

# **Untersuchungen zur Synthese, Struktur und zu den Eigenschaften von Silyldiamido- und NHC-Komplexen ausgewählter zweiwertiger Übergangsmetalle der 4. Periode**

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

der Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
- Chemie, Physik und Mathematik -  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von  
M. Sc. Christian Heiser  
geboren am 30.06.1994  
in Lutherstadt Eisleben

### **Gutachter:**

1. Prof. Dr. K. Merzweiler (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. M. Westerhausen (Friedrich-Schiller-Universität Jena)

**Datum der Verteidigung:** 18.01.2022



Die vorliegende Arbeit wurde unter Betreuung von Prof. Dr. K Merzweiler am Institut für Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Zeitraum von November 2015 bis August 2022 angefertigt.



## Abkürzungsverzeichnis

### Allgemeines:

ber.	berechnet
RT	Raumtemperatur

### Chemische Nomenklatur:

<i>a</i>	abnormale Koordination
acac	Pentan-2,4-dionat
Ad	Adamantylrest
Ar	Aryl
arom	aromatisch
avg.	durchschnittlich (engl. average)
ax	axial
B.M.	Bohrsches Magneton
benz	Benzylgruppe
BenzIm	2,3-Dihydro-1H-benzimidazol-2-yliden
<i>trans</i> -bie	<i>trans</i> -1,2-Bis( <i>N</i> -methylimidazol-2-yl)ethylen
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butylgruppe
BuLi	Butyllithium
Cy	Cyclohexyl
Cp	Cyclopentadienyl
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DME	1,2-Dimethoxyethan
Et	Ethyl
HMDS	Hexamethyldisilazan
Im	Imidazol-2-yliden
ImH	Imidazolgruppe
IAd	1,3-Diadamantylimidazol-2-yliden
I <sup>t</sup> Bu	1,3-Di- <i>tert</i> -butylimidazol-2-yliden
ICy	1,3-Dicyclohexylimidazol-2-yliden
IDipp	1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-yliden
IMes	1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazol-2-yliden
IMesH <sub>2</sub>	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden
M	Metallatom
Me	Methyl

Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
MeCN	Acetonitril
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
OAc	Acetation
<i>o</i> -	<i>ortho</i> -Position
Ph	Phenyl
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
py	Pyridilgruppe
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
<i>tert</i>	tertiär

*Spektroskopie:*

NMR	nuclear magnetic resonance
d	Dublett
h	Heptett
s	Singulett
m	Multiplett
IR	Infrarot
w	schwach
m	mittel
s	stark
vs	sehr stark

## Übersicht über die synthetisierten Produkte

Spek. = Spektroskopische Daten; Struk. = Strukturdaten; Syn. = Synthese; Krist. = Kristallografische Daten (Angabe als Seitenzahl).

Nr.	Formel	Spek.	Struk.	Syn.	Krist.
1	[Li(DME) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Cr{Me <sub>2</sub> Si(NPh) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>	-	21	131	II
2	[Li(DME) <sub>3</sub> ][Cr{Me <sub>2</sub> Si(NPh) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub> · Toluol	-	27	131	V
3	[Li(THF) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [Cr{Ph <sub>2</sub> Si(NPh) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>	-	21	132	VII
4	[Li(THF) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [Fe{Ph <sub>2</sub> Si(NPh) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>	-	31	132	IX
5	[Li(DME) <sub>3</sub> ][Zn{Li(DME)}{Me <sub>2</sub> Si(NPh) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>	28	33	133	XI
6	[Cr <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub> (IDipp) <sub>2</sub> ] · 2 THF	39	41	133	XIII
7	[Cr <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub> (IMes) <sub>2</sub> ]	39	41	134	XV
8	[Cr(OAc) <sub>2</sub> ( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> ] · 2 THF	39	45	134	XVII
9	[Cr <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub> (THF) <sub>2</sub> ]	-	47	135	XVIII
10	[CrCl <sub>2</sub> ( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> ]	51	53	135	XIX
11	[MnCl <sub>2</sub> ( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> ]	51	55	135	XXI
12	[FeCl <sub>2</sub> ( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> ]	51	55	135	XXIII
13	[CoCl <sub>2</sub> ( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> ]	51	55	135	XXIV
14	[ZnCl <sub>2</sub> ( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> ]	51	55	135	XXVI
15	[Cr{Me <sub>2</sub> Si(NPh) <sub>2</sub> }( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> ] · 2 <i>o</i> -Xylol	68	73	137	XXVIII
16	[Mn{Me <sub>2</sub> Si(NPh) <sub>2</sub> }( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> ]	68	77	137	XXX
17	[Fe{Me <sub>2</sub> Si(NPh) <sub>2</sub> }( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> ]	68	77	137	XXXI
18	[Co{Me <sub>2</sub> Si(NPh) <sub>2</sub> }( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> ]	68	77	137	XXXIII
19	[Ni{Me <sub>2</sub> Si(NPh) <sub>2</sub> }( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> ] · 2 <i>o</i> -Xylol	68	73	137	XXXV
20	[Zn{Me <sub>2</sub> Si(NPh) <sub>2</sub> }( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> ]	68	77	137	XXXVII
21	[Cr{Ph <sub>2</sub> Si(NPh) <sub>2</sub> }( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> ]	85	85	139	XXXVIII
22	[Cr{Ph <sub>2</sub> Si(N <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> }( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> ]	-	87	140	XL
23	[Cr{Me <sub>2</sub> Si(NPh) <sub>2</sub> }(I <sup>t</sup> Bu)( <i>o</i> -I <sup>t</sup> Bu)]	-	88	140	XLII
24	[Ni{Me <sub>2</sub> Si(NPh) <sub>2</sub> }(Me <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> ]	90	92	141	XLIV
25	[Mo <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> {Me <sub>2</sub> Si(NPh) <sub>2</sub> }( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> ] · 0,5 Toluol	96	96	141	XLV
26	Me <sub>2</sub> Si(NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -Im) <sub>2</sub> · Toluol	105	106	143	XLVII
27	[Cr <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub> {Me <sub>2</sub> Si(NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -Im) <sub>2</sub> }] <sub>n</sub>	111	112	144	XLIX

Nr.	Formel	Spek.	Struk.	Syn.	Krist.
<b>28</b>	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH-Me})_2$	115	-	144	-
<b>29</b>	$[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Im-Me})_2\}] \cdot 4 \text{ Toluol}$	-	118	145	LI

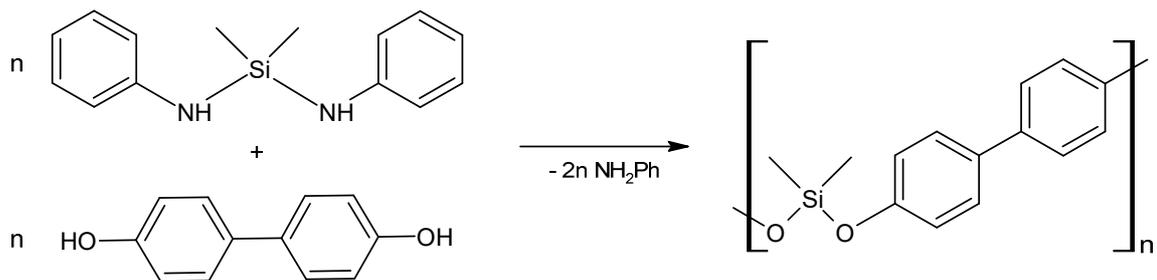
# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielstellung .....	1
1.1 Silylamine .....	1
1.2 <i>N</i> -Heterocyclische Carbene .....	10
1.3 Ziel der Arbeit .....	13
1.3.1 Methoden .....	16
2. Ergebnisteil I: Umsetzung von Lithiumsilyldiamiden mit [Cr <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub> ] und [M(acac) <sub>2</sub> TMEDA] .....	19
2.1 Umsetzung mit Chrom(II)-acetat .....	19
2.2 Umsetzung mit M(acac) <sub>2</sub> TMEDA .....	28
2.3 Fazit .....	37
3. Ergebnisteil II: Umsetzungen von Chrom(II)-acetat und Metall(II)-chloriden mit NHC-Liganden .....	38
3.1 Umsetzung von Chrom(II)-acetat mit <i>N</i> -Heterocyclischen Carbenen .....	38
3.2 Umsetzung von Metall(II)-chloriden mit <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im .....	51
3.3 Fazit .....	64
4. Ergebnisteil III: Synthese und Charakterisierung von Komplexen ausgewählter zweiwertiger 3d-Metalle mit Silyldiamido- und NHC-Liganden .....	66
4.1 Umsetzung von [Cr <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub> ] und [M(acac) <sub>2</sub> TMEDA] mit Li <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> Si(NPh) <sub>2</sub> und <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im .....	66
4.2 Umsetzung von [Cr <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub> ] mit Lithiumsilyldiamiden und NHC-Liganden .....	84
4.3 Umsetzung von [NiI <sub>2</sub> (Me <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> ] mit Li <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> Si(NPh) <sub>2</sub> .....	90
4.4 Umsetzung von [Mo <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub> ] mit <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> Im und Li <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> Si(NPh) <sub>2</sub> .....	94
4.5 Fazit .....	100
5. Ergebnisteil IV: Synthese und Charakterisierung eines NHC-funktionalisierten Silyldiamins .....	101
5.1 Synthese eines imidazolfunktionalisierten Silyldiamins .....	103
5.2 Umsetzungen des imidazolfunktionalisierten Silyldiamins mit Metallverbindungen .....	109
5.3 Synthese eines NHC-funktionalisierten Silyldiamins und Folgereaktionen mit Metallverbindungen .....	114
5.4 Fazit .....	121
6. Zusammenfassung .....	122

7. Ausblick.....	128
8. Experimenteller Teil .....	130
8.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Analysemethoden.....	130
8.2 Synthese von Ausgangsstoffen.....	131
8.2.1 Synthese von Metall(II)-chloriden, $[M(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$ , $[M_2(\text{OAc})_4]$ und $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2]$ .....	131
8.2.2 Synthese von Imidazoliumsalzen und NHC-Liganden .....	131
8.2.3 Synthese von Silyldiaminen .....	131
8.3 Umsetzung von $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$ und $[M(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$ mit Lithiumsilyldiamiden.....	131
8.3.1 Synthese von $[\text{Li}(\text{DME})_3]_2[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$ (1) und $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2] \cdot \text{Toluol}$ (2) .....	131
8.3.2 Synthese von $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$ (3) .....	132
8.3.3 Synthese von $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[\text{Fe}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$ (4) .....	132
8.3.4 Synthese von $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Zn}\{\text{Li}(\text{DME})\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$ (5) .....	133
8.4 Umsetzung von Chrom(II)-acetat mit NHC-Liganden und THF.....	134
8.4.1 Synthese von $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{IDipp})_2] \cdot 2 \text{ THF}$ (6) .....	134
8.4.2 Synthese von $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{IMes})_2]$ (7) .....	134
8.4.3 Synthese von $[\text{Cr}(\text{OAc})_2(\text{Pr}_2\text{Im})_2] \cdot 2 \text{ THF}$ (8).....	134
8.4.4 Umsetzung von $[\text{Cr}_2\text{OAc}_4]$ mit $\text{I}^t\text{Bu}$ .....	135
8.4.5 Synthese von $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{THF})_2]$ (9).....	135
8.5 Umsetzung von Metall(II)-chloriden mit $\text{Pr}_2\text{Im}$ .....	135
8.6 Umsetzung von Metall(II)-verbindungen mit NHC-Liganden und Lithiumsilylamiden .....	137
8.6.1 Synthese von $[M\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ (15 – 20).....	137
8.6.2 Synthese von $[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ (21).....	139
8.6.3 Synthese von $[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ (22).....	140
8.6.4 Synthese von $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{I}^t\text{Bu})(\text{a-I}^t\text{Bu})]$ (23) .....	140
8.6.5 Synthese von $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Me}_2\text{Im})_2]$ (24) .....	141
8.6.6 Synthese von $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2] \cdot 0,5 \text{ Toluol}$ (25) .....	141
8.7 Synthese eines NHC-funktionalisierten Silyldiamins.....	142

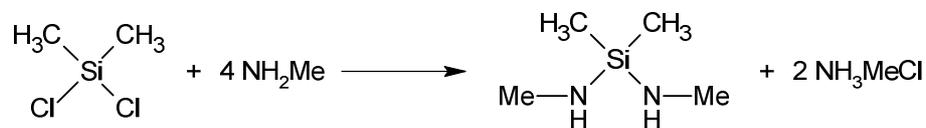
8.7.1 Synthese von $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH}$ .....	142
8.7.2 Synthese von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH})_2 \cdot \text{Toluol}$ (26) .....	143
8.7.3 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH})_2$ (26) mit <i>n</i> -Butyllithium und Chrom(II)-acetat....	143
8.7.4 Synthese von $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH})_2\}]_n$ (27) .....	144
8.7.5 Synthese von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH-Me})_2$ (28) .....	144
8.7.6 Synthese von $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Im-Me})_2\}] \cdot 4 \text{ Toluol}$ (29).....	145
9. Literaturverzeichnis.....	146
10. Kristallografischer Anhang.....	I





**Schema 3.** Synthese eines Siloxanpolymers ausgehend von Dianilinodimethylsilan und [1,1'-Biphenyl]-4,4'-diol.

Di(methylamino)dimethylsilan ist das erste difunktionelle Silylamin des Typs  $R_2Si(NHR')_2$ , welches 1949 von LARRSON et al. durch die Umsetzung von Methylamin mit Dichlordimethylsilan gewonnen wurde (Schema 4)<sup>[10]</sup>.



**Schema 4.** Synthese von Di(methylamino)dimethylsilan ausgehend von Dichlordimethylsilan und Methylamin.

Durch die Deprotonierung der difunktionellen Silylamine entstehen Liganden, welche Komplexe mit einer Vielzahl an Elementen bilden. Die ersten Untersuchungen gab es 1978 von VEITH et al. zu den Zinn(II)- und Zinn(IV)-verbindungen des Di-(*tert*-butyl)amidodimethylsilans  $[Sn\{Me_2Si(N^tBu_2)\}]$ <sup>[11]</sup> bzw.  $[Sn\{Me_2Si(N^tBu_2)\}_2]$ <sup>[12]</sup>.

Über die Jahre gab es viele Forschungsarbeiten zu weiteren Silyldiamidoliganden und verschiedenen Zentralatomen, was die Vielzahl an Verbindungen begründet. In Abbildung 1 ist eine Übersicht aller strukturell charakterisierten Komplexe mit Silyldiamidoliganden der Form  $R_2Si(NR')_2^{2-}$  in Abhängigkeit des koordinierten Metallatoms dargestellt.

Durch die hohe Anzahl an untersuchten Strukturen wurden ebenfalls viele verschiedene Koordinationsmodi der Silyldiamidoliganden beobachtet, welche später genauer diskutiert werden. Ein Überblick dieser Koordinationsmodi ist in Schema 6 dargestellt.

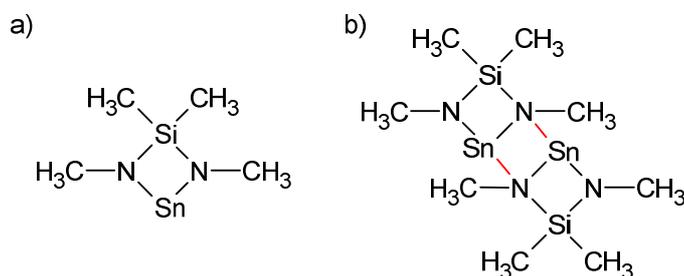
Welchen Koordinationsmodus der Ligand einnimmt, hängt dabei von verschiedenen Faktoren ab, unter anderem spielt dabei die Ladung des koordinierten Metalls, aber auch der sterische Anspruch des Liganden eine entscheidende Rolle.

Die Untersuchungen von VEITH begannen mit der Fragestellung, ob  $[Me_2Si(N^tBu_2)]Sn$  bei der Kristallisation, wie in der Lösung einkernig bleibt oder durch Sn-N-Bindungsknüpfung größere Aggregate bildet<sup>[11]</sup>. In der Kristallstruktur von  $[Me_2Si(N^tBu_2)]Sn$  werden sowohl einkernige Einheiten, in denen der Ligand einen  $\kappa-N,N'$ -Modus einnimmt, als auch zweikernige Einheiten, in denen der Ligand einen  $\mu-\kappa-N,N,N'$ -Modus einnimmt, beobachtet (Schema 5).

	1																			18	
1																					
2	Li 18 (7)	Be				B 2															
3	Na	Mg 12				Al 11															
4	K	Ca 1	3-12			Ga 3															
5	Rb	Sr 1				In 2															
6	Cs	Ba 1				Tl 1 (1)															

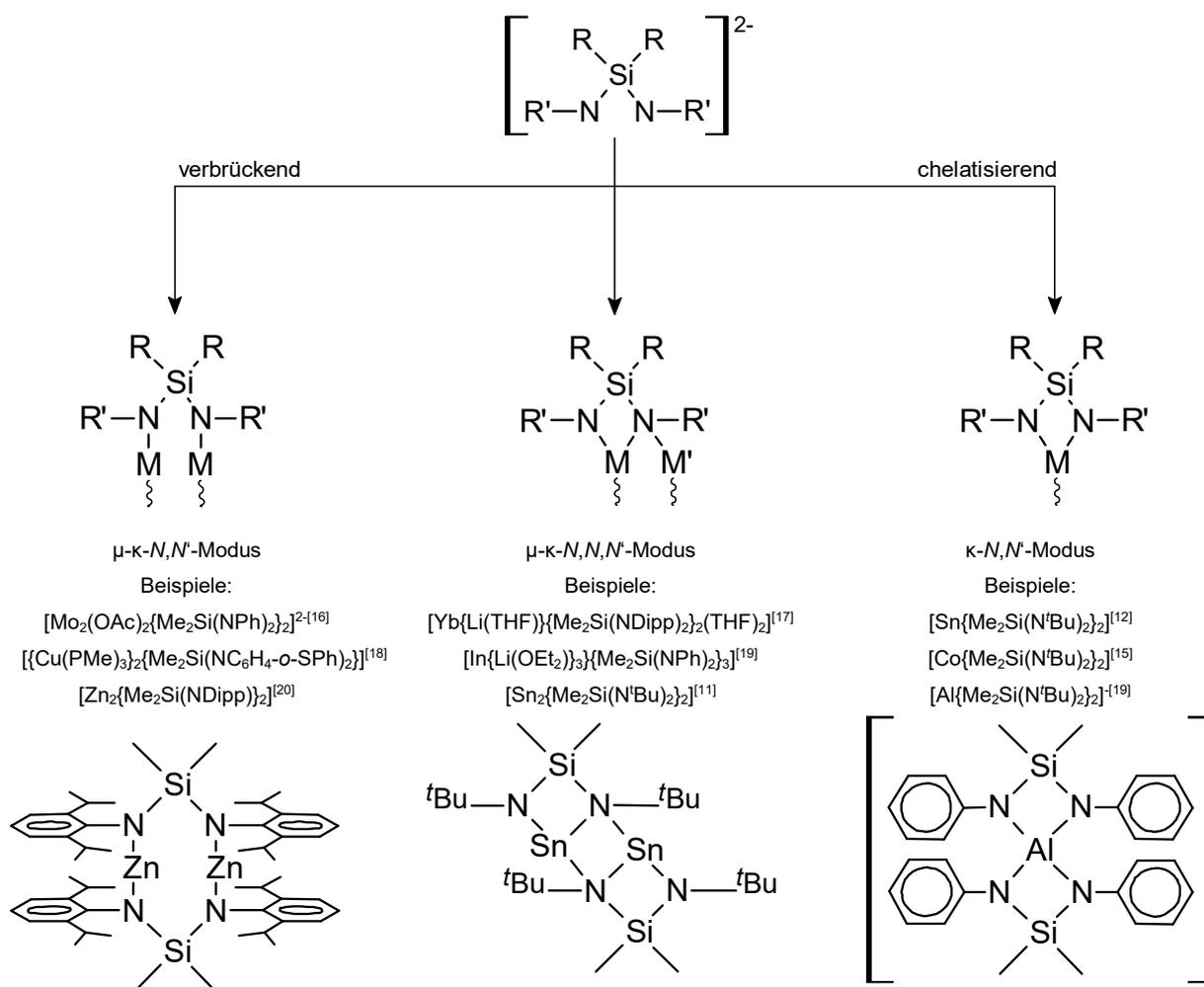
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
4	Sc	Ti 17 (2)	V 2	Cr 1	Mn 5	Fe 1 (1)	Co 1	Ni	Cu 6 (2)	Zn 7 (1)
5	Y 1	Zr 19 (5)	Nb	Mo 5 (3)	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag 3 (2)	Cd 2
6	La – Lu 22 (1)	Hf 2	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au 2 (2)	Hg

**Abbildung 1.** Anzahl an Komplexverbindungen mit Silyldiamidoliganden des Typs  $R_2Si(NR')_2$ , sortiert nach koordiniertem Metallatom. Die Zahl unter dem Elementsymbol gibt die Gesamtzahl der Komplexe an. Die Zahl in Klammern gibt die Menge an Komplexen mit Silyldiamidoliganden an, welche zusätzliche Donorgruppen tragen.



**Schema 5.** Strukturformeln von a)  $[(Me_2Si(N^tBu)_2)_2]Sn$  und b)  $[(Me_2Si(N^tBu)_2)_2]_2Sn_2$ , in rot sind die Bindungen markiert, welche durch Aggregation gebildet werden<sup>[11]</sup>.

In den Komplexen  $[M\{(Me_2Si(N^tBu)_2)_2\}]$  ( $M = Sn^{[12]}$ ,  $Ti^{[13]}$ ,  $Zr^{[13]}$ ,  $V^{[14]}$ ,  $Co^{[15]}$ ) koordinieren beide Liganden wie bei  $[(Me_2Si(N^tBu)_2)]Sn$  in einem  $\kappa-N,N'$ -Modus.

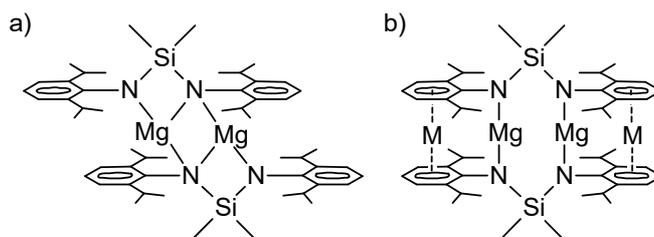


**Schema 6.** Überblick über die Koordinationsmodi von Silyldiamidoliganden der Formel  $\text{R}_2\text{Si}(\text{NR}')_2$ .

Nach der Beschreibung der Silyldiamidokomplexe des zwei- und vierwertigen Zinns sollten ebenfalls andere Hauptgruppenmetalle untersucht werden.

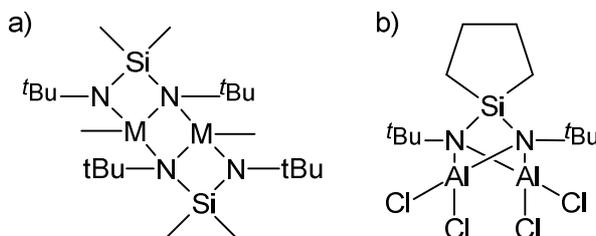
Im Falle des zweiwertigen Magnesiums kommt es abhängig von der Menge an Silylamidoliganden zur Bildung unterschiedlicher Strukturen. Bei einem Liganden pro Magnesiumatom kommt es stets zur Aggregation zu zweikernigen Verbindungen mit Silylamidoliganden in einem  $\mu\text{-}\kappa\text{-}N,N,N'$ -Modus. Zu den Beispielen gehören  $[\text{Mg}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})_2\}_2(\text{THF})_2]$ <sup>[21]</sup> und  $[\text{Mg}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$ <sup>[22]</sup> (Schema 7). Werden bei der Synthese zwei Liganden pro Magnesiumatom eingesetzt, kommt es zur Bildung von heterobimetallischen Verbindungen, dazu gehören  $[\text{MgLi}_2\{\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2\}]$ <sup>[23]</sup> und  $[\text{MgK}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$ <sup>[22]</sup> (Schema 7).

Die schwereren Homologe des Magnesiums Calcium, Strontium und Barium dagegen sättigen ihre Koordinationssphäre durch zusätzliche THF-Coliganden ab und es werden die einkernigen Komplexe  $[\text{Ca}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}(\text{THF})_3]$ ,  $[\text{Sr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}(\text{THF})]$ ,  $[\text{Ba}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}(\text{THF})_4]$  erhalten<sup>[23]</sup>.



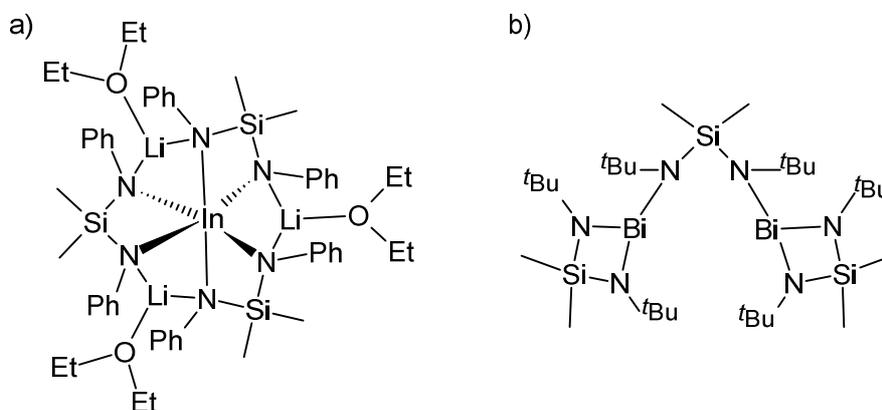
**Schema 7.** Strukturformel von a)  $[Mg_2\{Me_2Si(NDipp)_2\}_2]^{[22]}$  und b)  $[MgM_2\{Me_2Si(NDipp)_2\}_2]$  ( $M = Li^{[23]}, K^{[22]}$ ).

Im Falle der dreiwertigen Hauptgruppenelemente Al, Ga, In werden ebenfalls abhängig von der Menge des Silylamidoliganden verschiedene Strukturen beobachtet. So kommt es bei der Umsetzung von 0,5 Äquivalenten bis 1 Äquivalent Ligand pro Metallatom genau wie bei Magnesium zur Aggregation und Bildung von zweikernigen Komplexen mit einem  $\mu$ - $\kappa$ - $N,N,N,N'$ -Liganden, zu diesen gehören  $[Al_2Et_4\{Ph_2Si(NMes)_2\}]^{[24]}$ ,  $[Ga_2Me_2\{Me_2Si(N^tBu)_2\}]^{[25]}$  und  $[In_2Me_2\{Me_2Si(N^tBu)_2\}]^{[26]}$  oder einem  $\mu$ - $\kappa$ - $N,N,N',N'$ -Liganden in  $[Al_2Me_4\{(cyclo)Si(NMes)_2\}]$  ((cyclo)Si= silacyclopentyl, silacyclohexyl)<sup>[27]</sup> (Schema 8).



**Schema 8.** Strukturformeln von a)  $[(MMe)_2\{Me_2Si(N^tBu)_2\}_2]$  ( $M = Ga^{[25]}, In^{[26]}$ ) und b)  $[Al_2Cl_4\{(cyclo)Si(N^tBu)_2\}]^{[27]}$ .

Werden dagegen 2 – 3 Äquivalente des Silyldiamidoliganden pro Metallatom umgesetzt, entstehen entweder spirocyclische at-Komplexe wie  $[Al\{Me_2Si(NPh)_2\}_2]^{[19]}$  oder  $[Ga\{Me_2Si(NPh)_2\}_2]^{[19]}$  oder heterobimetallische Komplexe wie  $[In\{Li(OEt)_2\}_3\{Me_2Si(NPh)_2\}]^{[19]}$  erhalten (Schema 9). Das dreiwertige Bismut zeigt dagegen sowohl einkernige Verbindungen, wie  $[BiPh\{Me_2Si(NDipp)_2\}]^{[28]}$  und  $[BiCl\{Me_2Si(NDipp)_2\}]^{[29]}$ , als auch zweikernige Aggregate, wie  $[Bi_2\{Me_2Si(N^tBu)_2\}_3]^{[30]}$  (Schema 9). Dabei zeigt sich ein hoher Einfluss der sterischen Eigenschaften des Liganden auf die Bildung von ein- oder zweikernigen Komplexen.



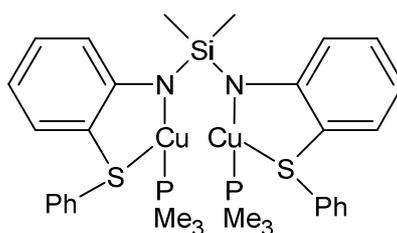
**Schema 9.** Strukturformeln von a)  $[In\{Li(OEt)_2\}_3\{Me_2Si(NPh)_2\}_3]^{[19]}$  und b)  $[Bi_2\{Me_2Si(N^tBu)_2\}_3]^{[30]}$ .

Bei der Untersuchung der koordinativen Eigenschaften der Silylamidoliganden gegenüber Lithium wird ebenfalls die Bildung von Aggregaten beobachtet, so werden vierkernige Komplexe im Falle von  $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]^{[31]}$ ,  $[\text{Li}_4\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]^{[32]}$ ,  $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]^{[33]}$  und  $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCH}(\text{Ph})\text{CH}_2)_2\}_2]^{[34]}$  erhalten. Ein Abbau dieser Aggregate wird im Falle von  $[\text{Li}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]$  durch Umkristallisieren aus THF beobachtet, wobei die THF-Moleküle als Coligand die dimere Struktur aufbricht und sich so zweikernige monomere Einheiten  $[\text{Li}_2(\text{THF})_3\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}]^{[35]}$  ausbilden.

Zusammengefasst zeigen die Silyldiamidokomplexe der Hauptgruppenmetalle, dass eine Aggregation zur Sättigung der Koordinationssphäre häufig stattfindet, wenn keine Coliganden zur Verfügung stehen. Dabei können sterisch anspruchsvolle Liganden eine Aggregation erschweren oder verhindern, ebenfalls ist es möglich durch einen Überschuss an Liganden entweder at-Komplexe oder heterobimetallische Verbindungen zu gewinnen.

Silylamidoliganden könnten sich gegenüber Kupfer(I)-ionen aufgrund gleicher Ladung ähnlich wie gegenüber Lithiumionen verhalten, daher sollte eine Bildung von Aggregaten beobachtet werden. Diese Vermutung wird durch die Komplexe  $[\text{Cu}_8\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ )<sup>[36]</sup>, welche achtkernige Tetramere bilden, bestätigt. Ebenfalls wurde die Bildung von at-Komplexen in  $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Cu}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}]$  ( $[\text{18}]\text{Krone-6} = 1,4,7,10,13,16\text{-Hexaoxacyclooctadecan}$ ) bei einem Überschuss an Liganden beobachtet<sup>[37]</sup>.

Die Aggregation tritt auch bei der Verwendung von ether- und thioetherfunktionalisierten Silylamidoliganden auf, wie LIEBING zeigen konnte<sup>[38]</sup>. Ein Abbau dieser Tetramere zu zweikernigen Monomeren wurde erst durch die Umsetzung der Verbindungen mit Trimethylphosphan als Coligand erreicht, wobei  $[\{\text{Cu}(\text{PMe}_3)\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-o-SPh})_2\}]^{[18]}$  erhalten wurde (Schema 10).

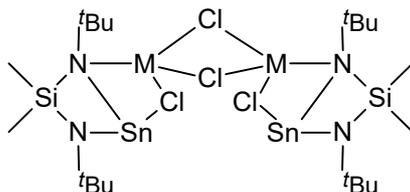


**Schema 10.** Strukturformel von  $[\{\text{Cu}(\text{PMe}_3)\}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-o-SPh})_2\}]^{[18]}$ .

Obwohl die koordinativen Eigenschaften der Silylamidoliganden ausgiebig für sowohl die zweiwertigen Hauptgruppenmetalle als auch die vierwertigen Übergangsmetalle untersucht wurde, beschränken sich die Untersuchungen zu zweiwertigen Übergangsmetallen auf wenige Beispiele.

Einige davon sind heterobimetallische Komplexe, welche durch die Umsetzung des Veith Stannylens  $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}\text{Sn}]$  mit  $\text{MCl}_2$  entstanden sind, wobei Komplexe der Zusammensetzung  $[(\text{M}_2\mu\text{-Cl}_2)(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Sn}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}\}_2]$  ( $\text{M} = \text{Cr}^{[39]}$ ,  $\text{Co}^{[40]}$ ,  $\text{Zn}^{[40]}$ ; Schema 11) erhalten wurden. Dabei

standen vor allem die Eigenschaften des Veith Stannylens als schwereres Homologes der Carbene eine Sn-M-Bindung knüpfen zu können im Vordergrund der Forschung.

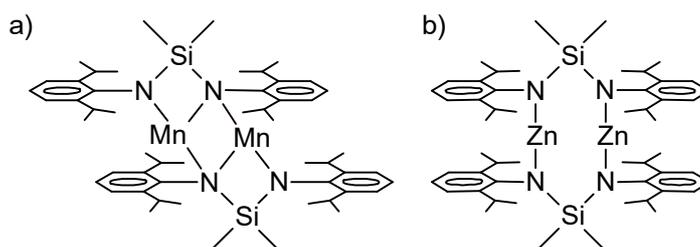


**Schema 11.** Strukturformel von  $[(M_2\mu\text{-Cl}_2)(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Sn}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu}_2)\}_2\}]_2$  ( $M = \text{Cr}^{[39]}, \text{Co}^{[40]}, \text{Zn}^{[40]}$ ).

Die wenigen Beispiele zweiwertiger Übergangsmetallkomplexe mit Silyldiamidoliganden ohne weitere Schwermetallatome beschränken sich auf Mn, Fe, Ni, Zn für die 3d-Metalle und Mo und Cd für die 4d-Metalle.

Die Untersuchungen zu diesen Verbindungen begannen 1991 von POWER et al., welche die Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHMe})_2$  mit  $[\text{Mn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  untersuchten und  $[\text{Mn}_2\text{Li}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe})_2\}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]^{[41]}$  erhielten. Ziel war es die Komplexe von Übergangsmetallen mit niedriger Koordinationszahl zu synthetisieren. Die zusätzliche  $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ -Einheit wurde als Verunreinigung im  $[\text{Mn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  vermutet.

In den Jahren 2007 und 2011 gelangten TSAI et al. die ersten Synthesen von Silylamidokomplexen der zweiwertigen Übergangsmetalle ohne zusätzliche Liganden durch die Umsetzung von  $\text{ZnBr}_2$  bzw.  $\text{MnCl}_2$  mit  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ , wodurch  $[\text{M}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$  ( $M = \text{Mn}, \text{Zn}$ )<sup>[20][42]</sup> erhalten wurde (Schema 12). Diese Verbindungen dienten als Ausgangsstoffe für die Synthese von M(I)-Verbindungen mit M-M-Bindung. Im Fall von  $[\text{Mn}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$  werden die Manganatome aufgrund der  $\mu\text{-}\kappa\text{-N,N}'$ -koordinierenden Liganden T-förmig koordiniert, während die Zinkatome in  $[\text{Zn}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$  linear von zwei  $\mu\text{-}\kappa\text{-N,N}'$ -Liganden koordiniert werden.

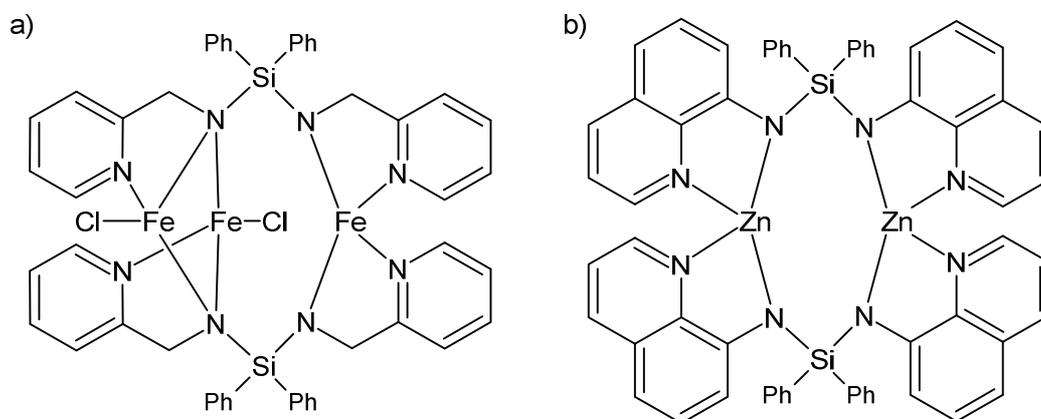


**Schema 12.** Strukturformel von  $[\text{M}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$  ( $M = \text{Mn}$  (a),  $\text{Zn}$  (b))<sup>[20][42]</sup>.

Die niedrigen Koordinationszahlen lassen sich auf den hohen sterischen Anspruch des Liganden zurückführen. Diese Verbindungen wurden anschließend mit starken Reduktionsmitteln wie  $\text{KC}_8$  zu Metall(I)-verbindungen reduziert, welche Metall-Metall-Bindungen zeigen.

Silylamidoliganden mit zusätzlichen N-Donorfunktionen, wie Pyridil- oder 8-Chinolygruppen wurden erfolgreich für die Synthese von Fe(II)- bzw. Zn(II)-Komplexen angewandt<sup>[43][44]</sup>.

Durch die Umsetzung von  $\text{Li}_2\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N-CH}_2\text{-}o\text{-py})_2$  mit  $[\text{FeCl}_2(\text{THF})_2]$  wurde der dreikernige Komplex  $[\text{Fe}_3\text{Cl}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N-CH}_2\text{-}o\text{-py})_2\}_2]$  und durch die Umsetzung von  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NH-8-chinol})_2$  (8-chinol = 8-Chinolyl) mit  $\text{ZnMe}_2$  wurde der zweikernige Komplex  $[\text{Zn}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N-8-chinol})_2\}_2]$  erhalten (Schema 13).



**Schema 13.** Strukturformeln von a)  $[\text{Fe}_3\text{Cl}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N-CH}_2\text{-}o\text{-py})_2\}_2]$ <sup>[43]</sup> und b)  $[\text{Zn}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N-8-chinol})_2\}_2]$ <sup>[44]</sup>.

Ziel dieser Arbeiten war die Untersuchung der ausgeprägten Redoxchemie des 2-Picolylamins kombiniert mit der des Eisen(II) und Eisen(III) bzw. die Untersuchung der Strukturchemie des Zink(II) mit 8-Aminochinolinliganden, welche verschiedene *N*-gebundene Substituenten tragen.

Die jüngsten Arbeiten zu den zweiwertigen 3d-Metallen mit nicht-donorfunktionalisierten Silyldiamiden wurden von MASTROPIERRO et al. 2020 und 2021 durchgeführt<sup>[45][46]</sup>, wobei das Ziel die Synthese von Metallatkomplexen der Zusammensetzung  $[\text{M}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}\text{R}]$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ) war. Die Verbindung  $[\text{M}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$  zeigt eine erhöhte Reaktivität der  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ -Gruppe, welche durch Aminolyse durch eine  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe ausgetauscht werden kann. Dagegen war die Aminolyse von  $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$  durch  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHDipp})_2$  nicht möglich.

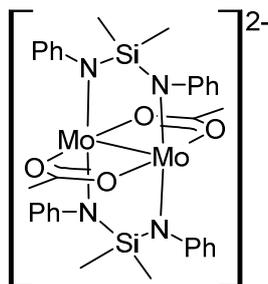
In der Arbeitsgruppe von MERZWEILER gab es, neben den zuvor beschriebenen Untersuchungen zu Kupfer(I)-komplexen der Silyldiamide, auch ausgiebige Arbeiten zu der Strukturchemie des Molybdän, sowohl in zwei- als auch dreiwertiger Oxidationsstufe von Morgenstern<sup>[16]</sup>, aber auch zu der Strukturchemie des Nickel(II) mit thioetherfunktionalisierten Silyldiamidoliganden von Albrecht<sup>[47]</sup>.

Bei der Umsetzung von Molybdän(II)-acetat mit den Lithiumsilyldiamiden  $\text{Li}_2\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) wird ein unvollständiger Austausch der Acetatliganden beobachtet und die Komplexe  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$  mit einem  $\mu\text{-}\kappa\text{-}N,N'$ -verbrückend koordinierenden Silylamidoliganden erhalten<sup>[16]</sup> (Schema 14). Ein vollständiger Austausch der Acetatliganden wird durch die Umsetzung des Molybdän(II)-acetats mit thioetherfunktionalisierten Silyldiamidoliganden  $\text{R}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-SR}')_2$  erreicht.

Umsetzungen mit dem chemisch und strukturell zum Molybdän(II)-acetat sehr ähnlichen Chrom(II)-acetat wurden bisher nicht durchgeführt.

Albrecht untersuchte dagegen die Umsetzung von Nickel(II)-halogeniden und später auch  $[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$  mit den thioetherfunktionalisierten Lithiumsilyldiamiden  $\text{Li}_2\text{R}_2\text{Si}(\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-SR}')_2$ ,

wobei stets quadratisch-planare monomere Komplexe der Form  $[\text{Ni}\{\text{R}_2\text{Si}(\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{o}-\text{SR}')_2\}]$  mit einem  $\kappa\text{-N,N}'$ -koordinierenden Silylamidoliganden erhalten werden<sup>[47]</sup>.



**Schema 14.** Strukturformel von  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$ <sup>[16]</sup>.

Ob die Umsetzung von Molybdän(II)-acetat und Nickel(II)-verbindungen mit Silyldiamidoliganden ohne zusätzliche Donorfunktion, aber unter Verwendung von starken  $\sigma$ -donorierenden Hilfsliganden, wie NHC-Liganden, zu ähnlichen Ergebnissen, wie mit den thioetherfunktionalisierten Silyldiamiden führt, wurde bisher nicht untersucht.

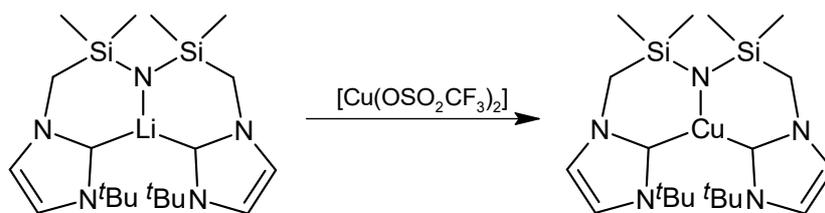
NHC-Liganden wurden bereits häufig für die Synthese von Eisen(II)-, Cobalt(II)-, und Zink(II)-bistrimethylsilylamidokomplexen verwendet. Zu den Beispielen dieser Verbindungen gehören  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2(\text{IDipp})\}]$ <sup>[48]</sup>,  $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2(\text{IDipp})\}]$ <sup>[49]</sup> und  $[\text{Zn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2(\text{t}^i\text{Bu})\}]$ <sup>[50]</sup>.

Die Komplexe der Form  $[\text{M}\{\text{NSiMe}_3\}_2\text{L}]$  wurden dabei aufgrund ihrer niedrigen Koordinationszahl hauptsächlich auf ihre magnetischen und katalytischen Eigenschaften untersucht<sup>[49][51]</sup>. Zu den katalysierten Reaktionen zählen die Umsetzung von Anilin mit 1,2-Di-*iso*-propylcarbodiimid<sup>[50]</sup> und die Hydrosilylierung von Ketonen<sup>[51]</sup>.

Eine Untersuchung von POWER et al. zu den Komplexstabilitäten von Verbindungen des Typs  $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{Dipp})\}_2\text{L}]$  (L = NHC, Phosphan) zeigte, dass die Donorstärke von Phosphanen und NHCs bei diesen Komplexen sehr ähnlich zueinander ist<sup>[52]</sup>.

Obwohl in der Literatur viele verschiedene asymmetrische phosphanfunktionalisierte Silyldiamine wie  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}^t\text{Bu})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ <sup>[6]</sup> oder  $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHSiMe}_3)_2$ <sup>[53]</sup> beschrieben wurden, gibt es keine äquivalenten symmetrischen Silyldiamine. LIEBING untersuchte diese Reaktionen, konnte aber nicht zum gewünschten Produkt gelangen<sup>[38]</sup>.

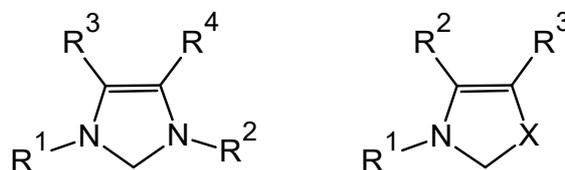
Erste Untersuchungen zu Silylamidoliganden mit zusätzlicher NHC-Funktion fanden 2020 statt<sup>[54]</sup>. Ziel dieser Arbeiten war die Synthese von neuen monoanionischen CNC-Pincerliganden und die Untersuchung der koordinativen Eigenschaften dieser Verbindungen. Dabei gelang die Kopplung verschiedenstituierter Imidazolverbindungen an ein chlormethylsubstituiertes Disilazan  $\text{HN}\{\text{Si}(\text{Me}_2)(\text{CH}_2\text{Cl})\}_2$ , wobei das entsprechende Imidazoliumchlorid  $\text{HN}\{\text{Si}(\text{Me}_2)(\text{CH}_2\text{ImHR})\}_2\text{Cl}_2$  (R = *i*Pr, *t*Bu, Ph) erhalten wird. Dieses konnte im nächsten Schritt erfolgreich mit *n*-Butyllithium zum Lithiumdisilazid  $[\text{Li}\{\text{N}\{\text{Si}(\text{Me}_2)(\text{CH}_2\text{ImR})\}_2\}]$  umgesetzt und für Folgereaktionen mit Kupfer(I)-verbindungen verwendet werden (Schema 15).



**Schema 15.** Strukturformeln von  $[\text{Li}\{\text{N}\{\text{Si}(\text{Me}_2)(\text{CH}_2\text{Im}^t\text{Bu})\}_2\}]$  und  $[\text{Cu}\{\text{N}\{\text{Si}(\text{Me}_2)(\text{CH}_2\text{Im}^t\text{Bu})\}_2\}]$ <sup>[54]</sup>.

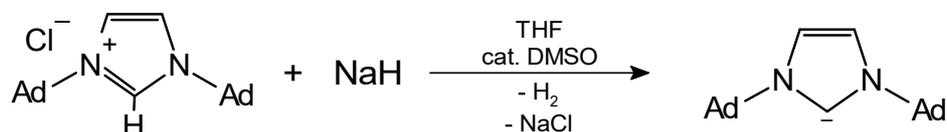
## 1.2 *N*-Heterocyclische Carbene

Unter dem Begriff *N*-Heterocyclisches Carben (NHC) werden all solche Verbindungen verstanden, welche ein Kohlenstoffatom mit Elektronensextett in einem Heterocyclus mit mindestens einem Stickstoffatom besitzen (Schema 16).



**Schema 16.** Allgemeine Formel verschiedener ungesättigter NHCs ( $X = \text{O}, \text{S}$ ).

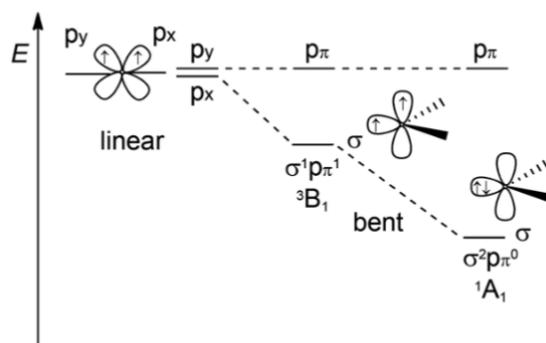
Die erste Synthese eines lagerbaren NHCs gelang ARDUENGO et al. 1990 durch die Umsetzung von 1,3-Di-1-adamantylimidazoliumchlorid mit NaH und DMSO in THF, wodurch das NHC 1,3-Di-1-adamantylimidazol-2-yliden (IAd) erhalten wurde (Schema 17)<sup>[55]</sup>.



**Schema 17.** Synthese von IAd ausgehend von IAdHCl und NaH.

Inspiriert wurden die Arbeiten von ARDUENGO et al. von den Experimenten, welche WANZLICK et al. bereits in den 1960er Jahren durchgeführt haben<sup>[56][57]</sup>. WANZLICK et al. untersuchten das Dimerisierungsgleichgewicht von 1,3-Diphenylimidazolidin-2-yliden und konnten dabei die Existenz des NHCs zwar nachweisen, dieses aber nicht isolieren.

Die hohe Stabilität der NHCs und die  $sp^2$ -artige Hybridisierung des Carbenkohlenstoffatoms ist auf die  $\alpha$ -gebundenen Stickstoffatome zurückzuführen. Die Stickstoffatome fungieren einerseits als elektronenziehende Substituenten, welche das Energieniveau des  $\sigma$ -Orbitals absenken und andererseits als  $\pi$ -donierende Substituenten, welche das Energieniveau des  $p_\pi$ -Orbitals anheben (Schema 18)<sup>[58]</sup>.



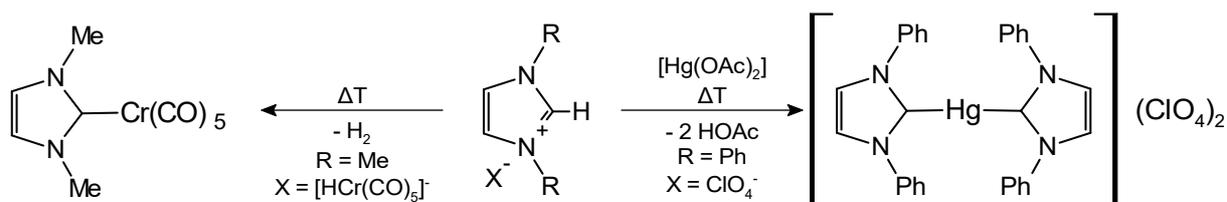
**Schema 18.** Grenzorbitale und mögliche Elektronenkonfigurationen für Carbenkohlenstoffatome<sup>[58]</sup>.

Der mesomere Effekt wird zusätzlich durch die Doppelbindung im Rückgrat des Heterocyclus verstärkt. Die sterisch anspruchsvollen Reste an den Stickstoffatomen erschweren dabei eine Dimerisierung der NHCs<sup>[59]</sup>.

Seit der ersten Erforschung der NHCs wurden unzählige weitere synthetisiert und kristallisiert. So gibt es in der CSD-Datenbank über 100 Einträge für Kristallstrukturen von Imidazol-2-ylidenen, welche nur eine Unterkategorie der NHCs darstellen.

Die weitverbreitetste Methode zur Synthese der NHCs stellt die Deprotonierung des entsprechenden Imidazoliumsalzes mit NaH oder KO<sup>t</sup>Bu dar. Dieses Verfahren wurde bereits 1991 von ARDUENGO et al. angewandt (Schema 17)<sup>[55]</sup>.

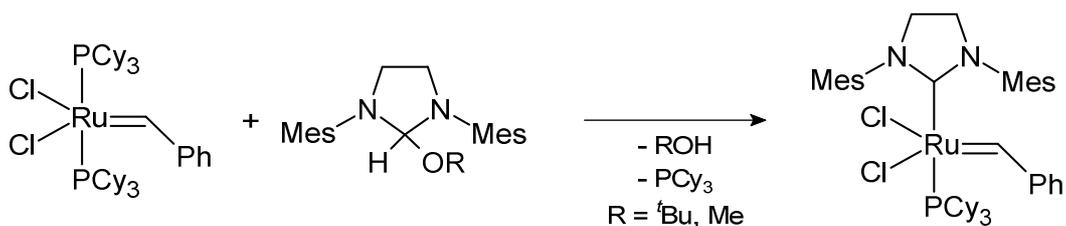
Die ersten Metallkomplexe mit NHC-Liganden wurden 1968 von WANZLICK<sup>[60]</sup> und ÖFELE<sup>[61]</sup> beschrieben. WANZLICK et al. setzten Quecksilber(II)-acetat mit 1,3-Diphenylimidazoliumperchlorat um und ÖFELE untersuchte den Zerfall von 1,3-Dimethylimidazolium-hydrogenpentacarbonylchromat(-II) beim Erhitzen (Schema 19).



**Schema 19.** Synthese der ersten NHC-Komplexe  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{Me}_2\text{Im})]$ <sup>[60]</sup> und  $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{Im})_2](\text{ClO}_4)_2$ <sup>[61]</sup>.

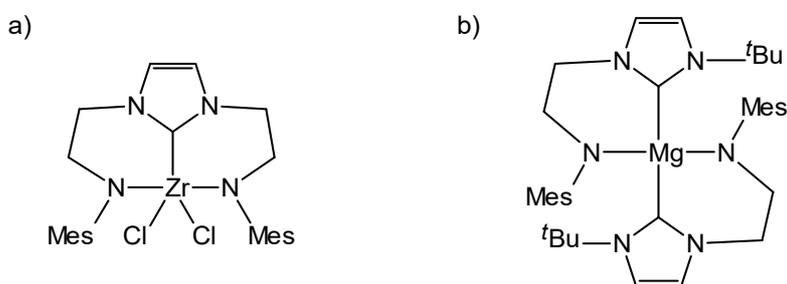
Frühere Arbeiten verglichen dabei häufig NHC- mit Phosphanliganden, da sie sich aufgrund ihrer starken  $\sigma$ -Donor- und schwachen  $\pi$ -Akzeptorfunktion stark ähneln<sup>[62]</sup>. Die NHCs sind aber deutlich stärkere  $\sigma$ -Donoren, was zu thermodynamisch stabileren M-Ligand-Bindungen und höherer Resistenz gegenüber Oxidation der Komplexe durch Luftsauerstoff führt<sup>[63]</sup>.

Der Grubbs-Katalysator ist eines der bekanntesten Beispiele, bei dem der Austausch eines Phosphan- mit einem NHC-Liganden zu einem deutlich stabileren Komplex führt (Schema 20), welcher nicht nur stabil gegenüber Luft und Wasser ist, sondern auch für mehr Substrate, wie  $\alpha,\omega$ -Diene mit sterisch anspruchsvollen Resten oder aciden OH-Gruppen, geeignet ist<sup>[64]</sup>.



**Schema 20.** Synthese des Grubbs-Katalysators zweiter Generation.

NHC-Gruppen sind häufig Bestandteile von symmetrischen mehrzähligen Liganden, dabei wurden sowohl CNC- als auch NCN-Pincerliganden beschrieben. Pincerliganden zeigen aufgrund der starren Struktur ausschließlich meridionale Koordination. Komplexe dieser Liganden (Schema 21) werden als Katalysator für die Polymerisation von Olefinen verwendet<sup>[65]</sup>.



**Schema 21.** a) Strukturformel des Prokatalysators  $[\text{ZrCl}_2\{\text{Im}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}]^{[66]}$  und b) Strukturformel von  $[\text{Mg}(\text{tBuImCH}_2\text{CH}_2\text{N}^t\text{Bu})]^{[67]}$ .

Im Bereich der asymmetrischen mehrzähligen NHCs gibt es Arbeiten zu Liganden mit zusätzlichen sekundären Amidofunktionen, wie  $[\text{Mg}(\text{tBuImCH}_2\text{CH}_2\text{N}^t\text{Bu})_2]^{[67]}$  (Schema 21),  $[\text{Ce}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{tBuImCH}_2\text{CH}_2\text{N}^t\text{Bu})]^{[68]}$  und  $[\text{Co}(\text{Melm-C}_6\text{H}_4\text{-o-N-naphtyl})_2]^{[69]}$ .

Der Vorteil dieser asymmetrischen NHC-Liganden mit zusätzlicher negativgeladener Donorfunktion ist die Bildung von neutralgeladenen Komplexen ohne dabei auf negativgeladene Hilfsliganden, wie Halogenidoliganden, angewiesen zu sein. Erhalten werden diese NHC-Liganden durch doppelte Deprotonierung des entsprechenden Imidazoliumsalzes, welche schrittweise oder auf einmal erfolgen kann.

### 1.3 Ziel der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeiten ist, die Erkenntnisse des Koordinationsverhaltens der Silyldiamidoliganden gegenüber ausgewählten zweiwertigen Übergangsmetallen der 4. Periode zu erweitern und den Einfluss von Hilfsliganden auf die gebildeten Strukturen zu untersuchen.

Um dieser Fragestellung nachzugehen, sollen verschiedene Aspekte fokussiert diskutiert werden.

Für die Untersuchung wurden die Silyldiamidoliganden  $R_2Si(NPh)_2^{2-}$  gewählt, da diese bisher nicht im Zusammenhang mit 3d-Metallen untersucht wurden und einen geringeren sterischen Anspruch als der vieluntersuchte  $Me_2Si(NDipp)_2^{2-}$ -Ligand besitzen.

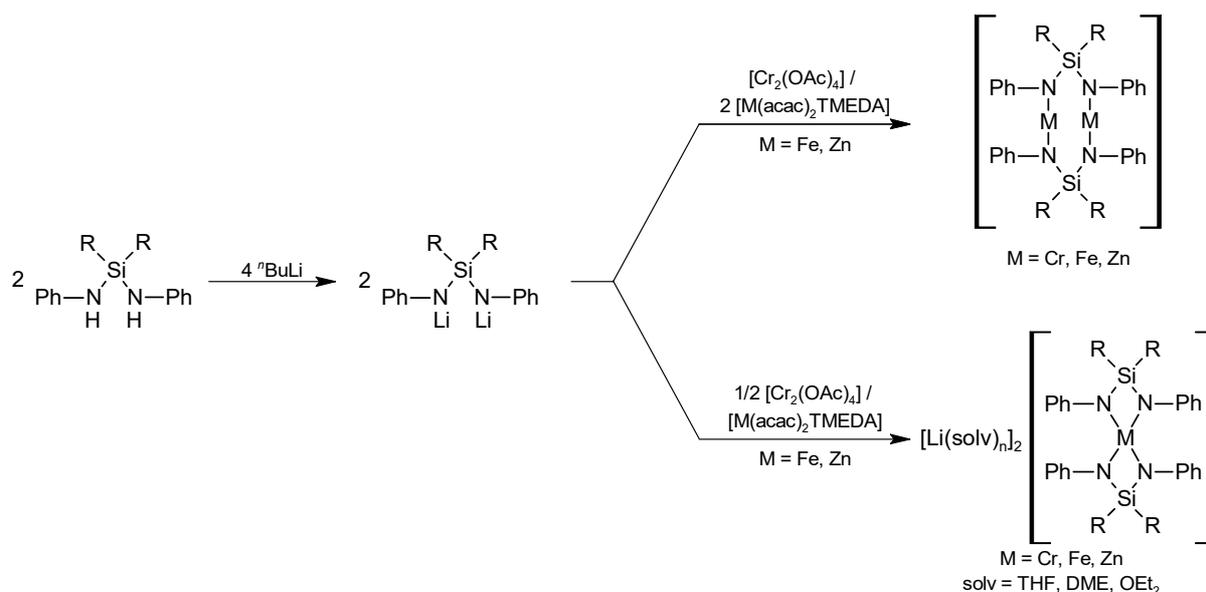
Im ersten Schritt sollen die Verbindungen untersucht werden, welche sich bei der Umsetzung der Lithiumsilyldiamide  $Li_2R_2Si(NPh)_2$  mit  $[Cr_2(OAc)_4]$  bzw.  $[M(acac)_2TMEDA]$  ( $M = Fe, Zn$ ) bilden.

In der Einleitung wurde bereits diskutiert, dass sich bei der stöchiometrischen Umsetzung von Silyldiamidoliganden und Metall(II)-verbindungen häufig Aggregate der Form  $[M_2\{R_2Si(NR'_2)\}_2]$  bilden. Zurückzuführen ist dieser Effekt darauf, dass der Silyldiamidoligand nicht in der Lage ist das Metallatom koordinativ abzusättigen. Bei einem Überschuss an Silylamidoligand wird die Bildung von at-Komplexen beobachtet, da die zusätzlichen Silylamidoliganden die Koordinationssphäre absättigen können.

Fokus dieser Untersuchungen ist, ob sich abhängig von der verwendeten Menge des Silyldiamidoliganden, wie erwartet entweder Aggregate bei einer stöchiometrischen Umsetzung oder at-Komplexe bei einem Überschuss an Silyldiamidoligand bilden (Schema 22).

Chrom(II)-acetat wurde als Ausgangsstoff gewählt, da es aufgrund der Chrom-Chrom-Vierfachbindung die Bildung von Aggregaten begünstigen sollte und äquivalente Untersuchungen bereits zu Molybdän(II)-acetat durchgeführt wurden.

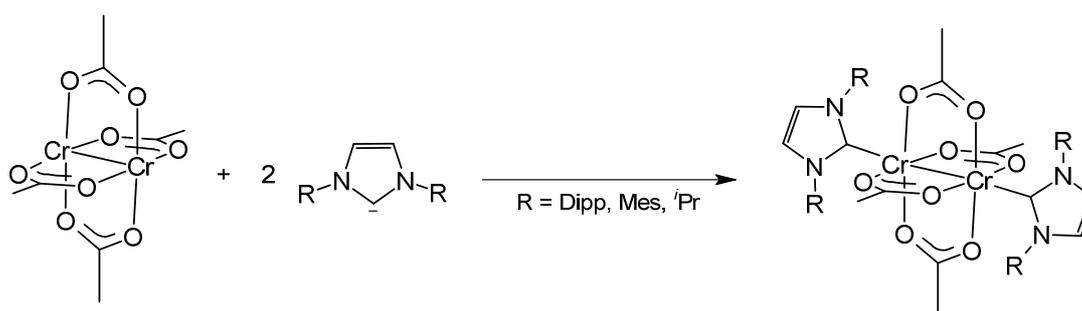
Die Verbindungen  $[M(acac)_2TMEDA]$  ( $M = Fe, Zn$ ) zeichnen sich durch eine hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, der einfachen Synthese und, im Vergleich zu den wasserfreien Chloriden, höheren Luftstabilität aus. Eisen wurde als Metallatom gewählt, da es bisher keine beschriebene Eisen(II)-verbindung mit Silyldiamidoliganden gibt, welche keine zusätzliche Donorfunktion tragen. Im Falle von Zink(II) ist eine solche Verbindung  $[Zn_2\{Me_2Si(NDipp)_2\}]$  bereits beschrieben und kann daher als Vergleich herangezogen werden, außerdem eignen sich Zink(II)-verbindungen aufgrund des Diamagnetismus für NMR-spektroskopische Analysen.



**Schema 22.** Geplante Umsetzungen der Lithiumsilyldiamide  $\text{Li}_2\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) mit Metall(II)-verbindungen.

Hilfsliganden, wie NHCs, können bereits mit den metallhaltigen Edukten Reaktionen eingehen. Da die Produkte dieser Umsetzungen veränderte Eigenschaften besitzen und die Reaktivität der Metallzentren gegenüber Lithiumsilyldiamiden signifikant beeinflussen, sollen diese Produkte isoliert und analysiert werden.

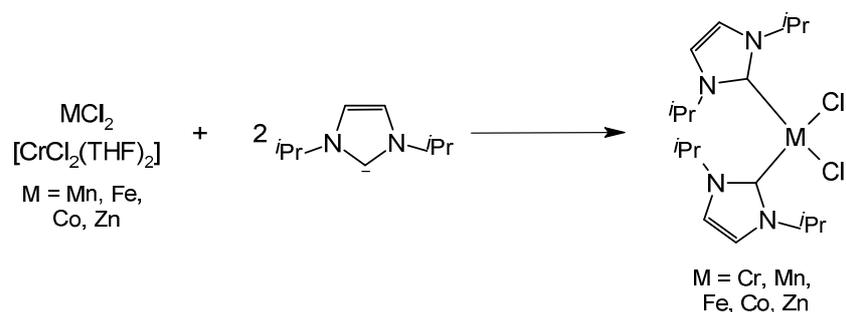
Um einen Einblick in das Verhalten dieser Zwischenprodukte zu bekommen, soll zuerst Chrom(II)-acetat mit verschiedenen NHC-Liganden umgesetzt werden (Schema 23), da bisher keine NHC-Addukte des Chrom(II)-acetats beschrieben wurden. Ein Punkt dieser Untersuchung ist, den Einfluss der NHC-Liganden auf die Cr-Cr-Bindung in Abhängigkeit der *N*-gebundenen Reste zu untersuchen.



**Schema 23.** Geplante Umsetzungen von NHC-Liganden mit Chrom(II)-acetat.

In der Literatur wurde bisher nur ein Addukt des Nickel(II)-chlorids mit dem sterisch wenig anspruchsvollen NHC  $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ , und zwar  $\text{trans-}[\text{NiCl}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ <sup>[70]</sup>, beschrieben, welcher einkernig und quadratisch-planar ist. Die äquivalenten Cr-, Mn-, Fe-, Co- und Zn-Komplexe sollen synthetisiert werden und sowohl auf ihre Struktur als auch Eigenschaften untersucht werden (Schema 24).

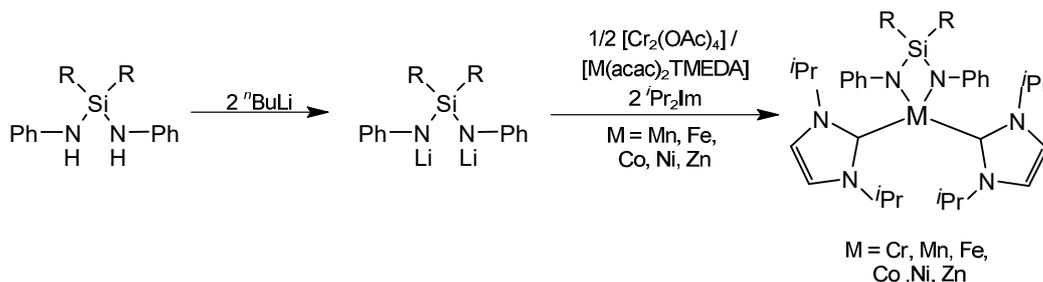
Besonders die Löslichkeit und der Aggregationsgrad dieser Verbindungen kann einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität der Verbindungen haben.



**Schema 24.** Geplante Umsetzungen von NHC-Liganden mit Metall(II)-chloriden.

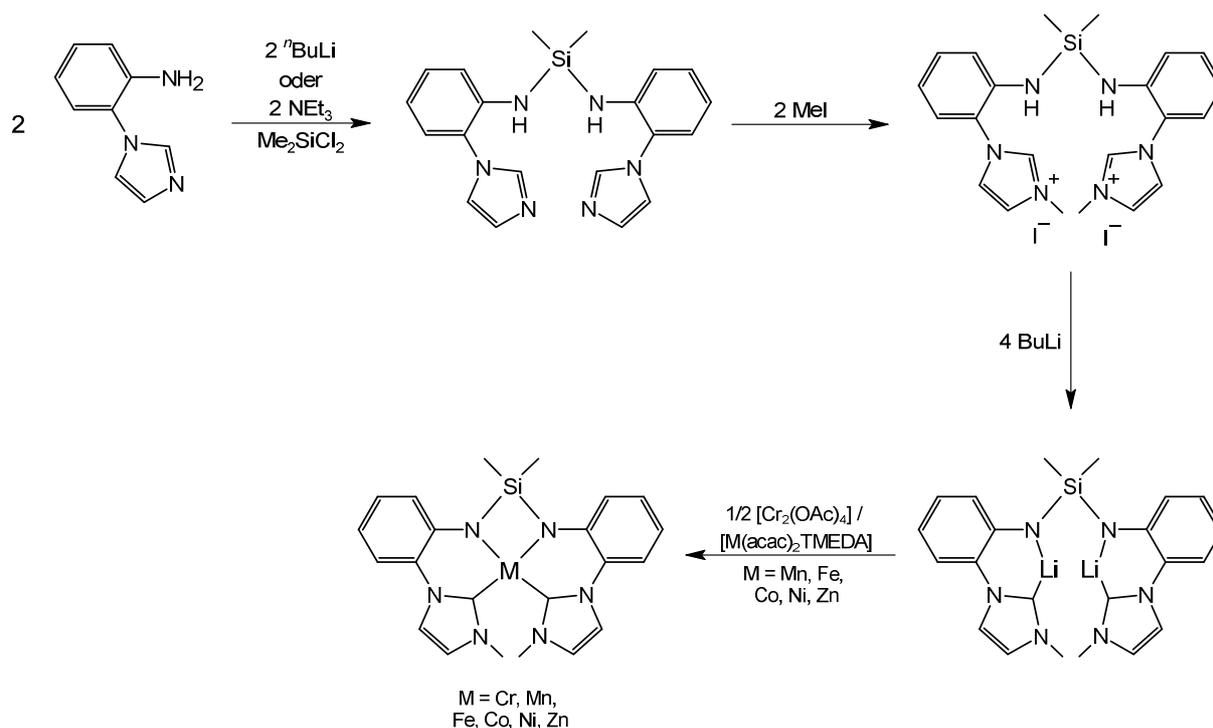
Nachdem die Strukturen und Eigenschaften der durch Umsetzung der metallhaltigen Edukte mit NHC-Liganden entstehenden Zwischenprodukte analysiert wurden, soll das Koordinationsverhalten von  $\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2^{2-}$  bei Anwesenheit von Hilfsliganden untersucht werden.

Die NHC-Liganden sollen dabei die Koordinationssphäre der Liganden absättigen und zur Bildung von einkernigen Verbindungen führen (Schema 25). Die so gewonnenen Verbindungen sollen anschließend auf ihre spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften untersucht werden.



**Schema 25.** Geplante Umsetzung von Lithiumsilyldiamiden  $\text{Li}_2\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  und Metall(II)-verbindungen bei der Anwesenheit von NHC-Hilfsliganden.

In der Literatur wurde bisher nur ein NHC-funktionalisiertes Silylamin  $\text{HN}\{\text{Si}(\text{Me})_2(\text{CH}_2\text{ImHR})\}_2\text{Cl}_2$  beschrieben<sup>[54]</sup>. Ob die Synthese eines symmetrischen NHC-funktionalisierten Silyldiamins möglich ist, soll in dieser Arbeit ebenfalls untersucht werden. Dabei sollten sich äquivalente Komplexe, wie bei der Umsetzung von Metall(II)-verbindungen mit Silylamido- und NHC-Hilfsliganden, synthetisieren lassen. Zuerst muss dafür ein geeigneter Präkursor synthetisiert werden. Eine mögliche Syntheseroute geht von *o*-Aminophenylimidazol aus, welches durch Umsetzen mit *n*-Butyllithium oder Triethylamin und Dichlordimethylsilan in ein Aminosilan überführt wird. In einem zweiten Schritt findet anschließend die Alkylierung der Imidazolfunktion mit einem geeigneten Alkylierungsmittel statt, beispielsweise Methyljodid. Dieses imidazoliumfunktionalisierte Aminosilan kann anschließend durch starke Basen in das NHC-funktionalisierte Silylamid umgewandelt und mit Metall(II)-verbindungen umgesetzt werden (Schema 26).



**Schema 26.** Syntheschema zur Herstellung eines NHC-funktionalisierten Silyldiamins und weitere Umsetzung zu Metallkomplexen.

### 1.3.1 Methoden

Um die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen zu analysieren, sollen neben klassischen strukturellen Methoden wie IR-, NMR-Spektroskopie und Röntgeneinkristallstrukturanalyse und weiteren Methoden, wie UV/vis-Spektroskopie und Magnetmessungen, ebenfalls verschiedene theoretische Methoden angewandt werden.

Die Daten der Röntgeneinkristallstrukturanalyse sollen mittels Hirshfeld-Oberflächen und IGM-Plots genauer analysiert werden, um so Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im Kristall zu erfassen und zu beschreiben.

Ebenfalls sollen einige Moleküle mittels quantenmechanischer Rechnungen in der Gas-Phase auf DFT-Niveau untersucht werden.

#### Hirshfeld-Oberfläche

Eine Hirshfeld-Oberfläche ist definiert als die Isofläche von der Gewichtsfunktion 1 (Gl. 1) mit  $w(r) = 0,5$ . Die Gewichtsfunktion 1 gibt die Summe der sphärischen Elektronendichte der Atome des Moleküls (Promolekül,  $\rho_{\text{Promolekül}}$ ) geteilt durch die gleiche Summe des Kristalls (Prokristall,  $\rho_{\text{Prokristall}}$ ) wieder.

$$w(r) = \frac{\rho_{\text{Promolekül}}(r)}{\rho_{\text{Prokristall}}(r)} = \frac{\sum_{A \in \text{Molekül}} \rho_A(r)}{\sum_{A \in \text{Kristall}} \rho_A(r)} \quad (\text{Gl. 1})$$

Innerhalb der Hirshfeld-Oberfläche dominiert die Elektronendichte des Promoleküls die des Prokristalls. Um mittels dieser Oberflächen intermolekulare Wechselwirkungen zu lokalisieren, wird die Oberfläche abhängig von  $d_{norm}$  eingefärbt. Der Wert  $d_{norm}$  beschreibt den Kontaktabstand zwischen dem nächsten Atom innerhalb ( $d_i$ ) bzw. außerhalb ( $d_e$ ) der Fläche gewichtet nach dem van-der-Waals-Radius ( $r_i/r_e$ ) (Gleichung 2).

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i}{r_i} + \frac{d_e - r_e}{r_e} \quad (\text{Gl. 2})$$

Die Oberfläche wird rot in den Plots eingefärbt, wenn  $d_{norm}$  negativ ist (geringer Abstand), blau wenn  $d_{norm}$  positiv (hoher Abstand) und weiß, wenn der Abstand nah an der Summe der van-der-Waals-Radien der Kontaktatome ist.

Da Hirshfeld-Oberflächen lediglich ein Abstandskriterium verwenden, um intermolekulare Wechselwirkungen zu lokalisieren sollen ebenfalls IGM-Plots angewandt werden.

### IGM-Plot

Um Wechselwirkungen mit Hilfe der IGM-Methode (Independent Gradient Model) zu bestimmen, wird zuerst der Elektronendichtegradientvektor des promolekularen Systems  $|\nabla\rho|$  und der des unabhängigen Systems  $|\nabla\rho^{IGM}|$  berechnet.

Der Elektronendichtegradient entlang der  $x$ -Richtung wird anhand von Gleichung 3 berechnet (ähnliche Gleichungen gelten für die  $y$ - und  $z$ -Komponente), wobei  $\rho$  die Elektronendichte,  $x_i$  die Position der Atome im Raum,  $a_{i,j}$  und  $b_{i,j}$  Näherungswerte für die sphärische angepasste *ab initio* Elektronendichte für Atom  $i$  und jede Atomhülle  $j$  und  $r_i$  ist der radiale Abstand zu Atom  $i$  ist.

$$\frac{\partial\rho}{\partial x} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial\rho_i}{\partial x} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i - x}{r_i} \sum_{j=1}^{n_s} a_{i,j} b_{i,j} e^{-b_{i,j} r_i} \quad (\text{Gl. 3})$$

Der Elektronengradient des unabhängigen Systems wird entsprechend Gleichung 4 berechnet. Bei diesem Bezugssystem wird davon ausgegangen, dass es zwischen den Atomen keine Wechselwirkungen gibt und deshalb die Beträge der Elektronendichtegradienten der einzelnen Atome summiert werden können.

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial x}\right)^{IGM} = \sum_{i=1}^N \left|\frac{\partial\rho_i}{\partial x}\right| = \sum_{i=1}^N \frac{|x_i - x|}{r_i} \sum_{j=1}^{n_s} a_{i,j} b_{i,j} e^{-b_{i,j} r_i} \quad (\text{Gl. 4})$$

Um Isoflächen zu erzeugen, wird die Differenz  $\delta g$  von  $|\nabla\rho^{IGM}|$  und  $|\nabla\rho|$  berechnet. Durch diese Isoflächen würden sowohl inter- als auch intramolekulare Wechselwirkungen erfasst werden, weshalb die Summe über die Atome in Gleichung 4 in einen Block pro wechselwirkendem System getrennt wird. In Gleichung 5 wird das beispielhaft für zwei wechselwirkende Spezies A und B gezeigt.

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)^{IGM,inter} = \left| \sum_{i=1}^{N_A} \frac{\partial \rho_i}{\partial x} \right| + \sum_{i=1}^{N_B} \frac{\partial \rho_i}{\partial x} \quad (\text{Gl. 5})$$

Aus dieser Umformung ergibt sich ebenfalls  $\delta g^{inter}$  als  $\delta g^{inter} = |\nabla \rho^{IGM,inter}| - |\nabla \rho|$  (Gl. 6)<sup>[71]</sup>.

Für diese Arbeit wurde ein  $\delta g^{inter}$ -Wert von 0,012 gewählt.

### DFT-Rechnung

Für die DFT-Rechnungen dieser Arbeit wurden der def2-TZVP-Basissatz<sup>[72]</sup> und das B3LYP-Funktional<sup>[73][74][75]</sup> verwendet. Die Strukturen wurden iterativ zu einem Energieminimum optimiert und mittels Berechnung des IR-Spektrums als globales Minimum, durch Abwesenheit von negativen Frequenzen bestätigt.

## 2. Ergebnisteil I: Umsetzung von Lithiumsilyldiamiden mit $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$ und $[\text{M}(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$

In der Literatur sind bisher nur zwei Beispiele von Komplexen der zweiwertigen 3d-Metalle mit Silyldiamidoliganden, welche keine weitere Donorfunktionalisierung besitzen, beschrieben wurden. Die Verbindungen  $[\text{Mn}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$  und  $[\text{Zn}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$  dienen zur Synthese von Metall(I)-Komplexen mit Metall-Metall-Bindung. Beide Komplexe zeigen eine zweikernige Struktur mit niedrigen Koordinationszahlen von 3 bzw. 2.

Um die Strukturchemie weiterer zweiwertiger 3d-Metalle mit Silyldiamidoliganden zu untersuchen sollen Chrom(II)-acetat und  $[\text{M}(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Zn}$ ) mit den Lithiumsilyldiamiden  $\text{Li}_2\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) umgesetzt werden.

Chrom(II)-acetat wurde gewählt, da aufgrund der Chrom-Chrom-Bindung Dimere, welche den gleichen Aufbau, wie  $[\text{Zn}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$  besitzen stabilisiert werden könnten.

$[\text{Fe}(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$  wurde gewählt, da es bisher keinerlei Untersuchungen zu Eisen(II)-Komplexen mit Silyldiamidoliganden ohne zusätzliche Donorfunktion gibt.  $[\text{Zn}(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$  wurde dagegen gewählt, um die entstandenen Verbindungen direkt mit  $[\text{Zn}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$  vergleichen zu können und für NMR-spektroskopische Analysen.

Neben der Umsetzung mit äquivalenten Mengen des Silyldiamidoliganden soll ebenfalls untersucht werden, ob es bei einem Überschuss an Silyldiamidoliganden zur Bildung von at-Komplexen kommt. Dieses Verhalten wurde, wie bereits beschrieben für Magnesium, Aluminium und Kupfer(I) beobachtet.

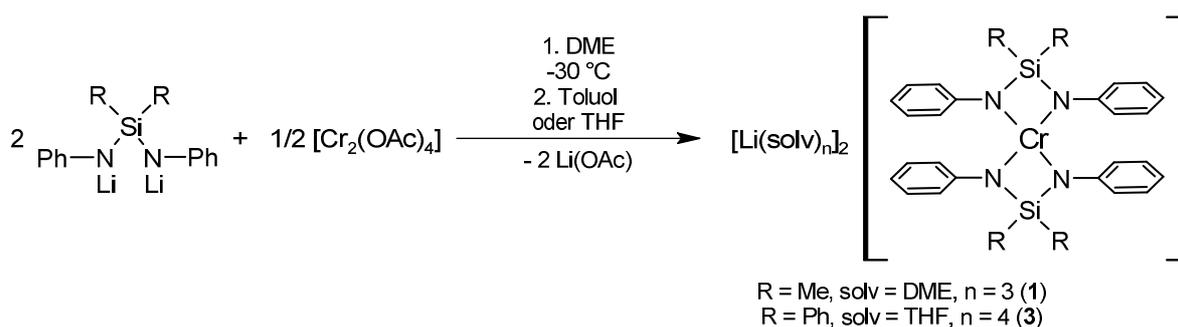
### 2.1 Umsetzung mit Chrom(II)-acetat

Chrom(II)-acetat könnte aufgrund seiner Chrom-Chrom-Vierfachbindung dimere Strukturen stabilisieren. Bei Umsetzungen des strukturell identischen Molybdän(II)-acetats mit den Lithiumsilyldiamiden  $\text{Li}_2\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) kommt es zu einem Austausch von zwei der vier Acetatliganden durch Silyldiamidoliganden und der Bildung von dimeren at-Komplexen der Form  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$ <sup>[16]</sup>. Ein vollständiger Austausch der Acetatliganden wird dagegen beobachtet, wenn Silyldiamide mit zusätzlichen Thioethergruppen verwendet werden. Dadurch bilden sich die Komplexe  $[\text{Mo}_2\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-SR})_2\}]^{2-}$ <sup>[76]</sup>. Im Fall von Molybdän(II) werden demnach stets dimere Verbindungen erhalten.

Bei der Umsetzung von Chrom(II)-acetat mit Amidinatliganden, welche zwar eine andere Ladung besitzen, aber ähnliche Koordinationsmodi wie Silyldiamide eingehen können, wird sowohl der unvollständige Austausch der Acetatliganden bei  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_2\{\text{HC}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}2,6\text{-Me})_2\}_2(\text{THF})_2]$ <sup>[77]</sup> oder  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_2\{\text{HC}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_2\}_2]$ <sup>[77]</sup> beobachtet, als auch der vollständige Austausch bei

$[\text{Cr}_2\{\text{HC}(\text{NMe})_2\}_4]^{[78]}$ ,  $[\text{Cr}_2\{\text{HC}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-F})_2\}_4]^{[79]}$  oder  $[\text{Cr}_2\{\text{HC}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe})_2\}_4]^{[80]}$ . Die Bildung von einkernigen Komplexen tritt mit Amidinatliganden selten auf, zu den Beispielen gehören  $[\text{Cr}\{\text{HC}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}2,6\text{-Me}_2)_2\}_2]^{[77]}$  und  $[\text{Cr}\{\text{PhC}(\text{NDipp})_2\}_2]^{[81]}$ .

Bei der Umsetzung einer Suspension von Chrom(II)-acetat in DME mit  $\text{Li}_2\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  kommt es unabhängig, ob ein oder zwei Äquivalente des Silylamids pro Chromatom verwendet werden, zu den gleichen Beobachtungen und die identischen Produkte werden erhalten. Die Lösung wechselt beim Erwärmen auf RT die Farbe von rot nach gelb-braun und ein Niederschlag fällt aus. Nach dem Abfiltrieren des Feststoffs, wird im Falle von  $\text{R} = \text{Me}$  mit heißem Toluol extrahiert. Aus dem Toluolextrakt fällt beim Abkühlen ein Feststoff aus, welcher abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Bei dem Feststoff handelt es sich um ein Produktgemisch aus einer grünen und einer roten kristallinen Verbindung. Einkristallstrukturanalysen der Produkte zeigen, dass es sich um die at-Komplexe  $[\text{Li}(\text{DME})_3]_2[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**1**, grün) und  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**2**, rot) handelt. Bei der Umsetzung von Chrom(II)-acetat mit  $\text{Li}_2\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  in DME, anschließender Filtration und Extraktion des Produkts mit THF, kristallisiert nach dem Einengen bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  der at-Komplex  $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**3**) (Schema 27).



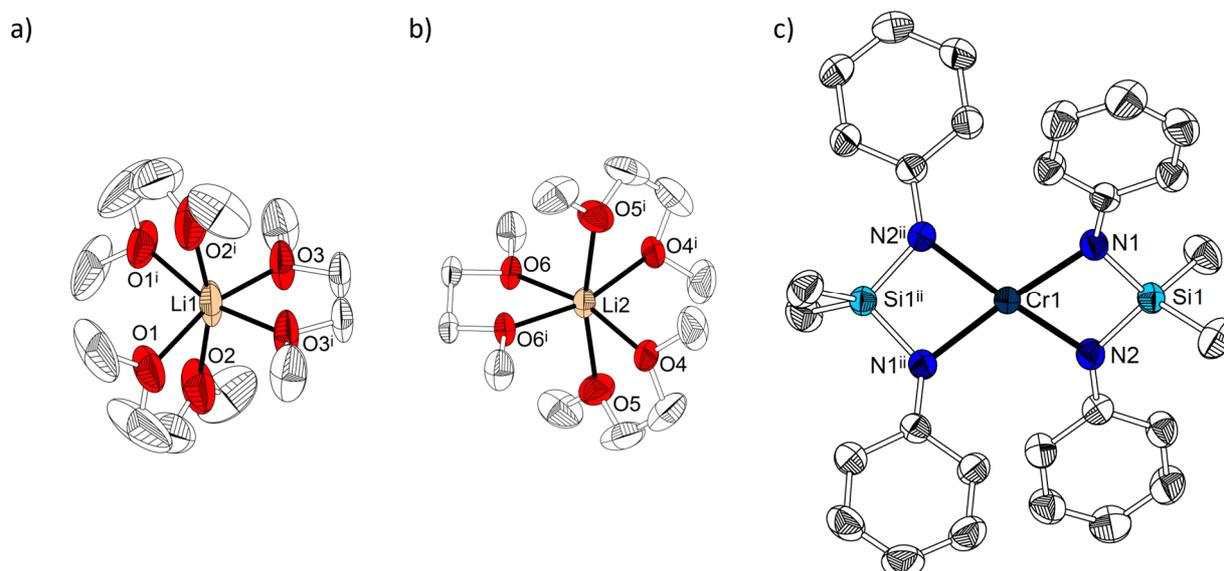
**Schema 27.** Darstellung von  $[\text{Li}(\text{DME})_3]_2[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**1**) und  $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**3**) ausgehend von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  und  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  bzw.  $\text{Li}_2\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ .

Die Umsetzungen wurden mehrmals wiederholt, um eine Reproduzierbarkeit zu belegen und es wurden stets die at-Komplexe gebildet, selbst bei der Verwendung von einem Äquivalenten des Lithiumsilyldiamids pro Chromatom und damit nur der Hälfte des benötigten Liganden. Die gleichen Ergebnisse werden auch bei Variierung des Lösungsmittels erhalten, so wurde statt DME auch Diethylether oder THF verwendet.

Sowohl  $[\text{Li}(\text{DME})_3]_2[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**1**) als auch  $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**3**) zeichnen sich durch eine äußerst hohe Luftempfindlichkeit aus, welche die Isolierung der Reinstoffe deutlich erschwert. Bereits beim Abtrennen des Lithiumacetats findet eine allmähliche Zersetzung und Verfärbung der Lösung am Rand der Schlenkgefäße statt, welche auf Spuren von Sauerstoff im verwendeten Argon zurückzuführen ist. Bei **1** ist die Empfindlichkeit derart stark ausgeprägt, dass immer **2** als Nebenprodukt mit anfällt. Ein Abtrennen von **2** ist praktisch nicht möglich, da es identische Lösungseigenschaften zu **1** besitzt.

Begründbar ist die etwas geringere Luftempfindlichkeit von **3** eventuell durch den sterischen Anspruch der siliciumgebundenen Phenylgruppen, welche das Chromatom sterisch abschirmen. Alle drei Verbindungen sind als Einkristalle isolierbar.

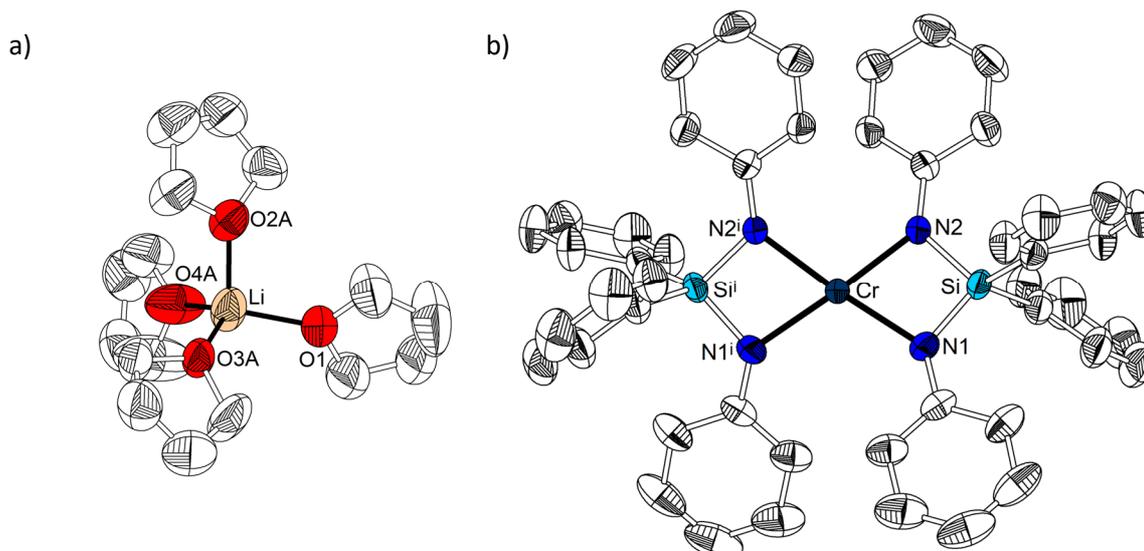
Einkristalle der Verbindung **1** können durch langsames Abkühlen einer Toluollösung in Form von grünen Nadeln gewonnen werden. **1** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Fdd2$ ,  $Z = 16$ . Die asymmetrische Einheit von **1** besteht aus einem  $[\text{Li}(\text{DME})_3]^+$ -Ion und jeweils zwei Hälften eines  $[\text{Li}(\text{DME})_3]^+$ - und  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$ -Ions. Die Chromatome der asymmetrischen Einheit liegen auf kristallografischen, zweizähligen Drehachsen entlang der  $c$ -Achse. Die  $[\text{Li}(\text{DME})_3]^+$ -Ionen bestehen aus einem zentralen Lithiumatom, welches von drei oktaedrisch koordinierenden DME-Liganden umgeben ist (Abbildung 2). Das spirocyclische  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$ -Ion besteht aus einem zentralen Chromatom, welches chelatisierend und quadratisch-planar von zwei  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ -Liganden in einem  $\kappa\text{-}N,N'$ -Modus koordiniert wird (Abbildung 2).



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von a)  $\Lambda$ - $[\text{Li}(\text{DME})_3]^+$ , b)  $\Delta$ - $[\text{Li}(\text{DME})_3]^+$  (Thermische Schwingungsellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) und c)  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$  (**1**) im Kristall. Aufgrund der Übersichtlichkeit wurde von  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$  nur ein Molekül dargestellt. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome nicht dargestellt.  $i = 3/2-x, -3/2-y, z$ ;  $ii = -x+2, -y-1, z$ .

Verbindung **3** fällt aus einer THF-Lösung bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  in Form von roten Nadeln aus. Sie kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C2/c$ ,  $Z = 4$ . Die asymmetrische Einheit besteht aus einem  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ -Ion und der Hälfte eines  $[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$ -Ions. Das Chromatom liegt auf einer zweizähligen Drehachse.

Das  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ -Ion besteht aus einem zentralen Li-Atom, welches von vier THF-Liganden tetraedrisch koordiniert wird (Abbildung 3). Das  $[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$ -Ion ist genau wie  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$  eine quadratisch-planare spirocyclische Verbindung, lediglich die Methylgruppen am Siliciumatom sind durch Phenylgruppen substituiert (Abbildung 3).



**Abbildung 3.** Molekülstruktur von a)  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$  und b)  $[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$  (**3**) im Kristall. Nur eine Splitposition der THF-Liganden dargestellt, thermische Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome nicht dargestellt.  $i = -x+1, y, -z+1/2$ .

Wie in Abbildung 2 dargestellt ist treten die  $[\text{Li}(\text{DME})_3]^+$ -Ionen in **1** sowohl als  $\Delta$ - als auch als  $\Lambda$ -Isomer auf. In der CSD-Datenbank<sup>[82]</sup> werden Li-O-Abstände für  $[\text{Li}(\text{DME})_3]^+$ -Ionen von 195,3 pm bis 230,6 pm (223 Datenpunkte, Median: 212,8 pm, unteres Quantil: 209,7 pm, oberes Quantil: 216,2 pm) gefunden, in einem ähnlichen Bereich liegen ebenfalls die Li-O-Abstände in **1** (203(1) bis 247,6(7) pm). Das gleiche gilt für die *cis*- und *trans*-O-Li-O-Winkel, wobei erstere in literaturbekannten Komplexen von 71,9° bis 115,7° (146 Datenpunkte, Median: 93,5°, unteres Quantil: 91,2°, oberes Quantil: 96,7°) reichen und für **1** von 72,5(3) bis 108,2(5)°. Die *trans*-O-Li-O-Winkel betragen 156,3 bis 177,9° für  $[\text{Li}(\text{DME})_3]^+$ -Ionen in der CSD-Datenbank (118 Datenpunkte, Median: 165,7°, unteres Quantil: 164,1°, oberes Quantil: 168,2°) und 157,0(8) bis 168,8(5)° in **1**.

Für  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ -Ionen, wie sie in **3** auftreten werden Li-O-Abstände von 163,7 bis 278,7 pm (3782 Datenpunkte, Median: 191,9 pm, unteres Quantil: 190,4 pm, oberes Quantil: 193,4 pm) und O-Li-O-Winkel von 80,6° bis 150,3° (Datenpunkte: 3782, Median: 109,2°, unteres Quantil: 106,7°, oberes Quantil: 111,8°) für literaturbekannte Komplexe beobachtet<sup>[82]</sup>. Für **3** sind die Li-O-Abstände mit 178(1) bis 203(1) pm im erwarteten Bereich, gleiches gilt für die O-Li-O-Winkel mit 98,7(5) – 118,8(8)°.

Die Cr-N-Abstände betragen 207,9(3) pm bis 208,5(2) pm in **1** und 207,3(2) pm bis 210,3(2) pm in **3**. In der CSD-Datenbank gibt es 135 Einträge für Cr-N-Abstände von Komplexen mit vierfach von Stickstoffatomen koordinierten Chrom(II)-atomen mit einem Minimum von 192,9 pm und einem Maximum von 220,9 pm (unteres Quantil: 204,5 pm, oberes Quantil: 208,3 pm). Der Median liegt mit 206 pm, etwas unter den Abständen, welche in **1** und **3** beobachtet werden. Als besondere Beispiele sind hier die monomeren Amidinatkomplexe des zweiwertigen Chroms hervorzuheben, welche

Cr-N-Abstände zeigen, die sehr nah an denen von **1** und **3** sind, z.B.  $[\text{Cr}\{\text{HC}(\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-2,6-\text{Me}_2)_2\}_2]$  (Cr-N: 204,5(2) pm – 207,5(2) pm)<sup>[77]</sup>,  $[\text{Cr}\{\text{MeC}(\text{NDipp})_2\}_2]$  (Cr-N: 204,0(2) – 205,8(2) pm)<sup>[83]</sup> und  $[\text{Cr}\{\text{MeC}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]$  (Cr-N: 206,0(1) pm – 210,0(1) pm)<sup>[83]</sup>.

Die Si-N-Abstände betragen 170,9(3) pm bis 171,0(3) pm in **1** und 170,1(2) pm bis 170,9(2) pm in **2**. Sie sind damit nur ca. 2 bis 3 pm kürzer als die Si-N-Abstände, welche in den Aminosilanen  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPH})_2$  (Si-N: 172,7(3) pm - 174,1(3) pm)<sup>[84]</sup> und  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NHPH})_2$  (Si-N: 171,6(2) – 172,7(2) pm)<sup>[85]</sup> beobachtet werden. Bei **1** sind die Si-C-Abstände mit 188,2(4) pm ca. 4 pm länger als die in  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPH})_2$  (Si-C: 184,4(4) – 184,8(4) pm). Bei **3** hingegen sind die Si-C-Abstände (189,8(2) – 190,2(2) pm) nur etwa 2 bis 3 pm länger als im freien Aminosilan (187,1(2) – 187,3(2) pm). Die auffälligste Abweichung vom freien Aminosilan ist bei dem N-Si-N-Winkel zu beobachten, welcher 95,9(1)° in **1** und 95,61(8)° in **3** beträgt. Damit sind sie ca. 16° bzw. 10° kleiner als in  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPH})_2$  (N-Si-N: 112,0(2)°)<sup>[84]</sup> bzw.  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  (N-Si-N: 106,88(9)°)<sup>[85]</sup>.

Diese verkleinerten Winkel werden häufig bei chelatisierend koordinierenden Silyldiamiden beobachtet, zum Beispiel in den at-Komplexen des Aluminiums und Galliums,  $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_3][\text{Al}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (N-Si-N: 89,8(1)° – 90,0(1)°)<sup>[19]</sup> und  $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_3][\text{Ga}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (N-Si-N: 90,9(1)° – 91,2(1)°)<sup>[19]</sup> und auch in den Lanthanoidkomplexen  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Yb}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Cp})_2]$  (N-Si-N: 96,5(3)°)<sup>[17]</sup> und  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Sm}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Cp})_2]$  (N-Si-N: 97,5(2)°)<sup>[17]</sup>.

Die Koordinationsgeometrie in **1** wird stellvertretend anhand des Chromatoms Cr1 beschrieben. Der N1-Cr-N2-Winkel und der N1'-Cr-N2'-Winkel betragen 75,1(1)° und sind damit die kleinsten N-Cr-N-Winkel. Die nächst größeren sind die N1-Cr-N2'- und N1'-Cr-N2-Winkel mit 110,1(1)°. Die größten Winkel sind die N1-Cr-N1' und N2-Cr-N2'-Winkel mit 157,0(2)° und 155,0(2)°.

In **3** beträgt der N1-Cr-N2- und der N1'-Cr-N2'-Winkel 74,44(6)°, der N1-Cr-N1'-Winkel 114,13(9)°, der N2-Cr-N2'-Winkel 107,22(9)°, N1-Cr-N2'-Winkel 155,98(7)° und der N1'-Cr-N2-Winkel 155,97(7)°. Die Winkel sind damit sehr nah an denen von **1**. Die Größe der Winkel in **1** und **3** lässt eine verzerrt quadratische Koordination vermuten. Eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie wird von vierfach koordinierten Chrom(II)-atomen aufgrund der d<sup>4</sup>-Elektronenkonfiguration bevorzugt, das zeigen beispielsweise die monomeren Amidinatkomplexe. Selbst bei Verbindungen mit voluminösen Liganden, welche Reste wie 2,6-Dimethylphenyl oder Dipp besitzen, bleibt die quadratisch-planare Geometrie erhalten, da sich die Phenylringe durch Rotation von der Komplexebene entfernen können<sup>[77][83]</sup>.

Eine Abweichung von der quadratisch-planaren Koordination, wie sie bei **1** und **3** auftritt, ist lediglich bei  $[\text{Cr}\{\text{HC}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]$ <sup>[83]</sup> beobachtet wurden. In diesem Komplex kann die sperrige *tert*-Butylgruppe ihren sterischen Anspruch durch Rotation nicht kompensieren. Um die Verzerrung bei **1** und **3** besser beschreiben zu können werden die geometrischen Gütefaktoren  $\tau_4$  von HOUSER<sup>[86]</sup> und  $\tau_4'$  von OKUNIEWSKI<sup>[87]</sup> verwendet. Sie werden anhand Gleichung 7 und 8 berechnet, dabei sind  $\alpha$  und  $\beta$  die zwei

größten Winkel in der Koordinationssphäre ( $\beta > \alpha$ ) und  $\theta = \cos^{-1}(-\frac{1}{3})$ . Die  $\tau$ -Werte sind 0 für ideal quadratisch-planare und 1 für ideal tetraedrische Geometrie.

Die Ergebnisse für **1**, **2** und **3** sind in Tabelle 1 dargestellt.

$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{360^\circ - 2\theta} \quad (\text{Gl. 7}) \quad \tau_4' = \frac{\beta - \alpha}{360^\circ - \theta} + \frac{180^\circ - \beta}{180^\circ - \theta} \quad (\text{Gl. 8})$$

**Tabelle 1.** Geometrische Parameter  $\tau_4$  und  $\tau_4'$  für **1**, **2** und **3**.

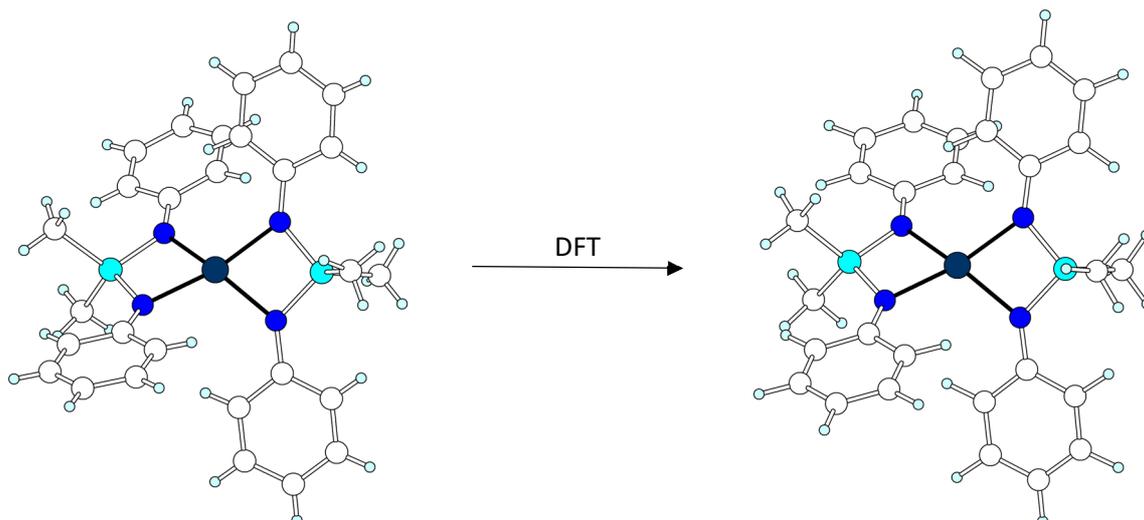
	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\tau_4$	$\tau_4'$
<b>1</b>	155,0(2)	157,0(2)	0,34	0,35
<b>3</b>	155,97(7)	155,97(7)	0,34	0,34
<b>2</b>	126,1(3)	136,7(2)	0,69	0,72

Die Werte von ca. 0,34 bzw. 0,35 für  $\tau_4$  als auch  $\tau_4'$  zeigen, dass die Komplexe **1** und **3** eine stark verzerrte quadratisch-planare Geometrie besitzen. Anschaulich lässt sich die Abweichung der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie an dem Winkel zwischen den N:N:Si:Cr-Ebenen von **1** und **2** darstellen, da diese mit  $40,0(1)^\circ$  und  $40,4(1)^\circ$  (**1**) bzw.  $39,71(8)^\circ$  (**2**) eine sehr starke Abweichung von Idealwert ( $0^\circ$ ) zeigen.

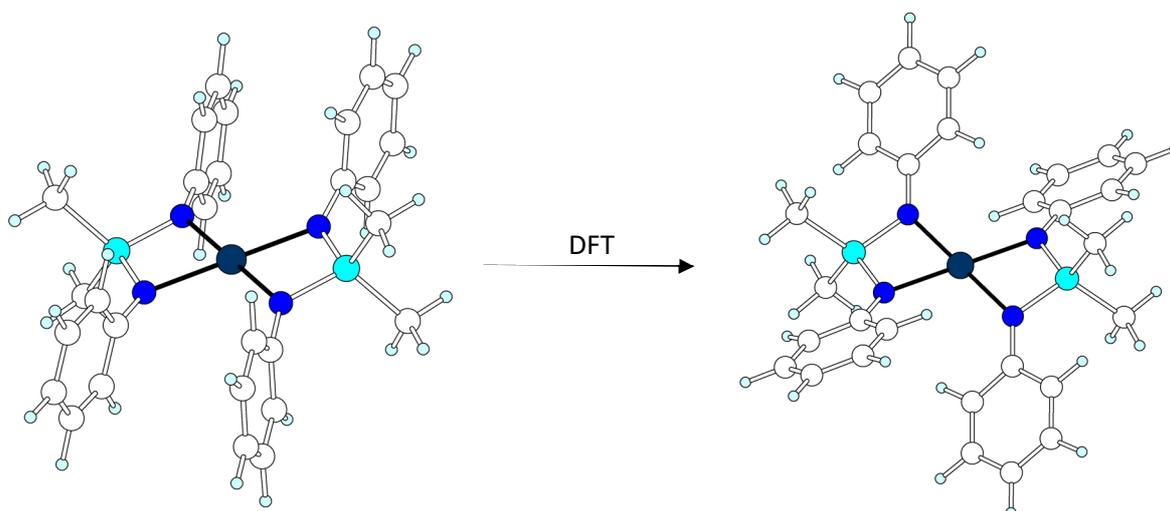
DFT-Rechnungen bestätigen, dass die starke Verzerrung auf den *N*-gebundenen Phenylring zurückzuführen ist. Dieser ist in **1** und **3** nahezu planar mit der N:N:Si:Cr-Ebene mit Winkeln von  $7,3(2)^\circ$  bis  $16,1(2)^\circ$  für **1** und  $6,8(1)$  und  $14,3(1)^\circ$  für **3**.

Für die DFT-Rechnungen wurden die Moleküle in einem Quintett-Zustand mit 4 ungepaarten Elektronen angenommen. Einerseits wurde die Struktur des Moleküls im Kristall als Ausgangsgeometrie für die Berechnung verwendet, dabei bleibt die Struktur erhalten und eine freie Energie von -2929,1292 Hartree erhalten (Abbildung 4). Andererseits wurden die Phenylringe rotiert und zusätzlich eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie vorgegeben, dabei kommt es bei der Optimierung zu einer Verdrehung der Phenylringe und die quadratisch-planare Koordinationsgeometrie bleibt erhalten (Abbildung 5). Die freie Energie dieser Struktur beträgt -2929,1174 Hartree. Wird die freie Energie beider Strukturen miteinander verglichen zeigt sich, dass die verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie stabiler ist und der Energieunterschied mit 0,0118 Hartree bzw. 31 kJ/mol signifikant ist.

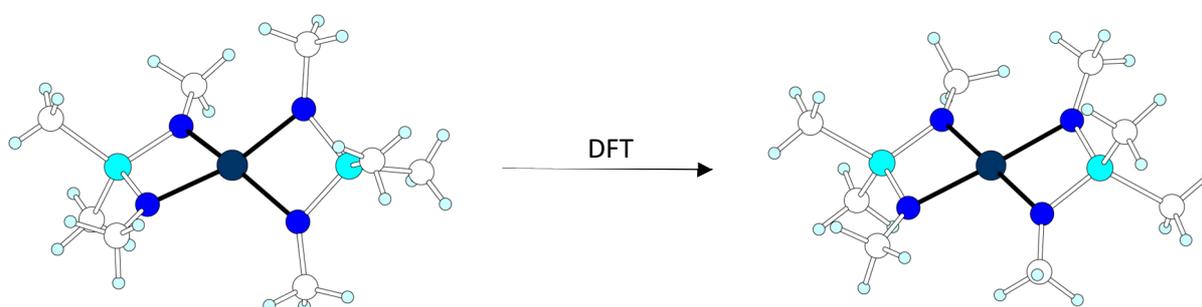
DFT-Berechnungen eines at-Komplexes mit sterisch weniger anspruchsvollen Silyldiamidoliganden  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe})_2\}_2]^{2-}$  bestätigt ebenfalls, dass die Verzerrung auf den *N*-gebundenen Phenylring zurückzuführen ist, da hier die Verzerrung durch Strukturoptimierung minimiert wird.



**Abbildung 4.** Optimierung der Gasphasenstruktur von  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$  unter Erhalt der verzerrt quadratisch-planaren Geometrie, N-gebundene Phenylring und N:N:Si:Cr-Ebene bleiben planparallel. Moleküle im Kugel-Stab-Modell dargestellt.



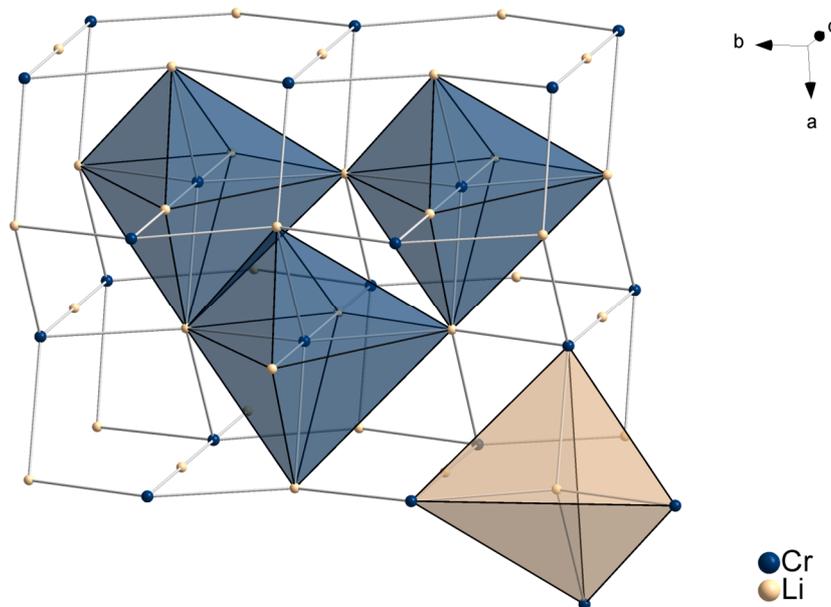
**Abbildung 5.** Optimierung der Gasphasenstruktur von  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$  unter Erhalt der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie. Moleküle im Kugel-Stab-Modell dargestellt.



**Abbildung 6.** Optimierung der Gasphasenstruktur von  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe})_2\}_2]^{2-}$ . Moleküle im Kugel-Stab-Modell dargestellt.

Zwischen den Ionen in **1** und **3** wirken neben elektrostatischen keine weiteren Wechselwirkungen. Um die Anordnung der Kationen und Anionen im Kristall zu beschreiben, werden alle Cr-Li-Abstände von 900 pm und weniger betrachtet. In **1** ergibt sich damit, dass die  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$ -Einheiten verzerrt

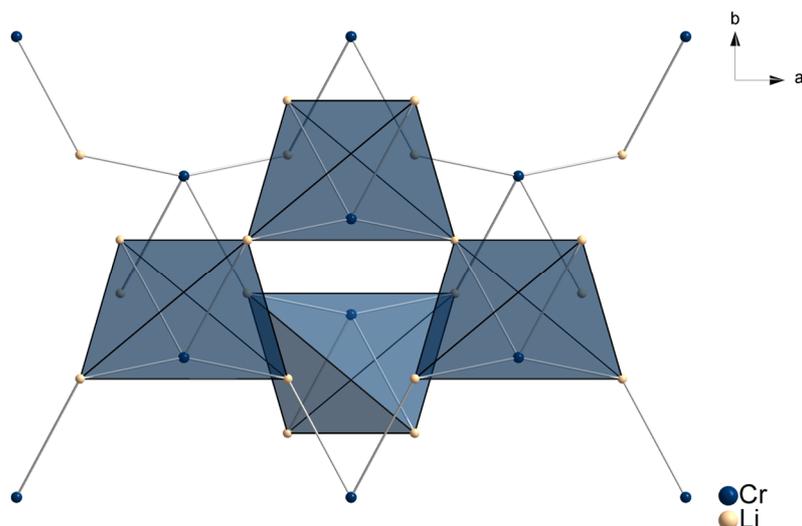
oktaedrisch von sechs  $[\text{Li}(\text{DME})_3]^+$ -Ionen umgeben sind. Diese Oktaeder sind untereinander wiederum über Ecken verknüpft und bauen so die Kristallstruktur von **1** auf (Abbildung 7). Die Lithiumatome, welche die Chromatome in Richtung der a- und b-Achse verknüpfen sind verzerrt tetraedrisch von vier Chromatomen umgeben, während die Li-atome, welche die Chromatome in Richtung der c-Achse verknüpfen, linear von zwei Chromatomen umgeben sind. Die Cr-Li-Abstände betragen ca. 620 bis 860 pm.



**Abbildung 7.** Anordnung der Cr- und Li-Atome im Kristall von **1**. Atome im Kugel-Stab-Modell dargestellt.

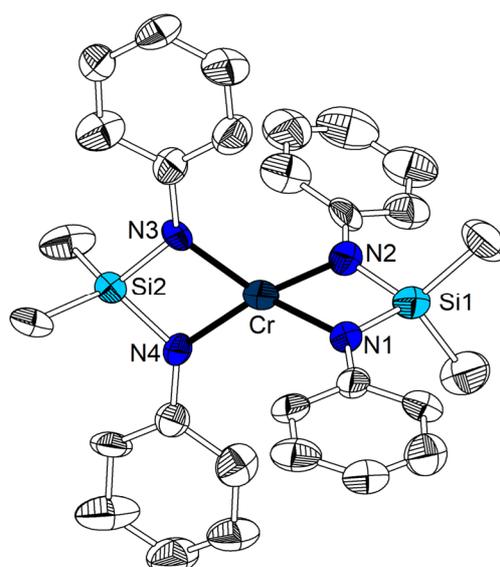
Die Kat- und Anionen sind in **3** anders angeordnet als in **1**. Die Koordinationszahl der Chromatome verringert sich von 6 und 4 und damit sind die  $[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$ -Ionen wippenförmig von vier  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ -Ionen umgeben. Diese Tetraeder sind miteinander eckenverknüpft und bilden damit Schichten entlang der a- und b-Achse (Abbildung 8).

Die unterschiedliche Anordnung der Kat- und Anionen in **1** und **3** lässt sich auf die verschiedenen Ionengrößen zurückführen, denn die  $[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$ -Ionen sind aufgrund ihrer siliciumgebundenen Phenylgruppen deutlich voluminöser als die  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$ -Ionen. Das größere Volumen zeigt sich auch in den höheren Cr-Li-Abständen mit ca. 730 bis 885 pm in **3**, wobei besonders der Minimalwert um ca. 100 pm größer ist.



**Abbildung 8.** Anordnung der Cr- und Li-Atome im Kristall von **3**. Atome im Kugel-Stab-Modell dargestellt.

Der Chrom(III)-komplex  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**2**) entsteht stets als Nebenprodukt bei der Synthese von **1** durch Spuren von Sauerstoff. **2** lässt sich aufgrund seiner ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften und der leichten Oxidierbarkeit von **1** nicht abtrennen. Die Röntgeneinkristallstrukturanalyse der Kristalle dieses Komplexes hatte nur eine niedere Qualität ( $R_1(\text{alle Daten}) = 0,2866$ ) und wurde verwendet um die Identität der Substanz zu überprüfen.  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**2**) kristallisiert in Form von roten Nadeln im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ . Das  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^-$ -Anion ist wie  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$  eine spirocyclische Verbindung mit zwei  $\kappa\text{-}N,N'$ -Silyldiamidoliganden (Abbildung 9). Der Unterschied liegt in der Koordinationsgeometrie, denn in **2** ist das Chromatom verzerrt tetraedrisch koordiniert, was an den Parametern  $\tau_4$  und  $\tau_4'$ , welche ca. 0,7 betragen, gut zu erkennen ist. Auf Grund der schlechten Messung wird auf die Diskussion von Einzelheiten verzichtet.

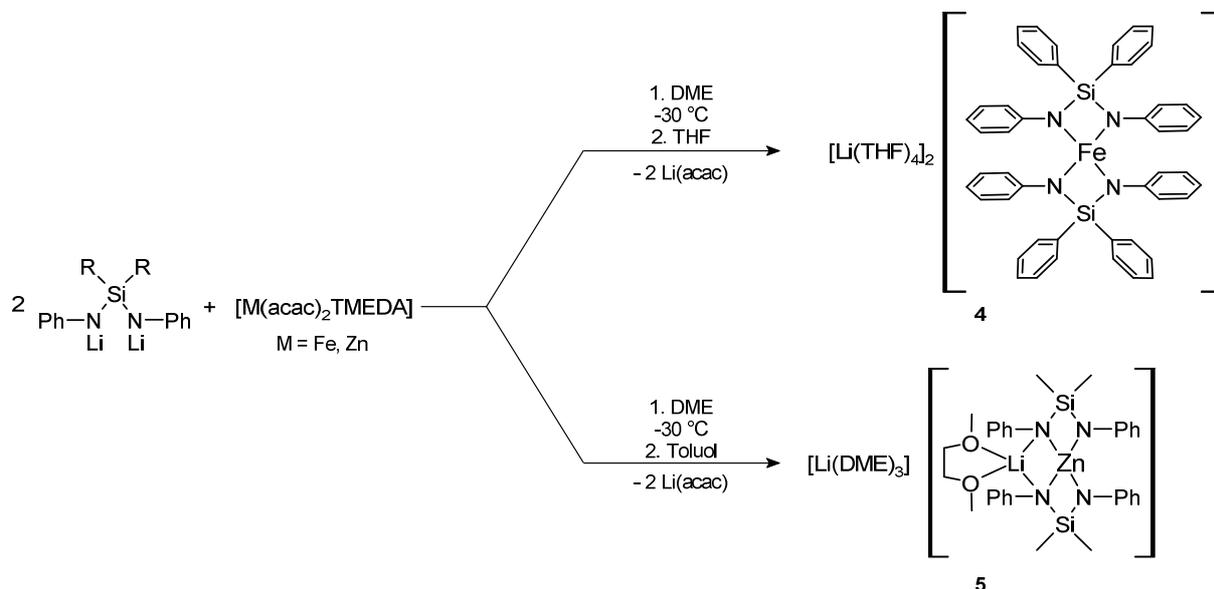


**Abbildung 9.** Molekülstruktur von  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^-$  (**2**) im Kristall. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome nicht dargestellt.

## 2.2 Umsetzung mit M(acac)<sub>2</sub>TMEDA

Im Gegensatz zu Chrom(II) sollten Eisen(II)- und Zink(II)-komplexe eine tetraedrische Koordinationsgeometrie bevorzugen.

Die Umsetzung von [M(acac)<sub>2</sub>TMEDA] (M = Fe, Zn) mit den Lithiumsilylamiden Li<sub>2</sub>R<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub> (R = Me, Ph) wird identisch, wie zu vor schon für Chrom(II)-acetat beschrieben, durchgeführt (Schema 28).



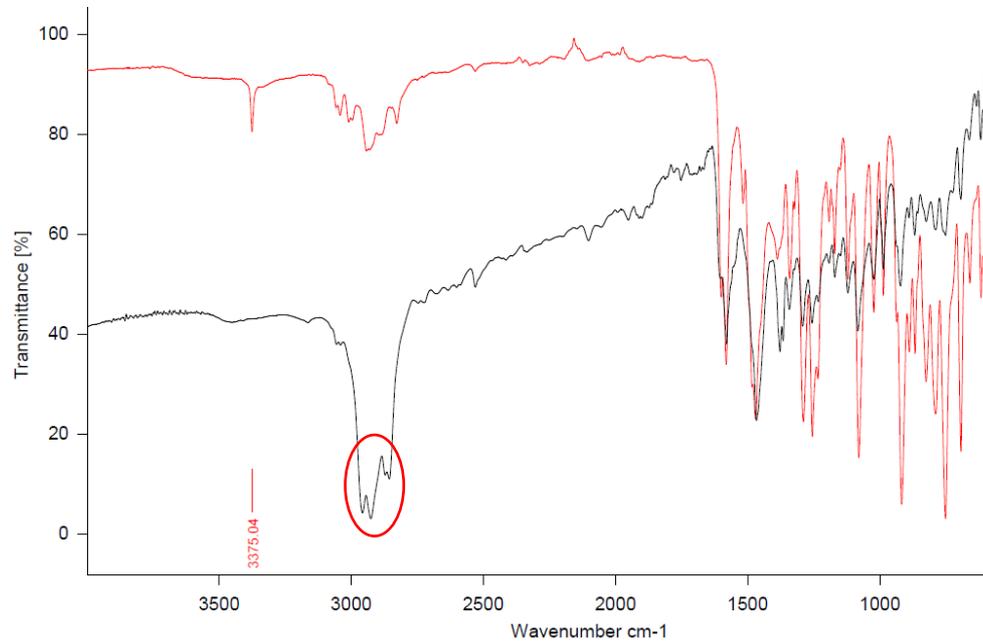
**Schema 28.** Darstellung von  $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[\text{Fe}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**4**) und  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Zn}\{\text{Li}(\text{DME})\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**5**) ausgehend von  $[\text{M}(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$  (M = Fe, Zn) und  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  (M = Zn) bzw.  $\text{Li}_2\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  (M = Fe).

Dabei wurde im Falle von  $[\text{Fe}(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$  nur bei der Umsetzung mit  $\text{Li}_2\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  in THF ein definiertes rotes Produkt erhalten. Dafür muss nach der Umsetzung das THF im Vakuum entfernt und anschließend mit heißem Toluol extrahiert werden. Hierbei entsteht beim Abkühlen  $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[\text{Fe}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**4**), welches abfiltriert, mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 23%. **4** zeichnet sich genau wie **1** und **3** durch eine sehr hohe Luftempfindlichkeit aus, wodurch magnetische Messungen und die Aufnahme von IR-Spektren bisher nicht möglich waren.

Im Fall von  $[\text{Zn}(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$  wird unter den gewählten Bedingungen nur mit  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  und DME als Lösungsmittel das Produkt  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Zn}\{\text{Li}(\text{DME})\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**5**) erhalten. Es wird durch Filtration des Rohprodukts und anschließender Extraktion mit heißem Toluol isoliert. Beim Abkühlen der Lösung fällt  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Zn}\{\text{Li}(\text{DME})\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**5**) aus, wird abfiltriert mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 46%. Da **5** eine deutlich geringere Oxidationsempfindlichkeit als **1**, **3** und **4** aufweist konnten IR-Spektren des Produkts aufgenommen werden und aufgrund des diamagnetischen Charakters von Zinkverbindungen können aussagekräftige NMR-Spektren aufgenommen werden. Die erfolgreiche Synthese des Produkts lässt sich anhand des IR-Spektrums gut nachweisen. Dabei muss die Probe inert als Nujolverreibung vorbereitet und

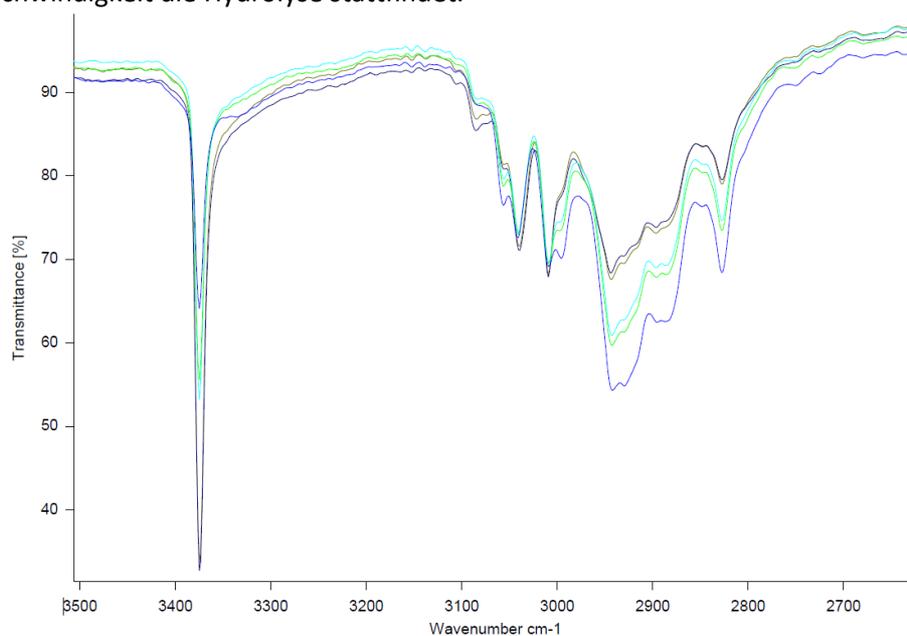
anschließend gemessen werden, da bereits kurze Kontaktzeiten mit der Luft zu einer Hydrolyse führen, welche durch die N-H-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum bewiesen wird.

Der Vergleich zwischen der Messung der Nujolverreibung und des hydrolysierten Feststoffs zeigt die Abwesenheit der N-H-Schwingungsbande bei  $3375\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 10).



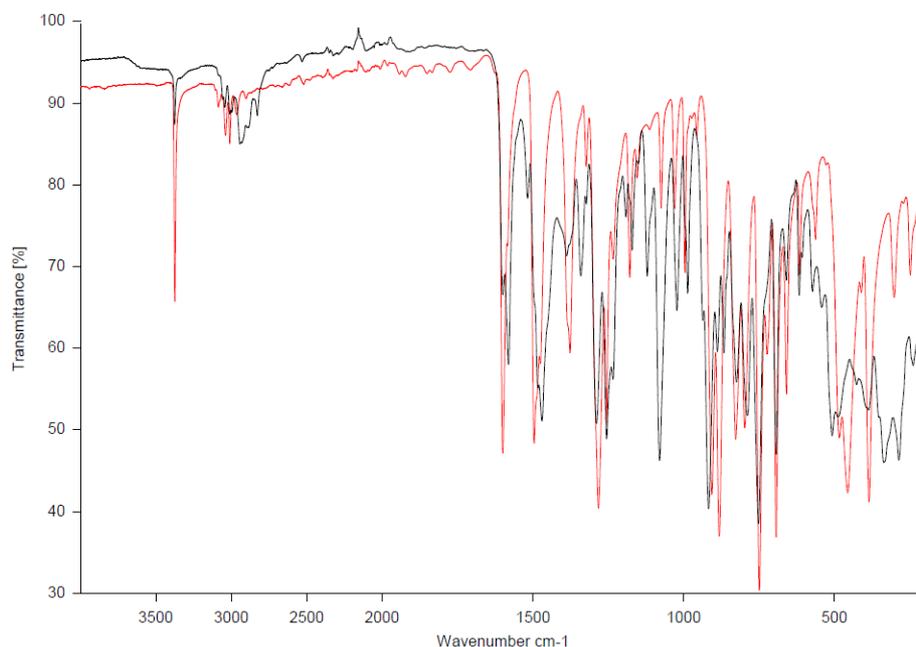
**Abbildung 10.** IR-Spektrum von  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Zn}\{\text{Li}(\text{DME})\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (5) (rote Linie – Feststoff an Luft gemessen, schwarze Linie – Nujolverreibung, roter Kreis kennzeichnet die Nujolbanden).

Der Feststoff wurde nach 5, 10, 15 und 20 min noch einmal vermessen, dabei kann eine Zunahme der Intensität der NH-Valenzschwingungsbande und damit ein steigender Hydrolysegrad festgestellt werden (Abbildung 11). Aufgrund der Messmethode mittels ATR-Einheit ist nicht festzustellen mit welcher Geschwindigkeit die Hydrolyse stattfindet.



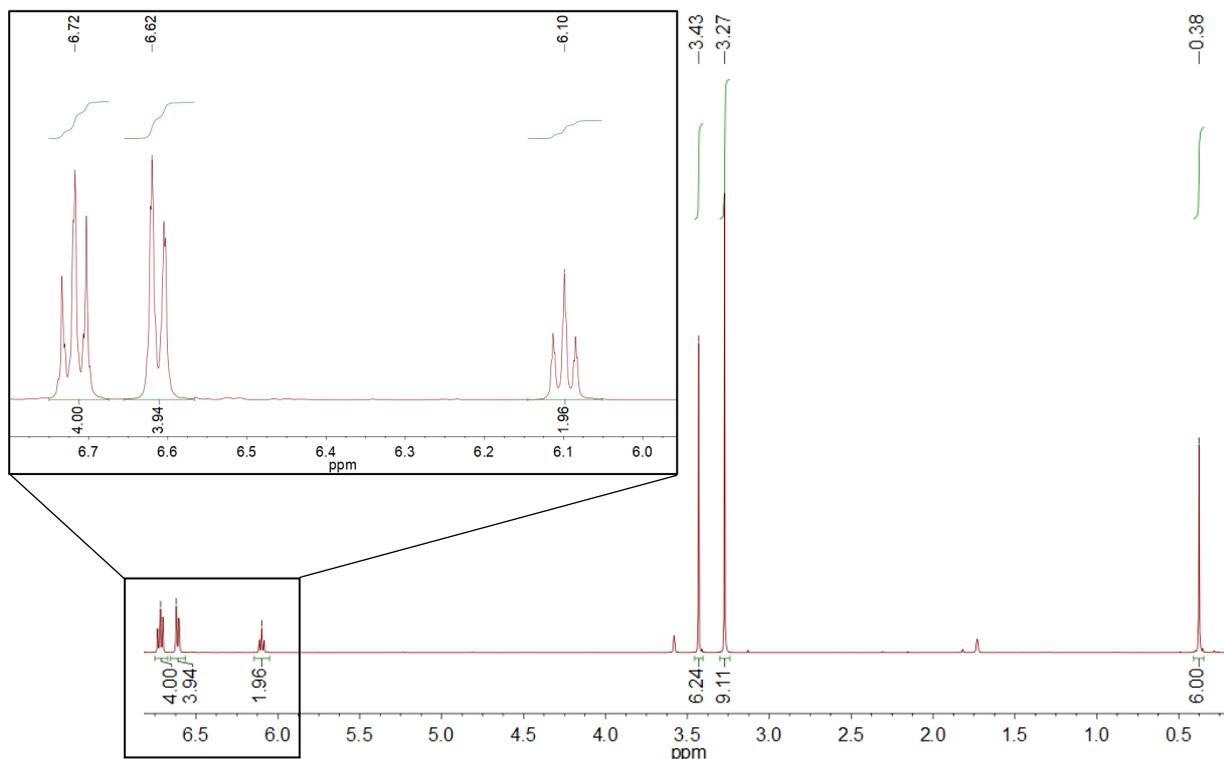
**Abbildung 11.** IR-Spektren von  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Zn}\{\text{Li}(\text{DME})\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (5) nach dem Kontakt mit Luft (dunkelblau – erste Messung, grün – nach 5 min, hellblau – nach 10 min, schwarze Linie – 15 min, braun – 20 min).

Das IR-Spektrum von  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Zn}\{\text{Li}(\text{DME})\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**5**) zeigt Banden, welche dem Silyldiamidoliganden zugeordnet werden können. Im Vergleich zu  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  sind diese zum Teil verschoben und haben eine veränderte Intensität.



**Abbildung 12.** IR-Spektrum von  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Zn}\{\text{Li}(\text{DME})\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**5**) (schwarz) und  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  (rot).

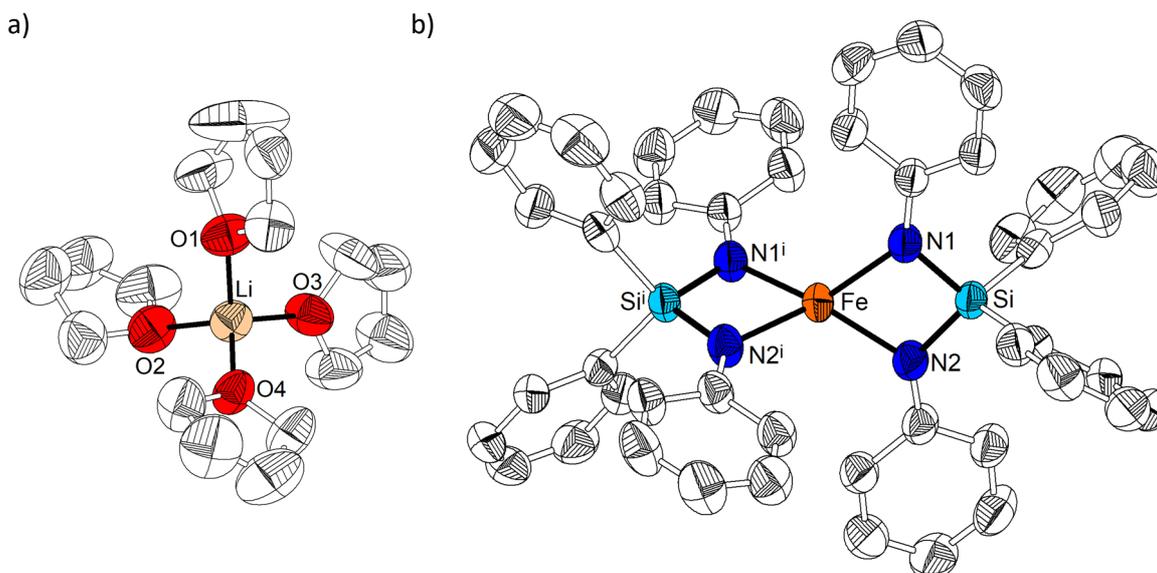
Das NMR-Spektrum von **5** wurde aufgrund der geringen Löslichkeit in Benzol- $\text{D}_6$  in THF- $\text{D}_8$  aufgenommen (Abbildung 13). Die Signale des Silylamidoliganden liegen bei 0,38 ppm ( $\text{SiCH}_3$ ) und 6,10 bis 6,72 ppm ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ) und die des DME-Liganden bei 3,27 und 3,43 ppm. Die Resonanzen des Silylamidoliganden sind im Vergleich zum Silylamin  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  nach Hochfeld verschoben<sup>[84]</sup>. So ist das Signal der siliciumgebundenen Methylgruppen um ca. 0,1 ppm verschoben und die Signale der aromatischen Protonen um ca. 0,6 ppm. Die Verschiebung des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signals der Liganden in **5** beträgt -12 ppm. Ähnliche Werte von ca. -11 ppm werden auch für  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ <sup>[88]</sup>,  $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_3][\text{Ga}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$ <sup>[19]</sup> und  $[\{\text{Li}(\text{OEt}_2)\}_3\text{In}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_3]$ <sup>[19]</sup> beobachtet. In dem ähnlich aufgebauten Komplex  $[\text{Li}(\text{OEt}_2)_3][\text{Al}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  wird dagegen eine Verschiebung von -4 ppm gefunden<sup>[19]</sup>. Das Verhältnis der Integrale der Signale des Silyldiamidoliganden und der des DME-Liganden beträgt ca. 2:3. Dieses Verhältnis stimmt nicht mit der Struktur überein, welche über Röntgeneinkristallstrukturanalyse ermittelt wird. Für diese wird ein Verhältnis von 2:4 erwartet, da das Produkt allerdings vor der Messung des NMR-Spektrums im Vakuum getrocknet wurde und dabei die Kristalle trüb werden, ist von einem Verdampfen von einem DME-Molekül pro Formeleinheit auszugehen.



**Abbildung 13.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Zn}\{\text{Li}(\text{DME})\}\{\text{Me}_2\text{SiNPh}\}_2]_2$  (**5**) in  $\text{THF-D}_8$ .

Einkristalle von  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Fe}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$  (**4**) werden direkt durch die Extraktion des Rohprodukts mit heißem Toluol und anschließendem Abkühlen der Lösung erhalten. **4** kristallisiert in der Form von roten Nadeln im orthorhombischen Kristallsystem, Raumgruppe  $Pbcn$ ,  $Z = 4$ . Die asymmetrische Einheit besteht aus einem  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ -Ion und einem halben  $[\text{Fe}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$ -Ion. Das Eisenatom liegt auf einer kristallografischen zweizähligen Drehachse. Das Kation besteht wie in **3** aus einem Lithiumatom, welches tetraedrisch von vier THF-Liganden umgeben ist (Abbildung 14). Die Li-O-Abstände betragen 191,7(6) bis 195,4(6) pm und die O-Li-O-Winkel 106,4(3) bis 116,7(3)° und entsprechen damit, wie für **3** diskutiert, den erwarteten Werten. Das Anion ist wie bei **2** spirocyclisch aus einem zentralen Metallatom, in diesem Fall Eisen, welches von zwei  $\kappa$ - $N,N'$ -Silyldiamidoliganden chelatisierend verzerrt tetraedrisch koordiniert wird, aufgebaut (Abbildung 14).

Die Fe-N-Abstände in **4** betragen 204,4(2) bis 204,5(2) pm und liegen zwischen denen, welche für die verschiedenen Eisenatome in  $[\text{Fe}_3\text{Cl}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N-CH}_2\text{-o-py})_2\}_2]^{[43]}$  beobachtet werden. Das tetraedrisch von vier Stickstoffdonoren koordinierte Eisenatom zeigt dabei etwas kürzere Fe-N-Abstände von 199,6(4) – 199,8(4) pm und die fünffach koordinierten Eisenatome zeigen einen kürzeren und einen längeren Fe-N-Kontakt, wobei der kürzere Abstand 205,3(4) – 206,0(4) pm beträgt. Unter den Bistrimethylsilylamidokomplexen des Eisen(II) zeigen die meisten Verbindungen mit vierfach koordinierten Eisenatomen geringere Fe-N-Abstände, wie zum Beispiel  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{py})_2]$  (Fe-N: 199,46(9) – 199,59(9) pm)<sup>[89]</sup>,  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(2,2'\text{-bipy})]$  (Fe-N: 197,3(7) – 197,9(7) pm)<sup>[90]</sup> und  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{Im-}^t\text{Bu})_2]$  (Fe-N: 200,9(2) pm)<sup>[91]</sup>.

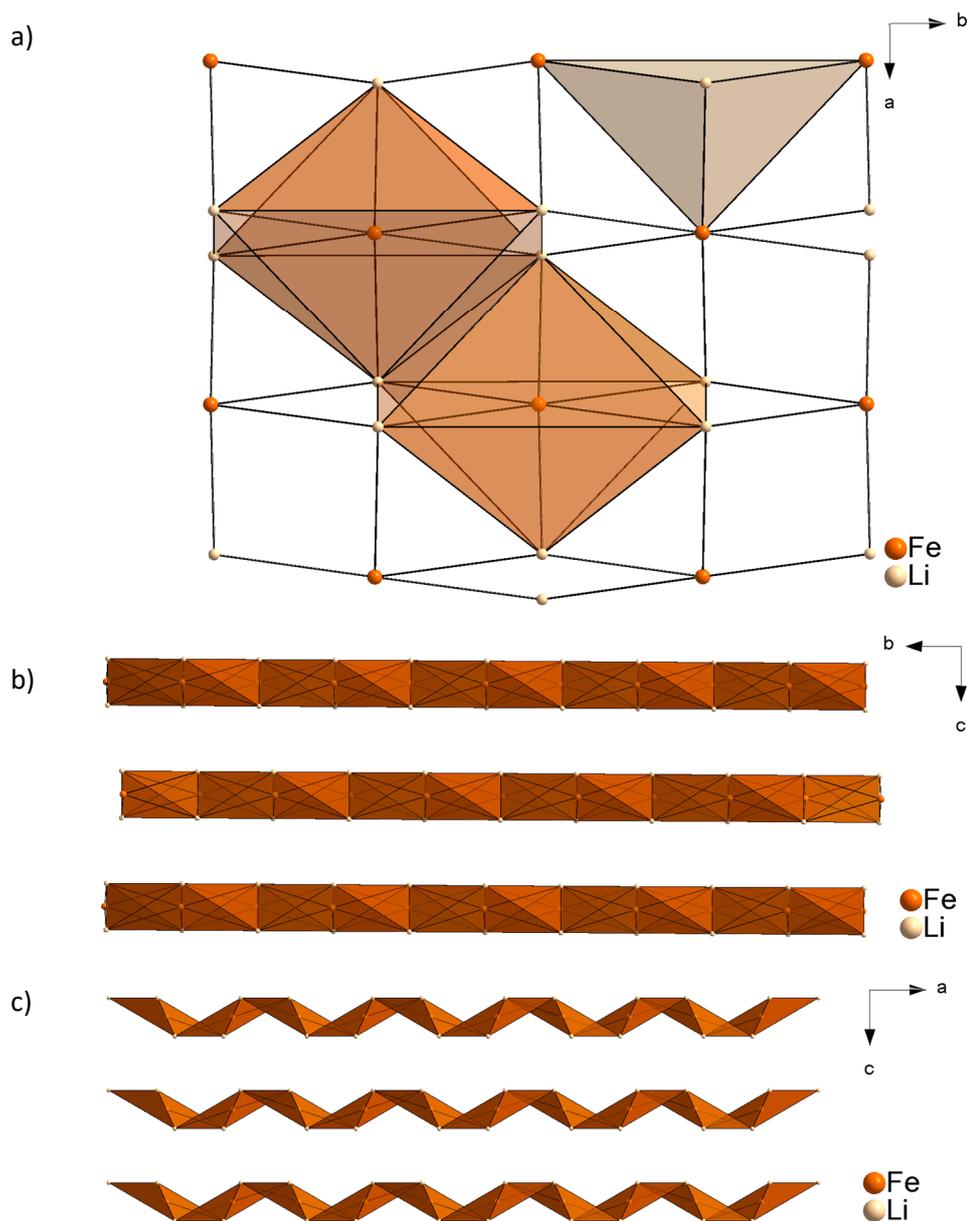


**Abbildung 14.** Molekülstruktur von a)  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$  und b)  $[\text{Fe}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$  (**4**) im Kristall. Thermische Schwingungsellipsoide 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. H-Atome nicht dargestellt.  $i = -x+1, y, -z+3/2$ .

Ähnlich wie für **1** und **3** ähneln die Fe-N-Abstände in **4** denen, welche für monomere Amidinatkomplexe der Form  $[\text{Fe}\{\text{RC}(\text{NR}')_2\}_2]$  beobachtet werden. Beispiele sind  $[\text{Fe}\{\text{MeC}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}_2]$  (Fe-N: 203,3(1) pm)<sup>[92]</sup>,  $[\text{Fe}\{\text{MesC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\}_2]$  (Fe-N: 202,5(1) - 203,6(1) pm)<sup>[93]</sup> oder  $[\text{Fe}\{\text{PhC}(\text{NDipp})_2\}_2]$  (Fe-N: 205,3(2) – 206,6(1) pm)<sup>[81]</sup>. Die zusätzliche negative Ladung hat dabei keinen nennenswerten Einfluss auf die Molekülstruktur des  $[\text{Fe}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$ -Ions.

Die Si-N-, Si-C-Abstände und der N-Si-N-Winkel in **4**, gleichen denen in **3** mit 169,5(2) – 170,1(2) pm, 188,7(3) – 189,2(3) pm bzw. 96,5(1)°. Die Koordinationssphäre des Eisenatoms in **4** ist verzerrt tetraedrisch. Die kleinsten Winkel sind der N1-Fe-N2-Winkel und der der N1'-Fe-N2'-Winkel mit 76,6(1)°. Die anderen Koordinationswinkel des Eisenatoms reichen von 126,2(1) bis 129,8(1)° und liegen damit alle in der gleichen Größenordnung. Um das Koordinationspolyeder um das Eisenatom herum genauer zu beschreiben, werden wieder die Indices  $\tau_4$ <sup>[86]</sup> und  $\tau_4'$ <sup>[87]</sup> berechnet. Sie betragen für **4** beide 0,71 ( $\alpha = \beta = 129,8(1)^\circ$ ). Zusätzlich beträgt der Winkel zwischen der N1:N2:Si1:Fe- und der N3:N4:Si2:Fe-Ebene 86,4(1)°. Damit zeigt sich, dass es sich bei der Koordinationsgeometrie um ein verzerrtes Tetraeder handelt. Die Verzerrung wird hauptsächlich durch den geringen Bisswinkel zwischen den N-Atomen eines Liganden und dem Fe-Atom verursacht.

In **4** umgeben sechs  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ -Ionen die  $[\text{Fe}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$ -Ionen in einer stark verzerrten oktaedrischen Geometrie, im Gegenzug sind die  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ -Ionen verzerrt trigonal-pyramidal von drei Anionen umgeben. Die Oktaeder sind über Kanten mit einander verbunden und bilden Schichten entlang der a- und b-Achse (Abbildung 15). Der geringste Fe-Li-Abstand beträgt ca. 822 pm und der maximale Abstand beträgt 909 pm.

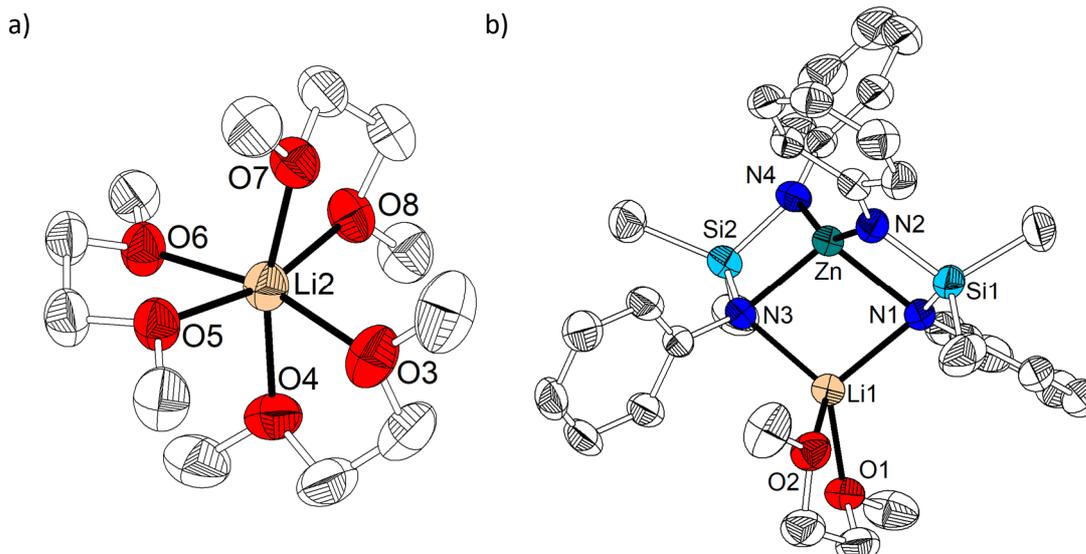


**Abbildung 15.** Anordnung der Fe- und Li-Atome im Kristall von **4** entlang der c- (a), a- (b) und b-Achse (c). Atome im Kugel-Stab-Modell dargestellt.

Einkristalle von  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Zn}\{\text{Li}(\text{DME})\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**5**) entstehen genau wie **4** bei der Extraktion des Rohprodukts mit heißem Toluol und anschließendem Abkühlen der Lösung. **5** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ . Die asymmetrische Einheit der Verbindung besteht aus dem vollständigen  $[\text{Li}(\text{DME})_3]^+$ -Kation als auch dem vollständigen  $[\text{Zn}\{\text{Li}(\text{DME})\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^-$ -Anion. Das  $[\text{Li}(\text{DME})_3]^+$ -Kation ist, wie in **1**, aufgebaut aus einem Li-Atom, welches oktaedrisch von drei DME-Liganden umgeben ist (Abbildung 16). Aufgrund der zentrosymmetrischen Raumgruppe finden sich in der Kristallstruktur sowohl das  $\Delta$ - als auch das  $\Lambda$ -Isomer des  $[\text{Li}(\text{DME})_3]^+$ -Komplexes. Die Li-O-Abstände betragen 210,4(5) – 214,6(5) pm und sind innerhalb des unteren bzw. oberen Quantils für Li-O-Bindungen dieser Kationen. Die *cis*- und

*trans*-O-Li-O-Winkel entsprechen ebenfalls mit  $77,6(2) - 101,4(2)^\circ$  und  $164,3(3) - 165,9(3)^\circ$  den erwarteten Werten.

Das  $[\text{Zn}\{\text{Li}(\text{DME})\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^-$ -Anion besteht aus einem Zinkatom und einem Lithiumatom, welche beide von jeweils beiden Silylamidoliganden koordiniert werden. Das Lithiumatom wird dabei von je einem Stickstoffatom der Silylamidoliganden und zusätzlich einem DME-Liganden koordiniert. Das Zinkatom wird von beiden Stickstoffatomen der Silylamidoliganden verzerrt tetraedrisch koordiniert (Abbildung 16).



**Abbildung 16.** Molekülstruktur von a)  $\Delta\text{-}[\text{Li}(\text{DME})_3]^+$  und b)  $[\text{Zn}\{\text{Li}(\text{DME})\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^-$  (**5**) im Kristall. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome nicht dargestellt.

Dadurch, dass das Lithiumatom ebenfalls von den Silylamidoliganden koordiniert wird, weist dieser einen anderen Bindungsmodus als zuvor diskutiert auf. Der Ligand wechselt von einem einfachen chelatisierenden  $\kappa\text{-}N,N'$ -Modus zu dem verbrückenden und chelatisierenden  $\mu\text{-}\kappa\text{-}N,N,N'$ -Modus.

Eine Bildung von heterobimetallischen Komplexen zur Vermeidung der Bildung von at-Komplexen wurde schon häufiger für Silylamide beobachtet, zum Beispiel in  $[\{\text{Yb}(\text{THF})_2\}\{\text{Li}(\text{THF})\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$ <sup>[94]</sup> oder  $[\text{In}\{\text{Li}(\text{OEt}_2)\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_3]$ <sup>[19]</sup>. Da Komplex **1** und **4** in der gleichen Weise synthetisiert und aufgearbeitet wurden, gibt es keinen offensichtlichen Grund für den unterschiedlichen Aufbau.

Es gibt zwei Arten von Zn-N-Kontakten in **5**, einen kürzeren mit  $196,7(2)$  und  $197,0(2)$  pm zwischen Zn und N2 bzw. N4 und einen längeren mit  $211,8(2)$  und  $211,1(2)$  pm zwischen Zn und N1 bzw. N3. Bei **1** waren hingegen alle Cr-N-Abstände in der gleichen Größenordnung. Der Unterschied entsteht durch die gleichzeitige Koordination von N1 und N3 an Zn1 und Li1. Für andere Zn-Komplexe mit difunktionellen Silylamidoliganden werden teilweise kürzere Zn-N-Abstände beobachtet, wenn die Liganden entweder einen geringeren sterischen Anspruch haben oder die Koordinationszahl des Zinkatoms geringer ist. Beispiele sind  $[\text{Zn}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}2,6\text{-Me}_2)(\text{NMe}_2)\}_2]$

(Zn-N: 185,6(4) - 187,1(4) pm)<sup>[95]</sup>, [Zn<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NDipp)<sub>2</sub>}] (Z-N<sub>avg.</sub>: 181,9(3) pm)<sup>[20]</sup>. Es gibt jedoch auch einige Komplexe, bei welchen die gleichen Zn-N-Abstände wie in **5** beobachtet werden, zum Beispiel [Zn{Ph<sub>2</sub>Si(NDipp)<sub>2</sub>}N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (Zn-N<sub>avg.</sub>: 197,8(2) pm)<sup>[45]</sup> oder [Zn<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>Si(NR')<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (R = 8-quinolyl, Zn-N: 195,6(3) – 197,7(4) pm). Der Li-N-Abstände in **5** betragen 210,2(4) und 212,4(4) pm und sind vergleichsweise groß. Eine Suche in der CSD-Datenbank für alle Verbindungen von vollständig lithiierten difunktionellen Silylamiden zeigt eine Spannweite von 188,4 bis 234,5 pm und einen Median von 203,3 pm (55 Einträge, unteres Quantil: 199,4 pm, oberes Quantil: 209,4pm). Die hohen Li-N-Abstände in **5** werden auch in den zuvor erwähnten Komplexen [{Yb(THF)<sub>2</sub>}{Li(THF)}{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>}]<sup>[94]</sup> (Li-N: 209,3(5) pm) und [In{Li(OEt)<sub>2</sub>}{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>}]<sup>[19]</sup> (Li-N: 206,5(5) pm) wiedergefunden.

Die Li1-O-Abstände in **5** betragen 202,0(5) und 204,7(4) pm. Damit liegen die Abstände im erwarteten Bereich, wie eine Suche in der CSD-Datenbank<sup>[82]</sup> zeigt. Dort gibt es 212 Einträge von Li-O-Bindungen mit Li-Atomen, welche vierfach und von mindestens einem DME-Liganden chelatisierend koordiniert werden. Die Spannweite der Li-O-Bindungen ist dabei sehr groß mit einem Minimum von 187,5 pm und einem Maximum von 232,5 pm. Der Median ist nur 1 bis 3 pm geringer als der Li1-O-Abstand in **5** mit 201,1 pm (unteres Quantil: 198,3 pm, oberes Quantil: 204,7 pm).

Die Si-N-Abstände in **5** sind gleich groß mit 171,4(2) – 172,3(2) pm und damit nur ca. 1 pm länger als in **1**. Dagegen sind die Si-C-Abstände mit 187,1(3) und 187,7(3) pm um ca. 1 pm kürzer als die in **1**. Da die Abweichungen so gering sind, scheint das zusätzliche Lithiumatom keine Auswirkungen auf die Si-N- bzw. Si-C-Abstände zu haben. Die Koordination der Liganden an das Li-Atom hat allerdings einen Einfluss auf die N-C-Abstände, welche für N1 und N3 139,4(3) und 140,4(3) pm und für N2 und N4 136,6(3) und 136,5(3) pm betragen. Die kürzeren Abstände gleichen dabei denen, wie sie in **1**, **3** und **5** beobachtet werden (Tabelle 2).

**Tabelle 2.** Vergleich der N-C-Bindungslängen [pm] von **5**, **1**, **3** und **4**.

	<b>5</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
d <sub>C-N</sub>	136,6(3) – 136,5(3) 139,4(3) – 140,4(3)	136,1(4) – 137,1(4)	136,9(3) – 137,2(2)	136,2(4) – 136,6(3)

Der Unterschied in den Bindungslängen lässt sich auf die Koordination des Stickstoffatoms zurückführen. Die Stickstoffatome N2 und N4 binden an drei Atome und besitzen eine trigonal-planare Geometrie (Abstand von N zur C:Si:Zn-Ebene: 1,1(2) pm und 8,0(2) pm), was auf eine sp<sup>2</sup>-artige Hybridisierung schließen lässt. Diese lässt sich auf den partiellen Doppelbindungscharakter der N-C-Bindung durch den gebundenen Phenylring zurückführen. Die Stickstoffatome N1 und N3 binden dagegen an vier Atome und besitzen eine sp<sup>3</sup>-artige Hybridisierung, was an der verzerrt tetraedrischen

Koordinationsgeometrie ( $\tau_4/\tau_4'$ : 0,676/0,658 bzw. 0,700/0,686) zu erkennen ist. Durch die geänderte Hybridisierung wird der partielle Doppelbindungscharakter aufgehoben und der N-C-Abstand steigt. Die unterschiedliche Hybridisierung ist auch an dem Winkel zwischen der N:N:Si:Zn-Ebene und dem Phenylring erkennbar, für N2 und N4 betragen die Winkel 5,8(1)° bzw. 11,3(1)° und für N1 und N3 24,0(1)° bzw. 70,4(1)°.

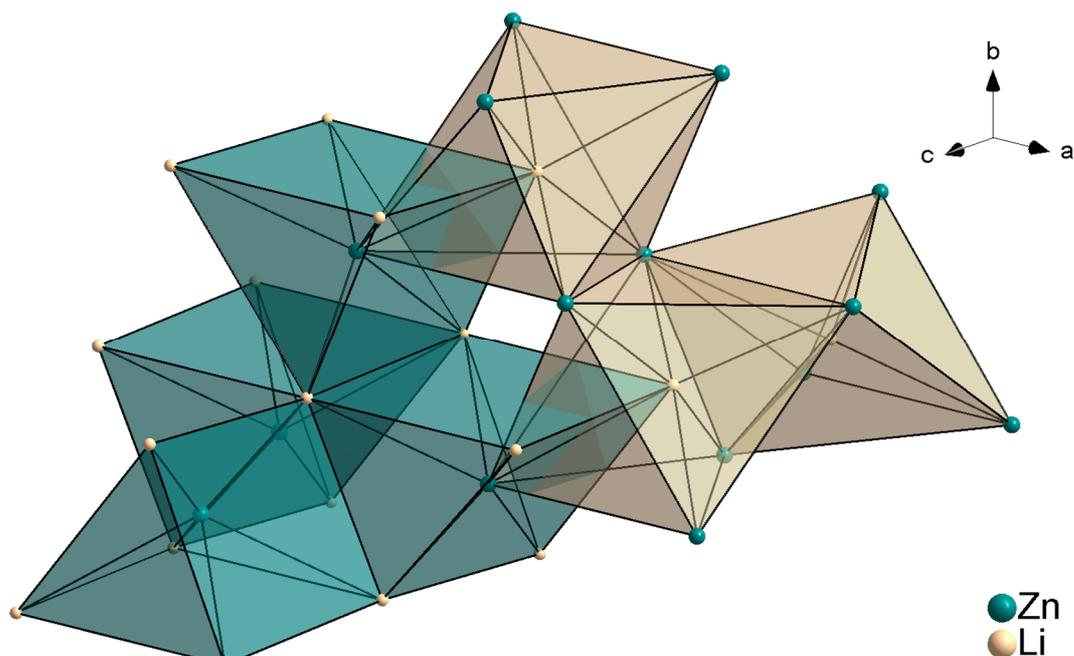
Die Koordinationssphäre des Zinkatoms wird einerseits durch den geringen Bisswinkel der Liganden (77,46(8) und 78,73(8)°) und andererseits durch das Lithiumatom, welches für einen geringen N1-Zn-N3-Winkel (99,81°) sorgt, stark verzerrt. Der nächstgrößere Winkel ist der N1-Zn-N4-Winkel mit 119,25(8)°. Die größten Winkel sind die N2-Zn-N3- (127,88(8)°) und N2-Zn-N4-Winkel (148,04(9)°). Um die Verzerrung einfacher zu beschreiben können einerseits die Parameter  $\tau_4$ <sup>[86]</sup> und  $\tau_4'$ <sup>[87]</sup> oder auch der Winkel zwischen den beiden N:N:Si:Zn-Ebenen verwendet werden (Tabelle 3).

**Tabelle 3.** Geometrische Parameter von  $[\text{Zn}\{\text{Li}(\text{DME})\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^-$  (**5**)

	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\tau_4$	$\tau_4'$	$\sphericalangle(\text{N1:N2:Si1:Zn})-$ $(\text{N3:N4:Si2:Zn})/^\circ$
Zn	127,88(8)	148,04(9)	0,60	0,66	81,74(9)
Li	129,3(2)	119,7(2)	0,79	0,82	-

Die Werte zeigen deutlich, dass die Koordinationssphäre stark verzerrt wird, obwohl der Winkel zwischen den Koordinationsebenen nur ca. 8° von dem idealen 90° abweicht. Die  $\tau$ -Parameter zeigen aber eine starke Abweichung vom Ideal-Wert von 1. Die tetraedrische Koordinationssphäre des Lithiumatoms ist deutlich weniger verzerrt mit  $\tau$ -Parametern näher an 1 und einem Winkel zwischen der O1-O2-Li1- und der N1-N3-Li1-Ebene von 86,2(2)° gemacht werden kann.

Um die Anordnung der Ionen im Kristall von **5** zu beschreiben, werden alle Zn-Li-Abstände von bis zu 1000 pm berücksichtigt, da sich dadurch eine anschaulichere Anordnung der Ionen im Kristall ergibt. Sechs  $[\text{Li}(\text{DME})_3]^+$ -Ionen umgeben die  $[\text{Zn}\{\text{Li}(\text{DME})\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^-$ -Ionen verzerrt trigonal prismatisch, die  $[\text{Li}(\text{DME})_3]^+$ -Ionen sind verzerrt oktaedrisch umgeben. Die trigonalen Prismen sind in a- und b-Richtung über die Viereckseiten und in c-Richtungen über die Dreieckseiten verknüpft (Abbildung 17). Die  $\text{LiZn}_6$ -Oktaeder sind über Kanten oder Flächen miteinander verknüpft. Die Zn-Li-Abstände betragen ca. 740 bis 990 pm.



**Abbildung 17.** Anordnung der Zn- und Li-Atome im Kristall von **5**. Zn- und Li-Atome isotrop dargestellt.

## 2.3 Fazit

Bei den Umsetzungen von Chrom(II)-acetat mit  $\text{Li}_2\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  wurde, sowohl bei der Verwendung von einem, als auch zwei Äquivalenten des Liganden pro Chromatom, die Bildung von at-Komplexen der Zusammensetzung  $[\text{Cr}\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$  beobachtet. Es konnten keine Produkte mit einem Silyldiamidoliganden pro Chromatom erhalten werden. Aufgrund der äußerst hohen Luftempfindlichkeit des Produkts konnten bisher keine Untersuchungen zu physikochemischen Eigenschaften erfolgen. Das gleiche gilt für  $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[\text{Fe}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**4**), welches bei der Umsetzung von  $[\text{Fe}(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$  mit zwei Äquivalenten  $\text{Li}_2\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  pro Eisenatom entstand.

Bei der Umsetzung von  $[\text{Zn}(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$  mit zwei Äquivalenten  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  pro Zinkatom wird der Komplex  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Zn}\{\text{Li}(\text{DME})\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**5**) erhalten, welcher mittels IR- und NMR-Spektroskopie untersucht werden konnte.

Damit zeigt sich, dass es bei einem Überschuss an Silyldiamidoliganden auch bei den zweiwertigen 3d-Metallen zur Ausbildung von at-Komplexen, wie es schon bei Magnesium, Aluminium und Kupfer(I) der Fall war, kommt.

Um zu untersuchen, ob Verbindungen mit einem Silyldiamidoligand pro Metallatom synthetisierbar sind, sollte die Umsetzung der Metallverbindungen mit einem Unterschuss des Lithiumsilyldiamids, also weniger als einem Äquivalent pro Metallatom, untersucht werden.

### 3. Ergebnisteil II: Umsetzungen von Chrom(II)-acetat und Metall(II)-chloriden mit NHC-Liganden

Da NHC-Hilfsliganden bereits mit den Metallpräkursoren reagieren können und so neuartige Komplexen bilden können, soll untersucht werden, welche Struktur und Eigenschaften diese Verbindungen besitzen.

Dazu werden verschiedene Umsetzungen mit Chrom(II)-acetat und  $MCl_2$  ( $M = Mn, Fe, Co, Zn$ ) bzw.  $[CrCl_2(THF)_2]$  als Ausgangsstoff durchgeführt.

Bisher gibt es keine Untersuchungen zum koordinativen Verhalten der NHC-Liganden gegenüber Chrom(II)-acetat. Dagegen sind bereits 56 Kristallstrukturen von NHC-Addukten der Chloride der zweiwertigen 3d-Metalle in der CSD-Datenbank zu finden. Von dem sterisch wenig anspruchsvollen NHC  $^iPr_2Im$  wurde bisher nur das Addukt  $[NiCl_2(^iPr_2Im)_2]$  untersucht<sup>[70]</sup>, deshalb sollen die anderen Komplexe der homologen Reihe synthetisiert werden.

#### 3.1 Umsetzung von Chrom(II)-acetat mit N-Heterocyclischen Carbenen

Chrom(II)-acetat kann aufgrund der freien Koordinationsstellen an den Chromatomen bereitwillig Additionsreaktionen mit Liganden eingehen. Die Koordination dieser zusätzlichen Donoren hat dabei einen Einfluss auf die *trans*-ständige Chrom-Chrom-Bindung.

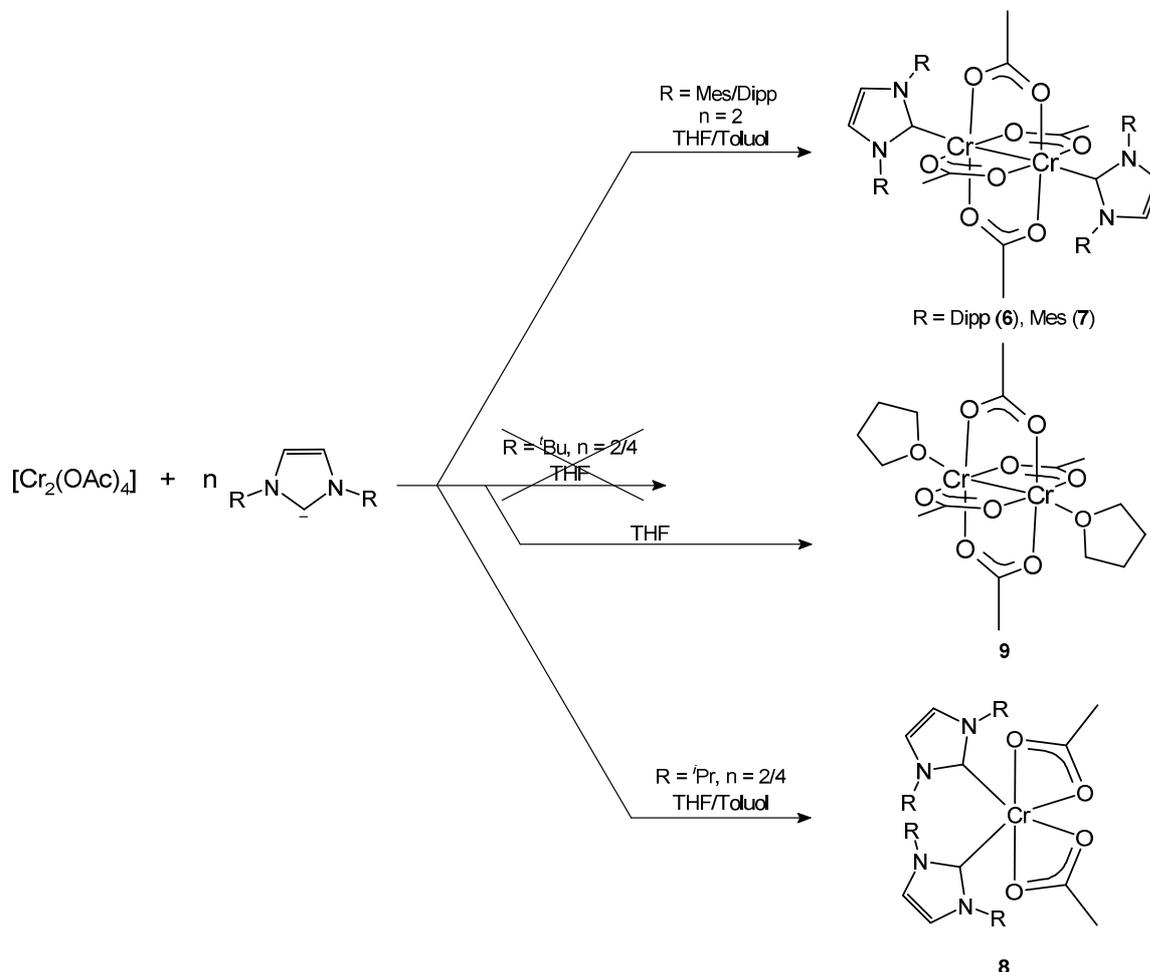
MIYASAKA et al. konnten zeigen, dass es eine Korrelation zwischen den Cr-Cr-Abständen und dem Paramagnetismus der Komplexe gibt. Vergrößert sich der Cr-Cr-Abstand so steigt ebenfalls der Paramagnetismus der Verbindungen. Bei diesen Untersuchungen wurden 2-Aminopyrazin, 1,5-Naphthydrin, 4,4'-Bipyridin und Pyrazin als Liganden untersucht<sup>[96]</sup>. Cotton fand heraus, dass diese Beobachtung für eine Vielzahl von Komplexen des Typs  $[Cr_2(OAc)_4X_2]$  zutrifft<sup>[97]</sup>.

Je größer der Cr-Cr-Abstand, desto geringer wird die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO des Komplexes. Die thermische Energie bei Raumtemperatur reicht aus, um Elektronen vom HOMO ins LUMO anzuheben und einen angeregten Zustand zu erreichen. Dieser angeregte Zustand ist paramagnetisch. Bei Raumtemperatur beträgt dieser Paramagnetismus ca. 0,3 bis 0,5 B.M.<sup>[96]</sup>.

Da bisher keine NHC-Komplexe des Chrom(II)-acetats bekannt sind, wurde  $[Cr_2(OAc)_4]$  mit einer Reihe verschiedener NHC-Liganden  $^iPr_2Im$ ,  $^tBu$ , IMes und IDipp umgesetzt (Schema 29).

Bei der Umsetzung von Chrom(II)-acetat mit den sterisch anspruchsvollen IMes- und IDipp-Liganden in Toluol oder THF kommt es zur Addition von jeweils einem Äquivalent NHC-Ligand pro Chromatom, zu erkennen an der Farbänderung von rot nach violett, dabei entstehen die Komplexe  $[Cr_2(OAc)_4(IDipp)_2] \cdot 2 THF$  (**6**) und  $[Cr_2(OAc)_4(IMes)_2]$  (**7**) in Ausbeuten von 40 %. Einkristalle der Verbindungen konnten durch Abkühlen einer Toluol- oder THF-Lösung erhalten werden. Bei der Umsetzung von Chrom(II)-acetat mit  $^iPr_2Im$  kommt es unabhängig vom Lösungsmittel (THF oder Toluol)

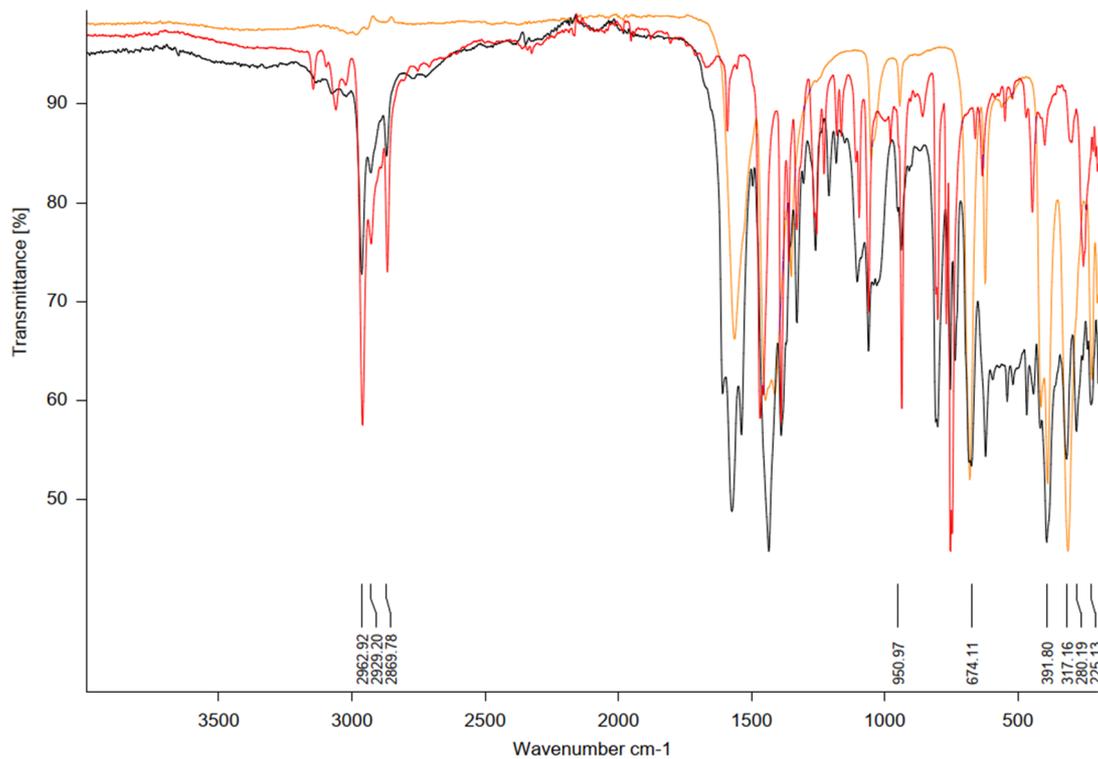
und dem Verhältnis von  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  zu Cr (1:1 oder 2:1) zur Bildung von  $[\text{Cr}(\text{OAc})_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_2] \cdot 2 \text{ THF}$  (**8**), erkennbar an der Verfärbung der Lösung von rot nach blau-violett. Nach Überschichten der Lösung mit *n*-Heptan kristallisiert das Produkt nach einigen Tagen in Form von Einkristallen. Nach der Filtration und Trocknung im Vakuum wird das Produkt mit einer Ausbeute von 40 % erhalten.



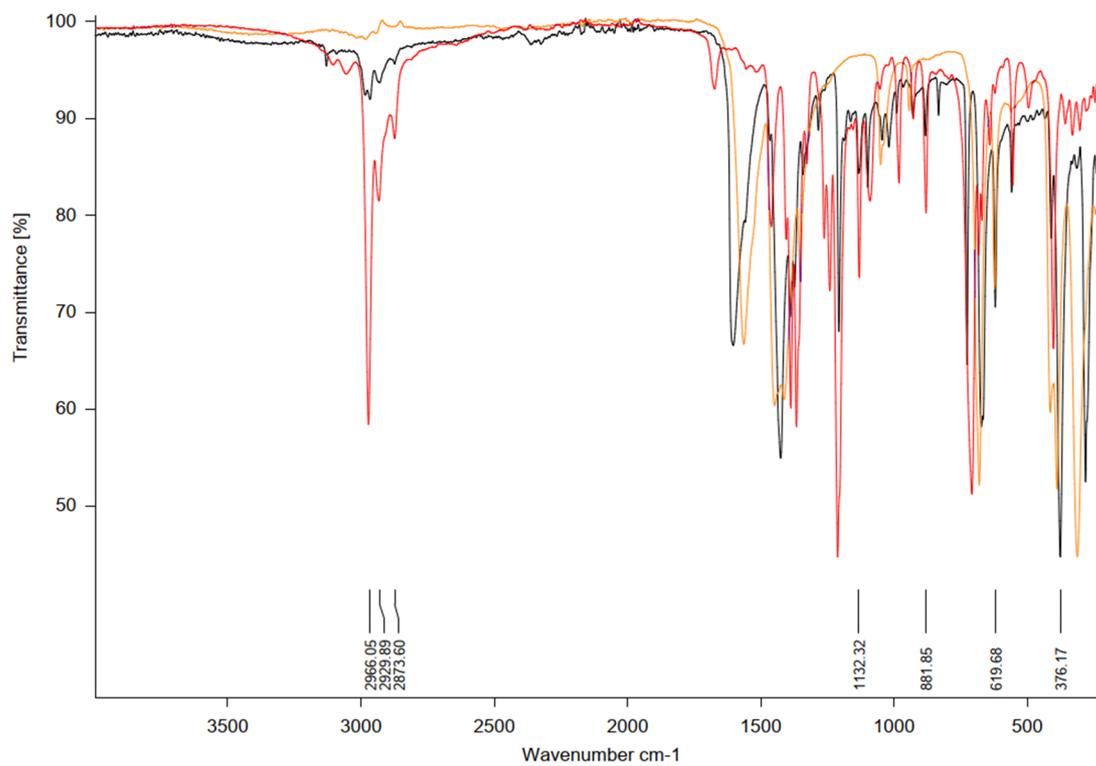
**Schema 29.** Umsetzung von Chrom(II)-acetat mit verschiedenen NHC-Liganden in THF oder Toluol.

Die erfolgreiche Synthese von Verbindung **6** bis **8** kann anhand der IR-Spektren verfolgt werden. In den Spektren lassen sich sowohl Banden des Chrom(II)-acetats als auch des NHC-Liganden wiederfinden, welche aufgrund der Koordination allerdings leicht verschoben sind oder eine veränderte Intensität aufweisen (Abbildung 18 – 20).

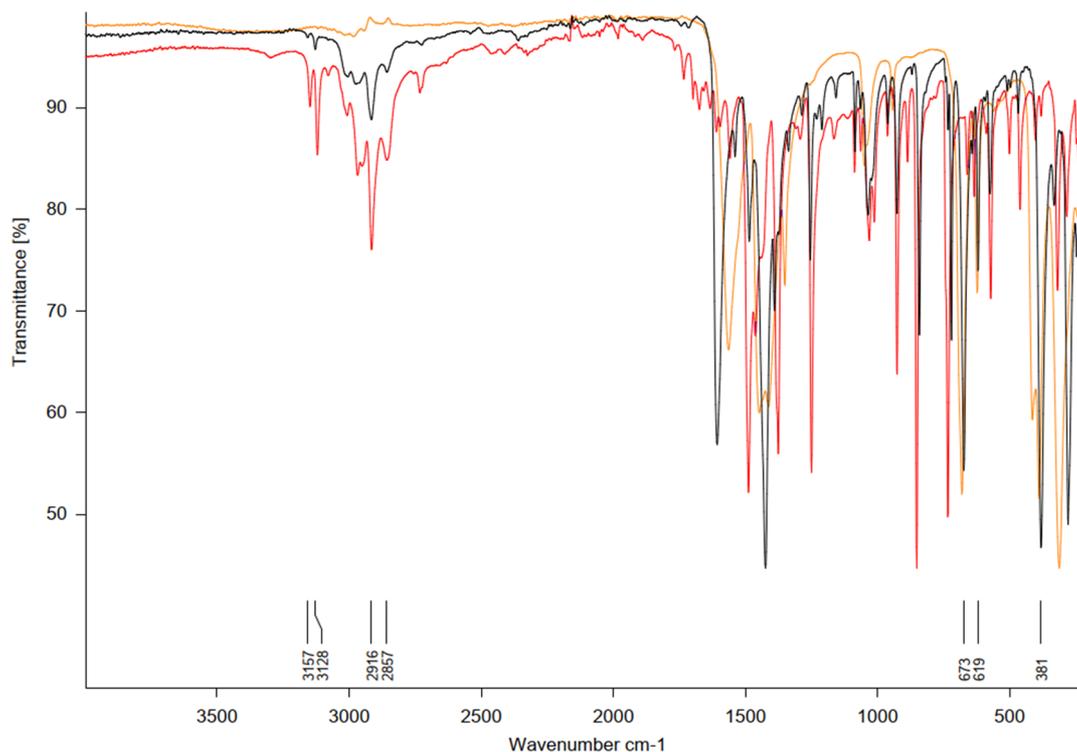
In Toluol als Lösungsmittel findet zwischen Chrom(II)-acetat und  $t\text{Bu}$  keine Reaktion statt. Nach dem Abfiltrieren der Lösung wurde der Filtrerrückstand mittels IR-Spektroskopie als  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  identifiziert. Bei der Durchführung in THF löst sich das Chrom(II)-acetat auf und eine rote Lösung entsteht. Anschließend wird von nicht gelösten Bestandteilen abfiltriert und bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert nach einigen Tagen  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{THF})_2]$ , welches mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse untersucht wird.



**Abbildung 18.** Vergleich der IR-Spektren von [Cr<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(IDipp)<sub>2</sub> · 2 THF (**6**, schwarz) mit [Cr<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>] (orange) und IDipp (rot) mit ausgewählten Banden.



**Abbildung 19.** Vergleich der IR-Spektren von [Cr<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(IMes)<sub>2</sub>] (**7**, schwarz) mit [Cr<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>] (orange) und IMes (rot) mit ausgewählten Banden.

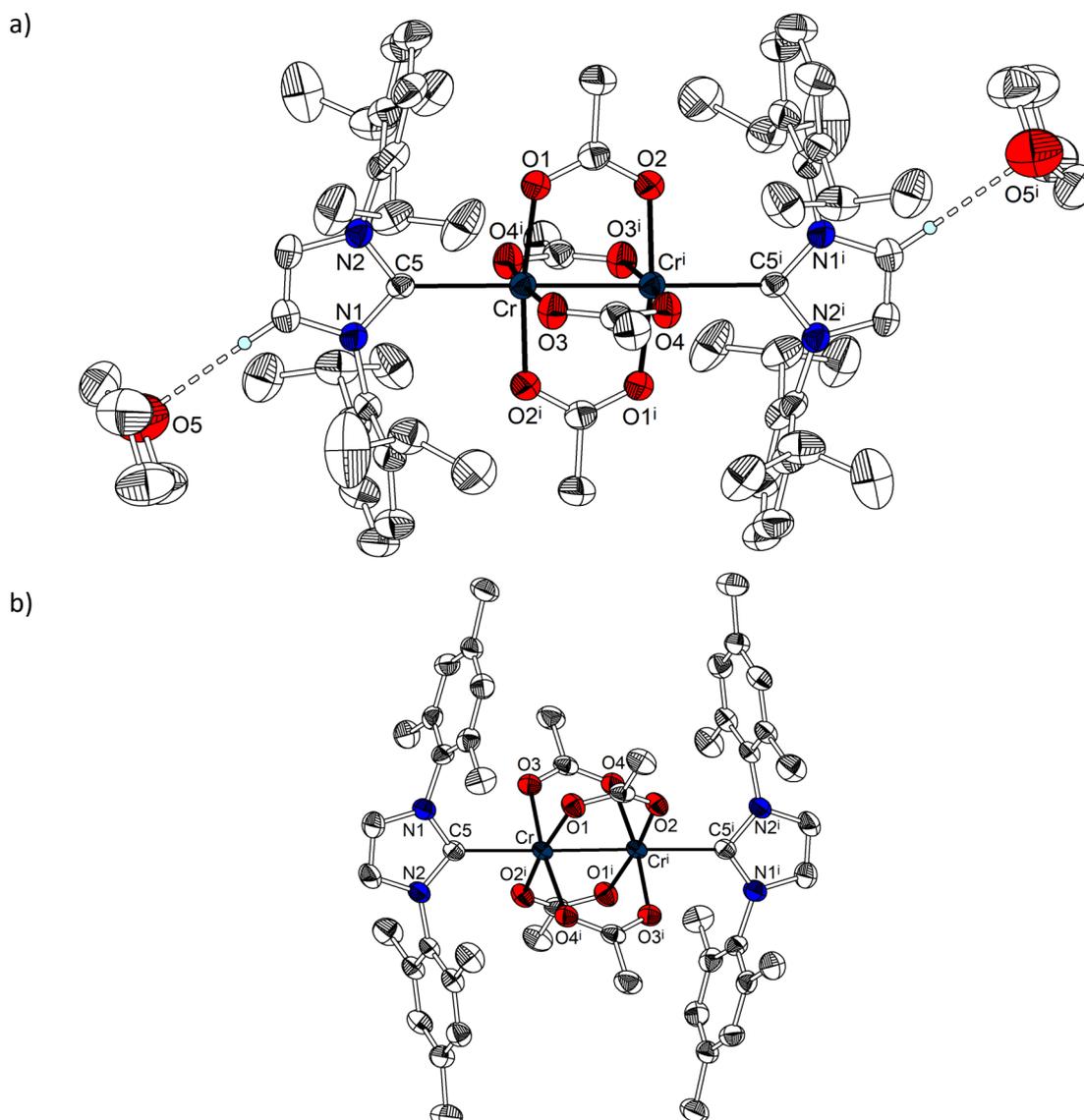


**Abbildung 20.** Vergleich der IR-Spektren von  $[\text{Cr}(\text{OAc})_2(\textit{iPr}_2\text{Im})_2] \cdot 2 \text{ THF}$  (**8**, schwarz) mit  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  (orange) und  $\textit{iPr}_2\text{Im}$  (rot) mit ausgewählten Banden.

Um die Molekülstrukturen von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{IDipp})_2] \cdot 2 \text{ THF}$  (**6**) und  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{IMes})_2]$  (**7**) genauer zu beschreiben, werden die erhaltenen Einkristalle mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse untersucht. **6** und **7** kristallisieren im triklinen Kristallsystem, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ . Die Kristallstruktur von **6** besteht aus isolierten Komplexmolekülen und zwei Molekülen THF pro Komplexeinheit, welche über schwache C-H $\cdots$ O-Wasserstoffbrücken mit dem Acetatliganden verbunden sind. **7** hingegen besteht aus Komplexmolekülen, bei denen die Mesitylgruppen des NHC-Liganden schwache C-H $\cdots$  $\pi$ -Wechselwirkungen zu Nachbarmolekülen ausbilden. Die asymmetrische Einheit bei **6** und **7** besteht aus der Hälfte des Komplexmoleküls und zusätzlich einem THF-Molekül für **6**. Zwischen den Chromatomen liegt ein Inversionszentrum.

**6** und **7** bilden Schaufelradstrukturen (engl. „paddle wheel“) mit zwei Chromatomen an den zentralen Positionen und vier  $\mu\text{-}\kappa\text{-O,O'}$ -koordinierenden Acetatliganden. Die axialen Positionen sind von einem NHC-Liganden pro Chromatom besetzt (Abbildung 21). Die Cr-O-Abstände in **6** reichen von 201,1(1) bis 202,5(1) pm und in **7** von 202,5(2) bis 202,8(2) pm. Ähnliche Abstände werden in allen bekannten Chrom(II)-acetatkomplexen gefunden, wobei der kürzeste Abstand in  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  (Cr-O: 198,8(8) pm)<sup>[98]</sup> und der längste Abstand in  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\textit{trans-bie})_2]$  (Cr-O: 203,4(1) pm)<sup>[99]</sup> vorliegt.

Die O-C-Abstände der Acetatliganden betragen 125,2(2) bis 126,2(2) pm für **6** und 126,0(3) bis 126,3(3) pm für **7**. In den literaturbekannten Komplexen von Chrom(II)-acetat werden Abstände von 125,3 bis 128,0 pm beobachtet.



**Abbildung 21.** Molekülstrukturen von a)  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{IDipp})_2] \cdot 2 \text{ THF}$  (**6**) und b)  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{IMes})_2]$  (**7**) im Kristall. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit (außer Wasserstoffatome) und H-Atome ohne Beteiligung an Wasserstoffbrücken nicht dargestellt. a)  $i = -x+1, -y+1, -z+1$ ; b)  $i = -x+1, -y+1, -z+1$ .

Der Abstand der axialen Liganden in  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4\text{X}_2]$  hängt von der  $\sigma$ -Donorstärke und dem sterischen Anspruch ab. Dieser Effekt ist deutlich beobachtbar bei  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , dem Komplex mit dem kürzesten Cr- $X_{\text{ax}}$ -Abstand ( $X = \text{O}, \text{N}$ ) von 225,7 pm. Die meisten anderen Komplexe besitzen große organische Moleküle als axiale Liganden und weisen Cr- $X_{\text{ax}}$ -Abstände im Bereich von 230 bis 240 pm auf. Die größten Cr- $X_{\text{ax}}$ -Abstände werden in  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(1,5\text{-Naphthyridin})]$  (241,5(2) pm)<sup>[100]</sup> beobachtet. Obwohl NHC-Liganden starke  $\sigma$ -Donoren sind, muss auch der sehr hohe sterische Anspruch von IDipp und IMes berücksichtigt werden. Dies ist deutlich an den Cr-C-Abständen in **6** und **7** zu erkennen, welche mit 238,3(2) pm (**6**) und 236,4(2) pm (**7**) keinen nennenswerten Unterschied zu den Cr- $X_{\text{ax}}$ -Abständen in den literaturbekannten Chrom(II)-acetatkomplexen zeigen. Der Cr-C-Abstand

in **6** ist ebenfalls etwas erhöht im direkten Vergleich zu **7**, was in dem etwas höheren sterischen Anspruch von IDipp begründet liegt. Deutlich kürzere Cr-C-Abstände werden in den NHC-Addukten von Chrom(II)-chlorid gefunden, z.B.  $[\text{CrCl}_2(\text{IDipp})_2]$  (Cr-C: 214,8(2) pm – 216,2(2) pm)<sup>[99]</sup> und  $[\text{CrCl}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{ImMe}_2)_2]$  (Cr-C: 215,9(3) pm – 216,3(2) pm,  $\text{}^i\text{Pr}_2\text{ImMe}_2 = 4,5\text{-Dimethyl-1,3-diiisopropylimidazol-2-yliden}$ )<sup>[99]</sup>. Die kürzeren Abstände sind aufgrund der fehlenden Chrom-Chrom-Wechselwirkung und der geringeren koordinativen Absättigung der Chromatome zu erwarten.

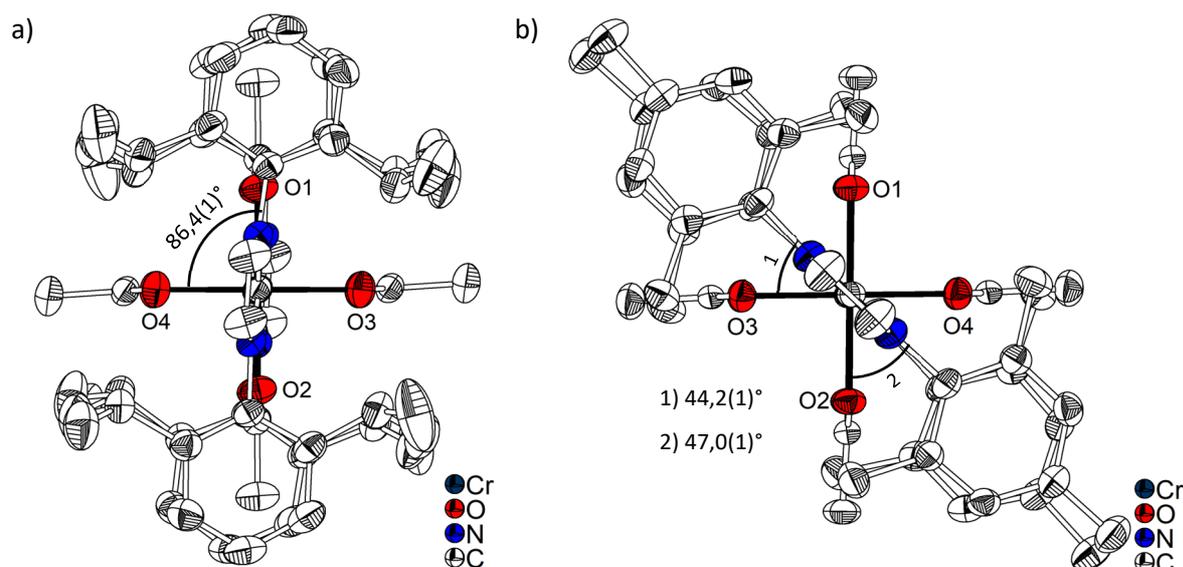
Der Cr-Cr-Abstand hängt von den axialen Liganden ab. Der geringste Abstand wird bei Abwesenheit von axialen Liganden in  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  mit 229,8(2) pm<sup>[98]</sup> beobachtet. Der bisher größte Cr-Cr-Abstand liegt mit 245,2(1) pm in  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{trans-bie})_2]$ <sup>[99]</sup> vor. **6** und **7** zeigen mit 253,09(6) pm (**6**) und 252,80(8) pm (**7**) noch größere Cr-Cr-Abstände.

Die Orientierung der NHC-Liganden zu den Acetationen wird anhand des Winkels zwischen dem Imidazol-2-ylidenring und der Fläche, die durch die O-Atome von zwei *trans*-ständigen Acetationen und den Cr-Atomen aufgespannt wird, diskutiert werden (Tabelle 4). Der Winkel kann zwischen 0° und 90° liegen, bei 0° steht der NHC-Ligand parallel zu den beiden Acetatliganden, welche die Fläche aufspannen und bei 90° senkrecht dazu. Bei 45° liegt der Ligand genau zwischen den beiden verschiedenen Ebenen.

**Tabelle 4.** Winkel [°] zwischen den O:O:O:O:Cr und den C:C:C:N:N-Ebenen von **6** und **7**.

	$[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{IDipp})_2]$ ( <b>6</b> )	$[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{IMes})_2]$ ( <b>7</b> )
$\angle(\text{O1:O2:O1:O2:Cr:Cr})-(\text{C5:C6:C7:N1:N2})$	7,8(1)	47,0(1)
$\angle(\text{O3:O4:O3:O4:Cr:Cr})-(\text{C5:C6:C7:N1:N2})$	86,4(1)	44,2(1)

Symmetrieoperator:  $i = -x+1, -y+1, -z+1$ .

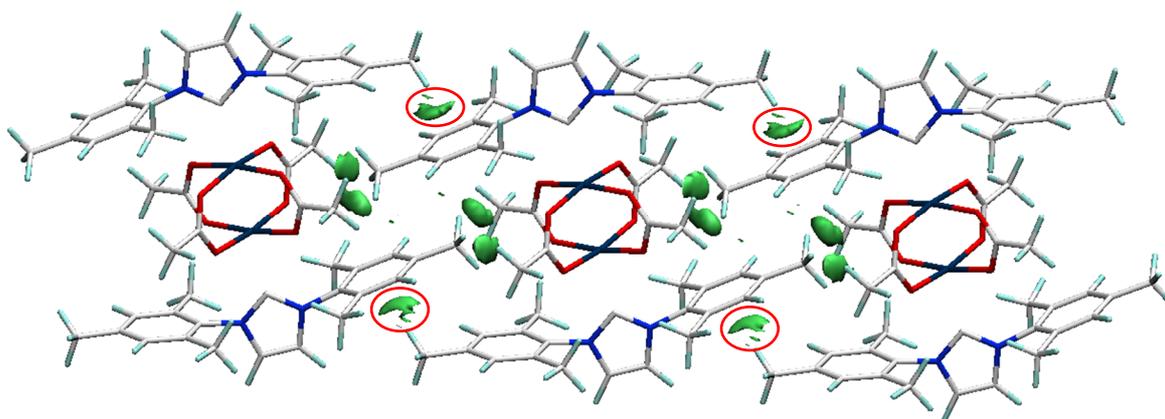


**Abbildung 22.** Molekülstrukturen von a)  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{IDipp})_2]$  (**6**) und b)  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{IMes})_2]$  (**7**) im Kristall, Blickrichtung entlang der Chrom-Chrom-Bindung. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt und H-Atome nicht dargestellt.

Aus Tabelle 4 und Abbildung 22 wird ersichtlich, dass die NHC-Liganden in **6** parallel zu einem Paar der Acetatliganden und dementsprechend senkrecht zu dem anderen Paar stehen. In **7** dagegen stehen die NHC-Liganden zwischen den O:O:O:O:Cr-Ebenen. Wird für die Beschreibung die Cr-C-Bindung betrachtet kann die Orientierung der NHC-Liganden in **6** als ekliptisch und in **7** als gestaffelt beschrieben werden.

Die unterschiedliche Drehung der NHC-Liganden beider Verbindungen kann durch den unterschiedlichen sterischen Anspruch der NHCs begründet werden. Die zusätzlichen Methylgruppen des IDipp-Liganden werden genau zwischen den Acetatliganden positioniert, was für eine geringere Abstoßung zwischen ihnen und den Acetatliganden sorgt.

Ein weiterer Grund sind die verschiedenen intermolekularen Wechselwirkungen, welche bei **6** abgesehen von der Wasserstoffbrücke zum THF, van-der-Waals-Wechselwirkungen sind. Bei **7** treten dagegen sehr schwache C-H $\cdots$  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen der *para*-ständigen Methylgruppe des Mesitylrests des IMes-Liganden als Donor und dem Phenylring des IMes-Liganden des nächsten Moleküls als Akzeptor auf. Die Wechselwirkung wurde mithilfe eines IGM-Plots analysiert (Abbildung 23).

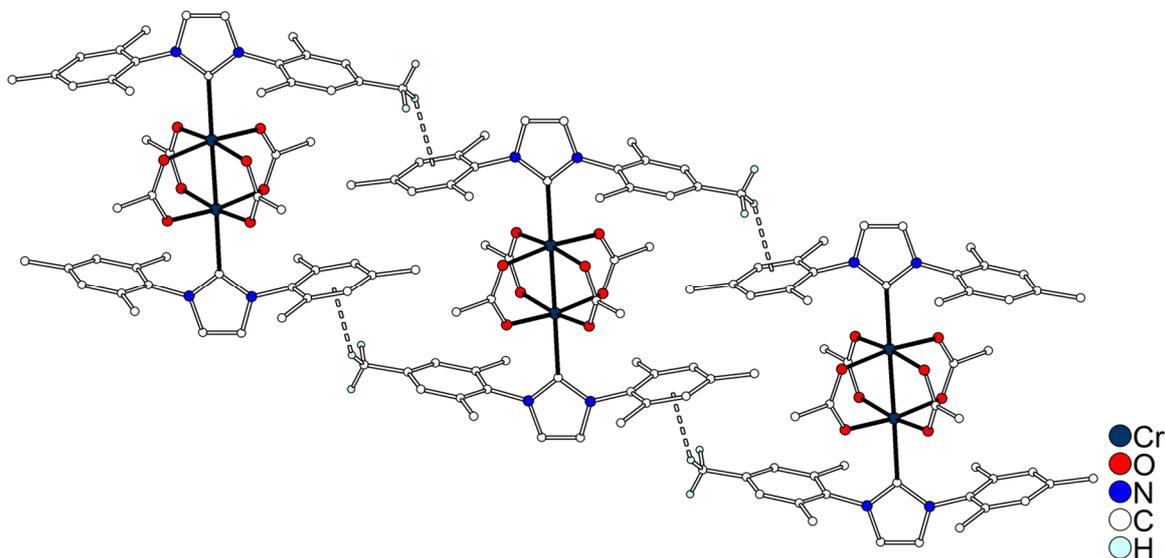


**Abbildung 23.** IGM-Plot von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{IMes})_2]$  (**7**), grüne Flächen mit roten Kreisen stellen C-H $\cdots$  $\pi$ -Wasserstoffbrückenbindungen dar. Molekül im Stab-Modell dargestellt. Farbe der Atome: H – hellblau, C – weiß, N – blau, O – rot, Cr – dunkelblau.

Durch diese Wasserstoffbrücken wird die gestaffelte Anordnung der Liganden bevorzugt wie aus Abbildung 24 hervorgeht.

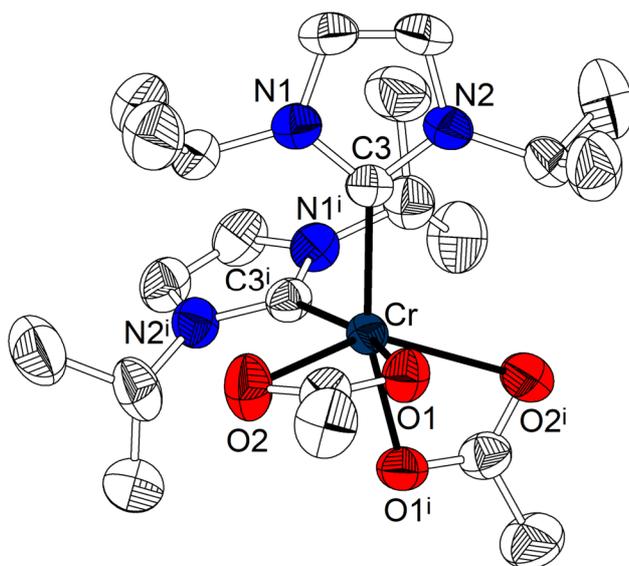
Verbindung **8**, welche bei der Umsetzung von Chrom(II)-acetat mit zwei oder vier Äquivalenten  ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$  entsteht, kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Pbcn$ ,  $Z = 4$ . Im Gegensatz zu **6** und **7** besteht die Struktur von **8** aus einkernigen Komplexmolekülen  $[\text{Cr}(\text{OAc})_2({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ , welche untereinander C-H $\cdots$ O-Wasserstoffbrücken bilden und zwei Molekülen THF pro Komplexmolekül. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül  $[\text{Cr}(\text{OAc})_2({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  und einem Molekül THF, mit einem Chromatom auf einer kristallografischen zweizähligen Drehachse.

Das zentrale Chromatom ist oktaedrisch von zwei chelatisierend koordinierenden  $\kappa$ -*O,O'*-Acetatliganden und zwei *cis*-ständigen <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im-Liganden umgeben (Abbildung 25). Der Zerfall der zweikernigen [Cr<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>]-Struktur durch Neutralliganden wurde bisher nur mit Hilfe von 2,2'-Bipyridin in den Komplexen [Cr(OAc)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)<sub>2</sub>]<sup>[101]</sup> und [Cr(OAc)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>-<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>]<sup>[101]</sup> erreicht.



**Abbildung 24.** Intramolekulare Wechselwirkungen von [Cr<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(IMes)<sub>2</sub>] (**7**). Moleküle im Kugel-Stab-Modell dargestellt, H-Atome ohne Beteiligung an C-H... $\pi$ -Wechselwirkung (gestrichelte Linie) nicht dargestellt.

Es gibt zwei verschiedene Cr-O-Kontakte in **8**. Der erste ist kürzer mit 207,3(1) pm (Cr-O1) und der zweite ist deutlich länger mit 258,9(2) pm (Cr-O2). Selbst der kürzere Abstand ist etwas größer als die Abstände, welche für Chrom(II)-acetatkomplexe beobachtet werden. In den monomeren Komplexen [Cr(OAc)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)<sub>2</sub>] (Cr-O: 196,9(1) pm)<sup>[101]</sup>, [Cr(OAc)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>-<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>] (Cr-O: 197,78(7) pm)<sup>[101]</sup> werden ebenfalls deutlich kürzere Abstände beobachtet.



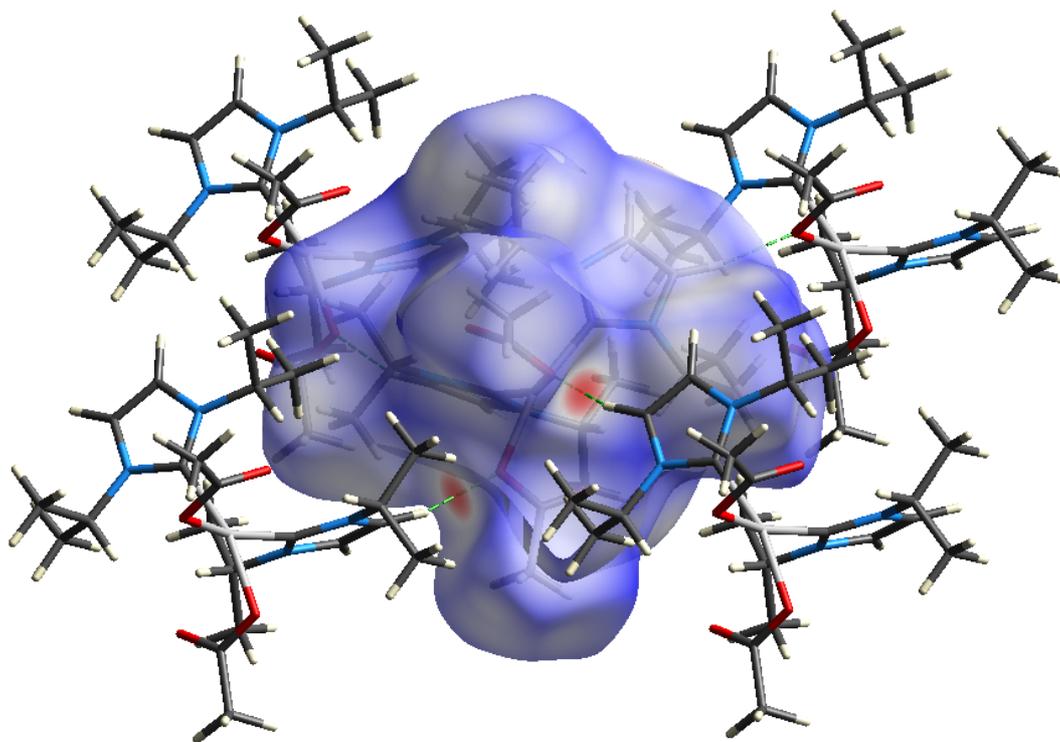
**Abbildung 25.** Molekülstruktur von [Cr(OAc)<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (**8**) im Kristall. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome nicht dargestellt.  $i = -x+1, y, -z+1/2$ .

Neben den Cr-O-Abständen unterscheiden sich ebenfalls die O-C-Abstände signifikant. Der O1-C1-Abstand ist länger mit 127,1(2) pm, während der O2-C1-Abstand kürzer ist mit 123,8(3) pm. Wie bereits für **6** und **7** diskutiert, werden für Komplexe der Form  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4\text{X}_2]$  nahezu gleiche C-O-Abstände beobachtet. In Verbindungen in denen beide O-Atome eine unterschiedliche Bindungssituation haben, wie Essigsäure (O-C: 121,6(2) pm – 132,1(2) pm)<sup>[102]</sup> zeigen sich ebenfalls unterschiedliche C-O-Abstände.

Der Cr-C-Abstand in **8** beträgt 215,5(2) pm und entspricht den Abständen, wie sie in den NHC-Addukten von  $\text{CrCl}_2$  gefunden werden ( $[\text{CrCl}_2(\text{IDIPP})_2]$  (Cr-C: 214,8(2) pm – 216,2(2) pm)<sup>[103]</sup>;  $[\text{CrCl}_2(\text{Pr}_2\text{ImMe}_2)_2]$  (Cr-C: 215,9(3) pm – 216,3(2) pm)<sup>[103]</sup>).

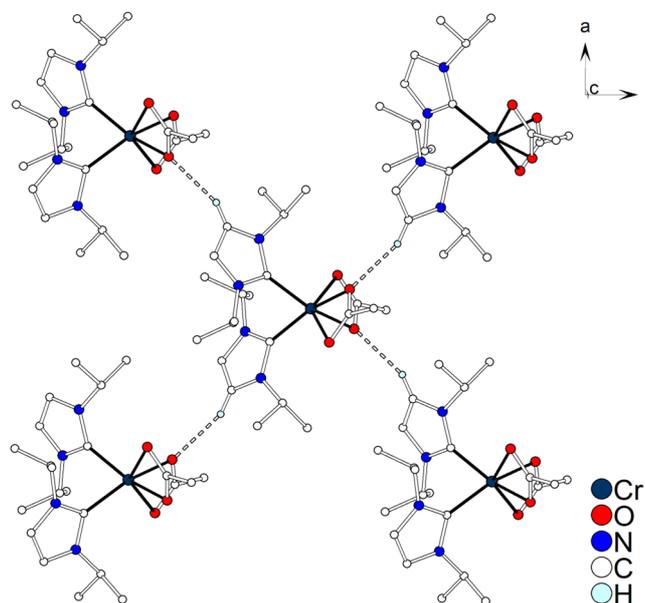
Die Abbildung 25 zeigt bereits anschaulich, dass die Koordinationssphäre des Chromatoms in **8** als stark verzerrt oktaedrisch beschrieben werden kann. Die Verzerrung entsteht hauptsächlich durch die O1-Cr-O2-Winkel, welche mit 54,98(5)° sehr spitz sind. Dadurch wird auch der O2-Cr-O2'-Winkel, welcher unter idealen Bedingungen 180° betragen müsste, mit 143,81(8)° stark verzerrt. Die anderen beiden Winkel, welche 180° betragen müssten, der O1-Cr-C3<sup>i</sup>-Winkel und der O1<sup>i</sup>-Cr-C3-Winkel sind weniger stark verzerrt und betragen 164,31(6)° bzw. 164,30(6)°. Die Winkel der *cis*-ständigen Atome liegen zwischen 90,2(1)° bis 97,84(6)° und weisen damit ebenfalls nur eine geringe Verzerrung auf.

Zwischen den Molekülen von **8** wirken C-H...O-Wasserstoffbrücken, welche über Hirshfeld-Oberflächen lokalisiert werden (Abbildung 26).



**Abbildung 26.** Hirshfeld-Oberfläche von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  in **8**. Moleküle im Stab-Modell dargestellt. Rote Färbung der Fläche zeigt potentielle intermolekulare Wechselwirkungen; gestrichelte Linien zeigen C-H...O-Kontakte. Farbe der Atome: H – weiß, C – grau, N – blau, O – rot, Cr – silberfarben.

Die Wasserstoffbrücken werden von der CH-Gruppe des Rückgrats des  $i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden und dem O1-Sauerstoffatom der Acetatliganden gebildet. Dadurch entsteht ein zweidimensionales Netzwerk entlang der a- und b-Achse (Abbildung 27).

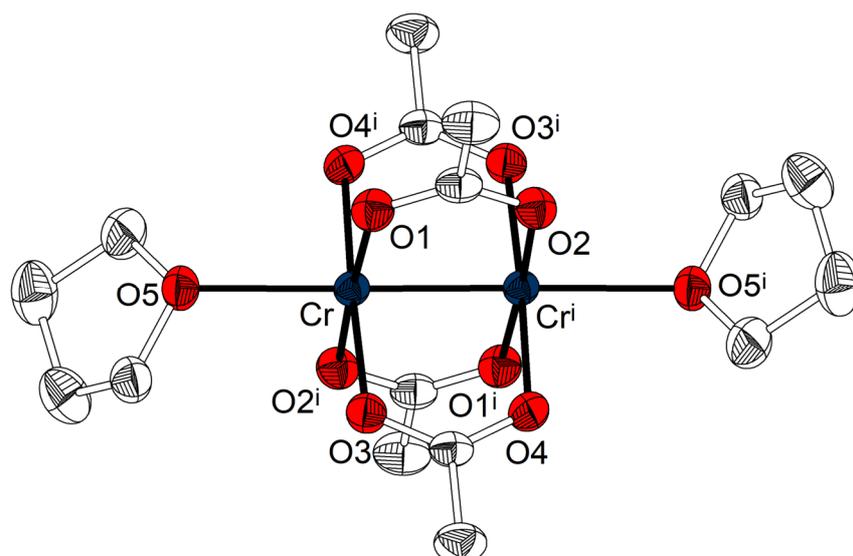


**Abbildung 27.** Intramolekulare Wechselwirkungen von  $[\text{Cr}(\text{OAc})_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_2] \cdot 2 \text{ THF}$  (**8**). Moleküle im Kugel-Stab-Modell dargestellt, H-Atome ohne Beteiligung an C-H...O-Wechselwirkungen (gestrichelte Linien) nicht dargestellt.

Der Donor-Akzeptor-Abstand beträgt für diese Wasserstoffbrücke 326,6(2) pm und der Winkel zwischen den C-H-O-Atomen 167,7°. Dieser Abstand liegt am äußersten Rand für C-H...O-Abstände, welche noch als Wasserstoffbrücke angesehen werden<sup>[104]</sup>. Das Rückgrat bildet weiterhin Wasserstoffbrücken zu den THF-Molekülen aus, welche aufgrund der starken Fehlordnung der THF-Moleküle nicht genauer diskutiert werden.

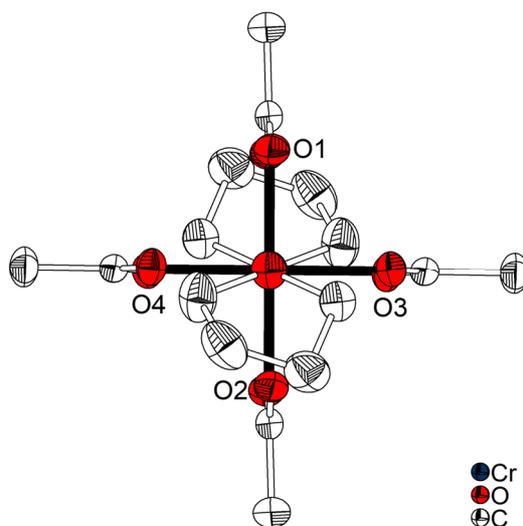
Bei der Umsetzung von Chrom(II)-acetat mit  $i\text{Bu}$  in THF, aber auch in Toluol wurde keine Reaktion festgestellt, was sich vermutlich durch den hohen sterischen Anspruch des NHC-Liganden begründen lässt. Aus der THF-Lösung kristallisiert  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{THF})_2]$  nachdem diese abfiltriert, eingengt und auf -25 °C abgekühlt wurde. Der Komplex konnte auch erfolgreich durch das Lösen von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  in THF und anschließender Kristallisation gewonnen werden.

$[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{THF})_2]$  (**9**) kristallisiert in der Form von roten Blöcken im monoklinen Kristallsystem, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $Z = 4$ . Die Kristallstruktur besteht aus praktisch isolierten  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{THF})_2]$ -Molekülen, welche nur durch schwache C-H...O-Wechselwirkungen verknüpft sind. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{THF})_2]$ -Molekül. Zwischen den Chromatomen der Molekülstruktur befindet sich ein Inversionszentrum. Das Zentrum des Komplexes besteht aus zwei Chromatomen, welche von vier  $\mu\text{-}\kappa\text{-O,O}'$ -Acetatliganden verbrückend koordiniert werden. Die apikalen Positionen der Chromatome werden von THF-Liganden besetzt (Abbildung 28).



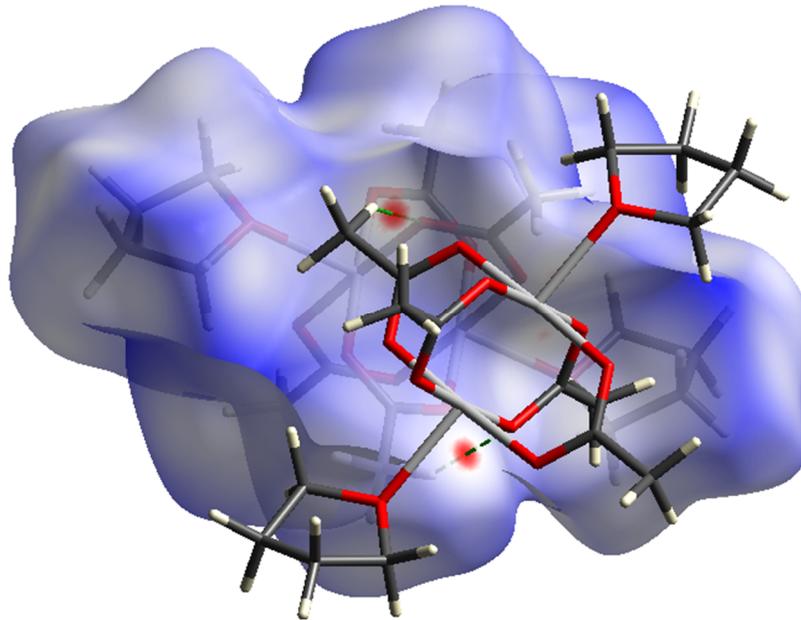
**Abbildung 28.** Molekülstruktur von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{THF})_2]$  (**9**) im Kristall. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. H-Atome nicht dargestellt.  $i = -x+1/2, -y+3/2, -z+1$ .

Der  $\text{Cr}_2(\text{OAc})_4$ -Kern des Komplexes ist praktisch identisch zu dem von **6** und **7** mit Cr-O-Abständen von 200,8(1) pm bis 201,8(1) pm. Der Cr- $\text{O}_{\text{THF}}$ -Abstand beträgt 232,7(1) pm und ist damit etwas größer als der Cr- $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Abstand in  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (Cr-O: 225,8(1) pm)<sup>[105]</sup>. Jedoch gleicht er praktisch dem Cr- $\text{O}_{\text{HAc}}$ -Abstand in  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{HOAc})_2]$  (Cr-O: 230,6(3) pm)<sup>[106]</sup>. Der Cr-Cr-Abstand ist mit 232,42(6) pm in der gleichen Größenordnung, wie der von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (Cr-Cr: 234,8(1) pm)<sup>[105]</sup> und  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{HOAc})_2]$  (Cr-Cr: 230,0(1) pm)<sup>[106]</sup>. Die Orientierung des THF-Rings bezüglich der Acetatliganden wird anhand des Winkels zwischen den O:O:O:O:Cr-Ebenen und der C:C:C:O-Ebene beschrieben werden. Dabei ergibt sich ein Winkel von 86,8(2)° für die O1:O2:O1<sup>i</sup>:O2<sup>i</sup>:Cr-Ebene und ein Winkel von 45,6(2)° für die O3:O4:O3<sup>i</sup>:O4<sup>i</sup>:Cr-Ebene. Das bedeutet der THF-Ring steht senkrecht und leicht verkippt über einer der O:O:O:O:Cr-Ebenen (Abbildung 29).



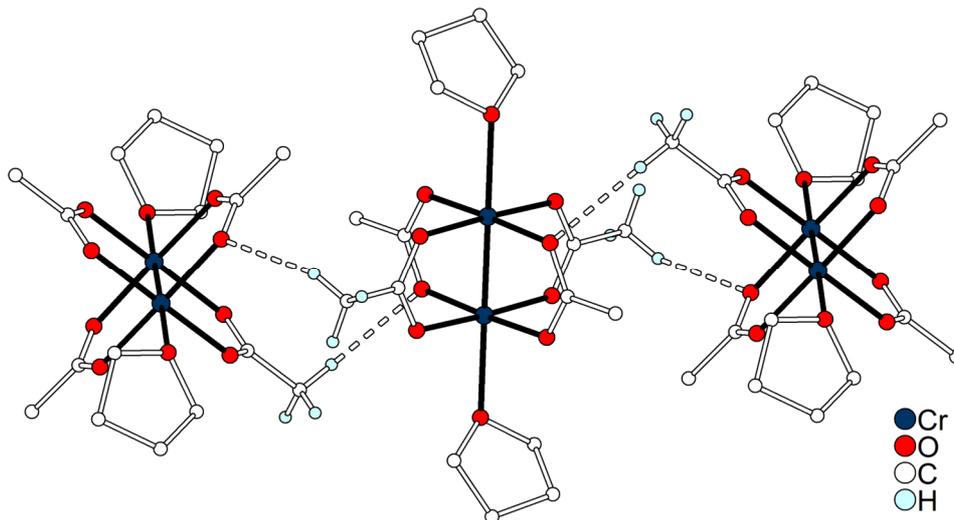
**Abbildung 29.** Molekülstruktur von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{THF})_2]$  (**9**) im Kristall, Blickrichtung entlang der Chrom-Chrom-Bindung. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt und H-Atome nicht dargestellt.

Zwischen den Molekülen in **9** wirken schwache C-H...O-Wechselwirkungen, welche mittels Hirshfeld-Oberflächen visualisierbar sind (Abbildung 30).



**Abbildung 30.** Hirshfeld-Oberfläche von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{THF})_2]$  in **9**. Moleküle im Stab-Modell dargestellt. Rote Färbung der Fläche zeigt potentielle intermolekulare Wechselwirkung; gestrichelte Linien zeigen C-H...O-Kontakte. Farbe der Atome: H – weiß, C – grau, O – rot, Cr – silberfarben.

Die C-H...O-Wasserstoffbrücken liegen zwischen den  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Acetationen und den O-Atomen der Acetationen des Nachbarmoleküls vor, dadurch bilden sich lineare Ketten (Abbildung 31). Die Parameter der C-H...O-Wasserstoffbrücke sind in Tabelle 5 zusammengefasst.



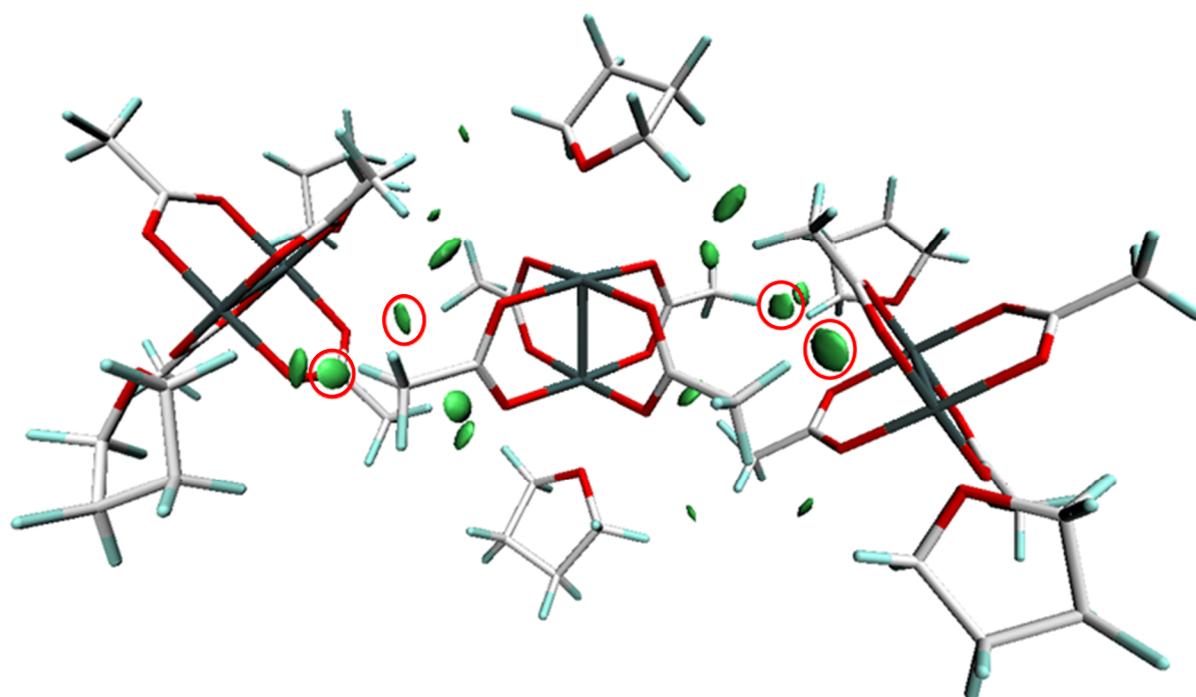
**Abbildung 31.** C-H...O-Wasserstoffbrückennetzwerk von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{THF})_2]$  (**9**) im Kristall. Moleküle im Kugelstab-Modell dargestellt. H-Atome, welche nicht an Wasserstoffbrücken (gestrichelte Linie) beteiligt sind, nicht dargestellt.

**Tabelle 5.** Parameter der C-H...O-Wasserstoffbrücke von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{THF})_2]$  (**9**).

D-H...A	d(D-H) [pm]	d(H...A) [pm]	d(D...A) [pm]	$\angle$ (DHA) [°]
C4-H4B...O1#1	98	260	347,2(3)	148,0

Symmetrieoperator: #1:  $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$ .

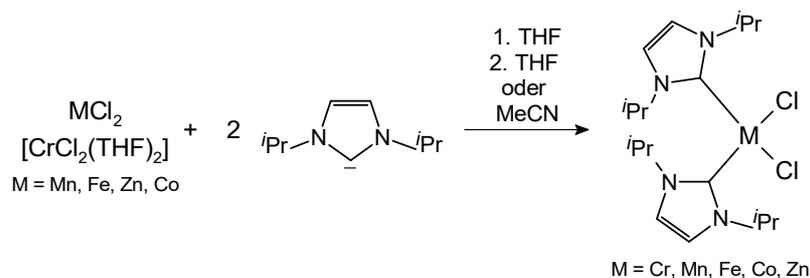
Der Donor-Akzeptor-Abstand in **9** ist mit 347,2(3) pm ungewöhnlich hoch. Normalerweise werden Abstände bis ca. 320 pm als C-H...O-Wechselwirkung betrachtet<sup>[104]</sup>, deshalb wurde ebenfalls ein IGM-Plot von **9** angefertigt (Abbildung 32). Dieser zeigt die schwach attraktive Wechselwirkung zwischen dem H- und dem O-Atom und es kann von einer sehr schwachen C-H...O-Wasserstoffbrücke ausgegangen werden.



**Abbildung 32.** IGM-Plot von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{THF})_2]$  (**9**), grüne Flächen mit roten Kreisen stellen C-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen dar. Moleküle im Röhren-Modell dargestellt. Farbe der Atome: H – hellblau, C – weiß, O – rot, Cr – dunkelblau.

### 3.2 Umsetzung von Metall(II)-chloriden mit *i*Pr<sub>2</sub>Im

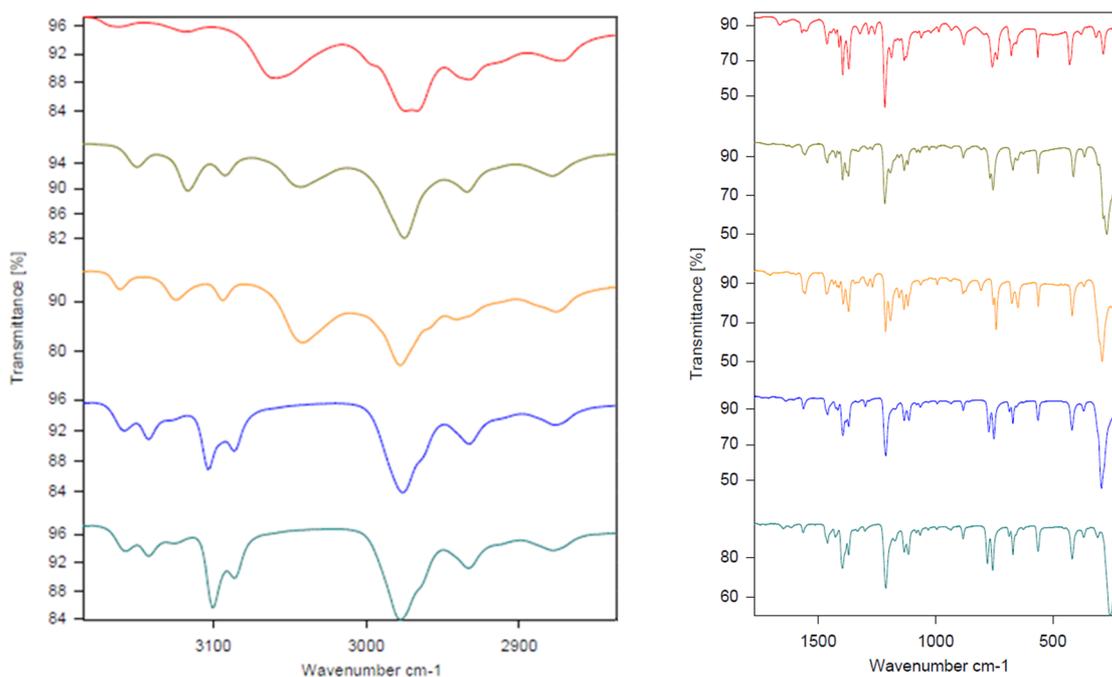
Der zuvor erwähnte Komplex [NiCl<sub>2</sub>(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] wurde aus Bisindenylnickel(II) und dem entsprechendem Imidazoliumsalz *i*Pr<sub>2</sub>ImHCl hergestellt<sup>[70]</sup>. Um die aufwendige Synthese von basischen Metall(II)-verbindungen zu vermeiden, soll die direkte Darstellung aus den Metall(II)-chloriden und *i*Pr<sub>2</sub>Im untersucht werden, da diese Variante bereits für viele NHC-Liganden erfolgreich angewandt wurde<sup>[107][108][109]</sup>. Die Umsetzung von MCl<sub>2</sub> (M = Mn, Fe, Co, Zn) und [CrCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] mit *i*Pr<sub>2</sub>Im wird in THF durchgeführt, wobei die Produkte bereits nach wenigen Sekunden beginnen auszufallen. Dabei kommt es lediglich bei Chrom zu einem signifikanten Farbwechsel von grünlich nach rot. Die eisen- und zinkhaltigen Lösungen dagegen bleiben farblos und die cobalthaltige Lösung bleibt blau. Die Rohprodukte werden entweder mit THF oder Acetonitril extrahiert und die reinen Produkte kristallisieren dabei bereits in der Form von farblosen (Fe, Mn, Zn), roten (Cr) oder blauen (Co) Einkristallen, welche abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden (Schema 30). Die Ausbeuten reichen von wenigen Kristallen (Cr, Fe) bis hin 55 – 70 % (Mn, Co, Zn).



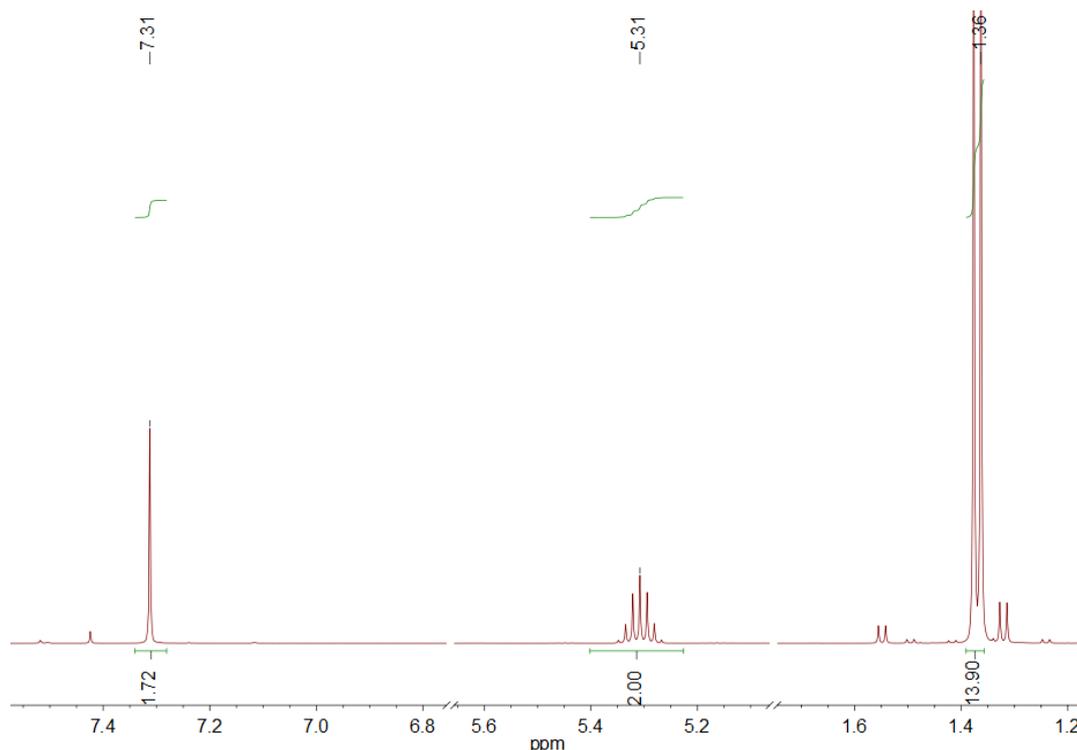
**Schema 30.** Darstellung von [MCl<sub>2</sub>(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (M = Cr (**10**), Mn(**11**), Fe(**12**), Co(**13**), Zn(**14**)) ausgehend von MCl<sub>2</sub> oder [CrCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] und *i*Pr<sub>2</sub>Im.

Röntgeneinkristallstrukturanalysen der Produkte zeigen, dass es sich um Komplexe der Zusammensetzung [MCl<sub>2</sub>(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (M = Cr (**10**), Mn(**11**), Fe(**12**), Co(**13**), Zn(**14**)) handelt. Bereits die IR-Spektren der Produkte zeigen eine ungewöhnliche hohe Ähnlichkeit, was für einen stark ähnelnden Molekülaufbau spricht (Abbildung 33). Die starke Bande bei 256 (**14**) bis 293 cm<sup>-1</sup> (**13**) lässt sich der M-Cl-Valenzschwingung zuordnen. In **10** ist diese mit einer deutlich schwächeren Ausprägung bei 286 cm<sup>-1</sup> zu finden<sup>[110]</sup>.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **14** zeigt dabei die drei Signale des *i*Pr<sub>2</sub>Im-Liganden im erwarteten Verhältnis (Abbildung 34). Im Vergleich zum freien NHC sind die Signale von **14** nach Tieffeld verschoben<sup>[111]</sup>. Das Signal der CH<sub>3</sub>-Gruppen bei 1,36 ppm ist um ca. 0,1 ppm verschoben. Das Signal der CH-Gruppe der *iso*-Propylgruppen bei 5,31 ppm ist um ca. 1 ppm nach verschoben. Die Signale der CH-Gruppen des Imidazol-2-ylidenrings, welche in **14** bei 7,31 ppm liegen sind im Vergleich zum freien NHC um ca. 0,6 ppm verschoben. Die Tieffeldverschiebung lässt sich auf die Koordination des NHC an das Metallzentrum und die dadurch verringerte Elektronendichte zurückführen.



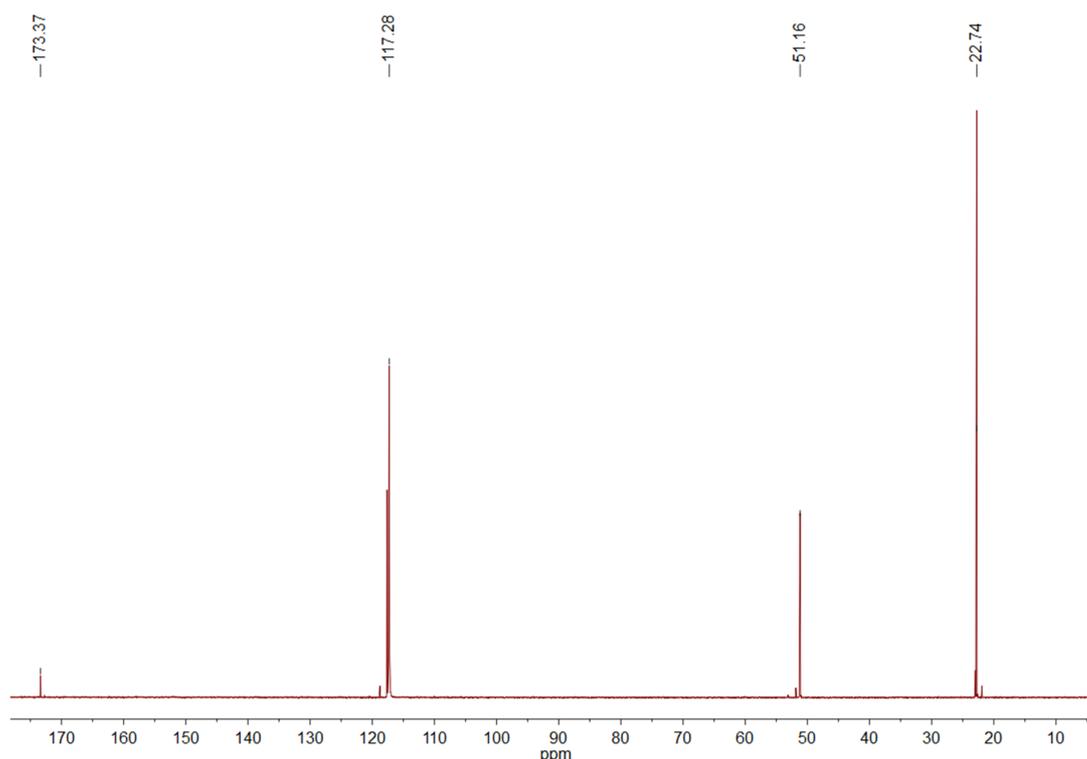
**Abbildung 33.** Vergleich der IR-Spektren von  $[\text{MCl}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$  **10** – **14** (von oben nach unten: M = Cr (rot), Mn (ocker), Fe (orange), Co (blau), Zn (türkis)).



**Abbildung 34.**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von  $\text{ZnCl}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_2$  (**14**) in  $\text{MeCN-D}_3$ .

Die Signale der NHC-Liganden in  $[\text{NiCl}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$  zeigen eine andere Verschiebung als die in **14**<sup>[70]</sup>. Die Signale des *iso*-Propylrests sind mit 1,71 ppm und 6,66 ppm deutlich stärker nach tiefem Feld verschoben, wohingegen die *CH*-Gruppe des Imidazol-2-ylidenrings mit 6,81 ppm eine signifikant geringere Tieffeldverschiebung erfahren. Dieser Effekt ist möglicherweise auf die quadratisch-planare Geometrie des Nickelatoms in  $[\text{NiCl}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$  zurückzuführen<sup>[70]</sup>.

Die Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des NHC-Liganden von **14** erfahren unterschiedliche Verschiebungen im Vergleich zu  $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ . Die vier Signale von **14** werden bei 22,7 ppm ( $\text{CH}_3$ ), 51,2 ppm ( $\text{CHMe}_2$ ), 117,6 ppm (NCCN) und 173,4 ppm (NCN) gefunden (Abbildung 35). Die Signale der *iso*-Propylgruppe sind um ca. 2 ppm nach hohem Feld verschoben, dagegen sind die CH-Gruppen des Imidazol-2-ylidenrings um den gleichen Wert nach tiefem Feld verschoben. Aufgrund der Koordination an das Zinkatom erfährt das Signal des Carbenkohlenstoffatoms die stärkste Verschiebung von ca. 40 ppm. Verschiebungen in der gleichen Größenordnung werden ebenfalls bei  $[\text{ZnCl}_2(\text{IMes})(\text{THF})]^{[112][113]}$  und  $[\text{ZnCl}_2(\text{IDipp})(\text{THF})]^{[114]}$  beobachtet.



**Abbildung 35.**  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von  $\text{ZnCl}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2$  (**14**) in  $\text{MeCN-D}_3$ .

Der Cobalt(II)-komplex  $[\text{CoCl}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**13**) zeigt Absorptionsmaxima bei 558 und 601 nm im UV-Vis-Spektrum, ähnliche Werte wurden ebenfalls für  $[\text{CoCl}_2(\text{ICy})_2]$  (598, 638 nm)<sup>[108]</sup> und  $[\text{CoCl}_2(\text{IMes})_2]$  (613, 639, 664 nm)<sup>[115]</sup> festgestellt. Beide Verbindungen wurden als blaues Pulver beschrieben, was der Farbe von **13** entspricht.

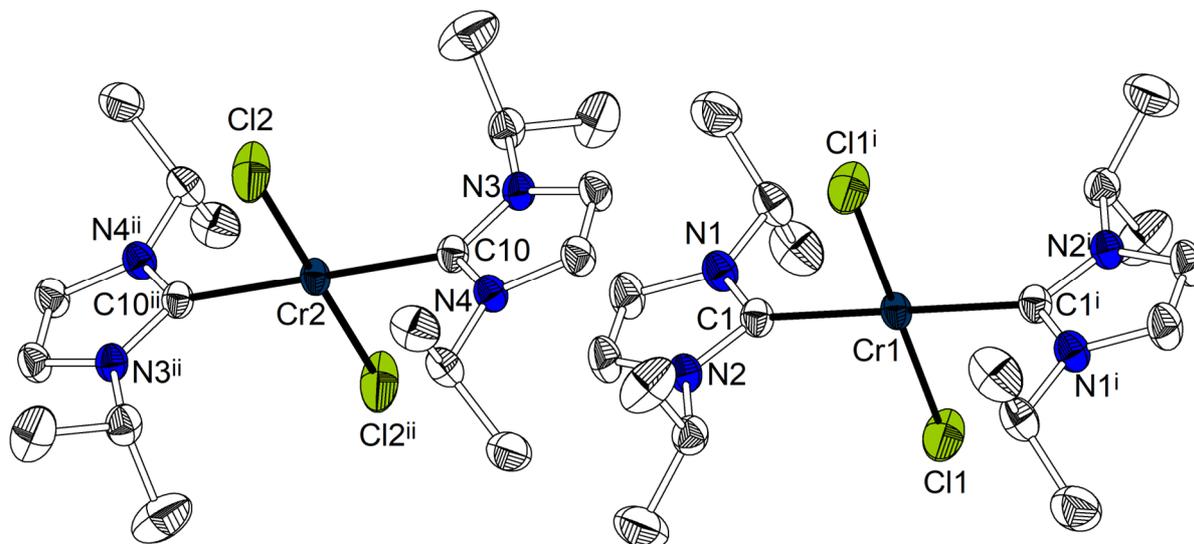
Trotz ähnlichen Molekülaufbaus kristallisieren Verbindung **10** bis **14** alle in unterschiedlichen Kristallsystemen oder Raumgruppen.  $[\text{CrCl}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**10**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ . Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei halben Komplexmolekülen  $[\text{CrCl}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  mit Chromatomen, welche auf kristallografischen Inversionszentren liegen.

Der Komplex besteht aus einem zentralen Chromatom, das quadratisch-planar von zwei *trans*-ständigen Chlorido- und zwei  $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden koordiniert wird (Abbildung 36).

Sowohl die verzerrt quadratische Koordination, die *trans*-Isomerie als auch die Cr-Cl- und Cr-C-Abstände in **10** werden in den bekannten  $[\text{CrCl}_2(\text{NHC})_2]$ -Komplexen wiedergefunden. Die

Cr-Cl-Abstände in **10** betragen 232,81(5) und 233,38(5) pm, in den bekannten  $[\text{CrCl}_2(\text{NHC})_2]$ -Komplexen reichen die Cr-Cl-Abstände von 231,08(5) pm bis 234,32(6) pm<sup>[107][116][117]</sup>. Auch für weitere  $\text{CrCl}_2$ -Addukte, wie  $[\text{CrCl}_2(\text{Me}_3\text{SiNPM}_3)_2]$  (Cr-Cl: 235,94(9) pm)<sup>[118]</sup> oder  $[\text{CrCl}_2(\text{py-2,4,6-Me}_3)_2]$  (Cr-Cl: 232,8(1) pm)<sup>[119]</sup> werden ähnliche Cr-Cl-Abstände gefunden.

Die Cr-C-Abstände in **10** betragen 215,2(2) bis 216,0(2) pm, was mit den Abständen von 214,9(2) bis 220,5(2) pm in den bekannten  $[\text{CrCl}_2(\text{NHC})_2]$ -Komplexen (NHC = IDipp, <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P-Im-<sup>t</sup>Bu, <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P-Im-Mes, <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P-Im-Dipp, (<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>Im) übereinstimmt<sup>[107][116][117]</sup>.



**Abbildung 36.** Molekülstruktur der beiden kristallografisch unabhängigen Moleküle von  $[\text{CrCl}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**10**) im Kristall. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome nicht dargestellt.  $i = -x+1, -y+1, -z+1$ ;  $ii = -x, -y, -z+1$ .

Die Koordinationswinkel der Chromatome in **10** belegen die minimal verzerrt quadratische-planare Geometrie.

Die Winkel zwischen den *trans*-ständigen Donoratomen und den Chromatomen Cl-Cr-Cl<sup>i</sup> und C-Cr-C<sup>i</sup> betragen aufgrund der Symmetrie genau 180°.

Die Cl-Cr-C-Winkel dagegen reichen von 89,38(4)° bis 90,62(5)° und zeigen nur eine sehr geringe Verzerrung. Die geometrischen Indices  $\tau_4$ <sup>[86]</sup> und  $\tau_4$ <sup>[87]</sup> betragen für beide Cr-Atome 0, welches dem Idealwert entspricht.

Die Rotation des <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im-Liganden wird anhand des Winkels zwischen der C:C:Cl:Cl:Cr-Ebene und den Imidazol-2-ylidenringen bestimmt. Mit 84,87(8)° und 86,95(8)° sind die Winkel näher an 90° als in **8**. Das lässt sich auf die *trans*-Isomerie von **10** zurückführen, dadurch haben die NHC-Liganden einen größeren Abstand zueinander und nähern sich durch eine Rotation nicht aneinander an.

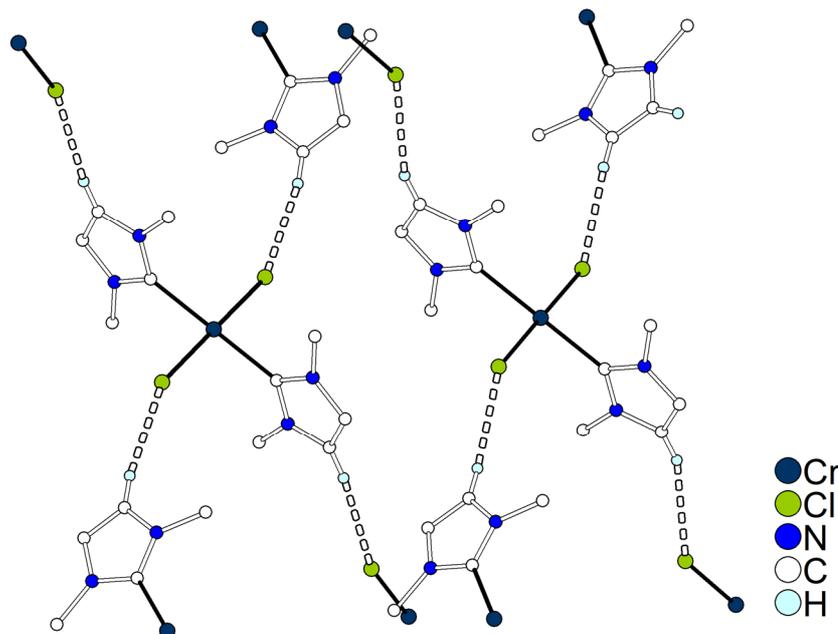
Zwischen den Molekülen von  $[\text{CrCl}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  wirken schwache C-H...Cl-Wasserstoffbrücken, welche von einer CH-Gruppe des Rückgrats der <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im-Liganden und den Chloratomen ausgebildet werden. Aufgrund der Symmetrie ergibt sich dadurch, dass jedes Chloratom und jeder NHC-Ligand eine Wasserstoffbrücke ausbildet (Abbildung 37). Die Abstände sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Die

H-Akzeptor-Abstände entsprechen dem erwarteten Wert für N-C-H...Cl-Wasserstoffbrücken<sup>[120]</sup>. Die Wasserstoffbrücken wurden mittels Platon gefunden<sup>[121]</sup>.

**Tabelle 6.** Parameter der C-H...Cl-Wasserstoffbrücken von  $[\text{CrCl}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**10**)

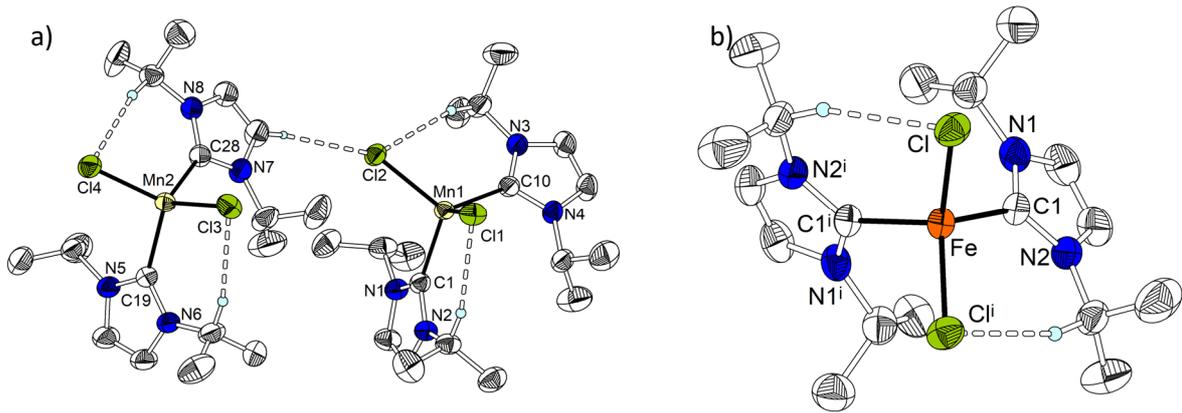
D-H...A	d(D-H) [pm]	d(H...A) [pm]	d(D...A) [pm]	$\angle$ (DHA) [°]
C2-H2...Cl1#1	93	277	364,2(2)	157,4
C12-H12...Cl2#2	93	277	368,5(2)	169,2

Symmetriepoperatoren: #1 =  $-x+1, y-1/2, -z+3/2$ ; #2 =  $-x, y+1/2, -z+1/2$ .

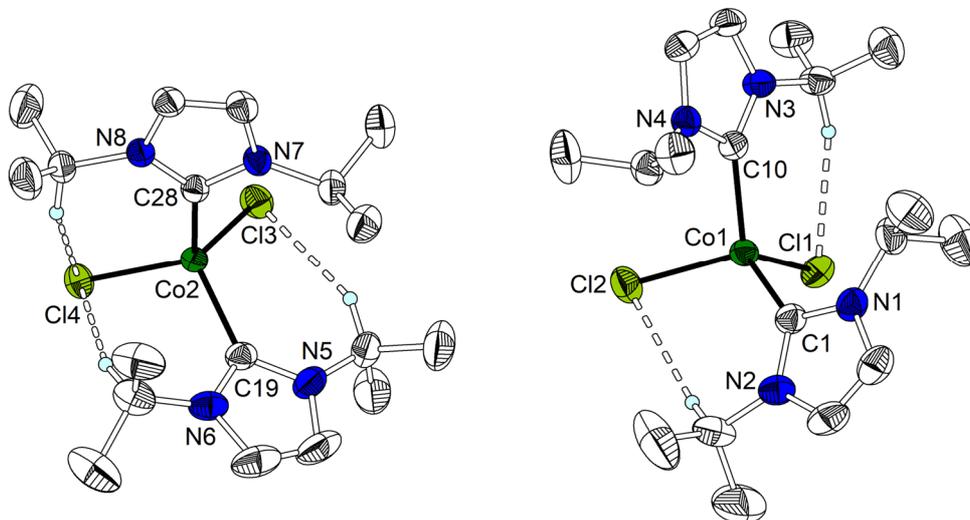


**Abbildung 37.** C-H...Cl-Wasserstoffbrückennetzwerk von  $[\text{CrCl}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**10**) im Kristall. Moleküle im Kugel-Stab-Modell und benachbarte Moleküle nur partiell dargestellt. H-Atome, welche nicht an Wasserstoffbrücken (gestrichelte Linie) beteiligt sind und  $\text{CH}_3$ -Gruppen der *iso*-Propylreste nicht dargestellt.

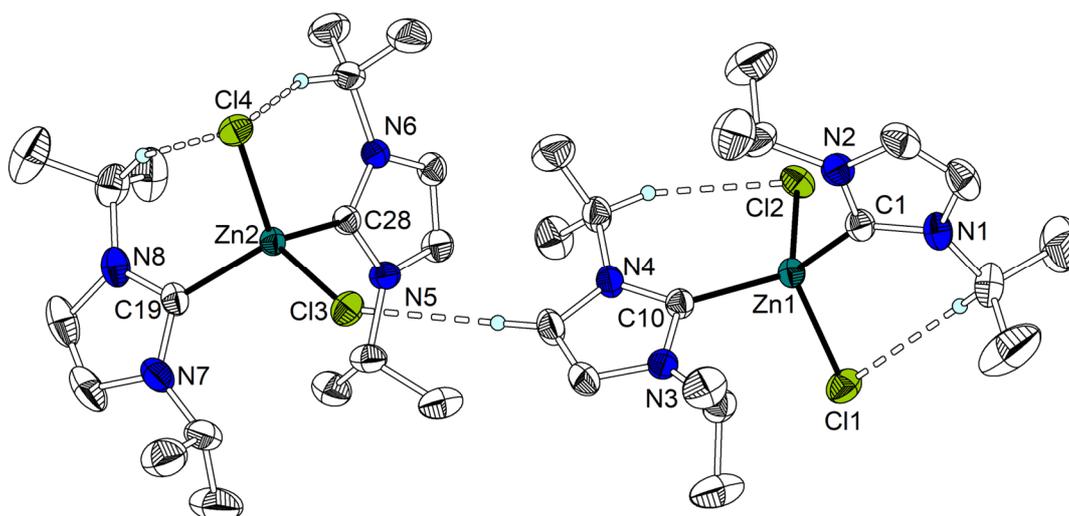
Die Verbindung  $[\text{MnCl}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**11**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, genau wie  $[\text{CoCl}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**13**) und  $[\text{ZnCl}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**14**), in der nicht zentrosymmetrische Raumgruppe  $P2_1$ ,  $Z = 4$ , **13** und **14** hingegen kristallisieren in der Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 8$ . Die asymmetrische Einheit von **11**, **13** und **14** besteht aus zwei vollständigen kristallografisch unabhängigen Molekülen  $[\text{MCl}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  ( $M = \text{Mn, Co, Zn}$ ), welche im Falle von  $M = \text{Mn, Zn}$  durch eine C-H...Cl-Wasserstoffbrücke verknüpft sind.  $[\text{FeCl}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**12**) dagegen kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Pbcn$ . Die asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Molekül  $[\text{FeCl}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  mit einem Eisenatom, welches auf einer kristallografischen zweizähligen Drehachse liegt. In **11** bis **14** sind die dominierenden intermolekularen Wechselwirkungen CH-Cl...Cl-Wasserstoffbrücken, wie bereits für **10** beobachtet wurde. Die Molekülstrukturen von **11** bis **14** sind gleich mit einem zentralen Metallatom ( $\text{Mn, Fe, Co}$  oder  $\text{Zn}$ ), welches von zwei Chloridoliganden und zwei  $\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert wird (Abbildung 38 – 40). Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind dabei in Tabelle 7 zusammengefasst.



**Abbildung 38.** Molekülstrukturen a) der beiden kristallografisch unabhängigen Moleküle von  $[\text{MnCl}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**11**) und b) von  $[\text{FeCl}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**12**) im Kristall. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome nicht dargestellt.  $i = -x+1, y, -z+3/2$ .



**Abbildung 39.** Molekülstruktur der beiden kristallografisch unabhängigen Moleküle von  $[\text{CoCl}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**13**) im Kristall. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome nicht dargestellt.



**Abbildung 40.** Molekülstruktur der beiden kristallografisch unabhängigen Moleküle von  $[\text{ZnCl}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$  (**14**) im Kristall. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome nicht dargestellt.

**Tabelle 7.** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von  $[\text{MCl}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$  (M = Mn, Fe, Co, Zn).  $r_{\text{Ionen}}$  [pm] beschreibt den Ionenradius für vierfache Koordination im highspin-Zustand<sup>[122]</sup>.

	Mn ( <b>11</b> )	Fe ( <b>12</b> )	Co ( <b>13</b> )	Zn ( <b>14</b> )
$r_{\text{Ionen}}$	80	77	72	74
$d_{\text{M-Cl}}$	235,85(7) – 237,58(6)	229,6(1)	227,85(6) – 228,25(5)	230,10(5) – 231,03(5)
$d_{\text{M-C}}$	220,1(2) – 220,9(2)	212,4(4)	204,5(2) – 206,1(2)	204,8(2) – 206,1(2)
$\angle_{\text{Cl-M-Cl}}$	112,18(3) – 112,97(3)	114,92(6)	106,84(2) – 109,82(2)	106,04(2) – 108,03(2)
$\angle_{\text{C-M-C}}$	107,07(9) – 110,95(9)	96,5(2)	109,46(8) – 115,94(8)	111,14(6) – 118,58(7)
$\angle_{\text{Cl-M-C}}$	107,03(6) – 113,13(6)	107,5(1) – 114,5(1)	101,91(6) – 114,24(6)	101,55(5) – 113,35(5)
$\tau_4$ (M1/M2)	0,95/0,96	0,93	0,92/0,95	0,91/0,95
$\tau_4'$ (M1/M2)	0,95/0,96	0,92	0,92/0,94	0,89/0,95

Die Tabelle 7 zeigt sehr anschaulich, wie sich die Bindungslängen in Abhängigkeit des Ionenradius des Metalls ändern. Die M-Cl-Abstände und M-C-Abstände sind in **11** am größten und entsprechen den Mn-Cl-Abständen und Mn-C-Abständen, welche für  $[\text{MnCl}_2(\text{iPr}_2\text{ImMe}_2)_2]$  (Mn-Cl: 235,4(1) – 235,8(1) pm; Mn-C: 221,4(3) – 221,9(3) pm)<sup>[123]</sup> und  $[\text{MnCl}_2(\text{IMes})_2]$  (Mn-Cl: 236,45(6) –

236,93(6) pm; Mn-C: 222,8(2) – 224,8(2) pm)<sup>[124]</sup> beobachtet werden. Die M-Cl-Abstände und die M-C-Abstände werden um ca. 8 pm kleiner beim Übergang von Mn zu Fe. Die Fe-Cl- und Fe-C-Abstände stimmen dabei mit den 14 Beispielen für Kristallstrukturen von [FeCl<sub>2</sub>(NHC)<sub>2</sub>]-Komplexen der CSD-Datenbank<sup>[82]</sup> überein. Der Median der Fe-Cl-Abstände dieser Komplexe beträgt 228,5 pm, wobei der geringste Wert für [FeCl<sub>2</sub>{(benz-Im)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>}] mit 226,31(9) pm<sup>[125]</sup> und der größte für [FeCl<sub>2</sub>{(t-Bu-Im-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>Ph}] mit 235,2(1) pm<sup>[126]</sup> beobachtet wird. Die Fe-C-Abstände zeigen einen Median von 213,0 pm, der geringste Wert mit 209,0(5) pm wurde für [FeCl<sub>2</sub>{(Me-BenzIm-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>Ph}]<sup>[126]</sup> und der größte mit 216,5(4) pm für [FeCl<sub>2</sub>{(i-PrIm-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>Ph}]<sup>[126]</sup> beobachtet. Beim Übergang von Fe zu Co sinken die M-Cl-Abstände lediglich um ca. 2 pm und die M-C-Abstände um 5 bis 7 pm. Die Co-Cl- und Co-C-Abstände stimmen mit denen, der vier bereits beschriebenen [CoCl<sub>2</sub>(NHC)<sub>2</sub>]-Komplexe überein<sup>[108][115][127]</sup>. Beispiele sind [CoCl<sub>2</sub>(ICy)<sub>2</sub>] (Co-Cl: 226,06(6) – 226,86(6) pm; Co-C: 205,1(2) – 205,3(2) pm)<sup>[108]</sup> oder [CoCl<sub>2</sub>(IMes)<sub>2</sub>] (Co-Cl: 227,38(7) – 227,13(7) pm; Co-C: 206,9(2) – 208,9(2) pm)<sup>[115]</sup>. Beim Übergang von Co zu Zn erhöhen sich die M-Cl-Abstände um ca. 3 pm, während die M-C-Abstände ungefähr gleich groß bleiben. **14** ist der erste Komplex der Form [ZnCl<sub>2</sub>(NHC)<sub>2</sub>]. Ein Vergleich mit Komplexen mit Zn-Cl- und Zn-C<sub>NHC</sub>-Bindung zeigt, dass die Zn-Cl-Abstände in **14** etwas vergrößert sind, während die Zn-C-Abstände ähnlich sind. Beispiele sind [ZnCl<sub>2</sub>(IMes)(THF)] (Zn-Cl: 223,38(6) – 223,44(7) pm, Zn-C: 203,6(2) pm)<sup>[112]</sup>, [ZnCl<sub>2</sub>(IDipp)(THF)] (Zn-Cl: 218,0(2) – 233,3(3) pm; Zn-C: 204,3(4) – 204,6(4) pm)<sup>[114]</sup> oder [ZnCl<sub>2</sub>(IMesH<sub>2</sub>)(THF)] (Zn-Cl: 223,81(9) – 224,51(9) pm; Zn-C: 204,0(3) pm)<sup>[128]</sup>. Zurückzuführen sind die längeren Zn-Cl-Abstände eventuell darauf, dass die NHC-Liganden starke Elektronendonoren sind und das Zinkatom durch die Koordination elektronenreicher wird. Es gibt Beispiele mit  $\mu$ -verbrückenden Chloratomen, welche ähnlich große Zn-Cl-Abstände zeigen, wie [ZnCl<sub>2</sub>(Ime)]<sub>n</sub> (Zn-Cl: 221,8(2) – 236,7(1) pm)<sup>[129]</sup> oder [Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(Dipp-Im-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-OMe)<sub>2</sub>] (Zn-Cl: 220,98(5) – 237,92(5) pm)<sup>[130]</sup>.

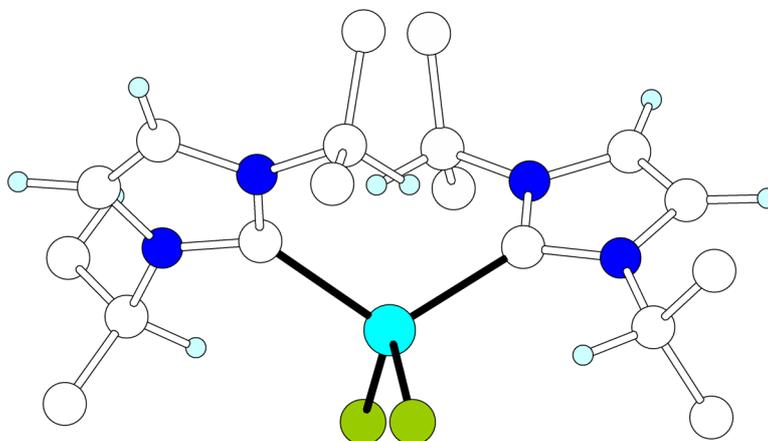
Die Koordinationssphäre der Metalle in den Komplexen in **11** bis **14** lässt sich als verzerrt tetraedrisch beschreiben, was die X-M-X-Winkel (X = C, Cl) in Tabelle 7 zeigen. Sie sind alle bis auf den C-Fe-C-Winkel in **11** (96,5(2)°) nah an dem idealen Winkel von 109,5°. Die geometrischen Parameter  $\tau_4$ <sup>[86]</sup> und  $\tau_4'$ <sup>[87]</sup> zeigen eine moderate Verzerrung der Koordinationssphäre für alle Metallatome, besonders gering ist sie im Falle von Mn.

Die Rotation der NHC-Liganden anhand des Winkels zwischen dem Imidazol-2-ylidenring und der C:C:M-Ebene beschrieben. Die Werte sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Sie zeigen abermals anschaulich, dass sich der Molekülaufbau von **11**, **12** und **14** sehr ähneln und hauptsächlich die intermolekularen Wechselwirkungen den Unterschied in den Strukturen hervorruft.

**Tabelle 8.** Winkel [°] zwischen der C:C:M-Ebene und den Imidazol-2-ylidenringen von **11** – **14**.

	N1:N2	N3:N4	N5:N6	N7:N8
Mn ( <b>11</b> )	73,5(1)	58,5(1)	73,8(2)	50,6(2)
Fe ( <b>12</b> )	60,7(2)	-	-	-
Co ( <b>13</b> )	40,8(2)	64,8(1)	76,9(2)	63,3(1)
Zn ( <b>14</b> )	39,9(1)	66,2(1)	63,5(1)	77,8(2)

Eine quantenmechanische Gasphasen DFT-Rechnung von  $[\text{ZnCl}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$  (Abbildung 41) zeigt Winkel zwischen dem Imidazol-2-ylidenring und der C:C:Zn-Ebene von  $55,6^\circ$ . Die Abweichung von diesem Winkel in der Kristallstruktur ist auf die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im Feststoff zurückzuführen.



**Abbildung 41.** Quantenmechanisch optimierte Gasphasenstruktur von  $[\text{ZnCl}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$  (**14**). Methylgebundene Wasserstoffatome zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Molekül im Kugel-Stab-Modell dargestellt.

Die intramolekularen C-H...Cl-Wasserstoffbrücken sind bereits in Abbildung 38 – 40 dargestellt. Die Parameter der intermolekularen Wasserstoffbrücken von **11** – **14** sind in Tabelle 9 – 12 zusammengefasst. Lokalisiert wurden die Wasserstoffbrücken mit der Hilfe von Platon. Die Wasserstoffatome der Kristallstruktur sind geometrisch abhängig vom gebundenem Kohlenstoffatom platziert. Ein Vergleich mit den intermolekularen Wasserstoffbrücken in **10** zeigt, dass es sich hierbei um vergleichsweise schwache Wechselwirkungen handelt, welche aber dennoch einen Einfluss auf die Struktur haben. Die intramolekularen C-H...Cl-Wasserstoffbrücken haben keinen Einfluss auf das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **14** und die beiden *iso*-Propylgruppen erscheinen äquivalent.

**Tabelle 9.** Parameter der intramolekularen C-H...Cl-Wasserstoffbrücken von  $[\text{MnCl}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**11**).

D-H...A	d(D-H) [pm]	d(H...A) [pm]	d(D...A) [pm]	$\sphericalangle$ (DHA) [°]
C7-H7...Cl1	98	280	374,8(3)	163,6
C13-H13...Cl2	98	268	361,5(3)	160,3
C25-H29...Cl3	98	272	368,0(3)	165,5
C34-H34a...Cl4	98	273	369,9(3)	168,2

**Tabelle 10.** Parameter der intramolekularen C-H...Cl-Wasserstoffbrücken von  $[\text{FeCl}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**12**).

D-H...A	d(D-H) [pm]	d(H...A) [pm]	d(D...A) [pm]	$\sphericalangle$ (DHA) [°]
C7-H7...Cl#1	100	270	366,2(4)	162

Symmetrieoperatoren: #1 = 1/2-x, y-1/2, z.

**Tabelle 11.** Parameter der intramolekularen C-H...Cl-Wasserstoffbrücken von  $[\text{CoCl}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**13**).

D-H...A	d(D-H) [pm]	d(H...A) [pm]	d(D...A) [pm]	$\sphericalangle$ (DHA) [°]
C7-H7...Cl2	100	262	352,9(3)	150,6
C13-H13...Cl1	100	263	359,6(2)	162,4
C22-H22...Cl3	100	267	359,5(3)	153,2
C25-H25...Cl4	100	267	361,8(3)	157,5
C34-H34...Cl4	100	268	356,4(2)	147,8

**Tabelle 12.** Parameter der intramolekularen C-H...Cl-Wasserstoffbrücken von  $[\text{ZnCl}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**14**).

D-H...A	d(D-H) [pm]	d(H...A) [pm]	d(D...A) [pm]	$\sphericalangle$ (DHA) [°]
C4-H4...Cl1	100	261	352,3(2)	151,5
C16-H16...Cl2	100	263	359,1(2)	162,1
C22-H22...Cl3	100	267	359,1(2)	153,0
C25-H25...Cl4	100	267	361,9(2)	158,1
C34-H34...Cl4	100	268	355,9(2)	147,1

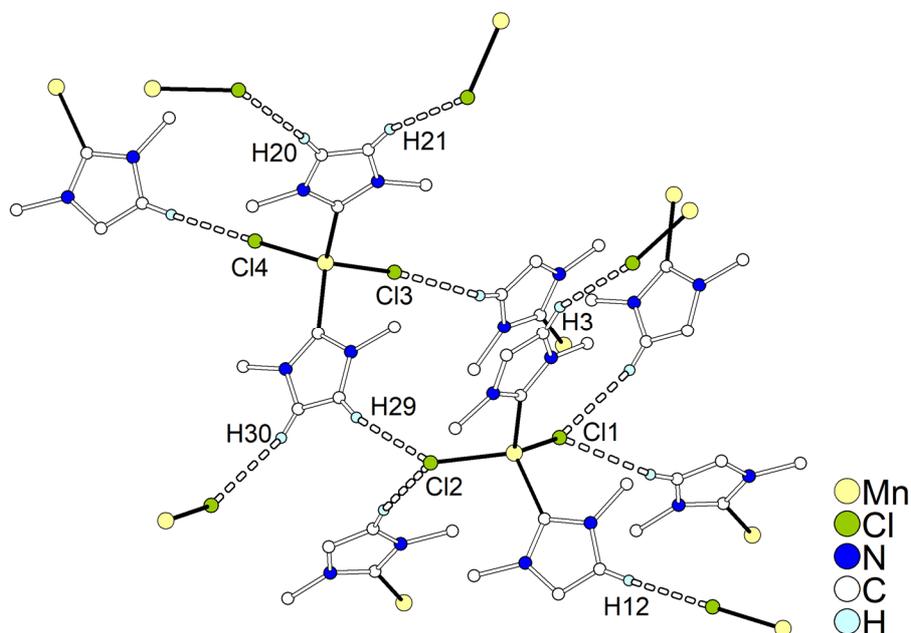
Zwischen den Molekülen von  $[\text{MCl}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (M = Mn (**11**), Fe (**12**), Co (**13**), Zn (**14**)) wirken, wie bereits für  $[\text{CrCl}_2(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**10**) diskutiert, ebenfalls schwache C-H...Cl-Wasserstoffbrücken, welche die intermolekularen Wechselwirkungen dominieren. In **11** verhalten sich beide Moleküle der Kristallstruktur unterschiedlich bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken. Die Chloratome Cl1 und Cl2 des ersten Moleküls bilden zwei Wasserstoffbrücken zu benachbarten Molekülen, wobei Cl2 dabei zum zweiten Molekül der asymmetrischen Einheit verknüpft. Die H-Atome H3 und H12 bilden jeweils eine Wasserstoffbrücke aus. Die Chloratome des zweiten Moleküls Cl3 und Cl4 bilden eine Wasserstoffbrücke aus. Dafür bilden jeweils beide Wasserstoffatome der  $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden H20 und H21 bzw. H29 und H30 jeweils eine Wasserstoffbrücke zu verschiedenen Molekülen, die Wasserstoffbrücke

von H29 verknüpft beide Moleküle der asymmetrischen Einheit (Abbildung 42). Die Daten der Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

**Tabelle 13.** Parameter der intermolekularen C-H...Cl-Wasserstoffbrücken von  $[\text{MnCl}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**11**).

D-H...A	d(D-H) [pm]	d(H...A) [pm]	d(D...A) [pm]	$\angle$ (DHA) [°]
C3-H3...Cl3#1	93	274	358,7(3)	152,7
C12-H12...Cl4#2	93	272	364,2(3)	174,1
C20-H20...Cl2#3	93	278	369,8(3)	169,5
C21-H21...Cl1#1	93	288	376,2(3)	159,4
C29-H29...Cl2	93	273	362,0(3)	161,7
C30-H30...Cl1#4	93	286	373,4(3)	156,7

Symmetrieoperatoren: #1 = -x, y-1/2, -z+1; #2 = x-1, y, z+1; #3 = -x+1, y-1/2, -z+1; #4 = x+1, y, z.



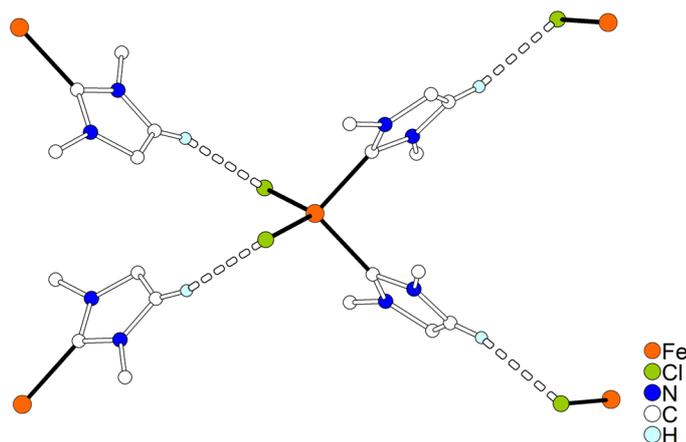
**Abbildung 42.** C-H...Cl-Wasserstoffbrückennetzwerk von  $[\text{MnCl}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**11**) im Kristall. Moleküle im Kugel-Stab-Modell und benachbarte Moleküle nur partiell dargestellt. H-Atome, welche nicht an Wasserstoffbrücken (gestrichelte Linie) beteiligt sind und  $\text{CH}_3$ -Gruppen der *iso*-Propylreste nicht dargestellt.

Im Falle von  $[\text{FeCl}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**12**) werden pro Komplexmolekül jeweils vier C-H...Cl-Wasserstoffbrücken beobachtet, zwei mit den Chloratomen als Akzeptor und zwei mit einer CH-Gruppe des  $\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden als Donor (Abbildung 43). Die Daten sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

**Tabelle 14.** Parameter der C-H...Cl-Wasserstoffbrücken von  $[\text{FeCl}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**12**).

D-H...A	d(D-H) [pm]	d(H...A) [pm]	d(D...A) [pm]	$\angle$ (DHA) [°]
C2-H2...Cl#1	95	265	357,1(4)	164,5

Symmetrieoperator: #1 = 1/2-x, y-1/2, z.



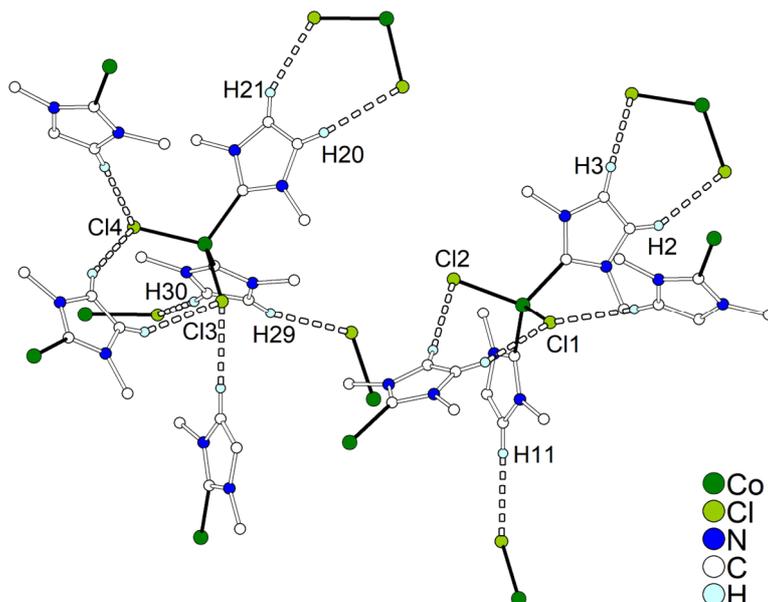
**Abbildung 43.** C-H...Cl-Wasserstoffbrückennetzwerk von  $[\text{FeCl}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$  (**12**) im Kristall. Moleküle im Kugel-Stab-Modell und benachbarte Moleküle nur partiell dargestellt. H-Atome, welche nicht an Wasserstoffbrücken (gestrichelte Linie) beteiligt sind und  $\text{CH}_3$ -Gruppen der *iso*-Propylreste nicht dargestellt.

Bei der Verbindung **13** ist das Muster der C-H...Cl-Wasserstoffbrücken etwas komplizierter. Die Chloratome des ersten Moleküls Cl1 und Cl2 bilden eine Wasserstoffbrücke zu den zwei CH-Gruppen eines benachbarten  $\text{iPr}_2\text{Im}$ -Liganden. Zusätzlich bildet Cl1 eine weitere Wasserstoffbrücke. Die Wasserstoffatome H2 und H3 bilden eine Wasserstoffbrücke zu den zwei Chloratomen eines angrenzenden Moleküls. Das H-Atom H11 des zweiten  $\text{iPr}_2\text{Im}$ -Liganden dagegen bildet nur mit einer CH-Gruppe eine H-Brücke. Die Chloratome des zweiten Moleküls Cl3 und Cl4 bilden auch wie Cl1 und Cl2 jeweils eine Wasserstoffbrücke zu den beiden CH-Gruppen eines benachbarten  $\text{iPr}_2\text{Im}$ -Liganden, zusätzlich bilden in diesem Fall beide Chloratome jeweils eine H-Brücke zu zwei weiteren verschiedenen  $\text{iPr}_2\text{Im}$ -Liganden. Die Wasserstoffatome H20 und H21 verhalten sich wie H2 und H3. Wohingegen die Wasserstoffatome H29 und H30, welche ebenfalls zu einem  $\text{iPr}_2\text{Im}$ -Liganden gehören, zu zwei verschiedenen benachbarten Moleküle eine Wasserstoffbrücke aufbauen (Abbildung 44). Die Daten sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

**Tabelle 15.** Parameter der C-H...Cl-Wasserstoffbrücken von  $[\text{CoCl}_2(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$  (**13**).

D-H...A	d(D-H) [pm]	d(H...A) [pm]	d(D...A) [pm]	$\angle$ (DHA) [°]
C3-H3...Cl3#1	93	274	358,7(3)	152,7
C12-H12...Cl4#2	93	272	364,2(3)	174,1
C20-H20...Cl2#3	93	278	369,8(3)	169,5
C21-H21...Cl1#1	93	288	376,2(3)	159,4
C29-H29...Cl2	93	273	362,0(3)	161,7
C30-H30...Cl1#4	93	286	373,4(3)	156,7

Symmetrieeoperatoren: #1 =  $x, -y+1/2, z+1/2$ ; #2 =  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; #3 =  $-x+1, y+1/2, -z+3/2$ ; #4 =  $-x, y+1/2, -z+1/2$ .



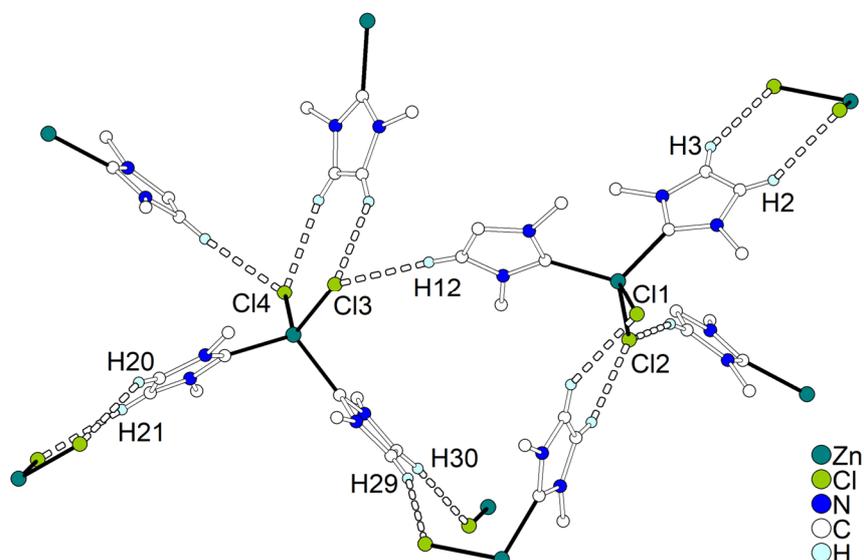
**Abbildung 44.** C-H...Cl-Wasserstoffbrückennetzwerk von  $[\text{CoCl}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**13**) im Kristall. Moleküle im Kugel-Stab-Modell und benachbarte Moleküle nur partiell dargestellt. H-Atome, welche nicht an Wasserstoffbrücken (gestrichelte Linie) beteiligt sind und *iso*-Propylreste nicht dargestellt.

Im Falle von **14** zeigen beide Moleküle wieder ein unterschiedliches Verhalten bei der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Die Chloratome Cl1 und Cl2 bilden gemeinsam je eine H-Brücke zu einem benachbarten  $\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden, zusätzlich bildet Cl2 eine weitere Wasserstoffbrücke zu einem benachbarten Molekül. Die Wasserstoffatome H2 und H3 verknüpfen dagegen zu den zwei Chloratomen eines angrenzenden Komplexes. Der  $\text{Pr}_2\text{Im}$ -Ligand mit dem Wasserstoffatom H12 bildet nur eine H-Brücke zu Cl3 aus und verbrückt dabei beide Moleküle der asymmetrischen Einheit. Cl3 bildet genau wie Cl4 eine Wasserstoffbrücke zu dem gleichen benachbarten  $\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden und Cl4 bildet eine weitere zusätzliche H-Brücke zu einem anderen NHC-Liganden aus. Die vier Wasserstoffatome H20, H21, H29 und H30 bilden jeweils eine Wasserstoffbrücke aus, dabei verknüpfen H20 und H21 hin zum gleichen benachbarten Komplexmolekül und H29 und H30 zu verschiedenen (Abbildung 45). Die Daten der Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Die Wasserstoff-Akzeptor-Abstände der Komplexe **11** bis **14** entsprechen dabei den erwarteten Werten der Literatur mit einigen wenigen Wasserstoffbrücken, welche einen etwas erhöhten Abstand aufweisen<sup>[120]</sup>.

**Tabelle 16.** Parameter der C-H...Cl-Wasserstoffbrücken von  $[\text{ZnCl}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**14**).

D-H...A	d(D-H) [pm]	d(H...A) [pm]	d(D...A) [pm]	$\angle$ (DHA) [pm]
C2-H2...Cl1#1	95	266	350,2(2)	148,4
C3-H3...Cl2#1	95	264	347,6(2)	146,5
C12-H12...Cl3	95	269	364,0(2)	176,5
C20-H20...Cl3#2	95	282	367,4(2)	150,1
C21-H21...Cl4#2	95	268	354,6(2)	151,8
C29-H29...Cl2#3	95	274	364,7(2)	160,1
C30-H30...Cl4#4	95	269	363,9(2)	173,0

Symmetrieoperatoren: #1 =  $x, -y+1/2, z+1/2$ ; #2 =  $x, -y+3/2, z-1/2$ ; #3 =  $x, -y+1/2, z-1/2$ ; #4 =  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ .



**Abbildung 45.** C-H...Cl-Wasserstoffbrückennetzwerk von  $[\text{ZnCl}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**14**) im Kristall. Moleküle im Kugel-Stab-Modell und benachbarte Moleküle nur partiell dargestellt. H-Atome, welche nicht an Wasserstoffbrücken (gestrichelte Linie) beteiligt sind und  $\text{CH}_3$ -Gruppen der *iso*-Propylreste nicht dargestellt.

### 3.3 Fazit

Die bei der Umsetzung von Chrom(II)-acetat mit den NHC-Liganden IMes und IDipp entstandenen Komplexe **6** und **7** zeigen sehr große Cr-Cr-Abstände, welche bisher in der Literatur nicht beobachtet wurden (Kapitel 3.1).

Da es eine Korrelation zwischen Cr-Cr-Abstand und Energiedifferenz des HOMO und LUMO gibt, sollten die Verbindungen auf ihre magnetischen Eigenschaften temperaturabhängig untersucht werden. Dadurch soll herausgefunden werden, ob sich der große Cr-Cr-Abstand in den elektronischen Eigenschaften der Komplexe, also der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO, widerspiegelt.

Bei der Umsetzung von Chrom(II)-acetat mit  $\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}$  wird dagegen ein einkerniger Komplex der Zusammensetzung  $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{OAc})_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  erhalten.

Aufgrund der hohen Löslichkeit und *cis*-Isomerie eignet sich dieser Komplex als Präkursor für die Synthese von Silyldiamidokomplexen mit NHC-Hilfsliganden.

Bei der Umsetzung von  $[\text{CrCl}_2(\text{THF})_2]$  und  $\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Zn}$ ) mit  $i\text{PrIm}_2$  wurden die erwarteten Verbindungen der Zusammensetzung  $[\text{MCl}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  ( $\text{M} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Zn}$ ) erhalten. Der Komplex *trans*- $[\text{CrCl}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  besitzt den gleichen Molekülaufbau wie *trans*- $[\text{NiCl}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ , wohingegen die Komplexe  $[\text{MCl}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  tetraedrisch aufgebaut sind. Die Verbindungen zeichnen sich durch eine mäßige Luftempfindlichkeit und ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückennetzwerk aus.

Die Komplexe  $[\text{MCl}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  ( $\text{M} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Zn}$ ) zeigen dabei die gleichen Strukturen, wie äquivalente, bereits beschriebene Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{MCl}_2(\text{NHC})_2]$  (Kapitel 3.2).

Die Verbindungen **11** bis **14** sollten sich wie **8** in einen Silyldiamidokomplex mit NHC-Liganden, durch Umsetzung mit einem Lithiumsilyldiamid, überführen lassen.

## 4. Ergebnisteil III: Synthese und Charakterisierung von Komplexen ausgewählter zweiwertiger 3d-Metalle mit Silyldiamido- und NHC-Liganden

Ergebnisteil II gab einen Einblick, welche Strukturen sich bei der Umsetzung von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  und  $\text{MCl}_2$  mit NHC-Liganden bilden, bevor diese mit weiteren Liganden umgesetzt werden.

Eine besonders relevante Verbindung in dieser Hinsicht ist  $[\text{Cr}(\text{OAc})_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2] \cdot 2 \text{ THF}$  (**8**). Bei der Umsetzung von Chrom(II)-acetat mit  $\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}$  sorgt der NHC-Ligand für ein Aufbrechen der Chrom-Chrom-Vierfachbindung und es bildet sich **8**, ein einkerniger monomerer Komplex. Bisher wurde dieses Verhalten nur bei 2,2'-Bipyridin beobachtet, welches im Gegensatz zu  $\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}$  ein zweizähniger und chelatisierender Ligand ist. Da die NHC-Liganden in **8** *cis*-ständig zueinander sind, sollte die Umsetzung mit einem Lithiumsilyldiamid zum Austausch der Acetatliganden und zur Bildung von *cis*- $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  führen.

Das Ziel von Ergebnisteil III ist es die Synthese von Silylamidokomplexen von ausgewählten zweiwertigen 3d-Metalle unter der Verwendung von NHC-Hilfsliganden zu untersuchen. Dazu werden die Komplexe **8** und  $[\text{MCl}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**11**),  $\text{Co}$  (**12**),  $\text{Fe}$  (**13**),  $\text{Zn}$  (**14**)), welche in Ergebnisteil II beschrieben wurden mit Lithiumsilyldiamiden umgesetzt. Zu erwarten ist dabei ein Austausch der zwei Acetat- bzw. Chloridoliganden durch die Silyldiamidoliganden, dadurch würden Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{M}\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$ ) entstehen. Die so erhaltenen Verbindungen sollen anschließend auf ihre Struktur durch spektroskopische Methoden und Röntgeneinkristallstrukturanalyse untersucht werden. Ebenfalls ist die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Interesse.

Die Umsetzung der Komplexe  $[\text{MCl}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) mit  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  wurde anhand von  $[\text{CrCl}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  und  $[\text{ZnCl}_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  untersucht, wobei auch die gewünschten Produkte  $[\text{M}\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  erhalten wurden. In späteren Untersuchungen wurde festgestellt, dass  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  und  $[\text{M}(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$  aufgrund der einfachen Zugänglichkeit, der höheren Stabilität und der erhöhten Ausbeuten besser als Edukt für die Synthesen geeignet sind.

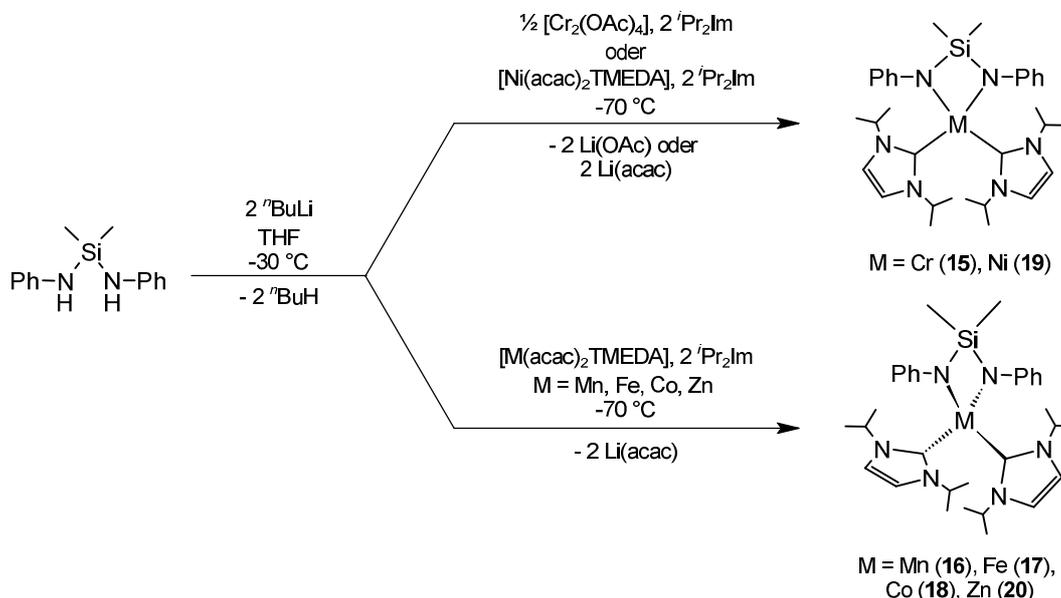
### 4.1 Umsetzung von $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$ und $[\text{M}(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$ mit $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ und $\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}$

Durch das Umsetzen einer blau-violetten THF-Lösung von  $[\text{Cr}(\text{OAc})_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2] \cdot 2 \text{ THF}$  (**8**), welche *in situ* durch die Umsetzung von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  mit  $\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}$  in THF erzeugt wird, mit einer Lösung von  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  in THF bei  $-70^\circ\text{C}$  entsteht eine rote Lösung. Das THF wird nach dem Rühren über Nacht im Vakuum entfernt und das Produkt mit heißem Toluol extrahiert, zurückbleibt  $\text{Li}(\text{OAc})$ , welches mittels IR-Spektroskopie charakterisiert wird. Nach einigen Stunden kristallisiert  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2] \cdot 2 \text{ } o\text{-Xylol}$  (**15**) in der Form eines kristallinen roten Pulvers, welches abfiltriert und mit Toluol gewaschen wird (Schema 31). Die Ausbeute beträgt ca. 60 %.

Die Umsetzung wird auf die gleiche Art mit  $[M(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$  durchgeführt, wobei THF-Lösungen mit  ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$  umgesetzt werden und anschließend bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  eine THF-Lösung von  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  zugegeben wird. Dabei kommt es zu verschiedenen Farbveränderungen, welche in Tabelle 17 zusammengefasst sind. Das THF wird ebenfalls nach dem Rühren über Nacht im Vakuum entfernt und anschließend wird das Produkt vom  $\text{Li}(\text{acac})$  durch Extraktion mit heißem Toluol abgetrennt. Nach einigen Stunden kristallisieren in den Toluollösungen nadelförmige Kristalle von  $[\text{Mn}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**16**, farblos),  $[\text{Fe}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**17**, gelb),  $[\text{Co}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**18**, grün),  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**19**, rot) oder  $[\text{Zn}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**20**, farblos), welche abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden (Schema 31). Die Ausbeute beträgt ebenfalls ca. 60%.

**Tabelle 17.** Farbveränderung bei der Umsetzung von  $[M(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$  mit  ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$  und  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ .

	Farbe von $[M(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$	Zugabe von ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$	Zugabe von $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$
Mn	gelb	orange	gelb
Fe	rot	rot	orange
Co	rot	gelb-braun	grün
Ni	blau	gelb-grün	rot
Zn	hell gelb	orange	gelb



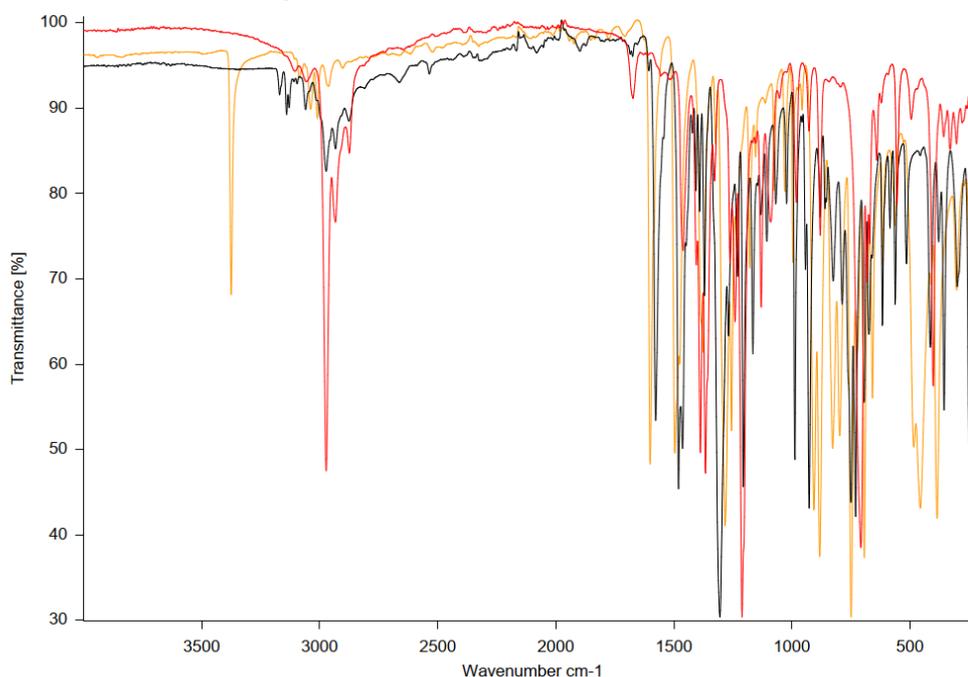
**Schema 31.** Darstellung von  $[\text{M}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})]$  (**15** – **20**) ausgehend von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  oder  $[\text{M}(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$  ( $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$ ) mit  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  und  ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$  in THF.

Die erhaltenen Produkte zeichnen sich durch eine verminderte Luftempfindlichkeit im Vergleich zu den Komplexen **1, 3** – **5** aus. Die größte Luftempfindlichkeit weisen **15** und **16** auf und die geringste **19** und

**20.** Während **15** und **16** bereits nach wenigen Minuten eine Zersetzung an Luft zeigen, sind selbst Lösungen von **19** einige Zeit stabil an Luft.

Die erfolgreiche Synthese kann anhand des IR-Spektrums verfolgt werden. Die Spektren von **15** bis **20** ähneln stark den Spektren des Silylamins kombiniert mit dem des  $i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden, abgesehen von der NH-Valenzschwingungsbande, welche für **15** bis **20** nicht beobachtet wird (Abbildung 46).

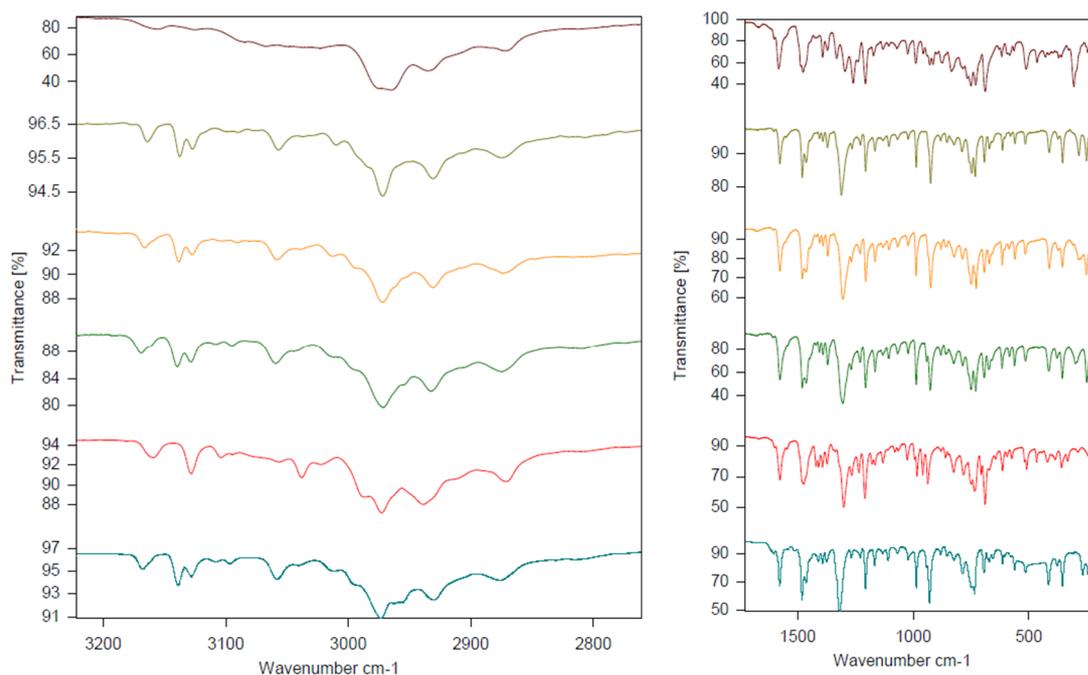
Besonders deutlich ist die Übereinstimmung der IR-Spektren im Bereich von  $2800$  bis  $3000\text{ cm}^{-1}$  und mit dem IR-Spektrum des  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ -Liganden im Bereich von unter  $500\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die IR-Spektren von **15** – **20** gleichen sich dabei auch untereinander und deuten damit auf einen ähnlichen Molekülaufbau hin (Abbildung 47).



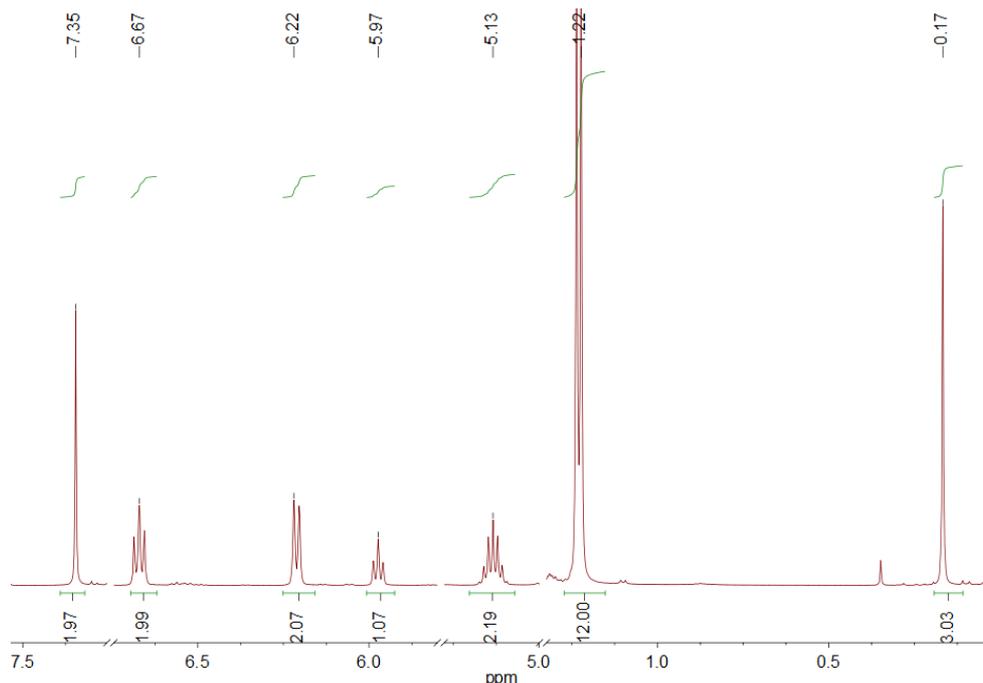
**Abbildung 46.** IR-Spektren von  $[\text{Co}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**18**, schwarz),  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPh})_2$  (orange) und  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  (rot).

Ebenfalls wurden NMR-Spektren von  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**19**) und  $[\text{Zn}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**20**) aufgenommen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **20** zeigt Signale, welche entweder dem Silylamidoliganden oder dem  $i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden zugeordnet werden können (Abbildung 48).

Die Signale bei  $0,17\text{ ppm}$  ( $\text{SiCH}_3$ ) und  $5,97$  bis  $6,67\text{ ppm}$  ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ) werden vom  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ -Liganden verursacht. Die Signale sind im Vergleich zu  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Zn}\{\text{Li}(\text{DME})\}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (**5**) um bis zu  $0,4\text{ ppm}$  nach hohem Feld verschoben. Die Signale bei  $1,12$  ( $\text{CH}-\text{CH}_3$ ),  $5,13$  ( $\text{CH}-\text{CH}_3$ ) und  $7,35\text{ ppm}$  ( $\text{CH}$ ) sind dabei dem  $i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden zuzuordnen und weisen nur einen geringen Unterschied zu den Verschiebungen auf, welche für  $[\text{ZnCl}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**14**) beobachtet werden. Die Auswertung der Integrale bestätigt, dass es pro Silylamidoliganden zwei NHC-Liganden gibt.



**Abbildung 47.** Vergleich der IR-Spektren von  $[M\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}\{\text{Pr}_2\text{Im}\}_2]$  **15** – **20** (von oben nach unten: M = Cr (rot-braun), Mn (ocker), Fe (gelb), Co (grün), Ni (rot), Zn (türkis)).

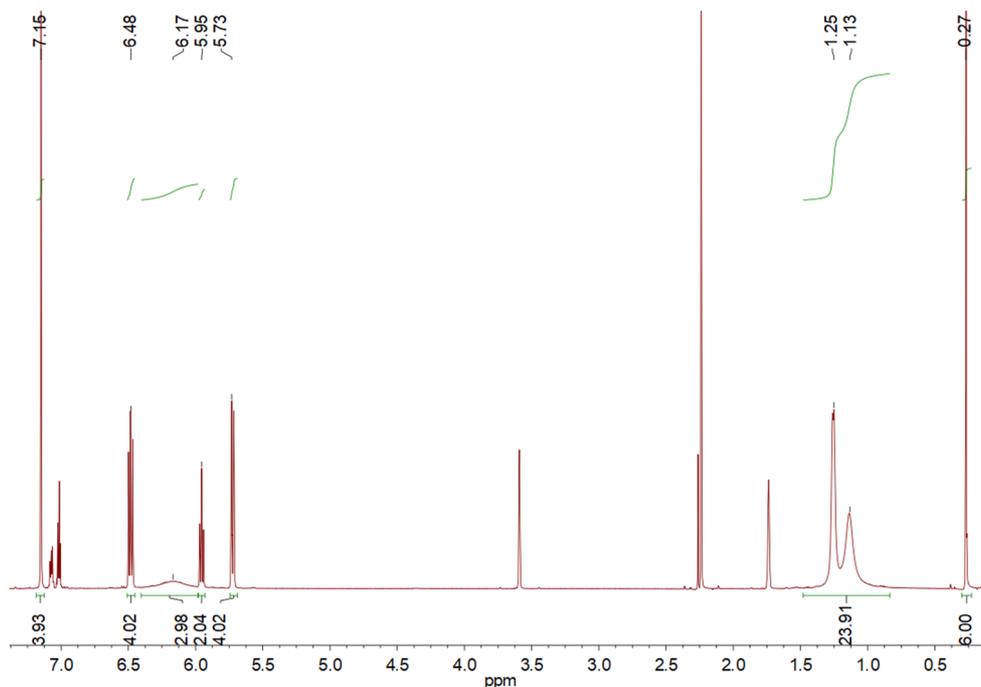


**Abbildung 48.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Zn}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}\{\text{Pr}_2\text{Im}\}_2]$  (**20**) in  $\text{THF-D}_8$ .

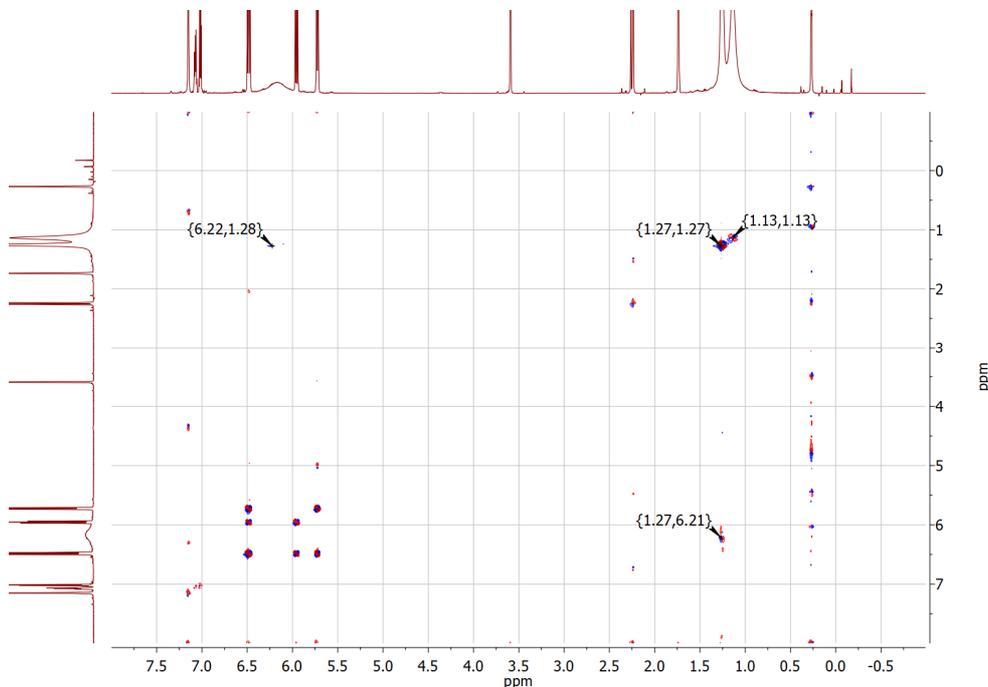
Die Signale bei 0,27 ppm ( $\text{SiCH}_3$ ) und 5,72 ppm, 5,95 ppm und 6,48 ppm ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **19** werden vom  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ -Liganden verursacht (Abbildung 49). Das Signal der  $\text{SiCH}_3$ -Gruppe ist im Vergleich zu **20** um ca. 0,1 ppm nach hohem Feld verschoben und die Signale der *o*- bzw. *m*-CH-Gruppe bei 5,72 ppm und 6,48 ppm sind im Vergleich zu **20** bis zu 0,5 ppm Hochfeld verschoben. Das Signal der *p*-CH-Gruppe weist dagegen den gleichen ppm-Wert auf.

Im Gegensatz zu **20** zeigen die  $\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden in **19** sehr breite Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Dass es sich bei den Signalen bei 1,13 bis 1,26 ppm und 6,19 ppm um die Signale des NHC-Liganden handelt,

lässt sich einerseits an den Verhältnissen der Integrale bestimmen, da diese das erwartete Verhältnis von 24 zu 4 haben und andererseits mit einem COSY-NMR-Spektrum, welches die Kopplung der Signale bei 1,13 bzw. 1,26 ppm mit dem Signal bei 6,17 ppm zeigt (Abbildung 50). Dieses Kopplungsmuster wird für eine *iso*-Propylgruppe erwartet.



**Abbildung 49.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2] \cdot 2 \text{ o-Xylol}$  (**19**) in  $\text{THF-D}_8$ .



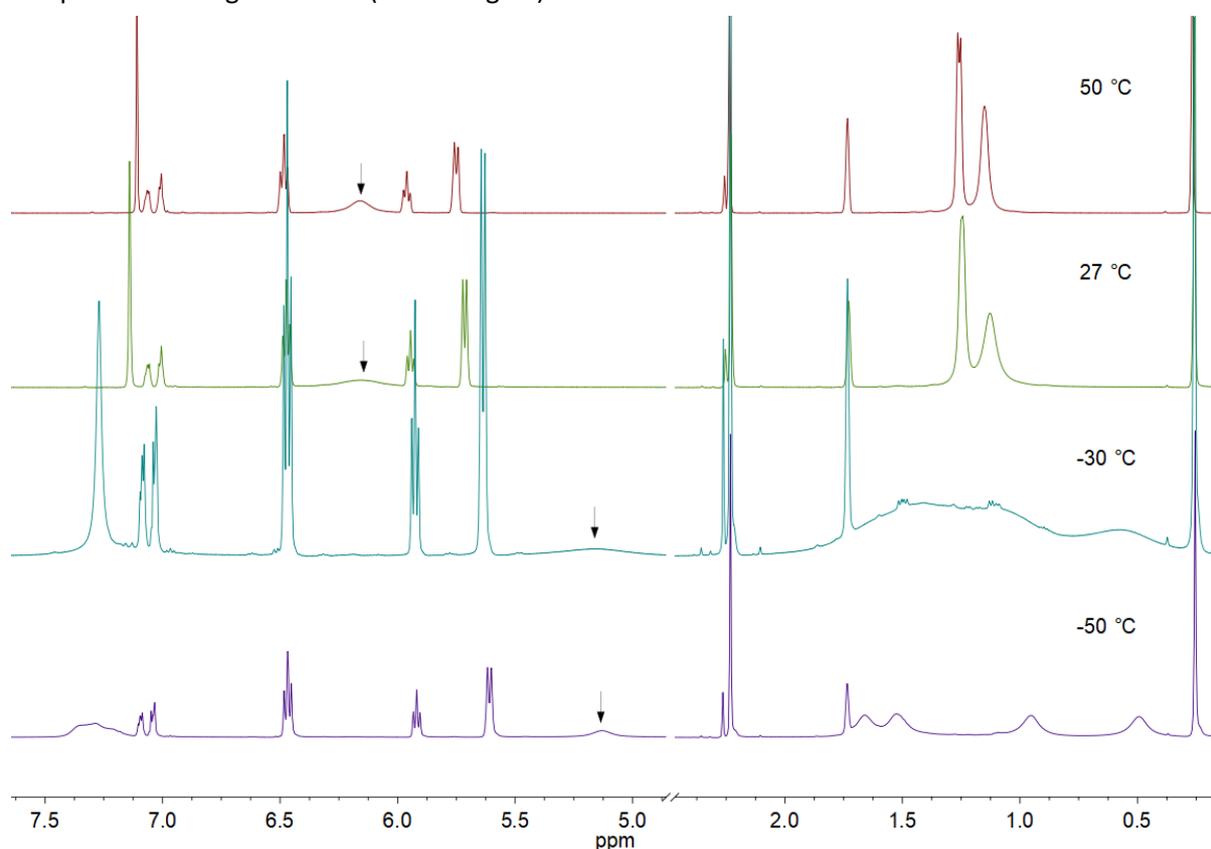
**Abbildung 50.** COSY-NMR-Spektrum von  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2] \cdot 2 \text{ o-Xylol}$  (**19**) in  $\text{THF-D}_8$ .

In **14** und **20** haben die Signale der NHC-Liganden fast die gleiche Verschiebung und es treten nur geringe Unterschiede auf. Dieses Verhalten lässt sich für **19** und  $[\text{NiCl}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  nicht wiederfinden<sup>[70]</sup>. Die Signale der *iso*-Propylgruppe sind 0,5 bis 0,6 ppm nach tiefem Feld und die *CH*-Gruppen des Imidazol-2-ylidenrings um 0,5 ppm nach hohem Feld verschoben. Grund dafür könnte die

unterschiedliche Isomerie der Komplexe **19** und  $[\text{NiCl}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  sein<sup>[70]</sup>. In **19** müssen diese aufgrund des koordinierenden Silyldiamidoliganden *cis*-ständig zueinander sein, wohingegen sie in  $[\text{NiCl}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  *trans*-ständig zueinander sind<sup>[70]</sup>.

Das Verhältnis der Integrale des Silylamido- und NHC-Liganden beträgt in **19**, genau wie es für **20** beobachtet wird, 1 zu 2 und aufgrund der scharfen Signale des Silylamidoliganden kann von einem diamagnetischen, und damit quadratisch-planaren Komplex, ausgegangen werden. Der diamagnetische Charakter wurde ebenfalls mittels Magnetmessungen des Feststoffs und magnetischen Messungen mittels Evans-Methode einer THF-Lösung bestätigt.

Der diamagnetische Charakter lässt darauf schließen, dass die breiten Signale durch dynamische Effekte verursacht werden. Eine Veränderung der Temperatur sollte dementsprechend einen Einfluss auf die Signale des NHC-Liganden haben, deshalb wird das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen (Abbildung 51).



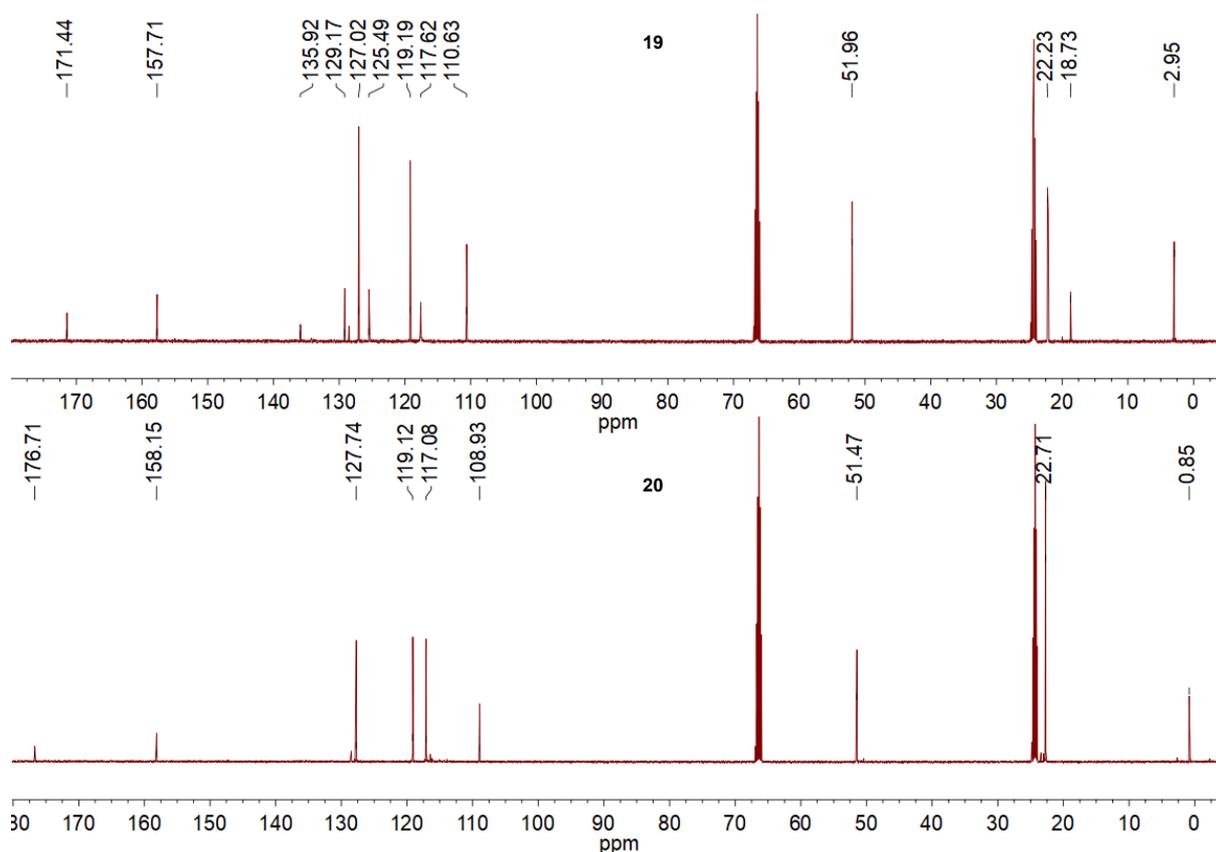
**Abbildung 51.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2] \cdot 2$  *o*-Xylol (**19**) bei 50, 27, -30 und -50 °C in THF- $\text{D}_8$  (schwarzer Pfeil – Signal der CH-Gruppe des Imidazol-2-ylidenrings).

Dabei zeigt sich das bei Verringerung der Temperatur von 50 °C auf 27 °C sowohl die Signale zwischen 1 und 2 ppm als auch das Signal bei 6 ppm breiter werden. Außerdem verschiebt sich das Signal der CH-Gruppe des  $\text{Pr}_2\text{Im}$ -Rückgrats minimal nach Tieffeld. Bei dem Übergang von 27 °C zu -30 °C wird dieser Effekt noch stärker, außerdem verschiebt sich das Signal, welches bei 27 °C bei 6,2 ppm ist, um 1 ppm nach Tieffeld und findet sich nun bei 5,2 ppm, wobei es abermals breiter wird. Das gleiche gilt

für die Signale zwischen 1 und 2 ppm, welche deutlich breiter sind. Beim weiteren Abkühlen auf  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird das Signal bei 7,3 ppm deutlich breiter, dafür wird sowohl das Signal bei 5,2 ppm als auch die Signale zwischen 1 und 2 ppm etwas schmaler, aber sie sind noch immer breiter als bei  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Verschiebung von 5,2 ppm für das Signal der CH-Gruppe des  $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Rückgrats, welche ab  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  beobachtet wird, entspricht der Verschiebung in **20**.

Die NMR-Spektren von **19** und **20** lassen darauf schließen, dass die Rotation der NHC-Liganden in **19** um die M-C-Bindung gehindert ist. Dieses Phänomen tritt in **20** aufgrund der tetraedrischen statt quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie nicht auf.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **19** und **20** ähneln sich stark, die vier zusätzlich auftretenden Signale im Spektrum von **19** bei 135,9, 129,2, 125,5 und 18,7 ppm und sind dabei auf *o*-Xylol zurückzuführen, welches zum umkristallisieren des Produkts verwendet wird und welches sich, wie später diskutiert in die Kristallstruktur einlagert (Abbildung 52).



**Abbildung 52.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **19** und **20** in  $\text{THF-D}_8$ .

Das Signal bei 3,0 ppm bzw. 0,9 ppm lässt sich den  $\text{SiCH}_3$ -Gruppen zuordnen. Die Signale bei 117,6, 119,2, 127,0 und 157,7 ppm bzw. 117,1, 119,1, 127,7 und 158,2 ppm lassen sich den aromatischen CH-Gruppen des Silylamids zu ordnen. Das Signal bei 22,2 bzw. 22,7 ppm wird von der CH-Gruppe und das Signal bei 52,0 bzw. 51,5 ppm von der  $\text{CH}_3$ -Gruppe des *iso*-Propylrests des  $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden verursacht. Die Signale bei 110,6 bzw. 108,9 ppm können den CH-Gruppen des  $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Rückgrats zu geordnet werden.

Der größte Unterschied der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Liganden von **19** und **20** betrifft die Verschiebung des Carbenkohlenstoffs, welche 171,4 ppm für **19** und 176,6 ppm für **20** beträgt. Verglichen mit den Signalen der  $[\text{MCl}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ -Komplexe ( $\text{M} = \text{Ni}$  (166,5 ppm)<sup>[70]</sup>,  $\text{Zn}$  (173,4 ppm)) sind die Signale nach tiefem Feld verschoben. Im Falle von **19** sind es ca. 6 ppm und im Falle von **20** ca. 3 ppm. Ein Unterschied in der Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms wird sowohl für  $[\text{NiCl}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  und  $[\text{ZnCl}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**14**) als auch für  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**19**) und  $[\text{Zn}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**20**) beobachtet<sup>[70]</sup>. Der Unterschied lässt sich neben dem Zentralatom, eventuell auf die Koordinationsgeometrie zurückführen, da es aufgrund der quadratisch-planaren Anordnung der Liganden in  $[\text{NiCl}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  und  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**19**) einen *trans*-Einfluss auf den NHC-Liganden durch den gegenüberstehenden Liganden gibt.

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 2,9 ppm für **19** und ein Signal bei -15,8 ppm für **20**. Dabei ist das Signal von **20**, nah dem des Silylamins  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPH})_2$  (-11 ppm)<sup>[88]</sup> und von **5** (-12 ppm). Die starke Verschiebung, welche bei **19** beobachtet wird, wird auch in anderen quadratisch-planaren Silylamidokomplexen des Nickel(II) beobachtet. So treten bei den Komplexen  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-S}^t\text{Bu})_2\}]$  und  $[\text{Ni}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-SMe})_2\}]$  ebenfalls Signale im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum auf, welche um ca. 10 ppm im Vergleich zum entsprechenden Silylamin verschoben sind<sup>[47]</sup>.

Die Verbindungen **16** – **18** werden mittels Magnetmessungen untersucht. Dabei stellt sich heraus, dass **15** ein magnetisches Moment von 4,71 B.M. besitzt, welches für quadratisch-planare Komplexe des Chrom(II) erwartet wird. Die Komplexe **16** (5,91 B.M.), **17** (5,11 B.M.) und **18** (3,93 B.M.) zeigen dagegen magnetische Momente, welche nach spin-only Gleichung für tetraedrische high-spin-Komplexe zu erwarten sind.

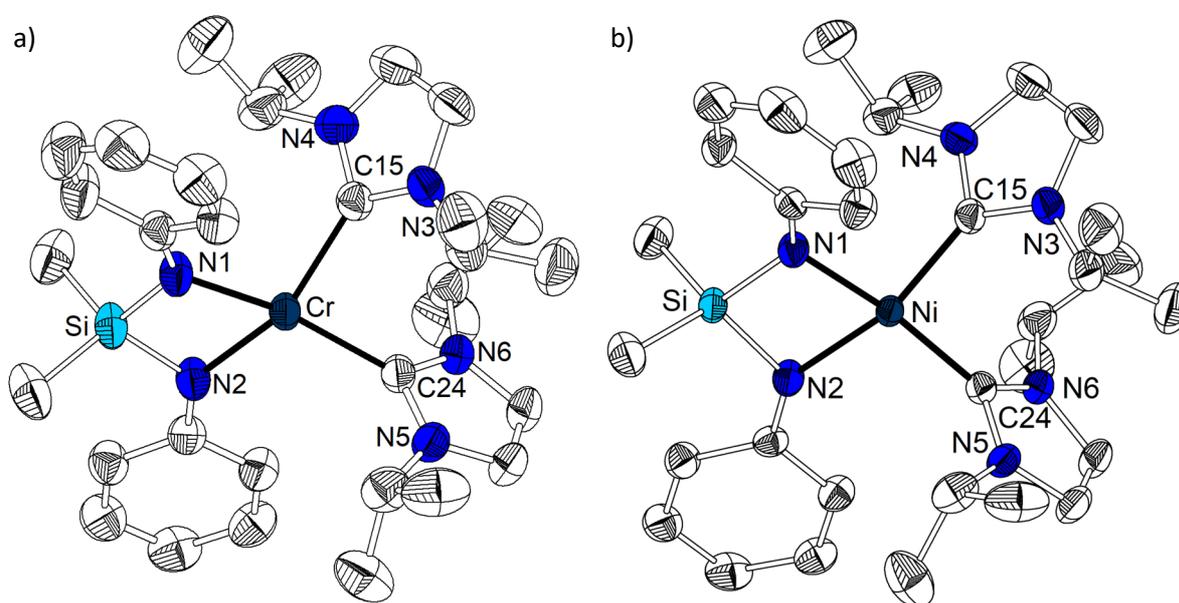
Die Absorptionsmaxima der Verbindungen im UV-vis-Spektrum betragen 487 nm für **15**, 412 und 472 nm für **17**, 444, 614 und 689 nm für **18** und 495 nm für **19**. Im Bereich unter 400 nm zeigen alle Verbindungen starke Absorption bei ca. 290 und 340 nm, welche von den Liganden verursacht werden müssen.

Um die vermuteten Strukturen genauer zu analysieren, sollen die Verbindungen mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse untersucht werden. Dazu wurden die Produkte aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisiert. **15** und **19** wurden aus heißem *o*-Xylol umkristallisiert, **16** aus heißem DME und Einkristalle von **17**, **18** und **20** aus einer Übersättigung von THF mit *n*-Hexan gewonnen. Die Komplexe **15** bis **20** können dabei in zwei Gruppen von isostrukturellen Verbindungen unterteilt werden. **15** und **19** bilden dabei die erste und **16** bis **18** und **20** bilden die zweite Gruppe.

Die Komplexe  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2] \cdot 2 \text{ } o\text{-Xylol}$  (**15**) and  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2] \cdot 2 \text{ } o\text{-Xylol}$  (**19**) kristallisieren im triklinen Kristallsystem, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ . Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Komplexmolekül und zwei Molekülen von fehlgeordnetem *o*-Xylol. Die Komplexmoleküle zeigen schwache  $\text{CH}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen untereinander und zu den *o*-Xylolmolekülen. Das Metallatom in

**15** und **19** wird von einem  $\kappa$ -*N,N'*-Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>-Liganden und zwei  $\kappa$ -C-*i*-Pr<sub>2</sub>Im-Liganden koordiniert (Abbildung 53). Die Koordinationsgeometrie lässt sich am besten als verzerrt quadratisch-planar beschreiben, was die Befunde aus dem NMR-Spektrum bestätigt. Auch zeigt Abbildung 53, dass eine Rotation der *i*-Pr<sub>2</sub>Im-Liganden um die M-C-Bindung stark erschwert sein sollte.

Die M-N- und M-C-Bindungslängen sind in Tabelle 18 aufgeführt. Ähnliche Cr-N-Abstände werden ebenfalls in verschiedenen Komplexen der Form [Cr{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}L<sub>2</sub>] gefunden. Beispiele sind [Cr{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(THF)<sub>2</sub>] (Cr-N: 207,0(3) pm – 207,8(3) pm)<sup>[131]</sup>, [Cr{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(py)<sub>2</sub>] (Cr-N: 204,0(3) pm – 204,4(3) pm)<sup>[131]</sup>, [Cr{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(2,2'-bipy)] (Cr-N: 205,2(2) – 205,7(2) pm)<sup>[132]</sup> und [Cr{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(TMEDA)] (Cr-N: 207,3(2) – 208,0(2) pm)<sup>[133]</sup>. In **1** wurden ca. 3 – 4 pm (Cr-N: 207,9(3) pm – 208,5(2) pm) größere Abstände als in **15** gefunden.



**Abbildung 53.** Molekülstruktur von a) [Cr{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(*i*-Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] · 2 *o*-Xylol (**15**) und b) [Ni{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(*i*-Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] · 2 *o*-Xylol (**19**) im Kristall. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome nicht dargestellt.

Die Cr-C-Abstände in **15** sind um ca. 1 pm geringer als die Abstände in [Cr(OAc)<sub>2</sub>(*i*-Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] · 2 THF (**8**) und [CrCl<sub>2</sub>(*i*-Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (**10**) und entsprechen damit den Abständen, welche für Chrom(II)-NHC-Komplexe erwartet werden.

Die Ni-N-Abstände, welche in **19** gefunden werden, werden auch in anderen Nickel(II)-amiden, wie [Ni{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(py)<sub>2</sub>] (Ni-N: 193,94(4) – 194,49 (4) pm)<sup>[134]</sup>, [Ni(2,6-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (Ni-N: 196,5(2) pm)<sup>[135]</sup>, [Ni(dpm)(py)<sub>2</sub>] (dpm = 1,9-Dimesityl-5,5-dimethyldipyrromethan, Ni-N: 187,8 pm – 191,5 pm)<sup>[136]</sup> und [Ni{H<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>-N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (Ni-N: 192,3(7) pm)<sup>[137]</sup> beobachtet.

Die Ni-N-Abstände in den Nickel(II)-komplexen mit thioetherfunktionalisierten Silyldiamidoliganden [Ni{R<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-SR')<sub>2</sub>}] sind etwas kürzer mit 186,0(1) bis 186,9(2) pm<sup>[47]</sup>. Die Ni-C-Abstände in **19** entsprechen laut einer Suche in der CSD-Datenbank dem erwartbaren Wert<sup>[82]</sup>. Die Suche zeigt für

Ni-C-Abstände von Ni-NHC-Komplexen einen Median von 189,5 ppm (1570 Datenpunkte, unteres Quantil: 187,4 ppm, oberes Quantil: 191,3 pm). Wie auch schon für **1** bis **5** beobachtet wird, verringert sich durch die Koordination der Si-N-Abstand der Silylamidoliganden im Vergleich zum Aminosilan. In diesem Fall beträgt die Verringerung ca. 2 pm. Ebenfalls wird die starke Verringerung des N-Si-N-Winkels beobachtet, welcher für  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPH})_2$   $112,0(2)^\circ$ <sup>[84]</sup> beträgt und damit durch die Koordination um ca.  $20^\circ$  geringer wird.

**Tabelle 18.** Ausgewählte Bindungslängen [pm], -winkel [°] und  $\tau_4$ - bzw.  $\tau_4'$ -Parameter von  $[\text{M}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2] \cdot 2$  *o*-Xylol (M = Cr (**15**), Ni (**19**)).

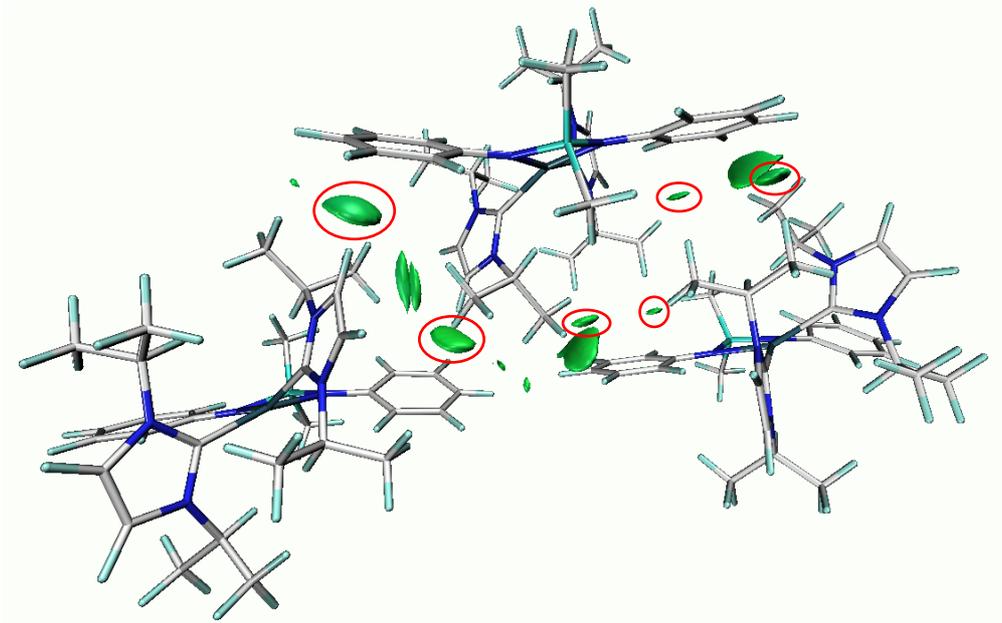
	<b>15</b>	<b>19</b>
$d_{\text{M-N}}$	203,1(2) – 204,9(2)	193,0(2) – 195,0(2)
$d_{\text{M-C}}$	214,4(2) – 214,6(2)	189,1(3) – 190,0(3)
$d_{\text{Si-N}}$	170,8(2) – 172,8(2)	170,2(2) – 172,3(2)
$\angle_{\text{N-M-N}}$	75,98(6)	79,12(9)
$\angle_{\text{C-M-C}}$	91,03(7)	92,4(1)
$\angle_{\text{N-M-C}}$	95,14(7) – 102,54(7) / 155,74(8) – 166,94(8)	93,1(1) – 98,8(1) / 156,0(1) – 168,3(1)
$\angle_{\text{N-Si-N}}$	93,9(8)	92,4(1)
$\alpha$	155,74(8)	160,0(1)
$\beta$	166,94(8)	168,3(1)
$\tau_4 / \tau_4'$	0,265 / 0,230	0,225 / 0,199

Der hohe sterische Anspruch der Silylamido- und NHC-Liganden sorgt in **15** und **19** für eine starke Abweichung von der ideal quadratisch-planaren Geometrie, was die Werte  $\tau_4$ <sup>[86]</sup> und  $\tau_4'$ <sup>[87]</sup> von 0,265 und 0,299 für **15** und 0,225 und 0,250 für **19** zeigen. Dies wird auch durch die Winkel zwischen der N:N:Si:M- und der C:C:M-Ebene deutlich, welcher  $27,5(1)^\circ$  für **15** und  $22,9(1)^\circ$  für **19** beträgt.

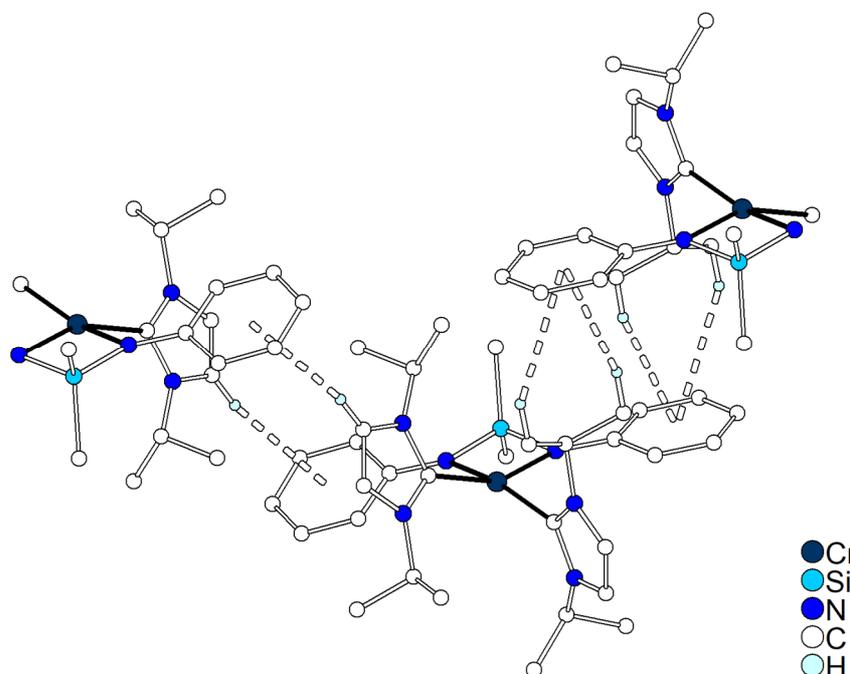
Die Rotation des  ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden gegenüber der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie kann anhand des Winkels zwischen der Ebene des Imidazol-2-ylidenrings und der C:C:N:N:Cr-Ebene beschrieben werden. Der Winkel beträgt  $0^\circ$ , wenn der  ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Ligand in einer Ebene mit dem Koordinationspolyeder liegt und  $90^\circ$ , wenn er genau senkrecht dazu steht. In **15** betragen die Winkel  $23,2(1)^\circ$  und  $72,7(1)^\circ$  und in **19** betragen sie  $21,6(2)^\circ$  und  $71,8(2)^\circ$ .

Die Rotation der NHC-Liganden wird neben den sterischen Eigenschaften auch durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen beeinflusst, welche in **15** und **19** von C-H $\cdots$  $\pi$ -Wasserstoffbrücken dominiert werden. Diese Wechselwirkungen wurden mittels IGM-Plots untersucht (Abbildung 54). Eine Hälfte des Moleküls bildet H-Brücken mit den CH-Gruppen des NHC-Rückgrats als Donor zu den Phenylringen der Silylamidoliganden des nächsten Komplexmoleküls

als Akzeptor aus und umgekehrt. Die andere Hälfte zeigt Wechselwirkungen zwischen der Methylgruppe des  $\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden als Donor und wieder dem Phenylring eines weiteren benachbarten Komplexmoleküls als Akzeptor (Abbildung 55). Wechselwirkungen zu den fehlgeordneten *o*-Xylolmolekülen werden nicht näher diskutiert.



**Abbildung 54.** IGM-Plot von  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2] \cdot 2 \text{ } o\text{-Xylol}$  (**15**), grüne Flächen mit roten Kreisen stellen C-H... $\pi$ -Wasserstoffbrückenbindungen dar. Moleküle im Stab-Modell dargestellt. Farbe der Atome: H – hellblau, C – weiß, N – blau, Si – hellblau, Cr – dunkelblau.



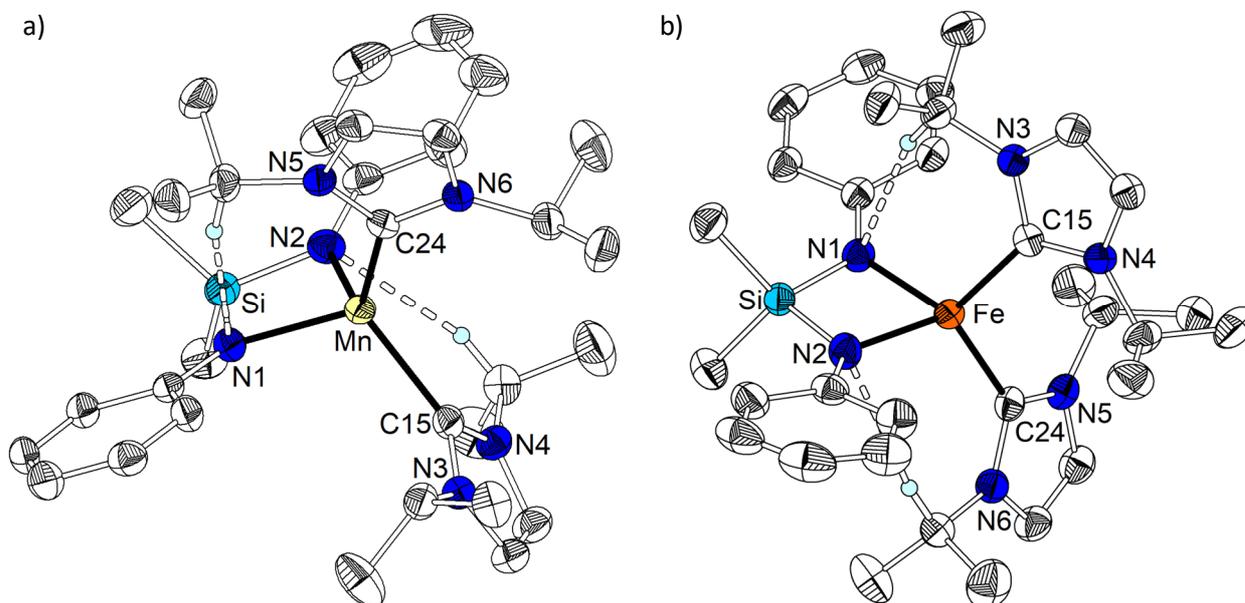
**Abbildung 55.** C-H... $\pi$ -Wasserstoffbrückennetzwerk von  $[\text{M}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (M = Cr (**15**), Ni (**19**)) am Beispiel von **15** im Kristall. Moleküle im Kugel-Stab-Modell und benachbarte Moleküle nur partiell dargestellt. H-Atome, welche nicht an Wasserstoffbrücken (gestrichelte Linie) beteiligt sind, nicht dargestellt.

Die Komplexe  $[M\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{IPr})_2]$  ( $M = \text{Mn}$  (**16**),  $\text{Fe}$  (**17**),  $\text{Co}$  (**18**),  $\text{Zn}$  (**20**)) kristallisieren im tetragonalen Kristallsystem. Verbindung **16**, **18** und **20** kristallisieren in der Raumgruppe  $P4_1$ ,  $Z = 4$ , während von Verbindung **17** die enantiomere Form in der Raumgruppe  $P4_3$ ,  $Z = 4$ , erhalten wird. Die Messung von weiteren Kristallen von **17** zeigten, dass die Verbindung auch in der Raumgruppe  $P4_1$  kristallisiert, jedoch waren die  $R$ -Werte der Messungen dieser Kristalle stets schlechter als die ursprüngliche Messung in  $P4_3$ .

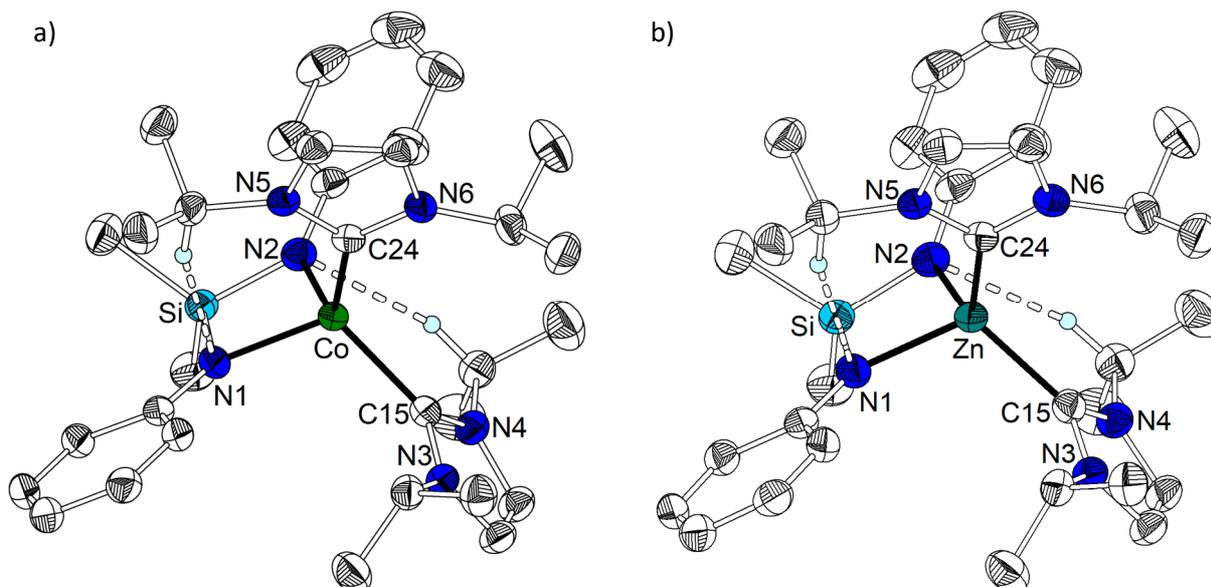
Die Kristallstrukturen bestehen aus Komplexmolekülen  $[M\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{IPr})_2]$ , welche über sehr schwache  $\text{C-H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen verbrückt sind. Die Koordinationssphäre ähnelt stark der von **15** und **19** mit einem  $\kappa\text{-N,N}'\text{-Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ -Liganden und zwei  $\kappa\text{-C}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden. Der Hauptunterschied ist die Koordinationsgeometrie, welche in diesen Fällen verzerrt tetraedrisch ist (Abbildung 56 – 57). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **16** – **18** und **20** sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Die Mn-N-Abstände, welche in **16** beobachtet werden, sind etwas länger als die Mn-N-Abstände, welche für  $[\text{Mn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{py})_2]$  (Mn-N: 205,9(1) – 206,2(1) pm)<sup>[138]</sup> und  $[\text{Mn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(2,2'\text{-bipy})]$  (Mn-N: 203,6(1) pm)<sup>[139]</sup> beobachtet werden.  $[\text{Mn}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}_2]$  zeigt Mn-N-Abstände von 196,4(3) pm für das einfach koordinierende Stickstoffatom und 205,8(3) pm bzw. 225,0(3) pm für das verbrückend koordinierende Stickstoffatom<sup>[42]</sup>.

Die Mn-C-Abstände in **16** sind praktisch identisch mit denen, welche für  $[\text{MnCl}_2(\text{IPr})_2]$  (**11**) beobachtet werden und gleichen damit den Mn-C-Abständen in bekannten Mn-NHC-Komplexen.



**Abbildung 56.** Molekülstruktur von a)  $[\text{Mn}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{IPr})_2]$  (**16**) und b)  $[\text{Fe}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{IPr})_2]$  (**17**) im Kristall. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome ohne Beteiligung an Wasserstoffbrücken (gestrichelte Linie) nicht dargestellt.



**Abbildung 57.** Molekülstruktur von a)  $[\text{Co}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$  (**18**) und b)  $[\text{Zn}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$  (**20**) im Kristall. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome ohne Beteiligung an Wasserstoffbrücken (gestrichelte Linie) nicht dargestellt.

Wie es bereits für **15** und **19** beobachtet wird, ist auch in dem Falle von **16** der N-Mn-N-Winkel aufgrund der Bildung eines  $\text{SiN}_2\text{Mn}$ -Rings sehr klein. Der größte Koordinationswinkel ist der C-Mn-C-Winkel, was aufgrund des sterischen Anspruchs der  $\text{iPr}_2\text{Im}$ -Liganden zu erwarten ist. Die N-Mn-C-Winkel zeigen eine mäßige Abweichung von dem idealen Tetraederwinkel, was auch anhand des  $\tau_4$  und  $\tau_4'$  Parameters zu erkennen ist.

Die Verbindungen **17**, **18** und **20** sind strukturell sehr ähnlich zu **16** und die Änderung der M-N- und M-C-Abstände korreliert mit dem Ionenradius des Metalls. Die Fe-N-Abstände in **17** sind dabei ca. 7 pm kürzer als die Mn-N-Bindungen in **16**. In dem Eisen(II)-silylamid  $[\text{Fe}_3\text{Cl}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N-CH}_2\text{-o-py})_2\}_2]$  betragen die Fe-N-Abstände 199,6 und 199,8 pm für das vierfach koordinierte Eisenatom und 206,0 bis 224,1 pm für das fünffach koordinierte Eisenatom<sup>[43]</sup>. In literaturbekannten Komplexen der Form  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{L}_2]$  werden meist etwas geringere Fe-N-Abstände beobachtet, in  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{py}_2]$  (Fe-N: 199,46(9) – 199,59(9) pm)<sup>[89]</sup> und  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{ImH-}^t\text{Bu})_2]$  (Fe-N: 200,9(2) pm)<sup>[91]</sup> sind die Fe-N-Abstände zum Beispiel ca. 2 bis 3 pm kürzer als in **17**.

Eine weitere Verkürzung der M-N-Bindung um 2 pm wird für **18** beobachtet. In verschiedenen Cobalt(II)-Komplexen mit Silylamidoliganden der Form  $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{L}_2]$  treten ebenfalls geringere Co-N-Abstände auf. Beispiele sind  $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{py}_2]$ <sup>[89]</sup> (M-N: 198,3(1) – 198,4(1) pm),  $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(4,4'\text{-bipy})_2]_n$  (Co-N: 197,2(3) pm)<sup>[138]</sup> und  $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(2,2'\text{-bipy})]$  (Co-N: 195,9(3) – 196,0(3) pm)<sup>[140]</sup>.

Im Zinkkomplex **20** sind die Zn-N-Bindungen etwas größer als die Fe-N-Bindungen in **17**. Verschiedene literaturbekannte Silylamidokomplexe des Zinks zeigen wieder etwas geringere Zn-N-Abstände.

Beispiele sind  $[\text{Zn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(2,2'\text{-bipy})]$  (Zn-N: 193,9(3) – 194,2(3) pm)<sup>[140]</sup> und  $[\text{Zn}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N-8-chinol})_2\}_2]$  (Zn-N: 196,6(4) – 197,7(4) pm)<sup>[44]</sup>.

**Tabelle 19.** Ausgewählte Bindungslängen [pm], -winkel [°] und  $\tau_4$ -<sup>[86]</sup> bzw.  $\tau_4'$ -Parameter<sup>[87]</sup> von  $[\text{M}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (M = Mn, Fe, Co, Zn).  $r_{\text{Ionen}}$  [pm] beschreibt den Ionenradius für vierfache Koordination im highspin-Zustand<sup>[122]</sup>.

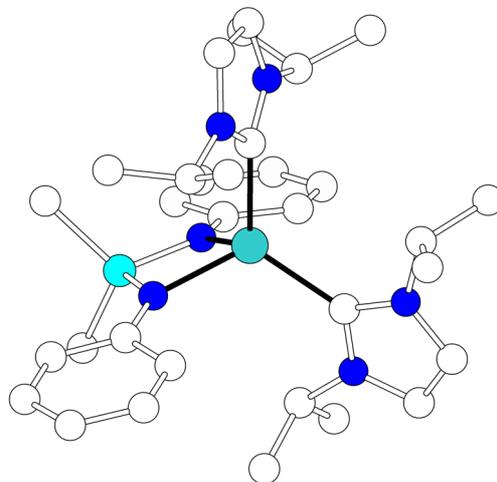
	Mn ( <b>16</b> )	Fe ( <b>17</b> )	Co ( <b>18</b> )	Zn ( <b>20</b> )
$r_{\text{Ionen}}$	80	77	72	74
$d_{\text{M-N}}$	208,8(5) – 209,2(5)	202,2(3) – 202,6(3)	200,4(2) – 200,8(2)	203,8(4) – 204,9(4)
$d_{\text{M-C}}$	218,8(5) – 220,8(6)	213,1(3) – 213,4(3)	207,2(2) – 207,8(2)	207,4(5) – 208,8(5)
$d_{\text{Si-N}}$	171,4(5) – 172,1(5)	172,1(3) – 172,3(3)	171,7(2) – 171,9(2)	171,5(4) – 172,2(4)
$\angle_{\text{N-M-N}}$	74,97(17)	77,60(11)	77,67(8)	76,5(2)
$\angle_{\text{C-M-C}}$	117,8(2)	115,90(12)	115,88(9)	117,1(2)
$\angle_{\text{N-M-C}}$	110,7(2) – 116,6(2)	111,5(1) – 116,5(1)	110,98(9) – 117,17(9)	110,7(2) – 117,0(2)
$\angle_{\text{N-Si-N}}$	95,6(2)	94,9(1)	94,1(1)	94,8(2)
$\alpha$	116,55	116,38	116,14	117,03
$\beta$	117,8	116,46	117,17	117,1
$\tau_4 / \tau_4'$	0,891 / 0,901	0,901 / 0,901	0,898 / 0,895	0,892 / 0,892

Die M-C-Bindungen in **17**, **18** und **20** sind fast genauso lang, wie die in den äquivalenten  $[\text{MCl}_2(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ -Komplexen. Der größte Unterschied zeigt sich bei **18** und **20**, welche ca. 3 pm größere M-C-Abstände als **13** und **14** zeigen.

Die Koordinationssphäre von **17**, **18** und **20** zeigt dabei keinen signifikanten Unterschied zu **16**, was aus Tabelle 19 hervorgeht. Das gleiche gilt für die geometrischen Parameter des  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ -Liganden, welche nicht durch das Zentralatom beeinflusst werden und ebenfalls denen von **15** und **19** ähneln.

Die Beschreibung der Orientierung des  $\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden erfolgt auf der Basis des Winkels zwischen dem Imidazol-2-ylidenring und der C:C:M-Ebene. Es werden Winkel von 33,2(3)° (**20**) bis 34,6(3)° (**16**) für einen Liganden und 58,5(1)° (**18**) bis 59,1° (**16**) für den zweiten Liganden beobachtet.

Eine DFT-Rechnung von  $[\text{Zn}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (Abbildung 58) zeigt signifikant unterschiedliche Winkel, einer der NHC-Liganden hat dabei einen Winkel von  $8,3^\circ$  und der andere von  $86,8^\circ$  gegenüber der C:C:Zn-Ebene. Diese Winkel erlauben den maximalen Abstand beider NHC-Liganden untereinander, aber auch zu dem Silyldiamidoliganden.



**Abbildung 58.** Quantenmechanisch optimierte Gasphasenstruktur von  $[\text{Zn}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**20**). Wasserstoffatome zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Molekül im Kugel-Stab-Modell dargestellt.

Die Orientierung der NHC-Liganden in **16** – **18** und **20** muss dementsprechend sowohl durch intramolekulare, aber vor allem auch durch verschiedene intermolekulare Wechselwirkungen, welche mittels IGM-Plots gefunden werden (Abbildung 59 – 60), beeinflusst werden. Die intermolekularen C-H $\cdots$ N-Wasserstoffbrücken sind bereits in Abbildung 56 – 57 dargestellt. Dabei bildet die CH-Gruppe einer *iso*-Propylgruppe des NHC-Liganden als Donor eine Wasserstoffbrücke zu einem N-Atom des Silylamidoliganden als Akzeptor. Die Parameter dieser Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 20 – 21 dargestellt. Verschiedene literaturbekannte Verbindungen zeigen ähnliche Donor-Akzeptor-Abstände von 341 pm bis 369 pm<sup>[141][142][143]</sup>, daher kann von einem nennenswerten Einfluss dieser Wechselwirkung auf die Struktur bzw. auf die Rotation der NHC-Liganden ausgegangen werden.

Die erste intramolekulare Wechselwirkung wirkt zwischen der CH-Gruppe des Rückgrats eines  $\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden als Donor und dem Phenylring eines Silylamidoliganden des benachbarten Moleküls als Akzeptor und umgekehrt. Aufgrund dieser Wechselwirkung bilden sich lineare Ketten entlang der c-Achse (Abbildung 61) und ist ein Grund für die ungewöhnliche Länge dieser Achse (3221,35(12) pm – 3239,93(7) pm).

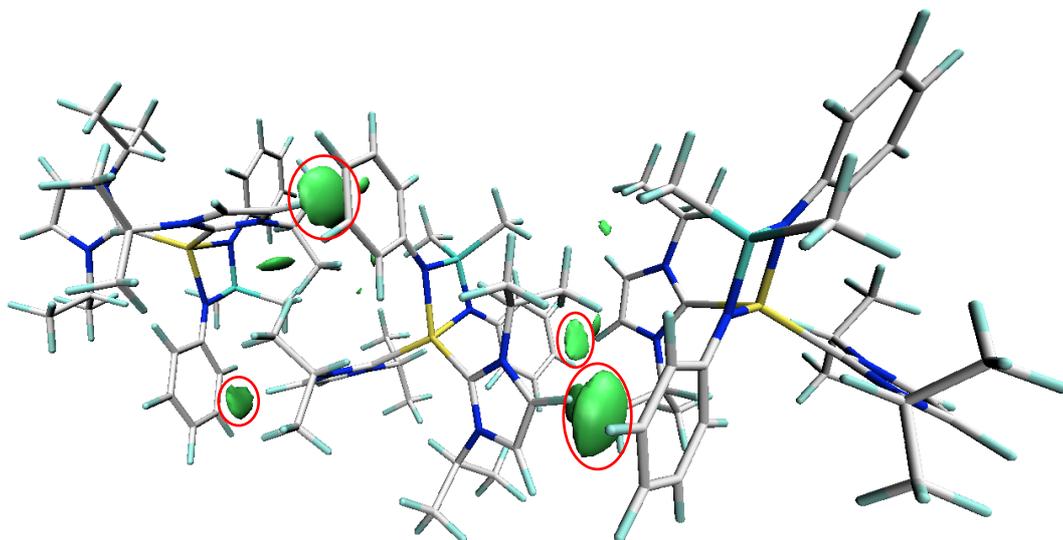
Die zweite und dritte C-H $\cdots$  $\pi$ -Wasserstoffbrücke wirken entlang der a- und b-Achse. Eine H-Brücke wird von den Methylgruppen des  $\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden und dem Phenylring eines Silylamidoliganden als Akzeptor ausgebildet. Bei der anderen Wechselwirkung ist die *p*- oder *m*-CH-Gruppe des Phenylrings der Donor und der Imidazol-2-ylidenring des  $\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden eines benachbarten Moleküls der Akzeptor (Abbildung 62).

**Tabelle 20.** Parameter der C-H...N-Wasserstoffbrücken von  $[M\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (M = Mn, Co, Zn).

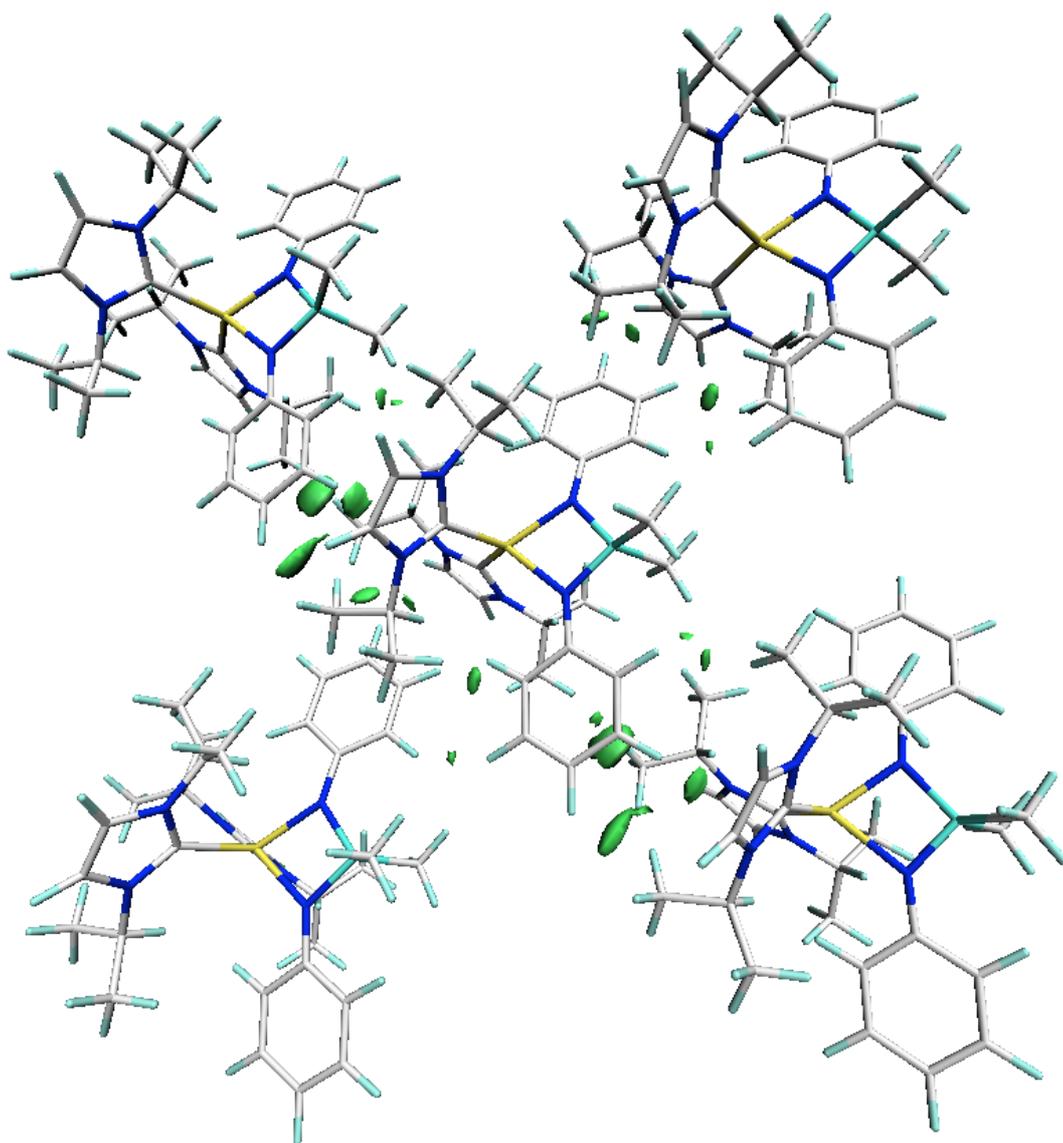
	Mn ( <b>16</b> )	Co ( <b>18</b> )	Zn ( <b>20</b> )
		C21-H21...N2	
d(D-H) [pm]	99	100	99
d(H...A) [pm]	257	247	246
d(D...A) [pm]	351,9(8)	342,3(3)	340,8(7)
$\angle$ (DHA) [°]	161,8	160,2	160,5
		C27-H27...N1	
d(D-H) [pm]	99	100	99
d(H...A) [pm]	253	244	244
d(D...A) [pm]	349,0(7)	340,9(3)	340,0(6)
$\angle$ (DHA) [°]	164,8	161,9	163,2

**Tabelle 21.** Parameter der C-H...N-Wasserstoffbrücken von  $[\text{Fe}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**17**).

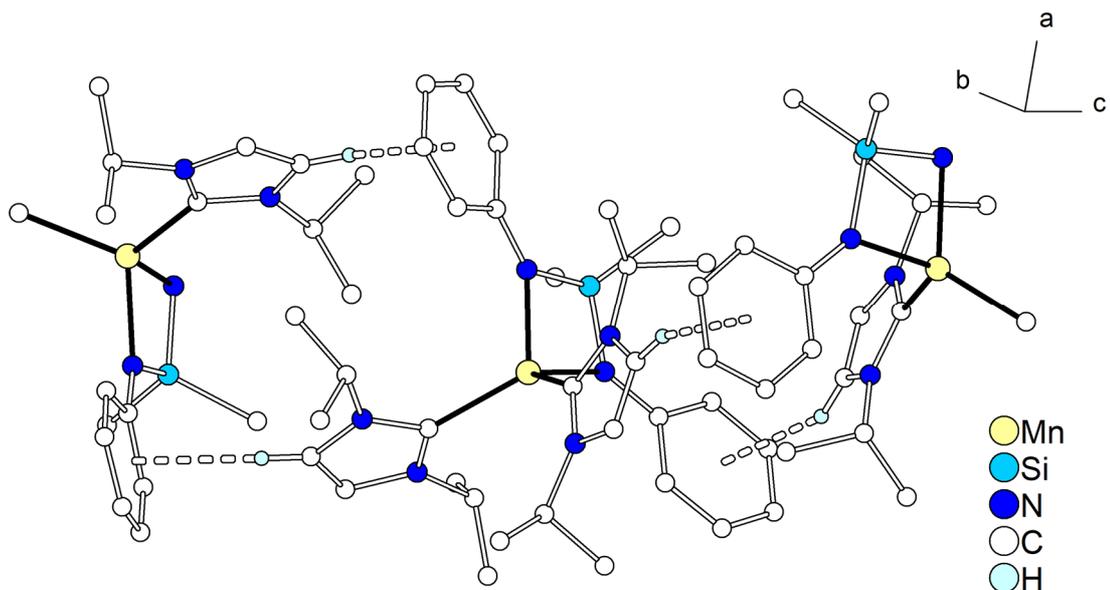
D-H...A	d(D-H) [pm]	d(H...A) [pm]	d(D...A) [pm]	$\angle$ (DHA) [°]
C18-H18...N1	98	249	344,1(4)	162,7
C30-H30...N2	98	254	348,6(5)	161,0



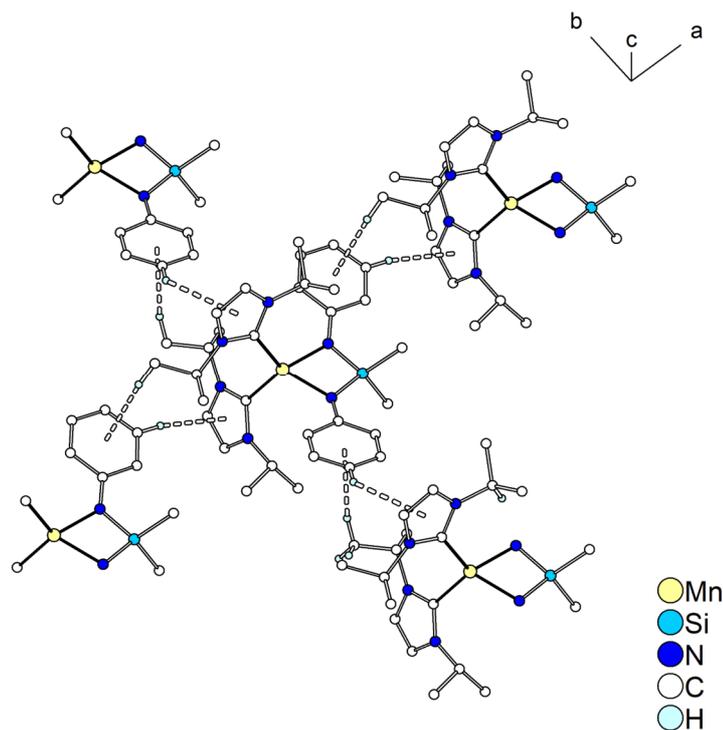
**Abbildung 59.** IGM-Plot von  $[\text{Mn}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**16**) entlang der c-Achse, grüne Flächen mit roten Kreisen stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar. Moleküle im Stab-Modell dargestellt. Farbe der Atome: H – hellblau, C – weiß, N – blau, Si – hellblau, Mn – gelb.



**Abbildung 60.** IGM-Plot von  $[\text{Mn}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**16**) entlang der a und b-Achse, grüne Flächen stellen attraktive Wechselwirkungen dar. Moleküle im Kugel-Stab-Modell dargestellt. Farbe der Atome: H – hellblau, C – weiß, N – blau, Si – hellblau, Mn – gelb.



**Abbildung 61.** C-H... $\pi$ -Wasserstoffbrückennetzwerk von  $[M\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Zn}$ ) entlang der c-Achse am Beispiel von **15**. Moleküle im Kugel-Stab-Modell und benachbarte Moleküle nur partiell dargestellt. H-Atome, welche nicht an Wasserstoffbrücken (gestrichelte Linie) beteiligt sind, nicht dargestellt.

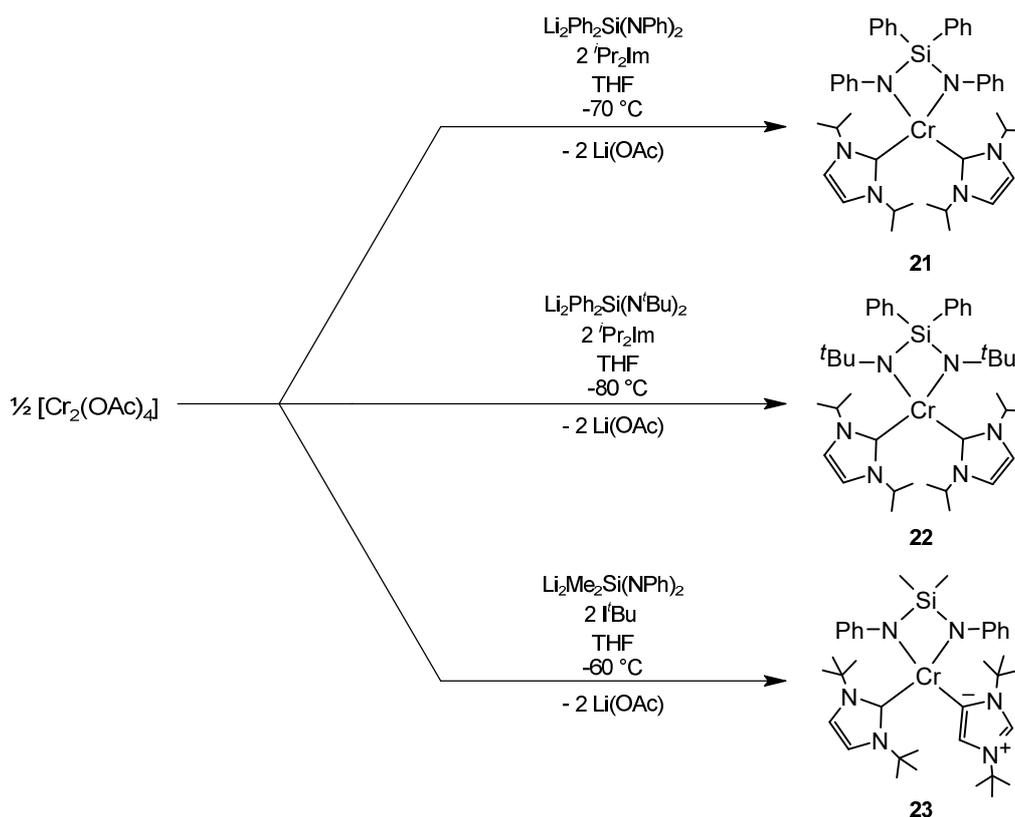


**Abbildung 62.** C-H... $\pi$ -Wasserstoffbrückennetzwerk von  $[M\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Zn}$ ) entlang der a- und b-Achse am Beispiel von **15**. Moleküle im Kugel-Stab-Modell und benachbarte Moleküle nur partiell dargestellt. H-Atome, welche nicht an Wasserstoffbrücken (gestrichelte Linie) beteiligt sind, nicht dargestellt.

## 4.2 Umsetzung von $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$ mit Lithiumsilyldiamiden und NHC-Liganden

Eine Variation der verwendeten Silyldiamido- und NHC-Liganden sollte einen Einfluss auf die Stabilität, die elektronischen Eigenschaften und damit auch auf die Reaktivität der entstehenden Komplexe haben. Um diese Vermutung zu überprüfen, wird Chrom(II)-acetat mit  ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$  und den Lithiumsilyldiamiden  $\text{Li}_2\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  und  $\text{Li}_2\text{R}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) umgesetzt (Schema 32). Im Vergleich zu  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ -Liganden besitzen  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ -Liganden sterisch anspruchsvollere Reste an den Siliciumatomen, was zu weniger luftempfindlichen Komplexen führen könnte. Im Gegensatz dazu besitzen  $\text{R}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2$ -Liganden sterisch anspruchsvollere Reste, welche an das Stickstoffatom gebunden sind. Außerdem ist das Stickstoffatom in diesen Liganden aufgrund der *tert*-Butylgruppe elektronenreicher.

Ebenfalls soll der NHC-Ligand  ${}^i\text{Bu}$  in Kombination mit dem Lithiumsilyldiamid  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  umgesetzt werden (Schema 32).  ${}^i\text{Bu}$  zeichnet sich hauptsächlich durch den höheren sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppen aus, dieser erhöhte Anspruch war bereits ausreichend, um eine Reaktion mit Chrom(II)-acetat (Ergebnisteil II) zu verhindern.



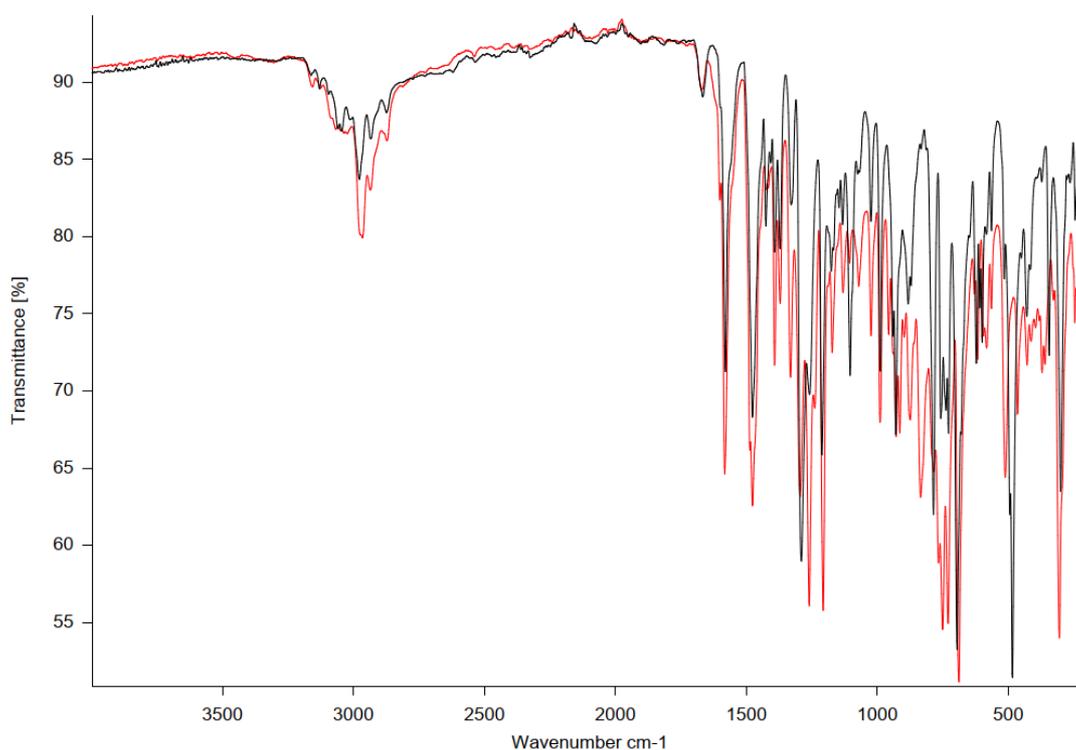
**Schema 32.** Umsetzung von Chrom(II)-acetat mit verschiedenen Lithiumsilyldiamiden und NHC-Liganden.

Bei der Umsetzung von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  mit  ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$  und  $\text{Li}_2\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  in THF entsteht eine rote Lösung, aus welcher nach einiger Zeit sowohl Lithiumacetat als auch das Produkt  $[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**21**) ausfällt (Schema 32). Das Produktgemisch wird abfiltriert, mit THF gewaschen und im Vakuum

getrocknet. Bei **21** handelt es sich um ein rot-orangefarbenes und mäßig luftempfindliches Pulver. Die Löslichkeit von **21** ist in heißen THF, DME und Pyridin nur mäßig.

Da das Produkt bei dem zuvor beschriebenen Verfahren mit Li(OAc) verunreinigt ist, wurde die Synthese mit  $[\text{CrCl}_2(\text{THF})_2]$  anstelle von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  wiederholt. Das LiCl, welches bei der Umsetzung anstelle des Li(OAc) anfällt, wird mit Hilfe von THF extrahiert und das reine Produkt im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt ca. 43%.

Für **21** wird der gleiche Molekülaufbau wie in **15** erwartet, ein Hinweis darauf sind die IR-Spektren beider Verbindungen, welche eine starke Ähnlichkeit zueinander aufweisen (Abbildung 63). Unterschiede in den IR-Spektren finden sich im Bereich unter  $1500\text{ cm}^{-1}$ , in welchem beide Komplexe zum Teil unterschiedliche Banden zeigen.



**Abbildung 63.** IR-Spektren von  $[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$  (**21**, schwarz) und  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$  (**15**, rot).

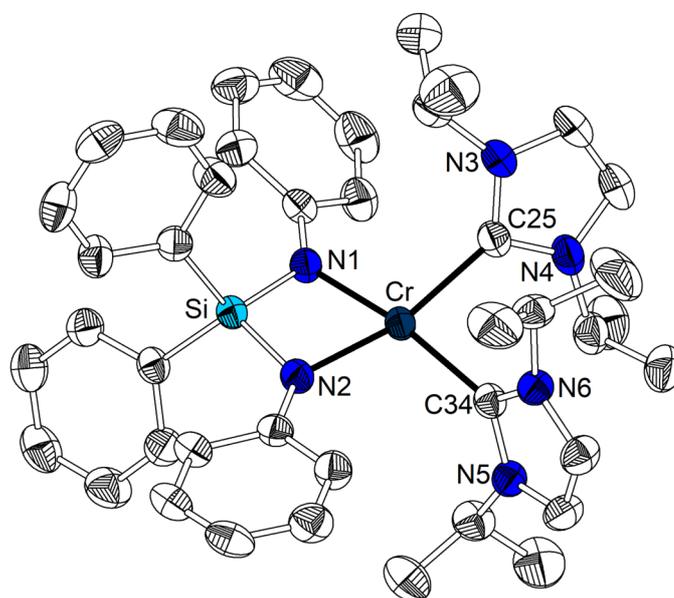
Das magnetische Moment von **21** (4,84 B.M.) spricht ebenfalls für eine  $d^4$ -high-spin-Elektronenkonfiguration, wie sie bereits für **15** beobachtet wurde.

Einkristalle von **21** werden aus einer THF-Lösung durch Überschichten mit *n*-Hexan gewonnen. **21** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbca*. Die Kristallstruktur besteht aus isolierten Molekülen  $[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{iPr}_2\text{Im})_2]$  ohne besondere intermolekulare Wechselwirkungen. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem vollständigen Molekül. Der Aufbau von **21** gleicht dem von **15** mit einem zentralen Chromatom, welches von einem  $\kappa$ -*N,N'*- $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ -Liganden und zwei  $\kappa$ -*C*- $\text{iPr}_2\text{Im}$ -Liganden quadratisch-planar koordiniert wird (Abbildung 64).

Die Cr-N-Abstände betragen 204,1(2) bis 206,8(1) pm, damit liegen sie zwischen den Abständen, welche für **15** (Cr-N: 203,1(2) – 204,9(2) pm) und **3** (207,9(3) – 208,5(2) pm) beobachtet werden. Die

Cr-C-Abstände betragen 214,2(2) bis 216,0(2) pm und gleichen den Abständen von **15** (Cr-C: 214,4(2) – 214,6(2) pm). Die Si-N-Abstände betragen 170,6(1) und 170,8(2) pm. Ähnlich wie in **3** ist der N-Si-N-Winkel mit 95,36(7)° im Vergleich zu Ph<sub>2</sub>Si(NHPh)<sub>2</sub> (Si-N-Si: 106,88(9)°)<sup>[85]</sup> aufgrund der chelatisierenden Koordination stark reduziert.

Die Koordinationssphäre von **21** ist verzerrt quadratisch-planar, der kleinste Winkel ist der N-Cr-N-Winkel mit 75,80(6)°. Der C-Cr-C-Winkel beträgt 90,68(7)° und die N-Cr-C-Winkel betragen 96,45(6) bzw. 98,37(6)° für die *cis*-ständigen Atome und 164,3(7)° und 171,43(6)° für die *trans*-ständigen Atome. Die geometrischen Indices  $\tau_4$  und  $\tau_4'$  betragen 0,172 bzw. 0,150 und sind damit etwas niedriger als die von **15**, was eine geringere Verzerrung der quadratisch-planaren Geometrie zeigt. Dies bestätigt auch der Winkel zwischen der N:N:Si:Cr- und C:C:Cr-Ebene mit 16,31(8)°.



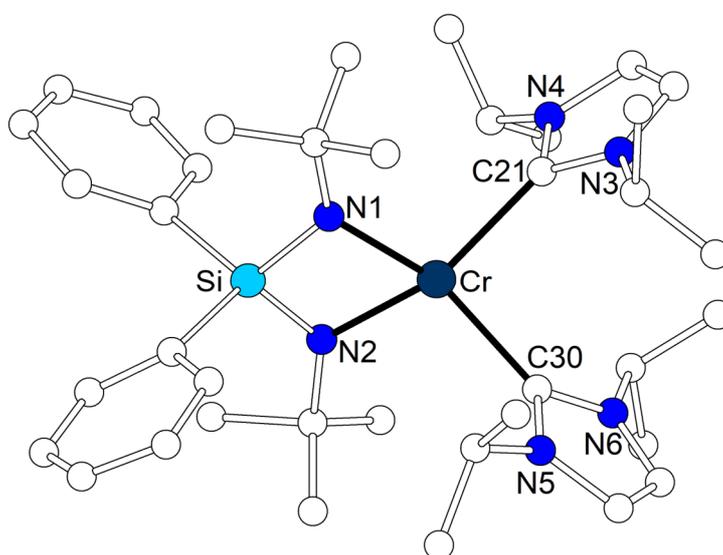
**Abbildung 64.** Molekülstruktur von [Cr{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (**21**) im Kristall. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome nicht dargestellt.

Die Rotation der <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im-Liganden gegenüber der quadratisch-planaren Koordinationsebene wird anhand des Winkels zwischen der C:C:N:N:Cr-Ebene und des Imidazol-2-ylidenrings beschrieben. Er beträgt 53,9(1)° für einen NHC-Liganden und 71,5(1)° für den zweiten NHC-Liganden. Besonders der erste Winkel ist mit einem Unterschied von 30° signifikant größer als es in **15** der Fall war, der zweite ist dagegen in etwa gleich groß. Zurückzuführen sind diese Winkel auf die verschiedenen intermolekularen Wechselwirkungen, da es in **21** keine C-H... $\pi$ -Wechselwirkungen wie in **15** gibt und eventuell auf weitere Packungseffekte der Moleküle in **21** im Kristall, welche auf die siliciumgebundenen Phenylringe und fehlende Kristalllösungsmittelmoleküle zurückzuführen sind.

Bei der Umsetzung von [Cr<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>] mit <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im und Li<sub>2</sub>R<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> (R = Me, Ph) in THF kommt es zum Farbwechsel von violett nach grün. Bei der Aufarbeitung der Lösungen kann nur im Falle für R = Ph ein Produkt in der Form von wenigen grünen Kristallen erhalten werden. Dafür muss das Lösungsmittel nach dem Rühren abdestilliert und anschließend das Rohprodukt mit Hilfe von Toluol extrahiert

werden. Wird die Toluollösung zur Trockene eingengt und das erhaltene Öl für einige Tage stehen gelassen, entstehen wenige, kleine Kristalle von  $[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**22**), welche mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse untersucht wurden. Die Umkristallisation des Produkts durch Überschichten einer Toluollösung mit *n*-Hexan oder direkt aus *n*-Hexan war nicht erfolgreich.

Verbindung **22** kristallisiert in der Form von grünen Plättchen, im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbca*, *Z* = 8. Die Kristallstrukturanalyse hat sehr schlechte Gütefaktoren mit einem  $R_1$ -Wert von 0,0990 (Reflexe mit  $I < 2\sigma(I)$ ) und einem  $wR_2$ -Wert von 0,3064 (alle Reflexe), was auf die geringe Größe und das starke Verwachsen der Kristalle und damit geringen Intensitäten zurückzuführen ist. Die asymmetrische Einheit von **22** enthält ein Molekül  $[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ , welches wiederum aus einem zentralen Chromatom mit einem  $\kappa\text{-N,N}^t\text{-Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2$ - und zwei  $\kappa\text{-C-Pr}_2\text{Im}$ -Liganden besteht (Abbildung 65).



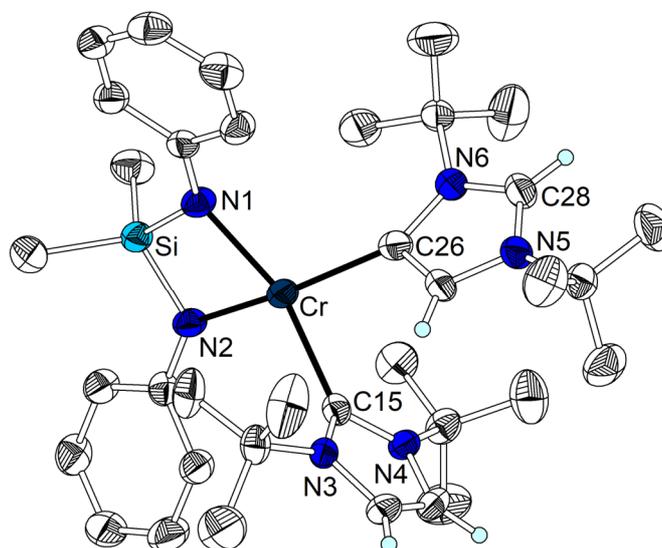
**Abbildung 65.** Molekülstruktur von  $[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**22**) im Kristall. Molekül im Kugel-Stab-Modell und H-Atome nicht dargestellt.

Die Koordinationssphäre des Chromatoms kann als stark verzerrt quadratisch-planar beschrieben werden. Die Parameter  $\tau_4$  und  $\tau_4'$  betragen für diesen Komplex ca. 0,45, was ein signifikant höherer Wert ist als in **15** und **21**. Die stärkere Verzerrung ist auf den sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppe zurückzuführen. Diese starke Verzerrung könnte einen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Verbindung nehmen. Aufgrund des schlechten Datensatzes der Messung wird auf die Diskussion von weiteren Details verzichtet.

Bei der Umsetzung von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  mit  $\text{I}^t\text{Bu}$  in THF tritt, wie vorher beschrieben, keine Reaktion auf, erst wenn bei tiefen Temperaturen  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  zugegeben wird, kommt es zu einer Reaktion und es entsteht eine rote Lösung, wie es bei **15** der Fall ist. Wenige Kristalle des Produkts können nach Abziehen des THF und anschließendem Umkristallisieren aus Toluol gewonnen werden (Schema 32).

Die Kristalle wurden mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse untersucht und dabei zeigt sich, dass es sich bei dem Produkt um  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{t}^i\text{Bu})(\alpha\text{-t}^i\text{Bu})]$  (**23**,  $a = \text{abnormal}$ ) handelt.

Verbindung **23** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ . Die Kristallstruktur ist aus isolierten Komplexmolekülen ohne nennenswerte intermolekulare Wechselwirkung aufgebaut. Der Komplex besteht aus einem zentralen Chromatom, welches wie auch schon bei **15** von einem  $\kappa\text{-N,N}'\text{-Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ -Liganden koordiniert wird. Die Koordination der NHC-Liganden in **23** unterscheidet sich von **12**, **21** und **22**. Ein  $\text{t}^i\text{Bu}$ -Ligand koordiniert über das Kohlenstoffatom zwischen den beiden Stickstoffatomen an das Metallzentrum (C15) und der andere koordiniert über eines der Kohlenstoffatome im Rückgrat (C26). Dieser Koordinationsmodus wird in der Literatur<sup>[144]</sup> als abnormal bezeichnet (Abbildung 66), damit dieser auftreten kann, muss bei der Synthese das Proton des NHC-backbones auf das Carbenkohlenstoffatom übertragen werden.



**Abbildung 66.** Molekülstruktur von  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{t}^i\text{Bu})(\alpha\text{-t}^i\text{Bu})]$  (**23**) im Kristall. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome, welche nicht zum Imidazol-2-ylidenring gehören nicht dargestellt.

Dabei kann das NHC als mesoionisch beschrieben werden<sup>[145]</sup>. Das Kohlenstoffatom C28 trägt die positive Ladung und das koordinierende Kohlenstoffatome C26 die negative Ladung. Diese Art der Koordination tritt bei  $\text{t}^i\text{Bu}$  vergleichsweise häufig auf und wird auf den sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppen zurückgeführt<sup>[144]</sup>. Ein Vergleich der Verteilung von normaler und abnormaler Koordination von Kristallstrukturen der NHC-Metallkomplexe in der CSD-Datenbank<sup>[82]</sup> der in dieser Arbeit diskutierten NHC-Liganden  $\text{t}^i\text{Bu}$ ,  $\text{t}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ , IMes und IDipp zeigt, dass die abnormale Koordination bei  $\text{t}^i\text{Bu}$  signifikant häufiger auftritt als bei allen anderen NHCs (Tabelle 22). Die Cr-N-Abstände in **23** betragen 206,8(2) und 207,3(2) pm und sind damit ca. 3 pm größer als die Cr-N-Abstände in **15**, liegen aber immer noch im erwarteten Bereich für Chrom(II)-komplexe mit vier N-Donorliganden. Die Cr-C-Abstände betragen 217,3(2) und 218,2(2) pm, erstaunlicherweise zeigt sich kein signifikanter

Unterschied zwischen dem normal und abnormal koordinierenden NHC-Liganden. Der einzige in der Literatur beschriebene Komplex mit gleichzeitiger Koordination eines normal bzw. abnormal koordinierten *t*-Bu-Liganden ist [PtMe<sub>2</sub>(*t*-Bu)(*o*-*t*-Bu)], bei welchem ebenfalls ähnliche M-C-Abstände für beide Liganden beobachtet werden (Pt-C<sub>normal</sub>: 205,8(4) pm; Pt-C<sub>abnormal</sub>: 207,4(4) pm)<sup>[146]</sup>. Ebenfalls sind diese Abstände auch etwas länger als die Cr-C-Abstände in **15**, allerdings noch immer vergleichbar mit den Cr-C-Abständen in den NHC-Addukten des Chrom(II)-chlorid<sup>[107][116][117]</sup>.

**Tabelle 22.** Vergleich der in der CSD-Datenbank hinterlegten Strukturen von Metallkomplexen mit NHC-Liganden in Bezug auf normale und abnormale Koordination.

	normal	abnormal	gesamt	Anteil abnormaler Strukturen [%]
<i>t</i> -Bu	188	18	206	8,74
<i>i</i> -Pr <sub>2</sub> Im	298	1	299	0,33
IMes	1517	12	1529	0,78
IDipp	2177	28	2205	1,27

M-C-Abstände in dieser Größenordnung werden für *t*-Bu nur selten beobachtet. Eine Suche in der CSD-Datenbank für alle vierfach koordinierten Metallatome mit mindestens einem normal koordinierenden *t*-Bu-Liganden zeigt einen Median von 204,1 pm (73 Datenpunkte, Unteres Quantil: 198,1 pm, oberes Quantil: 208,3 pm). Beispiele mit M-C-Abständen, welche denen von **23** ähneln sind [AlMe<sub>3</sub>(*t*-Bu)] (Al-C: 216,2(2) pm)<sup>[147]</sup> und [Fe{S-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}(*t*-Bu)] (Fe-C: 215,5(2) pm)<sup>[148]</sup>.

Die Koordination des Silylamidoliganden sorgt, genau wie es für **15** (75,98(6)°) beobachtet wird, für einen geringen N-Cr-N-Winkel von 74,88(7)°. Der C-Cr-C-Winkel beträgt 84,83(9)° und ist deutlich geringer als der C-Cr-C-Winkel in **15** (91,03°). Die N-Cr-C-Winkel betragen 102,03(8)° und 105,57(8)° für die *cis*-ständigen Atome und 156,21(9)° bzw. 161,55(9)° für die *trans*-ständigen Atome. Die Winkel lassen die erwartete quadratisch-planare Geometrie vermuten, was durch die Parameter  $\tau_4$  und  $\tau_4'$ , welche 0,299 und 0,283 betragen, verdeutlicht wird. Die Parameter sind etwas größer als die von **15**, daraus resultiert eine verstärkte Verzerrung der Koordinationsgeometrie, was auch der Winkel zwischen der N:N:Si:Cr- und der C:C:Cr-Ebene von 32,3(1)° deutlich macht. Sowohl die Verzerrung der Koordinationsgeometrie als auch der verringerte C-Cr-C-Winkel im Vergleich zu **15** ist mit dem erhöhten sterischen Anspruch von *t*-Bu zu begründen. Der sterische Anspruch des abnormal koordinierenden *t*-Bu-Liganden ist bezogen auf das koordinierende Kohlenstoffatom zwar geringer als bei dem normal koordinierenden, jedoch kommen sich die Liganden aufgrund der quadratisch-planaren Geometrie sehr nah. Dadurch sorgen die voluminösen *tert*-Butylgruppen für eine Abstoßung,

welche die Liganden aus der quadratisch-planaren Geometrie verdrängt, was an den Abständen der Kohlenstoffatome C15 und C26 zu der N:N:Si:Cr-Ebene mit 76,3(3) pm bzw. 80,4(3) pm zu erkennen ist.

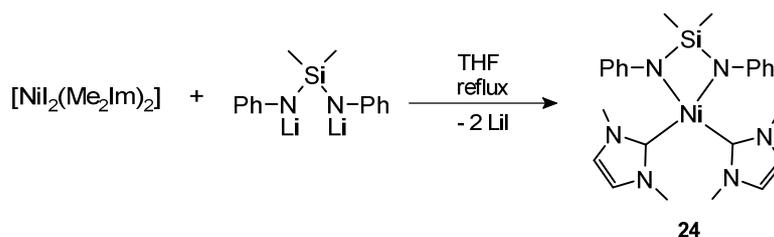
Der Winkel des Imidazol-2-ylidenring und der C:C:N:N:Cr-Ebene beträgt in **23** für den normal koordinierenden NHC-Ligand 87,0(1)° und für den abnormal koordinierenden 49,3(1)°. Die Werte ähneln denen, welche für **21** beobachtet werden. Die leichten Unterschiede lassen sich auf die *tert*-Butylgruppen zurückführen, da diese mehr Platz einnehmen als die *iso*-Propylgruppen in **21**.

Zwischen den Molekülen von **23** wirken anders als bei **15** keine signifikanten C-H... $\pi$ -Wechselwirkungen.

### 4.3 Umsetzung von $[\text{Ni}_2(\text{Me}_2\text{Im})_2]$ mit $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$

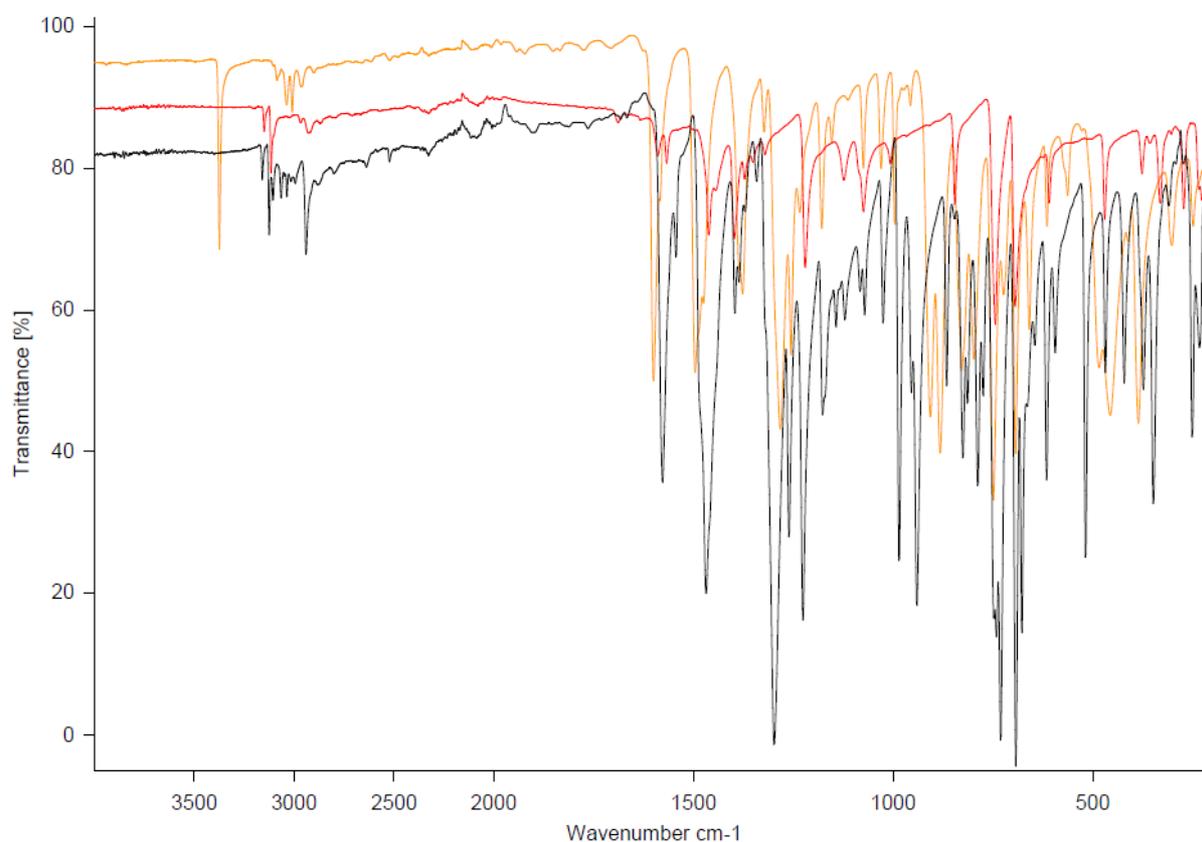
Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **19** zeigen stark verbreiterte Signale des NHC-Liganden. Diese Verbreiterung wurde auf eine gehinderte Rotation der  $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden um die M-C-Bindung zurückgeführt. Da dieses Phänomen mit dem sterischen Anspruch des  $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden zusammenhängt, soll ein Komplex synthetisiert und untersucht werden, welcher ein sterisch weniger anspruchsvolles NHC trägt.

Als Ausgangsstoff dient  $[\text{Ni}_2(\text{Me}_2\text{Im})_2]$ , welcher aus der Umsetzung von  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$  mit geschmolzenem  $\text{Me}_2\text{ImHI}$  bei 160 °C im Vakuum zugänglich ist<sup>[149]</sup>. Der rote Feststoff wird im nächsten Schritt bei -30 °C mit  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  in THF umgesetzt. Nach Auftauen auf RT wird 3 h unter Rückfluss erwärmt, wobei das Produkt in der Form von gelben Kristallen ausfällt, welche abfiltriert und mit THF gewaschen werden (Schema 33). Bei dem Produkt handelt es sich um  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Me}_2\text{Im})_2]$  das mit einer Ausbeute von ca. 75 % erhalten wurde.



**Schema 33.** Darstellung von  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Me}_2\text{Im})_2]$  (**24**) ausgehend von  $[\text{Ni}_2(\text{Me}_2\text{Im})_2]$  und  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ .

Das erhaltene gelbe Produkt wird mittels IR- und NMR-Spektroskopie untersucht. Das IR-Spektrum bestätigt die erfolgreiche Synthese durch die Abwesenheit der NH-Valenzschwingung des verwendeten Silylamins. Außerdem ähnelt der Bereich von 2800 bis 3100  $\text{cm}^{-1}$  von **24** einer Überlagerung des Spektrums von  $[\text{Ni}_2(\text{Me}_2\text{Im})_2]$  und  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  (Abbildung 67).



**Abbildung 67.** IR-Spektrum von  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Me}_2\text{Im})_2]$  (**24**, schwarz),  $[\text{Ni}_2(\text{Me}_2\text{Im})_2]$  (rot) und  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPh})_2$  (orange).

Die NMR-Spektren des Produkts sind weniger kompliziert als die von  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2] \cdot 2$  *o*-Xylol (**19**), was sich anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums erkennen lässt. Die Signale bei 0,29 (Si- $\text{CH}_3$ ); 5,75 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ); 6,16 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ) und 6,64 ppm ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ) lassen sich dem Silylamidoliganden zuordnen. Die Signale bei 3,84 ( $\text{CH}_3$ ) und 6,76 ( $\text{CH}$ ) ppm dagegen dem  $\text{Me}_2\text{Im}$ -Liganden (Abbildung 68). Die Signale weisen eine geringe Breite auf und damit treten keine langsamen dynamischen Effekte auf, welche eine Signalverbreiterung verursachen. Außerdem sind die scharfen Signale und das Verhältnis der Integrale des Silylamidoliganden zu dem  $\text{Me}_2\text{Im}$ -Liganden eine Bestätigung für die vermutete Struktur  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Me}_2\text{Im})_2]$  und ein Hinweis auf eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist ebenfalls unauffällig und zeigt Signale, welche entweder dem Silylamidoliganden (3,73, 119,75, 121,91, 127,78 und 157,57 ppm) oder dem NHC-Liganden (36,59, 117,78, 176,14 ppm) zuordenbar sind (Abbildung 69).

In  $[\text{Ni}_2(\text{Me}_2\text{Im})_2]$  werden für den  $\text{Me}_2\text{Im}$ -Liganden fast die gleichen Verschiebungen gefunden wie in **24**, die maximale Differenz beträgt ca. 4 ppm<sup>[149]</sup>. Im Vergleich zum freien NHC wird eine Verschiebung von ca. 40 ppm beobachtet, was den bisher in dieser Arbeit aufgetretenen Veränderungen entspricht<sup>[150]</sup>.

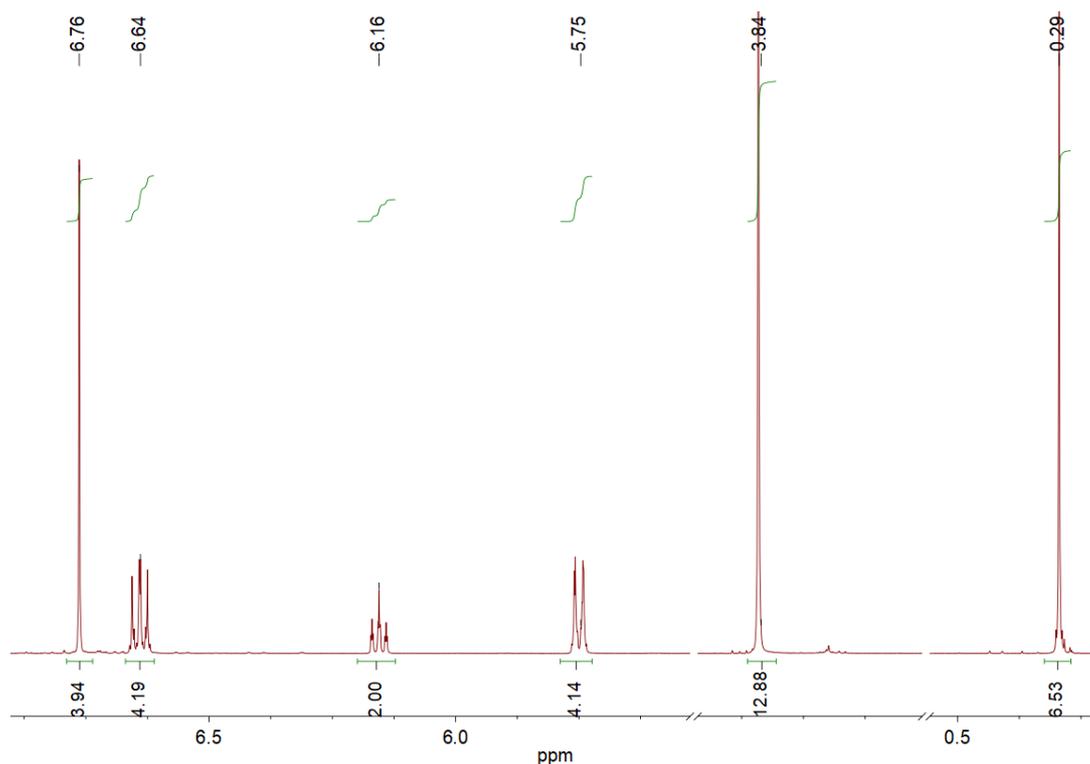


Abbildung 68.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Me}_2\text{Im})_2]$  (**24**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

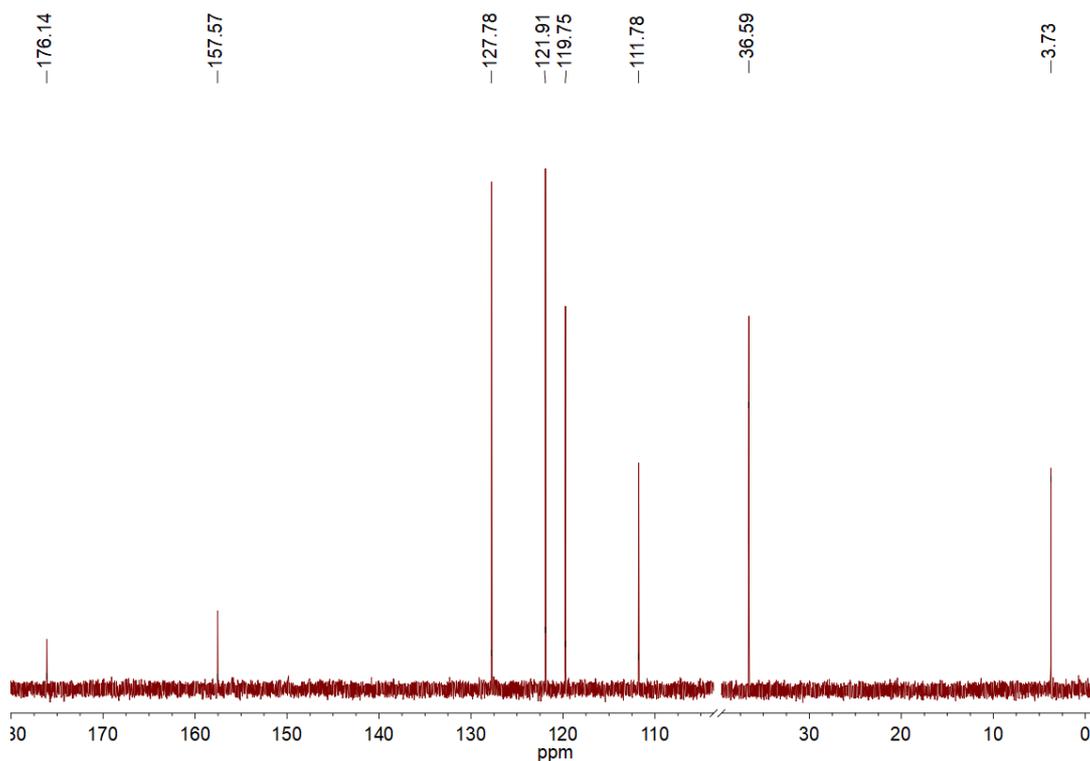


Abbildung 69.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Me}_2\text{Im})_2]$  (**24**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

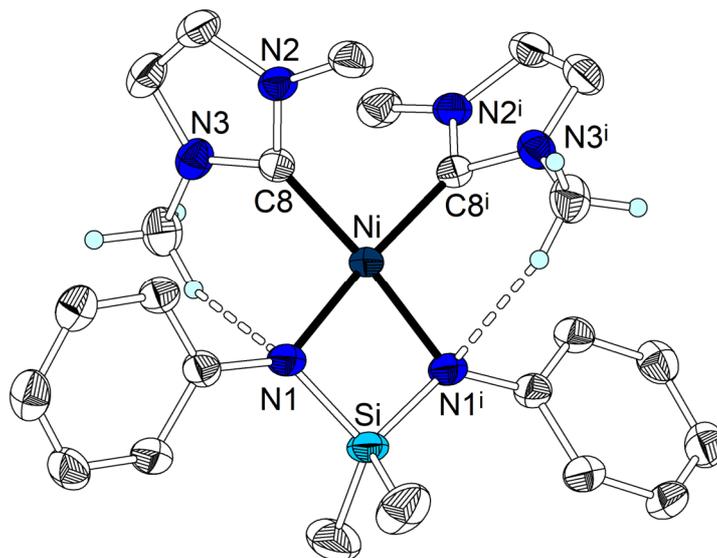
Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 0,65 ppm, welches nah an dem  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal liegt, welches für **19** (2,93 ppm) beobachtet wird.

Einkristalle von Verbindung **24** werden durch die Übersichtung einer THF-Lösung mit *n*-Hexan erhalten. Die Verbindung kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pcca*,

$Z = 4$ . Die asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Molekül  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}\{\text{Me}_2\text{Im}\}_2]$  mit dem Ni- und Si-Atom auf einer kristallografischen zweizähligen Drehachse. Zwischen den Molekülen von **24** wirken  $\text{C-H}\cdots\pi$ -Wasserstoffbrücken.

**24** besteht aus einem zentralen Nickelatom, welches von einem  $\kappa\text{-N,N}'\text{-Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ -Liganden und zwei  $\kappa\text{-C-Me}_2\text{Im}$ -Liganden verzerrt quadratisch-planar koordiniert wird. Der Molekülaufbau gleicht damit dem, welcher für **19** beobachtet wird (Abbildung 70).

Die Ni-N-Abstände betragen  $192,7(2)$  pm und die Ni-C-Abstände  $187,0(2)$  pm. Die Ni-N-Abstände gleichen dabei denen von **19** und die Ni-C-Abstände sind mit ca. 2 pm unwesentlich kürzer. Ebenfalls gleichen die Si-N-Abstände ( $170,6$  pm), der N-Ni-N-Winkel ( $79,64(9)^\circ$ ) und der N-Si-N-Winkel ( $92,7(1)^\circ$ ) denen in **19**. Der auffälligste Unterschied ist, dass die Koordinationssphäre des Ni-Atoms weniger verzerrt ist. Der C-Ni-C-Winkel beträgt  $88,3^\circ$ , welcher ca.  $3^\circ$  kleiner ist als der in **19** ( $91,03(7)^\circ$ ). Die N-Ni-C-Winkel betragen  $96,2(7)^\circ$  und  $173,77(7)^\circ$  und sind damit deutlich näher an den idealen Winkeln von  $90$  bzw.  $180^\circ$ . Das bestätigen auch die Parameter  $\tau_4$  und  $\tau_4'$  mit Werten von  $0,088$ . Außerdem ist der Winkel zwischen der N:N:Si:Ni- und der C:C:Ni-Ebene ebenfalls sehr gering mit  $6,7(1)^\circ$ . Zurückzuführen ist die geringere Verzerrung der Koordinationsgeometrie auf den geringen sterischen Anspruch des  $\text{Me}_2\text{Im}$ -Liganden im Vergleich zum  ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden.



**Abbildung 70.** Molekülstruktur von  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}\{\text{Me}_2\text{Im}\}_2]$  (**24**) im Kristall. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome ohne Beteiligung an H-Brücken (gestrichelte Linie) nicht dargestellt.  $i = -x+1, y, -z+3/2$ .

In **24** beträgt der Winkel zwischen dem Imidazol-2-ylidenring und der C:C:N:Ni-Ebene  $63,3^\circ$ . Der Winkel liegt zwischen den Winkeln, welche für **19** ( $21,6(2)^\circ$  und  $71,8(2)^\circ$ ) beobachtet werden, jedoch näher an dem größeren Winkel. Die Rotation des NHC-Liganden wird durch die intramolekularen  $\text{C-H}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkungen beeinflusst. Diese sind in Abbildung 70 bereits dargestellt und die Parameter sind in Tabelle 23 aufgeführt.

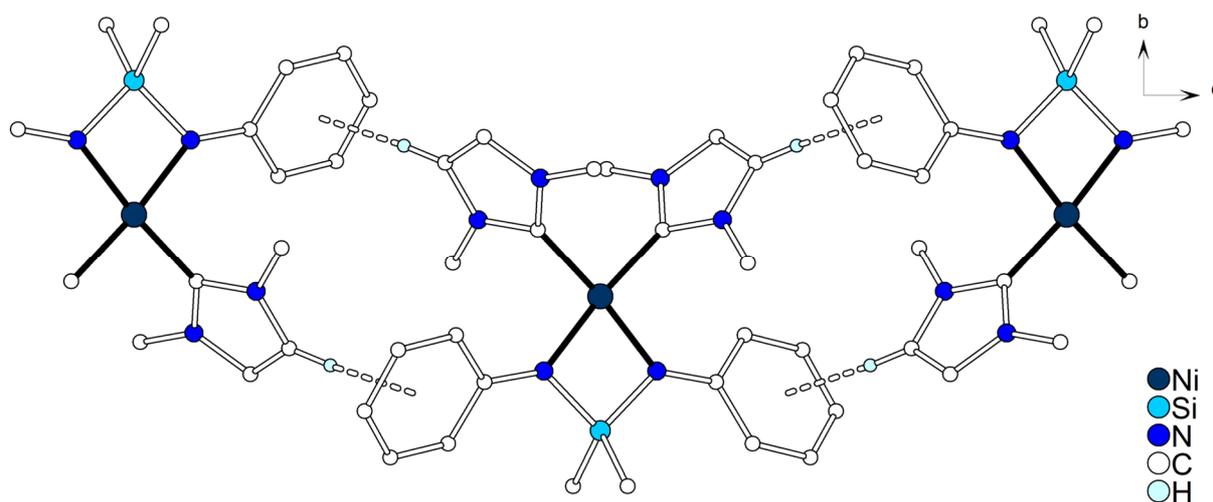
**Tabelle 23.** Parameter der intramolekularen C-H...N-Wasserstoffbrücke von  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Me}_2\text{Im})_2]$  (**24**).

D-H...A	d(D-H) [pm]	d(H...A) [pm]	d(D...A) [pm]	$\angle$ (DHA) [°]
C12-H12C...N1#1	96	258	334,2(3)	136,4

Symmetrieoperator: #1 =  $-x+1, y, -z+3/2$ .

Verglichen mit den Wasserstoffbrücken in **16** – **18** und **20** zeigt sich ein etwas kürzerer Donor-Akzeptor-Abstand von ungefähr 6 pm, aber dafür ein deutlich spitzerer Winkel (ca. 25 – 30°). Daher ist ein Vergleich der Stärke der H-Brücken allein auf Basis der geometrischen Parameter nicht möglich.

Zwischen den Molekülen von **24** wirken C-H... $\pi$ -Wechselwirkungen. Jede Hälfte eines Moleküls bildet zu einem benachbarten Molekül zwei Wasserstoffbrücken, die CH-Gruppe des  $\text{Me}_2\text{Im}$ -Liganden ist der Donor und die Phenylringe der Silylamidoliganden der Akzeptor, dadurch bilden sich lineare Ketten entlang der c-Achse (Abbildung 71).



**Abbildung 71.** C-H... $\pi$ -Wasserstoffbrückennetzwerk von  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Me}_2\text{Im})_2]$  (**24**) im Kristall. Moleküle im Kugel-Stab-Modell und benachbarte Moleküle nur partiell dargestellt. H-Atome, welche nicht an Wasserstoffbrücken (gestrichelte Linie) beteiligt sind, nicht dargestellt.

#### 4.4 Umsetzung von $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$ mit $\text{Pr}_2\text{Im}$ und $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$

Bei den Umsetzungen von Molybdän(II)-acetat mit Lithiumsilyldiamiden, welche von Morgenstern durchgeführt wurden, wird stets ein Erhalt der Metall-Metall-Vierfachbindung beobachtet<sup>[16]</sup>.

In dieser Arbeit wurde festgestellt, dass bei der Umsetzung von Chrom(II)-acetat mit Lithiumsilyldiamiden die Chrom-Chrom-Bindung aufbricht und monomere Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{Cr}\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}]^{2-}$  (R = Me, Ph) erhalten werden.

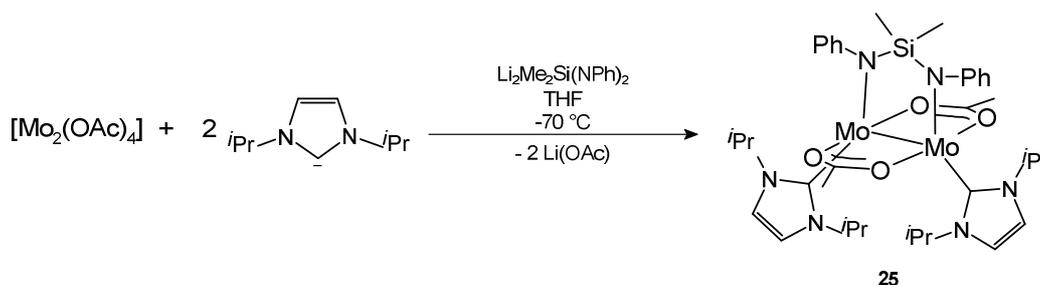
Dass bei Mo(II) die dimere Struktur erhalten bleibt und bei Cr(II) nicht, lässt sich auf die stabilere Mo-Mo-Bindung zurückführen, welche anders als die Cr-Cr-Bindung, wie später diskutiert wird, kaum von den Liganden beeinflusst wird.

Bei der Reaktion von  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$  mit  $\text{Li}_2\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) stellte Morgenstern eine unvollständige Substitution der Acetatliganden fest und es entstehen dimere at-Komplexe der Form  $[\text{Mo}(\text{OAc})_2\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}]_2^{2-}$ . TSAI stellte bei den Untersuchungen zur Verbindung  $[\text{Mo}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2\}]_2$ , welche zwei Molybdänatome mit der geringen Koordinationszahl von 2 enthält, fest, dass dieses Strukturmotiv nur mit dem sterisch anspruchsvollen  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NDipp})_2$ -Liganden stabil ist. Im Falle von weniger voluminösen Silyldiamidoliganden werden dementsprechend Hilfsliganden zur Absättigung der Koordinationssphäre der Mo-Atome benötigt.

Ein vollständiger Austausch der Acetatliganden, kann durch das Verwenden von thioetherfunktionalisierten Silyldiamidoliganden beobachtet werden. Bei diesen Verbindungen übernehmen die zusätzlichen Thioethergruppen die Rolle der Acetationen und sättigen die Molybdänatome koordinativ ab. Ein Vergleich zwischen  $[\text{Ni}\{\text{R}_2\text{Si}(\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{SR}')_2\}]_2$  und  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  zeigt, dass zusätzliche Hilfsliganden wie NHCs genau wie die Thioethergruppen in der Lage sind das Nickelatom koordinativ abzusättigen. In beiden Fällen werden einkernige quadratisch-planare Komplexe gebildet.

Es wurden bisher keine Umsetzungen von Molybdän(II)-acetat mit  $\text{Li}_2\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  in der Gegenwart von Hilfsliganden durchgeführt. Übernimmt der Hilfsligand die Rolle der zusätzliche Thioethergruppen in  $[\text{Mo}\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{SR}')_2\}]_2$  entstehen Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{Mo}_2\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2(\text{NHC})_4]$ .

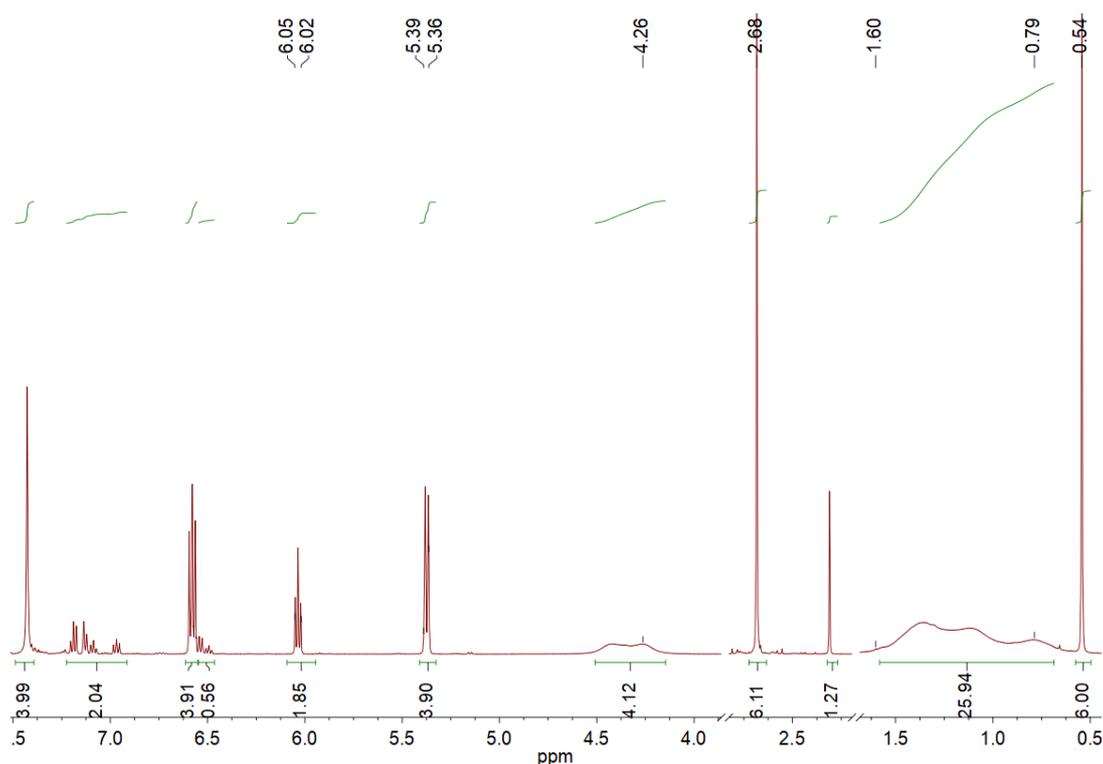
Bei der Umsetzung von Molybdän(II)-acetat mit  $\text{Pr}_2\text{Im}$  löst sich das gelbe  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$  auf und ein rotfarbenes Zwischenprodukt fällt allmählich aus. Bei der Umsetzung mit  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  findet eine Reaktion erst bei dem Aufwärmen der Lösung von bis  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  auf RT statt, was durch eine Verfärbung von rot nach grün zu erkennen ist. Nach dem Rühren über Nacht wird das THF im Vakuum entfernt und anschließend das Produkt  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**25**) mit heißem Toluol extrahiert und dadurch von  $\text{Li}(\text{OAc})$  abgetrennt. Beim Abkühlen der Toluollösung fällt das Produkt in der Form von grünen rot-schimmernden Einkristalle aus, welche abfiltriert und mit Toluol gewaschen werden (Schema 34). Die Ausbeute beträgt ca. 65%.



**Schema 34.** Darstellung von  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2] \cdot 0,5 \text{ Toluol}$  (**25**) ausgehend von  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$ ,  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  und  $\text{Pr}_2\text{Im}$ .

Wie es schon bei der Umsetzung von Molybdän(II)-acetat mit  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  ohne zusätzlichen Hilfsliganden der Fall war, kommt es auch hier zu einem unvollständigen Austausch von zwei Acetatliganden gegen einen Silylamido- und zwei NHC-Liganden. **25** wird auch erhalten, wenn die Synthese mit der doppelten Menge des NHC-Liganden und des Lithiumsilylamids durchgeführt wird. Damit gibt es einige Parallelen zwischen der Umsetzung von Molybdän(II)- und Chrom(II)-acetat mit  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  ohne bzw. mit NHC-Liganden. Beide bilden ohne Hilfsliganden at-Komplexe der Form  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$  bzw.  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$  und durch die Verwendung von  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  als Hilfsligand wird ein Silylamidoligand in beiden Komplexen durch zwei NHC-Liganden ausgetauscht und es bilden sich die neutralen Komplexe  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(i\text{Pr}_2\text{Im})]$  und  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ .

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **25** zeigt Ähnlichkeiten zu dem von  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(i\text{Pr}_2\text{Im})] \cdot 2 o\text{-Xylol}$  (**19**), denn neben scharfen Signalen, welche dem Silylamidoliganden (0,54 ppm, 5,37 bis 6,58 ppm) bzw. den Acetatliganden (2,68 ppm) zu geordnet werden können, gibt es ebenfalls sehr breite Signale, welche dem  $i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden zugeordnet werden können. Die Signale der  $\text{CH}_3$ -Gruppe der *iso*-Propylreste finden sich bei 0,7 bis 1,5 ppm und die der  $\text{CH}$ -Gruppe bei 4,2 bis 4,5 ppm (Abbildung 72).

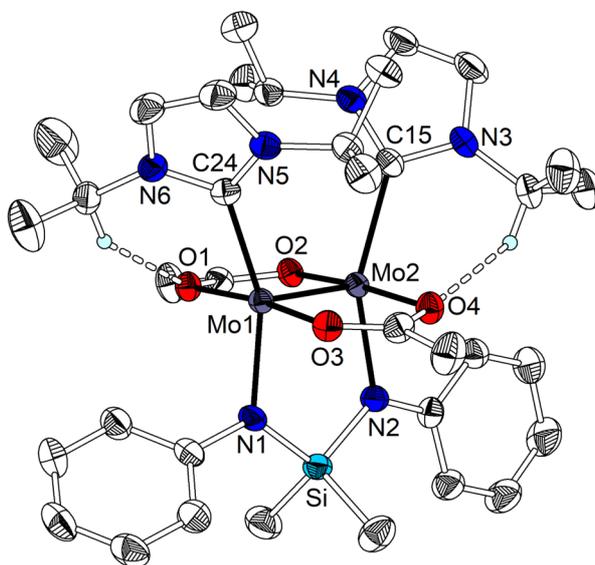


**Abbildung 72.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(i\text{Pr}_2\text{Im})] \cdot 0,5 \text{ Toluol}$  (**25**) in  $\text{THF-D}_8$ .

Die normalerweise beobachtete Verschiebung der Signale des NHC-Liganden nach tiefem Feld tritt hier nicht auf. Die Verschiebung der  $\text{CH}$ -Gruppe des  $i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Rückgrats entspricht der, welche für das freie NHC beobachtet wird<sup>[111]</sup>. Die Breite der Signale lässt sich genau wie bei **19** auf eine gehinderte Rotation des NHC-Liganden um die  $\text{M-C}$ -Bindung zurückführen oder aufgrund der fehlenden Verschiebung im Vergleich zu dem freien NHC auf eine Dissoziation des Liganden vom Komplex.

Um detaillierte Informationen über die Struktur zu erhalten werden die Einkristalle, welche direkt bei der Synthese von **25** anfallen, mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse untersucht. Der Komplex kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ . Die Kristallstruktur besteht aus isolierten Molekülen von  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  ohne signifikante intermolekulare Wechselwirkungen und einem halben Molekül Toluol pro Komplexeinheit. Die Molekülstruktur von **25** besteht aus einem  $\text{Mo}_2$ -Kern mit Molybdän-Molybdän-Vierfachbindung. Die Molybdänatome werden  $\mu$ -verbrückend von zwei Acetatliganden und einem Silylamidoliganden koordiniert. Außerdem koordiniert an jedes Molybdänatom ein  $\text{Pr}_2\text{Im}$ -Ligand (Abbildung 73). Damit bilden sich ähnlich wie für **6** und **7** beobachtet Schaufelradkomplexe.

Der  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ -Ligand koordiniert auf die gleiche Weise, wie es in den von Morgenstern beschriebene at-Komplexen  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2\{\text{R}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$ <sup>[16]</sup> in einem  $\mu$ - $\kappa$ -N,N'-Koordinationsmodus.



**Abbildung 73.** Molekülstruktur von  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2] \cdot 0,5$  Toluol (**25**) im Kristall. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome ohne Beteiligung an H-Brücken (gestrichelte Linie) nicht dargestellt.

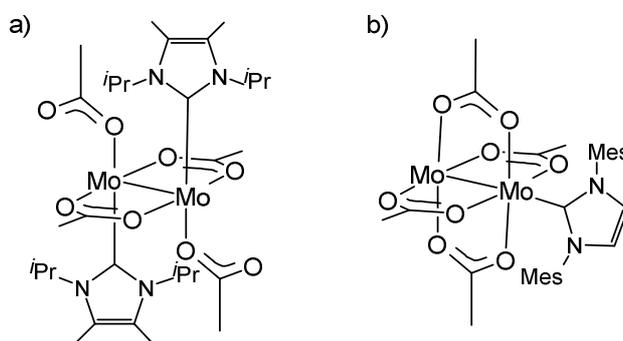
Die Mo-O-Abstände betragen 211,5(2) bis 212,7(2) pm. Diese Werte entsprechen den erwarteten Werten für Mo-O<sub>Acetat</sub>-Abstände, welche für dimere Molybdän(II)-komplexe mit vierfach koordinierten Molybdänatomen mit mindestens einem  $\mu$ -verbrückend koordinierenden Acetatliganden gefunden werden. Eine Suche in der CSD-Datenbank<sup>[82]</sup> zeigt einen Median von 211,2 pm (101 Datenpunkte, unteres Quantil: 210,3 pm, oberes Quantil: 212,3 pm). Diese Werte zeigen ebenfalls die geringe Streuung der Mo-O-Abstände in diesen Komplexen. In  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$  wird mit 213,8(2) pm ein ähnlicher Abstand beobachtet<sup>[16]</sup>.

Die Mo-N-Abstände betragen 210,7(2) pm und 214,4(2) pm und sind damit etwas verkürzt im Vergleich zu  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$  (Mo-N: 216,1(3) – 219,6(3) pm), gleichen jedoch den Mo-N-Abständen in den Molybdän(II)-komplexen mit thioetherfunktionalisierten Silyldiamidoliganden

$[\text{Mo}_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-SMe})_2\}_2]$  (Mo-N: 212,9(2) – 213,0(2) pm) und  $[\text{Mo}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-SPh})_2\}_2]$  (Mo-N: 213,7(3) – 214,0(3) pm)<sup>[16]</sup>.

Die Mo-C-Abstände betragen 226,6(2) und 227,9(2) pm und gleichen damit denen, welche für  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4(\text{iPr}_2\text{ImMe}_2)_2]$  (Mo-C: 225,4(2) pm) beobachtet werden<sup>[151]</sup>. Bei diesem Komplex besetzen die NHC-Liganden wie bei **25** eine äquatoriale Koordinationsstelle (Schema 35). Im Gegensatz dazu zeigt ein NHC-Ligand in apikaler Position deutlich größere Mo-C-Abstände, wie es in  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4(\text{IMes})]$  (Schema 35) mit Mo-C-Abständen von 256,2(4) bis 257,6(4) pm zu erkennen ist<sup>[151]</sup>.

Die Si-N-Abstände betragen 170,9(2) und 171,6(2) pm und zeigen trotz anderem Koordinationsmodus des Liganden keinen auffälligen Unterschied zu den Si-N-Abständen, welche in **1** (170,9(3) – 171,9(3) pm), **5** (171,4(2) – 172,3(2) pm) und **15** bis **20** (170,8(2) – 172,8(2) pm) beobachtet werden.



**Schema 35.** Strukturformeln von a)  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4(\text{iPr}_2\text{ImMe}_2)_2]$  und b)  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4(\text{IMes})]$ .

Der Mo-Mo-Abstand in **25** beträgt 210,20(2) pm und ist damit fast identisch mit dem Mo-Mo-Abstand, welcher für  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$  (Mo-Mo: 209,34(8) pm)<sup>[152]</sup> und  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]^{2-}$  (Mo-Mo: 208,45(5) pm) beobachtet wurde. Damit zeigt sich, dass der Mo-Mo-Abstand weniger stark von der Koordinationssphäre abhängt als es für Chrom-Chrom-Bindungen in Chrom(II)-verbindungen der Fall ist.

Der N-Si-N-Winkel in **25** ist mit 104,4(1)° deutlich größer als es bisher in den Komplexen dieser Arbeit beobachtet wurde. Dies lässt sich auf den Koordinationsmodus des Liganden zurückführen, welcher in **25**  $\mu\text{-}\kappa\text{-}N,N'$ -verbrückend und in den anderen Komplexen  $\kappa\text{-}N,N'$ -chelatisierend ist. Vergleichbare N-Si-N-Winkel werden auch in  $[\text{Cu}_8\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$  (106,6(1)°)<sup>[36]</sup>,  $[\text{Cu}_8\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$  (106,8(2)° – 107,1(2)°)<sup>[36]</sup> und  $[\text{Mo}_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_4]$  (101,5(2)° – 107,2(2)°)<sup>[47]</sup> gefunden.

Die Koordinationsgeometrie von **25** ist genau wie in  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$  quadratisch-planar, weist aber eine starke Verzerrung auf. Die O-Mo-O-Winkel sind mit 173,95(6)° und 173,73(6)° nah an dem erwarteten Winkel von 180°, wohin gegen die N-Mo-C-Winkel mit 151,42(8)° und 147,01(8)° spitzer sind. Die Verringerung des Winkels lässt sich auf den Abstand der Donoratome untereinander zurückführen. Der Mo-Mo-Abstand ist mit 210,1(1) pm nur ca. 10 pm kleiner als der Abstand der beiden Sauerstoffatome eines Acetatliganden mit ca. 220 pm, dadurch ist eine nahezu lineare Koordination möglich. Die Abstände der beiden Stickstoffatome des Silylamidoliganden sind mit ca. 270 pm bereits

60 pm größer als der Mo-Mo-Abstand und mit einem Wert von ca. 385 pm ist der Abstand der beiden koordinierenden Kohlenstoffatome der *i*-Pr<sub>2</sub>Im-Liganden über 170 pm größer als der Mo-Mo-Abstand. Diese großen Abstände sind der Grund für einen spitzeren N-Mo-C-Winkel und sorgen so für die Verzerrung der linearen Koordination. Der große Abstand der beiden Kohlenstoffatome der NHC-Liganden lässt sich mit dem sterischen Anspruch der *N*-gebundenen *iso*-Propylgruppen erklären. Die O-Mo-N- und O-Mo-C-Winkel reichen von 85,85(7)° bis 89,00(7)° bzw. 87,73(7)° bis 96,16(7)° deutlich näher an dem idealen Wert von 90°.

Um die Orientierung des NHC-Liganden zu beschreiben sollen verschiedene Winkel betrachtet werden. Der Mo-Mo-C-Winkel beschreibt, wie stark der NHC-Ligand verkippt ist, wenn er 90° beträgt besetzt der Ligand die ideale äquatoriale Position und bei 180° die apikale Position. In **25** betragen die Mo-Mo-C-Winkel 111,22(6)° und 113,33(6)°, das heißt die Liganden sind leicht wegrotiert von der äquatorialen Position.

Der Winkel zwischen den Imidazol-2-ylidenringen und dem Mo-Mo-Vektor beschreibt die Drehung des NHC-Liganden. Werte von 0° bedeuten dabei, dass der NHC-Ligand parallel zum Mo-Mo-Vektor steht und 90°, dass er senkrecht Mo-Mo-Vektor bzw. parallel zu dem O-Mo-O-Vektor steht. In **25** werden Werte von 31,3° und 39,0(1)° für die NHC-Liganden beobachtet. Diese Winkel zeigen also, dass die NHC-Liganden zwischen dem Mo-Mo- und dem O-Mo-O-Vektor positioniert sind. Die Rotation der NHC-Liganden lässt sich neben den sterisch anspruchsvollen *iso*-Propylgruppen auch auf C-H...O-Wasserstoffbrücken zurückführen, welche bereits in Abbildung 73 eingezeichnet sind. Die Daten dieser Wechselwirkung sind in Tabelle 24 aufgeführt. Die Donor-Akzeptor-Abstände sind am äußeren Rand für C-O-Abstände, welche noch als Wasserstoffbrücken angesehen werden.

**Tabelle 24.** Parameter der intramolekularen C-H...O-Wasserstoffbrücke von [Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(*i*-Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] · 0,5 Toluol (**25**).

D-H...A	d(D-H) [pm]	d(H...A) [pm]	d(D...A) [pm]	∠ (DHA) [°]
C18-H18...O4	98	245	319,9(3)	133,5
C30-H30...O1	98	230	316,3(3)	146,8

Symmetrieoperator: #1: -x+1, y, -z+3/2.

## 4.5 Fazit

Ergebnisteil III zeigt, dass sterisch wenig anspruchsvolle NHCs wie Me<sub>2</sub>Im oder <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im geeignete Hilfsliganden zur Synthese von Silyldiamidokomplexen der zweiwertigen 3d-Metalle darstellen.

Dabei wird, im Vergleich zu den Komplexen in Ergebnisteil I, einer der Silylamidoliganden durch zwei NHC-Liganden substituiert und es werden die erwarteten Verbindungen der Zusammensetzung [M{R<sub>2</sub>Si(NR')<sub>2</sub>}(NHC)<sub>2</sub>], welche weniger luftempfindlich sind, erhalten. Durch die einfache Synthese und Aufarbeitung der Komplexe war es ebenfalls möglich eine Vielzahl an Verbindungen mit verschiedenen Metallzentren zu synthetisieren.

Durch die Variation der Silylamidoliganden und NHC-Liganden konnte ebenfalls gezeigt werden, dass sich strukturelle und elektronische Eigenschaften beeinflussen lassen.

So zeigt [Cr{Ph<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (**22**) beispielsweise eine geringere Luftempfindlichkeit als [Cr{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (**15**) und [Ni{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(Me<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (**24**, gelb) eine andere Farbe als [Ni{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (**19**, rot).

Um weitere Erkenntnisse über die chemischen Eigenschaften der Verbindungen zu erhalten, sollten die Reaktivitäten gegenüber anderen Neutralliganden wie Phosphanen oder auch gegenüber milden Oxidationsmitteln überprüft werden.

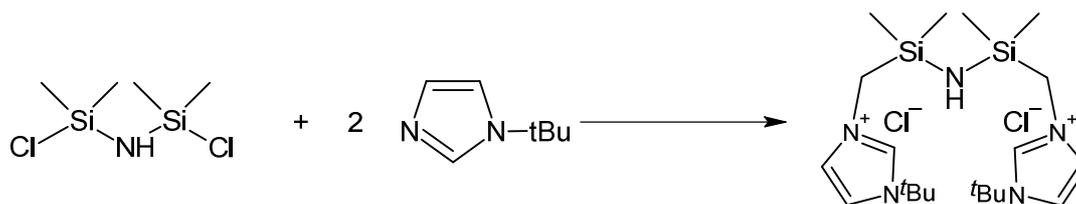
Bei der Umsetzung von Molybdän(II)-acetat mit Li<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub> und <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im entsteht nicht, wie erwartet, ein Komplex der Zusammensetzung [Mo<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>4</sub>], sondern es wird [Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (**25**) erhalten. Dementsprechend übernimmt das NHC nicht die Rolle der Thioethergruppen in den Komplexen der Form [Mo<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o-SR)<sub>2</sub>}]<sup>[76]</sup>, sondern es wird, ähnlich zu dem Vergleich der Komplexe [M{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}]<sup>2-</sup> und [M{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>], ein Silyldiamidoligand des Komplexes [Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}]<sup>2-</sup> durch zwei NHC-Liganden ausgetauscht. Zurückgeführt werden kann dieses Phänomen eventuell auf den zu hohen sterischen Anspruch des NHC-Liganden. Durch Substitution von <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im mit Me<sub>2</sub>Im könnte diese Vermutung eventuell überprüft werden.

## 5. Ergebnisteil IV: Synthese und Charakterisierung eines NHC-funktionalisierten Silyldiamins

Ergebnisteil III zeigt, dass NHCs gute Hilfsliganden bei der Synthese von Komplexen mit Silyldiamidoliganden sind. Ob difunktionelle Silylamidoliganden existieren, welche NHC-Funktionen besitzen, wurde bisher nicht untersucht. In der Literatur wurden bereits symmetrische difunktionelle Silylamidoliganden mit zusätzlichen *N*-, *O*- und *S*-Donorgruppen in den Seitenketten der Stickstoffatome beschrieben<sup>[5][43][44][3]</sup>. Ebenfalls wurden von LIEBING Untersuchungen zur Synthese eines funktionalisierten Silyldiamins mit *P*-Donorfunktion durchgeführt, bei welchen bisher immer Umlagerungen zu unerwünschten Nebenprodukten stattfanden.

Durch die Funktionalisierung werden die Silyldiamidoliganden von zweizähligen zu vierzähligen Liganden, wodurch ein stärkerer Chelateffekt bei der Koordination auftritt und sich damit thermisch stabilere Komplexe mit diesen Liganden bilden sollten.

2020 fanden die ersten Untersuchungen zu NHC-funktionalisierten Silylamidoliganden statt. Der Imidazoliumpräkursor wurde, ausgehend von einem chlormethylsubstituierten Disilylamin durch Umsetzen mit verschiedenen Imidazolderivaten gewonnen<sup>[54]</sup> (Schema 36).

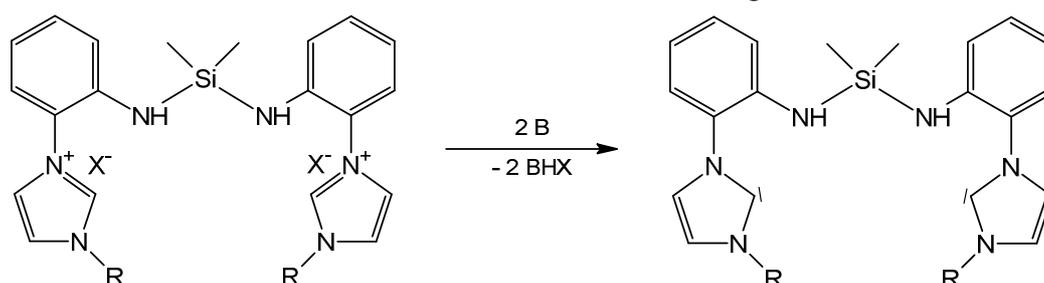


**Schema 36.** Synthese von  $\text{HN}\{\text{Si}(\text{Me}_2)(\text{CH}_2\text{Im}^t\text{Bu})\}_2\text{Cl}_2$  ausgehend von  $\text{HN}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$  und  $\text{Im}^t\text{Bu}$ <sup>[54]</sup>.

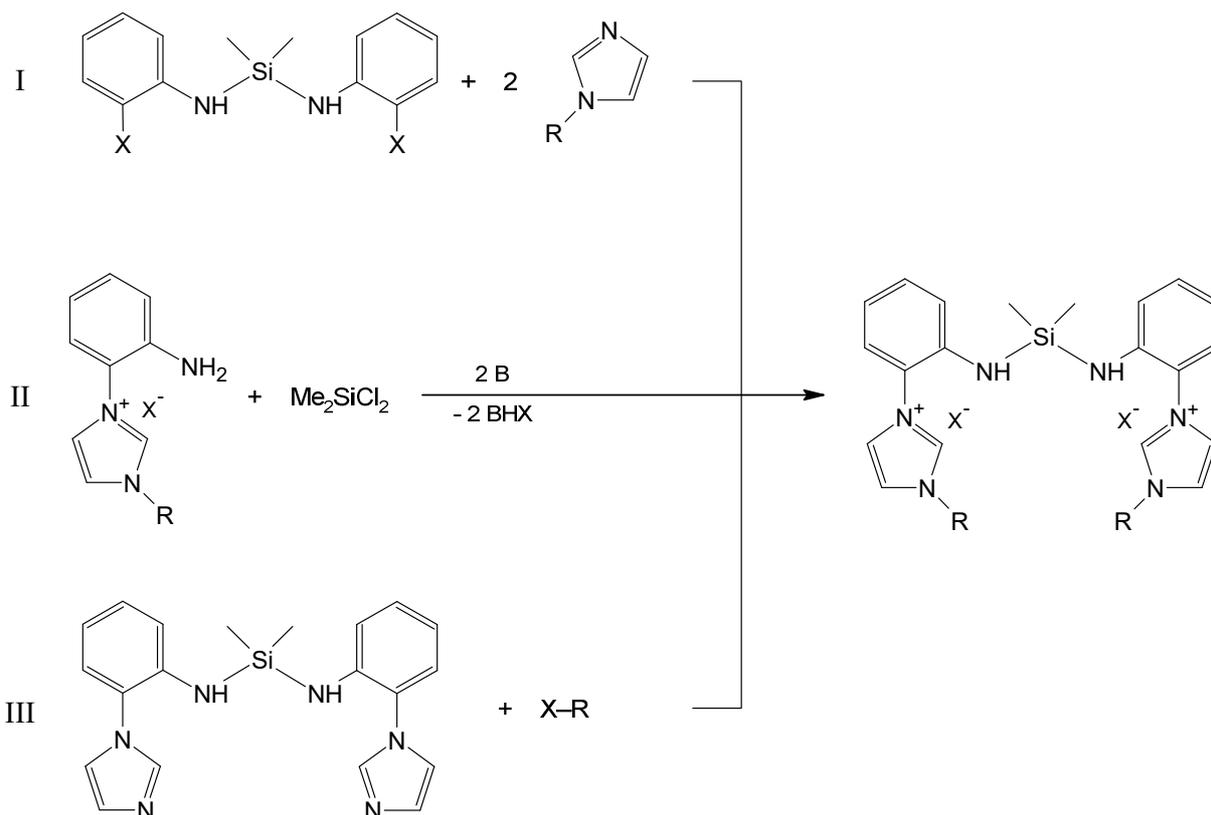
Zuerst wird demnach ein imidazoliumfunktionalisiertes Silylamin benötigt, welches durch Deprotonierung in ein NHC-funktionalisiertes überführt werden kann (Schema 37).

Die Synthese eines solches Präkursors kann über verschiedene Varianten verfolgen, welche in Schema 38 dargestellt sind.

Die erste Synthesestrategie beruht auf der Kopplung eines Imidazolrings an die Seitenkette des Silylamins und beruht auf einem ähnlichen Verfahren, welches DIAS et al. entwickelte<sup>[54]</sup>. Bei dieser Variante werden als Ausgangsstoffe entweder aliphatische oder arylische Amine mit Halogensubstituenten in der Seitenkette des Kohlenstoffrests benötigt.

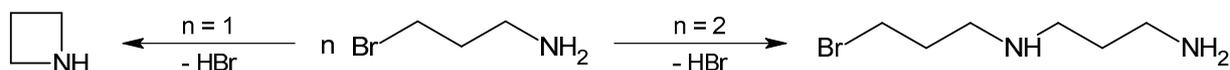


**Schema 37.** Synthese eines NHC-funktionalisierten Silyldiamins (B = Base).



**Schema 38.** Verschiedene Varianten zur Synthese eines imidazoliumfunktionalisierten Silyldiamins.

Die aliphatischen Amine zeigen eine Vielzahl an Nebenreaktionen, da die nucleophile Aminogruppe mit den Halogengruppen reagieren kann und so intramolekular Ringschlüsse oder intermolekulare Oligomerisierung bis hin zu Polymerisierungen auftreten können (Schema 39).

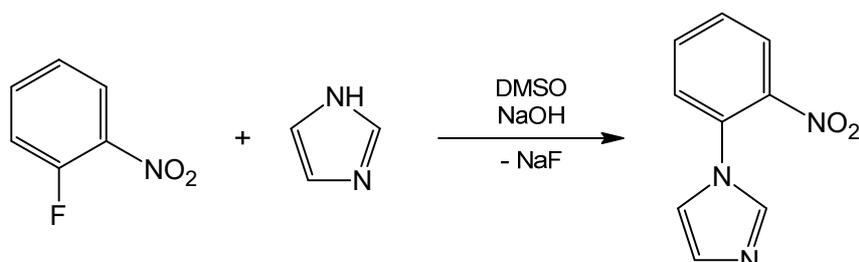


**Schema 39.** Reaktionen aliphatischer Amine mit zusätzlicher Halogengruppe.

Aufgrund des ionischen Charakters der Edukte und Produkte in Variante II, besitzen diese ein ähnliches Lösungsverhalten, was die Aufarbeitung sehr erschweren würde. Hinzukommt, dass Silylamine nur in aprotischen Lösungsmitteln unbegrenzt haltbar sind und mit vielen protischen Lösungsmitteln wie Alkoholen oder Wasser Reaktionen eingehen. Die verwendbaren Lösungsmittel würden sich demnach auf wenige Beispiele wie Acetonitril oder Pyridin beschränken.

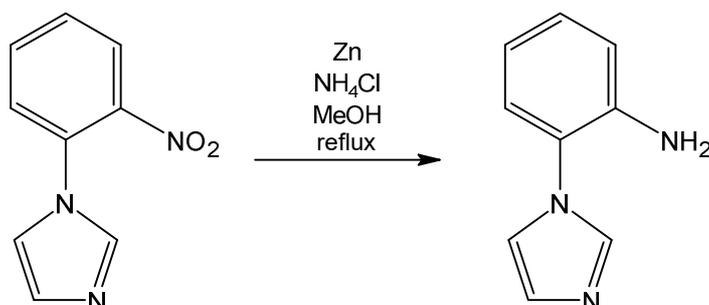
## 5.1 Synthese eines imidazolfunktionalisierten Silyldiamins

Ein potentieller und bereits beschriebener Ausgangsstoff für die Synthese eines imidazolfunktionalisierten Silyldiamins nach Variante III ist 2-Aminophenylimidazol, welches ausgehend von 2-Nitrophenylimidazol synthetisiert werden kann. 2-Nitrophenylimidazol wird entsprechen der Literatur aus 2-Fluornitrobenzol, Imidazol und Natriumhydroxid in DMSO hergestellt (Schema 40)<sup>[153]</sup>.



**Schema 40.** Synthese von 2-Nitrophenylimidazol ausgehend von Fluornitrobenzol, Imidazol und NaOH in DMSO.

Die bisher in der Literatur beschriebene Synthese von 2-Aminophenylimidazol, bei welcher Eisenpulver als Reduktionsmittel genutzt wird, konnte in dieser Arbeit nicht reproduziert werden<sup>[154]</sup>. Bei den Umsetzungen wurden entweder Gemische aus Produkt und Edukt gewonnen, welche zu größeren Teilen aus Edukt bestanden oder es wurde nur der Ausgangsstoff zurückgewonnen. Da diese Methode nicht befriedigend ist wurde auf eine zweite Methode zurückgegriffen. Die Synthese wird analog zu der Reduktion von 2-Nitrophenyl-*iso*-propylimidazoliumiodid mit Zink und Ammoniumchlorid in Methanol durchgeführt (Schema 41)<sup>[155]</sup>.



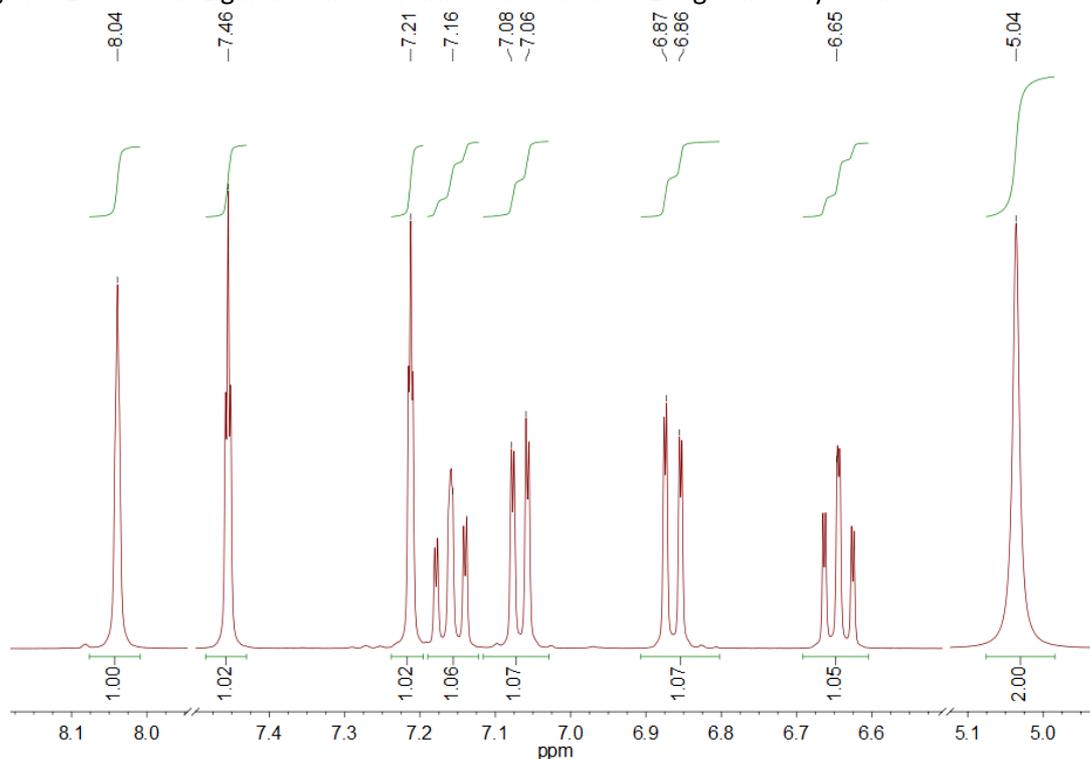
**Schema 41.** Reduktion von 2-Nitrophenylimidazol mit Zink und Ammoniumchlorid.

Nach dem Erwärmen eines Gemischs von 2-Nitrophenylimidazol, Ammoniumchlorid und Zink in Methanol für 3 h werden die unlöslichen Bestandteile abfiltriert und das Methanol abdestilliert. Dadurch wird ein leicht gelbliches Pulver erhalten, bei welchem es sich das Zinkchlorid-Addukt des 2-Aminophenylimidazols  $[\text{ZnCl}_2(\text{ImH-C}_6\text{H}_4\text{-o-NH}_2)_2]$  handelt.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von  $[\text{ZnCl}_2(\text{ImH-C}_6\text{H}_4\text{-o-NH}_2)_2]$  zeigt alle erwarteten Signale beginnend mit dem Signal der NH<sub>2</sub>-Gruppe bei 5,04 ppm, den Signalen der phenylengebundenen Protonen bei 6,65 bis 7,16 ppm und den Signalen der Protonen des Imidazolrings bei 7,21 ppm, 7,46 ppm und 8,04 ppm. Die

Integrale dieser Signale stimmen auch mit der Strukturformel des 2-Aminophenylimidazols überein (Abbildung 74).

Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass die Signale stark Tieffeld verschoben sind<sup>[154]</sup>. Besonders stark ist die Verschiebung mit 1,3 ppm bei dem Signal der NH<sub>2</sub>-Gruppe. Die zweitstärkste Verschiebung wird bei dem Signal der N-CH-N-Gruppe beobachtet mit 0,5 ppm. [ZnCl<sub>2</sub>(ImH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o-NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] löst sich im Vergleich zum freien Liganden nicht in Chloroform oder in Essigsäureethylester.



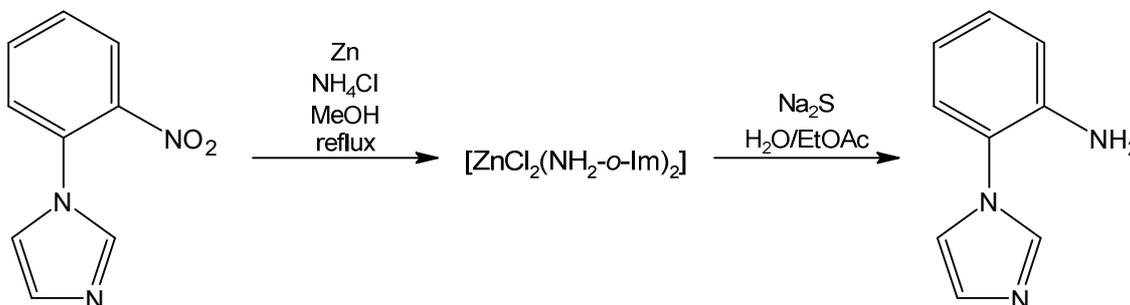
**Abbildung 74.** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Produkts der Reduktion von 2-Nitrophenylimidazol mit Zink und Ammoniumchlorid in Methanol in Methanol-D<sub>3</sub>.

Um zu bestätigen, dass es sich bei dem Produkt um [ZnCl<sub>2</sub>(ImH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o-NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] handelt, wurde ein kleiner Teil des Produkts mit konzentrierter Salpetersäure aufgeschlossen. Die so erhaltene Lösung zeigte sowohl einen positiven Zink- (Nachweisreagenz: Kaliumhexacyanoferrat(III)) als auch Chloridnachweis (Nachweisreagenz: Silbernitrat)<sup>[156]</sup>.

Um die genaue Menge an Chloridionen im Produkt zu bestimmen, wurden 923,5 mg des Produkts mit aufgeschlossen und anschließend der Chloridgehalt nach Mohr bestimmt<sup>[157]</sup>. Der Gehalt an Chloridionen beträgt 4,3 mmol, während 4,06 mmol erwartet werden. Der erwartete und bestimmte Wert ist nah genug aneinander, um von der Formel für weitere Syntheseschritte auszugehen.

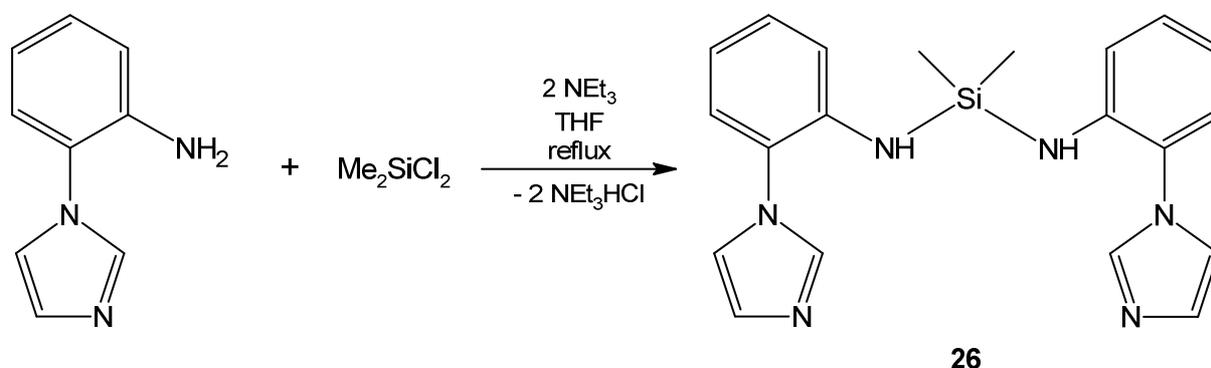
Um den Komplex aufzuschließen, ohne das gebundene Amin chemisch zu modifizieren, wird der Komplex in einer Wasser-Essigsäureethylester-Mischung suspendiert und anschließend mit einem Überschuss an Natriumsulfidlösung versetzt. Bei dieser Umsetzung fällt Zinksulfid aus und das freiwerdende Amin geht in die Essigsäureethylesterphase über. Nach mehrmaligem Extrahieren der wässrigen Phase mit Essigsäureethylester, werden die kombinierten organischen Phasen mit

Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel entfernt, wodurch  $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-o-ImH}$  erhalten wird. Demnach findet die Synthese nicht nach Schema 41 sondern entsprechend von Schema 42 statt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des erhaltenen Produkts spricht mit den bereits publizierten Spektren überein<sup>[154]</sup>.



**Schema 42.** Mehrstufige Synthese von 2-Aminophenylimidazol ausgehend von 2-Nitrophenylimidazol, Zink und Ammoniumchlorid und anschließender Umsetzung mit Natriumsulfid.

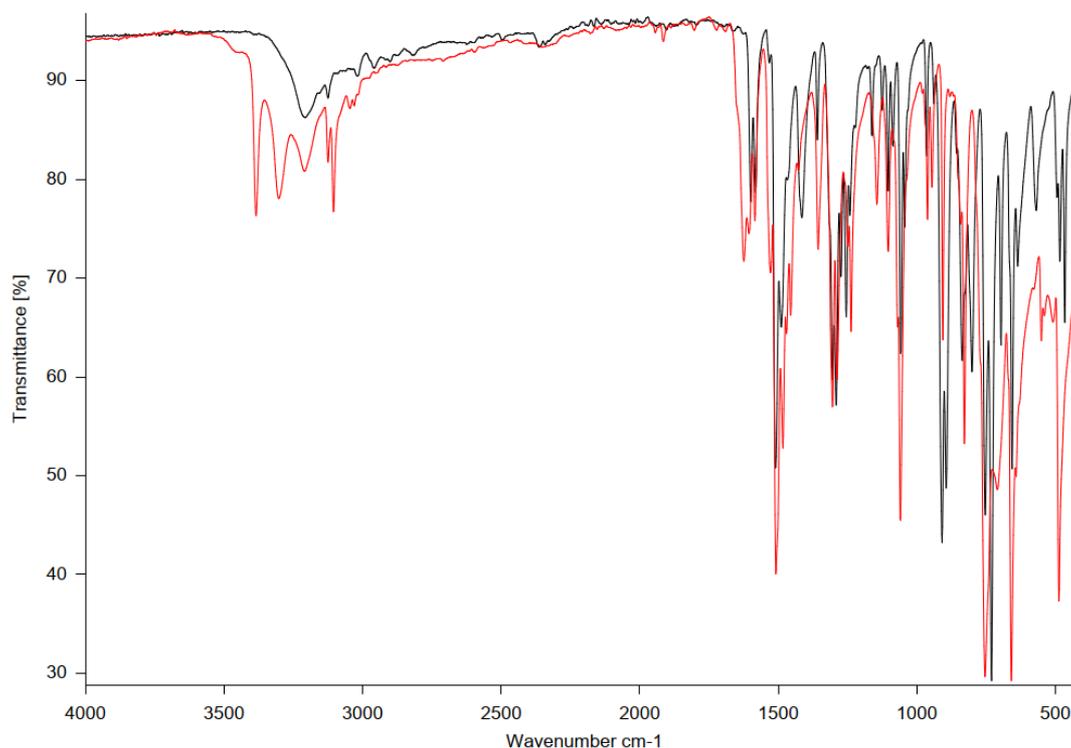
Im nächsten Schritt soll 2-Aminophenylimidazol mit Dichlordimethylsilan und einer Base zu einem Silyldiamin umgesetzt werden. In den ersten Versuchen wurde 2-Aminophenylimidazol in THF gelöst und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  mit *n*-Butyllithium und anschließend mit  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  umgesetzt. Nach dem Abdestillieren des THFs im Vakuum, Zugabe von Toluol, Filtration und erneutem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird stets ein viskoses Öl mit undefinierter Zusammensetzung erhalten. Anschließend wurde stattdessen Triethylamin als Base verwendet und die Synthese analog zu der von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPH})_2$  durchgeführt<sup>[158]</sup> (Schema 43).



**Schema 43.** Darstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-o-ImH})_2$  (**26**) ausgehend von 2-Aminophenylimidazol, Dichlordimethylsilan und Triethylamin.

Nach mehrstündigem Erwärmen einer Lösung von 2-Aminophenylimidazol, Triethylamin und Dimethyldichlorsilan unter Rückfluss, anschließendem Abfiltrieren des entstehenden Triethylammoniumchlorids und Umkristallisieren aus heißem Toluol wird  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-o-ImH})_2 \cdot \text{Toluol}$  (**26**) als reiner Feststoff erhalten. Die erfolgreiche Synthese lässt sich unter anderem anhand des IR-Spektrums nachverfolgen. Im Vergleich zu 2-Aminophenylimidazol zeigen sich einige Unterschiede (Abbildung 75), besonders auffällig ist der Bereich über  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Die  $\text{NH}_2$ -Gruppe des 2-Aminophenylimidazol zeigt mehrere NH-Valenzschwingungsbanden, für **26** wird nur

die eine erwartete Bande beobachtet. Die hohe Breite der Bande im Vergleich zu anderen Silyldiaminen, wie  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPH})_2$  lässt sich auf Wasserstoffbrücken zurückführen, da die Imidazolgruppe als H-Brückenakzeptor fungieren kann.

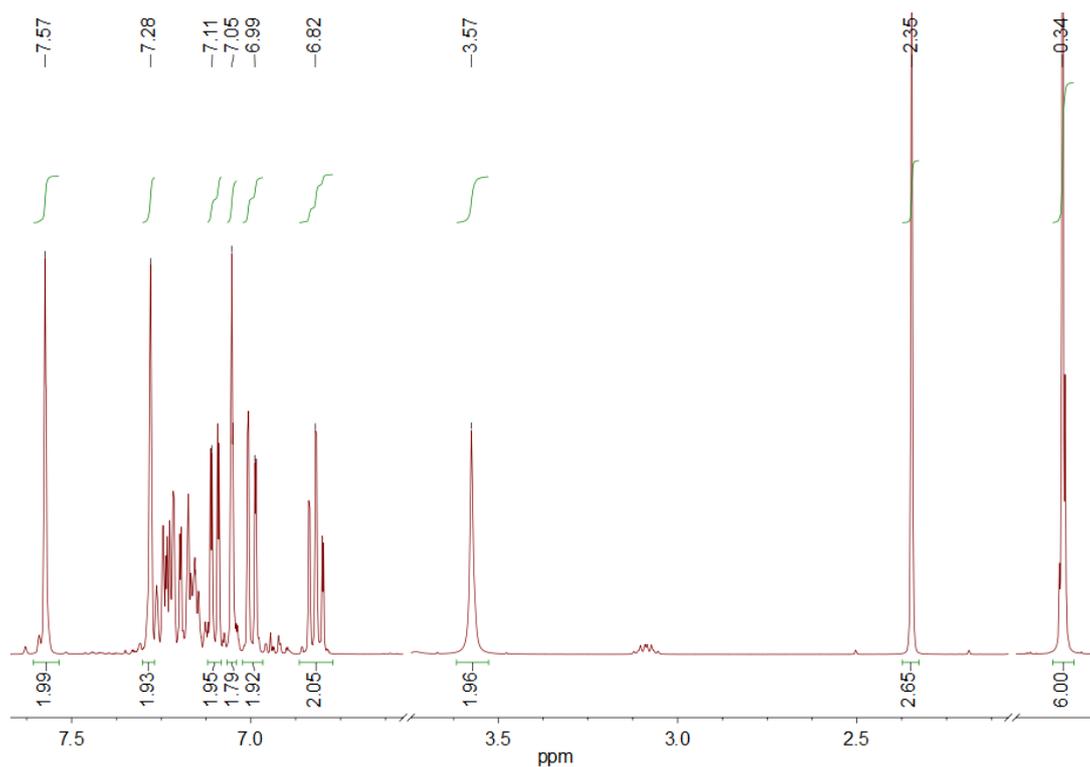


**Abbildung 75.** IR-Spektrum von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-o-ImH})_2 \cdot \text{Toluol}$  (**26**, schwarz) und  $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-o-ImH}$  (rot).

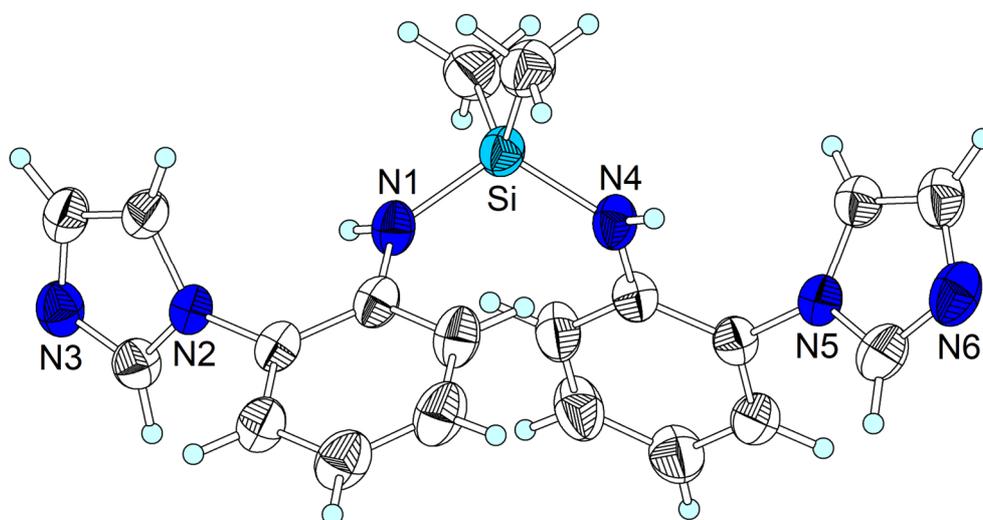
Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **26** zeigt neben den erwarteten Signalen bei 0,34 ppm ( $\text{Si-CH}_3$ ), 3,57 (NH), 6,82 bis 7,28 ( $\text{CH}_{\text{arom}} + \text{NCHCHN}$ ) und 7,57 ppm (NCHN), auch Signale des kokristallisierten Toluols bei 2,35 ppm und im aromatischen Bereich von 7,12 bis 7,27 ppm (Abbildung 76). Die Lage der Signale der  $\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-o-ImH}$ -Einheit von **26** stimmen mit denen von 2-Aminophenylimidazol überein<sup>[154]</sup>.

Im  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum von **26** wird ein Signal bei -8 ppm gefunden, welches nah an dem Signal für  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPH})_2$  von -11 ppm ist.

Einkristalle von Verbindung **26** können durch langsames Abkühlen einer heißen Toluollösung gewonnen werden. **26** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-o-ImH})_2$  und einem fehlgeordnetem Molekül Toluol. Zwischen den Silyldiaminmolekülen werden  $\text{N-H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücken ausgebildet. Die Si-N-, Si-C- und N-C-Abstände sowie der N-Si-N-Winkel von **26** stimmen mit denen von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHPH})_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHDipp})_2$  und  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-o-SPh})_2$  überein, wie aus Tabelle 25 hervorgeht. Der Vergleich zeigt, dass eine Funktionalisierung des Phenylrings in *ortho*-Position einen vernachlässigbaren Effekt auf die  $\text{Me}_2\text{SiN}_2$ -Einheit hat.



**Abbildung 76.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-ImH})_2 \cdot \text{Toluol}$  (**26**) in  $\text{CDCl}_3$ .



**Abbildung 77.** Molekülstruktur von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-ImH})_2$  (**26**) im Kristall. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit (außer Wasserstoffatome) und H-Atome als Kugel mit definiertem Radius dargestellt.

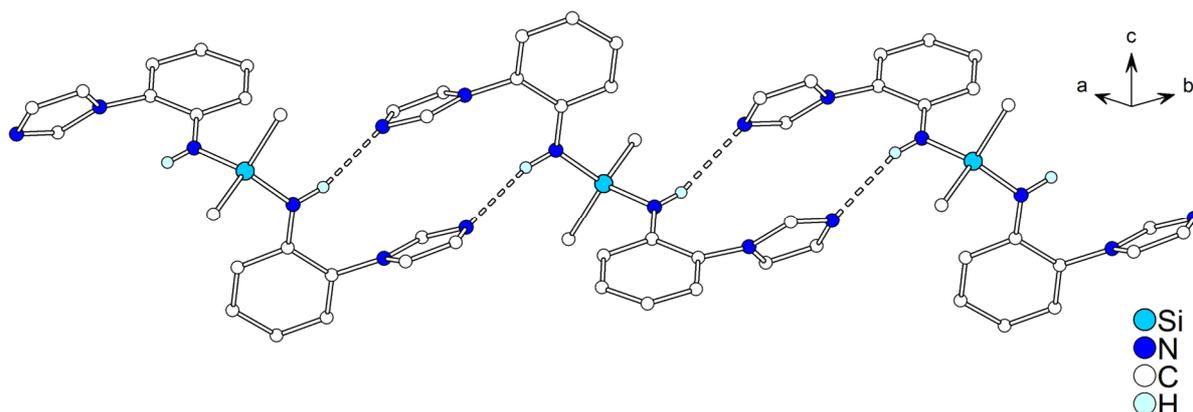
Die Si-N-H-Winkel in **26** betragen  $114(2)^\circ$ , die Si-N-C-Winkel  $128,7(2)^\circ$  und  $128,9(1)^\circ$  und die C-N-H-Winkel  $115,0(2)^\circ$  und  $116,1(2)^\circ$ . Diese Werte deuten auf eine trigonal-planare Umgebung der Stickstoffatome N1 und N4 hin, welche ebenfalls durch den Abstand der N-Atome von der H:C:Si-Ebene ( $7,6(2)$  und  $9,7(2)$  pm) bestätigt wird.

**Tabelle 25.** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **26**, Me<sub>2</sub>Si(NHPh)<sub>2</sub><sup>[84]</sup>, Me<sub>2</sub>Si(NHDipp)<sub>2</sub><sup>[41]</sup>, Me<sub>2</sub>Si(NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-SPh)<sub>2</sub><sup>[5]</sup>.

	<b>26</b>	Me <sub>2</sub> Si(NHPh) <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub> Si(NHDipp) <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub> Si(NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -SPh) <sub>2</sub>
d <sub>Si-N</sub>	172,7(2)	172,7(3) – 174,1(3)	173,0(4)	173,2(2)
d <sub>Si-C</sub>	185,5(2) – 185,8(2)	184,4(4) – 184,8(4)	184,9(6)	184,9(3) – 185,2(3)
d <sub>N-C</sub>	138,9(3) – 138,9(3)	139,3(4) – 139,4(4)	143,3(6)	138,8(3) – 138,9(3)
∠ <sub>N-Si-N</sub>	113,31(9)	112,0(1)	115,6(3)	110,5(1)

Die C=N-Abstände des Imidazolrings in **26** betragen 130,8(3) und 131,5(3) pm, die C-N-Abstände 135,4(3) und 138,0(3) pm und die C=C-Abstände 135,3(3) pm. Der Median für C=N-Bindungen in phenylsubstituierten Imidazolverbindungen liegt bei 131,2 pm (188 Datenpunkte, unteres Quantil 1,307, oberes Quantil 131,8 pm), der für die C-N-Bindungen bei 136,3 pm (245 Datenpunkte, unteres Quantil: 135,2 pm, oberes Quantil: 137,6 pm) und für die C=C-Bindungen bei 134,7 pm (188 Datenpunkte, unteres Quantil 134,1 pm, oberes Quantil: 135,3 pm). Damit entsprechen die Abstände des Imidazolrings in **26** den erwarteten Werten.

Der Winkel zwischen den Phenyl- und den Imidazolringen in **26** beträgt 61,4(1)° und 70,4(3)° und liegt damit im typischen Bereich. Diese Verkippung wird einerseits von der *ortho*-ständigen NH-Gruppe des Phenylrings und andererseits von den intermolekularen Wasserstoffbrücken verursacht. In 1-(2-Aminophenyl)-2-methyl-4-nitroimidazol<sup>[159]</sup> und 2-(Diphenylphosphanyl)-1-(2-(1H-imidazol-1-yl)phenyl)-1H-imidazol<sup>[160]</sup> werden ähnliche Werte von 76,5(1)° – 78,6(1)° bzw. 55,2(1)° beobachtet. Zwischen den Molekülen von **26** wirken N-H...N-Wasserstoffbrücken, bei welchen die NH-Gruppe als Donor und eines der N-Atome des Imidazolring des benachbarten Moleküls als Akzeptor dient. Die H-Brücken besitzen eine R2,2(14)-Topologie, wodurch sich lineare Ketten entlang der a- und b-Achse bilden (Abbildung 78). Die Parameter der Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 26 zusammengefasst. In 1-(2-Aminophenyl)-2-methyl-4-nitroimidazol werden Wasserstoffbrücken mit der gleichen Topologie zwischen den Molekülen mit der Aminogruppe als Donor und dem Imidazolring als Akzeptor aufgebaut, wodurch es zur Dimerbildung kommt. Die Donor-Akzeptorabstände betragen in dem Fall 307,6(3) und 316,6(2) pm, welche den Werten in **26** entsprechen.



**Abbildung 78.** N-H...N-Wasserstoffbrückennetzwerk von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH})_2 \cdot \text{Toluol}$  (**26**) im Kristall. Moleküle im Kugel-Stab-Modell dargestellt. H-Atome, welche nicht an Wasserstoffbrücken (gestrichelte Linie) beteiligt sind, nicht dargestellt.

**Tabelle 26.** Parameter der N-H...N-Wasserstoffbrücken von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH})_2 \cdot \text{Toluol}$  (**26**).

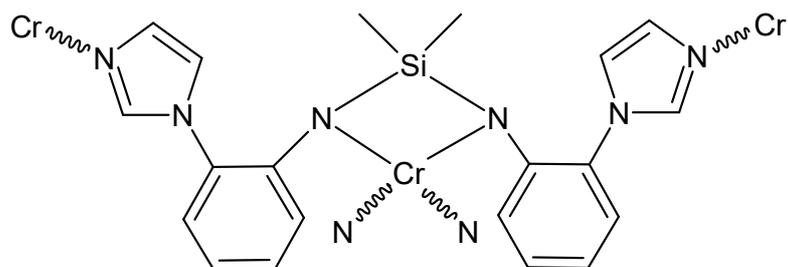
D-H...A	d(D-H) [pm]	d(H...A) [pm]	d(D...A) [pm]	$\angle(\text{DHA})$ [°]
N4-H4...N6#1	77(3)	235(3)	309,1(3)	160(3)
N1-H1...N3#2	88(3)	222(3)	307,0(2)	163(2)

Symmetrieeoperatoren: #1:  $-x+1, -y+2, -z+1$ ; #2:  $-x+2, -y+1, -z+1$ .

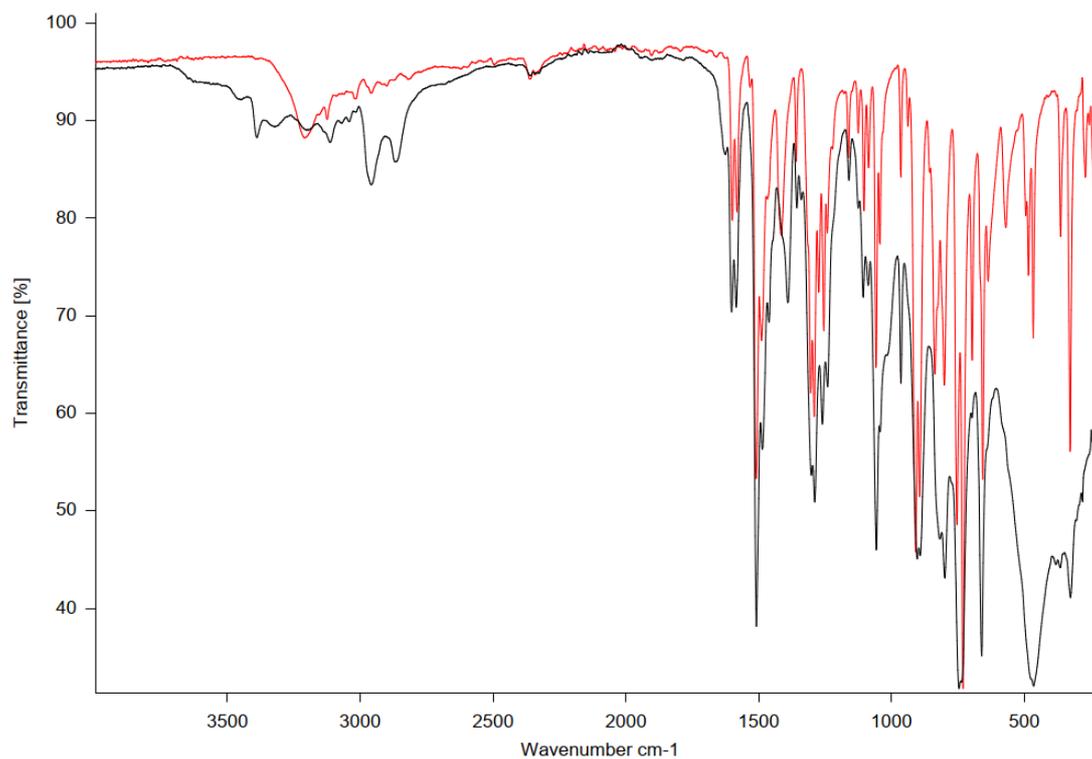
## 5.2 Umsetzungen des imidazolfunktionalisierten Silyldiamins mit Metallverbindungen

Verbindung **26** stellt nicht nur einen Präkursor für imidazolium- bzw. NHC-funktionalisierte Silyldiaminoliganden dar, sondern ebenfalls einen Vertreter der bisher nicht untersuchten Kategorie der imidazolfunktionalisierten Silyldiaminoliganden, welche verwandt mit den pyridil- und 8-chinolylfunktionalisierten Derivaten sind<sup>[43][44][4][161]</sup>. Um das Koordinationsverhalten von **26** zu untersuchen, werden verschiedene Umsetzungen durchgeführt. Zuerst wurde die Verbindung mit *n*-Butyllithium in ein Lithiumsilyldiamid überführt und anschließend mit Chrom(II)-acetat umgesetzt. Ziel dieser Umsetzung war die Synthese eines Koordinationspolymers, bei denen das Chromatom von der N-Si-N-Einheit eines Liganden koordiniert und von den Imidazolgruppen weiterer Liganden verbrückt wird (Schema 44).

Bei der Reaktion wird ein gelb-braunes Pulver erhalten, welches sich an der Luft sofort schwarz verfärbt. Das IR-Spektrum des Produkts ähnelt dem des eingesetzten Silyldiamins (Abbildung 79).



**Schema 44.** Strukturformel eines möglichen Produkts  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH})_2\}]_n$  aus der Umsetzung von Chrom(II)-acetat mit  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH})_2$ .

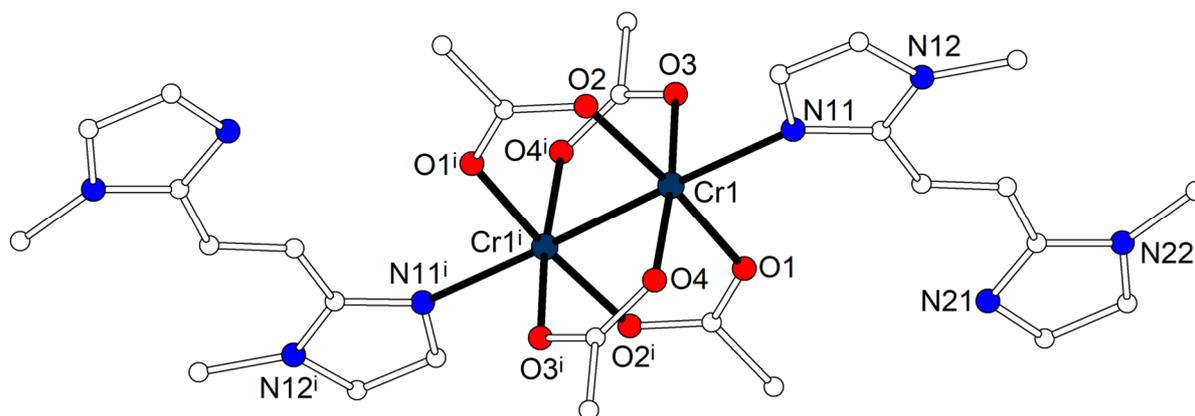


**Abbildung 79.** IR-Spektrum des Produkts aus der Umsetzung von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  und  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH})_2$  (schwarz) und **26** (rot).

Eine Umkristallisation des Rohprodukts aus Toluol, DME, THF oder Methylenchlorid war aufgrund der geringen Löslichkeit nicht erfolgreich. Die Isolierung des *in situ* erzeugten Lithiumsilyldiamids durch Umkristallisieren aus THF und Toluol war ebenfalls nicht erfolgreich.

Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung von **26** als Neutralligand und die Umsetzung mit Verbindungen wie  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$ , welches bereitwillig Additionsreaktionen eingeht.

In der Literatur sind bereits verschiedene Komplexe des Chrom(II)-acetats mit *N*-Donorliganden beschrieben worden, Beispiele sind  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{py})_2]^{[162]}$ ,  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{MeCN})_2]^{[163]}$  und  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(4,4'\text{-bipy})]_n^{[96]}$ . Ebenfalls wurde die Umsetzung eines imidazolfunktionalisierten Liganden mit Chrom(II)-acetat beschrieben. Bei dem Liganden handelt es sich um *trans*-bie, welcher zuerst direkt mit  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  in MeCN mit einem 1:1 Verhältnis umgesetzt wurde, wobei ein violettes schwerlösliches Produkt erhalten wurde, welches durch Elementaranalyse als  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{trans}\text{-bie})]_n$  identifiziert wurde. Der Versuch diese Verbindung durch Überschichtung zu kristallisieren führte zur Verbindung  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{trans}\text{-bie})_2]$  (Abbildung 80)<sup>[99]</sup>.

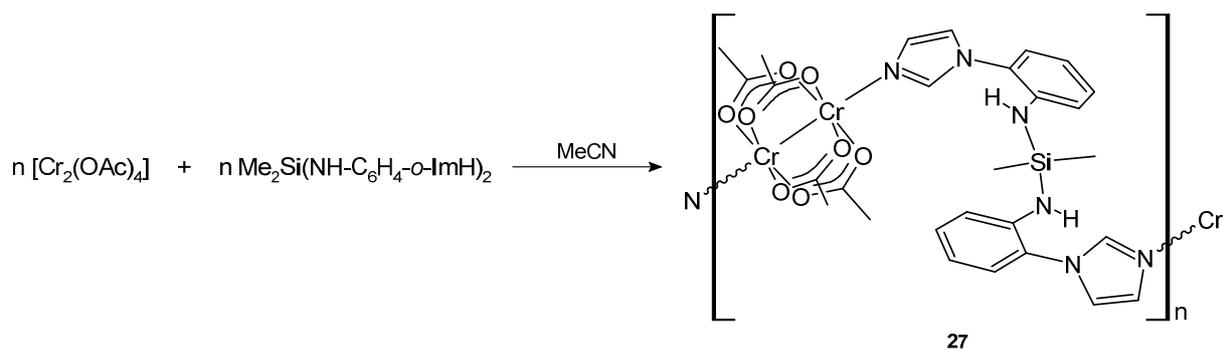


**Abbildung 80.** Molekülstruktur von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{trans}\text{-bie})_2]$  im Kristall. Molekül im Kugel-Stab-Modell dargestellt und H-Atome nicht dargestellt<sup>[99]</sup>.  $i = 2-x, -y, 1-z$ .

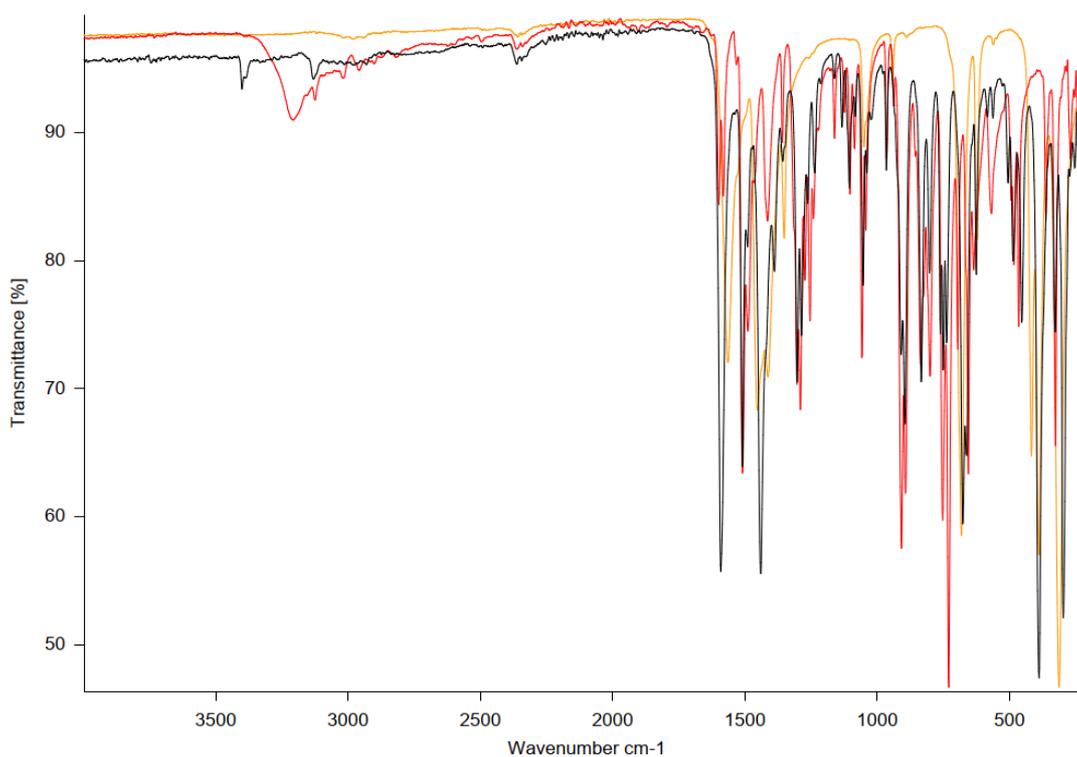
Da **26** ebenfalls zwei Imidazolgruppen besitzt, könnte ein Koordinationspolymer der Form  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-ImH})_2\}]_n$  bei der Umsetzung von Chrom(II)-acetat mit **26** entstehen.

Dazu wird  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  mit **26** in MeCN umgesetzt, wobei innerhalb einer Stunde ein rosafarbenes schwer lösliches Pulver ausfällt (Schema 45). Das Pulver wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet, die Ausbeute beträgt ca. 50 %. Das Pulver besitzt, wie vorhergesagt, die Zusammensetzung  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-ImH})_2\}]_n$  (**27**).

Im IR-Spektrum von **27** lassen sich sowohl Banden von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  als auch **26** wiederfinden. Die Lage der Banden unterscheidet sich allerdings im Vergleich zum Produkt etwas (Abbildung 81). Die NH-Valenzschwingungsbande von **27** ist im Vergleich zu **26** zu höheren Wellenzahlen verschoben, was durch fehlende N-H $\cdots$ N-Wasserstoffbrücken erklärbar ist. Da in **27** die Imidazolgruppen das Chrom(II)-atom koordiniert, stehen diese nicht mehr als Akzeptor für H-Brücken zur Verfügung.



**Schema 45.** Darstellung von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-ImH})_2\}]_n$  (**27**) ausgehend von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  und  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-o\text{-ImH})_2$ .



**Abbildung 81.** IR-Spektrum von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-ImH})_2\}]_n$  (**27**, schwarz),  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-ImH})_2$  (**26**, rot) und  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  (orange).

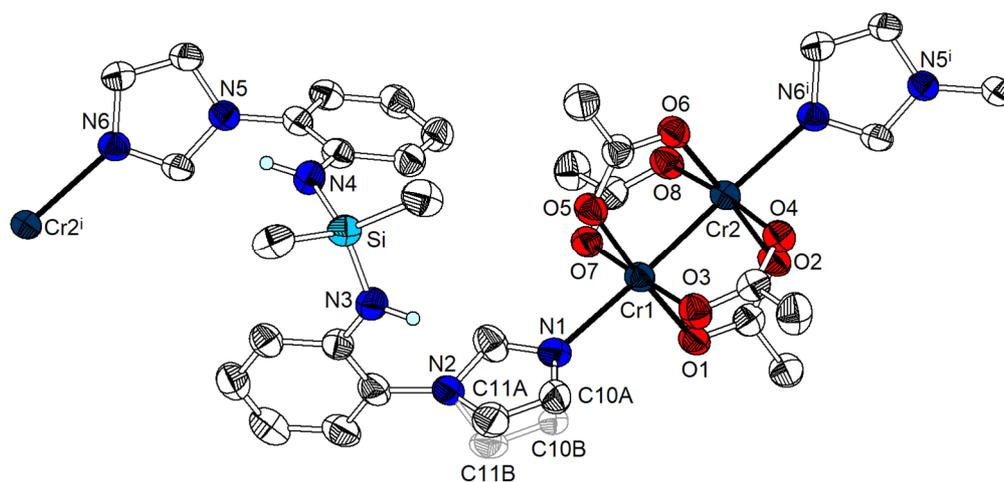
Einkristalle von **27** werden durch Überschichten einer THF-Lösung von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  mit einer MeCN-Lösung von **26** erhalten. **27** kristallisiert in Form roter Plättchen, im monoklinen Kristallsystem und der Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ . Die asymmetrische Einheit besteht aus der monomeren Einheit  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-ImH})_2\}]$ . Zwei der Kohlenstoffatome einer der Imidazolgruppen befinden sich auf zwei verschiedenen Positionen, welche reproduzierbar für alle untersuchten Kristalle gefunden wurde. Die Positionen der Kohlenstoffatome sind in Abbildung 82 dargestellt. Der  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-o\text{-ImH})_2$ -Ligand in **27** koordiniert mit einer Imidazolgruppe an die freie Koordinationsstelle einer Chrom(II)-acetat-Einheit und mit der zweiten Gruppe an eine benachbarte Chrom(II)-acetat-Einheit. Dadurch bilden sich lineare Ketten mit abwechselnden  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$ - und  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-o\text{-ImH})_2$ -Einheiten (Abbildung 82).

Die Cr-O-Abstände in **27** reichen von 200,7(3) bis 204,0(3) pm und gleichen damit denen von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{trans-bie})_2]^{[99]}$ , **6** und **7** wie aus Tabelle 27 hervorgeht. Das Gleiche gilt für die C-O-Bindungen mit 125,5(4) – 127,0(5) pm. Das bestätigt die Beobachtung, welche für **6** und **7** gemacht wurde, dass die axialen Liganden nur einen geringen Einfluss auf den  $\text{Cr}_2(\text{OAc})_4$ -Kern besitzen. Den stärksten Einfluss haben die Liganden auf den Cr-Cr-Abstand, welcher besonders für  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{trans-bie})_2]^{[99]}$ , **6** und **7** sehr hoch ist, genauer besitzen diese drei Verbindungen die größten beobachteten Cr-Cr-Abstände (Tabelle 27). Dagegen ist der Cr-Cr-Abstand in **27** mit 235,15(8) pm vergleichsweise gering und ist ca. 7 pm größer als der Cr-Cr-Abstand in  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  (Cr-Cr: 228,8(2) pm)<sup>[98]</sup>. In der CSD-Datenbank<sup>[82]</sup> sind bisher 8 Verbindungen von Chrom(II)-acetat mit verschiedenen Liganden beschrieben. Bei diesen reichen die Cr-Cr-Bindungen von 228,8 pm bis 245,2 pm mit einem Median von 232,5 pm. Für **27** wird dementsprechend ein durchschnittlicher Cr-Cr-Abstand beobachtet. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass **26** ein schwächerer  $\sigma$ -Donor als *trans-bie*, IDipp und IMes sein muss.

**Tabelle 27.** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm] von **27**,  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{trans-bie})_2]^{[99]}$ ,  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{IDipp})_2] \cdot 2 \text{ THF}$  (**6**) und  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{IMes})_2]$  (**7**).

	<b>27</b>	$[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{trans-bie})_2]$	<b>6</b>	<b>7</b>
$d_{\text{Cr-O}}$	200,7(3) – 204,0(3)	201,2(1) – 203,4(1)	201,1(1) - 202,5(1)	202,5(2) - 202,8(2)
$d_{\text{C-O}}$	125,5(4) – 127,0(5)	126,1(2) – 126,9(2)	125,2(2) - 126,2(2)	126,0(3) - 126,3(3)
$d_{\text{Cr-Cr}}$	235,2(15(8))	245,2(1)	253,09(6)	252,80(8)
$d_{\text{Cr-X}}$	225,0(3) – 230,2(3)	232,4(1)	238,3(2)	236,4(2)
	X = N	X = N	X = C	X = C

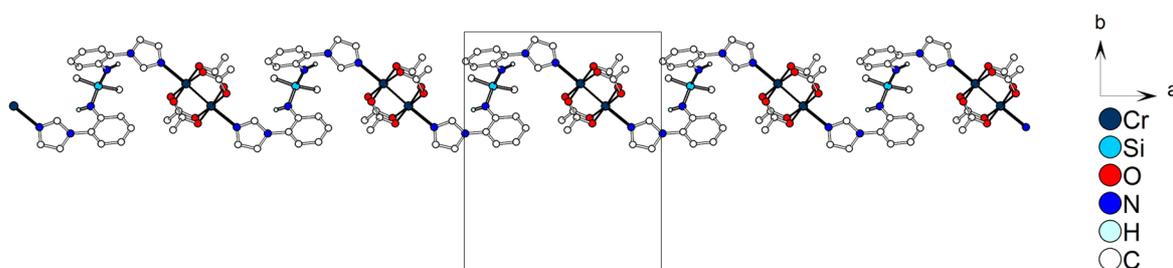
Die Cr-N-Abstände in **27** betragen 225,0(3) und 230,2(3) pm, für die Abweichung der formal äquivalenten Cr-N-Bindungen gibt es keinen offensichtlichen Grund. Ein Vergleich mit bereits bekannten  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4\text{X}_2]$ -Komplexen (X = N-Donorligand) zeigt, dass die Abstände in **27** etwas kürzer als üblich sind, wie bereits Tabelle 27 andeutet. Lediglich  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(4,4'\text{-bipy})]_n$  (Cr-N: 227,4(4) – 230,5(3) pm)<sup>[96]</sup> zeigt ähnliche Abstände. Die Verbindungen  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{py})_2]$  (Cr-N: 233,5(5) pm)<sup>[162]</sup>,  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(1,4\text{-Diazin})]_n$  (Cr-N: 231,4(10) pm)<sup>[162]</sup>,  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{trans-bie})_2]$  (Cr-N: 232,4(1) pm)<sup>[99]</sup>,  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(1,5\text{-Naphthyridin})]$  (241,5(2) pm)<sup>[100]</sup>,  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{MeCN})_2]$  (Cr-N: 232,6(3) pm)<sup>[163]</sup> zeigen dagegen etwas längere Cr-N-Abstände.



**Abbildung 82.** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{ImH})_2\}]_n$  (**27**). Thermische Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit und C-gebundene H-Atome nicht dargestellt.  $i = 1+x, y, z$ .

Die Rotation der Silylaminoliganden wird anhand des Winkels zwischen dem Imidazolring und der Fläche, welche durch die Chromatome und die *trans*-ständigen O-Atome aufgebaut wird beschrieben. Die Winkel betragen  $36,2(5)^\circ$  und  $61,9(2)^\circ$ . Da die Imidazolgruppen einen deutlich geringeren sterischen Anspruch als IDipp und IMes besitzen, gibt es keine offensichtliche Begründung für die Drehung der Imidazolringe.

Bei **27** handelt es sich, wie bereits zuvor beschrieben, um eine polymere Verbindung, welche lineare Ketten entlang der a-Achse bildet (Abbildung 83). Zwischen diesen linearen Ketten gibt es ausschließlich van-der-Waals-Wechselwirkungen.

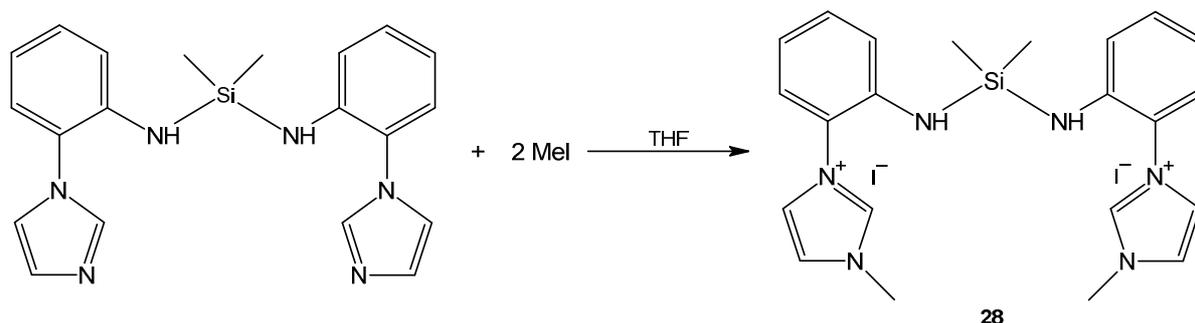


**Abbildung 83.** Lineare Ketten von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{ImH})_2\}]_n$  (**27**) entlang der a-Achse. Molekül im Kugel-Stab-Modell und C-gebundene H-Atome nicht dargestellt. Schwarze Umrandung stellt Elementarzelle dar.

### 5.3 Synthese eines NHC-funktionalisierten Silyldiamins und Folgereaktionen mit Metallverbindungen

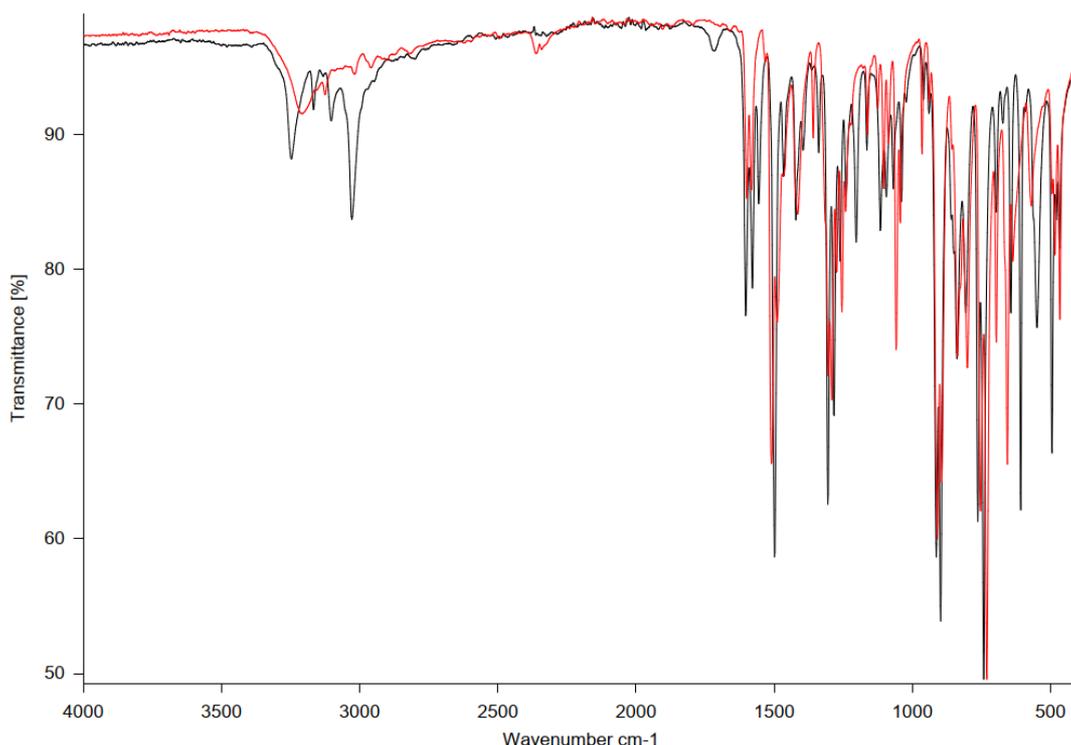
Um **26** in ein NHC-funktionalisiertes Silyldiamin zu überführen, muss im ersten Schritt die Imidazolgruppen alkyliert werden. Als Alkylierungsmittel wurde in diesem Fall Methyljodid gewählt, da es eine hohe Reaktivität besitzt und bereits bei milden Bedingungen Methylgruppen überträgt. Bei der

Umsetzung von **26** mit MeI in THF fällt nach einer Reaktionszeit von 16 h  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-o\text{-ImH}-\text{Me})_2\text{I}_2$  (**28**) als farbloses Pulver aus, welches abfiltriert und mit THF gewaschen wird (Schema 46).



**Schema 46.** Darstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-o\text{-ImH}-\text{Me})_2\text{I}_2$  (**28**) ausgehend von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-o\text{-ImH})_2$  (**26**) und MeI.

Über IR- und NMR-Spektroskopie lässt sich beweisen, dass es sich bei **28**, um  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-o\text{-ImH}-\text{Me})_2\text{I}_2$  handelt. Das IR-Spektrum zeigt eine hohe Ähnlichkeit zu dem von **26**, wobei eine zu höheren Wellenzahlen verschobene und schärfere NH-Valenzschwingungsbande den größten Unterschied ausmacht (Abbildung 84).



**Abbildung 84.** IR-Spektrum von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-o\text{-ImH}-\text{Me})_2\text{I}_2$  (**28**, schwarz) und  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-o\text{-ImH})_2$  (**26**, rot).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **28** zeigt die erwarteten Signale mit den entsprechenden Integralen. Der größte Unterschied zu **26** ist das Signal der N-CH-N-Gruppe, welche bei 8,92 ppm liegt. In **26** befindet sich das Signal für diese Gruppe bei 7,57 ppm. Diese starke Tieffeldverschiebung wird für Imidazoliumverbindungen häufig beobachtet. Der gleiche Effekt tritt auch bei  $^i\text{PrImH}$  und  $^i\text{Pr}_2\text{ImHBr}$  bzw.  $^i\text{PrMeImHBr}$  auf. Dort verschiebt sich das Signal der NCHN-Gruppe nach der Alkylierung von 7,40 ppm<sup>[164]</sup> zu 8,76 ppm<sup>[111]</sup> bzw. 10,14 ppm<sup>[165]</sup> (Abbildung 85).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt Verunreinigungen, was durch das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum bestätigt wird. Dort findet sich eine Vielzahl von Signalen in einem ähnlichen Bereich von bis -17,5 bis -25,5 ppm (Abbildung 86). Wenn die Integrale der Signale des Produkts mit denen der Verunreinigungen verglichen wird, ergibt sich eine Reinheit von lediglich ca. 50%. Bei den Verunreinigungen könnte es sich beispielsweise um ein monoalkyliertes Zwischenprodukt oder um Nebenprodukte handeln, bei denen die Silyldiamino-Einheit alkyliert wurde.

Aufgrund der zuvor bereits diskutierten Lösungsproblematik gibt es nur wenige Lösungsmittel in denen **28** löslich ist. Eines davon ist Acetonitril, jedoch lässt sich **28** nicht als Feststoff aus MeCN zurückgewinnen, weder durch Abkühlen einer heißen Lösung, noch durch Ausfällen mit THF. Daher war eine Aufreinigung von **28** nicht erfolgreich und es wurde für die nächsten Experimente in seinem verunreinigten Zustand weiterverwendet.

Kristalle von **28** konnten weder durch Überschichtung einer MeCN-Lösung mit Diethylether, noch durch Abkühlen oder Überschichten einer Lösung von **26** mit einer Methyljodid-Lösung gezüchtet werden. Nach einer Lagerungszeit von einigen Wochen entsteht das Hydrolyseprodukt  $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-o-ImHMeI}$  als einkristalliner Feststoff.

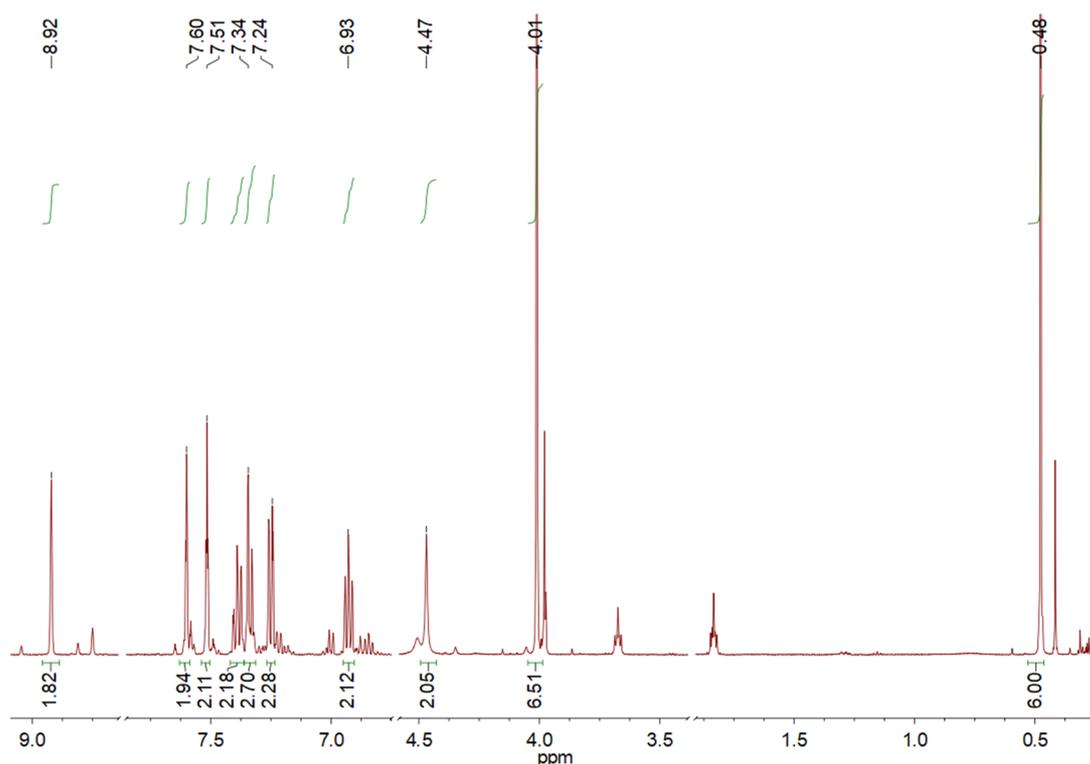
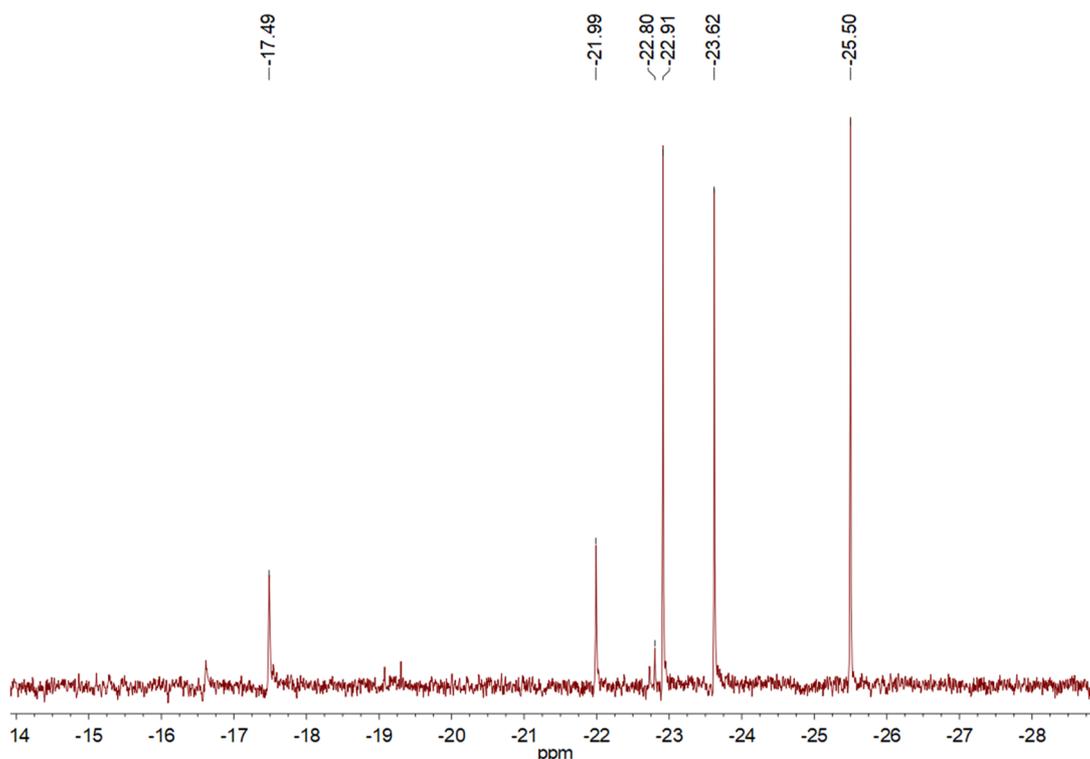


Abbildung 85.  $^1\text{H}$ -NMR von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-o-ImH-Me})_2$  (**28**) in  $\text{MeCN-D}_3$ .



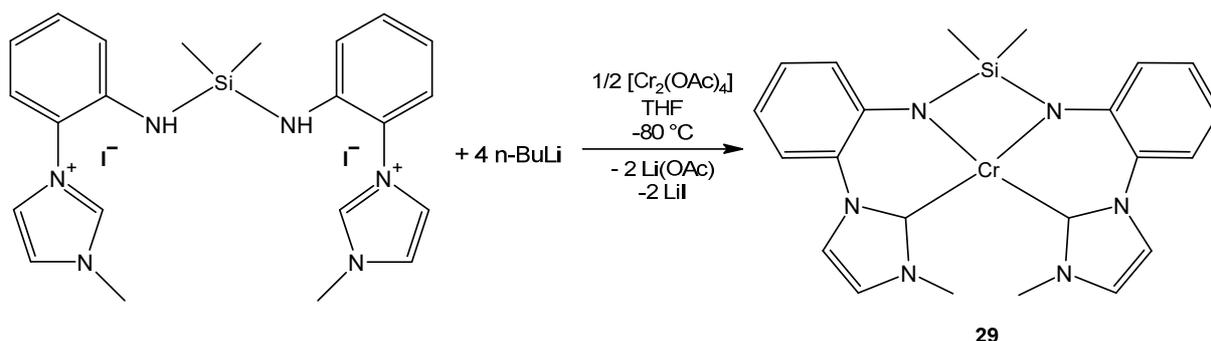
**Abbildung 86.**  $^{29}\text{Si}$ -NMR von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH-Me})_2$  (**28**) in  $\text{MeCN-D}_3$ .

Um aus **28** ein NHC-funktionalisiertes Silyldiamin zu gewinnen, müssen die Imidazoliumfunktionen gezielt deprotoniert werden. **28** besitzt neben den aciden Imidazolgruppen allerdings ebenfalls acide NH-Gruppen. Da die Acidität beider Gruppen nicht bekannt ist, ist unklar, ob eine gezielte Deprotonierung der Imidazolgruppen stattfinden kann, deshalb wird **28** für die ersten Untersuchungen direkt mit 4 Äquivalenten *n*-Butyllithium umgesetzt, um so ein Lithiumsilyldiamid mit NHC-Funktion *in situ* zu erzeugen.

Die erste Umsetzung einer THF-Suspension von **28** erfolgt bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  mit vier Äquivalenten *n*-Butyllithium. Bei dem Erwärmen auf RT wird eine klare gelbe Lösung erhalten, welche anschließend mit Chrom(II)-acetat und  $[\text{M}(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$ ) bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  umgesetzt wird. Nach dem Aufwärmen auf RT und Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das Produkt in heißem Toluol aufgenommen und filtriert. Der Filtrerrückstand besteht laut IR-Spektrum aus  $\text{LiI}$  und  $\text{Li}(\text{OAc})$ . Aus der Toluollösung kristallisieren im Fall von  $\text{M} = \text{Cr}$  einige rote Kristalle von  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Im-Me})\}] \cdot 4 \text{ Toluol}$  (**29**) nach mehrtägigem Stehen bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  (Schema 47).

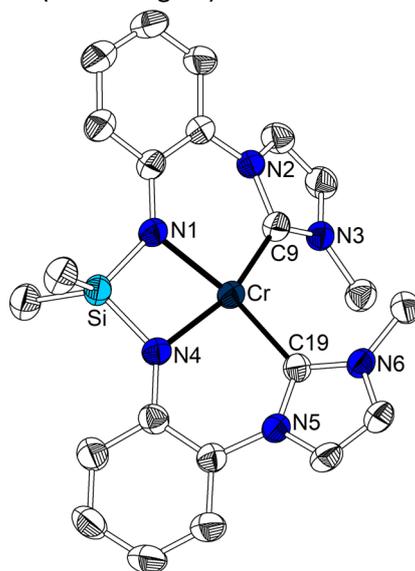
Da die Menge an Kristallen gering war, wurde die Röntgeneinkristallstrukturanalyse mit einem verzwillingten Kristall durchgeführt. Beide Domänen des Zwillingskristalls wurden mit dem Unterprogramm Recipe des Software Pakets X-Area bestimmt. Die Integration erfolgte mit beiden Domänen unter Berücksichtigung überlappter Reflexe, die dadurch erzeugte hklf5-Datei wurde für die Verfeinerung der Struktur verwendet. Das Verhältnis beider Zwillingsdomänen nach der Verfeinerung beträgt 0,5262:0,4738.

Das Zwillingsgesetz lautet:  $(-1,001\ 0,002\ 0,000; 0,111\ 0,990\ -0,022; -0,055\ -0,995\ -0,990)$ .



**Schema 47.** Darstellung von  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Im-Me})\}_2] \cdot 4 \text{ Toluol}$  (**29**) ausgehend von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH-Me})_2$  (**28**),  $n\text{-BuLi}$  und  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$ .

Verbindung **29** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ . Die Kristallstruktur besteht aus isolierten Molekülen  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Im-Me})_2\}]$  und vier Molekülen Toluol pro Formeleinheit. Das  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Im-Me})_2\}]$ -Molekül besteht aus einem zentralen Chromatom, welches in einem  $\kappa\text{-}N,N',C,C'$ -Modus von einem  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Im-Me})_2$ -Liganden verzerrt quadratisch-planar koordiniert wird (Abbildung 87).



**Abbildung 87.** Molekülstruktur von  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-Im-Me})_2\}]$  (**27**) im Kristall. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome nicht dargestellt.

Die Cr-N-Abstände in **29** betragen 200,6(3) und 201,0(3) pm und die Cr-C-Abstände 209,9(4) und 210,5(3) pm. Verglichen mit **15** und **21** zeigen sich geringere Cr-N- und Cr-C-Abstände, aber dafür eine deutlich stärker verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie (Tabelle 28). Der Winkel der C:C:Cr- und N:N:Si:Cr-Ebene beträgt 21,2(2)° und liegt damit zwischen denen von **15** (27,5(1)°) und **21** (16,31(8)°). Sowohl die geringeren Abstände als auch die Verzerrung lassen sich auf den sterischen Anspruch des  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Im-Me})_2$ -Liganden im Vergleich zu einem  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ - und zwei  $\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden zurückführen. Einerseits besitzt der Ligand in **29** weniger sperrige Reste und kann dadurch näher an das Chromatom rücken, andererseits ist aufgrund der Vierzähigkeit die Rotation

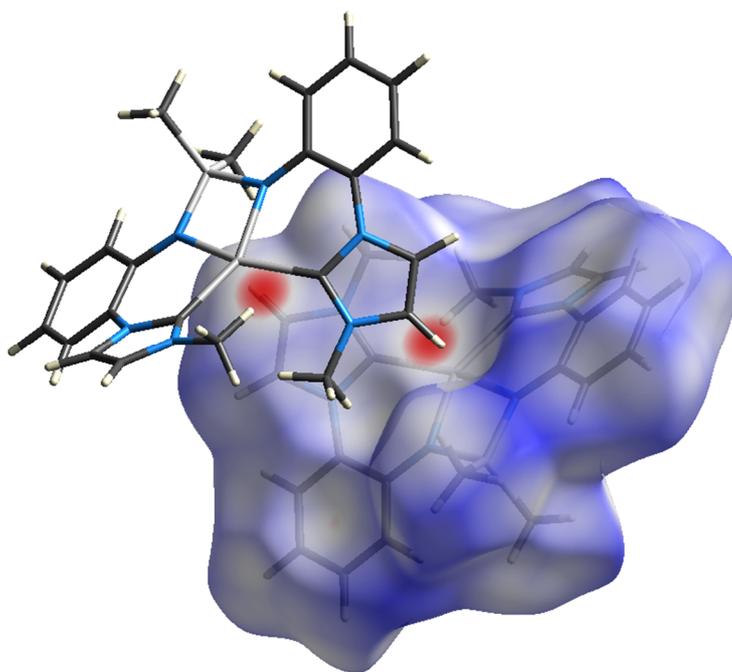
der Donorgruppen stark eingeschränkt, wodurch eine Koordination aller Gruppen nur durch eine Verzerrung der Koordinationsgeometrie gewährleistet werden kann.

Wird die Hirshfeld-Oberfläche von **29** in Abbildung **88** genauer betrachtet, wirkt es als gäbe es zwischen dem Chromatom eines Komplexmoleküls und den Imidazol-2-ylidenringen eines Nachbarmoleküls M- $\pi$ -Wechselwirkungen.

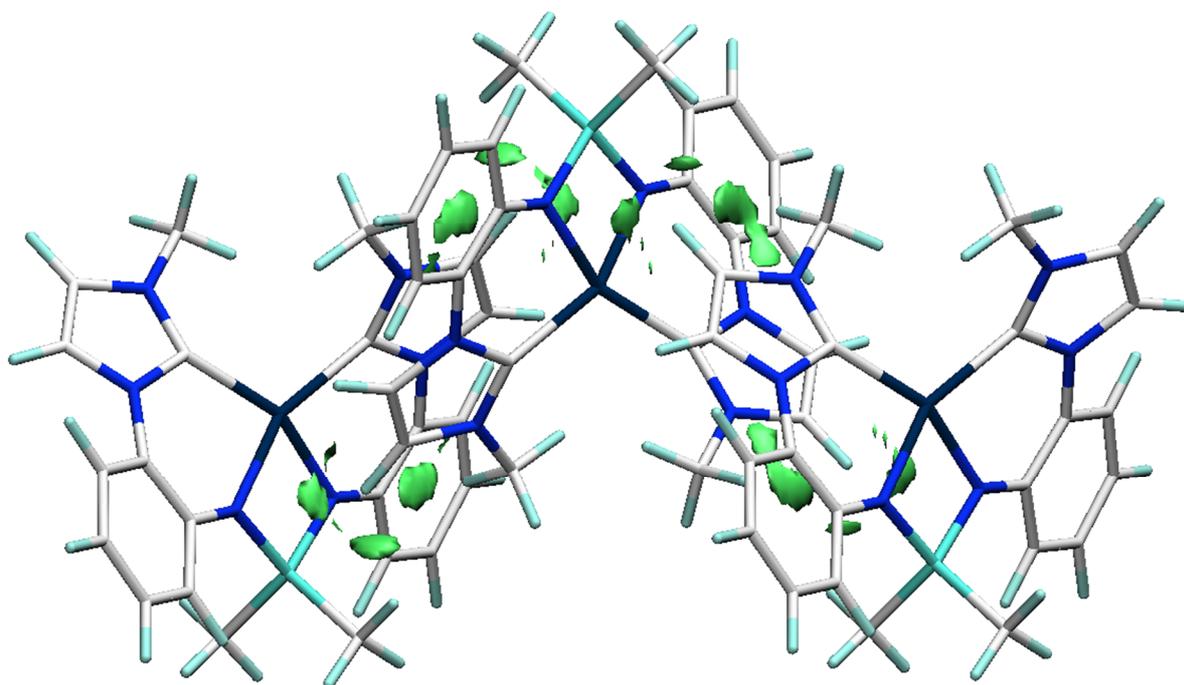
Die M-C-Abstände dieser Wechselwirkung betragen ca. 340 pm und sind signifikant größer als Cr- $\pi$ -Abstände in literaturbekannten Komplexen. Eine Suche in der CSD-Datenbank zeigt, dass Komplexe mit Cr- $\pi$ -Wechselwirkung Abstände von 182,6 bis 277,5 pm aufweisen mit einem Median von 222,3 pm (11360 Datenpunkte, unteres Quantil: 225,4 pm, oberes Quantil: 225,4 ppm). Die Summe der van der Walls-Radien von Chrom und Kohlenstoff beträgt zwar ca. 370 pm<sup>[166]</sup>, jedoch zeigt ein IGM-Plot (Abbildung 89) des Komplexes und seiner nächsten Nachbarn, dass es keine signifikante M- $\pi$ -Wechselwirkung gibt. Stattdessen lassen sich schwache van-der-Walls und sehr schwache C-H...N-Wechselwirkungen beobachten.

**Tabelle 28.** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Im-Me})\}] \cdot 4 \text{ Toluol}$  (**29**),  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}\{\text{iPr}_2\text{Im}\}_2] \cdot 2 \text{ } o\text{-Xylol}$  (**15**) und  $[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}\{\text{iPr}_2\text{Im}\}_2]$  (**21**).

	<b>29</b>	<b>15</b>	<b>21</b>
$d_{\text{Cr-N}}$	200,6(3) – 201,0(3)	203,1(2) – 204,9(2)	204,1(2) – 206,8(1)
$d_{\text{Cr-C}}$	209,9(4) – 210,5(3)	214,4(2) – 214,6(2)	214,2(2) – 216,0(2)
$\angle_{\text{N-Si-N}}$	93,0(1)	93,9(8)	95,36(7)
$\angle_{\text{N-Cr-N}}$	76,5(1) – 87,2(1)	75,98(6)	75,80(6)
$\angle_{\text{C-Cr-C}}$	113,4(1)	91,03(7)	90,68(7)
$\angle_{\text{cis-N-Cr-C}}$	87,0(1)	95,14(7) – 102,54(7)	96,45(6) – 98,37(6)
$\angle_{\text{trans-N-Cr-C}}$	155,6(1) – 156,4(1)	155,74(8) – 166,94(8)	164,3(7) – 171,43(6)
$\tau_4^{[86]} / \tau_4^{[87]}$	0,34 / 0,338	0,265 / 0,230	0,172 / 0,150



**Abbildung 88.** Hirshfeld-Oberfläche von  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Im-Me})\}]$  in **29**. Moleküle im Stab-Modell dargestellt. Rote Färbung der Fläche zeigt potentielle intermolekulare Wechselwirkung. Farbe der Atome: H – weiß, C – grau, N – blau, Si – silberfarben, Cr – silberfarben.



**Abbildung 89.** IGM-Plot von  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Im-Me})\}] \cdot 4 \text{ Toluol}$  (**29**). Roter Kreis kennzeichnet Bereich in welchen M- $\pi$ -Wechselwirkungen auftreten könnten. Moleküle im Stab-Modell dargestellt. Farbe der Atome: H – hellblau, C – weiß, N – blau, Si – hellblau, Cr – dunkelblau.

## 5.4 Fazit

Die Untersuchungen dieses Ergebnisteils geben erste Einblicke in die Synthese von NHC-funktionalisierten symmetrischen Silyldiaminen. Durch die Wahl der Syntheseroute war es möglich das erste imidazolfunktionalisierte Silyldiamin  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH})_2$  (**26**) zu synthetisieren und zu charakterisieren. **26** konnte erfolgreich als Neutralligand zur Synthese eines Koordinationspolymers durch die Umsetzung mit Chrom(II)-acetat verwendet werden. Damit reiht es sich in die Verbindungen ein, welche mithilfe von *trans*-bie, einem ähnlichen Liganden, synthetisiert wurden<sup>[99]</sup>.

Weitere Umsetzungen sollten die Koordinationseigenschaften von **26** nach der Deprotonierung untersuchen. Die erste Umsetzung dazu wurde in Kapitel 5.2 beschrieben und ein schwerlösliches, nicht weiter identifiziertes Produkt wurde erhalten.

Durch die Umsetzung von **26** mit MeI konnte zwar erfolgreich ein imidazoliumfunktionalisiertes Silyldiamin synthetisiert werden, jedoch war das Produkt stark verunreinigt. Eine Optimierung der Reaktionsparameter, wie die Temperatur oder die Zugabegeschwindigkeit des MeI, könnte Einfluss auf die Bildung von Nebenprodukten haben und so ein reineres Rohprodukt erzeugen. Die Aufreinigung des Rohprodukts könnte eventuell durch Anionenaustausch durch Hexafluorophosphationen erfolgen. Durch Austausch des Anions ändert sich das Lösungsverhalten der Verbindung, was eine Umkristallisation eventuell vereinfacht.

Wenn die Synthese des imidazoliumfunktionalisierten Silyldiamins zufriedenstellend optimiert wurde, wäre die gezielte Deprotonierung der Imidazoliumfunktionen von Interesse, da so ein NHC-funktionalisiertes Silyldiamin isolierbar wäre.

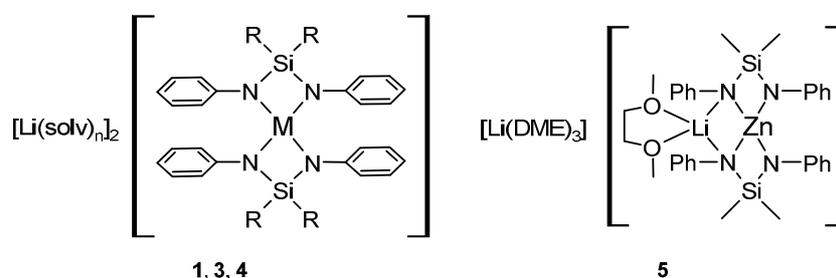
Durch die Umsetzung des Lithiumsilyldiamids  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Im})_2$  mit  $[\text{M}(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$  (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) sollten Komplexe entstehen, welche vergleichbar mit den Komplexen  $[\text{M}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2(\text{Pr}_2\text{Im})_2\}]$  (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) aus Ergebnisteil III sind.

## 6. Zusammenfassung

Das erste Ziel dieser Arbeit war es, das koordinative Verhalten der Silyldiamidoliganden  $R_2Si(NPh)_2$ <sup>2-</sup> (R = Me, Ph) gegenüber ausgewählten zweiwertigen 3d-Metallen in Abhängigkeit der Stöchiometrie zu untersuchen. Dazu wurden die entsprechenden Lithiumsilyldiamide mit Chrom(II)-acetat bzw.  $[M(acac)_2TMEDA]$  (M = Fe, Zn) umgesetzt. Dabei kam es im Fall von Chrom(II)-acetat unabhängig von der Stöchiometrie zur Bildung von einkernigen spirocyclischen und quadratisch-planaren at-Komplexen der Zusammensetzung  $[Li(solvent)_n]_2[Cr\{R_2Si(NPh)_2\}_2]$  (R = Me, solv = DME, n = 3 (**1**); R = Ph, solv = THF, n = 4 (**3**)). Der Aufbau ist in Schema 48 dargestellt (Kapitel 2.1 und 2.2).

Das zeigt, dass die Chrom-Chrom-Vierfachbindung anders als beim Molybdän(II)-acetat kein strukturdirigierender Faktor ist. Eine Spaltung der Chrom-Chrom-Vierfachbindung wurde, wie bereits diskutiert, in der Literatur bereits mehrmals beobachtet (Kapitel 2.1 und 3.1).

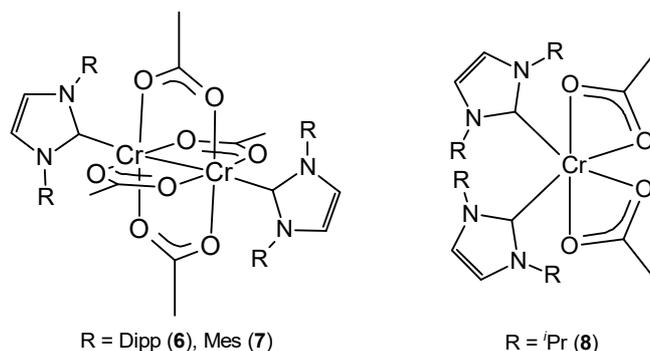
Bei den Umsetzungen mit  $[M(acac)_2TMEDA]$  konnten die at-Komplexe  $[Li(THF)_4]_2[Fe\{Me_2Si(NPh)_2\}_2]$  (**4**) und  $[Li(DME)_3][Zn\{Li(DME)\}\{Me_2Si(NPh)_2\}_2]$  (**5**) erhalten werden (Schema 48; Kapitel 2.2). Das Anion in **4** ist genau wie **1** und **3** eine einkernige spirocyclische Verbindung. Die Koordinationsgeometrie ist allerdings nicht quadratisch-planar, sondern tetraedrisch. **5** weist dabei eine Besonderheit auf, weil es sich um den einzigen heterobimetallischen Komplex in dieser Reihe an Verbindungen handelt, bei welchem der Silyldiamidoligand nicht nur das Zinkatom, sondern auch eines der Lithiumatome koordiniert.



**Schema 48.** Strukturformeln der erhaltenen at-Komplexe aus der Umsetzung von  $[Cr_2(OAc)_4]$  und  $[M(acac)_2TMEDA]$  mit Lithiumsilyldiamiden (M = Cr, R = Me, solv = DME, n = 3 (**1**); M = Cr, R = Ph, solv = THF, n = 4 (**3**); M = Fe, R = Ph, solv = THF, n = 4 (**4**)).

Im ersten Abschnitt von Ergebnisteil II wurde die Synthese und Charakterisierung von NHC-Addukten des Chrom(II)-acetats beschrieben. Mit IDipp und IMes werden Schaufelradkomplexe der Form  $[Cr_2(OAc)_4(NHC)_2]$  (NHC = IDipp (**6**), IMes (**7**)) und mit <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im wird der einkernige Komplex  $[Cr(OAc)_2(^iPr_2Im)_2] \cdot 2 THF$  (**8**) erhalten (Schema 49; Kapitel 3.1). Es wurde keine Reaktion mit <sup>t</sup>Bu festgestellt.

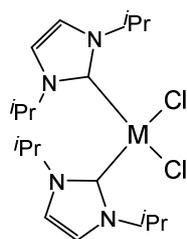
Das auffälligste Merkmal von **6** und **7** ist der Cr-Cr-Abstand, da dieser der größte bisher Beobachtete für Chrom(II)-acetat-Addukte ist.



**Schema 49.** Strukturformeln der erhaltenen NHC-Addukte des Chrom(II)-acetats.

Bei der Umsetzung von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  mit  ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$  wird unabhängig von der Stöchiometrie des verwendeten NHC-Liganden stets  $[\text{Cr}(\text{OAc})_2({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2] \cdot 2 \text{ THF}$  (**8**) erhalten. Die Entstehung von **8** bei einem Unterschuss des NHCs ist ein Beweis dafür, dass die Chrom-Chrom-Vierfachbindung des Chrom(II)-acetats bereits unter milden Bedingungen gespalten werden kann. Bei **8** handelt es sich, im Gegensatz zu **6** und **7**, um einen einkernigen verzerrt oktaedrisch koordinierten Chrom(II)-komplex, bei dem beide Sauerstoffatome der Acetat-Liganden und zwei  ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden koordinieren. Eine Umsetzung von Chrom(II)-acetat mit  ${}^i\text{Bu}$  war nicht erfolgreich, stattdessen wurde  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{THF})_2]$  erhalten, welches mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse untersucht wurde.

Bei den Umsetzungen von  $\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$ ) und  $[\text{CrCl}_2(\text{THF})_2]$  mit  ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$  werden, wie erwartet, Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{MCl}_2({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  erhalten (Schema 50; Kapitel 3.2). Die Molekülstruktur von *trans*- $[\text{CrCl}_2({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**10**) gleicht der von *trans*- $[\text{NiCl}_2({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ <sup>[70]</sup>, welche bereits in der Literatur beschrieben wurde. **10** besitzt eine minimal verzerrte quadratisch-planare Koordinationsgeometrie, welche für vierfach koordiniertes Chrom(II) aufgrund der  $d^4$ -Elektronenkonfiguration zu erwarten ist.

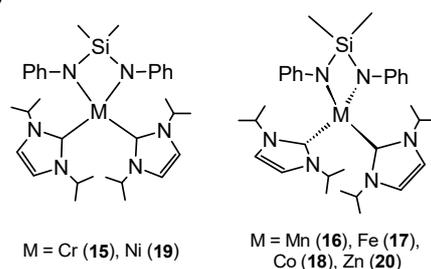


**Schema 50.** Strukturformel der erhaltenen  ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Addukte der Metall(II)-chloride der 3d-Metalle  $\text{M} = \text{Cr}$  (**10**),  $\text{Mn}$ (**11**),  $\text{Fe}$ (**12**),  $\text{Co}$ (**13**),  $\text{Zn}$ (**14**).

Obwohl die Komplexe  $[\text{MCl}_2({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$ ) untereinander den gleichen Molekülaufbau besitzen, werden unterschiedliche Kristallsysteme bzw. Raumgruppen beobachtet. Alle Komplexe besitzen eine leicht verzerrte tetraedrische Koordinationsgeometrie. Die Änderung der M-Cl-Abstände und M-C-Abstände mit steigender Ordnungszahl des Metalls korreliert mit dem Ionenradius des Metalls.

In Ergebnisteil III wurde untersucht, welche Verbindungen erhalten werden, wenn die Komplexe aus Ergebnisteil II mit Lithiumsilyldiamiden umgesetzt werden. In späteren Umsetzungen wurde  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  und  $[\text{M}(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) in Kombination mit  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  statt  $[\text{MCl}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ), aufgrund höherer Ausbeuten und leichter Handhabung, verwendet.

Bei den Umsetzungen von Chrom(II)-acetat und  $[\text{M}(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$  mit dem Lithiumsilylamid  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  in der Gegenwart von  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  wurden die Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{M}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) erhalten, welche anschließend charakterisiert wurden (Schema 51; Kapitel 4.1).



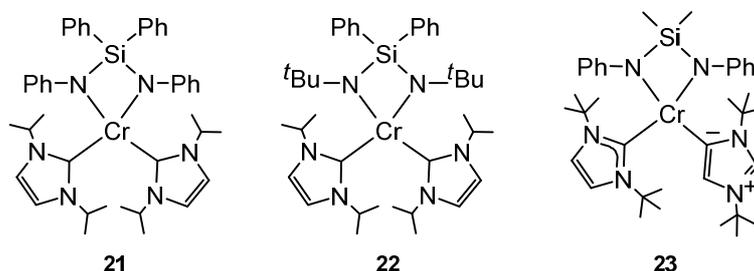
**Schema 51.** Strukturformeln der erhaltenen Komplexe aus der Umsetzung von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  und  $[\text{M}(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$  mit  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  und  $i\text{Pr}_2\text{Im}$ .

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **19** zeigt einen dynamischen Effekt, welcher die Signale des  $i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden beeinflusst, was durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen bestätigt wird. Der Effekt lässt sich, durch Analyse der Kristallstruktur, auf eine gehinderte Rotation des NHC-Liganden um die M-C-Bindung zurückführen. Die Verbindungen **15** – **20** zeigen eine deutlich geringere Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit als die Komplexe aus Ergebnisteil I.

Auf Basis ihrer Struktur konnten diese Komplexe in zwei Kategorien von isostrukturellen Verbindungen eingeteilt werden. Die erste Kategorie bilden  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2] \cdot 2$  *o*-Xylol (**15**) und  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2] \cdot 2$  *o*-Xylol (**19**), welche eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie besitzen. Die zweite Kategorie bilden  $[\text{Mn}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**16**),  $[\text{Fe}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**17**),  $[\text{Co}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**18**) und  $[\text{Zn}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**20**), welche verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrien aufweisen. Verbindung **15** – **20** zeigen die erwarteten Bindungslängen. Die Änderung des M-N- und M-C-Abstandes abhängig von der Ordnungszahl des Metalls, welche bereits für  $[\text{MCl}_2(i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  beobachtet wurde, findet sich hier ebenfalls wieder und zeigt die entsprechende Korrelation mit den Ionenradien.

Da die Umsetzungen von Metall(II)-verbindungen mit  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  und  $i\text{Pr}_2\text{Im}$  zu einer Vielzahl von Komplexen mit verschiedenen 3d-Metallen führten, sollte untersucht werden, wie sich die Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen durch Verwendung von Silyldiamido- oder NHC-Liganden mit anderen Resten beeinflussen lassen (Kapitel 4.2).

Zuerst wurde Chrom(II)-acetat mit  $\text{Li}_2\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  bzw.  $\text{Li}_2\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2$  und  ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$  umgesetzt, wobei die Komplexe  $[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**21**) und  $[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (**22**) erhalten werden (Schema 52).



**Schema 52.** Strukturformeln der erhaltenen Komplexe aus den Umsetzungen von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  mit verschiedenen Silylamido- bzw. NHC-Liganden.

Komplex **21** weist eine deutliche geringere Löslichkeit und Luftempfindlichkeit als **15** auf. Es wird die erwartete verzerrt quadratisch-planare Struktur erhalten. Von Verbindung **22** konnte bisher nur eine Kristallstruktur mit schlechten Gütefaktoren, aufgrund eines Datensatzes mit schlechter Intensität, bestimmt werden. **22** zeigt eine stärkere Verzerrung der quadratisch-planaren Geometrie als **15** und **21**. Bisher konnten die Eigenschaften von **22** nicht untersucht werden, allerdings ist **22** im Gegensatz zu **15** (rot) und **21** (rot) grün, was bereits ein Indiz für veränderte elektronische Eigenschaften ist.

Ebenfalls wurde die Umsetzung von Chrom(II)-acetat mit  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  und  ${}^t\text{Bu}$  untersucht, wobei die Verbindung  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}({}^t\text{Bu})(\alpha\text{-}{}^t\text{Bu})]$  (**23**) erhalten wurde (Schema 52). Verbindung **23** zeigt die seltene abnormale Koordination der NHC-Liganden, welche für  ${}^t\text{Bu}$  vergleichsweise häufig beobachtet wird (Kapitel 4.2). Trotz abnormaler Koordination gibt es keinen signifikanten Unterschied in den zwei verschiedenen M-C-Abständen.

Da die sehr breiten Signale des NHC-Liganden im  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **19** auf eine gehinderte Drehung der NHC-Liganden um die M-C-Bindung zurückgeführt wurden, ergab sich die Hypothese, dass dieses Phänomen bei einem Komplex mit sterisch weniger anspruchsvollen Liganden nicht auftreten würde.

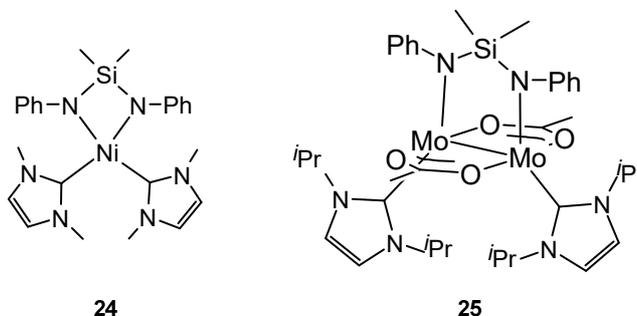
Um dieser Fragestellung nachzugehen wird die Umsetzung von  $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})_2]$  mit  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  untersucht, wobei  $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{Me}_2\text{Im})_2]$  (**24**) erhalten wurde (Schema 53; Kapitel 4.3). Die NMR-Spektren von **24** zeigen keine auffällige Verbreiterung der  $\text{Me}_2\text{Im}$ -Signale, was die aufgestellte Vermutung bestätigt. Die Kristallstruktur von **24** zeigt, dass es sich um einen leicht verzerrten quadratisch-planaren Komplex handelt, ansonsten zeigt die Kristallstruktur eine hohe Ähnlichkeit zu **19**.

Eine weitere Fragestellung ist, ob sich die Ergebnisse, welche mithilfe von Chrom(II)-acetat in Kapitel 4.1 erzielt wurden, auf Molybdän(II)-acetat übertragen lassen.

Dazu wurde  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$  auf die gleiche Weise mit  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  und  ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$  umgesetzt wie  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$ , wobei der Komplex  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2] \cdot 0,5 \text{ Toluol}$  (**25**) erhalten wurde

(Schema 53; Kapitel 4.4). Im Gegensatz zu Chrom(II)-acetat wird für Molybdän(II)-acetat nur ein unvollständiger Austausch der Acetatliganden, sowie ein Erhalt der dimeren Struktur und damit der Mo-Mo-Bindung beobachtet.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **25** werden ebenfalls sehr breite Signale für den  $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden beobachtet, welche, vermutlich wie bei **19** auf eine erschwerte M-C-Rotation zurückzuführen sind.

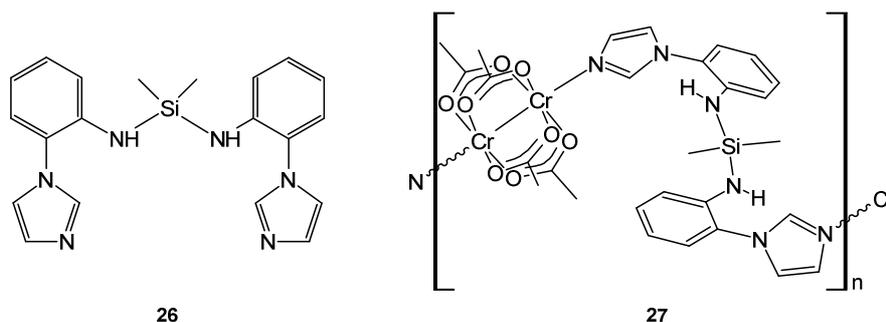


**Schema 53.** Strukturformeln der erhaltenen Komplexe aus der Umsetzung von  $[\text{NiL}_2(\text{Me}_2\text{Im})_2]$  mit  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  bzw.  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$  mit  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  und  $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ .

Die Kristallstruktur von **25** zeigt eine hohe Ähnlichkeit zu  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}]^{2-}$ <sup>[16]</sup>. Im Vergleich zu  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}]^{2-}$  wird ein  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ -Ligand durch zwei  $^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden ausgetauscht. In Ergebnisteil IV wurde die Planung und Durchführung der Synthese eines NHC-funktionalisierten Silyldiamins beschrieben. Dazu wurde im ersten Schritt  $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH}$  benötigt, welches über eine neue Syntheseroute durch die Reduktion von  $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH}$  mit Zink und Ammoniumchlorid und anschließendem Fällen der Zinkionen mit Natriumsulfid gewonnen wurde (Kapitel 5.1).

Im nächsten Schritt wurde  $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH}$  mit  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  und  $\text{NEt}_3$  zu  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH})_2 \cdot \text{Toluol}$  (**26**) umgesetzt (Schema 54; Kapitel 5.1), welches nicht nur spektroskopisch, sondern auch röntgenografisch untersucht wurde. Dabei zeigte sich, dass sowohl der  $\text{Me}_2\text{SiN}_2$ -Kern, als auch die Imidazolgruppen die erwarteten Bindungslängen zeigen und keinen signifikanten Einfluss aufeinander haben.

Bei der Umsetzung von **26** mit Chrom(II)-acetat wird das Koordinationspolymer  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH})_2\}]_n$  (**27**) erhalten (Schema 54; Kapitel 5.2). Bei **27** handelt es sich um eine schwerlösliche luftempfindliche Verbindung. **27** zeigt neben den erwarteten Cr-O- und Cr-N-Abständen einen moderaten Cr-Cr-Abstand.

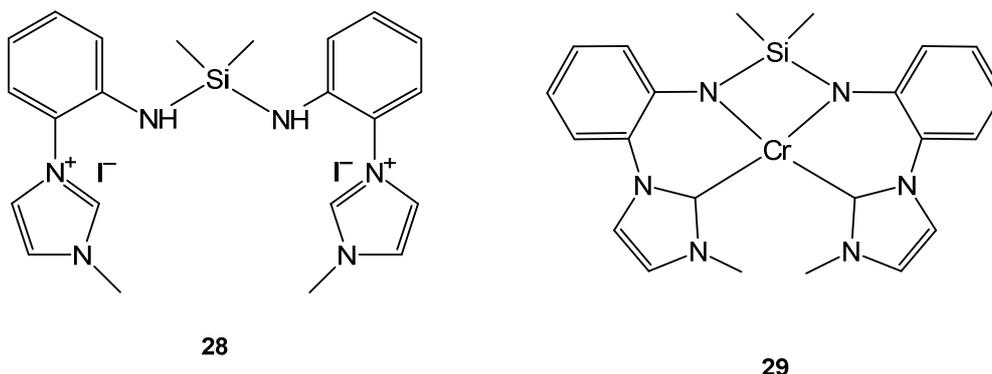


**Schema 54.** Strukturformeln der erhaltenen Verbindungen aus den Umsetzungen von  $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH}$  mit  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  und  $\text{NEt}_3$  bzw.  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  mit  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH})_2$ .

Die Umsetzung von **26** zu einem imidazoliumfunktionalisierten Silylamin erfolgte mithilfe von MeI, wodurch die Imidazolgruppen alkyliert wurden und  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-o\text{-ImH}-\text{Me})_2$  (**28**) erhalten wurde (Schema 55; Kapitel 5.3). Da keine Einkristalle von **28** gewonnen werden konnten, wurde die Struktur nur mittels spektroskopischer Methoden bestätigt.

Aus der Umsetzung von **28** mit vier Äquivalenten *n*-Butyllithium und anschließend mit Chrom(II)-acetat kristallisierte nach der Aufarbeitung  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4-o\text{-Im}-\text{Me})_2\}]$  (**29**; Schema 55; Kapitel 5.3).

**28** ist der erste Komplex eines difunktionellen NHC-funktionalisierten Silylamids und konnte röntgenographisch untersucht werden. Bei der Verbindung handelt es sich, wie bereits für **15** und **21** beobachtet, um einen verzerrt quadratisch-planaren Komplex.



**Schema 55.** Strukturformeln der erhaltenen Verbindungen aus der Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-o\text{-ImH})_2$  mit MeI bzw.  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  mit  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-o\text{-Im}-\text{Me})_2$ .

## 7. Ausblick

Die at-Komplexe aus Ergebnisteil I der Zusammensetzung  $[M\{R_2Si(NPh)_2\}_2]^{2-}$  (M = Cr, R = Me (**1**); M = Cr, R = Ph (**3**); M = Fe, R = Ph (**4**)) sollten in Zukunft mittels Magnetmessung und UV-vis-Spektroskopie untersucht werden. Ein Austausch der solvatisierten Lithiumionen durch quartäre Ammoniumionen könnte die Kristallstruktur stabilisieren und so zu weniger luftempfindlichen Komplexen führen.

Die NHC-Addukte des Chrom(II)-acetats  $[Cr_2(OAc)_4(NDipp)_2]$  (**6**) und  $[Cr_2(OAc)_4(IMes)_2]$  (**7**), welche in Ergebnisteil II beschrieben wurden, sollten zukünftig mit temperaturabhängigen Magnetmessungen untersucht werden. COTTON konnte, wie bereits diskutiert, zeigen, dass der Abstand der Cr-Atome direkt mit dem Energieabstand zwischen Singulettgrund- und dem ersten angeregten Triplettzustand korreliert<sup>[97]</sup>. Da der Chrom-Chrom-Abstand in **6** und **7** besonders groß ist, stellt sich die Frage, ob sich das auch in einer niedrigeren Anregungsenergie widerspiegelt.

Die einkernigen NHC-Komplexe  $cis-[Cr(OAc)_2(iPr_2Im)_2]$  (**8**) und  $[MCl_2(iPr_2Im)_2]$  (M = Cr, Mn, Fe, Co, Zn) **10** – **14** können auf ihre Reaktivitäten als Katalysatoren untersucht werden. Bereits beschriebene NHC-Addukte der Chloride der zweiwertigen 3d-Metalle wurden auf ihr Potential zur Katalyse von Polymerisationsreaktionen untersucht<sup>[167]</sup>. Besonders ein Vergleich von **8** und  $trans-[CrCl_2(iPr_2Im)_2]$  (**10**) wäre interessant, da die Chrom(II)-Komplexe die gegenteilige Isomerie besitzen.

Die Komplexe  $[Cr\{Ph_2Si(NPh)_2\}(iPr_2Im)_2]$  (**21**) und  $[Cr\{Ph_2Si(N^iBu)_2\}(iPr_2Im)_2]$  (**22**) zeigen, dass die Substitution des Silyldiamidoliganden entweder einen Effekt auf die Stabilität des Komplexes oder einen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften hat. Der gleiche Effekt wurde bei (**23**) durch Substitution des NHC-Liganden festgestellt (Kapitel 4.2).

Eine Untersuchung einer großen Anzahl von Komplexen mit verschiedenen Silylamido- und NHC-Liganden könnte Aufschluss darauf geben, ob sich die Eigenschaften dieser Komplexe gezielt manipulieren lassen. Sollten die so gewonnenen Komplexe als Katalysatoren geeignet sein, wäre die Synthese von maßgeschneiderten Verbindungen für bestimmte katalytische Reaktionen denkbar.

Für einen ersten Einblick in die Reaktivität der Komplexe könnten Umsetzungen mit milden Oxidationsmitteln, wie Iod oder Schwefel, aber auch Silber(I)-salzen, wie Silber(I)-chlorid oder -oxid, untersucht werden. Besonders gut geeignet sind die Komplexe des Chrom(II), Mangan(II), Eisen(II) und Cobalt(II), da diese leicht in die entsprechende Metall(III)-verbindung überführbar sind.

Die Umsetzungen von Metallverbindungen mit Lithiumsilyldiamiden und NHC-Liganden können auch mit Metallen in anderen Oxidationsstufen durchgeführt werden. Beispielsweise könnten die Komplexe äquivalent zu  $[M(PMe_3)_2\{Me_2Si(NC_6H_4-o-SPh)_2\}]^{[168][18]}$  (M = Cu, Ag, Au) mit NHC-Liganden synthetisiert und untersucht werden.

Außerdem könnten Metall(IV)-chloride ebenfalls auf diese Art umgesetzt werden, wodurch Verbindungen zu erwarten wären, welche PASSARELLI et al. mit O- und N-funktionalisierten

Silyldiamiden und Zirkonium(IV) gefunden haben<sup>[3]</sup>, wobei die Ether- bzw. *tertiäre*-Aminofunktion durch NHC-Liganden substituiert wäre.

Ergebnisteil IV zeigt erste Ergebnisse in der Synthese von neuartigen Silyldiamidoliganden. Das imidazolfunktionalisierte Silyldiamin  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH})_2$  (**26**) kann, wie an der Synthese von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH})_2\}]$  gezeigt, Metallatome in einer Raumrichtung zu einem Koordinationspolymer vernetzen. In Kombination mit weiteren vernetzenden Liganden wäre somit die Synthese von metallorganischen Netzwerken denkbar.

Durch die Untersuchung der Koordinationseigenschaften des Silyldiamids  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH})_2^{2-}$  kann überprüft werden, ob es sich ähnlich zu den verwandten pyridilfunktionalisierten Silyldiamidoliganden verhält.

Bisher war es nicht möglich die Verbindung  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH}-\text{Me})_2\text{I}_2$  (**28**) als Reinstoff zu erhalten. Neben einer optimierten Reaktionsführung durch Anpassen der Reaktionstemperatur oder Zugabegeschwindigkeit des MeI, kann ebenfalls die Aufreinigung optimiert werden. Durch Austauschen der Iodidionen durch bspw. Tetraphenylborat- oder Hexafluorophosphationen könnte die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln stark erhöht und dadurch eine Umkristallisation möglich gemacht werden.

Durch einen reineren Ausgangsstoff sollte anschließend auch die Umsetzung mit Metallverbindungen erleichtert werden, dadurch kann  $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Im}-\text{Me})_2\}]$  (**29**) erneut und in größeren Mengen synthetisiert und dadurch auch ausgiebiger analysiert werden.

## 8. Experimenteller Teil

### 8.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Analysemethoden

Alle Experimente wurden unter einer Argonatmosphäre (Linde AG, Argon 4.8) durchgeführt. Die Glasgeräte wurden vor der Verwendung im Vakuum ausgeheizt. Toluol, THF, Pyridin, DME und Diethylether wurden mit Natrium/Benzophenon als Trocknungsmittel unter Rückfluss erwärmt und vor der Verwendung frisch destilliert. Die Lösungsmittel *n*-Hexan und *n*-Heptan wurden über Lithiumaluminiumhydrid, Dichlormethan über Phosphorpentoxid und Acetonitril über Calciumhydrid getrocknet und destilliert.

#### Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Die Röntgeneinkristallstrukturanalysen wurden auf den Geräte STOE IPDS 2T und STOE IPDS 2 mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , Graphitmonochromator) bei einer Temperatur von 170 K angefertigt. Die Detektion erfolgte über einen Flächendetektor. Als grafische Oberfläche diente das Programm *Olex2-1.5*<sup>[169]</sup>. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit *SHELXT*, 2014<sup>[170]</sup> und die Verfeinerung mit *SHELXL*, 2014<sup>[171]</sup>. Die Darstellung der Strukturen erfolgte mittels *Diamond*, Version 4.6.8<sup>[172]</sup>.

#### Hirshfeld-Oberfläche

Die Hirshfeld-Oberflächen wurden mit der Hilfe von *CrystalExplorer*, Version 17.5<sup>[173]</sup> angefertigt. Dazu wurden die C-H- und N-H-Abstände zuerst mittels *Mercury*, Version 2021.2.0<sup>[174]</sup> normalisiert und anschließend die neugewonnenen cif-Datei mittels *CrystalExplorer* untersucht.

#### IGM-Plots

Die IGM-Plots wurden mittels *Multiwfn*, 3.8<sup>[175]</sup> berechnet und mit *VMD*, 1.9.4<sup>[176]</sup> visualisiert. Die zur Berechnung benötigten xyz-Dateien wurden aus den cif-Dateien der Röntgeneinkristallstrukturanalyse gewonnen. Dazu wurden die C-H- und N-H-Abstände zuerst mittels *Mercury*, Version 2021.2.<sup>[174]</sup> normalisiert und anschließend die Moleküle samt Nachbarn in *Diamond* dargestellt und gespeichert.

#### IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker Tensor II mit Diamant ATR-Einheit in einem Wellenzahlbereich von 4000 cm<sup>-1</sup> bis 200 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Die Auswertung der IR-Spektren erfolgt mittels des Programm *OPUS*, Version 6.0<sup>[177]</sup>.

#### NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten Agilent Technologies 400 MHz VNMRS und Agilent Technologies 500 MHz DD2 aufgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel Benzol-D<sub>6</sub> und THF-D<sub>8</sub> wurden vor der Verwendung mit Hilfe von Na/K-Legierung getrocknet und frisch abdestilliert. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm *MestReNova*, Version 8.0.2<sup>[178]</sup>.

## UV-vis-Spektroskopie

Die UV-vis-Spektren wurden mit Hilfe des Agilent Cary 50 mit einer Xenon-Blitzlichtlampe durchgeführt. Die Probelösungen befanden sich dabei in Quarzglasküvetten mit einer Dicke von 10 mm. Die photometrischen Bestimmungen von Chrom als Chromat<sup>[179]</sup>, Mangan als Permanganat<sup>[179]</sup>, Eisen und Cobalt Thiocyanat<sup>[180]</sup>, Nickel als mit Brom oxidiertes DADO<sup>[179]</sup> und Zink als Dithizonkomplex wurden anhand Literaturvorschriften durchgeführt.

## Elementaranalyse

Die C-, H- und N-Gehalte wurden an einem ELEMENTAR Vario EL bestimmt.

## Magnetmessungen

Die Bestimmungen der magnetischen Momente wurden bei Raumtemperatur an einer magnetischen Suszeptibilitätswaage der Firma JOHNSON MATTHEY durchgeführt.

## DFT-Rechnung

Die DFT-Rechnungen in dieser Arbeit wurden mithilfe von *Gaussian 16*<sup>[181]</sup> durchgeführt.

## 8.2 Synthese von Ausgangsstoffen

### 8.2.1 Synthese von Metall(II)-chloriden, $[M(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$ , $[M_2(\text{OAc})_4]$ und $[\text{NiI}_2(\text{Me}_2\text{Im})_2]$

Die Synthese von  $[\text{CrCl}_2(\text{THF})_2]$ <sup>[182]</sup>,  $\text{MCl}_2$  (M = Mn, Fe, Co, Zn)<sup>[183][1]</sup> und  $[M(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$  (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn)<sup>[184]</sup>,  $[M_2(\text{OAc})_4]$  (M = Cr, Mo)<sup>[1]</sup> und  $[\text{NiI}_2(\text{Me}_2\text{Im})_2]$ <sup>[149]</sup> fand entsprechend literaturbekannteren Verfahren statt.

### 8.2.2 Synthese von Imidazoliumsalzen und NHC-Liganden

Die Synthesen der Imidazoliumsalze  $\text{Me}_2\text{ImH}^+$ <sup>[185]</sup>,  $^i\text{Pr}_2\text{ImHBr}^+$ <sup>[94]</sup>,  $^t\text{BuHCl}^+$ <sup>[186]</sup>,  $\text{IMesHCl}^+$ <sup>[187]</sup>,  $\text{IDippHCl}^+$ <sup>[187]</sup> und ihre deprotonierten NHC-Derivate  $^i\text{Pr}_2\text{Im}^-$ <sup>[188]</sup>,  $^t\text{Bu}^-$ <sup>[189]</sup>,  $\text{IMes}^-$ <sup>[189]</sup> und  $\text{IDipp}^-$ <sup>[189]</sup> wurden entsprechend literaturbekannteren Verfahren durchgeführt.

### 8.2.3 Synthese von Silyldiaminen

Die in dieser Arbeit verwendeten Silyldiamine  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ <sup>[158]</sup>,  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ <sup>[158]</sup>,  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ <sup>[32]</sup> wurden entsprechend bereits beschriebener Methoden dargestellt.

## 8.3 Umsetzung von $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$ und $[M(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$ mit Lithiumsilyldiamiden

### 8.3.1 Synthese von $[\text{Li}(\text{DME})_3]_2[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$ (1) und $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2] \cdot \text{Toluol}$ (2)

Zu einer Lösung von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  (1,94 g; 8 mmol) in DME (30 ml) wird bei -40 °C *n*-BuLi-Lösung (16 mmol; 6,4 ml; 2,5 M in *n*-Hexan) hinzugegeben. Nach Erwärmen auf RT und einstündigem Rühren

wird eine klare gelbliche Lösung erhalten, welche zur einer auf -30 °C abgekühlten Suspension von Chrom(II)-acetat (0,68 mg; 2 mmol) in DME (30 ml) gegeben wird. Beim Erwärmen der Lösung auf RT ändert sich die Farbe von dunkelrot zu gelb-braun und ein Feststoff fällt aus. Die Lösung wird über Nacht gerührt und anschließend abfiltriert. Der Niederschlag wird getrocknet und mit heißem Toluol (20 ml) extrahiert. Zu der entstandenen gelb-braunen Lösung wird abermals Toluol (5 ml) gegeben, wodurch das Produkt zum Teil ausfällt. Die Lösung wird nun so lange erwärmt bis sich sämtlicher Feststoff gelöst hat und anschließend langsam abgekühlt, wobei grüne Kristalle von  $[\text{Li}(\text{DME})_3]_2[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$  (1) und rote Kristalle von  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2] \cdot \text{Toluol}$  (2) ausfallen.

#### **Tris(dimethoxyethan)-lithium(I)-bis(dianilidodimethylsilan)-chromat(II)**

##### **$[\text{Li}(\text{DME})_3]_2[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$ (1)**

$\text{C}_{52}\text{H}_{92}\text{CrLi}_2\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Si}_2$  (1087,35 g/mol).

#### **Tris(dimethoxyethan)-lithium(I)-bis(dianilidodimethylsilan)-chromat(III)**

##### **$[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2] \cdot \text{Toluol}$ (2)**

$\text{C}_{47}\text{H}_{70}\text{CrLiN}_4\text{O}_6\text{Si}_2$  (902,19 g/mol).

### **8.3.2 Synthese von $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$ (3)**

Zu einer Lösung von  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  (3,83 g; 10,50 mmol) in DME (30 ml) wird bei -40 °C *n*-BuLi-Lösung (21,00 mmol; 8,4 ml; 2,5 M in *n*-Hexan) hinzugegeben. Die Lösung wird dabei trüb und färbt sich gelblich. Nach Erwärmen auf RT und einstündigem Rühren wird eine klare gelbliche Lösung erhalten, welche zur einer auf -30 °C abgekühlten Suspension von Chrom(II)-acetat (0,94 g; 2,60 mmol) in DME (30 ml) gegeben wird. Aus der dunkelroten Lösung fällt nach kurzer Zeit ein gelb-brauner Feststoff aus. Die Lösung wird auf RT erwärmt und anschließend über Nacht gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet und anschließend mit THF (60 ml) extrahiert. Die Lösung wird stark eingeeengt und bei 6 °C einige Tage stehen gelassen, woraufhin das Produkt in Form von roten Einkristallen ausfällt. Die Kristalle werden abfiltriert und mit THF (2 ml) gewaschen.

#### **Tetrakis(tetrahydrofuran)-lithium(I)-bis(dianilidodiphenylsilan)-chromat(II)**

##### **$[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$ (3)**

Ausbeute: 3,3 g (46 %).  $\text{C}_{80}\text{H}_{104}\text{CrLi}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Si}_2$  (1371,73 g/mol).

### **8.3.3 Synthese von $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[\text{Fe}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2]$ (4)**

Zu einer Lösung von  $[\text{Fe}(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$  (1,39 g; 3,77 mmol) in THF (20 ml) wird bei -30 °C eine Lösung von  $\text{Li}_2\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ , welche zuvor bei -30 °C aus  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  (2,72 g; 7,57 mmol) und *n*-BuLi-Lösung (15,14 mmol; 6,1 ml; 2,5 M in *n*-Hexan) in THF (20 ml) hergestellt wurde, hinzugegeben. Nach Rühren

über Nacht wird das THF im Vakuum entfernt und anschließend Toluol (40 ml) zugegeben. Die Lösung wird heiß abfiltriert und mit heißem Toluol (4 x 5 ml) gewaschen. Das Produkt kristallisiert in der Form von roten Nadeln nach Einengen der Lösung und anschließendem Stehen bei -25 °C. Die Kristalle werden abfiltriert und mit Toluol (2 x 5 ml) gewaschen.

#### **Tetrakis(tetrahydrofuran)-lithium(I)-bis(dianilidodiphenylsilan)-ferrat(II)**

##### **[Li(THF)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Fe{Ph<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] (3)**

Ausbeute: 1,27 g (23 %). C<sub>80</sub>H<sub>104</sub>FeLi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>2</sub> (1375,58 g/mol).

#### **8.3.4 Synthese von [Li(DME)<sub>3</sub>][Zn{Li(DME)}{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] (5)**

Zu einer Lösung von [Zn(acac)<sub>2</sub>(TMEDA)] (0,90 g; 2,38 mmol) in DME (20 ml) wird bei -30 °C eine Lösung von Li<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>, welche zuvor bei -40 °C aus Me<sub>2</sub>Si(NHPh)<sub>2</sub> (1,15 g; 4,75 mmol) und *n*-BuLi-Lösung (9,50 mmol; 3,8 ml; 2,5 M in *n*-Hexan) in DME hergestellt wurde, hinzugegeben. Die Lösung bleibt dabei hellgelb und beim Auftauen auf RT entsteht langsam ein heller Niederschlag. Nach Rühren über Nacht wird die Lösung filtriert und der Feststoff anschließend mit heißem Toluol (2 x 20 ml) extrahiert. Beim Erkalten der Lösung kristallisiert das Produkt, welches abfiltriert und mit wenig Toluol (2 x 4 ml) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet wird.

#### **Tris(dimethoxyethan)-lithium(I)-bis(dianilidodimethylsilan)-(dimethoxy-lithium(I))-zinkat(II)**

##### **[Li(DME)<sub>3</sub>][Zn{Li(DME)}{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] (5)**

Ausbeute: 1,00 g (ca. 46 %). C<sub>44</sub>H<sub>72</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>Zn (920,48 g/mol).

**IR (Feststoff):**  $\tilde{\nu}$  = 3375 w, 3056 w, 3041 w, 3009 w, 2942 m, 2828 w, 1600 m, 1581 m, 1518 m, 1483 s, 1470 s, 1388 m, 1341 m, 1323 m, 1289 s, 1255 s, 1234 s, 1192 m, 1171 m, 1150 m, 1121 m, 1080 s, 1023 m, 986 m, 937 m, 918 s, 888 m, 867 m, 825 s, 789 s, 751 s, 693 s, 659 m, 617 m, 607 m, 573 m, 542 m, 508 s, 489 s, 427 s, 387 s, 337 s, 287 s, 239 m, 224 m cm<sup>-1</sup>.

**IR (Nujolverreibung):**  $\tilde{\nu}$  = 2957 s, 2926 s, 2856 s, 2530 s, 2336 s, 2102 s, 1951 s, 1911 s, 1752 s, 1710 s, 1580 s, 1466 s, 1378 s, 1366 s, 1342 s, 1292 s, 1256 s, 1233 s, 1192 s, 1170 s, 1121 s, 1083 s, 1022 s, 987 s, 922 s, 890 s, 868 s, 825 s, 788 s, 751 s, 693 s, 662 s, 634 s, 618 s, 607 s, 574 s, 509 s, 479 s, 267 s, 216 s, 204 s cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>)  $\delta$  6,73 - 6,70 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>); 6,62 - 6,60 (m, 4H CH<sub>Ar</sub>); 6,11 - 6,08 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>); 3,43 (s, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>DME</sub>); 3,27 (s, 9H, H<sub>3</sub>CO<sub>DME</sub>); 0,38 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, THF-d<sub>8</sub>)  $\delta$  160,0; 129,9; 122,1; 113,0; 73,6; 59,8; 3,0 ppm.

**<sup>29</sup>Si NMR** (100 MHz, THF-d<sub>8</sub>)  $\delta$  -12,4 ppm.

## 8.4 Umsetzung von Chrom(II)-acetat mit NHC-Liganden und THF

### 8.4.1 Synthese von $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{IDipp})_2] \cdot 2 \text{ THF}$ (6)

Zu einer Suspension von Chrom(II)-acetat (0,47 g; 1,39 mmol) in Toluol (12 ml) wird eine Lösung von IDipp (1,18 g; 2,78 mmol) in Toluol (8 ml) hinzugegeben. Die Lösung wird über Nacht bei RT gerührt, dabei löst sich das Chrom(II)-acetat auf und die Farbe ändert sich von dunkel rot zu violett. Unlösliche Bestandteile werden abfiltriert und die Lösung wird etwas eingeeengt. Nach zwei Tagen bei  $-25^\circ\text{C}$  kristallisiert das Produkt in Form von violetten Kristallen, welche abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden. Einkristalle des Produkts entstehen bei dem Abkühlen einer THF-Lösung von **2** auf  $-25^\circ\text{C}$ .

#### Tetrakis( $\mu$ -acetato)-bis-(1,3-bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)imidazol-2-yliden)-dichrom(II)

Ausbeute: 0,66 g (40 %).  $\text{C}_{70}\text{H}_{100}\text{Cr}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$  (1261,53 g/mol). C 66,8 (calc. 66,6); H 7,9 (calc. 7,6); N 5,0 (calc. 5,0) %.

IR:  $\tilde{\nu} = 3135 \text{ w}, 3075 \text{ w}, 3021 \text{ w}, 2963 \text{ m}, 2929 \text{ m}, 2870 \text{ m}, 1608 \text{ s}, 1574 \text{ s}, 1537 \text{ s}, 1496 \text{ m}, 1435 \text{ s}, 1389 \text{ s}, 1330 \text{ m}, 1304 \text{ m}, 1259 \text{ m}, 1209 \text{ m}, 1182 \text{ m}, 1150 \text{ m}, 1103 \text{ m}, 1060 \text{ m}, 1042 \text{ m}, 1030 \text{ m}, 951 \text{ m}, 937 \text{ m}, 908 \text{ m}, 868 \text{ m}, 808 \text{ s}, 801 \text{ s}, 754 \text{ s}, 735 \text{ m}, 674 \text{ s}, 621 \text{ s}, 594 \text{ m}, 540 \text{ s}, 519 \text{ m}, 466 \text{ s}, 441 \text{ s}, 416 \text{ s cm}^{-1}$ .

### 8.4.2 Synthese von $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{IMes})_2]$ (7)

Zu einer Suspension von Chrom(II)-acetat (0,58 g; 1,71 mmol) in Toluol (10 ml) wurde eine Lösung von IMes (1,05 g; 3,41 mmol) in Toluol (10 ml) hinzugegeben. Die Lösung wird für 30 min bei RT gerührt und anschließend 1 h lang auf  $40^\circ\text{C}$  erwärmt. In diesem Zeitraum löst sich das Chrom(II)-acetat auf und ein violetter Niederschlag entsteht. Die Lösung wird heiß filtriert und der Filtrerrückstand mit heißem Toluol (2 x 5 ml) gewaschen. Das Volumen der Lösung wird auf die Hälfte im Vakuum reduziert und anschließend erwärmt, um das ausgefallene Produkt wieder zu lösen. Nach zwei Tagen bei  $6^\circ\text{C}$  kristallisiert das Produkt in der Form von violetten Einkristallen, welche filtriert und im Vakuum getrocknet werden.

#### Tetrakis( $\mu$ -acetato)-bis-(1,3-mesitylimidazol-2-yliden)-dichrom(II)

Ausbeute: 0,65 mg (40 %).  $\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{Cr}_2\text{N}_4\text{O}_8$  (949,02 g/mol). C 63,3 (calc. 63,3); H 6,0 (6,4); N 5,9 (5,9) %.

IR:  $3128 \text{ w}, 3005 \text{ w}, 2976 \text{ w}, 2915 \text{ m}, 2858 \text{ w}, 1606 \text{ s}, 1539 \text{ m}, 1485 \text{ m}, 1424 \text{ s}, 1390 \text{ m}, 1337 \text{ m}, 1287 \text{ m}, 1254 \text{ m}, 1230 \text{ m}, 1210 \text{ m}, 1157 \text{ m}, 1085 \text{ m}, 1065 \text{ m}, 1036 \text{ m}, 1022 \text{ m}, 961 \text{ m}, 926 \text{ m}, 870 \text{ w}, 841 \text{ m}, 742 \text{ w}, 733 \text{ m}, 720 \text{ m}, 673 \text{ s}, 641 \text{ m}, 619 \text{ m}, 591 \text{ m}, 574 \text{ m}, 509 \text{ m}, 497 \text{ m}, 467 \text{ m}, 448 \text{ w}, 381 \text{ vs}, 331 \text{ m}, 307 \text{ m}, 276 \text{ s}, 253 \text{ m}, 227 \text{ s}, 209 \text{ s cm}^{-1}$ .

### 8.4.3 Synthese von $[\text{Cr}(\text{OAc})_2(\text{Pr}_2\text{Im})_2] \cdot 2 \text{ THF}$ (8)

Zu einer Suspension von Chrom(II)-acetat (0,54 g; 1,59 mmol) in THF (20 ml) wird  $\text{Pr}_2\text{Im}$  (0,97 g; 6,34 mmol) gegeben. Die Lösung wird über Nacht bei RT gerührt und anschließend von unlöslichen

Bestandteilen abfiltriert. Die Lösung wird mit *n*-Heptan (20 ml) überschichtet und nach einigen Tagen entstehen blau-violette Kristalle des Produkts, welche abfiltriert, mit *n*-Heptan (3 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0,60 g (40 %).  $C_{30}H_{54}CrN_4O_6$  (618,77 g/mol). Elementaranalyse für lösungsmittelfreies Produkt: C 55,0 (calc. 55,7); H 8,5 (calc. 8,1); 11,6 (calc. 11,8) %.

#### **Diacetato-bis-(1,3-di-*iso*-propylimidazol-2-yliden)-chrom(II)**

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3129 w, 3092 w, 2984 w, 2966 w, 2930 w, 2874 w, 1603 m, 1558 m, 1466 m, 1425 s, 1390 m, 1373 m, 1342 m, 1284 m, 1207 m, 1187 m, 1162 w, 1132 m, 1098 m, 1045 m, 1019 m, 989 w, 965 w, 929 w, 882 m, 833 w, 803 w, 772 w, 726 m, 672 s, 665 s, 620 m, 558 m, 530 m, 498 w, 479 w, 456 w, 433 w, 410 m, 376 s, 332 m, 314 m, 281 s, 239 m, 219 m, 210 m  $cm^{-1}$ .

#### **8.4.4 Umsetzung von $[Cr_2(OAc)_4]$ mit $i^iBu$**

Zu einer Suspension von Chrom(II)-acetat (0,50 g; 1,47 mmol) in Toluol (20 ml) wird  $i^iBu$  (0,53 g; 2,94 mmol) gegeben. Nach mehrtätigem Rühren und auch nach dem Erhitzen zum Siedepunkt führt mehrere Stunden kommt es zu keiner Reaktion und nach dem Abfiltrieren wird  $[Cr_2(OAc)_4]$  zurückgewonnen.

#### **8.4.5 Synthese von $[Cr_2(OAc)_4(THF)_2]$ (9)**

Eine Suspension von Chrom(II)-acetat (0,50 g; 1,47 mg) in THF (20 ml) wird 2 h unter Rückflusskühlung erhitzt, dabei löst sich der Großteil des Chrom(II)-acetats auf. Anschließend wird die Lösung heiß filtriert und mit heißem THF (2 x 5 ml) gewaschen. Die Lösung wird auf 20 ml im Vakuum eingeeengt und anschließend einige Tage bei -25 °C stehen gelassen. In diesem Zeitraum kristallisiert das Produkt in Form von roten Einkristallen.

#### **Tetrakis( $\mu$ -acetato)-bis-(tetrahydrofuran)-dichrom(II)**

Ausbeute: 0,57 mg (80 %).  $C_{16}H_{28}Cr_2O_{10}$  (484,38 g/mol).

#### **8.5 Umsetzung von Metall(II)-chloriden mit $i^iPr_2Im$**

##### *Allgemeine Vorschrift zur Synthese von $[MCl_2(i^iPr_2Im)_2]$*

Zu einer Suspension bzw. Lösung von  $MCl_2$  (M = Mn, Fe, Co, Zn; 4 mmol) oder  $[CrCl_2(THF)_2]$  (4 mmol) in THF (20 ml) wird  $i^iPr_2Im$  (1,2 g; 8 mmol) gegeben. Die Lösung wird über Nacht bei RT gerührt. Das entstandene Rohprodukt wird abfiltriert und mit THF (2 x 5 ml) gewaschen und anschließend getrocknet. Im Falle von Cr, Fe und Co wird das Produkt mit heißem THF (3 x 10 ml) und im Falle von Mn und Zn mit heißem MeCN (10 ml) extrahiert. Nach einem Tag bei RT entsteht das Produkt in Form

von farblosen (Mn, Fe, Zn), roten (Cr) oder blauen (Co) Einkristallen, welche abfiltriert, mit THF (2 x 3 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

#### **Dichloro-bis-(1,3-di-*iso*-propylimidazol-2-yliden)-chrom(II)**

##### **[CrCl<sub>2</sub>(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (10)**

Ausbeute: wenige Kristalle. C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>CrN<sub>4</sub> (427,37 g/mol).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3162 w, 3117 w, 3060 m, 2974 m, 2933 m, 2873 m, 1663 w, 1569 m, 1551 m, 1462 m, 1444 m, 1425 m, 1411 m, 1395 m, 1369 m, 1322 m, 1285 m, 1259 m, 1216 s, 1188 m, 1154 m, 1134 m, 1077 m, 1061 m, 1020 m, 986 m, 933 m, 879 m, 759 m, 737 m, 677 m, 656 m, 565 m, 500 m, 429 m, 379 m, 316 m, 286 m, 209 m cm<sup>-1</sup>.

#### **Dichloro-bis-(1,3-di-*iso*-propylimidazol-2-yliden)-mangan(II)**

##### **[MnCl<sub>2</sub>(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (11)**

Ausbeute: 0,95 g (55 %). C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>MnN<sub>4</sub> (430,31 g/mol). C 50,0 (calc. 50,2); H 7,1 (calc. 7,5); N 13,1 (calc. 13,0) %.

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3158 w, 3123 w, 3092 w, 2978 m, 2934 w, 2875 w, 1712 w, 1623 w, 1603 w, 1562 w, 1467 m, 1421 m, 1411 w, 1394 m, 1370 s, 1327 w, 1297 w, 1213 s, 1174 m, 1134 m, 1117 s, 1081 w, 1065 m, 1028 w, 994 w, 933 w, 884 m, 865 w, 806 w, 761 m, 748 s, 672 m, 654 w, 627 w, 562 m, 476 w, 456 w, 416 m, 365 w, 313 m, 280 vs, 205 m cm<sup>-1</sup>.

#### **Dichloro-bis-(1,3-di-*iso*-propylimidazol-2-yliden)-eisen(II)**

##### **[FeCl<sub>2</sub>(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (12)**

Ausbeute: wenige Kristalle. C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>FeN<sub>4</sub> (431,22 g/mol).

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3161 w, 3124 w, 3094 w, 3041 m, 2978 m, 2941 m, 2876 m, 2821 w, 1563 m, 1556 m, 1465 m, 1434 m, 1420 m, 1411 m, 1394 m, 1370 m, 1342 m, 1327 w, 1289 m, 1269 m, 1213 m, 1192 m, 1155 m, 1134 m, 1117 m, 1063 m, 1012 w, 993 m, 936 w, 883 m, 874 m, 806 m, 755 m, 742 m, 675 m, 649 m, 615 m, 563 m, 519 m, 490 m, 479 m, 457 m, 439 m, 418 m, 368 m, 291 vs, 246 m, 228 m, 212 m cm<sup>-1</sup>.

#### **Dichloro-bis-(1,3-di-*iso*-propylimidazol-2-yliden)-cobalt(II)**

##### **[CoCl<sub>2</sub>(*i*Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (13)**

Ausbeute: 1,00 g (58 %). C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>CoN<sub>4</sub> (434,30 g/mol). C 49,4 (calc. 49,8); H 7,1 (calc. 7,4); 12,7 (calc. 12,9) %.

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3158 w, 3143 w, 3103 m, 3086 w, 2976 m, 2933 w, 2877 w, 1636 w, 1562 w, 1459 m, 1424 w, 1416 w, 1395 m, 1381 m, 1370 m, 1330 w, 1299 w, 1283 w, 1212 s, 1172 w, 1133 m, 1113 m, 1081 w, 1064 w, 1031 w, 993 w, 934 w, 882 w, 773 m, 751 s, 686 w, 671 m, 655 w, 627 w, 564 m, 452 w, 419 m, 369 w, 293 vs, 231 m cm<sup>-1</sup>.

UV/vis (THF):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ /mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) = 558 (631), 601 (950) nm.

## Dichloro-bis-(1,3-di-*iso*-propylimidazol-2-yliden)-zink(II)

### [ZnCl<sub>2</sub>(<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (14)

Ausbeute: 1,22 g (70 %). C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Zn (440,74 g/mol). C 49,1 (calc. 49,1); H 6,9 (7,3); N 12,8 (calc. 12,7) %.

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3157 w, 3142 w, 3126 w, 3100 m, 3086 m, 2978 m, 2933 w, 2878 w, 1649 w, 1614 w, 1564 w, 1460 m, 1427 w, 1396 s, 1370 m, 1332 w, 1300 w, 1212 s, 1173 m, 1133 m, 1115 m, 1081 w, 1066 w, 1031 w, 995 w, 935 w, 883 m, 779 s, 757 s, 687 w, 670 m, 626 w, 563 m, 475 w, 453 w, 418 m, 369 w, 310 w, 256 vs cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>)  $\delta$  7,31 (s, 2H, NCHCHN); 5,31 (h, <sup>3</sup>J = 6,75 Hz, 2H, CH-CH<sub>3</sub>); 1,37 (d, <sup>3</sup>J = 6,7 Hz, 12H, CH-CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-d<sub>8</sub>)  $\delta$  160,0; 129,9; 122,1; 113,0; 73,6; 59,8; 3,0 ppm.

## 8.6 Umsetzung von Metall(II)-verbindungen mit NHC-Liganden und Lithiumsilylamiden

### 8.6.1 Synthese von [M{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (15 – 20)

Zu einer Suspension bzw. Lösung von [Cr<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>] (0,85 g; 2,5 mmol) oder [M(acac)<sub>2</sub>TMEDA] (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn; 5 mmol) in THF (20 ml) wird <sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>Im (1,67 g; 11 mmol) hinzugegeben, dies führt im Falle von Fe zu keiner Farbveränderung, im Falle von Cr ändert sich die Farbe von rot nach violett, im Falle von Mn und Zn von gelblich zu orange, im Falle von Co von rot zu gelb-braun und im Falle von Ni von blau zu grün-gelb. Anschließend wird eine THF-Lösung (20 ml) von Li<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>, welche frisch aus Me<sub>2</sub>Si(NHPh)<sub>2</sub> (1,21 g, 5 mmol) und *n*-BuLi-Lösung (4 ml; 2,5 M in *n*-Hexan) präpariert wurde, bei -70 °C hinzugegeben. Nach dem Erwärmen auf RT wird die Lösung über Nacht gerührt. Das THF wird im Vakuum entfernt und anschließend das Produkt mit heißem Toluol (3 x 40 ml) extrahiert. Das Produkt, welches beim Abkühlen der Lösung ausfällt, wird abfiltriert, mit einer kleinen Menge Toluol (2 x 5 ml) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Einkristalle der Verbindungen werden durch Abkühlen einer heißen DME- (Mn) oder *o*-Xylollösung (Cr, Ni) der Komplexe oder durch Überschichtung einer THF-Lösung mit *n*-Hexan (Fe, Co, Zn) erhalten.

### Dianilindodimethylsilan-bis-(1,3-di-*iso*-propylimidazol-2-yliden)-chrom(II)

#### [Cr{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] · 2 *o*-Xylol (15)

Ausbeute: 1,76 g (59 %). C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>CrN<sub>6</sub>Si (596,85 g/mol). Cr 8,5 (8,7) %.

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3155 w, 3125 w, 3067 m, 3023 m, 2965 m, 2935 m, 2872 m, 1668 m, 1601 m, 1583 s, 1487 m, 1476 s, 1424 m, 1416 m, 1392 m, 1371 m, 1332 m, 1295 s, 1260 s, 1239 m, 1207 s, 1172 m, 1131 m, 1106 m, 1071 m, 1024 m, 989 m, 957 m, 929 m, 914 m, 898 m, 875 m, 835 s, 785 s, 766 s, 751 s, 730

s, 689 s, 629 m, 617 m, 595 m, 583 m, 565 m, 512 s, 465 m, 429 m, 413 m, 396 m, 382 m, 372 m, 360 m, 328 m, 305 s, 247 m, 222 m, 210 m  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/vis (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon/\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) = 243 (1975000), 291 (705000), 487 (370) nm.

#### **Dianilidodimethylsilan-bis-(1,3-di-*iso*-propylimidazol-2-yliden)-mangan(II)**

##### **[Mn{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}{*i*Pr<sub>2</sub>Im}<sub>2</sub>] (16)**

Ausbeute: 1,74 g (58 %). C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>MnN<sub>6</sub>Si (599,79 g/mol). Mn 9,1 (calc. 9,2) %.

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3164 w, 3138 w, 3127 w, 3057 w, 3010 w, 2972 m, 2931 m, 2875 w, 1604 w, 1577 m, 1550 m, 1480 s, 1463 m, 1420 w, 1406 m, 1391 m, 1371 m, 1311 s, 1265 m, 1229 m, 1206 m, 1166 m, 1144 m, 1131 m, 1105 m, 1068 m, 1022 m, 987 m, 955 w, 925 s, 881 m, 855 m, 823 m, 789 m, 747 s, 732 s, 693 m, 671 m, 658 m, 615 m, 605 m, 580 m, 561 m, 516 m, 412 m, 375 m, 354 m, 284 m, 251 m, 230 m, 212 m  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **Dianilidodimethylsilan-bis-(1,3-di-*iso*-propylimidazol-2-yliden)-eisen(II)**

##### **[Fe{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}{*i*Pr<sub>2</sub>Im}<sub>2</sub>] (17)**

Ausbeute: 1,83 g (61 %). C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>FeN<sub>6</sub>Si (600,69 g/mol). Fe 9,3 (calc. 9,0) %.

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3166 w, 3138 m, 3127 w, 3058 m, 3013 m, 2972 m, 2931 m, 2874 m, 2652 m, 2532 w, 1577 m, 1480 s, 1463 m, 1447 m, 1419 m, 1405 m, 1390 m, 1370 m, 1305 s, 1267 m, 1230 m, 1206 s, 1165 m, 1146 m, 1131 m, 1106 m, 1068 m, 1022 m, 988 s, 957 w, 925 s, 880 m, 860 m, 824 m, 788 m, 749 s, 736 m, 728 s, 693 m, 671 m, 616 m, 586 m, 561 m, 516 m, 412 m, 375 m, 355 m, 309 m, 285 m, 277 m, 252 m, 227 m, 211 m  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/vis (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon/\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) = 245 (1609000), 290 (532000), 412 (2490) nm, 472 (1270) nm.

#### **Dianilidodimethylsilan-bis-(1,3-di-*iso*-propylimidazol-2-yliden)-cobalt(II)**

##### **[Co{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}{*i*Pr<sub>2</sub>Im}<sub>2</sub>] (18)**

Ausbeute: 1,89 g (63 %). C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>CoN<sub>6</sub>Si (603,78 g/mol). Co 9,6 (calc. 9,8) %.

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3169 w, 3139 m, 3128 w, 3095 w, 3059 m, 2972 m, 2932 m, 2875 m, 2662 w, 2535 w, 1606 w, 1577 m, 1480 s, 1463 s, 1447 m, 1420 m, 1406 m, 1391 m, 1370 m, 1305 s, 1269 m, 1230 m, 1206 s, 1165 m, 1132 m, 1106 m, 1068 m, 1022 m, 988 s, 957 m, 942 m, 927 s, 880 m, 860 m, 854 m, 825 m, 787 m, 750 s, 730 s, 694 m, 674 m, 660 m, 616 m, 585 m, 562 m, 515 m, 457 m, 414 m, 379 m, 356 m, 300 m, 250 s, 215 m  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/vis (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon/\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) = 245 (2138000), 290 (758000), 444 (2110), 614 (1370), 689 (460) nm.

#### **Dianilidodimethylsilan-bis-(1,3-di-*iso*-propylimidazol-2-yliden)-nickel(II)**

##### **[Ni{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}{*i*Pr<sub>2</sub>Im}<sub>2</sub>] · 2 *o*-Xylol (19)**

Ausbeute: 1,93 g (64 %). C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>N<sub>6</sub>NiSi (603,54 g/mol). Ni 9,6 (calc. 9,7) %.

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3159 w, 3128 w, 3104 w, 3057 w, 3038 w, 3022 w, 2973 m, 2939 m, 2871 w, 1600 m, 1577 m, 1547 m, 1474 m, 1421 m, 1409 m, 1393 m, 1373 m, 1346 m, 1337 m, 1301 s, 1266 m, 1235 m, 1209 s, 1178 m, 1166 m, 1131 m, 1108 m, 1080 m, 1065 m, 1026 m, 994 m, 984 m, 959 m, 937 m, 880 m, 861

m, 848 m, 826 m, 783 m, 749 m, 735 s, 706 m, 690 s, 671 m, 644 m, 615 m, 595 m, 574 m, 518 m, 510 m, 467 m, 444 m, 419 m, 399 m, 387 m, 359 m, 332 m, 303 m, 288 m, 236 m, 218 m  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/vis (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon/\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) = 290 (3421000), 337 (3692000), 495 (1370) nm.

#### **Dianilidodimethylsilan-bis-(1,3-di-*iso*-propylimidazol-2-yliden)-zink(II)**

##### **[Zn{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (20)**

Ausbeute: 1,98 g (65 %). C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>CrN<sub>6</sub>Si (596,85 g/mol). Zn 11,1 (calc. 10,7) %.

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3168 w, 3139 w, 3128 w, 3058 w, 2973 w, 2930 w, 2876 w, 1604 w, 1578 m, 1552 w, 1541 w, 1514 w, 1481 s, 1463 m, 1411 m, 1393 m, 1375 m, 1318 s, 1268 m, 1229 m, 1207 m, 1167 m, 1132 w, 1109 m, 1068 w, 1022 m, 987 m, 942 m, 930 s, 881 m, 856 m, 824 m, 788 m, 748 m, 735 s, 695 m, 671 m, 656 m, 614 m, 604 m, 580 m, 562 m, 515 m, 415 m, 378 m, 355 m, 311 w, 268 m, 244 m, 227 m, 214 m  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>)  $\delta$  7,35 (s, 4H, NCHCHN); 6,71 – 6,63 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>); 6,24 – 6,18 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>); 5,97 (m, 2H, *p*-CH<sub>Ar</sub>); 5,13 (h, J = 6,6 Hz, 4H, NCH); 1,23 (d, J = 6,7 Hz, 24H, CH-CH<sub>3</sub>); 0,17 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-d<sub>8</sub>)  $\delta$  176,7; 158,1; 128,5; 127,7; 119,1; 117,1; 108,9; 51,5; 22,7; 0,9 ppm,

<sup>29</sup>Si-NMR (100 MHz, THF-d<sub>8</sub>)  $\delta$  -15,8 ppm.

#### **8.6.2 Synthese von [Cr{Ph<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (21)**

Zu einer Lösung von Ph<sub>2</sub>Si(NHPh)<sub>2</sub> (0,80 mg; 2,2 mmol) in THF (20 ml) wird bei -40 °C *n*-BuLi-Lösung (4,4 mmol; 1,76 ml; 2,5 M in *n*-Hexan) hinzugegeben. Die Lösung wird auf RT erwärmt und anschließend eine Stunde bei 40 °C gerührt, woraufhin eine gelbliche Lösung erhalten wird. Diese Lösung wird zu einer auf -70 °C abgekühlten THF-Lösung von [Cr(OAc)<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (20 ml) gegeben, welche zuvor aus [Cr<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>] (370 mg, 1,1 mmol) und <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im (670 mg, 4,4 mmol) präpariert wurde. Dabei kommt es zu einer Veränderung der Farbe von violett nach rot. Die so entstandene Lösung wird über Nacht gerührt, wobei ein rot-orangener Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird heiß abfiltriert und getrocknet. Ein Teil der THF-Lösung (20 ml) wird mit *n*-Heptan (20 ml) überschichtet, woraufhin das Produkt in Form von roten Einkristallen ausfällt.

Die Synthese kann auf die gleiche Weise mit [CrCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] (0,59 g; 2,2 mmol) statt [Cr<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>] durchgeführt werden, wobei das Produkt nach dem Rühren über Nacht abfiltriert und mit wenig THF (2 x 3 ml) gewaschen. Nachdem Trocknen wird es als orangefarbenes Pulver erhalten.

#### **Dianilidodiphenylsilan-bis-(1,3-di-*iso*-propylimidazol-2-yliden)-chrom(II)**

##### **[Cr{Ph<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (21)**

Ausbeute: 0,68 g (43 %). C<sub>42</sub>H<sub>52</sub>CrN<sub>6</sub>Si (720,98 g/mol). C 70,2 (calc. 70,0); H 7,7 (calc. 7,3); N 11,6 (calc. 11,7) %.

IR:  $\tilde{\nu}$  = 3161 w, 3129 m, 3094 m, 3059 m, 3044 m, 3012 m, 2977 m, 2934 m, 2874 m, 1666 m, 1580 m, 1477 m, 1425 m, 1407 m, 1392 m, 1372 m, 1329 m, 1290 s, 1259 m, 1212 s, 1176 m, 1167 m, 1146 m, 1133 m, 1104 m, 1075 m, 1068 m, 1025 m, 989 m, 941 m, 930 m, 882 m, 871 m, 833 m, 813 m, 786 s, 758 m, 738 m, 729 m, 696 s, 681 m, 648 m, 622 m, 610 m, 600 m, 583 m, 565 m, 516 m, 495 s, 485 s, 450 m, 430 m, 416 m, 372 m, 345 m, 301 s, 276 m, 265 m, 245 m, 221 m, 210 m  $\text{cm}^{-1}$ .

### 8.6.3 Synthese von $[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ (22)

Zu einer Lösung von  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NH}^t\text{Bu})_2$  (0,96 g; 2,94 mmol) in THF (20 ml) wird bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  *n*-BuLi-Lösung (5,88 mmol; 2,35 ml; 2,5 M in *n*-Hexan) hinzugegeben. Die Lösung wird auf RT erwärmt, woraufhin eine gelbe Lösung erhalten wird. Diese Lösung wird zu einer auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlten THF-Lösung von  $[\text{Cr}(\text{OAc})_2(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$  (20 ml) gegeben, welche zuvor aus  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  (0,50 g; 1,47 mmol) und  $\text{Pr}_2\text{Im}$  (0,9 g; 5,88 mmol) präpariert wurde. Dabei kommt es zu einer Veränderung der Farbe von violett nach grün. Die so entstandene Lösung wird über Nacht gerührt, wobei Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit THF (2 x 20 ml) gewaschen und getrocknet. Ein Teil der grün-braunen Lösung (10 ml) wird mit *n*-Heptan (10 ml) überschichtet. Der Rest wird zur Trockene eingengt, wobei ein grünes Öl erhalten wird, aus welchem wenige Kristalle des Produkts ausfallen.

#### Di-*tert*-butylamidodiphenylsilan-bis-(1,3-di-*iso*-propylimidazol-2-yliden)-chrom(II)

### $[\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}(\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ (22)

Ausbeute: wenige Kristalle.  $\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{CrN}_6\text{Si}$  (681,01 g/mol).

### 8.6.4 Synthese von $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{I}^t\text{Bu})(\alpha\text{-I}^t\text{Bu})]$ (23)

Zu einer Suspension von Chrom(II)-acetat (0,40 g; 1,18 mmol) in THF (20 ml) wird  $\text{I}^t\text{Bu}$  (0,85 g; 4,7 mmol) hinzugegeben. Zu dieser Lösung wird bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  eine frisch präparierte Lösung von  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ , welche frisch aus  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  (0,57 g; 2,35 mmol) und *n*-BuLi-Lösung (4,7 mmol; 1,88 ml; 2,5 M in *n*-Hexan) präpariert wurde, hinzugegeben. Dabei bleibt die Rotfärbung der Lösung erhalten. Die Lösung wird über Nacht gerührt und anschließend 1 h auf  $50\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei ein gelblicher Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit THF (2 x 5 ml) gewaschen. Ein Teil der THF-Lösung (10 ml) wird mit *n*-Heptan überschichtet. Die restliche Lösung wird im Vakuum zur Trockene eingengt und anschließend in Toluol (10 ml) gelöst. Nach einige Tagen bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert das Produkt in Form von violetten Kristallen.

#### Dianilindodimethylsilan-(1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-yliden)-(1,3-di-*tert*-butylimidazol-3-ium-4-yliden)-chrom(II)

### $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}(\text{I}^t\text{Bu})_2]$ (23)

Ausbeute: wenige Kristalle.  $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{CrN}_6\text{Si}$  (652,95 g/mol).

### 8.6.5 Synthese von $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}\{\text{Me}_2\text{Im}\}_2]$ (24)

Zu einer Suspension von  $[\text{NiI}_2(\text{Me}_2\text{Im})_2]$  (0,60 g; 1,18 mmol) in THF (15 ml) wird bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  eine THF-Lösung (15 ml) von  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ , welche aus  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  (0,29 g, 1,18 mmol) und *n*-Butyllithium (2,36 mmol; 0,94 ml; 2,5 M in *n*-Hexan) präpariert wurde, zugegeben. Nach dem Aufwärmen auf RT wird die Suspension für 3 h unter Rückfluss erwärmt, wodurch eine rote Lösung mit orangefarbenem Feststoff erhalten wird. Die Kristalle werden abfiltriert und mit wenig THF (2 x 5 ml) gewaschen. Das Filtrat wird mit *n*-Hexan (20 ml) überschichtet, wodurch weiteres Produkt in der Form von Einkristallen erhalten wird, welches ebenfalls abfiltriert und mit THF (2 x 3 ml) gewaschen wird.

#### Dianilidodimethylsilan-bis-(1,3-dimethylimidazol-2-yliden)-nickel(II)

#### $[\text{Ni}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}\{\text{Me}_2\text{Im}\}_2]$ (24)

Ausbeute: 434 mg (75 %).  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{NiSi}$  (491,35 g/mol)

**IR:**  $\tilde{\nu} = 3159\text{ m}, 3125\text{ m}, 3106\text{ m}, 3065\text{ m}, 3036\text{ m}, 3016\text{ m}, 2994\text{ m}, 2940\text{ m}, 2882\text{ m}, 2801\text{ m}, 1577\text{ m}, 1544\text{ m}, 1468\text{ s}, 1396\text{ m}, 1386\text{ m}, 1370\text{ m}, 1342\text{ m}, 1298\text{ s}, 1261\text{ m}, 1226\text{ s}, 1177\text{ m}, 1143\text{ m}, 1121\text{ m}, 1083\text{ m}, 1071\text{ m}, 1025\text{ m}, 985\text{ s}, 954\text{ m}, 940\text{ s}, 866\text{ m}, 846\text{ m}, 825\text{ m}, 814\text{ m}, 788\text{ m}, 775\text{ m}, 748\text{ s}, 741\text{ s}, 731\text{ s}, 693\text{ s}, 677\text{ s}, 645\text{ m}, 616\text{ m}, 594\text{ m}, 518\text{ s}, 468\text{ m}, 421\text{ m cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  6,76 (s, 4H, NCHCHN); 6,66 – 6,62 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 6,17 – 6,14 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 5,76 – 5,74 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3,84 (s, 12H, NCH<sub>3</sub>); 0,29 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (125 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  176,1; 157,6; 127,8; 121,9; 119,8; 111,8; 36,6; 3,73 ppm.

**$^{29}\text{Si NMR}$**  (100 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  0,7 ppm.

### 8.6.6 Synthese von $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}\{\text{Pr}_2\text{Im}\}_2] \cdot 0,5\text{ Toluol}$ (25)

Zu einer Suspension von Molybdän(II)-acetat (0,82 g; 3,83 mmol) in THF (15 ml) wird  $\text{Pr}_2\text{Im}$  (1,17 g; 7,66 mmol) hinzugegeben. Das gelbe  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$  löst sich auf, während ein roter Niederschlag entsteht. Anschließend wird zu der Suspension eine THF-Lösung (15 ml) von  $\text{Li}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$ , welche aus  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2$  (0,93 g, 3,83 mmol) und *n*-Butyllithium (7,66 mmol; 3,06 ml; 2,5 M in *n*-Hexan) präpariert wurde, bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  hinzugegeben. Die Lösung wird auf RT erwärmt, wobei sich die Lösung allmählich nach grün verfärbt. Nach Rühren über Nacht wird das THF im Vakuum entfernt und Toluol (40 ml) hinzugegeben. Die Lösung wird heiß filtriert und der Filtrerrückstand mit heißem Toluol (20 ml) gewaschen. Aus der Lösung kristallisiert das Produkt in der Form von grünen rotfunkelnden Kristallen. Die Kristalle werden abfiltriert und mit Toluol (3 x 5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

#### Bis( $\mu$ -acetato)-bis( $\mu$ -dianilidodimethylsilan)-bis-(1,3-di-*iso*-propylimidazol-2-yliden)-dimolybdän(II) $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}\{\text{Pr}_2\text{Im}\}_2] \cdot 0,5\text{ Toluol}$ (25)

Ausbeute: 2,24 g (65 %).  $\text{C}_{39,5}\text{H}_{58}\text{Mo}_2\text{N}_6\text{O}_4\text{Si}$  (900,89 g/mol)

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3165 w, 3129 w, 3069 w, 2966 m, 2936 m, 2871 w, 1580 m, 1556 m, 1541 m, 1519 m, 1484 m, 1468 m, 1421 s, 1390 m, 1367 m, 1294 m, 1283 m, 1259 s, 1206 s, 1185 m, 1170 m, 1151 m, 1130 m, 1079 m, 1029 m, 986 m, 928 m, 917 s, 905 s, 818 s, 788 s, 743 s, 731 s, 696 s, 680 s, 666 s, 622 m, 600 s, 564 m, 515 m, 467 m, 425 m, 400 m, 356 m, 338 m, 316 s, 301 s, 283 s, 252 m, 229 m, 218 m, 210 m  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  7,43 (s, 4H, NCHCHN); 6,58 – 6,53 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 6,05 – 6,02 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 5,39 – 5,36 (m, 2H,  $p\text{-CH}_{\text{Ar}}$ ); 4,42 – 4,26 (h,  $J = 6,6$  Hz, 4H, NCH); 2,68 (s, 6H  $\text{O}_2\text{CCH}_3$ ); 1,60 – 0,79 (m, 24H, CH- $\text{CH}_3$ ); 0,54 (s, 6H,  $\text{SiCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  192,0; 180,1; 158,0; 128,7; 127,8; 125,0; 119,6; 111,4; 23,3; 20,5; 4,1 ppm.

**$^{29}\text{Si-NMR}$**  (100 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  9,0 ppm.

## 8.7 Synthese eines NHC-funktionalisierten Silyldiamins

### 8.7.1 Synthese von $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-o-ImH}$

Zu einer Lösung von  $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-o-ImH}$  (12,05 g; 61,8 mmol) in Methanol (200 ml) wird zuerst Zinkpulver (41,2 g; 63 mmol) hinzugegeben und anschließend portionsweise  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (16,85 g; 315 mmol) zugegeben. Die Lösung wird 3 h unter Rückfluss erwärmt. Die nicht löslichen Bestandteile werden abfiltriert und das Methanol abdestilliert. Der erhaltene Feststoff wird in Wasser (100 ml) und Essigsäureethylester (600 ml) aufgenommen und Natriumsulfid-Lösung (24,56 g; 100 mmol; in 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) zugetropft. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und anschließend die wässrige von der organischen Phase getrennt. Die wässrige Phase wird mit Essigsäureethylester (3 x 50 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Essigsäureethylester wird das Produkt in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

### 2-Aminophenylimidazol

#### $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-o-ImH}$

Ausbeute: 6,20 g (61 %).  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$  (164,9 g/mol)

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3394 w, 3324 w, 3211 w, 3138 w, 3121 w, 3074 w, 3035 w, 1631 m, 1601 m, 1579 m, 1509 s, 1482 m, 1457 m, 1415 w, 1360 w, 1316 m, 1282 m, 1268 m, 1236 m, 1156 w, 1143 w, 1110 m, 1100 m, 1058 s, 1029 m, 964 m, 938 w, 909 m, 851 w, 822 m, 746 s, 662 s, 547 m, 492 s, 485 s, 416 m, 349 m, 313 m, 299 m, 281 m, 267 m, 253 m, 234 w, 226 m, 207 m  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  8,12 (s, 1H, NCHN); 7,41 – 6,78 (s+m+m+m, 5H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$  + NCHCHN), 3,79 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ) ppm.

### 8.7.2 Synthese von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{o}-\text{ImH})_2 \cdot \text{Toluol}$ (26)

Zu einer Lösung von  $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{o}-\text{ImH}$  (2,8 g; 17,6 mmol) in THF (60 ml) und Triethylamin (10 ml) wird bei RT  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  (1,14 g; 8,8 mmol) gegeben. Die Lösung wird 8 h unter Rückflusskühlung erwärmt, dabei fällt  $\text{NEt}_3\text{HCl}$  aus. Die Lösung wird über Celite filtriert und der Rückstand anschließend mit THF (3 x 10 ml) gewaschen. Das THF wird im Vakuum entfernt und Toluol (40 ml) zugegeben. Die Lösung wird heiß über Celite filtriert und mit heißem Toluol (3 x 20 ml) gewaschen. Nach dem Einengen wird sie über Nacht bei 6 °C stehen gelassen. Dabei fällt das Produkt in Form eines kristallinen Pulvers aus.

#### Dimethyldi-2-aminophenylimidazolsilan

#### $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{o}-\text{ImH})_2 \cdot \text{Toluol}$ (26)

Ausbeute: 2,87 g (70 %).  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Si}$  (466,66 g/mol).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3206 m, 3124 w, 3091 w, 3016 w, 2960 w, 2901 w, 2818 w, 1599 m, 1581 m, 1532 w, 1509 s, 1488 m, 1465 m, 1414 m, 1358 m, 1304 m, 1290 m, 1273 m, 1254 m, 1241 m, 1179 w, 1162 m, 1125 m, 1103 m, 1086 m, 1057 m, 1043 m, 964 m, 938 m, 908 s, 893 s, 856 m, 836 m, 800 m, 752 s, 730 s, 696 m, 656 s, 636 m, 569 m, 493 m, 483 m, 466 m, 405 m, 363 m, 326 s, 269 m, 238 m, 217  $\text{m cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] 7,55 (s, 2H, N-CH-N); 6,78 - 7,24 (16,4 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , NCHCHN,  $\text{CH}_{\text{Toluol}}$ ); 3,55 (s, 2H, NH); 2,33 (s, 2,7 H,  $\text{CH}_3, \text{Toluol}$ ); 0,32 (s, 6H,  $\text{SiCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  141,7; 137,9; 137,7; 130,4; 129,9; 129,0; 128,2; 127,6; 125,3; 125,3; 120,1; 118,9; 117,7; 117,4; 116,6; 21,4; -1,24 ppm.

**$^{29}\text{Si NMR}$**  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] -8,4 ppm.

### 8.7.3 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{o}-\text{ImH})_2$ (26) mit *n*-Butyllithium und Chrom(II)-acetat

Zu einer THF-Lösung (40 ml) von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{o}-\text{ImH})_2$  (1,43 g; 2,94 mmol) wird bei -60 °C *n*-BuLi-Lösung (5,88 mmol; 2,35 ml; 2,5 M in *n*-Hexan) hinzugegeben. Beim langsamen Erwärmen auf RT löst sich der Ligand auf und die Lösung verfärbt sich gelb. Nach einstündigem Rühren bei RT wird diese Lösung bei -80 °C zu einer Suspension von Chrom(II)-acetat (0,50 g; 1,47 mmol) in THF (20 ml) gegeben. Die Lösung wird anschließend auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Dabei kommt es zu einem Farbwechsel von rot nach gelb-braun und ein ockerfarbener Niederschlag fällt aus, welcher abfiltriert und mit THF (2 x 5 ml) extrahiert wird. Das THF wird im Vakuum entfernt und anschließend Toluol (20 ml) zugegeben. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Pulver ist unlöslich in Toluol, DME,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Et}_2\text{O}$ . Ausbeute: 0,70 g.

Umkristallisieren aus THF durch Überschichten mit *n*-Heptan oder Abkühlen einer Lösung war nicht erfolgreich.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3389 w, 3321 w, 3195 w, 3113 w, 3069 w, 3041 w, 2958 m, 2868 m, 1625 w, 1602 m, 1584 m, 1508 s, 1486 m, 1461 m, 1389 m, 1356 m, 1340 m, 1301 m, 1288 s, 1260 m, 1240 m, 1160 m, 1124 m, 1106 m, 1087 m, 1056 s, 1042 m, 964 m, 902 s, 892 s, 818 s, 799 s, 745 s, 696 m, 660 s, 465 s  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 8.7.4 Synthese von $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{o}-\text{ImH})_2\}]_n$ (27)

Zu einer Suspension von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  (0,17 g; 0,5 mmol) in MeCN (10 ml) wird bei RT eine Lösung von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{o}-\text{ImH})_2$  (0,24 g; 0,5 mmol) in MeCN (10 ml) gegeben. Nach Zugabe von weiterem MeCN (5 ml) verfärbt sich die Suspension innerhalb einer Stunde von rot-braun nach rosa. Der rosa Feststoff wird abfiltriert und mit wenig MeCN (3 x 2 ml) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

#### **Polytetrakis( $\mu$ -acetato)-dimethyldi-2-aminophenylimidazolsilan-dichrom(II)**

#### **$[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{o}-\text{ImH})_2\}]_n$ (27)**

Ausbeute: 0,20 g (49 %).  $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{Cr}_2\text{N}_6\text{O}_8\text{Si}$  (714,70 g/mol). C 47,1 (calc. 47,1); H 5,3 (calc. 4,8); N 11,4 (calc. 11,8) %.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3400 w, 3131 w, 1591 s, 1509 s, 1490 m, 1440 s, 1388 m, 1357 m, 1303 m, 1286 m, 1262 m, 1236 m, 1213 w, 1162 w, 1133 m, 1106 m, 1083 w, 1054 m, 1039 m, 1023 m, 965 m, 910 m, 895 s, 834 m, 802 m, 761 m, 751 m, 738 m, 677 s, 663 s, 626 m, 584 w, 563 w, 506 m, 487 m, 454 m  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 8.7.5 Synthese von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{o}-\text{ImH}-\text{Me})_2\text{I}_2$ (28)

Zu einer Lösung von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{o}-\text{ImH})_2$  (3,08 g; 6,57 mmol) in THF (60 ml) wird Methyljodid (1,86 g; 13,15 mmol) hinzugegeben. Nach Rühren über Nacht bei RT fällt das Produkt in Form eines farblosen Niederschlags aus. Die Lösung wird filtriert und das Produkt mit THF (3 x 20 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

#### **Dimethyldi-2-aminophenylimidazoliumsilandiodid**

#### **$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{o}-\text{ImH}-\text{Me})_2\text{I}_2$ (28)**

Ausbeute: 3,00 g (60 %).  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{I}_2\text{N}_6\text{Si}$  (658,39 g/mol).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3280 m, 3255 m, 3155 w, 3095 m, 3031 w, 2955 w, 1602 m, 1580 m, 1553 m, 1509 m, 1498 s, 1462 m, 1421 m, 1411 m, 1357 w, 1332 w, 1305 s, 1282 s, 1261 m, 1237 m, 1198 m, 1156 w, 1112 m, 1105 m, 1084 m, 1067 m, 1057 m, 1039 m, 962 m, 942 w, 912 s, 896 s, 860 m, 834 s, 806 s, 763 s, 754 s, 742 s, 729 s, 690 m, 659 m, 645 m, 613 m, 563 m, 547 m, 511 m, 483 m, 389 w, 354 m, 335 m, 329 m, 315 w, 301 m, 279 m, 254 w, 245 m, 221 w, 215 w  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] 8,92 (s, 2H, N-CH-N); 7,60 – 7,51 (m, 4H, NCHCHN); 7,41 – 7,24 (6 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 6,94 – 6,91 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 4,47 (s, 2H, NH); 4,01 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ); 0,48 (s, 6H,  $\text{SiCH}_3$ ) ppm.

**$^{29}\text{Si}$  NMR** (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] -17,5; -22,0; -22,8; -22,9; 23,6; -25,5 ppm.

### 8.7.6 Synthese von $[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Im-Me})_2\}] \cdot 4 \text{ Toluol (29)}$

Zu einer Suspension von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-ImH-Me})_2\text{I}_2$  (1,1 g; 1,65 mmol) in THF (20 ml) wird bei  $-80^\circ\text{C}$  *n*-BuLi-Lösung (6,6 mmol; 2,64 ml; 2,5 M in *n*-Hexan) gegeben. Die Lösung wird langsam auf RT erwärmt, wobei sich der Feststoff vollständig löst und eine Verfärbung nach gelb eintritt. Diese Lösung wird bei  $-80^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von Chrom(II)-acetat in THF (10 ml) gegeben, wobei sich die Lösung braun färbt. Nach Erwärmen auf RT und Rühren über Nacht wird das THF im Vakuum entfernt und Toluol (30 ml) hinzugegeben. Vom ausgefallenem Lithiumacetat und Lithiumiodid wird abfiltriert und die Lösung mehrere Tage bei  $-25^\circ\text{C}$  stehen gelassen worauf das Produkt in Form von roten Kristallen ausfällt.

#### **Dimethyldi-2-aminophenylimidazol-2-ylidensilan-chrom(II)**

#### **$[\text{Cr}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Im-Me})_2\}] \cdot 4 \text{ Toluol (29)}$**

Ausbeute: wenige Kristalle.  $\text{C}_{50}\text{H}_{56}\text{CrN}_6\text{Si}$  (821,09 g/mol).

Eine gleichartige Synthese mit  $[\text{M}(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$  (M = Ni, Zn) führt zu keinem definierten Produkt.

## 9. Literaturverzeichnis

- [1] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. Bd. III*, 3. Aufl., Enke, Stuttgart, **1981**.
- [2] R. R. Fraser, T. S. Mansour, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3442.
- [3] V. Passarelli, F. Benetollo, P. Zanella, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 1714.
- [4] C. Wagner, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 938.
- [5] P. Liebing, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 500.
- [6] W. A. Chomitz, J. Arnold, *Chem. Commun. (Cambridge, U.K.)* **2007**, 4797.
- [7] D. H. Triyoso, K. Hempel, S. Ohsiek, V. Jaschke, J. Shu, S. Mutas, K. Dittmar, J. Schaeffer, D. Utes, M. Lenski, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2013**, *2*, N222-N227.
- [8] J.-M. Park, S. J. Jang, L. L. Yusup, W.-J. Lee, S.-I. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 20865.
- [9] W. R. Dunnivant, R. A. Markle, P. B. Stickney, J. E. Curry, J. D. Byrd, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **1967**, *5*, 707.
- [10] E. Larsson, B. Smith, L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.* **1949**, *3*, 487.
- [11] M. Veith, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *7*.
- [12] M. Veith, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *446*, 227.
- [13] D. J. Brauer, H. Bürger, E. Essig, W. Geschwandtner, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *190*, 343.
- [14] D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, J. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 317.
- [15] D. Zanders, G. Bačić, D. Leckie, O. Odegbesan, J. Rawson, J. D. Masuda, A. Devi, S. T. Barry, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 14138.
- [16] U. Morgenstern, *Dissertation*, **2018**.
- [17] L. Zhou, Y. Yao, C. Li, Y. Zhang, Q. Shen, *Organometallics* **2006**, *25*, 2880.
- [18] P. Liebing, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2022**, *648*.
- [19] A. Mane, C. Wagner, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 136.
- [20] Y.-C. Tsai, D.-Y. Lu, Y.-M. Lin, J.-K. Hwang, J.-S. K. Yu, *Chem. Commun. (Cambridge, U.K.)* **2007**, 4125.
- [21] M. Veith, W. Frank, F. Töllner, H. Lange, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 315.
- [22] C. Pi, L. Wan, Y. Gu, H. Wu, C. Wang, W. Zheng, L. Weng, Z. Chen, X. Yang, L. Wu, *Organometallics* **2009**, *28*, 5281.
- [23] D. Yang, Y. Ding, H. Wu, W. Zheng, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7698.
- [24] M. Khandelwal, D. R. Powell, R. J. Wehmschulte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 521.
- [25] M. Veith, K. C. Kumara Swamy, V. Huch, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, *103*, 25.
- [26] M. Veith, H. Lange, O. Recktenwald, W. Frank, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *294*, 273.
- [27] S.-J. Kim, Y.-J. Lee, S. H. Kim, J. Ko, S. Cho, S. O. Kang, *Organometallics* **2002**, *21*, 5358.

- [28] R. J. Schwamm, B. M. Day, M. P. Coles, C. M. Fitchett, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3778.
- [29] B. M. Day, M. P. Coles, *Organometallics* **2013**, *32*, 4270.
- [30] M. Veith, B. Bertsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *557*, 7.
- [31] D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 119.
- [32] S. D. Cosham, A. L. Johnson, G. Kociok-Köhn, K. C. Molloy, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *772-773*, 27.
- [33] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **2002**, *21*, 3258.
- [34] J. Hao, X. Wei, S. Huang, J. Guo, D. Liu, *Appl. Organometal. Chem.* **2005**, *19*, 1010.
- [35] A. Mommertz, R. Leo, W. Massa, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1647.
- [36] C. Wagner, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2198.
- [37] J.-F. Liu, X. Min, J.-Y. Lv, F.-X. Pan, Q.-J. Pan, Z.-M. Sun, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11068.
- [38] P. Liebing, *Dissertation*, **2015**.
- [39] J. K. West, G. L. Fondong, B. C. Noll, L. Stahl, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3835.
- [40] M. Veith, A. Müller, L. Stahl, M. Nötzel, M. Jarczyk, V. Huch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3848.
- [41] H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2487.
- [42] D.-Y. Lu, J.-S. K. Yu, T.-S. Kuo, G.-H. Lee, Y. Wang, Y.-C. Tsai, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 7611.
- [43] A. Malassa, B. Schulze, B. Stein-Schaller, H. Görls, B. Weber, M. Westerhausen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 1584.
- [44] A. Malassa, C. Koch, B. Stein-Schaller, H. Görls, M. Friedrich, M. Westerhausen, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1405.
- [45] P. Mastropierro, Z. Livingstone, S. D. Robertson, A. R. Kennedy, E. Hevia, *Organometallics* **2020**, *39*, 4273.
- [46] P. Mastropierro, A. R. Kennedy, E. Hevia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 1016.
- [47] R. Albrecht, P. Liebing, U. Morgenstern, C. Wagner, K. Merzweiler, *Z. Naturforsch. B* **2019**, *74*, 233.
- [48] R. A. Layfield, J. J. W. McDouall, M. Scheer, C. Schwarzmaier, F. Tuna, *Chem. Commun. (Cambridge, U.K.)* **2011**, *47*, 10623.
- [49] B. M. Day, K. Pal, T. Pugh, J. Tuck, R. A. Layfield, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10578.
- [50] A. Baishya, M. K. Barman, T. Peddaraao, S. Nembenna, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *769*, 112.
- [51] Q. Liang, N. J. Liu, D. Song, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9889.
- [52] C.-Y. Lin, J. C. Fettingter, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 9892.
- [53] R. R. Schrock, S. W. Seidel, Y. Schrodi, W. M. Davis, *Organometallics* **1999**, *18*, 428.
- [54] V. A. K. Adiraju, W. Jin, M. Yousufuddin, H. V. R. Dias, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 215.
- [55] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.

- [56] H.-W. Wanzlick, H.-J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 493.
- [57] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75.
- [58] M. C. Jahnke, F. E. Hahn in *RSC catalysis series, no. 27* (Hrsg.: S. Díez-González), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2017**, S. 1–45.
- [59] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485.
- [60] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141.
- [61] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42-P43.
- [62] R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451.
- [63] C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247.
- [64] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
- [65] D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610.
- [66] L. P. Spencer, M. D. Fryzuk, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5788.
- [67] S. A. Mungur, S. T. Liddle, C. Wilson, M. J. Sarsfield, P. L. Arnold, *Chem. Commun. (Cambridge, U.K.)* **2004**, 2738.
- [68] S. T. Liddle, P. L. Arnold, *Organometallics* **2005**, *24*, 2597.
- [69] S. Xie, X. Li, H. Sun, O. Fuhr, D. Fenske, *Organometallics* **2020**, *39*, 2455.
- [70] Z. Liu, Y.-C. Xu, L.-Z. Xie, H.-M. Sun, Q. Shen, Y. Zhang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4697.
- [71] C. Lefebvre, G. Rubez, H. Khartabil, J.-C. Boisson, J. Contreras-García, E. Hénon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 17928.
- [72] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- [73] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [74] Lee, Yang, Parr, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1988**, *37*, 785.
- [75] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [76] U. Morgenstern, C. Wagner, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 642.
- [77] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, P. Schooler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2001.
- [78] J. Haywood, F. A. Stokes, R. J. Less, M. McPartlin, A. E. H. Wheatley, D. S. Wright, *Chem. Commun. (Cambridge, U.K.)* **2011**, *47*, 4120.
- [79] F. A. Cotton, C. A. Murillo, I. Pascual, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2182.
- [80] F. A. Cotton, Z. Li, C. A. Murillo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 3509.
- [81] C. A. Nijhuis, E. Jellema, T. J. J. Sciarone, A. Meetsma, P. H. M. Budzelaar, B. Hessen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 2089.
- [82] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2016**, *72*, 171.
- [83] Y.-Q. Zhai, N. Ge, Z.-H. Li, W.-P. Chen, T. Han, Z.-W. Ouyang, Z. Wang, Y.-Z. Zheng, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 1344.

- [84] H.-L. Dong, H.-B. Tong, X.-H. Wei, S.-P. Huang, D.-S. Liu, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, *61*, o1354-o1355.
- [85] A. T. Mane, *Dissertation*, **2009**.
- [86] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* **2007**, 955.
- [87] A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker, *Polyhedron* **2015**, *90*, 47.
- [88] J. Pikies, W. Wojnowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *521*, 173.
- [89] A. Panda, M. Stender, M. M. Olmstead, P. Klavins, P. P. Power, *Polyhedron* **2003**, *22*, 67.
- [90] G. Margraf, F. Schödel, I. Sängler, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Z. Naturforsch. B* **2012**, *67*, 549.
- [91] B. M. Day, T. Pugh, D. Hendriks, C. F. Guerra, D. J. Evans, F. M. Bickelhaupt, R. A. Layfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13338.
- [92] B. S. Lim, A. Rahtu, J.-S. Park, R. G. Gordon, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7951.
- [93] L. Zhang, L. Xiang, Y. Yu, L. Deng, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5906.
- [94] Y. Zhu, C. Cai, G. Lu, *Helv. Chim. Acta* **2014**, *97*, 1666.
- [95] J. Chen, K.-N. Cao, J. Guo, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, *63*, m3112-m3112.
- [96] P.-J. Huang, Y. Natori, Y. Kitagawa, Y. Sekine, W. Kosaka, H. Miyasaka, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 5371.
- [97] F. A. Cotton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 3. Aufl., Springer New York, New York, NY, **2005**.
- [98] F. A. Cotton, C. E. Rice, G. W. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4704.
- [99] N. Fritsch, C. R. Wick, T. Waidmann, P. O. Dral, J. Tucher, F. W. Heinemann, T. E. Shubina, T. Clark, N. Burzlaff, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12305.
- [100] P.-J. Huang, Y. Natori, Y. Kitagawa, Y. Sekine, W. Kosaka, H. Miyasaka, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 908.
- [101] M. Wang, J. England, T. Weyhermüller, S.-L. Kokatam, C. J. Pollock, S. DeBeer, J. Shen, G. P. A. Yap, K. H. Theopold, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4472.
- [102] R. Boese, D. Bläser, R. Latz, A. Bäumen, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1999**, *55*, IUC9900001.
- [103] C. Jones, D. Dange, A. Stasch, *J. Chem. Crystallogr.* **2012**, *42*, 494.
- [104] T. Steiner, *Crystallogr. Rev.* **2003**, *9*, 177.
- [105] P. Herich, L. Bučinský, M. Breza, M. Gall, M. Fronc, V. Petříček, J. Kožíšek, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2018**, *74*, 681.
- [106] F. A. Cotton, G. W. Rice, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2004.
- [107] C. Jones, D. Dange, A. Stasch, *J. Chem. Crystallogr.* **2012**, *42*, 494.
- [108] T. E. Iannuzzi, Y. Gao, T. M. Baker, L. Deng, M. L. Neidig, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 13290.

- [109] J. A. Przyojski, H. D. Arman, Z. J. Tonzetich, *Organometallics* **2012**, *31*, 3264.
- [110] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen*, Thieme, Stuttgart, **1986**.
- [111] T. Schaub, U. Radius, *Chemistry* **2005**, *11*, 5024.
- [112] D. Wang, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2123.
- [113] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523.
- [114] A. Doddi, C. Gemel, R. W. Seidel, M. Winter, R. A. Fischer, *Polyhedron* **2013**, *52*, 1103.
- [115] J. A. Przyojski, H. D. Arman, Z. J. Tonzetich, *Organometallics* **2013**, *32*, 723.
- [116] S. P. Downing, S. C. Guadaño, D. Pugh, A. A. Danopoulos, R. M. Bellabarba, M. Hanton, D. Smith, R. P. Tooze, *Organometallics* **2007**, *26*, 3762.
- [117] P. Ai, A. A. Danopoulos, P. Braunstein, *Organometallics* **2015**, *34*, 4109.
- [118] T. Miekisch, H. J. Mai, R. M. zu Kcker, K. Dehnicke, J. Magull, H. Goesmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 583.
- [119] G. N. Glavee, B. R. Jagirdar, J. J. Schneider, K. J. Klabunde, L. J. Radonovich, K. Dodd, *Organometallics* **1992**, *11*, 1043.
- [120] T. Steiner, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1998**, *54*, 456.
- [121] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7.
- [122] A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [123] J. Chai, H. Zhu, Y. Peng, H. W. Roesky, S. Singh, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 2673.
- [124] M. H. Al-Afyouni, V. M. Krishnan, H. D. Arman, Z. J. Tonzetich, *Organometallics* **2015**, *34*, 5088.
- [125] S. Meyer, C. M. Orben, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Organometallics* **2011**, *30*, 6692.
- [126] J. Wu, W. Dai, J. H. Farnaby, N. Hazari, J. J. Le Roy, V. Mereacre, M. Murugesu, A. K. Powell, M. K. Takase, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7404.
- [127] R. E. Cowley, R. P. Bontchev, E. N. Duesler, J. M. Smith, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9771.
- [128] S. Naumann, F. G. Schmidt, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4172.
- [129] T. Krachko, M. Bispinghoff, A. M. Tondreau, D. Stein, M. Baker, A. W. Ehlers, J. C. Sloatweg, H. Grützmacher, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 7948.
- [130] C. Fliedel, S. Mameri, S. Dagorne, T. Avilés, *Appl. Organometal. Chem.* **2014**, *28*, 504.
- [131] Y.-F. Deng, T. Han, Z. Wang, Z. Ouyang, B. Yin, Z. Zheng, J. Krzystek, Y.-Z. Zheng, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 17688.
- [132] W. Zhou, A. N. Desnoyer, J. A. Bailey, B. O. Patrick, K. M. Smith, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2271.
- [133] S. N. König, C. Schädle, C. Maichle-Mössmer, R. Anwander, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4585.

- [134] M. Faust, A. M. Bryan, A. Mansikkamäki, P. Vasko, M. M. Olmstead, H. M. Tuononen, F. Grandjean, G. J. Long, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12914.
- [135] M.-T. Chen, W.-Y. Lee, T.-L. Tsai, L.-C. Liang, *Organometallics* **2014**, *33*, 5852.
- [136] E. R. King, T. A. Betley, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14374.
- [137] M. K. Cooper, P. A. Duckworth, T. W. Hambley, G. J. Organ, K. Henrick, M. McPartlin, A. Parekh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1067.
- [138] A. Panda, M. Stender, M. M. Olmstead, P. Klavins, P. P. Power, *Polyhedron* **2003**, *22*, 67.
- [139] C. R. Hamilton, M. R. Gau, R. A. Baglia, S. F. McWilliams, M. J. Zdilla, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17974.
- [140] I. Müller, C. Schneider, C. Pietzonka, F. Kraus, C. G. Werncke, *Inorganics* **2019**, *7*, 117.
- [141] F. Albert Cotton, L. M. Daniels, G. T. Jordan IV, C. A. Murillo, *Chem. Commun.* **1997**, 1673.
- [142] C. E. Marjo, M. L. Scudder, D. C. Craig, R. Bishop, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 2099.
- [143] V. R. Pedireddi, W. Jones, A. P. Chorlton, R. Docherty, *Chem. Commun.* **1996**, 997.
- [144] G. Schnee, O. Nieto Faza, D. Specklin, B. Jacques, L. Karmazin, R. Welter, C. Silva López, S. Dagonne, *Chemistry* **2015**, *21*, 17959.
- [145] R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755.
- [146] G. C. Fortman, N. M. Scott, A. Linden, E. D. Stevens, R. Dorta, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1050.
- [147] A.-L. Schmitt, G. Schnee, R. Welter, S. Dagonne, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2480.
- [148] J. Xiao, L. Deng, *Organometallics* **2012**, *31*, 428.
- [149] J. H. J. Berthel, L. Tendra, M. W. Kuntze-Fechner, L. Kuehn, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 3061.
- [150] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196.
- [151] T. P. Robinson, A. L. Johnson, P. R. Raithby, G. Kociok-Kohn, *Organometallics* **2016**, *35*, 2494.
- [152] F. A. Cotton, Z. C. Mester, T. R. Webb, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1974**, *30*, 2768.
- [153] K. Fauché, L. Nauton, L. Jouffret, F. Cisnetti, A. Gautier, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2402.
- [154] M. Keenan, P. W. Alexander, J. H. Chaplin, M. J. Abbott, H. Diao, Z. Wang, W. M. Best, C. J. Perez, S. M. J. Cornwall, S. K. Keatley et al., *Future Med. Chem.* **2013**, *5*, 1733.
- [155] R.-T. Zhuang, W.-J. Lin, R. R. Zhuang, W.-S. Hwang, *Polyhedron* **2013**, *51*, 132.
- [156] E. Schweda, *Jander/Blasius, Anorganische Chemie I. Theoretische Grundlagen und Qualitative Analyse*, 18. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **2016**.
- [157] G. Jander, K. F. Jahr, *Maßanalyse. Theorie und Praxis der Titrationsen mit chemischen und physikalischen Indikationen*, 15. Aufl., De Gruyter, Berlin, Boston, **2020**.
- [158] T. Takiguchi, M. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 2708.

- [159] M. Kubicki, P. Wagner, *J. Mol. Struct.* **2008**, *876*, 134.
- [160] L. Dubrulle, C. Poidevin, C. Maaliki, Y. Canac, C. Lepetit, C. Duhayon, R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 313.
- [161] C. Jones, P. C. Junk, N. A. Smithies, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 105.
- [162] F. A. Cotton, T. R. Felthouse, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 328.
- [163] F. A. Cotton, E. A. Hillard, C. A. Murillo, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 416.
- [164] E. Mas-Marzá, E. Peris, I. Castro-Rodríguez, K. Meyer, *Organometallics* **2005**, *24*, 3158.
- [165] E. R. Parnham, R. E. Morris, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4882.
- [166] S. S. Batsanov, *Inorg. Mater.* **2001**, *37*, 871.
- [167] J. Louie, R. H. Grubbs, *Chem. Commun.* **2000**, 1479.
- [168] P. Liebing, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1220.
- [169] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.
- [170] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3.
- [171] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3.
- [172] *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany.
- [173] P. R. Spackman, M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *J. Appl. Crystallogr.* **2021**, *54*, 1006.
- [174] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler et al., *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226.
- [175] T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580.
- [176] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Mol. Graphics* **1996**, *14*, 33.
- [177] Bruker Optik GmbH, *OPUS 8.1*, **2017**.
- [178] M. R. Willcott, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13180.
- [179] B. Lange, Z. J. Vejdělek, *Photometrische Analyse*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, New York, NY, **1987**.
- [180] R. E. Kitson, *Anal. Chem.* **1950**, *22*, 664.
- [181] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K.

- Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision C.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [182] B. Heyn, *Anorganische Synthesechemie. Ein integriertes Praktikum*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1990**.
- [183] E. G. Rochow, *Inorg. Synth.*, McGraw Hill, New York, **1960**.
- [184] J. H. Halz, C. Heiser, C. Wagner, K. Merzweiler, *Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun.* **2020**, *76*, 66.
- [185] J. Maichrowski, A. Bhasin, F. Sasse, D. E. Kaufmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 4457.
- [186] C. J. Serpell, J. Cookson, A. L. Thompson, C. M. Brown, P. D. Beer, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1385.
- [187] L. Hintermann, *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*, 22.
- [188] M. Niehues, G. Kehr, G. Erker, B. Wibbeling, R. Fröhlich, O. Blacque, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 192.
- [189] F. Medici, G. Gontard, E. Derat, G. Lemièrre, L. Fensterbank, *Organometallics* **2018**, *37*, 517.

## 10. Kristallografischer Anhang

### Kristallografische Daten und Details zur Strukturverfeinerung

[Li(DME)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Cr{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (1)

[Li(DME)<sub>3</sub>][Cr{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] · Toluol (2)

[Li(THF)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Cr{Ph<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (3)

[Li(THF)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Fe{Ph<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (4)

[Li(DME)<sub>3</sub>][Zn{Li(DME)}{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (5)

[Cr<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(IDipp)<sub>2</sub>] · 2 THF (6)

[Cr<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(IMes)<sub>2</sub>] (7)

[Cr(OAc)<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] · 2 THF (8)

[Cr<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>] (9)

*trans*-[CrCl<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (10)

[MnCl<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (11)

[FeCl<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (12)

[CoCl<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (13)

[ZnCl<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (14)

[Cr{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] · 2 *o*-Xylol (15)

[Mn{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (16)

[Fe{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (17)

[Co{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (18)

[Ni{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] · 2 *o*-Xylol (19)

[Zn{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (20)

[Cr{Ph<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (21)

[Cr{Ph<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>}(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (22)

[Cr{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(<sup>i</sup>Bu)<sub>2</sub>] (23)

[Ni{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(<sup>i</sup>Me<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] (24)

[Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NPh)<sub>2</sub>}(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Im)<sub>2</sub>] · 0,5 Toluol (25)

Me<sub>2</sub>Si(NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-Im)<sub>2</sub> · Toluol (26)

[Cr<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>{Me<sub>2</sub>Si(NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-Im)<sub>2</sub>}] (27)

[Cr{Me<sub>2</sub>Si(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-Im-Me)<sub>2</sub>}] · 4 Toluol (29)

### Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 1

Identifikationskürzel	ipds5059_pl	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	1,64 – 25,00°
Summenformel	C <sub>52</sub> H <sub>92</sub> CrLi <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub> Si <sub>2</sub>	Limitierung der Indices	-36 ≤ h ≤ 36
Molmasse	1087,35 g mol <sup>-1</sup>		-37 ≤ k ≤ 37
Temperatur	170 K		-30 ≤ l ≤ 27
Kristallsystem	Orthorhombisch	Gemessene Reflexe gesamt	52108
Raumgruppe	Fdd2	Symmetrieunabhängige Reflexe	10559
Zellmetrik	a = 3060,74(13) pm	Unabhängige Reflexe mit $l > 2\sigma(l)$	8797
	b = 3146,96(9) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	100,0 %
	c = 2576,26(8) pm	R <sub>int</sub>	0,0507
	α = 90°	Parameter	789
	β = 90°	Restraints	99
	γ = 90°	Überbestimmungsfaktor ( $l > 2\sigma(l)$ )	11,15
Zellvolumen	2,8146(15) nm <sup>3</sup>	R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0481
Formeleinheiten	16	R <sub>1</sub> ( $l > 2\sigma(l)$ )	0,0381
Kristallografische Dichte	1,164 g cm <sup>-3</sup>	wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1022
Absorptionskoeffizient μ	0,279 mm <sup>-1</sup>	wR <sub>2</sub> ( $l > 2\sigma(l)$ )	0,0961
Absorptionskorrektur	keine	Goof ( $F^2$ )	1,020
Elektronen pro Zelle F <sub>000</sub>	9376	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,333; -0,171 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,414 × 0,281 × 0,215 mm <sup>3</sup>		

Atomkoordinaten [ $10^4$ ] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] von 1:

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Cr1	10000	-5000	3036(1)	31(1)	C36	7758(3)	-6791(3)	-1184(3)	122(3)
Si1	10647(1)	-5626(1)	3009(1)	35(1)	C37	7486(3)	-6597(2)	-1558(4)	121(3)
N1	10658(1)	-5106(1)	3198(1)	35(1)	C38	6849(2)	-6713(2)	-2107(4)	125(3)
N2	10102(1)	-5637(1)	2861(1)	38(1)	C39	6708(2)	-7895(2)	-2540(2)	92(2)
C1	10954(1)	-4897(1)	3499(1)	34(1)	C40	7336(2)	-7674(2)	-2993(1)	58(1)
C2	10862(1)	-4492(1)	3707(1)	43(1)	Li2	7500	-7500	-1889(4)	59(2)
C3	11156(1)	-4276(1)	4019(2)	58(1)	O7	9682(2)	-6824(1)	-787(2)	134(2)
C4	11557(2)	-4454(1)	4145(2)	64(1)	O8	9546(1)	-7405(1)	-1502(2)	91(1)
C5	11656(1)	-4846(1)	3953(2)	56(1)	C41	9764(3)	-6516(2)	-403(4)	136(3)
C6	11368(1)	-5068(1)	3637(1)	44(1)	C42	9544(3)	-6686(2)	-1248(3)	110(2)
C7	9860(1)	-5951(1)	2637(1)	36(1)	C43	9349(2)	-7009(2)	-1561(2)	88(2)
C8	9407(1)	-5899(1)	2549(1)	42(1)	C44	9391(2)	-7728(2)	-1818(3)	104(2)
C9	9159(1)	-6213(1)	2320(2)	52(1)	Li3	9966(2)	-7482(2)	-872(4)	67(2)
C10	9340(1)	-6593(1)	2160(2)	58(1)	O9A	10533(4)	-7443(3)	-1387(4)	88(3)
C11	9782(1)	-6657(1)	2244(2)	55(1)	O10A	10146(4)	-8159(4)	-1073(5)	52(3)
C12	10035(1)	-6346(1)	2477(2)	45(1)	O11A	9594(8)	-7700(8)	-264(9)	98(7)
C13	10798(2)	-6014(1)	3535(2)	58(1)	O12A	10363(5)	-7366(8)	-215(7)	123(8)
C14	11023(1)	-5742(1)	2448(2)	57(1)	C45A	10628(11)	-7081(6)	-1695(14)	138(11)
Cr2	7500	-7500	530(1)	34(1)	C46A	10646(5)	-7814(4)	-1656(6)	103(4)
Si2	8116(1)	-6845(1)	614(1)	39(1)	C47A	10591(5)	-8198(6)	-1308(7)	78(4)
N3	8154(1)	-7384(1)	715(1)	38(1)	C48A	10089(6)	-8538(6)	-790(11)	135(8)
N4	7593(1)	-6855(1)	382(1)	41(1)	C49A	9139(7)	-7815(8)	-242(10)	102(8)
C15	8486(1)	-7602(1)	951(1)	39(1)	C50A	9760(4)	-7631(8)	236(5)	141(8)
C16	8455(1)	-8039(1)	1045(2)	49(1)	C51A	10226(5)	-7575(8)	258(7)	106(6)
C17	8794(1)	-8270(2)	1270(2)	70(1)	C52A	10806(6)	-7230(7)	-154(7)	103(6)
C18	9169(2)	-8067(2)	1437(2)	80(2)	O9B	10505(3)	-7221(4)	-1284(5)	111(4)

C19	9207(1)	-7639(2)	1362(2)	70(1)	O12B	10140(7)	-8132(7)	-990(8)	118(8)
C20	8880(1)	-7406(1)	1122(2)	53(1)	O11B	9539(6)	-7789(5)	-372(7)	63(3)
C21	7364(1)	-6559(1)	107(1)	38(1)	O10B	10404(5)	-7392(4)	-272(6)	107(7)
C22	6941(1)	-6650(1)	-85(1)	46(1)	C45B	10588(7)	-7267(6)	-1830(8)	116(8)
C23	6707(1)	-6354(1)	-369(2)	55(1)	C46B	10890(4)	-7237(4)	-972(8)	148(8)
C24	6875(1)	-5955(1)	-481(2)	59(1)	C47B	10772(5)	-7119(6)	-429(9)	144(9)
C25	7287(1)	-5859(1)	-300(2)	53(1)	C48B	10256(10)	-7340(8)	234(9)	171(13)
C26	7523(1)	-6152(1)	-13(2)	47(1)	C49B	10447(6)	-8316(6)	-1312(9)	102(6)
C27	8539(1)	-6624(1)	158(2)	59(1)	C50B	10022(4)	-8345(4)	-548(5)	75(3)
C28	8176(2)	-6524(1)	1226(2)	65(1)	C51B	9577(3)	-8231(3)	-387(4)	80(3)
O3	7900(1)	-7632(2)	2475(1)	124(2)	C52B	9112(7)	-7648(7)	-248(9)	106(8)
C33	8332(3)	-7778(4)	2475(3)	169(4)	O1	7149(2)	-7160(2)	3619(2)	142(2)
C34	7711(2)	-7598(3)	2007(2)	105(2)	O2	7882(3)	-6815(3)	3215(2)	174(3)
Li1	7500	-7500	3080(5)	129(7)	C29	6957(6)	-7363(4)	4043(4)	271(10)
O4	7905(1)	-7187(1)	-1351(1)	86(1)	C30	7245(6)	-6734(4)	3709(7)	292(10)
O5	7189(1)	-6883(1)	-1792(2)	97(1)	C31	7608(5)	-6563(4)	3467(6)	212(6)
O6	7097(1)	-7654(1)	-2519(1)	59(1)	C32	8233(3)	-6649(4)	2973(6)	221(7)
C35	8140(3)	-7401(3)	-961(3)	135(3)					

Atomabstände [pm] von 1:

Cr1-Si1	279,49(8)	C11-C12	138,4(5)	C24-C25	137,6(6)	Li2-O5#2	217,7(4)	O12A-C51A	145(2)
Cr1-Si1#1	279,50(8)	Cr2-Si2#2	280,07(8)	C25-C26	138,5(5)	Li2-O6#2	209,4(8)	O12A-C52A	142,8(19)
Cr1-N1	208,5(2)	Cr2-Si2	280,07(8)	O3-C33	140,0(8)	O7-C41	140,7(8)	C46A-C47A	151,4(19)
Cr1-N1#1	208,5(2)	Cr2-N3#2	208,9(3)	O3-C34	134,0(6)	O7-C42	133,5(9)	C50A-C51A	143,6(18)
Cr1-N2	207,9(3)	Cr2-N3	208,9(3)	O3-Li1	202,6(12)	O7-Li3	225,6(9)	O9B-C45B	144(2)
Cr1-N2#1	207,9(3)	Cr2-N4#2	208,4(3)	C34-C34#2	143,2(12)	O8-C43	139,3(7)	O9B-C46B	142,8(15)
Si1-N1	171,0(3)	Cr2-N4	208,4(3)	Li1-O3#2	202,6(12)	O8-C44	138,7(7)	O12B-C49B	138(2)
Si1-N2	170,9(3)	Si2-N3	171,9(3)	Li1-O1#2	205,6(11)	O8-Li3	208,5(9)	O12B-C50B	136,9(19)
Si1-C13	188,1(4)	Si2-N4	170,9(3)	Li1-O1	205,6(11)	C42-C43	142,8(10)	O11B-C51B	139,5(17)
Si1-C14	188,3(4)	Si2-C27	188,1(4)	Li1-O2	247,6(7)	Li3-O9A	218,8(14)	O11B-C52B	141,7(19)
N1-C1	136,1(4)	Si2-C28	188,3(4)	Li1-O2#2	247,6(7)	Li3-O10A	226,1(17)	O10B-C47B	147,2(18)
N2-C7	136,3(4)	N3-C15	137,1(4)	O4-C35	140,9(8)	Li3-O11A	205(3)	O10B-C48B	139(2)
C1-C2	141,3(5)	N4-C21	136,4(4)	O4-C36	139,2(8)	Li3-O12A	212(2)	C46B-C47B	149(2)
C1-C6	142,2(5)	C15-C16	139,8(5)	O4-Li2	210,3(7)	Li3-O9B	212,5(13)	C50B-C51B	146,9(14)
C2-C3	138,3(5)	C15-C20	142,3(5)	O5-C37	141,3(9)	Li3-O12B	214(2)	O1-C29	139,5(9)
C3-C4	138,8(6)	C16-C17	139,2(5)	O5-C38	142,2(8)	Li3-O11B	207(2)	O1-C30	139,1(11)
C4-C5	136,5(6)	C17-C18	138,1(6)	O5-Li2	217,7(4)	Li3-O10B	206,4(15)	O2-C31	132,4(11)
C5-C6	138,7(5)	C18-C19	136,8(7)	O6-C39	141,4(6)	O9A-C45A	141,9(19)	O2-C32	134,8(9)
C7-C8	141,4(5)	C19-C20	138,6(6)	O6-C40	142,5(5)	O9A-C46A	140,0(14)	C30-C31	138,4(14)
C7-C12	141,5(5)	C21-C22	141,4(5)	O6-Li2	209,4(8)	O10A-C47A	149,7(17)		
C8-C9	137,9(5)	C21-C26	140,6(5)	C36-C37	141,3(12)	O10A-C48A	140,7(17)		
C9-C10	138,1(6)	C22-C23	138,6(5)	C40-C40#2	148,2(9)	O11A-C49A	144(2)		
C10-C11	138,6(6)	C23-C24	138,6(6)	Li2-O4#2	210,3(7)	O11A-C50A	140(2)		

Symmetriepoperatoren: #1: -x+2, -y-1, z; #2: -x+3/2, -y-3/2, z.

Bindungswinkel [°] von 1:

N1-Cr1-N1#1	156,97(15)	N3-Si2-C27	114,41(17)	C36-O4-Li2	115,7(4)	O12B-Li3-O7	171,5(7)
N2-Cr1-N1#1	110,04(10)	N3-Si2-C28	113,29(18)	C37-O5-C38	118,3(6)	O11B-Li3-O7	97,2(6)
N2-Cr1-N1	75,15(10)	N4-Si2-Cr2	47,88(10)	C37-O5-Li2	109,6(4)	O11B-Li3-O8	98,6(6)
N2#1-Cr1-N1	110,04(10)	N4-Si2-N3	95,66(13)	C38-O5-Li2	126,1(5)	O11B-Li3-O9B	168,2(8)
N2#1-Cr1-N1#1	75,15(10)	N4-Si2-C27	115,69(17)	C39-O6-C40	112,2(3)	O11B-Li3-O12B	78,4(7)
N2#1-Cr1-N2	155,02(16)	N4-Si2-C28	113,23(17)	C39-O6-Li2	130,5(3)	O10B-Li3-O7	92,9(6)
N1-Si1-C13	114,36(16)	C27-Si2-Cr2	133,41(14)	C40-O6-Li2	111,8(3)	O10B-Li3-O8	165,1(5)
N1-Si1-C14	112,95(17)	C27-Si2-C28	104,9(2)	O4-C36-C37	111,4(6)	O10B-Li3-O9B	79,5(6)
N2-Si1-N1	95,89(12)	C28-Si2-Cr2	121,73(16)	C36-C37-O5	113,3(7)	O10B-Li3-O12B	94,4(8)
N2-Si1-C13	112,74(17)	Si2-N3-Cr2	94,19(12)	O6-C40-C40#2	108,4(3)	O10B-Li3-O11B	90,5(8)
N2-Si1-C14	114,93(16)	C15-N3-Cr2	136,5(2)	O4-Li2-O4#2	97,6(4)	C45A-O9A-Li3	123,1(14)
C13-Si1-Cr1	127,88(14)	C15-N3-Si2	127,7(2)	O4#2-Li2-O5	94,8(3)	C46A-O9A-Li3	116,7(10)
C13-Si1-C14	106,1(2)	Si2-N4-Cr2	94,66(13)	O4-Li2-O5#2	94,8(3)	C46A-O9A-C45A	110,1(15)
C14-Si1-Cr1	126,02(15)	C21-N4-Cr2	133,6(2)	O4-Li2-O5	76,4(2)	C47A-O10A-Li3	113,1(9)
Si1-N1-Cr1	94,35(12)	C21-N4-Si2	130,6(2)	O4#2-Li2-O5#2	76,4(2)	C48A-O10A-Li3	130,5(14)
C1-N1-Cr1	132,8(2)	N3-C15-C16	121,3(3)	O5-Li2-O5#2	166,8(5)	C48A-O10A-C47A	104,6(13)
C1-N1-Si1	129,7(2)	N3-C15-C20	123,2(3)	O6-Li2-O4#2	93,15(13)	C49A-O11A-Li3	130,5(17)
Si1-N2-Cr1	94,56(12)	C16-C15-C20	115,5(3)	O6-Li2-O4	164,9(3)	C50A-O11A-Li3	116,6(14)
C7-N2-Cr1	135,1(2)	C17-C16-C15	122,3(4)	O6#2-Li2-O4#2	164,9(3)	C50A-O11A-C49A	110,7(19)
C7-N2-Si1	129,7(2)	C18-C17-C16	120,5(4)	O6#2-Li2-O4	93,15(13)	C51A-O12A-Li3	115,3(12)
N1-C1-C2	121,4(3)	C19-C18-C17	118,8(4)	O6-Li2-O5	92,2(2)	C52A-O12A-Li3	133,1(12)
N1-C1-C6	123,6(3)	C18-C19-C20	121,5(4)	O6-Li2-O5#2	98,0(2)	C52A-O12A-C51A	108,6(15)
C2-C1-C6	115,0(3)	C19-C20-C15	121,3(4)	O6#2-Li2-O5	98,0(2)	O9A-C46A-C47A	110,2(12)
C3-C2-C1	122,3(3)	N4-C21-C22	120,9(3)	O6#2-Li2-O5#2	92,2(2)	O10A-C47A-C46A	105,9(13)
C2-C3-C4	120,9(4)	N4-C21-C26	124,0(3)	O6-Li2-O6#2	78,5(3)	O11A-C50A-C51A	114,5(15)
C5-C4-C3	118,4(3)	C26-C21-C22	115,2(3)	C41-O7-Li3	129,3(6)	C50A-C51A-O12A	108,1(14)
C4-C5-C6	121,8(4)	C23-C22-C21	121,4(3)	C42-O7-C41	117,2(6)	C45B-O9B-Li3	126,0(11)
C5-C6-C1	121,6(3)	C22-C23-C24	121,8(4)	C42-O7-Li3	109,6(5)	C46B-O9B-Li3	110,3(10)
N2-C7-C8	121,2(3)	C25-C24-C23	118,0(4)	C43-O8-Li3	117,2(4)	C46B-O9B-C45B	113,7(13)
N2-C7-C12	123,6(3)	C24-C25-C26	120,8(4)	C44-O8-C43	116,3(5)	C49B-O12B-Li3	131,1(15)
C8-C7-C12	115,2(3)	C25-C26-C21	122,9(3)	C44-O8-Li3	125,7(4)	C50B-O12B-Li3	106,5(14)
C9-C8-C7	121,7(3)	C33-O3-Li1	129,7(5)	O7-C42-C43	113,8(5)	C50B-O12B-C49B	118,3(19)
C8-C9-C10	121,9(3)	C34-O3-C33	115,8(5)	O8-C43-C42	113,2(5)	C51B-O11B-Li3	113,3(10)
C9-C10-C11	118,0(3)	C34-O3-Li1	114,4(4)	O7-Li3-O10A	168,8(5)	C51B-O11B-C52B	113,3(14)
C12-C11-C10	120,8(4)	O3-C34-C34#2	115,1(3)	O8-Li3-O7	74,4(3)	C52B-O11B-Li3	125,1(14)
C11-C12-C7	122,4(3)	O3-Li1-O3#2	79,4(5)	O8-Li3-O9A	90,5(5)	C47B-O10B-Li3	111,8(11)
Si2-Cr2-Si2#2	171,13(5)	O3#2-Li1-O1	95,6(2)	O8-Li3-O10A	94,7(5)	C48B-O10B-Li3	120,4(15)
N3#2-Cr2-Si2#2	37,74(8)	O3#2-Li1-O1#2	160,5(3)	O8-Li3-O12A	163,1(8)	C48B-O10B-C47B	116,0(16)
N3-Cr2-Si2#2	139,06(8)	O3-Li1-O1#2	95,6(2)	O8-Li3-O9B	92,5(5)	O9B-C46B-C47B	108,6(12)
N3#2-Cr2-Si2	139,06(8)	O3-Li1-O1	160,5(3)	O8-Li3-O12B	98,9(7)	O10B-C47B-C46B	107,4(14)
N3-Cr2-Si2	37,74(8)	O3-Li1-O2#2	102,4(4)	O9A-Li3-O7	108,2(5)	O12B-C50B-C51B	111,1(12)
N3#2-Cr2-N3	153,55(15)	O3-Li1-O2	90,1(3)	O9A-Li3-O10A	73,8(5)	O11B-C51B-C50B	109,1(10)
N4-Cr2-Si2	37,45(7)	O3#2-Li1-O2	102,4(4)	O11A-Li3-O7	91,1(8)	C29-O1-Li1	120,8(7)
N4#2-Cr2-Si2#2	37,46(7)	O3#2-Li1-O2#2	90,1(3)	O11A-Li3-O8	106,9(7)	C30-O1-Li1	120,3(5)
N4#2-Cr2-Si2	145,29(8)	O1#2-Li1-O1	95,0(7)	O11A-Li3-O9A	157,0(8)	C30-O1-C29	113,5(8)
N4-Cr2-Si2#2	145,29(8)	O1-Li1-O2	72,5(3)	O11A-Li3-O10A	89,7(8)	C31-O2-Li1	106,9(7)
N4-Cr2-N3#2	110,02(11)	O1-Li1-O2#2	96,4(4)	O11A-Li3-O12A	76,5(7)	C31-O2-C32	119,9(10)
N4-Cr2-N3	74,99(10)	O1#2-Li1-O2#2	72,5(3)	O12A-Li3-O7	89,2(8)	C32-O2-Li1	130,5(8)

N4#2-Cr2-N3#2	75,00(10)	O1#2-Li1-O2	96,4(4)	O12A-Li3-O9A	91,2(6)	C31-C30-O1	117,9(9)
N4#2-Cr2-N3	110,02(11)	O2#2-Li1-O2	163,8(7)	O12A-Li3-O10A	101,9(8)	O2-C31-C30	119,8(10)
N4-Cr2-N4#2	158,97(16)	C35-O4-Li2	123,2(4)	O9B-Li3-O7	89,6(5)		
N3-Si2-Cr2	48,07(9)	C36-O4-C35	111,8(6)	O9B-Li3-O12B	96,0(7)		

Symmetrieeoperatoren: #1 = -x+2, -y-1, z; #2 = -x+3/2, -y-3/2, z.

### Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 2

Identifikationskürzel	i2t1718	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	2,224 – 24,995°
Summenformel	C <sub>47</sub> H <sub>70</sub> CrLi <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>2</sub>	Limitierung der Indices	-13 ≤ h ≤ 13
Molmasse	902,19 g mol <sup>-1</sup>		-16 ≤ k ≤ 12
Temperatur	170		-19 ≤ l ≤ 15
Kristallsystem	Triklin	Gemessene Reflexe gesamt	9779
Raumgruppe	P $\bar{1}$	Symmetrieunabhängige Reflexe	7110
Zellmetrik	a = 1173,4(3) pm	Unabhängige Reflexe mit $l > 2\sigma(l)$	1586
	b = 1404,7(3) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	79,6 %
	c = 1660,1(4) pm	R <sub>int</sub>	0,1548
	α = 84,496(18)°	Parameter	561
	β = 70,088(16)°	Restraints	0
	γ = 81,527(18)°	Überbestimmungsfaktor ( $l > 2\sigma(l)$ )	2,83
Zellvolumen	2,5416(1) nm <sup>3</sup>	R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,2866
Formeleinheiten	2	R <sub>1</sub> ( $l > 2\sigma(l)$ )	0,0594
Kristallografische Dichte	1,179 Mg/m <sup>3</sup>	wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1156
Absorptionskoeffizient μ	0,319 mm <sup>-1</sup>	wR <sub>2</sub> ( $l > 2\sigma(l)$ )	0,0794
Absorptionskorrektur	keine	Goof ( $F^2$ )	0,681
Elektronen pro Zelle F <sub>000</sub>	966	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0,270; -0,192 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,445 × 0,097 × 0,087 mm <sup>3</sup>		

Atomkoordinaten [10<sup>4</sup>] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>] von 2:

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Cr1	5942(1)	7108(1)	7678(1)	47(1)	C25	8398(8)	4738(7)	5681(6)	65(4)
Si1	7939(2)	7687(2)	7859(2)	54(1)	C26	7615(8)	5388(7)	6287(5)	56(3)
Si2	4092(2)	6639(2)	7215(2)	43(1)	C27	3111(6)	5658(6)	7583(5)	69(3)
N1	7107(5)	6757(5)	8283(4)	42(2)	C28	3595(6)	7337(7)	6365(4)	68(3)
N2	6977(5)	8134(5)	7334(4)	43(2)	O1	8898(5)	7916(5)	4175(3)	66(2)
N3	4201(5)	7339(5)	7972(4)	43(2)	O2	7150(5)	7260(5)	3741(4)	59(2)
N4	5617(5)	6299(5)	6927(4)	41(2)	O3	8223(6)	7709(5)	1791(3)	71(2)
C1	7273(8)	6000(7)	8834(6)	50(3)	O4	8104(5)	9180(4)	2715(4)	63(2)
C2	6498(7)	5276(7)	9073(5)	52(3)	O5	10621(5)	8076(5)	2317(4)	75(3)
C3	6637(8)	4496(7)	9636(5)	57(3)	O6	9754(5)	6399(4)	2661(4)	59(2)
C4	7562(9)	4425(8)	9994(6)	69(3)	C29	9993(7)	7912(8)	4357(5)	88(4)
C5	8317(8)	5091(8)	9764(6)	65(3)	C30	8019(8)	7447(7)	4800(6)	71(4)
C6	8183(7)	5895(6)	9226(6)	59(3)	C31	6908(8)	7532(7)	4601(5)	80(4)
C7	6938(8)	8913(7)	6757(5)	46(3)	C32	6087(6)	7139(7)	3580(5)	74(4)
C8	5936(8)	9225(7)	6523(5)	61(3)	C33	8550(8)	7002(7)	1161(5)	86(4)
C9	5923(9)	10008(8)	5940(6)	73(4)	C34	7964(8)	8656(7)	1465(5)	65(3)
C10	6927(11)	10484(8)	5544(6)	85(4)	C35	7425(8)	9288(7)	2184(6)	75(4)
C11	7955(9)	10217(7)	5768(6)	75(4)	C36	7845(8)	9928(6)	3318(5)	81(4)
C12	7934(8)	9407(7)	6369(5)	57(3)	C37	11001(7)	8994(7)	2096(5)	64(3)
C13	8035(7)	8524(6)	8661(5)	78(3)	C38	11321(8)	7331(8)	1838(6)	84(4)

C14	9548(6)	7328(7)	7170(5)	80(4)	C39	10995(7)	6416(6)	2254(5)	62(3)
C15	3291(7)	7949(7)	8555(5)	47(3)	C40	9365(7)	5488(6)	2910(5)	74(3)
C16	3584(7)	8415(7)	9150(5)	58(3)	Li1	8786(12)	7735(11)	2903(9)	58(5)
C17	2682(8)	9007(7)	9731(5)	56(4)	C41	4622(10)	8345(10)	1569(9)	83(4)
C18	1483(7)	9093(7)	9788(5)	58(3)	C42	4005(9)	8082(10)	2385(8)	89(4)
C19	1183(8)	8626(7)	9222(6)	62(3)	C43	3882(11)	7077(13)	2695(7)	109(6)
C20	2048(8)	8021(7)	8616(5)	60(4)	C44	4483(11)	6436(9)	2134(9)	95(4)
C21	6382(7)	5621(7)	6330(5)	42(3)	C45	5135(9)	6708(10)	1285(8)	93(4)
C22	6044(8)	5237(7)	5743(6)	63(3)	C46	5255(9)	7653(11)	944(8)	99(4)
C23	6823(9)	4601(8)	5126(5)	85(5)	C47	4747(8)	9347(8)	1269(7)	103(4)
C24	8035(8)	4393(8)	5107(6)	73(4)					

Atomabstände [pm] von 2:

Cr1-N1	193,9(6)	N3-C15	141,3(10)	C15-C16	139,5(13)	O1-Li1	220,2(16)	O6-C40	140,0(9)
Cr1-N2	193,9(7)	N4-C21	142,0(10)	C15-C20	141,5(10)	O2-C31	143,6(10)	O6-Li1	204,5(15)
Cr1-N3	191,7(6)	C1-C2	140,3(12)	C16-C17	139,3(10)	O2-C32	139,7(9)	C30-C31	143,7(10)
Cr1-N4	192,7(8)	C1-C6	141,3(11)	C17-C18	136,5(10)	O2-Li1	210,9(16)	C34-C35	146,3(11)
Si1-N1	169,9(7)	C2-C3	139,8(10)	C18-C19	135,9(13)	O3-C33	142,8(10)	C38-C39	143,8(11)
Si1-N2	166,9(6)	C3-C4	139,2(11)	C19-C20	140,7(10)	O3-C34	141,7(9)	C41-C42	134,6(11)
Si1-C13	190,0(10)	C4-C5	132,3(13)	C21-C22	135,1(12)	O3-Li1	216,7(16)	C41-C46	142,4(15)
Si1-C14	186,8(6)	C5-C6	139,6(10)	C21-C26	141,5(9)	O4-C35	136,1(10)	C41-C47	145,9(14)
Si2-N3	171,7(8)	C7-C8	136,0(10)	C22-C23	140,7(11)	O4-C36	144,9(11)	C42-C43	146,5(16)
Si2-N4	169,4(5)	C7-C12	138,0(11)	C23-C24	139,9(11)	O4-Li1	210,3(15)	C43-C44	130,4(14)
Si2-C27	185,1(9)	C8-C9	139,7(11)	C24-C25	132,3(13)	O5-C37	140,2(10)	C44-C45	140,3(12)
Si2-C28	185,0(6)	C9-C10	137,4(12)	C25-C26	141,0(10)	O5-C38	136,5(10)	C45-C46	139,9(14)
N1-C1	137,0(9)	C10-C11	137,0(11)	O1-C29	141,6(8)	O5-Li1	214,5(17)		
N2-C7	138,9(9)	C11-C12	143,7(10)	O1-C30	138,4(8)	O6-C39	138,4(7)		

Bindungswinkel [°] von 2:

N2-Cr1-N1	76,3(3)	C21-N4-Cr1	132,5(6)	C26-C21-N4	118,6(10)	O5-C38-C39	111,2(7)
N3-Cr1-N1	136,8(2)	C21-N4-Si2	130,4(7)	C21-C22-C23	124,2(9)	O6-C39-C38	114,2(7)
N3-Cr1-N2	122,9(3)	N1-C1-C2	121,2(8)	C24-C23-C22	117,0(12)	O2-Li1-O1	77,4(5)
N3-Cr1-N4	76,9(3)	N1-C1-C6	124,1(9)	C25-C24-C23	120,7(9)	O2-Li1-O3	92,4(7)
N4-Cr1-N1	125,6(3)	C2-C1-C6	114,7(8)	C24-C25-C26	121,7(9)	O2-Li1-O5	165,1(8)
N4-Cr1-N2	126,5(3)	C3-C2-C1	122,7(9)	C25-C26-C21	119,4(10)	O3-Li1-O1	166,1(6)
N1-Si1-C13	115,7(4)	C4-C3-C2	119,9(10)	C29-O1-Li1	125,2(6)	O4-Li1-O1	95,2(6)
N1-Si1-C14	115,0(4)	C5-C4-C3	118,3(10)	C30-O1-C29	114,2(7)	O4-Li1-O2	98,2(5)
N2-Si1-N1	90,7(3)	C4-C5-C6	123,3(10)	C30-O1-Li1	109,8(7)	O4-Li1-O3	76,7(5)
N2-Si1-C13	114,2(4)	C5-C6-C1	120,9(10)	C31-O2-Li1	111,1(7)	O4-Li1-O5	90,4(7)
N2-Si1-C14	115,5(3)	C8-C7-N2	122,7(9)	C32-O2-C31	112,5(7)	O5-Li1-O1	89,8(7)
C14-Si1-C13	105,8(4)	C8-C7-C12	115,7(8)	C32-O2-Li1	129,8(6)	O5-Li1-O3	101,4(6)
N3-Si2-C27	118,2(4)	C12-C7-N2	121,6(8)	C33-O3-Li1	129,8(6)	O6-Li1-O1	99,7(6)
N3-Si2-C28	113,7(4)	C7-C8-C9	121,5(9)	C34-O3-C33	113,2(6)	O6-Li1-O2	96,5(7)
N4-Si2-N3	89,0(3)	C10-C9-C8	122,3(10)	C34-O3-Li1	111,0(7)	O6-Li1-O3	90,7(6)
N4-Si2-C27	116,2(3)	C11-C10-C9	118,8(11)	C35-O4-C36	116,0(6)	O6-Li1-O4	161,0(8)
N4-Si2-C28	114,2(3)	C10-C11-C12	117,1(11)	C35-O4-Li1	112,9(8)	O6-Li1-O5	78,0(5)
C27-Si2-C28	105,5(5)	C7-C12-C11	124,4(9)	C36-O4-Li1	125,6(6)	C42-C41-C46	121,9(13)
Si1-N1-Cr1	95,9(3)	N3-C15-C20	121,4(11)	C37-O5-Li1	127,3(6)	C42-C41-C47	123,0(14)

C1-N1-Cr1	133,4(6)	C16-C15-N3	120,0(8)	C38-O5-C37	117,7(7)	C46-C41-C47	115,1(13)
C1-N1-Si1	130,6(6)	C16-C15-C20	118,2(8)	C38-O5-Li1	109,4(9)	C41-C42-C43	123,4(12)
Si1-N2-Cr1	96,9(3)	C17-C16-C15	119,9(9)	C39-O6-C40	116,3(6)	C44-C43-C42	115,2(11)
C7-N2-Cr1	128,4(6)	C18-C17-C16	122,2(11)	C39-O6-Li1	113,8(7)	C43-C44-C45	121,4(13)
C7-N2-Si1	134,3(6)	C19-C18-C17	118,3(8)	C40-O6-Li1	129,7(6)	C46-C45-C44	126,0(12)
Si2-N3-Cr1	96,7(3)	C18-C19-C20	122,5(9)	O1-C30-C31	111,2(8)	C45-C46-C41	112,0(12)
C15-N3-Cr1	132,9(7)	C19-C20-C15	118,6(11)	O2-C31-C30	110,8(7)		
C15-N3-Si2	130,1(7)	C22-C21-N4	124,4(8)	O3-C34-C35	108,7(6)		
Si2-N4-Cr1	97,2(3)	C22-C21-C26	116,8(8)	O4-C35-C34	111,3(7)		

### Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 3

Identifikationskürzel	ipds5055	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	1,532 – 24,999°
Summenformel	C <sub>80</sub> H <sub>104</sub> CrLi <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Si <sub>2</sub>	Limitierung der Indices	-24 ≤ h ≤ 24
Molmasse	1371,73 g mol <sup>-1</sup>		-20 ≤ k ≤ 20
Temperatur	170 K		-25 ≤ l ≤ 25
Kristallsystem	Monoklin	Gemessene Reflexe gesamt	24066
Raumgruppe	C2/c	Symmetrieunabhängige Reflexe	6664
Zellmetrik	a = 2066,92(7) pm	Unabhängige Reflexe mit I > 2σ(I)	4839
	b = 1736,96(7) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	100,0 %
	c = 2107,83(7) pm	R <sub>int</sub>	0,0678
	α = 90°	Parameter	621
	β = 91,378(3)°	Restraints	536
	γ = 90°	Überbestimmungsfaktor (I > 2σ(I))	7,79
Zellvolumen	7,5653(5) nm <sup>3</sup>	R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0646
Formeleinheiten	4	R <sub>1</sub> (I > 2σ(I))	0,0420
Kristallografische Dichte	1,204 g cm <sup>-3</sup>	wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1229
Absorptionskoeffizient μ	0,239 mm <sup>-1</sup>	wR <sub>2</sub> (I > 2σ(I))	0,1105
Absorptionskorrektur	keine	Goof (F <sup>2</sup> )	1,015
Elektronen pro Zelle F <sub>000</sub>	2936	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0,311; -0,204 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,342 × 0,243 × 0,178 mm <sup>3</sup>		

### Atomkoordinaten [10<sup>4</sup>] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>] von 3:

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Cr	5000	3267(1)	2500	31(1)	O3A	2588(8)	3355(8)	3703(8)	72(3)
Si	5824(1)	3327(1)	3577(1)	36(1)	O4A	2027(6)	4649(5)	4629(5)	124(4)
N1	5344(1)	2608(1)	3275(1)	38(1)	C29A	1343(3)	5257(5)	3018(5)	95(3)
N2	5643(1)	3975(1)	2994(1)	35(1)	C30A	1594(5)	5993(8)	2893(8)	110(4)
C1	5852(1)	4719(1)	2927(1)	35(1)	C31A	2257(4)	5927(5)	2762(7)	111(3)
C2	6173(1)	5131(1)	3417(1)	47(1)	C32A	2463(4)	5184(5)	3005(7)	100(4)
C3	6350(1)	5892(2)	3344(1)	62(1)	C33A	3286(6)	3496(7)	3680(6)	76(3)
C4	6219(1)	6281(1)	2785(1)	64(1)	C34A	3534(7)	2773(7)	3503(7)	103(4)
C5	5918(1)	5886(1)	2290(1)	53(1)	C35A	3141(6)	2187(6)	3875(8)	115(4)
C6	5743(1)	5124(1)	2358(1)	41(1)	C36A	2512(8)	2523(8)	3880(10)	111(5)
C7	5185(1)	1923(1)	3552(1)	43(1)	C37A	2180(14)	4328(8)	5195(7)	197(8)
C8	4761(1)	1403(1)	3248(1)	56(1)	C38A	2154(9)	4884(6)	5718(5)	111(3)
C9	4631(2)	689(2)	3508(2)	82(1)	C39A	1944(10)	5596(7)	5377(5)	108(4)
C10	4891(2)	472(2)	4085(2)	95(1)	C40A	2023(6)	5420(5)	4709(4)	108(3)
C11	5280(2)	984(2)	4411(2)	81(1)	O2B	2012(4)	4875(5)	3479(4)	78(2)
C12	5428(1)	1694(2)	4159(1)	60(1)	O3B	2586(7)	3292(7)	3920(7)	87(3)

C13	6720(1)	3083(1)	3616(1)	45(1)	O4B	2007(2)	4377(4)	4839(3)	79(2)
C14	7019(1)	2613(2)	4075(1)	61(1)	C29B	1654(5)	5567(4)	3544(5)	106(4)
C15	7670(2)	2435(2)	4062(2)	78(1)	C30B	1735(10)	6033(10)	2971(7)	127(6)
C16	8045(1)	2714(2)	3595(2)	86(1)	C31B	2124(8)	5582(9)	2550(7)	153(5)
C17	7772(1)	3179(2)	3137(2)	84(1)	C32B	2361(9)	4931(8)	2913(7)	135(6)
C18	7118(1)	3360(2)	3149(1)	61(1)	C33B	3246(6)	3418(8)	4007(9)	152(6)
C19	5596(1)	3646(1)	4404(1)	41(1)	C34B	3581(5)	2727(7)	3858(9)	143(6)
C20	4950(1)	3757(2)	4537(1)	58(1)	C35B	3100(4)	2271(6)	3451(7)	107(3)
C21	4750(1)	4013(2)	5119(1)	67(1)	C36B	2502(5)	2582(6)	3581(6)	91(3)
C22	5196(1)	4172(2)	5596(1)	62(1)	C37B	1467(3)	4588(4)	5212(3)	85(2)
C23	5837(1)	4076(2)	5479(1)	65(1)	C38B	1687(4)	5228(7)	5621(6)	113(3)
C24	6034(1)	3818(2)	4896(1)	54(1)	C39B	2312(5)	5388(10)	5498(8)	157(5)
O1A	1052(9)	3482(11)	3827(8)	71(4)	C40B	2565(3)	4776(6)	5091(4)	113(3)
C25A	758(8)	2950(9)	4236(7)	80(3)	O1B	1076(8)	3526(11)	3874(6)	84(4)
C26A	137(7)	2793(10)	3952(8)	109(5)	C25B	713(7)	3158(10)	4370(6)	108(5)
C27A	28(5)	3323(9)	3440(6)	105(4)	C26B	25(5)	3023(7)	4130(4)	89(3)
C28A	649(8)	3656(12)	3297(9)	100(5)	C27B	122(4)	2865(7)	3432(4)	100(3)
Li	1898(2)	4027(3)	3936(3)	80(2)	C28B	687(6)	3396(9)	3302(7)	94(4)
O2A	1881(3)	4776(4)	3198(4)	73(2)					

Atomabstände [pm] von 3:

Cr-N1#1	210,34(16)	C7-C12	142,0(3)	O1A-C25A	141,1(15)	O4A-C37A	134,8(15)	C29B-C30B	146,6(14)
Cr-N1	210,33(16)	C8-C9	138,5(4)	O1A-C28A	141,0(15)	O4A-C40A	135,0(11)	C30B-C31B	144,4(16)
Cr-N2#1	207,28(15)	C9-C10	137,1(5)	O1A-Li	199,7(17)	C29A-C30A	140,8(13)	C31B-C32B	144,4(14)
Cr-N2	207,28(15)	C10-C11	137,2(5)	C25A-C26A	142,8(13)	C30A-C31A	140,8(12)	C33B-C34B	142,5(11)
Si-N1	170,86(17)	C11-C12	137,9(4)	C26A-C27A	143,4(15)	C31A-C32A	145,0(11)	C34B-C35B	152,1(12)
Si-N2	170,14(16)	C13-C14	139,8(3)	C27A-C28A	144,8(14)	C33A-C34A	141,1(12)	C35B-C36B	138,3(10)
Si-C13	190,0(2)	C13-C18	138,5(3)	Li-O2A	202,7(10)	C34A-C35A	153,0(15)	C37B-C38B	147,2(8)
Si-C19	189,8(2)	C14-C15	138,3(4)	Li-O3A	191,6(19)	C35A-C36A	142,6(14)	C38B-C39B	135,3(10)
N1-C7	136,9(3)	C15-C16	135,6(5)	Li-O4A	183,1(11)	C37A-C38A	146,7(14)	C39B-C40B	146,9(10)
N2-C1	137,2(2)	C16-C17	137,0(5)	Li-O2B	177,7(11)	C38A-C39A	149,0(14)	O1B-C25B	145,0(12)
C1-C2	140,9(3)	C17-C18	138,8(4)	Li-O3B	191,2(16)	C39A-C40A	145,3(12)	O1B-C28B	145,0(13)
C1-C6	140,5(3)	C19-C20	138,4(3)	Li-O4B	200,6(9)	O2B-C29B	142,1(9)	C25B-C26B	151,6(11)
C2-C3	138,1(3)	C19-C24	139,2(3)	Li-O1B	191,1(16)	O2B-C32B	141,3(14)	C26B-C27B	151,3(11)
C3-C4	138,0(4)	C20-C21	137,8(4)	O2A-C29A	143,5(9)	O3B-C33B	139,0(13)	C27B-C28B	151,8(10)
C4-C5	138,3(3)	C21-C22	137,4(4)	O2A-C32A	146,3(11)	O3B-C36B	143,5(15)		
C5-C6	138,0(3)	C22-C23	136,5(4)	O3A-C33A	146,5(15)	O4B-C37B	142,9(8)		
C7-C8	140,3(3)	C23-C24	137,8(3)	O3A-C36A	150,1(18)	O4B-C40B	143,8(7)		

Symmetriepoperator: #1 = -x+1, y, -z+1/2.

Bindungswinkel [°] von 3:

N1-Cr-N1#1	114,13(9)	C10-C9-C8	121,4(3)	O4A-Li-O1A	118,8(8)	C29B-O2B-Li	125,0(6)
N2-Cr-N1	74,44(6)	C9-C10-C11	118,6(3)	O4A-Li-O2A	103,5(4)	C32B-O2B-Li	126,3(8)
N2#1-Cr-N1#1	74,44(6)	C10-C11-C12	121,2(3)	O4A-Li-O3A	117,9(6)	C32B-O2B-C29B	107,4(9)
N2-Cr-N1#1	155,97(7)	C11-C12-C7	121,4(3)	O2B-Li-O3B	115,8(6)	C33B-O3B-Li	128,4(9)
N2#1-Cr-N1	155,98(7)	C14-C13-Si	125,00(19)	O2B-Li-O4B	104,4(4)	C33B-O3B-C36B	108,0(12)
N2-Cr-N2#1	107,22(9)	C18-C13-Si	119,14(17)	O2B-Li-O1B	118,0(6)	C36B-O3B-Li	120,1(9)
N1-Si-C13	114,19(9)	C18-C13-C14	115,8(2)	O3B-Li-O4B	98,7(5)	C37B-O4B-Li	121,9(4)

N1-Si-C19	113,67(9)	C15-C14-C13	122,0(3)	O1B-Li-O3B	110,8(7)	C37B-O4B-C40B	107,6(5)
N2-Si-N1	95,61(8)	C16-C15-C14	120,6(3)	O1B-Li-O4B	106,4(6)	C40B-O4B-Li	124,7(5)
N2-Si-C13	112,08(9)	C15-C16-C17	119,2(3)	C29A-O2A-Li	125,1(5)	O2B-C29B-C30B	108,6(8)
N2-Si-C19	114,49(9)	C16-C17-C18	120,5(3)	C29A-O2A-C32A	106,4(7)	C31B-C30B-C29B	106,5(10)
C19-Si-C13	106,79(9)	C13-C18-C17	121,9(3)	C32A-O2A-Li	121,6(7)	C32B-C31B-C30B	106,6(9)
Si-N1-Cr	94,30(7)	C20-C19-Si	119,24(16)	C33A-O3A-Li	130,2(9)	O2B-C32B-C31B	109,2(10)
C7-N1-Cr	136,41(14)	C20-C19-C24	115,6(2)	C33A-O3A-C36A	106,2(14)	O3B-C33B-C34B	108,6(9)
C7-N1-Si	128,21(15)	C24-C19-Si	125,14(17)	C36A-O3A-Li	116,1(12)	C33B-C34B-C35B	104,4(8)
Si-N2-Cr	95,62(7)	C21-C20-C19	122,5(2)	C37A-O4A-Li	119,3(9)	C36B-C35B-C34B	105,1(7)
C1-N2-Cr	135,01(13)	C22-C21-C20	120,4(2)	C37A-O4A-C40A	107,5(10)	C35B-C36B-O3B	109,6(9)
C1-N2-Si	129,31(13)	C23-C22-C21	118,7(2)	C40A-O4A-Li	133,1(7)	O4B-C37B-C38B	106,4(5)
N2-C1-C2	123,15(19)	C22-C23-C24	120,6(2)	C30A-C29A-O2A	106,9(7)	C39B-C38B-C37B	109,0(6)
N2-C1-C6	121,02(17)	C23-C24-C19	122,3(2)	C29A-C30A-C31A	109,1(9)	C38B-C39B-C40B	108,6(7)
C6-C1-C2	115,82(18)	C25A-O1A-Li	129,0(11)	C30A-C31A-C32A	106,5(7)	O4B-C40B-C39B	105,7(5)
C3-C2-C1	121,7(2)	C28A-O1A-C25A	111,7(14)	C31A-C32A-O2A	107,0(6)	C25B-O1B-Li	128,7(10)
C4-C3-C2	121,1(2)	C28A-O1A-Li	119,2(11)	C34A-C33A-O3A	103,0(10)	C25B-O1B-C28B	104,2(11)
C3-C4-C5	118,4(2)	O1A-C25A-C26A	105,4(11)	C33A-C34A-C35A	104,8(9)	C28B-O1B-Li	127,0(9)
C6-C5-C4	120,9(2)	C25A-C26A-C27A	108,5(10)	C36A-C35A-C34A	103,2(9)	O1B-C25B-C26B	108,9(10)
C5-C6-C1	122,0(2)	C26A-C27A-C28A	106,8(9)	C35A-C36A-O3A	106,9(11)	C27B-C26B-C25B	102,0(7)
N1-C7-C8	121,2(2)	O1A-C28A-C27A	105,0(12)	O4A-C37A-C38A	112,4(10)	C26B-C27B-C28B	100,7(7)
N1-C7-C12	123,0(2)	O1A-Li-O2A	102,6(5)	C37A-C38A-C39A	101,5(8)	O1B-C28B-C27B	110,9(9)
C8-C7-C12	115,7(2)	O3A-Li-O1A	109,6(8)	C40A-C39A-C38A	104,7(8)		
C9-C8-C7	121,4(3)	O3A-Li-O2A	101,2(6)	O4A-C40A-C39A	109,4(9)		

Symmetrieoperator: #1 = -x+1, y, -z+1/2.

#### Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 4

Identifikationskürzel	i2t1691	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	1,841 – 25,000°
Summenformel	C <sub>80</sub> H <sub>104</sub> FeLi <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Si <sub>2</sub>	Limitierung der Indices	-18 ≤ h ≤ 21
Molmasse	1375,58 g mol <sup>-1</sup>		-17 ≤ k ≤ 20
Temperatur	200 K		-26 ≤ l ≤ 30
Kristallsystem	Orthorhombisch	Gemessene Reflexe gesamt	22129
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	6743
Zellmetrik	a = 1792,67(7) pm	Unabhängige Reflexe mit I > 2σ(I)	4255
	b = 1690,66(5) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	99,9 %
	c = 2529,36(7) pm	R <sub>int</sub>	0,0530
	α = 90°	Parameter	438
	β = 90°	Restraints	0
	γ = 90°	Überbestimmungsfaktor (I > 2σ(I))	9,71
Zellvolumen	7,6660(4) nm <sup>3</sup>	R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0877
Formeleinheiten	4	R <sub>1</sub> (I > 2σ(I))	0,0538
Kristallografische Dichte	1,192 g cm <sup>-3</sup>	wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1777
Absorptionskoeffizient μ	0,284	wR <sub>2</sub> (I > 2σ(I))	0,1580
Absorptionskorrektur	Keine	Goof (F <sup>2</sup> )	1,058
Elektronen pro Zelle F <sub>000</sub>	2944	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0,396; -0,341 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,475 × 0,473 × 0,471 mm <sup>3</sup>		

Atomkoordinaten [ $10^4$ ] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] von 4:

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$		x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Fe	5000	6918(1)	7500	47(1)	C22	3760(3)	8678(2)	5342(2)	94(1)
Si	5113(1)	6931(1)	6421(1)	45(1)	C23	3451(2)	8369(2)	5792(2)	92(1)
N1	5559(1)	7463(1)	6897(1)	49(1)	C24	3845(2)	7835(2)	6102(1)	70(1)
N2	4596(1)	6370(1)	6839(1)	54(1)	O1	6179(2)	8090(1)	4213(1)	85(1)
C1	6051(2)	8078(2)	6862(1)	46(1)	O2	5122(2)	8942(1)	3395(1)	90(1)
C2	6189(2)	8569(2)	7301(1)	58(1)	O3	6414(1)	7894(2)	3003(1)	82(1)
C3	6675(2)	9186(2)	7281(1)	67(1)	O4	4981(1)	7106(1)	3609(1)	75(1)
C4	7071(2)	9357(2)	6825(1)	70(1)	C25	6441(3)	7390(2)	4472(2)	94(1)
C5	6952(2)	8886(2)	6389(1)	68(1)	C26	6951(3)	7639(3)	4898(2)	101(1)
C6	6460(2)	8262(2)	6407(1)	58(1)	C27	7110(5)	8460(4)	4773(2)	203(4)
C7	4091(2)	5779(2)	6760(1)	53(1)	C28	6549(3)	8759(3)	4422(2)	113(2)
C8	3872(2)	5292(2)	7184(1)	60(1)	C29	4494(3)	9229(3)	3679(2)	108(1)
C9	3362(2)	4698(2)	7125(1)	76(1)	C30	4745(3)	9994(3)	3917(2)	128(2)
C10	3021(2)	4553(2)	6643(1)	83(1)	C31	5246(4)	10307(3)	3484(3)	143(2)
C11	3228(2)	5011(2)	6216(1)	79(1)	C32	5519(3)	9623(2)	3202(2)	126(2)
C12	3752(2)	5610(2)	6266(1)	61(1)	C33	6270(2)	7753(3)	2453(2)	107(2)
C13	5760(2)	6344(1)	5983(1)	47(1)	C34	6986(2)	7893(4)	2178(2)	120(2)
C14	6485(2)	6196(2)	6141(1)	59(1)	C35	7500(3)	8165(3)	2550(2)	118(2)
C15	6982(2)	5763(2)	5832(1)	73(1)	C36	7189(2)	8007(4)	3063(2)	124(2)
C16	6750(2)	5464(2)	5357(1)	72(1)	C37	5057(3)	6342(2)	3378(2)	101(1)
C17	6034(2)	5584(2)	5189(1)	66(1)	C38	4448(4)	5863(3)	3564(2)	141(2)
C18	5546(2)	6018(2)	5496(1)	53(1)	C39	4182(4)	6233(3)	4025(3)	148(2)
C19	4556(2)	7590(2)	5964(1)	51(1)	C40	4394(3)	7049(2)	3991(2)	103(1)
C20	4847(2)	7917(2)	5504(1)	65(1)	Li	5655(3)	7983(3)	3539(2)	69(1)
C21	4458(2)	8455(2)	5200(1)	86(1)					

Atomabstände [pm] von 4:

Fe-N1	204,5(2)	C2-C3	136,0(4)	C14-C15	139,3(4)	O1-Li	195,4(6)	C27-C28	143,4(7)
Fe-N1#1	204,5(2)	C3-C4	138,5(4)	C15-C16	136,9(5)	O2-C29	142,1(5)	C29-C30	149,7(6)
Fe-N2	204,4(2)	C4-C5	137,6(4)	C16-C17	136,7(5)	O2-C32	143,8(5)	C30-C31	151,2(7)
Fe-N2#1	204,4(2)	C5-C6	137,6(4)	C17-C18	138,0(4)	O2-Li	191,7(6)	C31-C32	144,4(6)
Si-N1	170,1(2)	C7-C8	140,9(4)	C19-C20	139,1(4)	O3-C33	143,6(4)	C33-C34	147,8(5)
Si-N2	169,5(2)	C7-C12	141,7(4)	C19-C24	138,6(4)	O3-C36	141,1(5)	C34-C35	139,6(6)
Si-C13	188,7(3)	C8-C9	136,7(4)	C20-C21	137,9(4)	O3-Li	192,7(6)	C35-C36	143,7(5)
Si-C19	189,2(3)	C9-C10	138,7(5)	C21-C22	135,7(6)	O4-C37	142,5(4)	C37-C38	143,8(6)
N1-C1	136,6(3)	C10-C11	137,9(5)	C22-C23	136,8(6)	O4-C40	143,1(4)	C38-C39	140,6(7)
N2-C7	136,2(4)	C11-C12	138,9(4)	C23-C24	138,9(5)	O4-Li	192,1(6)	C39-C40	143,3(6)
C1-C2	140,6(4)	C13-C14	138,2(4)	O1-C25	143,2(4)	C25-C26	147,6(5)		
C1-C6	140,0(4)	C13-C18	140,4(4)	O1-C28	141,4(4)	C26-C27	145,2(7)		

Symmetrioperator: #1 = -x+1, y, -z+3/2.

Bindungswinkel [°] von 4:

N1-Fe-N1#1	126,37(13)	C3-C2-C1	122,4(3)	C20-C19-Si	123,3(2)	C27-C26-C25	103,5(3)
N2#1-Fe-N1#1	76,57(9)	C2-C3-C4	121,2(3)	C24-C19-Si	120,5(2)	C28-C27-C26	109,6(4)
N2-Fe-N1	76,57(9)	C5-C4-C3	117,9(3)	C24-C19-C20	115,9(3)	O1-C28-C27	106,1(4)
N2-Fe-N1#1	129,83(10)	C4-C5-C6	121,1(3)	C21-C20-C19	122,6(3)	O2-C29-C30	105,0(4)
N2#1-Fe-N1	129,83(10)	C5-C6-C1	122,2(3)	C22-C21-C20	120,1(4)	C29-C30-C31	101,0(4)

N2#1-Fe-N2	126,19(13)	N2-C7-C8	120,1(3)	C21-C22-C23	119,3(4)	C32-C31-C30	106,2(4)
N1-Si-C13	113,89(12)	N2-C7-C12	124,1(3)	C22-C23-C24	120,8(3)	O2-C32-C31	107,8(5)
N1-Si-C19	111,66(11)	C8-C7-C12	115,7(3)	C19-C24-C23	121,3(3)	O3-C33-C34	105,8(3)
N2-Si-N1	96,49(11)	C9-C8-C7	122,2(3)	C25-O1-Li	118,6(3)	C35-C34-C33	108,0(4)
N2-Si-C13	114,12(11)	C8-C9-C10	121,5(3)	C28-O1-C25	109,7(3)	C34-C35-C36	106,9(4)
N2-Si-C19	114,89(12)	C11-C10-C9	118,1(3)	C28-O1-Li	128,7(3)	O3-C36-C35	108,1(3)
C13-Si-C19	105,94(12)	C10-C11-C12	121,4(3)	C29-O2-C32	106,9(3)	O4-C37-C38	107,6(4)
Si-N1-Fe	93,34(10)	C11-C12-C7	121,2(3)	C29-O2-Li	126,0(3)	C39-C38-C37	106,2(4)
C1-N1-Fe	135,01(17)	C14-C13-Si	120,2(2)	C32-O2-Li	119,7(3)	C38-C39-C40	106,8(4)
C1-N1-Si	131,36(17)	C14-C13-C18	116,1(3)	C33-O3-Li	124,7(3)	O4-C40-C39	107,4(4)
Si-N2-Fe	93,56(10)	C18-C13-Si	123,7(2)	C36-O3-C33	107,7(3)	O2-Li-O1	109,1(3)
C7-N2-Fe	133,41(18)	C13-C14-C15	122,3(3)	C36-O3-Li	127,5(3)	O2-Li-O3	106,4(3)
C7-N2-Si	133,03(19)	C16-C15-C14	119,4(3)	C37-O4-C40	106,7(3)	O2-Li-O4	110,9(3)
N1-C1-C2	120,8(2)	C17-C16-C15	120,3(3)	C37-O4-Li	127,0(3)	O3-Li-O1	106,4(3)
N1-C1-C6	124,0(2)	C16-C17-C18	120,0(3)	C40-O4-Li	125,2(3)	O4-Li-O1	107,1(3)
C6-C1-C2	115,2(3)	C17-C18-C13	121,9(3)	O1-C25-C26	107,5(3)	O4-Li-O3	116,7(3)

Symmetriepoperator: #1 = -x+1, y, -z+3/2.

#### Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 5

Identifikationskürzel	ipds6151	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	2,404 – 25,998°
Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>72</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Si <sub>2</sub> Zn	Limitierung der Indices	-15 ≤ h ≤ 15
Molmasse	920,48 g mol <sup>-1</sup>		-23 ≤ k ≤ 21
Temperatur	170 K		-26 ≤ l ≤ 26
Kristallsystem	Monoklin	Gemessene Reflexe gesamt	28417
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	10209
Zellmetrik	a = 1256,66(4) pm	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	7063
	b = 1901,03(4) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	99,8 %
	c = 2180,51(6) pm	<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0733
	α = 90°	Parameter	562
	β = 93,403(3)	Restraints	0
	γ = 90°	Überbestimmungsfaktor ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	12,57
Zellvolumen	5,1999(2) nm <sup>3</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0725
Formeleinheiten	4	<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0421
Kristallografische Dichte	1,176 g cm <sup>-3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1154
Absorptionskoeffizient μ	0,567	<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,1000
Absorptionskorrektur	Integration	Goof ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1,011
Elektronen pro Zelle <i>F</i> <sub>000</sub>	1968	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0,498; -0,344 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,246 × 0,208 × 0,056 mm <sup>3</sup>		

Atomkoordinaten [10<sup>4</sup>] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>] von 5:

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Zn	6497(1)	4779(1)	7242(1)	37(1)	C23	8444(4)	6977(2)	7575(2)	76(1)
Si1	4713(1)	4812(1)	7901(1)	46(1)	C24	9544(4)	7009(2)	7627(2)	85(1)
Si2	8454(1)	4305(1)	7001(1)	40(1)	C25	10116(3)	6416(2)	7527(2)	73(1)
O1	6907(2)	2736(1)	8417(1)	48(1)	C26	9611(2)	5790(2)	7377(1)	56(1)
O2	5304(2)	2828(1)	7579(1)	52(1)	C27	9005(2)	4275(2)	6222(1)	58(1)
N1	5961(2)	4500(1)	8112(1)	41(1)	C28	9531(2)	3975(2)	7562(2)	63(1)
N2	4961(2)	4984(1)	7147(1)	40(1)	C29	7471(3)	2839(2)	8994(2)	70(1)
N3	7286(2)	3841(1)	7022(1)	39(1)	C30	6003(2)	2294(2)	8477(1)	56(1)

N4	7970(2)	5117(1)	7184(1)	39(1)	C31	5522(3)	2162(2)	7854(1)	60(1)
C1	6468(2)	4538(1)	8698(1)	44(1)	C32	4709(3)	2775(2)	7004(1)	76(1)
C2	7569(3)	4610(1)	8776(1)	53(1)	Li1	6498(3)	3512(2)	7796(2)	43(1)
C3	8096(3)	4625(2)	9353(1)	65(1)	O3	8608(2)	7930(1)	5800(1)	70(1)
C4	7520(4)	4577(2)	9878(1)	72(1)	O4	9452(2)	6734(1)	5370(1)	62(1)
C5	6438(4)	4516(2)	9814(1)	72(1)	O5	6918(2)	6816(1)	5355(1)	54(1)
C6	5910(3)	4493(2)	9241(1)	57(1)	O6	7808(2)	6601(1)	4292(1)	54(1)
C7	4277(2)	5202(1)	6674(1)	38(1)	O7	7185(2)	8209(1)	4671(1)	54(1)
C8	3187(2)	5347(1)	6737(1)	48(1)	O8	9156(2)	7915(1)	4379(1)	52(1)
C9	2513(2)	5551(2)	6247(1)	55(1)	C33	8462(3)	8663(2)	5883(2)	100(1)
C10	2879(2)	5629(2)	5665(1)	51(1)	C34	9639(3)	7712(2)	6024(2)	79(1)
C11	3949(2)	5498(1)	5587(1)	45(1)	C35	9713(3)	6934(2)	5987(2)	78(1)
C12	4630(2)	5296(1)	6076(1)	38(1)	C36	9561(3)	5988(2)	5287(2)	82(1)
C13	4380(3)	5627(2)	8332(1)	77(1)	C37	6791(3)	6722(2)	5995(1)	72(1)
C14	3604(2)	4166(2)	7995(2)	73(1)	C38	6632(3)	6203(2)	5017(1)	60(1)
C15	7072(2)	3320(1)	6575(1)	39(1)	C39	6767(2)	6343(2)	4354(1)	58(1)
C16	6497(2)	3455(1)	6025(1)	53(1)	C40	8154(2)	6542(2)	3693(1)	56(1)
C17	6312(3)	2941(2)	5582(1)	64(1)	C41	6078(2)	8298(2)	4735(2)	74(1)
C18	6684(3)	2266(2)	5679(2)	59(1)	C42	7523(2)	8489(2)	4112(1)	59(1)
C19	7252(2)	2118(1)	6220(2)	55(1)	C43	8704(2)	8566(2)	4171(2)	60(1)
C20	7450(2)	2632(1)	6665(1)	45(1)	C44	10281(2)	7906(2)	4369(2)	67(1)
C21	8493(2)	5729(1)	7331(1)	42(1)	Li2	8187(4)	7376(2)	4973(2)	48(1)
C22	7926(3)	6345(1)	7439(1)	54(1)					

Atomabstände [pm] von 5:

Zn-N1	211,75(19)	O1-Li1	204,7(4)	C4-C5	136,3(5)	C21-C22	139,8(4)	O5-C38	141,3(3)
Zn-N2	196,7(2)	O2-C31	142,2(3)	C5-C6	138,2(4)	C21-C26	140,8(4)	O5-Li2	212,9(5)
Zn-N3	211,08(19)	O2-C32	142,5(3)	C7-C8	141,1(4)	C22-C23	138,9(4)	O6-C39	141,1(3)
Zn-N4	197,0(2)	O2-Li1	202,0(5)	C7-C12	141,5(3)	C23-C24	138,2(6)	O6-C40	140,6(3)
Si1-N1	171,4(2)	N1-C1	139,4(3)	C8-C9	138,0(4)	C24-C25	136,2(5)	O6-Li2	212,5(5)
Si1-N2	172,3(2)	N1-Li1	212,4(4)	C9-C10	138,3(4)	C25-C26	137,9(4)	O7-C41	141,6(3)
Si1-C13	187,3(3)	N2-C7	136,6(3)	C10-C11	138,7(4)	C30-C31	147,5(4)	O7-C42	141,9(3)
Si1-C14	187,9(3)	N3-C15	140,4(3)	C11-C12	138,0(3)	O3-C33	141,8(4)	O7-Li2	210,4(5)
Si2-N3	171,6(2)	N3-Li1	210,2(4)	C15-C16	138,6(4)	O3-C34	141,9(4)	O8-C43	142,6(3)
Si2-N4	171,5(2)	N4-C21	136,5(3)	C15-C20	140,3(3)	O3-Li2	212,9(5)	O8-C44	141,5(3)
Si2-C27	187,1(3)	C1-C2	139,1(4)	C16-C17	138,4(4)	O4-C35	141,8(4)	O8-Li2	209,6(5)
Si2-C28	187,7(3)	C1-C6	141,4(4)	C17-C18	137,8(4)	O4-C36	143,7(4)	C34-C35	148,5(5)
O1-C29	142,0(3)	C2-C3	138,7(4)	C18-C19	137,1(4)	O4-Li2	214,6(5)	C38-C39	149,0(4)
O1-C30	142,5(3)	C3-C4	139,4(5)	C19-C20	138,8(4)	O5-C37	142,4(3)	C42-C43	148,9(4)

Bindungswinkel [°] von 5:

N2-Zn-N1	77,46(8)	C7-N2-Zn	135,17(16)	C18-C17-C16	120,7(3)	C40-O6-Li2	129,4(2)
N2-Zn-N3	127,88(8)	C7-N2-Si1	129,47(17)	C19-C18-C17	118,5(3)	C41-O7-C42	112,8(2)
N2-Zn-N4	148,04(9)	Si2-N3-Zn	89,18(8)	C18-C19-C20	121,3(3)	C41-O7-Li2	129,2(2)
N3-Zn-N1	99,81(7)	Si2-N3-Li1	128,25(16)	C19-C20-C15	120,9(3)	C42-O7-Li2	110,2(2)
N4-Zn-N1	119,25(8)	C15-N3-Zn	132,90(17)	N4-C21-C22	120,7(3)	C43-O8-Li2	112,7(2)
N4-Zn-N3	78,73(8)	C15-N3-Si2	118,21(15)	N4-C21-C26	123,5(3)	C44-O8-C43	112,7(2)
N1-Si1-N2	96,20(10)	C15-N3-Li1	105,57(18)	C22-C21-C26	115,8(3)	C44-O8-Li2	128,4(2)

N1-Si1-C13	112,28(14)	Li1-N3-Zn	79,52(13)	C23-C22-C21	121,6(3)	O3-C34-C35	109,3(3)
N1-Si1-C14	114,68(13)	Si2-N4-Zn	94,02(9)	C24-C23-C22	120,6(3)	O4-C35-C34	107,9(3)
N2-Si1-C13	112,35(13)	C21-N4-Zn	134,69(18)	C25-C24-C23	119,0(3)	O5-C38-C39	108,6(2)
N2-Si1-C14	113,99(14)	C21-N4-Si2	130,49(19)	C24-C25-C26	120,9(4)	O6-C39-C38	108,3(2)
C13-Si1-C14	107,25(17)	N1-C1-C6	122,8(3)	C25-C26-C21	122,1(3)	O7-C42-C43	108,1(2)
N3-Si2-C27	111,82(12)	C2-C1-N1	120,9(2)	O1-C30-C31	107,5(2)	O8-C43-C42	108,6(2)
N3-Si2-C28	113,28(13)	C2-C1-C6	116,3(3)	O2-C31-C30	107,1(2)	O3-Li2-O4	78,38(18)
N4-Si2-N3	98,06(10)	C3-C2-C1	122,1(3)	O1-Li1-N1	119,7(2)	O5-Li2-O3	93,99(18)
N4-Si2-C27	113,27(12)	C2-C3-C4	120,1(3)	O1-Li1-N3	129,3(2)	O5-Li2-O4	96,4(2)
N4-Si2-C28	113,59(12)	C5-C4-C3	119,0(3)	O2-Li1-O1	81,06(17)	O6-Li2-O3	165,7(3)
C27-Si2-C28	106,86(15)	C4-C5-C6	121,2(3)	O2-Li1-N1	113,5(2)	O6-Li2-O4	91,0(2)
C29-O1-C30	111,0(2)	C5-C6-C1	121,4(3)	O2-Li1-N3	112,5(2)	O6-Li2-O5	77,56(16)
C29-O1-Li1	125,4(2)	N2-C7-C8	123,9(2)	N3-Li1-N1	99,89(18)	O7-Li2-O3	90,4(2)
C30-O1-Li1	108,4(2)	N2-C7-C12	121,1(2)	C33-O3-C34	111,5(3)	O7-Li2-O4	165,9(3)
C31-O2-C32	112,7(2)	C8-C7-C12	115,0(2)	C33-O3-Li2	124,5(3)	O7-Li2-O5	92,89(19)
C31-O2-Li1	110,7(2)	C9-C8-C7	122,4(2)	C34-O3-Li2	108,8(2)	O7-Li2-O6	101,4(2)
C32-O2-Li1	126,5(2)	C8-C9-C10	121,2(3)	C35-O4-C36	111,5(3)	O8-Li2-O3	99,1(2)
Zn-N1-Li1	78,88(12)	C9-C10-C11	118,1(3)	C35-O4-Li2	110,7(2)	O8-Li2-O4	94,80(19)
Si1-N1-Zn	90,36(9)	C12-C11-C10	121,1(2)	C36-O4-Li2	125,7(2)	O8-Li2-O5	164,3(3)
Si1-N1-Li1	121,42(17)	C11-C12-C7	122,3(2)	C37-O5-Li2	125,2(2)	O8-Li2-O6	91,27(18)
C1-N1-Zn	130,94(18)	C16-C15-N3	122,6(2)	C38-O5-C37	111,6(2)	O8-Li2-O7	78,38(17)
C1-N1-Si1	126,08(17)	C16-C15-C20	116,7(2)	C38-O5-Li2	112,4(2)		
C1-N1-Li1	101,96(18)	C20-C15-N3	120,7(2)	C39-O6-Li2	110,2(2)		
Si1-N2-Zn	95,35(10)	C17-C16-C15	122,0(3)	C40-O6-C39	113,6(2)		

#### Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 6

Identifikationskürzel	i2t1729	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	2,168 – 29,219°
Summenformel	C <sub>70</sub> H <sub>100</sub> Cr <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	Limitierung der Indices	-14 ≤ h ≤ 12
Molmasse	1261,53 g mol <sup>-1</sup>		-16 ≤ k ≤ 16
Temperatur	200		-19 ≤ l ≤ 20
Kristallsystem	Triklin	Gemessene Reflexe gesamt	18719
Raumgruppe	P $\bar{1}$	Symmetrieunabhängige Reflexe	9441
Zellmetrik	a = 1064,02(7) pm	Unabhängige Reflexe mit I > 2σ(I)	5823
	b = 1177,30(8) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	99,3 %
	c = 1518,84(9) pm	R <sub>int</sub>	0,0700
	α = 82,353(5)°	Parameter	398
	β = 86,526(5)°	Restraints	0
	γ = 69,248(5)°	Überbestimmungsfaktor (I > 2σ(I))	14,63
Zellvolumen	1,7632(2) nm <sup>3</sup>	R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0838
Formeleinheiten	1	R <sub>1</sub> (I > 2σ(I))	0,0494
Kristallografische Dichte	1,188 g cm <sup>-3</sup>	wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1388
Absorptionskoeffizient μ	0,365 mm <sup>-1</sup>	wR <sub>2</sub> (I > 2σ(I))	0,1272
Absorptionskorrektur	Integration	Goof (F <sup>2</sup> )	0,924
Elektronen pro Zelle F <sub>000</sub>	676	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0,480; -0,570 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,605 × 0,351 × 0,153 mm <sup>3</sup>		

Atomkoordinaten [ $10^4$ ] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] von **6**:

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$		x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Cr	5156(1)	4455(1)	5784(1)	30(1)	C16	4422(3)	-300(3)	7501(2)	73(1)
O1	3958(1)	6075(1)	6160(1)	40(1)	C17	8744(2)	1998(2)	6984(2)	54(1)
O2	3681(1)	7026(1)	4780(1)	40(1)	C18	9615(3)	2319(3)	6233(2)	75(1)
O3	6757(1)	4993(1)	5815(1)	40(1)	C19	9535(4)	1520(4)	7828(2)	118(2)
O4	6478(1)	5963(1)	4437(1)	40(1)	C20	4168(2)	5094(2)	8163(1)	34(1)
N1	6019(2)	2187(2)	7508(1)	33(1)	C21	4919(2)	5765(2)	8398(1)	39(1)
N2	4869(2)	3839(2)	8028(1)	33(1)	C22	4214(2)	6943(2)	8601(1)	49(1)
C1	7068(2)	5640(2)	5171(1)	35(1)	C23	2825(3)	7426(2)	8566(2)	53(1)
C2	8211(2)	6066(2)	5297(2)	51(1)	C24	2129(2)	6740(2)	8309(2)	52(1)
C3	3473(2)	7002(2)	5608(1)	36(1)	C25	2775(2)	5564(2)	8101(1)	42(1)
C4	2569(3)	8158(2)	5953(2)	54(1)	C26	1985(2)	4828(2)	7823(2)	57(1)
C5	5417(2)	3402(2)	7251(1)	28(1)	C27	1225(3)	4423(3)	8624(2)	87(1)
C6	5839(2)	1885(2)	8403(1)	50(1)	C28	1003(3)	5526(3)	7088(2)	70(1)
C7	5126(2)	2910(2)	8732(1)	50(1)	C29	6442(2)	5254(2)	8416(2)	51(1)
C8	6772(2)	1257(2)	6961(1)	34(1)	C30	6977(3)	5131(4)	9344(2)	86(1)
C9	8117(2)	1108(2)	6752(1)	42(1)	C31	7029(3)	6063(3)	7778(2)	79(1)
C10	8861(2)	105(2)	6321(2)	54(1)	O5	6824(2)	-1130(2)	9416(2)	96(1)
C11	8284(3)	-701(2)	6100(2)	59(1)	C32	6931(4)	-760(4)	10240(2)	90(1)
C12	6940(3)	-500(2)	6279(2)	54(1)	C33	8193(4)	-490(4)	10177(2)	96(1)
C13	6154(2)	484(2)	6711(1)	42(1)	C34	9067(4)	-1351(4)	9584(3)	97(1)
C14	4663(2)	732(2)	6866(2)	54(1)	C35	8137(4)	-1639(3)	9051(2)	88(1)
C15	3946(3)	925(3)	5991(2)	69(1)					

Atomabstände [pm] von **6**:

Cr-Cr#1	253,11(6)	O4-Cr#1	202,49(13)	C6-C7	132,3(3)	C14-C16	153,3(4)	C25-C26	151,4(3)
Cr-O1	201,71(14)	O4-C1	125,8(2)	C8-C9	140,0(3)	C17-C18	151,9(3)	C26-C27	153,7(4)
Cr-O2#1	201,13(14)	N1-C5	135,7(2)	C8-C13	139,7(3)	C17-C19	150,8(4)	C26-C28	151,7(3)
Cr-O3	202,13(14)	N1-C6	137,8(2)	C9-C10	138,9(3)	C20-C21	139,6(3)	C29-C30	152,3(3)
Cr-O4#1	202,49(13)	N1-C8	143,9(2)	C9-C17	151,3(3)	C20-C25	139,0(3)	C29-C31	152,9(4)
Cr-C5	238,23(17)	N2-C5	136,5(2)	C10-C11	138,3(4)	C21-C22	139,0(3)	O5-C32	140,2(4)
O1-C3	125,2(2)	N2-C7	138,8(2)	C11-C12	138,0(4)	C21-C29	151,5(3)	O5-C35	142,1(4)
O2-Cr#1	201,13(14)	N2-C20	143,7(2)	C12-C13	138,6(3)	C22-C23	138,4(3)	C32-C33	148,1(5)
O2-C3	126,2(2)	C1-C2	150,1(3)	C13-C14	151,8(3)	C23-C24	137,6(3)	C33-C34	147,6(4)
O3-C1	126,0(2)	C3-C4	150,1(3)	C14-C15	152,3(3)	C24-C25	138,1(3)	C34-C35	146,9(5)

Symmetrieoperator: #1 = -x+1, -y+1, -z+1.

Bindungswinkel [°] von **6**:

O1-Cr-Cr#1	85,80(4)	C5-N1-C8	127,52(15)	C10-C9-C8	117,3(2)	C23-C22-C21	121,1(2)
O1-Cr-O3	89,36(6)	C6-N1-C8	120,37(17)	C10-C9-C17	121,0(2)	C24-C23-C22	119,7(2)
O1-Cr-O4#1	90,30(6)	C5-N2-C7	111,70(16)	C11-C10-C9	121,0(2)	C23-C24-C25	121,8(2)
O1-Cr-C5	94,64(6)	C5-N2-C20	127,02(15)	C12-C11-C10	120,3(2)	C20-C25-C26	122,1(2)
O2#1-Cr-Cr#1	85,48(4)	C7-N2-C20	121,19(15)	C11-C12-C13	121,0(2)	C24-C25-C20	117,1(2)
O2#1-Cr-O1	171,27(5)	O3-C1-C2	117,41(17)	C8-C13-C14	121,8(2)	C24-C25-C26	120,8(2)
O2#1-Cr-O3	89,75(6)	O4-C1-O3	124,56(17)	C12-C13-C8	117,7(2)	C25-C26-C27	110,5(2)
O2#1-Cr-O4#1	89,29(6)	O4-C1-C2	118,02(17)	C12-C13-C14	120,5(2)	C25-C26-C28	112,5(2)
O2#1-Cr-C5	94,09(6)	O1-C3-O2	124,43(19)	C13-C14-C15	111,1(2)	C28-C26-C27	109,6(2)

O3-Cr-Cr#1	85,58(4)	O1-C3-C4	117,88(17)	C13-C14-C16	111,1(2)	C21-C29-C30	112,12(19)
O3-Cr-O4#1	171,44(5)	O2-C3-C4	117,69(18)	C15-C14-C16	110,9(2)	C21-C29-C31	110,6(2)
O3-Cr-C5	95,74(6)	N1-C5-Cr	128,27(12)	C9-C17-C18	112,5(2)	C30-C29-C31	109,3(2)
O4#1-Cr-Cr#1	85,87(4)	N1-C5-N2	102,55(14)	C19-C17-C9	111,2(2)	C32-O5-C35	108,5(2)
O4#1-Cr-C5	92,81(6)	N2-C5-Cr	128,78(13)	C19-C17-C18	110,5(2)	O5-C32-C33	105,1(2)
C5-Cr-Cr#1	178,61(5)	C7-C6-N1	107,13(19)	C21-C20-N2	117,92(17)	C34-C33-C32	104,1(3)
C3-O1-Cr	121,94(12)	C6-C7-N2	106,51(17)	C25-C20-N2	118,87(18)	C35-C34-C33	104,8(3)
C3-O2-Cr#1	122,36(13)	C9-C8-N1	119,00(18)	C25-C20-C21	123,1(2)	O5-C35-C34	107,7(3)
C1-O3-Cr	122,18(12)	C13-C8-N1	118,24(17)	C20-C21-C29	122,1(2)		
C1-O4-Cr#1	121,72(12)	C13-C8-C9	122,61(19)	C22-C21-C20	117,1(2)		
C5-N1-C6	112,11(16)	C8-C9-C17	121,7(2)	C22-C21-C29	120,7(2)		

Symmetrieoperator: #1 = -x+1, -y+1, -z+1.

### Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 7

Identifikationskürzel	i2t1790	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	1,970 – 24,999°
Summenformel	C <sub>50</sub> H <sub>60</sub> Cr <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	Limitierung der Indices	-8 ≤ h ≤ 9
Molmasse	949,02 g mol <sup>-1</sup>		-13 ≤ k ≤ 13
Temperatur	170 K		-16 ≤ l ≤ 16
Kristallsystem	Triklin	Gemessene Reflexe gesamt	8475
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Symmetrieunabhängige Reflexe	4175
Zellmetrik	a = 836,79(5) pm	Unabhängige Reflexe mit $l > 2\sigma(l)$	2895
	b = 1161,27(8) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	99,5 %
	c = 1383,55(9) pm	$R_{int}$	0,0705
	$\alpha = 68,949(5)^\circ$	Parameter	297
	$\beta = 83,891(5)^\circ$	Restraints	0
	$\gamma = 71,508(5)^\circ$	Überbestimmungsfaktor ( $l > 2\sigma(l)$ )	9,75
Zellvolumen	1,18990(14) nm <sup>3</sup>	$R_1$ (alle Daten)	0,0658
Formeleinheiten	1	$R_1$ ( $l > 2\sigma(l)$ )	0,0421
Kristallografische Dichte	1,324 g cm <sup>-3</sup>	$wR_2$ (alle Daten)	0,1128
Absorptionskoeffizient $\mu$	0,514 mm <sup>-1</sup>	$wR_2$ ( $l > 2\sigma(l)$ )	0,1060
Absorptionskorrektur	Integration	GooF ( $F^2$ )	0,915
Elektronen pro Zelle $F_{000}$	500	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0,475, -0,538 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,404 × 0,24 × 0,072 mm <sup>3</sup>		

Atomkoordinaten [10<sup>4</sup>] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>] von 7:

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Cr	5482(1)	5115(1)	4082(1)	26(1)	C10	3881(4)	9817(3)	1331(2)	37(1)
O1	3003(2)	5922(2)	3696(1)	35(1)	C11	2212(4)	9993(3)	1135(2)	37(1)
N1	5905(3)	6423(2)	1486(2)	34(1)	C12	1785(4)	8955(3)	1109(2)	38(1)
C1	1879(3)	6037(3)	4367(2)	32(1)	C13	2971(3)	7753(3)	1248(2)	35(1)
O2	2154(2)	5721(2)	5319(2)	34(1)	C14	6915(4)	8480(3)	1710(2)	44(1)
N2	7496(3)	4481(2)	1983(2)	33(1)	C15	910(4)	11302(3)	923(3)	50(1)
C2	74(3)	6574(3)	4002(3)	44(1)	C16	2480(4)	6631(3)	1227(3)	48(1)
O3	5662(2)	6852(2)	3990(1)	34(1)	C17	8384(3)	3159(3)	2571(2)	32(1)
C3	5333(3)	7243(3)	4751(2)	31(1)	C18	7640(3)	2203(3)	2707(2)	35(1)
O4	4828(2)	6642(2)	5616(1)	33(1)	C19	8564(4)	937(3)	3208(2)	39(1)
C4	5595(4)	8517(3)	4611(3)	45(1)	C20	10202(4)	600(3)	3562(2)	39(1)
C5	6360(3)	5358(3)	2356(2)	28(1)	C21	10873(3)	1596(3)	3422(2)	37(1)
C6	6703(4)	6201(3)	613(2)	48(1)	C22	10007(3)	2876(3)	2938(2)	33(1)

C7	7702(4)	4995(3)	922(2)	47(1)	C23	5886(4)	2541(3)	2299(3)	49(1)
C8	4637(3)	7631(3)	1422(2)	31(1)	C24	11213(4)	-789(3)	4055(3)	54(1)
C9	5118(3)	8645(3)	1481(2)	33(1)	C25	10787(4)	3930(3)	2774(3)	51(1)

Atomabstände [pm] von 7:

Cr-Cr#1	252,85(9)	N1-C6	138,4(4)	O3-C3	126,3(3)	C9-C14	150,8(4)	C18-C19	137,8(4)
Cr-O1	202,73(18)	N1-C8	144,5(3)	C3-O4	125,5(3)	C10-C11	138,7(4)	C18-C23	150,9(4)
Cr-O2#1	202,38(17)	C1-O2	126,0(3)	C3-C4	150,4(4)	C11-C12	137,5(4)	C19-C20	139,2(4)
Cr-O3	202,70(18)	C1-C2	150,4(4)	O4-Cr#1	202,71(18)	C11-C15	151,0(4)	C20-C21	138,4(4)
Cr-O4#1	202,71(18)	O2-Cr#1	202,38(17)	C6-C7	132,1(4)	C12-C13	139,3(4)	C20-C24	150,0(4)
Cr-C5	236,5(3)	N2-C5	136,6(3)	C8-C9	139,0(4)	C13-C16	149,5(4)	C21-C22	137,4(4)
O1-C1	126,0(3)	N2-C7	138,8(4)	C8-C13	139,4(4)	C17-C18	138,5(4)	C22-C25	150,0(4)
N1-C5	136,0(3)	N2-C17	144,1(3)	C9-C10	138,4(4)	C17-C22	139,8(4)		

Symmetrioperator: #1 = -x+1, -y+1, -z+1.

Bindungswinkel [°] von 7:

O1-Cr-Cr#1	85,57(6)	C5-N1-C6	112,2(2)	N1-C5-N2	102,3(2)	C12-C13-C8	117,2(3)
O1-Cr-C5	93,89(8)	C5-N1-C8	125,9(2)	N2-C5-Cr	128,90(19)	C12-C13-C16	121,6(3)
O2#1-Cr-Cr#1	86,09(6)	C6-N1-C8	121,7(2)	C7-C6-N1	106,8(3)	C18-C17-N2	119,0(2)
O2#1-Cr-O1	171,65(8)	O1-C1-C2	117,3(2)	C6-C7-N2	106,8(3)	C18-C17-C22	122,1(3)
O2#1-Cr-O3	88,82(7)	O2-C1-O1	124,9(2)	C9-C8-N1	119,5(2)	C22-C17-N2	118,8(2)
O2#1-Cr-O4#1	91,02(8)	O2-C1-C2	117,8(2)	C9-C8-C13	122,4(3)	C17-C18-C23	120,8(3)
O2#1-Cr-C5	94,46(8)	C1-O2-Cr#1	121,50(16)	C13-C8-N1	118,0(2)	C19-C18-C17	117,9(2)
O3-Cr-Cr#1	85,62(6)	C5-N2-C7	111,9(2)	C8-C9-C14	121,6(3)	C19-C18-C23	121,3(3)
O3-Cr-O1	90,65(8)	C5-N2-C17	126,7(2)	C10-C9-C8	117,6(2)	C18-C19-C20	122,3(3)
O3-Cr-C5	93,90(8)	C7-N2-C17	121,4(2)	C10-C9-C14	120,9(3)	C19-C20-C24	121,3(3)
O4#1-Cr-Cr#1	86,02(6)	C3-O3-Cr	121,84(18)	C9-C10-C11	122,2(3)	C21-C20-C19	117,4(3)
O4#1-Cr-O1	88,28(8)	O3-C3-C4	117,2(3)	C10-C11-C15	120,8(3)	C21-C20-C24	121,3(3)
O4#1-Cr-O3	171,63(8)	O4-C3-O3	124,9(2)	C12-C11-C10	118,3(3)	C22-C21-C20	122,9(3)
O4#1-Cr-C5	94,46(8)	O4-C3-C4	117,8(2)	C12-C11-C15	120,9(3)	C17-C22-C25	121,0(3)
C5-Cr-Cr#1	179,26(7)	C3-O4-Cr#1	121,57(16)	C11-C12-C13	122,3(3)	C21-C22-C17	117,4(3)
C1-O1-Cr	121,90(16)	N1-C5-Cr	128,80(18)	C8-C13-C16	121,2(3)	C21-C22-C25	121,6(3)

Symmetrioperator: #1 = -x+1, -y+1, -z+1.

### Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 8

Identifikationskürzel	ipds5157	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	1,837 – 29,235°
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>54</sub> CrN <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Limitierung der Indices	-14 ≤ h ≤ 16
Molmasse	618,77 g mol <sup>-1</sup>		-17 ≤ k ≤ 15
Temperatur	170 K		-30 ≤ l ≤ 27
Kristallsystem	Orthorhombisch	Gemessene Reflexe gesamt	27407
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	4754
Zellmetrik	a = 1231,45(10) pm	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	2875
	b = 1292,19(10) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	99,9 %
	c = 2217,21(17) pm	<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0924
	α = 90°	Parameter	284
	β = 90°	Restraints	156
	γ = 90°	Überbestimmungsfaktor ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	10,12
Zellvolumen	3,5282(5) nm <sup>3</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0852
Formeleinheiten	4	<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0461
Kristallografische Dichte	1,165 g cm <sup>-3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1378
Absorptionskoeffizient μ	0,66 mm <sup>-1</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,1144
Absorptionskorrektur	Keine	Goof ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1,016
Elektronen pro Zelle <i>F</i> <sub>000</sub>	1336	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0,327; -0,603 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,278 × 0,253 × 0,145 mm <sup>3</sup>		

Atomkoordinaten [10<sup>4</sup>] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>] von 8:

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Cr	5000	5028(1)	2500	36(1)	O3A	2693(18)	930(12)	4717(11)	121(7)
O1	4416(1)	6158(1)	3079(1)	51(1)	C12A	3782(18)	532(14)	4716(13)	133(12)
O2	5969(1)	5650(1)	3471(1)	69(1)	C13A	3751(18)	-562(13)	4607(12)	141(6)
N1	4315(1)	3124(1)	3339(1)	47(1)	C14A	2710(30)	-790(20)	4705(15)	124(8)
N2	2969(1)	3625(1)	2809(1)	48(1)	C15A	2010(20)	-37(15)	4985(16)	153(8)
C1	5139(2)	6191(2)	3488(1)	51(1)	O3B	3340(20)	698(15)	5198(8)	140(6)
C2	4951(2)	6926(2)	4011(1)	78(1)	C12B	2740(30)	740(20)	4537(13)	107(8)
C3	4030(2)	3851(1)	2929(1)	42(1)	C13B	2052(15)	-17(11)	4534(7)	93(3)
C4	3457(2)	2468(2)	3468(1)	59(1)	C14B	2335(18)	-587(19)	5026(9)	100(4)
C5	2615(2)	2780(2)	3137(1)	56(1)	C15B	3100(30)	-386(19)	5353(14)	120(7)
C6	2256(2)	4270(2)	2429(1)	65(1)	O3C	3545(11)	554(5)	4490(3)	87(2)
C7	1595(2)	3619(3)	1998(1)	93(1)	C12C	3261(18)	896(12)	5047(6)	100(4)
C8	1528(3)	4912(2)	2830(2)	95(1)	C13C	3075(17)	-19(11)	5421(7)	117(4)
C9	5406(2)	3017(2)	3594(1)	55(1)	C14C	2790(18)	-901(12)	4935(8)	107(4)
C10	5906(2)	1997(2)	3392(1)	81(1)	C15C	2887(18)	-295(12)	4384(5)	144(5)
C11	5365(3)	3119(3)	4274(1)	86(1)					

Atomabstände [pm] von 8:

Cr-O1	207,32(13)	N1-C3	135,3(2)	C6-H6	100,00	C12A-C13A	143,4(10)	O3C-C12C	135,8(16)
Cr-O1#1	207,32(13)	N1-C4	138,4(3)	C6-C7	151,0(4)	C13A-C14A	133(4)	O3C-C15C	138,5(17)
Cr-O2#1	258,90(15)	N1-C9	146,4(3)	C6-C8	151,1(4)	C14A-C15A	145(4)	C12C-C13C	146,3(14)
Cr-O2	258,90(16)	N2-C3	136,5(2)	C9-H9	100,00	O3B-C12B	164(3)	C13C-C14C	161(2)
Cr-C3#1	215,52(18)	N2-C5	138,3(3)	C9-C10	152,2(3)	O3B-C15B	147(2)	C14C-C15C	145,6(18)
Cr-C3	215,52(18)	N2-C6	147,5(3)	C9-C11	151,5(3)	C12B-C13B	129(3)		

O1-C1	127,1(2)	C1-C2	151,6(3)	O3A-C12A	143,7(10)	C13B-C14B	136(3)
O2-C1	123,8(3)	C4-C5	133,2(3)	O3A-C15A	162(3)	C14B-C15B	121(4)

Symmetrieoperator: #1 = -x+1, y, -z+1/2.

Bindungswinkel [°] von **8**:

O1-Cr-O1#1	90,45(8)	C3#1-Cr-O2	109,33(6)	N1-C3-Cr	130,03(14)	C14A-C13A-C12A	103(2)
O1#1-Cr-O2#1	54,98(5)	C3#1-Cr-C3	90,21(10)	N1-C3-N2	103,31(15)	C13A-C14A-C15A	120(2)
O1#1-Cr-O2	97,84(6)	C1-O1-Cr	102,85(12)	N2-C3-Cr	126,52(13)	C14A-C15A-O3A	93(2)
O1-Cr-O2#1	97,84(6)	C1-O2-Cr	79,66(12)	C5-C4-N1	107,18(18)	C15B-O3B-C12B	98,6(19)
O1-Cr-O2	54,98(5)	C3-N1-C4	111,47(17)	C4-C5-N2	106,41(19)	C13B-C12B-O3B	105,9(19)
O1-Cr-C3#1	164,31(6)	C3-N1-C9	124,23(17)	N2-C6-C7	111,6(2)	C12B-C13B-C14B	103,8(17)
O1#1-Cr-C3	164,30(6)	C4-N1-C9	124,24(17)	N2-C6-C8	109,1(2)	C15B-C14B-C13B	124(2)
O1-Cr-C3	91,80(6)	C3-N2-C5	111,62(17)	C7-C6-C8	110,9(2)	C14B-C15B-O3B	103(2)
O1#1-Cr-C3#1	91,80(6)	C3-N2-C6	124,09(16)	N1-C9-C10	109,8(2)	C12C-O3C-C15C	105,2(12)
O2-Cr-O2#1	143,81(8)	C5-N2-C6	123,98(17)	N1-C9-C11	110,2(2)	O3C-C12C-C13C	107,0(12)
C3-Cr-O2	96,17(6)	O1-C1-C2	117,35(19)	C11-C9-C10	112,5(2)	C12C-C13C-C14C	103,1(13)
C3#1-Cr-O2#1	96,16(6)	O2-C1-O1	122,48(18)	C12A-O3A-C15A	102,2(18)	C15C-C14C-C13C	99,5(12)
C3-Cr-O2#1	109,33(6)	O2-C1-C2	120,2(2)	C13A-C12A-O3A	109,2(18)	O3C-C15C-C14C	109,4(12)

Symmetrieoperator: #1 = -x+1, y, -z+1/2.

#### Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu **9**

Identifikationskürzel	ipds5044	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	2,542 – 26,802°
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	Limitierung der Indices	-26 ≤ h ≤ 26
Molmasse	484,38 g mol <sup>-1</sup>		-12 ≤ k ≤ 11
Temperatur	170 K		-19 ≤ l ≤ 19
Kristallsystem	Monoklin	Gemessene Reflexe gesamt	8042
Raumgruppe	C2/c	Symmetrieunabhängige Reflexe	2297
Zellmetrik	a = 2083,3(4) pm	Unabhängige Reflexe mit I > 2σ(I)	2085
	b = 964,13(15) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	99,7 %
	c = 1565,4(3) pm	R <sub>int</sub>	0,0250
	α = 90°	Parameter	129
	β = 136,283(10)°	Restraints	0
	γ = 90°	Überbestimmungsfaktor (I > 2σ(I))	16,16
Zellvolumen	2,1729(7) nm <sup>3</sup>	R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0315
Formeleinheiten	4	R <sub>1</sub> (I > 2σ(I))	0,0284
Kristallografische Dichte	1,481 g cm <sup>-3</sup>	wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0844
Absorptionskoeffizient μ	1,047 mm <sup>-1</sup>	wR <sub>2</sub> (I > 2σ(I))	0,0825
Absorptionskorrektur	Integration	Goof (F <sup>2</sup> )	1,056
Elektronen pro Zelle F <sub>000</sub>	1008	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0,537; -0,254 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,192 × 0,163 × 0,135 mm <sup>3</sup>		

Atomkoordinaten [10<sup>4</sup>] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>] von **9**:

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Cr	2609(1)	6615(1)	4612(1)	25(1)	C(7)	2675(2)	2300(2)	3690(3)	60(1)
O(4)	1455(1)	9220(1)	3684(1)	34(1)	C(4)	564(1)	9286(2)	1547(2)	44(1)
O(2)	3418(1)	9450(1)	5799(1)	33(1)	C(6)	1771(2)	2950(3)	2548(2)	56(1)
O(1)	3618(1)	7755(1)	5042(1)	34(1)	C(2)	4606(1)	9713(2)	5899(2)	45(1)
O(5)	2814(1)	4734(1)	3897(1)	37(1)	C(5)	2071(2)	4391(2)	2597(2)	40(1)
O(3)	1659(1)	7524(1)	2934(1)	32(1)	C(3)	1276(1)	8634(2)	2811(2)	30(1)

C(1)	3824(1)	8921(2)	5554(2)	32(1)	C(8)	3189(2)	3462(2)	4601(2)	54(1)
------	---------	---------	---------	-------	------	---------	---------	---------	-------

Atomabstände [pm] von **9**:

Cr-Cr#1	232,42(6)	Cr-O5	232,67(13)	O1-C1	126,3(2)	C1-C2	150,1(3)	C6-C5	150,3(3)
Cr-O4#1	201,21(14)	Cr-O3	201,75(13)	O5-C5	144,7(2)	C7-C6	150,6(4)		
Cr-O2#1	201,46(13)	O4-C3	126,1(2)	O5-C8	144,4(2)	C7-C8	149,2(3)		
Cr-O1	200,83(13)	O2-C1	126,2(2)	O3-C3	126,2(2)	C4-C3	150,6(2)		

Symmetrieoperator: #1 = -x+1/2, -y+3/2, -z+1.

Bindungswinkel [°] von **9**:

Cr#1-Cr-O5	176,08(4)	O1-Cr-Cr#1	88,61(4)	C1-O2-Cr#1	119,21(12)	O1-C1-C2	117,64(18)
O4#1-Cr-Cr#1	88,19(4)	O1-Cr-O4#1	89,91(6)	C1-O1-Cr	119,57(12)	C8-C7-C6	103,9(2)
O4#1-Cr-O2#1	90,40(6)	O1-Cr-O2#1	177,24(5)	C5-O5-Cr	118,23(11)	C5-C6-C7	101,9(2)
O4#1-Cr-O5	89,29(5)	O1-Cr-O5	94,38(5)	C8-O5-Cr	118,74(13)	O5-C5-C6	105,37(17)
O4#1-Cr-O3	177,16(5)	O1-Cr-O3	90,19(6)	C8-O5-C5	108,56(15)	O4-C3-O3	123,71(16)
O2#1-Cr-Cr#1	88,66(4)	O3-Cr-Cr#1	88,98(4)	C3-O3-Cr	118,98(11)	O4-C3-C4	118,37(17)
O2#1-Cr-O5	88,36(5)	O3-Cr-O5	93,53(5)	O2-C1-O1	123,94(17)	O3-C3-C4	117,92(17)
O2#1-Cr-O3	89,37(6)	C3-O4-Cr#1	120,14(11)	O2-C1-C2	118,42(18)	O5-C8-C7	106,84(19)

Symmetrieoperator: #1 = -x+1/2, -y+3/2, -z+1.

**Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 10**

Identifikationskürzel	ipds6083	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	2,498 – 29,206°
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> CrN <sub>4</sub>	Limitierung der Indices	-18 ≤ h ≤ 18
Molmasse	427,37 g mol <sup>-1</sup>		-14 ≤ k ≤ 14
Temperatur	170 K		-22 ≤ l ≤ 22
Kristallsystem	Monoklin	Gemessene Reflexe gesamt	29241
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	Symmetrieunabhängige Reflexe	5967
Zellmetrik	a = 1368,98(5) pm	Unabhängige Reflexe mit I > 2σ(I)	4432
	b = 1035,67(2) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	99,9 %
	c = 1617,57(6) pm	R <sub>int</sub>	0,0637
	α = 90°	Parameter	237
	β = 105,104(3)°	Restraints	0
	γ = 90°	Überbestimmungsfaktor (I > 2σ(I))	18,70
Zellvolumen	2,21418(13) nm <sup>3</sup>	R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0574
Formeleinheiten	4	R <sub>1</sub> (I > 2σ(I))	0,0398
Kristallografische Dichte	1,282 g cm <sup>-3</sup>	wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1129
Absorptionskoeffizient μ	0,766 mm <sup>-1</sup>	wR <sub>2</sub> (I > 2σ(I))	0,1042
Absorptionskorrektur	Integration	Goof (F <sup>2</sup> )	1,052
Elektronen pro Zelle F <sub>000</sub>	904	Max. Restelektronendichtedifferenzen	1,077; -0,762 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,228 × 0,226 × 0,192 mm <sup>3</sup>		

Atomkoordinaten [10<sup>4</sup>] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>] von **10**:

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Cr1	5000	5000	5000	24(1)	Cr2	0	0	5000	24(1)
Cl1	5178(1)	6909(1)	5785(1)	49(1)	Cl2	-476(1)	-1839(1)	4157(1)	55(1)
N1	4684(1)	3411(2)	6612(1)	30(1)	N3	1799(1)	497(1)	4144(1)	26(1)
N2	3285(1)	4175(1)	5868(1)	28(1)	N4	439(1)	1313(1)	3364(1)	27(1)
C1	4283(1)	4125(2)	5903(1)	26(1)	C10	810(1)	679(2)	4110(1)	24(1)
C2	3953(1)	3022(2)	7009(1)	37(1)	C11	2033(1)	990(2)	3424(1)	30(1)

C3	3070(1)	3492(2)	6534(1)	36(1)	C12	1176(1)	1505(2)	2930(1)	30(1)
C4	5768(1)	3122(2)	6942(1)	35(1)	C13	2508(1)	-188(2)	4848(1)	31(1)
C5	5922(2)	1690(2)	7139(2)	52(1)	C14	2578(2)	-1581(2)	4614(2)	62(1)
C6	6209(2)	3938(3)	7723(2)	54(1)	C15	3526(2)	469(2)	5090(2)	51(1)
C7	2523(1)	4802(2)	5178(1)	31(1)	C16	-619(1)	1735(2)	3044(1)	31(1)
C8	1754(2)	5514(3)	5527(2)	59(1)	C17	-675(2)	3163(2)	2842(1)	40(1)
C9	2034(2)	3795(2)	4526(2)	55(1)	C18	-1142(2)	934(2)	2270(1)	44(1)

Atomabstände [pm] von **10**:

Cr1-Cl1	232,81(5)	N1-C4	147,1(2)	C4-C6	150,9(3)	Cr2-C10	215,18(15)	N4-C16	147,2(2)
Cr1-Cl1#1	232,81(5)	N2-C1	135,3(2)	C7-C8	151,0(3)	N3-C10	135,3(2)	C11-C12	134,6(2)
Cr1-C1	216,04(15)	N2-C3	138,3(2)	C7-C9	151,0(3)	N3-C11	138,4(2)	C13-C14	150,1(3)
Cr1-C1#1	216,03(15)	N2-C7	146,5(2)	Cr2-Cl2	233,38(5)	N3-C13	147,2(2)	C13-C15	150,7(3)
N1-C1	135,5(2)	C2-C3	134,4(3)	Cr2-Cl2#2	233,38(5)	N4-C10	135,1(2)	C16-C17	151,3(3)
N1-C2	138,2(2)	C4-C5	152,0(3)	Cr2-C10#2	215,18(15)	N4-C12	138,4(2)	C16-C18	151,6(3)

Symmetriepoperatoren: #1 = -x+1, -y+1, -z+1 #2 = -x, -y, -z+1.

Bindungswinkel [°] von **10**:

Cl1#1-Cr1-Cl1	180	N1-C1-Cr1	130,22(12)	C10#2-Cr2-Cl2	90,57(4)	N4-C10-Cr2	128,12(11)
C1-Cr1-Cl1	89,38(5)	N2-C1-Cr1	125,94(12)	C10-Cr2-Cl2#2	90,57(4)	N4-C10-N3	104,06(13)
C1#1-Cr1-Cl1#1	89,38(5)	N2-C1-N1	103,84(13)	C10-Cr2-Cl2	89,43(4)	C12-C11-N3	106,73(14)
C1#1-Cr1-Cl1	90,62(5)	C3-C2-N1	106,32(15)	C10#2-Cr2-Cl2#2	89,43(4)	C11-C12-N4	106,28(14)
C1-Cr1-Cl1#1	90,62(5)	C2-C3-N2	106,78(15)	C10-Cr2-C10#2	180	N3-C13-C14	109,93(16)
C1#1-Cr1-C1	180	N1-C4-C5	110,23(16)	C10-N3-C11	111,29(13)	N3-C13-C15	111,26(15)
C1-N1-C2	111,67(14)	N1-C4-C6	109,59(16)	C10-N3-C13	123,35(13)	C14-C13-C15	112,57(19)
C1-N1-C4	124,52(14)	C6-C4-C5	111,58(18)	C11-N3-C13	125,32(14)	N4-C16-C17	110,83(15)
C2-N1-C4	123,77(15)	N2-C7-C8	111,05(16)	C10-N4-C12	111,63(14)	N4-C16-C18	109,68(15)
C1-N2-C3	111,38(14)	N2-C7-C9	108,94(15)	C10-N4-C16	124,32(13)	C17-C16-C18	111,69(16)
C1-N2-C7	124,03(14)	C9-C7-C8	111,9(2)	C12-N4-C16	124,05(14)		
C3-N2-C7	124,48(14)	Cl2#2-Cr2-Cl2	180	N3-C10-Cr2	127,70(11)		

Symmetriepoperatoren: #1 = -x+1, -y+1, -z+1 #2 = -x, -y, -z+1.

**Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 11**

Identifikationskürzel	ipds6043	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	2,455 – 29,260°
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> MnN <sub>4</sub>	Limitierung der Indices	-13 ≤ h ≤ 13
Molmasse	430,31 g mol <sup>-1</sup>		-21 ≤ k ≤ 21
Temperatur	170 K		-21 ≤ l ≤ 18
Kristallsystem	Monoklin	Gemessene Reflexe gesamt	33663
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>	Symmetrieunabhängige Reflexe	12868
Zellmetrik	a = 980,65(3) pm	Unabhängige Reflexe mit I > 2σ(I)	11415
	b = 1558,36(3) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	99,9 %
	c = 1541,07(4) pm	R <sub>int</sub>	0,0494
	α = 90°	Parameter	488
	β = 92,433(2)°	Restraints	1
	γ = 90°	Überbestimmungsfaktor (I > 2σ(I))	23,39
Zellvolumen	2,35295(10) nm <sup>3</sup>	R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0357
Formeleinheiten	4	R <sub>1</sub> (I > 2σ(I))	0,0304
Kristallografische Dichte	1,215 g cm <sup>-3</sup>	wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0773
Absorptionskoeffizient μ	0,796 mm <sup>-1</sup>	wR <sub>2</sub> (I > 2σ(I))	0,0749
Absorptionskorrektur	Keine	Goof (F <sup>2</sup> )	1,011
Elektronen pro Zelle F <sub>000</sub>	908	Max. Restelektronendichtedifferenzen	e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,343 × 0,308 × 0,207 mm <sup>3</sup>	Flack-Parameter	-0,014(8)

 Atomkoordinaten [10<sup>4</sup>] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>] von 11:

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Mn1	1179(1)	5583(1)	7929(1)	28(1)	Cl3	3162(1)	6506(1)	2741(1)	44(1)
Cl1	-220(1)	6524(1)	7087(1)	43(1)	Cl4	6797(1)	5828(1)	1970(1)	43(1)
Cl2	3529(1)	5758(1)	7657(1)	37(1)	N5	5238(2)	3535(1)	2748(2)	41(1)
N1	1445(2)	3561(1)	8032(2)	36(1)	N6	3130(2)	3846(1)	2646(2)	40(1)
N2	-400(2)	3826(1)	7296(1)	35(1)	N7	4951(2)	5609(2)	4987(1)	43(1)
N3	1598(2)	6172(2)	9955(1)	37(1)	N8	6827(2)	6191(2)	4669(1)	36(1)
N4	-441(2)	5767(1)	9658(1)	36(1)	C19	4383(2)	4213(2)	2758(2)	35(1)
C1	681(2)	4222(2)	7706(2)	31(1)	C20	4550(3)	2773(2)	2627(3)	55(1)
C2	856(3)	2778(2)	7824(2)	43(1)	C21	3226(3)	2966(2)	2571(2)	51(1)
C3	-303(3)	2944(2)	7370(2)	42(1)	C22	6740(3)	3588(2)	2853(2)	46(1)
C4	2724(3)	3661(2)	8564(2)	44(1)	C23	7219(4)	3087(3)	3653(3)	65(1)
C5	3918(3)	3319(3)	8080(3)	61(1)	C24	7394(3)	3275(2)	2049(3)	59(1)
C6	2596(4)	3225(3)	9430(2)	67(1)	C25	1822(3)	4302(2)	2596(3)	53(1)
C7	-1510(3)	4273(2)	6803(2)	39(1)	C26	948(4)	4021(3)	3329(3)	69(1)
C8	-1450(4)	4071(3)	5849(2)	66(1)	C27	1112(4)	4159(3)	1708(3)	75(1)
C9	-2880(3)	4034(2)	7159(3)	56(1)	C28	5715(2)	5800(2)	4301(2)	35(1)
C10	787(2)	5862(2)	9297(2)	32(1)	C29	5578(3)	5870(2)	5761(2)	49(1)
C11	897(3)	6274(2)	10702(2)	46(1)	C30	6759(3)	6239(2)	5557(2)	45(1)
C12	-389(3)	6021(2)	10514(2)	45(1)	C31	3608(3)	5200(3)	4923(2)	59(1)
C13	3078(3)	6323(2)	9902(2)	49(1)	C32	3603(5)	4413(3)	5469(3)	88(1)
C14	3466(5)	7191(3)	10268(3)	75(1)	C33	2519(3)	5836(4)	5180(3)	81(2)
C15	3847(3)	5598(3)	10356(2)	65(1)	C34	7950(3)	6540(2)	4170(2)	40(1)
C16	-1678(2)	5435(2)	9199(2)	43(1)	C35B	7844(15)	7520(7)	4280(9)	70(4)
C17	-2757(3)	6136(3)	9126(3)	66(1)	C36B	9257(10)	6161(11)	4423(9)	72(4)
C18	-2186(4)	4647(3)	9647(3)	71(1)	C35A	8729(7)	7251(4)	4674(4)	61(2)
Mn2	5033(1)	5560(1)	2942(1)	30(1)	C36A	8932(5)	5800(4)	3975(4)	52(1)

Atomabstände [pm] von 11:

Mn1-Cl1	235,85(7)	N3-C11	137,6(3)	C13-C14	150,7(5)	N6-C19	135,9(3)	C22-C24	150,0(5)
Mn1-Cl2	237,58(6)	N3-C13	147,6(3)	C13-C15	151,4(6)	N6-C21	138,1(3)	C25-C26	151,1(5)
Mn1-C1	220,1(2)	N4-C10	135,5(3)	C16-C17	152,2(5)	N6-C25	146,6(3)	C25-C27	152,6(6)
Mn1-C10	220,2(2)	N4-C12	137,7(3)	C16-C18	150,4(5)	N7-C28	135,5(3)	C29-C30	134,2(4)
N1-C1	135,8(3)	N4-C16	147,3(3)	Mn2-Cl3	236,37(7)	N7-C29	137,9(3)	C31-C32	148,6(6)
N1-C2	138,1(3)	C2-C3	133,5(4)	Mn2-Cl4	237,22(7)	N7-C31	146,3(4)	C31-C33	152,2(6)
N1-C4	147,7(3)	C4-C5	151,1(5)	Mn2-C19	220,9(2)	N8-C28	135,4(3)	C34-C35B	154,0(11)
N2-C1	135,9(3)	C4-C6	150,8(4)	Mn2-C28	220,3(2)	N8-C30	137,5(3)	C34-C36B	145,0(11)
N2-C3	138,2(3)	C7-C8	150,8(5)	N5-C19	135,0(3)	N8-C34	147,3(3)	C34-C35A	153,7(5)
N2-C7	147,6(3)	C7-C9	152,0(4)	N5-C20	137,5(4)	C20-C21	133,2(4)	C34-C36A	154,0(6)
N3-C10	135,1(3)	C11-C12	134,1(4)	N5-C22	147,7(3)	C22-C23	151,8(5)		

Bindungswinkel [°] von 11:

Cl1-Mn1-Cl2	112,18(3)	C3-C2-N1	106,8(2)	C19-Mn2-Cl4	107,50(7)	N5-C22-C23	109,4(3)
C1-Mn1-Cl1	113,13(6)	C2-C3-N2	106,8(2)	C28-Mn2-Cl3	102,76(6)	N5-C22-C24	110,5(3)
C1-Mn1-Cl2	107,03(6)	N1-C4-C5	110,3(3)	C28-Mn2-Cl4	111,75(6)	C24-C22-C23	112,1(3)
C1-Mn1-C10	107,07(9)	N1-C4-C6	110,0(2)	C28-Mn2-C19	110,95(9)	N6-C25-C26	110,1(3)
C10-Mn1-Cl1	106,46(7)	C6-C4-C5	112,0(3)	C19-N5-C20	112,1(2)	N6-C25-C27	109,9(3)
C10-Mn1-Cl2	110,90(6)	N2-C7-C8	110,2(2)	C19-N5-C22	124,9(2)	C26-C25-C27	112,1(3)
C1-N1-C2	111,5(2)	N2-C7-C9	110,0(2)	C20-N5-C22	123,0(2)	N7-C28-Mn2	123,36(17)
C1-N1-C4	124,6(2)	C8-C7-C9	111,9(3)	C19-N6-C21	111,4(2)	N8-C28-Mn2	132,96(18)
C2-N1-C4	123,9(2)	N3-C10-Mn1	131,86(16)	C19-N6-C25	125,9(2)	N8-C28-N7	103,5(2)
C1-N2-C3	111,4(2)	N3-C10-N4	103,70(19)	C21-N6-C25	122,7(2)	C30-C29-N7	106,3(2)
C1-N2-C7	124,6(2)	N4-C10-Mn1	124,41(16)	C28-N7-C29	111,7(2)	C29-C30-N8	106,8(2)
C3-N2-C7	124,0(2)	C12-C11-N3	106,5(2)	C28-N7-C31	124,6(2)	N7-C31-C32	110,2(3)
C10-N3-C11	111,7(2)	C11-C12-N4	106,7(2)	C29-N7-C31	123,6(2)	N7-C31-C33	109,7(3)
C10-N3-C13	124,4(2)	N3-C13-C14	110,8(3)	C28-N8-C30	111,6(2)	C32-C31-C33	111,8(4)
C11-N3-C13	123,7(2)	N3-C13-C15	109,1(3)	C28-N8-C34	123,7(2)	N8-C34-C35B	104,6(5)
C10-N4-C12	111,4(2)	C14-C13-C15	112,5(3)	C30-N8-C34	124,7(2)	N8-C34-C35A	111,6(3)
C10-N4-C16	124,8(2)	N4-C16-C17	109,8(2)	N5-C19-Mn2	124,68(17)	N8-C34-C36A	108,2(3)
C12-N4-C16	123,9(2)	N4-C16-C18	110,4(3)	N5-C19-N6	103,2(2)	C36B-C34-N8	112,4(5)
N1-C1-Mn1	123,94(16)	C18-C16-C17	112,2(3)	N6-C19-Mn2	132,13(18)	C36B-C34-C35B	115,9(8)
N1-C1-N2	103,6(2)	Cl3-Mn2-Cl4	112,97(3)	C21-C20-N5	106,6(3)	C35A-C34-C36A	109,7(4)
N2-C1-Mn1	132,39(17)	C19-Mn2-Cl3	110,94(7)	C20-C21-N6	106,7(2)		

### Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 12

Identifikationskürzel	ipds6040	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	2,553 – 27,498°
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> FeN <sub>4</sub>	Limitierung der Indices	-12 ≤ h ≤ 10
Molmasse	431,22 g mol <sup>-1</sup>		-16 ≤ k ≤ 18
Temperatur	170 K		-21 ≤ l ≤ 18
Kristallsystem	Orthorhombisch	Gemessene Reflexe gesamt	9774
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	2642
Zellmetrik	a = 955,89(6) pm	Unabhängige Reflexe mit I > 2σ(I)	1958
	b = 1448,80(10) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	100,0
	c = 1659,43(15) pm	R <sub>int</sub>	0,1240
	α = 90°	Parameter	118
	β = 90°	Restraints	0
	γ = 90°	Überbestimmungsfaktor (I > 2σ(I))	16,59
Zellvolumen	2,2981(3) nm <sup>3</sup>	R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,1011
Formeleinheiten	4	R <sub>1</sub> (I > 2σ(I))	0,0805
Kristallografische Dichte	1,246 g cm <sup>-3</sup>	wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,2080
Absorptionskoeffizient μ	0,897 mm <sup>-1</sup>	wR <sub>2</sub> (I > 2σ(I))	0,1861
Absorptionskorrektur	Integration	Goof (F <sup>2</sup> )	1,105
Elektronen pro Zelle F <sub>000</sub>	912	Max. Restelektronendichtedifferenzen	1,921; -0,774 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,519 × 0,211 × 0,085 mm <sup>3</sup>		

### Atomkoordinaten [10<sup>4</sup>] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>] von 12:

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Fe	5000	5166(1)	7500	35(1)	C4	3862(4)	3427(3)	8775(3)	50(1)
Cl	4708(1)	6018(1)	8654(1)	47(1)	C5	2803(6)	3501(4)	9455(3)	64(1)
N1	3147(3)	3499(2)	7996(2)	44(1)	C6	4696(5)	2543(3)	8816(3)	62(1)
N2	2431(3)	3981(2)	6848(2)	42(1)	C7	2170(4)	4572(3)	6146(2)	47(1)
C1	3344(4)	4190(2)	7449(2)	38(1)	C8	951(8)	5203(4)	6319(4)	88(2)
C2	2146(5)	2884(3)	7740(3)	55(1)	C9	1942(7)	4007(4)	5397(3)	74(1)
C3	1695(4)	3183(3)	7018(3)	56(1)					

### Atomabstände [pm] von 12:

Fe-Cl	229,59(10)	Fe-C1	212,4(4)	N1-C4	146,6(5)	N2-C7	146,6(5)	C4-C6	151,1(6)
Fe-Cl#1	229,59(10)	N1-C1	136,5(5)	N2-C1	136,0(5)	C2-C3	134,5(7)	C7-C8	150,8(7)
Fe-C1#1	212,4(4)	N1-C2	137,4(5)	N2-C3	138,3(5)	C4-C5	152,0(6)	C7-C9	150,5(6)

Symmetrieeoperator: #1 = -x+1, y, -z+3/2.

### Bindungswinkel [°] von 12:

Cl#1-Fe-Cl	114,92(6)	C1-N1-C2	111,4(3)	N1-C1-Fe	124,4(3)	N1-C4-C6	110,2(4)
C1-Fe-Cl	107,51(10)	C1-N1-C4	125,1(3)	N2-C1-Fe	131,0(3)	C6-C4-C5	112,2(4)
C1#1-Fe-Cl#1	107,51(10)	C2-N1-C4	123,4(3)	N2-C1-N1	103,7(3)	N2-C7-C8	109,5(4)
C1#1-Fe-Cl	114,53(9)	C1-N2-C3	111,3(3)	C3-C2-N1	106,9(3)	N2-C7-C9	111,3(3)
C1-Fe-Cl#1	114,53(9)	C1-N2-C7	124,2(3)	C2-C3-N2	106,7(3)	C9-C7-C8	112,0(4)
C1-Fe-C1#1	96,54(19)	C3-N2-C7	124,3(3)	N1-C4-C5	109,9(4)		

Symmetrieeoperator: #1 = -x+1, y, -z+3/2.

### Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 13

Identifikationskürzel	ipds6046	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	2,488 – 29,221°
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>4</sub>	Limitierung der Indices	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 26
Molmasse	434,30 g mol <sup>-1</sup>		-21 ≤ <i>k</i> ≤ 21
Temperatur	170 K		-22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Kristallsystem	Monoklin	Gemessene Reflexe gesamt	36941
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	12375
Zellmetrik	<i>a</i> = 1937,79(5) pm	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	8942
	<i>b</i> = 1603,21(3) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	99,8 %
	<i>c</i> = 1631,08(4) pm	<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0638
	α = 90°	Parameter	467
	β = 114,847(2)°	Restraints	0
	γ = 90°	Überbestimmungsfaktor ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	19,15
Zellvolumen	4,5982(2) nm <sup>3</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0679
Formeleinheiten	8	<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0410
Kristallografische Dichte	1,255 g cm <sup>-3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1046
Absorptionskoeffizient μ	0,987 mm <sup>-1</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0935
Absorptionskorrektur	Integration	Goof ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1,003
Elektronen pro Zelle <i>F</i> <sub>000</sub>	1832	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,573; -0,272 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,305 × 0,187 × 0,185 mm <sup>3</sup>		

### Atomkoordinaten [10<sup>4</sup>] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>] von 13:

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Co1	6068(1)	3126(1)	8677(1)	29(1)	Co2	1039(1)	3630(1)	3280(1)	26(1)
Cl1	6948(1)	2150(1)	8754(1)	38(1)	Cl3	2086(1)	3419(1)	3004(1)	38(1)
Cl2	4927(1)	2820(1)	7512(1)	43(1)	Cl4	5(1)	3301(1)	1983(1)	36(1)
N1	6556(1)	3314(1)	10704(1)	38(1)	N5	1586(1)	2511(1)	5002(1)	43(1)
N2	5604(1)	2490(1)	10160(1)	40(1)	N6	410(1)	2840(1)	4520(1)	40(1)
N3	6853(1)	4597(1)	8135(1)	34(1)	N7	1685(1)	5236(1)	4285(1)	31(1)
N4	5807(1)	4959(1)	8177(1)	34(1)	N8	614(1)	5526(1)	3202(1)	31(1)
C1	6042(1)	3000(1)	9912(1)	34(1)	C19	1024(1)	2919(1)	4324(1)	32(1)
C2	6441(2)	3005(2)	11426(2)	47(1)	C20	1321(2)	2186(2)	5606(2)	60(1)
C3	5846(2)	2498(2)	11090(2)	50(1)	C21	596(2)	2396(2)	5309(2)	59(1)
C4	7187(1)	3867(2)	10792(2)	47(1)	C22	2360(1)	2389(2)	5076(2)	49(1)
C5	7236(2)	4594(2)	11407(2)	73(1)	C23	2946(2)	2594(2)	6022(2)	78(1)
C6	7918(2)	3386(2)	11110(3)	78(1)	C24	2455(2)	1513(2)	4801(2)	62(1)
C7	4945(2)	2015(2)	9534(2)	51(1)	C25	-328(2)	3245(2)	4004(2)	48(1)
C8	4988(2)	1115(2)	9835(3)	88(1)	C26	-355(2)	4078(2)	4420(3)	67(1)
C9	4226(2)	2425(3)	9425(3)	100(2)	C27	-982(2)	2691(2)	3949(3)	76(1)
C10	6294(1)	4307(1)	8355(1)	30(1)	C28	1079(1)	4876(1)	3610(1)	28(1)
C11	6710(1)	5405(1)	7816(2)	40(1)	C29	1604(1)	6094(1)	4283(2)	35(1)
C12	6052(1)	5633(1)	7844(2)	41(1)	C30	934(1)	6275(1)	3601(2)	35(1)
C13	7556(1)	4139(1)	8278(2)	38(1)	C31	2320(1)	4767(1)	4978(1)	35(1)
C14	8230(1)	4558(2)	9024(2)	54(1)	C32	3076(1)	5037(2)	4990(2)	49(1)
C15	7655(2)	4082(2)	7408(2)	52(1)	C33	2299(2)	4869(2)	5891(2)	48(1)
C16	5126(1)	4970(2)	8358(2)	40(1)	C34	-142(1)	5449(1)	2451(2)	38(1)
C17	5232(2)	5596(2)	9097(2)	54(1)	C35	-129(2)	5745(2)	1583(2)	65(1)
C18	4430(2)	5151(2)	7510(2)	69(1)	C36	-726(1)	5921(2)	2671(2)	56(1)

Atomabstände [pm] von **13**:

Co1-Cl1	227,85(6)	N3-C11	138,1(3)	C13-C14	151,8(4)	N6-C19	136,2(3)	C22-C24	150,8(4)
Co1-Cl2	228,19(6)	N3-C13	147,6(3)	C13-C15	151,1(3)	N6-C21	137,9(3)	C25-C26	150,9(4)
Co1-C1	204,5(2)	N4-C10	135,5(3)	C16-C17	151,4(3)	N6-C25	147,1(3)	C25-C27	151,8(4)
Co1-C10	206,1(2)	N4-C12	137,8(3)	C16-C18	150,0(3)	N7-C28	135,7(3)	C29-C30	133,9(3)
N1-C1	135,5(3)	N4-C16	147,0(3)	Co2-Cl3	228,03(6)	N7-C29	138,4(3)	C31-C32	152,0(3)
N1-C2	137,9(3)	C2-C3	132,7(4)	Co2-Cl4	228,25(5)	N7-C31	147,9(3)	C31-C33	151,6(3)
N1-C4	146,7(3)	C4-C5	151,3(4)	Co2-C19	205,9(2)	N8-C28	135,5(3)	C34-C35	150,3(4)
N2-C1	135,7(3)	C4-C6	150,2(4)	Co2-C28	206,1(2)	N8-C30	138,2(3)	C34-C36	152,5(4)
N2-C3	138,6(3)	C7-C8	151,4(4)	N5-C19	135,1(3)	N8-C34	146,9(3)		
N2-C7	147,0(3)	C7-C9	148,2(5)	N5-C20	138,9(3)	C20-C21	132,1(4)		
N3-C10	135,8(3)	C11-C12	134,7(3)	N5-C22	146,7(3)	C22-C23	152,0(4)		

Bindungswinkel [°] von **13**:

Cl1-Co1-Cl2	109,82(2)	N2-C1-Co1	129,12(16)	Cl3-Co2-Cl4	106,84(2)	N6-C19-Co2	124,28(16)
C1-Co1-Cl1	101,91(6)	C3-C2-N1	106,9(2)	C19-Co2-Cl3	113,82(6)	C21-C20-N5	107,3(2)
C1-Co1-Cl2	112,50(6)	C2-C3-N2	107,0(2)	C19-Co2-Cl4	109,04(6)	C20-C21-N6	107,1(2)
C1-Co1-C10	115,94(8)	N1-C4-C5	110,4(2)	C19-Co2-C28	109,46(8)	N5-C22-C23	110,9(3)
C10-Co1-Cl1	114,24(6)	N1-C4-C6	110,4(3)	C28-Co2-Cl3	104,88(6)	N5-C22-C24	110,4(2)
C10-Co1-Cl2	102,70(6)	C6-C4-C5	112,3(2)	C28-Co2-Cl4	112,83(6)	C24-C22-C23	111,7(2)
C1-N1-C2	111,3(2)	N2-C7-C8	110,8(3)	C19-N5-C20	110,6(2)	N6-C25-C26	110,0(2)
C1-N1-C4	124,50(19)	N2-C7-C9	110,6(2)	C19-N5-C22	125,2(2)	N6-C25-C27	111,3(2)
C2-N1-C4	124,1(2)	C9-C7-C8	112,6(3)	C20-N5-C22	124,2(2)	C26-C25-C27	111,1(2)
C1-N2-C3	110,8(2)	N3-C10-Co1	131,31(15)	C19-N6-C21	110,8(2)	N7-C28-Co2	123,30(14)
C1-N2-C7	125,08(19)	N4-C10-Co1	124,10(15)	C19-N6-C25	124,06(19)	N8-C28-Co2	132,34(15)
C3-N2-C7	124,1(2)	N4-C10-N3	103,87(17)	C21-N6-C25	124,9(2)	N8-C28-N7	103,92(16)
C10-N3-C11	111,44(18)	C12-C11-N3	106,4(2)	C28-N7-C29	111,28(17)	C30-C29-N7	106,64(18)
C10-N3-C13	125,02(17)	C11-C12-N4	106,82(19)	C28-N7-C31	124,22(17)	C29-C30-N8	106,85(18)
C11-N3-C13	123,40(18)	N3-C13-C14	109,44(19)	C29-N7-C31	124,33(17)	N7-C31-C32	110,65(19)
C10-N4-C12	111,44(18)	N3-C13-C15	110,81(19)	C28-N8-C30	111,30(17)	N7-C31-C33	109,85(18)
C10-N4-C16	124,69(19)	C15-C13-C14	111,9(2)	C28-N8-C34	124,66(17)	C33-C31-C32	112,36(19)
C12-N4-C16	123,79(19)	N4-C16-C17	109,6(2)	C30-N8-C34	124,02(17)	N8-C34-C35	110,7(2)
N1-C1-Co1	126,17(16)	N4-C16-C18	110,6(2)	N5-C19-Co2	131,22(17)	N8-C34-C36	109,90(19)
N1-C1-N2	103,87(18)	C18-C16-C17	112,0(2)	N5-C19-N6	104,18(19)	C35-C34-C36	111,9(2)

**Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 14**

Identifikationskürzel	ipds6044	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	2,486 – 29,282°
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Zn	Limitierung der Indices	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 26
Molmasse	440,74 g mol <sup>-1</sup>		-21 ≤ <i>k</i> ≤ 21
Temperatur	170 K		-22 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Kristallsystem	Monoklin	Gemessene Reflexe gesamt	71433
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	1213
Zellmetrik	<i>a</i> = 1935,51(4) pm	Unabhängige Reflexe mit <i>l</i> > 2σ( <i>l</i> )	10441
	<i>b</i> = 1601,78(3) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	98,0 %
	<i>c</i> = 1628,53(3) pm	<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0769
	α = 90°	Parameter	467
	β = 114,663(2)°	Restraints	0
	γ = 90°	Überbestimmungsfaktor ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	22,36
Zellvolumen	4,58830(17) nm <sup>3</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0429
Formeleinheiten	8	<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0353
Kristallografische Dichte	1,276 g cm <sup>-3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0947
Absorptionskoeffizient μ	1,311 mm <sup>-1</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0899
Absorptionskorrektur	Keine	Goof ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1,061
Elektronen pro Zelle <i>F</i> <sub>000</sub>	1856	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0,571; -0,558 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,445 × 0,438 × 0,347 mm <sup>3</sup>		

**Atomkoordinaten [10<sup>4</sup>] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>] von 14:**

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Zn1	1068(1)	3160(1)	3708(1)	26(1)	Zn2	3971(1)	6357(1)	1699(1)	24(1)
Cl1	-79(1)	2824(1)	2532(1)	38(1)	Cl3	2918(1)	6582(1)	1989(1)	35(1)
Cl2	1948(1)	2162(1)	3764(1)	34(1)	Cl4	5008(1)	6677(1)	3014(1)	32(1)
N1	605(1)	2496(1)	5188(1)	36(1)	N5	3310(1)	4743(1)	718(1)	28(1)
N2	1554(1)	3324(1)	5731(1)	34(1)	N6	4384(1)	4451(1)	1793(1)	28(1)
N3	807(1)	4978(1)	3162(1)	30(1)	N7	3424(1)	7493(1)	-10(1)	39(1)
N4	1861(1)	4608(1)	3138(1)	30(1)	N8	4598(1)	7170(1)	468(1)	36(1)
C1	1041(1)	3009(1)	4944(1)	30(1)	C19	3987(1)	7084(1)	660(1)	28(1)
C2	849(1)	2491(1)	6115(2)	45(1)	C20	3687(2)	7822(1)	-615(2)	55(1)
C3	1443(1)	3007(1)	6457(1)	43(1)	C21	4414(2)	7617(1)	-318(2)	54(1)
C4	-51(1)	2016(1)	4558(2)	44(1)	C22	2645(1)	7605(1)	-86(2)	46(1)
C5	3(2)	1109(2)	4855(3)	84(1)	C23	2064(2)	7396(2)	-1033(2)	74(1)
C6	-770(2)	2420(2)	4460(3)	100(1)	C24	2541(2)	8482(2)	190(2)	58(1)
C7	2181(1)	3884(2)	5815(1)	43(1)	C25	5342(1)	6770(1)	989(2)	43(1)
C8	2913(2)	3406(2)	6118(3)	74(1)	C26	5991(2)	7319(2)	1024(3)	70(1)
C9	2229(2)	4612(2)	6435(2)	68(1)	C27	5361(2)	5925(1)	582(2)	61(1)
C10	1301(1)	4327(1)	3356(1)	27(1)	C28	3920(1)	5100(1)	1382(1)	25(1)
C11	1056(1)	5645(1)	2823(1)	36(1)	C29	3386(1)	3883(1)	721(1)	32(1)
C12	1717(1)	5414(1)	2806(1)	36(1)	C30	4058(1)	3701(1)	1398(1)	31(1)
C13	120(1)	4994(1)	3331(1)	36(1)	C31	2673(1)	5209(1)	33(1)	33(1)
C14	231(1)	5606(2)	4088(2)	51(1)	C32	2690(1)	5113(1)	-884(1)	43(1)
C15	-567(1)	5201(2)	2486(2)	64(1)	C33	1922(1)	4940(2)	22(2)	46(1)
C16	2567(1)	4148(1)	3297(1)	34(1)	C34	5144(1)	4531(1)	2538(1)	34(1)
C17	3237(1)	4574(2)	4039(2)	51(1)	C35	5724(1)	4048(2)	2316(2)	50(1)
C18	2668(1)	4080(1)	2424(2)	48(1)	C36	5134(2)	4248(2)	3414(2)	57(1)

Atomabstände [pm] von **14**:

Zn1-Cl1	231,03(5)	N3-C11	137,7(2)	C13-C14	151,9(3)	N6-C28	135,4(2)	C22-C24	151,3(3)
Zn1-Cl2	231,03(5)	N3-C13	146,8(2)	C13-C15	149,8(3)	N6-C30	138,4(2)	C25-C26	151,6(3)
Zn1-C1	204,76(17)	N4-C10	135,0(2)	C16-C17	151,7(3)	N6-C34	147,1(2)	C25-C27	151,5(3)
Zn1-C10	206,10(16)	N4-C12	138,2(2)	C16-C18	151,8(3)	N7-C19	134,7(2)	C29-C30	134,0(3)
N1-C1	135,3(2)	N4-C16	147,8(2)	Zn2-Cl3	230,43(5)	N7-C20	138,8(3)	C31-C32	151,6(3)
N1-C2	138,2(3)	C2-C3	133,5(3)	Zn2-Cl4	230,10(5)	N7-C22	147,2(3)	C31-C33	150,9(3)
N1-C4	147,2(3)	C4-C5	152,2(3)	Zn2-C19	206,53(16)	N8-C19	135,1(2)	C34-C35	152,4(3)
N2-C1	134,9(2)	C4-C6	148,1(4)	Zn2-C28	206,98(15)	N8-C21	137,8(3)	C34-C36	150,5(3)
N2-C3	138,2(2)	C7-C8	150,1(4)	N5-C28	135,1(2)	N8-C25	147,7(3)		
N2-C7	147,0(3)	C7-C9	152,0(3)	N5-C29	138,4(2)	C20-C21	132,5(4)		
N3-C10	135,9(2)	C11-C12	134,3(3)	N5-C31	147,5(2)	C22-C23	151,8(3)		

Bindungswinkel [°] von **14**:

Cl1-Zn1-Cl2	108,033(19)	N2-C1-N1	104,42(15)	Cl4-Zn2-Cl3	106,044(18)	N8-C19-Zn2	124,10(13)
C1-Zn1-Cl1	112,19(5)	C3-C2-N1	107,09(17)	C19-Zn2-Cl3	113,35(5)	C21-C20-N7	107,2(2)
C1-Zn1-Cl2	101,55(5)	C2-C3-N2	106,57(19)	C19-Zn2-Cl4	109,33(5)	C20-C21-N8	106,9(2)
C1-Zn1-C10	118,58(7)	N1-C4-C5	110,6(2)	C19-Zn2-C28	111,14(6)	N7-C22-C23	110,9(2)
C10-Zn1-Cl1	103,09(5)	N1-C4-C6	110,2(2)	C28-Zn2-Cl3	104,43(5)	N7-C22-C24	110,24(18)
C10-Zn1-Cl2	113,30(5)	C6-C4-C5	112,9(3)	C28-Zn2-Cl4	112,42(5)	C24-C22-C23	111,89(19)
C1-N1-C2	110,75(17)	N2-C7-C8	110,5(2)	C28-N5-C29	111,24(14)	N8-C25-C26	111,4(2)
C1-N1-C4	125,14(17)	N2-C7-C9	110,40(19)	C28-N5-C31	124,50(13)	N8-C25-C27	109,4(2)
C2-N1-C4	124,10(17)	C8-C7-C9	112,7(2)	C29-N5-C31	124,10(15)	C27-C25-C26	111,29(18)
C1-N2-C3	111,17(17)	N3-C10-Zn1	123,15(12)	C28-N6-C30	110,92(15)	N5-C28-Zn2	123,11(12)
C1-N2-C7	124,54(15)	N4-C10-Zn1	131,94(12)	C28-N6-C34	124,75(14)	N5-C28-N6	104,37(13)
C3-N2-C7	124,17(18)	N4-C10-N3	104,27(14)	C30-N6-C34	124,31(14)	N6-C28-Zn2	132,12(13)
C10-N3-C11	111,02(15)	C12-C11-N3	106,87(15)	C19-N7-C20	110,32(19)	C30-C29-N5	106,58(15)
C10-N3-C13	125,04(15)	C11-C12-N4	106,63(15)	C19-N7-C22	125,52(16)	C29-C30-N6	106,88(14)
C11-N3-C13	123,87(15)	N3-C13-C14	109,36(17)	C20-N7-C22	124,14(19)	N5-C31-C32	109,80(16)
C10-N4-C12	111,21(15)	N3-C13-C15	110,97(18)	C19-N8-C21	110,87(19)	N5-C31-C33	111,23(16)
C10-N4-C16	124,96(14)	C15-C13-C14	112,00(19)	C19-N8-C25	124,12(16)	C33-C31-C32	112,05(17)
C12-N4-C16	123,67(14)	N4-C16-C17	109,64(16)	C21-N8-C25	124,80(18)	N6-C34-C35	109,95(16)
N1-C1-Zn1	129,43(14)	N4-C16-C18	110,04(17)	N7-C19-Zn2	130,90(14)	N6-C34-C36	110,59(17)
N2-C1-Zn1	125,47(13)	C17-C16-C18	112,18(18)	N7-C19-N8	104,68(15)	C36-C34-C35	111,99(18)

**Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 15**

Identifikationskürzel	ipds5172	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	1,700 – 29,424°
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>58</sub> CrN <sub>6</sub> Si	Limitierung der Indices	-14 ≤ h ≤ 15
Molmasse	703,01 g mol <sup>-1</sup>		-16 ≤ k ≤ 16
Temperatur	170 K		-21 ≤ l ≤ 21
Kristallsystem	Triklin	Gemessene Reflexe gesamt	22993
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	Symmetrieunabhängige Reflexe	11178
Zellmetrik	a = 1137,88(5) pm	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	7442
	b = 1221,04(6) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	99,6 %
	c = 1542,57(7) pm	<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0382
	α = 84,417(4)°	Parameter	515
	β = 82,883(4)°	Restraints	328
	γ = 79,628(4)°	Überbestimmungsfaktor ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	14,45
Zellvolumen	2,08580(17) nm <sup>3</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0822
Formeleinheiten	2	<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0470
Kristallografische Dichte	1,119 g cm <sup>-3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1326
Absorptionskoeffizient μ	0,336 mm <sup>-1</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,1133
Absorptionskorrektur	Keine	Goof ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1,014
Elektronen pro Zelle <i>F</i> <sub>000</sub>	756	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,451; -0,331 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,291 × 0,202 × 0,135 mm <sup>3</sup>		

**Atomkoordinaten [10<sup>4</sup>] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>] von 15:**

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Cr	4082(1)	2838(1)	2486(1)	35(1)	C21	4711(2)	5226(2)	3101(2)	58(1)
Si	1691(1)	3847(1)	2599(1)	43(1)	C22	4142(3)	5825(3)	3897(2)	86(1)
N1	2676(1)	3410(2)	3364(1)	42(1)	C23	5326(4)	5969(2)	2414(2)	85(1)
N2	2656(1)	3241(2)	1756(1)	41(1)	C24	5418(2)	1881(2)	1626(1)	37(1)
N3	6384(1)	2522(2)	3591(1)	45(1)	C25	6517(2)	363(2)	1009(2)	53(1)
N4	5566(2)	4223(2)	3355(1)	47(1)	C26	7065(2)	1230(2)	725(2)	52(1)
N5	5510(2)	769(1)	1557(1)	42(1)	C27	4599(2)	112(2)	1971(2)	57(1)
N6	6387(1)	2155(1)	1098(1)	42(1)	C28	5127(4)	-825(2)	2588(2)	82(1)
C1	2493(2)	3361(2)	4260(1)	40(1)	C29	3991(3)	-294(3)	1273(2)	79(1)
C2	1580(2)	4065(2)	4741(2)	64(1)	C30	6650(2)	3300(2)	930(2)	54(1)
C3	1405(3)	3955(3)	5646(2)	76(1)	C31	7807(3)	3393(3)	1268(2)	81(1)
C4	2118(3)	3177(3)	6122(2)	68(1)	C32	6630(4)	3684(3)	-29(2)	92(1)
C5	3050(3)	2518(2)	5679(2)	63(1)	C33	9206(9)	-280(9)	5585(6)	102(3)
C6	3240(2)	2604(2)	4771(1)	50(1)	C34	9701(10)	714(10)	5437(8)	127(4)
C7	2445(2)	3268(2)	898(1)	39(1)	C35	10515(11)	821(14)	4711(9)	136(5)
C8	1321(2)	3733(2)	601(1)	47(1)	C36	10873(12)	16(13)	4122(10)	132(4)
C9	1129(2)	3780(2)	-267(2)	56(1)	C37	10380(11)	-967(13)	4275(9)	130(4)
C10	2027(2)	3354(2)	-892(2)	58(1)	C38	9568(10)	-1100(11)	4987(7)	106(3)
C11	3129(2)	2872(2)	-618(1)	53(1)	C39	8336(9)	-408(10)	6356(6)	146(4)
C12	3336(2)	2824(2)	246(1)	45(1)	C40	9391(12)	1643(9)	6015(10)	202(6)
C13	237(2)	3322(3)	2882(2)	66(1)	C41	10163(6)	701(8)	-654(6)	77(2)
C14	1310(2)	5406(2)	2390(2)	64(1)	C42	9707(6)	-302(9)	-569(8)	99(3)
C15	5436(2)	3168(2)	3229(1)	39(1)	C43	9671(8)	-934(10)	225(8)	100(4)
C16	7080(2)	3162(2)	3920(2)	58(1)	C44	10077(9)	-611(10)	953(9)	108(4)
C17	6572(2)	4227(2)	3775(2)	60(1)	C45	10502(9)	359(10)	838(8)	91(3)
C18	6586(2)	1302(2)	3679(2)	56(1)	C46	10557(8)	984(9)	91(6)	76(2)

C19	6493(3)	875(3)	4639(2)	77(1)	C47	10188(7)	1359(6)	-1505(6)	112(3)
C20	7773(3)	808(3)	3183(2)	80(1)	C48	9279(7)	-669(10)	-1329(9)	175(5)

Atomabstände [pm] von **15**:

Cr-N1	203,13(15)	N3-C18	146,2(3)	C2-C3	138,1(4)	C18-C20	152,1(4)	C34-C40	147,7(8)
Cr-N2	204,93(15)	N4-C15	135,8(3)	C3-C4	135,4(4)	C21-C22	150,7(4)	C35-C36	137,6(11)
Cr-C15	214,58(19)	N4-C17	138,4(3)	C4-C5	136,4(4)	C21-C23	151,4(4)	C36-C37	140,2(11)
Cr-C24	214,35(18)	N4-C21	147,4(3)	C5-C6	138,6(3)	C25-C26	133,4(4)	C37-C38	136,3(11)
Si-N1	170,94(17)	N5-C24	135,7(3)	C7-C8	141,4(3)	C27-C28	150,3(4)	C41-C42	140,3(10)
Si-N2	172,80(17)	N5-C25	138,3(3)	C7-C12	141,1(3)	C27-C29	151,6(4)	C41-C46	137,9(9)
Si-C13	186,8(3)	N5-C27	147,0(3)	C8-C9	137,8(3)	C30-C31	150,1(4)	C41-C47	147,1(7)
Si-C14	188,0(3)	N6-C24	136,0(2)	C9-C10	138,1(4)	C30-C32	151,0(4)	C42-C43	138,3(10)
N1-C1	137,0(2)	N6-C26	138,0(3)	C10-C11	138,3(3)	C33-C34	141,5(10)	C42-C48	146,1(7)
N2-C7	137,0(2)	N6-C30	147,3(3)	C11-C12	137,6(3)	C33-C38	140,0(10)	C43-C44	138,1(10)
N3-C15	136,1(2)	C1-C2	140,7(3)	C16-C17	133,3(4)	C33-C39	146,5(8)	C44-C45	134,7(10)
N3-C16	137,7(3)	C1-C6	139,2(3)	C18-C19	152,0(4)	C34-C35	137,4(11)	C45-C46	131,9(10)

Bindungswinkel [°] von **15**:

N1-Cr-N2	75,98(6)	C15-N4-C21	123,62(18)	C12-C11-C10	121,6(2)	N6-C30-C32	110,6(2)
N1-Cr-C15	95,14(7)	C17-N4-C21	124,9(2)	C11-C12-C7	122,00(19)	C31-C30-C32	112,6(2)
N1-Cr-C24	166,94(8)	C24-N5-C25	111,40(18)	N3-C15-Cr	134,20(15)	C34-C33-C39	118,8(10)
N2-Cr-C15	155,74(8)	C24-N5-C27	123,37(17)	N4-C15-Cr	122,08(14)	C38-C33-C34	118,5(8)
N2-Cr-C24	102,54(7)	C25-N5-C27	125,11(19)	N4-C15-N3	103,41(17)	C38-C33-C39	122,7(9)
C24-Cr-C15	91,03(7)	C24-N6-C26	111,17(18)	C17-C16-N3	107,0(2)	C33-C34-C40	123,8(11)
N1-Si-N2	93,89(8)	C24-N6-C30	123,93(16)	C16-C17-N4	106,7(2)	C35-C34-C33	118,0(9)
N1-Si-C13	112,98(10)	C26-N6-C30	124,88(18)	N3-C18-C19	110,5(2)	C35-C34-C40	118,2(11)
N1-Si-C14	114,48(11)	N1-C1-C2	124,27(18)	N3-C18-C20	111,7(2)	C34-C35-C36	123,6(12)
N2-Si-C13	116,48(12)	N1-C1-C6	121,27(18)	C19-C18-C20	112,0(2)	C35-C36-C37	118,1(12)
N2-Si-C14	112,13(10)	C6-C1-C2	114,44(19)	N4-C21-C22	110,4(2)	C38-C37-C36	119,9(11)
C13-Si-C14	106,83(13)	C3-C2-C1	122,0(2)	N4-C21-C23	110,3(2)	C37-C38-C33	121,9(10)
Si-N1-Cr	95,12(8)	C4-C3-C2	121,9(2)	C22-C21-C23	112,7(2)	C42-C41-C47	119,0(8)
C1-N1-Cr	134,00(13)	C3-C4-C5	117,6(2)	N5-C24-Cr	124,39(14)	C46-C41-C42	115,6(7)
C1-N1-Si	130,47(13)	C4-C5-C6	121,6(2)	N5-C24-N6	103,67(16)	C46-C41-C47	125,4(8)
Si-N2-Cr	93,91(7)	C5-C6-C1	122,3(2)	N6-C24-Cr	131,75(14)	C41-C42-C48	119,2(10)
C7-N2-Cr	138,34(13)	N2-C7-C8	122,78(18)	C26-C25-N5	106,67(19)	C43-C42-C41	120,1(8)
C7-N2-Si	126,86(13)	N2-C7-C12	122,13(17)	C25-C26-N6	107,08(19)	C43-C42-C48	120,7(10)
C15-N3-C16	111,47(19)	C12-C7-C8	115,09(18)	N5-C27-C28	111,5(2)	C44-C43-C42	122,0(9)
C15-N3-C18	124,22(17)	C9-C8-C7	122,2(2)	N5-C27-C29	109,9(2)	C45-C44-C43	115,6(10)
C16-N3-C18	124,15(19)	C8-C9-C10	121,3(2)	C28-C27-C29	112,5(2)	C46-C45-C44	124,3(10)
C15-N4-C17	111,41(19)	C9-C10-C11	117,9(2)	N6-C30-C31	111,2(2)	C45-C46-C41	122,4(8)

**Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 16**

Identifikationskürzel	i2t1999	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	2,348 – 26,383°
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> MnN <sub>6</sub> Si	Limitierung der Indices	-12 ≤ h ≤ 12
Molmasse	599,79 g mol <sup>-1</sup>		-12 ≤ k ≤ 5
Temperatur	170 K		-40 ≤ l ≤ 40
Kristallsystem	Tetragonal	Gemessene Reflexe gesamt	11744
Raumgruppe	P4 <sub>1</sub>	Symmetrieunabhängige Reflexe	7100
Zellmetrik	a = 1026,82(2) pm	Unabhängige Reflexe mit I > 2σ(I)	5853
	b = 1026,82(2) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	99,7 %
	c = 3239,93(7) pm	R <sub>int</sub>	0,0497
	α = 90°	Parameter	371
	β = 90°	Restraints	1
	γ = 90°	Überbestimmungsfaktor (I > 2σ(I))	15,78
Zellvolumen	3,41605(15) nm <sup>3</sup>	R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0794
Formeleinheiten	4	R <sub>1</sub> (I > 2σ(I))	0,0531
Kristallografische Dichte	1,166 g cm <sup>-3</sup>	wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1051
Absorptionskoeffizient μ	0,450 mm <sup>-1</sup>	wR <sub>2</sub> (I > 2σ(I))	0,0921
Absorptionskorrektur	Integration	Goof (F <sup>2</sup> )	1,190
Elektronen pro Zelle F <sub>000</sub>	1284	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,231; -0,252 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,529 × 0,037 × 0,023 mm <sup>3</sup>	Flack	-0,013(17)

**Atomkoordinaten [10<sup>4</sup>] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>] von 16:**

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Mn	3000(1)	4585(1)	4951(1)	25(1)	C13	6387(7)	2346(7)	5215(2)	44(2)
Si	5117(2)	2887(2)	4834(1)	29(1)	C14	5519(7)	2040(7)	4334(2)	42(2)
N1	4978(4)	4554(4)	4797(1)	28(1)	C15	1803(5)	5087(6)	4408(2)	28(1)
N2	3540(5)	2627(4)	4987(2)	32(1)	C16	992(6)	6141(7)	3850(2)	36(1)
N3	1668(5)	6268(5)	4220(1)	30(1)	C17	706(6)	4880(7)	3807(2)	38(2)
N4	1205(5)	4247(5)	4151(1)	30(1)	C18	2165(6)	7508(6)	4383(2)	33(1)
N5	3361(4)	5801(5)	5844(1)	27(1)	C19	3128(8)	8115(8)	4086(3)	59(2)
N6	1330(4)	5782(4)	5716(1)	26(1)	C20	1065(6)	8415(7)	4489(2)	44(2)
C1	5879(5)	5501(6)	4741(2)	27(1)	C21	1097(6)	2833(6)	4228(2)	35(1)
C2	7184(5)	5274(6)	4610(2)	31(1)	C22	-295(7)	2498(8)	4339(3)	64(2)
C3	8046(6)	6291(7)	4553(2)	38(2)	C23	1592(8)	2063(7)	3863(2)	62(2)
C4	7687(6)	7575(6)	4618(2)	38(1)	C24	2493(5)	5483(5)	5542(2)	25(1)
C5	6433(6)	7821(6)	4749(2)	34(1)	C25	2750(6)	6265(6)	6194(2)	31(1)
C6	5558(5)	6826(6)	4809(2)	32(1)	C26	1471(6)	6247(6)	6113(2)	30(1)
C7	2972(6)	1572(6)	5166(2)	32(1)	C27	4781(5)	5576(6)	5822(2)	33(1)
C8	3582(7)	339(6)	5209(2)	42(2)	C28	5138(7)	4430(7)	6097(2)	44(2)
C9	2969(9)	-682(6)	5414(2)	56(2)	C29	5513(6)	6796(7)	5940(2)	44(2)
C10	1733(9)	-536(7)	5578(2)	61(2)	C30	50(6)	5567(7)	5520(2)	36(1)
C11	1111(8)	624(7)	5525(2)	52(2)	C31	-619(7)	4395(7)	5718(2)	52(2)
C12	1699(6)	1650(6)	5321(2)	42(2)	C32	-793(6)	6784(7)	5549(2)	48(2)

**Atomabstände [pm] von 16:**

Mn-N1	209,2(5)	N2-C7	135,9(7)	N5-C27	147,8(7)	C5-C6	137,5(8)	C18-C20	150,4(9)
Mn-N2	208,8(5)	N3-C15	136,3(7)	N6-C24	135,6(7)	C7-C8	142,0(9)	C21-C22	151,4(9)
Mn-C15	220,8(6)	N3-C16	139,1(7)	N6-C26	137,9(7)	C7-C12	140,3(9)	C21-C23	150,9(9)
Mn-C24	218,8(5)	N3-C18	147,0(7)	N6-C30	147,6(7)	C8-C9	139,2(10)	C25-C26	133,9(8)

Si-N1	172,1(5)	N4-C15	134,6(7)	C1-C2	142,5(8)	C9-C10	138,4(12)	C27-C28	152,0(8)
Si-N2	171,4(5)	N4-C17	138,7(7)	C1-C6	141,7(8)	C10-C11	136,2(11)	C27-C29	151,0(9)
Si-C13	188,0(6)	N4-C21	147,8(7)	C2-C3	138,1(9)	C11-C12	138,3(9)	C30-C31	152,6(9)
Si-C14	188,5(6)	N5-C24	136,3(7)	C3-C4	138,4(9)	C16-C17	133,5(9)	C30-C32	152,3(9)
N1-C1	135,4(7)	N5-C25	138,2(7)	C4-C5	137,9(9)	C18-C19	151,4(9)		

Bindungswinkel [°] von **16**:

N1-Mn-C15	110,68(19)	C7-N2-Si	130,7(4)	C2-C3-C4	121,9(6)	N3-C18-C19	110,8(5)
N1-Mn-C24	116,55(19)	C15-N3-C16	110,6(5)	C5-C4-C3	118,0(6)	N3-C18-C20	111,0(5)
N2-Mn-N1	74,97(17)	C15-N3-C18	125,1(5)	C6-C5-C4	121,1(6)	C20-C18-C19	112,4(6)
N2-Mn-C15	114,6(2)	C16-N3-C18	124,3(5)	C5-C6-C1	122,7(5)	N4-C21-C22	109,5(5)
N2-Mn-C24	114,8(2)	C15-N4-C17	111,4(5)	N2-C7-C8	124,3(6)	N4-C21-C23	111,0(5)
C24-Mn-C15	117,8(2)	C15-N4-C21	124,1(5)	N2-C7-C12	120,5(6)	C23-C21-C22	112,6(6)
N1-Si-C13	113,4(3)	C17-N4-C21	124,6(5)	C12-C7-C8	115,2(6)	N5-C24-Mn	124,9(4)
N1-Si-C14	114,6(3)	C24-N5-C25	112,0(5)	C9-C8-C7	121,3(7)	N6-C24-Mn	132,0(4)
N2-Si-N1	95,6(2)	C24-N5-C27	125,1(4)	C10-C9-C8	121,1(7)	N6-C24-N5	102,9(4)
N2-Si-C13	114,8(3)	C25-N5-C27	122,7(5)	C11-C10-C9	118,4(7)	C26-C25-N5	106,2(5)
N2-Si-C14	112,6(3)	C24-N6-C26	111,9(5)	C10-C11-C12	121,4(8)	C25-C26-N6	106,9(5)
C13-Si-C14	106,0(3)	C24-N6-C30	124,8(5)	C11-C12-C7	122,4(7)	N5-C27-C28	109,3(5)
Si-N1-Mn	94,5(2)	C26-N6-C30	123,2(5)	N3-C15-Mn	128,3(4)	N5-C27-C29	110,4(5)
C1-N1-Mn	133,1(4)	N1-C1-C2	124,4(5)	N4-C15-Mn	126,6(4)	C29-C27-C28	112,0(5)
C1-N1-Si	131,8(4)	N1-C1-C6	120,7(5)	N4-C15-N3	104,4(5)	N6-C30-C31	109,7(5)
Si-N2-Mn	94,9(2)	C6-C1-C2	114,9(5)	C17-C16-N3	106,9(5)	N6-C30-C32	110,9(5)
C7-N2-Mn	132,6(4)	C3-C2-C1	121,3(6)	C16-C17-N4	106,8(6)	C32-C30-C31	111,4(6)

**Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 17**

Identifikationskürzel	ipds5313	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	1,983 – 26,754°
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> FeN <sub>6</sub> Si	Limitierung der Indices	-12 ≤ h ≤ 12
Molmasse	600,70 g mol <sup>-1</sup>		-10 ≤ k ≤ 12
Temperatur	170 K		-40 ≤ l ≤ 40
Kristallsystem	Tetragonal	Gemessene Reflexe gesamt	23738
Raumgruppe	P <sub>4</sub> <sub>3</sub>	Symmetrieunabhängige Reflexe	7174
Zellmetrik	a = 1026,80(2) pm	Unabhängige Reflexe mit I > 2σ(I)	6418
	b = 1026,80(2) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	100,0 %
	c = 3229,42(10) pm	R <sub>int</sub>	0,0660
	α = 90°	Parameter	371
	β = 90°	Restraints	1
	γ = 90°	Überbestimmungsfaktor (I > 2σ(I))	17,30
Zellvolumen	3,40484(17) nm <sup>3</sup>	R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0436
Formeleinheiten	4	R <sub>1</sub> (I > 2σ(I))	0,0350
Kristallografische Dichte	1,172 g cm <sup>-3</sup>	wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0843
Absorptionskoeffizient μ	0,507 mm <sup>-1</sup>	wR <sub>2</sub> (I > 2σ(I))	0,0794
Absorptionskorrektur	Integration	Goof (F <sup>2</sup> )	1,039
Elektronen pro Zelle F <sub>000</sub>	1288	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,330; -0,351 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,65 × 0,427 × 0,07 mm <sup>3</sup>	Flack	-0,001(15)

Atomkoordinaten [ $10^4$ ] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] von 17:

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$		x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Fe	5470(1)	3060(1)	5051(1)	25(1)	C13	8005(4)	5489(4)	5660(1)	42(1)
Si	7129(1)	5121(1)	5164(1)	30(1)	C14	7662(4)	6423(4)	4790(1)	44(1)
N1	5465(3)	4970(3)	5209(1)	30(1)	C15	4571(3)	2570(3)	4477(1)	26(1)
N2	7370(3)	3548(3)	4995(1)	33(1)	C16	3761(3)	2816(3)	3830(1)	32(1)
N3	4241(3)	3435(3)	4178(1)	26(1)	C17	3784(3)	1538(3)	3911(1)	32(1)
N4	4274(3)	1392(3)	4307(1)	27(1)	C18	4473(4)	4856(3)	4192(1)	34(1)
N5	3795(3)	1702(3)	5754(1)	31(1)	C19	3241(4)	5592(4)	4082(1)	44(1)
N6	5816(3)	1248(3)	5825(1)	31(1)	C20	5587(4)	5203(4)	3905(1)	45(1)
C1	4511(3)	5877(3)	5270(1)	28(1)	C21	4487(4)	120(3)	4500(1)	37(1)
C2	4741(4)	7170(3)	5405(1)	33(1)	C22	5617(4)	-580(4)	4287(2)	53(1)
C3	3733(4)	8041(3)	5469(1)	38(1)	C23	3255(5)	-698(4)	4483(1)	48(1)
C4	2450(4)	7679(3)	5401(1)	38(1)	C24	4975(3)	1855(3)	5565(1)	28(1)
C5	2193(4)	6439(3)	5263(1)	35(1)	C25	3914(4)	1026(4)	6122(1)	36(1)
C6	3192(3)	5564(3)	5198(1)	31(1)	C26	5173(4)	738(4)	6166(1)	36(1)
C7	8425(3)	2972(4)	4813(1)	32(1)	C30	7235(3)	1124(4)	5749(1)	35(1)
C8	8325(4)	1706(4)	4655(1)	43(1)	C32	7571(5)	-263(4)	5628(2)	60(1)
C9	9329(4)	1094(5)	4448(2)	52(1)	C31	7996(4)	1591(5)	6120(2)	57(1)
C10	10506(4)	1724(5)	4390(2)	58(1)	C27	2550(3)	2194(3)	5587(1)	34(1)
C11	10659(4)	2956(5)	4554(1)	53(1)	C28	1950(4)	3180(4)	5882(2)	49(1)
C12	9652(4)	3573(4)	4764(1)	42(1)	C29	1619(4)	1095(4)	5496(1)	41(1)

Atomabstände [pm] von 17:

Fe-N1	202,6(3)	N2-C7	136,7(4)	N5-C27	147,5(4)	C5-C6	138,0(5)	C18-C20	151,4(5)
Fe-N2	202,2(3)	N3-C15	135,5(4)	N6-C24	135,6(4)	C7-C8	140,0(5)	C21-C22	152,9(6)
Fe-C15	213,4(3)	N3-C16	138,0(4)	N6-C26	138,7(5)	C7-C12	141,1(5)	C21-C23	151,9(6)
Fe-C24	213,1(3)	N3-C18	148,0(4)	N6-C30	148,3(4)	C8-C9	138,1(6)	C25-C26	133,4(5)
Si-N1	172,1(3)	N4-C15	136,3(4)	C1-C2	141,7(5)	C9-C10	138,3(7)	C30-C32	151,6(6)
Si-N2	172,3(3)	N4-C17	138,1(4)	C1-C6	141,1(5)	C10-C11	138,0(7)	C30-C31	150,8(6)
Si-C13	187,6(4)	N4-C21	146,4(4)	C2-C3	138,4(5)	C11-C12	138,9(6)	C27-C28	151,9(5)
Si-C14	188,3(4)	N5-C24	136,6(4)	C3-C4	138,6(6)	C16-C17	133,9(5)	C27-C29	150,8(5)
N1-C1	136,6(4)	N5-C25	138,3(5)	C4-C5	137,5(5)	C18-C19	151,6(5)		

Bindungswinkel [°] von 17:

N1-Fe-C15	116,46(12)	C7-N2-Si	130,9(2)	C2-C3-C4	120,9(3)	N3-C18-C19	110,5(3)
N1-Fe-C24	111,48(12)	C15-N3-C16	111,6(3)	C5-C4-C3	118,8(3)	N3-C18-C20	109,6(3)
N2-Fe-N1	77,60(11)	C15-N3-C18	125,8(3)	C4-C5-C6	120,6(4)	C20-C18-C19	111,8(3)
N2-Fe-C15	113,42(12)	C16-N3-C18	122,4(3)	C5-C6-C1	122,7(3)	N4-C21-C22	109,9(3)
N2-Fe-C24	116,38(13)	C15-N4-C17	110,9(3)	N2-C7-C8	119,9(3)	N4-C21-C23	110,7(3)
C24-Fe-C15	115,90(12)	C15-N4-C21	125,9(3)	N2-C7-C12	124,5(4)	C23-C21-C22	110,9(3)
N1-Si-N2	94,90(13)	C17-N4-C21	123,0(3)	C8-C7-C12	115,5(3)	N5-C24-Fe	128,8(2)
N1-Si-C13	114,93(17)	C24-N5-C25	111,3(3)	C9-C8-C7	122,9(4)	N6-C24-Fe	126,6(2)
N1-Si-C14	113,98(17)	C24-N5-C27	124,5(3)	C8-C9-C10	120,3(4)	N6-C24-N5	103,7(3)
N2-Si-C13	112,96(17)	C25-N5-C27	124,2(3)	C11-C10-C9	118,4(4)	C26-C25-N5	106,8(3)
N2-Si-C14	114,88(18)	C24-N6-C26	111,2(3)	C10-C11-C12	121,4(4)	C25-C26-N6	107,1(3)
C13-Si-C14	105,42(19)	C24-N6-C30	124,4(3)	C11-C12-C7	121,3(4)	N6-C30-C32	110,3(3)
Si-N1-Fe	93,62(12)	C26-N6-C30	124,4(3)	N3-C15-Fe	125,0(2)	N6-C30-C31	110,6(3)

C1-N1-Fe	134,2(2)	N1-C1-C2	124,3(3)	N3-C15-N4	103,8(3)	C31-C30-C32	112,7(4)
C1-N1-Si	131,5(2)	N1-C1-C6	120,6(3)	N4-C15-Fe	131,0(2)	N5-C27-C28	110,6(3)
Si-N2-Fe	93,72(13)	C6-C1-C2	115,1(3)	C17-C16-N3	106,6(3)	N5-C27-C29	111,4(3)
C7-N2-Fe	134,1(2)	C3-C2-C1	121,8(3)	C16-C17-N4	107,1(3)	C29-C27-C28	111,3(3)

### Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 18

Identifikationskürzel	ipds5861	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	1,990 – 26,723°
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> CoN <sub>6</sub> Si	Limitierung der Indices	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 10
Molmasse	603,78 g mol <sup>-1</sup>		-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12
Temperatur	170 K		-40 ≤ <i>l</i> ≤ 40
Kristallsystem	Tetragonal	Gemessene Reflexe gesamt	25290
Raumgruppe	<i>P</i> 4 <sub>1</sub>	Symmetrieunabhängige Reflexe	7134
Zellmetrik	<i>a</i> = 1023,36(2) pm	Unabhängige Reflexe mit <i>l</i> > 2σ( <i>l</i> )	6737
	<i>b</i> = 1023,36(2) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	100,0 %
	<i>c</i> = 3228,48(9) pm	<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0540
	α = 90°	Parameter	371
	β = 90°	Restraints	1
	γ = 90°	Überbestimmungsfaktor ( <i>l</i> > 2σ( <i>l</i> ))	18,16
Zellvolumen	3,38108(16) nm <sup>3</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0315
Formeleinheiten	4	<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>l</i> > 2σ( <i>l</i> ))	0,0282
Kristallografische Dichte	1,1864 g cm <sup>-3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0680
Absorptionskoeffizient μ	0,572 mm <sup>-1</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>l</i> > 2σ( <i>l</i> ))	0,0661
Absorptionskorrektur	Integration	Goof ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1,062
Elektronen pro Zelle <i>F</i> <sub>000</sub>	1292	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,387; -0,189 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,45 × 0,108 × 0,07 mm <sup>3</sup>	Flack	0,007(6)

### Atomkoordinaten [10<sup>4</sup>] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>] von 18:

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Co	3056(1)	4537(1)	4950(1)	23(1)	C13	6420(3)	2331(3)	5202(1)	42(1)
Si	5108(1)	2871(1)	4832(1)	28(1)	C14	5461(3)	1988(3)	4335(1)	41(1)
N1	4951(2)	4537(2)	4789(1)	28(1)	C15	1878(2)	5020(2)	4449(1)	26(1)
N2	3536(2)	2646(2)	5005(1)	29(1)	C16	1041(3)	6078(3)	3892(1)	34(1)
N3	1720(2)	6205(2)	4261(1)	28(1)	C17	761(3)	4814(3)	3847(1)	35(1)
N4	1274(2)	4173(2)	4187(1)	29(1)	C18	2197(3)	7458(3)	4426(1)	31(1)
N5	3437(2)	5732(2)	5811(1)	26(1)	C19	3191(3)	8056(3)	4133(1)	44(1)
N6	1394(2)	5714(2)	5678(1)	27(1)	C20	1078(3)	8387(3)	4510(1)	39(1)
C1	5849(2)	5499(3)	4725(1)	26(1)	C21	1144(3)	2756(3)	4265(1)	34(1)
C2	7146(2)	5267(3)	4584(1)	31(1)	C22	-247(3)	2428(4)	4387(1)	56(1)
C3	8010(3)	6285(3)	4517(1)	37(1)	C23	1594(4)	1978(3)	3892(1)	54(1)
C4	7655(3)	7576(3)	4586(1)	38(1)	C24	2573(2)	5409(2)	5509(1)	25(1)
C5	6407(3)	7826(3)	4732(1)	35(1)	C25	2813(3)	6210(3)	6158(1)	31(1)
C6	5538(2)	6822(3)	4801(1)	30(1)	C26	1530(3)	6199(3)	6075(1)	30(1)
C7	2957(3)	1609(2)	5196(1)	30(1)	C27	4859(2)	5497(3)	5799(1)	32(1)
C8	3539(3)	366(3)	5248(1)	39(1)	C28	5201(3)	4375(3)	6089(1)	42(1)
C9	2912(4)	-623(3)	5465(1)	50(1)	C29	5601(3)	6729(3)	5909(1)	44(1)
C10	1685(4)	-452(3)	5632(1)	52(1)	C30	102(2)	5526(3)	5484(1)	36(1)
C11	1080(4)	740(3)	5575(1)	50(1)	C31	-627(3)	4417(4)	5698(1)	53(1)
C12	1690(3)	1734(3)	5358(1)	41(1)	C32	-686(3)	6779(4)	5500(1)	48(1)

Atomabstände [pm] von **18**:

Co-N1	200,8(2)	N2-C7	136,4(3)	N5-C27	147,5(3)	C5-C6	137,7(4)	C18-C20	151,2(4)
Co-N2	200,4(2)	N3-C15	136,4(3)	N6-C24	136,0(3)	C7-C8	141,4(4)	C21-C22	151,4(4)
Co-C15	207,8(2)	N3-C16	138,7(3)	N6-C26	138,1(3)	C7-C12	140,3(4)	C21-C23	151,4(4)
Co-C24	207,2(2)	N3-C18	147,2(3)	N6-C30	147,6(3)	C8-C9	138,8(4)	C25-C26	134,0(4)
Si-N1	171,9(2)	N4-C15	135,9(3)	C1-C2	142,4(3)	C9-C10	137,7(5)	C27-C28	152,1(4)
Si-N2	171,7(2)	N4-C17	138,4(3)	C1-C6	141,2(4)	C10-C11	138,2(5)	C27-C29	151,4(4)
Si-C13	187,8(3)	N4-C21	147,7(4)	C2-C3	138,4(4)	C11-C12	138,4(4)	C30-C31	152,4(4)
Si-C14	187,9(3)	N5-C24	135,9(3)	C3-C4	138,8(5)	C16-C17	133,3(4)	C30-C32	151,7(5)
N1-C1	136,2(3)	N5-C25	137,8(3)	C4-C5	138,5(4)	C18-C19	151,9(4)		

Bindungswinkel [°] von **18**:

N1-Co-C15	110,98(9)	C7-N2-Si	131,16(19)	C2-C3-C4	121,7(3)	N3-C18-C19	110,4(2)
N1-Co-C24	117,17(9)	C15-N3-C16	111,0(2)	C5-C4-C3	118,1(3)	N3-C18-C20	111,2(2)
N2-Co-N1	77,67(8)	C15-N3-C18	125,0(2)	C6-C5-C4	120,9(3)	C20-C18-C19	111,5(2)
N2-Co-C15	116,14(9)	C16-N3-C18	124,0(2)	C5-C6-C1	122,8(2)	N4-C21-C22	110,2(2)
N2-Co-C24	113,46(9)	C15-N4-C17	111,3(2)	N2-C7-C8	124,8(3)	N4-C21-C23	110,8(2)
C24-Co-C15	115,88(9)	C15-N4-C21	124,2(2)	N2-C7-C12	120,0(2)	C23-C21-C22	112,1(3)
N1-Si-C13	114,28(13)	C17-N4-C21	124,4(2)	C12-C7-C8	115,3(3)	N5-C24-Co	125,10(17)
N1-Si-C14	115,11(12)	C24-N5-C25	111,6(2)	C9-C8-C7	121,4(3)	N5-C24-N6	103,43(19)
N2-Si-N1	94,13(10)	C24-N5-C27	125,7(2)	C10-C9-C8	121,8(3)	N6-C24-Co	131,34(17)
N2-Si-C13	115,13(13)	C25-N5-C27	122,5(2)	C9-C10-C11	117,9(3)	C26-C25-N5	106,8(2)
N2-Si-C14	113,10(13)	C24-N6-C26	111,5(2)	C10-C11-C12	120,9(3)	C25-C26-N6	106,7(2)
C13-Si-C14	105,31(14)	C24-N6-C30	126,4(2)	C11-C12-C7	122,6(3)	N5-C27-C28	109,5(2)
Si-N1-Co	93,93(10)	C26-N6-C30	122,1(2)	N3-C15-Co	128,75(18)	N5-C27-C29	110,6(2)
C1-N1-Co	133,69(17)	N1-C1-C2	123,8(2)	N4-C15-Co	126,56(18)	C29-C27-C28	111,7(2)
C1-N1-Si	131,78(17)	N1-C1-C6	121,0(2)	N4-C15-N3	103,7(2)	N6-C30-C31	110,1(3)
Si-N2-Co	94,12(10)	C6-C1-C2	115,2(2)	C17-C16-N3	107,0(2)	N6-C30-C32	110,6(2)
C7-N2-Co	133,19(18)	C3-C2-C1	121,3(3)	C16-C17-N4	107,0(2)	C32-C30-C31	110,7(2)

**Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 19**

Identifikationskürzel	i2t2174	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	2,431 – 29,287°
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>58</sub> N <sub>6</sub> NiSi	Limitierung der Indices	-15 ≤ h ≤ 14
Molmasse	709,72 g mol <sup>-1</sup>		-16 ≤ k ≤ 16
Temperatur	170 K		-19 ≤ l ≤ 20
Kristallsystem	Triklin	Gemessene Reflexe gesamt	23324
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	Symmetrieunabhängige Reflexe	10760
Zellmetrik	a = 1118,32(4) pm	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	99,7 %
	b = 1216,42(5) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	7642
	c = 1528,26(5) pm	<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0672
	α = 86,751(3)°	Parameter	515
	β = 83,026(3)°	Restraints	328
	γ = 76,951(3)°	Überbestimmungsfaktor ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	14,84
Zellvolumen	2,00937(13) nm <sup>3</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0988
Formeleinheiten		<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0582
Kristallografische Dichte	g cm <sup>-3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1269
Absorptionskoeffizient μ	mm <sup>-1</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,1093
Absorptionskorrektur		Goof ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1,140
Elektronen pro Zelle <i>F</i> <sub>000</sub>		Max. Restelextronendichtedifferenzen	0,385; -0,463 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,291 × 0,202 × 0,135 mm <sup>3</sup>		

**Atomkoordinaten [10<sup>4</sup>] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>] von 19:**

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Ni	4125(1)	2987(1)	2491(1)	23(1)	C21	4515(3)	5406(3)	3009(2)	36(1)
Si	1715(1)	3932(1)	2609(1)	26(1)	C22	3799(4)	6035(3)	3805(2)	57(1)
N1	2764(2)	3601(2)	3355(1)	28(1)	C23	5194(4)	6157(3)	2407(2)	50(1)
N2	2744(2)	3232(2)	1783(1)	28(1)	C24	5350(2)	2108(2)	1697(2)	26(1)
N3	6294(2)	2666(2)	3547(2)	33(1)	C25	6427(3)	540(3)	1002(2)	37(1)
N4	5386(2)	4386(2)	3292(2)	32(1)	C26	6959(3)	1389(3)	702(2)	38(1)
N5	5439(2)	987(2)	1617(2)	29(1)	C27	4547(3)	354(3)	2060(2)	41(1)
N6	6290(2)	2351(2)	1133(1)	29(1)	C28	5184(4)	-642(3)	2608(2)	60(1)
C1	2609(2)	3440(2)	4254(2)	26(1)	C29	3842(4)	-27(3)	1390(3)	61(1)
C2	1662(3)	4146(3)	4792(2)	35(1)	C30	6541(3)	3490(3)	962(2)	39(1)
C3	1481(3)	3957(3)	5698(2)	42(1)	C31	7723(3)	3564(3)	1320(3)	57(1)
C4	2247(3)	3082(3)	6111(2)	47(1)	C32	6548(4)	3822(3)	-16(2)	60(1)
C5	3193(3)	2396(3)	5601(2)	46(1)	C33	9451(7)	-335(8)	5383(6)	69(3)
C6	3372(3)	2567(3)	4694(2)	36(1)	C34	10030(7)	555(8)	5130(6)	80(3)
C7	2556(2)	3223(2)	916(2)	26(1)	C35	10815(8)	519(10)	4344(7)	92(3)
C8	1392(3)	3707(2)	621(2)	32(1)	C36	11013(9)	-424(10)	3811(7)	98(3)
C9	1179(3)	3727(3)	-250(2)	37(1)	C37	10443(9)	-1302(11)	4057(7)	93(3)
C10	2108(3)	3258(3)	-891(2)	40(1)	C38	9636(7)	-1272(9)	4863(6)	71(2)
C11	3252(3)	2757(3)	-626(2)	35(1)	C39	8617(8)	-328(10)	6210(6)	87(3)
C12	3479(3)	2736(2)	243(2)	30(1)	C40	9834(12)	1544(10)	5675(10)	120(6)
C13	291(3)	3365(3)	2932(2)	43(1)	C41	10142(5)	651(6)	-592(6)	59(2)
C14	1207(3)	5493(3)	2362(2)	41(1)	C42	9740(5)	-377(7)	-503(6)	67(2)
C15	5321(2)	3307(2)	3164(2)	28(1)	C43	9712(7)	-978(9)	295(7)	77(3)
C16	6940(3)	3345(3)	3904(2)	44(1)	C44	10071(8)	-617(9)	1050(8)	84(3)
C17	6383(3)	4417(3)	3751(2)	44(1)	C45	10466(8)	395(9)	967(8)	74(3)
C18	6581(3)	1429(3)	3621(2)	42(1)	C46	10510(7)	1004(8)	177(6)	62(2)

C19	6620(4)	1032(3)	4590(2)	55(1)	C47	10185(7)	1327(6)	-1426(6)	74(3)
C20	7784(3)	923(4)	3070(3)	61(1)	C48	9354(7)	-830(9)	-1263(7)	98(4)

Atomabstände [pm] von **19**:

Ni-N1	193,0(2)	N3-C18	146,7(4)	C2-C3	138,9(4)	C18-C20	152,0(5)	C34-C40	146,3(8)
Ni-N2	195,0(2)	N4-C15	135,7(4)	C3-C4	138,2(5)	C21-C22	151,7(4)	C35-C36	140,5(11)
Ni-C15	190,0(3)	N4-C17	139,6(4)	C4-C5	137,9(5)	C21-C23	151,9(4)	C36-C37	137,5(11)
Ni-C24	189,1(3)	N4-C21	147,3(4)	C5-C6	138,7(4)	C25-C26	133,7(4)	C37-C38	143,3(11)
Si-N1	170,2(2)	N5-C24	135,6(3)	C7-C8	141,8(4)	C27-C28	152,3(5)	C41-C42	141,5(9)
Si-N2	172,3(2)	N5-C25	139,1(3)	C7-C12	141,8(4)	C27-C29	151,6(5)	C41-C46	141,0(9)
Si-C13	187,6(3)	N5-C27	147,4(4)	C8-C9	137,9(4)	C30-C31	151,3(5)	C41-C47	148,0(7)
Si-C14	188,6(3)	N6-C24	135,2(3)	C9-C10	138,3(4)	C30-C32	152,6(5)	C42-C43	138,7(10)
N1-C1	137,2(3)	N6-C26	139,2(4)	C10-C11	138,5(4)	C33-C34	139,6(10)	C42-C48	146,4(7)
N2-C7	136,9(3)	N6-C30	147,8(4)	C11-C12	137,9(4)	C33-C38	138,9(11)	C43-C44	139,0(10)
N3-C15	136,2(3)	C1-C2	141,1(4)	C16-C17	133,2(5)	C33-C39	147,6(7)	C44-C45	139,3(11)
N3-C16	138,4(4)	C1-C6	140,0(4)	C18-C19	153,3(4)	C34-C35	139,5(11)	C45-C46	138,2(11)

Bindungswinkel [°] von **19**:

N1-Ni-N2	79,12(9)	C15-N4-C21	125,5(2)	C12-C11-C10	121,9(3)	N6-C30-C32	110,9(3)
C15-Ni-N1	93,13(10)	C17-N4-C21	123,4(3)	C11-C12-C7	122,0(3)	C31-C30-C32	112,6(3)
C15-Ni-N2	159,96(11)	C24-N5-C25	110,6(2)	N3-C15-Ni	134,5(2)	C34-C33-C39	121,9(9)
C24-Ni-N1	168,30(11)	C24-N5-C27	124,5(2)	N4-C15-Ni	121,10(19)	C38-C33-C34	121,2(9)
C24-Ni-N2	98,77(10)	C25-N5-C27	124,7(2)	N4-C15-N3	104,2(2)	C38-C33-C39	116,9(8)
C24-Ni-C15	92,39(11)	C24-N6-C26	110,7(2)	C17-C16-N3	107,8(3)	C33-C34-C40	121,3(10)
N1-Si-N2	92,35(10)	C24-N6-C30	124,9(2)	C16-C17-N4	106,2(3)	C35-C34-C33	120,4(10)
N1-Si-C13	113,47(13)	C26-N6-C30	124,4(2)	N3-C18-C19	110,5(3)	C35-C34-C40	118,3(10)
N1-Si-C14	114,07(14)	N1-C1-C2	121,9(2)	N3-C18-C20	111,4(3)	C34-C35-C36	119,1(11)
N2-Si-C13	115,75(14)	N1-C1-C6	122,3(2)	C20-C18-C19	111,0(3)	C37-C36-C35	120,7(11)
N2-Si-C14	113,08(13)	C6-C1-C2	115,9(2)	N4-C21-C22	110,3(3)	C36-C37-C38	120,5(11)
C13-Si-C14	107,75(15)	C3-C2-C1	121,7(3)	N4-C21-C23	110,6(3)	C33-C38-C37	118,1(10)
Si-N1-Ni	94,40(10)	C4-C3-C2	120,9(3)	C22-C21-C23	111,3(3)	C42-C41-C47	123,4(8)
C1-N1-Ni	130,81(18)	C5-C4-C3	118,3(3)	N5-C24-Ni	122,1(2)	C46-C41-C42	115,5(7)
C1-N1-Si	131,00(18)	C4-C5-C6	121,2(3)	N6-C24-Ni	132,9(2)	C46-C41-C47	121,2(8)
Si-N2-Ni	92,99(10)	C5-C6-C1	121,9(3)	N6-C24-N5	104,9(2)	C41-C42-C48	120,1(9)
C7-N2-Ni	138,55(19)	N2-C7-C8	121,6(2)	C26-C25-N5	106,9(3)	C43-C42-C41	121,2(7)
C7-N2-Si	126,10(18)	N2-C7-C12	124,0(2)	C25-C26-N6	107,0(3)	C43-C42-C48	118,7(9)
C15-N3-C16	110,6(3)	C12-C7-C8	114,4(2)	N5-C27-C28	111,2(3)	C42-C43-C44	122,7(10)
C15-N3-C18	124,9(2)	C9-C8-C7	123,0(3)	N5-C27-C29	110,4(3)	C43-C44-C45	116,4(11)
C16-N3-C18	124,4(3)	C8-C9-C10	121,0(3)	C29-C27-C28	111,2(3)	C46-C45-C44	121,9(10)
C15-N4-C17	111,2(3)	C9-C10-C11	117,7(3)	N6-C30-C31	110,7(3)	C45-C46-C41	122,3(9)

**Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 20**

Identifikationskürzel	ipds5345	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	1,989 – 26,800°
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> N <sub>6</sub> SiZn	Limitierung der Indices	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12
Molmasse	610,22 g mol <sup>-1</sup>		-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12
Temperatur	170 K		-40 ≤ <i>l</i> ≤ 40
Kristallsystem	Tetragonal	Gemessene Reflexe gesamt	12217
Raumgruppe	<i>P</i> 4 <sub>1</sub>	Symmetrieunabhängige Reflexe	7118
Zellmetrik	<i>a</i> = 1024,10(3) pm	Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	5467
	<i>b</i> = 1024,10(3) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	99,9 %
	<i>c</i> = 3221,35(12) pm	<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0540
	α = 90°	Parameter	371
	β = 90°	Restraints	1
	γ = 90°	Überbestimmungsfaktor ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	14,74
Zellvolumen	3,3785(2) nm <sup>3</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0675
Formeleinheiten	4	<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0415
Kristallografische Dichte	1,200 g cm <sup>-3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0962
Absorptionskoeffizient μ	0,792 mm <sup>-1</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0856
Absorptionskorrektur	Integration	Goof ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,999
Elektronen pro Zelle <i>F</i> <sub>000</sub>	1304	Max. Restelektronendichtedifferenzen	0,283; -0,404 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,448 × 0,075 × 0,066 mm <sup>3</sup>	Flack	-0,030(12)

**Atomkoordinaten [10<sup>4</sup>] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>] von 20:**

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Zn	3017(1)	4571(1)	4952(1)	28(1)	C13	6406(6)	2333(6)	5196(2)	46(1)
Si	5093(1)	2890(2)	4827(1)	32(1)	C14	5463(6)	2022(6)	4326(2)	46(1)
N1	4950(4)	4554(4)	4789(1)	32(1)	C15	1850(5)	5040(5)	4442(1)	30(1)
N2	3515(4)	2650(4)	4995(1)	33(1)	C16	1036(5)	6098(6)	3881(2)	36(1)
N3	1705(4)	6224(4)	4256(1)	31(1)	C17	761(5)	4838(6)	3839(2)	38(1)
N4	1265(4)	4198(4)	4181(1)	33(1)	C18	2178(5)	7485(5)	4420(2)	35(1)
N5	3408(4)	5741(4)	5814(1)	28(1)	C19	3173(6)	8089(6)	4127(2)	49(2)
N6	1365(4)	5738(4)	5682(1)	30(1)	C20	1070(6)	8400(6)	4510(2)	43(1)
C1	5846(5)	5516(5)	4726(1)	29(1)	C21	1135(5)	2781(5)	4257(2)	37(1)
C2	7147(5)	5289(6)	4588(2)	34(1)	C22	-255(7)	2460(7)	4378(2)	61(2)
C3	8006(5)	6313(6)	4523(2)	40(1)	C23	1595(7)	2006(6)	3887(2)	56(2)
C4	7650(5)	7594(6)	4589(2)	41(1)	C24	2542(5)	5435(5)	5514(1)	28(1)
C5	6404(5)	7836(6)	4733(2)	38(1)	C25	2776(5)	6205(5)	6164(2)	34(1)
C6	5532(5)	6836(5)	4800(2)	34(1)	C26	1502(5)	6215(5)	6082(1)	33(1)
C7	2950(6)	1611(5)	5189(1)	34(1)	C27	4825(5)	5485(6)	5801(2)	35(1)
C8	3537(6)	371(6)	5241(2)	43(1)	C28	5162(6)	4366(6)	6084(2)	47(2)
C9	2919(7)	-617(6)	5456(2)	52(2)	C29	5578(6)	6727(7)	5913(2)	48(2)
C10	1703(8)	-449(7)	5624(2)	57(2)	C30	74(5)	5559(6)	5486(2)	40(1)
C11	1090(7)	726(7)	5566(2)	53(2)	C31	-650(6)	4436(7)	5694(2)	56(2)
C12	1686(6)	1722(6)	5352(2)	42(1)	C32	-718(6)	6810(7)	5510(2)	51(2)

**Atomabstände [pm] von 20:**

Zn-N1	204,9(4)	N2-C7	136,3(6)	N5-C27	147,5(6)	C5-C6	137,5(7)	C18-C20	150,0(8)
Zn-N2	203,8(4)	N3-C15	136,1(6)	N6-C24	135,7(6)	C7-C8	141,5(8)	C21-C22	151,3(8)
Zn-C15	208,8(5)	N3-C16	139,4(6)	N6-C26	138,5(6)	C7-C12	140,2(8)	C21-C23	150,6(8)
Zn-C24	207,4(5)	N3-C18	147,6(7)	N6-C30	147,7(7)	C8-C9	137,9(9)	C25-C26	133,2(7)

Si-N1	171,5(4)	N4-C15	134,5(6)	C1-C2	142,3(7)	C9-C10	137,0(10)	C27-C28	150,4(8)
Si-N2	172,2(4)	N4-C17	138,0(6)	C1-C6	141,0(7)	C10-C11	137,0(10)	C27-C29	153,0(8)
Si-C13	188,2(6)	N4-C21	147,8(7)	C2-C3	138,5(8)	C11-C12	137,2(8)	C30-C31	152,4(8)
Si-C14	188,2(6)	N5-C24	134,7(6)	C3-C4	137,8(8)	C16-C17	132,8(8)	C30-C32	151,9(9)
N1-C1	136,1(6)	N5-C25	138,5(6)	C4-C5	138,1(8)	C18-C19	152,0(7)		

Bindungswinkel [°] von **20**:

N1-Zn-C15	110,67(18)	C7-N2-Si	130,8(4)	C4-C3-C2	121,9(5)	N3-C18-C19	110,7(4)
N1-Zn-C24	117,03(18)	C15-N3-C16	110,6(4)	C3-C4-C5	117,9(5)	N3-C18-C20	111,6(4)
N2-Zn-N1	76,52(16)	C15-N3-C18	125,9(4)	C6-C5-C4	121,2(5)	C20-C18-C19	112,0(5)
N2-Zn-C15	114,75(19)	C16-N3-C18	123,5(4)	C5-C6-C1	122,7(5)	N4-C21-C22	109,9(5)
N2-Zn-C24	114,30(18)	C15-N4-C17	111,2(4)	N2-C7-C8	125,1(5)	N4-C21-C23	111,0(4)
C24-Zn-C15	117,10(18)	C15-N4-C21	124,4(4)	N2-C7-C12	120,1(5)	C23-C21-C22	112,6(5)
N1-Si-N2	94,82(19)	C17-N4-C21	124,4(4)	C12-C7-C8	114,9(5)	N5-C24-Zn	124,8(3)
N1-Si-C13	114,0(3)	C24-N5-C25	110,9(4)	C9-C8-C7	121,5(6)	N5-C24-N6	104,3(4)
N1-Si-C14	115,1(2)	C24-N5-C27	125,9(4)	C10-C9-C8	121,6(6)	N6-C24-Zn	130,8(3)
N2-Si-C13	115,4(3)	C25-N5-C27	122,9(4)	C9-C10-C11	118,2(6)	C26-C25-N5	107,3(4)
N2-Si-C14	113,0(3)	C24-N6-C26	111,2(4)	C10-C11-C12	121,2(6)	C25-C26-N6	106,4(5)
C14-Si-C13	104,8(3)	C24-N6-C30	126,6(4)	C11-C12-C7	122,6(6)	N5-C27-C28	110,1(4)
Si-N1-Zn	94,18(19)	C26-N6-C30	122,2(4)	N3-C15-Zn	127,8(4)	N5-C27-C29	110,0(4)
C1-N1-Zn	133,1(3)	N1-C1-C2	124,0(5)	N4-C15-Zn	126,9(4)	C28-C27-C29	112,1(5)
C1-N1-Si	132,2(4)	N1-C1-C6	121,0(4)	N4-C15-N3	104,3(4)	N6-C30-C31	109,9(5)
Si-N2-Zn	94,36(19)	C6-C1-C2	115,0(5)	C17-C16-N3	106,4(5)	N6-C30-C32	110,5(5)
C7-N2-Zn	132,7(4)	C3-C2-C1	121,3(5)	C16-C17-N4	107,5(5)	C32-C30-C31	110,7(5)

**Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 21**

Identifikationskürzel	i2t1812	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	2,169 – 29,270°
Summenformel	C <sub>42</sub> H <sub>52</sub> CrN <sub>6</sub> Si	Limitierung der Indices	-23 ≤ h ≤ 27
Molmasse	720,98 g mol <sup>-1</sup>		-25 ≤ k ≤ 25
Temperatur	170 K		-29 ≤ l ≤ 29
Kristallsystem	Orthorhombisch	Gemessene Reflexe gesamt	55707
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	10829
Zellmetrik	a = 2022,74(8) pm	Unabhängige Reflexe mit $l > 2\sigma(l)$	6039
	b = 1868,64(5) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	99,9 %
	c = 2120,20(5) pm	$R_{\text{int}}$	0,1034
	$\alpha = 90^\circ$	Parameter	459
	$\beta = 90^\circ$	Restraints	0
	$\gamma = 90^\circ$	Überbestimmungsfaktor ( $l > 2\sigma(l)$ )	13,16
Zellvolumen	8,0139(4) nm <sup>3</sup>	$R_1$ (alle Daten)	0,0855
Formeleinheiten	8	$R_1$ ( $l > 2\sigma(l)$ )	0,0440
Kristallografische Dichte	1,195 g cm <sup>-3</sup>	$wR_2$ (alle Daten)	0,1215
Absorptionskoeffizient $\mu$	0,352 mm <sup>-1</sup>	$wR_2$ ( $l > 2\sigma(l)$ )	0,1095
Absorptionskorrektur	Keine	Goof ( $F^2$ )	0,890
Elektronen pro Zelle $F_{000}$	3072	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0,516; -0,410 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,316 × 0,303 × 0,220 mm <sup>3</sup>		

Atomkoordinaten [ $10^4$ ] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] von **21**:

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$		x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Cr	6553(1)	3298(1)	5410(1)	31(1)	C18	8527(1)	4172(1)	3878(1)	42(1)
Si	7324(1)	4123(1)	4615(1)	30(1)	C19	7316(1)	5138(1)	4647(1)	35(1)
N1	7481(1)	3713(1)	5318(1)	32(1)	C20	7459(1)	5583(1)	4143(1)	44(1)
N2	6548(1)	3776(1)	4530(1)	33(1)	C21	7409(1)	6322(1)	4181(1)	52(1)
N3	6710(1)	3578(1)	6881(1)	42(1)	C22	7214(1)	6639(1)	4736(1)	51(1)
N4	6459(1)	2486(1)	6729(1)	42(1)	C23	7070(1)	6216(1)	5242(1)	58(1)
N5	5419(1)	2204(1)	5039(1)	35(1)	C24	7119(1)	5480(1)	5199(1)	49(1)
N6	5020(1)	3036(1)	5609(1)	35(1)	C25	6608(1)	3098(1)	6412(1)	35(1)
C1	8041(1)	3712(1)	5685(1)	33(1)	C26	6618(1)	3275(1)	7467(1)	58(1)
C2	8183(1)	3134(1)	6090(1)	45(1)	C27	6459(1)	2592(1)	7374(1)	59(1)
C3	8719(1)	3147(1)	6491(1)	59(1)	C28	6922(1)	4328(1)	6792(1)	46(1)
C4	9145(1)	3729(2)	6514(1)	62(1)	C29	7511(1)	4487(2)	7207(1)	67(1)
C5	9031(1)	4288(1)	6106(1)	53(1)	C30	6354(2)	4836(1)	6898(2)	82(1)
C6	8495(1)	4284(1)	5697(1)	43(1)	C31	6355(1)	1785(1)	6432(1)	46(1)
C7	6112(1)	3939(1)	4047(1)	33(1)	C32	6878(1)	1265(1)	6663(1)	65(1)
C8	5442(1)	3744(1)	4065(1)	41(1)	C33	5658(1)	1527(1)	6551(1)	57(1)
C9	5009(1)	3917(1)	3588(1)	49(1)	C34	5600(1)	2799(1)	5368(1)	32(1)
C10	5214(1)	4295(1)	3065(1)	48(1)	C35	4496(1)	2609(1)	5426(1)	42(1)
C11	5869(1)	4491(1)	3028(1)	43(1)	C36	4749(1)	2089(1)	5065(1)	42(1)
C12	6310(1)	4310(1)	3501(1)	37(1)	C37	5896(1)	1759(1)	4686(1)	45(1)
C13	7918(1)	3848(1)	3973(1)	33(1)	C38	5795(2)	976(1)	4826(1)	68(1)
C14	7764(1)	3280(1)	3576(1)	44(1)	C39	5854(1)	1919(1)	3988(1)	62(1)
C15	8192(1)	3055(1)	3107(1)	56(1)	C40	4955(1)	3692(1)	5987(1)	43(1)
C16	8786(1)	3388(1)	3022(1)	54(1)	C41	4666(2)	3533(2)	6621(1)	89(1)
C17	8955(1)	3951(1)	3407(1)	51(1)	C42	4571(2)	4251(1)	5633(1)	70(1)

 Atomabstände [pm] von **21**:

Cr-N1	204,14(15)	N3-C28	147,6(3)	C2-C3	137,8(3)	C14-C15	138,2(3)	C28-C30	150,7(3)
Cr-N2	206,78(14)	N4-C25	136,1(2)	C3-C4	138,9(4)	C15-C16	136,5(3)	C31-C32	151,8(3)
Cr-C25	216,02(17)	N4-C27	138,1(3)	C4-C5	137,5(3)	C16-C17	137,4(3)	C31-C33	151,1(3)
Cr-C34	214,24(19)	N4-C31	146,8(3)	C5-C6	138,8(3)	C17-C18	138,5(3)	C35-C36	133,9(3)
Si-N1	170,59(14)	N5-C34	136,3(2)	C7-C8	140,4(3)	C19-C20	138,6(3)	C37-C38	150,7(3)
Si-N2	170,81(16)	N5-C36	137,3(2)	C7-C12	140,8(3)	C19-C24	139,2(3)	C37-C39	151,1(3)
Si-C13	188,69(18)	N5-C37	147,7(2)	C8-C9	137,7(3)	C20-C21	138,7(3)	C40-C41	149,7(3)
Si-C19	189,79(19)	N6-C34	135,4(2)	C9-C10	137,9(3)	C21-C22	137,4(3)	C40-C42	150,2(3)
N1-C1	137,4(2)	N6-C35	138,1(2)	C10-C11	137,7(3)	C22-C23	136,5(3)		
N2-C7	138,5(2)	N6-C40	147,2(2)	C11-C12	138,5(3)	C23-C24	138,0(3)		
N3-C25	135,6(2)	C1-C2	140,9(3)	C13-C14	139,2(3)	C26-C27	133,0(3)		
N3-C26	137,7(3)	C1-C6	140,9(3)	C13-C18	138,7(3)	C28-C29	151,0(3)		

 Bindungswinkel [°] von **21**:

N1-Cr-N2	75,80(6)	C25-N4-C27	111,57(17)	C8-C9-C10	121,4(2)	N3-C25-N4	103,17(15)
N1-Cr-C25	96,45(6)	C25-N4-C31	124,64(15)	C11-C10-C9	118,14(18)	N4-C25-Cr	128,36(13)
N1-Cr-C34	171,43(6)	C27-N4-C31	123,67(17)	C10-C11-C12	120,91(19)	C27-C26-N3	107,08(19)
N2-Cr-C25	164,21(7)	C34-N5-C36	111,83(15)	C11-C12-C7	122,21(19)	C26-C27-N4	106,56(19)

N2-Cr-C34	98,37(6)	C34-N5-C37	122,95(16)	C14-C13-Si	120,09(15)	N3-C28-C29	110,03(18)
C34-Cr-C25	90,68(7)	C36-N5-C37	125,20(16)	C18-C13-Si	123,56(14)	N3-C28-C30	110,9(2)
N1-Si-N2	95,36(7)	C34-N6-C35	111,72(15)	C18-C13-C14	116,33(17)	C30-C28-C29	113,0(2)
N1-Si-C13	112,87(8)	C34-N6-C40	123,66(16)	C15-C14-C13	121,8(2)	N4-C31-C32	109,37(19)
N1-Si-C19	114,75(8)	C35-N6-C40	124,52(16)	C16-C15-C14	120,5(2)	N4-C31-C33	110,30(18)
N2-Si-C13	114,01(8)	N1-C1-C2	120,89(18)	C15-C16-C17	119,27(19)	C33-C31-C32	113,04(18)
N2-Si-C19	112,05(8)	N1-C1-C6	123,19(17)	C16-C17-C18	120,1(2)	N5-C34-Cr	128,14(13)
C13-Si-C19	107,64(8)	C2-C1-C6	115,90(18)	C17-C18-C13	122,01(19)	N6-C34-Cr	128,47(12)
Si-N1-Cr	94,69(7)	C3-C2-C1	121,6(2)	C20-C19-Si	124,81(15)	N6-C34-N5	103,11(15)
C1-N1-Cr	134,76(12)	C2-C3-C4	121,5(2)	C20-C19-C24	115,57(18)	C36-C35-N6	106,67(17)
C1-N1-Si	130,49(13)	C5-C4-C3	118,0(2)	C24-C19-Si	119,53(14)	C35-C36-N5	106,65(17)
Si-N2-Cr	93,68(7)	C4-C5-C6	121,2(2)	C19-C20-C21	122,53(19)	N5-C37-C38	110,98(17)
C7-N2-Cr	139,95(13)	C5-C6-C1	121,7(2)	C22-C21-C20	120,1(2)	N5-C37-C39	110,38(17)
C7-N2-Si	125,36(12)	N2-C7-C8	122,47(16)	C23-C22-C21	118,9(2)	C38-C37-C39	112,21(19)
C25-N3-C26	111,61(17)	N2-C7-C12	122,39(17)	C22-C23-C24	120,7(2)	N6-C40-C41	111,02(18)
C25-N3-C28	125,38(15)	C8-C7-C12	115,14(17)	C23-C24-C19	122,2(2)	N6-C40-C42	110,69(17)
C26-N3-C28	122,95(17)	C9-C8-C7	122,21(19)	N3-C25-Cr	127,92(13)	C41-C40-C42	112,6(2)

#### Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 22

Identifikationskürzel	i2t1824	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	1,779 – 25,000°
Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>60</sub> CrN <sub>6</sub> Si	Limitierung der Indices	-18 ≤ h ≤ 23
Molmasse	681,01 g mol <sup>-1</sup>		-18 ≤ k ≤ 22
Temperatur	170 K		-26 ≤ l ≤ 22
Kristallsystem	Orthorhombisch	Gemessene Reflexe gesamt	19040
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	6927
Zellmetrik	a = 1935,1(2) pm	Unabhängige Reflexe mit I > 2σ(I)	
	b = 1858,45(17) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	99,6 %
	c = 2198,1(3) pm	R <sub>int</sub>	0,4333
	α = 90°	Parameter	199
	β = 90°	Restraints	0
	γ = 90°	Überbestimmungsfaktor (I > 2σ(I))	
Zellvolumen	7,9048(16) nm <sup>3</sup>	R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,3684
Formeleinheiten	8	R <sub>1</sub> (I > 2σ(I))	0,0990
Kristallografische Dichte	1,144 g cm <sup>-3</sup>	wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,3064
Absorptionskoeffizient μ	0,352 mm <sup>-1</sup>	wR <sub>2</sub> (I > 2σ(I))	0,2135
Absorptionskorrektur	Keine	Goof (F <sup>2</sup> )	0,804
Elektronen pro Zelle F <sub>000</sub>	2944	Max. Restelextronendichtedifferenzen	1,054; -0,572 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	Nicht vermessen		

#### Atomkoordinaten [10<sup>4</sup>] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> x 10<sup>-1</sup>] von 22:

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Cr	6933(1)	6271(1)	6245(1)	38(1)	C16	8874(7)	5149(6)	6134(5)	66(4)
Si	8108(2)	6245(2)	5574(1)	39(1)	C17	9467(7)	4751(7)	6326(6)	76(4)
N1	7850(4)	6767(4)	6158(3)	40(2)	C18	10080(8)	4966(7)	6114(5)	72(4)
N2	7396(4)	5734(5)	5552(3)	40(2)	C19	10166(8)	5518(7)	5731(6)	84(5)
N3	6307(5)	6833(5)	7540(4)	54(3)	C20	9592(7)	5894(6)	5549(5)	63(4)
N4	6880(6)	5841(5)	7612(4)	64(3)	C21	6693(6)	6359(6)	7199(5)	53(3)
N5	5584(6)	6768(6)	5598(4)	73(3)	C22	6240(7)	6597(7)	8127(6)	69(4)

N6	5303(6)	5837(5)	6161(4)	66(3)	C23	6599(7)	5983(7)	8178(6)	70(4)
C1	8234(8)	7326(7)	6485(6)	74(4)	C24	6024(8)	7482(7)	7287(6)	83(5)
C2	8861(7)	7600(7)	6159(5)	79(4)	C25	5263(9)	7486(9)	7236(7)	128(6)
C3	8440(9)	7035(10)	7088(7)	151(8)	C26	6278(8)	8109(8)	7692(6)	102(5)
C4	7736(11)	7986(11)	6550(8)	180(9)	C27	7279(8)	5208(7)	7468(6)	81(4)
C5	7174(6)	5175(6)	5122(5)	56(4)	C28	7937(9)	5235(9)	7815(7)	139(7)
C6	6771(8)	5512(8)	4592(6)	102(5)	C29	6868(9)	4517(9)	7626(7)	141(7)
C7	6779(8)	4605(8)	5443(6)	114(6)	C30	5861(6)	6268(7)	5992(5)	59(3)
C8	7819(7)	4804(6)	4840(5)	78(4)	C31	4874(8)	6671(7)	5562(6)	88(5)
C9	8273(6)	6762(6)	4835(5)	47(3)	C32	4712(8)	6099(7)	5914(6)	81(4)
C10	8633(6)	6527(6)	4349(5)	51(3)	C33	5992(7)	7315(7)	5311(6)	72(4)
C11	8646(7)	6890(7)	3791(6)	74(4)	C34	5814(8)	7311(7)	4643(6)	100(5)
C12	8291(6)	7490(7)	3734(6)	70(4)	C35	5868(8)	8035(8)	5571(6)	106(5)
C13	7924(7)	7770(7)	4187(6)	76(4)	C36	5374(7)	5203(6)	6548(5)	68(4)
C14	7896(6)	7393(6)	4733(5)	60(4)	C37	5044(8)	4563(7)	6232(6)	103(5)
C15	8934(6)	5738(6)	5735(5)	45(3)	C38	5007(9)	5388(8)	7147(6)	117(6)

Atomabstände [pm] von **22**:

Cr-N1	200,9(8)	N3-C21	137,7(12)	N6-C32	135,7(15)	C10-C11	139,9(14)	C22-C23	134,2(15)
Cr-N2	202,8(8)	N3-C22	136,8(13)	N6-C36	145,9(13)	C11-C12	131,6(15)	C24-C25	147,6(19)
Cr-C21	215,5(11)	N3-C24	143,7(14)	C1-C2	149,8(16)	C12-C13	132,9(15)	C24-C26	154,6(16)
Cr-C30	214,8(12)	N4-C21	137,3(12)	C1-C3	148,6(17)	C13-C14	139,2(14)	C27-C28	148,6(18)
Si-N1	168,4(8)	N4-C23	138,3(13)	C1-C4	157(2)	C15-C16	140,7(14)	C27-C29	155,2(17)
Si-N2	167,3(9)	N4-C27	144,2(14)	C5-C6	153,5(15)	C15-C20	136,8(15)	C31-C32	135,0(16)
Si-C9	191,3(11)	N5-C30	137,8(13)	C5-C7	148,6(16)	C16-C17	142,8(16)	C33-C34	150,7(14)
Si-C15	189,0(12)	N5-C31	138,9(16)	C5-C8	155,5(14)	C17-C18	133,6(16)	C33-C35	147,4(16)
N1-C1	146,6(14)	N5-C33	143,3(14)	C9-C10	134,9(13)	C18-C19	133,7(15)	C36-C37	151,9(15)
N2-C5	146,9(12)	N6-C30	139,5(14)	C9-C14	139,9(14)	C19-C20	137,2(16)	C36-C38	153,5(15)

Bindungswinkel [°] von **22**:

N1-Cr-N2	76,3(3)	C22-N3-C24	126,7(11)	C7-C5-C6	112,9(12)	N4-C21-N3	103,4(9)
N1-Cr-C21	104,4(4)	C21-N4-C23	110,9(10)	C7-C5-C8	106,6(10)	C23-C22-N3	107,6(12)
N1-Cr-C30	146,1(4)	C21-N4-C27	124,6(10)	C10-C9-Si	126,6(9)	C22-C23-N4	106,9(12)
N2-Cr-C21	149,7(4)	C23-N4-C27	124,4(11)	C10-C9-C14	114,4(11)	N3-C24-C25	114,5(12)
N2-Cr-C30	103,4(4)	C30-N5-C31	109,4(11)	C14-C9-Si	118,0(9)	N3-C24-C26	106,8(11)
C30-Cr-C21	92,5(4)	C30-N5-C33	122,8(12)	C9-C10-C11	123,2(12)	C25-C24-C26	110,9(12)
N1-Si-C9	114,1(5)	C31-N5-C33	127,7(12)	C12-C11-C10	118,9(14)	N4-C27-C28	108,5(12)
N1-Si-C15	113,2(4)	C30-N6-C36	123,1(11)	C11-C12-C13	122,6(15)	N4-C27-C29	110,6(13)
N2-Si-N1	96,0(4)	C32-N6-C30	109,8(11)	C12-C13-C14	118,0(13)	C28-C27-C29	110,7(13)
N2-Si-C9	113,5(4)	C32-N6-C36	127,2(12)	C13-C14-C9	122,8(12)	N5-C30-Cr	122,4(9)
N2-Si-C15	114,7(5)	N1-C1-C2	114,6(10)	C16-C15-Si	115,8(9)	N5-C30-N6	104,7(11)
C15-Si-C9	105,6(5)	N1-C1-C3	108,4(12)	C20-C15-Si	128,7(9)	N6-C30-Cr	132,8(9)
Si-N1-Cr	94,0(4)	N1-C1-C4	106,7(13)	C20-C15-C16	115,3(11)	C32-C31-N5	107,4(14)
C1-N1-Cr	136,6(8)	C2-C1-C4	106,0(12)	C15-C16-C17	121,4(13)	C31-C32-N6	108,5(14)
C1-N1-Si	129,2(8)	C3-C1-C2	109,5(13)	C18-C17-C16	117,1(14)	N5-C33-C34	107,4(11)
Si-N2-Cr	93,6(4)	C3-C1-C4	111,6(13)	C17-C18-C19	124,0(15)	N5-C33-C35	112,5(12)
C5-N2-Cr	134,5(7)	N2-C5-C6	110,4(10)	C18-C19-C20	118,3(15)	C35-C33-C34	110,3(11)
C5-N2-Si	131,3(7)	N2-C5-C7	110,5(10)	C15-C20-C19	123,9(13)	N6-C36-C37	109,1(10)

C21-N3-C24	122,2(10)	N2-C5-C8	109,6(10)	N3-C21-Cr	134,1(8)	N6-C36-C38	106,0(10)
C22-N3-C21	111,1(10)	C6-C5-C8	106,5(10)	N4-C21-Cr	122,2(8)	C37-C36-C38	111,8(12)

### Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 23

Identifikationskürzel	i2t1826	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	2,054 – 24,999°
Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>60</sub> CrN <sub>6</sub> Si	Limitierung der Indices	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20
Molmasse	652,95 g mol <sup>-1</sup>		-12 ≤ <i>k</i> ≤ 13
Temperatur	170 K		-21 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Kristallsystem	Monoklin	Gemessene Reflexe gesamt	16856
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	6564
Zellmetrik	<i>a</i> = 1728,28(8) pm	Unabhängige Reflexe mit <i>l</i> > 2σ( <i>l</i> )	3444
	<i>b</i> = 1174,72(6) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	99,5%
	<i>c</i> = 2019,31(11) pm	<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0760
	α = 90°	Parameter	411
	β = 113,800(4)°	Restraints	0
	γ = 90°	Überbestimmungsfaktor ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	8,38
Zellvolumen	3,7511(3) nm <sup>3</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0937
Formeleinheiten	4	<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0378
Kristallografische Dichte	1,156 g cm <sup>-3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0841
Absorptionskoeffizient μ	0,369 mm <sup>-1</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0750
Absorptionskorrektur	Keine	Goof ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,809
Elektronen pro Zelle <i>F</i> <sub>000</sub>	1408	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0,355; -0,315 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,367 × 0,271 × 0,145 mm <sup>3</sup>		

### Atomkoordinaten [10<sup>4</sup>] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>] von 23:

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Cr	2482(1)	3327(1)	3627(1)	30(1)	C15	2439(2)	3153(2)	4683(1)	27(1)
Si	2333(1)	5091(1)	2656(1)	29(1)	C16	2992(2)	2806(2)	5890(1)	34(1)
N1	2945(1)	3896(2)	2886(1)	31(1)	C17	2233(2)	2342(2)	5616(1)	35(1)
N2	1929(1)	4903(2)	3294(1)	30(1)	C18	1000(2)	2213(2)	4413(1)	35(1)
N3	3117(1)	3325(2)	5329(1)	27(1)	C19	414(2)	2757(3)	4721(2)	61(1)
N4	1879(1)	2566(2)	4883(1)	28(1)	C20	746(2)	2627(2)	3645(1)	45(1)
N5	3002(1)	-222(2)	4288(1)	32(1)	C21	951(2)	921(2)	4420(2)	59(1)
N6	2359(1)	539(2)	3227(1)	34(1)	C22	3901(2)	3981(2)	5451(1)	34(1)
C1	3629(2)	3626(2)	2732(1)	28(1)	C23	3801(2)	4678(2)	4792(2)	49(1)
C2	3900(2)	4299(2)	2284(1)	34(1)	C24	4622(2)	3140(3)	5616(2)	71(1)
C3	4611(2)	4031(2)	2167(2)	41(1)	C25	4069(2)	4779(3)	6089(2)	82(1)
C4	5084(2)	3086(3)	2465(2)	43(1)	C26	2686(2)	1490(2)	3700(1)	32(1)
C5	4824(2)	2392(2)	2886(2)	44(1)	C27	3076(2)	945(2)	4352(2)	34(1)
C6	4118(2)	2652(2)	3020(1)	36(1)	C28	2555(2)	-436(2)	3591(2)	38(1)
C7	1496(2)	5705(2)	3510(1)	30(1)	C29	1901(2)	540(2)	2413(1)	38(1)
C8	1093(2)	6663(2)	3095(1)	35(1)	C30	1119(2)	-195(3)	2210(2)	76(1)
C9	700(2)	7483(2)	3343(2)	43(1)	C31	1648(2)	1731(2)	2142(1)	50(1)
C10	679(2)	7397(2)	4013(2)	47(1)	C32	2500(2)	62(3)	2106(2)	69(1)
C11	1048(2)	6461(2)	4431(2)	48(1)	C33	3345(2)	-1069(2)	4891(1)	37(1)
C12	1440(2)	5637(2)	4193(1)	37(1)	C34	3170(2)	-2256(2)	4596(2)	61(1)
C13	2914(2)	6468(2)	2756(2)	43(1)	C35	2928(2)	-861(3)	5410(2)	58(1)

C14	1538(2)	5062(2)	1693(1)	44(1)	C36	4295(2)	-871(3)	5262(2)	61(1)
-----	---------	---------	---------	-------	-----	---------	---------	---------	-------

Atomabstände [pm] von **23**:

Cr-N1	207,29(19)	N3-C15	137,2(3)	N6-C28	132,8(3)	C8-C9	138,4(3)	C22-C25	152,2(4)
Cr-N2	206,8(2)	N3-C16	137,9(3)	N6-C29	151,0(3)	C9-C10	137,2(4)	C26-C27	137,2(3)
Cr-C15	217,3(2)	N3-C22	148,9(3)	C1-C2	141,5(3)	C10-C11	137,6(4)	C29-C30	151,5(4)
Cr-C26	218,2(3)	N4-C15	137,4(3)	C1-C6	140,1(3)	C11-C12	137,4(3)	C29-C31	150,1(4)
Si-N1	170,6(2)	N4-C17	138,1(3)	C2-C3	137,8(3)	C16-C17	131,9(3)	C29-C32	151,3(4)
Si-N2	171,14(19)	N4-C18	148,9(3)	C3-C4	136,6(4)	C18-C19	152,8(3)	C33-C34	149,8(4)
Si-C13	187,0(3)	N5-C27	137,8(3)	C4-C5	137,7(4)	C18-C20	151,2(3)	C33-C35	151,1(3)
Si-C14	187,4(3)	N5-C28	132,7(3)	C5-C6	138,5(3)	C18-C21	152,0(4)	C33-C36	152,2(4)
N1-C1	137,6(3)	N5-C33	149,8(3)	C7-C8	140,9(3)	C22-C23	151,3(3)		
N2-C7	137,8(3)	N6-C26	142,9(3)	C7-C12	142,2(3)	C22-C24	151,9(4)		

Bindungswinkel [°] von **23**:

N1-Cr-C15	156,21(9)	C16-N3-C22	121,7(2)	C8-C7-C12	114,3(2)	C23-C22-C24	109,7(2)
N1-Cr-C26	105,57(8)	C15-N4-C17	110,6(2)	C9-C8-C7	122,5(2)	C23-C22-C25	109,0(3)
N2-Cr-N1	74,88(7)	C15-N4-C18	127,6(2)	C10-C9-C8	121,3(3)	C24-C22-C25	110,9(3)
N2-Cr-C15	102,03(8)	C17-N4-C18	121,8(2)	C9-C10-C11	118,2(3)	N6-C26-Cr	135,91(18)
N2-Cr-C26	161,55(9)	C27-N5-C33	126,4(2)	C12-C11-C10	121,4(3)	C27-C26-Cr	121,97(19)
C15-Cr-C26	84,83(9)	C28-N5-C27	106,3(2)	C11-C12-C7	122,3(3)	C27-C26-N6	100,7(2)
N1-Si-N2	94,89(10)	C28-N5-C33	127,3(2)	N3-C15-Cr	124,35(15)	C26-C27-N5	112,5(2)
N1-Si-C13	115,83(11)	C26-N6-C29	128,2(2)	N3-C15-N4	103,2(2)	N5-C28-N6	109,4(2)
N1-Si-C14	112,46(11)	C28-N6-C26	111,1(2)	N4-C15-Cr	129,94(18)	N6-C29-C30	108,2(2)
N2-Si-C13	113,21(11)	C28-N6-C29	120,5(2)	C17-C16-N3	107,3(2)	N6-C29-C32	107,5(2)
N2-Si-C14	115,30(11)	N1-C1-C2	123,5(2)	C16-C17-N4	107,8(2)	C31-C29-N6	110,2(2)
C13-Si-C14	105,40(13)	N1-C1-C6	121,6(2)	N4-C18-C19	107,3(2)	C31-C29-C30	109,6(3)
Si-N1-Cr	94,84(8)	C6-C1-C2	114,9(2)	N4-C18-C20	111,3(2)	C31-C29-C32	110,1(2)
C1-N1-Cr	134,98(17)	C3-C2-C1	122,0(3)	N4-C18-C21	108,6(2)	C32-C29-C30	111,2(3)
C1-N1-Si	128,56(17)	C4-C3-C2	121,8(3)	C20-C18-C19	108,5(2)	N5-C33-C34	110,1(2)
Si-N2-Cr	94,86(9)	C3-C4-C5	117,8(3)	C20-C18-C21	109,7(2)	N5-C33-C35	108,3(2)
C7-N2-Cr	138,42(17)	C4-C5-C6	121,5(3)	C21-C18-C19	111,4(2)	N5-C33-C36	107,0(2)
C7-N2-Si	126,06(17)	C5-C6-C1	122,0(3)	N3-C22-C23	111,1(2)	C34-C33-C35	110,5(2)
C15-N3-C16	111,06(19)	N2-C7-C8	124,0(2)	N3-C22-C24	108,1(2)	C34-C33-C36	110,0(2)
C15-N3-C22	127,26(19)	N2-C7-C12	121,7(2)	N3-C22-C25	108,1(2)	C35-C33-C36	110,8(2)

### Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 24

Identifikationskürzel	ipds6158	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	2,677 – 29,244°
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> NiSi	Limitierung der Indices	-18 ≤ h ≤ 17
Molmasse	491,35 g mol <sup>-1</sup>		-13 ≤ k ≤ 11
Temperatur	170 K		-25 ≤ l ≤ 25
Kristallsystem	Orthorhombisch	Gemessene Reflexe gesamt	13327
Raumgruppe	<i>Pcca</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	3350
Zellmetrik	<i>a</i> = 1360,61(5) pm	Unabhängige Reflexe mit <i>l</i> > 2σ( <i>l</i> )	2241
	<i>b</i> = 992,49(4) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	99,9 %
	<i>c</i> = 1835,61(8) pm	<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0592
	α = 90°	Parameter	149
	β = 90°	Restraints	0
	γ = 90°	Überbestimmungsfaktor ( <i>l</i> > 2σ( <i>l</i> ))	15,04
Zellvolumen	2,474879(17) nm <sup>3</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0620
Formeleinheiten	4	<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>l</i> > 2σ( <i>l</i> ))	0,0329
Kristallografische Dichte	1,317 g cm <sup>-3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0884
Absorptionskoeffizient μ	0,854 mm <sup>-1</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>l</i> > 2σ( <i>l</i> ))	0,0772
Absorptionskorrektur	Integration	Goof ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1,001
Elektronen pro Zelle <i>F</i> <sub>000</sub>	1040	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0,354; -0,290 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,192 × 0,167 × 0,123 mm <sup>3</sup>		

### Atomkoordinaten [10<sup>4</sup>] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>] von 24:

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Ni	5000	4173(1)	7500	24(1)	C6	4207(2)	1240(2)	5866(1)	36(1)
Si	5000	1495(1)	7500	32(1)	C10	5158(2)	6863(2)	9164(1)	38(1)
N2	5953(1)	6554(2)	8144(1)	30(1)	C3	2901(2)	3106(2)	5332(1)	36(1)
N1	4613(1)	2682(2)	6892(1)	31(1)	C9	5872(2)	7378(2)	8750(1)	37(1)
N3	4816(1)	5724(2)	8811(1)	32(1)	C12	4042(2)	4848(2)	9083(1)	40(1)
C8	5304(1)	5524(2)	8173(1)	26(1)	C4	3002(2)	1887(2)	4972(1)	42(1)
C1	4106(1)	2467(2)	6257(1)	29(1)	C5	3664(2)	960(2)	5247(1)	42(1)
C2	3440(1)	3399(2)	5953(1)	30(1)	C7	3959(2)	389(3)	7793(2)	60(1)
C11	6681(2)	6740(2)	7569(1)	37(1)					

### Atomabstände [pm] von 24:

Ni-N1	192,69(15)	Si-N1	170,55(16)	N2-C9	138,5(2)	N3-C12	145,3(3)	C10-C9	133,5(3)
Ni-N1#1	192,69(15)	Si-C7#1	187,1(2)	N1-Si#1	170,55(16)	C1-C2	141,0(3)	C3-C4	138,5(3)
Ni-C8#1	186,98(17)	Si-C7	187,1(3)	N1-C1	137,1(2)	C1-C6	142,0(3)	C4-C5	138,2(3)
Ni-C8	186,99(17)	N2-C8	135,1(2)	N3-C8	136,1(2)	C2-C3	138,7(3)	C7-Si#1	187,1(2)
Si-N1#1	170,55(16)	N2-C11	146,0(2)	N3-C10	138,4(3)	C6-C5	138,3(3)		

Symmetrieoperator: #1 = -x+1, y, -z+3/2.

### Bindungswinkel [°] von 24:

N1-Ni-N1#1	79,64(9)	N1#1-Si-C7	116,79(10)	C1-N1-Si	127,17(13)	N1-C1-C6	120,95(17)
C8#1-Ni-N1#1	173,77(7)	N1-Si-C7	111,07(10)	C1-N1-Si#1	127,17(13)	C2-C1-C6	115,13(17)
C8#1-Ni-N1	96,20(7)	C7#1-Si-C7	108,1(2)	C8-N3-C10	110,97(17)	C3-C2-C1	121,83(18)
C8-Ni-N1	173,77(7)	C8-N2-C11	124,56(15)	C8-N3-C12	124,19(16)	C5-C6-C1	122,41(19)

C8-Ni-N1#1	96,20(7)	C8-N2-C9	111,32(16)	C10-N3-C12	124,84(16)	C9-C10-N3	106,87(17)
C8#1-Ni-C8	88,32(10)	C9-N2-C11	124,05(17)	N2-C8-Ni	131,42(13)	C4-C3-C2	121,5(2)
N1#1-Si-N1	92,69(11)	Si-N1-Ni	93,83(7)	N2-C8-N3	104,02(15)	C10-C9-N2	106,81(17)
N1-Si-C7#1	116,79(10)	Si#1-N1-Ni	93,83(7)	N3-C8-Ni	124,37(14)	C5-C4-C3	118,15(19)
N1#1-Si-C7#1	111,07(10)	C1-N1-Ni	138,52(13)	N1-C1-C2	123,91(17)	C4-C5-C6	120,93(19)

Symmetrieoperator: #1 = -x+1, y, -z+3/2.

### Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 25

Identifikationskürzel	i2t2279	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	2,418 – 26,999°
Summenformel	C <sub>39,50</sub> H <sub>58</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Si	Limitierung der Indices	-15 ≤ h ≤ 15
Molmasse	900,89 g mol <sup>-1</sup>		-24 ≤ k ≤ 24
Temperatur	170 K		-23 ≤ l ≤ 24
Kristallsystem	Monoklin	Gemessene Reflexe gesamt	52497
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	Symmetrieunabhängige Reflexe	9264
Zellmetrik	a = 1226,20(2) pm	Unabhängige Reflexe mit I > 2σ(I)	8361
	b = 1898,21(2) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	99,9 %
	c = 1892,27(3) pm	R <sub>int</sub>	0,0586
	α = 90°	Parameter	518
	β = 104,9640(10)°	Restraints	122
	γ = 90°	Überbestimmungsfaktor (I > 2σ(I))	16,14
Zellvolumen	4,25506(11) nm <sup>3</sup>	R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0380
Formeleinheiten	4	R <sub>1</sub> (I > 2σ(I))	0,0326
Kristallografische Dichte	1,406 g cm <sup>-3</sup>	wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0828
Absorptionskoeffizient μ	0,663 mm <sup>-1</sup>	wR <sub>2</sub> (I > 2σ(I))	0,0782
Absorptionskorrektur	Integration	Goof (F <sup>2</sup> )	1,089
Elektronen pro Zelle F <sub>000</sub>	1868	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0,645; -1,029 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,292 × 0,246 × 0,087 mm <sup>3</sup>		

Atomkoordinaten [10<sup>4</sup>] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>] von 25:

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Mo1	6234(1)	7093(1)	6373(1)	20(1)	C16	8442(2)	4329(1)	7087(2)	39(1)
Mo2	5945(1)	6061(1)	6685(1)	20(1)	C17	8670(2)	4554(1)	6472(2)	38(1)
Si	3624(1)	6991(1)	6584(1)	26(1)	C18	7215(2)	4744(1)	7889(1)	31(1)
O1	5636(1)	6828(1)	5249(1)	25(1)	C19	8084(3)	4969(2)	8573(2)	50(1)
O2	5291(1)	5744(1)	5586(1)	24(1)	C20	6760(3)	4003(1)	7940(2)	44(1)
O3	6714(1)	7450(1)	7476(1)	28(1)	C21	8032(2)	5538(1)	5573(1)	28(1)
O4	6429(1)	6356(1)	7815(1)	28(1)	C22	7483(2)	5085(2)	4911(2)	40(1)
N1	4624(2)	7499(1)	6346(1)	27(1)	C23	9220(2)	5756(2)	5560(2)	38(1)
N2	4221(2)	6168(1)	6725(1)	26(1)	C24	8060(2)	7238(1)	6326(1)	25(1)
N3	7674(2)	4801(1)	7244(1)	29(1)	C25	9941(2)	7444(2)	6652(2)	38(1)
N4	8044(2)	5163(1)	6257(1)	27(1)	C26	9534(2)	7721(2)	5985(2)	38(1)
N5	9041(2)	7145(1)	6858(1)	28(1)	C27	9163(2)	6787(1)	7566(1)	29(1)
N6	8388(2)	7591(1)	5789(1)	28(1)	C28	9475(2)	7320(2)	8186(2)	42(1)
C1	4406(2)	8185(1)	6085(1)	28(1)	C29	10020(2)	6191(2)	7667(2)	41(1)
C2	4642(2)	8396(1)	5429(1)	36(1)	C30	7641(2)	7804(1)	5075(1)	33(1)
C3	4412(3)	9073(2)	5161(2)	43(1)	C31	7901(4)	7392(2)	4456(2)	71(1)
C4	3947(2)	9568(2)	5531(2)	45(1)	C32	7686(3)	8591(2)	4962(2)	60(1)
C5	3728(3)	9378(1)	6182(2)	45(1)	C33	5216(2)	6213(1)	5101(1)	24(1)

C6	3961(2)	8703(1)	6460(2)	39(1)	C34	4617(2)	6048(1)	4324(1)	36(1)
C7	3653(2)	5572(1)	6855(1)	26(1)	C35	6651(2)	7003(1)	7962(1)	30(1)
C8	2519(2)	5570(1)	6898(2)	35(1)	C36	6852(3)	7240(2)	8742(2)	46(1)
C9	1970(2)	4956(2)	7006(2)	43(1)	C37	4997(6)	4834(4)	10372(4)	56(2)
C10	2507(3)	4310(2)	7080(2)	46(1)	C38	5766(12)	5376(7)	10412(8)	78(4)
C11	3626(2)	4294(1)	7051(2)	41(1)	C39	5867(7)	5706(5)	9794(5)	87(2)
C12	4179(2)	4904(1)	6938(1)	31(1)	C40	5252(18)	5511(11)	9108(9)	93(4)
C13	2310(2)	7031(2)	5801(2)	43(1)	C41	4436(7)	4983(5)	9054(5)	78(2)
C14	3254(3)	7293(2)	7443(2)	43(1)	C42	4314(11)	4648(7)	9696(6)	63(4)
C15	7417(2)	5325(1)	6734(1)	24(1)	C43	4963(18)	4488(13)	11035(9)	98(5)

Atomabstände [pm] von **25**:

Mo1-Mo2	210,20(2)	O1-C33	127,7(3)	N5-C25	138,5(3)	C8-C9	138,6(4)	C30-C32	151,2(4)
Mo1-O1	212,44(16)	O2-C33	126,5(3)	N5-C27	147,5(3)	C9-C10	138,2(4)	C33-C34	149,6(3)
Mo1-O3	212,68(16)	O3-C35	126,9(3)	N6-C24	136,2(3)	C10-C11	138,7(4)	C35-C36	150,1(3)
Mo1-N1	210,73(18)	O4-C35	127,3(3)	N6-C26	137,9(3)	C11-C12	138,6(3)	C37-C38	138,4(11)
Mo1-C24	227,9(2)	N1-C1	139,3(3)	N6-C30	148,0(3)	C16-C17	133,5(4)	C37-C42	138,3(11)
Mo2-O2	211,52(15)	N2-C7	138,3(3)	C1-C2	140,4(4)	C18-C19	150,9(4)	C37-C43	142,6(17)
Mo2-O4	214,03(16)	N3-C15	136,3(3)	C1-C6	140,3(4)	C18-C20	152,6(3)	C38-C39	136,0(11)
Mo2-N2	214,40(18)	N3-C16	138,7(3)	C2-C3	138,4(4)	C21-C22	152,4(3)	C39-C40	137,3(13)
Mo2-C15	226,6(2)	N3-C18	147,5(3)	C3-C4	138,1(4)	C21-C23	152,1(3)	C40-C41	140,2(13)
Si-N1	170,9(2)	N4-C15	136,5(3)	C4-C5	137,5(4)	C25-C26	134,0(4)	C41-C42	141,3(11)
Si-N2	171,6(2)	N4-C17	138,9(3)	C5-C6	138,8(4)	C27-C28	152,0(3)		
Si-C13	188,8(3)	N4-C21	147,4(3)	C7-C8	141,4(3)	C27-C29	152,4(3)		
Si-C14	188,7(3)	N5-C24	136,6(3)	C7-C12	141,4(3)	C30-C31	150,9(4)		

Bindungswinkel [°] von **25**:

Mo2-Mo1-O1	91,20(4)	C14-Si-C13	108,53(14)	C6-C1-C2	116,3(2)	N5-C24-Mo1	129,94(16)
Mo2-Mo1-O3	92,58(4)	C33-O1-Mo1	116,86(14)	C3-C2-C1	121,3(3)	N6-C24-Mo1	124,82(16)
Mo2-Mo1-N1	97,02(5)	C33-O2-Mo2	116,85(14)	C4-C3-C2	121,2(3)	N6-C24-N5	103,87(19)
Mo2-Mo1-C24	111,22(6)	C35-O3-Mo1	116,42(15)	C5-C4-C3	118,6(3)	C26-C25-N5	107,2(2)
O1-Mo1-O3	173,95(6)	C35-O4-Mo2	117,25(15)	C4-C5-C6	120,8(3)	C25-C26-N6	106,8(2)
O1-Mo1-C24	94,48(7)	Si-N1-Mo1	121,25(10)	C5-C6-C1	121,7(3)	N5-C27-C28	109,9(2)
O3-Mo1-C24	88,55(7)	C1-N1-Mo1	116,31(15)	N2-C7-C8	124,1(2)	N5-C27-C29	111,1(2)
N1-Mo1-O1	89,00(7)	C1-N1-Si	122,35(16)	N2-C7-C12	121,2(2)	C28-C27-C29	111,7(2)
N1-Mo1-O3	85,85(7)	Si-N2-Mo2	117,72(10)	C12-C7-C8	114,7(2)	N6-C30-C31	111,2(2)
N1-Mo1-C24	151,42(8)	C7-N2-Mo2	118,37(15)	C9-C8-C7	122,3(2)	N6-C30-C32	111,2(2)
Mo1-Mo2-O2	92,14(4)	C7-N2-Si	123,91(16)	C10-C9-C8	121,5(3)	C31-C30-C32	112,3(3)
Mo1-Mo2-O4	90,82(4)	C15-N3-C16	111,5(2)	C9-C10-C11	117,8(2)	O1-C33-C34	118,3(2)
Mo1-Mo2-N2	99,29(5)	C15-N3-C18	124,8(2)	C12-C11-C10	121,0(3)	O2-C33-O1	122,3(2)
Mo1-Mo2-C15	113,33(6)	C16-N3-C18	123,6(2)	C11-C12-C7	122,7(2)	O2-C33-C34	119,4(2)
O2-Mo2-O4	173,73(6)	C15-N4-C17	110,9(2)	N3-C15-Mo2	121,01(16)	O3-C35-O4	122,5(2)
O2-Mo2-N2	86,22(7)	C15-N4-C21	126,40(19)	N3-C15-N4	103,70(19)	O3-C35-C36	119,1(2)
O2-Mo2-C15	87,73(7)	C17-N4-C21	122,6(2)	N4-C15-Mo2	133,72(16)	O4-C35-C36	118,4(2)
O4-Mo2-N2	87,86(7)	C24-N5-C25	110,7(2)	C17-C16-N3	106,6(2)	C38-C37-C43	118,0(10)
O4-Mo2-C15	96,16(7)	C24-N5-C27	126,35(19)	C16-C17-N4	107,3(2)	C42-C37-C38	118,8(9)

N2-Mo2-C15	147,01(8)	C25-N5-C27	122,9(2)	N3-C18-C19	110,7(2)	C42-C37-C43	123,2(10)
N1-Si-N2	104,37(9)	C24-N6-C26	111,4(2)	N3-C18-C20	110,1(2)	C39-C38-C37	120,5(11)
N1-Si-C13	107,17(12)	C24-N6-C30	125,65(19)	C19-C18-C20	113,3(2)	C38-C39-C40	122,7(11)
N1-Si-C14	113,84(12)	C26-N6-C30	123,0(2)	N4-C21-C22	110,6(2)	C39-C40-C41	117,9(12)
N2-Si-C13	113,68(12)	N1-C1-C2	121,0(2)	N4-C21-C23	110,7(2)	C40-C41-C42	119,5(10)
N2-Si-C14	109,32(12)	N1-C1-C6	122,7(2)	C23-C21-C22	111,3(2)	C37-C42-C41	120,5(9)

### Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 26

Identifikationskürzel	lpds5253	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	1,988 – 26,785°
Summenformel	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> Si	Limitierung der Indices	-15 ≤ h ≤ 13
Molmasse	466,66 g mol <sup>-1</sup>		-15 ≤ k ≤ 17
Temperatur	170 K		-19 ≤ l ≤ 19
Kristallsystem	Monoklin	Gemessene Reflexe gesamt	12425
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	Symmetrieunabhängige Reflexe	5495
Zellmetrik	a = 1234,55(4) pm	Unabhängige Reflexe mit I > 2σ(I)	4426
	b = 1359,12(5) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	99,2 %
	c = 1560,06(4) pm	R <sub>int</sub>	0,0404
	α = 90°	Parameter	383
	β = 91,890(2)°	Restraints	244
	γ = 90°	Überbestimmungsfaktor (I > 2σ(I))	11,56
Zellvolumen	2,61620(14) nm <sup>3</sup>	R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0714
Formeleinheiten	4	R <sub>1</sub> (I > 2σ(I))	0,0575
Kristallografische Dichte	1,185 g cm <sup>-3</sup>	wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1643
Absorptionskoeffizient μ	0,116 mm <sup>-1</sup>	wR <sub>2</sub> (I > 2σ(I))	0,1543
Absorptionskorrektur	Keine	Goof (F <sup>2</sup> )	1,046
Elektronen pro Zelle F <sub>000</sub>	992	Max. Restelektronendichtedifferenzen	1,047; -0,213 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,510 × 0,318 × 0,304 mm <sup>3</sup>		

### Atomkoordinaten [10<sup>4</sup>] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>] von 26:

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Si	6587(1)	6729(1)	5158(1)	41(1)	C15	7764(2)	7629(2)	3529(1)	50(1)
N1	7910(1)	6584(1)	5532(1)	41(1)	C16	5505(2)	10444(2)	3968(2)	52(1)
N2	9916(1)	5922(1)	6243(1)	38(1)	C17	4565(2)	9111(2)	3684(1)	43(1)
N3	10923(1)	4702(1)	5766(1)	46(1)	C18	3909(2)	9840(2)	3948(1)	52(1)
N4	6375(2)	7807(1)	4591(1)	42(1)	C19	5657(2)	6786(2)	6067(2)	57(1)
N5	5595(1)	9495(1)	3699(1)	39(1)	C20	6304(2)	5650(2)	4454(2)	57(1)
N6	4504(2)	10679(2)	4127(1)	59(1)	C21A	12373(6)	7465(6)	4224(4)	64(2)
C1	8531(2)	7202(1)	6059(1)	39(1)	C22A	12073(10)	7888(8)	4988(7)	80(3)
C2	9543(2)	6906(1)	6405(1)	39(1)	C23A	11249(10)	8613(8)	4965(6)	99(3)
C3	10190(2)	7530(2)	6898(1)	47(1)	C24A	10765(9)	8821(8)	4150(6)	86(3)
C4	9837(2)	8479(2)	7084(2)	56(1)	C25A	11107(9)	8441(8)	3417(6)	78(3)
C5	8823(2)	8767(2)	6778(2)	57(1)	C26A	11915(10)	7757(8)	3432(6)	70(2)
C6	8186(2)	8150(2)	6274(1)	50(1)	C27A	13245(11)	6667(9)	4210(9)	119(4)
C7	10780(2)	5660(2)	5782(1)	42(1)	C21B	11205(8)	8423(6)	4465(6)	105(2)
C8	10103(2)	4328(2)	6244(1)	46(1)	C22B	11403(8)	8096(7)	3665(6)	101(3)
C9	9476(2)	5061(2)	6542(1)	43(1)	C23B	12196(9)	7473(9)	3483(8)	128(4)
C10	6893(2)	8140(2)	3869(1)	39(1)	C24B	12849(9)	7098(9)	4108(8)	136(4)

C11	6553(2)	9001(2)	3436(1)	38(1)	C25B	12706(7)	7434(7)	4945(6)	127(3)
C12	7090(2)	9355(2)	2735(1)	47(1)	C26B	11911(10)	8093(10)	5119(8)	131(4)
C13	7970(2)	8850(2)	2427(2)	58(1)	C27B	10359(10)	9076(8)	4660(7)	171(5)
C14	8282(2)	7978(2)	2819(2)	59(1)					

Atomabstände [pm] von **26**:

Si-N1	172,74(18)	N3-C8	137,4(3)	C2-C3	138,1(3)	C14-C15	138,1(3)	C21B-C26B	139,4(11)
Si-N4	172,70(18)	N4-C10	138,9(3)	C3-C4	139,4(3)	C17-C18	135,3(3)	C21B-C27B	141,2(14)
Si-C19	185,5(2)	N4-H4	77(3)	C4-C5	138,2(4)	C21A-C22A	138,5(11)	C22B-C23B	133,2(10)
Si-C20	185,8(2)	N5-C11	143,2(2)	C5-C6	137,9(3)	C21A-C26A	139,8(10)	C23B-C24B	134,4(11)
N1-C1	138,9(3)	N5-C16	136,1(3)	C8-C9	135,3(3)	C21A-C27A	152,9(14)	C24B-C25B	140,0(10)
N1-H1	88(3)	N5-C17	137,4(3)	C10-C11	140,8(3)	C22A-C23A	141,6(12)	C25B-C26B	136,3(10)
N2-C2	143,9(2)	N6-C16	130,8(3)	C10-C15	139,9(3)	C23A-C24A	141,6(11)		
N2-C7	135,4(3)	N6-C18	138,0(3)	C11-C12	138,4(3)	C24A-C25A	133,7(10)		
N2-C9	137,7(3)	C1-C2	140,4(3)	C12-C13	138,4(3)	C25A-C26A	136,3(11)		
N3-C7	131,5(3)	C1-C6	140,0(3)	C13-C14	138,3(4)	C21B-C22B	135,5(9)		

Bindungswinkel [°] von **26**:

N1-Si-C19	110,37(10)	C16-N5-C11	127,59(18)	C8-C9-N2	105,89(19)	C26A-C21A-C27A	116,9(9)
N1-Si-C20	105,50(10)	C16-N5-C17	106,25(18)	N4-C10-C11	121,45(18)	C21A-C22A-C23A	118,7(9)
N4-Si-N1	113,31(9)	C17-N5-C11	126,08(17)	N4-C10-C15	121,77(18)	C22A-C23A-C24A	116,3(9)
N4-Si-C19	105,58(10)	C16-N6-C18	105,07(19)	C15-C10-C11	116,77(18)	C25A-C24A-C23A	123,8(10)
N4-Si-C20	110,17(11)	N1-C1-C2	121,39(17)	C10-C11-N5	119,22(17)	C24A-C25A-C26A	120,0(8)
C19-Si-C20	112,05(12)	N1-C1-C6	122,11(19)	C12-C11-N5	119,02(18)	C25A-C26A-C21A	118,9(9)
Si-N1-H1	114,3(17)	C6-C1-C2	116,51(19)	C12-C11-C10	121,68(18)	C22B-C21B-C26B	116,2(9)
C1-N1-Si	128,94(14)	C1-C2-N2	119,00(17)	C11-C12-C13	120,3(2)	C22B-C21B-C27B	124,3(10)
C1-N1-H1	114,9(17)	C3-C2-N2	119,10(18)	C14-C13-C12	118,8(2)	C26B-C21B-C27B	119,6(10)
C7-N2-C2	126,83(17)	C3-C2-C1	121,90(18)	C15-C14-C13	121,3(2)	C23B-C22B-C21B	124,2(10)
C7-N2-C9	106,38(17)	C2-C3-C4	120,4(2)	C14-C15-C10	121,1(2)	C22B-C23B-C24B	120,9(12)
C9-N2-C2	126,78(17)	C5-C4-C3	118,4(2)	N6-C16-N5	112,2(2)	C23B-C24B-C25B	117,4(11)
C7-N3-C8	104,70(17)	C6-C5-C4	121,2(2)	C18-C17-N5	106,3(2)	C26B-C25B-C24B	121,0(10)
Si-N4-H4	113,9(19)	C5-C6-C1	121,5(2)	C17-C18-N6	110,2(2)	C25B-C26B-C21B	120,2(11)
C10-N4-Si	128,71(15)	N3-C7-N2	112,29(19)	C22A-C21A-C26A	122,1(8)		
C10-N4-H4	116,1(19)	C9-C8-N3	110,74(19)	C22A-C21A-C27A	121,0(9)		

**Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 27**

Identifikationskürzel	ipds6214	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	2,457 – 24,999°
Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> Cr <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> Si	Limitierung der Indices	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16
Molmasse	714,70 g mol <sup>-1</sup>		-19 ≤ <i>k</i> ≤ 20
Temperatur	170 K		-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Kristallsystem	Monoklin	Gemessene Reflexe gesamt	16166
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	Symmetrieunabhängige Reflexe	5704
Zellmetrik	<i>a</i> = 1355,42(6) pm	Unabhängige Reflexe mit <i>l</i> > 2σ( <i>l</i> )	4085
	<i>b</i> = 1696,98(6) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	99,4 %
	<i>c</i> = 1419,14(6) pm	<i>R</i> <sub>int</sub>	0,1032
	α = 90°	Parameter	431
	β = 93,465(3)°	Restraints	0
	γ = 90°	Überbestimmungsfaktor ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	9,48
Zellvolumen	3,2582(2) nm <sup>3</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0775
Formeleinheiten	4	<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0528
Kristallografische Dichte	1,457 g cm <sup>-3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1550
Absorptionskoeffizient μ	0,760 mm <sup>-1</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,1370
Absorptionskorrektur	Integration	GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1,033
Elektronen pro Zelle <i>F</i> <sub>000</sub>	1480	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0,605; -0,654 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,267 × 0,159 × 0,043 mm <sup>3</sup>		

**Atomkoordinaten [10<sup>4</sup>] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>] von 27:**

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Cr1	5891(1)	7887(1)	4161(1)	35(1)	C8	5239(3)	5998(3)	6001(3)	52(1)
Cr2	7165(1)	6963(1)	4009(1)	34(1)	C9	3735(3)	8541(3)	4411(3)	49(1)
Si	1456(1)	7800(1)	1970(1)	40(1)	C12	2031(3)	9042(2)	4396(3)	45(1)
O1	6742(2)	8362(2)	5232(2)	39(1)	C13	1462(3)	8696(2)	3652(3)	40(1)
O2	7936(2)	7474(2)	5113(2)	40(1)	C14	460(3)	8574(2)	3782(3)	44(1)
O3	6552(2)	8595(2)	3258(2)	45(1)	C15	50(3)	8806(3)	4607(3)	51(1)
O4	7796(2)	7753(2)	3144(2)	42(1)	C16	616(3)	9163(3)	5319(3)	58(1)
O5	5128(2)	7340(2)	3076(2)	43(1)	C17	1620(3)	9283(3)	5209(3)	53(1)
O6	6358(2)	6491(2)	2916(2)	42(1)	C18	1580(3)	6490(2)	3200(2)	37(1)
O7	5278(2)	7152(2)	5077(2)	41(1)	C19	1091(3)	5924(2)	3719(2)	35(1)
O8	6468(2)	6270(2)	4920(2)	42(1)	C20	1601(3)	5434(2)	4364(3)	40(1)
N1	4621(2)	8732(2)	4249(2)	45(1)	C21	2611(3)	5508(3)	4510(3)	45(1)
N2	3072(2)	9118(2)	4302(3)	48(1)	C22	3105(3)	6069(2)	4029(3)	44(1)
N3	1883(2)	8468(2)	2820(2)	42(1)	C23	2612(3)	6558(2)	3381(3)	42(1)
N4	1072(2)	6966(2)	2535(2)	40(1)	C24	-635(3)	6365(2)	3924(2)	36(1)
N5	33(2)	5858(2)	3593(2)	35(1)	C25	-1472(3)	5411(2)	3299(3)	40(1)
N6	-1542(2)	6124(2)	3758(2)	36(1)	C26	-505(3)	5244(2)	3188(3)	42(1)
C1	7566(3)	8072(2)	5491(2)	38(1)	C27	355(3)	8122(3)	1237(3)	53(1)
C2	8150(3)	8464(3)	6299(3)	44(1)	C28	2510(3)	7658(3)	1229(3)	57(1)
C3	7366(3)	8403(2)	2949(2)	40(1)	C10A	4521(6)	9447(5)	3640(7)	47(2)
C4	7848(3)	8958(3)	2301(3)	59(1)	C11A	3579(6)	9691(5)	3644(8)	57(3)
C5	5517(3)	6767(3)	2666(3)	42(1)	C10B	4565(6)	9516(5)	4403(7)	42(3)
C6	4948(3)	6394(3)	1851(3)	55(1)	C11B	3622(7)	9746(5)	4461(7)	50(3)

C7	5694(3)	6502(2)	5285(3)	41(1)
----	---------	---------	---------	-------

Atomabstände [pm] von **27**:

Cr1-Cr2	235,15(8)	Si-N4	172,3(3)	N1-C10A	149,1(9)	N6-C25	138,0(5)	C18-C23	141,2(5)
Cr1-O1	202,0(2)	Si-C27	185,0(4)	N1-C10B	135,1(9)	C1-C2	150,8(5)	C19-C20	138,9(5)
Cr1-O3	200,7(3)	Si-C28	184,0(4)	N2-C9	133,1(5)	C3-C4	149,3(6)	C20-C21	137,8(5)
Cr1-O5	202,7(3)	O1-C1	125,5(4)	N2-C12	143,1(5)	C5-C6	149,2(5)	C21-C22	136,9(6)
Cr1-O7	201,7(3)	O2-C1	126,5(5)	N2-C11A	153,9(10)	C7-C8	149,0(5)	C22-C23	138,1(6)
Cr1-N1	225,0(3)	O3-C3	125,6(5)	N2-C11B	131,2(10)	C12-C13	139,8(6)	C25-C26	135,9(5)
Cr2-O2	202,5(2)	O4-C3	127,0(5)	N3-C13	139,7(5)	C12-C17	137,4(6)	C10A-C11A	134,2(11)
Cr2-O4	204,0(3)	O5-C5	126,4(5)	N4-C18	139,2(5)	C13-C14	139,7(5)	C10B-C11B	134,4(12)
Cr2-O6	201,0(3)	O6-C5	126,3(5)	N5-C19	143,9(5)	C14-C15	138,4(6)		
Cr2-O8	202,3(3)	O7-C7	126,5(5)	N5-C24	135,3(5)	C15-C16	137,2(6)		
Cr2-N6#1	230,2(3)	O8-C7	126,1(5)	N5-C26	137,6(5)	C16-C17	139,5(6)		
Si-N3	172,9(3)	N1-C9	127,9(5)	N6-C24	130,4(5)	C18-C19	140,1(5)		

Symmetriepoperator: #1 = x+1, y, z.

Bindungswinkel [°] von **27**:

O1-Cr1-Cr2	86,91(7)	O8-Cr2-O2	89,65(11)	C11B-N2-C9	101,8(5)	N3-C13-C12	121,3(3)
O1-Cr1-O5	175,17(10)	O8-Cr2-O4	174,35(11)	C11B-N2-C12	127,6(5)	C14-C13-N3	121,4(3)
O1-Cr1-N1	96,16(11)	O8-Cr2-N6#1	97,40(11)	C13-N3-Si	129,4(3)	C14-C13-C12	117,3(4)
O3-Cr1-Cr2	89,01(8)	N6#1-Cr2-Cr1	175,13(8)	C18-N4-Si	129,9(3)	C15-C14-C13	120,9(4)
O3-Cr1-O1	89,11(11)	N3-Si-C27	115,05(19)	C24-N5-C19	126,1(3)	C16-C15-C14	120,9(4)
O3-Cr1-O5	90,91(12)	N3-Si-C28	104,2(2)	C24-N5-C26	106,1(3)	C15-C16-C17	119,2(4)
O3-Cr1-O7	177,79(11)	N4-Si-N3	108,15(16)	C26-N5-C19	127,6(3)	C12-C17-C16	119,9(4)
O3-Cr1-N1	91,46(12)	N4-Si-C27	104,35(18)	C24-N6-Cr2#2	119,8(2)	N4-C18-C19	121,6(3)
O5-Cr1-Cr2	88,26(8)	N4-Si-C28	115,21(19)	C24-N6-C25	105,6(3)	N4-C18-C23	121,3(4)
O5-Cr1-N1	88,68(11)	C28-Si-C27	110,2(2)	C25-N6-Cr2#2	133,6(2)	C19-C18-C23	117,1(3)
O7-Cr1-Cr2	88,90(8)	C1-O1-Cr1	121,4(2)	O1-C1-O2	124,0(3)	C18-C19-N5	119,2(3)
O7-Cr1-O1	90,03(11)	C1-O2-Cr2	118,1(2)	O1-C1-C2	117,8(3)	C20-C19-N5	119,2(3)
O7-Cr1-O5	89,77(11)	C3-O3-Cr1	120,2(2)	O2-C1-C2	118,2(3)	C20-C19-C18	121,6(3)
O7-Cr1-N1	90,66(12)	C3-O4-Cr2	119,9(2)	O3-C3-O4	123,4(4)	C21-C20-C19	119,7(4)
N1-Cr1-Cr2	176,90(9)	C5-O5-Cr1	119,6(2)	O3-C3-C4	118,5(4)	C22-C21-C20	120,0(4)
O2-Cr2-Cr1	89,51(7)	C5-O6-Cr2	120,6(3)	O4-C3-C4	118,0(4)	C21-C22-C23	121,2(4)
O2-Cr2-O4	88,21(11)	C7-O7-Cr1	119,6(2)	O5-C5-C6	118,2(4)	C22-C23-C18	120,4(4)
O2-Cr2-N6#1	91,28(10)	C7-O8-Cr2	120,9(3)	O6-C5-O5	123,4(4)	N6-C24-N5	112,4(3)
O4-Cr2-Cr1	87,35(8)	C9-N1-Cr1	125,4(3)	O6-C5-C6	118,4(4)	C26-C25-N6	109,4(3)
O4-Cr2-N6#1	87,87(11)	C9-N1-C10A	104,9(4)	O7-C7-C8	117,6(4)	C25-C26-N5	106,5(3)
O6-Cr2-Cr1	88,13(8)	C9-N1-C10B	99,1(5)	O8-C7-O7	123,1(4)	C11A-C10A-N1	107,5(7)
O6-Cr2-O2	177,64(10)	C10A-N1-Cr1	122,0(4)	O8-C7-C8	119,3(4)	C10A-C11A-N2	105,5(7)
O6-Cr2-O4	91,48(11)	C10B-N1-Cr1	133,5(4)	N1-C9-N2	115,3(4)	C11B-C10B-N1	111,1(7)
O6-Cr2-O8	90,45(11)	C9-N2-C12	125,8(4)	C13-C12-N2	118,0(4)	N2-C11B-C10B	106,7(7)
O6-Cr2-N6#1	91,05(10)	C9-N2-C11A	102,2(4)	C17-C12-N2	120,2(4)		
O8-Cr2-Cr1	87,41(8)	C12-N2-C11A	126,3(4)	C17-C12-C13	121,8(4)		

Symmetriepoperatoren: #1 = x+1, y, z #2 = x-1, y, z.

### Kristallografische Daten und Strukturverfeinerung zu 29

Identifikationskürzel	i2t1915	Ausgewertetes $\Theta$ -Intervall	1,863 – 24,999°
Summenformel	C <sub>50</sub> H <sub>56</sub> CrN <sub>6</sub> Si	Limitierung der Indices	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13
Molmasse	821,09 g mol <sup>-1</sup>		-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17
Temperatur	170 K		-18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Kristallsystem	Triklin	Gemessene Reflexe gesamt	29288
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	Symmetrieunabhängige Reflexe	29288
Zellmetrik	<i>a</i> = 1164,42(6) pm	Unabhängige Reflexe mit <i>l</i> > 2σ( <i>l</i> )	17322
	<i>b</i> = 1435,05(10) pm	Vollständigkeit des Datensatzes	99,9 %
	<i>c</i> = 1586,39(9) pm	<i>R</i> <sub>int</sub>	?
	α = 115,342(5)°	Parameter	661
	β = 106,676(4)°	Restraints	534
	γ = 92,816(5)°	Überbestimmungsfaktor ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	26,20
Zellvolumen	2,2492(3) nm <sup>3</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0948
Formeleinheiten	2	<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0565
Kristallografische Dichte	1,212 g cm <sup>-3</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1561
Absorptionskoeffizient μ	0,322 mm <sup>-1</sup>	<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,1402
Absorptionskorrektur	Integration	Goof ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,918
Elektronen pro Zelle <i>F</i> <sub>000</sub>	872	Max. Restelextronendichtedifferenzen	0,356; -0,471 e.Å <sup>-3</sup>
Kristallabmessung	0,653 × 0,537 × 0,344 mm <sup>3</sup>		

### Atomkoordinaten [10<sup>4</sup>] und mittlere isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>] von 29:

	x	y	z	U <sub>eq</sub>		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Cr	7445(1)	4256(1)	4983(1)	35(1)	C29	8540(5)	7995(5)	7813(4)	93(2)
Si	7325(1)	2299(1)	4912(1)	38(1)	C30	7432(4)	-2159(4)	798(3)	63(1)
N1	8169(2)	3525(2)	5783(2)	38(1)	C31	6815(4)	-3152(5)	497(4)	72(1)
N2	9807(2)	5548(2)	6758(2)	36(1)	C32	7055(4)	-4033(5)	-196(4)	80(2)
N3	9565(2)	6182(2)	5726(2)	36(1)	C33	7927(4)	-3931(5)	-589(4)	73(2)
N4	6578(2)	2752(2)	4107(2)	38(1)	C34	8550(4)	-2957(5)	-296(3)	68(1)
N5	5155(2)	3914(2)	3232(2)	37(1)	C35	8312(4)	-2077(4)	391(3)	63(1)
N6	5558(2)	5537(2)	4320(2)	37(1)	C36	7165(5)	-1201(5)	1551(4)	99(2)
C1	8906(3)	3939(3)	6759(2)	38(1)	C44A	6606(15)	-3700(13)	2540(13)	86(5)
C2	8970(3)	3387(3)	7317(3)	49(1)	C45A	5568(10)	-3252(8)	2600(8)	73(3)
C3	9691(4)	3817(4)	8311(3)	57(1)	C46A	5745(15)	-2181(10)	3174(9)	117(4)
C4	10367(4)	4822(4)	8796(3)	56(1)	C47A	6859(19)	-1530(14)	3743(14)	153(8)
C5	10351(3)	5391(3)	8278(3)	46(1)	C48A	7876(18)	-1967(14)	3614(13)	137(6)
C6	9659(3)	4949(3)	7265(2)	37(1)	C49A	7778(14)	-3035(14)	3051(11)	98(5)
C7	10883(3)	6239(3)	7048(3)	44(1)	C50A	6526(13)	-4795(11)	1980(10)	95(5)
C8	10725(3)	6636(3)	6409(3)	43(1)	C44B	6789(18)	-3581(18)	2610(20)	62(8)
C9	8968(3)	5489(3)	5910(2)	37(1)	C45B	6149(17)	-2891(15)	3130(14)	72(5)
C10	9051(3)	6410(3)	4896(3)	43(1)	C46B	6670(20)	-1873(16)	3806(18)	89(7)
C11	5838(3)	2266(3)	3127(2)	38(1)	C47B	7900(20)	-1558(17)	3984(16)	86(6)
C12	5190(3)	2828(3)	2671(2)	39(1)	C48B	8559(15)	-2197(12)	3448(11)	69(5)
C13	4500(3)	2334(3)	1657(3)	50(1)	C49B	7993(17)	-3222(14)	2765(15)	51(4)
C14	4384(4)	1268(4)	1087(3)	60(1)	C50B	6100(20)	-4638(18)	1877(19)	100(8)
C15	4963(3)	686(3)	1517(3)	58(1)	C37A	12103(9)	8527(9)	10142(8)	78(3)

C16	5680(3)	1175(3)	2514(3)	50(1)	C38A	11977(17)	8146(16)	10782(14)	84(5)
C17	4161(3)	4354(3)	2971(3)	42(1)	C39A	12617(9)	7428(11)	10901(8)	89(3)
C18	4411(3)	5359(3)	3646(3)	42(1)	C40A	13419(8)	7056(9)	10379(7)	83(3)
C19	6044(3)	4653(3)	4095(2)	35(1)	C41A	13537(17)	7457(14)	9775(12)	84(4)
C20	6156(3)	6549(3)	5179(3)	44(1)	C42A	12889(13)	8166(12)	9626(11)	80(4)
C21	8319(3)	1339(3)	4487(3)	51(1)	C43A	11445(13)	9350(11)	10021(12)	118(5)
C22	6226(3)	1658(3)	5258(3)	53(1)	C37B	12813(15)	7790(15)	10534(14)	95(6)
C23	8468(5)	8724(4)	7379(3)	68(1)	C38B	13300(30)	7740(20)	9820(19)	100(8)
C24	9457(4)	9095(4)	7226(3)	65(1)	C39B	12890(20)	8280(20)	9296(19)	105(8)
C25	9356(5)	9805(5)	6837(4)	91(2)	C40B	12031(16)	8846(16)	9461(12)	112(7)
C26	8302(6)	10109(5)	6569(4)	103(2)	C41B	11540(20)	8870(20)	10182(17)	105(7)
C27	7316(5)	9753(5)	6719(4)	92(2)	C42B	11900(30)	8330(30)	10700(30)	90(9)
C28	7362(4)	9058(5)	7123(4)	79(2)	C43B	13260(20)	7220(20)	11120(20)	164(11)

Atomabstände [pm] von **29**:

Cr-N1	201,0(3)	N5-C12	143,5(5)	C13-C14	137,9(6)	C33-C34	135,9(7)	C37A-C38A	138,0(16)
Cr-N4	200,6(3)	N5-C17	139,0(4)	C14-C15	137,7(6)	C34-C35	137,5(6)	C37A-C42A	137,5(14)
Cr-C9	209,9(4)	N5-C19	138,1(4)	C15-C16	138,8(5)	C44A-C45A	140,4(14)	C37A-C43A	148,8(17)
Cr-C19	210,5(3)	N6-C18	138,0(4)	C17-C18	133,0(5)	C44A-C49A	141,6(15)	C38A-C39A	134,7(16)
Si-N1	171,4(3)	N6-C19	136,2(4)	C23-C24	137,0(6)	C44A-C50A	141,9(18)	C39A-C40A	139,9(13)
Si-N4	171,4(3)	N6-C20	145,4(4)	C23-C28	140,7(7)	C45A-C46A	137,7(13)	C40A-C41A	134,4(15)
Si-C21	187,2(4)	C1-C2	140,8(5)	C23-C29	147,3(8)	C46A-C47A	136,3(15)	C41A-C42A	135,7(15)
Si-C22	187,2(4)	C1-C6	141,1(5)	C24-C25	139,3(8)	C47A-C48A	139,3(17)	C37B-C38B	138(2)
N1-C1	137,4(4)	C2-C3	138,8(5)	C25-C26	133,7(8)	C48A-C49A	138,3(16)	C37B-C42B	137(2)
N2-C6	144,0(5)	C3-C4	137,2(6)	C26-C27	135,6(8)	C44B-C45B	139,2(18)	C37B-C43B	148(3)
N2-C7	138,6(4)	C4-C5	138,1(6)	C27-C28	139,3(8)	C44B-C49B	138,5(18)	C38B-C39B	137(2)
N2-C9	138,3(4)	C5-C6	140,2(5)	C30-C31	137,7(7)	C44B-C50B	146(2)	C39B-C40B	133,3(19)
N3-C8	137,6(4)	C7-C8	133,6(5)	C30-C35	138,2(6)	C45B-C46B	136,0(19)	C40B-C41B	140(2)
N3-C9	136,1(4)	C11-C12	141,0(5)	C30-C36	150,4(7)	C46B-C47B	138,9(19)	C41B-C42B	135(2)
N3-C10	146,2(4)	C11-C16	141,3(5)	C31-C32	138,1(7)	C47B-C48B	138,9(18)		
N4-C11	137,5(4)	C12-C13	140,1(5)	C32-C33	136,7(7)	C48B-C49B	138,0(17)		

Bindungswinkel [°] von **29**:

N1-Cr-C9	87,02(13)	C18-N6-C20	123,4(3)	C15-C16-C11	122,4(4)	C46A-C47A-C48A	116,5(16)
N1-Cr-C19	156,41(12)	C19-N6-C18	112,2(3)	C18-C17-N5	107,6(3)	C49A-C48A-C47A	121,9(15)
N4-Cr-N1	76,49(11)	C19-N6-C20	124,4(3)	C17-C18-N6	106,7(3)	C48A-C49A-C44A	119,4(14)
N4-Cr-C9	155,59(12)	N1-C1-C2	122,7(4)	N5-C19-Cr	123,2(2)	C45B-C44B-C50B	116,8(18)
N4-Cr-C19	87,16(12)	N1-C1-C6	121,7(3)	N6-C19-Cr	130,9(2)	C49B-C44B-C45B	119,4(16)
C9-Cr-C19	113,36(13)	C2-C1-C6	115,7(3)	N6-C19-N5	103,1(3)	C49B-C44B-C50B	123,6(18)
N1-Si-C21	111,91(16)	C3-C2-C1	122,6(4)	C24-C23-C28	119,0(6)	C46B-C45B-C44B	122,5(15)
N1-Si-C22	117,40(16)	C4-C3-C2	120,4(4)	C24-C23-C29	121,6(5)	C45B-C46B-C47B	116,5(16)
N4-Si-N1	92,96(14)	C3-C4-C5	119,3(4)	C28-C23-C29	119,3(5)	C48B-C47B-C46B	123,1(17)
N4-Si-C21	116,81(16)	C4-C5-C6	120,7(4)	C23-C24-C25	119,7(5)	C49B-C48B-C47B	118,3(15)
N4-Si-C22	111,44(16)	C1-C6-N2	121,7(3)	C26-C25-C24	121,8(6)	C48B-C49B-C44B	119,9(15)
C22-Si-C21	106,40(18)	C5-C6-N2	116,9(3)	C25-C26-C27	119,2(7)	C38A-C37A-C43A	121,8(12)
Si-N1-Cr	95,20(13)	C5-C6-C1	121,2(3)	C26-C27-C28	121,8(6)	C42A-C37A-C38A	119,3(11)

C1-N1-Cr	129,9(3)	C8-C7-N2	107,2(3)	C27-C28-C23	118,4(5)	C42A-C37A-C43A	118,9(12)
C1-N1-Si	133,9(3)	C7-C8-N3	107,0(3)	C31-C30-C35	117,6(4)	C39A-C38A-C37A	120,5(14)
C7-N2-C6	122,5(3)	N2-C9-Cr	123,4(3)	C31-C30-C36	121,0(5)	C38A-C39A-C40A	120,6(15)
C9-N2-C6	126,8(3)	N3-C9-Cr	130,8(2)	C35-C30-C36	121,4(5)	C41A-C40A-C39A	117,4(13)
C9-N2-C7	110,6(3)	N3-C9-N2	103,2(3)	C30-C31-C32	121,1(5)	C40A-C41A-C42A	123,3(14)
C8-N3-C10	123,6(3)	N4-C11-C12	121,9(3)	C33-C32-C31	120,1(5)	C41A-C42A-C37A	118,8(12)
C9-N3-C8	112,0(3)	N4-C11-C16	122,2(3)	C34-C33-C32	119,5(5)	C38B-C37B-C43B	120(2)
C9-N3-C10	124,4(3)	C12-C11-C16	115,9(3)	C33-C34-C35	120,6(5)	C42B-C37B-C38B	121(2)
Si-N4-Cr	95,35(13)	C11-C12-N5	121,7(3)	C34-C35-C30	121,0(5)	C42B-C37B-C43B	119(2)
C11-N4-Cr	129,8(3)	C13-C12-N5	117,0(3)	C45A-C44A-C49A	119,0(13)	C39B-C38B-C37B	119(2)
C11-N4-Si	133,6(3)	C13-C12-C11	121,2(4)	C45A-C44A-C50A	122,5(14)	C40B-C39B-C38B	121(2)
C17-N5-C12	122,8(3)	C14-C13-C12	120,6(4)	C49A-C44A-C50A	118,5(13)	C39B-C40B-C41B	118(2)
C19-N5-C12	126,8(3)	C15-C14-C13	119,6(4)	C46A-C45A-C44A	118,0(11)	C42B-C41B-C40B	122(2)
C19-N5-C17	110,4(3)	C14-C15-C16	120,1(4)	C47A-C46A-C45A	124,6(14)	C41B-C42B-C37B	118(2)

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all den Personen bedanken, die mir bei der Erstellung dieser Arbeit geholfen haben.

Mein erster Dank gebührt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Kurt Merzweiler, welcher mir dieses spannende Forschungsthema überlassen hat. Ebenfalls möchte ich mich für die zahlreichen fachlichen Diskussionen, die Anregungen und Ideen zu weiteren Experimenten und für die Unterstützung bei der Röntgeneinkristallstrukturanalyse bedanken.

Mein zweiter Dank gebührt sowohl Herrn Dr. Christoph Wagner als auch Herrn M. Sc. Jan Halz.

Bei Herrn Dr. Wagner möchte ich mich für die Hilfe bei fachlichen Problemen oder Schwierigkeiten mit verschiedenen Geräten bedanken. Bei Herrn M. Sc. Halz dagegen für die langjährige Freundschaft, welche sich während des Studiums entwickelt hat. Sowohl die fachlichen Gespräche als auch unsere freundliche Rivalität halfen mir stets, den eigenen Horizont zu erweitern und immer einer Verbesserung nachzustreben.

Bei Frau M. Sc. Anna Franziska Roth, Herrn B. Sc. Philipp Schatz und Frau B. Sc. Joline Trappiel bedanke ich mich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Bei den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Merzweiler bedanke ich mich für die Vorarbeiten zu meinem Forschungsthema und für die Einarbeitung in die Röntgeneinkristallstrukturanalyse und weiteren Methoden.

Bei Herrn Andreas Kiowski und Frau Kerstin Schwarzer bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Elementaranalyse und für die gute Zusammenarbeit.

Herrn Dr. Dieter Ströhl, Frau Yvonne Schiller und Frau Senta Kuring danke ich für die Messung der, teilweise sehr speziellen und aufwändigen, NMR-Spektren.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, ohne eure Unterstützung wäre es nicht möglich gewesen so weit zu kommen und diese Arbeit fertig zu stellen. Besonders hervorheben möchte ich an dieser Stelle meine Mutter. Danke, dass du immer für mich da warst und dass ich mich immer auf dich verlassen konnte.

## **Lebenslauf**

### **Persönliche Daten**

Name M. Sc. Christian Heiser  
Geburtsdaten: 30.06.1994 in Lutherstadt Eisleben

### **Schulische Ausbildung**

2000 – 2004 Grundschule Torgartenstraße Eisleben  
2004 – 2012 Martin-Luther-Gymnasium Eisleben  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (Abitur), Note: 2,4

### **Akademische Ausbildung**

2012 – 2015 Chemie Bachelor – Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,  
Halle (Saale)  
Abschluss: Bachelor of Science (B. Sc.), Note: 2,0  
2015 – 2017 Chemie Master – Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,  
Halle (Saale), Vertiefungsrichtung Anorganische Chemie  
Master-Arbeit: „Untersuchungen zur Synthese und Struktur von  
Aluminium(III)- und Indium(III)-komplexen mit phosphor- und  
schwefelfunktionalisierten Anilino- und Anilidoliganden“  
Abschluss: Master of Science (M. Sc.), Note: 1,4  
Seit 2017 Promotionsstudium Chemie an der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg, Bereich Anorganische Strukturchemie

### **Stipendien**

04.2018 – 10.2019 Stipendium nach dem Graduiertenförderungsgesetz  
des Landes Sachsen-Anhalt

### **Berufliche Tätigkeiten**

2015 – 2019 regelmäßige Anstellungen als wissenschaftliche Hilfskraft an der  
Martin-Luther-Universität  
(Tutor und Praktikumsassistent)  
Seit 01.11.2019 Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der  
Martin-Luther-Universität

## **Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst wurde. Es wurden nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet und sämtliche aus anderen Werken übernommenen Stellen wurden als solche gekennzeichnet.

Weiterhin erkläre ich, keine vorhergehenden Promotionsversuche unternommen zu haben, sowie die vorliegende Arbeit weder in dieser noch in einer ähnlichen Fassung einer anderen Fakultät vorgelegt zu haben.

Halle (Saale), den 15.08.2022

Christian Heiser