und –heteraphanen wurde zu guter Letzt ein Augenmerk auf alternative Wege zur Funktionalisierung von Oligosilanen mit elektrophilen und vor allem nukleophilen Funktionen gelegt. Dieses Forschungsthema findet seinen Ursprung ebenso in den Problemstellungen der Oligosilanyl-lanthanidsynthesen, da diese bereitwillig Nebenreaktionen mit den für die Silanidprecursorherstellung gewöhnlich verwendeten Lösungsmitteln eingehen (vgl. Kapitel 2.2.3). Daher wurden alternative

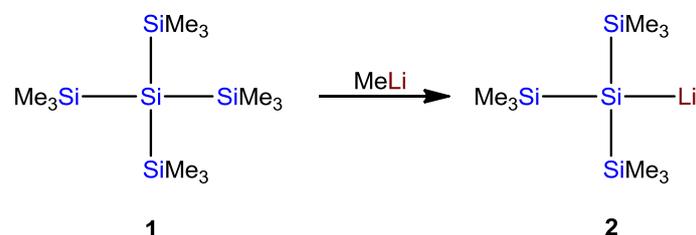
Darstellungsmöglichkeiten der Precursormaterialien unter Verzicht auf problematische Lösungsmittel untersucht.

Obwohl all diese unterschiedlichen Forschungsthemen auf den ersten Blick nur oberflächlich miteinander in Verbindung zu stehen scheinen, findet sich doch in der Verwendung von Silanylanionen zum Aufbau der jeweiligen Strukturen ein grundlegendes Bindeglied dieser Bereiche. Und ebendiese Silylanionen sind es auch, die das Fundament dieser Arbeit bilden.

Aus diesem Grund soll im Folgenden ein kurzer Überblick über bereits erworbenes Wissen und des Status quo in Bezug auf Silanylanionen, ihre Synthese sowie Eigenschaften und Reaktionsverhalten gegeben werden.

Während die Chemie der elektrophilen Silylverbindungen bereits früh als ertragreiches Forschungsgebiet erkannt wurde und somit einige Aufmerksamkeit auf sich zog, wurde ihr Pendant, die Chemie der Silylanionen, lange Zeit vernachlässigt. Ein Grund dafür lag in den schwierigen, z. T. unselektiven Herstellungsverfahren der Silylanionen.²

Einen Großteil der wegweisenden Pionierarbeit zu Silylanionen leistete die Forschungsgruppe rund um Henry Gilman, die sowohl die ersten Beispiele verzweigter Oligosilane synthetisierte, unter anderem das in unserer Forschungsgruppe beliebte Ausgangsmaterial Tetrakis(trimethylsilyl)silan (**1**) wie auch das erste verzweigte Silylanion, Tris(trimethylsilyl)silyllithium (**2**, Hypersilyllithium^{*}).^{3,4} Letzteres wurde durch Umsetzung von **1** mit Methyllithium gewonnen (Schema 1) und stellte sich in weiterer Folge als nützlicher Baustein zur Synthese höher verzweigter, komplexerer Oligosilane heraus.⁵

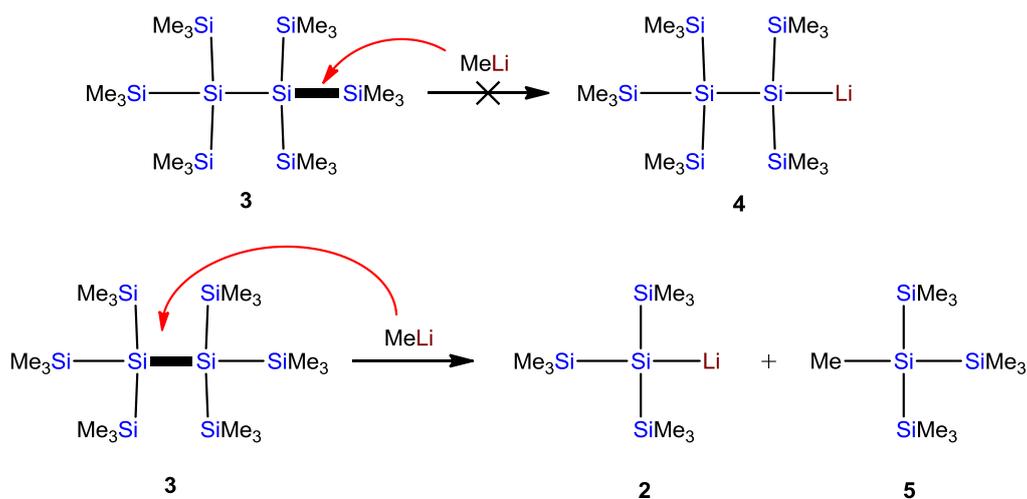


Schema 1: Synthese von Hypersilyllithium (2) ausgehend von Tetrakis(trimethylsilyl)silan (1) und Methyllithium.

^{*} Zur Vereinfachung im Hinblick auf die Lesbarkeit wird die Tris(trimethylsilyl)silylgruppe im folgenden Text als *Hypersilylgruppe* bezeichnet.

[†] Zur Vereinfachung wird im weiteren Textverlauf für die Trimethylsilylgruppe *TMS* als Abkürzung verwendet.²

So konnte beispielsweise ausgehend von Hypersilyllithium (**2**) Hexakis(trimethylsilyl)disilan (**3**) hergestellt werden.⁶ Versuche diese Verbindung abermals mit Methyllithium in Silanylanion **4** zu überführen, scheiterten allerdings, da in diesem Fall nicht eine der terminalen Si-Si Bindungen gespalten bzw. eine Trimethylsilylgruppe[†] substituiert wird, sondern der Angriff auf die innere Si-Si Bindung erfolgt und erneut Hypersilyllithium (**2**) sowie Tris(trimethylsilyl)methylsilan (**5**) generiert wird (Schema 2).²



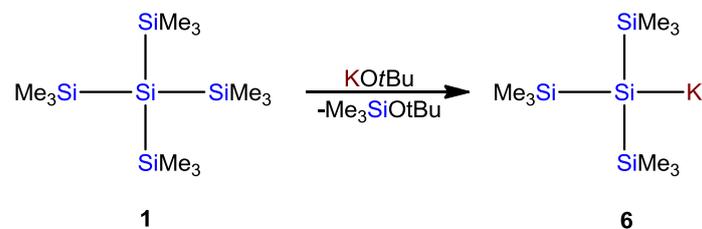
Schema 2: Umsetzung von Hexakis(trimethylsilyl)disilan (**3**) mit Methyllithium.

Eine alternative Route zur Darstellung des Hypersilylanions wurde in den darauffolgenden Jahren von Karl Klinkhammer publiziert, wobei ausgehend von den entsprechenden Cadmium und Quecksilberverbindungen durch Transmetallierungen mit Kalium Hypersilylkalium (**6**) erzeugt werden konnte.^{7,8} Der Nachteil dieser Methode ist jedoch die Verwendung der toxikologisch bedenklichen Cd- und Hg-Ausgangsmaterialien sowie die Entstehung und Entsorgung entsprechender Nebenprodukte.

Erst die Arbeit von Christoph Marschner zeigte, dass sowohl das in Gilmans Methode auftretende Selektivitätsproblem als auch das toxikologische Risiko in Klinkhammers Variante durch die Verwendung eines Alkoxids zur Erzeugung von Silylanionen umgangen werden kann. Bei dieser Methode wird Kalium-*tert*-butanolat mit dem jeweiligen Oligosilan, in diesem anschaulichen Fall der Modelverbindung Tetrakis(trimethylsilyl)silan (**1**), in Anwesenheit von THF, DME oder Kronenether (18-Krone-6) umgesetzt (Schema 3). Dabei

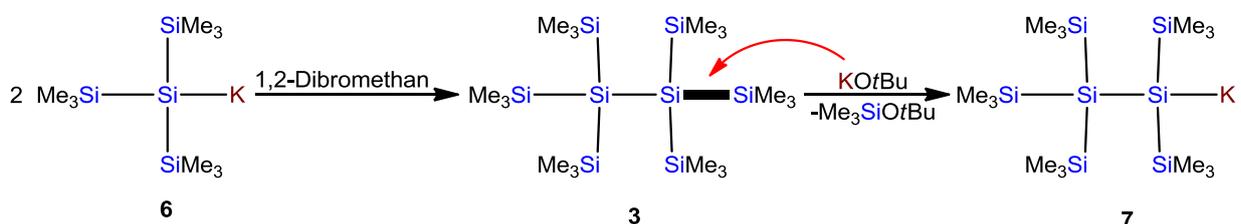
[†] Zur Vereinfachung wird im weiteren Textverlauf für die Trimethylsilylgruppe *TMS* als Abkürzung verwendet.

wird eine der TMS-Gruppen durch die Bildung einer starken Si-O Bindung bzw. eines Silylethers (Trimethylsilyl-*tert*-butylether) abgespalten. Der Silylether kann auf Grund seines niedrigen Siedepunktes durch verminderten Druck einfach entfernt und somit das jeweilige Kaliumsilanid als Ether-Solvat isoliert werden.⁹



Schema 3: Bildung von Hypersilylkalium (6) ausgehend von Tetrakis(trimethylsilyl)silan (1) und KOtBu.

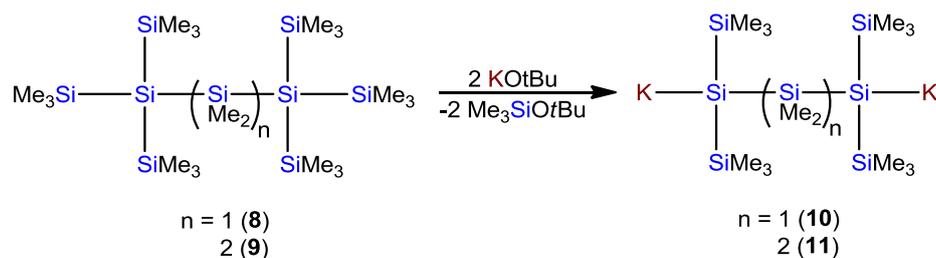
So werden auf relativ einfache Art Silanidbausteine zugänglich, die zum Aufbau verzweigter Oligosilansysteme verwendet werden können. Hypersilylkalium **6** kann durch Reaktion mit 1,2-Dibrommethan und simpler Salzmetathese in Hexakis(trimethylsilyl)disilan (**3**) überführt werden (Schema 4). Bei anschließender Reaktion mit KOtBu wird der Selektivitätsvorteil dieser Methode im Vergleich zu Gilmans Variante deutlich: Hier wird nicht die innere, sondern lediglich eine der terminalen Si-Si Bindungen angegriffen, wodurch es selektiv zur Bildung von Pentakis(trimethylsilyl)disilanylkalium (**7**) kommt.⁹



Schema 4: Herstellung von Hexakis(trimethylsilyl)disilan (3) und dessen Überführung in Pentakis(trimethylsilyl)disilanylkalium (7).

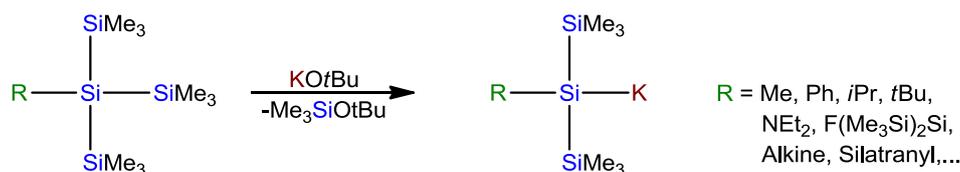
Dieses hohe Maß an Selektivität in der Umsetzung verzweigter Oligosilane mit Kalium-*tert*-butanolat wird bei der Betrachtung des in Schema 5 dargestellten, beispielhaften

Reaktionsverlaufs zunehmend deutlich. Auch in längeren, kettenförmigen Oligosilanen (**8**, **9**) werden lediglich die terminalen Si-Si Bindungen zu Gunsten der Bildung des Silylethers gebrochen, wodurch neben monoanionischen ebenso dianionische Verbindungen (**10**, **11**) zugänglich werden,¹⁰ die in weiterer Folge geeignete Ausgangsmaterialien zum Aufbau wesentlich komplexerer Systeme darstellen.^{11–15}



Schema 5: Synthese von α,ω -Dikaliumsilandiiden (10**, **11**) mit KOtBu.**

Ein weiterer entscheidender Vorteil dieser Silanidherstellungsvariante ist die hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen in Oligosilanprecursormaterialien. In Schema 6 ist ein Auszug an Beispielen funktionalisierter Ausgangsmaterialien gezeigt, die mit Hilfe dieser Methode problemlos in Kaliumsilanide überführt und anschließend mit verschiedensten elektrophilen Reagenzien zur Reaktion gebracht werden können.^{16–19}



Schema 6: Synthese funktionalisierter Kaliumsilanide mit KOtBu.

Diese einfach zugänglichen Kaliumsilanide bilden das Fundament dieser Arbeit, indem durch Umsetzung verschiedenster Oligosilanyleinheiten mit ausgewählten Elektrophilen (darunter beispielsweise Halogenverbindungen der Lanthanide in verschiedenen Oxidationsstufen, (niedervalente) Hauptgruppenelementhalogenide, Übergangsmetallkomplexe, Dihalogen-siloxane sowie Dihalogensilylphenylene und -phane) komplexe Systeme aufgebaut und deren Charakteristika sowie Reaktionsverhalten untersucht werden konnten.

2. Theoretischer Teil

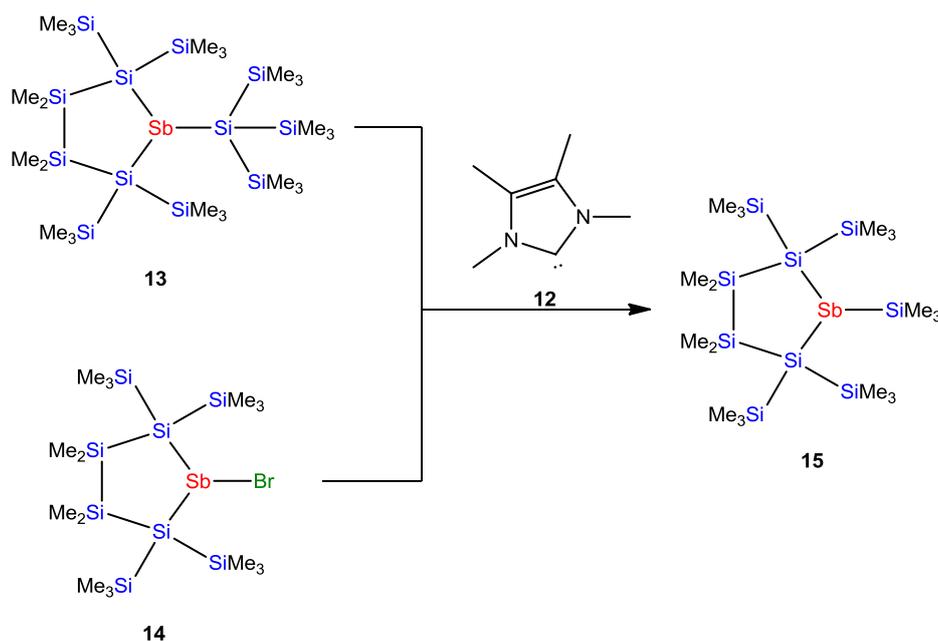
2.1. Oligosilanylstibane

2.1.1. Einleitung

Nachdem sich die dieser Dissertation vorangegangene Masterarbeit mit der Synthese und Reaktivität von Oligosilanylstibanen auseinandersetzte und zum Teil erstaunliche Ergebnisse sowie sehr interessantes Reaktionsverhalten dieser Verbindungen zu Tage brachte,¹ war es von Interesse den erworbenen Erkenntnisstand in diesem Gebiet zu vertiefen. Zu diesem Zweck wurden einige der während der Masterarbeit synthetisierten Verbindungen auf ihre weitere Reaktivität sowie Eigenschaften untersucht.^{20,21}

2.1.2. Versuche zur Herstellung von Oligosilanylstiban mit N-heterocyclischen Carbenen (NHCs)

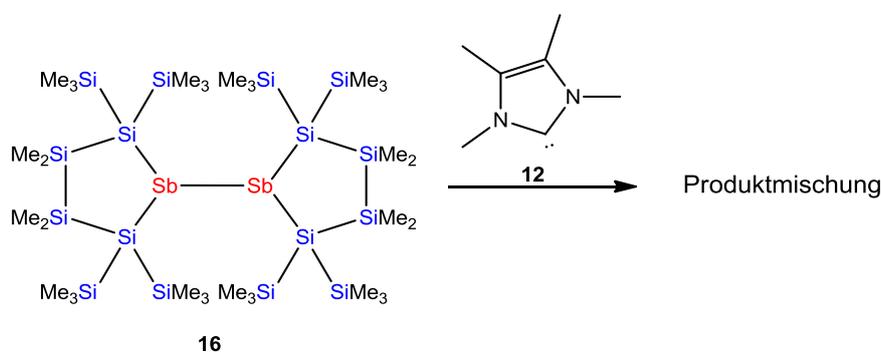
Nachdem Böttcher und Mitarbeiter gezeigt haben, dass es möglich ist einen $\text{NHC} \rightarrow \text{PCl}_3$ Komplex herzustellen,²² stellte sich auch im Falle der Oligosilanylstibane die Frage, ob eine Wechselwirkung des Sb-Atoms mit einer Lewis-Base zu beobachten sei. Aus diesem Grund wurden verschiedene Oligosilanylstibane mit dem N-heterocyclischen Carben **12** umgesetzt (Schema 7).



Schema 7: Umsetzungen der Oligosilanylstibane 13 und 14 mit NHC 12.

Die Reaktionen, sowohl des hypersilylsubstituierten Oligosilanylstibans **13** als auch des Bromstibans **14**, führen in einer ungewöhnlichen, aber relativ sauberen Umsetzung mit NHC **12** zu dem TMS-substituierten, fünfgliedrigen Cyclostiban **15**. Durch die Anwesenheit des NHCs **12** wird offensichtlich eine Umlagerungsreaktion zu dem energetisch begünstigten Produkt **15** unterstützt.

Hingegen führt in der Umsetzung von Distiban **16** mit NHC **12** hingegen zu einem Produktgemisch, dessen NMR-Signale nicht eindeutig zugeordnet werden können (Schema 8).



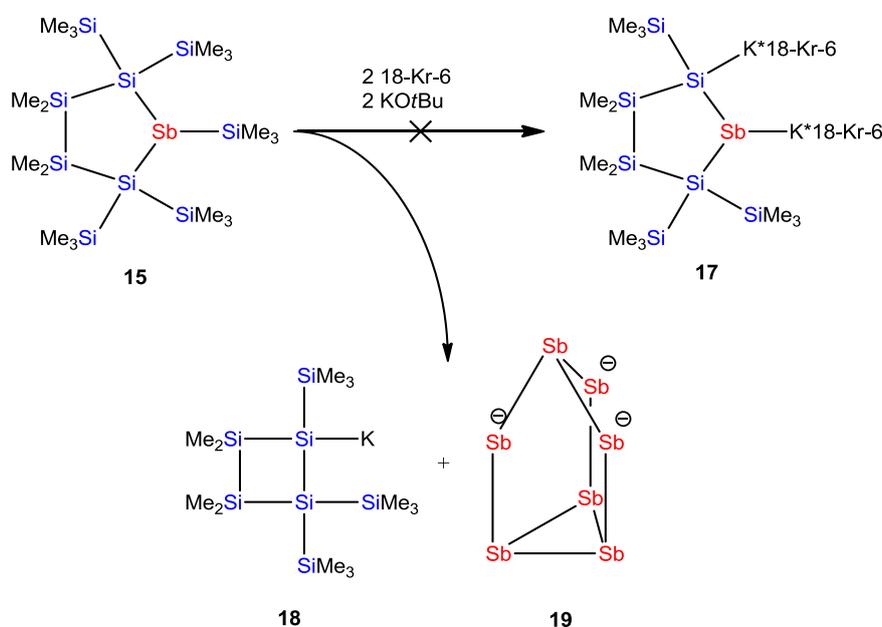
Schema 8: Umsetzung von Distiban 16 mit NHC 12.

Die Ergebnisse dieser Reaktionen zeigen, dass das NHC in diesen Umsetzungen als Nukleophil die Oligosilanylstibanausgangsmaterialien angreift und nicht die gewünschte Donor-Akzeptor Wechselwirkung mit dem Sb-Atom stattfindet. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Experimente durchgeführt.

2.1.3. Versuche zur Herstellung eines vicinalen Si-Sb Dianions

Ein weiteres Ziel, das schon in der vorangegangenen Masterarbeit realisiert werden sollte, war die Herstellung eines vicinalen SiK-SbK Dianions. In den bisherigen Experimenten wurde das TMS-substituierte, fünfgliedrige Cyclostiban **15** mit zwei Äquivalenten KOtBu umgesetzt. Anstatt der Bildung des Dianions konnte jedoch lediglich das entsprechende monoanionische Kaliumstibid nachgewiesen werden.¹

Auf Grund dieses Resultats wurde Cyclostiban **15** neben zwei Äquivalenten KOtBu zusätzlich mit zwei Äquivalenten 18-Krone-6 versetzt, um das Kaliumatom besser zu stabilisieren und somit die Bildung des vicinalen Dianions zu ermöglichen. Tatsächlich kommt es auch zu einer weiteren Reaktion, deren NMR spektroskopischen und kristallographischen Analysen allerdings nicht die Bildung des gewünschten Dianions **17**, sondern die Zersetzung der Ausgangsverbindung **15** zu dem viergliedrigen, cyclischen Kaliumsilanid **18** (^{29}Si -NMR spektroskopische Analyse) sowie einer anionischen Sb_7 -Käfig Struktur **19** (kristallographische Analyse) zeigten (Schema 9). Die Bildung von **19** war schon von Breunig und Mitarbeitern 2005 in den Reaktionen von Phenylstibanen mit Na, K, Li oder BuLi beobachtet worden.²³



Schema 9: Bildung des anionischen Sb_7 -Käfigs **19 bei dem Herstellungsversuch des vicinalen Dianions **17**.**

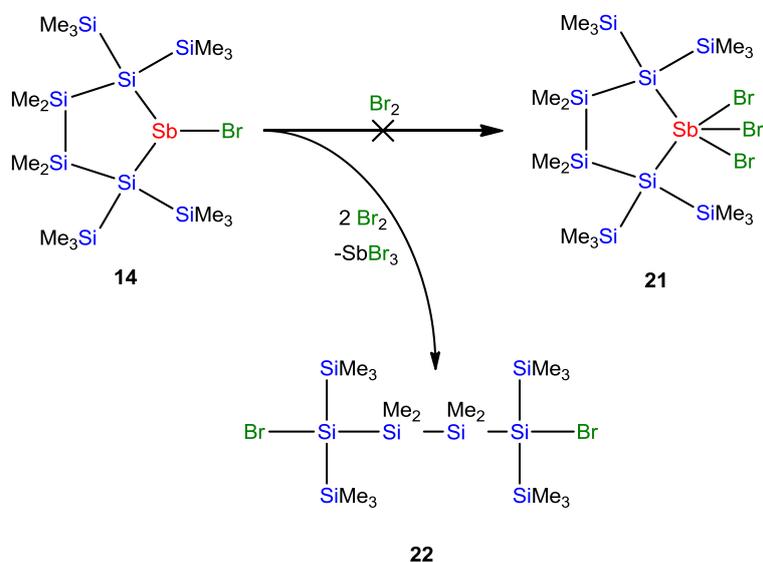
2.1.4. Versuch zur Aktivierung des freien Sb-Elektronenpaares

Zur Aktivierung des freien Sb-Elektronenpaares wurde das fünfgliedrige, cyclische Bromstiban **14** mit elementarem Brom umgesetzt.

Diese Reaktion führt allerdings nicht zur Oxidation des Sb-Atoms und somit zur Bildung des gewünschten Tribromstibans **21**, sondern sauber zum linearen Dibromsilan **22** [NMR

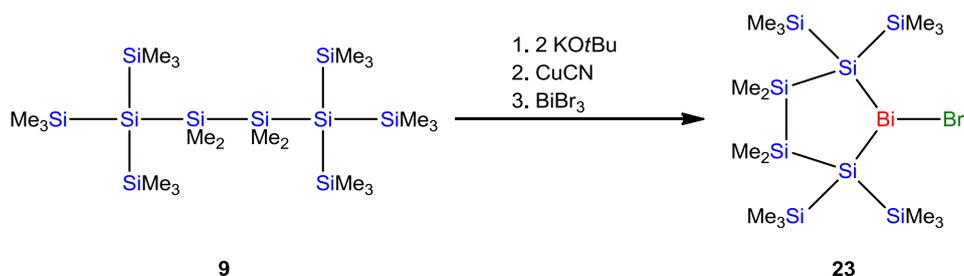
(Toluol/D₂O): ¹H: 0.49 (s, 12H, SiMe₂), 0.25 (s, 36H, SiMe₃); ²⁹Si: -11.9 (SiMe₃), -18.0 (SiMe₂), -33.7 (SiBr)] sowie SbBr₃ (Schema 10).

Ein Grund für die Bildung von **22** könnte die durch die geringe Ansatzmenge (NMR-Maßstab) nur schwer zu kontrollierende Stöchiometrie sein, wobei nach Zugabe von zwei Äquivalenten elementarem Brom die Bildung von SbBr₃ und **22** die logische Konsequenz wäre. Zum anderen ist eine energetische Begünstigung der Bildung des Dibromsilans sowie SbBr₃ gegenüber der Oxidation des Bromstibans zum Tribromstiban **21** zu erwarten.



Schema 10: Bildung von Bromsilan **22** bei dem Herstellungsversuch von Tribromstiban **21**.

2.1.5. Versuch zur Herstellung eines Oligosilanylbi-muthans



Schema 11: Versuch zur Synthese von Brombismuthan **23**.

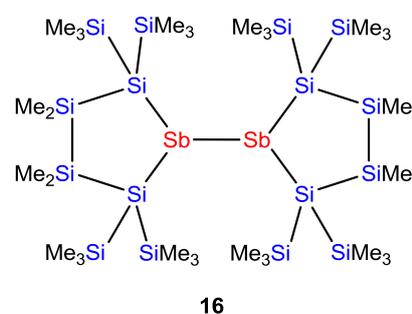
Eine weitere Verbindung, die schon in der vorangegangenen Masterarbeit synthetisiert werden sollte, ist die fünfgliedrige, cyclische Bismuthverbindung **23**. Da bisherige Versuche zur Herstellung des Bromsilanylbi-muthans **23** durch Umsetzungen von Kalium- und Magnesiumsilaniden mit BiBr_3 lediglich zur Bildung von Nebenprodukten führten,¹ wurde versucht eine alternative Synthesemethode zu entwickeln. Hierzu wurde ausgehend von Oligosilan **9** Dikaliumsilandiid **11** hergestellt und anschließend CuCN hinzugegeben, woraufhin die Reaktionsmischung zu BiBr_3 (gelöst in Toluol) langsam bei $-37\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft wurde. Nach Aufarbeitung der schwarzen Lösung wurde ein rotes Öl erhalten. Nach Zugabe von Pentan konnte schon nach wenigen Stunden die Bildung eines Metallspiegels an der Gefäßwand beobachtet werden. NMR spektroskopisch konnten keine Produkte erfasst werden. Dies spricht für eine Zersetzung der Edukte bzw. der intermediär gebildeten Produkte.

2.1.6. NMR, UV-Vis-NIR und IR Spektroskopie des Cyclodistibans 16

I. NMR Spektroskopie

Da Antimon kein NMR spektroskopisch einfach zugängliches, stabiles Isotop mit Spin $\frac{1}{2}$ besitzt, beschränkt sich die NMR spektroskopische Charakterisierung der Oligosilanylstibane auf ^1H -, ^{13}C - und vor allem ^{29}Si -NMR Spektren. Wie schon in der vorangegangenen Masterarbeit gezeigt, weisen die meisten im Zuge dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen konfigurative Stabilität auf.^{1,20,21} Dementsprechend ist in diesen Fällen eine Seitendifferenzierung der Ringe zu beobachten, die zu zwei magnetisch unterschiedlichen Methyl- und TMS-Gruppen in den cyclischen, fünfgliedrigen Oligosilanylstibanen führt.

Dieses Verhalten ist allerdings bei Distiban **16** nicht zu beobachten. Sowohl ^1H -, als auch ^{13}C - und ^{29}Si -NMR Spektren zeigen, dass diese Verbindung konfigurativ nicht stabil ist. Ein Grund dafür ist die starke sterische Beeinflussung der TMS-Gruppen der beiden Oligosilanylstiban-Einheiten, sodass eine Rotation entlang der Sb-Sb Bindung eintreten muss, um eine energetisch günstige Konformation einnehmen zu können.



Zum Nachweis dieses Effektes wurden mehrere NMR-Tieftemperaturexperimente durchgeführt, die zeigen sollten, dass durch Absenkung der Temperatur konfigurative Stabilität hervorgerufen werden kann. Auf Grund der ähnlichen chemischen Verschiebung der Protonensignale und daraus folgenden schwierigen Interpretation wurden hier lediglich die ^{29}Si -NMR Spektren zur Diskussion herangezogen.

Abbildung 1 bis Abbildung 4 zeigen, dass die ^{29}Si -NMR Spektren schon bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ eine Vielzahl von Signalen aufweisen, die sich bis zu einer Temperatur von $-60\text{ }^\circ\text{C}$ nochmals deutlich erhöhen. Es kommt hier nicht nur zur Erschwerung der Rotation entlang der Sb-Sb Bindung, sondern auch zu Störung der Inversion am Sb-Atom, wodurch sich eine Fülle an magnetisch inäquivalenten Si-Atomen ergibt und somit sehr komplizierte ^{29}Si -NMR Spektren bei tiefen Temperaturen erhalten werden. Diese Vielfalt (Abbildung 4) kann allerdings nicht mit nur einem Konformer erklärt werden. Es müssen mehrere Konformere vorliegen.

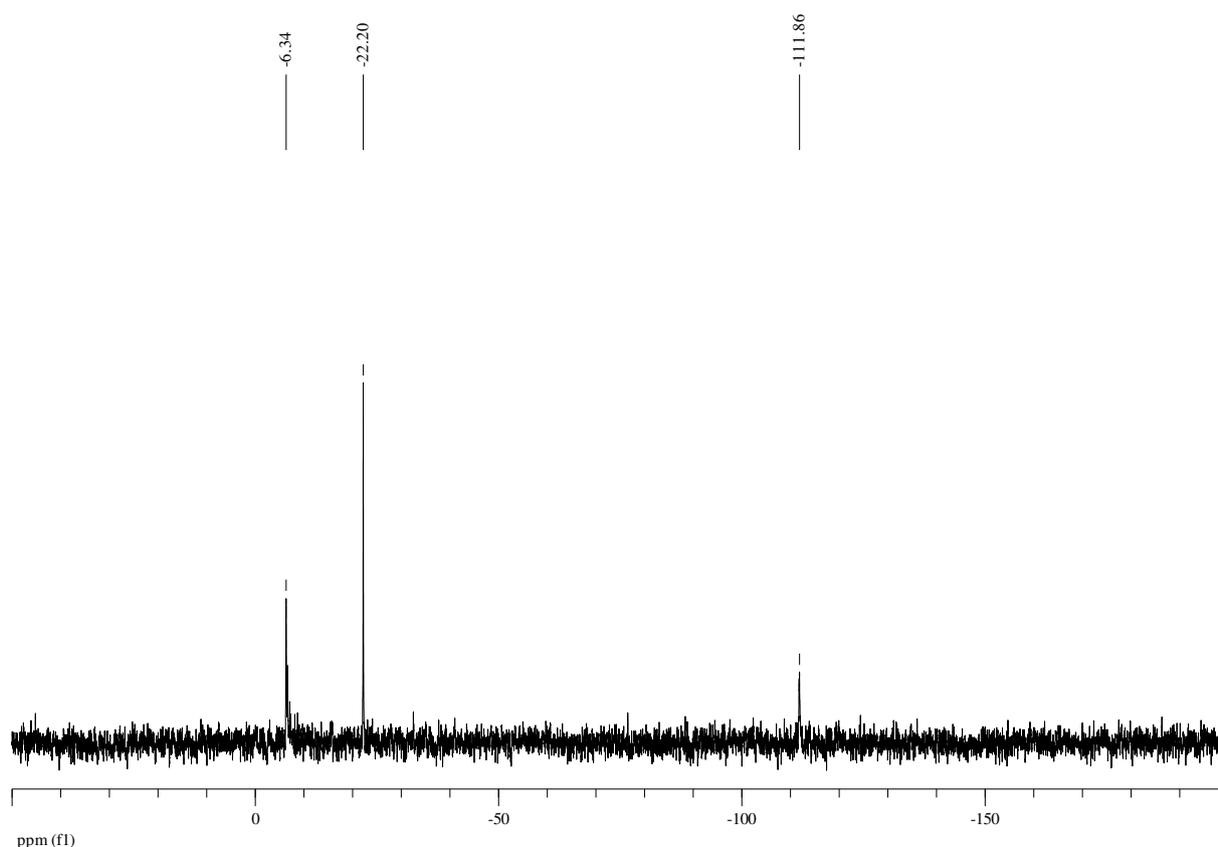


Abbildung 1: ^{29}Si -NMR Spektrum des Distibans 16 bei RT (d_8 -Toluol)

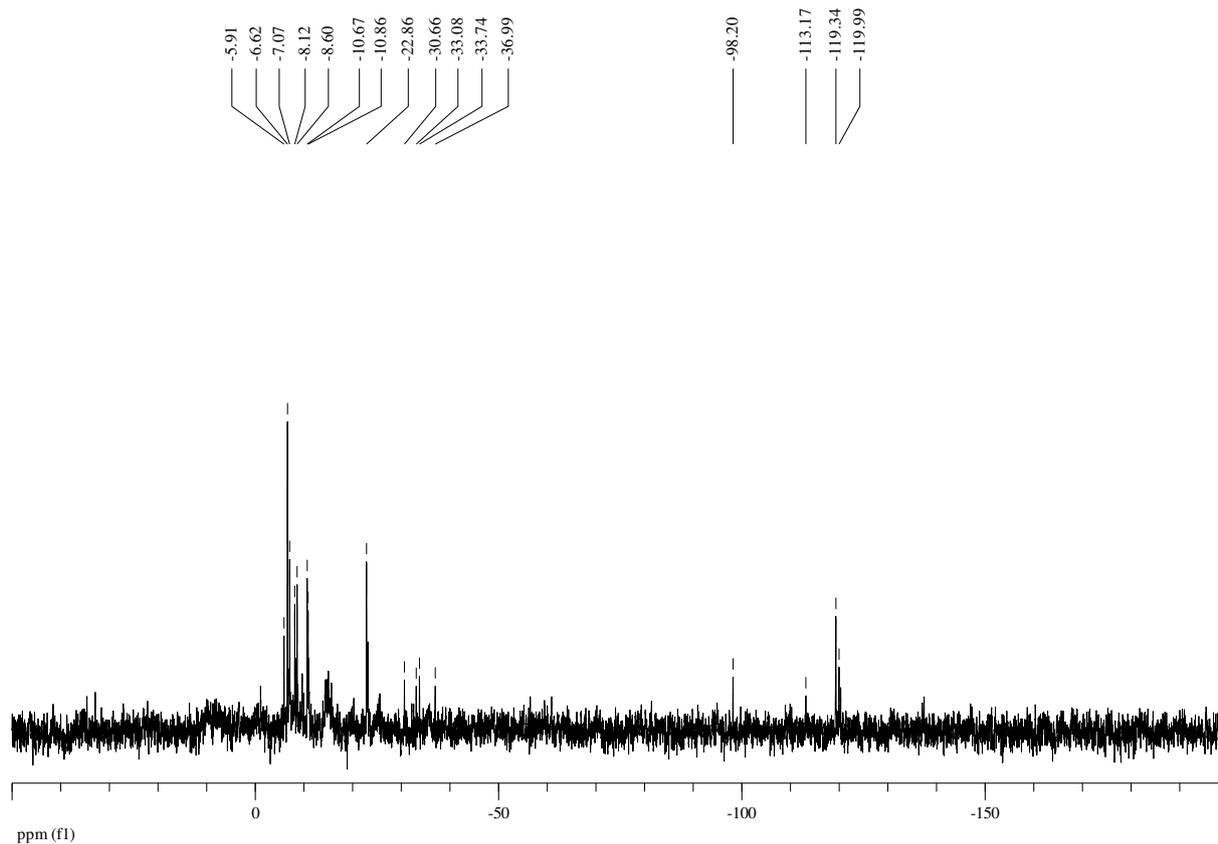


Abbildung 2: ^{29}Si -NMR Spektrum des Distibans 16 bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (d_8 -Toluol)

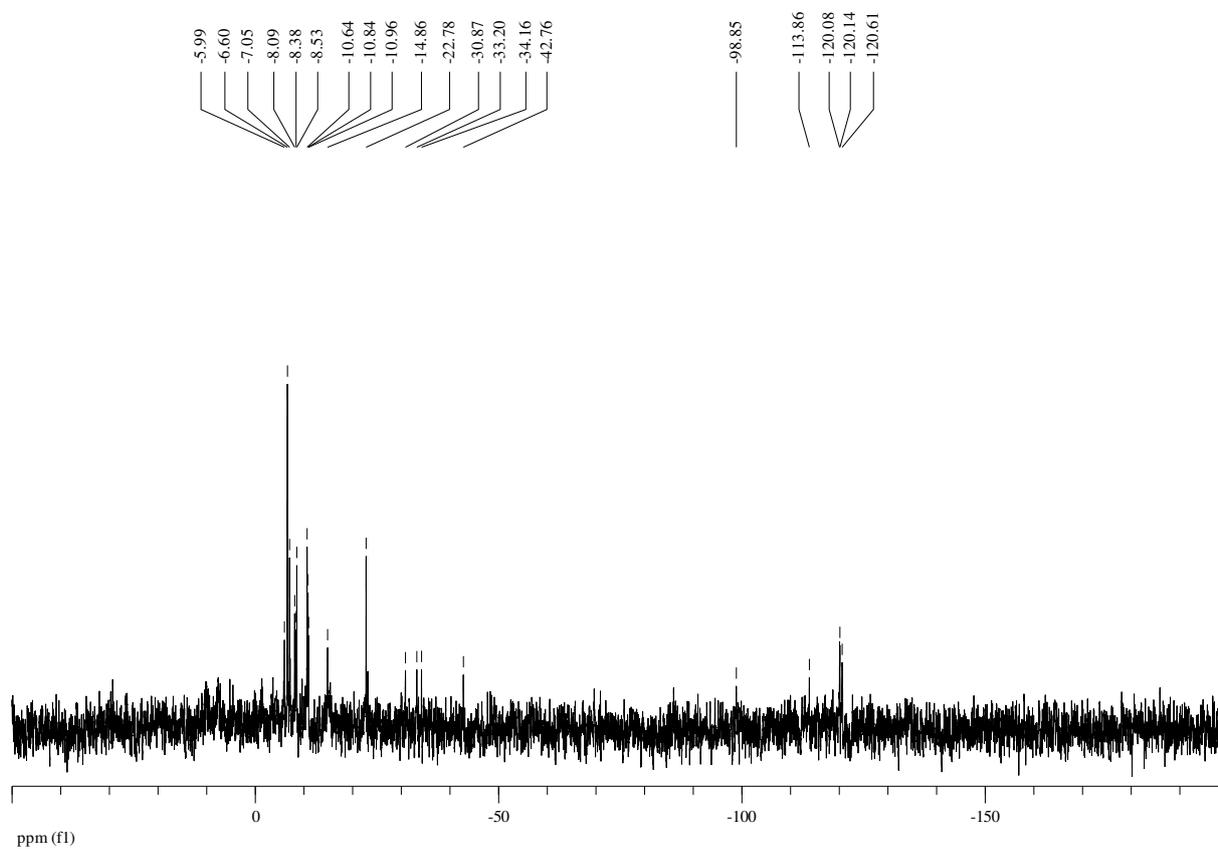


Abbildung 3: ^{29}Si -NMR Spektrum des Distibans 16 bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ (d_8 -Toluol)

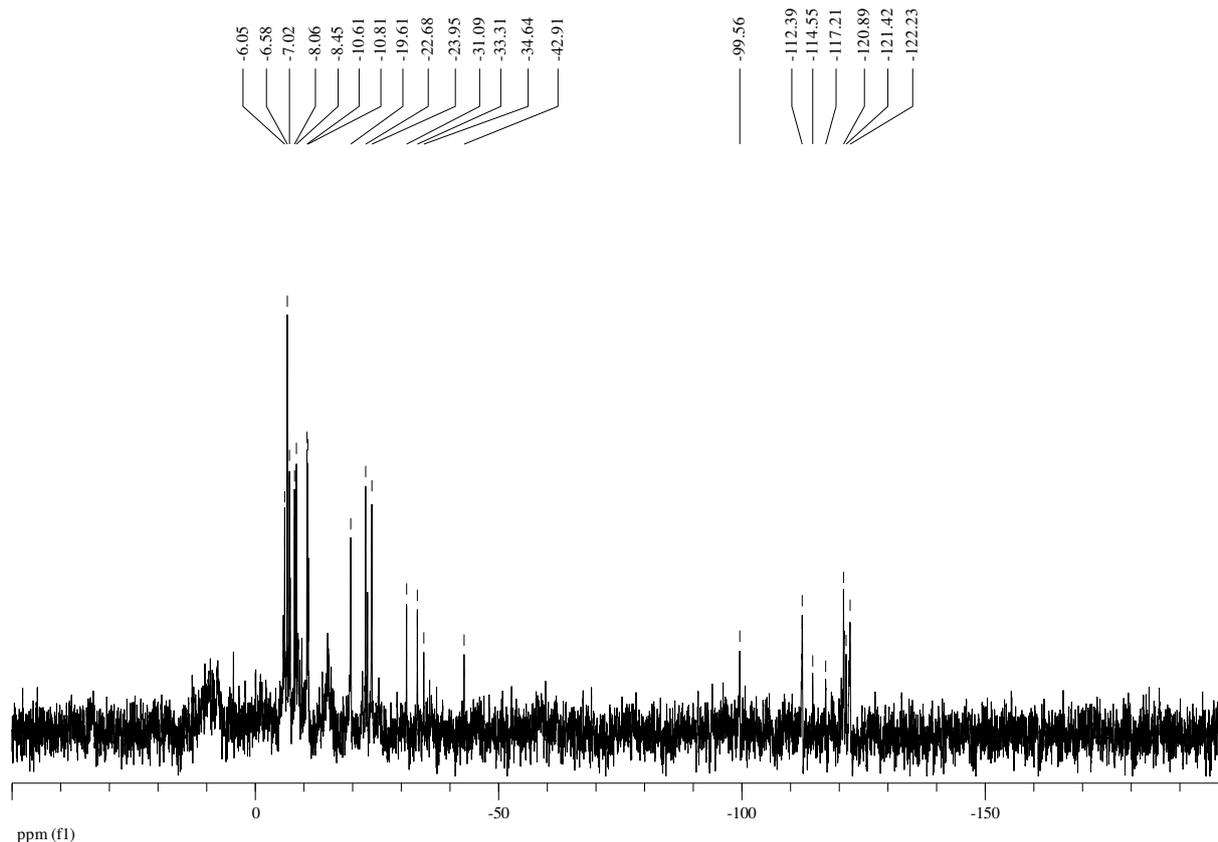
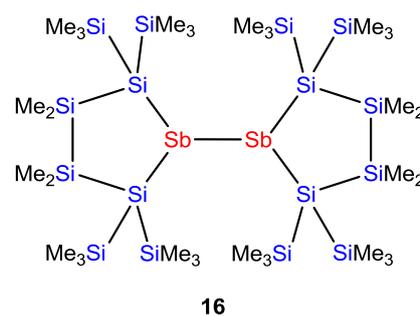


Abbildung 4: ^{29}Si -NMR Spektrum des Distibans **16** bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ (d_8 -Toluol)

II. UV-Vis-NIR & IR Spektroskopie

Ein sehr interessanter Effekt von Distibanen ist, dass sie thermochromes Verhalten zeigen, weswegen dieser Verbindungstyp $[\text{R}_2\text{Sb}]_2$ [$\text{R} = \text{Alkyl, Aryl, (Me}_3\text{E)}$ ($\text{E} = \text{Si},^{24} \text{Ge},^{24} \text{Sn}^{25}$)] in der Vergangenheit UV-Vis spektroskopisch untersucht intensive wurde. Auf Grund dieser interessanten Eigenschaften wurde unter anderem auch Distiban **16** einer UV-Vis spektroskopischen Analyse unterzogen (siehe Abbildung 5¹), wobei es eine breite Absorptionsschulter im Bereich von $\lambda = 280 - 380\text{ nm}$ sowie eine breite Absorptionsbande von $\lambda = 400 - 580\text{ nm}$ mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 478\text{ nm}$ im sichtbaren Bereich zeigt.



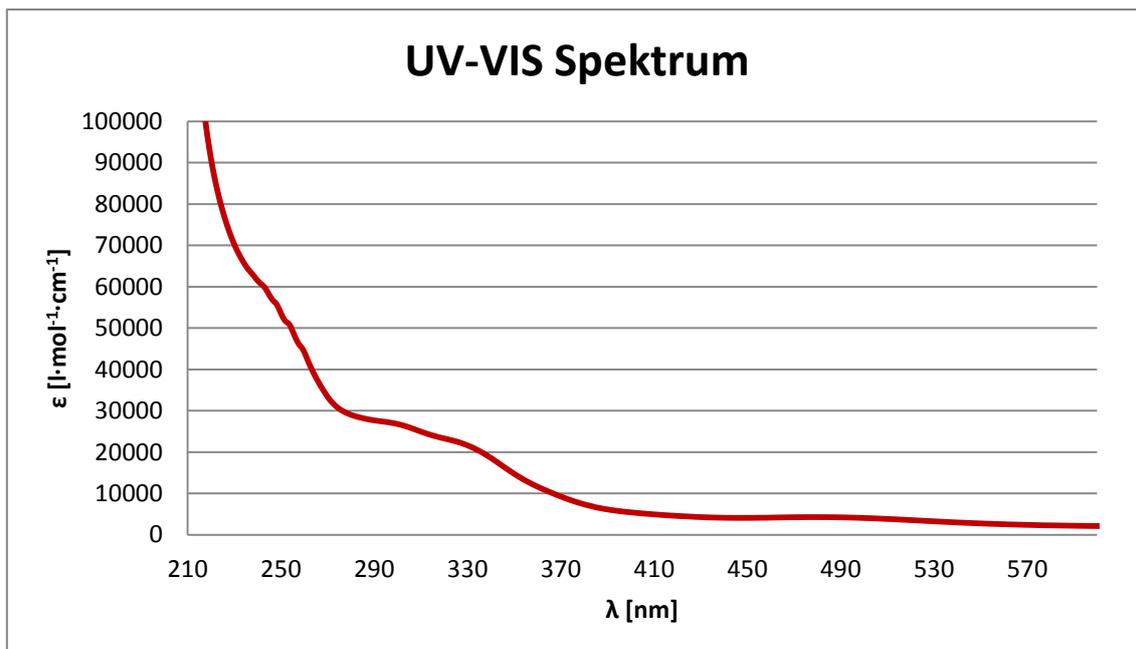


Abbildung 5: UV-Vis Spektrum von Distiban 16 in Pentan

Im Zuge dieser Arbeit wurde Distiban **16** bei verschiedenen Temperaturen auf thermochrome Effekte untersucht, wobei es sowohl bei Abkühlung als auch bei Erhitzung zu einer hellroten, orangen Verfärbung kommt, wohingegen der Feststoff bei Raumtemperatur dunkelviolett, beinahe schwarz ist (Abbildung 6, Abbildung 7). (Allerdings hat eine anschließende NMR spektroskopische Analyse des Erwärmungsexperimentes gezeigt, dass es bei Temperaturen über 210 °C zur Zersetzung des Distibans zu Oligosilanylstiban **15** kommt und somit die helle Verfärbung in dem in Abbildung 7 dargestellten rechten Bild vermutlich kein thermochromer Effekt, sondern die Farbe des Zersetzungsproduktes ist.)



Abbildung 6: Distiban 16 bei RT (links) und bei -273 °C (rechts).

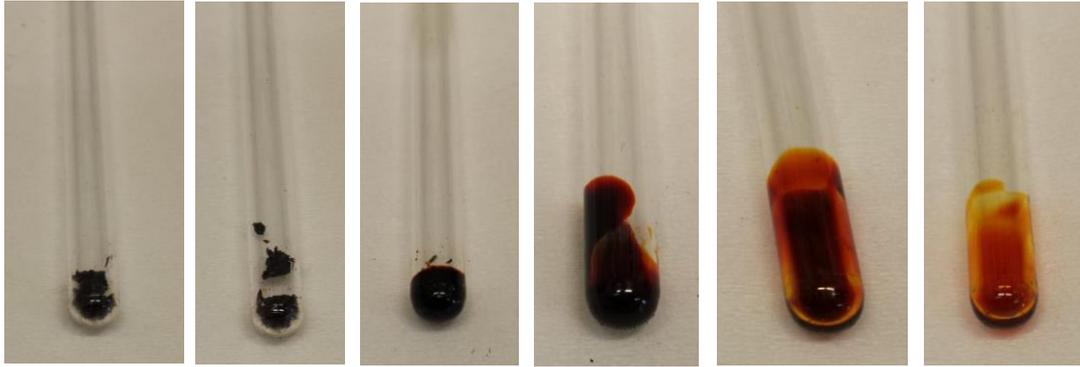


Abbildung 7: Distiban 16 bei RT (links) bis rund 250 °C (rechts) in ~50 °C-Schritten.

Von dem kristallinen Feststoff des Distibans **16** wurde ein diffuses Reflexionsspektrum aufgenommen (Abbildung 8). Ähnlich wie die durch Breunig und Mitarbeiter hergestellten Distibane $[R_2Sb]_2$ [$R = \text{Alkyl, Aryl, (Me}_3\text{E)}$ ($E = \text{Si,}^{24} \text{Ge,}^{24} \text{Sn}^{25}$)], zeigt auch Verbindung **16** eine breite, unstrukturierte Absorptionsbande im sichtbaren Bereich, während im NIR-Bereich des Spektrums Obertöne von molekularen Schwingungen sichtbar sind.

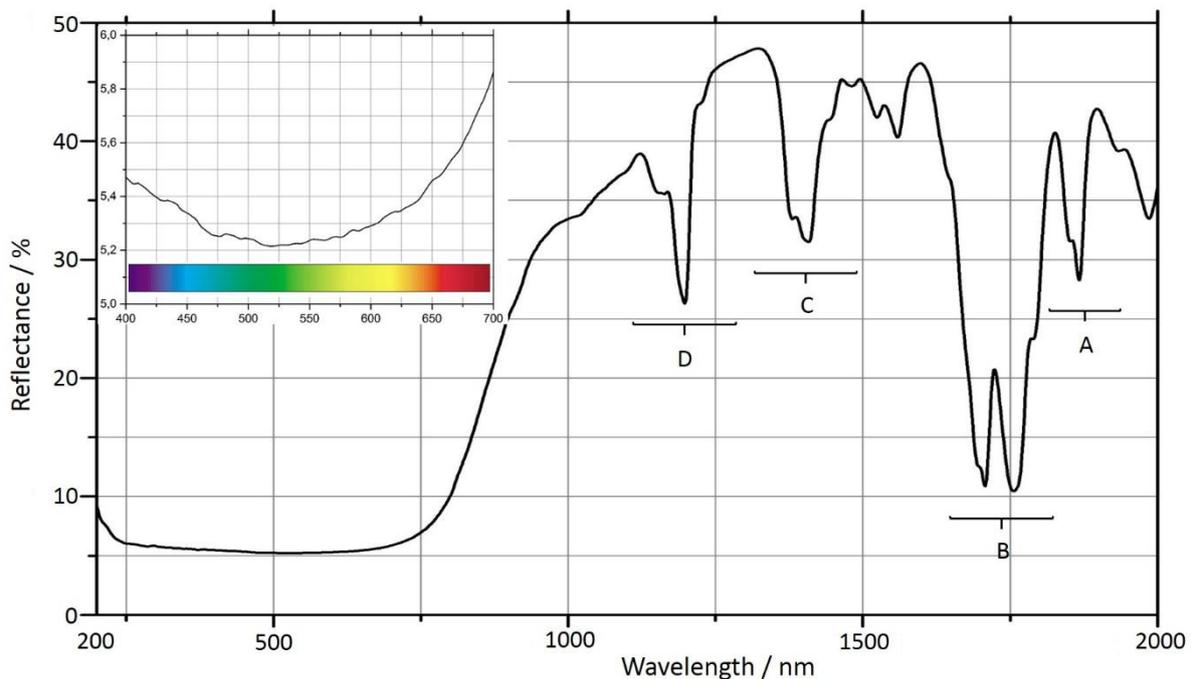


Abbildung 8: Diffuses Reflexionsspektrum des kristallinen Feststoffs von Distiban 16.²⁰

Um die Banden im NIR-Bereich zuordnen zu können, wurde zusätzlich ein IR-Spektrum des kristallinen Feststoffs von Distiban **16** aufgenommen (Abbildung 9).

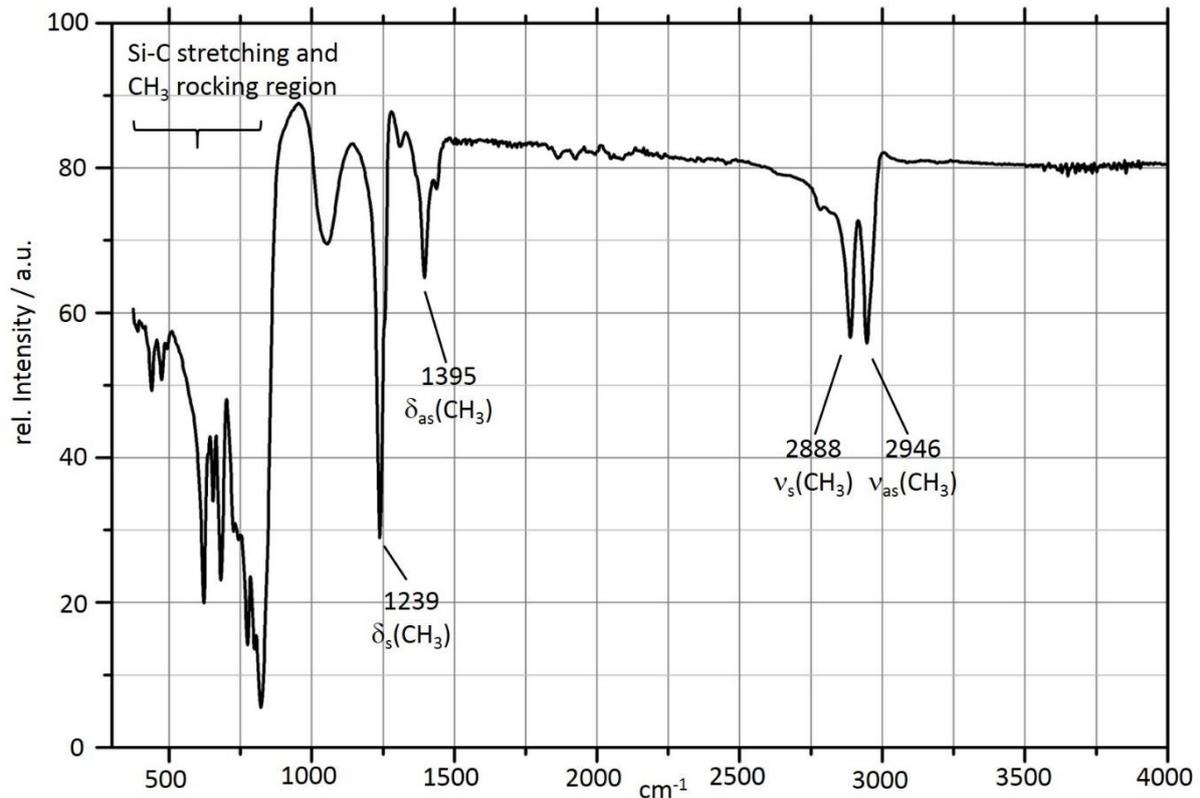


Abbildung 9: IR-Spektrum von Distiban **16**.²⁰

In Übereinstimmung mit der Literatur²⁶ konnte eine grobe Zuordnung der Signale²⁰ durchgeführt werden (Abbildung 9). Mit Hilfe der experimentell bestimmten Schwingungsfrequenzen (in cm⁻¹) konnten nun zusätzlich die Gruppen von Banden A bis D (Abbildung 8) im NIR-Bereich zugeordnet werden: Bereich A (ca. 5250-5470 cm⁻¹) zeigt den zweiten Oberton einer Kombination der Deformationsschwingung $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ und $\delta_s(\text{CH}_3)$, Bereich B (ca. 5480-6060 cm⁻¹) stellt den zweiten Oberton von Kombinationen der Streckerschwingungen $\nu_s(\text{CH}_3)$ und $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ dar, während Bereich C (ca. 6840-7400 cm⁻¹) eine Kombination aus zwei Streck- und einer Deformationsschwingung ist. Bereich D (ca. 8250-8700 cm⁻¹) veranschaulicht eine Kombination des zweiten Obertons einer Streck- mit einer Deformationsschwingung.

2.2. Oligosilanyllanthanide

2.2.1. Einleitung

Die Organolanthanidchemie ist momentan einer der am stärksten wachsenden Bereiche der Organometallchemie. Als Hauptgründe für diese Entwicklung sind die speziellen Eigenschaften der organometallischen Verbindungen der Seltenerdmetalle zu sehen. So zeigen die f-Elementverbindungen in Bezug auf analoge Verbindungen der d-Block Metalle völlig andersartige Reaktivität. Vor allem die ungewöhnlich hohe katalytische Aktivität bei Olefinumsetzungen wie bei Hydrierungen, Cyclisierungen, Polymerisationen und Additionsreaktionen führte zu zunehmender Aufmerksamkeit diesen Verbindungen gegenüber.²⁷ Obwohl sich mittlerweile durch das gesteigerte Interesse, das dieser Verbindungsklasse entgegengebracht wird, eine vielfältige Produktpalette entwickeln konnte, die von Carbonyl-, Allyl- sowie Alkynyl-, über Aren- und Metallfulleren-, bis hin zu heterobimetallischen und cyclischen Verbindungen reicht, ist die Gruppe cyclopentadienylsubstituierter Komplexe innerhalb der Organolanthanide sehr dominant.^{27,28} Solche anionischen π -Ligandensysteme eignen sich hervorragend zur Stabilisierung der entsprechenden Organolanthanidkomplexe. Daher ist es auch wenig überraschend, dass die Anfänge dieser Chemie in der erfolgreichen Synthese einiger cyclopentadienylsubstituierter Verbindungen liegen. Die erstmalige Herstellung der Tris(cyclopentadienyl)lanthanide, Cp_3Ln ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ und Gd),²⁹ erfolgte bereits Mitte der 50er Jahre, nur kurze Zeit nach der erfolgreichen Synthese der ersten analogen, prototypischen Verbindungen des d-Blocks, des Ferrocens.³⁰ Nach geglückter Herstellung der Cp_3Ln -Komplexe spielte diese Verbindungsklasse in der organometallischen Forschung allerdings nur noch eine untergeordnete Rolle, was zur Entwicklungsstagnation dieses Gebiets führte. Dieser Verlauf ergab sich aus der schwierigen Handhabbarkeit sowie der erhöhten Reaktivität, vor allem im Vergleich zu den entsprechenden d-Block Verbindungen. Während Ferrocen eine stabile Verbindung ist, die sowohl Wasser, Luft als auch erhöhte Temperatur bis zu einem gewissen Grad toleriert, zeigen viele der analogen f-Block Verbindungen eine extrem hohe Wasser- und Luftempfindlichkeit.³¹ Aber nicht nur die erhöhte Reaktivität unterscheidet die f-Block Komplexe von den analogen Verbindungen des d-Blocks, sondern auch eine breiteres Spektrum an Koordinationszahlen (gewöhnlich von 6 – 12), die Präferenzen gegenüber „harten“, anionischen Liganden sowie die meist hohe Neigung zum schnellen Ligandenaustausch und die Dominanz des Oxidationszustandes +3 innerhalb der Organolanthanide.³² Die Invariabilität der Oxidationsstufen wurde als großes Problem

gesehen, da bei d-Elementen der Schlüssel zu Reaktionen durch Oxidative Addition sowie Reduktive Eliminierung mit einhergehender Änderung der Oxidationszahl gegeben ist. Erst später wurde erkannt, dass Seltenerdelemente mit σ -Bindungsmetathesereaktionen, die keine Änderung der Oxidationszahl verlangen, einen alternativen Zugang zu Umsetzungen mit analoger Produktbildung bieten.

Erst in jüngster Vergangenheit wurde vor allem durch Arbeiten von Evans et al.^{33–36} ein entscheidender Beitrag in der Erforschung von Organolanthanidkomplexen geleistet. Durch die synthetische Komplettierung der Reihe zweiwertiger Lanthanidverbindungen, die sich lange Zeit auf Sm^{2+} , Eu^{2+} und Yb^{2+} beschränkten, wurde ein Vergleich der Lanthanidmetalle in dieser Oxidationsstufe ermöglicht. Dadurch wurden besonders die Diversität der Lanthanidmetalle in Bezug auf deren Reaktivität und die Komplexität dieser Chemie hervorgehoben, die bislang häufig pauschalisiert betrachtet wurde.

Trotz oder genau wegen dieser speziellen Eigenschaften entwickelte sich in den letzten Jahren ein breites Anwendungsspektrum für Organolanthanide, wodurch sich diese Verbindungsklasse wiederkehrender und stetig zunehmender Aufmerksamkeit erfreut. Neben dem großen, vorhin bereits erwähnten Anwendungsbereich der Katalyse, können Organolanthanide vor allem durch ihre einzigartigen optischen und magnetischen Eigenschaften hervorstechen. Im Folgenden findet sich eine kurze Auflistung der wichtigsten Anwendungsmöglichkeiten:

- **NMR Spektroskopie:** In der NMR Spektroskopie werden Lanthanidverbindungen als Shift-Reagenzien eingesetzt, wobei der paramagnetische Charakter der Lanthanidionen zur Auftrennung überlagerter Signale genutzt wird. Dadurch können weitaus mehr Informationen aus einem Spektrum gewonnen werden, als es ohne Zugabe eines Shift-Reagenzes der Fall wäre.³⁷
- **Lumineszenzsensoren:** Hierbei werden die optischen Eigenschaften, speziell elektronische f-f Übergänge, vorwiegend dreiwertiger Lanthanidkomplexe, zur selektiven Detektion bestimmter Kationen und Anionen ausgenutzt.^{32,38–40}
- **Leuchtstoffe:** Das breiteste Anwendungsfeld für Lanthanidlumiphore sind Farbbildschirme beispielsweise in TV-Geräten. Meist kommen mit Lanthaniden (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{2+}) dotierte Sulfide oder Oxide zum Einsatz.³²
- **Laser:** Für Anwendungen in einem Laser können mehrere unterschiedliche Lanthanide Verwendung finden, wobei verschiedene Ionen verschiedene Arbeitsfrequenzen

bedeuten. Vorwiegend jedoch wird Neodym im Oxidationszustand 3+ in einem Yttrium-Aluminium-Granat (Nd:YAG-Laser) verwendet.³²

- **Banknoten:** Viele Banknoten weisen lumineszente Sicherheitsmerkmale auf. Die lumineszenten Eigenschaften dieser Sicherheitsmerkmale beruhen vermutlich auf der Verwendung von Eu^{3+} - und Eu^{2+} -Ionen in organischen oder anorganischen Komplexen.³²
- **Magnetische Kühlung (adiabatische Entmagnetisierung):** Magnetische Kühlungen werden zur Erzeugung extrem niedriger Temperaturen verwendet. Wird eine paramagnetische Substanz in ein starkes externes Magnetfeld gebracht, richten sich die magnetischen Dipole entlang des Feldes aus. Da dies ein exothermer Prozess ist, wird Wärme an die Umgebung abgegeben bzw. von einer externen Kühlung aufgenommen, wobei sich das magnetische Material auf rund 1 K abkühlt. Wird nun die externe Kühlung sowie das externe Magnetfeld entfernt, verlieren die magnetischen Dipole ihre Ausrichtung und die steigende Entropie führt zur Aufnahme thermischer Energie vom magnetischen Material, wodurch weiter abgekühlt wird und Temperaturen unter 1 K erreicht werden können.^{32,41–43}
- **SET (single electron transfer) Reagenzien:** Vor allem Samariumdiodid ist als wichtigster Vertreter dieser Anwendung zu nennen. SmI_2 ist ein sehr starkes, aber selektives Einelektronentransferreagenz, das sich großer Beliebtheit in der organischen Chemie erfreut und in vielen verschiedenen Reaktionen als Reduktionsmittel zum Einsatz kommt.⁴⁴

Obwohl das stetig steigende Interesse an Organolanthaniden zu einem beachtlichen Aufschwung in der Entwicklung und Erforschung dieser Verbindungen geführt hat, sind Lanthanidverbindungen der höheren Homologen des Kohlenstoffs bis dato in verschwindend geringer Anzahl zu finden und deshalb weitgehend unerforscht. Einer der Gründe für die geringe Beachtung dieser Substanzklasse liegt in der schwierigen synthetischen Handhabung dieser Verbindungen, die im Vergleich zu den analogen Kohlenstoffkomplexen deutlich gesteigerte Reaktivität zeigen. Ein anderer Grund ist in der schwierigen Charakterisierung dieser Verbindungen zu finden, die vielfach licht-, extrem Sauerstoff- sowie feuchtigkeitsempfindlich und zudem größtenteils paramagnetisch sind, was eine NMR spektroskopische Untersuchung sehr schwierig oder gänzlich unmöglich macht. Trotz dieser

herausfordernden Eigenschaften stehen Verbindungen der Lanthanide mit einem der höheren Homologen des Kohlenstoffs, nämlich Silicium, im Mittelpunkt dieser Arbeit.

Die wenigen in der Literatur bekannten Beispiele an Silyllanthaniden sind mehrheitlich cyclopentadienylstabilisierte Verbindungen der Seltenerdmetalle in der Oxidationsstufe +3.⁴⁵⁻⁴⁷ Die ersten silylsubstituierten Lanthanidkomplexe gehen zurück auf Schumann und Mitarbeiter,⁴⁸⁻⁵⁰ denen es bereits Mitte der 80er Jahre gelang, Silylliganden erfolgreich zum Aufbau von Si-Ln^{III} Verbindungen zu nutzen.

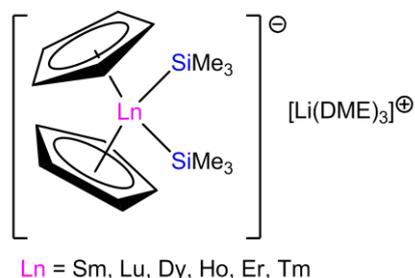


Abbildung 11: $[\text{Cp}_2\text{Ln}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ Komplexe im OZ +3

Ausgehend von Cp_2LnCl ($\text{Ln} = \text{Sm, Lu, Dy, Ho, Er, Tm}$; $\text{Cp} = \text{Cyclopentadienyl}$) wurden in den Umsetzungen mit zwei Äquivalenten Trimethylsilyllithium entsprechende zweifach silylsubstituierte *at*-Komplexe synthetisiert (Abbildung 11).

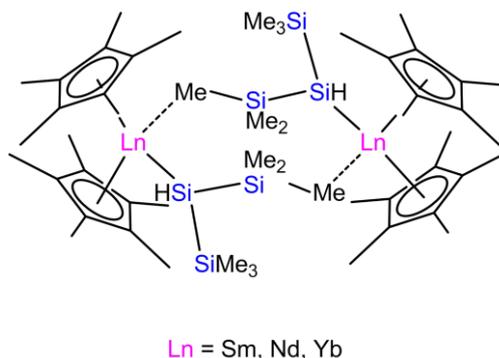
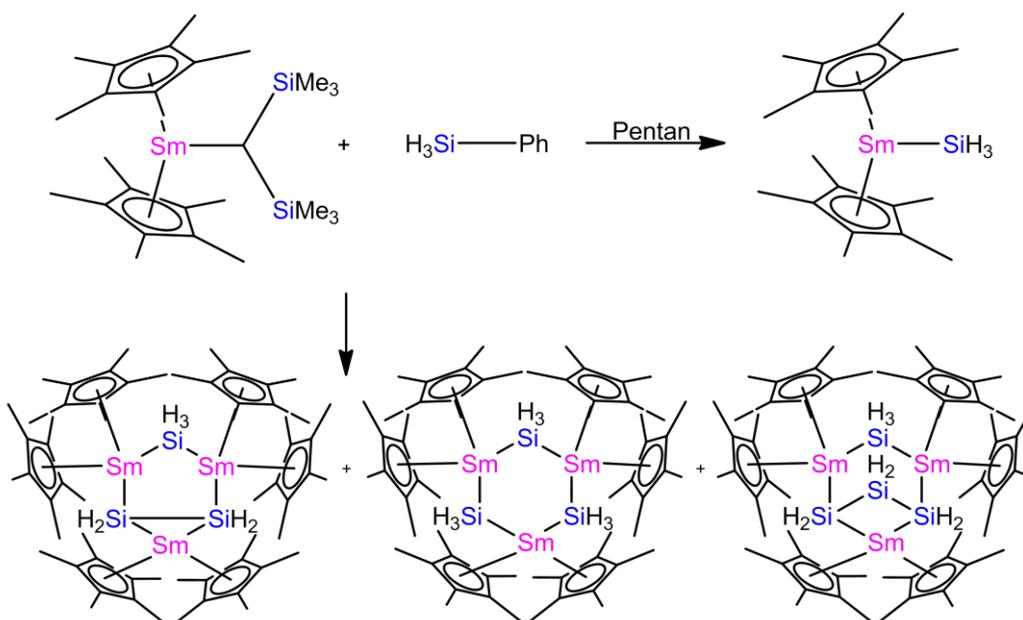


Abbildung 10: Dinukleare Cp^*_2 -Silyllanthanide

In den darauffolgenden Jahren konnte die Forschungsgruppe rund um Tilley einige Beiträge zur Silyllanthanidverbindungsklasse liefern.⁵¹⁻⁵³ Ihnen gelang es sowohl für Samarium als auch für Neodym und Ytterbium dinukleare Cp^* -substituierte ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$,



Schema 12: σ -Bindungsmetathese in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen.

Pentamethylcyclopentadienyl) Silyllanthanide herzustellen und zu untersuchen (Abbildung 10). Zudem konnte im Zuge dieser Forschung gezeigt werden, dass neben dem klassischen Zugang zu Silyllanthaniden über Salzeliminierungsreaktionen ebenso σ -Bindungsmetathese ein probates Mittel zur Darstellung ist. So konnte $\text{Cp}^*_2\text{Sm}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$ durch Umsetzung mit Phenylsilan (PhSiH_3), abhängig von den Reaktionsbedingungen, entweder in $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{SiH}_3)$ oder in verschiedene Silylsamariumcluster überführt werden. Dies geschieht durch σ -Bindungsmetathesereaktionen, wobei die Si-Ph sowie die Sm-C Bindungen zugunsten von Si-Sm und C-C Bindungsbildungen gebrochen werden (Schema 12).⁵⁴⁻⁵⁷

Lappert und Mitarbeiter⁵⁸ zeigten um die Jahrtausendwende, dass auch Silylene geeignete Ausgangsmaterialien zur Herstellung silylsubstituierter Lanthanidkomplexe darstellen. Sie vermochten entsprechende Verbindungen durch Umsetzungen von Tris(cyclopentadienyl)yttrium sowie -ytterbium mit einem benzanellierten N-heterocyclischen Silylen aufzubauen, wobei dieses als zusätzlich stabilisierender, Lewis-basischer Donor agiert (Abbildung 12).

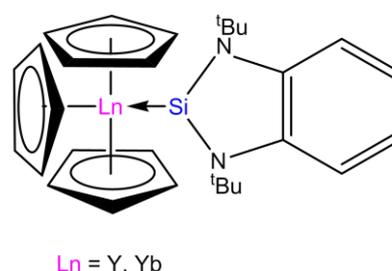


Abbildung 12: Silylensubstituierte Cp_3Ln -Komplexe.

Zu guter Letzt sollte hier in Bezug auf Silyllanthanide in der Oxidationsstufe 3+ noch eine der aktuellsten Arbeiten genannt sein. Sgro und Piers gelang in jüngster Vergangenheit die Synthese tris(trimethylsilyl)silyl- und ethylbis(trimethylsilyl)silylsubstituierter Verbindungen

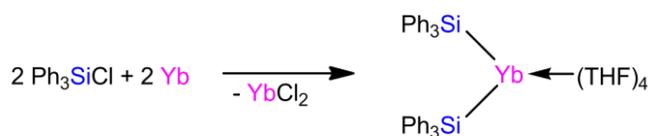


Abbildung 13: Cp-freie Silyllanthanide.

(Abbildung 13).⁵⁹ An dieser Stelle sei aber nicht nur auf die interessanten Produkte dieser Arbeit hingewiesen, sondern vor allem auch auf die von Sgro und Piers erfolgreich verwendete Synthesestrategie, die in unmittelbarem Zusammenhang mit der methodischen Herangehensweise dieser Arbeit steht. Sgro und Piers konnten zeigen, dass die Verwendung von Silylkaliumverbindungen sowie Lanthanidiodiden eine praktikable Art zur Herstellung der gewünschten Oligosilanyllanthanide darstellt. Derselbe Ansatz wurde auch im Zuge dieser vorliegenden Arbeit gewählt.

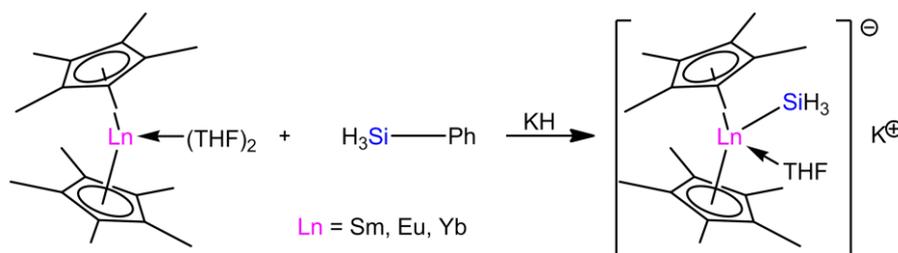
Eine ähnliche, womöglich noch überschaubarere Situation bietet sich bei Betrachtung silylsubstituierter Lanthanidverbindungen in der Oxidationsstufe +2. Hier ist lediglich eine Hand voll isolierter und untersuchter Beispiele bekannt, die sich allesamt auf Sm, Eu sowie Yb beschränken.^{60–62} Obwohl die Herstellung dieser Verbindungen sehr schwierig ist und meist sehr spezielle sowie optimierte Synthesebedingungen voraussetzt, gelang es einigen Arbeitskreisen die gewünschten Si-Ln^{II} Komplexe herzustellen und zu untersuchen.

Bochkarev und Mitarbeiter konnten zeigen, dass $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{Yb}(\text{THF})_4$, eine zweiwertige, Cp-freie Silyllanthanidverbindung, aus der direkten Umsetzung von elementarem Ytterbium mit Triphenylchlorsilan zugänglich ist (Schema 13).⁶⁰



Schema 13: Direktsynthese von $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{Yb}(\text{THF})_4$ ausgehend von Triphenylchlorsilan und elementarem Ytterbium

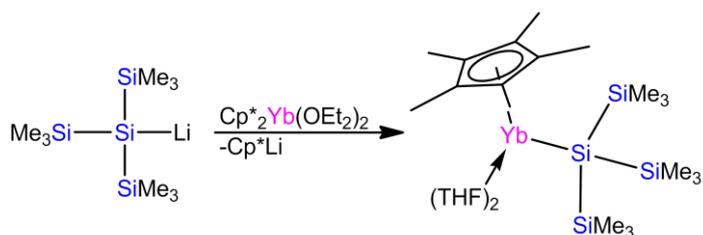
Hou und Mitarbeiter wählten hingegen einen alternativen Zugang. Sie brachten Phenylsilan mit Kaliumhydrid und anschließend mit $\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$) zur Reaktion (Schema 15). Diese Umsetzung liefert entsprechende *at*-Komplexe des Typs $\text{K}[\text{Cp}^*_2\text{Ln}^{\text{II}}(\text{SiH}_3)(\text{THF})]$.⁶¹



Schema 15: Synthese anionischer Silyllanthanide über in situ generiertes KSiH_3 .

Ein weiterer Ansatz zur Herstellung von $\text{Ln}^{\text{II}}\text{-Si}$ Verbindungen, der auch im Zuge dieser Arbeit Verwendung fand, ist die Reaktion von Silylanionen mit elektrophilen Ln^{II} -Substraten.

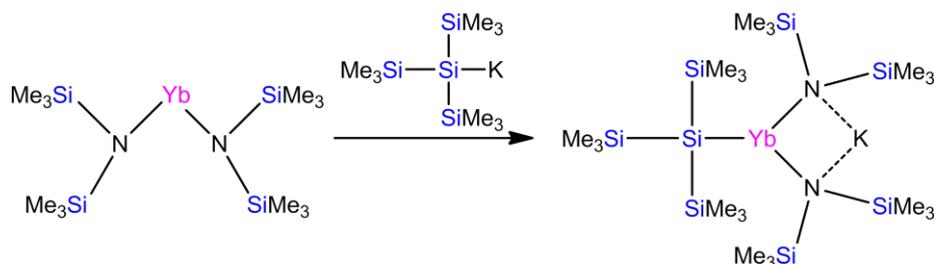
Lawless und Mitarbeitern gelang es auf diese Weise einen hypersilylsubstituierten Yb^{II} -Komplex $[\text{Cp}^*_2\text{Yb}^{\text{II}}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)(\text{THF})_2]$ herzustellen, indem sie $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{OEt}_2)_2$



Schema 14: Umsetzung von Hypersilyllithium mit $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{OEt}_2)_2$

mit Hypersilyllithium umsetzen, wobei es unter Abspaltung von Cyclopentadienyllithium zur Yb-Si Bindungsbildung kommt (Schema 14).⁶²

Niemeyer hingegen ging von einem Cp-freien Ytterbiumdiamid aus, das mit Hypersilylkalium zur Reaktion gebracht wurde. Hierdurch wird ein hypersilylsubstituierter *at*-Komplex des Typs $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Yb}^{\text{II}}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)\text{K}$ gebildet, wobei das Kaliumatom durch die Lewis-basischen Stickstoffatome des Amidliganden koordiniert wird (Schema 16).^{63,64}



Schema 16: Herstellung eines Cp-freien Oligosilylanthranids in der Oxidationsstufe +2 ausgehend von Hypersilylkalium und einem Ytterbiumdiamid.

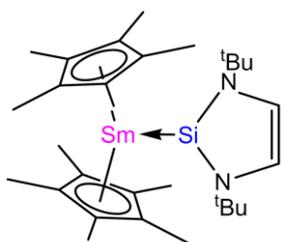
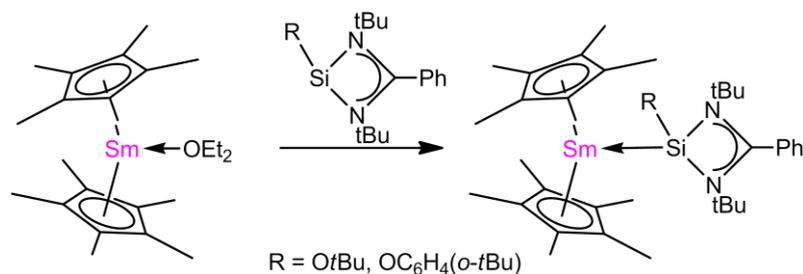


Abbildung 14: Cp*₂Sm in Wechselwirkung mit West's Silylen.

Evans und Mitarbeiter⁶⁵ konnten indes durch die Nutzung von West's stabilem N-heterocyclischen Silylen⁶⁶ sowie Cp*₂Sm zeigen, dass auch zweiwertige Lanthanidkomplexe zugänglich für Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen mit niedervalenten, Lewis-basischen Siliciumverbindungen sind. Diese Reaktion führt zu einem neutralen Sm^{II}-Komplex, der neben den zwei Cp*- einen zusätzlichen Silylenliganden aufweist (Abbildung 14).

Blom⁶⁷ konnte eine Synthesestrategie entwickeln, die ebenfalls ausgehend von Cp*₂Sm(OEt₂) und einem alternativen N-heterocyclischen Silylen zur erfolgreichen Isolierung eines neutralen Sm^{II}-Komplexes führt (Schema 17).



Schema 17: Herstellung von Cp*₂Sm←Silylen Komplexen.

Das Fundament der in dieser Dissertation vorgestellten Arbeiten bildeten die in unserer Forschungsgruppe durchgeführten Vorarbeiten von Arp⁶⁸ und Hlina.⁶⁹ Sie konnten zeigen, dass sowohl zwei- als auch dreiwertige, silylsubstituierte Lanthanidkomplexe durch die Verwendung von Oligosilylkaliumverbindungen, die, wie eingangs beschrieben, innerhalb der letzten rund zwei Jahrzehnte in unserer Forschungsgruppe entwickelt wurden, zugänglich sind.

Zur Synthese der dreiwertigen Lanthanidkomplexe wurden verschiedene Cp₃Ln-Verbindungen als Substrate gewählt, die nach Umsetzung mit Kaliumsilaniden und daraus folgender Cp-Ligandensubstitution *at*-Komplexe bilden.

Zur Herstellung der zweiwertigen Samariumkomplexe wurden einfache Salzeliminierungsreaktionen als probate Synthesestrategien gewählt, wobei Kaliumsilanide mit Samariumdiodid zur Reaktion gebracht wurden. Diese Umsetzungen resultieren in der Bildung gewünschter Silylsamariumkomplexe.

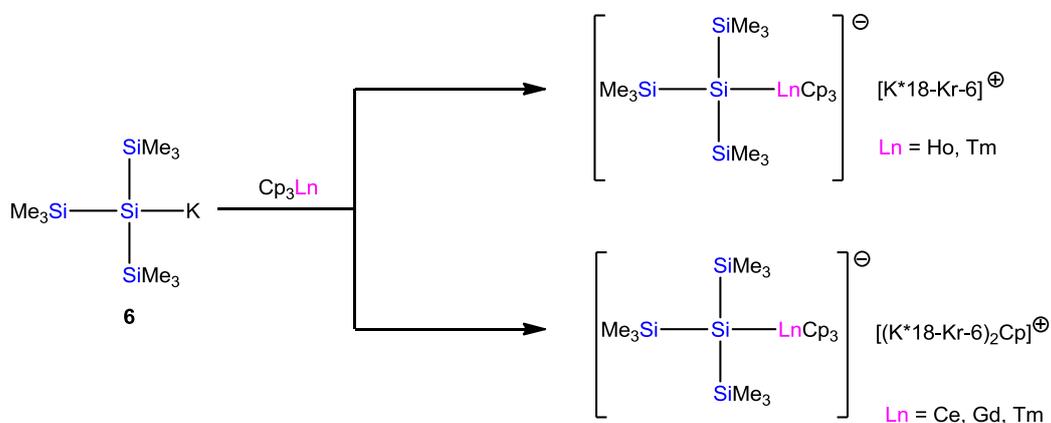
Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurden diese Ergebnisse aufgegriffen und Charakterisierungen sowie Reaktivitätsanalysen durchgeführt, sowohl der durch Hlina,⁶⁸ Arp⁶⁹ und Walewska⁷⁰ hergestellten als auch neuer, innerhalb dieser Arbeit synthetisierter Komplexe.^{67,71–73}

Anschließende Optimierungen der Synthesebedingungen erlaubten die Entwicklung zielführender Synthesestrategien zur Herstellung einer Vielzahl neuer, vor allem zweiwertiger, Oligosilyllanthanide. Diese Methoden ermöglichten im Anschluss wiederum detaillierte Reaktivitätsanalysen der Produkte, wodurch ein vielsagendes Bild dieser Verbindungsklasse gezeichnet werden konnte. Infolgedessen ergaben sich Möglichkeiten und Wege die Oligosilylprecursormaterialien gezielt zu designen und so deren Reaktivität zu steuern.

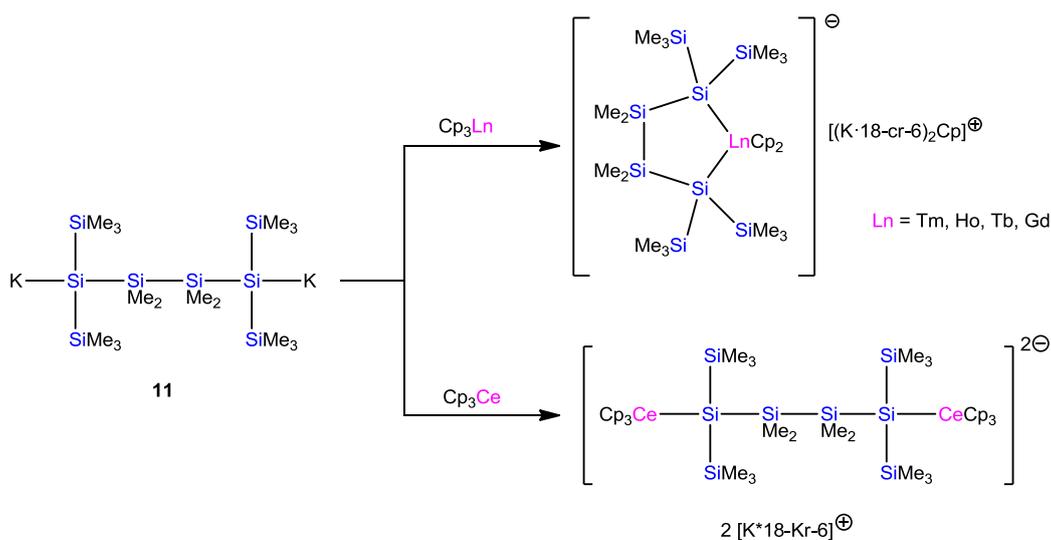
2.2.2. Oligosilyllanthanide in der Oxidationsstufe +III

Verbindungen der f-Block Elemente, die über eine oder mehrere Ln-Si Bindungen verfügen, sind in der Vergangenheit nur sehr spärlich erforscht worden,^{45–47} wobei in den Fällen von Cer, Terbium und Promethium keine Komplexe bekannt sind.

Durch Umsetzungen von Silanylanionen sowie Silanyldianionen mit Tris(cyclopentadienyl)-lanthaniden werden Si-Ln Komplexe auf relativ einfache Weise zugänglich. Dies konnte durch die erwähnten Arbeiten zur Synthese dieser Verbindungen von Arp, Hlina und Walewska gezeigt werden. Hierbei wurden sowohl lineare als auch cyclische Si-Ln *at*-Komplexe hergestellt, wobei entweder $[\text{K}^*\cdot 18\text{-Kr-6}]^+$ - oder $[(\text{K}^*\cdot 18\text{-Kr-6})_2\text{Cp}]^+$ -Einheiten als Gegenionen gefunden wurden (Schema 18, Schema 19).⁶⁷ Während die „späten“ Lanthanide (Gd, Tb, Ho, Tm) in den Umsetzungen mit α,ω -Dikaliumsilandiid **11** stets die Bildung cyclischer Komplexe zeigten, kam es bei analoger Reaktion des „frühen“ Lanthanids Cer zur Bildung einer linearen Struktur (Schema 19).⁶⁷

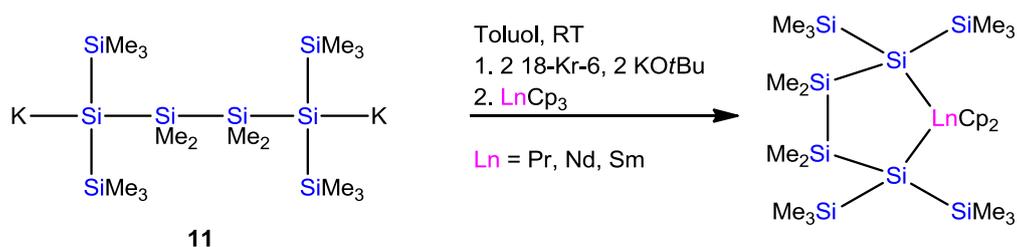


Schema 18: Bildung hypersilylsubstituierter Ln^{III} *at*-Komplexe.



Schema 19: Umsetzung von α,ω -Dikaliumsilandiid **11** mit Cp_3Ln . „Späte“ Lanthanide (Gd, Tb, Ho, Tm) führen zu cyclischen Verbindungen, während das „frühe“ Lanthanid Cer einen linearen *at*-Komplex bildet.

Analoge Reaktionen des α,ω -Dikaliumsilandiids **11** mit den Tris(cyclopentadienyl)-Verbindungen von Praseodym, Neodym und Samarium, die im Zuge dieser Arbeit durchgeführt wurden, führten bislang noch zu keinen Ergebnisse. Vor allem auf Grund des Paramagnetismus der Lanthanide, der NMR spektroskopische Reaktionsverfolgungen erschwert oder gänzlich verhindert, blieben eindeutige Aussagen über den Reaktionsfortschritt verwehrt. Außerdem misslingen bislang alle Versuche zur Isolierung der Produkte durch Kristallisation, wodurch keine kristallographischen Analysedaten vorliegen. Lediglich bei der Reaktion des Silyldianions **11** mit SmCp_3 konnten Kristalle aus der Reaktionslösung isoliert werden (Schema 20, Abbildung 15). Hierbei handelte es sich allerdings nicht um die erwartete fünfgliedrige, cyclische Struktur, sondern um den hypersilylsubstituierten Komplex $(\text{HypSmCp}_3)^-$ [Hypersilyl = Hyp = $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}-$], der sich offenbar als Nebenprodukt bildet und isoliert werden konnte.



Schema 20: Versuche zur Herstellung cyclischer Silyllanthanide von Pr, Nd und Sm.

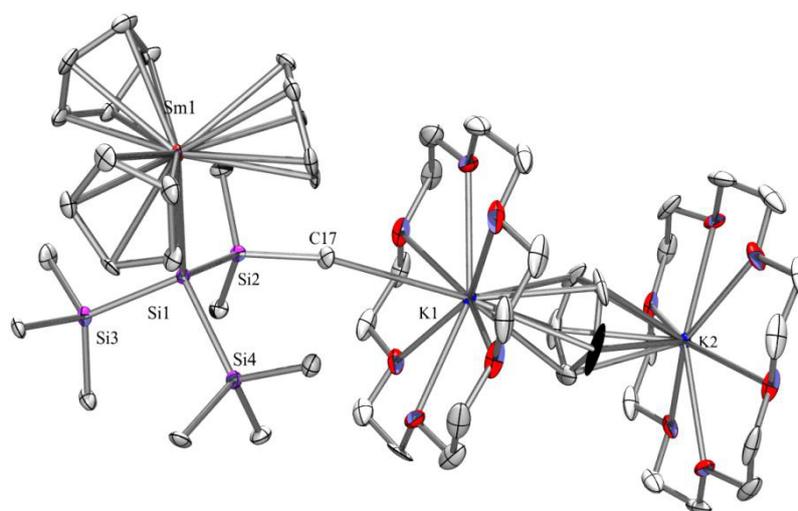


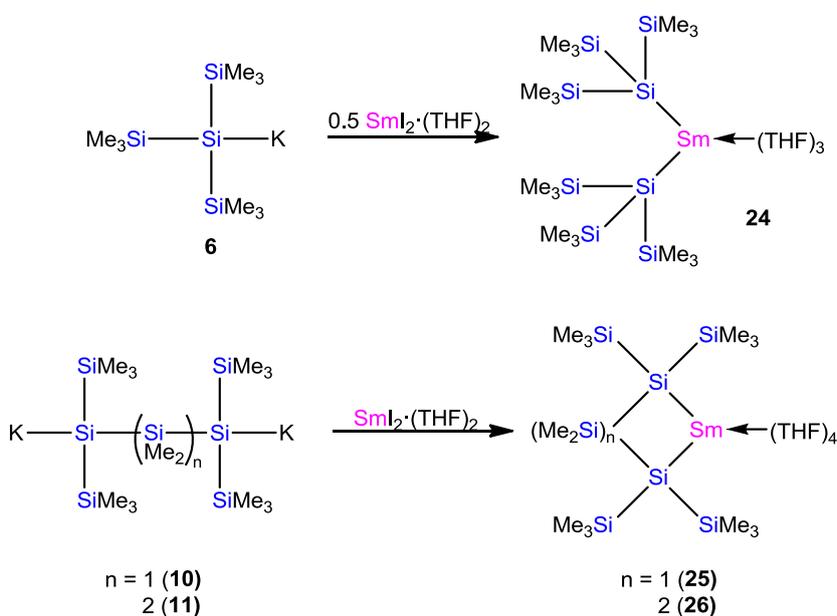
Abbildung 15: Kristallstruktur von HypSmCp_3 . Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur HypSmCp₃.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Sm(1)-Si(1)	3.103(2)
Si(1)-Si(3)	2.355(2)
Si(1)-Si(4)	2.356(2)
Si(1)-Si(2)	2.359(2)
Si(3)-Si(1)-Sm(1)	117.36(7)
Si(4)-Si(1)-Sm(1)	117.60(7)
Si(2)-Si(1)-Sm(1)	116.04(7)

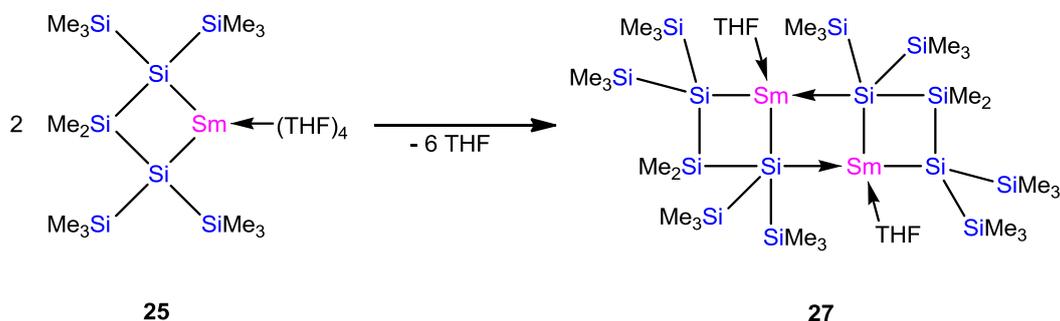
2.2.3. Oligosilanyllanthanide in der Oxidationsstufe +II

Vor allem die erfolgreichen Vorarbeiten von Hlina,⁶⁹ der disilylierte Sm^{II}-Komplexe ausgehend von Hypersilylkalium (**6**) bzw. kettenförmigen α,ω -Dikaliumsilandiiden (**10**, **11**) herstellte (Schema 21), gaben Anstoß zur Durchführung weitere Experimente auf diesem Gebiet sowie zur Reaktivitätsanalyse der von Hlina hergestellten Verbindungen (**24**, **25**, **26**).



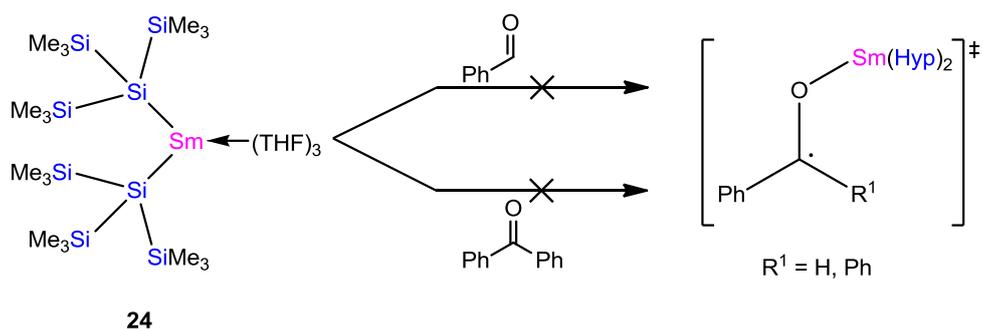
Schema 21: Synthese der Samarium^{II}silanide **24**, **25** und **26**.

Infolgedessen wurden UV-Vis spektroskopische Messungen der cyclischen, viergliedrigen Sm^{II} -Verbindung **25** durchgeführt. Hierzu wurden wenige Milligramm der kristallinen, grünen Substanz in Pentan gelöst. Die Lagerung der Stammlösung bei Raumtemperatur führte im Anschluss zur gemächlichen Verdunstung des Lösungsmittels, wodurch ein tiefgrüner Kristall gezüchtet wurde. Eine Röntgenkristallstrukturanalyse dieses Kristalls ergab, dass es sich nicht mehr um die ursprüngliche Sm-Verbindung **25** handelte, sondern eine Dimerisierung eintrat, die zur Bildung des dinuklearen Sm^{II} -Komplexes **27** führte (Schema 22). Während im monomeren Komplex **25** das Sm-Atom durch vier THF Moleküle koordiniert wird, zeigt die röntgenkristallographische Untersuchung der dimeren Verbindung **27** lediglich ein koordinierendes THF Molekül pro Sm-Atom. Der Verlust dreier THF Moleküle der monomeren Verbindung zwingt das Sm-Atom durch einen solch elektronendefizienten Zustand eine stabilisierende Wechselwirkung mit dem quartären Si-Atom einer zweiten Einheit einzugehen, wodurch es zur Dimerisierung respektive zur Bildung der dinuklearen Verbindung **27** kommt.



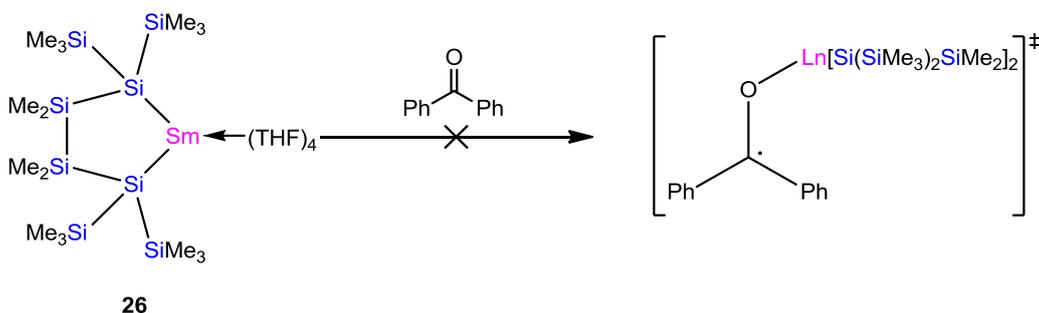
Schema 22: Bildung des dinuklearen Komplex **27** durch Dimerisierung von Samariumsilanid **25**.

Da Samariumdiodid nach der Einführung durch Henri Kagan vor mehr als 30 Jahren im Laufe der Zeit, vor allem in der organischen Synthese als Einelektronentransferreagenz, an zunehmender Bedeutung gewann und auf Grund der sehr speziellen Reaktivität zur einfachen Synthese interessanter Produkte genutzt wird,⁷⁴ war es auch im Zuge dieser Arbeit von Interesse die Reaktivität der hergestellten Sm^{II} -Verbindungen zu studieren. $\text{Hyp}_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ **24** wurde hierzu mit Benzaldehyd sowie Benzophenon zur Reaktion gebracht (Schema 23). Allerdings kommt es nicht wie bei SmI_2 zu einem Einelektrontransfer bzw. zur Bildung von Folgeprodukten, die sich aus einem intermediär gebildeten Radikal ergeben würden, sondern ausschließlich zur Bildung von Tetrakis(trimethylsilyl)silan **1** (Schema 23).



Schema 23: Umsetzung von Samariumsilanid 24 mit Benzaldehyd und Benzophenon.

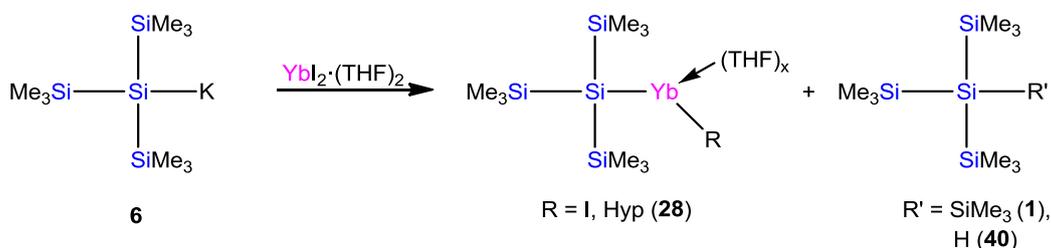
Ebenso wenig kommt es bei der Reaktion der fünfgliedrigen, cyclischen Sm^{II} -Verbindung **26** mit Benzophenon zur Bildung gewünschter Produkte. Bei dieser Umsetzung konnte überhaupt keine Reaktion beobachtet werden (Schema 24).



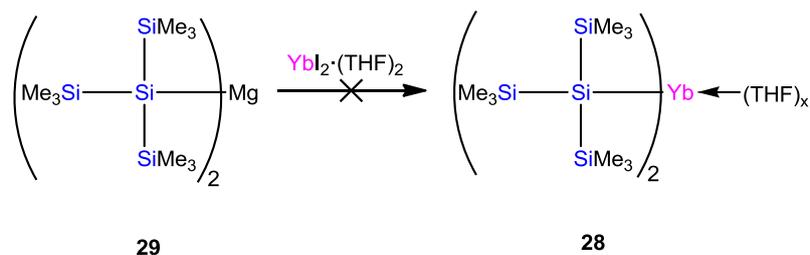
Schema 24: Samariumcyclopentasilan 26 zeigt keine Reaktion mit Benzophenon.

Neben der Reaktivitätsanalyse der bereits hergestellten Verbindungen, war lag der Fokus auf der Synthese neuer Ln^{II} -Si Komplexe. Zu diesem Zweck wurde $\text{EuI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ hergestellt und analog zu den Sm^{II} -Si Verbindungen mit verschiedenen Silylanionen sowie Silyldianionen umgesetzt. Nachdem alle Versuche zur Isolierung durch Kristallisation erfolglos blieben und auf Grund der paramagnetischen Eigenschaften von Eu^{II} -Verbindungen keine NMR spektroskopische Reaktionsverfolgung möglich war, wodurch eine eindeutige Aussage über den Reaktionserfolg verwehrt blieb, wurde $\text{YbI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ als Ausgangsmaterial gewählt, das diamagnetisch und somit zugänglich zu NMR spektroskopischen Analysen ist.

Anfängliche Reaktionen von zwei Äquivalenten Hypersilylkalium **6** mit $\text{YbI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ in THF führten allerdings ebenso wenig zu sauberer Produktbildung (Schema 25). Weder der monosilylsubstituierte Komplexe HypYbI noch die disilylierte Verbindung Hyp_2Yb **28** konnten auf diese Weise isoliert werden. Neben geringen Anteilen der gewünschten Produkte wurden stets signifikante Mengen an Tetrakis(trimethylsilyl)silan **1** und Tris(trimethylsilyl)silan **40** gebildet. Versuche zur Unterdrückung dieser Nebenreaktionen durch Verwendung von Magnesiumsilaniden blieben erfolglos. Die Reaktivität der Magnesiumsilanide ist zur Si-Yb Bindungsbildung zu gering. Infolgedessen konnte NMR spektroskopisch keine Reaktion des Magnesiumsilanids **29** mit $\text{YbI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ beobachtet werden (Schema 26).

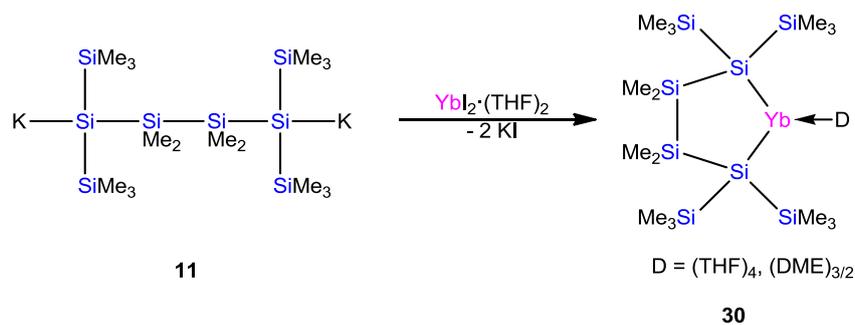


Schema 25: Umsetzung von Hypersilylkalium **6** mit $\text{YbI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ in THF. Neben Ytterbiumsilanid **28** werden signifikante Mengen an Oligosilan **1** und **40** gebildet.



Schema 26: Magnesiumsilanid **29** zeigt mit $\text{YbI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ keine Reaktion.

Ein vielversprechendes Ergebnis lieferte die Umsetzung des Dikaliumtetrasilandiids **11** mit $\text{YbI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ (Schema 27). Die Verwendung von THF als Lösungsmittel führte allerdings erneut zu signifikanter Nebenproduktbildung.



Schema 27: Synthese von Ytterbiumcyclopentasilan 30.

Die NMR spektroskopische Reaktionsverfolgung der Umsetzung unter verschiedenen Bedingungen zeigte schließlich, dass die Bildung dieser Nebenprodukte durch Verwendung von DME oder Toluol als Lösungsmittel zwar vermindert, aber nicht vollständig unterdrückt werden kann. Erst die Kombination dieser Lösungsmittel mit striktem Lichtausschluss während der Reaktion und Lagerung der Probe führte zur sauberen Produktbildung, wodurch die Isolierung des gewünschten Ytterbiumcyclopentasilans **30** realisierbar wurde (Abbildung 16 – Abbildung 20 zeigen die ^{29}Si -NMR Spektren des Experiments zur Verifizierung der Lichtempfindlichkeit des Ytterbiumcyclopentasilans **30**. Innerhalb weniger Tage unter Tageslicht beginnt der Zersetzungsprozess, wobei Cyclotetrasilan **35** gebildet wird).

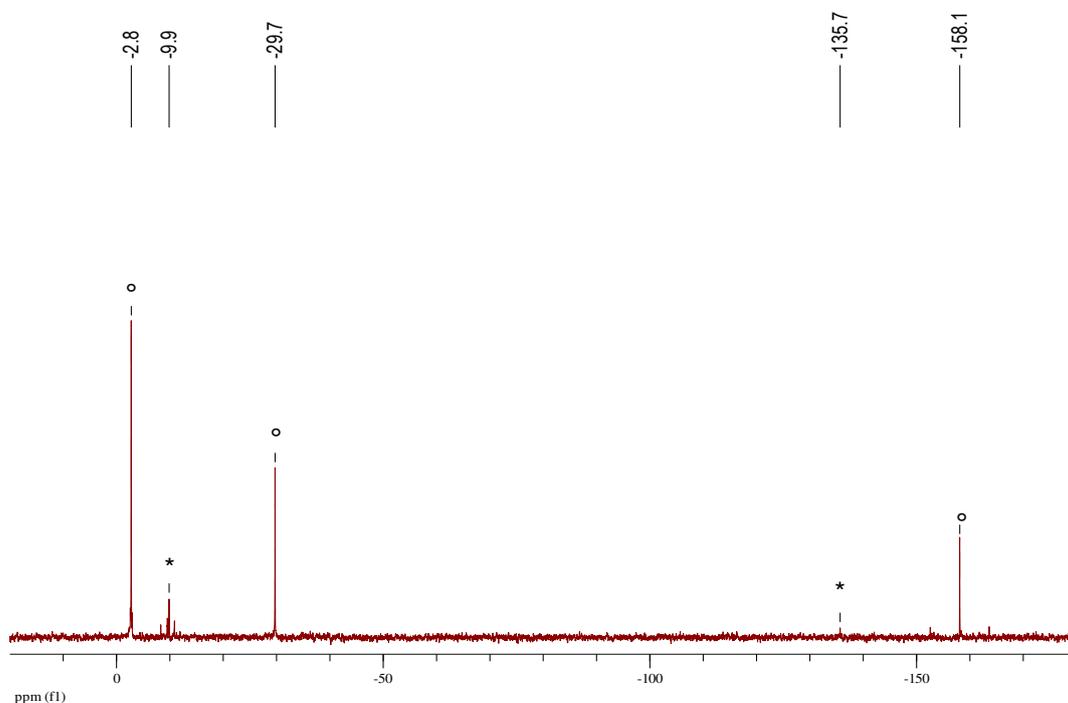


Abbildung 16: ^{29}Si -NMR Spektrum der Umsetzung des Dikaliumtetrasilandiids **11 + $\text{YbI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ in Toluol 4 Tage nach Aufarbeitung. Lagerung unter Lichtausschluss. ($^{\circ}$ Ytterbiumcyclopentasilan **30**, *Nebenprodukt (Tetrakis(trimethylsilyl)silan **1**))**

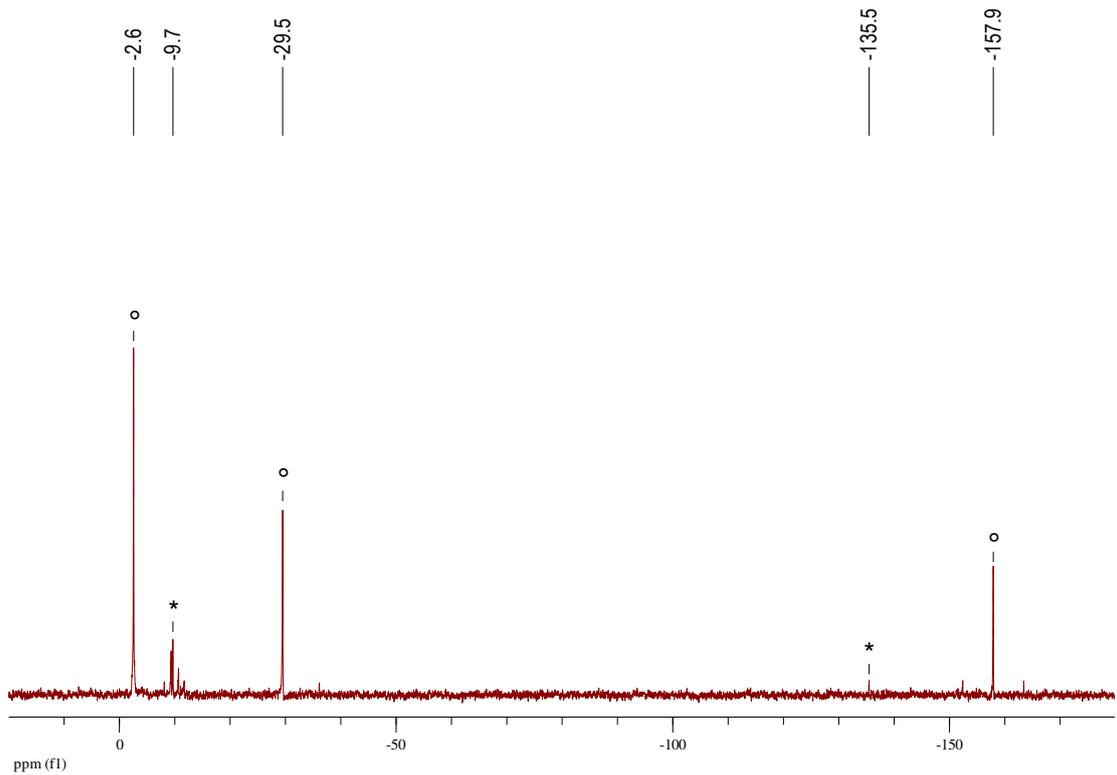


Abbildung 17: ^{29}Si -NMR Spektrum der Umsetzung des Dikaliumtetrasilandiids 11 + $\text{YbI}_2 \cdot \text{THF}$ in Toluol 18 Tage nach Aufarbeitung. Lagerung unter Lichtausschluss. Keine Veränderung der Probe. (°Ytterbiumcyclopentasilan 30, *Nebenprodukt (Tetrakis(trimethylsilyl)silan 1))

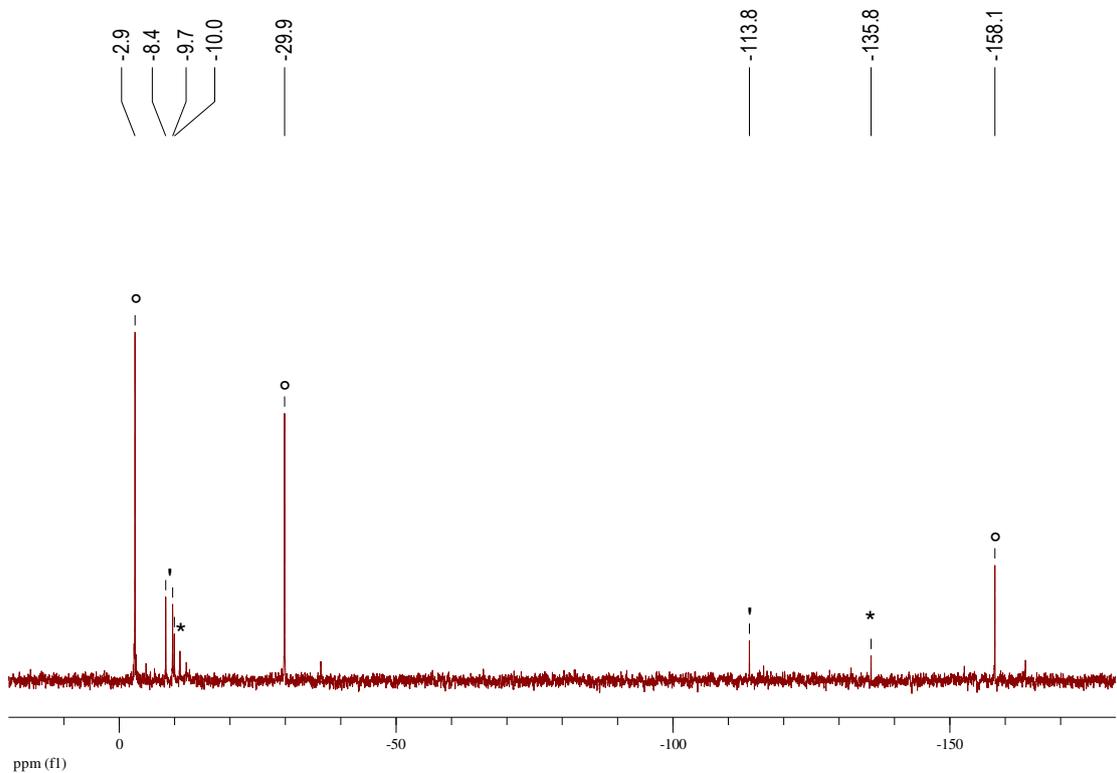


Abbildung 18: ^{29}Si -NMR Spektrum der Umsetzung des Dikaliumtetrasilandiids 11 + $\text{YbI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ in Toluol 4 Tage nach Aufarbeitung. Lagerung unter Tageslicht. (°Ytterbiumcyclopentasilan 30, *Nebenprodukt (Tetrakis(trimethylsilyl)silan 1), °Zersetzungsprodukt (Cyclotetrasilan 35))

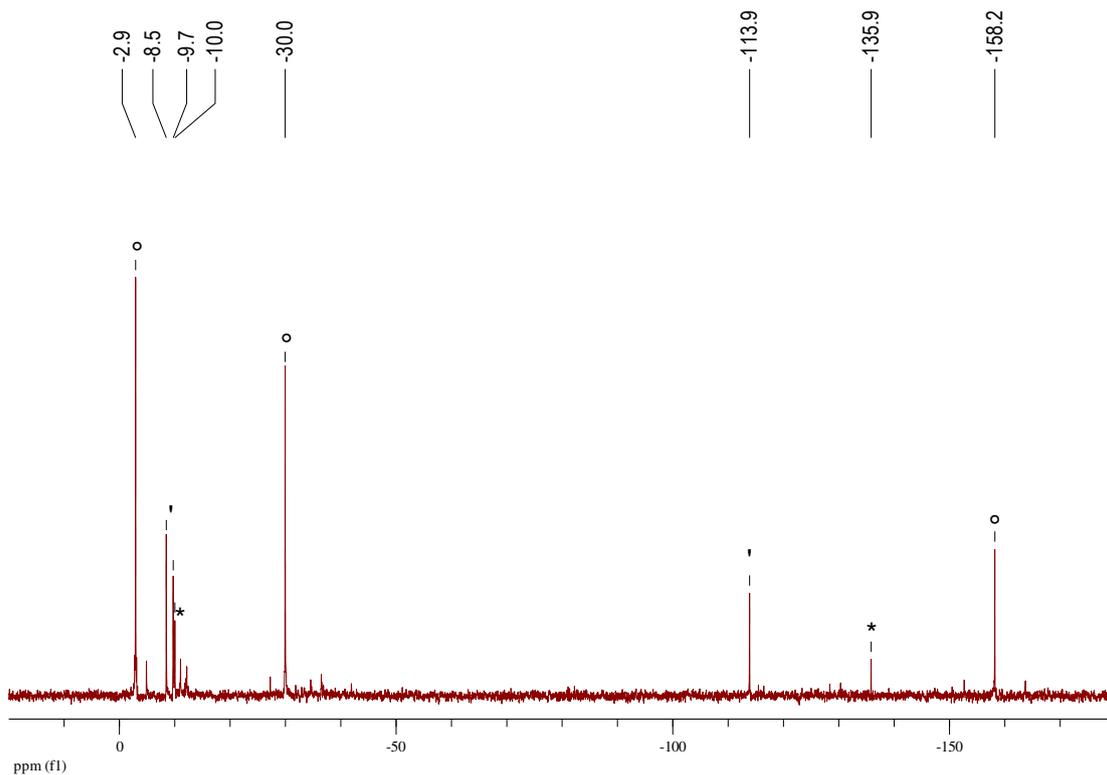


Abbildung 19: ^{29}Si -NMR Spektrum der Umsetzung des Dikaliumtetrasilandiids **11** + $\text{YbI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ in Toluol 18 Tage nach Aufarbeitung. Lagerung unter Tageslicht. ($^\circ$ Ytterbiumcyclopentasilan **30**, *Nebenprodukt (Tetrakis(trimethylsilyl)silan **1**), 'Zersetzungsprodukt (Cyclotetrasilan **35**))

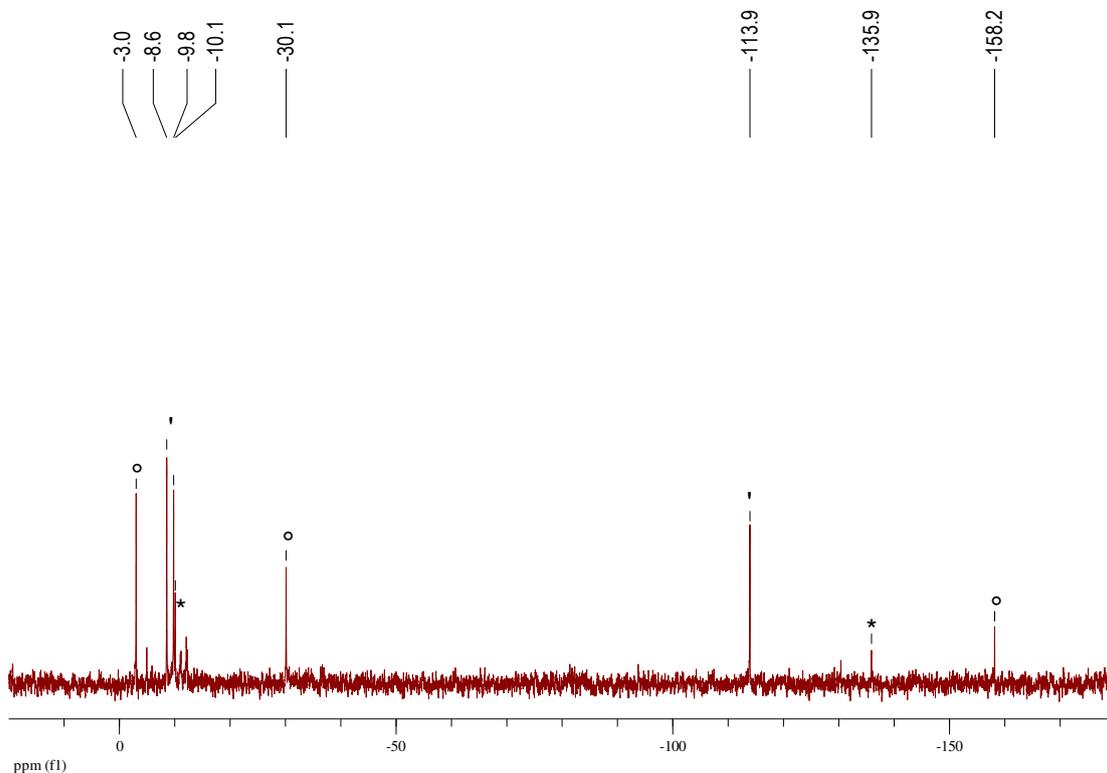
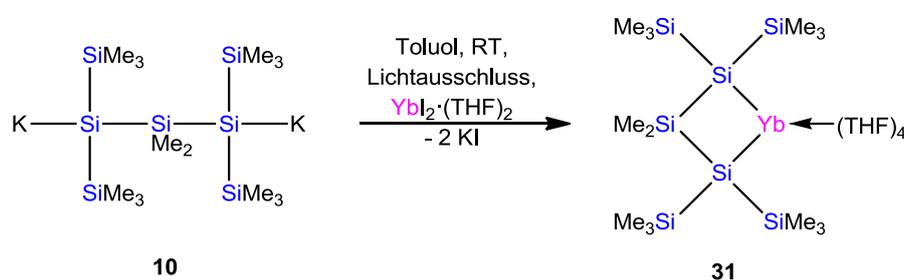


Abbildung 20: ^{29}Si -NMR Spektrum der Umsetzung des Dikaliumtetrasilandiids **11** + $\text{YbI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ in Toluol mehrere Wochen nach Aufarbeitung. Lagerung unter Tageslicht. ($^\circ$ Ytterbiumcyclopentasilan **30**, *Nebenprodukt (Tetrakis(trimethylsilyl)silan **1**), 'Zersetzungsprodukt (Cyclotetrasilan **35**))

Diese optimierte Synthesemethode erlaubte nun die Nebenproduktbildung in der anfänglich untersuchten Umsetzung von $\text{YbI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ mit zwei Äquivalenten Hypersilylkalium **6** soweit zu reduzieren, dass eine Isolierung des gewünschten, zweifach hypersilylsubstituierten Produktes $\text{Hyp}_2\text{Yb} \cdot (\text{THF})_3$ **28** durch Kristallisation möglich wurde.

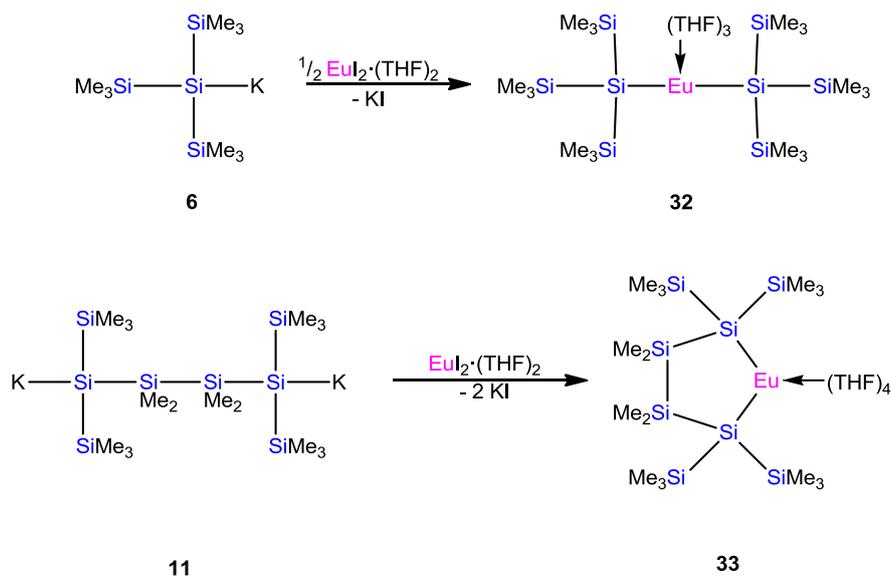
Die Reaktion der beiden Edukte im Molverhältnis 1:1 führt nicht zur Bildung des angestrebten, monosilylsubstituierten Yb-Komplexes HypLnI , sondern erneut zu $\text{Hyp}_2\text{Yb} \cdot (\text{THF})_3$ (**28**). Der Grund dafür ist die erhöhte Löslichkeit des monosilylierten Intermediats gegenüber dem Ausgangsmaterial $\text{YbI}_2 \cdot (\text{THF})_2$. Durch die höhere Löslichkeit ist das monosilylierte Intermediat einfacher und vor allem schneller für den weiteren Substitutionsschritt des bereits in Lösung befindlichen, weiteren Äquivalents des Silanylanions **6** zugänglich, wodurch die Bildung von $\text{Hyp}_2\text{Yb} \cdot (\text{THF})_3$ **28** bevorzugt stattfindet.

Durch die Reaktion des Dikaliumtrisilandiids **10** mit $\text{YbI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ konnte unter analogen Bedingungen Ytterbiumcyclotetrasilan **31** hergestellt und isoliert werden (Schema 28).



Schema 28: Synthese von Ytterbiumcyclotetrasilan **31**.

Ebenso erlaubten die optimierten Synthesebedingungen eine erfolgreiche Herstellung und Isolierung der analogen, paramagnetischen und ebenso extrem lichtempfindlichen Eu^{II} -Komplexe: Die Umsetzungen der Kaliumsilanide **6** sowie **11** führen zur Bildung der zweifach silylsubstituierten Verbindungen **32** und **33**, deren Eu^{II} -Atome erneut, wie schon bei den entsprechenden Yb^{II} -Komplexen, durch drei (**32**) respektive vier (**33**) THF-Moleküle koordiniert werden (Schema 29).



Schema 29: Herstellung der Europiumsilanide 32 und 33.

Was allerdings trotz optimierter Synthesemethoden verwehrt blieb, war die Isolierung analoger Thullium^{II}-Verbindungen. Zum größten Teil blieben die Umsetzungen von Thullium(II)iodid mit den entsprechenden Silylanionen ohne Resultate, was nicht zuletzt an dem stark paramagnetischen Charakter liegt, der eine NMR spektroskopische Reaktionsverfolgung unmöglich macht. Lediglich in einem Experiment gelang es nach der Umsetzung der Edukte Kristalle zu erhalten, deren Qualität für eine Röntgenkristallstrukturanalyse ausreichte und somit Einsicht in das Reaktionsverhalten gewährte. Das lineare, viergliedrige Kaliumsilanid **11** wurde mit TmI₂ in DME bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht (Schema 30). Bei den daraus isolierten Kristallen handelte es sich allerdings nicht um das angestrebte, fünfgliedrige und cyclische Thulliumsilanid, sondern lediglich um ein siliciumfreies Nebenprodukt (**34**, Schema 30, Abbildung 21), das aus der Reaktion von TmI₂ mit DME resultiert. Die starke Neigung von TmI₂ Etherspaltungsreaktionen zur Bildung Sauerstoff-kordinierter Lanthanidsysteme einzugehen verhindert die Erzeugung des gewünschten Produkts.

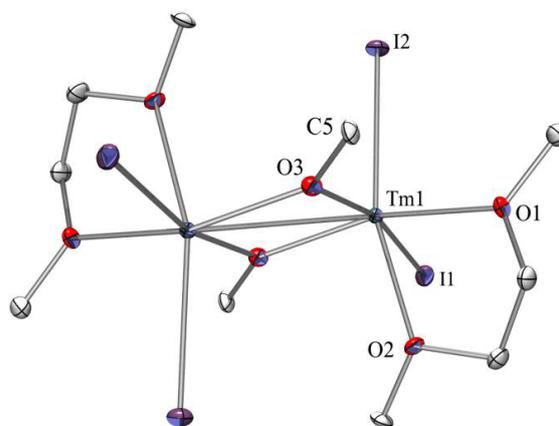
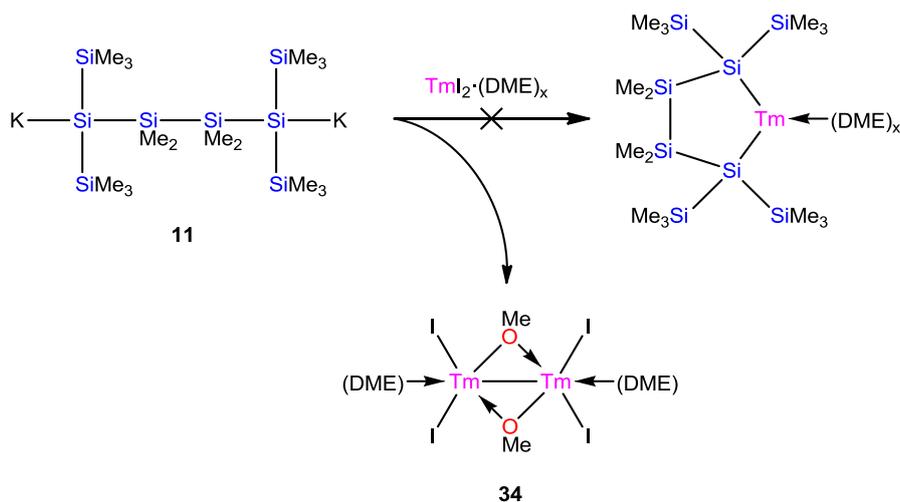
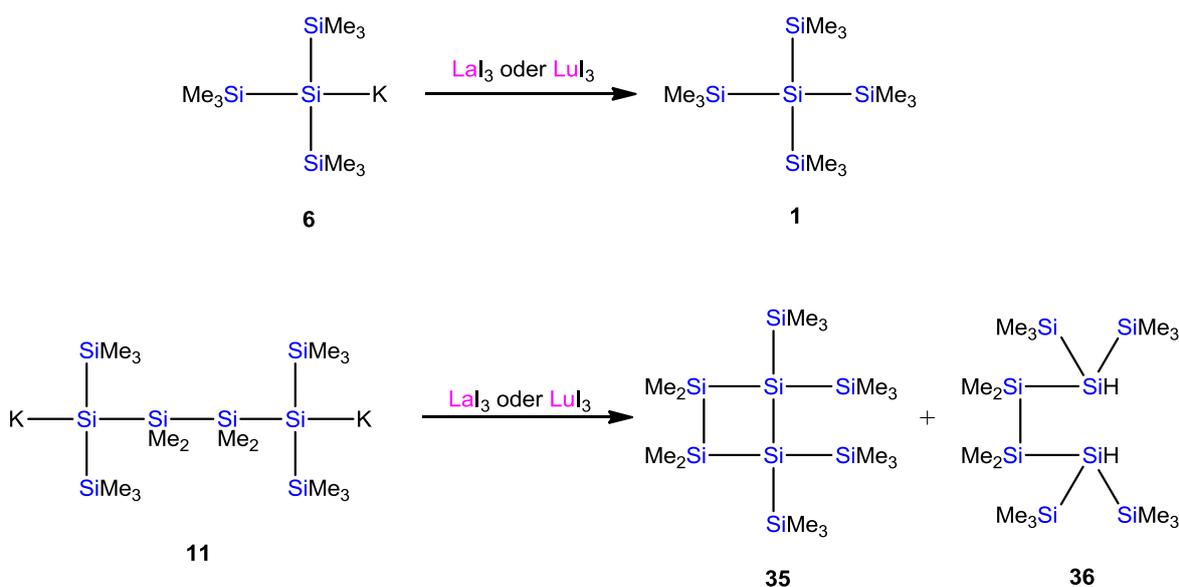


Abbildung 21: Röntgenkristallstruktur von 34.



Schema 30: Versuch zur Herstellung eines Thuliumcyclopentasilans.

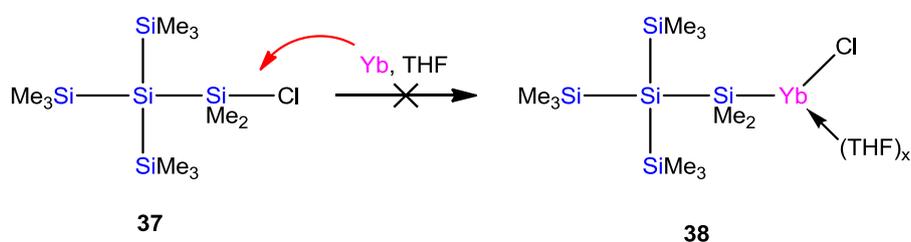
In weiterer Folge wurden Lanthan(III)iodid sowie Lutetium(III)iodid hergestellt und unter verschiedenen Bedingungen mit Hypersilylkalium **6** sowie Dikaliumtetrasilandiid **11** umgesetzt. Als Lösungsmittel dienten Toluol, DME oder THF, wobei die Edukte bei unterschiedlichen Temperaturen (RT bzw. $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$) zur Reaktion gebracht wurden. In allen Fällen kam es ausnahmslos zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte (**1**, **35** und **36**; Schema 31). Bei der Verwendung von THF als Lösungsmittel kam es überdies in beiden Fällen zur Bildung von Verbindungen, die vermutlich aus einer THF-Ringöffnungsreaktion resultieren.



Schema 31: Versuche zur Herstellung von Lanthan- und Lutetiumsilaniden.

Alternativ wurde versucht, deutlich unreaktiveres Lanthan(III)chlorid zu verwenden, um diese Nebenreaktionen zu unterdrücken. In der Umsetzung mit Dikaliumtetrasilandiid **11** konnte jedoch keine Reaktion beobachtet werden.

Ein weiterer Ansatz zur Herstellung zweiwertiger Silyllanthanidkomplexe sind Reaktionen von Chlorsilanen mit elementaren Metallen der Seltenen Erden.⁶⁰ Ein Versuch das prototypische Chlorsilan **37** zusammen mit elementarem Ytterbium in THF unter Insertionsreaktion zu Chlorytterbiumsilanid **38** umzusetzen blieb allerdings erfolglos (Schema 32). Weder bei Raum- noch bei erhöhter Temperatur konnte eine Reaktion beobachtet werden.



Schema 32: Versuch zur Herstellung von Ytterbiumsilanid 38 ausgehend von Chlorsilan 37 und Yb.

I. Reaktivität der disilylierten Yb^{II}-Komplexe

Nach der Synthese disilylierter Ln^{II}-Verbindungen (Ln = Sm, Eu, Yb) wurden im Anschluss deren Reaktivität sowie Anwendungsmöglichkeiten in Folgereaktionen untersucht. Ytterbium^{II}verbindungen bieten hier auf Grund der diamagnetischen Eigenschaften bzw. der Möglichkeit deren Umsetzungen NMR spektroskopisch zu verfolgen einen geeigneten Zugang zu Reaktivitätsanalysen. Hierbei wurden hauptsächlich Reaktionen des Ytterbiumcyclopentasilans **30** untersucht wurden, vor allem wegen der im Vergleich zu Bis(hypersilyl)ytterbium **28** einfacheren Herstellung von **30**. Zudem beinhalten die NMR Spektren durch das zusätzliche Signal der Dimethylsilylengruppe in **30** mehr Information.

In Schema 33 sind die untersuchten Reaktionen und deren Ergebnisse zusammengefasst: Wie oben bereits erwähnt, zeigen Ln^{II}Si₂-Verbindungen Sensibilität gegenüber Licht, wobei sich das Ytterbiumcyclopentasilan **30** innerhalb weniger Tage zu einer signifikanten Menge des

Deprotonierung des Phenylacetylen durch das Ytterbiumcyclopentasilan **30** kommt. Zur Verhinderung der Deprotonierungsreaktion wurde Diphenylacetylen als Reagenz gewählt. Hierbei kommt es allerdings zur Zersetzung der Edukte und zur Bildung eines unlöslichen, schwarzen Niederschlages. Analoge Ergebnisse wurden aus der Umsetzung des Ytterbiumcyclopentasilans **30** mit 2,6-Dimethylphenylisocyanid erhalten, in der es nicht oder nur intermediär zur angestrebten Insertionsreaktion des Isocyanids in die Yb-Si Bindung kommt und letztendlich nur die Zersetzung der Edukte beobachtet werden konnte.

Die Reaktion von **30** mit 9,10-Phenanthrenchinon liefert ein ^{29}Si -NMR Spektrum (Abbildung 22), dessen Signale auf eine Alkylierung der quartären Si-Atome schließen lassen.[‡] Ein nahezu identes Spektrum wurde aus einer der Umsetzungen von LaI_3 mit Dikaliumtetrasilandiid **11** erhalten. Dieses Faktum, dass aus zwei völlig unterschiedlichen Umsetzungen nahezu idente Produkte hervorgehen, spricht für die Bildung von Verbindungen, die aus unerwünschten Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel durch Etherspaltungen resultieren.

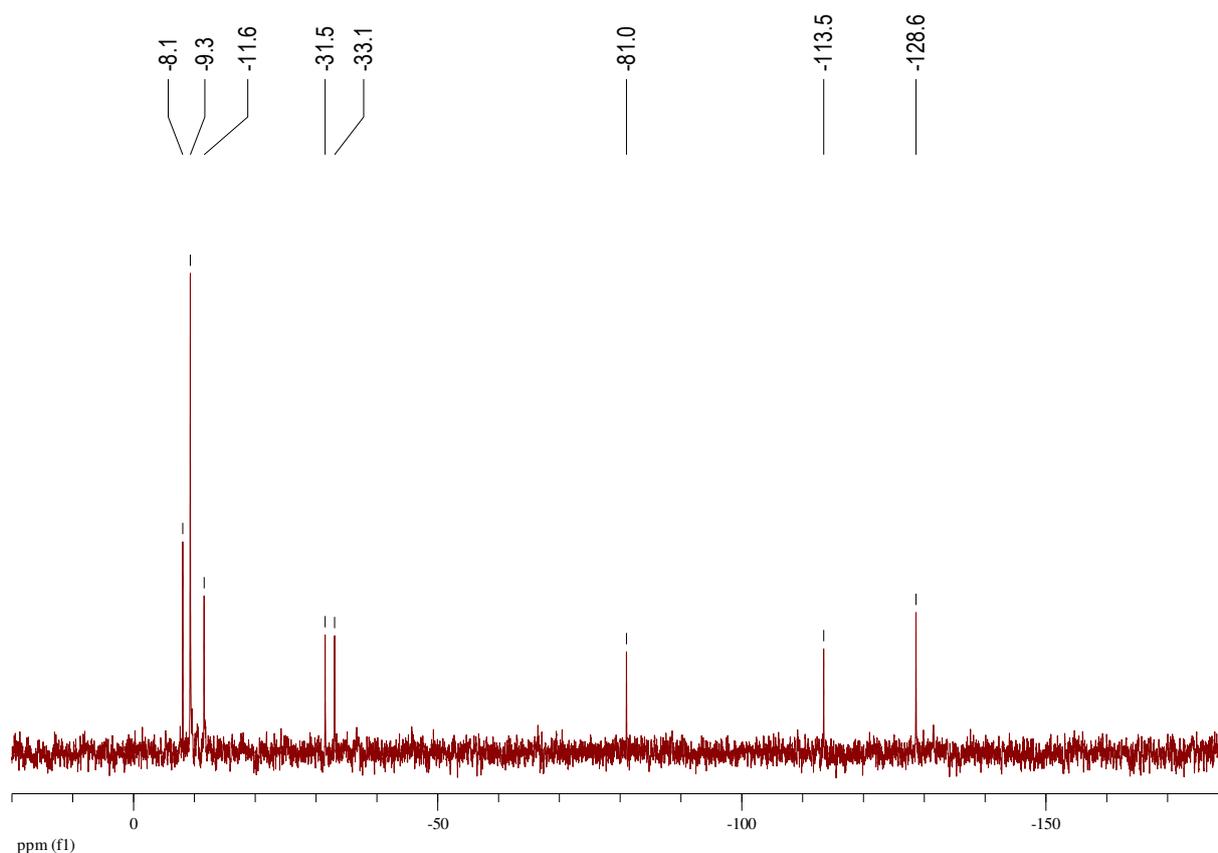


Abbildung 22: ^{29}Si -NMR Spektrum der Umsetzung des Ytterbiumpentasilans **30** mit 9,10-Phenanthrenchinon

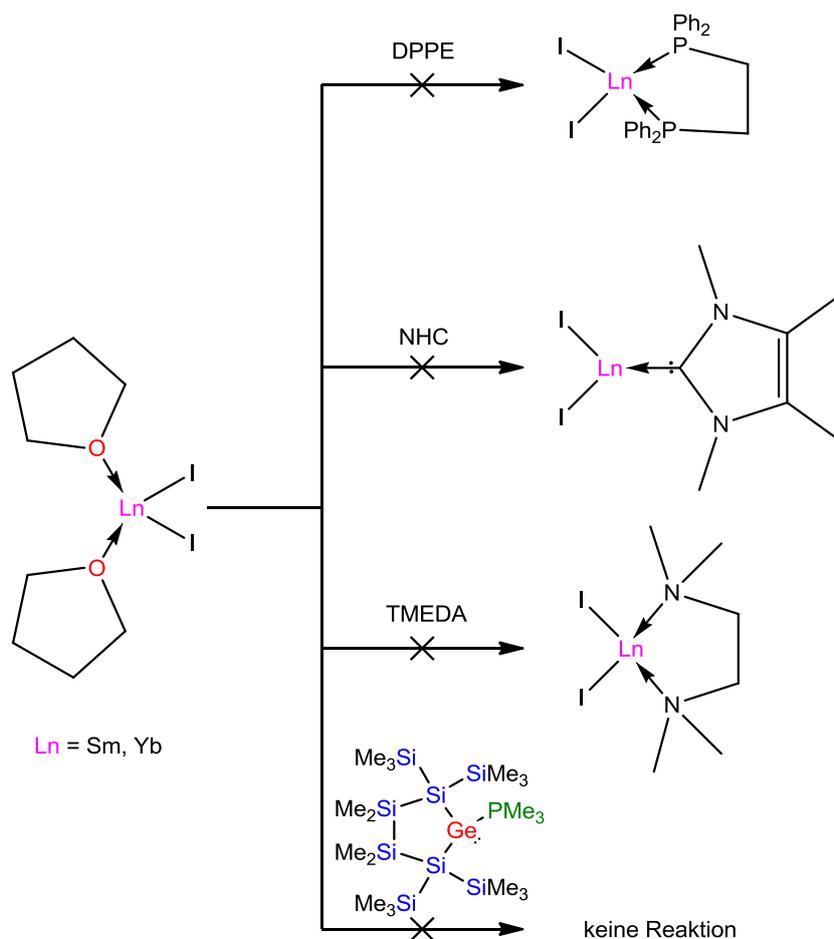
[‡] Chemische Verschiebungen im Bereich um -80 ppm stellen einen typischen $\delta_{\text{Si-C}}$ Wert dar.

In der Umsetzung von Ytterbiumcyclopentasilan **30** mit Zirkonocendichlorid kommt es zur Eliminierung des Ytterbiumatoms in Form von Ytterbiumdichlorid sowie zur Zr-Si Bindungsbildung, wodurch das bereits bekannte Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumcyclopentasilan **39**¹¹ entsteht. Dieses Ergebnis lässt wiederum Rückschlüsse auf die Natur der offensichtlich stark polarisierten Yb-Si Bindung zu. Die Silylytterbiumverbindungen weisen, ähnlich den Magnesiumsilaniden, einen stark silylanionischen Charakter auf, wobei zum größten Teil die Elektronendichte der Yb-Si Bindung am Siliciumatom lokalisiert ist. Im Einklang mit diesem Befund stehen sowohl die chemischen Verschiebungen der quartären Si-Atome in den ²⁹Si-NMR Spektren (Kapitel 2.2.3-IV ²⁹Si-NMR *Spektroskopie*) als auch die theoretischen Betrachtungen dieser Verbindungen (Kapitel 2.2.4 *Theoretische Betrachtungen ausgewählter Oligosilyllanthanide und Untersuchung der magnetischen Eigenschaften durch SQUID Magnetometrie*).

II. Versuche zur Stabilisierung von LnI₂ (Ln = Sm, Yb) durch Lewis-Basen

Auf Grund der hohen Reaktivität und den damit einhergehenden Schwierigkeiten durch unerwünschte Nebenreaktionen, sowohl während der Umsetzungen als auch bei der Isolierung der Ln^{II}-Si Verbindungen, wurde in einigen Experiment versucht die LnI₂·(THF)₂ (Ln = Sm, Yb) Edukte sowie isolierte Ytterbiumsilanide durch koordinierende Lewis-Basen zu stabilisieren. In der Hoffnung auf diese Weise im Anschluss stabilere e⁻-Donor→Ln^{II}Si₂ Komplexe generieren zu können, wurden zu Beginn SmI₂·(THF)₂ sowie YbI₂·(THF)₂ mit verschiedenen Lewis-Basen vermengt (Schema 34). Allerdings konnte in keinem Fall eine Reaktion bzw. eine stabilisierende Wechselwirkung der Elektronendonoren mit den zweiwertigen Ausgangsmaterialien beobachtet werden.

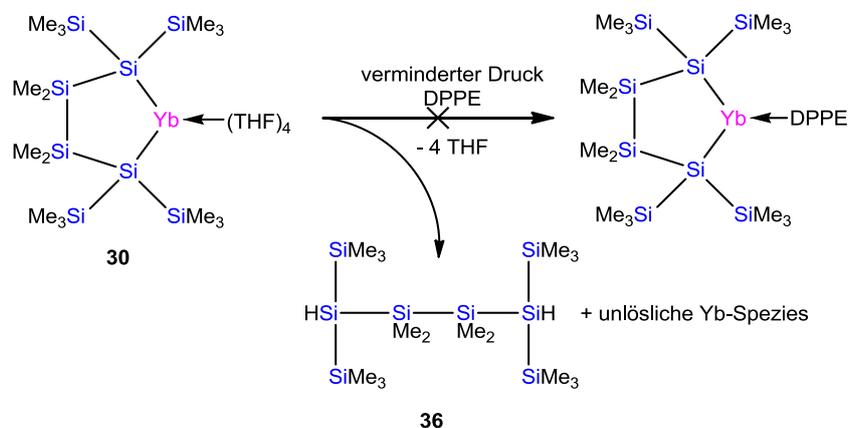
Diese Komplexe sind offensichtlich koordinativ durch THF hinreichend gesättigt, wobei die elektronendonierenden Sauerstoff-Atome der THF Moleküle, vor allem in Anbetracht des HSAB-Prinzips, ideale, „harte“ Elektronendonoren für diese Verbindungen darstellen. Die „weicheren“ Phosphan-, Amino-, Silylgermylen- und NHC-Liganden vermögen keine ernsthafte Konkurrenz als koordinierende Basen darzustellen.



Schema 34: Versuche THF in $\text{LnI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ durch alternative Lewis-Basen zu substituieren.

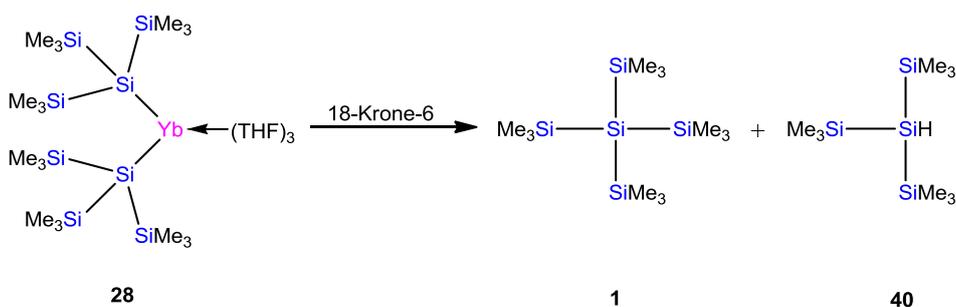
Wie jedoch einige der zuvor durchgeführten Experimente zeigten, ist die Entfernung von koordiniertem Lösungsmittel durch verminderten Druck durchaus möglich, was allerdings stets zur Bildung von Silanen respektive zur Zersetzung der Ytterbiumsilanide führte. Die naheliegende Überlegung zum Ligandenaustausch des Ytterbiumcyclopentasilans **30** zusammen mit DPPE (DPPE = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) in Lösung zu bringen, um im Anschluss durch Entfernung aller flüchtigen Bestandteile (inklusive Ytterbiumkoordinierter THF Moleküle) DPPE eine koordinierende Wechselwirkung mit dem nun koordinativ ungesättigten Ytterbiumatom zu ermöglichen, schlug allerdings fehl (Schema 35). Erneut konnte lediglich die Bildung des Dihydrosilans **36** sowie einer unlöslichen Ytterbiummetallspezies beobachtet werden. Durch die partielle Entfernung der THF Moleküle wird ein elektronendefizienter Zustand im Ytterbiumcyclopentasilan generiert, sodass der kinetisch begünstigte, intramolekulare Deprotonierungsschritt des verbliebenen THF wohl

unverhältnismäßig schneller als die konkurrierende Bildung der Ytterbium-Phosphin Wechselwirkung abläuft.



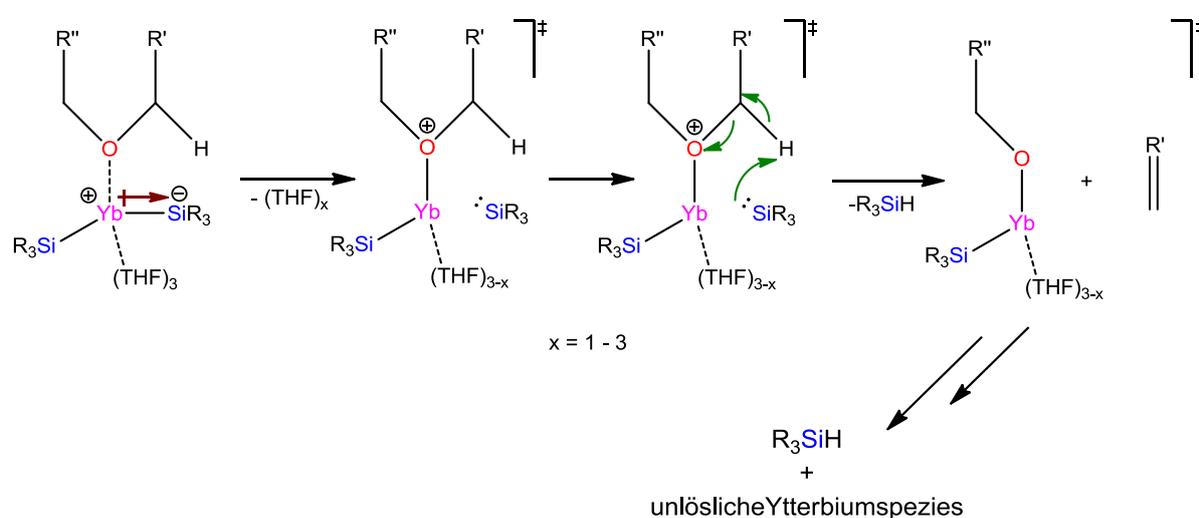
Schema 35: Versuch zur THF-Substitution durch DPPE in Ytterbiumcyclopentasilan 30.

Die stark ausgeprägte Neigung der Lanthanide zu „harten Basen“ führte im Anschluss zur Überlegung THF durch einen alternativen Sauerstoff-Donor zu substituieren, der zum einen geringere Tendenz zu Etherspaltungsreaktionen und zum anderen stärker komplexierende Eigenschaften zeigen sollte. Letztendlich fiel die Wahl auf Kronenether (18-Krone-6) der pro Molekül sechs potentiell koordinierende Sauerstoff-Atome aufweist. Obwohl Kronenether-kordinierte Verbindungen divalenter Ytterbiumspezies bereits bekannt sind,^{75,76} kommt es bei der Reaktion von Bis(hypersilyl)ytterbium **28** mit 18-Kr-6 ausschließlich zu Etherspaltungsreaktionen und zur Bildung von Tetrakis(trimethylsilyl)silan **1** sowie Tris(trimethylsilyl)silan **40** (Schema 36).



Schema 36: Versuch zur THF-Substitution durch 18-Krone-6 in Ytterbiumsilan 28.

Eine mechanistische Darstellung der Etherspaltung durch Ytterbiumsilanide ist in Schema 37 gezeigt. Während die Yb-Si Bindung stark polarisiert ist und das Si-Atom den größten Teil der Elektronendicht für sich beansprucht, wird das Yb-Atom durch die partielle THF-Entfernung zunehmend Lewis-acid. Auf Grund der erhöhten Lewis-Acidität weist die dative O-Yb Bindung zunehmend kovalenten Charakter auf, wodurch die Acidität des α -Protons steigt. Das stark basische Silanid kann nun an der α -CH Position deprotonieren, was sowohl die Bildung des experimentell beobachteten Silans als auch einer unlöslichen Ytterbiumalkoxidspezies zur Folge hat.



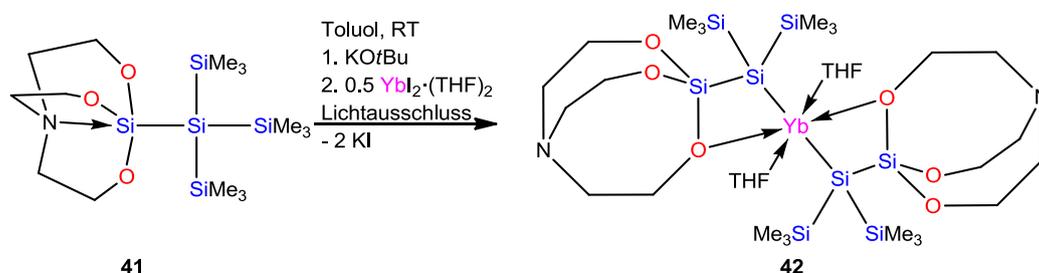
Schema 37: Mechanismusvorschlag der Etherspaltung in Lewis-aciden Silyllanthaniden.

III. Intramolekular stabilisierte Ln^{II}-Komplexe

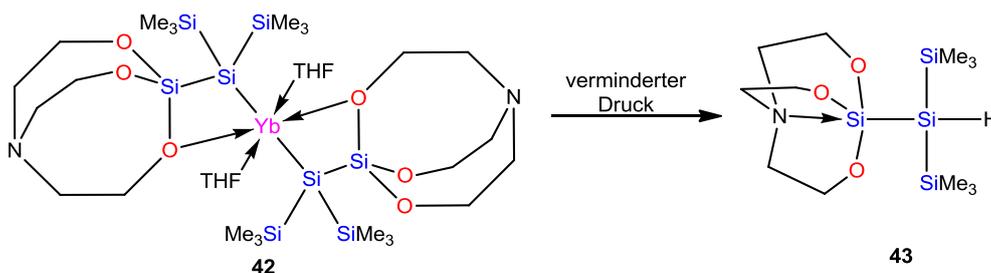
Die vorangegangenen Experimente verdeutlichen den stark ausgeprägten, oxophile Charakter der Lanthanidmetalle, wobei keines der oben diskutierten und im Zuge dieser Arbeit bisher synthetisierten Produkte frei von koordinierenden, etherischen Lösungsmitteln ist. Wie unter Abschnitt 2.2.3 – II beschrieben, sind diese koordinierenden Lösungsmittel in der weiteren Handhabung der Oligosilyllanthanide nicht gänzlich unproblematisch, da es auf Grund des ausgesprochen Lewis-aciden Charakters der Silyllanthanide zu unerwünschten Etherspaltungsreaktionen kommen kann, die eine Zersetzung der Oligosilyllanthanide nach sich ziehen. Die koordinierten Lösungsmittelmoleküle lassen sich allerdings post-synthetisch nicht ohne die Zersetzung der Produkte entfernen, was zur Frage führt, wie die Koordination

etherischer Lösungsmittel bei gleichbleibender Produktstabilität unterbunden werden kann. Die simple Lösung dieses Problems ist die gezielte Einführung Lewis-basischer, elektronendonierender Atome in das Siliciumgrundgerüst, die durch intramolekulare Wechselwirkungen eine zusätzliche Interaktion der Lanthanidatome mit Lösungsmittelmolekülen verhindert. Noch vor der Oligosilanyllanthanidsynthese werden die entsprechenden Precursormaterialien durch die gewünschten elektronendonierende Einheiten funktionalisiert.

Das in unserer Gruppe durch Meshgi synthetisierte Oligosilatranylsilan **41**¹⁶ verfügt sowohl über drei potentiell für intramolekulare Wechselwirkungen zugängliche Sauerstoff-Funktionalitäten als auch über die Möglichkeit zur Überführung von **41** in ein Kaliumsilanid,¹⁶ wodurch ein geeignetes Precursormaterial für die Umsetzung mit elektrophilen Lanthanidedukten generiert wird. Tatsächlich kann mit Hilfe der zuvor optimierten und in Abschnitt 2.2.3 beschriebenen Synthesemethoden in der Umsetzung des Kaliumsilatranylsilanids mit $\text{YbI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ ein Silatranylsilylytterbiumkomplex hergestellt werden (Schema 38). Unter Salzeliminierung entsteht eine zweifach silylsubstituierte Ytterbiumverbindung (**42**⁷²). Jeweils ein Sauerstoff-Atom der Silatranyleinheit des Silylliganden wird zur intramolekularen Wechselwirkung mit dem Lanthanidatom herangezogen, was zur Bildung einer spiro[3.3]-ähnlichen Verbindung führt. Die zusätzliche Koordination zweier THF Moleküle in Ytterbiumsilatranylsilanid **42** zeigt allerdings, dass die intramolekulare Interaktion mit den Silylliganden nach wie vor nicht zur vollständigen Exklusion koordinierender THF Moleküle ausreicht (Schema 38). Folglich führt auch in diesem Fall verminderter Druck zu Nebenreaktion respektive zur Bildung des entsprechenden Silans **43**⁷² (Schema 39).



Schema 38: Synthese von Ytterbiumsilatranylsilanid **42** durch Überführung von Oligosilatranylsilan **41** in das entsprechende Kaliumsilanid und anschließender Transmetallierung. Ytterbiumsilatranylsilanid **42** zeigt auf Grund des silylanionischen Charakters keine Si-N Wechselwirkung.



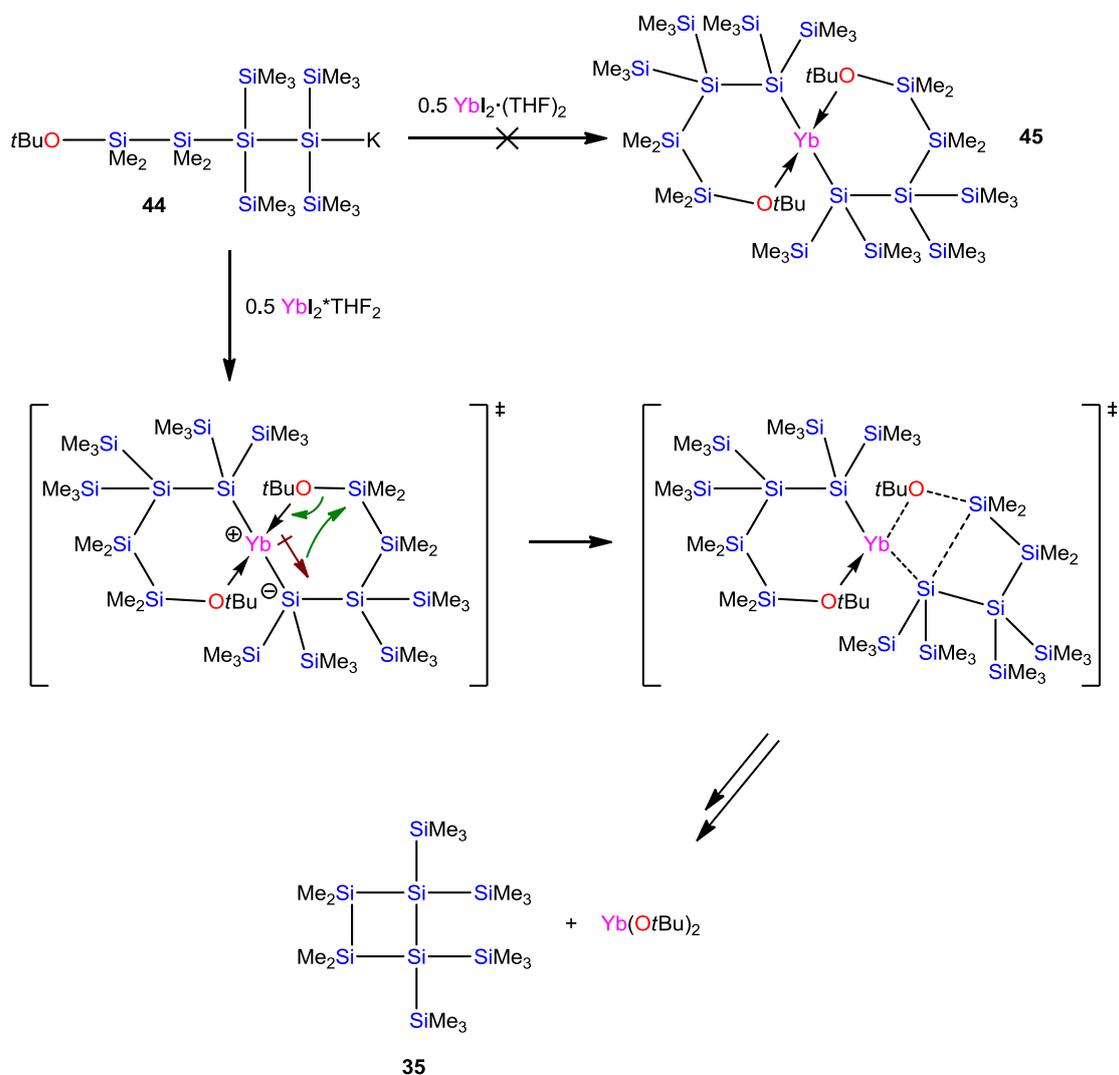
Schema 39: Ytterbiumsilatranylsilanid **42 zersetzt sich unter vermindertem Druck durch die Entfernung koordinierter THF Moleküle zu Hydrosilatranylsilan **43**.**

Nichtsdestotrotz zeigt dieses Experiment, dass die grundsätzliche Idee der intramolekularen Stabilisierung durch funktionalisierte Ausgangsmaterialien vielversprechend ist. Der Erfolg hängt lediglich vom optimalen Design des Silylliganden ab, wobei die Ausgangsmaterialien sowohl eine „harte“ Lewis-Base im Siliciumgrundgerüst als auch die Möglichkeit der problemlosen Überführung in Kaliumsilanide bieten sollten.

Deshalb fiel die Wahl zu Beginn auf das bereits bekannte Kaliumsilanid **44**, das mit einer *tert*-Butoxy-Gruppe in ω -Position ausgestattet ist und so alle Anforderungen erfüllt (Schema 40). Die Herstellung erfolgt ausgehend von Cyclotetrasilan **35** und Kalium-*tert*-butanolat.¹³ Die Folgereaktion des generierten Kaliumsilanids mit 0.5 Äq $\text{YbI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ sollte nun nach Salzeliminierung zur einer zweifach silylsubstituierten Ytterbiumverbindung führen, in der es durch intramolekulare Wechselwirkungen mit den Sauerstoff-Atomen zur Bildung einer Spiro[5.5]-Struktur kommt (**45**). Entgegen den Erwartungen wird diese vermeintlich stabile, sechsgliedrige Ringstruktur allerdings nicht gebildet. NMR spektroskopische Analysen der Reaktionslösung zeigen ausschließlich das Ausgangsmaterial **35**.

Ein mechanistischer Vorschlag zeigt, wie es lediglich intermediär zu Bildung des gewünschten Produktes **45** kommt (Schema 40). Zum einen ist die stark polarisierte Yb-Si Bindung für die fehlende Stabilität dieser Verbindung verantwortlich. Durch die mehrheitliche Verschiebung der Elektronendichte hin zum Si-Atom wird das Yb-Atom stark Lewis-acid, während das Si-Atom nukleophilen Charakter aufweist. Auf Grund der ausgeprägten Lewis-Acidität entwickelt die anfangs dative O-Yb Bindung zunehmend kovalenten Charakter, was wiederum den nukleophilen Angriff des Ytterbium-gebundenen Si-Atoms an die Sauerstoff-gebundene Dimethylsilylengruppe erleichtert. Zum anderen spielt der sterische Anspruch der *tert*-Butoxygruppen eine entscheidende Rolle in der Begünstigung unerwünschter Nebenreaktionen respektive der Produktinstabilität. Im gewünschten Produkt befänden sich die *tert*-Butoxygruppen in enger Nachbarschaft zu den ebenfalls sperrigen

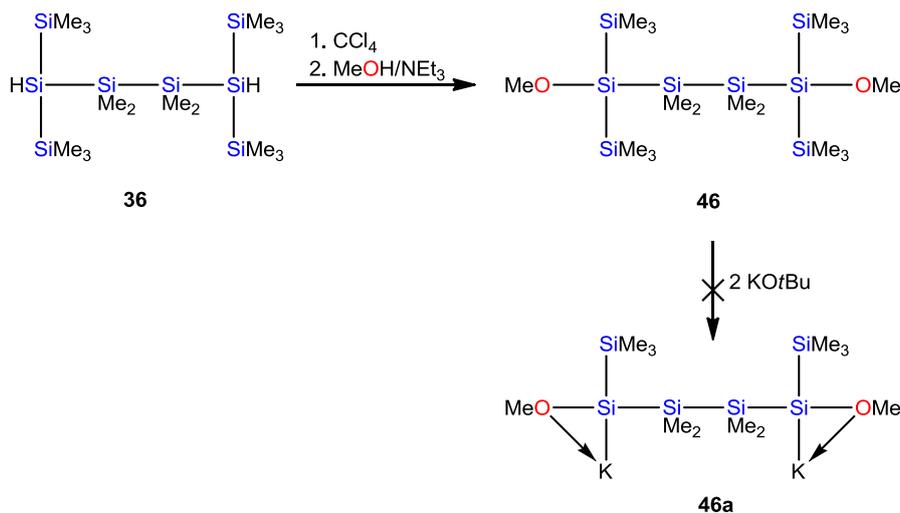
TMS-Gruppen, was einen sterisch sehr ungünstigen Zustand impliziert. Daher führt diese Reaktion nach zweimaliger σ -Bindungsmetathese zur Bildung des Cyclotetrasilanederivats **35** sowie $\text{Yb}(\text{OtBu})_2$ als unlöslicher Metallspezies.



Schema 40: Die Reaktion von Kaliumsilanid **44** mit $0.5 \text{ \AA} \text{q YbI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ führt zur Bildung von Cyclotetrasilan **35** und $\text{Yb}(\text{OtBu})_2$.

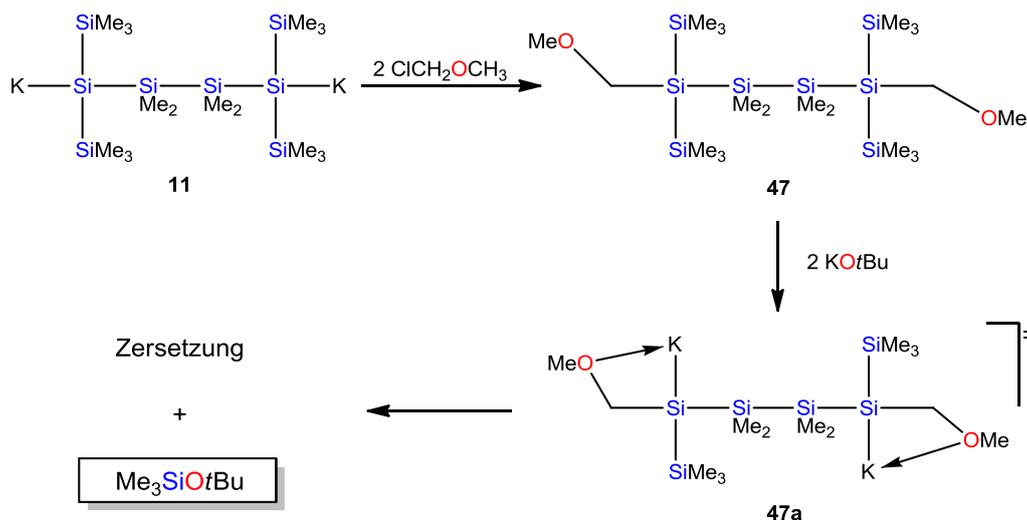
Da die vorangegangene Reaktion auf Grund des sterischen Anspruchs der *tert*-Butoxygruppe in der Bildung eines Oligosilanyllanthanids scheiterte, sollte im nächsten Schritt ein Ausgangsmaterial verwendet werden, in das eine wesentlich kleinere funktionelle Gruppe eingebettet ist. Hierbei fiel die Wahl auf ein lineares Tetrasilan, ausgestattet mit einer Methoxygruppe als Elektronendonoreinheit. Die Einführung der Methoxygruppen in α - und ω -Position des linearen Dihydrosilans **36** gelingt durch zwei Reaktionsschritte, wobei

zunächst chloriert und anschließend das Dichlorsilan mit Methanol/Triethylamin umgesetzt wird (Schema 41). Obwohl die Herstellung des α,ω -Dimethoxytetrasilans **46** problemlos und in guter Ausbeute funktioniert, kann im nächsten Schritt, bei der Überführung von **46** in ein Silanyldianion mit zwei Äquivalenten KOtBu sowohl in THF als auch in Benzol lediglich die vollständige Zersetzung des Eduktes ^{29}Si -NMR spektroskopisch festgestellt werden.



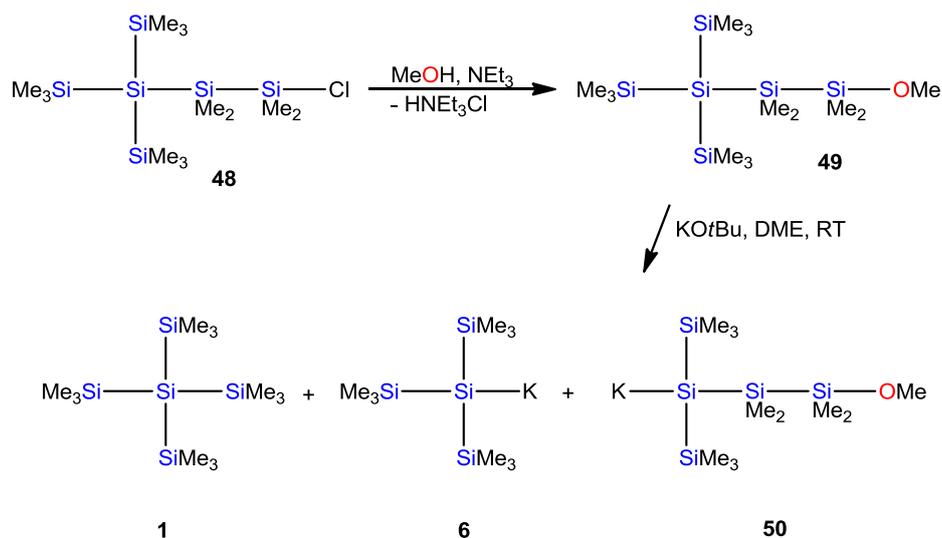
Schema 41: Synthese von α,ω -Dimethoxytetrasilan **46** ausgehend von Dihydrosilan **36**. Versuche zur Überführung von α,ω -Dimethoxytetrasilans **46** in Dikaliumdimethoxysilandiid **46a** resultieren in der Zersetzung des Eduktes.

Da in diesem Fall vermutlich die Methoxygruppe in geminaler Position verantwortlich für die Zersetzungsreaktion ist, wurde im nächsten Schritt eine zusätzliche Methylenbrücke zwischen der Methoxygruppe und dem quartären Silicium-Atom eingeführt (**47**, Schema 42), das nach der Reaktion mit KOtBu die anionische Ladung nun in vicinaler Position zur Methoxygruppe tragen würde. Erneut konnte zwar das Edukt **47** sauber durch Umsetzung des Dikaliumsilandiids **11** mit Methoxymethylchlorid synthetisiert und isoliert werden, beim Versuch zur Herstellung des Silanyldianions in THF wird anschließend ^{29}Si -NMR spektroskopisch aber lediglich die Bildung des Nebenproduktes Trimethylsilyl-*tert*-butylether beobachtet. Die Bildung des Silylethers spricht zwar für eine intermediäre Generierung eines Silylanions, dieses zersetzt sich in weiterer Folge allerdings mangels an Stabilität. Dabei kann weder durch die Verwendung von DME noch von Benzol anstatt THF ein besseres Resultat erzielt werden.



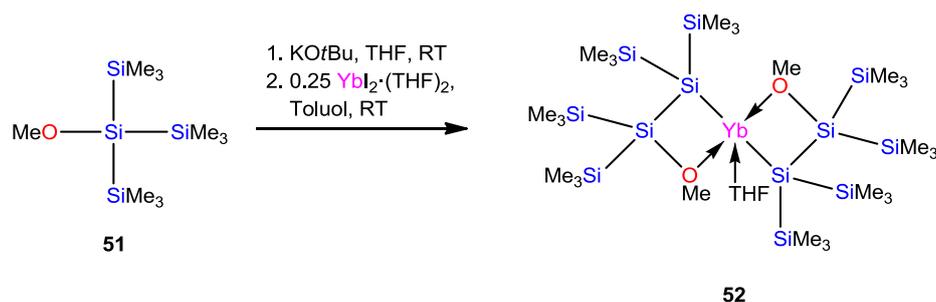
Schema 42: Herstellung von Dimethoxymethylsilan **47** ausgehend von Dikaliumsilandiid **11**. Umsetzungen von Dimethoxymethylsilan **47** mit KOtBu führen zur Zersetzung des Eduktes.

Wie die vorangegangenen Experimente verdeutlichen, ist die Reaktivität von Kaliumsilaniden, in denen sich Methoxygruppen in unmittelbarer Nähe zur anionischen Ladung befinden, sehr hoch, sodass **46a** und **47a** unter den gewünschten Reaktionsbedingungen nicht isoliert werden können. Um dieses Problem zu umgehen, sollte ein Precursormolekül designt werden, das die Umsetzung mit Kalium-*tert*-butanolat zu einem stabilen Kaliumsilanid durch einen vergrößerten Abstand zwischen dem negativ geladenen Si-Atom und der Methoxygruppe ermöglicht. Ein potentiell geeignetes Edukt stellt das Chlorsilan **48**⁷⁷ dar. Diese Verbindung verfügt nach Einführung einer Methoxygruppe sowohl über die vorhin angeführten Anforderungen als auch über genug Flexibilität zur intramolekularen Stabilisierung durch die Bildung eines fünfgliedrigen Ringes. Zur Synthese des Methoxysilans **49** wird das Chlorsilan **48** mit Methanol in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt (Schema 43). Die anschließende Herstellung des Kaliumsilanids **50**, das die Methoxygruppe in ω-Position trägt, durch Reaktion von **49** mit KOtBu verläuft allerdings nicht ohne die Bildung der Nebenprodukte Tetrakis(trimethylsilyl)silan **1** und Hypersilylkalium **6**. Alle anschließenden Versuche zur Auftrennung des Produktgemischs respektive zur Isolierung des Methoxysilanids **50** blieben erfolglos.



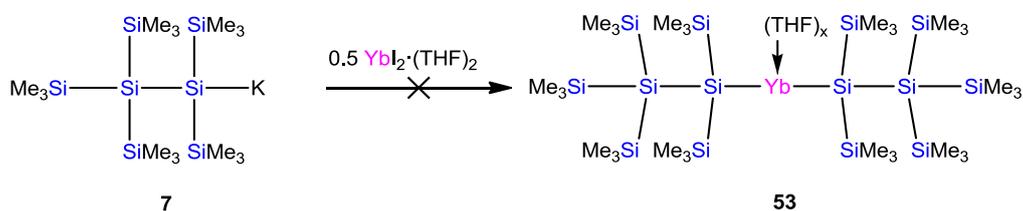
Schema 43: Synthese von Methoxysilan 49. Die Überführung von Methoxysilan 49 in Kaliummethoxysilanid 50 verläuft unselektiv unter der Bildung von Silan 1 und Kaliumsilanid 6.

Deutlich vielversprechendere Ergebnisse liefert die Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)methoxysilan **51** mit Kalium-*tert*-butanolat (Schema 44). Bei dieser Reaktion wird intermediär eine Verbindung erzeugt, die eine anionische Ladung in geminaler Position zur Methoxygruppe trägt. Da diese Verbindung allerdings nicht stabil ist, wird durch eine Folgereaktion die stabile Verbindung 2-Methoxytetrakis(trimethylsilyl)disilanylkalium gebildet, in der sich die anionische Ladung in vicinaler Position zur Methoxygruppe befindet.⁷⁸ Wird dieses reaktive Kaliumsilanid mit Ytterbiumdiiodid umgesetzt, kann unter Salzeliminierung die zweifach silylsubstituierte Ytterbiumverbindung **52** erzeugt werden. Hier erlaubt die im Vergleich zur vorher verwendeten *tert*-Butoxygruppe wesentlich kleinere Methoxygruppe des Silylliganden eine intramolekular stabilisierende Wechselwirkung mit dem Ytterbiumatom, wodurch eine spiro[3.3]cyclische Struktur gebildet wird (Schema 44). Obwohl dieses Silylligandensystem einen weiteren Schritt in Richtung des letztendlichen Ziels, der Exklusion Lewis-basischer Lösungsmittelmoleküle, darstellt, zeigen die Analysen, dass im spirocyclischen Ytterbiumsilan **52** zwar die Anzahl koordinierender Lösungsmittelmoleküle weiter reduziert, allerdings nicht gänzlich verhindert werden kann.



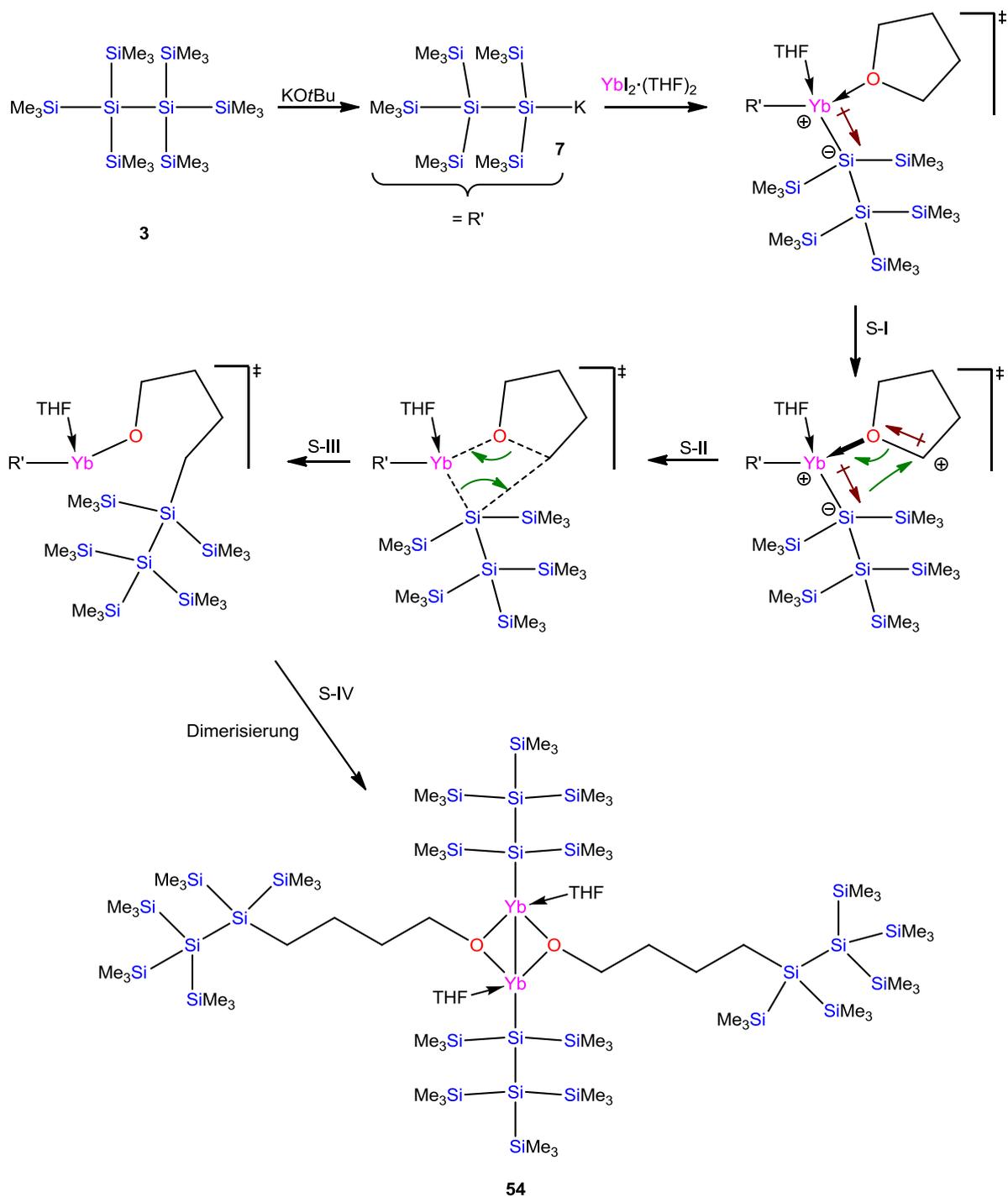
Schema 44: Synthese von Spiro[3.3]ytterbiumsilan 52.

Für einen spektroskopischen und strukturellen Vergleich mit **52** sollte im Anschluss die analoge, Sauerstoffdonor-freie Oligosilanyllanthanidverbindung unter Verwendung des Pentakis(trimethylsilyl)disilanyligenanden hergestellt werden. Zu diesem Zweck wurde ausgehend von Hexakis(trimethylsilyl)disilan **3** Kaliumsilanid **7** hergestellt und mit Ytterbiumdiiodid umgesetzt (Schema 45). In dieser Reaktion wird allerdings nicht das erwartete, zweifach silylsubstituierte Produkt **53** gebildet.



Schema 45: Versuch zur Herstellung von Ytterbiumsilan 53 ausgehend von Kaliumsilanid 7 und YbI₂·(THF)₂.

Auf Grund des sterischen Anspruchs des Silylliganden kommt es zu einer THF-Ringöffnungsreaktion (Schema 46). Wie auch in den zuvor schon diskutierten Nebenreaktionen mit den koordinierten Lewis-Basen, wird hier durch den ersten Silylsubstitutionsschritt eine stark polarisierte Si-Yb Bindung induziert, in der das Yb-Atom ausgeprägten Lewis-aciden Charakter aufweist, während das Si-Atom silylanionische Eigenschaften zeigt (Schema 46, S-I).

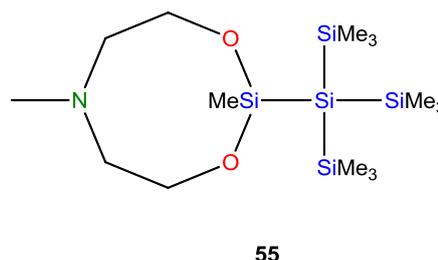


Schema 46: Mechanismusvorschlag zur Bildung des THF-Ringöffnungsprodukts 54 aus der Umsetzung von Kaliumsilanid 7 mit $\text{YbI}_2 \cdot (\text{THF})_2$.

Die ausgeprägte Lewis-Acidität des Lanthanids führt zur zunehmenden Beanspruchung der durch das THF Molekül bereitgestellten Elektronendichte, wodurch wiederum die O-Yb Bindung an kovalentem Charakter gewinnt, während der α -Kohlenstoff des THFs elektronenärmer und somit zugänglich für einen nukleophilen Angriff des silylanionischen

Liganden wird (S-II). Nach anschließender σ -Bindungsmetathese (S-III) und Dimerisierung (S-IV) liefert diese Reaktion das monosilylsubstituierte THF-Ringöffnungsprodukt **54**.

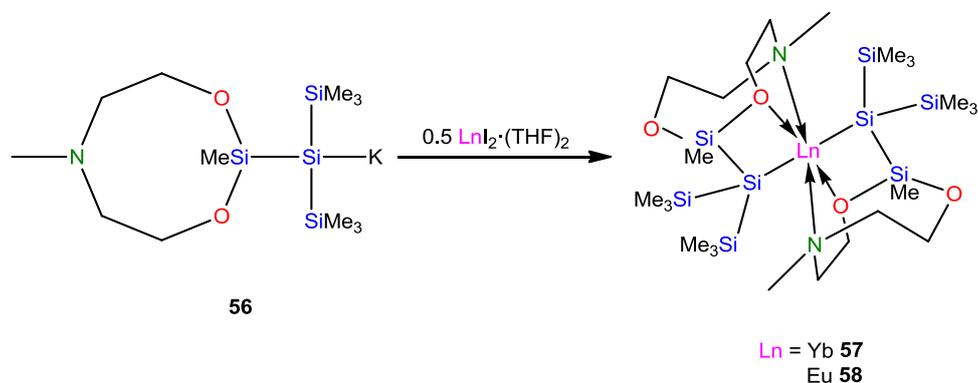
Schlussendlich findet sich der zur Exklusion intermolekular koordinierter Lewis-Basen ideale Silylligand im von Meshgi in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Silocanylsilan **55**.^{73,79} Neben der Möglichkeit diese Verbindung unter definierten und kontrollierten Bedingungen in ein Kaliumsilanid zu überführen, bietet der Silocanylrest dieses Liganden durch die Anwesenheit eines Stickstoff- sowie zweier Sauerstoff-Atome potentiell intramolekular elektronendonierende Funktionalitäten, die eine zusätzliche Wechselwirkung des Lanthanids mit Lösungsmittelmolekülen überflüssig machen sollten.



Tatsächlich wird bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten Kaliumsilocanylsilanid **56**^{73,79} mit Ytterbiumdiodid unter Salzeliminierung eine zweifache Silylierung beobachtet (Schema 47). Durch die stabilisierende Wechselwirkung des Lanthanids sowohl mit je einem Sauerstoff- als auch einem Stickstoffatom des Silocanylsilylliganden wird die vollständige Exklusion intermolekular koordinierter Lewis-Basen erzielt (**57**, Schema 47). Dieses koordinativ gesättigte Silyllanthanid **57** stellt das erste synthetisierte Beispiel einer ausschließlich intramolekular koordinierten Oligosilanylytterbium(II)verbindung dar. Die Abwesenheit koordinierter Lösungsmittelmoleküle führt zu einer wesentlich einfacheren Handhabung dieser Verbindung, da die zuvor häufig beobachteten Etherspaltungsreaktionen des koordinierten Lösungsmittels verhindert werden. So ist das Ytterbiumsilocanylsilanid **57** beispielsweise, im Gegenteil zu den bisher in dieser Arbeit synthetisierten Oligosilanyllanthaniden, resistent gegenüber vermindertem Druck.

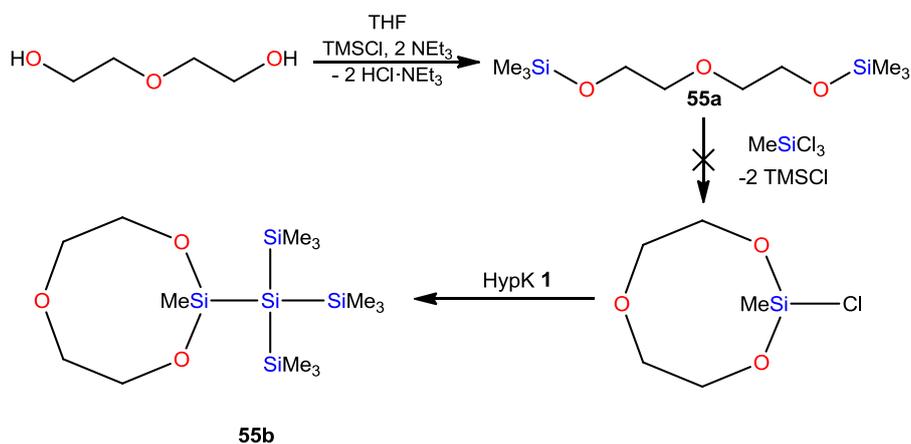
Unter analogen Synthesebedingungen gelingt zudem die Herstellung des entsprechenden Europiumsilocanylsilanids **58**. Da dieses System ebenso keine Folgereaktionen unter vermindertem Druck eingeht, bietet **58** einen Zugang zu Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften von Eu^{II} -Verbindungen mit Hilfe von SQUID Magnetometrie. Auf Grund der halbgefüllten f-Elektronenschale von Eu^{II} -Komplexen und dem sich daraus ergebenden Paramagnetismus zeigen solche Verbindungen meist sehr spezielle magnetische Eigenschaften (vgl. Kapitel 2.2.4 *Theoretische Betrachtungen ausgewählter*

Oligosilyllanthanide und Untersuchung der magnetischen Eigenschaften durch SQUID Magnetometrie).



Schema 47: Synthese der ausschließlich intramolekular koordinierten Silocanylsilyllanthanide 57 (Yb) und 58 (Eu).

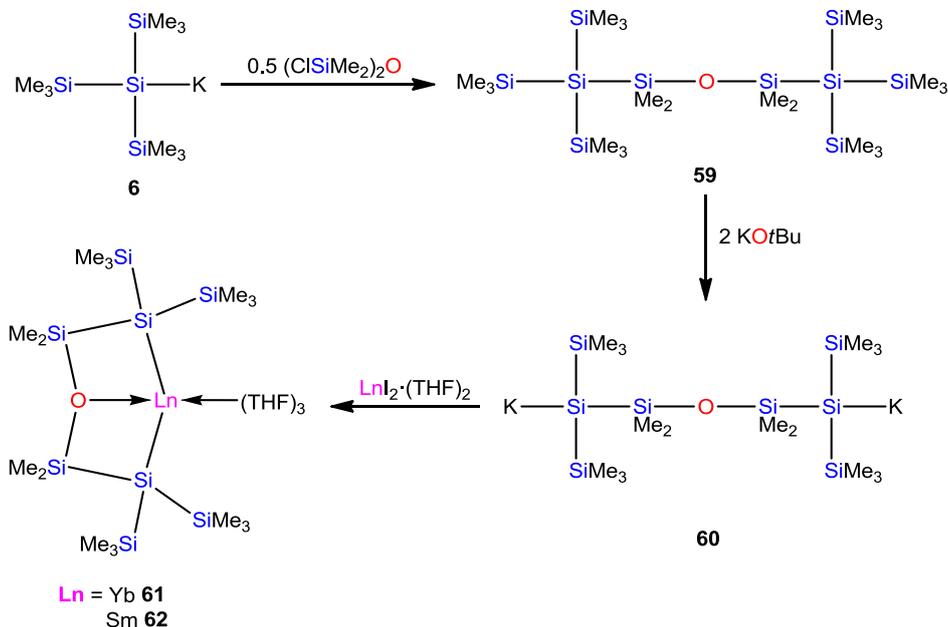
Versuche zur Herstellung des verwandten Trioxasilocanylsilans **55b** blieben hingegen erfolglos (Schema 48). Zwar konnte die Precursorverbindung **55a** in reiner Form isoliert werden, deren Umsetzung mit Trichlormethylsilan führte allerdings in allen Versuchen zur Bildung eines untrennbaren Produktgemisches.



Schema 48: Versuch zur Herstellung von Trioxasilocanylsilan 55b.

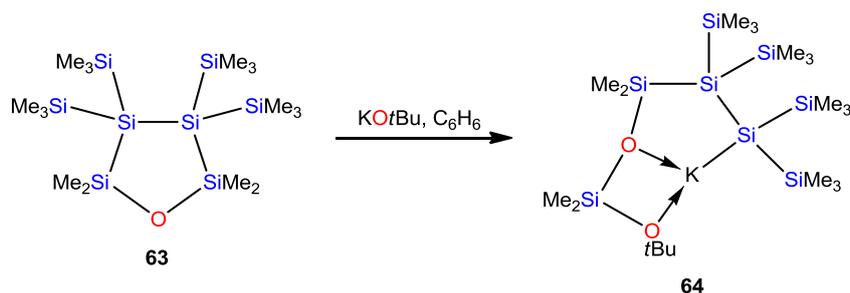
Auf der Suche nach weiteren geeigneten Oligosilylprecursormaterialien, die über Lewis-basische Funktionalitäten in ihrem Grundgerüst verfügen, wurde ein Siloxanderivat (**59**) der linearen und anfänglich zur Herstellung der Oligosilyllanthanide verwendeten Verbindung 2,2,5,5-Tetrakis(trimethylsilyl)decamethylhexasilan **9** synthetisiert. Ausgehend von zwei

Äquivalenten Hypersilylkalium **6** wird Disiloxan **59** in der Reaktion mit Dichlortetramethyldisiloxan unter Salzeliminierung hergestellt (Schema 49). Der große Vorteil des Disiloxans **59** gegenüber den zu Beginn des Kapitels diskutierten Beispielen, die funktionelle Gruppen stets in der molekularen Peripherie aufwiesen, ist die zentral im Siliciumgrundgerüst eingebettete Sauerstoff-Funktionalität. Hierdurch wird im nächsten Schritt eine saubere Überführung des Disiloxans **59** in eine dianionische, Lewis-basenfunktionalisierte Precursorverbindung möglich, während die peripher funktionalisierten Beispiele in analogen Versuchen stets Zersetzungsreaktionen zeigten. Unter Verwendung zweier Äquivalente Kalium-*tert*-butanolat kann α,ω -Dikaliumsiloxandiid **60** erzeugt werden. Die anschließenden Umsetzungen von **60** mit $\text{LnI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Sm}$) führen zur sauberen Bildung zweifach silylsubstituierter, cyclischer Ln^{II} -Verbindungen. Obwohl das ins Siliciumgrundgerüst eingebettete Sauerstoff-Atom seinen Zweck erfüllt und mit dem jeweiligen Lanthanidatom in intramolekulare Wechselwirkung tritt, ist das Seltenerdmetall dennoch koordinativ ungesättigt, wodurch in diesen Verbindungen ($\text{Ln} = \text{Yb}$ (**61**), Sm (**62**)) zusätzlich drei koordinierende THF-Moleküle gefunden werden (Schema 49).



Schema 49: Herstellung von Disiloxan **59** und dessen Überführung in α,ω -Dikaliumsiloxandiid **60** durch Reaktion mit 2 Äq. KO^tBu . Die anschließende Transmetallierung mit Hilfe von $\text{LnI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ liefert Oligosiloxanyllanthanide **61** (Yb) und **62** (Sm).

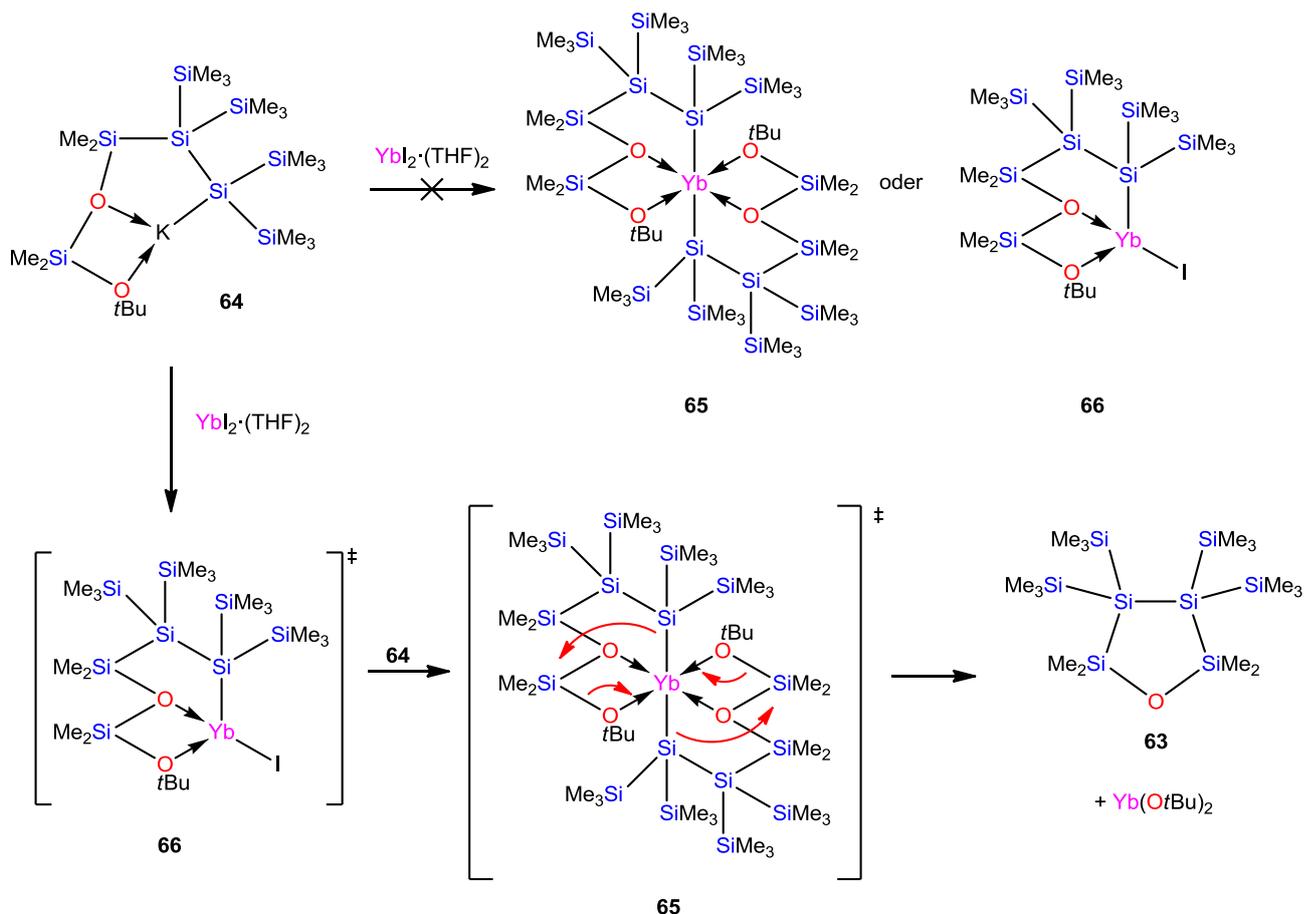
Wird Dikaliumsiloxandiid **60** mit 1,2-Dibromethan umgesetzt, kommt es, wie in Abschnitt 2.3.2 genauer beschrieben, zur Bildung der fünfgliedrigen, cyclischen Siloxanstruktur **63**. Die Umsetzung von **63** mit KO*t*Bu führt im Anschluss nicht zur Abspaltung einer TMS-Gruppe bzw. zur Bildung des entsprechenden Silylethers, sondern wie bei Cyclotetrasilan **35** zur Ringöffnungsreaktion,¹³ wodurch ein lineares, strukturell sehr interessantes Kaliumsilanid erzeugt wird, das neben der negativen Ladung zwei potentiell intramolekular stabilisierende Sauerstoff-Atome in ω- sowie ω-3-Position trägt (Schema 50, **64**).



Schema 50: Cyclopentasiloxan **63 liefert in der Umsetzung mit KO*t*Bu durch Ringöffnung Kaliumsiloxanid **64**.**

In der Umsetzung von **63** mit KO*t*Bu in Benzol wird ebendieses strukturelle Merkmal ausgenutzt, um ein intramolekular koordiniertes sowie lösungsmittelfreies Kaliumsilanid (Schema 50, **64**) herzustellen, in dem das Kaliumatom durch die freien Elektronenpaare der Lewis-basischen Sauerstoff-Atome stabilisiert wird.

Kaliumsilanid **64** scheint auf den ersten Blick das ideale Precursormolekül zur Erzeugung eines Oligosilanyl-lanthanids zu sein. Zum einen verfügt es über zwei in das Siliciumgrundgerüst eingebettete Sauerstoff-Funktionalitäten, deren intramolekulare Wechselwirkungen mit dem Lanthanidatom zur koordinativen Sättigung genutzt werden könnten. Eine Umsetzung des Kaliumsilanids mit LnI₂-Reagenzien im Molverhältnis 2:1 sollte auf diese Weise zu einer hexakoordinierten und somit für Lanthanide bevorzugten Molekülgeometrie führen (Schema 51, **65**). Zum anderen kann durch die Herstellung des Kaliumsilanids in Benzol auf etherische Lösungsmittel wie THF oder DME, die in vorangegangenen Experimenten häufig Nebenreaktionen hervorriefen, gänzlich verzichtet werden.



Schema 51: Bildung von Cyclosiloxan **63** sowie $\text{Yb}(\text{O}t\text{Bu})_2$ aus der Umsetzung von Kaliumsilanid **64** mit $\text{YbI}_2 \cdot (\text{THF})_2$.

Dennoch kann weder Ytterbiumsilanid **65**, noch die monosilylsubstituierte Verbindung **66**, auf diesem Wege isoliert werden. Die NMR spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigt, dass es lediglich zur Bildung des fünfgliedrigen Cyclosiloxans **63**, welches das Edukt zur Kaliumsilanidsynthese darstellt, und $\text{Yb}(\text{O}t\text{Bu})_2$ als unlösliche Yb-Spezies kommt. Auch hier sind die Ursachen der Produktinstabilität, wie auch bei der zu Beginn des Kapitels ausführlich diskutierten und dieser Umsetzung sehr ähnlichen Reaktion des ω -*tert*-Butoxysilanids mit Ytterbiumdiodid (Schema 40), im sterischen Anspruch der *tert*-Butoxygruppe sowie der thermodynamisch begünstigten Bildung von **63** und $\text{Yb}(\text{O}t\text{Bu})_2$ zu finden. Die erwarteten Verbindungen **65** und **66** werden vermutlich zwar gebildet, treten allerdings lediglich als Intermediate auf und reagieren unter Eliminierung von Ytterbiumdi-*tert*-butanolat zu Cyclosiloxan **63**.

Wie zu Beginn des Kapitels 2.2.3 *Oligosilanyl lanthanide in der Oxidationsstufe +II* beschrieben, ist es möglich zweifach hypersilylsubstituierte Lanthanide ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Yb}$)

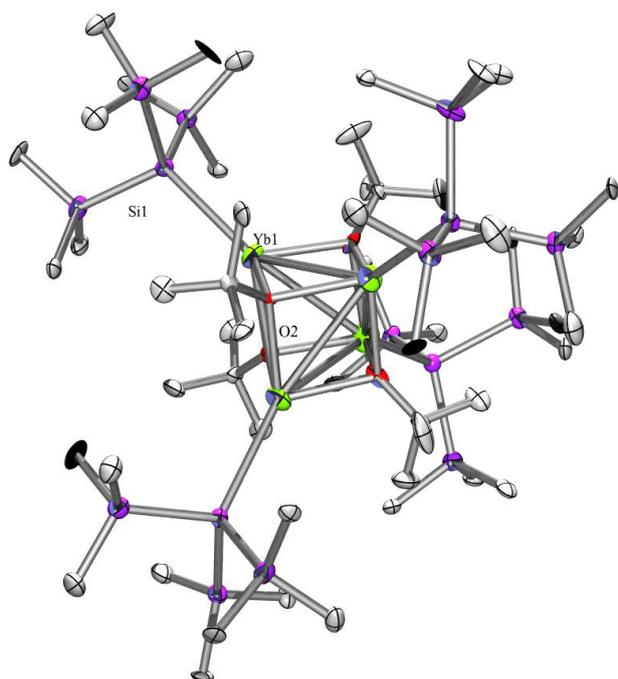
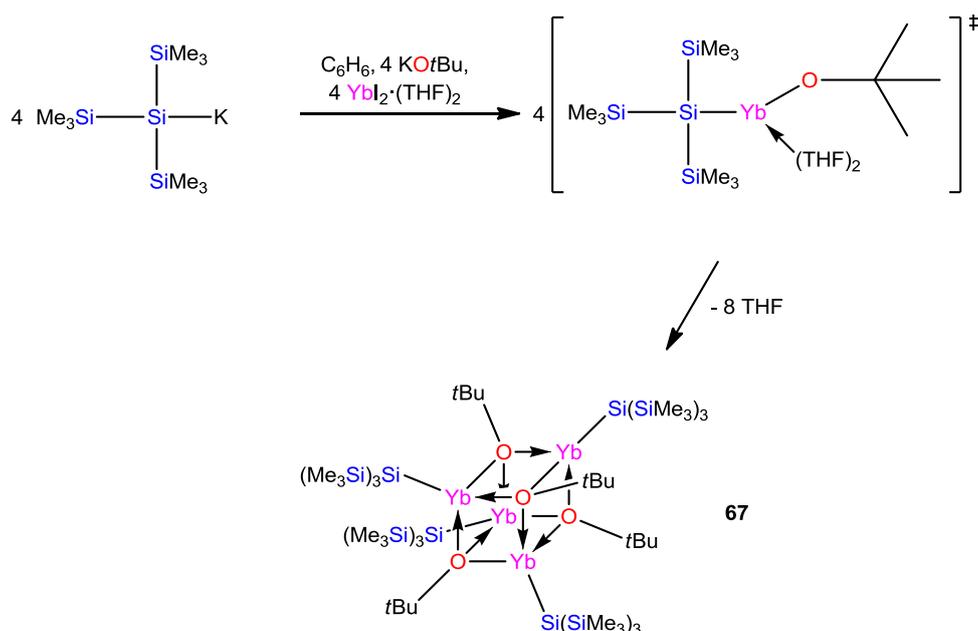


Abbildung 23: Röntgenkristallstruktur des Ytterbiumalkoxysilylcubans **67**.

wird eine kubische Struktur generiert, in der das Ytterbiumatom koordinativ gesättigt und zudem auf Grund der sterisch anspruchsvollen Hypersilyl- und *tert*-Butoxysubstituenten hervorragend abgeschirmt ist (vgl. Abbildung 23).

herzustellen und zu isolieren. Das folgende Experiment zeigt allerdings, dass dies nur unter sehr definierten Bedingungen sowie unter strikter Einhaltung der stöchiometrischen Verhältnisse bewerkstelligt werden kann. Wird die Reaktion von Hypersilylkalium **6** mit Ytterbiumdiiodid in Gegenwart eines KO*t*Bu-Überschusses durchgeführt, kommt es nicht mehr zur Bildung von Bis(hypersilyl)ytterbium **28**. In diesem Fall wird intermediär eine monosilylierte, alkoxy-substituierte Ytterbiumspezies gebildet, die im Anschluss tetramerisiert (Schema 52, **67**). Auf diese Art und Weise



Schema 52: Bildung von Ytterbiumalkoxysilylcuban **67**.

IV. ²⁹Si-NMR Spektroskopie der Ln^{II}-Komplexe

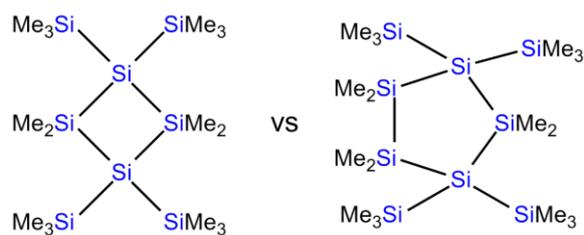
Auf Grund der diamagnetischen Eigenschaften der Yb^{II}-Komplexe liefern diese aus NMR-spektroskopischer Sicht die interessantesten und aussagekräftigsten Spektren. Während für die stark paramagnetischen Eu^{II}-Verbindungen keine Spektren aufgezeichnet werden konnten, wurden für die Sm^{II}-Komplexe paramagnetisch verschobene NMR-Signale gefunden.

Bislang waren zwei tris(trimethylsilyl)silylierte Yb^{II}-Komplexe und deren ²⁹Si-NMR Spektren bekannt. Zum einen der eingangs schon erwähnte, von Lawless und Mitarbeitern publizierte neutrale Komplex Cp^{*}YbSi(SiMe₃)₃·(THF)₂,⁶² und zum anderen der von Niemeyer synthetisierte und untersuchte *at*-Komplex K[(Me₃Si)₃SiYb{N(SiMe₃)₂}₂].⁶³ Die Signale für Cp^{*}YbSi(SiMe₃)₃·(THF)₂ werden bei -158.3 ppm (Yb-Si) und -2.9 (Si(SiMe₃)₃) ppm mit einer Si-Yb Kopplungskonstante von ¹J_{Si-Yb} = 829 Hz und ²J_{Si-Yb} = 11.5 Hz gefunden. Niemeyers Verbindung zeigt Signale bei -148.6 ppm (Yb-Si) und -4.7 (Si(SiMe₃)₃) ppm sowie eine etwas kleinere Si-Yb Kopplungskonstante von ¹J_{Si-Yb} = 716 Hz.

Während die in dieser Arbeit hergestellte, zweifach tris(trimethylsilyl)silylierte Yb^{II}-Verbindung **28** mit Signalen von -5.3 ppm (Si(SiMe₃)₃) und -145.7 ppm (Yb-Si) sowie einer Yb-Si Kopplungskonstanten von ¹J_{Yb-Si} = 729 Hz und ²J_{Yb-Si} = 41.0 Hz in einem zu Niemeyers Komplex vergleichbaren Bereich liegt, zeigt das cyclische Ytterbiumpentasilan **30·DME** chemische Verschiebungen der ²⁹Si-NMR Signale, die mit -2.9 ppm (²J_{Yb-Si} = 20.4 Hz) (Si(SiMe₃)₂), -29.8 (³J_{Yb-Si} = n. d.) (SiMe₂) und -158.4 (¹J_{Yb-Si} = 656 Hz) (Yb-Si) in einem vergleichbaren Bereich zu der von Lawless und Mitarbeitern publizierten Verbindung liegen. Ähnliche Signale werden für den analogen THF-Komplex von **30** gefunden, der in kristalliner Form isoliert und anschließend analysiert wurde: -3.5 (SiMe₃), -30.5 (SiMe₂) und -154.0 (Yb-Si). Wird das Ytterbiumcyclopentasilan **30** allerdings direkt in d₆-Benzol mit überschüssigem THF anstatt DME als koordinierendem Donor hergestellt und direkt die Reaktionslösung NMR spektroskopisch untersucht, so wird auf Grund der besseren Solvatisierung des Yb-Atoms und dem dadurch zunehmend ionischen Charakter der Si-Yb Bindung das Yb-Si Signal hochfeldverschoben. In diesem Fall wird das Signal bei -163.9 ppm gefunden, was einen doch beträchtlichen Unterschied von Δδ ~ 10 ppm darstellt.

Die Signale für das Ytterbiumcyclotetrasilan **31** werden bei -4.6 ppm (Si(SiMe₃)₂), -32.7 ppm (SiMe₂) sowie -136.9 ppm (Yb-Si) gefunden und liegen somit in einem zu erwartenden Bereich mit der typischen Tieffeldverschiebung von rund 20 - 40 ppm einer viergliedrigen, cyclischen Verbindung im Vergleich zum fünfgliedrigen Analogon (vgl. Abbildung 24:

Beispielhafte Gegenüberstellung der ^{29}Si -NMR Signale eines Cyclotetrasilans⁸⁰ mit einem Cyclopentasilan¹¹ mit $\Delta\delta_{\text{Siq}} = 34.4$ ppm).



Die Silatranylsilanylytterbiumverbindung **42** zeigt ^{29}Si -NMR Signale bei -2.5 ppm (SiMe_3), -25.9 ppm (SiO) sowie -177.0 ppm (SiYb). Obwohl das Signal für SiYb ungewöhnlich stark hochfeldverschoben zu

SiMe_3 : -8.2 ppm	vs	-7.6 ppm
SiMe_2 : -25.5 ppm		-19.9, -24.4 ppm
Si_q : -95.0 ppm		-129.4 ppm

Abbildung 24: Gegenüberstellung der ^{29}Si -NMR Signale eines Cyclotetrasilans mit einem Cyclopentasilan.

sein scheint, so wird bei der Betrachtung der ^{29}Si -NMR Signale des Ausgangsmaterials Tris(trimethylsilyl)silatranylsilan,¹⁶ die bei -9.9 ppm (SiMe_3), -52.6 (SiO) und -133.9 (Si_q) liegen sowie des anionischen Kaliumsilatranylsilanids,¹⁶ welches die Signale bei -3.2 (SiMe_3), -11.8 (SiO) und -210.5 (SiK) zeigt, deutlich, dass **42** ein sehr ähnliches $\Delta\delta$ (~ 30 - 40 ppm) im Vergleich zu den Edukten aufweist wie die zuvor diskutierten Verbindungen **28**, **30** und **31** in den Gegenüberstellungen mit deren Edukten.

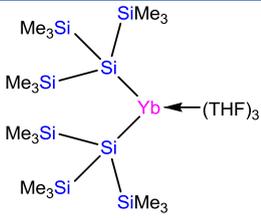
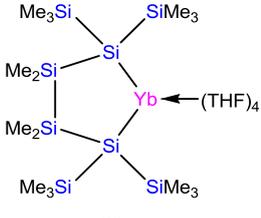
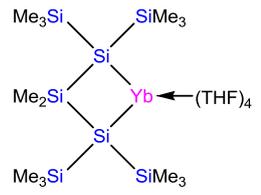
Derselbe Trend kann sowohl bei Ytterbiumsilocanylsilanid **57** als auch bei Ytterbiumbicyclo[3.3.1]silanid **76** beobachtet werden. Das ^{29}Si -NMR Spektrum des Ytterbiumsilocanylsilanids **57** zeigt Signale bei 38.8 ppm (SiO), -5.0 ppm (SiMe_3) sowie -182.0 ppm (SiYb) und weist somit das am stärksten hochfeldverschobene SiYb Signal aller in dieser Arbeit synthetisierten Oligosilanylytterbium(II)verbindungen auf.

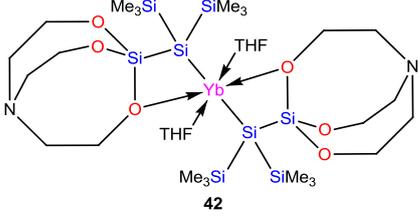
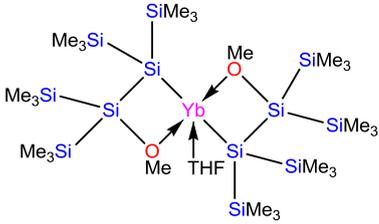
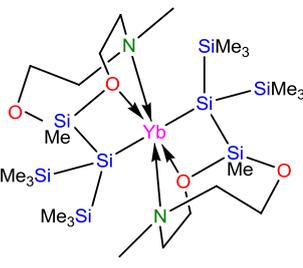
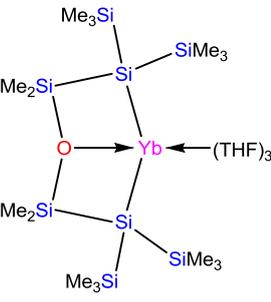
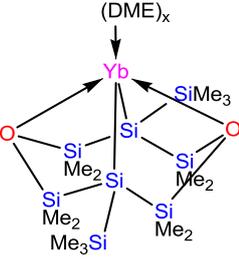
Die durch Methoxygruppen intramolekular stabilisierte Ytterbiumverbindung **52** zeigt ein zu den bisher diskutierten Komplexen analoges Verhalten: Während das Signal für SiK des Precursormoleküls Kalium-2-methoxytetrakis(trimethylsilyl)disilanid bei -170.4 ppm gefunden wird,⁷⁸ tritt das SiYb -Signal von **52** bei -134.7 ppm auf, was mit einem $\Delta\delta = 35.7$ ppm erneut im typischen $\Delta\delta$ -Bereich von rund 30 - 40 ppm liegt. Dieses Faktum ist allerdings in Anbetracht der Struktur von **52** überraschend, da die Bildung eines viergliedrigen Rings im Grunde eine zusätzliche Tieffeldverschiebung bewirken sollte. Ein Vergleich der ^{29}Si -NMR Daten von **52** mit dem ebenfalls tetracyclischen Ytterbiumsilanid **31** zeigt allerdings, dass sich die chemischen Verschiebungen **52** in einem zu **31** ähnlichen, typischen Bereich befinden (Tabelle 2).

Das Ytterbiumsiloxanid **61** bildet durch die Donor-Akzeptor Wechselwirkung des eingebetteten O- mit dem Yb-Atom eine gewissermaßen „bicyclische“ Struktur, die aus zwei

viergliedrigen, cyclischen Einheiten besteht, welche sich die O-Yb Bindung teilen. Auf Grund dieser Strukturmerkmale könnte eine ähnliche chemische Verschiebung wie für die verwandten Komplexe **31** sowie **52** erwartet werden. In diesem Fall wird das ^{29}Si -NMR Signal für SiYb allerdings nicht in einem Bereich um -135 ppm, sondern bei -153.8 ppm deutlich hochfeldverschoben und somit eher in einem zur fünfgliedrigen, cyclischen Struktur **30** vergleichbaren Bereich gefunden. Der Grund dafür lässt sich wohl in der Natur der O-Yb „Bindung“ finden, die eine Donor-Akzeptor Wechselwirkung und keine kovalente Bindung darstellt. In Lösung wird diese Wechselwirkung auf Grund von Solvatationseffekten geschwächt, was sich in einem größeren O-Yb Abstand und folglich einer Bindungswinkelvergrößerung der beiden cyclischen Einheiten äußert. Dadurch wiederum reduziert sich die Ringspannung, die in den Verbindungen **31** und **52** den für die Tieffeldverschiebung des SiYb Signals verantwortlichen Effekt darstellt, wodurch es in diesem relativ ungespannten Ringsystem nur zu einer marginalen Beeinflussung der chemischen Verschiebung durch Ringspannungseffekte kommt.

Tabelle 2: Gegenüberstellung der ^{29}Si -NMR Signale der im Zuge dieser Arbeit synthetisierten Si-Yb^{II} Verbindungen

Verbindung	SiMe_3	SiMe_2	SiO	SiYb
 <p style="text-align: center;">28</p>	-5.3	—	—	-145.7
 <p style="text-align: center;">30</p>	-3.5	-30.5	—	-154.0
 <p style="text-align: center;">31</p>	-4.6	-32.7	—	-136.9

 <p>42</p>	-2.5	—	-25.9	-177.0
 <p>52</p>	-6.7 (Me ₃ SiSiYb)	—	34.1	-134.7
 <p>57</p>	-5.0	—	38.8	-182.0
 <p>61</p>	-5.0	32.4	-153.8	
 <p>76</p>	-8.8	20.6	-155.7	

Wie in Abbildung 25 - Abbildung 27 dargestellt, geben die chemischen Verschiebungen der ²⁹Si-NMR Signale der Ytterbiumsilanide im Vergleich zu Silylanionen einen Hinweis auf die Polarität der Si-Yb Bindung. Die hier angeführten Kaliumsilanide zeigen die stärkste Hochfeldverschiebung der metallgebundenen Si-Atome und weisen die am stärksten

polarisierte Si-M Bindung auf. Die Magnesiumsilanide zeigen in den Fällen der Hypersilyl- sowie der Cyclopentasilanyl-Metall Verbindungen im Vergleich zu den Yb-Komplexen um rund 20 ppm hochfeldverschobene Signale. Bei den Cyclopentasilanyl-Metall Verbindungen liegt die chemische Verschiebung des metallgebundenen Si-Atoms des Ytterbiumcyclopentasilans zwischen der analogen Sn- sowie Mg-Verbindung.

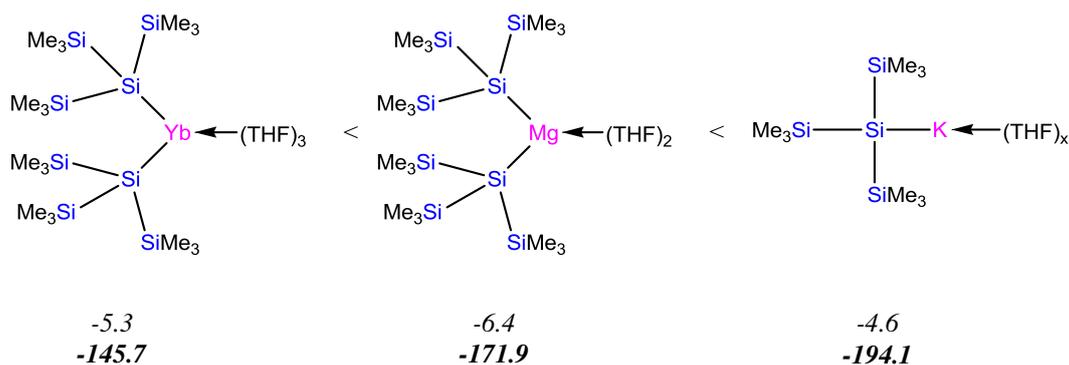


Abbildung 25: Gegenüberstellung der ^{29}Si -NMR Signale verschiedener Hypersilyl-Metall Verbindungen (M = Yb, ^{71}Mg , ^{81}K)

Diese Daten verdeutlichen den ausgeprägten ionischen Charakter der Yb-Si Bindung, die zwar etwas schwächer polarisiert ist als die Mg-Si Bindung, aber dennoch einen hohen ionischen Anteil aufweist.

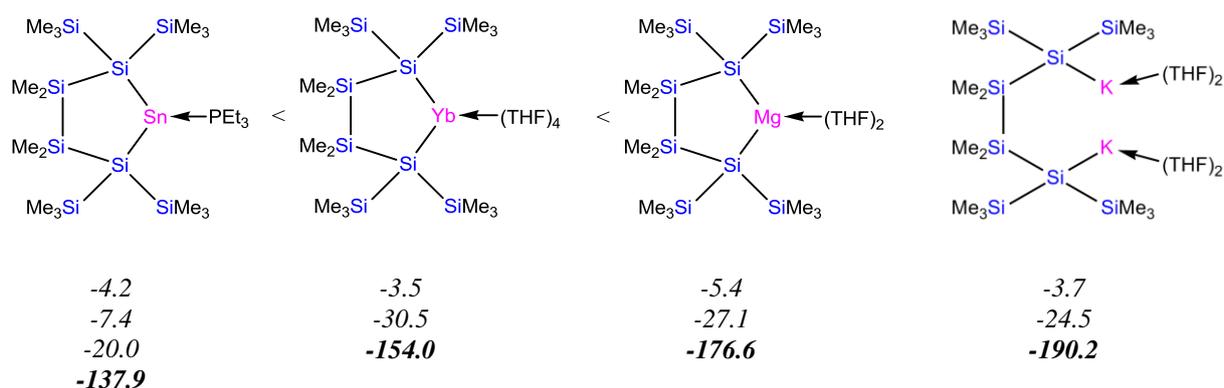


Abbildung 26: Vergleich der ^{29}Si -NMR Signale verschiedener Cyclopentasilan-Metall Verbindungen (M = Sn, ^{82}Yb , ^{71}Mg , ^{81}K)

Der viergliedrige, cyclische Yb-Komplex **31** zeigt, verglichen mit der analogen Mg-Verbindung, sehr ähnliche chemische Verschiebungen. In beiden Fällen wird das Signal des metallgebundenen Si-Atoms im Bereich um -137 ppm gefunden, was erneut den ionischen Charakter der Yb-Si Bindung unterstreicht.

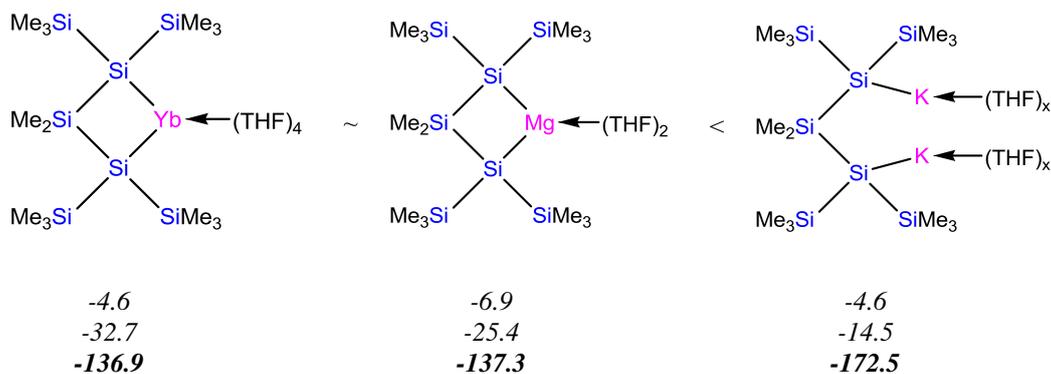
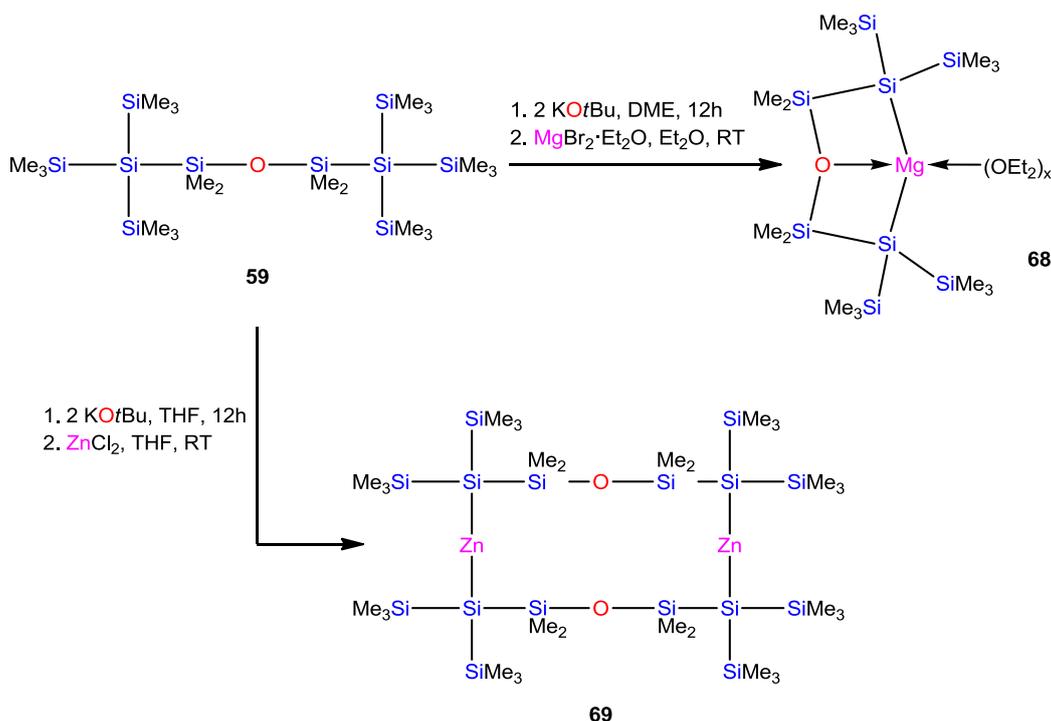


Abbildung 27: Vergleich der ^{29}Si -NMR Signale verschiedener Cyclo-tetrasilan-Metall Verbindungen (M = Yb, Mg, $^{81}\text{K}^{11}$)

Nachdem, wie in Kapitel 2.2.3 unter Abschnitt III diskutiert, die Metallierung des kettenförmigen Siloxans **59** sowohl zu Kaliumsiloxanid **60** als auch zu Ytterbiumsiloxanid **61** erfolgreich durchgeführt werden konnte, sollten anschließend für den NMR spektroskopischen Vergleich weitere Metallsiloxanide hergestellt werden. Zu diesem Zweck wird ausgehend von Siloxan **59** Kaliumsiloxanid **60** generiert, um dieses durch Umsetzung mit Metallhalogeniden zu den gewünschten Verbindungen zu transmetallieren (Schema 53). Auf diese Weise gelingt sowohl die Synthese und Isolierung des entsprechenden Magnesium- als auch des Zinksiloxanids (**68** bzw. **69**) und deren NMR spektroskopische sowie für **69** röntgenkristallographische Charakterisierung. Wie die Röntgenkristallstrukturanalyse (Abbildung 50, Abschnitt 2.2.5) von Zinksiloxanid **69** zeigt, kommt es nicht zur Bildung einer einfachen cyclischen Struktur, sondern zur Dimerisierung zweier Ringeinheiten, wodurch sich der in Schema 53 dargestellte dodecacyclische Komplex mit einer annähernd linearen Si-Zn-Si Anordnung ergibt.



Schema 53: Herstellung des Magnesiumsiloxanids **68 sowie des Zinksiloxanids **69** durch Überführung von Disiloxan **59** in Kaliumsiloxanid **60** und anschließender Transmetallierung.**

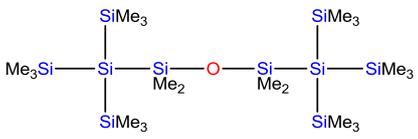
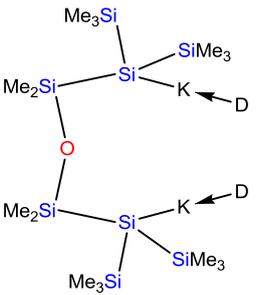
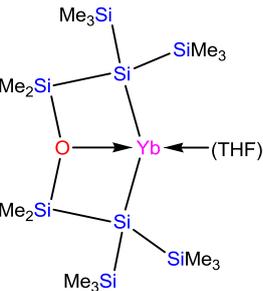
Das Zinkcyclosiloxanid **69** zeigt die geringste Hochfeldverschiebung des metallgebundenen Si-Atoms mit $\delta = -125.6$ ppm,[§] die sogar im Vergleich zur Ausgangsverbindung **59** stärker ins Tieffeld verschoben ist (Tabelle 3). Wesentlich stärker hochfeldverschoben ist hingegen das SiM Signal des Ytterbiumcyclosiloxans **61**, das mit $\delta = -153.8$ ppm erneut in der Nähe des Magnesiumsiloxanids **68** mit $\delta = -166.7$ ppm liegt. Am stärksten hochfeldverschoben ist abermals das Signal des Kaliumsiloxanids mit $\delta = -185.7$ ppm. Neuerlich ergibt sich derselbe Trend in der chemischen Verschiebung für das metallgebundene Si-Atom: $\text{ZnSi} < \text{YbSi} < \text{MgSi} < \text{KSi}$. Dies verdeutlicht ein weiteres Mal die starke Polarisierung sowie die ausgeprägte ionische Natur der Yb-Si Bindung.

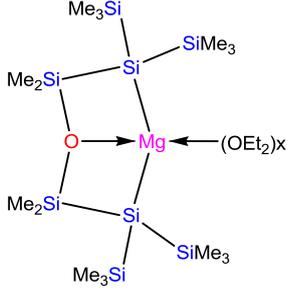
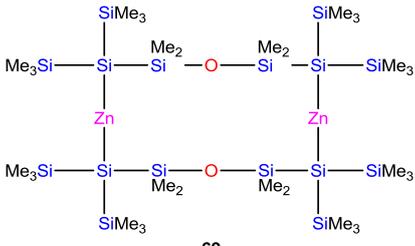
Die Betrachtung der ²⁹Si-NMR Signale der Sauerstoff-gebundenen Dimethylsilylengruppen zeigt keinen eindeutigen Trend (Tabelle 3). Während in den zuvor diskutierten Beispielen eine zu den metallgebundenen Si-Atomen gegensätzliche Tendenz der SiMe₂-Einheiten

[§] Dies gilt allerdings nur für NMR spektroskopische Messungen der kristallinen Verbindung **69** in Benzol. Die THF-Reaktionslösung zeigt hingegen ²⁹Si-NMR Signale bei $\delta = 16.3$ (SiO), -5.8 (SiMe₃), -142.0 (SiZn) ppm. **69** liegt auf Grund der koordinierenden Wechselwirkungen mit THF in der Reaktionslösung vermutlich als monomere Verbindung vor. Die stärker koordinierenden Wechselwirkungen führen zur besseren Ladungstrennung der Zn-Si Bindung und dadurch zur Hochfeldverschiebung des SiZn Signals.

respektive eine zunehmende Hochfeldverschiebung der Kalium- über die Magnesium- zu den Ytterbiumsilaniden erkennbar ist, wird im Falle der Siloxanide sowohl für die SiMe_2 - als auch die SiMe_3 -Gruppen die Reihe $\text{Yb (61)} < \text{K (60)} < \text{Mg (68)} < \text{Zn (69)}$ gefunden. Hier zeigt das Ytterbiumsiloxanid die geringste Hochfeld- bzw. die stärkste Tieffeldverschiebung. Hierfür sind wohl zwei unterschiedliche Faktoren verantwortlich: Zum einen die Molekülgeometrie, die innerhalb dieser metallierten Systeme stark unterschiedlich ist und von linearen, über cyclische sowie dimere Verbindungen reicht. Zum anderen hat die Stärke der intramolekularen Sauerstoff-Metall Wechselwirkung beträchtlichen Einfluss auf die chemische Verschiebung der Signale. Da die Sauerstoff-Metall Wechselwirkung beim Ytterbiumsiloxanid am stärksten ausgeprägt ist, nimmt das Yb-Atom deutlich mehr Elektronendichte vom Lewis-basischen O-Atom in Anspruch als es bei den restlichen Metallsiloxaniden der Fall ist. Dadurch kommt es zu einer Zunahme der Elektronendeffizienz am O-Atom, die wiederum durch eine stärkere Polarisierung der $\text{Me}_2\text{Si-O}$ Bindung und folglich Entschirmung der Dimethylsilylengruppe ausgeglichen wird.

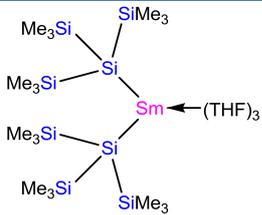
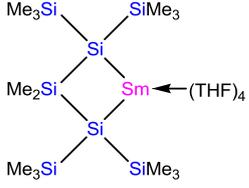
Tabelle 3: Gegenüberstellung der ^{29}Si -NMR Signale der im Zuge dieser Arbeit synthetisierten Metallsiloxanide

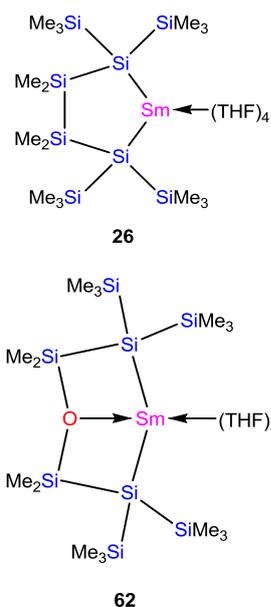
Verbindung	OSiMe_2	SiMe_3	SiM
 <p>59</p>	13.1	-11.0	-133.4
 <p>60 D = THF, DME</p>	27.6	-7.0	-185.7
 <p>61</p>	32.4	-5.0	-153.8

 <p style="text-align: center;">68</p>	15.2	-7.4	-166.7
 <p style="text-align: center;">69</p>	14.0	-8.7	-125.6

Wie eingangs schon erwähnt, war neben der NMR spektroskopischen Charakterisierung der diamagnetischen Yb^{II} -Verbindungen auch eine NMR spektroskopische Untersuchung der paramagnetischen Sm^{II} -Komplexe möglich. Die Resultate dieser Messungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst und stellen die ersten gemessenen ^{29}Si -NMR Verschiebungen von Sm^{II} -Si Verbindungen dar. Die gefundenen ^{29}Si -NMR Signale sind allerdings stark paramagnetisch verschoben, sodass ein Vergleich mit den analogen Ytterbiumsilaniden redundant ist.

Tabelle 4: Gegenüberstellung der ^{29}Si -NMR Signale der paramagnetischen Sm^{II} -Komplexe

Verbindung	SiMe_3	SiMe_2	SiSm
 <p style="text-align: center;">24</p>	-27.4	—	n. d.
 <p style="text-align: center;">25</p>	-119.4	n. d.	117.9



-98.3	120.9	-121.1
-118.1	n. d.	117.2

Die zweifach hypersilylsubstituierte, lineare Samariumverbindung **24** weist die geringste paramagnetische Verschiebung der in Tabelle 4 gegenübergestellten Verbindungen auf. Das ^{29}Si -NMR Signal für SiMe_3 wird bei -27.4 ppm gefunden und liegt in einem zu erwartenden Bereich. Für Samariumcyclotetrasilan **25**, Samariumcyclopentasilan **26** sowie Samariumcyclosiloxan **62** werden hingegen sehr stark paramagnetisch verschobene Signale gefunden. Da die Charakterisierung durch eindimensionale NMR Spektroskopie auf Grund der ungewöhnlichen chemischen Verschiebungen keine eindeutigen Zuordnungen der Signale zu den jeweiligen Si-Atomen zulassen, wurden zweidimensionale NMR-spektroskopische Experimente durchgeführt, die durch homo- und heteronukleare Korrelationsexperimente eindeutige Signalzuordnungen erlauben.

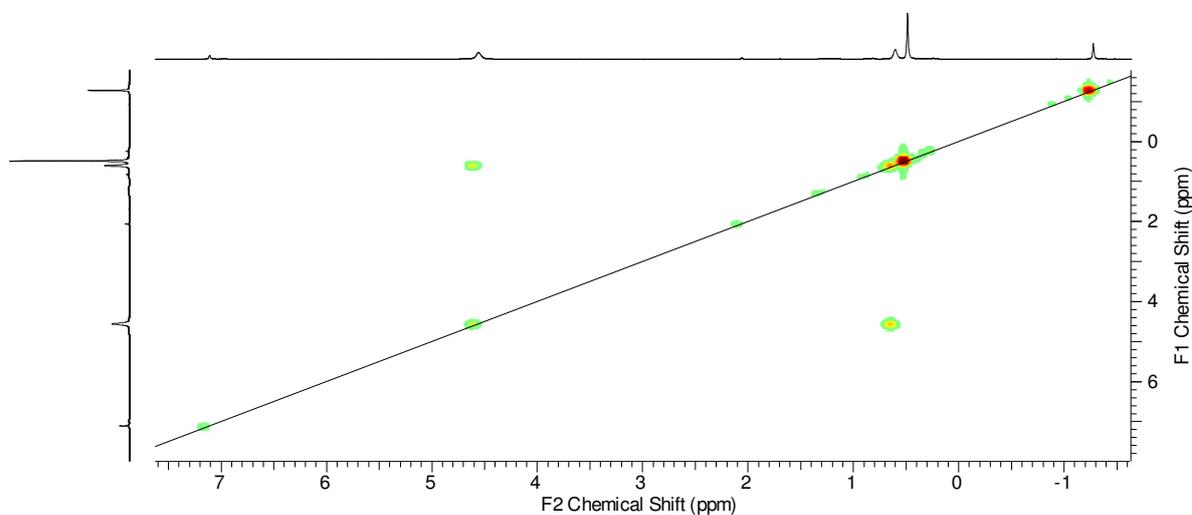


Abbildung 28: gCOSY (^1H - ^1H) Spektrum von Samariumcyclopentasilan **26**.

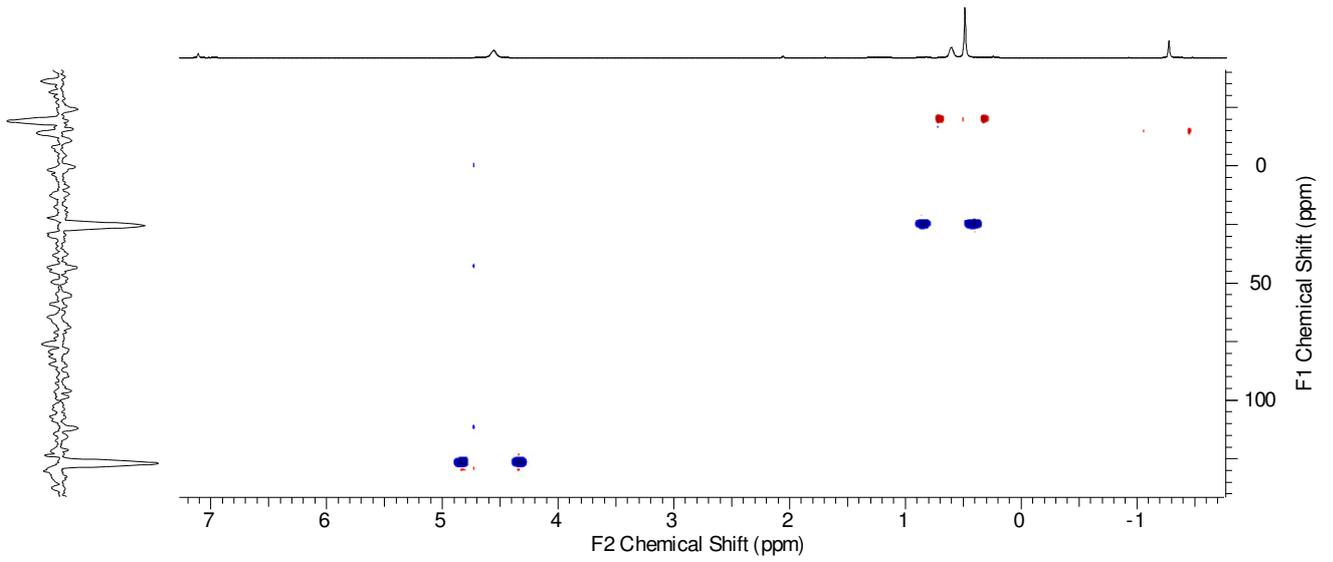


Abbildung 29: gHSQC (^1H - ^{13}C) Spektrum von Samariumcyclopentasilan 26.

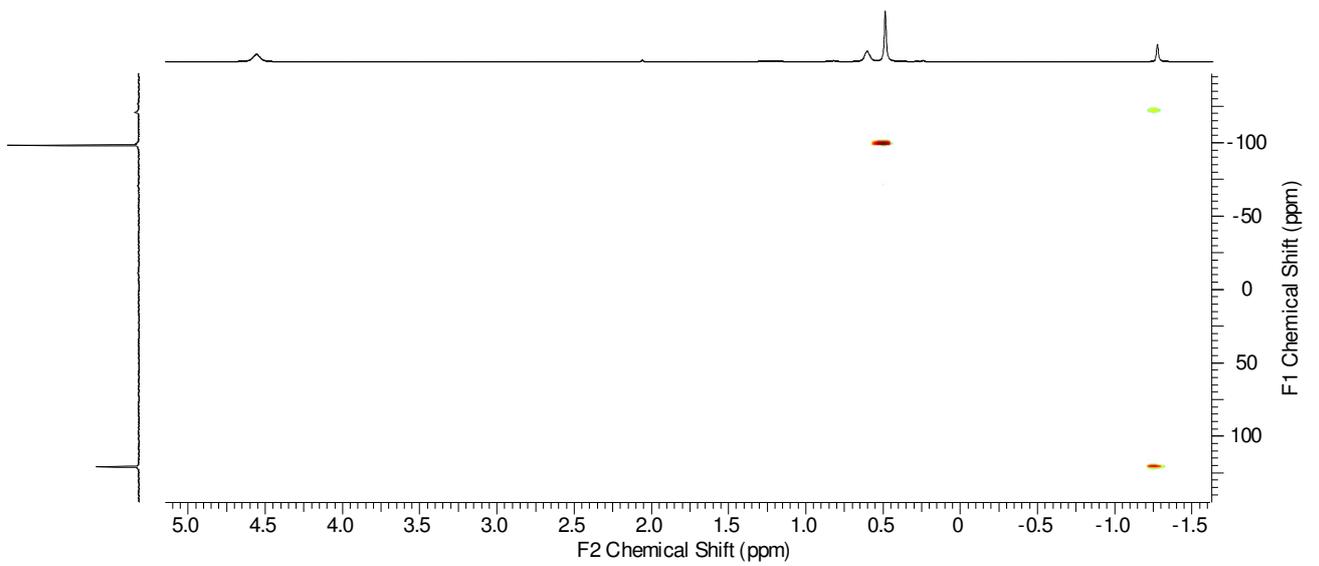


Abbildung 30: gHMBC (^1H - ^{29}Si) Spektrum von Samariumcyclopentasilan 26.

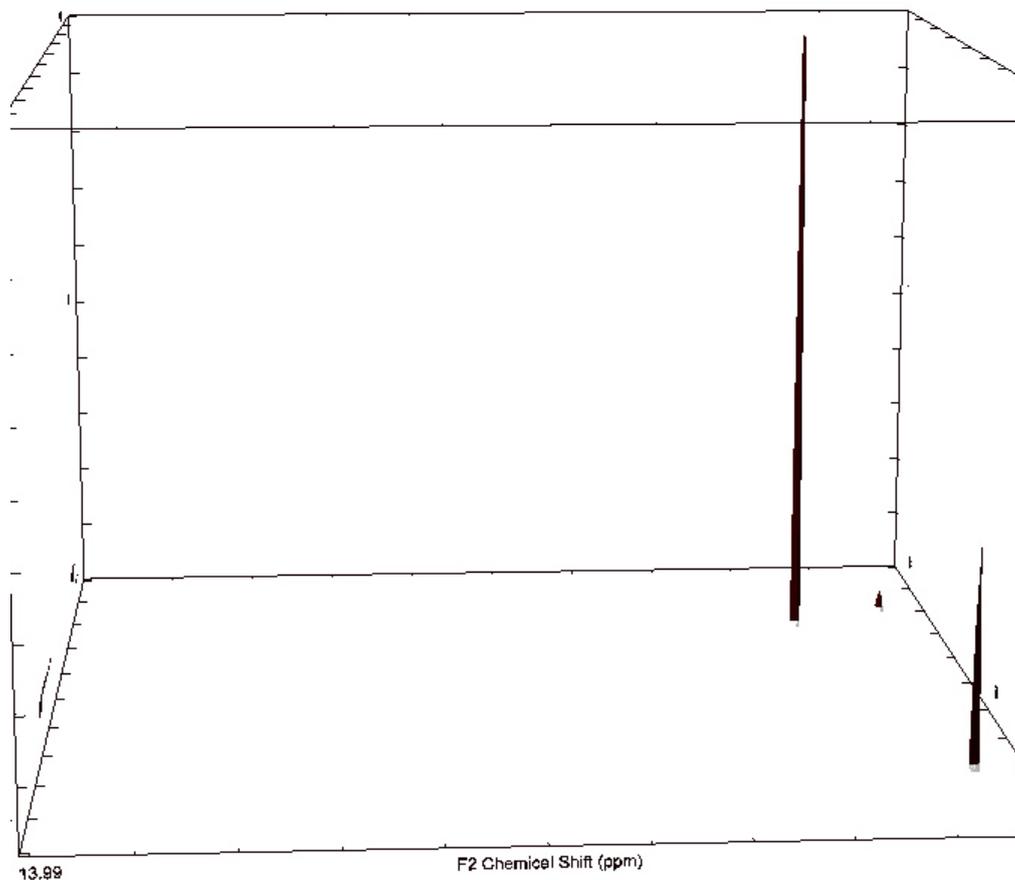


Abbildung 31: 3D-Darstellung des gHMBC (^1H - ^{29}Si) Spektrums von Samariumcyclopentasilan **26.**

In Abbildung 28 – Abbildung 31 sind als Beispiele die zweidimensionalen NMR Spektren des Samariumcyclopentasilans **26** dargestellt, mit deren Hilfe eine NMR-spektroskopische Charakterisierung möglich ist.

Für Samariumcyclopentasilan **26** werden die ^{29}Si -NMR Signale bei -121.1 ppm (SiSm), -98.3 ppm (SiMe_3) sowie das Signal für die Dimethylsilylengruppe bei 120.9 ppm gefunden. Die analoge viergliedrige Verbindung **25** hingegen zeigt Signale bei 117.9 ppm (SiSm) und -119.4 ppm (SiMe_3). Während die Signale von **26** in keinem vergleichbaren Bereich von **25** liegen, werden jedoch für Samariumsiloxanid **62** chemische Verschiebungen gefunden, die sich mit 117.2 ppm (SiSm) und -118.1 ppm (SiMe_3) nur geringfügig von den Verschiebungen des Samariumcyclo-tetrasilans **25** unterscheiden. Ein Grund dafür könnte die Geometrie um das Sm-Atom sein, die eine tragende Rolle in der paramagnetischen Beeinflussung der chemischen Verschiebung spielt. So weisen Samariumcyclo-tetrasilan **25** und

Samariumsiloxanid **62** ähnliche Strukturmerkmale auf. Durch die intramolekulare Wechselwirkung mit dem O-Atom der Siloxanyleinheit in **62** ergibt sich eine viergliedrige, cyclische Struktur, ebenso wie für **25**, wodurch ähnliche Ringspannungen in beiden Molekülen anzunehmen sind. Genauso wie in **25**, ist auch in **62** das Sm-Atom durch zwei Si- sowie vier O-Substituenten stabilisiert. Obwohl sich die fünfgliedrige Verbindung **26** nur geringfügig von den viergliedrigen Verbindungen unterscheidet, so weist es doch eine um das Sm-Atom andersartige Geometrie auf, die zur starken Beeinflussung des paramagnetischen Effektes und somit zu abweichenden ^{29}Si -NMR Signalen führt.

V. Fluoreszenzspektroskopie⁷¹

Im Gegensatz zu Eu^{III} , das mit einer Elektronenkonfiguration von $4f^6$ relativ scharfe f-f Banden bei gleichen Wellenlängen nach kurzweiliger Anregung zeigt, ergibt sich für Eu^{II} , mit halbgefüllter f-Schale ($4f^7$) ein wesentlich komplizierteres Bild. Abhängig von dem Material bzw. der Verbindung treten die meist deutlich breiteren Emissionsbanden im blauen, grünen oder roten Teil des sichtbaren Spektrums auf.⁸³ Die Ursache hierfür liegt in der $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ Natur der Eu^{II} Emission. Durch die Beteiligung der 5d Orbitale können die Übergänge bei verschiedenen Wellenlängen stattfinden, da die Energie eines d Orbitals stark vom umgebenden Kristallfeld und von der Art der Verbindung abhängt.

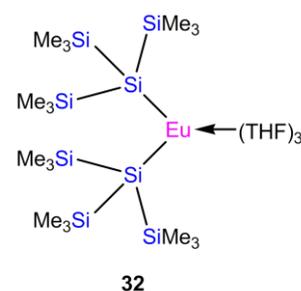


Abbildung 32: Bis(hypersilyl)-europium^{II}·(THF)₃

Die fluoreszierenden Eigenschaften des Bis(hypersilyl)europium^{II}komplexes **32** (Abbildung 32) sind schon mit dem bloßen Auge erkennbar. Die von Karl Gatterer durchgeführten Fluoreszenzmessungen zeigen für die kristalline Bis(hypersilyl)europium^{II}verbindung **32**, bei einer Anregungswellenlänge von 366 nm, eine breite Emissionsbande mit maximaler Intensität bei einer Wellenlänge von 490 nm im blau-grün Bereich des Spektrums (Abbildung 33, links). Nach einigen Minuten werden allerdings bereits deutlich veränderte Spektren aufgenommen, die auf die Zersetzung des Produktes hindeuten. Die anschließende, visuelle Betrachtung der Probe im Probenhalter lässt keine Zweifel offen: Die zuvor gelbe Probe verfärbt sich genau an der Stelle dunkel bis nahezu schwarz, an der das UV Licht auf die Probe trifft, wodurch die Zersetzung beschleunigt wird.

Ein Vergleich mit dem Fluoreszenzspektrum des Precursormaterials $\text{EuI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ ⁸⁴ zeigt, dass die Silylsubstituenten in **32** stärkere Kristallfeldliganden als die Iodidsubstituenten im Precursormaterial sind (Abbildung 33).

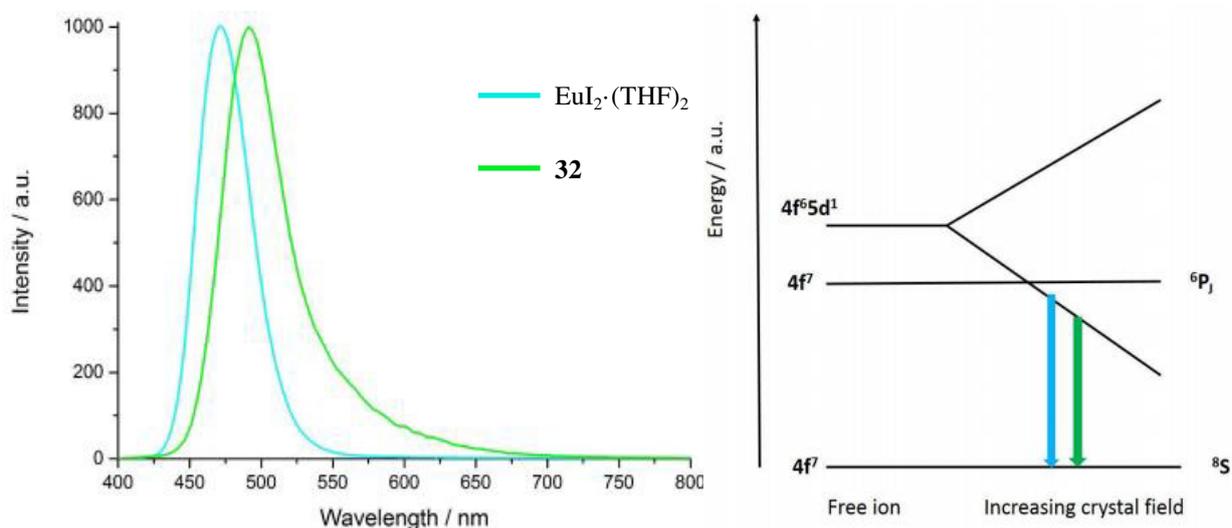


Abbildung 33: Links: Fluoreszenzspektren des Precursormaterials $\text{EuI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ (blau) sowie der Bis(hypersilyl)europium^{II}-Verbindung **32** (grün). Rechts: Schematische Darstellung des Energieniveaudiagramms von Eu^{2+} , das den Effekt des Kristallfelds auf die Energie des Emissionszustands zeigt sowie die Unterschiede in den Emissionsspektren von **32** (grün) und $\text{EuI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ (blau) beschreibt.

2.2.4. Theoretische Betrachtungen ausgewählter Oligosilyllanthanide und Untersuchung der magnetischen Eigenschaften durch SQUID Magnetometrie am Beispiel des Europiumsilocanylilanids **58**

Eine Vielzahl der in dieser Arbeit synthetisierten Komplexe wurde theoretischen Betrachtungen durch Tibor Szilvási unterzogen. Im Zuge dieser DFT Rechnungen konnten die elektronischen Strukturen der untersuchten Komplexe auf dem B3PW91/Basis1 Niveau berechnet werden.^{67,71,73}

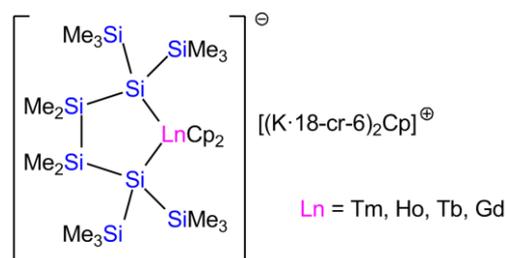


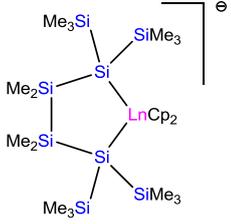
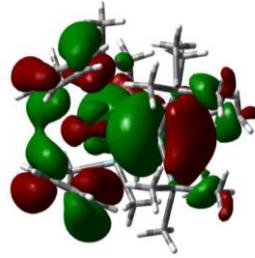
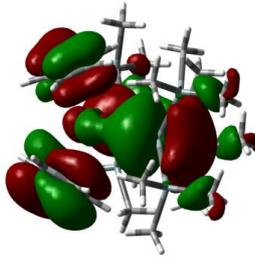
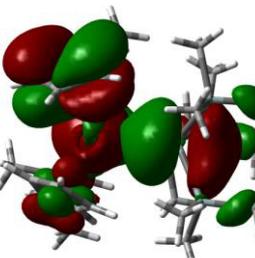
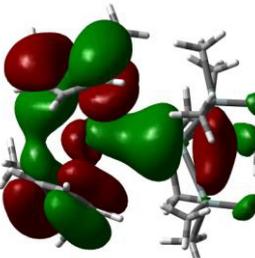
Abbildung 34: Theoretisch untersuchte Oligosilyllanthanide im Ox.-Zustand +3.

In Abbildung 34 sind die untersuchten

Oligosilanyllanthanide im Oxidationszustand +3 zeigt sowie die aus den Berechnungen erhaltenen Ergebnisse in Tabelle 6 zusammengefasst. Alle berechneten Bindungsabstände zeigen eine hervorragende Übereinstimmung mit den experimentell, durch Röntgenkristallstrukturuntersuchungen, bestimmten Werten.

Die NBO-Analysen (Natürliche Bindungsorbitale) deuten auf eine überwiegende Lokalisierung der negativen Ladung respektive der Bildung eines freien Elektronenpaares am Lanthanid gebundenen Siliciumatom hin. Im Einklang mit diesen Ergebnissen zeigen die Gestalten der HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) und HOMO-1 Orbitale der fünfgliedrigen Cyclooligosilanyllanthanide (Tabelle 5) sowohl ionischen als auch geringfügig kovalenten Bindungscharakter der Ln-Si Bindungen. Dieser Befund wird zudem durch die vergleichsweise niedrigen MBO Werte (Mayer Bond Order) bestätigt, die auf stark polarisierte Bindungen hindeuten (Tabelle 6).⁶⁷

Tabelle 5: Darstellungen der nach B3PW91/Basis1 Level berechneten HOMO und HOMO-1 Orbitale der fünfgliedrigen Cyclooligosilanyllanthanidverbindungen im Ox.-Zustand +3.

 <p>Ln =</p>	HOMO	HOMO-1
Tm		
Ho		

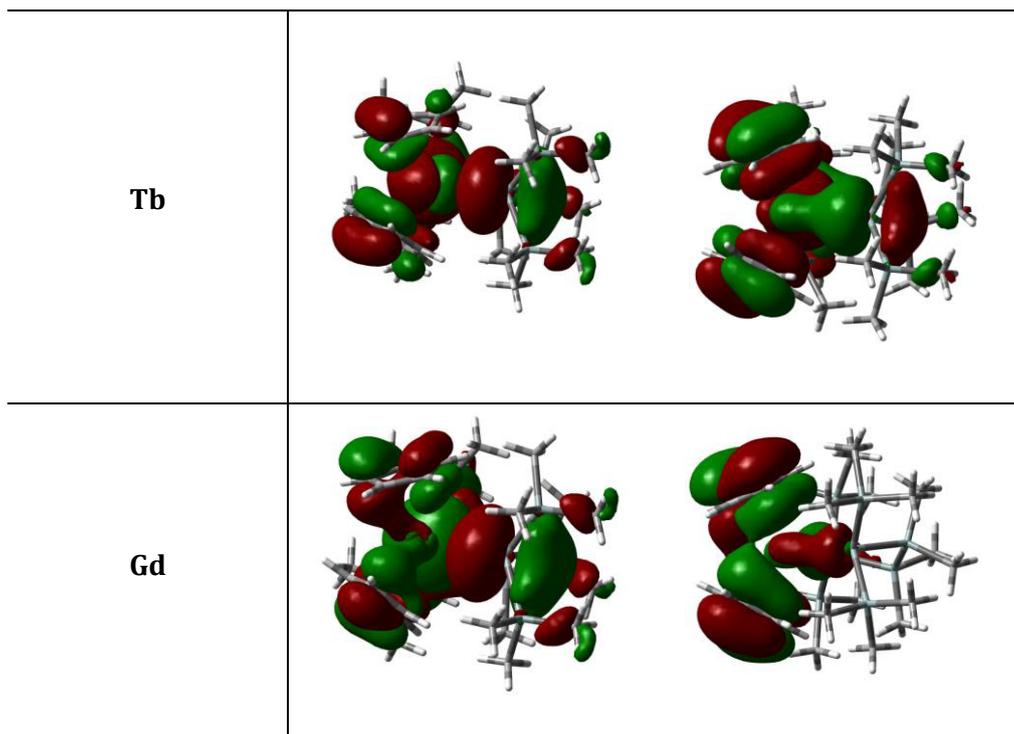
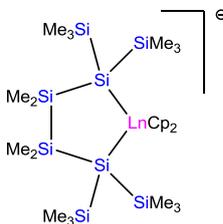


Tabelle 6: Zusammengefasste Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen der fünfgliedrigen Cyclooligosilanyl-lanthanidverbindungen im Ox.-Zustand +3.



	Berechneter Ln-Si Bindungsabstand (Å)	Röntgen-kristallographisch bestimmter Ln-Si Bindungsabstand (Å)	MBO Ln-Si	NPA Ladungen (Ln/Si)	HOMO Energie (eV)
Tm	2.965	2.965, 2.980	0.53	+0.08/-0.25	-0.54
Ho	2.996	2.986, 2.999	0.62	+0.02/-0.21	-0.66
Tb	3.017	3.018, 3.020	0.65	-0.05/-0.23	-0.86
Gd	3.028	3.018, 3.037	0.75	-0.27/-0.22	-0.77

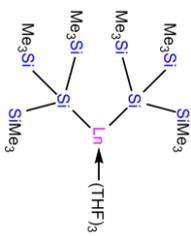
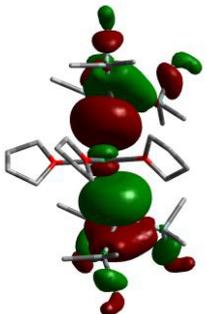
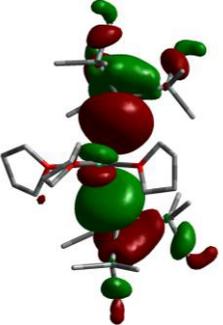
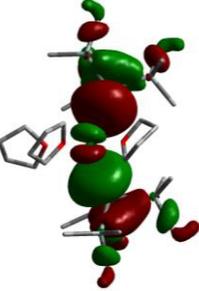
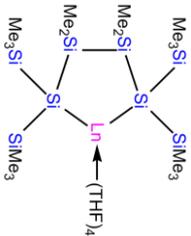
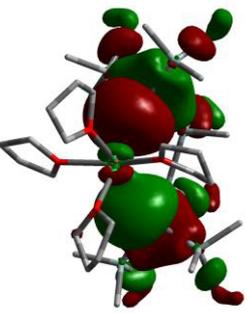
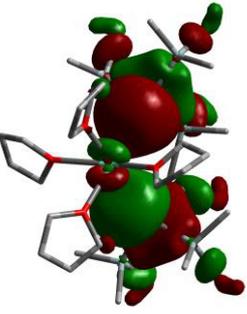
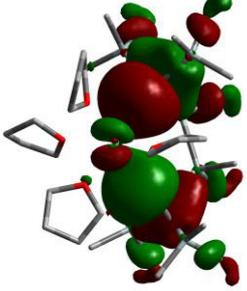
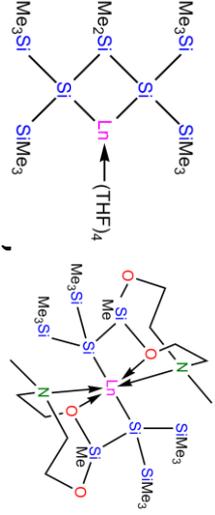
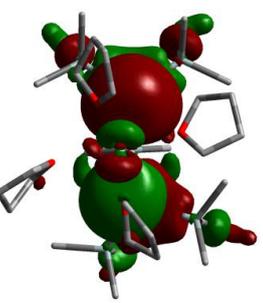
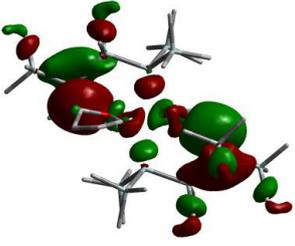
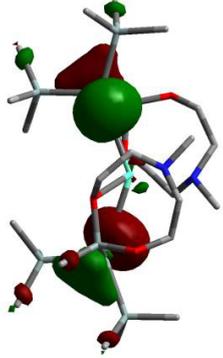
Die theoretischen Untersuchungen der Oligosilanyl-lanthanide im Oxidationszustand +2 liefern ähnliche Ergebnisse. In Tabelle 7 sind die Resultate aus den theoretischen Studien zusammengefasst und den experimentell bestimmten Bindungsabständen gegenübergestellt. Die berechneten Bindungslängen stimmen erneut hervorragend mit den experimentell

bestimmten Werten überein. Die elektronischen Strukturen der Komplexe, die über dasselbe Lanthanidatom verfügen, sind sich in ihrer Natur sehr ähnlich, vor allem in Bezug auf die Anzahl ungepaarter f Elektronen. Während die Ytterbium^{II} Strukturen keine ungepaarten f Elektronen aufweisen, werden für alle analogen Europium^{II} Verbindungen halbgefüllte f Schalen, d. h. sieben ungepaarte Elektronen, sowie für die gesamten Samarium^{II} Komplexe sechs ungepaarte Elektronen gefunden. Wie auch bei den vorhin diskutierten Ln^{III} Systemen, deuten die NPA (Natural Population Analysis) Ergebnisse mit Werten von -0.72 bis -0.87 für Silicium auf einen deutlich ausgeprägten silylanionischen Charakter der Si-Ln Bindung hin, wobei nahezu die gesamte Elektronendichte an den Siliciumatomen lokalisiert ist. Für die Lanthanidzentren werden im Gegenzug positive NPA Werte von 1.25 bis 1.76 gefunden. Die relativ niedrigen MBO Werte unterstreichen abermals den stark ausgeprägten ionischen Charakter der Si-Ln Bindungen mit beinahe vernachlässigbaren kovalenten Anteilen.^{71,73}

Tabelle 7: Zusammengefasste Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen der Lanthanidcyclopentasilane [Ln = Yb (30), Eu (33), Sm (26)], der Bis(hypersilyl)lanthanide [Ln = Yb (28), Eu (32), Sm (24)], Samariumcyclotetrasilane [Monomer (25), Dimer (27)] sowie des Europiumsilocanyl-silanids (58) im Ox.-Zustand +2.

Verbindung	Berechneter Ln-Si Bindungsabstand (Å)	Röntgen-kristallographisch bestimmter Ln-Si Bindungsabstand (Å)	MBO Ln-Si	NPA Ladungen (Ln/Si)	HOMO Energie (eV)
30	3.145	3.106, 3.171	0.38	+1.76/-0.83	-3.40
33	3.217	3.2052, 3.2162	0.32	+1.41/-0.76	-3.36
26	3.230	3.2132, 3.2444	0.31	+1.39/-0.76	-3.23
28	3.076	3.0644	0.41	+1.71/-0.87	-3.74
32	3.158	3.1497	0.37	+1.47/-0.82	-3.65
24	3.176	3.1716	0.36	+1.46/-0.80	-3.48
25	3.180	3.1746, 3.1813	0.36	+1.37/-0.74	-3.11
27	3.080, 3.204, 3.297	3.0865, 3.2011, 3.2932	0.61, 0.35, 0.21	+1.25/-0.80 -0.72	-3.82
58	3.157, 3.493	3.157	0.25, 0.04	+1.64/-0.88	-3.44

Tabelle 8: Graphische Darstellungen der nach B3PW91/Basis1 Level berechneten HOMOs der Ln^{II}-Si Systeme.

Strukturtyp	HOMO		
	 <p>28 (Yb)</p>	 <p>32 (Eu)</p>  <p>24 (Sm)</p>	
	 <p>30 (Yb)</p>	 <p>33 (Eu)</p>  <p>26 (Sm)</p>	
	 <p>25 (Sm)</p>	 <p>27 (Sm)</p>  <p>58 (Eu)</p>	

Die HOMO Orbitale der untersuchten, zweiwertigen Oligosilanyllanthanide bestätigen das Bild stark polarisierter Si-Ln^{II} Bindungen, indem sie freie Elektronenpaare an den Siliciumzentren zeigen ohne eine Verteilung der Elektronendichte in Richtung der Lanthanidatome (Tabelle 8).

Aus den theoretischen Untersuchungen zur dimeren Verbindung **27** geht hervor, dass es sich um ein High Spin System ($S = 6$) im Grundzustand handelt, wobei keine symmetriegebrochenen Zustände niedrigerer Energie gefunden werden. Dies wiederum deutet darauf hin, dass die beiden Samariumzentren trotz ihres relativ großen Abstands zueinander eine direkte, wechselseitige Interaktion eingehen.

Die Berechnungen der elektronischen Struktur des Silocanylsilyleuropiumkomplexes **58** ergeben eine Besetzung der f-Orbitale durch sieben ungepaarte Elektronen ($S = 3/2$), wobei diese SOMOs (Singly Occupied Molecular Orbitals) energetisch sehr ähnlich zueinander sind (-2.60 bis -3.31 eV, Abbildung 35). Die zweifach besetzten Molekülorbitale der freien Siliciumelektronenpaare (HOMO) sind mit -3.75 und -3.44 eV energetisch in der Nähe der SOMOs. Dieser geringe Energieunterschied von lediglich 0.12 eV könnte der Grund für die sehr speziellen magnetischen Eigenschaften von **58** sein.

Die HOMO Orbitale von Silocanylsilyleuropiumverbindung **58** zeigen erneut deutlich ausgeprägten silylanionischen Charakter. Zusammen mit den sehr großen negativen NPA Ladungen am Siliciumzentrum und den vergleichsweise niedrigen MBO Werten wird für **58** der am stärksten ausgeprägte ionische Charakter gefunden. Dieser Befund steht auch im Einklang mit den für die analoge Ytterbiumverbindung **57** gewonnenen Resultaten aus den ²⁹Si-NMR spektroskopischen Untersuchungen, in denen **57** die stärkste Hochfeldverschiebung der in dieser Arbeit synthetisierten Yb^{II}-Komplexe mit $\delta_{\text{Si-Ln}} = -182$ ppm aufweist. Dieses Verhalten steht in direktem Zusammenhang mit der elektronischen Struktur des Lanthanid gebundenen Siliciumatoms, wobei die Hochfeldverschiebung umso größer ist je mehr Elektronendichte sich am Siliciumatom befindet. Daraus lässt sich nun der mit den theoretischen Untersuchungen übereinstimmende Schluss ziehen, dass die Si-Ln Bindung stark polarisiert ist und sich der größte Teil der Elektronendichte am Siliciumatom befindet.

Neben der theoretischen Betrachtung des Silocanylsilyleuropiumkomplexes **58** bietet diese Verbindung durch das stabilisierende Silylligandensystem auch einen Zugang zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Silyleuropium^{II}verbindungen, die durch Heinz Krenn durchgeführt wurden.⁷³ Vor allem auf Grund der sieben ungepaarten Elektronen

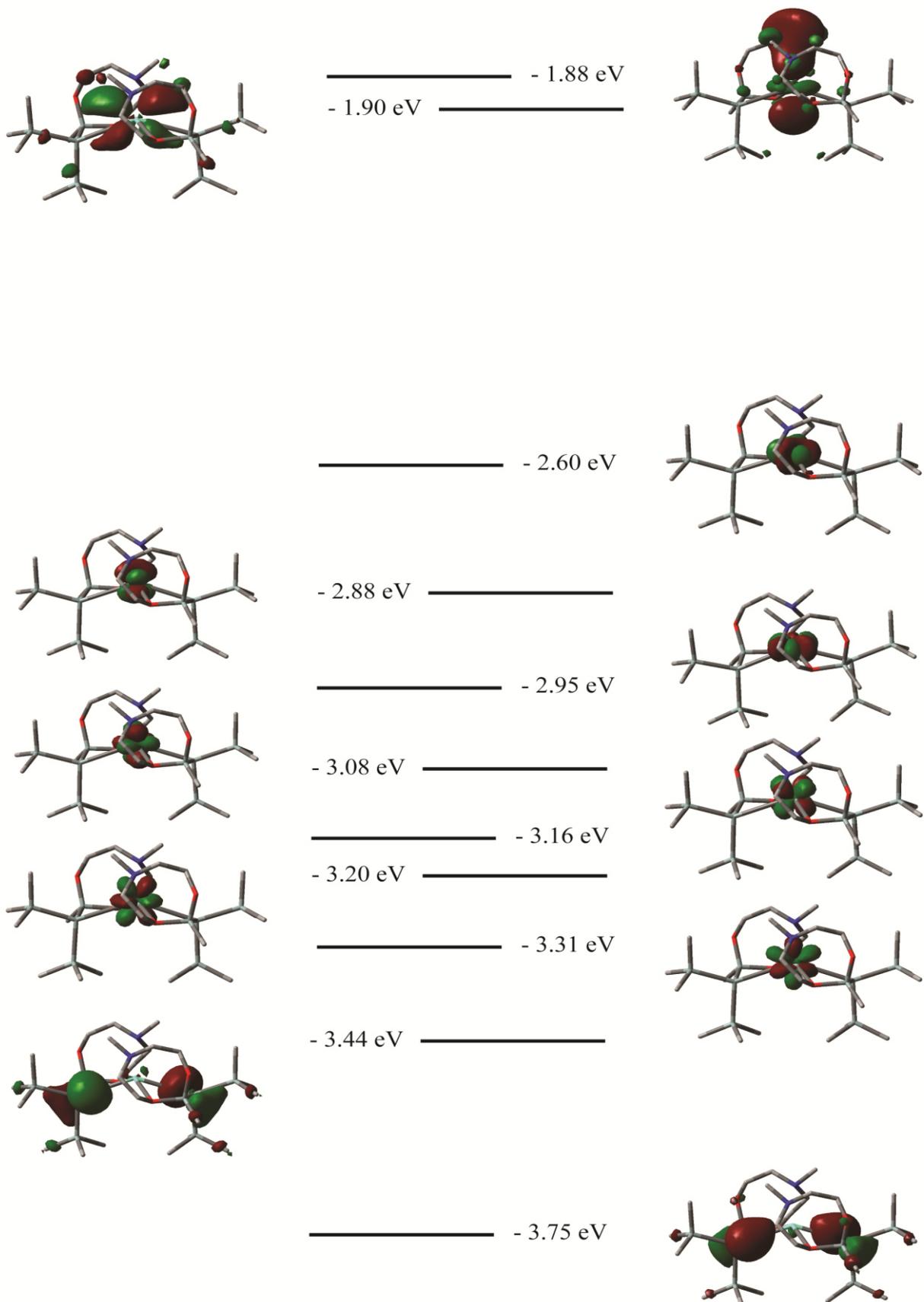


Abbildung 35: Energieniveaus des Silocanylsilyleuropiumkomplexes 58.

des Europium^{II}atoms ergeben sich spezielle magnetische Eigenschaften. Mit Hilfe von SQUID Magnetometrie kann die Curie Konstante $\chi_{mol}T$ [$cm^3 K \cdot mol^{-1}$] für **58** bei sehr hohen magnetischen Feldern ($B = 1T, 7T$) bei einer Temperatur von 300 K bis hin zur sehr niedrigen Temperatur von 2.7 K bestimmt werden.

Die Kurven der molaren Curie Konstante sowohl des freien Eu^{II} -Ions als auch des Silocanylkomplexes **58** nähern sich dem erwarteten Wert von $7.88 cm^3 K mol^{-1}$ bei erhöhter Temperatur an (Abbildung 36). Nichtsdestotrotz zeigt die Kurve der molaren Curie Konstante für **58** bei Temperaturen unter 100 K eine Abweichung von der erwarteten Kurve, die bei höherem magnetischem Feld geringer ist.

Abbildung 37 zeigt die feldabhängige molare Magnetisierung bei unterschiedlichen Temperaturen, wobei nur ein angemessenes Resultat für diese Kurven gefunden wird, wenn sich 88% des Europiums im Spinzustand von $S = 7/2$ befinden. Obwohl dieses Verhalten nicht gänzlich geklärt werden kann, könnte die Ursache im vorhin schon erwähnten, geringen SOMO – HOMO Energieunterschied von **58** liegen.

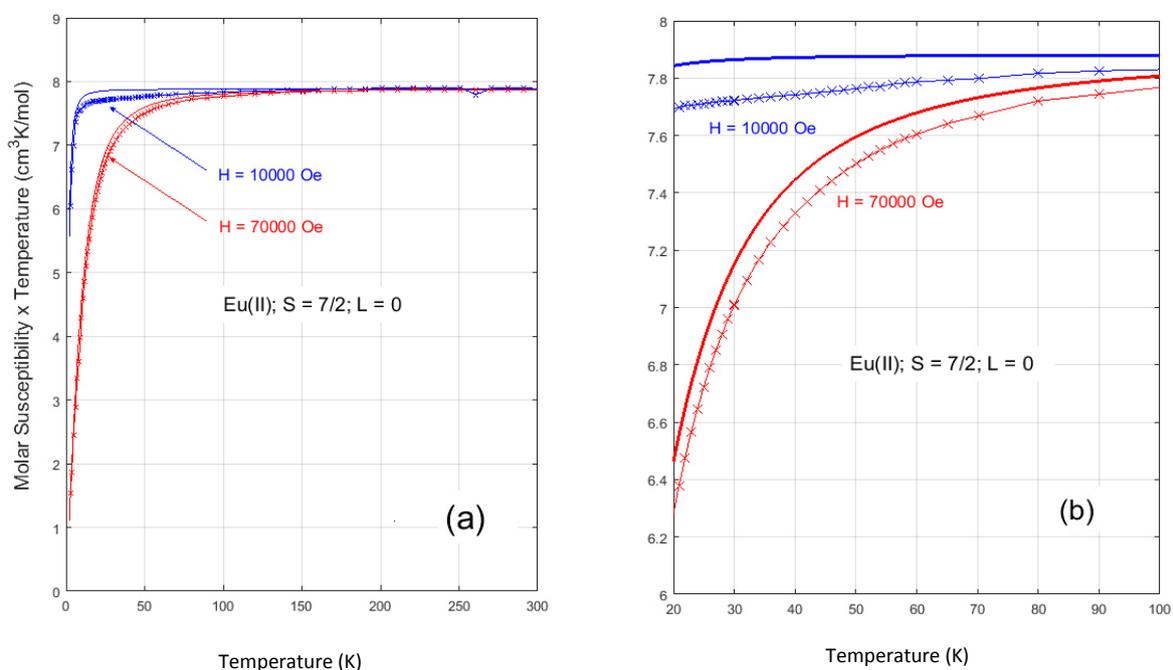


Abbildung 36: Die durchgehenden Linien zeigen die berechneten $\chi_{mol} \cdot T$ Werte als Funktion der Temperatur bei einem magnetischen Feld von $B = 1T$ (blau), $7T$ (rot). X markiert die für den Komplex **58** gemessenen Werte für die molare Curie Konstante bei einem magnetischen Feld von $B = 1T$ (blau), $7T$ (rot). Abbildung a (links) zeigt den gesamten Temperaturbereich von 0 bis 300 K während in b (rechts) der Temperaturbereich von 20 bis 100 K zu sehen ist.

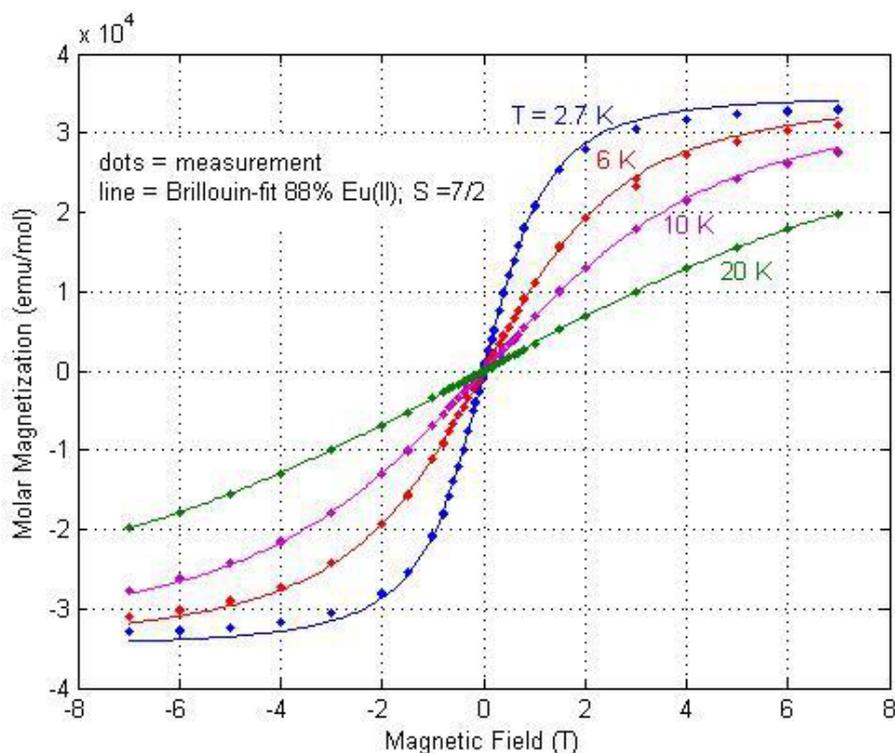


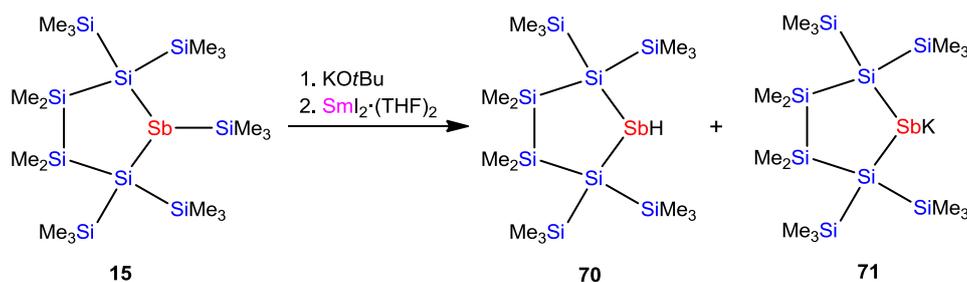
Abbildung 37: Feldabhängige molare Magnetisierung bei unterschiedlichen Temperaturen (T = 2.7K, 6K, 10K, 20K).

2.2.5. Versuche zur Herstellung von Oligosilanylstibyllanthaniden

Neben Oligosilanyl-lanthaniden wurde im Zuge dieser Arbeit auch ein Augenmerk auf analoge stibylsubstituierte Komplexe gerichtet. Solche Verbindungen, die über eine Sb-Ln Bindung verfügen, sind in der Literatur, wie auch die silylsubstituierten Verwandten, nur sehr spärlich vertreten. Lediglich wenige Beispiele von Praseodym-Antimon Nanoclusterverbindungen Pr-Sb^{85,86} und Sb-Pseudopyrazolatlanthanidkomplexen⁸⁷ sowie eine geringe Anzahl von Verbindungen, die aus der Umsetzung von Zintlionen mit Lanthaniden resultieren ($[\text{Ln}(\eta^4\text{-Sb}_4)_3]^{3-} \text{K}([2.2.2]\text{crypt})$ (Ln = La, Y, Ho, Er, Lu)⁸⁸ und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}]_3(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-Sb}_3)(\text{THF})$ ⁸⁹) sind bisher bekannt.

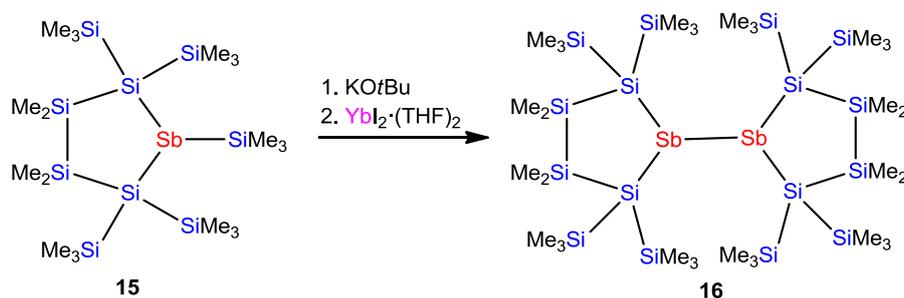
Auf Grund der erfolgreichen Entwicklung eines synthetischen Zugangs zu metallierten Oligosilanylstibiden in unserem Arbeitskreis^{1,20,21} lag es nahe auf ebendiese System zur Herstellung stibylstabilisierter Lanthanidkomplexe zurückzugreifen.

Wie allerdings in den folgenden Schemata dargestellt ist, konnte in keinem der durchgeführten Versuche die Bildung eines stibylstabilisierten Lanthanidkomplexes beobachtet werden (Schema 54 – Schema 57). Aus allen Reaktionen gingen lediglich Derivate des fünfgliedrigen, cyclischen Oligosilanylstiban-Ausgangsmaterials hervor: Hydrostiban **70**, Kaliumstibid **71** sowie Distiban **16**.



Schema 54: Die Umsetzung von Kaliumstibid **71** mit $\text{SmI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ resultiert lediglich in der Bildung von Hydrostiban **70**.

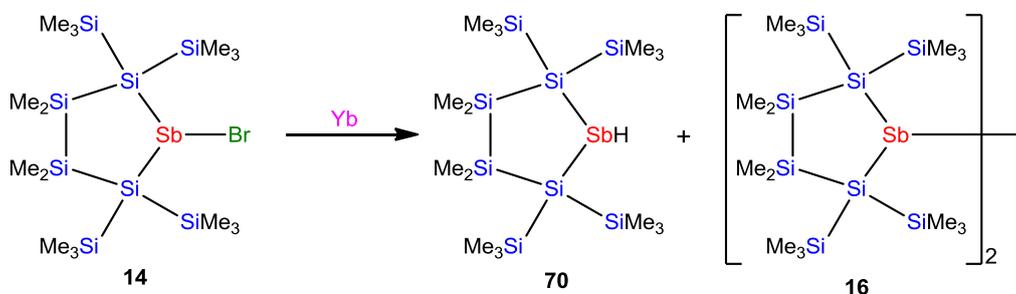
In den Reaktionen von $\text{LnI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}$) mit Kaliumstibid **71** können im Falle von Samarium mit Hilfe NMR spektroskopischer Methoden ausschließlich nicht reagiertes Kaliumstibid **71** sowie das Hydrostiban **70** nachgewiesen werden (Schema 54). Die analoge Umsetzung des Ytterbiumderivats führt hingegen zur sauberen Bildung des Distibans **16** (Schema 55).



Schema 55: Die Reaktion von Kaliumstibid **71** mit $\text{YbI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ liefert Distiban **16**.

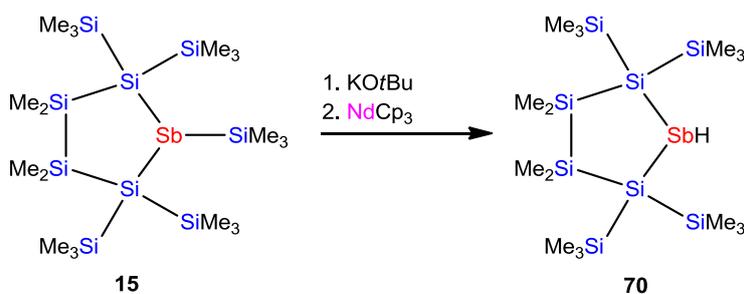
Ein alternativer Ansatz in dem das elektrophile Bromderivat **14** sowie elementares Ytterbium den Zugang zu stibylsubstituierten Ytterbium^{II}komplexen erlauben sollten, verläuft ebenso ohne die gewünschte Produktbildung (Schema 56). In diesem Experiment kommt es nicht oder

nur intermediär zur gewünschten Insertion von Yb in die Sb-Br Bindung. Die NMR spektroskopischen Analysen des Reaktionsgemischs zeigen lediglich die Bildung des Hydrostibans sowie des Distibans, **70** bzw. **16**.



Schema 56: Die Umsetzung von Bromstiban **14** mit elementarem Ytterbium endet in der Bildung von Hydrostiban **70** sowie Distiban **16**.

Letztlich wurde noch ein Versuch zur Herstellung eines Cp-substituierten Ln^{III}systems durchgeführt, in dem Kaliumstibid **71** mit Tris(cyclopentadienyl)neodym zur Reaktion gebracht wurde. Allerdings führte auch diese Umsetzung zur Bildung des Hydrostibans **70** (Schema 57).



Schema 57: Die Reaktion von Kaliumstibid **71** mit NdCp₃ liefert Hydrostiban **70**.

2.2.6. Röntgenkristallstrukturanalyse

I. Samariumcyclotetrasilandimer 27

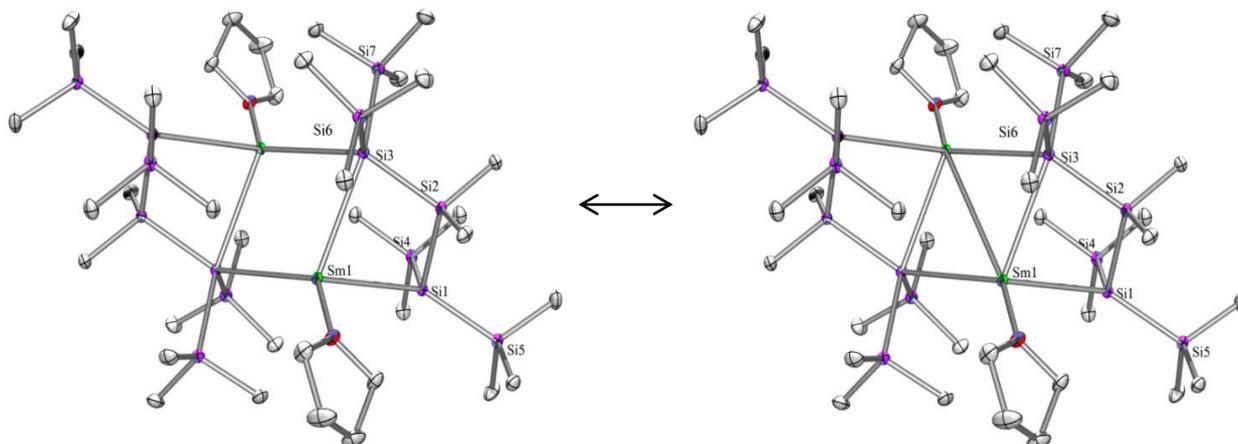


Abbildung 38: Kristallstruktur der dimeren Sm-Verbindung. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

In Abbildung 38 ist die Kristallstruktur des dimerisierten Samariumcyclotetrasilans **27** gezeigt. Das Sm-Atom wird neben den beiden Silylgruppen zusätzlich von einem THF-Molekül sowie dem quartären Si-Atom der zweiten dimeren Einheit stabilisiert. Zudem kann, wie sowohl durch Berechnungen von Szilvási⁷³ als auch auf Grund der Kristallstrukturanalyseergebnisse gezeigt, eine Wechselwirkung der beiden Sm-Atome untereinander und somit eine wechselseitige Stabilisierung angenommen werden.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur der dimeren Sm-Verbindung.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Sm(1)-O(1)	2.5044(15)
Sm(1)-Si(1)	3.0864(8)
Sm(1)-Si(3)	3.2010(8)
Sm(1)-Si(3)#1	3.2931(7)
Sm(1)-Sm(1)#1	3.8898(9)
Si(1)-Sm(1)-Si(3)	76.428(18)
Si(1)-Sm(1)-Si(3)#1	121.363(18)

II. Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]lanthanide (Ln = Yb (28), Eu (32), Sm (24))

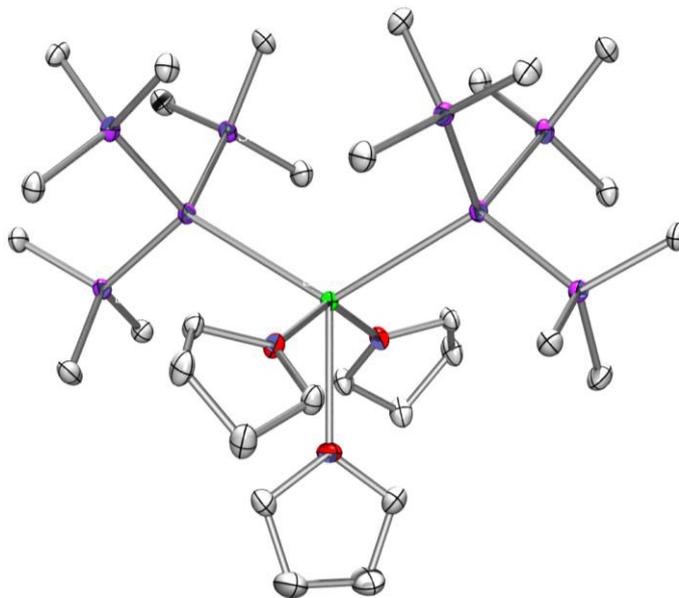


Abbildung 39: Kristallstruktur der $\text{Hyp}_2\text{Ln}\cdot(\text{THF})_3$ -Komplexe

[Ln=Yb (28), Eu (32), Sm (24)]. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

Wie durch die Kristallstruktur der zweifach hypersilylsubstituierten Ln-Komplexe (Ln = Yb (28), Eu (32), Sm (24)) zu erkennen ist, wird das Ln-Atom neben den zwei Silylgruppen durch drei THF Moleküle stabilisiert (Abbildung 39). Während die Ytterbium- sowie die Samarium-Verbindung in der Raumgruppe *Pbcn* kristallisieren, wird für den analogen Europium-Komplex die Raumgruppe *Pna2(1)* gefunden (Tabelle 10). Die Bindungslängen und –winkel liegen bei allen drei Verbindungen (24, 28, 32) in einem zu erwartenden Bereich (Tabelle 10).

Tabelle 10: Gegenüberstellung ausgewählter Kristallstrukturdaten der $\text{Hyp}_2\text{Ln}\cdot(\text{THF})_3$ -Komplexe [Ln=Yb (28), Eu (32), Sm (24)].

	$\text{Hyp}_2\text{Yb}\cdot(\text{THF})_3$	$\text{Hyp}_2\text{Eu}\cdot(\text{THF})_3$	$\text{Hyp}_2\text{Sm}\cdot(\text{THF})_3$
Raumgruppe	Pbcn	Pna2(1)	Pbcn
Bindungslänge Si-Ln [Å]	3.0644	3.1497	3.1716
Bindungslänge O-Ln [Å]	2.421 - 2.435	2.515 - 2.524	2.551 - 2.528
Bindungswinkel Si-Ln-Si [°]	124.51	122.53	123.296

III. Lanthanidcyclopentasilane ($Ln = Yb$ (30), Eu (33), Sm (26))

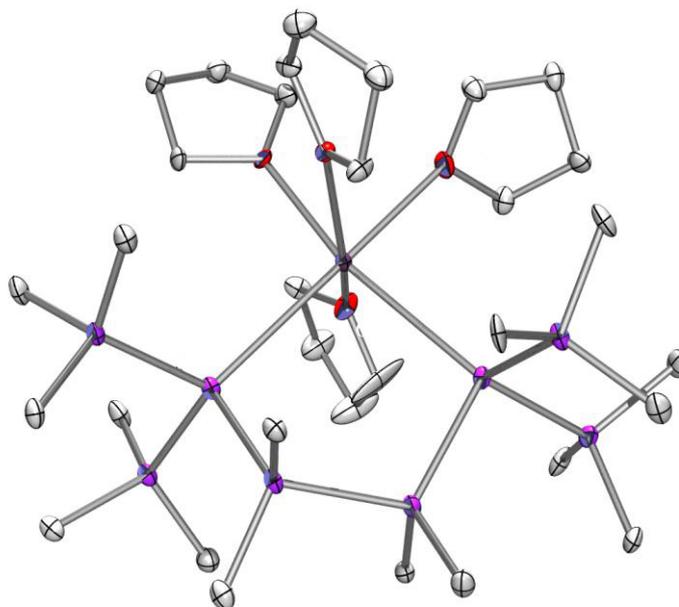


Abbildung 40: Kristallstruktur der $[Me_2Si(Me_3Si)_2Si]_2Ln \cdot (THF)_4$ -Komplexe
[$Ln=Yb$ (30), Eu (33), Sm (26)].

Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

Die Kristallstrukturanalyse der Lanthanidcyclopentasilan Komplexe zeigt, dass die Ln-Atome nicht wie die zweifach hypersilylsubstituierten Analoga durch drei THF-Moleküle koordiniert werden, sondern auf Grund des deutlich kleineren Si-Ln-Si Winkels genug Raum für ein zusätzliches THF Molekül bieten. Dadurch fungieren vier THF Moleküle als koordinierende Elektronendonoren (Abbildung 40). Die pentacyclischen Strukturen von **26**, **30** und **33** zeigen eine Briefumschlagkonformation, wobei jeweils eine Dimethylsilylengruppe aus der Ringebene ragt.

Während die Yb- und Sm-Verbindung in der Raumgruppe $P2(1)/n$ kristallisieren, wird für den Eu-Komplex die Raumgruppe R-3 gefunden, was sich aus einem unterschiedlichen Packungsmusters ergibt. Innerhalb des Kristalls der Eu-Verbindung werden Kanäle mit einem Durchmesser von 16.62 Å gebildet (Abbildung 41).

Die Bindungslängen und -winkel aller Lanthanidcyclopentasilan Verbindungen liegen in einem zu erwartenden und mit den zweifach hypersilylsubstituierten Komplexen vergleichbaren Bereich.

Tabelle 11: Gegenüberstellung ausgewählter Kristallstrukturdaten der $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\text{Ln}\cdot(\text{THF})_4$ -Komplexe [Ln=Yb (30), Eu (33), Sm (26)].

	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\text{Yb}\cdot(\text{THF})_4$	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\text{Eu}\cdot(\text{THF})_4$	$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\text{Sm}\cdot(\text{THF})_4$
<i>Raumgruppe</i>	P2(1)/n	R-3	P2(1)/n
<i>Bindungslänge Si-Ln [Å]</i>	3.106, 3.171	3.2052, 3.2162	3.2132, 3.2444
<i>Bindungslänge O-Ln [Å]</i>	2.433 - 2.485	2.546 - 2.613	2.544 - 2.613
<i>Bindungswinkel Si-Ln-Si [°]</i>	91.92	91.09	89.16

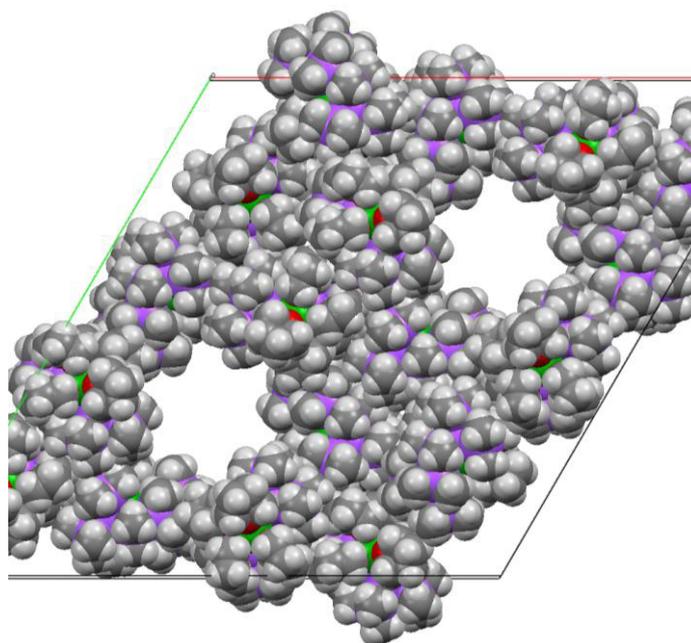


Abbildung 41: Darstellung des Packungsmusters von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\text{Eu}\cdot(\text{THF})_4$ 33 entlang der c-Achse.

IV. Ytterbiumcyclotetrasilan **31**

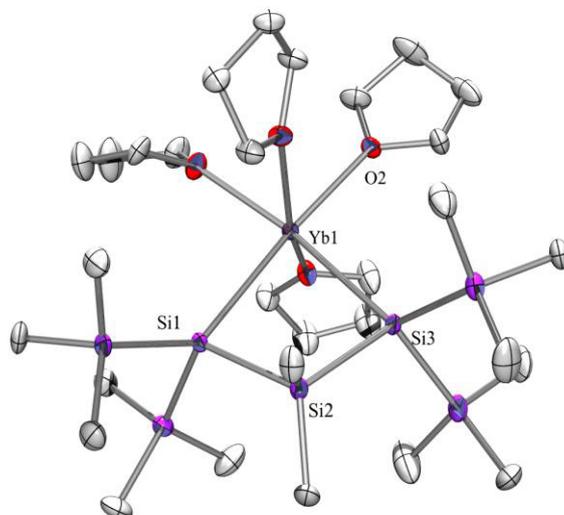


Abbildung 42: Kristallstruktur von $[(\text{Me}_2\text{Si})_{1/2}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\text{Yb}\cdot(\text{THF})_4$ (**31**).

Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

In Abbildung 42 ist die Kristallstruktur des Ytterbiumcyclotetrasilans **31** dargestellt, das in der Raumgruppe $Pna2(1)$ kristallisiert. Die Bindungslängen liegen in einem mit den vorher diskutierten Ytterbiumsilanen vergleichbaren Bereich, während die Bindungswinkel auf Grund der viergliedrigen Ringstruktur etwas kleiner als im Vergleich mit Ytterbiumpentasilan **30** ausfallen. Auch in diesem Falle werden, wie schon bei der fünfgliedrigen, analogen Struktur, vier koordinierende THF Moleküle gefunden.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von $[(\text{Me}_2\text{Si})_{1/2}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\text{Yb}\cdot(\text{THF})_4$ (**31**).

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Yb-Si	3.0573(13), 3.0653(13)
Yb-O	2.438(3) - 2.491(4)
Si-Yb-Si	76.29(4)

V. Bis[bis(trimethylsilyl)silatranylsilyl]ytterbium 42

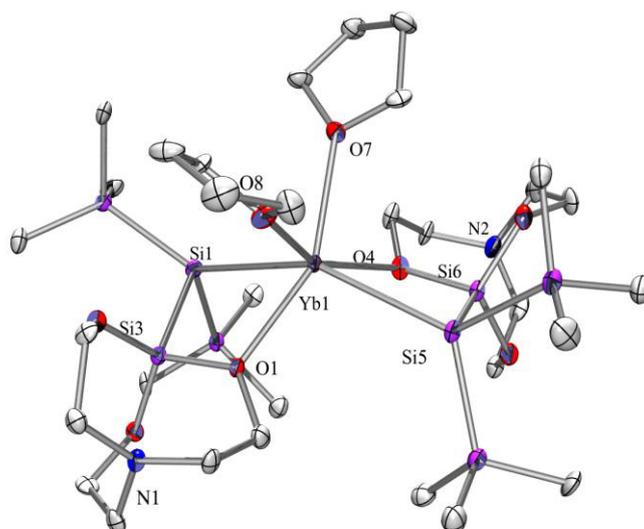


Abbildung 43: Kristallstruktur von $[\text{Sa}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\text{Yb}\cdot(\text{THF})_2$ (42) [Sa = Silatranyl-Rest].

Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

In Abbildung 43 ist die Kristallstruktur der zweifach silatranylsilylsubstituierten Ytterbiumverbindung dargestellt. Für diese Struktur wird die trikline Raumgruppe $P-1$ gefunden. Erneut liegen die Bindungslängen in einem zu erwartenden und mit den anderen in dieser Arbeit untersuchten Ytterbiumverbindungen vergleichbaren Bereich.

Das Yb-Atom wird in dieser Verbindung nicht nur von den Silylliganden und THF-Molekülen stabilisiert, sondern es kommt zu einer zusätzlichen Wechselwirkung mit jeweils einem O-Atom der Silatranylreste der Silylliganden, wodurch sich eine *spiro*-ähnliche Struktur von zwei viergliedrigen Ringen mit dem zentralen Yb-Atom ergibt (Abbildung 43).

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von

$[\text{Sa}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\text{Yb}\cdot(\text{THF})_2$ (42) [Sa = Silatranyl-Rest].

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Yb-Si	3.018(3), 3.032(3)
Yb-O _{THF}	2.410(7), 2.454(7)
Yb-O _{Silatranyl}	2.436(6), 2.510(6)
Si-Yb-Si	150.60(8)

VI. Bis[bis(trimethylsilyl)silocanylsilyl]ytterbium 57

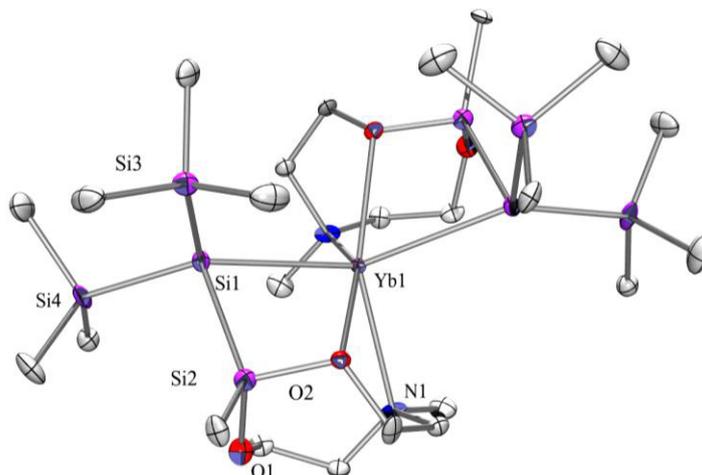


Abbildung 44: Kristallstruktur von $[\text{So}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\text{Yb}$ (57) [So = Silocanyl-Rest].

Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

Die in Abbildung 44 dargestellte Festkörperstruktur zeigt die zweifach silocanylsilylsubstituierte Ytterbiumverbindung **57**, die in der monoklinen Raumgruppe $C2$ kristallisiert. Das Yb-Atom wird ausschließlich intramolekular durch zwei O-, zwei N- sowie zwei Si-Atome der Silocanyleinheiten koordiniert, wodurch keine zusätzlichen Lösungsmittelmoleküle als Lewis-Basen, wie in allen zuvor diskutierten Beispielen, nötig sind (Abbildung 44). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Die Yb-Si sowie die Yb-O Bindung liegen mit 3,05 und 2,49 Å in einem mit Silatransylsilylytterbiumverbindung **42** vergleichbaren Bereich. Die Bindungswinkel zeigen keine Auffälligkeiten.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von $[\text{So}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\text{Yb}$ (57) [So = Silocanyl-Rest].

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Yb-Si(1)	3.050(3)
Yb-O(2)	2.491(8)
Yb-N(1)	2.705(9)
O(2)-Yb(1)-Si(1)	67.49(19)
Yb-Si(1)-Si(2)	77.08(12)

VII. Bis[bis(trimethylsilyl)silocanylsilyl]europium 58

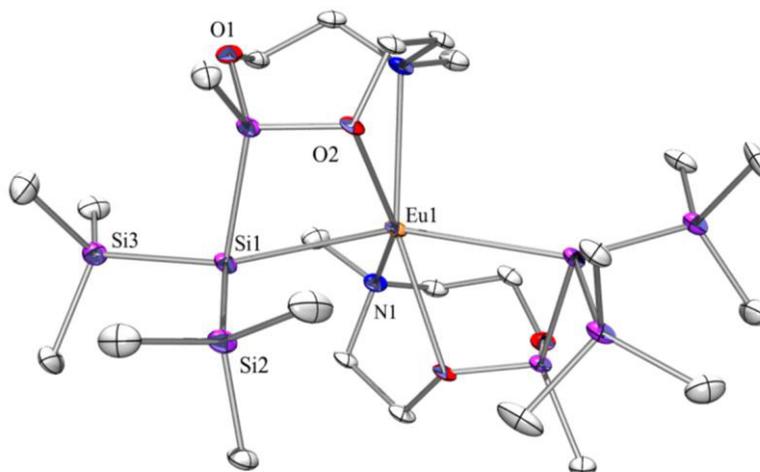


Abbildung 45: Kristallstruktur von $[\text{So}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\text{Eu}$ (**58**) [So = Silocanyl-Rest].

Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

In Abbildung 45 ist die Kristallstruktur des zweifach silocanylsilylsubstituierten Europiumkomplexes **58** dargestellt. Für diese Verbindung wird ein monoklines Kristallsystem sowie die Raumgruppe $C2/c$ gefunden. Europiumkomplex **58** zeigt zur Ytterbiumverbindung **57** analoge Wechselwirkungen, wobei das Lanthanid ausschließlich intramolekular mit Hilfe der Silocanyleinheit stabilisiert wird (Abbildung 45). In Tabelle 15 sind einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengefasst. Tabelle 16 zeigt eine Gegenüberstellung einiger ausgesuchter Bindungsdaten der Yb- (**57**) sowie Eu-Verbindung (**58**).

Sowohl die Bindungslängen als auch die Bindungswinkel liegen in einem der Norm entsprechenden Bereich. Ein Vergleich des Eu-Si Bindungsabstands mit den bisher in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen zeigt, dass die silocanylstabilisierte Verbindung **58** mit $3.157(2)$ Å zwischen dem hypersilylsubstituierten Eu-Komplex (3.1497 Å) sowie dem Europiumcyclopentasilan (3.2107 Å) liegt.

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von $[\text{So}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\text{Eu}$ (**58**) [So = Silocanyl-Rest].

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Eu(1)-Si(1)	3.157(2)

Eu(1)-O(2)	2.602(4)
Eu(1)-N(1)	2.765(5)
O(2)-Eu(1)-N(1)	148.91(14)
O(2)-Eu(1)-Si(1)	65.43(10)

Die Gegenüberstellung der silocanylsubstituierten Eu- sowie der Yb-Verbindung veranschaulicht ebenfalls den erwarteten Trend der Bindungsdaten (Tabelle 16). So zeigt der Eu-Komplex etwas größere Bindungsabstände sowohl für die Si-Ln ($\Delta_{\text{Si-Ln}} = 0.107 \text{ \AA}$) als auch die O-Ln ($\Delta_{\text{O-Ln}} = 0.111 \text{ \AA}$) und N-Ln ($\Delta_{\text{N-Ln}} = 0.060 \text{ \AA}$) Bindung. Der Bindungswinkel O(2)-Ln-Si(1) verkleinert sich hingegen um rund 2° .

**Tabelle 16: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungsdaten von
[So(Me₃Si)₂Si]₂Ln (Ln = Yb 57 und Eu 58)**

Ln =	Yb	Eu
<i>Raumgruppe</i>	C2	C2/c
<i>Bindungslänge Si-Ln [Å]</i>	3.050(3)	3.157(2)
<i>Bindungslänge O-Ln [Å]</i>	2.491(8)	2.602(4)
<i>Bindungslänge N-Ln [Å]</i>	2.705(9)	2.765(5)
<i>Bindungswinkel O(2)-Ln-Si(1) [°]</i>	67.49(19)	65.43(10)

VIII. Bis[2-methoxy-1,1,2,2-tetrakis(trimethylsilyl)disilanyl]ytterbium·THF

52

In Abbildung 46 sind zwei unterschiedliche Ansichten der Festkörperstruktur des spirocyclischen Ytterbiumsilanids **52** dargestellt. Für diese Kristallstruktur wird die triklone Raumgruppe *P-1* gefunden. Das Yb-Atom wird neben einem THF-Molekül zusätzlich intramolekular durch die zwei O-Atome der Methoxygruppen stabilisiert, wodurch sich zwei planare, viergliedrige Ringe ergeben, die über das Yb-Atom verbrückt sind (Abbildung 46). In Tabelle 17 sind ausgewählte Bindungsdaten zusammengefasst. Die Bindungswinkel sowie die Yb-Si Bindungen liegen in einem zu erwartenden und mit den anderen Verbindungen

vergleichbaren Bereich. Lediglich die Yb-O Abstände fallen in diesem Beispiel etwas kürzer aus als in den zuvor diskutierten Komplexen, liegen aber dennoch in einem zu erwartenden Bereich.

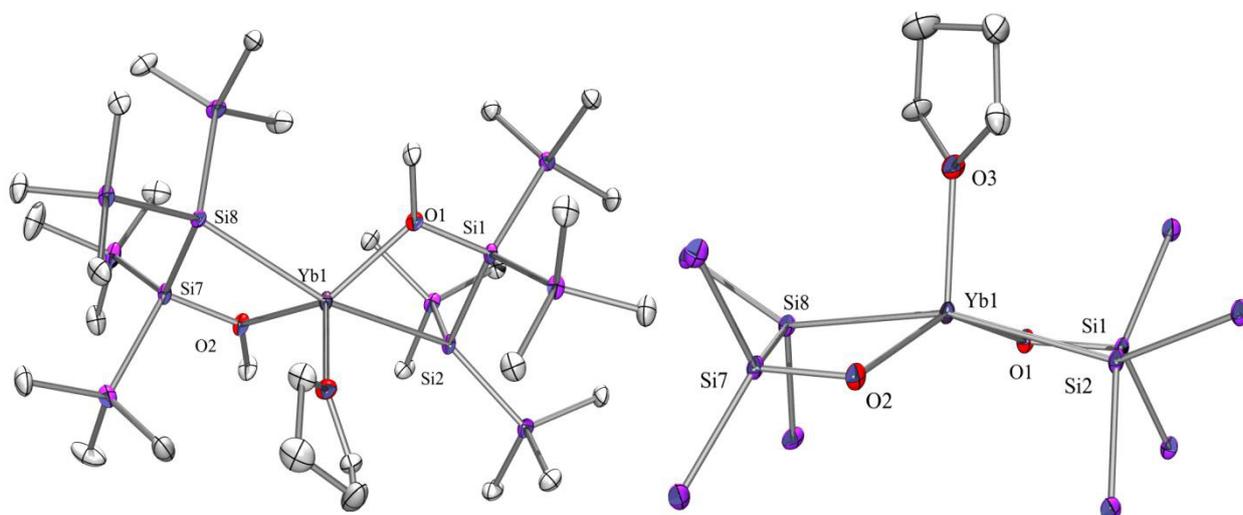


Abbildung 46: Zwei unterschiedliche Perspektiven der Kristallstruktur von $[\text{MeO}(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}_2]_2\text{Yb}\cdot\text{THF}$ (**52**). Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

Auffallend ist jedoch die Pentakoordination des Yb-Atoms in **52**. In Anbetracht der bisher in dieser Arbeit synthetisierten, stets hexakoordinierten Ytterbiumsilanide stellt **52** einen Sonderfall dar (eine Ausnahme bilden die Bis(hypersilyl)lanthanide, $\text{Hyp}_2\text{Ln}(\text{THF})_3$, die auf Grund des sterischen Anspruchs der beiden Hyp-Reste ebenfalls pentakoordiniert sind).

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von $[\text{MeO}(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}_2]_2\text{Yb}\cdot\text{THF}$ (**52**).

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Yb-Si	3.0469(17), 3.0627(17)
Yb- $\text{O}_{\text{Methoxy}}$	2.365(4), 2.377(4)
Yb- O_{THF}	2.364(4)
Yb-O(2)-Si(7)	27.55(9)
Si(7)-Si(8)-Yb	78.74(6)

IX. Lanthanidoxacyclohexasilane ($Ln = Yb$ 61, Sm 62)

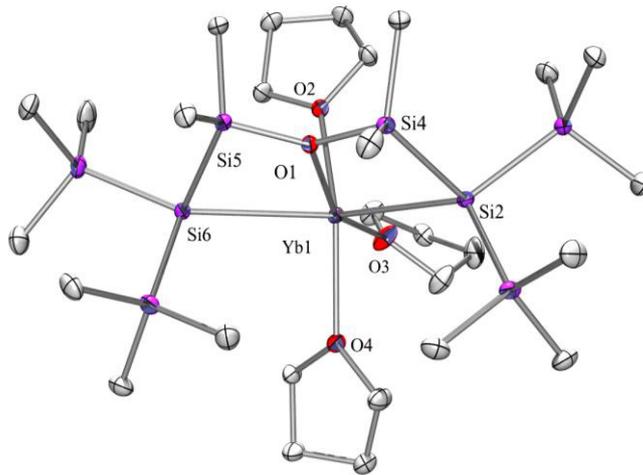


Abbildung 47: Kristallstruktur des Ytterbiumoxacyclohexasilan 61.

Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

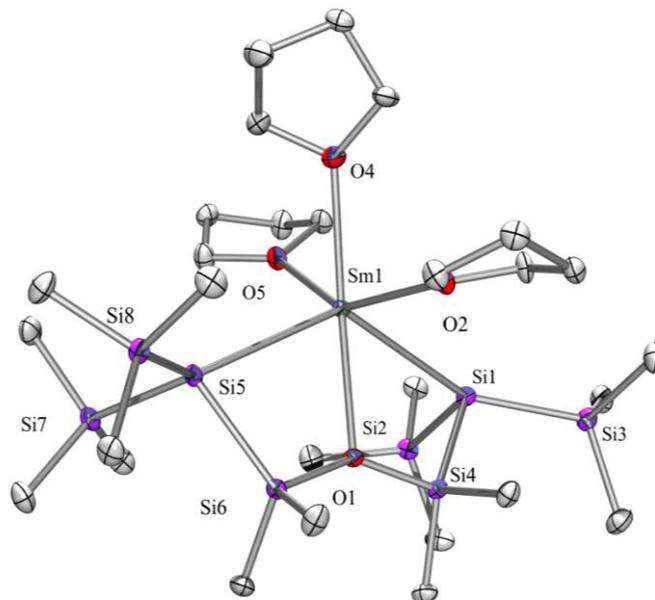


Abbildung 48: Kristallstruktur des Samariumoxacyclohexasilan 62.

Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

Für die Festkörperstrukturen der Ytterbium- sowie Samariumoxacyclohexasilane **61** bzw. **62** wird die monokline Raumgruppe $P2(1)/c$ gefunden (Abbildung 47 bzw. Abbildung 48). Die Ln-Atome stehen neben den drei THF-Molekülen in intramolekularer Wechselwirkung mit

dem eingebetteten O-Atom der Siloxankette und bilden somit eine hexakoordinierte Struktur. In Tabelle 18 ist eine Gegenüberstellung ausgewählter Bindungsdaten beider Verbindungen zu sehen. **61** (Yb) und **62** (Sm) weisen ähnliche Charakteristiken auf, wobei alle Bindungslängen und –winkel in einem zu erwartenden Bereich liegen.

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungsdaten zu den Kristallstrukturen des Ytterbium (**61**)- sowie Samariumdisiloxanids (**62**).

	$\{\text{O}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\}\text{Ln}$ (61 ; Ln = Yb)	$\{\text{O}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\}\text{Ln}$ (62 ; Ln = Sm)
Raumgruppe	P2(1)/c, monoklin	P2(1)/c, monoklin
Bindungslänge Si-Ln [Å]	3.0528(9), 3.0860(8)	3.1827(10), 3.1472(11)
Bindungslänge Yb-O _{Siloxan} [Å]	2.4707(15)	2.588(2)
Bindungslänge Yb-O _{THF} [Å]	2.4350(16), 2.4354(17), 2.4598(18)	2.562(2), 2.568(3), 2.558(2)
Bindungswinkel Si-Ln-Si [°]	133.95(2)	130.52(3)

X. THF-Ringöffnungsprodukt aus der Umsetzung Pentakis(trimethylsilyl)-disilylkalium **7** + YbI₂·(THF)₂ **54**

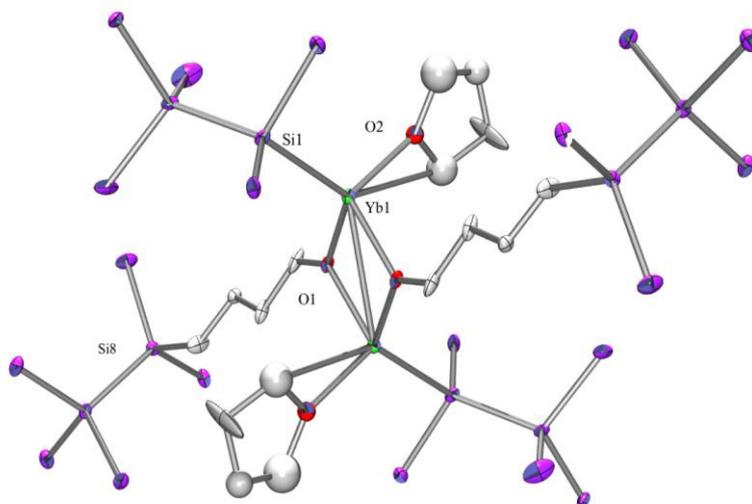


Abbildung 49: Kristallstruktur des pentakis(trimethylsilyl)disilylsubstituierten Komplexes **54**.

Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

In Abbildung 49 ist die Festkörperstruktur des komplexen Produktes aus der Umsetzung von Ytterbiumdiodid mit zwei Äquivalenten des Kaliumpentakis(trimethylsilyl)silanids dargestellt. Durch die Kristallstruktur dieser Verbindung wird ersichtlich, dass es in dieser Reaktion zur Bildung einer deutlich komplexeren Struktur kommt als angenommen. An das Yb-Atom ist eine Pentakis(trimethylsilyl)silanyleinheit gebunden. Zusätzlich ist das Yb-Atom durch ein THF Molekül stabilisiert und über das verbrückende O-Atom einer Silylalkoxygruppe, die aus einer THF Ringöffnungsreaktion resultiert, mit einer zweiten, äquivalenten Einheit verknüpft. Hinzukommend wird eine stabilisierende Wechselwirkung der Yb-Atome untereinander gefunden. Der Yb-Yb Abstand beträgt 3.483 Å.

Für **54** wird im Festkörper die orthorhombische Raumgruppe *Pbca* gefunden. In Tabelle 19 sind ausgewählte Bindungsdaten zusammengefasst. Die Yb-Si Bindungslänge liegt mit 3.015 Å in einem zu erwartenden Bereich. Der Yb-O Bindungsabstand ist im Falle der Yb-O_{THF} Bindung mit 2.367 Å etwas größer als der Yb-O_{Silylalkoxy} Abstand mit 2.252 Å.

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von 54.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Yb-Si	3.015(2)
Yb-O _{überbrückend}	2.252(5)
Yb-Yb	3.4825(9)
Yb-O _{THF}	2.367(7)
Yb-O-Yb	101.18(16)

XI. Zinksiloxanid 69

In Abbildung 50 sind zwei verschiedene Darstellungen der Festkörperstruktur des Zinksiloxanids **69** zu sehen. In Tabelle 20 sind einige ausgewählte Bindungsdaten zusammengefasst.

Der zwölfgliedrige Ring wird entlang der Zn-Zn Achse deutlich verdreht (Abbildung 50). Die Si-Zn-Si Bindungswinkel hingegen sind annähernd linear und werden bei ~175° gefunden. Der durchschnittliche Si-Zn Bindungsabstand beträgt 2.3720 Å. Somit liegen die Bindungsdaten in einem zu erwartenden Bereich.^{90,91}

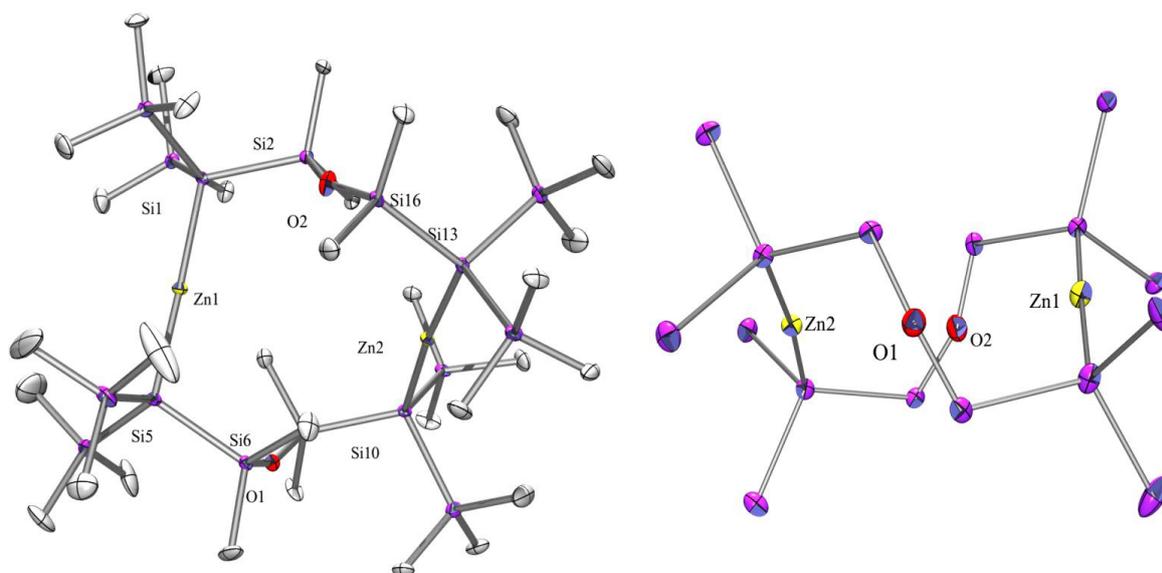


Abbildung 50: Kristallstruktur des Zinksiloxanids **69**. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

Die Röntgenkristallstruktur von **69** zeigt ein orthorhombisches Kristallsystem mit der Raumgruppe $Pca2(1)$.

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von **69**.

Bindung	Bindungslänge [\AA] bzw. -winkel [$^\circ$]
Zn-Si (\emptyset)	2.3720
Si(1)-Zn(1)-Si(5)	175.91(8)
Si(13)-Zn(2)-Si(10)	174.33(8)
Si(16)-O(2)-Si(2)	156.9(4)
Si(9)-O(1)-Si(6)	155.2(4)

XII. DME-Spaltungsprodukt durch TmI_2 **34**

In Abbildung 51 ist das Ergebnis der Kristallstrukturuntersuchung aus der Umsetzung des Dikaliumtetrasilandiids **11** mit TmI_2 bildlich dargestellt. Bei dieser Reaktion kommt es, wie auch unter Kapitel 2.2.3 *Oligosilanyllanthanide in der Oxidationsstufe +II* ausführlich diskutiert, zu unerwünschten Nebenreaktionen, wobei es sich bei einer dieser Nebenreaktionen um eine Etherspaltung des Lösungsmittels (DME) handelt.

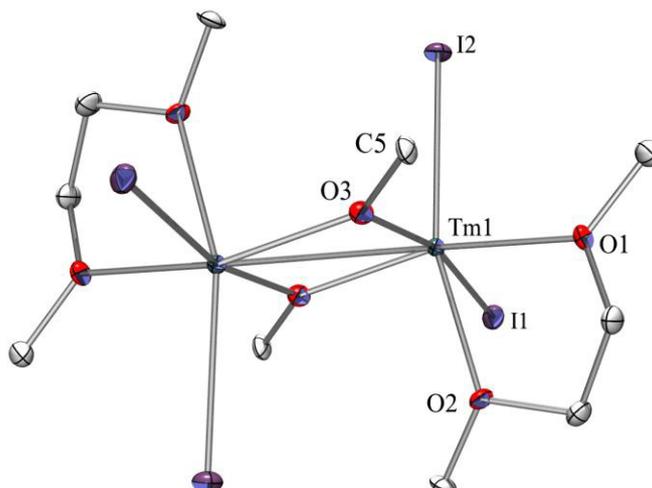


Abbildung 51: Kristallstruktur 34.

Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

Zwei $\text{TmI}_2 \cdot \text{DME}$ -Einheiten sind durch die Sauerstoff-Atome zweier Methoxygruppen überbrückt, wobei eine zusätzliche Tm-Tm Wechselwirkung gefunden wird. Während der $\text{Tm-O}_{\text{Methoxy}}$ Bindungsabstand bei $2.214(6) \text{ \AA}$ liegt, weisen die Tm-O_{DME} Bindungen einen etwas größeren Abstand von $2.331(5)$ bzw. $2.337(6) \text{ \AA}$ auf (Tabelle 21). Verbindung **34** zeigt eine verzerrt oktaedrische Struktur (Abbildung 51) und das monokline Kristallsystem $P2(1)/c$.

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von 34.

Bindung	Bindungslänge [\AA] bzw. -winkel [$^\circ$]
Tm(1)-O(3)	2.214(6)
Tm(1)-O(2)	2.331(5)
Tm(1)-O(1)	2.337(6)
Tm(1)-I(2)	2.9379(10)
Tm(1)-I(1)	2.9572(10)
Tm(1)-Tm(1)#1	3.5216(11)
I(2)-Tm(1)-I(1)	94.96(3)
Tm(1)#1-O(3)-Tm(1)	106.9(2)
O(2)-Tm(1)-O(1)	68.94(19)

2.3. Siloxane

2.3.1. Einleitung

Siloxane haben sich in den letzten Jahrzehnten auf Grund der vielseitigen technischen Anwendungsgebiete zu einer wichtigen und in großen Mengen produzierten Substanzklasse entwickelt.⁹² Zu den isolierten Verbindungen zählen hauptsächlich kronenetheranalogue Strukturen, in denen Metall-Ionen, wie Ag^+ und Li^+ , durch die freien Elektronenpaare der O-Atome koordiniert und stabilisiert werden.⁹³ Zudem sind Siloxanamide bekannt, in denen es neben der N-M Bindungsbildung ($\text{M} = \text{Th},^{94} \text{U},^{94} \text{Y},^{95} \text{Cr},^{95} \text{Zr}^{96}, \text{Bi}^{\text{II}}\text{-Radikal}^{97}$) zu einer stabilisierenden Wechselwirkung mit dem O-Atom der Siloxaneinheit kommt. Auf ähnliche Weise wird der Lewis-basische Charakter der Siloxaneinheit in einem dialkylierten Beispiel einer Ytterbiumverbindung des Typs $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2)_2\text{O}]\text{Yb}(\text{THF})_2$ genutzt, in der es neben der C-Yb Bindungsbildung zusätzlich zur stabilisierenden Wechselwirkung des Yb-Atoms mit dem O-Atom der Siloxaneinheit kommt.⁹⁸

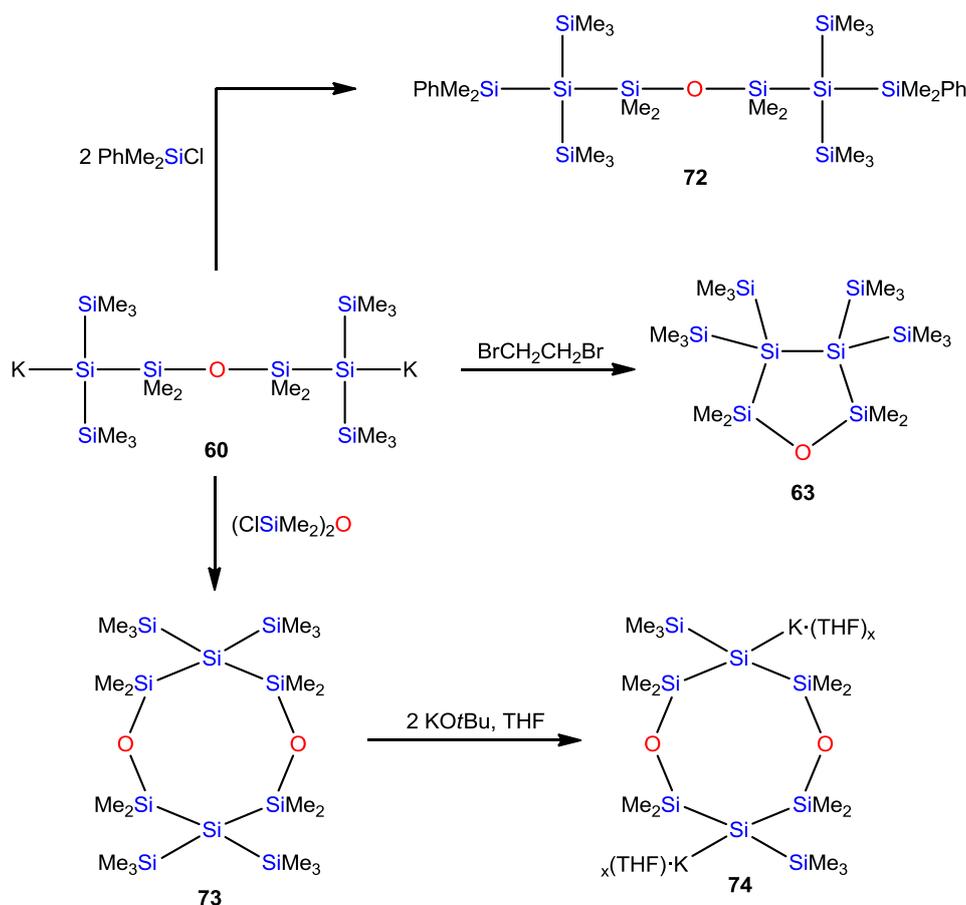
Eine Suche nach Organosiloxanverbindungen, die sowohl über eine M-Si Bindung als auch eine M-O Wechselwirkung verfügen, bleibt jedoch ohne Treffer. Dieses Faktum unterstreicht den bescheidenen Forschungsstand dieser Substanzklasse.

Im Zuge dieser Arbeit wurde ein Augenmerk auf die Synthese und Charakterisierung von Oligosiloxanen sowie Oligosiloxanmetallkomplexe gelegt. Vor allem das Design von Oligosiloxaniden, die sich zum Aufbau intramolekular koordinierter Lanthanidsysteme eignen, stand im Vordergrund.

2.3.2. Synthese, Eigenschaften & Reaktivität

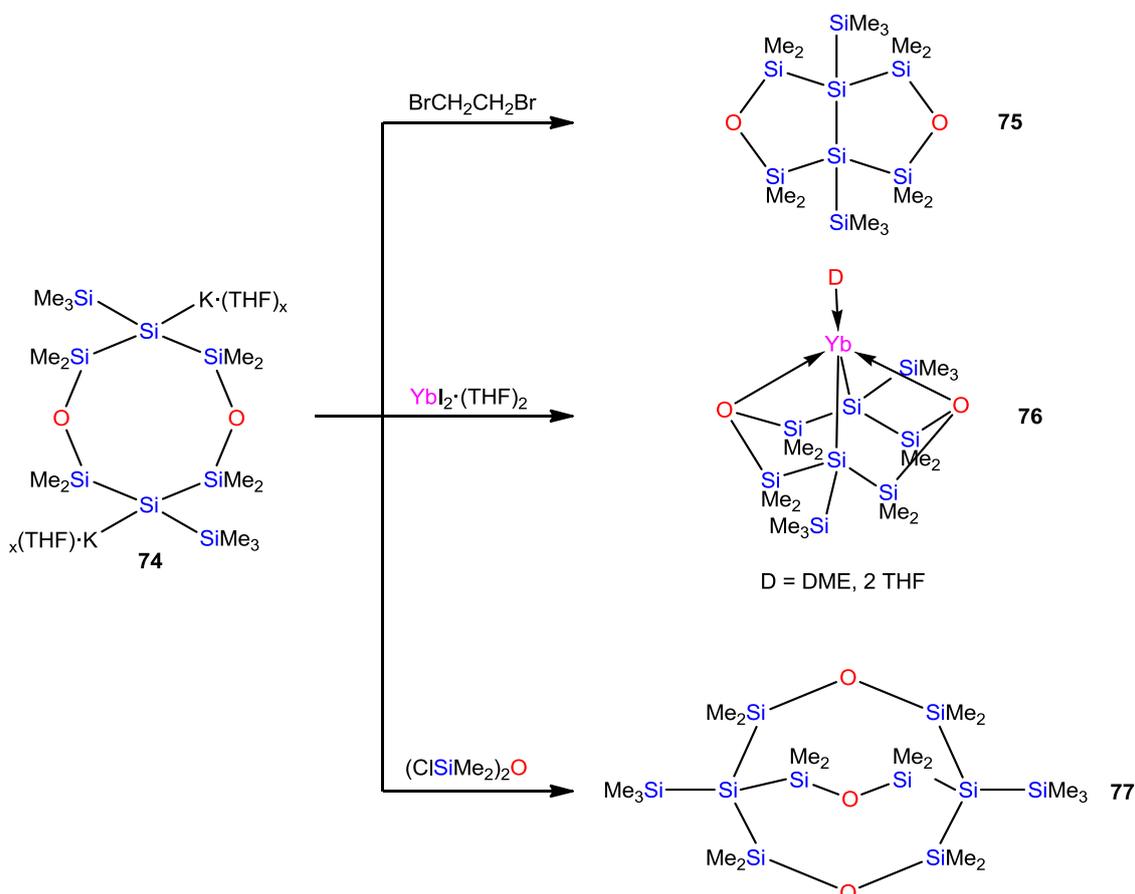
Wie in Abschnitt III *Intramolekular stabilisierte LnII-Komplexe* beschrieben, wurde auf der Suche nach Verbindungen, die eine für Ln^{II} -Atome potentiell stabilisierende, Lewis-basische Einheit enthalten, das Oligosiloxan **59** ausgehend von Hypersilylkalium und Dichlortetramethyldisiloxan hergestellt und isoliert. Die Möglichkeit Siloxan **59** in Dikaliumdisiloxandiid **60** durch Abspaltung zweier peripherer TMS-Gruppen mit Hilfe von $\text{KO}t\text{Bu}$ zu überführen, erlaubte neben der Herstellung einer intramolekular stabilisierten Ytterbiumverbindung (**61**), durch Umsetzung von **60** mit YbI_2 , auch den Aufbau sowie die Untersuchung weiterer Siloxane, die im folgenden Kapitel diskutiert werden.

Die Umsetzung des Dikaliumdisiloxandiids **60** mit Chlordimethylphenylsilan liefert die α , ω -phenylsubstituierte, kettenförmige Siloxanstruktur **72** (Schema 58). Die Umsetzung von **60** mit Dibromethan führt unter Eliminierung von Kaliumbromid und Ethen zur Ringschlussreaktion und zur Bildung der fünfgliedrigen, cyclischen Siloxanverbindung **63**, die in 1,1,2,2-Position TMS-Substituenten aufweist (Schema 58). Die Reaktion von **60** mit Dichlortetramethyldisiloxan hat hingegen die Bildung der achtegliedrigen, cyclischen Struktur **73** zur Folge (Schema 58). Das Octacyclosiloxan **73** verfügt über zwei Sauerstoff-Funktionen, die in den Silylring eingebettet sind, sowie über vier TMS-Gruppen in 1,1,5,5-Position des Silylring, die eine erneute Herstellung eines Silyldianions erlauben sollten. Tatsächlich kann in der Umsetzung mit zwei weiteren Äquivalenten KO*t*Bu das octacyclische Dikaliumsilandiid **74** generiert werden. **74** wiederum stellt ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Herstellung bicyclischer, Sauerstoff-funktionalisierter Oligosilansysteme dar, die je nach Wahl des Elektrophils zusätzlich gezielt funktionalisiert werden können.



Schema 58: Synthese verschiedener Siloxane ausgehend von Dikaliumsiloxandiid **60**.

Durch Umsetzung des Dikaliumcyclosilandiid **74** mit Dibromethan kann zum einen das [3.3.0]bicyclische Siloxansystem **75** erzeugt werden. Hierbei kommt es unter einfacher Salzeliminierung zur intramolekularen Si-Si Bindungsknüpfung und zur Bildung einer bicyclischen Verbindung, in der die Si-Brückenkopfatome durch TMS-Gruppen substituiert sind (Schema 59).



Schema 59: Synthese bicyclischer Verbindungen ausgehend von Dikaliumcyclosiloxandiid **74**.

Zum anderen bietet Dikaliumcyclosilandiid **74** einen relativ einfachen Zugang zur [3.3.1]bicyclischen Ytterbiumverbindung **76** deren saubere Isolierung durch Kristallisation zwar möglich ist, allerdings konnte bislang keine ausreichende Kristallqualität zur Röntgenkristallstrukturbestimmung erzielt werden (Schema 59). Aus diesem Grund beruht die in Schema 59 gezeigte Struktur von **76** auf einer Annahme sowie den Interpretationen der NMR Daten. Nichtsdestotrotz offenbaren die aufgenommenen ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR Spektren die eindeutige Bildung eines Sauerstoff-funktionalisierten Ytterbiumsilanids mit den vor allem in der ^{29}Si -NMR Spektroskopie sehr charakteristischen chemischen Verschiebungen von $\delta = 20.6$ (SiO), -8.8 (SiMe_3) und -155.7 (SiYb) ppm, die keinen Zweifel an der Existenz

dieser Verbindung zulassen (Abbildung 52 und Abbildung 53; vgl. Kapitel IV ²⁹Si-NMR Spektroskopie der LnII-Komplexe).

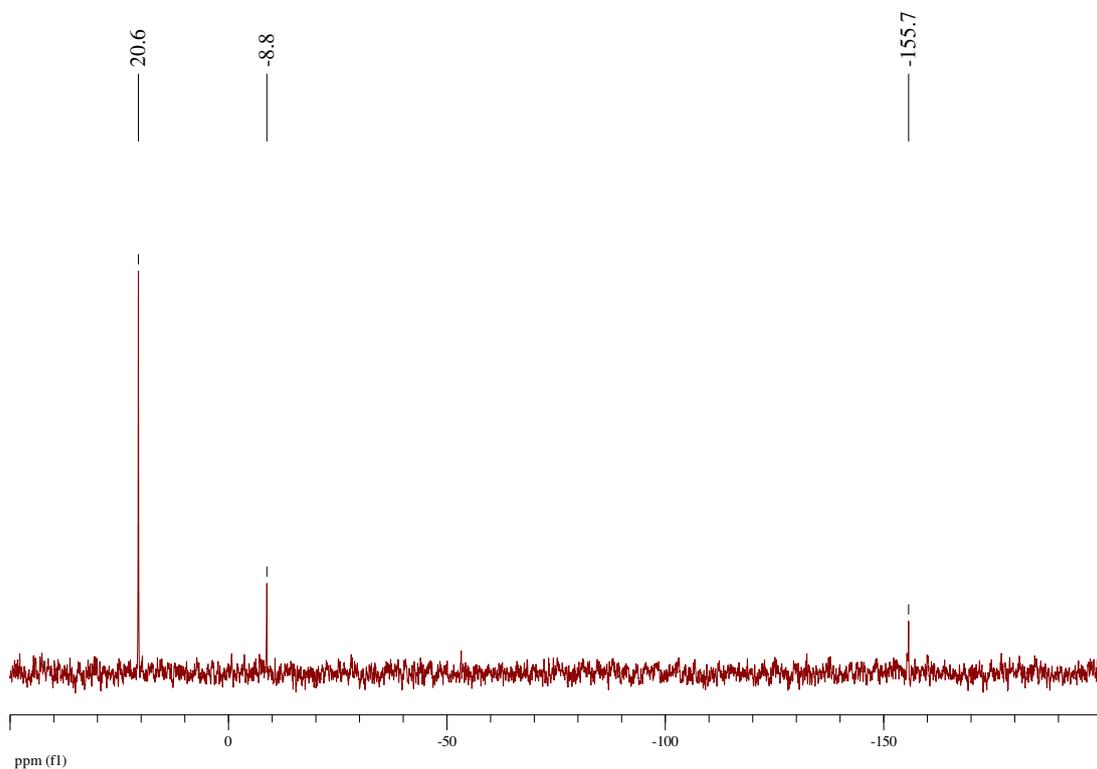


Abbildung 52: ²⁹Si-NMR Spektrum der isolierten Kristalle des Ytterbiumbicyclosiloxans 76.

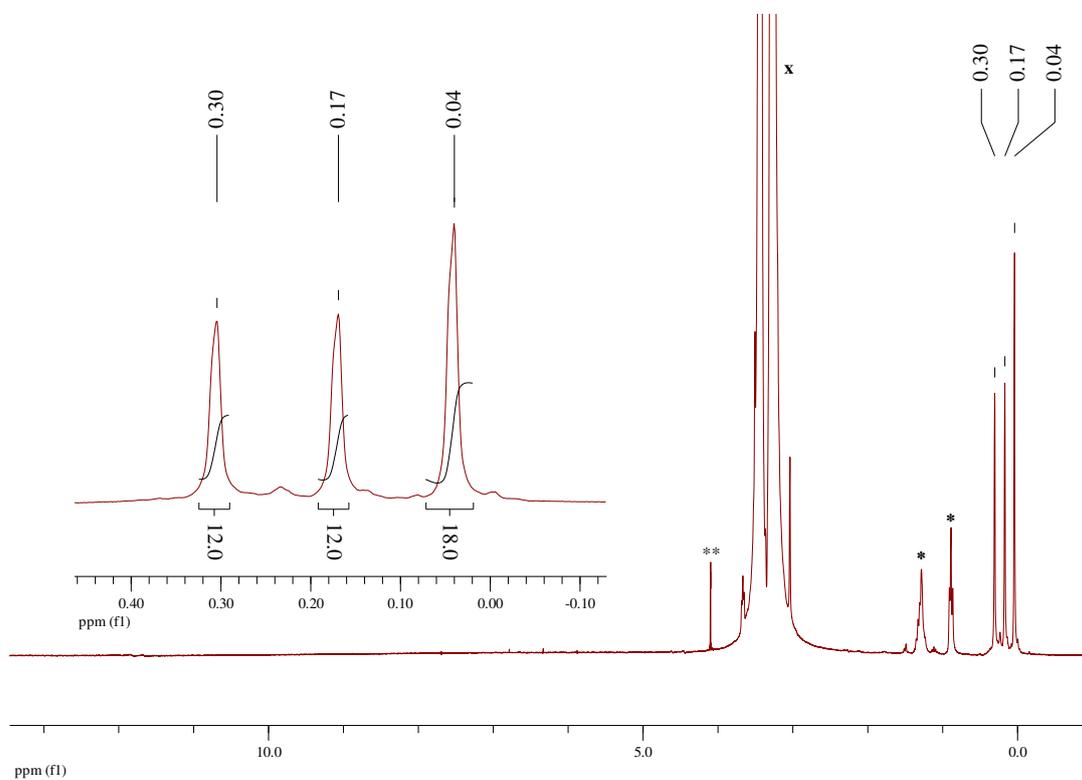


Abbildung 53: ¹H-NMR Spektrum der isolierten Kristalle des Ytterbiumbicyclosiloxans 76. [Anm.: **D₂O-Kapillare, ^xDME, *Pentan]

Überdies bildet Dikaliumcyclosilandiid **74** einen einfachen Zugang zu einer [3.3.3]bicyclischen Oligosilanverbindung, die aus der Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent Dichlortetramethyldisiloxan resultiert und drei Siloxaneinheiten aufweist (**77**, Schema 59). Auch in diesem Fall kann die Verbindung zwar in kristalliner Form isoliert werden, jedoch verliefen bislang auf Grund der minderen Kristallqualität erneut alle Versuche zur Bestimmung der Festkörperstruktur von **77** erfolglos. Dessen ungeachtet kann die kristalline Verbindung ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR spektroskopisch untersucht und charakterisiert werden, wodurch ein eindeutiger Beweis für die Existenz der [3.3.3]bicyclischen Verbindung **77** geliefert wird. In Abbildung 55 ist das ^{29}Si -NMR Spektrum der isolierten Kristalle von **77** dargestellt, das drei charakteristische Signale ($\delta = 11.2$ (SiO), -14.7 (SiMe_3) und -135.6 (Si_q)) sowie Signalintensitäten zeigt, die für **77** erwartet werden können. Ein Vergleich der achtgliedrigen Cyclosilanverbindung **73** zeigt, dass die ^{29}Si -NMR Signale in einem ähnlichen Verschiebungsbereich bei $\delta = 11.6$ (SiO), -11.2 (SiMe_3) und -135.2 ppm (Si_q) liegen, die Intensitätsverteilung der Signale allerdings auf Grund der doppelten Anzahl an TMS-Gruppen in **73** unterschiedlich ist (siehe Abbildung 54).

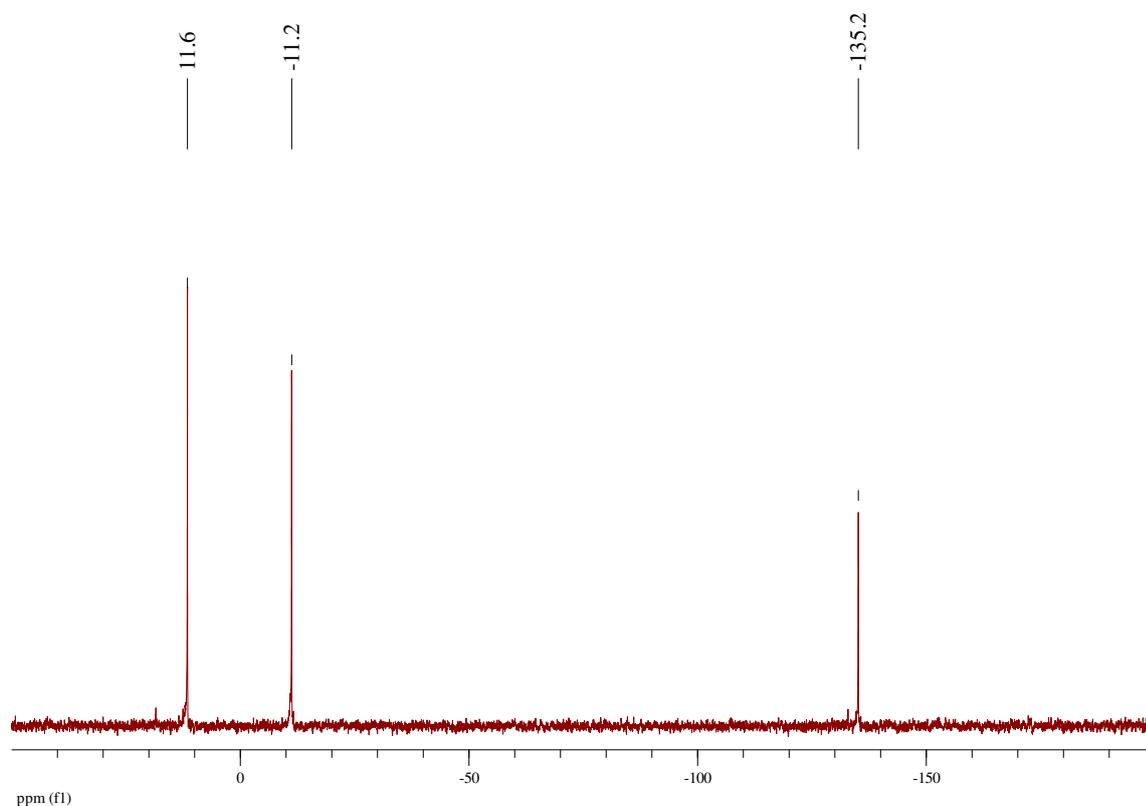


Abbildung 54: ^{29}Si -NMR Spektrum des achtgliedrigen Cyclosiloxans **73**.

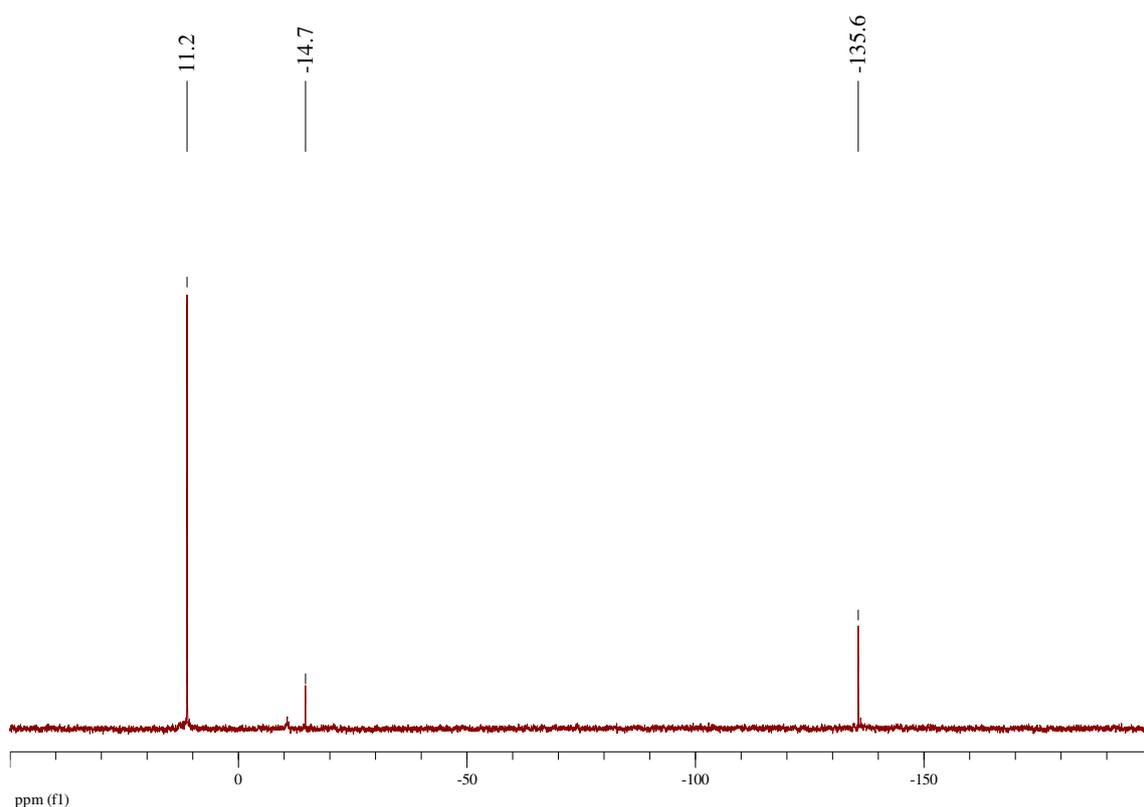
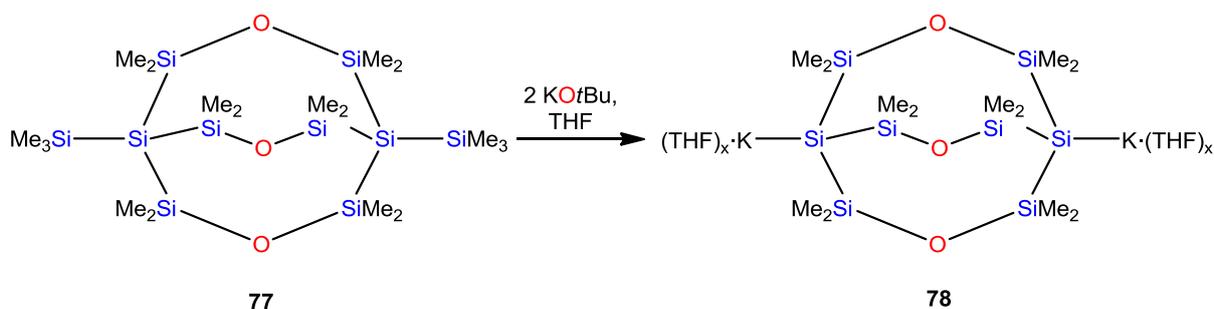


Abbildung 55: ^{29}Si -NMR Spektrum der isolierten Kristalle des [3.3.3]Bicyclosiloxans **77**.

Da nach wie vor beide Brückenkopf-atome der [3.3.3]bicyclischen Verbindung **77** jeweils durch eine TMS-Gruppe substituiert sind, ist Bicyclosiloxan **77** abermals für die Bildung einer dianionischen Struktur durch Umsetzung mit KO^tBu respektive Abspaltung der TMS-Gruppen zugänglich. Hierdurch wird ein dianionisches, [3.3.3]bicyclisches Kaliumsilanidsystem erzeugt (**78**, Schema 60), das wiederum ein geeignetes Ausgangsmaterial für Reaktionen mit Elektrophilen darstellt und somit als Precursor in zukünftigen Reaktionen zum Aufbau komplexer Bicyclosiloxane dienen könnte.



Schema 60: Herstellung von Dikaliumbicyclosiloxandiid **78**.

In Abbildung 56 ist das ^{29}Si -NMR Spektrum des [3.3.3]bicyclischen, Dikaliumsilandiids **78** gezeigt. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial **77** (Abbildung 55) ist zu erkennen, dass Bicyclosilandiid **78**, wie zu erwarten, kein Signal für TMS-Gruppen aufweist, da diese im Zuge der Umsetzung vollständig abgespalten werden. Die dem Sauerstoff benachbarten Dimethylsilylengruppen erfahren eine Tieffeldverschiebung von rund 4 ppm, während die nun anionischen Brückenkopf-atome um etwa 50 ppm ins Hochfeld verschoben werden und in einem typischen Bereich bei $\delta = -186.7$ ppm zu finden sind.

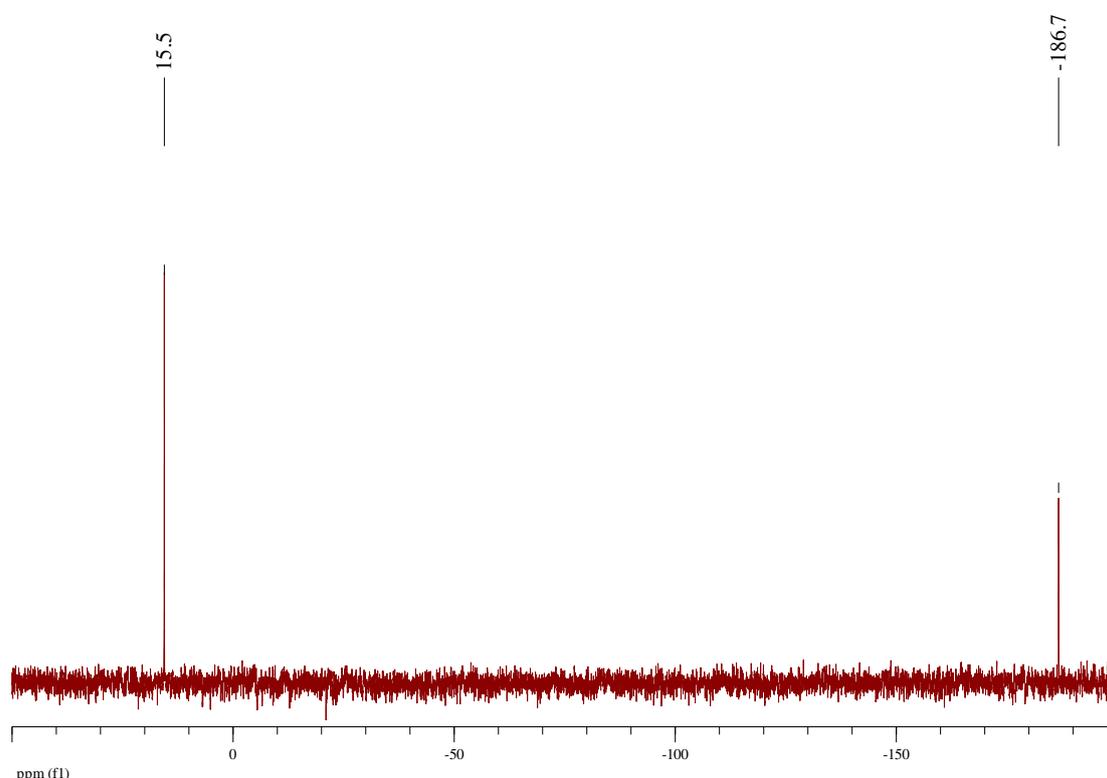
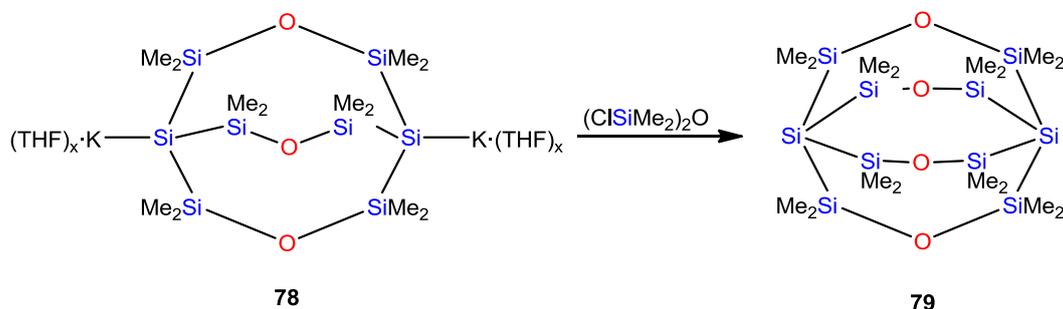


Abbildung 56: ^{29}Si -NMR Spektrum des [3.3.3]Bicyclosiloxandiids **78**.

Folgeexperimente, in denen Dikaliumbicyclosilandiid **78** mit elektrophilen Reagenzien umgesetzt wird, führen allerdings nicht oder nur in zu geringem Maße zur Bildung der gewünschten Produkte, wodurch eine Isolierung ebendieser bislang erfolglos blieb.

Durch Reaktion von **78** mit einem weiteren Äquivalent der zuvor bereits eingesetzten Siloxanspacereinheit $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{O}$ sollte eine Käfigstruktur bzw. das Tricyclo[3.3.3.3^{1,5}]-siloxan **79** aufgebaut werden. Allerdings zeigt die ^{29}Si -NMR spektroskopische Reaktionsverfolgung, dass es bei dieser Reaktion zur Bildung eines vielfältigen

Produktgemisches (vermutlich durch teilweise Polymerisation und Oligomerisierung) kommt, dessen Auftrennung in einzelne Bestandteile durch fraktionierte Kristallisation bislang nicht gelang.



Schema 61: Versuch zur Herstellung von Tricyclo[3.3.3.3^{1.5}]siloxan 79.

Ein Grund für die mannigfaltige Produktbildung in dieser Umsetzung wird bei der

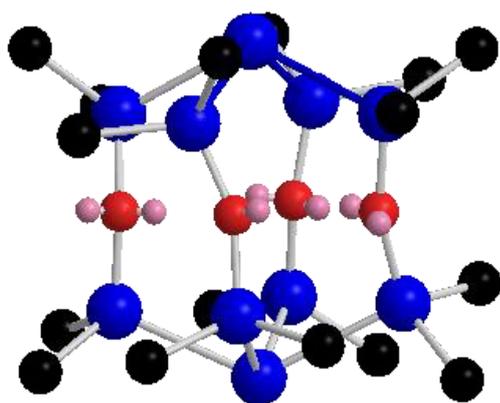


Abbildung 57: Theoretische Darstellung des Tricyclo[3.3.3.3^{1.5}]siloxans 79

Betrachtung der dreidimensionalen, theoretischen Strukturdarstellung des Tricyclo[3.3.3.3^{1.5}]siloxans 79 offensichtlich (Abbildung 57). Bekanntlich bevorzugt das für gewöhnlich sp³-hybridisierte Si-Atom eine tetraedrische Substituentenanordnung. Bei der Betrachtung des Si-Brückenkopfatoms von 79 wird allerdings klar, dass dieses auf Grund der Molekülgeometrie keine tetraedrische Anordnung einnehmen kann, wodurch es in eine relativ unkomfortable tetragonal-pyramidale Struktur

gezwungen werden würde. Auf Grund dieser energetisch unvorteilhaften Situation in der Struktur des gewünschten Produkts führt die Umsetzung zur Begünstigung von Nebenreaktionen.

Ebenso führt die Umsetzung des Bicyclo-siloxandiids 78 mit Ytterbiumdiodid, aus der idealerweise Ytterbium^{II}siloxanid 80 hervorgehen sollte, lediglich zur Bildung eines vielfältigen Produktgemischs, in dem keine Anzeichen für die

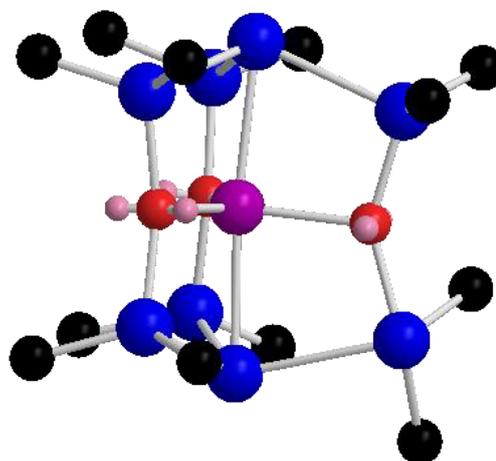
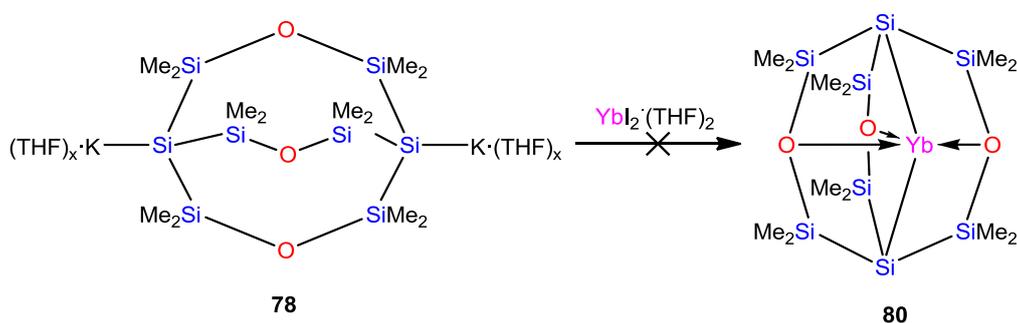


Abbildung 58: Theoretische Darstellung des Ytterbiumbicyclo[3.3.3]siloxanid 80

Anwesenheit des gewünschten bicyclischen Ytterbiumsiloxanids **80** zu finden sind (Schema 62). Erneut wird der Grund für die Favorisierung unerwünschter Nebenreaktionen in der energetisch ungünstigen Molekülgeometrie des Produkts liegen, dessen hypothetische Struktur in Abbildung 58 illustriert ist. Wie zuvor, würden auch in diesem Fall die Si-Brückenkopf-atome in eine energetisch besonders ungünstige trigonal-pyramidale pseudostrukturelle Geometrie gezwungen werden, was abermals zur erhöhten Neigung führt unerwünschte Nebenreaktionen einzugehen.

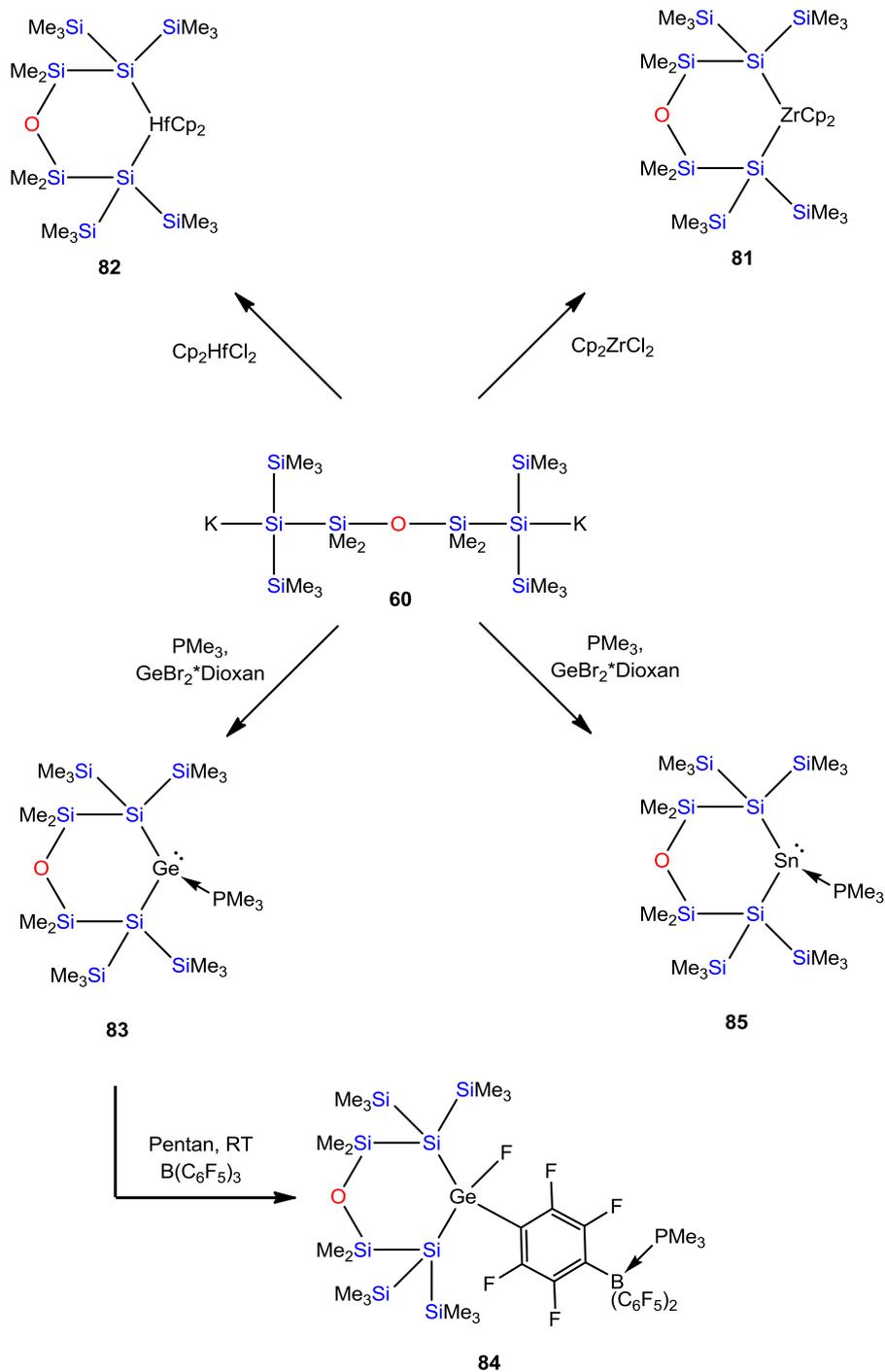


Schema 62: Versuch zur Synthese von Ytterbiumbicyclo[3.3.3]siloxanid **80**.

2.3.3. Siloxane als Precursor für komplexere Strukturen

Dikaliumdisiloxandiid **60** eignet sich nicht nur, wie zuvor beschrieben und diskutiert, zum Aufbau komplexerer Siloxane sowie Siloxanide, sondern es ermöglicht auch den Zugang zu Oligosiloxanylübergangsmetallkomplexen (Schema 63). So können durch Reaktionen von **60** mit Zirkonocen- und Hafnocendichlorid cyclische Siloxanübergangsmetallverbindungen der 4. Gruppe hergestellt und isoliert werden (**81** (Zr) bzw. **82** (Hf)).

Des Weiteren können mit Hilfe von **60** niedervalente Verbindungen der 4. Hauptgruppe erzeugt werden. So gelingt beispielsweise die Synthese und Isolierung des PMe_3 -stabilisierten Germylens **83** sowie des ebenfalls PMe_3 -stabilisierten Stannylens **85**, wobei sich sechsgliedrige, cyclische Strukturen ergeben, die neben dem niedervalenten Hauptgruppenelement ein O-Atom beinhalten. Allerdings zeigen weder das niedervalente Ge-Atom in **83** noch das niedervalente Sn-Atom in **85** eine Wechselwirkung mit den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs.



Schema 63: Oben: Herstellung von Zirkonocen- und Hafnocyclosiloxan 81 bzw. 82. Unten: Synthese von Siloxanylgermylen 83 und –stannylen 85 sowie die Umsetzung von 83 mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

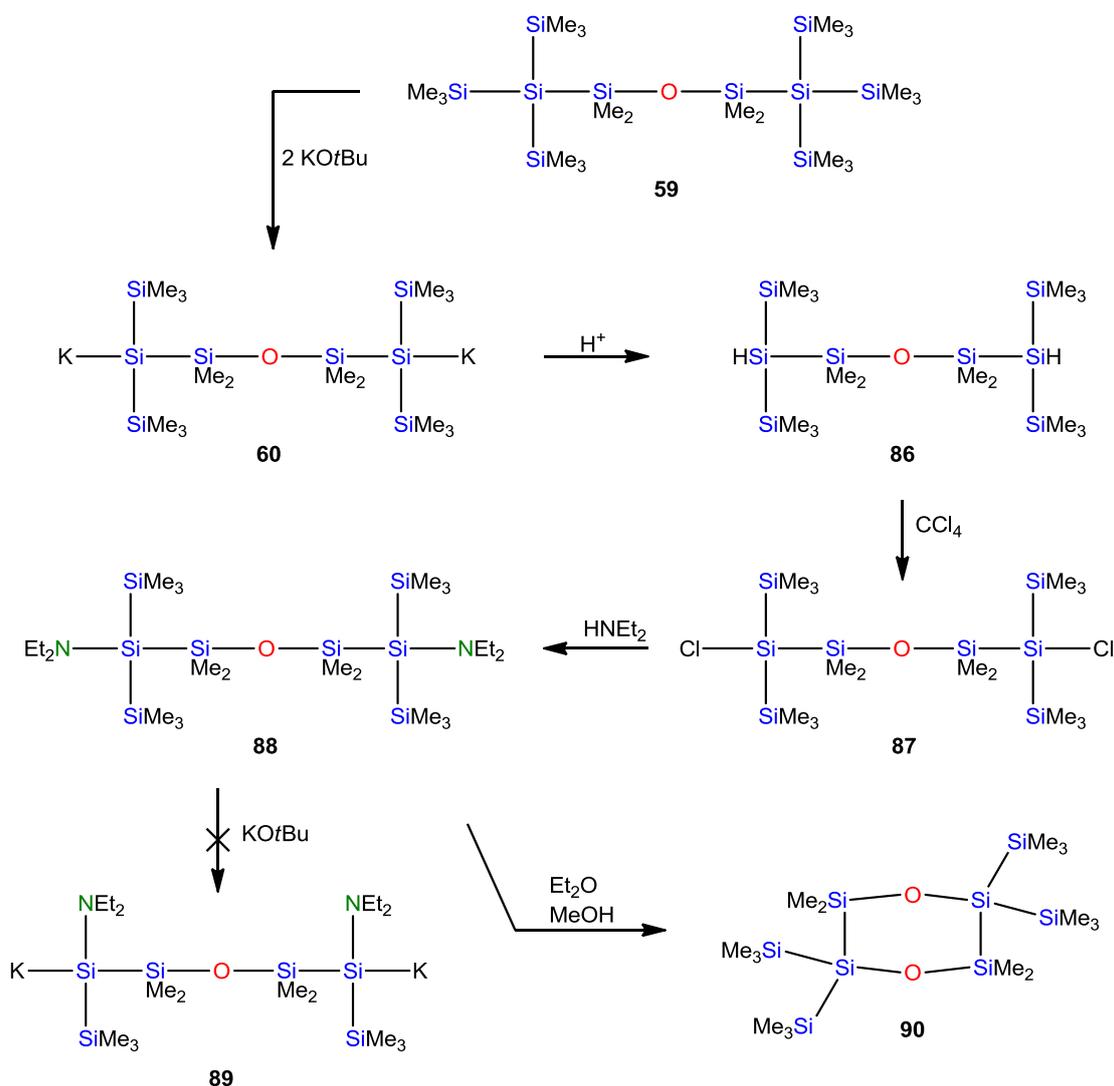
Für Verbindung **83** werden ^{29}Si -NMR Signale von 12.5 (d, $^3J_{\text{Si-P}} = 16.2$ Hz, OSiMe_2), -9.2 (bs, SiMe_3), -10.7 (bs, SiMe_3) und -134.3 (d, $^2J_{\text{Si-P}} = 15.7$ Hz, SiGe) gefunden. Das vergleichbare fünfgliedrige, cyclische Germylen, das kein O-Atom in der Struktur enthält, zeigt Signale bei -7.9 (bs, SiMe_3), -22.7 (d, $^3J_{\text{Si-P}} = 9.7$ Hz, SiMe_2) und -127.1 (d, $^2J_{\text{Si-P}} = 15.2$

Hz, SiGe).⁹⁹ Im Vergleich ist zu sehen, dass die Signale sowie auch die Kopplungskonstanten für die TMS-Gruppen und Germanium-gebundenen Si-Atome in einem vergleichbaren Bereich liegen. Lediglich die SiMe₂-Gruppen zeigen auf Grund des benachbarten O-Atoms in **83** eine, verglichen mit den Werten des Sauerstoff-freien Germylens, erwartete Tieffeldverschiebung sowie eine größere Kopplungskonstante.

Wie vorangegangene Arbeiten von *Hlina* in unserem Arbeitskreis zeigen, wird durch Umsetzung des fünfgliedrigen, cyclischen Germylens mit starken Lewis-Säuren, wie Tris(pentafluorphenyl)boran, das stabilisierende Phosphin abstrahiert, woraufhin es zu einer 1,2-Verschiebung der TMS-Gruppen und zur intermediären Bildung eines Silagermens kommt, das im Anschluss auf Grund der Instabilität einer [2+2]Cycloaddition unterliegt und eine tricyclische Verbindung bildet.⁹⁹ Die analoge Reaktion von **83** zeigt ein völlig anderes Ergebnis. Hier kommt es zur Bildung zweier Verbindungen. Zum einen wird eine Verbindung gebildet, die in der ²⁹Si-NMR Spektroskopie unter anderem ein Signal bei rund -166 ppm aufweist, was eine charakteristische Verschiebung für eine dreigliedrige Ringstruktur darstellt. Dasselbe Produkt liefert das Experiment, in dem das stabilisierende Phosphin durch verminderten Druck entfernt wird. Bislang schlugen allerdings alle Versuche zur Isolierung dieses Produktes fehl. Zum anderen wird das Insertionsprodukt **84** gebildet, bei dem es nach Abstraktion des Phosphins durch das Lewis-acide Boran zur Insertion des unstabilisierten Germylens in eine der *ortho* C-F Bindungen von (C₆F₅)B·PMe₃ und zur oxidativen Addition kommt. Ein solches Verhalten von Germylenen stellt zwar eine Ausnahme dar, konnte allerdings schon in Experimenten von Roesky und Mitarbeitern^{100,101} beobachtet werden, wobei von ihnen ein Zusammenhang von Basizität der Substituenten am Germanium und Reaktivität des Germylenelektronenpaares beschrieben wird: Je stärker die Basizität ausgeprägt ist, desto reaktiver ist das Germylen.¹⁰⁰ Somit lässt sich aus der ausgesprochen hohen Reaktivität von **83** ein stark basischer Charakter der Silylsubstituenten ableiten.

Da sich, wie in Kapitel 2.2.3 – Abschnitt III diskutiert, Dikaliumsiloxandiid **60** zur Synthese intramolekular stabilisierter Ln^{II}-Verbindungen eignet, allerdings lediglich über ein einziges elektronendonierendes Sauerstoff-Atom verfügt, sollte dieser Siloxanid-Precursor durch die Einführung zusätzlicher potentiell intramolekular stabilisierender Donoratome weiter funktionalisiert werden. Zu diesem Zweck werden zwei Diethylaminogruppen in der

Peripherie der Siloxankette eingeführt. Auf Grund der Lewis-basischen Stickstoffatome stellen diese Aminogruppen potentiell geeignete Einheiten zur intramolekularen Wechselwirkung dar, wie auch durch die synthetisierten Silocanylsilyllanthanidverbindungen **57** und **58** gezeigt werden konnte. Aus Dikaliumsiloxandiid **60** wird Siloxan **86** und in weiterer Folge das Chlorsiloxan **87** hergestellt, das im Anschluss die einfache Substitution der Chloridatome durch Diethylaminogruppen zum α,ω -Diaminodisiloxan **88** erlaubt (Schema 64).



Schema 64: Mehrstufige Synthese von Diaminodisiloxan **88** und dessen ungewöhnliche Reaktion mit Methanol zu Cyclosiloxan **90**.

Die Überführung von **88** durch Umsetzung mit $\text{KO}t\text{Bu}$ in DME oder Benzol zu Dikaliumdiaminosiloxandiid **89** ist allerdings nicht möglich. NMR spektroskopisch kann

lediglich die Bildung des Trimethylsilyl-*tert*-butylethers nachgewiesen werden. Intermediär kommt es zur Bildung des gewünschten Silanids, dieses ist jedoch offensichtlich nicht stabil. Sofort nach KO*t*Bu-Zugabe kann die Bildung eines Niederschlags beobachtet werden, was auf Zersetzungsreaktionen zurückzuführen ist. Die Anwesenheit der Diethylaminogruppe in geminaler Position zur negativen Ladung ist für die erhöhte Reaktivität bzw. die verminderte Stabilität der gewünschten Verbindung verantwortlich.

Während alle Experimente zur Synthese der anionischen Verbindung **89** ausgehend von **88** fehlschlugen, zeigt **88** allerdings ein sehr interessantes Verhalten in der Reaktion mit Methanol. Beim Versuch Diaminodisiloxan **88** aus Diethylether/Methanol zu kristallisieren werden nach zwei Tagen bei Raumtemperatur und gemächlichem Abdampfen des Lösungsmittelgemisches farblose Kristalle erhalten. Die anschließende Röntgenkristallstrukturanalyse (Abbildung 70) zeigt, dass es sich nicht um Diaminodisiloxan **88** handelt, sondern durch Reaktion von **88** mit Methanol sechsgliedrige Cyclosiloxan **90** in relativ guter Ausbeute gebildet wird (Schema 64).

Auf Grund dieses äußerst ungewöhnlichen Resultats und um Fehlerquellen auszuschließen wurde das Experiment wiederholt und obwohl der Mechanismus dieser Reaktion ungeklärt ist, führt die Wiederholung erneut zu demselben Ergebnis.

In Abbildung 59 ist die ²⁹Si-NMR spektroskopische Reaktionsverfolgung aller wesentlicher Stufen von Siloxan **59** bis hin zu Cyclosiloxan **90** gezeigt. Alle der in dieser Synthese verwendeten Verbindungen weisen sehr charakteristische chemische Verschiebungen auf. Das Siloxan-Ausgangsmaterial **59** zeigt ²⁹Si-NMR Signal bei $\delta = 13.1$ (OSiMe₂), -11.0 (SiMe₃), -133.4 (Si_q) ppm (Abbildung 59 – Spektrum 1). Nach Überführung dieser Verbindung in Dikaliumsilandiid **60** verschieben sich die Signale der SiMe₂- und SiMe₃-Gruppen ins Tieffeld, während das silylanionische Signal typischerweise stark ins Hochfeld verschoben wird ($\delta = 25.8$ (SiMe₂), -5.8 (SiMe₃), -189.4 (SiK) ppm). H-Siloxan **86** hingegen zeigt das typisch gegensätzliche Verhalten. Relativ zum Edukt **59** kommt es hier zur Hochfeldverschiebung der SiMe₂- und SiMe₃-Gruppen, während das SiH-Signal um rund 17 ppm ins Tieffeld verschoben gefunden wird ($\delta = 11.9$ (SiMe₂), -12.6 (SiMe₃), -116.5 (SiH) ppm, Abbildung 59 – Spektrum 2). In der nächsten Stufe wird nun H-Siloxan **86** in Chlorsiloxan **87** überführt, wobei es erneut zur charakteristischen Änderung der Signale kommt und die SiMe₂- und SiMe₃-Gruppen noch stärker hochfeld- bzw. das SiCl-Signal unverkennbar um rund 97 ppm tieffeldverschoben werden ($\delta = 5.9$ (SiMe₂), -14.9 (SiMe₃), -19.7 (SiCl) ppm, Abbildung 59 – Spektrum 3).

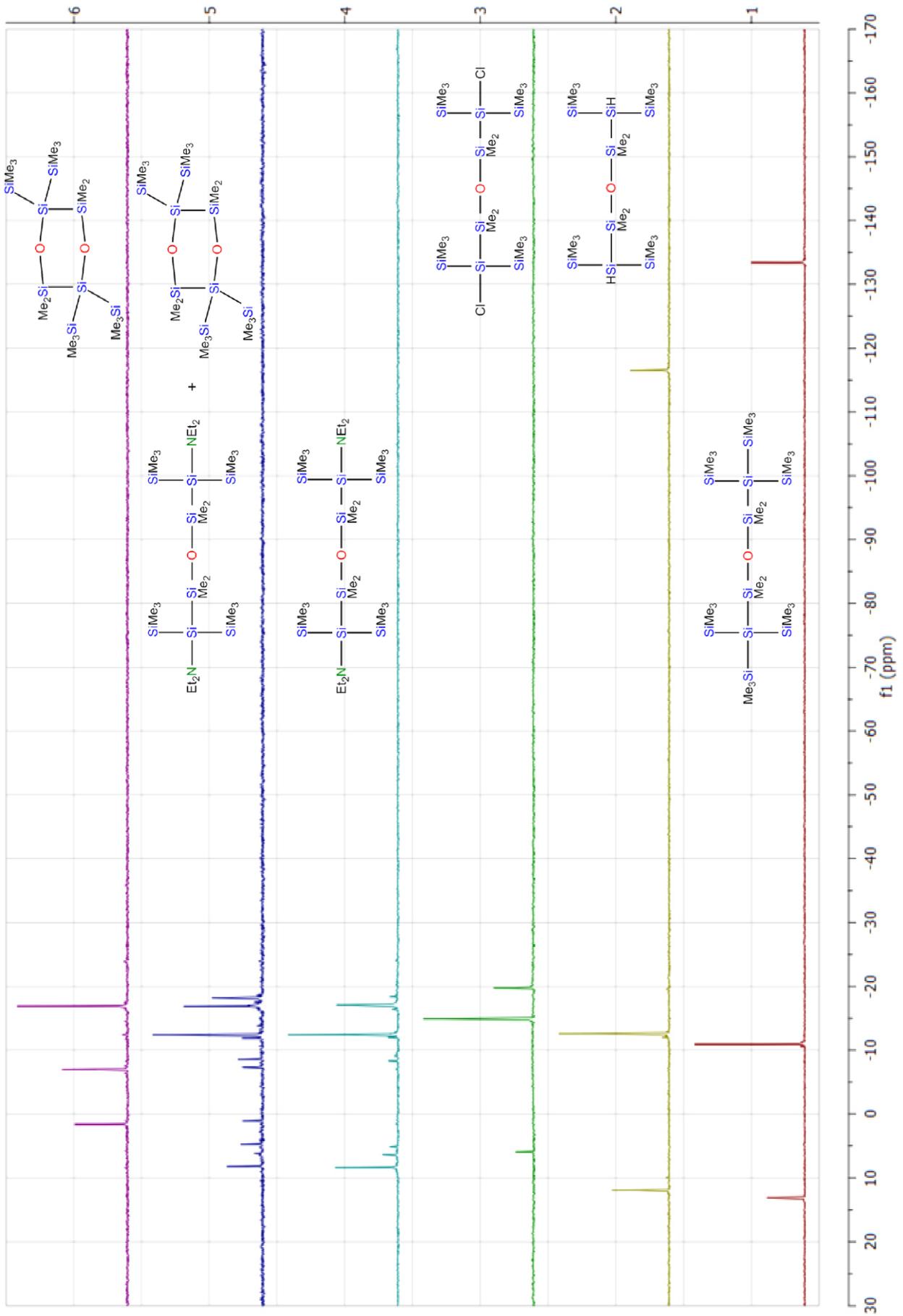


Abbildung 59: ^{29}Si -NMR spektroskopische Reaktionsverfolgung der mehrstufigen Synthese von Disiloxan 59 bis hin zu Cyclosiloxan 90.

Wird im Anschluss Chlorsiloxan **87** mit einem Überschuss an Diethylamin umgesetzt, können auf diese Weise die Chloratome durch Diethylaminogruppen substituiert und Aminosiloxan **88** hergestellt werden. Wie auch schon für die Stufen zuvor, zeigt das aufgenommene ^{29}Si -NMR Spektrum für diesen Verbindungstyp charakteristische chemische Verschiebungen. Die SiMe_2 - und SiMe_3 -Gruppen werden im Vergleich zum Ausgangsmaterial **59** hochfeld- sowie das SiN Signal typischerweise deutlich tieffeldverschoben: $\delta = 8.4$ (SiMe_2), -12.4 (SiMe_3), -17.1 (SiN) ppm (Abbildung 59 – Spektrum 4).

Ein Vergleich der analogen Silanverbindungen unterstreicht diese Charakteristika hinsichtlich des ^{29}Si -NMR spektroskopischen Verhaltens dieser Verbindungstypen (Abbildung 60). Durch die Einführung der peripheren Diethylaminogruppen erfahren die SiMe_2 - und SiMe_3 -Signale eine Hochfeldverschiebung, während das SiN -Signal die typisch starke Tieffeldverschiebung zeigt.¹⁷

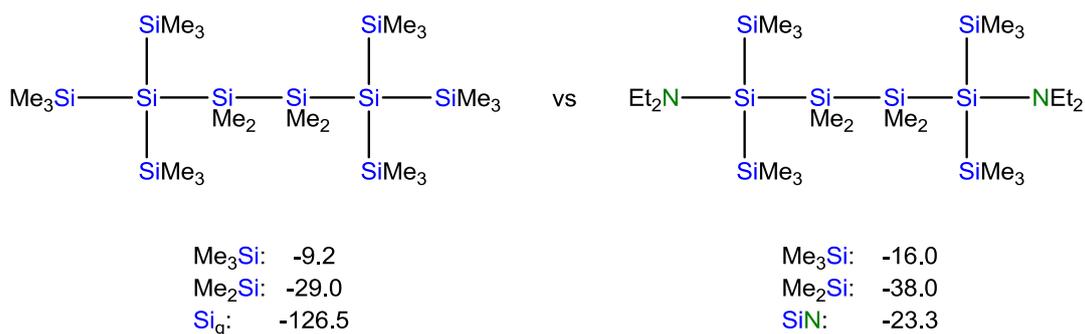


Abbildung 60: Gegenüberstellung der ^{29}Si -NMR Signale von 2,2,5,5-tetrakis(trimethylsilyl)-decamethylhexasilan¹⁰² vs. 2,5-Diethylamino-2,5-bis(trimethylsilyl)tetramethylhexasilan¹⁷

Durch Zugabe von Methanol zu Aminosiloxan **88** wird Cyclosiloxan **90** gebildet (Abbildung 59). Nach rund 48 h wird bereits eine etwa 50 %ige Umsetzung detektiert (Abbildung 59 – Spektrum 5). Nach 5 Tagen Reaktionszeit kann Cyclosiloxan **90** in reiner, kristalliner Form isoliert werden (Abbildung 59 – Spektrum 6).

2.3.4. Röntgenkristallstrukturanalyse

I. 1,3-Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]tetramethyldisiloxan (59)

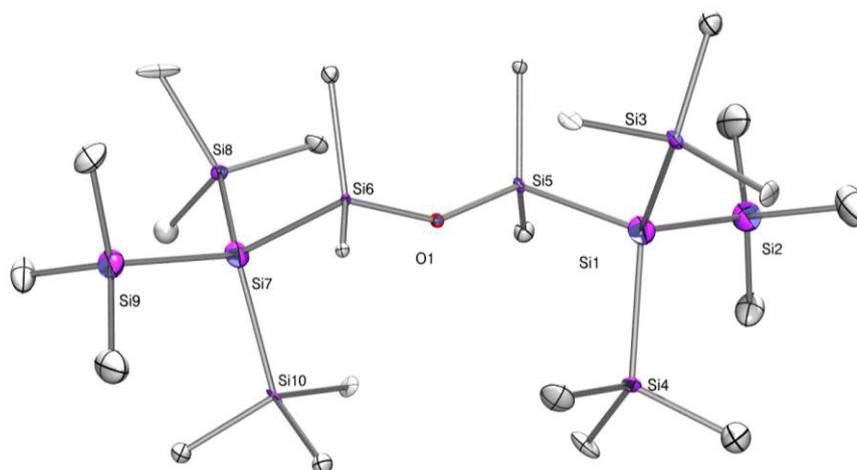


Abbildung 61: Kristallstruktur von **59**. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

In Abbildung 61 ist die Kristallstruktur des linearen Disiloxans **59** dargestellt. Für diese Struktur wird die monokline Raumgruppe $P-2(1)$ gefunden. Die Bindungslängen und -winkel liegen allesamt in einem zu erwartenden Bereich (**Fehler! Ungültiger Eigenverweis auf Textmarke.**).

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von **59**.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
O-Si	1.628(6), 1.645(7)
Si(5)-O(1)-Si(6)	149.5(5)
O(1)-Si(6)-Si(7)	111.7(3)
O(1)-Si(5)-Si(1)	110.3(3)

II. *1,3-Bis[dimethylphenylsilylbis(trimethylsilyl)silyl]tetramethyldisiloxan*
(72)

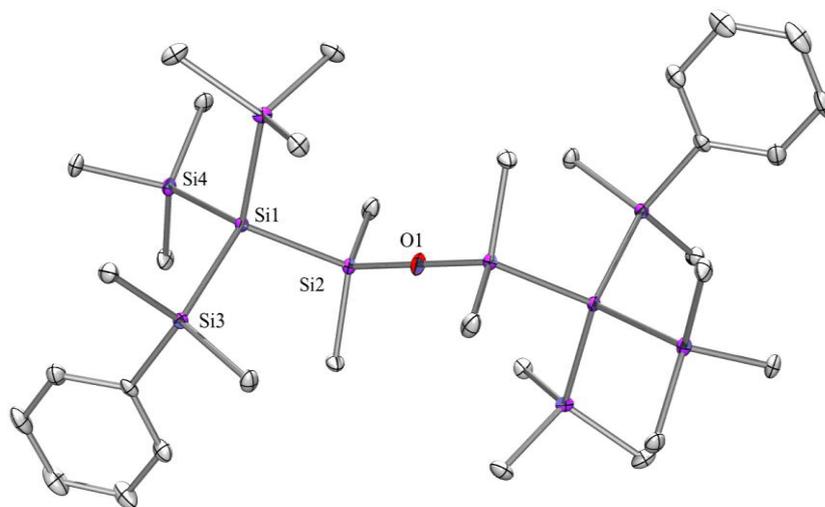


Abbildung 62: Kristallstruktur von 72. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

In Abbildung 62 ist die Kristallstruktur des linearen, α , ω -phenylsubstituierten Disiloxans **72** dargestellt, das im Festkörper die trikline Raumgruppe P-1 zeigt. Die Bindungslängen liegen allesamt in einem typischen Bereich (Tabelle 23). Die Phenylgruppen in α , ω -Position zeigen eine trans-Anordnung (Abbildung 62). Die Si-O-Si Einheit von **72** ist im Gegensatz zur permethylierten Disiloxanstruktur **59**, dessen Si-O-Si Winkel 149.5° beträgt, linear.

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von 72.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Si-O	1.6342(10)
Si(1)-Si(4)	2.3509(14)
Si(1)-Si(2)	2.3576(14)
Si(1)-Si(3)	2.3606(14)
Si(2)#1-O(1)-Si(2)	179.999(1)
O(1)-Si(2)-Si(1)	112.68(6)

III. 3,7-Dioxa-1,1,5,5-tetrakis(trimethylsilyl)octamethylcyclooctasilan (73)

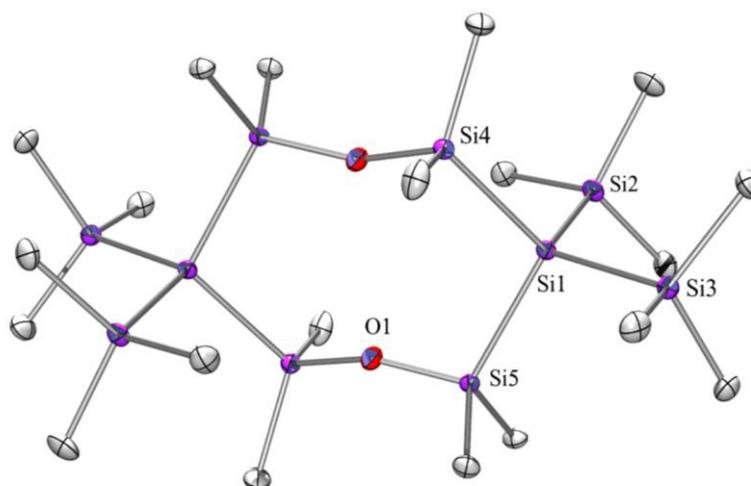


Abbildung 63: Kristallstruktur von 73. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

Abbildung 63 zeigt die Kristallstruktur der achtgliedrigen, cyclischen Siloxanverbindung **73**. Wie schon bei Disiloxan **59**, werden in den Bindungsdaten keine Auffälligkeiten gefunden, alle Werte befinden sich in einem zu erwartenden Bereich. Verbindung **73** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P-1*.

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von 73.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Si(5)-O(1)	1.6336(12)
Si(4)-Si(1)-Si(5)	105.39(2)
Si(4)#1-O(1)-Si(5)	153.68(8)

IV. 4-Oxa-1,1,2,2-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan (63)

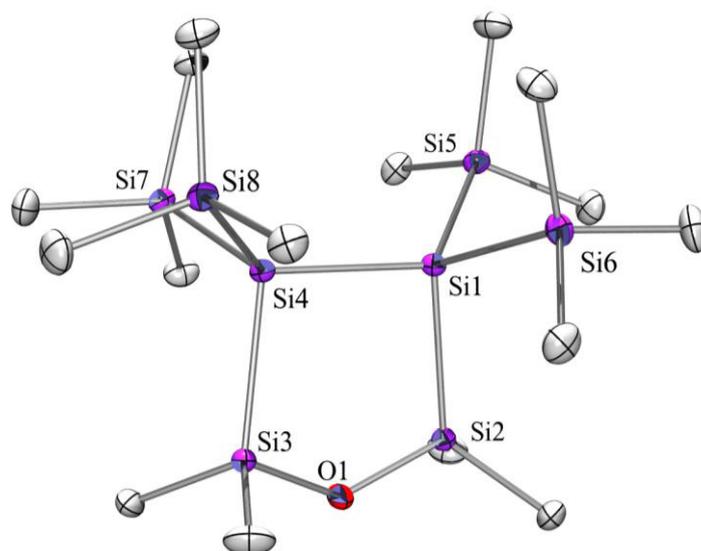


Abbildung 64: Kristallstruktur von **63**. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

Für das in Abbildung 64 dargestellte fünfgliedrige, cyclische Disiloxan **63** wird die monokline Raumgruppe $P2(1)/c$ gefunden. Auch hier weichen die Bindungsdaten nicht von der Norm ab (Tabelle 25).

Tabelle 25: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von **63**.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Si-O	1.6472(11), 1.6503(11)
Si(1)-Si(4)	2.3887(6)
Si(2)-O(1)-Si(3)	132.37(7)
Si(2)-Si(1)-Si(4)	97.10(2)
O(1)-Si(2)-Si(1)	105.58(4)

V. Zirkonocen- (**81**) und Hafnocensiloxankomplexe (**82**)

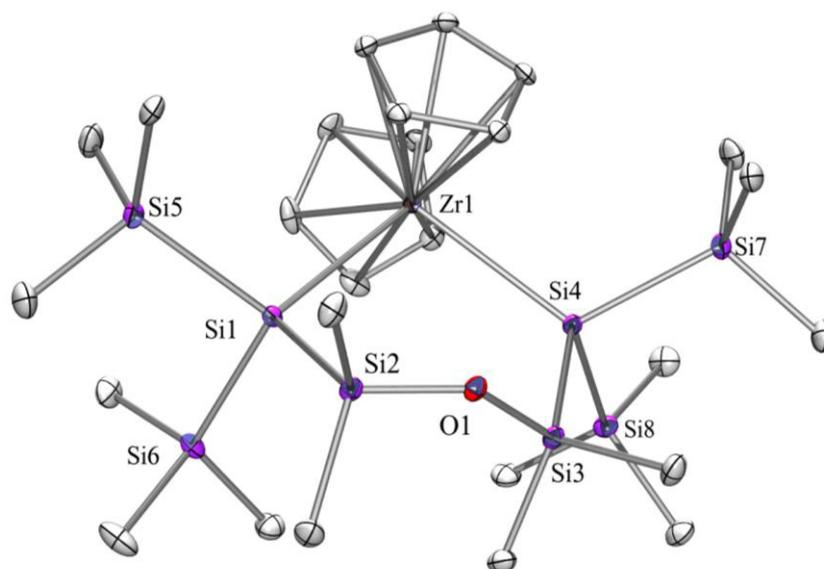


Abbildung 65: Kristallstruktur von **81**. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

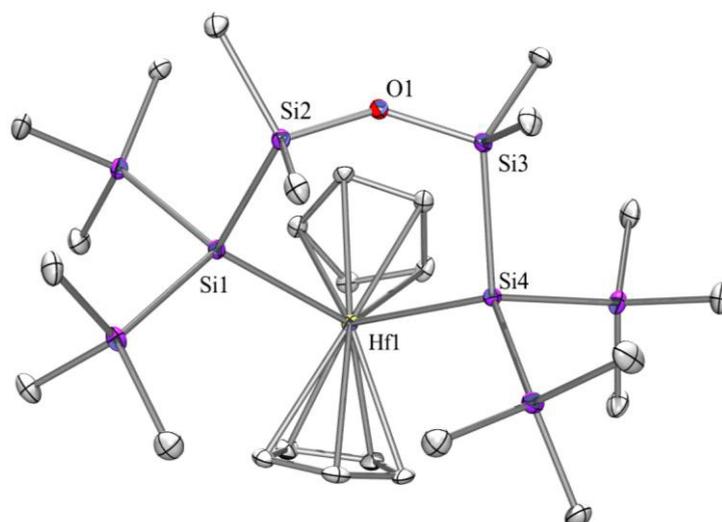


Abbildung 66: Kristallstruktur von **82**. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

In Abbildung 65 und Abbildung 66 sind die Kristallstrukturen der Siloxanyl-Übergangsmetallkomplexe von Cp_2Zr (**81**) und Cp_2Hf (**82**) dargestellt, die beide ein hexacyclisches Oligosilan bilden, das neben dem Übergangsmetall ein Sauerstoff-Atom enthält. In Tabelle 26 sind ausgewählte Bindungsdaten zu den Kristallstrukturen gegenübergestellt. Für beide Verbindungen wird die monokline Raumgruppe $P2(1)/c$ bzw.

$P2(1)/n$ gefunden. Die Bindungslängen und –winkel liegen in einem zu erwartenden Bereich. Die Zr-Si sind etwas länger als die Hf-Si Bindungen, wodurch auch der Si-M-Si Winkel im Falle des Zirkoniums um rund 1.3° größer ausfällt als in der analogen Hf-Verbindung. Die Si-O Bindungsabstände unterscheiden sich nur marginal.

Tabelle 26: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungsdaten zu den Kristallstrukturen von 81 und 82.

	$\{\text{O}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\}\text{M}$ (81; M = Zr)	$\{\text{O}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\}\text{M}$ (82; M = Hf)
<i>Raumgruppe</i>	$P2(1)/c$, monoklin	$P2(1)/n$, monoklin
<i>Bindungslänge Si-M [Å]</i>	2.8197(9), 2.8237(10)	2.7943(8), 2.7990(8)
<i>Bindungslänge O-Si [Å]</i>	1.651(2), 1.653(2)	1.6510(18), 1.6534(18)
<i>Bindungswinkel Si-M-Si [°]</i>	103.17(3)	101.89(2)

VI. Siloxanylgermylen (83) und –stannylen (85)

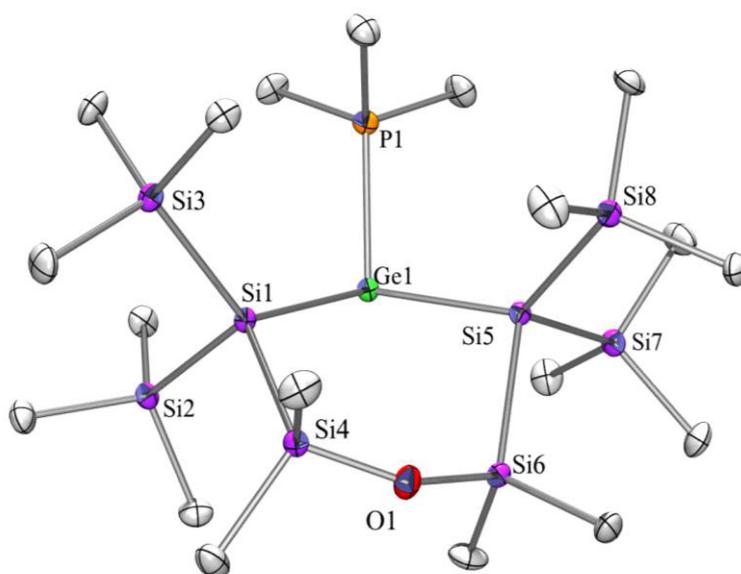


Abbildung 67: Kristallstruktur von 83. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

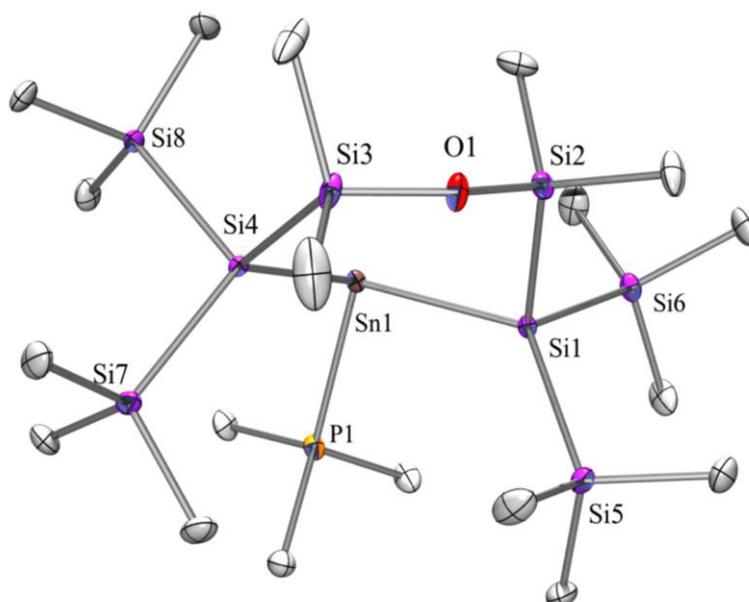


Abbildung 68: Kristallstruktur von **85**. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

In Abbildung 67 und Abbildung 68 sind die Kristallstrukturen des Siloxanylgermylens (**83**) bzw. des Siloxanylstannylens (**85**) dargestellt sowie deren Bindungsdaten in Tabelle 27 vergleichend zusammengefasst. Beide niedervalenten Elemente der 4. Hauptgruppe werden durch eine Lewis-Base, in diesem Fall PMe_3 , stabilisiert. Während die O-Si Abstände beider Verbindungen nur marginale Unterschiede aufweisen, werden, wie erwartet, für die Si-M sowie die P-M Bindungslängen der Stannylenverbindung **85** deutlich größere Werte gefunden (Tabelle 27). Germylen **83** zeigt einen Si-M-Si Bindungswinkel von rund 109° , während die Stannylenverbindung einen etwas kleineren Winkel von ca. 103° aufweist.

Tabelle 27: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungsdaten zu den Kristallstrukturen von **83** und **85**.

	$\{\text{O}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\}\text{M}\cdot\text{PMe}_3$ (83 ; M = Ge)	$\{\text{O}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\}\text{M}\cdot\text{PMe}_3$ (82 ; M = Sn)
Raumgruppe	$P2(1)$, monoklin	$Pbca$, orthorhombisch
Bindungslänge Si-M [Å]	2.4463(13), 2.4664(13)	2.6464(8), 2.6662(8)
Bindungslänge P-M [Å]	2.3570(13)	2.6059(8)
Bindungslänge O-Si [Å]	1.625(3), 1.642(3)	1.6378(19), 1.642(2)
Bindungswinkel Si-M-Si [°]	107.88(5)	103.35(2)

VII. C-F Insertionsprodukt aus der Umsetzung von Germylen 83 + B(C₆F₅)₃

(84)

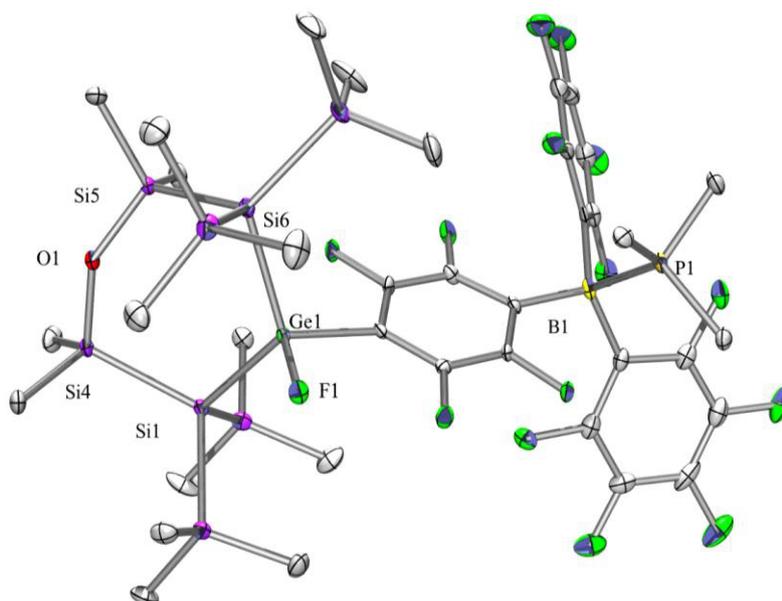


Abbildung 69: Kristallstruktur von **84**. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

Für das Insertionsprodukt (**84**) des Germylens in die C-F Bindung des Tris(pentafluorphenyl)borantrimethylphosphinaddukts (Abbildung 69) wird die monokline Raumgruppe P2(1)/c gefunden. Es kommt zur Bildung von **84** durch eine oxidative Addition von (C₆F₅)₃B·PMe₃ über eine der *ortho*-C-F Bindung an das Germylen, sobald dieses die stabilisierende Lewis-Base verliert. Hierdurch bildet sich eine tetravalente Germaniumverbindung (Abbildung 69). Die gefundenen Bindungslängen und -winkel zeigen keine signifikanten Abweichungen von der Norm (Tabelle 28).

Tabelle 28: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von **84**.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Ge-F	1.769(2)
Ge-Si	2.3849(13), 2.3966(12)
Ge-C	1.969(4)
O-Si	1.654(3), 1.654(3)
P-B	2.055(5)
Si-Ge-Si	119.41(4)
C-Ge-F	101.50(15)

VIII. 2,5-Dioxa-1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclohexasilan

(90)

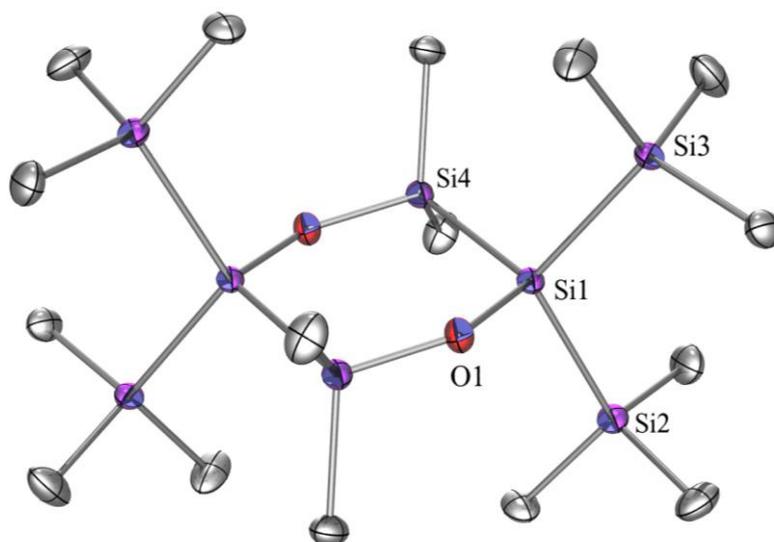


Abbildung 70: Kristallstruktur von 90. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

Abbildung 70 zeigt die Kristallstruktur des sechsgliedrigen, zweifach Sauerstoff-substituierten Silans **90**. Für diese Verbindung wird die trikline Raumgruppe *P-1* gefunden. In Tabelle 29 sind einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengefasst, wobei diese in einem zu erwartenden Bereich liegen.

Es kommt zur typischen Bildung eines stumpfen Winkels der Si-O-Si Einheit, wodurch der sechsgliedrige Ring eine vielmehr rechteckige als hexagonale Struktur aufweist (Abbildung 70, Tabelle 29).

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von 90.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Si(1)-O(1)	1.664(2)
Si(1)-Si(4)	2.3948(13)
O(1)-Si(1)-Si(4)	107.25(8)
Si(4)#1-O(1)-Si(1)	143.77(14)

2.4. Einfache Funktionalisierung von Oligosilanylverbindungen in unpolar aprotischen Lösungsmitteln

2.4.1. Kaliumsilanide

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, waren nukleophile Silylreagenzien lange Zeit ein weitgehend unerforschtes Gebiet mit nur einigen wenigen Beiträgen von Henry Gilman.^{3,5} Dies änderte sich allerdings in den letzten 20 Jahren mit der von Christoph Marschner entdeckten Herstellungsvariante von Kaliumsilaniden durch die Umsetzung entsprechender Silane mit Kalium-*tert*-butanolat.⁹ Bisher wurden bei dieser Methode allerdings stets polare Lösungsmittel wie THF oder DME verwendet oder beim Gebrauch unpolarer Lösungsmittel Kronenether zur Komplexierung des Kaliumatoms zugesetzt.

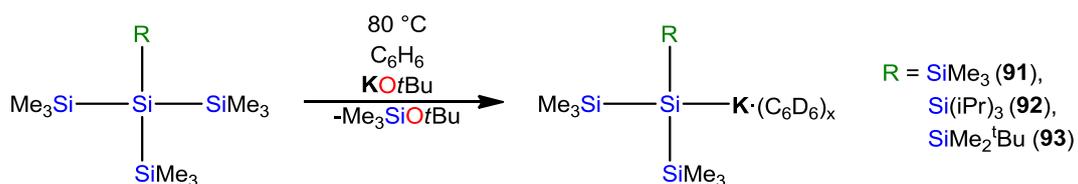
Da im Zuge dieser Arbeit silylsubstituierte Lanthanide synthetisiert werden sollten, diese allerdings, wie aus den in Kapitel 2.2 *Oligosilanyllanthanide* diskutierten Experimenten hervorgeht, eine geringe Toleranz gegenüber THF, DME und Kronenether zeigen (Etherspaltung), lag es nahe etherische Substanzen von den Reaktionen auszuschließen. Aus diesem Grund wurden, obwohl bislang keine einfache Herstellung von Silanidprecursoren in unpolarer Koordinationssphäre bekannt war, Oligosilane mit KO*t*Bu in Benzol zur Reaktion gebracht.

Wenngleich die Edukte auch nach mehrtägiger Reaktionszeit den Anschein erwecken, keine Reaktion miteinander einzugehen, so kann doch durch forcierte Reaktionsbedingungen über einen längeren Zeitraum eine Umsetzung erzwungen werden.

Die Wahl der Edukte fiel anfänglich auf die prototypischen Systeme Tetrakis(trimethylsilyl)silan sowie zwei Derivate dieser Verbindung, in denen eine der TMS-Gruppen zum einen durch eine TIPS^{**}- sowie zum anderen durch eine TBDMS^{††}-Gruppe substituiert ist (Schema 65). Anhand dieser Systeme kann gezeigt werden, dass tatsächlich eine Herstellung von Kaliumsilaniden in unpolar aprotischen Lösungsmitteln wie Benzol möglich ist. Durch die Erzeugung von Kaliumsilaniden in unpolarer Koordinationssphäre werden diese Verbindungen frei von etherischen Lösungsmitteln oder Kronenether zugänglich, was nun wiederum Umsetzungen mit elektrophilen Reagenzien erlaubt, die geringe Toleranz gegenüber etherischen Substanzen zeigen.

^{**} TIPS = Triisopropylsilyl

^{††} TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl



Schema 65: Kaliumsilanidsynthese in unpolarer Koordinationssphäre.

Wie durch die ^{29}Si -NMR spektroskopische Reaktionsverfolgung am Beispiel der Umsetzung von Tetrakis(trimethylsilyl)silan mit Kalium-*tert*-butanolat zu sehen ist, wird der Vorteil der etherfreien Lösung vor allem durch lange Reaktionszeiten sowie relativ harsche Reaktionsbedingungen bei diesen Umsetzungen erkaufte (Abbildung 71).

Während dieselbe Reaktion unter Zusatz von THF, DME oder Kronenether innerhalb weniger Stunden vollständig abläuft, wird hier erst nach einmonatiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur ein rund 50%iger Umsatz erzielt. Erhöhung der Reaktionstemperatur auf bis zu 80 °C führt zur Beschleunigung der Reaktion, wodurch schon nach zwei weiteren Tagen ein deutlicher Reaktionsfortschritt beobachtet werden kann. Allerdings bis zur vollständigen Umsetzung ist auch bei einer Temperatur von 80 °C ein weiterer Monat Reaktionszeit nötig.

Nichtsdestoweniger stellen die auf diese Weise synthetisierten Kaliumsilanide eine sehr interessante Produktklasse und eine nützliche Alternative zu den herkömmlich hergestellten, durch etherische Substanzen stabilisierten Silylanionen dar.

Die Kaliumsilanide **91**, **92** und **93** können auf saubere Weise hergestellt werden (Abbildung 72 – Abbildung 74). Eine Gegenüberstellung der ^{29}Si -NMR Signale der THF-koodinierten sowie der etherfreien Verbindungen zeigt die TMS- bzw. TIPS- und TBDMS-Gruppen in unpolarer Koordinationssphäre tendenziell geringfügig ($\Delta\delta = 0.6 - 2.0$ ppm) zu höherem Feld verschoben (Tabelle 30). Generell sind die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen allerdings marginal.

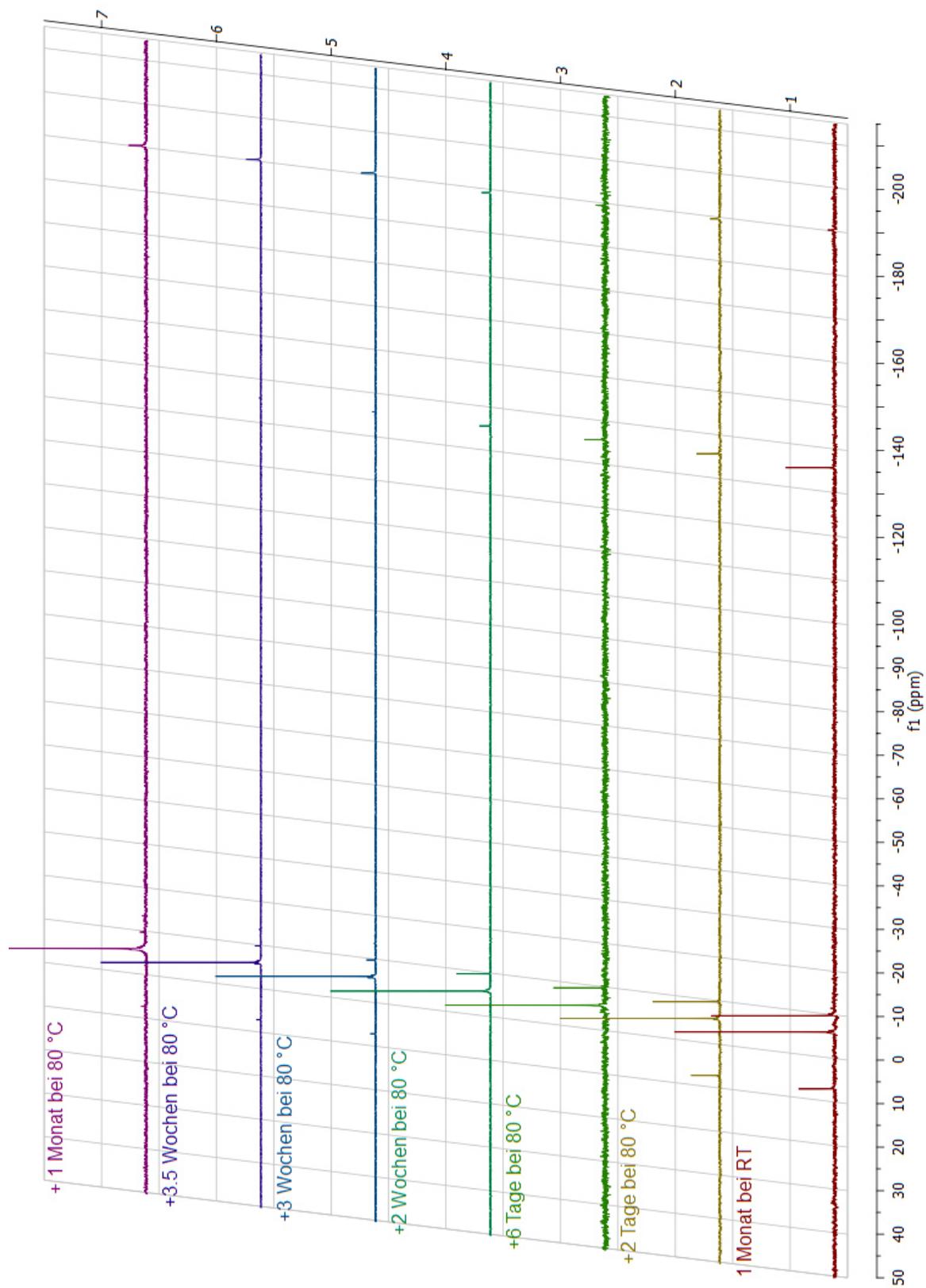


Abbildung 71: ^{29}Si -NMR spektroskopische Reaktionsverfolgung der Umsetzung von Tetrakis(trimethylsilyl)silan + Kalium-*tert*-butanolat in C_6D_6 .

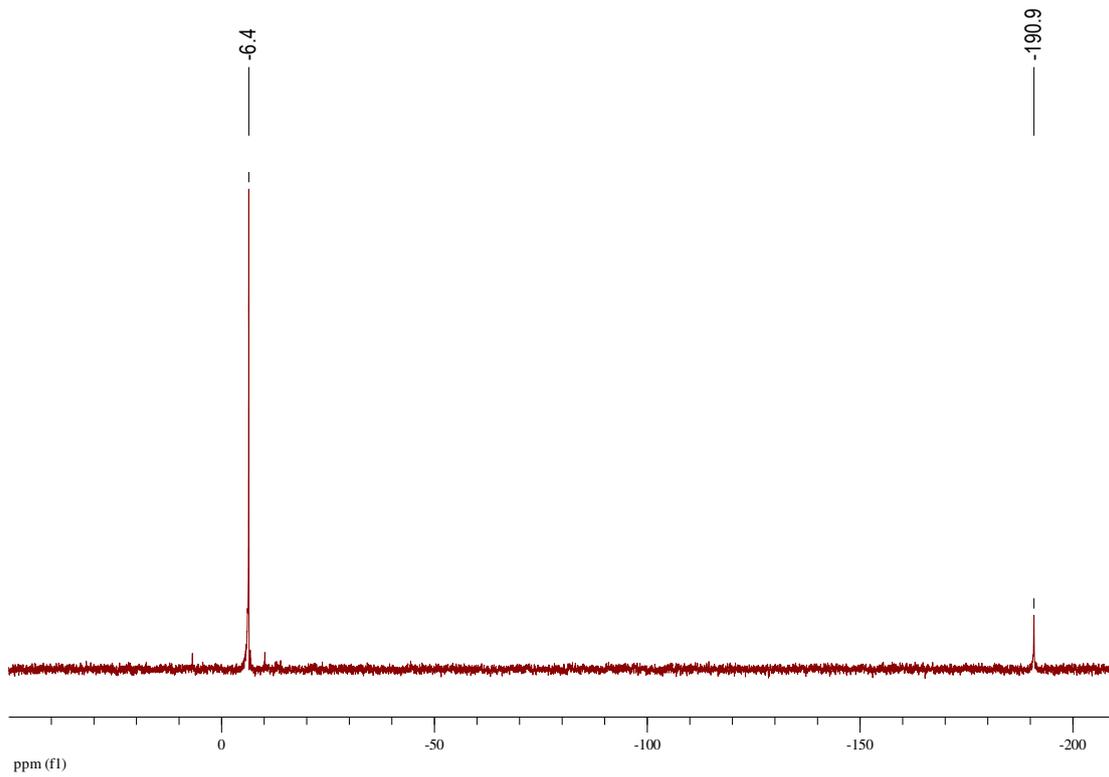


Abbildung 72: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si} + \text{KO}t\text{Bu}$ in C_6D_6 zu 91.

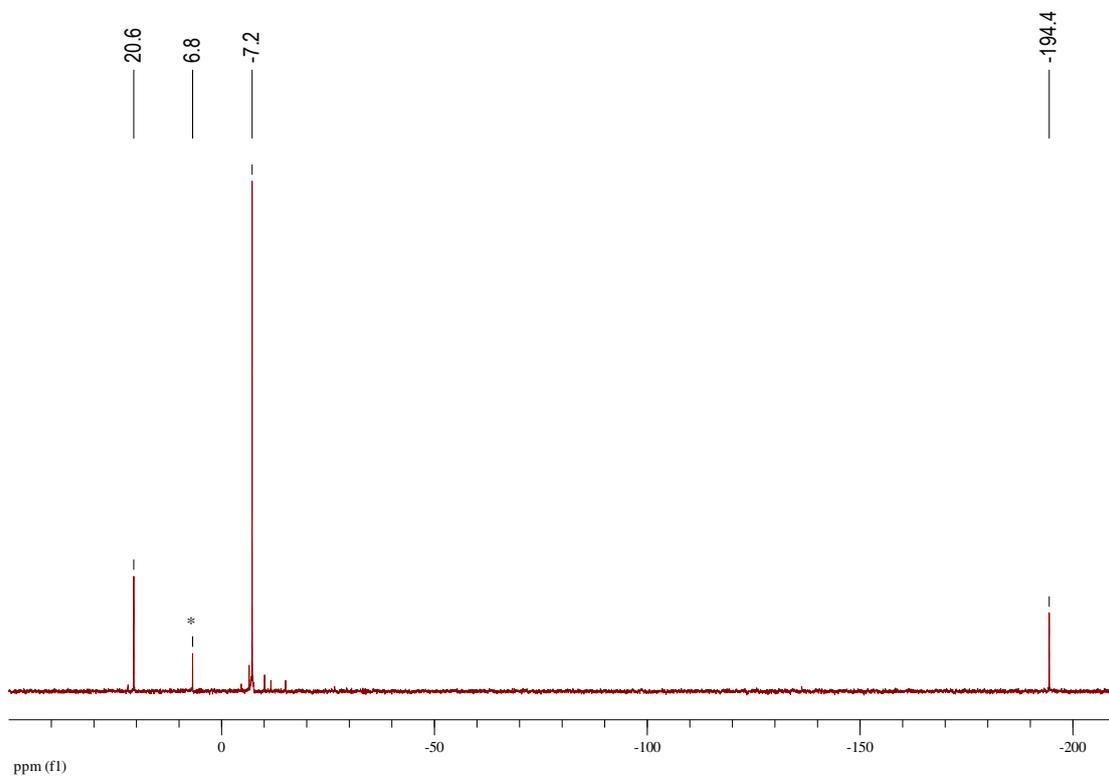


Abbildung 73: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}(\text{Si}i\text{Pr}_3) + \text{KO}t\text{Bu}$ in C_6D_6 zu 92.

* $\text{Me}_3\text{SiO}t\text{Bu}$

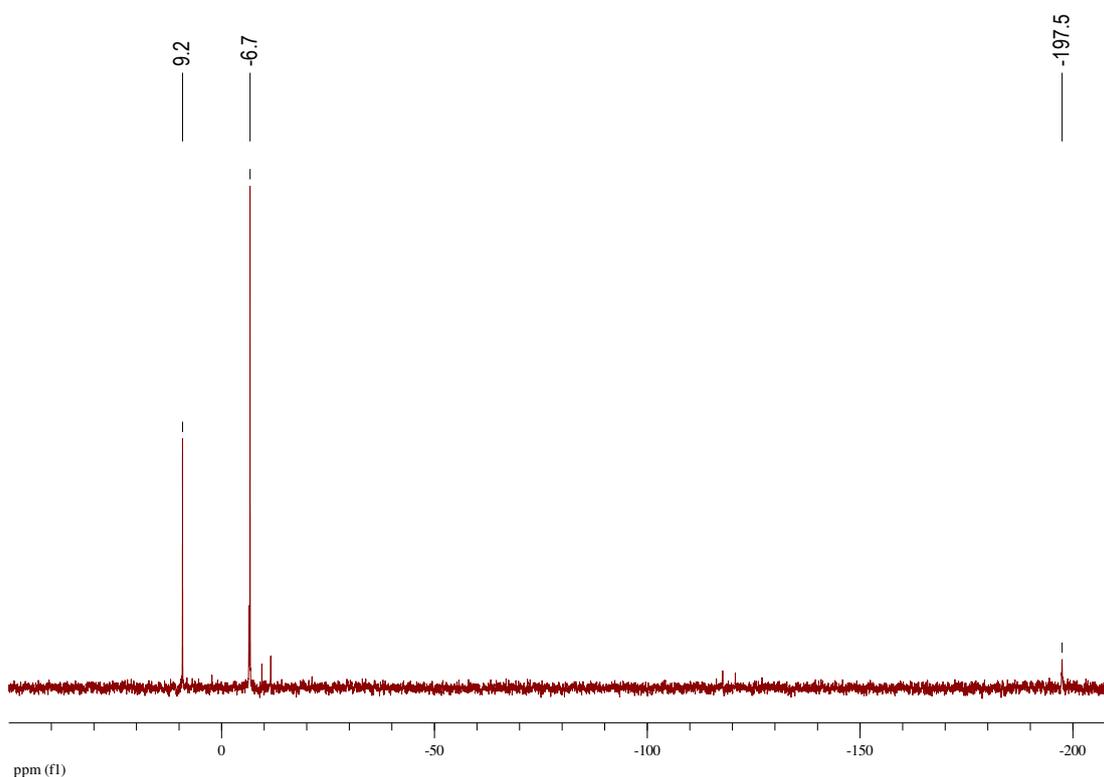


Abbildung 74: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}(\text{SiMe}_2t\text{Bu}) + \text{KO}t\text{Bu}$ in C_6D_6 zu **93**.

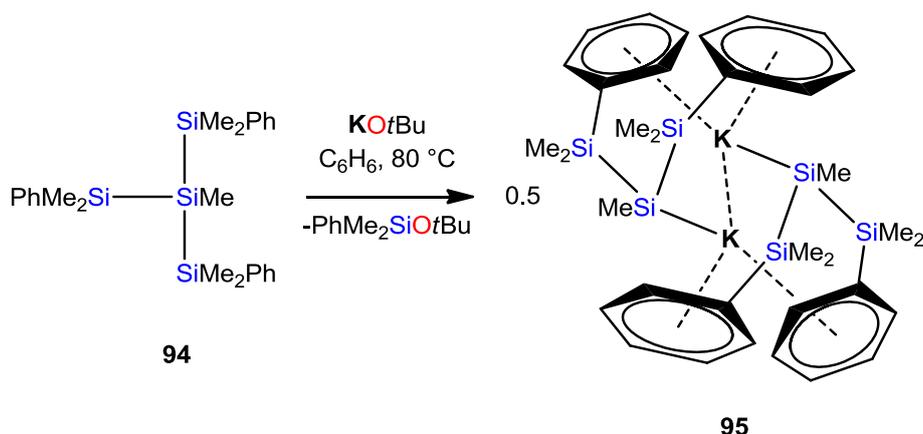
Tabelle 30: Gegenüberstellung der ²⁹Si-NMR Signale der herkömmlich in THF hergestellten Kaliumsilanide^{9,18} sowie der analogen Verbindungen in unpolarer Koordinationssphäre.

R	THF koordiniert	Unpolare Koordinationssphäre
SiMe ₃	-5.4 (SiMe ₃)	-6.4 (SiMe ₃)
	-189.6 (SiK)	-190.9 (SiK)
Si(<i>i</i> Pr) ₃	21.3 (Si(<i>i</i> Pr) ₃)	20.6 (Si(<i>i</i> Pr) ₃)
	-6.1 (SiMe ₃)	-7.2 (SiMe ₃)
	-198.6 (SiK)	-194.4 (SiK)
SiMe ₂ <i>t</i> Bu	9.8 (SiMe ₂ <i>t</i> Bu)	9.2 (SiMe ₂ <i>t</i> Bu)
	-4.6 (SiMe ₃)	-6.7 (SiMe ₃)
	-197.6 (SiK)	-197.5 (SiK)

Nachdem die Kaliumsilanidsynthese der prototypischen Neopentasilanverbindungen in unpolarer Koordinationssphäre mit Erfolg durchgeführt werden kann, stellte sich die Frage, ob diese neue Herstellungsverfahren auch mit komplexeren Systemen gelingt. Methyltris(dimethylphenylsilyl)silan (**94**) wurde als Ausgangsmaterial gewählt,

dessen Umsetzung mit Kalium-*tert*-butanolat in etherischen Lösungsmitteln innerhalb weniger Stunden in der sauberen Bildung des entsprechenden Kaliumsilanids resultiert.^{14,18}

Der Oligosilanprecursor $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{SiMe}$ **94** wird mit $\text{KO}t\text{Bu}$ in Benzol bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion gebracht. Im Unterschied zu den eben diskutierten Reaktionen, kommt es allerdings schon innerhalb weniger Stunden zu einem durch einen Farbumschlag visuell erkennbaren Reaktionsfortschritt, wobei sich die anfänglich farblose Lösung allmählich dunkelrotbraun verfärbt. Der visuelle Eindruck des Reaktionsfortschritts kann mit Hilfe NMR spektroskopischer Methoden bestätigt werden (Abbildung 75, oben). So zeigt das nach rund 24 Stunden aufgenommene ^{29}Si -NMR Spektrum bereits eine rund 50%ige Umsetzung, wobei die Bildung eines undefinierten Nebenproduktes ($-21.9, -76.7\text{ ppm}$), des erwarteten Silylethers (-2.8 ppm) und einer anionischen Spezies (-8.6 ppm) zu erkennen ist. Wird das Reaktionsgemisch weitere 24 Stunden bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion gebracht, führt dies zur Bildung eines kristallinen Feststoffs, der durch simples Dekantieren isoliert werden kann. Die anschließende NMR spektroskopische Charakterisierung zeigt eine saubere Produktbildung (Abbildung 75 (unten)). Zudem ermöglicht die Kristallisation des Produkts eine Röntgenkristallstrukturanalyse, die Aufschluss über die Natur der Verbindung gibt. Mit dieser Methode kann tatsächlich ein Kaliumsilanid in unpolarer Koordinationssphäre innerhalb von zwei Tagen hergestellt und isoliert werden (Schema 66). Bei dem synthetisierten Silylanion handelt es sich um eine dimere Verbindung, wobei die Kaliumatome neben den Si-K-Wechselwirkungen über die Phenylgruppen durch η^6 -Koordination stabilisiert werden (**95**, Abbildung 84 und Schema 66).



Schema 66: Synthese von Kaliumsilanid 95 in unpolarer Koordinationssphäre, das in kristalliner Form als dimere Verbindung vorliegt.

Diese zusätzliche intermolekulare Stabilisierung durch die Phenylgruppen ist für die außerordentliche Verkürzung der Reaktionszeit im Vergleich zu den zuvor diskutierten Reaktionen verantwortlich.

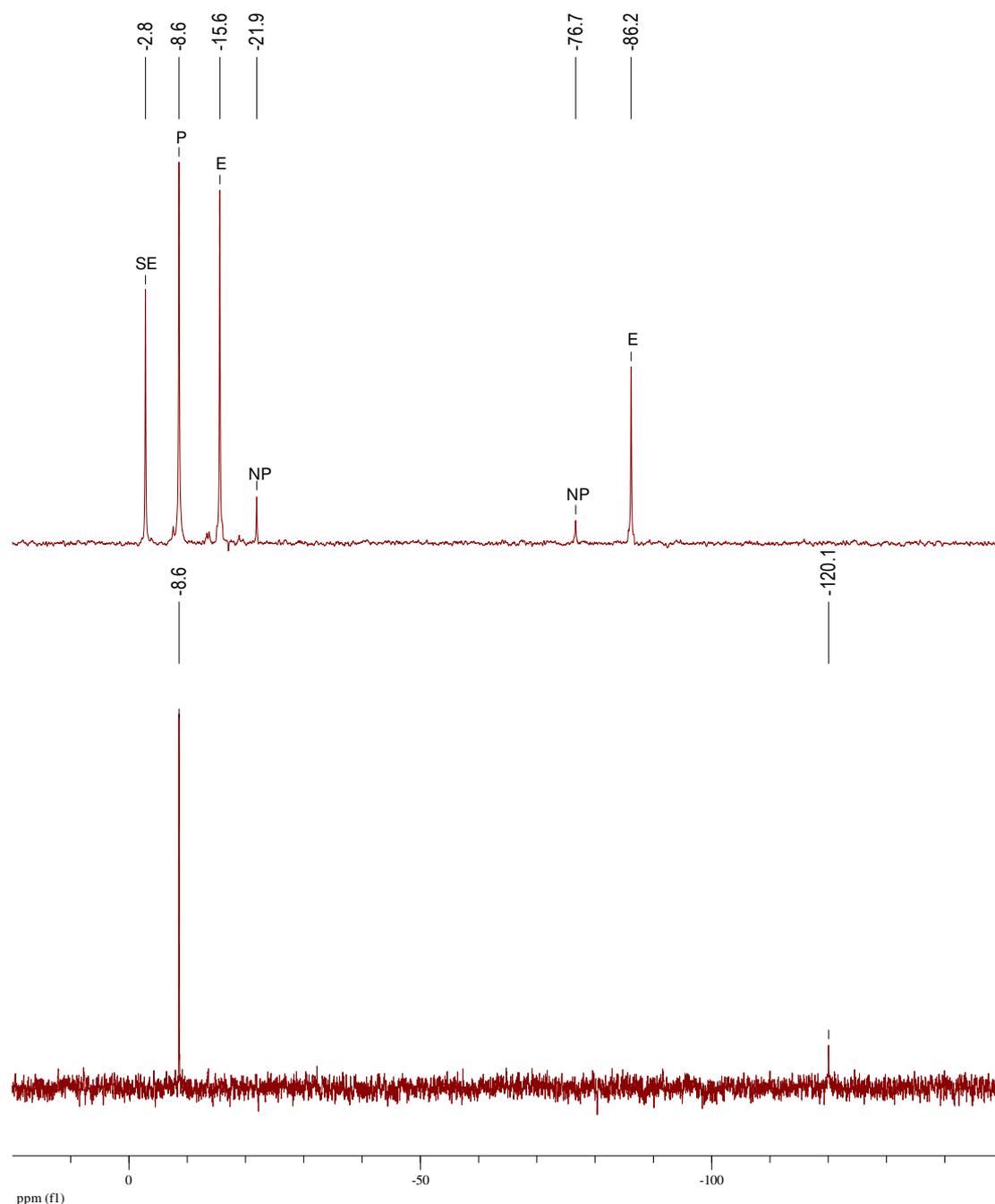
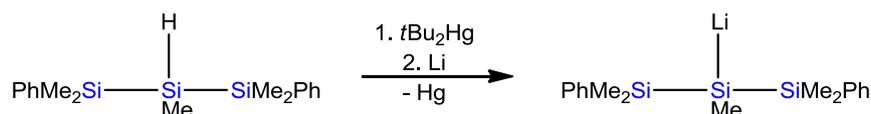


Abbildung 75: ^{29}Si -NMR spektroskopische Reaktionsverfolgung der Umsetzung $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{SiMe}$ 94 + KOtBu . Oben: nach 24 Stunden. Unten: Isoliertes Produkt nach 48 Stunden Reaktionszeit [Anm.: Das deutlich geringere Signal/Rausch-Verhältnis im Vergleich zur Reaktionslösung ergibt sich aus der mäßigen Löslichkeit des Produkts in Benzol].

[SE = Silylether ($\text{PhMe}_2\text{SiOtBu}$), NP = undefiniertes Nebenprodukt, E = Edukt (94), P = Produkt (95)]

So stellt dieses Kaliumsilanid, sowohl durch die Möglichkeit der sauberen Isolierung als auch auf Grund der relativ kurzen Reaktionszeit bei der Herstellung, ein sehr interessantes und für Umsetzungen mit Elektrophilen, deren Toleranz gegenüber etherischer Substanzen gering ist, hervorragend geeignetes Reagenz dar.

Die analoge Lithiumverbindung $(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{MeSiLi}$ ist seit den späten 90er Jahren bekannt.¹⁰³ Die Herstellung dieser Verbindung ist allerdings im Vergleich zur eben diskutierten Herstellungsmethode des Kaliumsilanids **95** wesentlich aufwendiger und unökonomischer. Ausgehend vom Hydrosilan wird das Lithiumsilanid über eine zweistufige Synthese hergestellt, die sowohl die Verwendung einer toxikologisch bedenklichen Quecksilberverbindung als auch elementares Lithium erfordert. Darüber hinaus wird im Zuge dieser Reaktion elementares Quecksilber erzeugt, das eine sachgerechte Entsorgung verlangt (Schema 67).

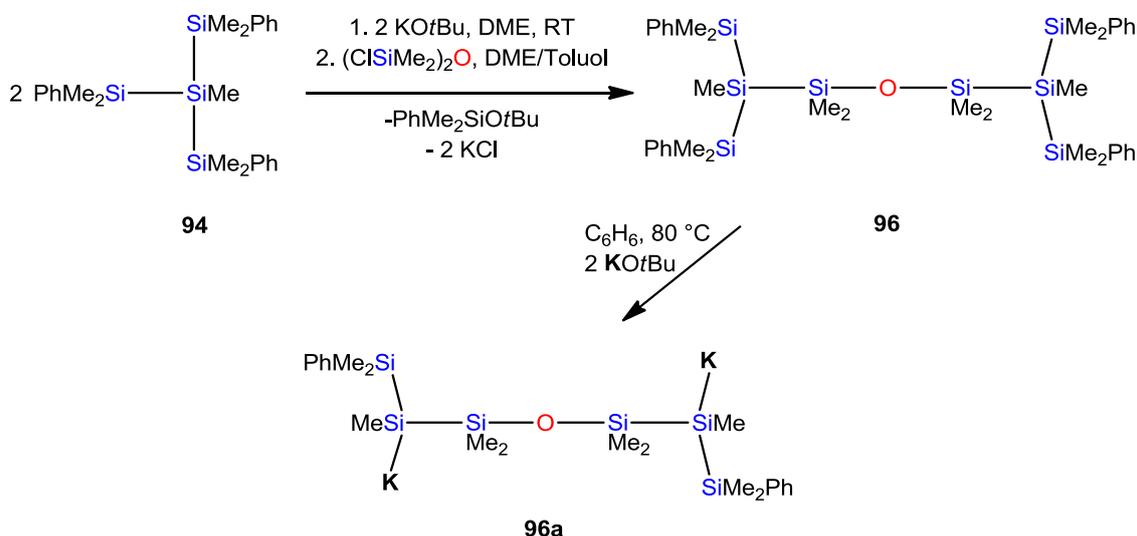


Schema 67: Herstellung des analogen Lithiumsilanids über eine Quecksilberverbindung und anschließender Transmetallierung mit Lithium.

Es stellt sich anschließend die Frage, ob es möglich ist, neben den bisher diskutierten monoanionischen Verbindungen, auch dianionische Vertreter der Kaliumsilanide in unpolar aprotischen Medien herzustellen.

Kaliumsilanid **95** liefert in der Umsetzung mit Dichlortetramethyldisiloxan im Molverhältnis 2:1 Disiloxan **96** (Schema 68). Durch die Anwesenheit terminaler PhMe_2Si -Gruppen ist Disiloxan **96** grundsätzlich zur Herstellung einer dianionischen Verbindung geeignet. In der Reaktion von Disiloxan **96** mit zwei Äquivalenten $\text{KO}t\text{Bu}$ in Benzol kann nach zehntägiger Reaktionszeit bei erhöhter Temperatur ^{29}Si -NMR spektroskopisch vollständiger Umsatz des Edukts **96** sowie die Bildung des erwarteten Silylethernebenprodukts $\text{PhMe}_2\text{SiO}t\text{Bu}$ nachgewiesen werden. Die erhaltenen ^{29}Si -NMR Signale zeigen allerdings für Kaliumsiloxandiid **96a** unerwartete chemische Verschiebungen von $\delta = -8.8, -16.0, -86.6$ ppm. Verglichen mit den ^{29}Si -NMR Signalen des Edukts **96** ($\delta = 11.7$ (SiO), -16.4 (SiMe₃), -87.7 (SiMe) ppm) kommt es lediglich zur signifikanten Änderung eines Signals. Da alle Versuche zur Kristallisation respektive zur Kristallstrukturanalyse bislang

erfolglos blieben, ist die endgültige Klärung der Struktur, die aus dieser Umsetzung hervorgeht, ausständig.

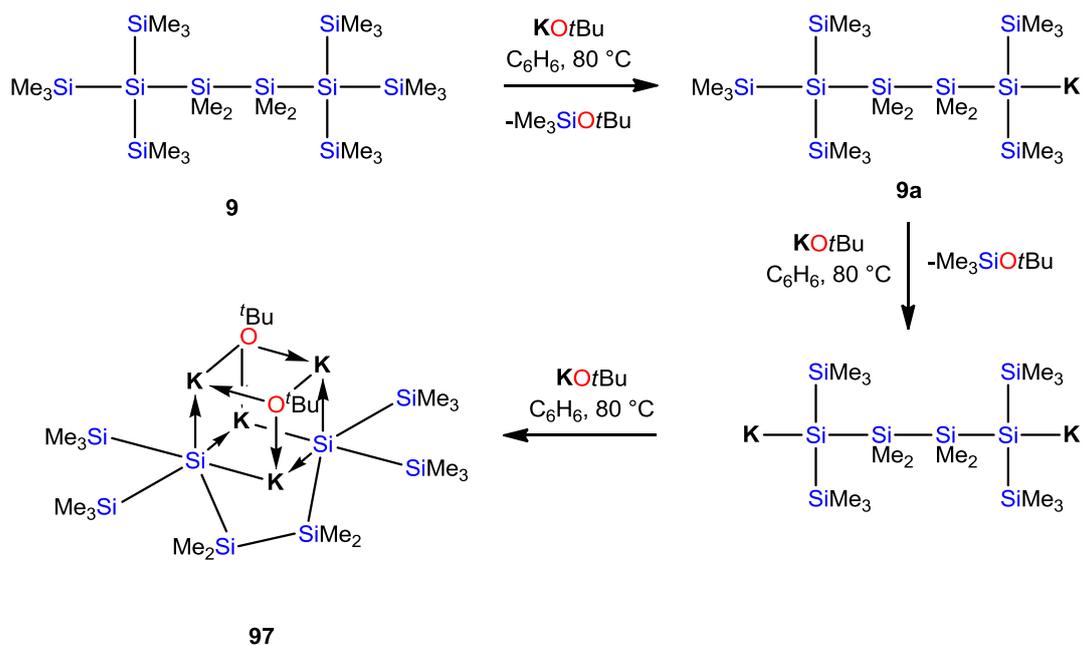


Schema 68: Synthese von Tetraphenyldisiloxan **96** sowie dessen versuchte Umsetzung zu Dikaliumdiphenyldisiloxandiid **96a**.

Auf Grund vorangegangener Experimente und den daraus gesammelten Erfahrungen über Reaktivität sowie NMR spektroskopische Charakteristika wurde Decamethyl-2,2,5,5-tetrakis(trimethylsilyl)hexasilan (**9**, Schema 69) als geeignetes Precursormolekül zur Erzeugung einer dianionischen Verbindung gewählt (Schema 69). Die Umsetzung des kettenförmigen Silans **9** mit zwei Äquivalenten Kalium-*tert*-butanolat führt in Anwesenheit etherischer Substanzen in rund 12 Stunden zur sauberen Bildung des gewünschten Dianions.¹⁰

Wie zuvor, wurden auch hier dieselben Bedingungen von 80 °C Reaktionstemperatur sowie Benzol als Lösungsmittel gewählt und der Reaktionsverlauf mittels NMR spektroskopischer Methoden kontrolliert.

Die ²⁹Si-NMR spektroskopische Reaktionsverfolgung (Abbildung 76) der in Schema 69 dargestellten Umsetzung zeigt nach rund einer Woche Reaktionszeit annähernd 50%ige Bildung der monoanionischen Spezies **9a** (-6, -10, -24, -33, -130, -183 ppm).¹⁰ Nach zweiwöchiger Reaktionsdauer ist neben dem Ausgangsmaterial und der monoanionischen Verbindung allmählich die Bildung eines Disilanids zu erkennen (-6, -30, -194 ppm). Weitere zwei Wochen bei 80 °C führen zu vollständigem Umsatz, wobei nun nur noch die monoanionische sowie die dianionische Verbindung vorliegen.



Schema 69: Reaktion von Hexasilan **9** mit KOtBu in Benzol bei erhöhter Temperatur. Durch überschüssiges KOtBu wird in unpolarer Koordinationssphäre Dikaliumsilandiid·(KOtBu)₂ **97** gebildet.

Zur Reaktionsbeschleunigung wurde dem Reaktionsgemisch im Anschluss ein Überschuss an Kalium-*tert*-butanolat zugesetzt, woraufhin sich tatsächlich der gewünschte Beschleunigungseffekt einstellt und es bereits nach zwei weiteren Tagen Reaktionszeit zur Bildung farbloser Kristalle und vollständigem Umsatz kommt.

Durch die Kristallisation des Produkts werden in weiterer Folge sowohl NMR spektroskopische Charakterisierungen als auch röntgenkristallographische Untersuchung des isolierten Produktes ermöglicht, wodurch nicht nur die Bildung eines Dikaliumsilandiids (**97**) bestätigt, sondern auch ein besonderes strukturelles Merkmal zu Tage gefördert wurde. In diesem Falle werden die Kaliumatome nicht, wie erwartet werden könnte, über aromatische Lösungsmittelmoleküle und inter-/intramolekulare Wechselwirkungen stabilisiert, sondern durch überschüssiges Kalium-*tert*-butanolat (Schema 69 sowie Abbildung 81). Hierbei werden pro Disilanidmolekül zwei KOtBu Moleküle als koordinierende Donoreinheiten gefunden, die kronenähnlich über dem silylanionischen Gefüge sitzen und dadurch eine kubische Struktur bilden.

Dieses Experiment zeigt, dass die Herstellung eines Disilanids prinzipiell in aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol möglich ist. Durch die Gegenwart einer Donoreinheit, wie in

diesem Fall überschüssiges KOtBu, wird die ansonsten relativ langwierige Reaktion stark

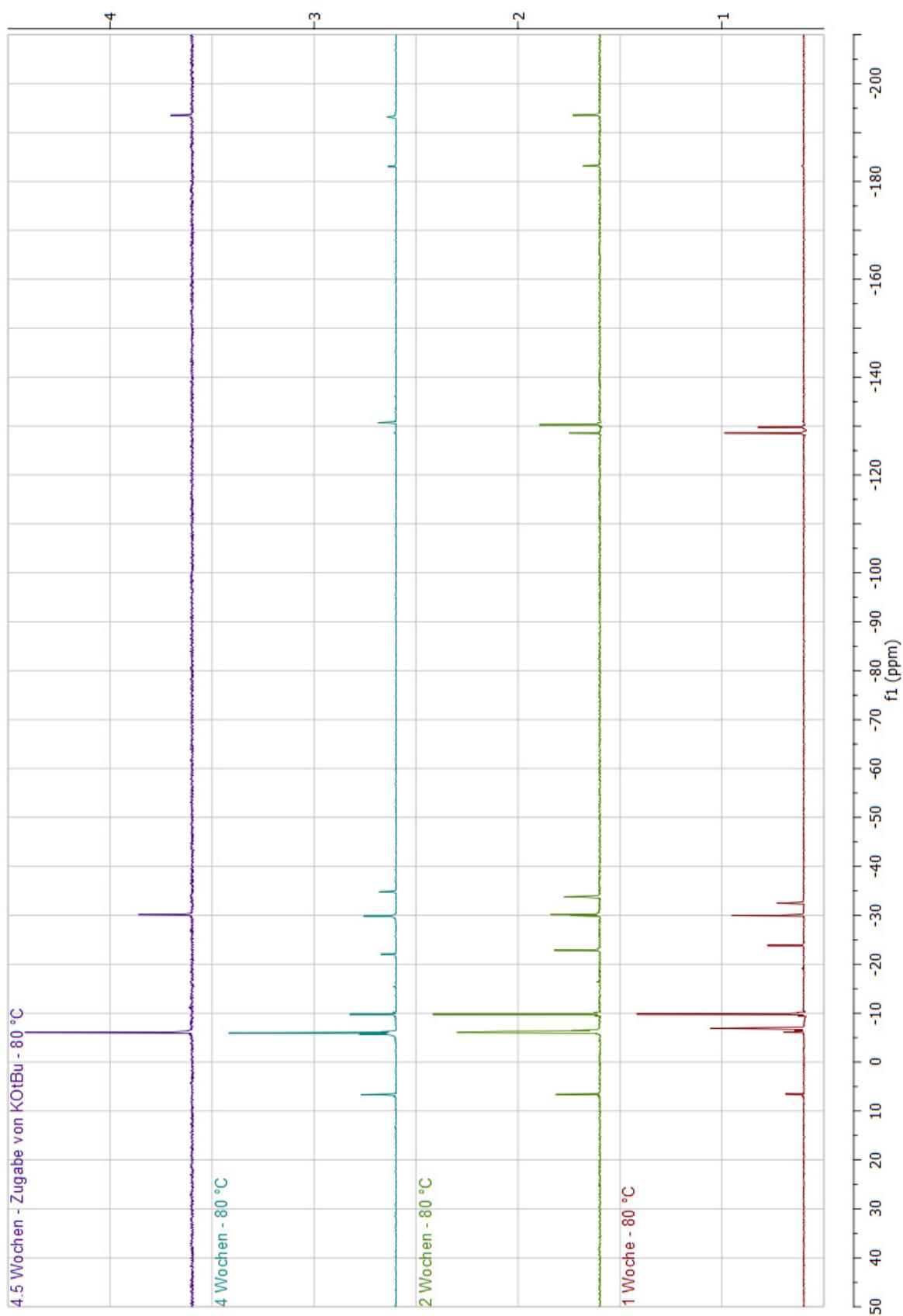


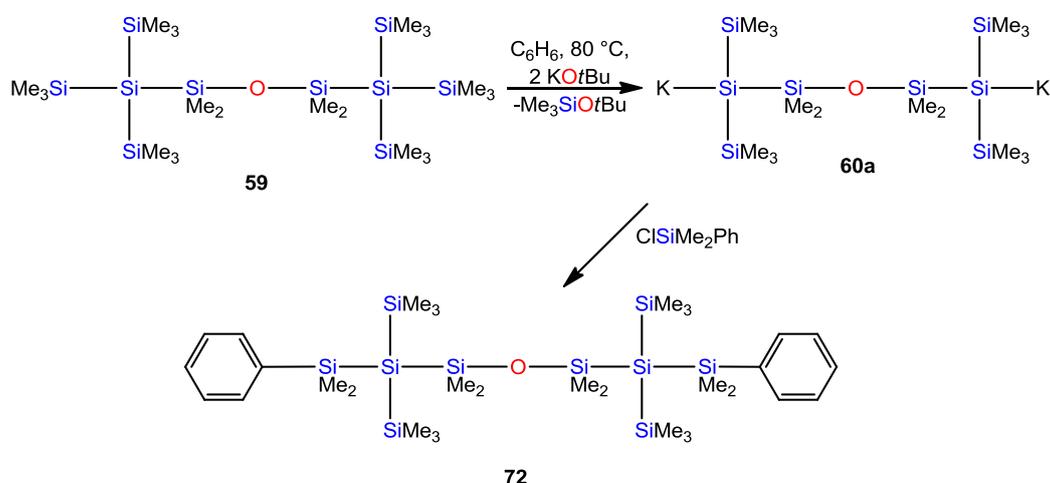
Abbildung 76: ^{29}Si -NMR spektroskopische Reaktionsverfolgung der Umsetzung von 9 mit KOtBu in Benzol bei $80\text{ }^\circ\text{C}$.

beschleunigt, wodurch letztendlich in vergleichsweise kurzer Zeit eine vollständige Umsetzung erreicht werden kann.

Ein weiterer Vorteil dieses Dikaliumsilandiid-KO*t*Bu-Systems, neben der verkürzten Reaktionszeit bei der Herstellung, ist die Isolierbarkeit dieses Produkts in reiner, kristalliner Form. Hierdurch vereinfacht sich sowohl die Lagerung des Produkts als auch die Handhabung auf Grund der Möglichkeit genau definierte Mengen in den Folgereaktionen mit elektrophilen Reagenzien einzusetzen.

Durch Einbringung einer Sauerstoff-Funktionalität in Hexasilan **9** wird die lineare, kettenförmige Siloxanverbindung **59** erhalten. Aus Siloxan **59** kann unter analogen Bedingungen ein Dikaliumsilandiid hergestellt werden (Schema 70). Hierbei nimmt das im Siliciumgrundgerüst eingebettete Sauerstoff-Atom keinen Einfluss auf die Reaktion. Sowohl die NMR spektroskopischen Daten (Abbildung 78) als auch die Reaktionszeit von rund einem Monat liegen in einem zu erwartenden Bereich. Obwohl die erhoffte Reaktionsbeschleunigung durch das Sauerstoff-Atom nicht erzielt werden kann, zeigt die Herstellung der dianionischen Dikaliumsiloxandiidverbindung **60a** die Toleranz dieser Methode gegenüber eingebetteten Silyletherfunktionen.

Da die Isolierung des Dikaliumsiloxandiids **60a** durch Kristallisation nicht gelingt, wird **60a** zur Bestätigung der postulierten dianionischen Struktur mit Chlordimethylphenylsilan zur Reaktion gebracht (Schema 70). Dieser Reaktionsschritt verläuft sauber unter Bildung des angenommenen Produkts **72** (Abbildung 78, ²⁹Si-NMR Spektrum), ein α,ω -phenyl-substituiertes, kettenförmiges Siloxan.



Schema 70: Synthese von Dikaliumsiloxandiid **60a und dessen Umsetzung mit ClSiMe_2Ph zu α,ω -Diphenyldisiloxan **72**.**

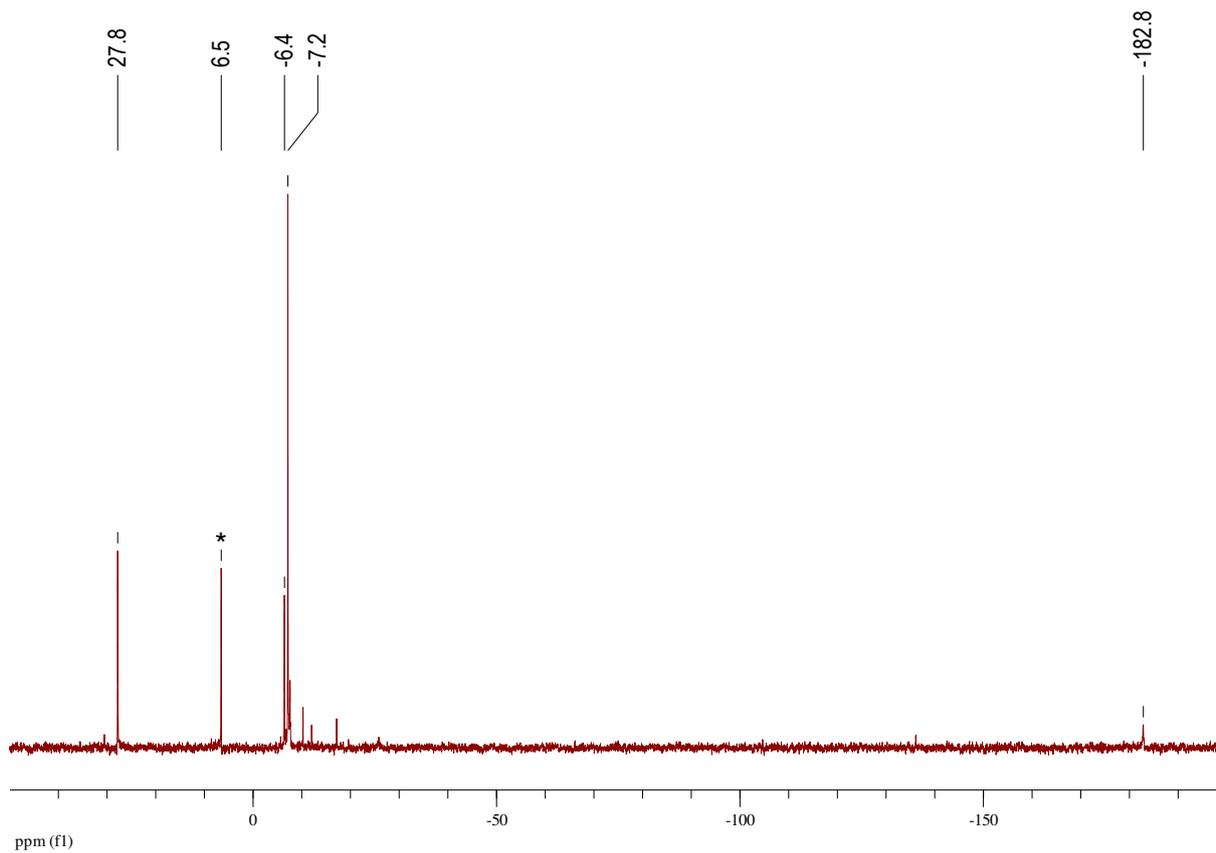


Abbildung 77: ^{29}Si -NMR, Umsetzung von Disiloxan 59 mit 2 Äq. KOtBu. *Silylether (Me_3SiOtBu)

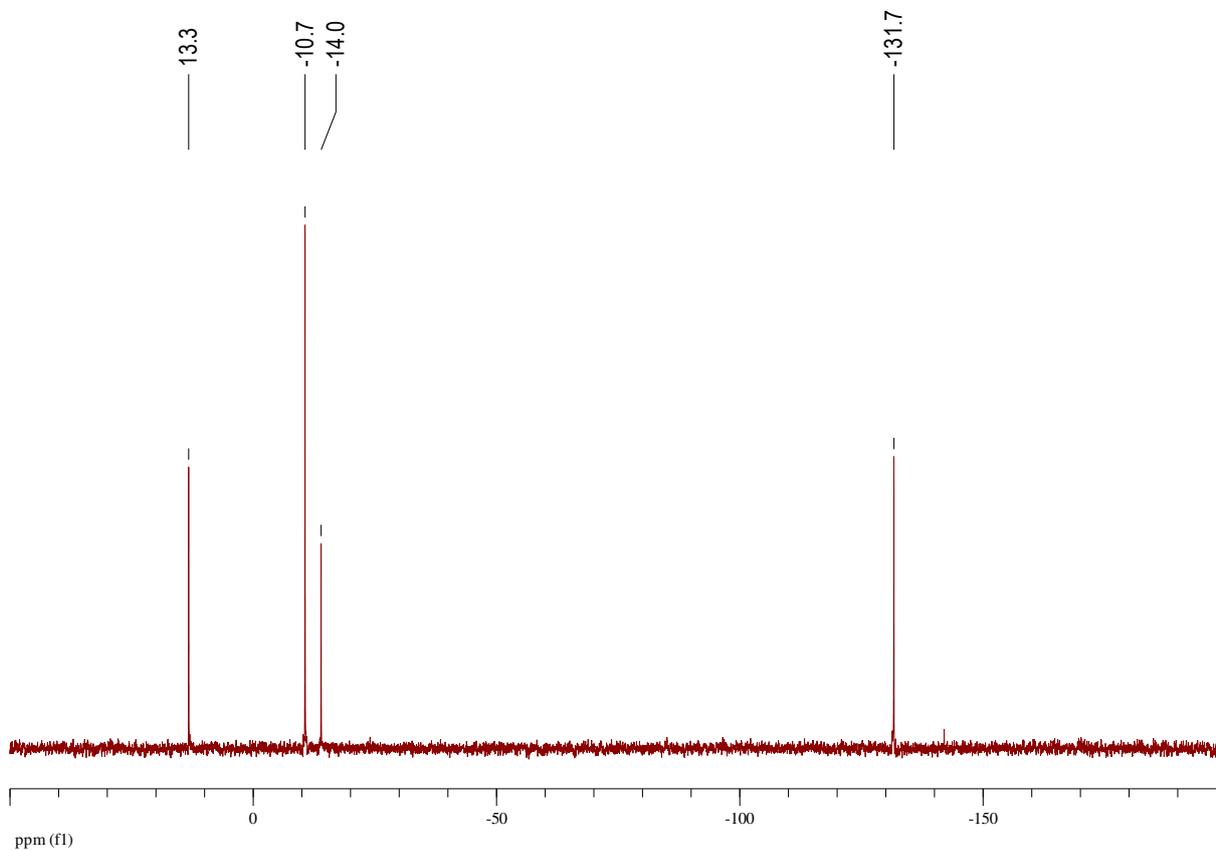
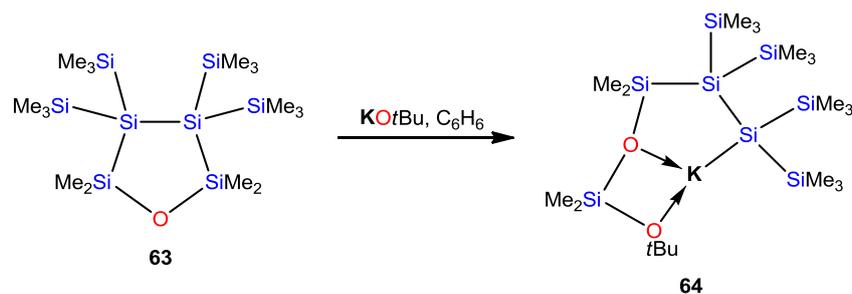


Abbildung 78: ^{29}Si -NMR Spektrum von α,ω -Diphenyldisiloxan 72.

Ein alternativer Precursor zur Herstellung eines Kaliumsilanids in unpolar aprotischen Lösungsmedien sei hier nochmals kurz erwähnt. Wie schon unter Abschnitt III *Intramolekular stabilisierte LnII-Komplexe* ausführlich diskutiert, resultiert die Umsetzung des Cyclosiloxans **63** mit Kalium-*tert*-butanolat unter Ringöffnung in der Bildung des Kaliumsilanids **64** (Schema 71).



Schema 71: Herstellung des ausschließlich intramolekular koordinierten Kaliumsilanids **64 ausgehend von Cyclosiloxan **63** und KO*t*Bu.**

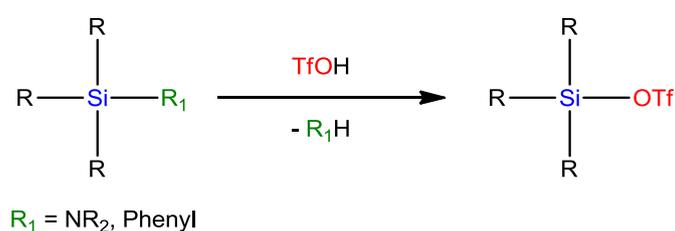
Diese Reaktion verläuft vergleichsweise zügig ab, sodass innerhalb von 24 Stunden eine vollständige Umsetzung erzielt und **64** in Form farbloser Kristalle isoliert werden kann. Dieses System hat im Vergleich zu den bisher diskutierten den großen Vorteil, dass die Lewis-basischen Sauerstoff-Atome zur intramolekularen Stabilisierung des Kaliumatoms herangezogen werden können, wodurch die Reaktion erheblich erleichtert und beschleunigt wird. So kann diese Umsetzung zwar in unpolar aprotischen Lösungsmitteln (wie z.B. Benzol) problemlos durchgeführt werden, jedoch stellt diese Reaktion auf Grund der Anwesenheit der Lewis-basischen, koordinierenden Sauerstoff-Einheiten einen Spezialfall dieses Kapitels dar. Diese besonderen strukturellen Merkmale machen Kaliumsilanid **64** zu einer sehr interessanten Verbindung, die in Zukunft vor allem zum Aufbau bzw. zur Stabilisierung oxophiler Metallkomplexe dienen könnte.

2.4.2. Triflate

Im Zuge der in dieser Arbeit durchgeführten Forschung zur einfachen Funktionalisierung von Oligosilanen wurde neben den zuvor diskutierten nukleophilen Silaniden auch ein Augenmerk auf deren Pendant, die elektrophilen Silylverbindungen, gerichtet. Im Detail wurden Triflatisierungen untersucht. Die dabei entstehenden Produkte, die Silyltriflate, stellen eine

sehr interessante, hochreaktive Gruppe von Ausgangsmaterialien für ein breites Anwendungsspektrum dar. So konnte durch die bisherige Erforschung dieser Verbindungsklasse gezeigt werden, dass mit Hilfe der Silyltriflate nicht nur komplizierte und hoch verzweigte Oligosilane aufgebaut werden können,^{80,104–106} sondern sie bilden zudem einen relativ einfachen Zugang zu Polysilanen.^{107–110}

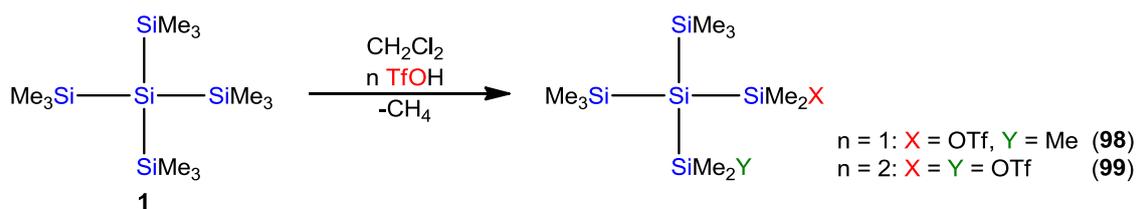
In den bisherigen Beispielen dienten stets Amino- oder Phenylsilane als Precursor für die Herstellung der Silyltriflate, wobei diese mit Trifluormethansulfonsäure zu den entsprechenden Silyltriflaten umgesetzt wurden (Schema 72).



Schema 72: Herstellung von Silyltriflaten ausgehend von Amino- oder Phenylsilanen.

Der große Nachteil dieses Zugangs ist die Herstellung und meist erforderliche Isolierung dieser Amino- und Phenylsilanprecursoren, wodurch der synthetische Aufwand zunimmt.

Im Zuge dieser Arbeit wurde ein synthetischer Zugang gefunden, der ohne die Verwendung von Amino- oder Phenylsilane auskommt. Das jeweilige Oligosilan, in diesem Fall Tetrakis(trimethylsilyl)silan **1**, wird direkt mit Trifluormethansulfonsäure zu Reaktion gebracht (Schema 73).¹¹¹ Hierdurch wird eine der peripheren Si-C Bindungen angegriffen und Methan abgespalten, was die Triebkraft dieser Reaktion darstellt. Die simple Entfernung von Methan aus dem Reaktionsgefäß mit Hilfe eines Überdruckventils führt zur Verschiebung des chemischen Gleichgewichts hin zur Produktseite.



Schema 73: Synthese von Silyltriflat **98 und Silylditriflat **99** durch direkte Umsetzung von Oligosilan **1** mit Trifluormethansulfonsäure.**

Diese direkte Silyltriflatsynthese verläuft nicht nur sehr selektiv, sondern auch in relativ kurzer Zeit. Die ^{29}Si -NMR spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigt nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden die saubere und selektive Bildung des Silyltriflats **98** (Abbildung 79).

Durch Zugabe eines weiteren Äquivalents Trifluormethansulfonsäure kann mit Hilfe dieser Methode auch eine zweite Triflat-Einführung erreicht werden (Schema 73). Obwohl diese Reaktion deutlich mehr Zeit benötigt (> 1 Woche), führt auch diese Umsetzung zu einer saubereren und selektiven Produktbildung des Silylditriflats **99** (Abbildung 80).

Diese direkte Methode der Triflatisierung einfacher Oligosilanprecursorverbindungen, die bisher stets über Amino- oder Phenylsilan Zwischenstufen verlief, bietet einen vergleichsweise simplen Zugang zu Oligosilanen, deren Herstellung bislang nur über Silyltriflate gelang. Am Beispiel der Synthese des linearen, kettenförmigen Oligosilans **8** wird die synthetische Vereinfachung offensichtlich (Schema 74). Bisher waren solche Oligosilane nur über Umwege zugänglich, wie z.B. durch katalysierte Umlagerungsreaktionen, chlorierte oder phenylierte Zwischenprodukte.^{9,102,105,112}

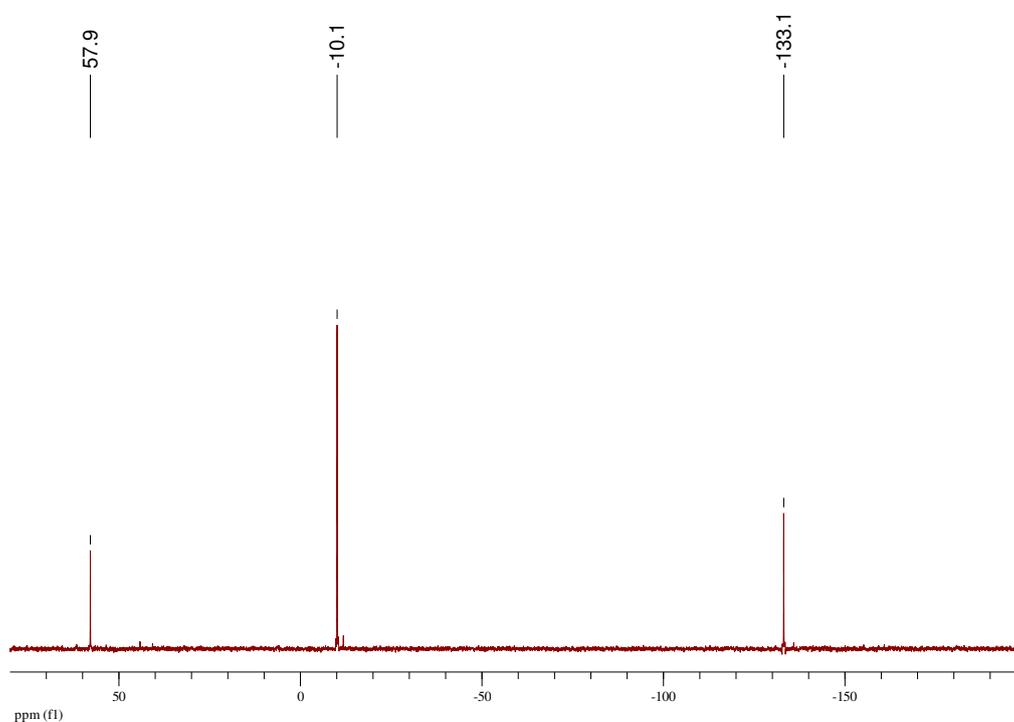


Abbildung 79: ^{29}Si -NMR Spektrum der Reaktionslösung des Silyltriflats **98** nach rund 16h.

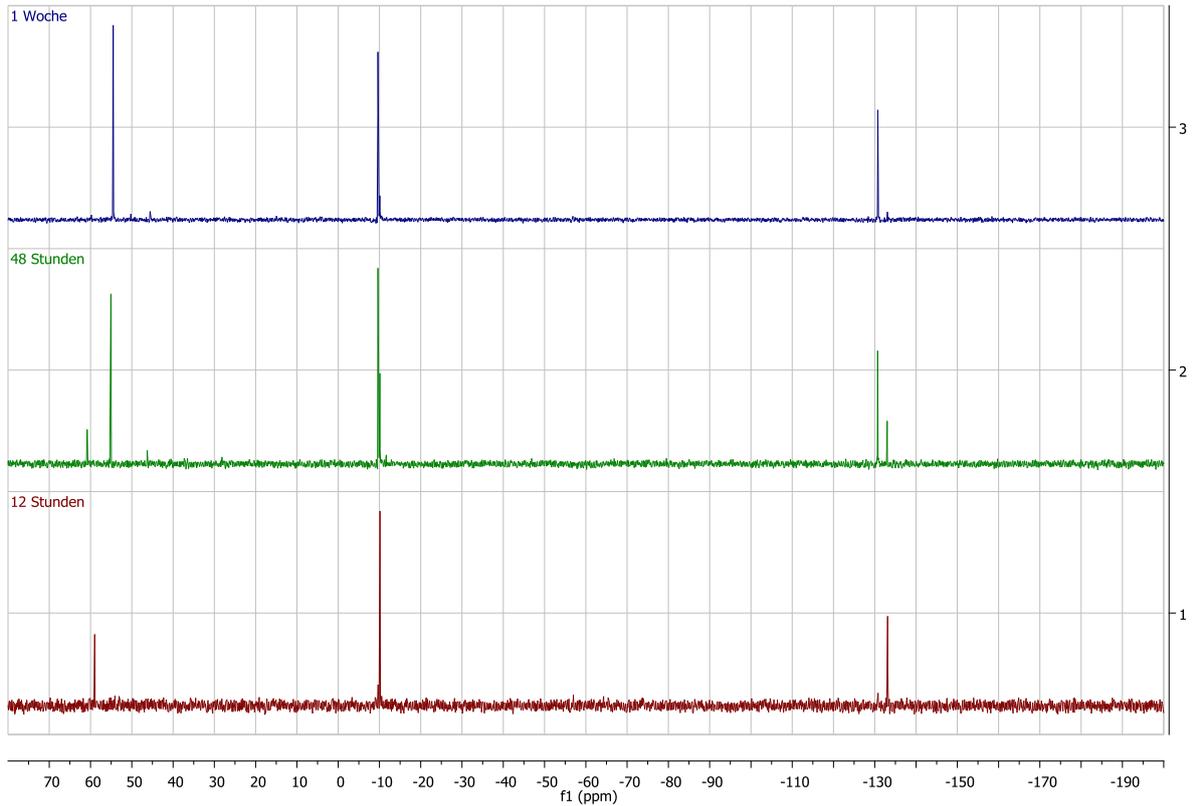
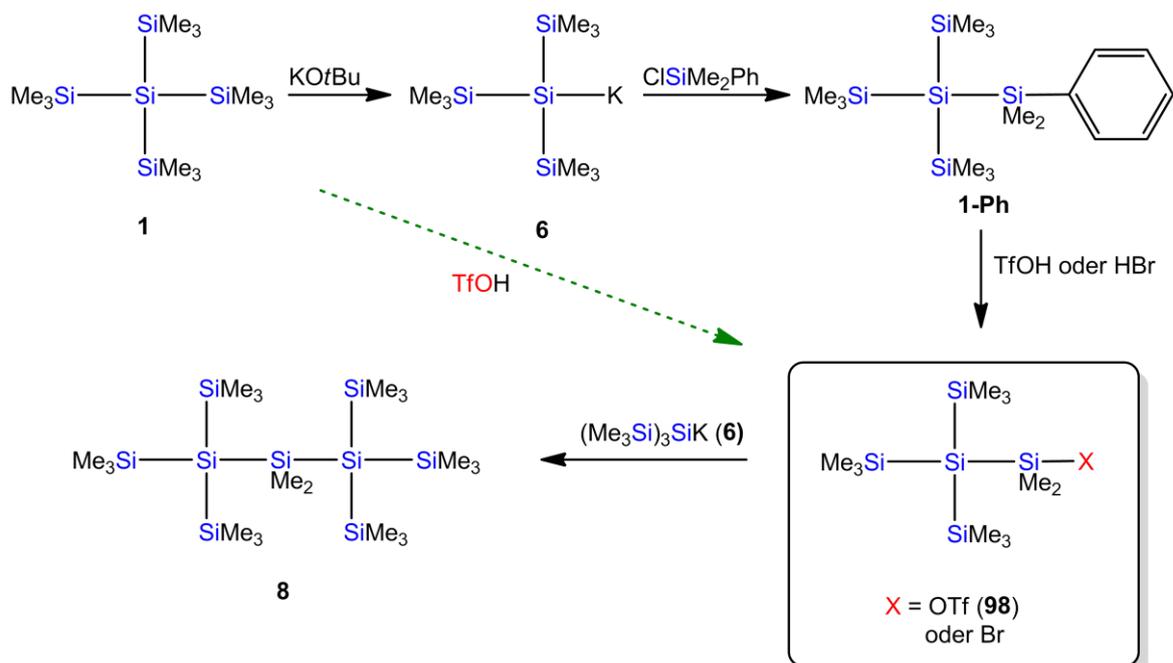


Abbildung 80: ^{29}Si -NMR spektroskopische Reaktionsverfolgung der Bildung des Silylditriflats 99.

Nun kann die vierstufige Synthese von **8**, wie in Schema 74 durch den grünen Pfeil

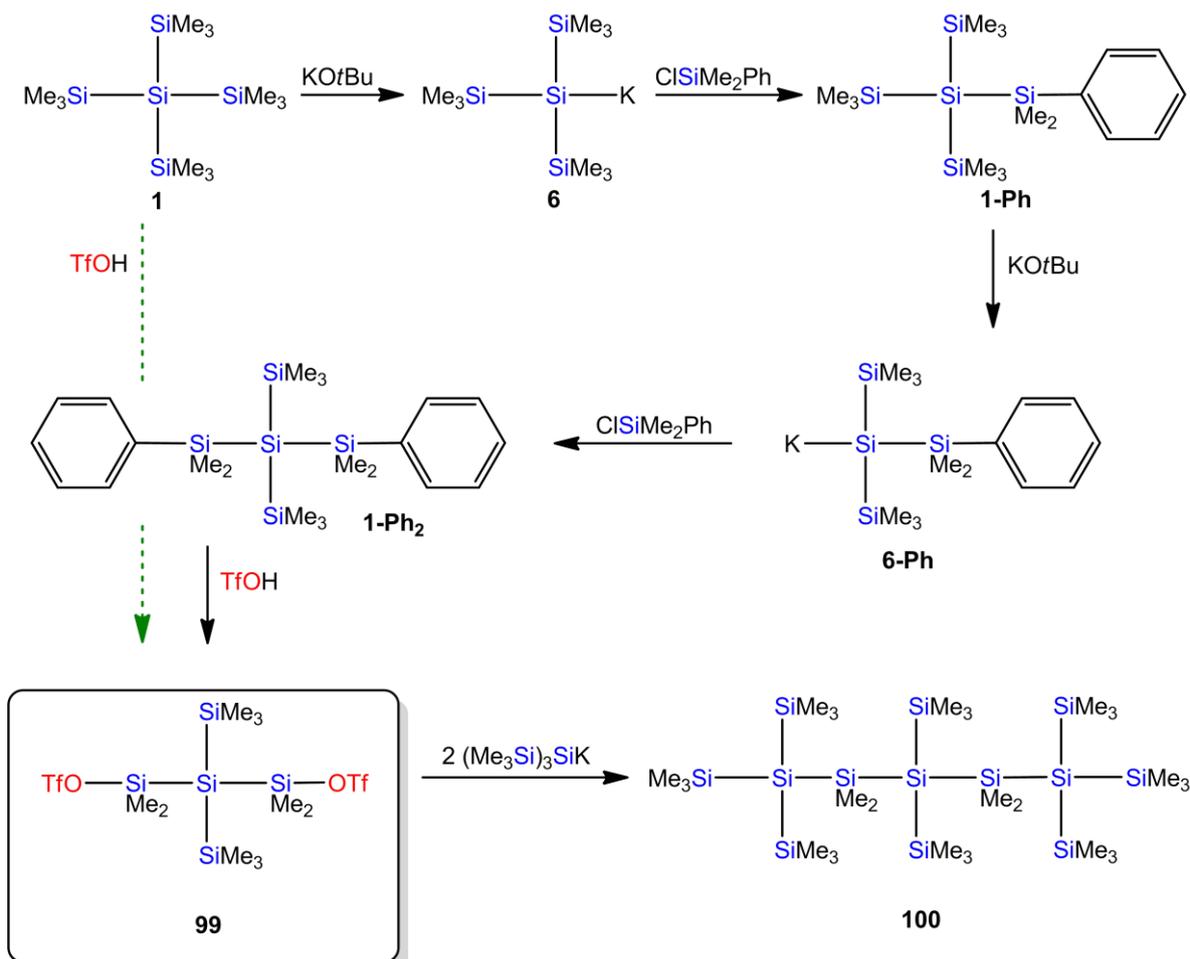


Schema 74: Verkürzte Synthese von Oligosilan **8** von vier auf zwei Stufen durch direkte Triflatisierung des Edukts **1**.

dargestellt, mittels dieser direkten Triflatisierungsmethode auf zwei Reaktionsschritte verkürzt werden. Sowohl die Herstellung von Kaliumsilanid **6** als auch von Phenylsilan **1-Ph** werden auf diese Art überflüssig. Methan, das einzige Nebenprodukt dieser Umsetzung, wird auf einfache Weise über ein Überdruckventil aus dem Reaktionsgefäß entfernt, wodurch weder eine Isolierung noch weitere Reinigungsschritte von Silyltriflat **98** nötig sind.

Damit lässt sich nicht nur die Effektivität, sondern auch die Effizienz dieser vereinfachten Synthesemethode durch Dezimierung des Zeit- sowie Arbeitsaufwands beträchtlich steigern.

Ein weiteres Beispiel zur synthetischen Vereinfachung mittels dieser direkten Triflatisierungsmethode verdeutlicht die Herstellung von Tridecasilan **100**. Bisher wurde das kettenförmige Tridecasilan **100** über eine sechsstufige Synthese erzeugt, die einer



Schema 75: Verkürzte Synthese von Oligosilan **100** von sechs auf zwei Stufen durch direkte, zweifache Triflatisierung des Edukts **1**.

zweimaligen Herstellung eines Kaliumsilanids und der zweimaligen Einführung einer Phenylgruppe bedurfte. Erst das Diphenylsilan **1-Ph₂** wurde in weiterer Folge zu Silylditriplat **99** umgesetzt.⁸⁰ Der abermals durch einen grünen Pfeil dargestellte Syntheseweg, der nach direkter Triflatisierung des Oligosilanprecursors nur noch eines weiteren Reaktionsschritts bedarf um zur gewünschten Verbindung **100** zu gelangen, verdeutlicht erneut die Ersparnis an synthetischem Aufwand und gesteigerter Effizienz (Schema 75). So verkürzt sich der zuvor sechsstufige Syntheseweg mit Hilfe dieser Methode auf lediglich zwei Reaktionsschritte. Im Vergleich zur herkömmlichen Herstellungsvariante wird hier zudem nur ein einziges Nebenprodukt, das leicht abzutrennende und flüchtige Methangas, gebildet. Aber nicht nur der synthetische und zeitliche Aufwand wird reduziert, sondern es kommt überdies zu einer maßgeblich positiven Beeinflussung der Atomökonomie.^{‡‡} Während der Syntheseweg über die phenylierten Zwischenprodukte eine Atomeffizienz von rund 45% zeigt, wird diese mit Hilfe der direkten Triflatisierungsmethode auf rund 66% angehoben, was eine beträchtliche Erhöhung von 21% bedeutet.

2.4.3. Röntgenkristallstrukturanalyse

1. 2,5-Dikalium-2,5-bis(trimethylsilyl)decamethylhexasilan · 2(Kalium-tert-butanolat) 97

In Abbildung 81 ist die Kristallstruktur des Dikaliumsilandiids **97** dargestellt, wobei es hier zur Bildung einer dianionschen Verbindung kommt, deren Kaliumatome durch zwei Kalium-*tert*-butanolat Einheiten stabilisiert werden. Bei KO*t*Bu handelt es sich um einen im Überschuss eingesetzten Reaktanten, der nun auf Grund der Abwesenheit koordinierender Lösungsmittel zur Stabilisierung der negativen Ladungen herangezogen wird. Die Kaliumatome werden zum einen durch Wechselwirkungen mit den negativ geladenen Si-Atomen und zum anderen sowohl durch je dreimalige K-K Wechselwirkungen als auch durch das Lewis-basische O-Atom der Alkoholateinheit koordiniert (Abbildung 81). Anhand der Bindungslängen und –winkel (Tabelle 31) ist zu erkennen, dass die anionischen Si-Atome eine verzerrt oktaedrische Struktur aufweisen.

^{‡‡} Der Begriff der Atomökonomie wurde erstmals 1991 von Barry Trost eingeführt und beschreibt den prozentualen Anteil der Atome die vom Edukt ins Produkt überführt werden.¹¹³

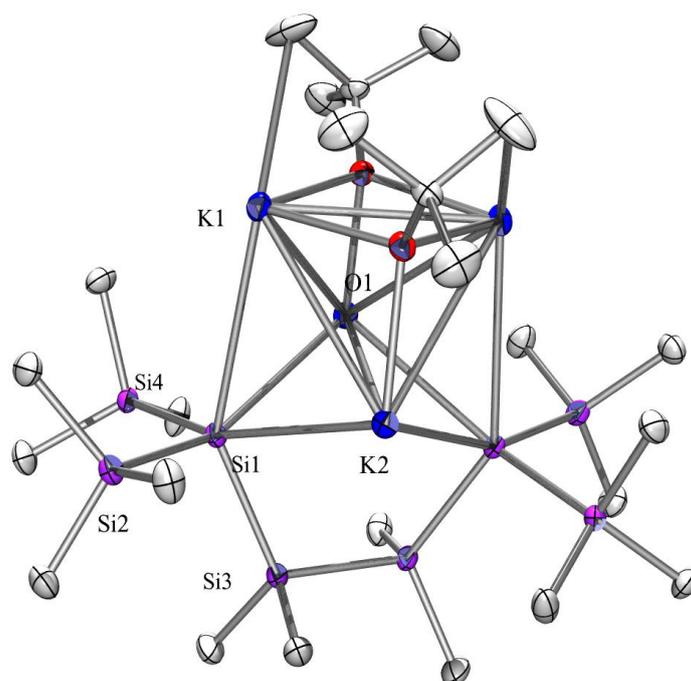


Abbildung 81: Kristallstruktur von 97.

Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

Tabelle 31: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von 97.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
K(1)-O(1)	2.597(2)
K(1)-Si(1)	3.5654(16)
K(1)-K(2)	3.7732(12)
Si(4)-Si(1)-Si(2)	100.76(5)
Si(2)-Si(1)-Si(3)	103.76(5)
Si(2)-Si(1)-K(2)	90.68(4)

II. *6-tert-Butoxy-4-oxa-1,1,2,2-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylpenta-silanylkalium 64*

In Abbildung 83 ist das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse des Kaliumsilanids **64** dargestellt, das eine dimere Struktur aufweist. In Tabelle 32 sind einige ausgewählte Bindungsdaten zusammengefasst. Für Verbindung **64** wird ein triklinisches Kristallsystem *P-1* gefunden. Die Bindungsdaten liegen allesamt in einem der Norm entsprechenden Bereich.

Lediglich der K-K Abstand von 4.217 Å ist, verglichen mit dem Abstand der dianionischen Struktur **97** von K-K = 3.773 Å, beträchtlich größer. Dies lässt auf eine entsprechend schwächere K-K Wechselwirkung schließen.

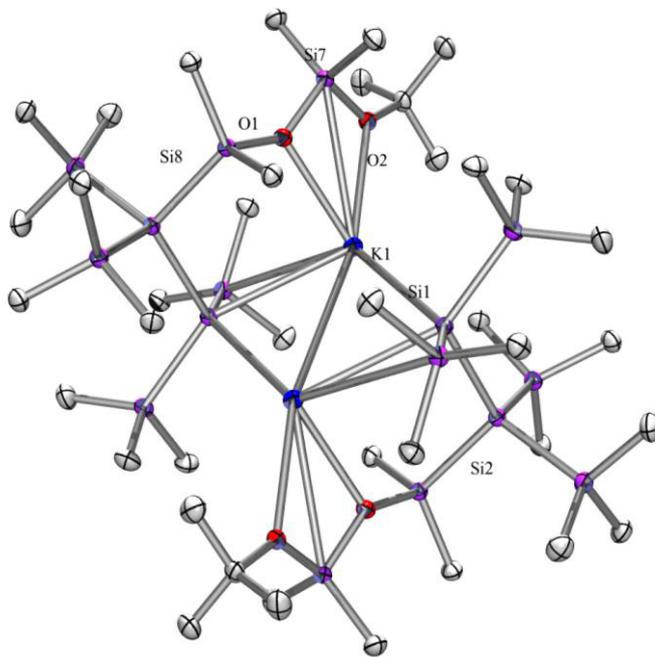


Abbildung 82: Kristallstruktur von **64**. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

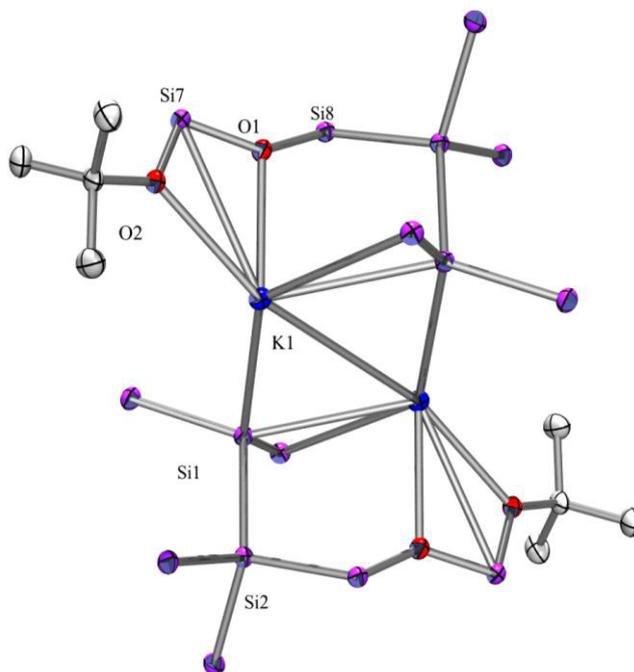


Abbildung 83: Kristallstruktur von **64**. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

Tabelle 32: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von **64**.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
K(1)-O(1)	2.7570(10)
K(1)-O(2)	2.8488(10)
K(1)-Si(1)	3.4711(8)
K(1)-Si(7)	3.4917(6)
K(1)-K(1)#1	4.2165(8)
O(1)-K(1)-O(2)	53.77(3)
O(1)-K(1)-Si(1)	119.27(2)

III. Intermolekular durch Phenylgruppen stabilisiertes Kaliumsilanid **95**

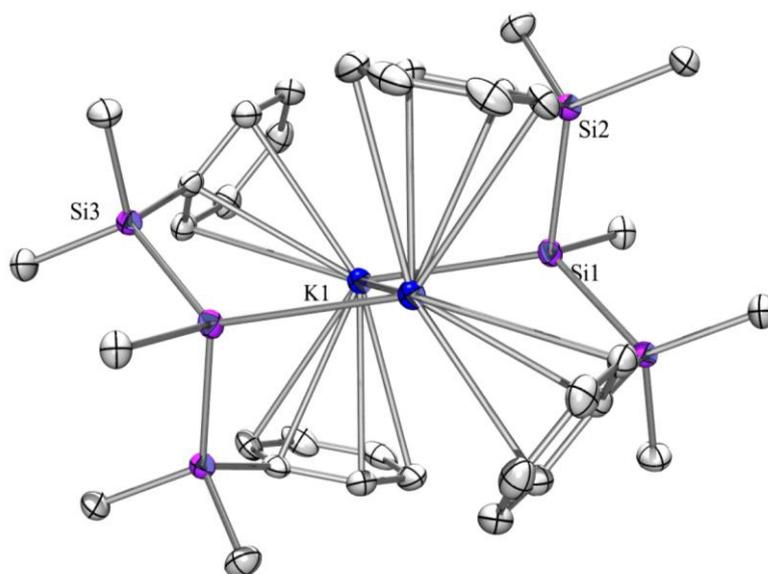


Abbildung 84: Kristallstruktur von **95**. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

Das in Abbildung 84 dargestellte Kaliumsilanid **95** zeigt das triklone Kristallsystem *P-1*. Durch die in Tabelle 33 zusammengefassten, ausgewählten Bindungsdaten ist zu sehen, dass keiner dieser Werte außerhalb eines zu erwartenden Bereichs liegt. Bei der Bildung des Kaliumsilanids **95** kommt es zur Dimerisierung, wodurch die Kaliumatome neben den K-Si Wechselwirkungen durch die Phenylgruppen der zweiten Einheit stabilisiert werden.

Tabelle 33: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von 95.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
K(1)-Si(1)	3.3783(10)
Si(1)-K(1)#2	3.8309(11)
K-C (ø)	3.241
Si(2)-Si(1)-K(1)	112.40(3)
K(1)-Si(1)-K(1)#2	79.107(18)

2.5. Oligosilanylphenylene & -heteraphane

Silylphenylene, die als Strukturmerkmal einen zweifach silylsubstituierten Benzolring aufweisen (Abbildung 85), erfreuen sich schon seit den 80er Jahren zunehmender Aufmerksamkeit. Neben der grundlegenden Synthese, stehen vor allem Untersuchungen im Hinblick auf optische Eigenschaften, thermisches Verhalten und elektrochemische Charakteristika sowie die kommerzielle Anwendbarkeit solcher Systeme im Mittelpunkt des Interesses.

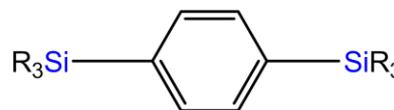


Abbildung 85: Allgemeine Struktur von Silylphenylenen

So gelang etwa die Synthese und anschließende Untersuchung der optischen Eigenschaften von 1,4-Bis(hypersilyl)benzol¹¹⁴, 1,4-Bis(cyclohexasilanyl)benzol^{115,116} sowie einigen silylsubstituierten Anthracenderivaten.¹¹⁷ Das thermische Verhalten hingegen wurde anhand von Benzobis(tetraethylidisilacyclobuten)¹¹⁸ erforscht, das auf Grund der Anwesenheit viergliedriger Ringe im Molekül mit der darin enthaltenen Si-Si Bindung eine relative hohe Ringspannung aufweist, die wiederum zu sehr hoher, interessanter Reaktivität führt.

Bei der Erforschung der kommerziellen Anwendbarkeit standen meist konjugierte Polymere sowie die Untersuchung und in weiterer Folge auch die gezielte Beeinflussung der Eigenschaften dieser Materialien im Vordergrund.¹¹⁹ So können Polymere, die alternierend aus Organosiliciumeinheiten und π -Systemen aufgebaut sind, als organische elektrolumineszente Verbindungen,¹²⁰ Chromophore,¹²¹ Halbleiter- oder auch hitzeresistente Materialien, eingesetzt werden, da sich vor allem auf Grund der σ - π Konjugation der Si- zu den π -Einheiten außergewöhnliche Eigenschaften ergeben.¹²²

Abgesehen von der kommerziellen Anwendbarkeit liegt diesem Thema natürlich auch ein gewisses Maß an akademischem Interesse zugrunde.

So konnten z.B. sowohl eine radikalische Disilachinodimethanverbindung als auch eine Disilachinodimethanverbindung mit exocyclischer Si=C Bindung synthetisiert und untersucht werden.¹²³

Neben den Phenyleneen wurden in weiterer Folge auch Silylheteraphane hergestellt und erforscht. Silylheteraphane bestehen aus einer aromatischen

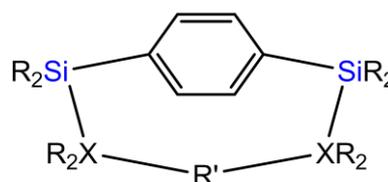


Abbildung 86: Allgemeine Struktur von Silylheteraphanen.

X = C, Si, ...,

R' = verknüpfende Einheit

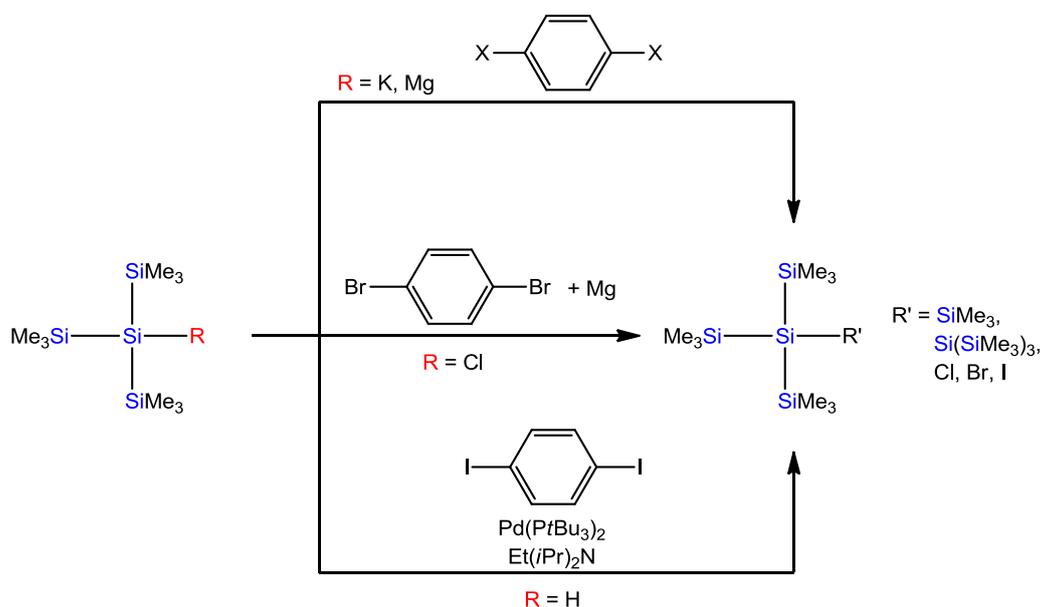
Einheit, typischerweise einem Benzolring, der durch eine zumindest α,ω -silylsubstituierte, kettenförmige Einheit überbrückt ist, wodurch sich ansa-Verbindungen ergeben (Abbildung 86). Diese Verbindungen zeigen auf Grund ihrer Strukturmerkmale z. T. sehr spezielle Eigenschaftsmerkmale und Reaktivität, die sich sowohl aus der Anwesenheit eines aromatischen π -Systems als auch, vor allem bei geringer Kettenlänge, aus der Krümmung der aromatischen Einheit ergeben.¹²⁴ Besonders durch „through-bond“-Wechselwirkungen der Si-Si Bindungen mit den aromatischen π -Systemen und der daraus folgenden „ σ - π -Mischung“ können einzigartige Charakteristika dieser Materialien herbeigeführt werden.¹²⁵ Eine weitere Möglichkeit zur gezielten Beeinflussung der chemischen und physikalischen Eigenschaften ist das Einbringen einer oder mehrerer zusätzlicher aromatischer Einheiten in das molekulare Grundgerüst, wodurch sich spezielle Eigenschaften aus den Wechselwirkungen der isolierten π -Systeme ergeben, die sowohl über Bindungen als auch räumlich stattfinden können.¹²⁶ Eine erneute, gezielte Beeinflussung dieser Wechselwirkungen kann anschließend z. B. durch das Einbringen von Übergangsmetallen, wie es im Falle von Chrom¹²⁷ und Molybden¹²⁸ gelang, herbeigeführt werden. Aufgebaut wurden diese Verbindungen ausgehend von den jeweiligen Bis(benzol)metallkomplexen, deren aromatische Einheiten durch die jeweiligen kettenförmigen Spacer überbrückt wurden.

Der Grund warum dieses Thema nun Eingang in diese Arbeit fand, war die Fragestellung, ob solche Silylphenylene bzw. -heteraphane ein Einbringen der in dieser Arbeit verwendeten Elemente der Seltenen Erden erlauben und welche Eigenschaften solche Lanthanidkomplexe zeigen würden.

Zum Aufbau solcher Systeme wird hier allerdings eine alternative Synthesestrategie gewählt, wobei nicht wie oben beschrieben ausgehend von aromatischen Metallkomplexen durch Substitution am Aromaten die jeweiligen überbrückenden Einheiten eingebracht werden, sondern im ersten Schritt die Silylphenylene –und heteraphane synthetisiert werden. Die darauffolgende Überführung der Silylverbindungen in Silanide sollte anschließend den Aufbau der gewünschten Verbindungen durch Umsetzung mit elektrophilen Lanthanidreagenzien erlauben.

Anfängliche Reaktionen, in denen zwei Hypersilylgruppen durch Umsetzungen mit 1,4-Dihalogenbenzolverbindungen über das aromatische System verbrückt werden sollten, führen ausschließlich zur Bildung von Oligosilanylnebenprodukten (Schema 76). Weder die Verwendung von Kalium- bzw. Magnesiumsilaniden noch die Reaktion von Hypersilylchlorid mit dem in situ generierten aromatischen Grignard-Reagenz liefern das

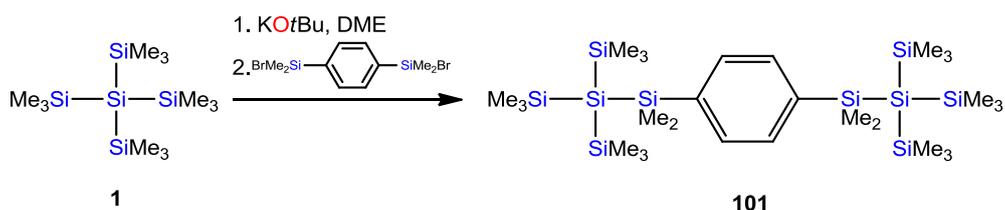
gewünschte Produkt. Die Pd-katalysierte Reaktion von Diiodbenzol¹²⁹ mit dem entsprechenden Silan führt lediglich zur Bildung von Hypersilyliodid und zeigt keine Anzeichen der gewünschten Produktbildung (Schema 76).



Schema 76: Versuche zur Herstellung von 1,4-Bis(hypersilyl)benzenen.

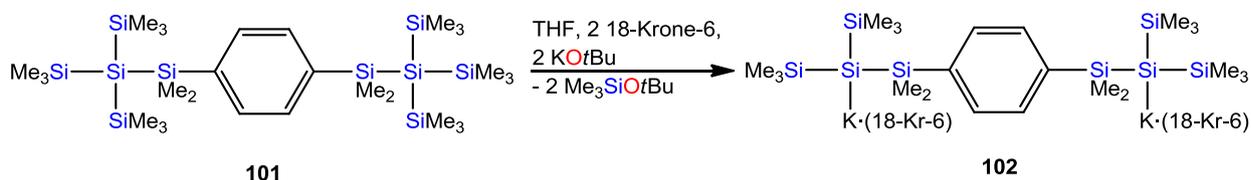
Erst durch die zweifache Einführung einer Dimethylsilylgruppe in 1,4-Position des aromatischen Systems und anschließender Bromierung der Silylgruppe¹³⁰ wird eine zweifach silylsubstituierte, aromatische und elektrophile Spezies zugänglich, die den Aufbau komplexerer Silylphenylene erlaubt.

Durch Umsetzung des 1,4-Dibromdimethylsilylbenzols mit Hypersilylkalium kann unter einfacher Salzeliminierung ein Silylphenylen erzeugt werden, das zwei Neopentasilan-Einheiten über ein aromatisches System verbrückt (Schema 77, **101**).



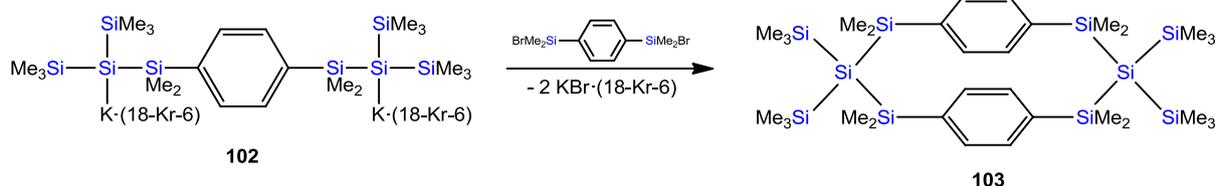
Schema 77: Synthese von Oligosilylphenylen **101**.

Durch erneute Reaktion von **101** mit KO*t*Bu kann, zumindest in Anwesenheit von 18-Krone-6, durch Abspaltung zweier terminaler TMS-Gruppen ein α,ω -Dikaliumsilylphenylendiid selektiv erzeugt werden (Schema 78, **102**).



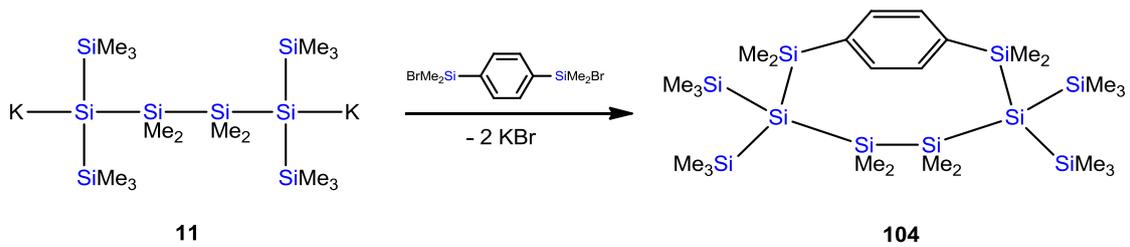
Schema 78: Überführung von Oligosilylphenylen **101** in α,ω -Dikaliumsilylphenylendiid **102**.

Silanid **102** bietet nun wiederum den Zugang zu weiteren Reaktionen mit elektrophilen Reagenzien, wodurch sowohl zunehmend komplexere und beliebig funktionalisierte Silylphenylene als durch Cyclisierungen generierte Silylheteraphane aufgebaut werden können. Die Umsetzung von **102** mit einem weiteren Äquivalent der dibromierten Silylphenylenspacerverbindung liefert das [3.3]Silaparacycloheteraphan **103** (Schema 79).

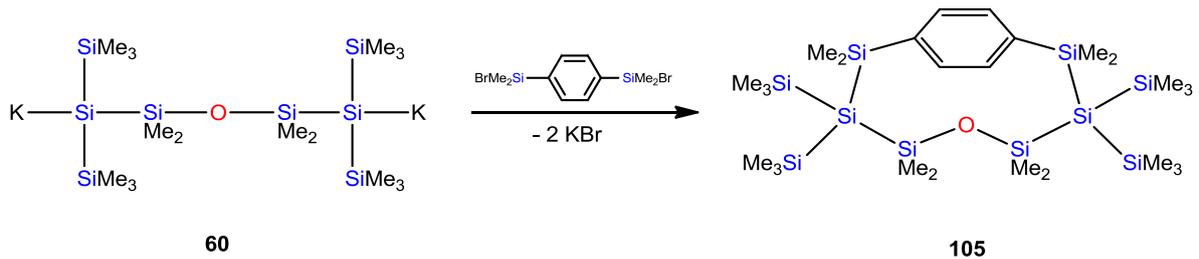


Schema 79: Synthese von [3.3]Silaparacycloheteraphan **103**.

Eine alternative Route zu Silylheteraphanen ist durch die Umsetzung von Oligosilyldianionen mit der dibromierten Silylphenylenspacerverbindung 1,4-(BrMe₂Si)₂C₆H₄ gegeben. Sowohl Oligosilanide als auch Oligosiloxanide stellen geeignete Ausgangsverbindungen zur Synthese der entsprechenden Heteraphankomplexe dar. Die Umsetzung des linearen α,ω -Dikaliumsilylendiids **11** mit 1,4-(BrMe₂Si)₂C₆H₄ liefert Silylheteraphan **104** (Schema 80). Die analoge Reaktion des α,ω -Dikaliumsilyloxyandiids **60** resultiert in der Bildung des Oxasilylheteraphans **105** (Schema 81).

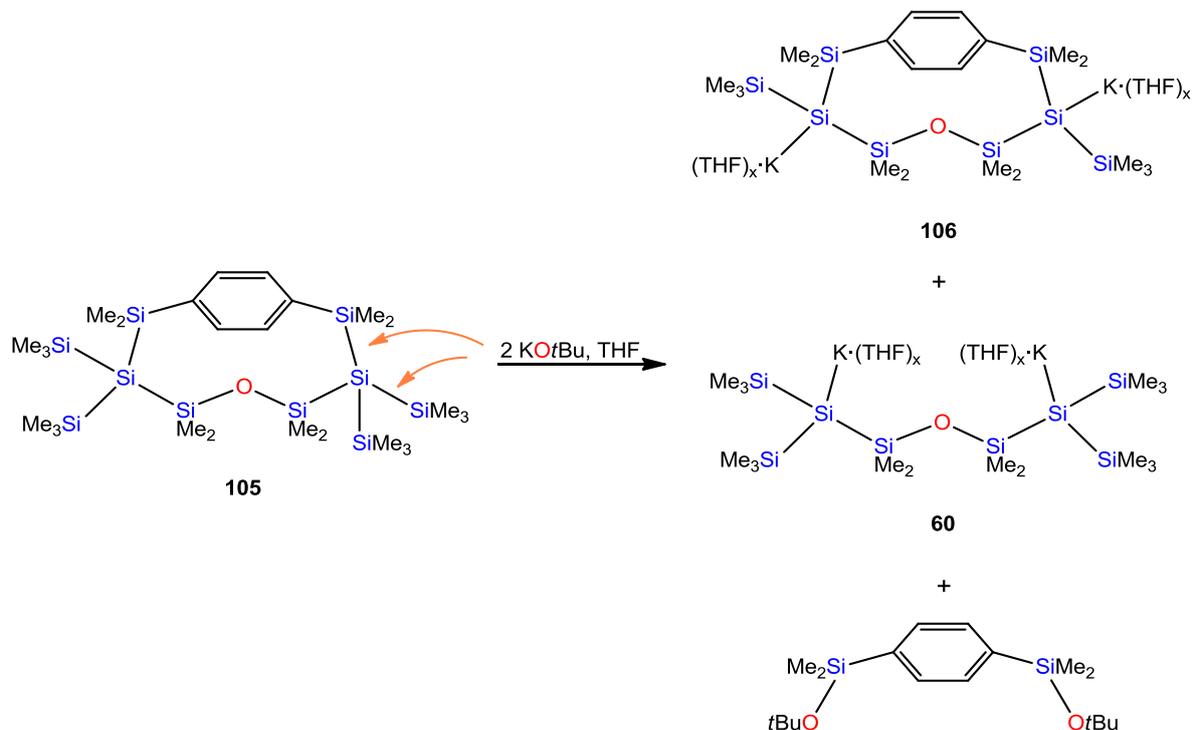


Schema 80: Herstellung von Silylheteraphan 104.



Schema 81: Synthese von Oxasilylheteraphan 105.

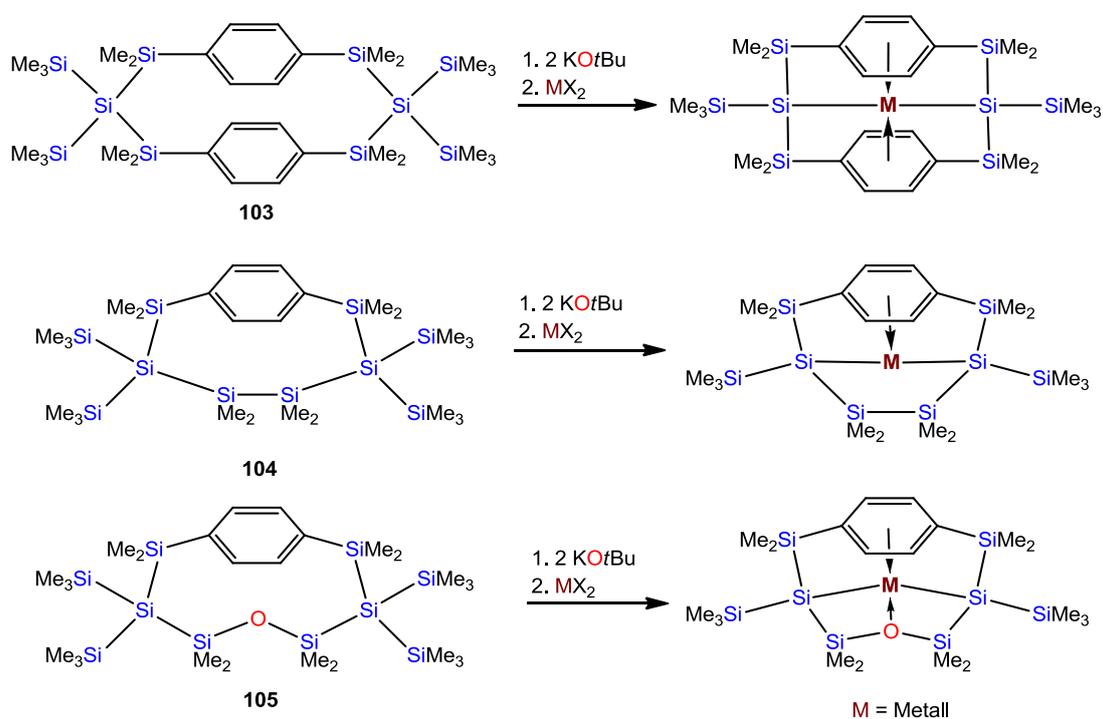
Auf Grund der Anwesenheit exocyclischer TMS-Gruppen in **103**, **104** und **105** sollten diese Verbindungen eine abermalige Erzeugung zweifach silylanionischer Funktionen mit Hilfe von KO t Bu zulassen.



Schema 82: Umsetzung von Oxasilylheteraphan 105 mit 2 Äq. KO t Bu.

Anhand von Oxasilylheteraphan **105** kann in der Umsetzung mit KO*t*Bu die Bildung der dianionischen Verbindung **106** beobachtet werden (Schema 82). Allerdings verläuft diese Umsetzung nicht selektiv. Neben der gewünschten Abspaltung der TMS-Gruppen wird die Silylphenyleneinheit durch eine Ringöffnungsreaktion abgespalten. Dies führt sowohl zur Bildung des gewünschten Dikaliumcyclosilandiids **106** als auch zu Dikaliumsiloxandiid **60** sowie zu den Silylethernebenprodukten Me₃SiOtBu bzw. 1,4-(*t*BuOMe₂Si)₂C₆H₄.

Sollte es in zukünftigen Experimenten mittels optimierter Synthesebedingungen gelingen durch selektive Abspaltung der TMS-Gruppen dianionische Silylheteraphane zu erzeugen, könnten diese durch Umsetzungen mit elektrophilen Verbindungen, vor allem der Lanthanide, aber auch von Übergangsmetall- oder Hauptgruppenverbindungen, einen einfachen Zugang zu intramolekular koordinierte Heteraphan-Metall-Komplexen bilden. Die Wechselwirkungen der jeweiligen Metalle mit den aromatischen Einheiten und/oder anderer eingebetteter Funktionalitäten (wie z.B. der Sauerstoff-Funktionen in Oxacycloheteraphan **105**) sollten zur Erhöhung der Produktstabilität beitragen (Schema 83).



Schema 83: Mögliche Synthese von intramolekular koordinierten Heteraphan-Metall-Komplexen.

2.5.1. Röntgenkristallstrukturanalyse

I. 3,3,7,7-Tetrakis(trimethylsilyl)octamethylsila[3.3]paracyclophan 103

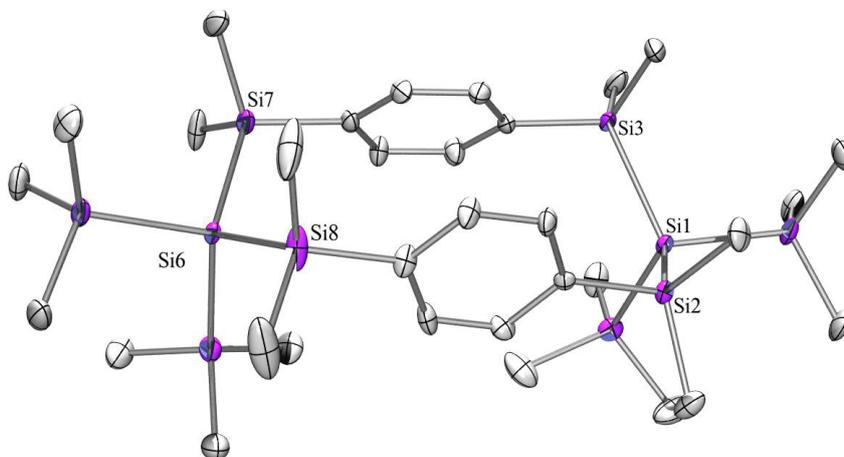


Abbildung 87: Kristallstruktur von **103**. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

In Abbildung 87 ist die Struktur des [3.3]Silaparacycloheteraphans **103** im Festkörper gezeigt. Trotz der Bildung einer cyclischen Struktur kommt es auf Grund der Ringgröße zu keiner wesentlichen Krümmung der aromatischen Einheiten.

Für **103** wird ein monoklines Kristallsystem mit der Raumgruppe P2(1)/c gefunden. Tabelle 34 zeigt eine Zusammenfassung ausgewählter Bindungsdaten, wobei sich alle gefundenen Werte für die jeweiligen Bindungstypen in einem zu erwartenden Bereich bewegen.

Tabelle 34: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von **103**.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Si(1)-Si(3)	2.350(3)
Si(1)-Si(5)	2.355(3)
Si(2)-C(14)	1.884(8)
Si(3)-Si(1)-Si(2)	109.29(9)
Si(7)-Si(6)-Si(8)	112.73(10)
Si(1)-Si(3)-C(4)-C(3)	103.7(5)
Si(1)-Si(2)-C(10)-C(11)	69.8(5)

II. 5-oxa-3,3,7,7-tetrakis(trimethylsilyl)octamethylcyclasilacycloheteraphan 105

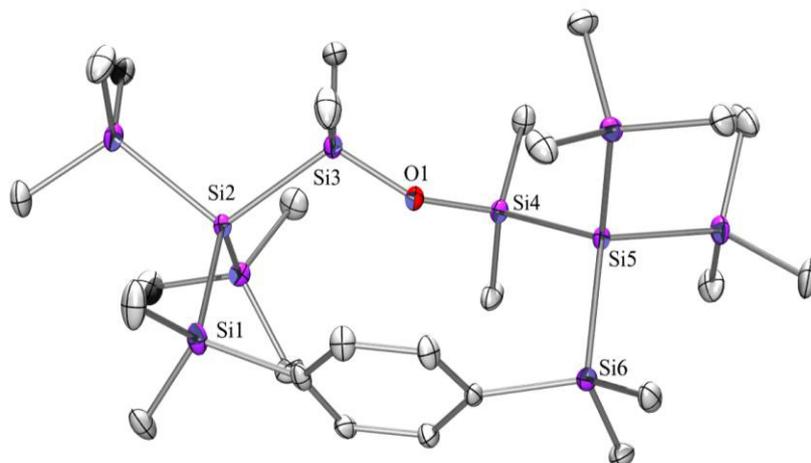


Abbildung 88 Kristallstruktur von **105**. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome nicht angezeigt.

Abbildung 88 zeigt die graphische Darstellung der Röntgenkristallstrukturanalyse des Oxasilaheteraphans **105**. Im Gegensatz zu [3.3]Silaparacycloheteraphan **103** zeigt Oxasilaheteraphan **105** eine leichte Krümmung der aromatischen Einheit, die sich aus den unterschiedlichen Ringgößen der beiden Heteraphane ergibt. Während **103** eine vierzehngliedrige Struktur aufweist, bildet **105** ein wesentlich kleineres elfgliedriges Ringsystem.

Ebenso wie bei **103** wird für **105** ein monoklines Kristallsystem mit der Raumgruppe P2(1)/c gefunden. Die in Tabelle 35 zusammengefassten Bindungsdaten liegen allesamt in einem normalen Bereich.

Tabelle 35: Ausgewählte Bindungsdaten zur Kristallstruktur von **105**.

Bindung	Bindungslänge [Å] bzw. -winkel [°]
Si(1)-Si(2)	2.3685(19)
Si(2)-Si(3)	2.3579(18)
Si(3)-O(1)	1.641(3)
Si(4)-O(1)-Si(3)	153.7(2)
Si(1)-Si(2)-Si(3)-O(1)	69.77(16)
Si(1)-C(4)-C(5)-C(6)	161.3(4)
Si(6)-C(1)-C(6)-C(5)	-162.2(4)

2.6. Zusammenfassung und Ausblick

Den Kern dieser Arbeit bilden Studien zu Oligosilyllanthaniden, wobei neben der Oxidationsstufe +3, der Fokus vor allem auf Verbindungen der Seltenerdmetalle im Oxidationszustand +2 lag. Zu Beginn der Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich Kaliumsilanide in Kombination mit Lanthanidiodiden unter geeigneten Reaktionsbedingungen hervorragend zum Aufbau der gewünschten Verbindungen eignen. Zur gezielten Beeinflussung der Reaktivität dieser Verbindungen, wurde zusätzlich ein Augenmerk auf das Design der Oligosilylprecursormaterialien gelegt. Die erfolgreiche Funktionalisierung der Silylliganden mit Lewis-basischen Einheiten erlaubte im Anschluss die Synthese intramolekular koordinierter Lanthanidsysteme. Die Entwicklung geeigneter Synthesemethoden und der damit verbundene Zugang zu Oligosilyllanthaniden bot die Möglichkeit zur qualitativen Untersuchung dieser Verbindungen. Hierbei standen sowohl die Reaktivität als auch spektroskopische sowie magnetische Eigenschaften und röntgenkristallographische Analysen im Mittelpunkt des Interesses. Neben den diamagnetischen Ytterbiumkomplexen gelang es paramagnetische Samariumsilanide NMR spektroskopischen Analysen zu unterziehen sowie Fluoreszenzmessungen und Untersuchungen der magnetischen Charakteristika mit Hilfe von SQUID-Magnetometrie ausgewählter Europiumsilanide durchzuführen. Durch theoretische Betrachtungen der Oligosilyllanthanide konnten nicht nur die experimentellen Beobachtungen (wie z.B. der stark ausgeprägte silylanionische Charakter der Oligosilyllanthanide) bestätigt, sondern ein umfassendes Bild der Oligosilyllanthanide geliefert werden, das zu einem besseren Verständnis der Natur der Si-Ln Bindung beiträgt.

Summa summarum gelang im Zuge dieser Arbeit die Synthese, Charakterisierung und Untersuchung neuer, durch Silylliganden stabilisierter, Lanthanidverbindungen, wobei die Aufmerksamkeit neben einigen Verbindungen im Oxidationszustand +3, vor allem Komplexen der Oxidationsstufe +2 galt. Die dafür verwendeten Silylliganden wurden nach der Entwicklung geeigneter Synthesemethoden gezielt zur Beeinflussung der Reaktivität der Oligosilyllanthanide designt. Hierbei konnten unterschiedlich funktionalisierte Silylverbindungen generiert werden, darunter verschiedenste Oligosiloxane, -siloxanide, -silylphenylene, -silylheteraphane sowie Silyltriflate und Kaliumsilanide, die frei von etherischen Lösungsmitteln sind und sich in unpolarer Koordinationssphäre befinden.

Durch die Entwicklung dieser breiten Palette an funktionalisierten Oligosilanen wurde der Grundstein für zukünftige Experimente in einem weiten Betätigungsfeld geschaffen. Sowohl die Synthese weiterer Verbindungen der Seltenerdmetalle in speziellen Oxidationsstufen, als auch der gezielte Einsatz dieser Silylprecursormaterialien zur Stabilisierung ausgewählter Übergangsmetalle sowie Hauptgruppenelemente wären von Interesse. So könnten vor allem die funktionalisierten Silylprodukte durch intramolekulare Koordination in Metallkomplexen zu außergewöhnlichen Eigenschaften führen.

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Reaktionen sauerstoff- bzw. hydrolyseempfindlicher Verbindungen wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Hierfür wurde eine stickstoffbefüllte Glove-Box der Firma MBraun sowie Schlenk-Technik verwendet. Alle eingesetzten Glasapparaturen wurden vor Benutzung zur Entfernung der Restfeuchtigkeit evakuiert, mit einer Heißluftpistole erhitzt und nach dem Erkalten mit Stickstoff geflutet, der mit Hilfe eines Verdampfers aus flüssigem Stickstoff gewonnen und zur Trocknung über Phosphorpentoxid geleitet wurde. Diese Prozedur wurde zwei- bis dreimal wiederholt.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit Hilfe einer Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma Innovative Technology¹³¹ bzw. mittels geeigneter Trockenmittel getrocknet.

Nachfolgende Chemikalien wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigungsschritte verwendet:

- *Sigma Aldrich*: Antimon(III)chlorid, Bismuth(III)bromid, Tri-*tert*-butylphosphin, Gallium(III)chlorid, 1,4-Dibrombenzol, Chlordimethylsilan, 2,6-Dichlorpyridin, 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, Thulium(II)iodid, 1,2-Diiodethan, Zirkonocendichlorid, Hafnocendichlorid, Tris(pentafluorphenyl)boran, Chlortrimethylsilan, 18-Krone-6, Benzophenon, Bromethan, Zinn(II)chlorid, Zink(II)chlorid, Methoxymethylchlorid, n-Butyllithium (2.5 M in Hexan).
- *VWR*: Kalium-*tert*-butanolat.
- *PPM Pure Metals*: Germanium (Pulver).
- *ABCR*: Indium(III)chlorid, Trimethylphosphin.
- *Smart elements*: Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium Thulium, Ytterbium, Lutetium (Metallstücke).

Die folgenden Substanzen wurden nach bekannter Literaturvorschrift hergestellt und nach Möglichkeit mit Hilfe von NMR Spektroskopie auf ihre Reinheit überprüft:

Tetrakis(trimethylsilyl)silan,¹³² Tris(trimethylsilyl)silylkalium,⁹ Decamethyl-2,2,5,5-tetrakis(trimethylsilyl)hexasilan,¹³³ 1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)-2,2,3,3-tetramethyltetrasilan-1,4-diylidikalium,¹⁰ Octamethyl-2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)pentasilan,⁹ 1,1,3,3-Tetrakis(trimethylsilyl)dimethyltrisilan-1,3-diylidikalium,⁹ Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]magnesium,¹³⁴ 2-Magnesa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan,⁸¹ N,N-Diethylamino-phosphordichlorid,¹³⁵ 1-Magnesa-2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)dimethylcyclotetrasilan,⁸¹ Bis[tri-*tert*-butylphosphin]palladium,¹³⁶ Tris(trimethylsilyl)ethylsilan,⁹ Tris(trimethylsilyl)-chlorsilan,¹³⁷ *p*-Dilithiobenzen,¹³⁸ 6-Magnesa-1,4-bis(trimethylsilyl)hexamethylbicyclo[2.2.1]hexasilan,⁸¹ 7-Magnesa-1,4-bis(trimethylsilyl)octamethylbicyclo[2.2.1]-1,2,3,4,5,6-hexasilaheptan,¹³⁹ Samarium(II)iodid,¹⁴⁰ Ytterbium(II)iodid,¹⁴⁰ Europium(II)iodid,¹⁴⁰ 1,4-Bis(bromdimethylsilyl)benzol,¹³⁰ Tris(trimethylsilyl)silatransylsilan,¹⁶ Bis(trimethylsilyl)silatransylsilylkalium,¹⁶ Decamethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)hexasilan,¹⁰ 1-Chlor-heptamethyl-3,3-bis(trimethylsilyl)tetrasilan,⁷⁷ Tris(trimethylsilyl)-methoxysilan,^{141,142} 2-Methoxy-1,1,2,2-tetrakis(trimethylsilyl)disilylkalium,⁷⁸ Tris(trimethylsilyl)silocanylsilan,⁷³ Germaniumdibromid·Dioxan,¹⁴³ 1,1,2,3,3-Pentamethyl-1,3-diphenyl-2-dimethylphenylsilyltrisilan,¹⁰⁶ *tert*-Butyldimethylsilyltris(trimethylsilyl)silan,¹¹² Triisopropylsilyltris(trimethylsilyl)silan,¹⁸ Kaliumgraphit (C₈K).¹⁴⁴

3.2. Analysenmethoden

3.2.1. NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurde ein Gerät des Typs *VARIAN INOVA 300* verwendet (¹H: 299.949 MHz; ¹³C 75.4294 MHz; ³¹P: 121.420 MHz; ²⁹Si: 59.5866 MHz). Die bei den Experimenten verwendeten deuterierten Lösungsmittel und deren Deuteriumresonanz dienten der Frequenzstabilisierung. Zur Referenzierung wurde entweder eine D₂O-Kapillare oder deuterierte Lösungsmittel verwendet. Die erhaltenen ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-Messwerte wurden relativ zu Tetramethylsilan sowie die ³¹P-Messwerte relativ zu H₃PO₄ (85% (Aq)) in ppm angegeben.

Zur Aufnahme der 1D-¹H, -¹³C, -³¹P, -¹H-NOESY sowie der 2D-gCOSY (¹H-¹H), -gHSQC (¹H-¹³C) und -gHMBC (¹H-²⁹Si) Spektren wurden die Standard-Experimente und deren Pulssequenzen verwendet, die durch die Software VNMRJ (Version 2.2 Revision D – Sept. 24, 2008, INOVA) bereitgestellt werden.

Außerdem wurde zur Aufnahme der 1D-²⁹Si-NMR Spektren bzw. zur Verringerung der ²⁹Si-NMR-Messzeit eine *INEPT* Pulssequenz verwendet.¹⁴⁵

3.2.2. Schmelzpunkt

Zur Schmelzpunktbestimmung fand ein Gerät der *Firma Stuart Scientific Modell Schmelzpunkt SMP10-Instrument* Verwendung.

3.2.3. Einkristallröntgenstrukturanalyse

Zur Aufnahme der Röntgenkristallstrukturen wurde ein Diffraktometer des Typs *BRUKER-AXS SMART APEX CCD* mit Graphit-monochromierter Mo-K α -Strahlung (0.71073Å) verwendet. Die erhaltenen Messwerte wurden mit F^2_o reduziert, die Absorptionseffekte mittels SAINT¹⁴⁶ sowie SADABS¹⁴⁷ korrigiert und anschließend die Strukturen mit direkter Methode gelöst bzw. mit Hilfe von *full-matrix least-squares* Methode verfeinert.¹⁴⁸ Wenn nicht explizit anders vermerkt wurden alle Wasserstoffatome in berechneten Positionen unter Berücksichtigung der Standardbindungsängen und –winkel positioniert. Alle anderen Atome wurden anisotrop verfeinert

3.2.4. UV-VIS-NIR Spektroskopie

Zur Aufnahme der UV-VIS Lösungsspektren wurden definierte Mengen der jeweiligen Proben in Pentan gelöst, diese in eine Quarzküvette mit einer Schichtdicke von 1 cm überführt und mit einem Spektrometer des Typs *Perkin-Elmer Lambda 35* bzw. *Agilent Technologies Cary 60* vermessen.

Zur Messung des diffusen Reflexionsspektrums im UV-VIS-NIR Bereich wurde ein Spektrometer des Typs *Perkin-Elmer Lambda 950* mit einer integrierten Spectralon® Sphäre und einem R950 Photomultiplier für den UV-VIS sowie ein InGaAs Detektor für den NIR Bereich verwendet.

3.2.5. IR Spektroskopie

Zur Aufnahme des IR Spektrums fand ein Gerät des Typs *Bruker Alpha P IR Spektrometer* Verwendung.

3.2.6. Raman-Spektroskopie

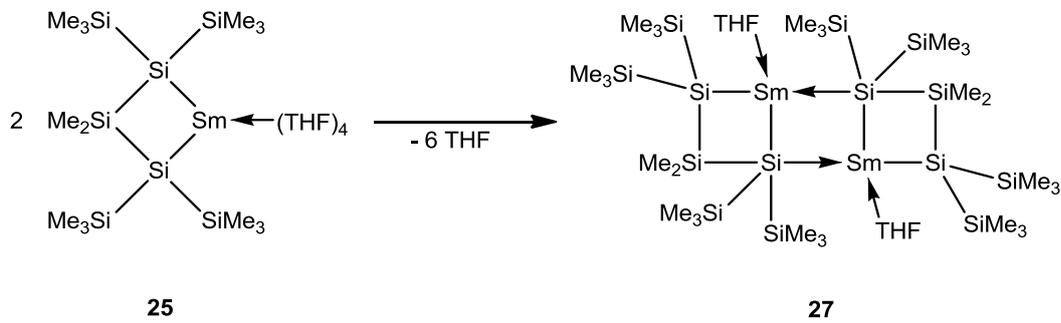
Zur Aufnahme der Raman Spektren wurde eine Ramanstation des Typs *Perkin-Elmer 400F* verwendet.

3.2.7. Fluoreszenz-Spektroskopie

Fluoreszenzmessungen wurden mit einem Fluoreszenz-Spektrometer des Typs *PerkinElmer LS55* bzw. einer Xenon-Blitzröhre als Lichtquelle aufgenommen.

3.3. Arbeitsvorschriften

3.3.1. Dinuklearer Sm^{II}-Komplex (**27**)

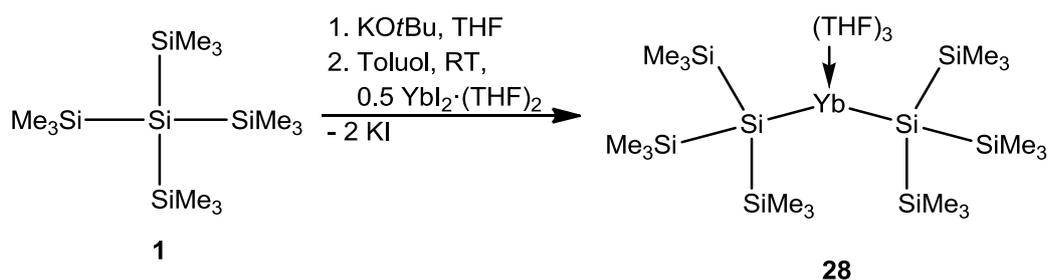


Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
25	845.86	0.012	1.00	0.010

Samariumcyclotetrasilan **25** wurde in 10 mL Pentan gelöst. Langsame Verdunstung des Lösungsmittels bei Raumtemperatur über mehrere Wochen lieferte **27** in Form tiefgrüner Kristalle.

Mp.: 170 – 173 °C.

3.3.2. Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]ytterbium·(THF)₃ (**28**)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
1	320.84	0.31	1.00	0.100
KOtBu	112.21	0.33	1.05	0.037
YbI ₂ ·(THF) ₂	571.07	0.16	0.52	0.089

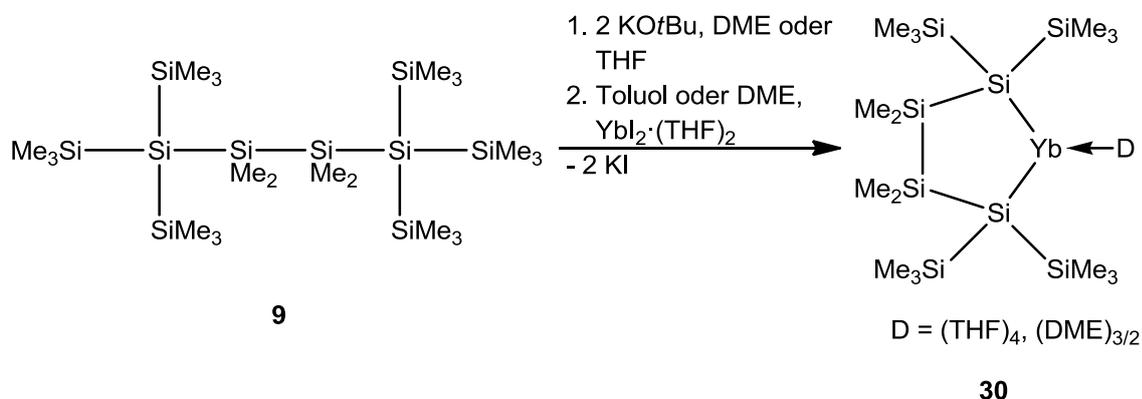
Durchführung:

Tetrakis(trimethylsilyl)silan **1** und KOtBu wurden in 2 mL THF gelöst. Nach vierstündiger Reaktion wurde NMR spektroskopisch vollständiger Umsatz zu Hypersilylkalium **6** festgestellt. THF wurde durch 4 mL Toluol ersetzt und die Lösung langsam und unter Rührung sowie Lichtausschluss zu YbI₂·(THF)₂, suspendiert in rund 4 mL Toluol, zugetropft. Die zuerst bräunliche Reaktionslösung verfärbte sich orange-braun. Nach 15 min. wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und zur Entfernung aller unlöslichen Bestandteile über Celit filtriert. Der Filtrationsrückstand wurde 3x mit wenig Pentan gewaschen. Durch Lagerung der Lösung bei -37 °C für 24 h wurde das Produkt in Form gelb-orange Kristalle abgeschieden.

Ausbeute: (**28**) [884.68]: 0.098g (71 %)

Mp.: 154-157 °C; NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 3.62 (bs, 12H, THF), 1.33 (bs, 12H, THF), 0.48 (s, 54H, SiMe₃). ¹³C: 68.2 (THF), 24.7 (THF), 6.3 (SiMe₃). ²⁹Si: -5.3 (²J_{Yb-Si} = 41.0 Hz, SiMe₃), -145.7 (¹J_{Yb-Si} = 729 Hz, SiYb).

3.3.3. 2,2,5,5-Tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylytterbiumcyclopentasilan·D [D = 4 THF, 1.5 DME] (30)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
9	611.61	0.20	1.00	0.122
KOtBu	112.21	0.41	2.05	0.046
YbI ₂ ·(THF) ₂	571.07	0.20	1.00	0.114

Durchführung:

Variante 1: **9** und KOtBu wurden in 2 mL THF gelöst. Nach zwölfstündiger Reaktion wurde NMR spektroskopisch vollständiger Umsatz zu Dikaliumsilandiid **11** festgestellt und anschließend THF durch 4 mL Toluol ersetzt. YbI₂·(THF)₂ wurde in 4 mL Toluol suspendiert. Anschließende tropfenweise Zugabe des Dikaliumsilandiids **11** führte zu einer orange-braunen Verfärbung der durch einen Niederschlag getrübbten Lösung. Die ²⁹Si- und ¹H-NMR spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte nach 15 min vollständige Umsetzung. Zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile wurde die Lösung über Celit filtriert und der Rückstand 3x mit wenig Toluol gewaschen. Nach erneuter Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt als dunkelorange Öl erhalten. Orange Kristalle wurden durch die Aufnahme des Produktes in Pentan und mehrtägiger Lagerung der Lösung bei -37 °C erhalten.

Ausbeute: (**30**) [926.71]: 91 % (NMR spektroskopische Bestimmung)

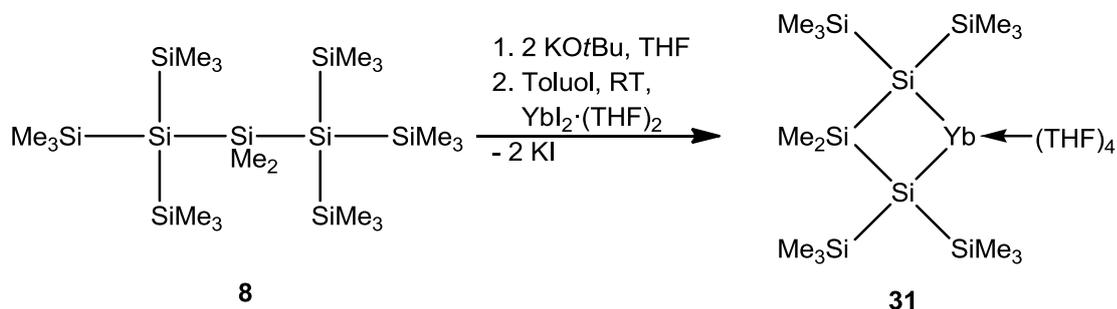
Si₂Yb←(THF)₄: Mp.: 146-148 °C. NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 3.57 (bs, 16H, THF), 1.38 (bs, 16H, THF), 0.76 (s, 12H, SiMe₂), 0.56 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 68.4 (THF), 25.3 (THF), 7.4 (SiMe₃), 2.0 (SiMe₂); ²⁹Si: -3.5 (²J_{Yb-Si} = 20.0 Hz) (SiMe₃), -30.5 (²J_{Yb-Si} = n. d.) (SiMe₂), -154.0 (¹J_{Yb-Si} = n. d. Hz) (SiYb); ²⁹Si (Reaktionslösung, C₆D₆): -3.3 (²J_{Yb-Si} = 21.1 Hz) (SiMe₃), -29.1 (³J_{Yb-Si} = n. d.) (SiMe₂), -163.9 (¹J_{Yb-Si} = 633 Hz) (SiYb).

Variante 2: Analog zu Variante 1 unter Verwendung von DME, sowohl bei der Herstellung von Dikaliumsilandiid **11** als auch in der Umsetzung von **11** mit YbI₂·(THF)₂. Zur Aufarbeitung wurde mit Pentan extrahiert.

Si₂Yb←(DME)_{3/2}: NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 3.26 (s, 9H, DME), 2.95 (s, 6H, DME), 0.67 (s, 12H, SiMe₂), 0.49 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 70.5 (DME), 59.7 (DME), 7.3 (SiMe₃), 1.8 (SiMe₂); ²⁹Si: -2.9 (²J_{Yb-Si} = 20.4 Hz) (SiMe₃), -29.8 (²J_{Yb-Si} = n. d.) (SiMe₂), -158.4 (¹J_{Yb-Si} = 656 Hz) (SiYb).

3.3.4. 2,2,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)dimethylytterbiumcyclotetrasilan·(THF)₄

(31)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
8	553.46	0.15	1.00	0.080
KOtBu	112.21	0.31	2.05	0.033
YbI ₂ ·(THF) ₂	571.07	0.15	1.00	0.083

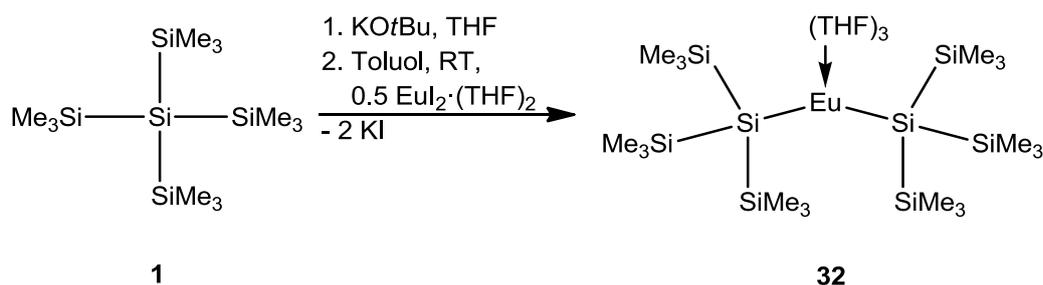
Durchführung:

Analog zur Durchführung von Verbindung **28** unter Verwendung von Oligosilan **8**. Nach Aufarbeitung wurde eine rote Pentanlösung erhalten, die auf ~2 mL konzentriert wurde, wobei die Bildung eines Niederschlags beobachtet werden konnte. Zugabe von wenigen Tropfen THF führte zur vollständigen Solvatisierung des Niederschlags. Einwöchige Lagerung der Lösung bei -37 °C gab das Produkt in Form roter Kristalle.

Ausbeute: (**31**) [868.56]: 0.047g (37 %)

Mp.: 139-140 °C. NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 3.73 (bs, Überschuss, THF), 1.58 (bs, Überschuss, THF), 1.17 (s, 6H, SiMe₂), 0.74 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 68.2 (THF), 25.6 (THF), 7.9 (SiMe₃), 3.2 (SiMe₂); ²⁹Si: -4.6 (²J_{Yb-Si} = 19.4 Hz, SiMe₃), -32.7 (²J_{Yb-Si} = n. d., SiMe₂), -136.9 (¹J_{Yb-Si} = n. d., SiYb).

3.3.5. Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]europium·(THF)₃ (**32**)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
1	320.84	0.31	1.00	0.100
KOtBu	112.21	0.33	1.05	0.037
EuI ₂ ·(THF) ₂	549.98	0.16	0.52	0.086

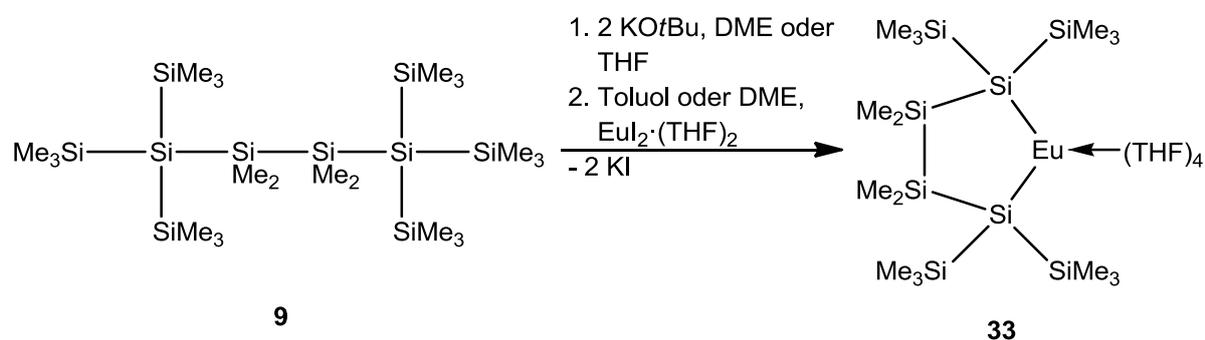
Durchführung:

Siehe Durchführung von Verbindung **28** unter Verwendung von EuI₂·(THF)₂. Durch mehrtägige Lagerung einer Pentanlösung bei -37 °C wurde das Produkt in Form gelb-oranger Kristalle erhalten.

Ausbeute: (**32**) [863.33]: 0.092g (68 %)

Mp.: 156-158 °C; NMR (C₆D₆, d₈-THF): δ in ppm: keine Signale detektiert.

3.3.6. 2,2,5,5-Tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyleuropiumcyclopentasilan·(THF)₄
(33)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
9	611.61	0.16	1.00	0.100
KOtBu	112.21	0.34	2.05	0.038
EuI ₂ ·(THF) ₂	549.98	0.16	1.00	0.090

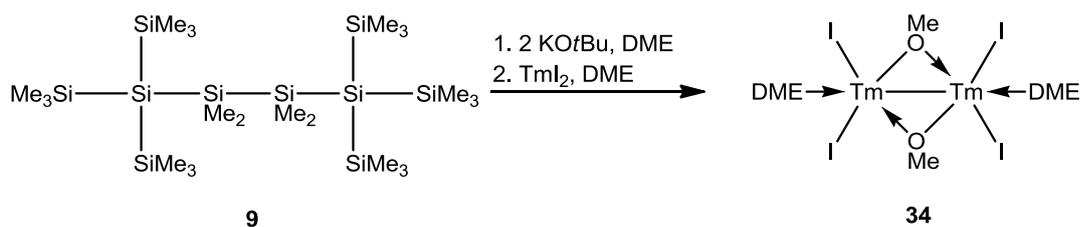
Durchführung:

Siehe Durchführung von Verbindung **30** unter Verwendung von EuI₂·(THF)₂. Durch mehrtägige Lagerung einer Pentanlösung bei -37 °C konnte das Produkt in Form gelber Kristalle isoliert werden.

Ausbeute: (**33**) [905.62]: 0.093 g (63 %)

Mp.: 117-120 °C; NMR (C₆D₆, d₈-THF): δ in ppm: keine Signale detektiert.

3.3.7. Methoxythulium(II)iodid·DME - Dimer (34)



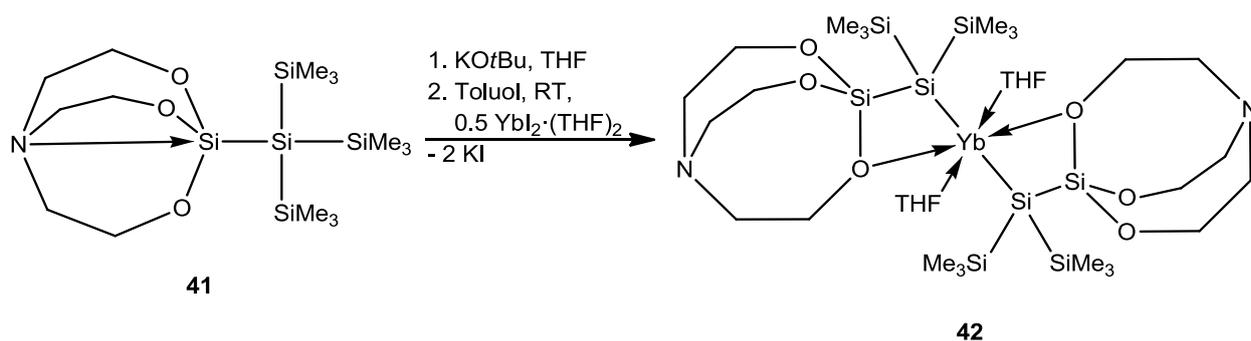
Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
9	611.61	0.16	1.00	0.100
KOtBu	112.21	0.34	2.05	0.038
TmI ₂	422.74	0.16	1.00	0.069

Durchführung:

TmI₂ wurde in 3 mL DME vorgelegt und für rund drei Stunden gerührt, wobei sich die Lösung zunehmend grün verfärbte. Anschließend wurde Dikaliumsilandiid **11** (hergestellt aus **9** und KOtBu in 2 mL DME und zusätzlich mit 6 mL Toluol versetzt) tropfenweise zugegeben. Hierbei konnte eine farbliche Veränderung der Reaktionslösung zu orange-braun beobachtet werden. Nach zwölfstündiger Rührung wurde das Lösungsmittel zum größten Teil entfernt und der Rückstand 3x mit Toluol extrahiert sowie zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile über Celit filtriert. Die Lagerung der Lösung bei -37 °C lieferte das Produkt in Form roter, kristalliner Platten.

Ausbeute: (**34**) [907.55]: < 10 mg

3.3.8. Bis[bis(trimethylsilyl)silatranylsilanyl]ytterbium·(THF)₂ (42)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
41	421.90	0.17	1.00	0.070
KOtBu	112.21	0.17	1.05	0.020
YbI ₂ ·(THF) ₂	571.07	0.08	0.50	0.047

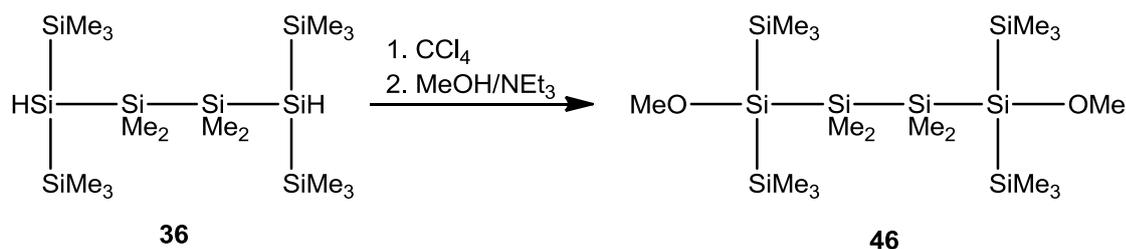
Durchführung:

Siehe Durchführung von Verbindung **28** unter Verwendung von Silatranylilan **41**. Nach Lagerung einer Pentanlösung für 48 Stunden bei -37 °C konnte das Produkt in Form eines gelben, kristallinen Feststoffs isoliert werden.

Ausbeute: (**42**) [1014.69]: 0.034 g (40 %)

Mp.: 157-158 °C. NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 3.86 (bs, 8H, THF), 3.69 (t, ³J_{H-H} = 4.9 Hz, 12H, OCH₂), 2.40 (t, ³J_{H-H} = 4.9 Hz, 12H, NCH₂), 1.45 (bs, 8H, THF), 0.63 (s, 36H, SiMe₃)
¹³C: 69.0 (THF), 61.0 (OCH₂), 52.2 (NCH₂), 25.3 (THF), 6.2 (SiMe₃); ²⁹Si: -2.5 (²J_{SiYb} = 30.4 Hz, SiMe₃), -25.9 (²J_{SiYb} = n. d., SiO₃), -177.0 (¹J_{SiYb} = n. d., SiYb).

3.3.9. 2,5-Dimethoxy-2,5-bis(trimethylsilyl)decaamethylhexasilan (**46**)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]	V [mL]
36	467.25	2.53	1.00	0.889	-
CCl ₄	153.82	31.1	12.3	4.78	3
MeOH	32.04	12.4	4.90	0.396	0.5
NEt ₃	101.19	7.17	2.83	0.726	1

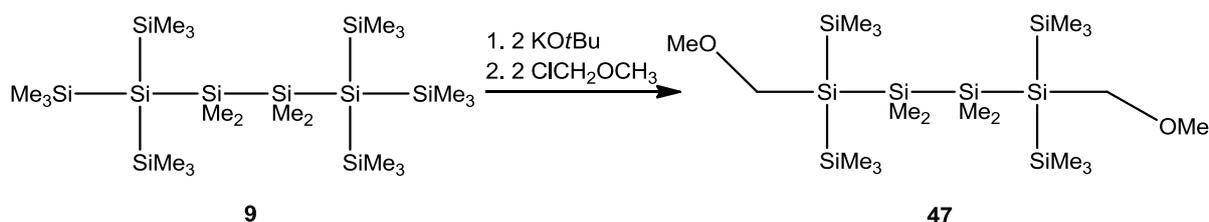
Durchführung:

Oligosilan **36** wurde zusammen mit CCl₄ in Pentan 48 Stunden gerührt. Nach NMR spektroskopischer Überprüfung zur Reaktionskontrolle wurden zuerst zügig Triethylamin sowie 10 mL DME und anschließend Methanol tropfenweise zugegeben, wobei sofort die Bildung eines voluminösen Niederschlages zu beobachten war. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand 3x mit Pentan extrahiert und zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile über Celit filtriert. Anschließend Entfernung des Lösungsmittels lieferte das Produkt in Form einer farblosen Flüssigkeit.

Ausbeute: (**46**) [527.30]: 0.843 g (84 %)

NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 3.30 (s, 6H, OCH₃), 0.48 (s, 12H, SiMe₂), 0.29 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 55.8 (CH₃O), 1.2 (SiMe₃), -2.2 (SiMe₂); ²⁹Si: 9.4 (SiO), -15.7 (SiMe₃), -37.3 (SiMe₂).

3.3.10. 2,5-Bis(methoxymethyl)-2,5-bis(trimethylsilyl)decaamethylhexasilan (47)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
9	611.61	0.41	1.00	0.250
KO <i>t</i> Bu	112.21	0.84	2.05	0.094
ClCH ₂ OCH ₃	80.51	0.83	2.00	0.067

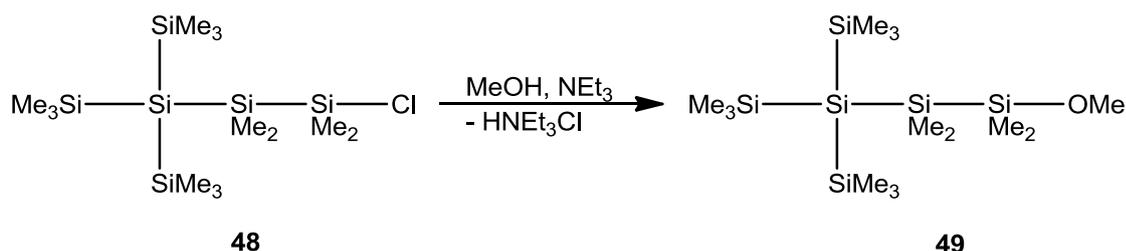
Durchführung:

Ausgehend von **9** und KO*t*Bu wurde Dikaliumsilandiid **11** in 2 mL DME hergestellt und die Vollständigkeit der Reaktion mittels NMR spektroskopischer Methoden überprüft. Anschließend wurde Methoxymethylchlorid in 2 mL DME vorgelegt und Dikaliumsilandiid **11** langsam und unter Rührung zugetropft, wobei die Bildung eines Niederschlages beobachtet werden konnte. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand dreimal mit Pentan extrahiert und zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile über Celit filtriert. Anschließende Entfernung des Lösungsmittels lieferte das Produkt in Form einer farblosen, öligen Flüssigkeit.

Ausbeute: (**47**) [555.36]: 0.208 g (92 %)

NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 3.47 (s, 4H, SiCH₂O), 3.15 (s, 6H, OCH₃), 0.48 (s, 12H, SiMe₂), 0.30 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 63.0 (CH₃OCH₂), 63.0 (CH₃OCH₂), 1.8 (SiMe₃), -1.2 (SiMe₂); ²⁹Si: -12.2 (SiMe₃), -34.8 (SiMe₂), -77.5 (SiCH₂OCH₃).

3.3.11. 1-Methoxy-3,3-bis(trimethylsilyl)heptamethyltetrasilan (49)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]	V [mL]
48	399.41	0.75	1.00	0.300	-
MeOH	32.04	24.7	33.0	0.792	1
NEt ₃	101.19	7.17	9.57	0.726	1

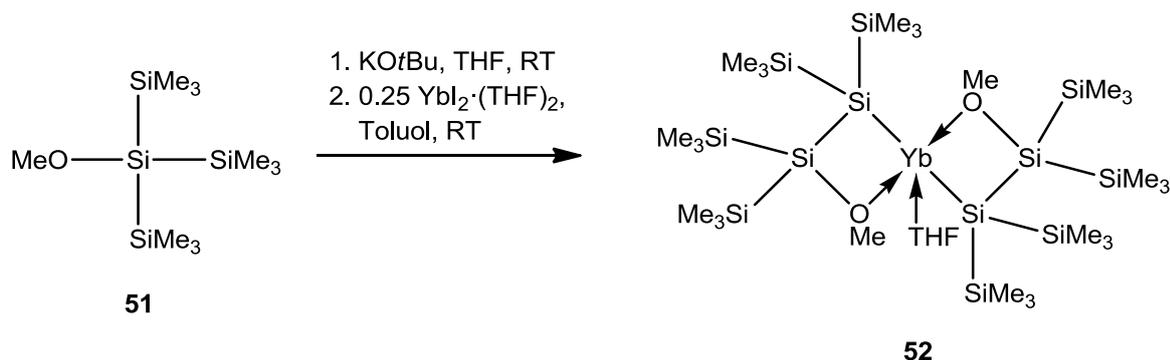
Durchführung:

Chlorsilan **48** wurde zusammen mit Triethylamin in 5 mL DME vorgelegt. Im Anschluss wurde Methanol portionsweise zugegeben (10 × ~0.1 mL). Sofort konnte die Bildung eines voluminösen Niederschlages beobachtet werden, der nach Entfernung des Lösungsmittels durch dreimalige Extraktion mit Pentan und anschließender Filtration abgetrennt wurde. Nach erneuter Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt in Form eines farblosen, halbfesten Feststoffs erhalten.

Ausbeute: (**49**) [395.00]: 0.296 g (99 %)

NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 3.23 (s, 3H, OCH₃), 0.34 (s, 6H, SiMe₂), 0.31 (s, 27H, SiMe₃), 0.25 (s, 6H, OSiMe₂); ¹³C: 49.7 (CH₃O), 2.8 (SiMe₃), -0.1 (OSiMe₂), -1.6 (SiMe₂); ²⁹Si: 17.7 (Me₂SiO), -9.6 (SiMe₃), -42.2 (SiMe₂), -133.0 (Si_q).

3.3.12. Bis[2-methoxy-1,1,2,2-tetrakis(trimethylsilyl)disilanyl]ytterbium·THF (**52**)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
HypOMe 51	278.69	0.36	1.00	0.100
KOtBu	112.21	0.36	1.00	0.040
YbI ₂ ·(THF) ₂	571.07	0.17	0.47	0.097

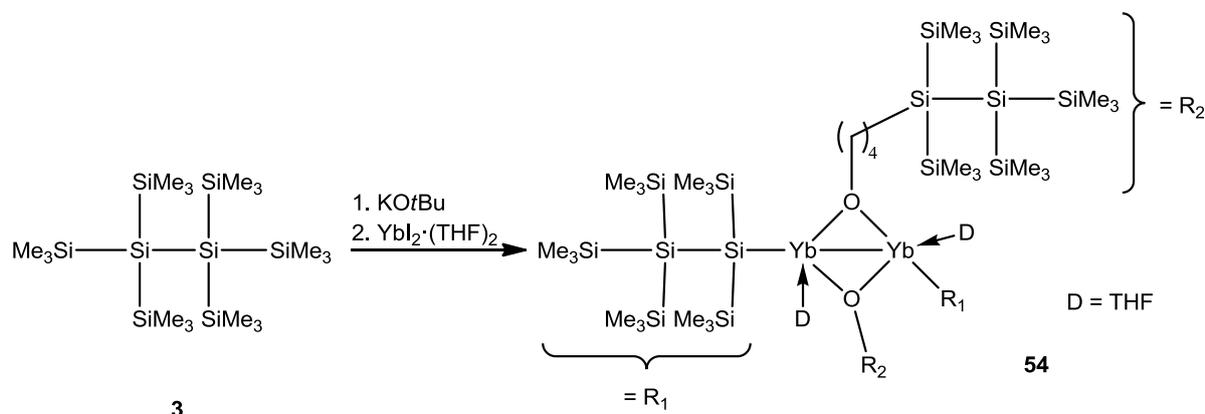
Durchführung:

Methoxytris(trimethylsilyl)silan **51** und KOtBu wurden in 1 mL THF gelöst. Nach fünf Stunden wurde NMR spektroskopisch vollständige Kaliumsilanidbildung festgestellt. THF wurde durch 2 mL Toluol ersetzt. YbI₂·(THF)₂ wurde in 2 mL Toluol suspendiert und die Kaliumsilanidlösung tropfenweise, unter Rührung und unter Lichtausschluss zugegeben, wobei es augenblicklich zu einer orange-gelben Verfärbung kam. Nach zwölfstündiger Rührung zeigte die NMR spektroskopische Reaktionskontrolle saubere Produktbildung. Zur Isolierung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit je 5 mL Pentan extrahiert. Zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile wurde über Celit filtriert. Die erhaltene gelbe Lösung wurde im Vakuum auf rund 6 mL eingeeengt und anschließend bei -37 °C gelagert, wobei sich das Produkt in Form kristalliner, gelber Blöcke abschied.

Ausbeute: (**52**) [1005.08]: 0.071 g (79 %)

Mp.: 177-181 °C. NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 3.74 (bs, 4H, THF), 3.47 (s, 6H, OMe), 1.41 (bs, 4H, THF), 0.51 (s, 36H, YbSiSiMe₃), 0.39 (s, 36H, OSiSiMe₃); ¹³C: 69.1 (THF), 56.7 (OMe), 25.2 (THF), 7.2 (YbSiSiMe₃), 2.2 (OSiSiMe₃); ²⁹Si: 34.1 (SiOMe), -6.7 (YbSiSiMe₃), -16.1 (OSiSiMe₃), -134.7 (YbSi).

3.3.13. THF-Ringöffnungsprodukt aus der Umsetzung Pentakis(trimethylsilyl)-disilylkalium **7** + $\text{YbI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ (**54**)



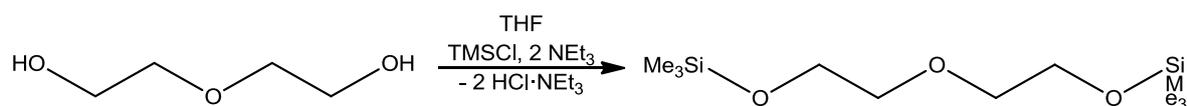
Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
Hexakis(trimethylsilyl)disilan 3	495.31	0.34	1.00	0.170
KO <i>t</i> Bu	112.21	0.36	1.05	0.040
$\text{YbI}_2 \cdot (\text{THF})_2$	571.07	0.17	0.50	0.098

Durchführung:

Zur Herstellung von Pentakis(trimethylsilyl)disilylkalium **7** wurde Hexakis(trimethylsilyl)disilan **3** mit KO*t*Bu in 1 mL THF zwölf Stunden zur Reaktion gebracht. Nach vollständiger Umsetzung (NMR spektroskopisch überprüft) wurde THF durch 5 mL Toluol ersetzt und die Lösung langsam und unter Lichtausschluss zu einer Suspension aus $\text{YbI}_2 \cdot (\text{THF})_2$ in rund 2 mL Toluol zugetropft. Nach 15 min. wurde das Lösungsmittel der orange-braun verfärbten Lösung zum größten Teil entfernt, der Rückstand in 6 mL Pentan aufgenommen und zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile über Celit filtriert. Im Anschluss wurde der Filtrationsrückstand dreimal mit je 3 mL Pentan gewaschen. In weiterer Folge wurde das Lösungsmittelvolumen auf rund 8 mL reduziert. Nach zweiwöchiger Lagerung der Lösung bei -37 °C konnte das Produkt in Form weniger (< 20 mg) oranger Kristalle isoliert werden.

Mp.: 233-234 °C.

3.3.14.2,2,10,10-Tetramethyl-3,6,9-trioxa-2,10-disilaundecan (55a)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
Diethylenglykol	106.12	94.2	1	10.0
Triethylamin	101.19	282.6	3	28.6
Trimethylchlorsilan	108.64	197.9	2.1	21.5

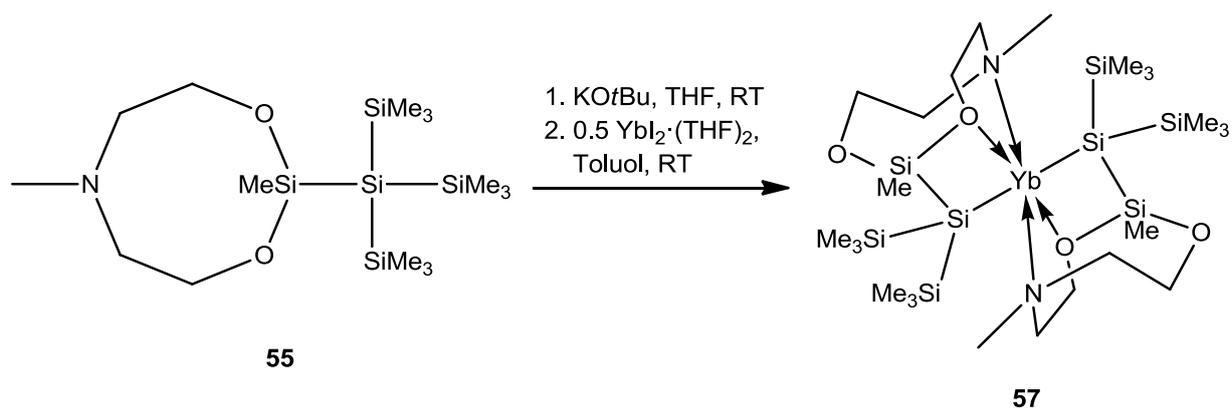
Durchführung:

Diethylenglykol wurde zusammen mit Triethylamin in 150 mL THF vorgelegt und Trimethylchlorsilan tropfenweise unter Rührung zugegeben. Hierbei kam es zur Bildung eines voluminösen, weißen Niederschlags. Nach Rührung über Nacht wurde die Reaktionslösung mit einem Diethylether-Wasser Gemisch vermengt und die organische Phase abgetrennt. Nach dreimaliger Extraktion der wässrigen Phase mit Diethylether wurden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Anschließende Entfernung des Lösungsmittels gibt das Produkt in Form eines gelben Öls.

Ausbeute: (**55a**) [250.48]: 21.5 g (91 %)

NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 3.62 (t, ³J_{H-H} = 5.2 Hz, 4H, SiOCH₂), 3.39 (t, ³J_{H-H} = 5.2 Hz, 4H, H₂COCH₂), 0.08 (s, 18H, SiMe₃); ¹³C: 73.0 (H₂COCH₂), 62.4 (SiOCH₂), -0.2 (SiMe₃); ²⁹Si: 16.6 (SiMe₃).

3.3.15. Bis[bis(trimethylsilyl)silocanylsilanyl]ytterbium (57)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
Tris(trimethylsilyl)silocanylsilan 55	407.92	0.20	1.00	0.080
KOtBu	112.21	0.21	1.05	0.023
YbI ₂ ·(THF) ₂	571.07	0.10	0.50	0.056

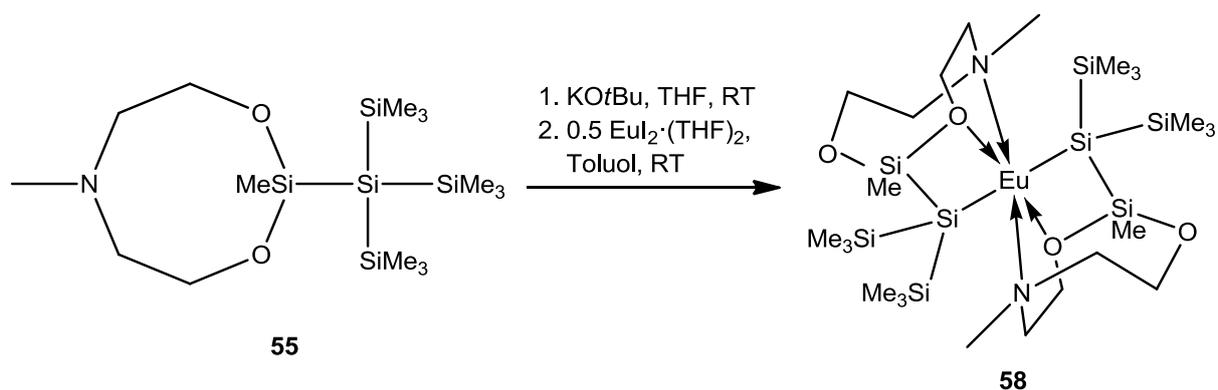
Durchführung:

Analog zu Verbindung **52** unter Verwendung von Tris(trimethylsilyl)silocanylsilan **55**. Das Produkt wurde in Form goldgelber Kristalle erhalten.

Ausbeute: (**57**) [842.51]: 0.036 g (43 %)

Mp.: Zersetzung bei 143-144 °C. NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 3.70 (m, 4H, OCH₂), 2.12 (s, 3H, NCH₃), 1.79 (bs, 4H, NCH₂), 0.54 (s, 21H, SiMe + SiMe₃); ¹³C: 80.4 (OCH₂), 60.9 (sehr breites Signal, NCH₂), 47.9 (NCH₃), 6.3 (SiMe₃), 4.0 (SiMe); ²⁹Si: 38.8 (MeSiO₂), -5.0 (SiMe₃), -182.0 (SiYb).

3.3.16. Bis[bis(trimethylsilyl)silocanylsilanyl]europium (**58**)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
Silocan	407.92	0.56	1.00	0.228
KOtBu	112.21	0.58	1.05	0.066
EuI ₂ ·(THF) ₂	549.98	0.31	0.55	0.169

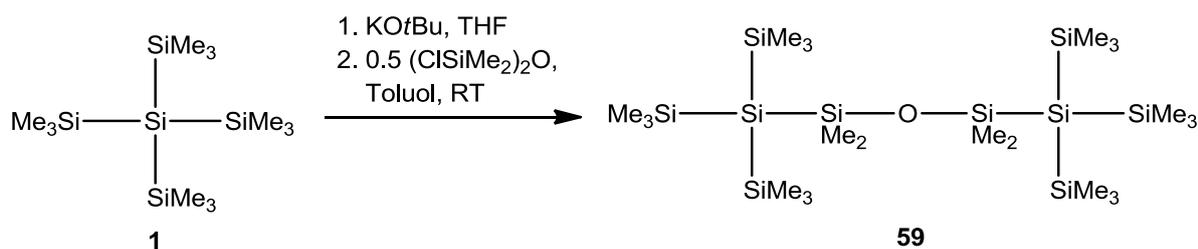
Durchführung:

Analog zu Verbindung **52** unter Verwendung von Tris(trimethylsilyl)silocanylsilan **55** und EuI₂·(THF)₂. Das Produkt wurde aus Pentan bei -37 °C in Form grün-gelber Platten kristallisiert.

Ausbeute: (**58**) [821.42]: 0.048 g (21 %)

Mp.: 185-190 °C.

3.3.17. 1,3-Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**59**)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
Tetrakis(trimethylsilyl)silan 1	320.84	93.5	1.00	30.0
KO <i>t</i> Bu	112.21	98.0	2.05	11.0
1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan	203.21	51.7	0.55	10.5

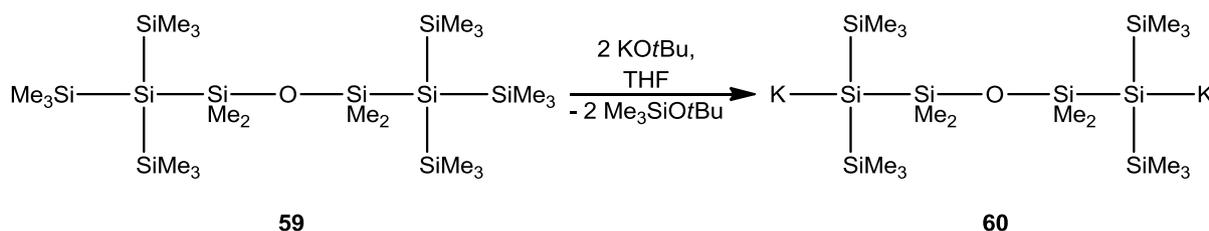
Durchführung:

Verbindung **1** und KO*t*Bu wurden in einer minimalen Menge an THF gelöst. Nach 2.5 h bei 60 °C wurde ²⁹Si- und ¹H-NMR spektroskopisch die Vollständigkeit der Reaktion überprüft. Im Anschluss wurde THF durch 200 mL Toluol ersetzt und das gelöste Kaliumsilanid zur einer Toluol - (ClSiMe₂)₂O – Lösung (200 mL) tropfenweise zugegeben, wobei eine bräunlich-graue Verfärbung und die Bildung eines Niederschlages zu beobachten war. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionslösung mit einer einer H₂SO₄ (0.5 M)/ Eis/ Et₂O-Mischung vermengt und die organische Phase abgetrennt. Anschließend dreimalige Extraktion der wässrigen Phase mit Diethylether, Trocknung der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄, Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile durch Filtration und Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum liefert einen farblosen Feststoff. Durch Kristallisation aus Pentan wurde das Produkt in Form farbloser Platten erhalten.

Ausbeute: (**59**) [627.61]: 28.5 g (97 %)

Mp.: 183-185 °C. NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 0.52 (s, 12H, SiMe₂), 0.32 (s, 54H, SiMe₃); ¹³C: 8.7 (SiMe₂), 3.1(SiMe₃); ²⁹Si: 13.1 (OSiMe₂), -11.0 (SiMe₃), -133.4 (Si_q).

3.3.18. 1,3-Bis[kaliumbis(trimethylsilyl)silyl]tetramethyldisiloxan (60)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
59	627.61	0.32	1.00	0.200
KOtBu	112.21	0.65	2.05	0.073

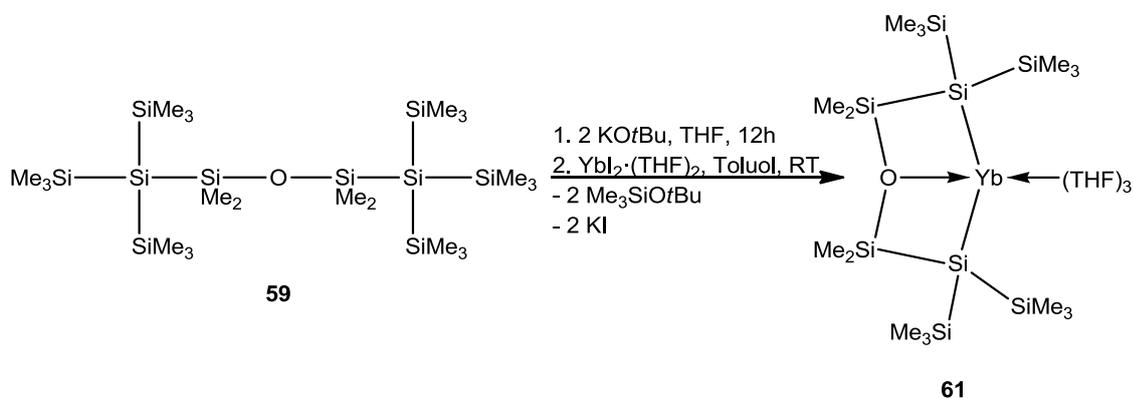
Durchführung:

Disiloxan **59** und KOtBu wurden in 2 mL THF gelöst und bei 60 °C zur Reaktion gebracht. Nach zwei Stunden konnte mittels ²⁹Si- und ¹H-NMR spektroskopischer Reaktionskontrolle eine vollständige Umsetzung der Edukte zu Dikaliumdisiloxandiid **60** festgestellt werden. Nach Entfernung des Lösungsmittels sowie aller flüchtigen Bestandteile wurde das Produkt in Form eines hochviskosen, rot-braunen Öls in quantitativer Ausbeute erhalten.

NMR (D₂O-Kap/THF): δ in ppm: ¹H: 0.34 (s, 12H, SiMe₂), 0.13 (s, 36H, SiMe₃); ²⁹Si: 25.8 (SiMe₂), -5.8 (SiMe₃), -189.4 (SiK).

NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 3.50 (m, 16H, THF), 1.49 (m, 16H, THF), 0.69 (s, 12H, SiMe₂), 0.44 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 68.1 (THF), 25.7 (THF), 11.1 (SiMe₂), 7.2 (SiMe₃); ²⁹Si: 27.6 (SiMe₂), -7.0 (SiMe₃), -185.7 (SiK).

3.3.19. 4-Oxa-2,2,6,6-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylytterbacyclohexasilan·(THF)₃ (**61**)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
59	627.61	0.12	1.00	0,073
KOtBu	112.21	0.24	2.05	0,027
YbI ₂ ·(THF) ₂	571.07	0.13	1.05	0,069

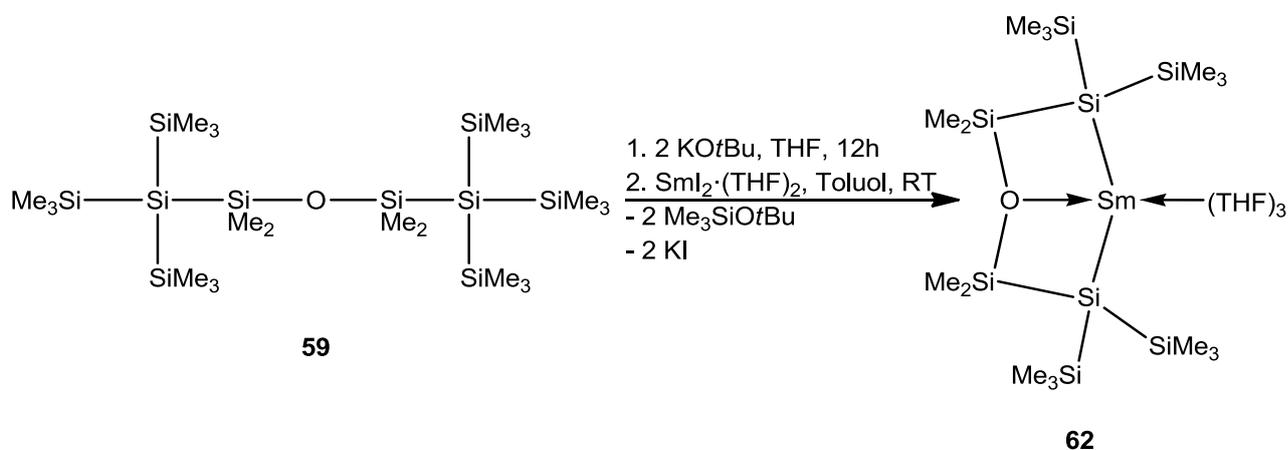
Durchführung:

Disiloxan **59** und KOtBu wurden in 2 mL THF gelöst und für zwölf Stunden zur Reaktion gebracht. Nach vollständiger Umsetzung zu Dikaliumdisiloxandiid **60** (²⁹Si- und ¹H-NMR spektroskopische Kontrolle) wurde THF durch 2 mL Toluol ersetzt und die Lösung unter Lichtausschluss zu einer Suspension von YbI₂·(THF)₂ in 1.5 mL Toluol zugetropft, wobei die Bildung eines Niederschlages sowie eine orange Verfärbung der Lösung beobachtet werden konnte. Nach einstündiger Rührung zeigte die ²⁹Si- und ¹H-NMR spektroskopische Reaktionskontrolle vollständige Umsetzung der Edukte sowie saubere Produktbildung. Zur Aufarbeitung wurde Toluol im Vakuum auf ein Minimum reduziert und der Rückstand dreimal mit je 6 mL Pentan extrahiert. Zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile wurde über Celit filtriert. Nach anschließender Konzentration der Lösung auf rund 4 mL schieden sich bei -37 °C innerhalb von 24 Stunden gelb-orange Kristalle ab.

Ausbeute: (**61**) [870.61]: 0.087 g (86 %)

Mp.: 130 °C. NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 3.68 (bs, 12H, THF), 1.32 (bs, 12H, THF), 0.66 (s, 12H, SiMe₂), 0.50 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 68.7 (THF), 25.2 (THF), 9.7 (SiMe₂), 6.4 (SiMe₃); ²⁹Si: 32.4 (²J_{Yb-Si} = 47.4, SiMe₂), -5.0 (²J_{Yb-Si} = 24.9 Hz, SiMe₃), -153.8 (¹J_{Yb-Si} = 530.7 Hz, SiYb).

3.3.20.4-Oxa-2,2,6,6-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylsamaracyclohexa- silan•(THF)₃ (**62**)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
59	627.61	0.16	1	0.1
KOtBu	112.21	0.33	2,05	0.037
SmI ₂ •(THF) ₂	548.38	0.17	1.05	0.092

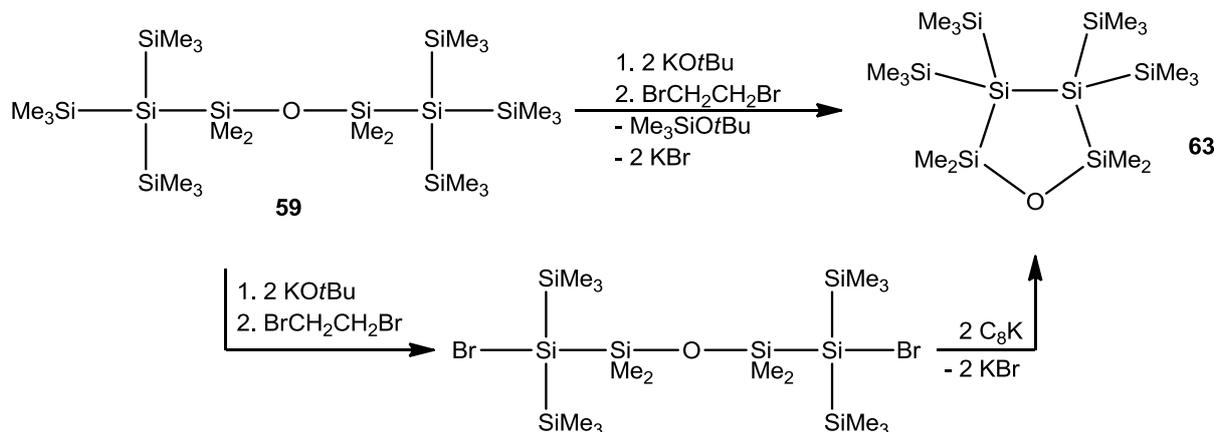
Durchführung:

In Analogie zu Verbindung **61** unter Verwendung von SmI₂•(THF)₂. Im Falle von **62** wurde eine dunkle, nahezu schwarze Verfärbung der Lösung beobachtet und das Produkt in Form tiefdunkelgrüner Kristalle isoliert.

Ausbeute: (**62**) [847.91]: 0.093 g (69 %)

Mp.: 147-148 °C. NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 3.65 (m, 12H, THF), 2.30 (m, 12H, THF), 0.23 (s, 36H, SiMe₃), -3.04 (s, 12H, SiMe₂); ¹³C: 67.4 (THF), 28.4 (SiMe₂), 24.1 (THF), -16.1 (SiMe₃); ²⁹Si: 117.2 (SiSm), -118.1 (SiMe₃), n.d. (SiMe₂).

3.3.21. 4-Oxa-1,1,2,2-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclopentasilan (**63**)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
59	627.61	1.59	1.00	1.000
KOtBu	112.21	3.30	2.08	0.370
1,2-Dibromethan	187.86	1.65	1.04	0.310

Durchführung:

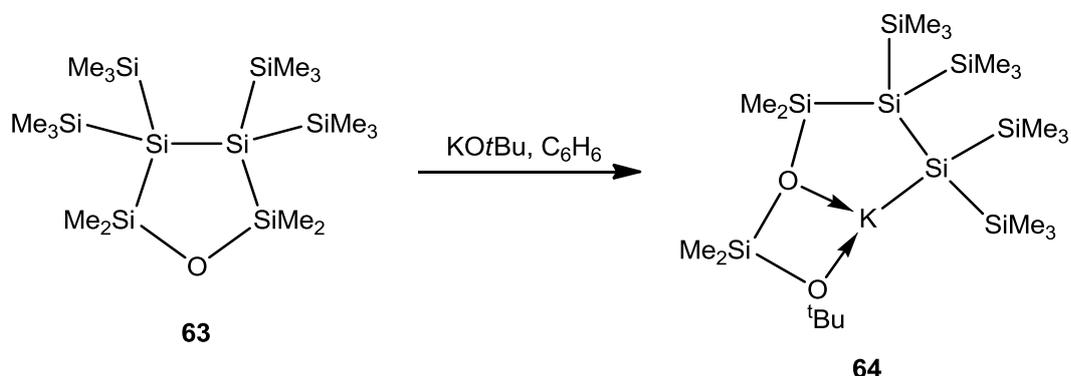
Nach Umsetzung von Disiloxan **59** mit KOtBu in 5 mL THF zu Dikaliumdisiloxandiid **60** wurde THF durch 5 mL Toluol ersetzt und 10 mL einer Dibromethan-Pentanlösung tropfenweise zugegeben, wobei sich die Lösung langsam entfärbte und die Bildung eines Niederschlages beobachtet werden konnte. Nachfolgende ²⁹Si- und ¹H-NMR spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte saubere Produktbildung. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand dreimal mit Pentan extrahiert und zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile über Celit filtriert. Durch langsames Abdampfen von Pentan bei -37 °C wurde das Produkt in Form farbloser Kristalle erhalten.

[Anm.: Bei der Umsetzung kann es durch zu schnelle Zugabe von Dibromethan sowie durch zu stark konzentrierte Lösungen zur Bildung von 1,3-Bis[brombis(trimethylsilyl)silyl]-tetramethyldisiloxan (²⁹Si-NMR {Toluol-D₂O}: 6.7 [SiO]; -13.4 [SiMe₃]; -29.5 [SiBr]) kommen. In diesem Fall kann durch Zugabe von Kaliumgraphit eine vollständige Umsetzung zu Cyclosiloxan **63** gewährleistet werden.]

Ausbeute: (**63**) [481.24]: 0.703 g (92 %)

Mp.: 144-146 °C. NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 0.46 (s, 12H, SiMe₂), 0.35 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 5.9 (SiMe₂), 3.5 (SiMe₃); ²⁹Si: 20.7 (Me₂SiO), -9.5 (SiMe₃), -132.2 (SiSiMe₃).

3.3.22. 6-*tert*-Butoxy-4-oxa-1,1,2,2-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylpentasilanylkalium (64)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
63	481.24	0.332	1.00	0.160
KOtBu	112.21	0.349	1.05	0.039

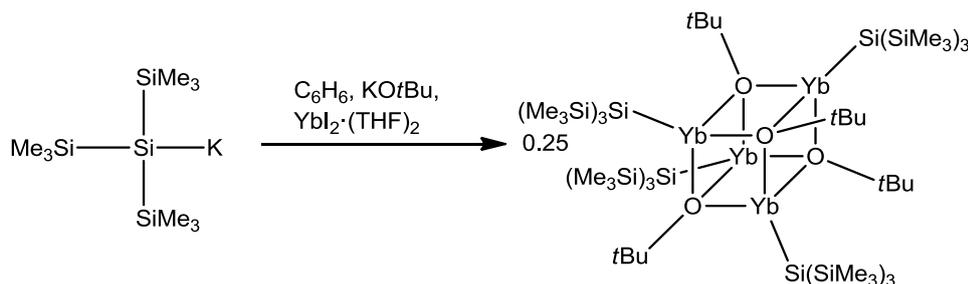
Durchführung:

Cyclopentasilan **63** und KOtBu werden in 1.5 mL C₆H₆ gelöst. Nach 24 h bei 60 °C wird das Produkt durch Dekantieren der gelb gefärbten Lösung in Form farbloser Kristalle erhalten.

Ausbeute: (**64**) [593.45]: 0.075 g (38 %)

Mp.: 164-165 °C. NMR (d₈-THF): δ in ppm: ¹H: 1.13 (s, 9H, *t*Bu), 0.23 (s, 6H, SiMe₂), 0.06 (s, 18H, SiMe₃), -0.02 (s, 18H, SiMe₃), -0.05 (s, 6H, SiMe₂); ¹³C: 71.4 (Me₃C), 31.4 (Me₃C), 7.4 (SiMe₃), 7.0 (SiMe₂), 3.4 (SiMe₃), 2.7 (SiMe₂); ²⁹Si: 17.0 (Si_qSiMe₂O), -6.7 (Me₃SiSiK), -11.8 (Me₃SiSi_q), -20.2 (*t*BuOSiMe₂O), -128.9 (Si_q), -191.8 (SiK).

3.3.23. Ytterbiumalkoxycuban (67)

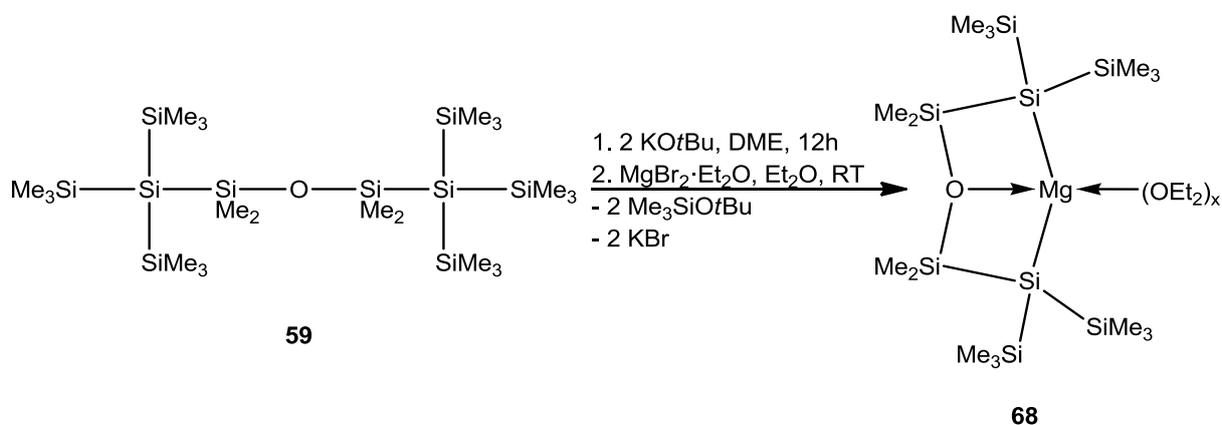


Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
HypK 6	286.75	0.24	1.00	
KOtBu	112.21	0.29	1.22	0.033
YbI ₂ ·(THF) ₂	571.07	0.12	0.50	0.068

Durchführung:

Hypersilylkalium **6**, erhalten aus der Umsetzung von Methoxy-2,2-bis(trimethylsilyl)pentamethyltrisilan und KOtBu (Überschuss) in 1.5 mL Benzol, wurde langsam, unter Rührung und unter Lichtausschluss zu 2 mL einer YbI₂·(THF)₂-Benzol-Suspension tropfenweise zugegeben, wobei eine orange-rote Verfärbung sowie eine Niederschlagsbildung zu beobachten war. Nach vierstündiger Rührung wurde Benzol zum größten Teil entfernt, 5 mL Pentan zugegeben und zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile über Celit filtriert. Lagerung der Lösung bei -37 °C lieferte das Produkt in Form einiger weniger rot-kristalliner Blöcke, deren Menge und Güte für eine röntgenkristallographische Untersuchung, aber nicht für eine NMR spektroskopische Charakterisierung ausreichten.

3.3.24.4-Oxa-2,2,6,6-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylmagnesacyclohexa-silan·(Et₂O)_x (**68**)



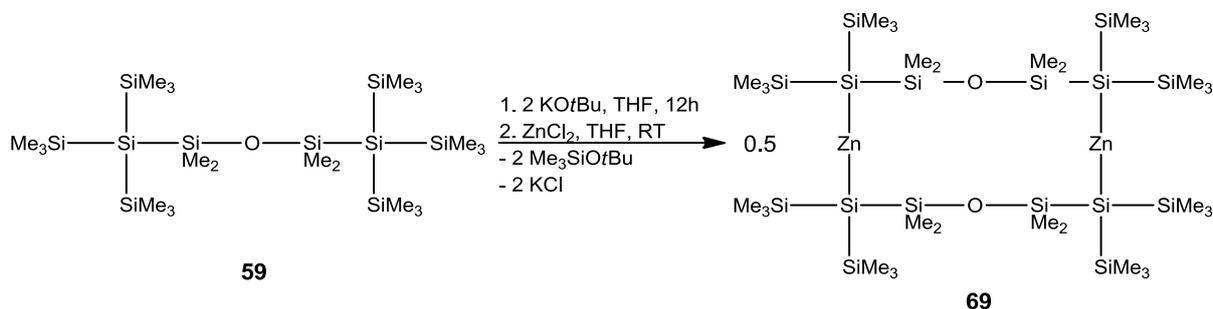
Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
59	627.61	0.159	1.00	0.100
KOtBu	112.21	0.327	2.05	0.037
MgBr ₂ ·Et ₂ O	258.23	0.167	1.05	0.043

Durchführung:

Disiloxan **59** und KOtBu wurden in 2 mL DME gelöst. Nach zwölf Stunden bei RT wurde DME durch 3 mL Diethylether ersetzt. MgBr₂·Et₂O wurde in 3 mL Diethylether gelöst. Anschließende tropfenweise Zugabe des Kaliumsiloxanids zur MgBr₂-Et₂O-Lösung führte zur Bildung eines weißen Niederschlages sowie zur orangen Verfärbung der zuvor farblosen Lösung. Nach 90-minütiger Rührung wurde NMR spektroskopisch die quantitative Bildung von **68** nachgewiesen.

NMR (D₂O-Kap/Et₂O): δ in ppm: ¹H: 0.32 (s, 12H, SiMe₂), 0.23 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 9.2 (SiMe₂), 5.3 (SiMe₃); ²⁹Si: 15.2 (SiMe₂), -7.4 (SiMe₃), -166.7 (SiMg).

3.3.25. 4,10-Dioxa-2,2,6,6,8,8,12,12-octakis(trimethylsilyl)octamethyl-1,7-dizinc-cyclododecasilan (**69**)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
59	627.61	0.32	1.00	0,200
KOtBu	112.21	0.66	2.05	0,074
ZnCl ₂	136.32	0.32	1.00	0,043

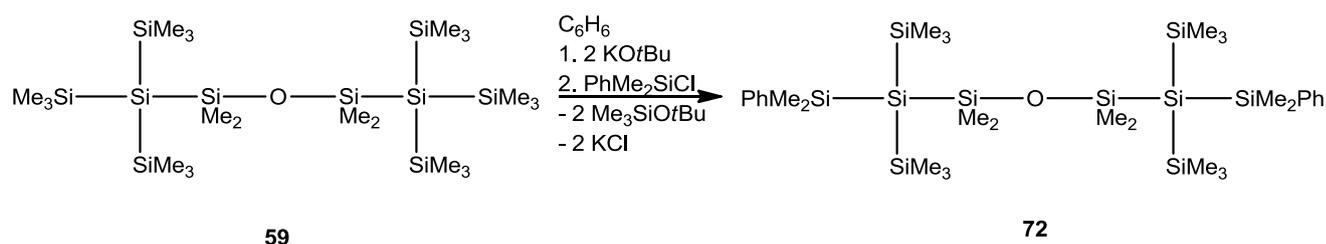
Durchführung:

Disiloxan **59** und KOtBu wurden in 3 mL THF gelöst und über Nacht zur Reaktion gebracht. Nach vollständiger Reaktion (NMR spektroskopische Reaktionskontrolle) wurden 2 mL einer ZnCl₂-THF Lösung tropfenweise und unter Rührung zugegeben. Hierbei konnte die Entfärbung der zuvor kräftig orangen Lösung zu blassgelb beobachtet werden. Nach Rührung für weitere zwölf Stunden wurde THF zum größten Teil entfernt und der Rückstand dreimal mit je 4 mL Pentan extrahiert und zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile über Celit filtriert. Zur Reinigung kann das Produkt im Anschluss aus Pentan bei -37 °C in Form farbloser Nadeln kristallisiert werden.

Ausbeute: (**69**) [1093.23]: 0.132 g (76 %)

Mp.: 222-223 °C. NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 0.61 (s, 24H, SiMe₂), 0.40 (s, 72H, SiMe₃); ¹³C: 9.7 (SiMe₂), 4.6 (SiMe₃); ²⁹Si: 14.0 (SiO), -8.7 (SiMe₃), -125.6 (SiZn). NMR (THF, D₂O-Kap.): δ in ppm: ¹H: 0.32 (s, 12H, SiMe₂), 0.21 (s, 36H, SiMe₃); ²⁹Si: 16.3 (SiO), -5.8 (SiMe₃), -142.0 (SiZn).

3.3.26. 1,3-Bis[dimethylphenylsilylbis(trimethylsilyl)silyl]tetramethyldisiloxan (72)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
59	627.61	0.32	1.00	0.200
KOtBu	112.21	0.65	2.05	0.079
PhMe ₂ SiCl	170.71	0.65	2.05	0.112

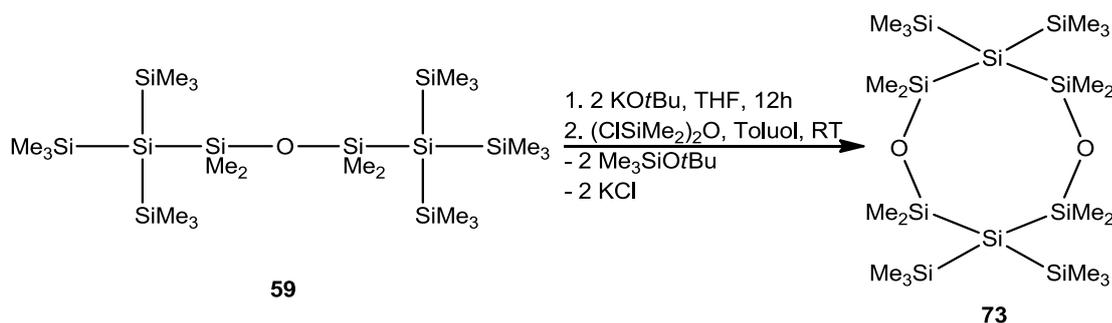
Durchführung:

Disiloxan **59** und KOtBu wurden in 1.5 mL Benzol gelöst. Nach vier Wochen bei 80 °C wurde die vollständige Bildung von Dikaliumdisiloxandiid **60** NMR spektroskopisch festgestellt. Anschließende tropfenweise Zugabe des in 2 mL Benzol gelösten Dikaliumdisiloxandiids **60** zu 4 mL einer PhMe₂SiCl-Benzollösung führte zu einem farblosen durch einen Niederschlag getrübbten Reaktionsgemisch. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand zur Abtrennung unlöslicher Bestandteile dreimal mit Pentan extrahiert und über Celit filtriert. Erneute Entfernung des Lösungsmittels liefert das Produkt in Form eines farblosen Öls. Zur Reinigung kann das Produkt aus Ethanol, Benzol oder Toluol kristallisiert werden.

Ausbeute: (**72**) [751.75]: 0.204 g (85 %)

Mp.: 86-88 °C. NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 7.62-7.60 (m, 4H, Phenyl), 7.26-7.18 (m, 6H, Phenyl) 0.60 (s, 12H, PhSiMe₂), 0.48 (s, 12H, OSiMe₂), 0.30 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 141.2 (C_{Phenyl}), 134.6 (C_{Phenyl}), 129.0 (C_{Phenyl}), 128.1 (C_{Phenyl}), 8.9 (OSiMe₂), 3.3 (SiMe₃), 1.8 (SiMe₂Ph); ²⁹Si: 13.3 (SiO), -10.7 (SiMe₃), -14.0 (SiMe₂Ph), -131.7 (Si_q).

3.3.27. 3,7-Dioxa-1,1,5,5-tetrakis(trimethylsilyl)octamethylcyclooctasilan (73)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
59	627.61	15.9	1.00	10.0
KOtBu	112.21	32.5	2.05	3.66
1,3-Dichlortetramethyldisiloxan	203.21	15.9	1.00	3.24

Durchführung:

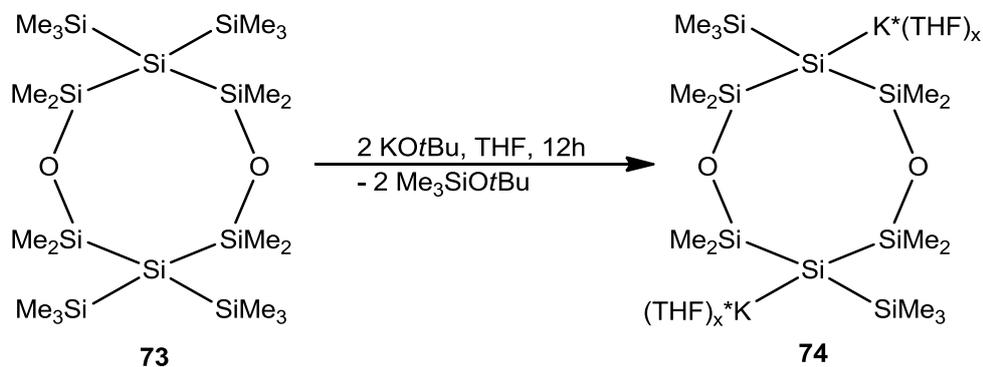
Disiloxan **59** und KOtBu wurden in einer minimalen Menge THF gelöst. Nach vollständiger Reaktion (²⁹Si- und ¹H-NMR spektroskopisch überprüft) wurde THF durch 8 mL Toluol ersetzt und das gelöste Dikaliumdisiloxandiid **60** zu 10 mL einer (ClSiMe₂)₂O – Toluol Lösung tropfenweise zugegeben, wobei eine orange Verfärbung der Lösung beobachtet wurde. Nach dreistündiger Rührung wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand dreimal mit Pentan extrahiert und zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile über Celit filtriert. Nach Konzentration der Probe und anschließender Lagerung bei -37 °C wurde das Produkt in Form farbloser Kristalle erhalten.

Zur Erhöhung der Kristallgüte für röntgenkristallographische Untersuchungen wurde das Produkt mehrfach, zuerst aus Benzol bei Raumtemperatur durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels, danach aus Toluol bei -37 °C umkristallisiert.

Ausbeute: (**73**) [613.54]: 4.59 g (47 %)

Mp.: 181-182 °C. NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 0.46 (s, 12H, SiMe₂), 0.30 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 8.5 (SiMe₂), 3.2 (SiMe₃); ²⁹Si: 11.6 (SiO), -11.2 (SiMe₃), -135.2 (Si_q).

3.3.28. 3,7-Dioxa-1,5-bis(trimethylsilyl)octamethylcyclooctasil-1,5-dikalium·(THF)_x (74)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
73	613.54	0.41	1.00	0.250
KOtBu	112.21	0.84	2.05	0.094

Durchführung:

Cyclooctasilan **73** wurde mit KOtBu in 2 mL THF gelöst und für zwölf Stunden zur Reaktion gebracht. Anschließende Entfernung aller unlöslichen Bestandteile liefert das Produkt in Form eines bräunlichen Feststoffs in quantitativer Ausbeute.

NMR (THF/D₂O): δ in ppm: ²⁹Si: 23.3 (SiO), -9.6 (SiMe₃), -190.7 (SiK).

NMR (C₆D₆-THF^{§§}): ¹H: 0.47 (s, 24H, SiMe₂), 0.24 (s, 18H, SiMe₃); ¹³C: 11.8 (SiMe₂), 6.8 (SiMe₃); ²⁹Si: 24.7 (SiO), -9.9 (SiMe₃), -188.0 (SiK).

^{§§} **74** ist nahezu unlöslich in Benzol, weswegen THF zugesetzt werden musste.

3.3.29.3,7-Dioxa-1,5-bis(trimethylsilyl)octamethylbicyclo[3.3.0]octasilan (**75**)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
73	613.54	0.59	1.00	0.360
KOtBu	112.21	1.20	2.05	0.135
1,2-Dibromethan	187.86	0.63	1.07	0.119

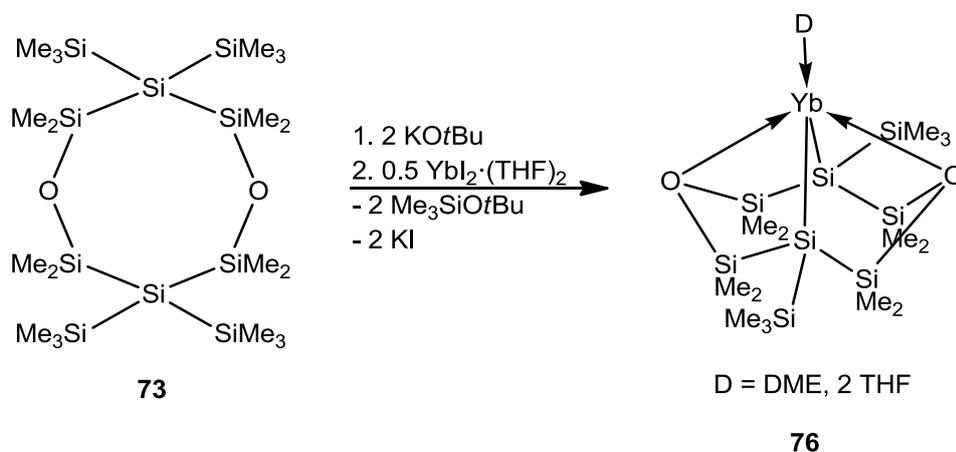
Durchführung:

Cyclooctasilan **73** und KOtBu wurden in 5 mL THF gelöst und für zwölf Stunden zur Reaktion gebracht. Nach NMR spektroskopischer Reaktionskontrolle wurde THF zum größten Teil entfernt, 5 mL Toluol zugegeben und anschließend 5 mL einer 1,2-Dibromethan-Pentan Lösung unter Rührung zugetropft, wobei sofort die Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet werden konnte. Nach 15-minütiger Rührung wurde das Lösungsmittel vollständig entfernt und der Rückstand dreimal mit je 5 mL Pentan extrahiert sowie zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile über Celit filtriert. Erneute Entfernung des Lösungsmittels liefert das Produkt in Form eines farblosen Öls.

Ausbeute: (**75**) [467.17]: 0.257 g (94 %)

NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 0.59 (s, 12H, SiMe₂), 0.55 (s, 12H, SiMe₂), 0.44 (s, 18H, SiMe₃); ¹³C: 6.1 (SiMe₂), 5.2 (SiMe₂), 2.4 (SiMe₃); ²⁹Si: 22.2 (SiO), -10.0 (SiMe₃), -132.9 (Si_q).

3.3.30. 3,7-Dioxa-1,5-bis(trimethylsilyl)-9-ytterbaoctamethylbicyclo[3.3.1]nonasilan (76)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
73	613.54	0.24	1	0.150
KOtBu	112.21	0.50	2.05	0.056
YbI ₂ ·(THF) ₂	571.07	0.25	1.05	0.140

Durchführung:

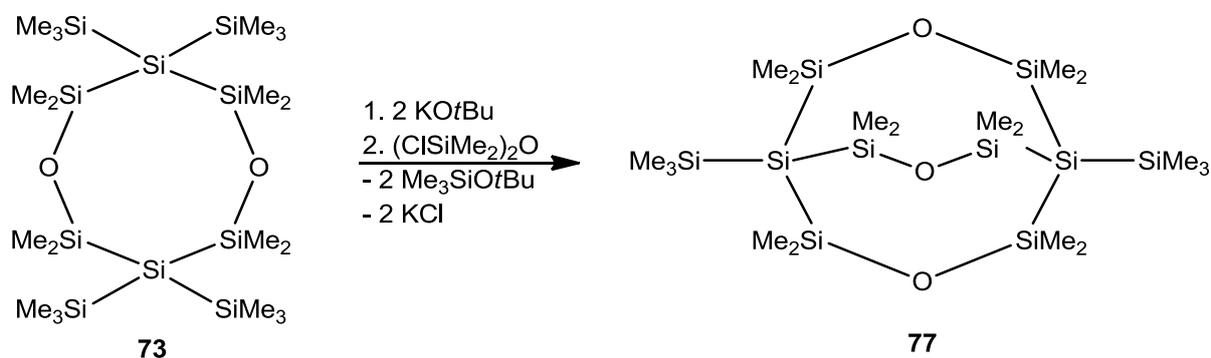
YbI₂·(THF)₂ wurde in 1 mL DME suspendiert. Dikaliumcyclooctasilandiid **74**, hergestellt aus **73** und KOtBu in 1 mL DME, wurde bei Raumtemperatur tropfenweise zugegeben, wobei augenblicklich eine orange-braune Verfärbung sowie die Bildung eines Niederschlages zu beobachten war. Nach 15-minütiger Rührung wurde das Lösungsmittelvolumen auf 50% reduziert und die übriggebliebenen Flüssigkeit dreimal mit je 5 mL Pentan extrahiert sowie zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile über Celit filtriert. Nach 24 h bei Raumtemperatur wurde das Produkt in Form kristalliner, oranger Platten isoliert.

Ausbeute: (**76**): 0.055 g

Mp.: 160-162 °C. NMR (DME/D₂O): δ in ppm: ¹H: 0.30 (s, 12H, SiMe₂), 0.16 (s, 12H, SiMe₂), 0.03 (s, 18H, SiMe₃); ¹³C: 10.8 (SiMe₂), 10.3 (SiMe₂), 5.6 (SiMe₃); ²⁹Si: 20.6 (SiO), -8.8 (SiMe₃), -155.7 (SiYb). NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 0.94 (s, 12H, SiMe₂), 0.53 (s, 12H, SiMe₂), 0.48 (s, 18H, SiMe₃); ²⁹Si: 25.6 (SiO), -8.2 (SiMe₃), -161.6 (SiYb).

3.3.31. 3,7,10-Trioxa-1,5-bis(trimethylsilyl)octamethylbicyclo[3.3.3]undecasilan

(77)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
73	613.54	0.77	1	0.470
KOtBu	112.21	1.57	2.05	0.176
1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan	203.21	0.77	1.00	0.156

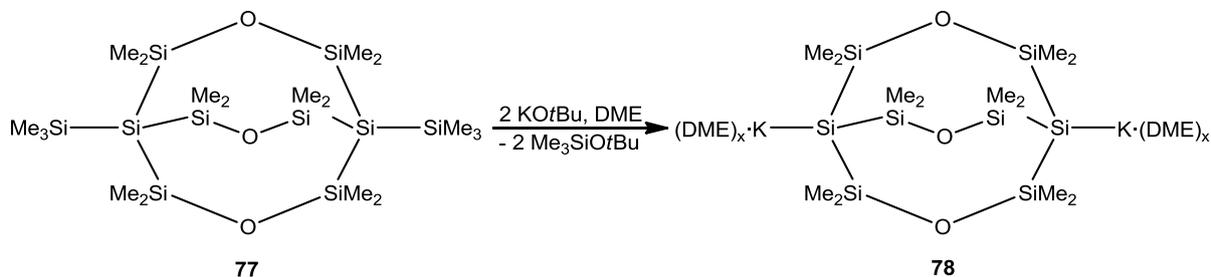
Durchführung:

Dikaliumcyclooctasilandiid **74** wurde aus Cyclooctasilan **73** und KOtBu in 3 mL THF hergestellt. Nach anschließender Zugabe von 3 mL Pentan wurde die Lösung tropfenweise und unter Rührung zu 8 mL einer Dichlortetramethyldisiloxan-Pentanlösung zugegeben, wobei sofort die Bildung eines weißen Niederschlages beobachtet werden konnte. Nach vollständiger Reaktion (NMR spektroskopisch überprüft) wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand dreimal mit Pentan extrahiert und zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile über Celit filtriert. Nach erneuter Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt als farbloses Öl erhalten. Durch Aufnahme des Öls in Aceton und anschließendem langsamen Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur wurde das Produkt in Form farbloser Blöcke kristallisiert.

Ausbeute: (**77**) [599.47]: 0.376 g (82 %)

Mp.: 205-208 °C. NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 0.48 (s, 36H, SiMe₂), 0.17 (s, 18H, SiMe₃); ¹³C: 7.6 (SiMe₂), 2.2 (SiMe₃); ²⁹Si: 10.9 (SiO), -15.3 (SiMe₃), -136.2 (Si_q).

3.3.32. 3,7,10-Trioxaocetamethylbicyclo[3.3.3]undecasilyl-1,5-dikalium·(DME)_x
(78)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
77	599.47	0.38	1.00	0.227
KOtBu	112.21	0.78	2.05	0.087

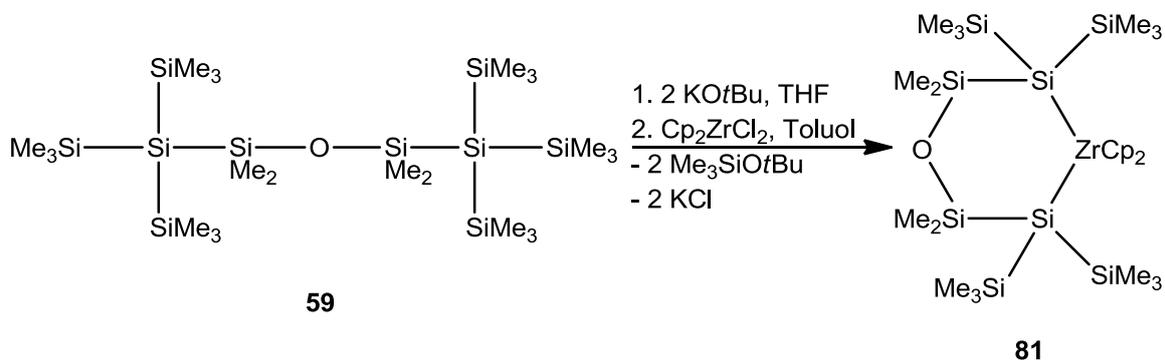
Durchführung:

Bicyclosilan **77** und KOtBu wurden in 3 mL DME (!)^{***} gelöst. Nach zwölfstündiger Reaktion wurde das Lösungsmittel entfernt und das Produkt in Form eines gelblichen, semisoliden Feststoffs in quantitativer Ausbeute erhalten.

NMR (DME/D₂O): δ in ppm: ¹H: 0.10 (s, 36H, SiMe₂); ¹³C: 10.9 (SiMe₂); ²⁹Si: 15.5 (SiMe₂), -186.3 (SiK);

^{***} Diese Umsetzung verlangt ausschließlich DME als Lösungsmittel. Verwendung von THF oder 18-Kr-6/Benzol führt zur Bildung eines vielfältigen Produktgemisches.

3.3.33. 1,1-Dicyclopentadienyl-4-oxa-2,2,6,6-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylzirconacyclohexasilan (**81**)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
59	627.61	0.159	1.00	0.100
KOtBu	112.21	0.326	2.05	0.037
Zirkonocendichlorid	292.32	0.159	1.00	0.047

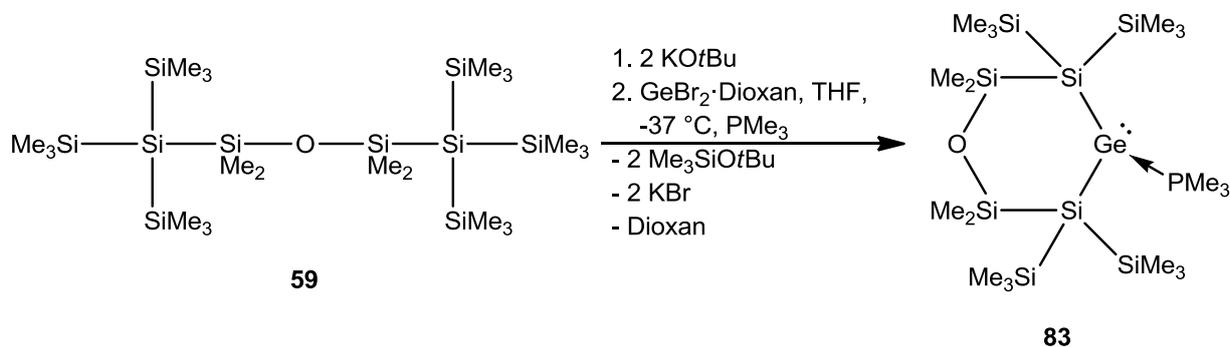
Durchführung:

Zirkonocendichlorid wurde in 2 mL Toluol suspendiert und Dikaliumdisiloxandiid **60** (in 2 mL Toluol), das zuvor ausgehend von **59** und KOtBu in 1 mL THF hergestellt wurde, tropfenweise zugegeben, wobei sich die Lösung von zuerst orange, in wenigen Minuten tiefrot verfärbte und die Bildung eines Niederschlages beobachtet werden konnte. Nach einstündiger Rührung wurde NMR spektroskopisch die Vollständigkeit der Reaktion festgestellt. Anschließende Entfernung des Lösungsmittels, dreimalige Extraktion des Rückstandes mit Pentan, Filtration über Celit und langsames Abdampfen von Pentan gab das Produkt in Form tiefroter, kristalliner Blöcke.

Ausbeute: (**81**) [702.65]: 0.104 g (93 %)

Mp.: 131-132 °C. NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 6.28 (s, 10H, Cp), 0.45 (s, 12H, SiMe₂), 0.39 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 107.9 (Cp), 9.7 (SiMe₂), 6.1 (SiMe₃); ²⁹Si: 18.2 (SiMe₂), -5.6 (SiMe₃), -71.5 (SiZr).

3.3.35. 2-Germa-5-oxa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclohexasilan-2-yliden·PMe₃ (**83**)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
59	627.61	0.319	1.00	0.200
KOtBu	112.21	0.654	2.05	0.074
PMe ₃	76.08	0.479	1.50	0.036
GeBr ₂ ·Dioxan	320.55	0.319	1.00	0.102

Durchführung:

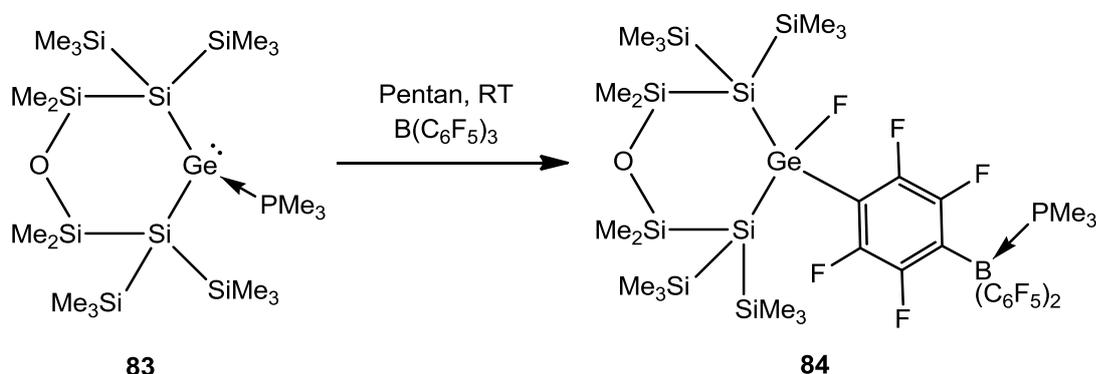
GeBr₂·Dioxan und PMe₃ wurden in 3 mL THF gelöst, zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt und danach auf -37 °C gekühlt. Anschließende tropfenweise Zugabe des ebenfalls auf -37 °C gekühlten Dikaliumdisiloxandiids **60**, das zuvor ausgehend von **59** und KOtBu in 2 mL THF hergestellt wurde, führte zur orange-braunen Verfärbung der Lösung. Nach einstündiger Rührung wurde der größte Teil THF im Vakuum entfernt und die zurückgebliebene ölige Flüssigkeit dreimal mit Pentan extrahiert. Anschließende Filtration sowie Konzentration der Lösung und Lagerung bei -37 °C gab das Produkt in Form gelb-oranger, kristalliner Blöcke.

Ausbeute: (**83**) [629.95]: 0.075 g (37 %)

Mp.: 134-136 °C. NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 1.15 (s, 3H, OSiMe₂), 1.11 (s, 3H, OSiMe₂), 0.58 (s, 9H, PMe₃), 0.44 (s, 18H, SiMe₃), 0.39 (s, 18H, SiMe₃); ¹³C: 18.7 (OSiMe₂), 18.4 (OSiMe₂), 8.1 (PMe₃), 4.6 (SiMe₃), 3.1 (SiMe₃); ²⁹Si: 12.5 (d, ³J_{Si-P} = 16.2 Hz, OSiMe₂), -9.2 (bs, SiMe₃), -10.7 (bs, SiMe₃), -134.3 (d, ²J_{Si-P} = 15.7 Hz, SiGe); ³¹P: -21.2.

3.3.36. C-F Insertionsprodukt aus der Umsetzung von Germylen **83** + B(C₆F₅)₃

(**84**)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
Germylene 83	629.95	0.119	1	0.075
B(C ₆ F ₅) ₃	511.98	0.125	1.05	0.064

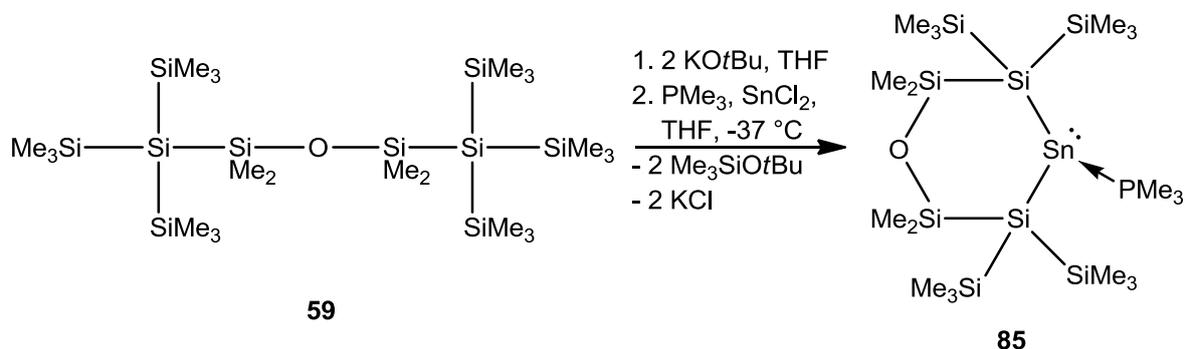
Durchführung:

Tris(pentafluorphenyl)boran wurde in 4 mL Pentan vorgelegt und das in 3 mL Pentan gelöste Germylene **83** unter Rührung tropfenweise zugegeben, wobei es sofort zur Bildung eines weißen Niederschlages in der klaren, farblosen Lösung kam. Nach 30-minütiger Rührung wurde der Niederschlag durch Filtration abgetrennt. Anschließendes langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur gab eine Mischung aus einem öligen Rückstand sowie farblosen, kristallinen Blöcken. Durch Extraktion dieser Mischung mit gekühltem Pentan konnte der ölige Rückstand abgetrennt werden, woraufhin das Produkt in Form farblos-kristalliner Blöcke erhalten wurde.

Ausbeute: (**84**) [1141.93]: 0.018 g (13 %)

NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 0.63 (d, ²J_{P-H} = 11.0 Hz, 9H, PMe₃), 0.53 (s, 6H, SiMe₂), 0.47 (s, 6H, SiMe₂), 0.45 (s, 18H, SiMe₃), 0.25 (s, 18H, SiMe₃); ²⁹Si: 11.4 (d, ³J_{Si-F} = 2.9 Hz, OSi), -6.5 (d, ³J_{Si-F} = 3.3 Hz, SiMe₃), -8.6 (d, ³J_{Si-F} = 5.7 Hz, SiMe₃), -109.9 (d, ²J_{Si-F} = 8.7 Hz, GeSi); ³¹P: -8.6 (m, PMe₃).

3.3.37.2-Stanna-5-oxa-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclohexasilan-2-yliden·PMe₃ (**85**)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
59	627.61	0.16	1.00	0.100
KOtBu	112.21	0.33	2.05	0.037
PMe ₃	76.08	0.24	1.50	0.018
SnCl ₂	189.62	0.16	1.00	0.030

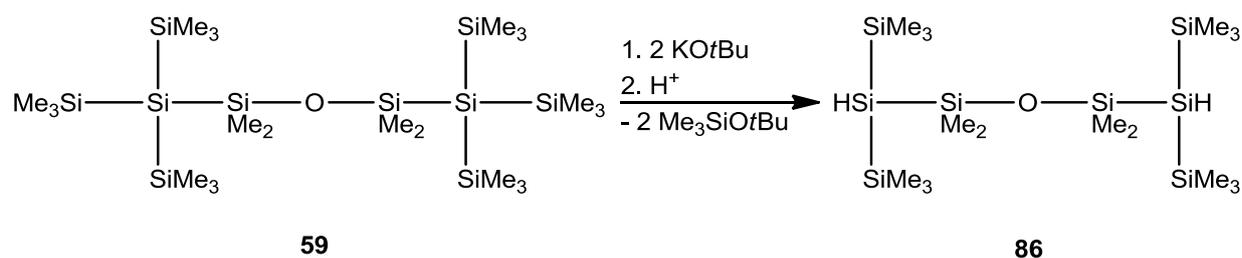
Durchführung:

In Analogie zur Durchführung von Germylen **83** unter Verwendung von SnCl₂. Durch Lagerung einer Pentanlösung bei -37 °C wurde das Produkt innerhalb weniger Tage in Form gelber, kristalliner Blöcke erhalten.

Ausbeute: (**85**) [676.02]: 0.047 g (44 %)

Mp.: 154-156 °C. NMR (Reaktionslösung; D₂O-Kap.): δ in ppm: ²⁹Si: 12.8 (OSiMe₂), -9.4 (SiMe₃), -143.1 (SiSn).

3.3.38. 1,3-Bis[bis(trimethylsilyl)silanyl]tetramethyldisiloxan (86)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
59	627.61	3.19	1.00	2.00
KOtBu	112.21	6.53	2.05	0.733

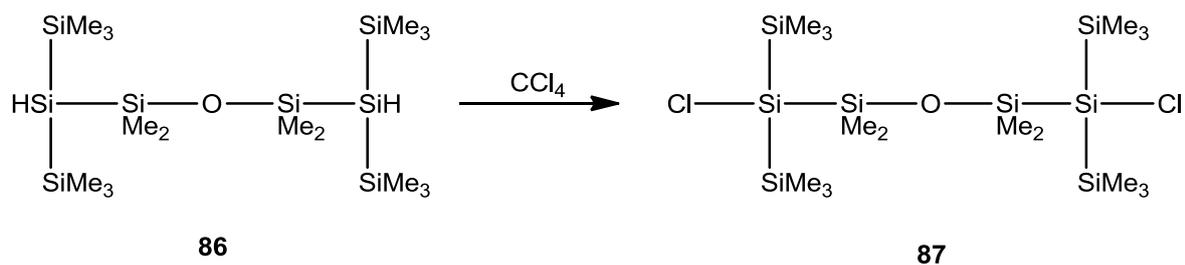
Durchführung:

Disiloxan **59** und KOtBu wurden in 2 mL THF gelöst. Nach zwölf Stunden bei Raumtemperatur wurde die braune Lösung einer H₂SO₄ (0.5 M)/ Eis/ Et₂O-Mischung zuge tropft. Anschließend wurde die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert, die organischen Phasen gesammelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abtrennung des Natriumsulfats sowie des Lösungsmittels wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten.

Ausbeute: (**86**) [483.25]: 1.36 g (88 %)

NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 2.57 (s, 2H, SiH), 0.45 (s, 12H, SiMe₂), 0.28 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 7.1 (SiMe₂), 2.1 (SiMe₃); ²⁹Si: 11.9 (SiO), -12.6 (SiMe₃), -116.5 (SiH).

3.3.39. 1,3-Bis[chlorbis(trimethylsilyl)silyl]tetramethyldisiloxan (**87**)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]	V [mL]
86	483.25	2.40	1.00	1.16	-
CCl ₄	153.82	124	51.7	19.1	12.0

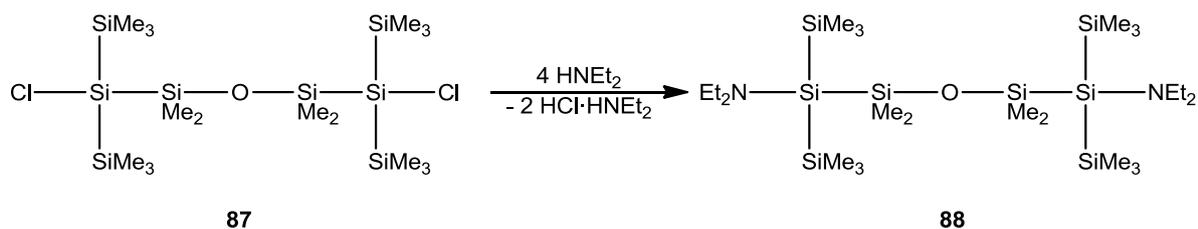
Durchführung:

Disiloxan **86** wurde in 12 mL CCl₄ gelöst. Nach einwöchiger Rührung wurden alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches im Vakuum entfernt und das Produkt in Form einer farblosen, öligen Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: (**87**) [552.14]: 1.30 g (98 %)

NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 0.46 (s, 12H, SiMe₂), 0.25 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 4.0 (SiMe₂), -1.0 (SiMe₃); ²⁹Si: 5.9 (SiMe₂), -14.9 (SiMe₃), -19.7 (SiCl).

3.3.40. 1,3-Bis[diethylaminobis(trimethylsilyl)silyl]tetramethyldisiloxan (**88**)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
87	552.14	2.35	1.00	1.30
HNEt ₂	73.14	24.1	10.3	1.76

Durchführung:

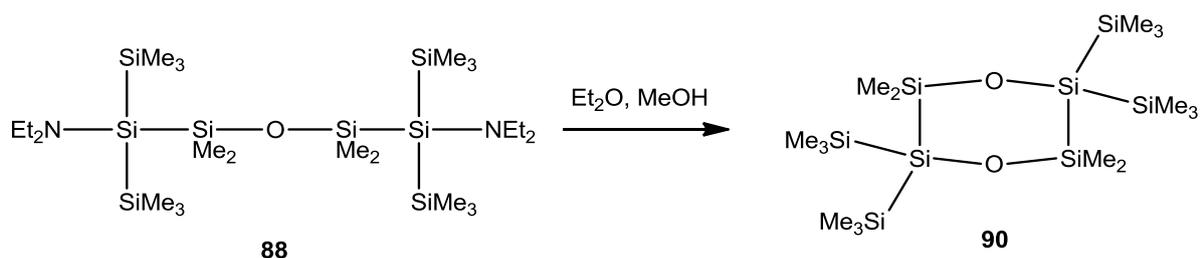
Dichlordisiloxan **87** und Diethylamin wurden in 25 mL Toluol gelöst. Nach einwöchiger Rührung wurde mittels NMR spektroskopischer Methoden eine vollständige Umsetzung detektiert. Zur Aufarbeitung wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand dreimal mit je 6 mL Pentan extrahiert und zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile über Celit filtriert. Nach erneuter Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt in Form einer gelblichen, öligen Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: (**88**) [625.49]: 1.06 g (70%)

NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 0.46 (s, 12H, SiMe₂), 0.24 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 4.4 (SiMe₂), -0.6 (SiMe₃); ²⁹Si: 8.4 (SiMe₂), -12.4 (SiMe₃), -17.1 (SiN).

[Anm.: NEt₂-Gruppe nicht detektiert]

3.3.41. 2,5-Dioxa-1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclohexasilan (90)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
88	552.14	0.16	1	0.086

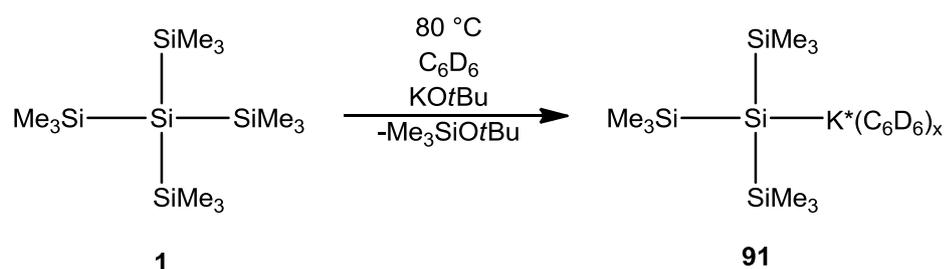
Durchführung:

Diaminodisiloxan **88** wurde in 1 mL Diethylether gelöst und mit rund 3 mL Methanol überschichtet. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittelgemisches unter atmosphärischen Bedingungen konnte das Produkt in Form farbloser Kristalle gewonnen und durch Dekantieren isoliert werden.

Ausbeute: (**90**) [497.24]: 0.039 g

Mp.: 158-160 °C. NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 0.36 (s, 12H, SiMe₂), 0.28 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 5.6 (SiMe₂), -0.4 (SiMe₃); ²⁹Si: 1.6 (OSiMe₂), -7.0 (OSi_q), -16.9 (SiMe₃).

3.3.42. Tris(trimethylsilyl)silylkalium·Benzol (91)



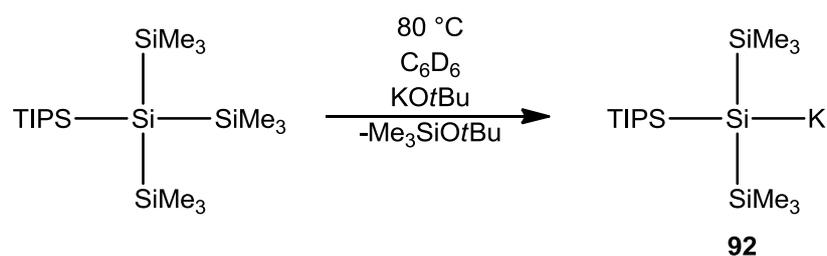
Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
Tetrakis(trimethylsilyl)silan 1	320.84	0.62	1.00	0.200
KOtBu	112.21	0.65	1.05	0.073

Durchführung:

Tetrakis(trimethylsilyl)silan **1** und KOtBu wurden in 1.5 mL Benzol vorgelegt und zwei Wochen bei 80 °C zur Reaktion gebracht. Die Vollständigkeit der Reaktion wurde mittels NMR spektroskopischer Messungen festgestellt. Die Entfernung des Lösungsmittels liefert das Produkt in Form eines weißen Feststoffs in quantitativer Ausbeute.

NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 0.36 (s, 27H, SiMe₃); ¹³C: 7.3 (SiMe₃); ²⁹Si: -6.4 (SiMe₃), -190.9 (SiK).

3.3.43. (Triisopropylsilyl)bis(trimethylsilyl)silylkalium (92)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
TIPS(SiMe ₃) ₃ Si	405.00	0.74	1.0	0.300
KOtBu	112.21	1.11	1.5	0.125

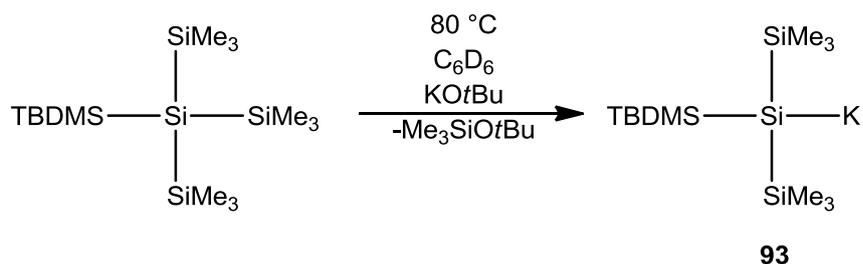
Durchführung:

Triisopropylsilyltris(trimethylsilyl)silan und KOtBu wurden in 1.5 mL Benzol vorgelegt und bei 80 °C für zur Reaktion gebracht. Nach einmonatiger Reaktionszeit wurde die Vollständigkeit der Umsetzung mittels NMR spektroskopischer Messungen festgestellt. Die Entfernung des Lösungsmittels liefert das Produkt in Form eines weißen Feststoffs.

Ausbeute: (92) [370.91]: 0.264 g (96 %)

NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 1.34 (bs, 18H, *i*Pr₃), 1.28 (m, 3H, *i*Pr₃), 0.45 (s, 18H, SiMe₃); ¹³C: 21.7 (CH(CH₃)₂), 15.7 (CH(CH₃)₂), 8.5 (SiMe₃); ²⁹Si: 20.6 (Si(*i*Pr)₃), -7.2 (SiMe₃), -194.4 (SiK).

3.3.44. (*tert*-Butyldimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)silylkalium (**93**)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
TBDMS(SiMe ₃) ₃ Si	362.92	0.55	1.0	0.200
KOtBu	112.21	0.83	1.5	0.093

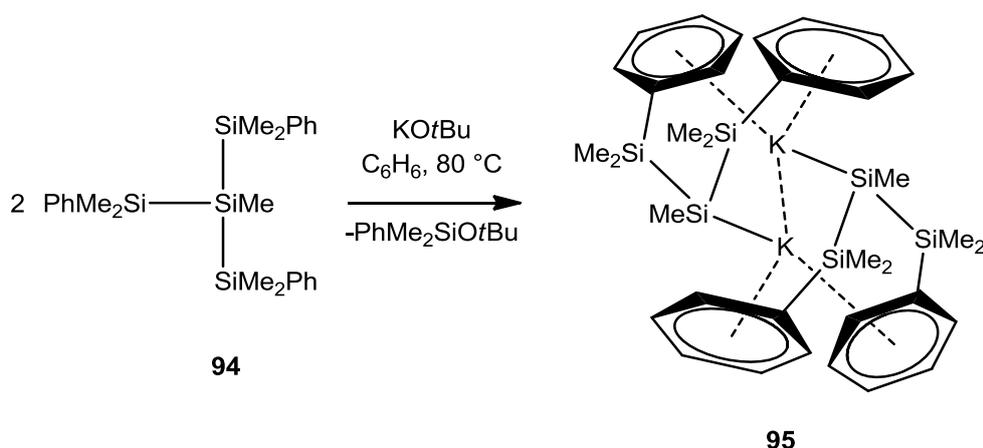
Durchführung:

In Analogie zu Kaliumsilanid **92** unter Verwendung von *tert*-butyldimethylsilyltris(trimethylsilyl)silan. Das Produkt wird in Form eines semisoliden, gelb-orangen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: (**92**) [328.83]: 0.165 g (91 %)

NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 1.12 (s, 9H, *t*Bu), 0.37 + 0.35 (overlapped s, 24H, SiMe₃ + SiMe₂); ¹³C: 29.3 (*t*Bu), 19.2 (*t*Bu), 7.9 (SiMe₃), 2.5 (SiMe₂); ²⁹Si: 9.2 (*t*BuMe₂Si), -6.7 (SiMe₃), -197.4 (SiK).

3.3.45. Bis(dimethylphenylsilyl)methylsilylkalium – Dimer (95)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
94	448.90	0.67	1	0.300
KOtBu	112.21	0.71	1.05	0.080

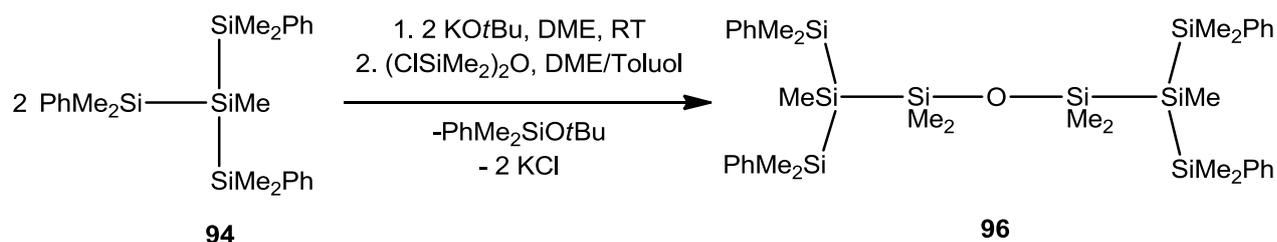
Durchführung:

Tris(dimethylphenylsilyl)methylsilan **94** und Kalium-*tert*-butanolat werden in 2 mL Benzol gelöst, wobei sich die Lösung rasch dunkelrotbraun verfärbt. Nach rund 48 h bei 80 °C scheidet sich das Produkt in Form dunkler Kristalle an der Reaktionsgefäßwand ab. Nach Isolierung durch einfaches Dekantieren kann das Produkt zur Reinigung mit wenig kaltem Benzol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet werden, wodurch es in Form farbloser Kristalle erhalten wird.

Ausbeute: (**95**) [705.48]: 0.042 g (18 %)

Mp.: 167 – 168 °C. NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 7.48 (d, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 4H, CH_{ortho}), 7.06 (t, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, 4H, CH_{meta}), 6.96 (d, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 2H, CH_{para}), 0.58 (s, 12H, SiMe₂), 0.27 (s, 3H, SiMe); ¹³C: 151.3 (C_{ipso}), 133.6 (C_{ortho}), 128.1 (C_{meta}), 127.3 (C_{para}), 0.5 (SiMe₂), -9.2 (SiMe); ²⁹Si: -8.6 (SiMe₂), -120.0 (SiK).

3.3.46. 1,3-Bis[bis(dimethylphenylsilyl)methylsilyl]tetramethyldisiloxan (96)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
MeSi(SiMe ₂ Ph) ₃	448.90	0.89	1.00	0.400
KOtBu	112.21	0.93	1.05	0.105
(ClSiMe ₂) ₂ O	203.21	0.49	0.55	0.100

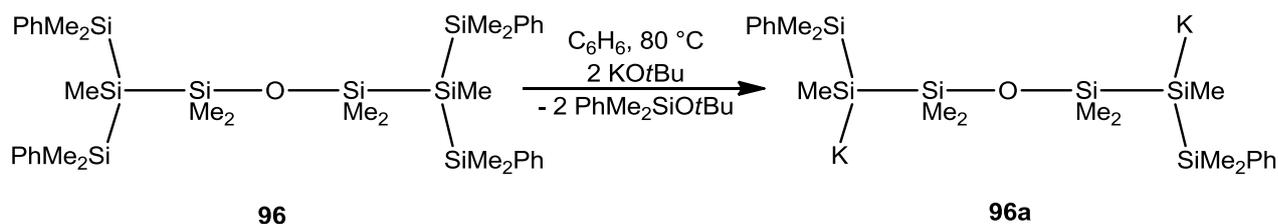
Durchführung:

Tris(dimethylphenylsilyl)methylsilan **94** wurde mit Kalium-*tert*-butanolat in 5 mL DME zur Reaktion gebracht. Nach zwölf Stunden wurde NMR spektroskopisch der vollständige Kaliumsilanidbildung festgestellt. 1,3-Dichlortetramethyldisiloxan wurde in 10 mL Toluol vorgelegt und das Kaliumsilanid tropfenweise zugegeben, wobei sich die Lösung blassgelbe verfärbte. Nach zwölfstündiger Rührung wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit je 5 mL Pentan extrahiert. Anschließende Filtration der Lösung zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile und Entfernung des Lösungsmittels sowie dreistündige Lagerung des Rückstands bei erhöhter Temperatur (80 °C) und vermindertem Druck (< 1 mbar) zur vollständigen Abtrennung von PhMe₂SiOtBu liefert das Produkt in Form eines farblosen Öls.

Ausbeute: (**RZ578**) [579.58]: 0.315 g (93 %)

NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 7.41 – 7.38 (m, 8H, Phenyl), 7.19-7.17 (m, 12H, Phenyl), 0.39 (s, 12H, Me₂SiPh), 0.36 (s, 12H, Me₂SiPh), 0.28 (s, 6H, SiMe), 0.18 (s, 12H, Me₂SiO); ¹³C: 140.4 (C_{ipso}), 134.2 (C_{ortho}), 128.8 (C_{para}), 128.1 (C_{meta}), 5.3 (SiMe₃), -1.6 (SiMe₂Ph), -1.7 (SiMe₂Ph), -11.9 (OSiMe₂); ²⁹Si: 11.7 (SiO), -16.4 (SiMe₂Ph), -87.7 (SiMe).

3.3.47. 1,3-Bis[kaliumdimethylphenylsilylmethylsilyl]tetramethyldisiloxan (**96a**)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
96	579.58	0.19	1.00	0.108
KOtBu	112.21	0.39	2.10	0.044

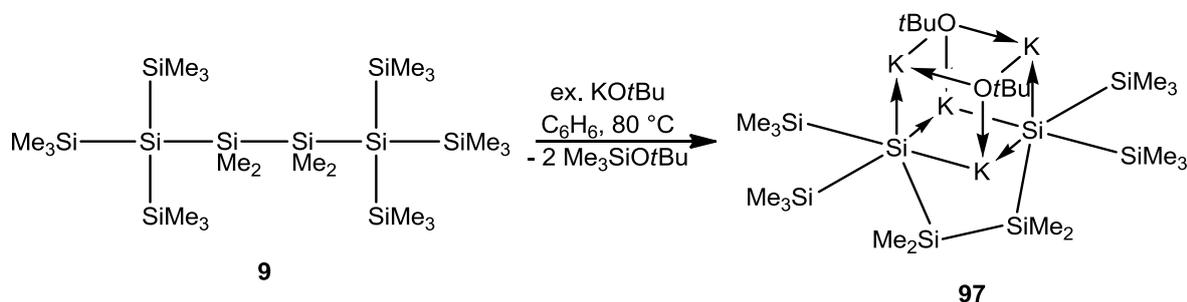
Durchführung:

96 und KOtBu werden in 1.5 mL Benzol gelöst und bei 80 °C zur Reaktion gebracht. Nach zehn Tagen zeigt die ²⁹Si-NMR spektroskopische Reaktionskontrolle vollständigen Umsatz der Edukte sowie die Bildung eines Hauptproduktes. Die ²⁹Si-NMR Signale liegen allerdings mit chemischen Verschiebungen von $\delta = -8.8, -16.0, -86.6$ ppm nicht in einem für Dikaliumsiloxandiid **96a** zu erwartenden Bereich.

Da alle Versuche zur Kristallisation respektive zur Kristallstrukturanalyse bislang erfolglos blieben, ist die endgültige Klärung der Struktur, die aus dieser Umsetzung hervorgeht, ausständig.

NMR (C₆H₆-D₂O): δ in ppm: ²⁹Si: -8.8, -16.0, -86.6.

3.3.48. 2,5-Dikalium-2,5-bis(trimethylsilyl)decamethylhexasilan-2(Kalium-*tert*-butanolat) (97)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
9	611.61	0.33	1.00	0.200
KOtBu	112.21	1.14	3.50	0.128

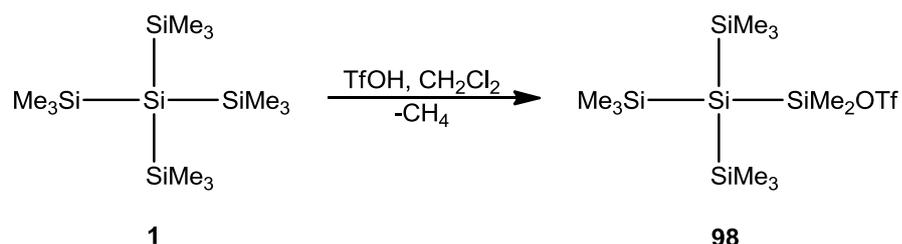
Durchführung:

Oligosilan **9** und KOtBu wurden in ~ 1 mL Benzol gelöst. Nach vierwöchiger Reaktionszeit bei 80 °C scheidet sich das Produkt in Form farbloser, kristalliner Platten am Reaktionsgefäß über der Reaktionslösung ab und kann durch einfaches Dekantieren isoliert werden.

Ausbeute: (**97**) [767.86]: 0.048 g (19 %)

Zp.: > 198 °C. NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 0.96 (s, 18H, *t*Bu), 0.47 (s, 12H, SiMe₂), 0.36 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 66.3 (*t*Bu), 37.6 (*t*Bu), 7.8 (SiMe₃), 1.8 (SiMe₂); ²⁹Si: -6.1 (SiMe₃), -30.2 (SiMe₂), -193.5 (SiK).

3.3.49. Trifluormethansulfonyl-2,2-bis(trimethylsilyl)pentamethyltrisilan (98)



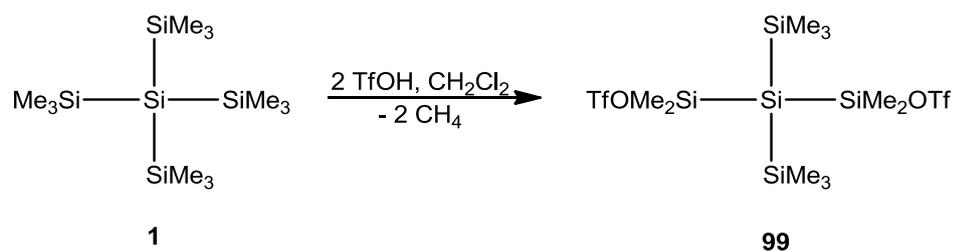
Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
Tetrakis(trimethylsilyl)silan 1	320.84	1.56	1.00	0.500
Trifluormethansulfonsäure	150.08	1.87	1.20	0.281

Durchführung:

Tetrakis(trimethylsilyl)silan **1** wurde in rund 10 mL Dichlormethan vorgelegt und Trifluormethansulfonsäure zugetropft. Nach zwölfstündiger Rührung wurde NMR spektroskopisch die Vollständigkeit der Reaktion festgestellt. Die Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum liefert das Produkt in Form eines beigen Feststoffs in quantitativer Ausbeute.

NMR (CH₂Cl₂-D₂O): δ in ppm: ¹H: 0.73 (s, 6H, SiMe₂), 0.28 (s, 27H, SiMe₃); ²⁹Si: 59.0 (SiMe₂OTf), -10.1 (SiMe₃), -133.1 (Si_q).

3.3.50. 1,3-Trifluormethansulfonyl-2,2-bis(trimethylsilyl)tetramethyltrisilan (99)



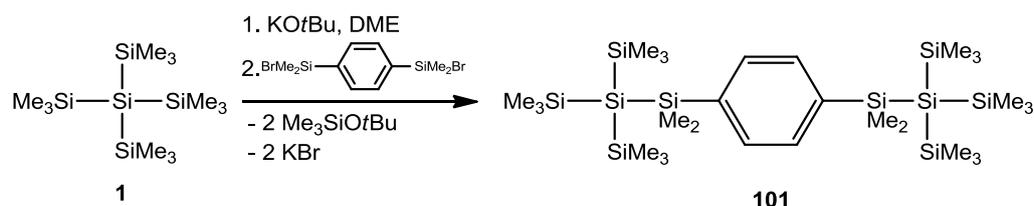
Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
Tetrakis(trimethylsilyl)silan 1	320.84	1.56	1.00	0.500
Trifluormethansulfonsäure	150.08	3.90	2.50	0.585

Durchführung:

Tetrakis(trimethylsilyl)silan **1** wurde in rund 10 mL Dichlormethan vorgelegt und Trifluormethansulfonsäure zugetropft. Nach Rührung für eine Woche wurde die Vollständigkeit der Reaktion NMR spektroskopisch nachgewiesen. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird das Produkt in Form eines beigen Feststoffs in quantitativer Ausbeute erhalten.

NMR (CH₂Cl₂-D₂O): δ in ppm: ¹H: 0.79 (s, 12H, SiMe₂), 0.35 (s, 18H, SiMe₃); ²⁹Si: 54.5 (SiMe₂OTf), -9.6 (SiMe₃), -130.8 (Si_q).

3.3.51. 1,4-Bis[[Tris(trimethylsilyl)silyl]dimethylsilyl]benzol (**101**)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
Tetrakis(trimethylsilyl)silan 1	320.84	3.10	1.00	1.00
KOtBu	112.21	3.25	1.05	0.365
1,4-Bis(bromodimethylsilyl)benzol	325.21	1.70	0.55	0.555

Durchführung:

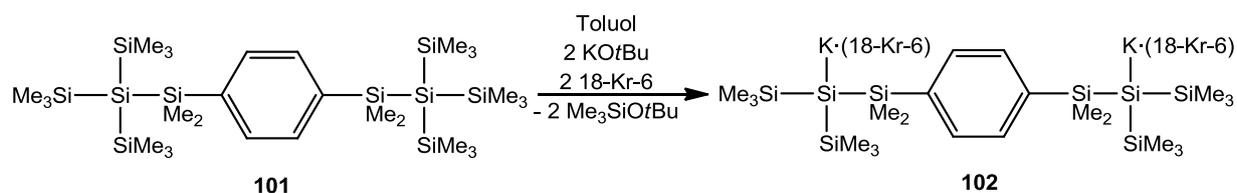
1,4-Bis(bromodimethylsilyl)benzol wurde in 22 mL Toluol vorgelegt. Anschließend tropfenweise Zugabe des Kaliumsilanids **6**, das zuvor ausgehend von **1** und KOtBu in DME hergestellt und nach DME-Entfernung in 10 mL Toluol aufgenommen wurde, führte zur Bildung einer gelb gefärbten Lösung. Nach 15-minütiger Rührung konnte mittels NMR spektroskopischer Methoden die Vollständigkeit der Reaktion festgestellt werden.

Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionslösung einer Mischung aus Diethylether und verdünnter Schwefelsäure (<0.5 M) beigemischt. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration und anschließender Entfernung des Lösungsmittels, konnte das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert und Silylphenylen **101** in Form eines weiß-kristallinen Feststoffs isoliert werden.

Ausbeute: (**101**) [687.71]: 1.04 g (97%)

Mp.: 288-290 °C. NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 7.61 (s, 4H, CH_{aryl}), 0.53 (s, 12H, SiMe₂), 0.26 (s, 54H, SiMe₃); ¹³C: 141.89 (C_{ipso}), 133.8 (CH_{aryl}), 3.1 (SiMe₃), 1.6 (SiMe₂); ²⁹Si: -9.9 (SiMe₃), -13.4 (SiMe₂), -134.4 (Si_q).

3.3.52. 1,4-Bis{[(18-Kr-6)·Kaliumbis(trimethylsilyl)silyl]dimethylsilyl}benzol (**102**)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
101	687.71	0.33	1.00	0.225
KOtBu	112.21	0.67	2.05	0.075
18-Krone-6	264.12	0.67	2.05	0.177

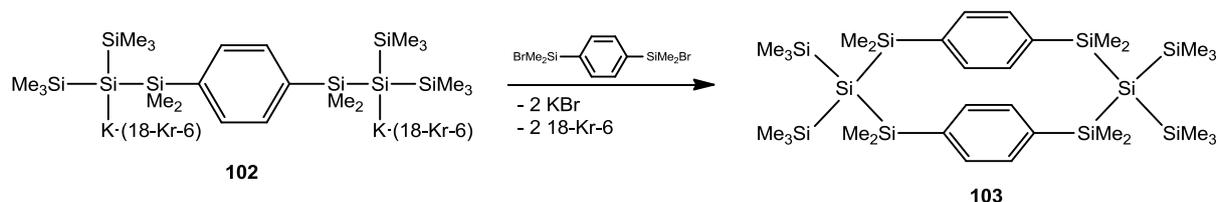
Durchführung:

Silylphenylen **101** wird zusammen mit KOtBu und 18-Krone-6 in 2 mL Toluol gelöst, wobei es sofort zur tiefroten Verfärbung des Reaktionsgemisches kommt. Nach 48 Stunden kann das Produkt in Form oranger Kristalle durch einfaches Dekantieren isoliert werden.

Ausbeute: (**102**) [1031.85]: 0.127 g (38%)

NMR (C₆D₆-THF): δ in ppm: ¹H: 7.73 (s, 4H, CH_{phen}), 3.27 (s, 48H, 18-Kr-6), 0.64 (s, 12H, SiMe₂), 0.40 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 147.7 (C_{ipso}), 133.3 (CH_{phen}), 70.3 (18-Kr-6), 7.9 (SiMe₃), 6.5 (SiMe₂); ²⁹Si: -4.5 (SiMe₃), -5.2 (SiMe₂), -196.4 (Si_q). NMR (Toluol/DME-D₂O): δ in ppm: ¹H: 7.40 (s, 4H, CH_{aryl}), 3.41 (s, 48H, 18-Kr-6), 0.20 (s, 12H, SiMe₂), -0.03 (s, 36H, SiMe₃); ²⁹Si: -4.2 (SiMe₃), -5.0 (SiMe₂), -198.3 (Si_q).

3.3.53. 3,3,7,7-Tetrakis(trimethylsilyl)octamethylsila[3.3]paracyclophan (103)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
102	1031.85	0.15	1.00	0.150
1,4-Bis(bromodimethylsilyl)benzol	325.21	0.15	1.00	0.048

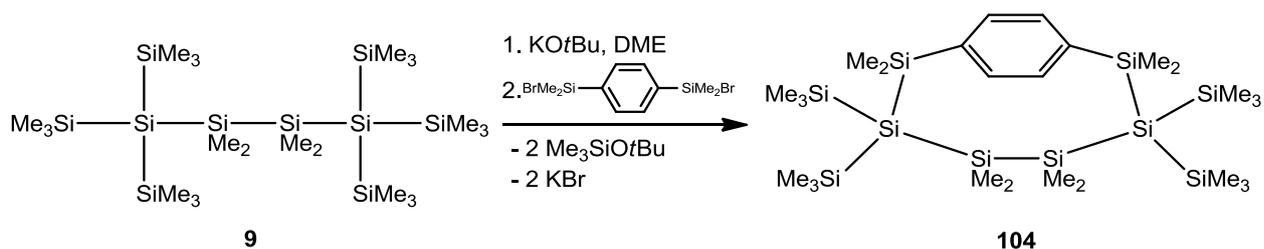
Durchführung:

1,4-Bis(bromodimethylsilyl)benzol wurde in 7 mL Toluol vorgelegt und Dikaliumsilandiid **102** (gelöst in 4 mL Toluol/DME (3:1)) tropfenweise zugegeben, wobei die Entfärbung der zuvor gelblichen Lösung sowie eine Niederschlagsbildung zu beobachten war. Nach zwölfstündiger Rührung wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit je 5 mL Pentan extrahiert. Zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile wurde die Lösung über Celit filtriert. Nachdem Pentan durch Toluol ersetzt wurde, konnte das Produkt durch Lagerung bei -37 °C in Form farbloser, kristalliner Blöcke erhalten werden.

Ausbeute: (**103**) [733.74]: 0.089 g (83%)

Mp.: 312-313 °C; NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 7.69-7.66 (m, 8H, Phenylen), 0.57 (s, 24H, SiMe₂), 0.41 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 133.3 (Phenylen), 3.8 (SiMe₃), 1.5 (SiMe₂); ²⁹Si: -9.7 (SiMe₃), -12.1 (SiMe₂), -134.8 (Si_q).

3.3.54. 3,3,6,6-Tetrakis(trimethylsilyl)octamethylheptasilacycloheteraphan (104)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
9	611.61	0.16	1.00	0.100
KOtBu	112.21	0.34	2.10	0.038
1,4-Bis(bromodimethylsilyl)benzol	325.21	0.16	1.00	0.053

Durchführung:

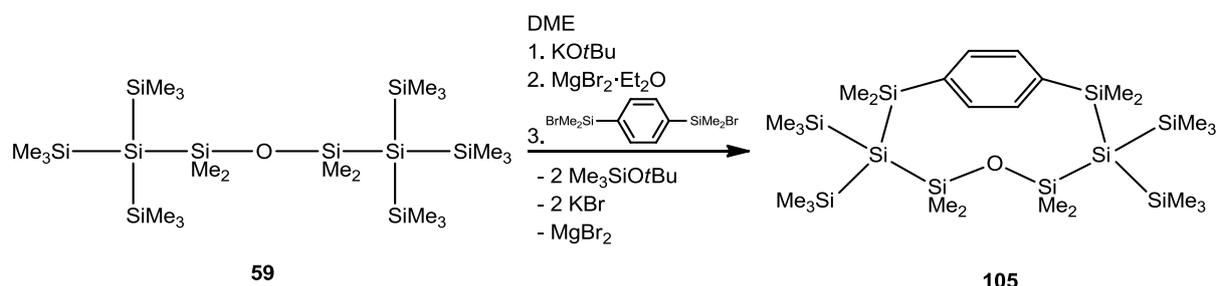
Oligosilan **9** und KOtBu wurden in 2 mL DME gelöst. Nach zwölf Stunden wurde die vollständige Umsetzung zu Dikaliumsilandiid **11** NMR spektroskopisch festgestellt. 1,4-Bis(bromodimethylsilyl)benzol wurde in 2 mL DME vorgelegt und Kaliumsilanid **11** langsam und unter Rührung zugetropft, wobei die Bildung eines Niederschlags sowie eine blassgelbe Verfärbung der Lösung zu beobachten war. Nach 15-minütiger Rührung wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand dreimal mit je 5 mL Pentan extrahiert und zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile über Celit filtriert. Nach erneuter Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt in Form eines weißen Feststoffs erhalten, der zur Reinigung mit wenig kaltem Petrolether gewaschen werden kann.

Ausbeute: (**104**) [657.64]: 0.066 g (61%)

Mp.: 175-178 °C; NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 7.46 (s, 4H, CH_{arom}), 0.48 (s, 12H, C_{ipso}SiMe₂), 0.24 (s, 12H, SiMe₂), 0.19 (s, 36H, SiMe₃); ¹³C: 141.9 (C_{ipso}), 133.7 (CH_{aryl}), 3.9 (SiMe₃), 2.4 (SiMe₂), 1.4 (SiMe₂) ²⁹Si: -9.3 (SiMe₃), -12.9 (C_{ipso}SiMe₂), -29.0 (SiMe₂), -126.2 (Si_q).

3.3.55. 5-oxa-3,3,7,7-tetrakis(trimethylsilyl)octamethyloctasilacycloheteraphan

(105)



Verbindung	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	Äq	m [g]
59	627.61	0.16	1.00	0.100
KOtBu	112.21	0.33	2.05	0.037
MgBr ₂ ·Et ₂ O	258.23	0.17	1.05	0.043
1,4-Bis(bromodimethylsilyl)benzol	325.21	0.16	1.00	0.052

Durchführung:

Magnesiumsiloxanid **68** wurde laut Vorschrift ausgehend von **59**, KOtBu und MgBr₂·Et₂O in 8 mL DME hergestellt und anschließend zu 8 mL einer 1,4-Bis(bromodimethylsilyl)benzol/DME-Lösung tropfenweise zugegeben. Nach 15-minütiger Rührung wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand dreimal mit je 5 mL Pentan extrahiert und zur Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile über Celit filtriert. Erneute Entfernung des Lösungsmittels lieferte einen weißen Feststoff. Zur Reinigung kann aus Benzol oder Toluol umkristallisiert werden, wodurch das Produkt in Form farbloser Platten erhalten wird.

Ausbeute: (**105**) [673.64]: 0.052 g (49%)

Mp.: 268-272 °C. NMR (C₆D₆): δ in ppm: ¹H: 7.59 (s, 4H, CH_{aryl}), 0.59 (s, 12H, SiMe₂), 0.32 (s, 36H, SiMe₃), 0.30 (s, 12H, SiMe₂); ¹³C: 141.3 (C_{ipso}), 133.3 (CH_{aryl}), 8.8 (SiMe₂), 3.3 (SiMe₃), -0.4 (SiMe₂); ²⁹Si: 10.6 (OSiMe₂), -11.4 (SiMe₃), -13.6 (C_{ipso}SiMe₂), -126.7 (Si_q).

4. Appendix

4.1. Referenzen

- (1) Zitz, R. Oligosilanylstibane - Synthese, Charakterisierung und Reaktivität. Masterarbeit, TU Graz, 2014.
- (2) Marschner, C. *Organometallics* **2006**, *25*, 2110–2125.
- (3) Wittenberg, D.; George, M. V.; Gilman, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4812–4815.
- (4) Gilman, H.; Smith, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1454–1454.
- (5) Gilman, H.; Smith, C. L. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 91–101.
- (6) Gilman, H.; Harrell, R. L. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 67–76.
- (7) Klinkhammer, K. W.; Schwarz, W. *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, *619*, 1777–1789.
- (8) Klinkhammer, K. W. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1418–1431.
- (9) Marschner, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 221–226.
- (10) Kayser, C.; Kickelbick, G.; Marschner, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 989–992.
- (11) Fischer, R.; Frank, D.; Gaderbauer, W.; Kayser, C.; Mechtler, C.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Organometallics* **2003**, *22*, 3723–3731.
- (12) Zirngast, M.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Organometallics* **2008**, *27*, 6472–6478.
- (13) Fischer, R.; Konopa, T.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Organometallics* **2004**, *23*, 1899–1907.
- (14) Fischer, R.; Baumgartner, J.; Kickelbick, G.; Hassler, K.; Marschner, C. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1021–1030.
- (15) Wallner, A.; Emanuelsson, R.; Baumgartner, J.; Marschner, C.; Ottosson, H. *Organometallics* **2013**, *32*, 396–405.
- (16) Aghazadeh Meshgi, M.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Organometallics* **2015**, *34*, 3721–3731.
- (17) Zirngast, M.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 1078–1087.
- (18) Kayser, C.; Fischer, R.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Organometallics* **2002**, *21*, 1023–1030.
- (19) Fischer, R.; Baumgartner, J.; Kickelbick, G.; Marschner, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3414–3415.
- (20) Zitz, R.; Gatterer, K.; Reinhold, C. R. W.; Müller, T.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Organometallics* **2015**, *34*, 1419–1430.
- (21) Zitz, R.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Organometallics* **2015**, *34*, 1431–1439.
- (22) Böttcher, T.; Steinhauer, S.; Lewis-Alleyne, L. C.; Neumann, B.; Stammler, H.-G.; Bassil, B. S.; Rösenthaller, G.-V.; Hoge, B. *Chem. Eur. J.* **2014**, 893–899.
- (23) Breunig, H. J.; Ghesner, M. E.; Lork, E. *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, *631*, 851–856.
- (24) Roller, S.; Dräger, M.; Breunig, H. J.; Ates, M.; Gülec, S. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, 327–337.
- (25) Roller, S.; Dräger, M.; Breunig, H. J.; Ates, M.; Gülec, S. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, 319–326.
- (26) Bürger, H.; Eujen, R.; Becker, G.; Mundt, O.; Westerhausen, M.; Witthauer, C. *J. Mol. Struct.* **1983**, *98*, 265–276.
- (27) Edelman, F. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2466–2488.
- (28) Edelman, F. T. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *318*, 29–130.
- (29) Wilkinson, G.; Birmingham, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6210–6210.
- (30) Kealy, T. J.; Pauson, P. L. *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040.
- (31) Elschenbroich, C. *Organometallchemie*, 4., überarb. und erw. Aufl.; Teubner-Studienbücher Chemie; Teubner: Stuttgart, 2003.

- (32) Cotton, S. *Lanthanide and actinide chemistry*; Wiley: Chichester, England ; Hoboken, NJ, 2006.
- (33) MacDonald, M. R.; Bates, J. E.; Ziller, J. W.; Furche, F.; Evans, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9857–9868.
- (34) Evans, W. J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3435–3449.
- (35) Evans, W. J.; Shreeve, J. L.; Ziller, J. W.; Doedens, R. J. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 576–585.
- (36) Evans, W. J.; Davis, B. L. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2119–2136.
- (37) Sanders, J. K. M.; Williams, D. H. *Nature* **1972**, *240*, 385–390.
- (38) Yamada, T.; Shinoda, S.; Tsukube, H. *Chem. Commun.* **2002**, 1218–1219.
- (39) Bünzli, J.-C. G. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2729–2755.
- (40) Samuel, A. P. S.; Xu, J.; Raymond, K. N. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 687–698.
- (41) Kurti, N. *Cryogenics* **1960**, *1*, 2–11.
- (42) Giauque, W. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 1864–1870.
- (43) Giauque, W. F. *Ind. Eng. Chem.* **1936**, *28*, 743–750.
- (44) Girard, P.; Namy, J. L.; Kagan, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693–2698.
- (45) Liddle, S. T.; Mills, D. P. *Dalton Trans.* **2009**, 5592–5605.
- (46) Edelmann, F. T. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2511–2564.
- (47) Edelmann, F. T. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1151–1228.
- (48) Schumann, H.; Nickel, S.; Hahn, E.; Heeg, M. J. *Organometallics* **1985**, *4*, 800–801.
- (49) Schumann, H.; Nickel, S.; Loebel, J.; Pickardt, J. *Organometallics* **1988**, *7*, 2004–2009.
- (50) Schumann, H.; Meese-Marktscheffel, J. A.; Hahn, F. E. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 301–308.
- (51) Radu, N. S.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8293–8295.
- (52) Radu, N. S.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5863–5864.
- (53) Radu, N. S.; Don Tilley, T.; Rheingold, A. L. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *516*, 41–49.
- (54) Radu, N. S.; Hollander, F. J.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L. *Chem. Commun.* **1996**, 2459–2460.
- (55) Gossage, R. A. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *608*, 164–171.
- (56) Castillo, I.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2000**, *19*, 4733–4739.
- (57) Perrin, L.; Maron, L.; Eisenstein, O.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2009**, *28*, 3767–3775.
- (58) Cai, X.; Gehrhus, B.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F. *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1484–1490.
- (59) Sgro, M. J.; Piers, W. E. *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *422*, 243–250.
- (60) Bochkarev, L. N.; Makarov, V. M.; Hrzhanovskaya, Y. N.; Zakharov, L. N.; Fukin, G. K.; Yanovsky, A. I.; Struchkov, Y. T. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *467*, C3–C5.
- (61) Hou, Z.; Zhang, Y.; Nishiura, M.; Wakatsuki, Y. *Organometallics* **2003**, *22*, 129–135.
- (62) Corradi, M. M.; Frankland, A. D.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Lawless, G. A. *Chem. Commun.* **1996**, 2323–2324.
- (63) Niemeyer, M. In *Organosilicon Chemistry IV*; Auner, N., Weis, J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2005; pp 323–329.
- (64) Niemeyer, M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9085–9095.
- (65) Evans, W. J.; Perotti, J. M.; Ziller, J. W.; Moser, D. F.; West, R. *Organometallics* **2003**, *22*, 1160–1163.
- (66) Denk, M.; Lennon, R.; Hayashi, R.; West, R.; Belyakov, A. V.; Verne, H. P.; Haaland, A.; Wagner, M.; Metzler, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691–2692.
- (67) Zitz, R.; Arp, H.; Hlina, J.; Walewska, M.; Marschner, C.; Szilvási, T.; Blom, B.; Baumgartner, J. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3306–3315.

- (68) Arp, H. Stabilisierung reaktiver Haupt- und Nebengruppenverbindungen durch Oligosilanylsubstituenten. Dissertation, TU Graz: Graz, 2012.
- (69) Hlina, J. Arbeitsbericht, TU Graz, 2013.
- (70) Walewska, M. Arbeitsbericht, TU Graz, 2014.
- (71) Zitz, R.; Hlina, J.; Gatterer, K.; Marschner, C.; Szilvási, T.; Baumgartner, J. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7065–7072.
- (72) Aghazadeh Meshgi, M.; Zitz, R.; Walewska, M.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Organometallics* **2017**, *34*, 1365–1371.
- (73) Zitz, R.; Hlina, J.; Aghazadeh Meshgi, M.; Krenn, H.; Marschner, C.; Szilvási, T.; Baumgartner, J. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5328–5341.
- (74) Nicolaou, K. C.; Ellery, S. P.; Chen, J. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7140–7165.
- (75) Li, W.; Fujikawa, H.; Adachi, G.; Shiokawa, J. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *117*, 87–89.
- (76) Bartlett, P. N.; Champion, M. J. D.; Light, M. E.; Levason, W.; Reid, G.; Richardson, P. W. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2953–2955.
- (77) Wallner, A.; Wagner, H.; Baumgartner, J.; Marschner, C.; Rohm, H. W.; Kockerling, M.; Krempner, C. *Organometallics* **2008**, *27*, 5221–5229.
- (78) Likhar, P. R.; Zirngast, M.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Chem. Commun.* **2004**, 1764–1765.
- (79) Aghazadeh Meshgi, M. Synthesis of Indium and Germanium Nanoparticles and Germanium Nanowires & Synthesis of Oligosilanes Containing Hypervalent Silicon Atom. Dissertation, TU Graz, 2015.
- (80) Wallner, A.; Hlina, J.; Konopa, T.; Wagner, H.; Baumgartner, J.; Marschner, C.; Florke, U. *Organometallics* **2010**, *29*, 2660–2675.
- (81) Gaderbauer, W.; Zirngast, M.; Baumgartner, J.; Marschner, C.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2006**, *25*, 2599–2606.
- (82) Arp, H.; Baumgartner, J.; Marschner, C.; Müller, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5632–5635.
- (83) Deng, D.; Yu, H.; Li, Y.; Hua, Y.; Jia, G.; Zhao, S.; Wang, H.; Huang, L.; Li, Y.; Li, C.; Xu, S. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3194–3199.
- (84) Rogers, E.; Dorenbos, P.; Haas, J. T. M. de; Kolk, E. van der. *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24*, 275502.
- (85) Hu, B.; Zou, G.-D.; Feng, M.-L.; Huang, X.-Y. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9879–9881.
- (86) Hu, B.; Feng, M.-L.; Li, J.-R.; Lin, Q.-P.; Huang, X.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8110–8113.
- (87) Deacon, G. B.; Delbridge, E. E.; Fallon, G. D.; Jones, C.; Hibbs, D. E.; Hursthouse, M. B.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Organometallics* **2000**, *19*, 1713–1721.
- (88) Min, X.; Popov, I. A.; Pan, F.-X.; Li, L.-J.; Matito, E.; Sun, Z.-M.; Wang, L.-S.; Boldyrev, A. I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 5531–5535.
- (89) Evans, W. J.; Gonzales, S. L.; Ziller, J. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1138–1139.
- (90) Gaderbauer, W.; Balatoni, I.; Wagner, H.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1598–1603.
- (91) Sirimanne, C. T.; Kerrigan, M. M.; Martin, P. D.; Kanjolia, R. K.; Elliott, S. D.; Winter, C. H. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7–9.
- (92) Rucker, C.; Kümmerer, K. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 466–524.
- (93) Cameron, T. S.; Decken, A.; Krossing, I.; Passmore, J.; Rautiainen, J. M.; Wang, X.; Zeng, X. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3113–3126.
- (94) Hayes, C. E.; Sarazin, Y.; Katz, M. J.; Carpentier, J.-F.; Leznoff, D. B. *Organometallics* **2013**, *32*, 1183–1192.

- (95) Wong, E. W. Y.; Das, A. K.; Katz, M. J.; Nishimura, Y.; Batchelor, R. J.; Onishi, M.; Leznoff, D. B. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 2826–2834.
- (96) A. H. Male, N.; Thornton-Pett, M.; Bochmann, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2487–2494.
- (97) Schwamm, R. J.; Harmer, J. R.; Lein, M.; Fitchett, C. M.; Granville, S.; Coles, M. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10630–10633.
- (98) Lyndsey J. Bowman; Keith Izod; William Clegg; Harrington; Ross W. *Organometallics* **2007**, 26, 2646–2651.
- (99) Hlina, J.; Baumgartner, J.; Marschner, C.; Albers, L.; Müller, T. *Organometallics* **2013**, 32, 3404–3410.
- (100) Jana, A.; Samuel, P. P.; Tavčar, G.; Roesky, H. W.; Schulzke, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10164–10170.
- (101) Samuel, P. P.; Singh, A. P.; Sarish, S. P.; Matussek, J.; Objartel, I.; Roesky, H. W.; Stalke, D. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 1544–1549.
- (102) Ishikawa, M.; Iyoda, J.; Ikeda, H.; Kotake, K.; Hashimoto, T.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4845–4850.
- (103) Sekiguchi, A.; Nanjo, M.; Kabuto, C.; Sakurai, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, 36, 113–115.
- (104) Krempner, C.; Jager-Fiedler, U.; Mamat, C.; Spannenberg, A.; Weichert, K. *New J. Chem.* **2005**, 29, 1581–1584.
- (105) Hlina, J.; Zitz, R.; Wagner, H.; Stella, F.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *Inorg. Chim. Acta* **2014**, 422, 120–133.
- (106) Fischer, R.; Baumgartner, J.; Kickelbick, G.; Hassler, K.; Marschner, C. *Monatsh. Chem.* **2006**, 137, 613–625.
- (107) Uhlig, W. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 685, 70–78.
- (108) Uhlig, W. In *Organosilicon Chem. VI*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005; Vol. 1, pp 330–336.
- (109) Uhlig, W. *Polym. Adv. Technol.* **2001**, 12, 607–615.
- (110) Uhlig, W. *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, 13, 871–879.
- (111) Schneider, K.; Daucher, B.; Fronda, A.; Maas, G. *Chem. Ber.* **1990**, 123, 589–594.
- (112) Apeloig, Y.; Yuzefovich, M.; Bendikov, M.; Bravo-Zhivotovskii, D.; Klinkhammer, K. *Organometallics* **1997**, 16, 1265–1269.
- (113) Trost, B. *Science* **1991**, 254, 1471–1477.
- (114) Bock, H.; Meuret, J.; Baur, R.; Ruppert, K. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 446, 113–122.
- (115) Gspaltl, P.; Spielberger, A.; Hengge, E. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, 93, 353–354.
- (116) Gspaltl, P.; Graschy, S.; Siegl, H.; Hengge, E.; Gruber, K. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 524, 187–193.
- (117) Masaki, S.; Katsunari, O.; Tomoaki, B.; Tamejiro, H. *Chem. Lett.* **2006**, 35, 1022–1023.
- (118) Naka Akinobu; Yoshizawa Kazunari; Ishikawa Mitsuo. *Z. Naturforsch. B* **2016**, 71, 227–230.
- (119) Majumdar, M.; Bejan, I.; Huch, V.; White, A. J. P.; Whittell, G. R.; Schäfer, A.; Manners, I.; Scheschkewitz, D. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 9225–9229.
- (120) Adachi, A.; Ohshita, J.; Ohno, T.; Kunai, A.; Manhart, S. A.; Okita, K.; Kido, J. *Appl. Organometal. Chem.* **1999**, 859–865.
- (121) Shimada, M.; Tsuchiya, M.; Sakamoto, R.; Yamanoi, Y.; Nishibori, E.; Sugimoto, K.; Nishihara, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 3022–3026.
- (122) Ohshita, J.; Sugimoto, K.; Kunai, A.; Harima, Y.; Yamashita, K. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 580, 77–81.

- (123) Nozawa, T.; Nagata, M.; Ichinohe, M.; Sekiguchi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5773–5775.
- (124) Ando, W.; Tsumuraya, T.; Kabe, Y. *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 813–815.
- (125) Sekiguchi, A.; Yatabe, T.; Kabuto, C.; Sakurai, H. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 778–780.
- (126) Hideki, S.; Satoshi, H.; Akihiko, K.; Akira, H.; Chizuko, K. *Chem. Lett.* **1986**, *15*, 1781–1784.
- (127) Elschenbroich, C.; Hurley, J.; Massa, W.; Baum, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 684–685.
- (128) Braunschweig, H.; Buggisch, N.; Englert, U.; Homberger, M.; Kupfer, T.; Leusser, D.; Lutz, M.; Radacki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4840–4846.
- (129) Lesbani, A.; Kondo, H.; Sato, J.; Yamanoi, Y.; Nishihara, H. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7784–7786.
- (130) Plenio, H. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 21–28.
- (131) Pangborn, A. B.; Giardello, M. A.; Grubbs, R. H.; Rosen, R. K.; Timmers, F. J. *Organometallics* **1996**, *15*, 1518–1520.
- (132) Gilman, H.; Smith, C. L. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 245–253.
- (131) Whittaker, S. M.; Brun, M.-C.; Cervantes-Lee, F.; Pannell, K. H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 247–252.
- (134) Farwell, J. D.; Lappert, M. F.; Marschner, C.; Strissel, C.; Tilley, T. D. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 185–188.
- (135) Perich, J. W.; Johns, R. B. *Synthesis* **1988**, 142–144.
- (136) Henderson, W. H.; Alvarez, J. M.; Eichman, C. C.; Stambuli, J. P. *Organometallics* **2011**, *30*, 5038–5044.
- (137) Gilman, H.; Harrell, R. L. *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 199–200.
- (138) Flower, K. R.; McGown, A. T.; Miles, P. J.; Pritchard, R. G.; Warren, J. E. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3509–3520.
- (139) Fischer, R.; Konopa, T.; Ully, S.; Baumgartner, J.; Marschner, C. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 79–92.
- (140) Hermann, W. A.; Brauer, G.; Edelmann, F. T. *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*; Thieme: Stuttgart; New York, 1997; Vol. 6.
- (141) Maier, G.; Reisenauer, H. P.; Schöttler, K.; Wessolek-Kraus, U. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 25–38.
- (142) Boo, B. H.; Kang, H. K.; Kang, S. K.; Lee, S. S.; Kim, D.; Lee, M. H. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *436*, 1–9.
- (143) Leigh, W. J.; Harrington, C. R.; Vargas-Baca, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16105–16116.
- (144) Fürstner, A. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 171–197.
- (145) Morris, G. A.; Freeman, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 760–762.
- (146) SAINTPLUS: Software Reference Manual, Version 6,45, Bruker AXS, Madison, WI, 1997-2003.
- (147) Blessing, R. H. *Acta Cryst. A* **1995**, *51*, 33–38; SADABS: Version 2.1; Bruker AXS, 1998.
- (148) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112–122.

4.2. Abkürzungsverzeichnis

RT	Raumtemperatur
LM	Lösungsmittel
Äq	Äquivalente
EA	Elementaranalyse
UV	Ultraviolett
VIS	visible (<i>engl.</i>) (sichtbarer Bereich)
NMR	nuclear magnetic resonance (<i>engl.</i>) (Kernspinresonanz)
Mp	melting point (<i>engl.</i>) (Schmelzpunkt)
Zp	Zersetzungspunkt
ppm	parts per million (<i>engl.</i>) („Teile einer Million“)
THF	Tetrahydrofuran
DME	1,2-Dimethoxyethan
h	hours (<i>engl.</i>) (Stunden)
Hypersilyl bzw. Hyp	(Me ₃ Si) ₃ Si-Gruppe
TMS-Gruppe	Trimethylsilyl-Gruppe
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
Sa	Silatranyl-Rest
So	Silocanyl-Rest

4.3. Verbindungsnummer vs. Journalverweis (Ansatzbezeichnung)

Verbindungsnummer	Journalverweis	Verbindungsnummer	Journalverweis
28	RZ198	76	RZ413
	RZ260		RZ467
	RZ292	77	RZ469
30	RZ253	78	RZ411
	RZ267		RZ422
	RZ271		RZ615
	RZ291		
31	RZ276	81	RZ418
32	RZ289		
32	RZ263	82	RZ419
33	RZ266	83	RZ427
34	RZ354	84	RZ434
			RZ443
42	RZ259	85	RZ439
	RZ275		RZ442
46	RZ366	86	RZ492
47	RZ379	87	RZ495
	RZ496		
49	RZ382	88	RZ497
52	RZ363	90	RZ516
			RZ497a
54	RZ362	91	RZ458
57	RZ384	92	RZ507
			RZ573
58	RZ440	93	RZ574
59	RZ398	95	RZ577
	RZ448		
60	RZ566	96	RZ578
61	RZ404	96a	RZ614
62	RZ441	97	RZ568
63	RZ408	98	RZ281
64	RZ455	99	RZ285
67	RZ378	101	RZ513
68	RZ484	102	RZ597
			RZ524_1a
69	RZ535	103	RZ549
			RZ600
72	RZ529-2a	104	RZ523
	RZ606		RZ553

73	RZ401	105	RZ515 RZ517
74	RZ608	106	RZ602
75	RZ536	107	RZ396

4.4. Kristallographische Daten

	27	28	[HypSmCp ₃]- [(18-Kr- 6·K) ₂ Cp] ⁺
Empirical formula	C ₃₆ H ₁₀₀ O ₂ Si ₁₄ Sm ₂	C ₃₀ H ₇₈ O ₃ Si ₈ Yb	C ₅₃ H ₉₅ K ₂ O ₁₂ Si ₄ Sm
Formula weight	1259.12	884.68	1265.20
Temperature [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.44 x 0.29 x 0.23	0.22 x 0.17 x 0.12	0.41 x 0.30 x 0.06
Crystal system	monoclinic	orthorhombic	monoclinic
Space group	C2/c	Pbcn	Pn
a [Å]	23.027(5)	16.079(3)	9.302(2)
b [Å]	14.538(3)	16.362(3)	17.222(4)
c [Å]	19.296(4)	19.295(4)	20.223(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	102.44(3)	90	99.411(4)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	6308(2)	5076.1(16)	3196.0(13)
Z	4	4	2
Calculated density [gcm ⁻³]	1.326	1.158	1.315
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	2136	2.054	1.176
F(000)	2608	1856	1330
Θ range [°]	1.67 to 26.36	1.78 to 26.30	1.56 to 26.37
Reflections collected	24683 / 6401	38175 / 5135	24815 / 12715
Completeness to Θ [%]	99.5	99.7	99.9
Data/restraints/parameters	6401 / 0 / 258	5135 / 0 / 200	12715 / 2 / 659
Goodness of fit on F ²	1.042	1.077	1.204
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0201 wR2 = 0.0496	R1 = 0.0221 wR2 = 0.0552	R1 = 0.0527 wR2 = 0.1169
R indices (all data)	R1 = 0.0214 wR2 = 0.0501	R1 = 0.0250 wR2 = 0.0566	R1 = 0.0527 wR2 = 0.1169
Largest diff. peak/hole [eÅ ⁻³]	0.802 and -0.380	1.339 and -0.337	2.477 and -2.078

	30	31	32
Empirical formula	C ₃₂ H ₈₀ O ₄ Si ₈ Yb	C ₃₀ H ₇₁ O ₄ Si ₇ Yb	C ₁₂₀ H ₃₁₂ Eu ₄ O ₁₂ Si ₃₂
Formula weight	926.72	865.54	3454.42
Temperature [K]	100(2)	200(2)	100(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.36 x 0.20 x 0.08	0.34 x 0.17 x 0.13	0.28 x 0.22 x 0.17
Crystal system	monoclinic	orthorhombic	orthorhombic
Space group	P2(1)/n	Pna2(1)	Pna2(1)
a [Å]	13.503(3)	22.675(5)	18.784(6)
b [Å]	17.504(4)	11.418(2)	15.153(5)
c [Å]	20.410(5)	17.749(4)	17.125(6)
α [°]	90	90	90
β [°]	92.385(5)	90	90
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	4820(2)	4595.2(16)	4874(3)
Z	4	4	1
Calculated density [gcm ⁻³]	1.277	1.251	1.177
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	2.168	2.245	1.508
F(000)	1944	1804	1828
Θ range [°]	1.53 to 25.50	1.80 to 26.37	1.73 to 26.35
Reflections collected	35375 / 8973	35364 / 9359	32044 / 9584
Completeness to Θ [%]	99.9	100	99.7
Data/restraints/parameters	8973 / 0 / 422	9359 / 1 / 393	9584 / 1 / 398
Goodness of fit on F ²	1.035	1.049	0.830
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0882 wR2 = 0.1890	R1 = 0.0371 wR2 = 0.0768	R1 = 0.0321 wR2 = 0.0796
R indices (all data)	R1 = 0.1220 wR2 = 0.2057	R1 = 0.0423 wR2 = 0.0788	R1 = 0.0331 wR2 = 0.0805
Largest diff. peak/hole [eÅ ⁻³]	3.925 and -2.725	1.299 and -0.926	1.752 and -2.588

	33	42	52
Empirical formula	C ₃₂ H ₈₀ EuO ₄ Si ₈	C ₃₂ H ₇₆ N ₂ O ₈ Si ₈ Yb	C ₆₀ H ₁₇₂ O ₆ Si ₂₄ Yb ₂
Formula weight	905.64	1014.71	2010.22
Temperature [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.36 x 0.18 x 0.11	0.12 x 0.08 x 0.06	? x ? x ?
Crystal system	trigonal	triclinic	triclinic
Space group	R-3	P-1	P-1
a [Å]	49.969(9)	9.9691(12)	10.444(3)
b [Å]	49.969(9)	15.4589(19)	15.475(5)
c [Å]	11.895(3)	16.395(2)	19.428(6)
α [°]	90	81.587(3)	67.632(5)
β [°]	90	87.487(2)	86.605(5)
γ [°]	120	86.698(3)	71.706(5)
V [Å ³]	25722(9)	2493.7(5)	2750.5(15)
Z	18	2	1
Calculated density [gcm ⁻³]	1.052	1.351	1.214
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	1.290	2.109	1.986
F(000)	8622	1056	1056
Θ range [°]	0.81 to 26.40	1.70 to 26.36	1.50 to 26.34
Reflections collected	68398 / 11715	20142 / 10041	21715 / 10990
Completeness to Θ [%]	99.8	98.3	98.1
Data/restraints/parameters	11715 / 0 / 422	10041 / 0 / 472	10990 / 0 / 441
Goodness of fit on F ²	1.007	0.950	1.085
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0678 wR2 = 0.1571	R1 = 0.0807 wR2 = 0.1730	R1 = 0.0586 wR2 = 0.1300
R indices (all data)	R1 = 0.0942 wR2 = 0.1701	R1 = 0.1130 wR2 = 0.1910	R1 = 0.0684 wR2 = 0.1339
Largest diff. peak/hole [eÅ ⁻³]	2.148 and -0.598	2.273 and -2.667	3.768 and -2.473

	54	57	58
Empirical formula	C ₃₈ H ₁₀₆ O ₂ Si ₁₄ Yb	C ₂₄ H ₆₄ N ₂ O ₄ Si ₈ Yb	C ₂₄ H ₆₄ EuN ₂ O ₄ Si ₈
Formula weight	1161.53	842.53	821.45
Temperature [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.30 x 0.22 x 0.16	0.18 x 0.16 x 0.08	0.34 x 0.12 x 0.08
Crystal system	orthorhombic	monoclinic	monoclinic
Space group	Pbca	C2	C2/c
a [Å]	19.344(4)	17.833(3)	23.449(14)
b [Å]	20.358(4)	10.295(3)	10.198(5)
c [Å]	36.442(7)	13.216(3)	17.953(9)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	121.406(5)	100.484(14)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	14351(5)	2071.0(9)	4221(4)
Z	8	2	4
Calculated density [gcm ⁻³]	1.075	1.351	1.292
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	1.561	2.517	1.740
F(000)	4928	872	1716
Θ range [°]	1.54 to 26.39	1.81 to 26.35	1.77 to 26.38
Reflections collected	110630 / 14683	8284 / 4085	15593 / 4301
Completeness to Θ [%]	99.8	99.3	99.8
Data/restraints/parameters	14683 / 76 / 555	4085 / 22 / 186	4301 / 0 / 185
Goodness of fit on F ²	1.028	1.117	1.128
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0844 wR2 = 0.2176	R1 = 0.0659 wR2 = 0.1769	R1 = 0.0690 wR2 = 0.1628
R indices (all data)	R1 = 0.1167 wR2 = 0.2370	R1 = 0.0659 wR2 = 0.1769	R1 = 0.0814 wR2 = 0.1698
Largest diff. peak/hole [eÅ ⁻³]	2.661 and -0.909	4.863 and -1.804	3.280 and -3.058

	59	61	62
Empirical formula	C ₂₂ H ₆₆ O ₄ Si ₁₀	C ₂₈ H ₇₂ O ₄ Si ₈ Yb	C ₂₈ H ₇₂ O ₄ Si ₈ Sm
Formula weight	627.65	870.62	877.95
Temperature [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.40 x 0.23 x 0.20	0.40 x 0.20 x 0.18	0.22 x 0.17 x 0.11
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P2(1)	P2(1)/c	P2(1)/c
a [Å]	9.3913(17)	15.441(3)	15.491(4)
b [Å]	13.142(3)	18.603(4)	18.840(5)
c [Å]	16.586(3)	16.113(3)	16.136(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	93.003(3)	102.583(3)	103.266(4)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	2044.2(7)	4517.3(16)	4583.6(19)
Z	2	4	4
Calculated density [gcm ⁻³]	1.020	1.280	1.272
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.335	2.309	1.519
F(000)	692	1816	1844
Θ range [°]	1.23 to 26.34	1.35 to 26.37	1.69 to 26.35
Reflections collected	16479 / 8261	35249 / 9216	35696 / 9288
Completeness to Θ [%]	99.6	99.6	99.4
Data/restraints/parameters	8261 / 113 / 545	9216 / 0 / 386	9288 / 0 / 386
Goodness of fit on F ²	1.081	1.081	1.080
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0787 wR2 = 0.1620	R1 = 0.0252 wR2 = 0.0653	R1 = 0.0406 wR2 = 0.0942
R indices (all data)	R1 = 0.0949 wR2 = 0.1727	R1 = 0.0287 wR2 = 0.0667	R1 = 0.0489 wR2 = 0.0979
Largest diff. peak/hole [eÅ ⁻³]	0.738 and -0.607	1.674 and -1.092	2.627 and -0.892

	63	64	69
Empirical formula	C ₁₆ H ₄₈ OSi ₈	C ₂₃ H ₆₀ KO ₂ Si ₈	C ₁₆ H ₄₈ OSi ₈ Zn
Formula weight	481.26	632.53	546.63
Temperature [K]	100(2)	100(2) K	100(2) K
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.20 x 0.16 x 0.12	0.22 x 0.16 x 0.12	0.36 x 0.24 x 0.11
Crystal system	monoclinic	triclinic	orthorhombic
Space group	P2(1)/c	P-1	Pca2(1)
a [Å]	11.090(2)	11.0733(19)	18.598(6)
b [Å]	9.6666(18)	13.649(2)	12.967(4)
c [Å]	28.831(6)	14.193(3)	27.178(9)
α [°]	90	111.308(2)	90
β [°]	100.030(3)	95.343(3)	90
γ [°]	90	103.285(3)	90
V [Å ³]	2044.2(7)	1907.7(6)	6554(4)
Z	4	2	8
Calculated density [gcm ⁻³]	1.050	1.101	1.108
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.358	0.409	1.048
F(000)	1056	690	2352
Θ range [°]	1.43 to 26.34	1.57 to 26.34	1.50 to 26.37
Reflections collected	23606 / 6182	15327 / 7677	41749 / 13361
Completeness to Θ [%]	99.7	98.6	99.8
Data/restraints/parameters	6182 / 0 / 242	7677 / 0 / 326	13361 / 1 / 502
Goodness of fit on F ²	1.077	1.042	1.287
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0304 wR2 = 0.0793	R1 = 0.0277 wR2 = 0.0717	R1 = 0.0779 wR2 = 0.1633
R indices (all data)	R1 = 0.0329 wR2 = 0.0808	R1 = 0.0298 wR2 = 0.0729	R1 = 0.0806 wR2 = 0.1646
Largest diff. peak/hole [eÅ ⁻³]	0.444 and -0.182	0.457 and -0.246	0.877 and -0.574

	72	73	81
Empirical formula	C ₃₂ H ₇₀ OSi ₁₀	C ₂₀ H ₆₀ O ₂ Si ₁₀	C ₂₆ H ₅₈ OSi ₈ Zr
Formula weight	751.78	613.58	702.66
Temperature [K]	100(2) K	100(2)	100(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.40 x 0.33 x 0.07	0.28 x 0.15 x 0.08	0.20 x 0.12 x 0.08
Crystal system	triclinic	triclinic	monoclinic
Space group	P-1	P-1	P2(1)/c
a [Å]	9.404(3)	9.0525(18)	10.7686(19)
b [Å]	9.614(3)	9.3057(19)	26.103(5)
c [Å]	14.696(5)	12.793(3)	15.873(2)
α [°]	84.019(5)	95.528(3)	90
β [°]	78.705(5)	100.542(3)	120.142(10)
γ [°]	62.228(4)	112.926(3)	90
V [Å ³]	1152.7(6)	958.9(3)	3858.5(11)
Z	1	1	4
Calculated density [gcm ⁻³]	1.083	1.063	1.210
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.307	0.358	0.551
F(000)	410	336	1496
Θ range [°]	1.41 to 26.36	1.65 to 26.30	1.56 to 26.37
Reflections collected	9068 / 4611	7535 / 3826	29356 / 7829
Completeness to Θ [%]	98.0	98.3	99.1
Data/restraints/parameters	4611 / 0 / 206	3826 / 0 / 155	7829 / 0 / 341
Goodness of fit on F ²	1.369	1.067	1.045
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0718 wR2 = 0.1355	R1 = 0.0335 wR2 = 0.0823	R1 = 0.0487 wR2 = 0.1024
R indices (all data)	R1 = 0.0763 wR2 = 0.1372	R1 = 0.0375 wR2 = 0.0847	R1 = 0.0640 wR2 = 0.1088
Largest diff. peak/hole [eÅ ⁻³]	0.464 and -0.376	0.503 and -0.254	0.953 and -0.453

	82	83	84
Empirical formula	C ₂₆ H ₅₈ HfOSi ₈	C ₁₉ H ₅₇ GeOPSi ₈	C ₃₇ H ₅₇ BF ₁₅ GeOPSi ₈
Formula weight	789.93	629.93	1141.92
Temperature [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.40 x 0.20 x 0.18	0.30 x 0.24 x 0.14	0.32 x 0.27 x 0.12
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P2(1)/n	P2(1)	P2(1)/c
a [Å]	10.7751(19)	9.517(2)	12.313(2)
b [Å]	26.042(5)	16.994(4)	24.660(4)
c [Å]	13.968(2)	11.952(3)	19.855(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	101.440(3)	110.057(4)	116.210(8)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	3841.6(12)	1815.8(8)	5408.9(15)
Z	4	2	4
Calculated density [gcm ⁻³]	1.366	1.152	1.402
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	2.983	1.163	0.854
F(000)	1624	676	2344
Θ range [°]	1.56 to 26.33	1.81 to 26.37	1.41 to 26.36
Reflections collected	30495 / 7811	14473 / 7243	42766 / 11016
Completeness to Θ [%]	99.8	99.5	99.5
Data/restraints/parameters	7811 / 0 / 341	7243 / 1 / 291	11016 / 0 / 596
Goodness of fit on F ²	1.031	1.033	1.210
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0235 wR2 = 0.0539	R1 = 0.0483 wR2 = 0.1106	R1 = 0.0744 wR2 = 0.1455
R indices (all data)	R1 = 0.0269 wR2 = 0.0552	R1 = 0.0516 wR2 = 0.1122	R1 = 0.0913 wR2 = 0.1523
Largest diff. peak/hole [eÅ ⁻³]	1.351 and -0.442	1.555 and -0.766	1.162 and -0.491

	85	90	95
Empirical formula	C ₁₉ H ₅₇ OPSi ₈ Sn	C ₁₆ H ₄₈ O ₂ Si ₈	C ₃₄ H ₅₀ K ₂ Si ₆
Formula weight	676.03	497.26	705.48
Temperature [K]	100(2)	100(2) K	100(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.22 x 0.20 x 0.16	0.24 x 0.18 x 0.14	0.28 x 0.25 x 0.09
Crystal system	orthorhombic	triclinic	triclinic
Space group	Pbca	P-1	P-1
a [Å]	21.589(5)	9.220(2)	9.0198(18)
b [Å]	15.740(4)	9.766(3)	9.5513(19)
c [Å]	22.217(5)	9.801(3)	12.583(3)
α [°]	90	79.616(4)	110.593(3)
β [°]	90	64.527(4)	94.697(3)
γ [°]	90	82.665(4)	100.097(3)
V [Å ³]	7550(3)	782.4(4)	986.9(3)
Z	8	1	1
Calculated density [gcm ⁻³]	1.190	1.055	1.187
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.984	0.353	0.444
F(000)	2848	272	376
Θ range [°]	1.60 to 26.37	2.12 to 26.35	1.75 to 26.32
Reflections collected	57304 / 7718	6201 / 3153	7878 / 3963
Completeness to Θ [%]	99.9	98.3	98.6
Data/restraints/parameters	7718 / 0 / 290	3153 / 0 / 126	3963 / 0 / 206
Goodness of fit on F ²	1.087	1.235	1.255
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0346 wR2 = 0.0785	R1 = 0.0594 wR2 = 0.1449	R1 = 0.0463 wR2 = 0.1096
R indices (all data)	R1 = 0.0402 wR2 = 0.0812	R1 = 0.0639 wR2 = 0.1474	R1 = 0.0477 wR2 = 0.1105
Largest diff. peak/hole [eÅ ⁻³]	0.848 and -0.298	0.917 and -0.295	0.622 and -0.252

	97	103	105
Empirical formula	C ₂₄ H ₆₆ K ₄ O ₂ Si ₈	C ₃₂ H ₆₈ Si ₁₀	C ₃₀ H ₆₄ O ₂ Si ₁₀
Formula weight	767.89	733.76	721.71
Temperature [K]	100(2) K	100(2) K	100(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.28 x 0.25 x 0.07	0.38 x 0.28 x 0.16	0.49 x 0.22 x 0.07
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	C2/c	P2(1)/c	P2(1)/c
a [Å]	20.217(3)	9.3169(18)	18.678(5)
b [Å]	12.612(3)	18.595(4)	9.797(3)
c [Å]	19.413(5)	26.558(5)	25.426(7)
α [°]	90	90	90
β [°]	111.570(5)	91.894(4)	103.403(4)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	4603.0(18)	4598.6(16)	4526(2)
Z	4	4	4
Calculated density [gcm ⁻³]	1.108	1.060	1.059
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.614	0.305	0.311
F(000)	1656	1600	1568
Θ range [°]	1.94 to 26.36	1.53 to 25.00	1.54 to 25.00
Reflections collected	17164 / 4619	31025 / 8091	31182 / 7966
Completeness to Θ [%]	98.4	100.0	99.9
Data/restraints/parameters	4619 / 0 / 249	8091 / 0 / 399	7966 / 0 / 403
Goodness of fit on F ²	1.415	1.330	1.324
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0628 wR2 = 0.1288	R1 = 0.1183 wR2 = 0.2422	R1 = 0.0876 wR2 = 0.1669
R indices (all data)	R1 = 0.0647 wR2 = 0.1295	R1 = 0.1310 wR2 = 0.2489	R1 = 0.0950 wR2 = 0.1700
Largest diff. peak/hole [eÅ ⁻³]	0.664 and -0.264	0.825 and -0.395	0.451 and -0.315

4.5. Curriculum Vitae

Rainer Zitz, BSc. MSc.,

geboren am 08.05.1989 in Judenburg (Stmk, AUT).

Ausbildung

1995 – 1999	Volksschule Murau.
1999 – 2003	Hauptschule Murau I.
2003 – 2007	BORG Murau mit Schwerpunkt Informatik und abschließender Reifeprüfung.
2007 – 2008	Ableistung des Präsenzdienstes in Villach und Ausbildung zum Rettungssanitäter.
2008 – 2012	Bachelorstudium Chemie an der KFU und TU Graz; Abschluss des Studiums am Institut für Anorganische Chemie der TU Graz mit der Bachelorarbeit „Synthese neuer, germaniumhaltiger Siliciumverbindungen“ bei Prof. Christoph Marschner.
2012 – 2014	Masterstudium Chemie an der KFU und TU Graz; Abschluss des Studiums am Institut für Anorganische Chemie der TU Graz mit der Masterarbeit „Oligosilanylstibane - Synthese, Charakterisierung und Reaktivität“ bei Prof. Christoph Marschner.
2014 – 2017	Universitäts-Projektassistent sowie Verfassung der Dissertation am Institut für Anorganische Chemie der TU Graz bei Prof. Christoph Marschner.