

**Synthese und Charakterisierung neuartiger Donor-Akzeptor
substituierter Oligosilane**

Von der Fakultät für Chemie und Physik

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Diplom-Chemiker Christian Beyer

geboren am 06.01.1972 in Karl-Marx-Stadt (jetzt Chemnitz)

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Gerhard Roewer, Freiberg
Prof. Dr. rer. nat. habil. Berthold Thomas, Freiberg
Prof. Dr. rer. nat. habil. Wolf-Walther du Mont, Braunschweig

Tag der Verleihung: 19.12.2002

Versicherung

Hiermit versichere ich, daß die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche gekennzeichnet. Weiterhin versichere ich, daß die Arbeit bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsordnung vorgelegt wurde.

Ich erkenne die gültige Promotionsordnung der Technischen Universität Bergakademie Freiberg an.

Freiberg, den 07.10.2002

Inhaltsverzeichnis	Seite
1 Einleitung / Motivation / Problemstellung.....	7
2 Literaturübersicht und theoretische Grundlagen.....	10
2.1 N,N-Dimethylaminomethylferrocene.....	10
2.1.1 Lithiierung des N,N-Dimethylaminomethylferrocens.....	10
2.1.2 Koordinationsvielfalt des FcN-Ligandensystems	11
2.1.3 Spektroskopie und Symmetrieeigenschaften der 1,2-disubstituierten Ferrocen-Derivate	14
2.2 Anwendung des N,N-Dimethylaminomethylferrocens und seiner Derivate in der Synthese optisch aktiver Verbindungen sowie in der asymmetrischen Synthese	16
2.2.1 Chirale Ferrocenyl-Liganden.....	16
2.2.2 Synthese chiraler Ferrocenyl-Liganden.....	18
2.2.3 Einsatz von Ferrocen-Derivaten in der asymmetrisch induzierten Peptidsynthese	21
2.2.4 Ferrocene als molekulare Schalter bzw. Redoxsensoren	22
2.3 Permethylierte lineare Silane als Spacereinheit zwischen Donor- und Akzeptorgruppe	25
2.3.1 Synthese linearer Hexasilane $R_1(SiMe_2)_6R_2$	25
2.3.1.1 <i>Dodecamethylcyclohexasilan (cyclo-Hexasilan)</i>	25
2.3.1.2 <i>Spaltung des Dodecamethylcyclohexasilans</i>	27
2.3.2 Permethylierte lineare Silanspacereinheiten.....	27
2.4 Mößbauerspektroskopie als Indikation für Fe (II) / Fe (III) Intervallence-Charge-Transfer	32
2.5 Grundlagen der Cyclovoltammetrie	36
2.6 Nichtlineare optische Phänomene	41
2.6.1 Nichtlineare optische Eigenschaften in molekularen Medien	41
2.6.2 Strategien zur Herstellung polarer Strukturen	44
3 SYNTHESE NEUER N,N-DIMETHYLAMINOMETHYLFERROCENYL- DERIVATE DES SILICIUMS	48
3.1 Synthese der Ausgangsverbindungen	48
3.1.1 Substituierte Monosilane $ClSiR_1R_2R_3$	48
3.1.1.1 <i>Charakterisierung der substituierten Monosilane $ClSiR_1R_2R_3$</i>	49
3.1.1.2 <i>Einkristallstrukturanalyse des Chlorsilans $ClSiMe_2C_6H_4SiMe_2Cl$</i>	51
3.1.2 Bis-(4-bromphenyl)dimethylsilan	54
3.1.2.1 <i>Einkristallröntgenstrukturanalyse des Bis-(4-bromphenyl)dimethylsilans</i>	55

	Seite
7 Experimenteller Teil	182
7.1 Synthese und Charakterisierung der Ausgangsstoffe	187
7.1.1 (4-Fluorophenyl)chlorodimethylsilan $\text{ClSiMe}_2\text{PhF}$	187
7.1.2 (Bis-(4-Fluorophenyl))chloromethylsilan $\text{ClSiMe}(\text{PhF})_2$	188
7.1.3 (Tris-(4-Fluorophenyl))chlorosilan $\text{ClSi}(\text{PhF})_3$	189
7.1.4 (4-Bromphenyl)chlorodimethylsilan $\text{ClSiMe}_2\text{PhBr}$	190
7.1.5 Bis-(4-bromphenyl)dimethylsilan $(\text{BrPh})_2\text{SiMe}_2$	191
7.1.6 Dodecamethylcyclohexasilan cyclo- $(\text{SiMe}_2)_6$, Methode a).....	192
7.1.7 Dodecamethylcyclohexasilan cyclo- $(\text{SiMe}_2)_6$, Methode c).....	193
7.1.8 1,6-Dichlordodecamethylhexasilan $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{Cl}$	193
7.1.9 1-Chlor-6-(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilan $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{PhBr}$	194
7.1.10 1,6-Bis(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilan $\text{BrPh}(\text{SiMe}_2)_6\text{PhBr}$	195
7.1.11 Dodecamethylhexasilan $\text{H}(\text{SiMe}_2)_6\text{H}$	196
7.1.12 N,N-Dimethylaminomethylferrocen.....	196
7.1.13 (R,S)-2-(N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl)lithium.....	197
7.2 Synthesevorschriften der neuen Verbindungen	198
7.2.1 1,6-Bis-[(R,S)-2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]dodecamethylhexasilan $\text{FcN}(\text{SiMe}_2)_6\text{FcN}$	198
7.2.2 (R,S)-2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl(4-fluorophenyl)silan (R,S)- $\text{FcNSiMe}_2\text{PhF}$	198
7.2.3 (R,S)-2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-bis(4-fluorophenyl)silan (R,S)- $\text{FcNSiMe}(\text{PhF})_2$	199
7.2.4 (R,S)-2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-tris(4-fluorophenyl)silan (R,S)- $\text{FcNSi}(\text{PhF})_3$	200
7.2.5 (R,S)-2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl(4-bromphenyl)silan (R,S)- $\text{FcNSiMe}_2\text{PhBr}_3$	201
7.2.6 (R,S)-1-[2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-6-(4-bromphenyl)- dodecamethylhexasilan (R,S)- $\text{FcN}(\text{SiMe}_2)_6\text{PhBr}$	202
7.2.7 (R,S)-2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-[4-(2,2-dicyanoethenyl)phenyl]- dimethylsilan (R,S)- $\text{FcNSiMe}_2\text{PhCH}=\text{C}(\text{CN})_2$	203
7.2.8 2,2-Dicyanophenylethen (Benzylidenmalononitril) $\text{PhCH}=\text{C}(\text{CN})_2$	204
7.3 Synthese der 1,2-N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Pikrate	204
7.3.1 Synthese des (R,S)- $\text{FcNSiMe}_2\text{PhBr}\cdot\text{Pic}$	204
7.3.2 Synthese des (R,S)- $\text{FcNSiMe}_2\text{PhF}\cdot\text{Pic}$	205
7.3.3 Synthese des (R,S)- $\text{FcNSiMe}(\text{PhF})_2\cdot\text{Pic}$	206
7.3.4 Synthese des (R,S)- $\text{FcNSiMe}_2\text{PhCHO}\cdot\text{Pic}$	207
7.3.5 Synthese des (R,S)- $\text{FcN}(\text{SiMe}_2)_6\text{PhBr}\cdot\text{Pic}$	208
7.3.6 Synthese des (R,S)- $\text{FcN}(\text{SiMe}_2)_6\text{PhCHO}\cdot\text{Pic}$	209
7.3.7 Synthese des $\text{FcN}(\text{SiMe}_2)_6\text{FcN}\cdot(\text{Pic})_2$	209

	Seite
7.4 Synthese der 1,2-N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Hydrochloride.....	210
7.4.1 Synthese des (R,S)-FcNSiMe ₂ PhBr·HCl·0.5·H ₂ O.....	210
7.4.2 Synthese des (R,S)-FcNSiMe ₂ PhF·HCl	211
7.4.3 Synthese des (R,S)-FcNSiMe(PhF) ₂ ·HCl.....	212
7.4.4 Synthese des (R,S)-FcN(SiMe ₂) ₆ PhBr·HCl.....	213
7.4.5 Synthese des (R,S)-FcN(SiMe ₂) ₆ PhCHO·HCl	214
7.5 Diastereomerensalzbildung.....	215
7.5.1 (R,S)-FcNSi(PhF) ₃ ·(L)-Tartrat	215
7.6 Synthese und Trennung der Aldehyde	215
7.6.1 Synthese des (R,S)-FcNSiMe ₂ PhCHO (24) (Methode a).....	215
7.6.2 Alternative Synthesen des (R,S)-FcNSiMe ₂ PhCHO (24) (Methode b) und c)	217
7.6.3 (R,S)-1-[2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-6-(4-formylphenyl)- dodecamethylhexasilan (R,S)-FcN(SiMe ₂) ₆ PhCHO	218
8 Anhang.....	220
8.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Indizes	220
8.2 Überblick der wichtigsten isolierten synthetisierten Verbindungen	223
8.3 Einkristallstrukturanalysedaten	227
8.4 Veröffentlichungen	239
8.5 Lebenslauf	241
8.6 Danksagung.....	242

1 Einleitung / Motivation / Problemstellung

Von generellem Interesse für Anwendungsmöglichkeiten in der Optoelektronik und Kommunikationstechnik (Informationsverarbeitung), als optische Schalter oder auch als Frequenzwandler sind Verbindungen, die interessante magnetische, elektrische bzw. nichtlineare optische Eigenschaften besitzen.^{[1],[2]} Die heute in großen Stückzahlen produzierten Bauelemente zur Signalverarbeitung und Telekommunikation sind weitestgehend noch auf der Basis von Halbleitern aufgebaut. Für die ständig wachsenden Ansprüche im Kommunikationszeitalter sind immer größere Datenmengen in immer kürzeren Zeiten zu verarbeiten. Durch eine rein optische Datenverarbeitung werden größere Bandbreiten, Informationsdichten und Schaltzeiten denkbar (optische Computer). Hierfür besteht ein Bedarf an geeigneten Materialien, die viele Eigenschaften in sich vereinen müssen, um für eine Anwendung in Betracht zu kommen.^[3]

Ziel dieser Arbeit war es, neue dipolare Verbindungen mit einer asymmetrischen Ladungsverteilung zu synthetisieren, die eine zentrale Organosilanspacereinheit, ein terminales Metallkomplexfragment sowie eine terminale organische Akzeptoreinheit enthalten. Die Verwendung von Metallkomplexfragmenten sowie von Organosilanspacereinheiten besitzt eine Reihe von Vorteilen gegenüber rein organisch aufgebauten NLO-Verbindungen,^[4] wie die gezielte Änderung der Oxidationsstufe des Metalls, die große Variationsbreite an Kombinationsmöglichkeiten von Metall und Ligandsystem, die Möglichkeit der Einführung eines Chiralitätszentrums durch das Metallatom oder das Ligandsystem, die Maßschneiderung von NLO-Molekülen durch die gezielte Einstellung der Koordinationssphäre sowie die Änderung von Energieniveaus der d-Orbitale des Metalls durch das verwendete Ligandsystem.^[4] Das Vorhandensein von energiearmen d-d-Übergängen im sichtbaren Bereich ist als Nachteil von metallkomplexfragmentsubstituierten Verbindungen zu nennen. Daraus resultiert die Notwendigkeit einer Optimierung hinsichtlich der Durchlässigkeit sowie der NLO-Aktivität. Dies schränkt die mögliche Anwendung als Material zur Frequenzverdopplung ein. Durch die

[1] N.J.Long, *Angew. Chem.* **107**, (1995), 37.

[2] D.J.Williams, *Angew. Chem. (Int. Ed. Engl.)* **96**, (1984), 637.

[3] B. J.Coe, *Chem. Eur. J.* **5**, (1999), No. 9, 2464.

[4] J.C.Calabrese, L.T.Cheng, J.C.Green, S.R.Marder, W.Tam, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, (1991), 7227.

Wahl von geeigneten Organosilanspacereinheiten im Unterschied zu rein organischen Spacer-einheiten sollte sich eine hohe Transparenz im sichtbaren Spektralbereich erzielen lassen.^{[1],[5]}

Die Schaffung von Materialien mit wohl definierten maßgeschneiderten Eigenschaften gehört zu einer der großen Herausforderungen an jeden präparativ arbeitenden Chemiker. Durch diese Grundlagenforschung werden Voraussetzungen zur Etablierung von neuartigen Materialien mit interessanten neuen Eigenschaften (elektrischen, spektroskopischen, nichtlinear-optischen, u.a.) geschaffen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Verbindungen synthetisiert und eingehend charakterisiert werden, welche möglichst eine große Variationsmöglichkeit zur Optimierung von Eigenschaften wie z.B. einer NLO-Aktivität besitzen. Hierzu soll als Donor ein Übergangsmetallfragment an eine zentrale Organosilanspacereinheit geknüpft werden, an welche sich terminal ein organisches Akzeptorfragment anschließt. Das zu diesem Zweck als Übergangsmetallfragment ausgewählte N,N-Dimethylaminomethylferrocen (FcNH) könnte eine größere Variationsmöglichkeit im Vergleich zu ähnlich substituierten Ferrocenen in die so strukturierten dipolaren Moleküle einbringen (s. Abb. 1).

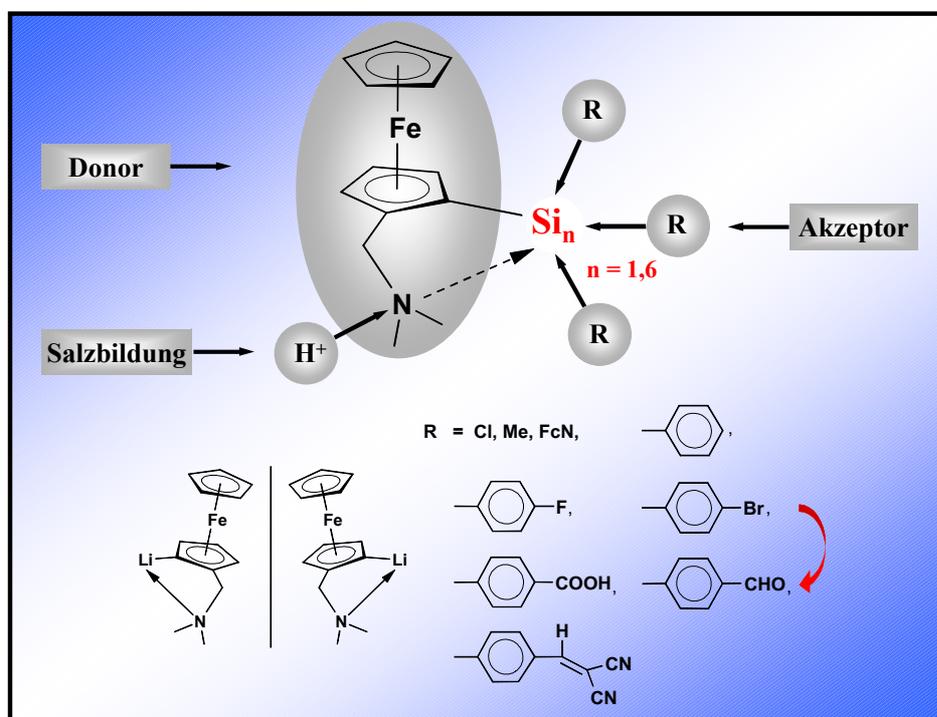


Abb. 1 Angestrebte dipolare Topologie der Zielverbindungen mit einer großen Variationsmöglichkeit zur Optimierung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen

[5] G.Mignani, A.Krämer, G.Puccetti, I.Ledoux, G.Soula, J.Zyss, R.Meyrueix, *Organometallics* **9**, (1990), 2640.

Unter Beibehaltung von Vorzügen wie Redoxstabilität, hohe Reaktivität gegenüber elektrophilen Substitutionen und einfache definierte Darstellung werden durch die zusätzlich vorhandene N,N-Dimethylaminomethylfunktion neue Eigenschaften wie z.B. die planare Chiralität (u.a.) beobachtet. Im Vergleich zum Ferrocen ergibt sich eine noch größere Vielzahl an Koordinationsmöglichkeiten des FcNH's, die sich durch eine Blockierung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom der N,N-Dimethylaminomethylfunktion und somit die Besetzung von vakanten Orbitalen am Siliciumatom unter Ausbildung von dativen Si-N-Bindungen (fünffach-Koordination) systematisch beeinflussen lassen. Somit sollten sich zielgerecht Eigenschaften solcher Verbindungen z.B. durch Salzbildung variieren und optimieren lassen (s. Abb. 1). Neben diesen Variationsmöglichkeiten („Schaltbarkeiten“) ist zusätzlich eine Substitution am Silicium sowie die Verlängerung der Organosilanspacereinheit in diesem System realisierbar.

Bei den Recherchen für diese Arbeit fiel auf, daß nur wenige Beispiele von N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Derivaten des Siliciums als Vertreter der Gruppe 14 im PSE, insbesondere von Oligosilylderivaten, bisher bekannt sind bzw. eingehender charakterisiert wurden.

Die gezielte Synthese und umfassende spektroskopische und strukturelle Charakterisierung solcher neuen dipolaren N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Derivate des Siliciums soll ein weiteres Ziel dieser Arbeit sein, um hier einen Beitrag zur Aufklärung von vorherrschenden Bindungs- und Strukturverhältnissen in derartig substituierten Verbindungen zu leisten. Insbesondere die Möglichkeit der Quarternierung der zusätzlich vorhandenen N,N-Dimethylaminomethylfunktion und die damit verbundene Aussicht auf Züchtung von festen kristallinen dipolaren N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Derivaten des Siliciums soll eingehend untersucht werden. Die so möglich werdende Charakterisierung der durch die Quarternierung in den festen Aggregatzustand überführbaren Verbindungen durch Einkristallstrukturanalyse setzt die Züchtung von Einkristallen der neuen Verbindungen voraus. Eingehend sollen in dieser Arbeit die vorherrschenden Bindungs- und Strukturverhältnisse (im Kristallverband) sowie Struktur / Eigenschaftsbeziehungen durch die Variation der Koordinationssphäre am Silicium (Akzeptor) bzw. der Organosilanspacereinheit (elektronische und spektroskopische Verhältnisse) der synthetisierten Verbindungen diskutiert und detailliert beschrieben und so bestehende Lücken auf diesem Gebiet geschlossen werden. Die wichtigsten in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen sind tabellarisch in Abschnitt 8.2 (S. 223) zusammengefaßt.

2 Literaturübersicht und theoretische Grundlagen

2.1 N,N-Dimethylaminomethylferrocene

2.1.1 Lithiierung des N,N-Dimethylaminomethylferrocens

Für nichtlinear-optische Phänomene ist der kristalline Zustand der günstigste, da hier die NLO-aktive Komponente am dichtesten gepackt vorliegt. Aus diesem Grund wurde im Gegensatz zu anderen Arbeiten^{[6],[7],[8],[9],[10]} als Metallkomplexfragment das N,N-Dimethylaminomethylferrocen gewählt. Sein großer Vorteil gegenüber dem Ferrocen besteht in der zusätzlichen Möglichkeit der Quarternierung der N,N-Dimethylaminomethylgruppe. Das N,N-Dimethylaminomethylferrocen FcNH ist durch eine Aminomethylierung (Mannich-Reaktion) des Ferrocens FcH herstellbar.^[11] Die Einführung eines zweiten Substituenten am substituierten Cyclopentadienylring ist verknüpft mit der Bildung von Stellungsisomeren (s. Abb. 2).^[12]

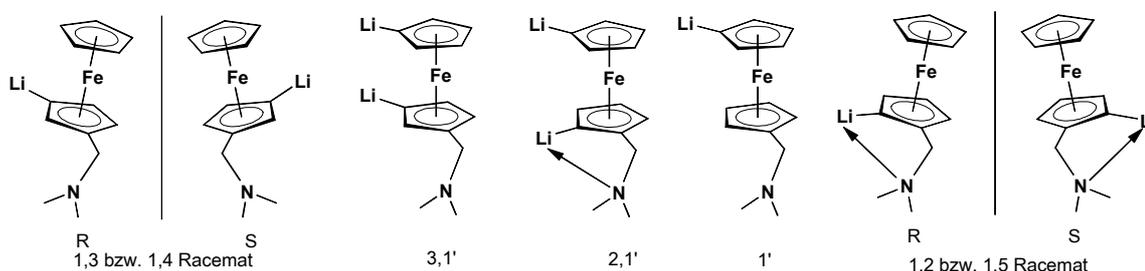


Abb. 2 Mögliche Stellungsisomere der Lithiierung von FcNH^[12]

Im Fall der Lithiierung des FcNH mit n-Butyllithium entsteht ein racemisches Gemisch aus dem planar chiralen extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen möhrenroten Feststoff (R,S)-2-(N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl)lithium FcNLi (s. Abb. 3).

[6] C.Grogger, H.Rautz, H.Stüger, *Monatshefte für Chemie* **132**, (2001), 453.

[7] C.Grogger, H.Siegl, H.Rautz, H.Stueger, „*Organosilicon Chem. IV, From Molecules to Materials*” (N.Auner, J.Weis, Eds.) Wiley-VCH, Weinheim (2000), 384-388.

[8] H.Rautz, H.Stüger, G.Kickelbick, C.Pietzsch, *J. Organomet. Chem.* **627**, (2001), 167.

[9] H.Rautz, *Dissertation*, Technische Universität Graz, 1999.

[10] H.K.Sharma, K.H.Pannell, I.Ledoux, J.Zyss, A.Ceccanti, P.Zanello, *Organometallics* **19**, (2000), 770.

[11] J.K.Lindsay, C.R.Hauser, *J. Org. Chem.* **22**, (1957), 355.

[12] K.Jacob, F.T.Edelmann, *J. prak. Chem.* **340**, (1998), 393.

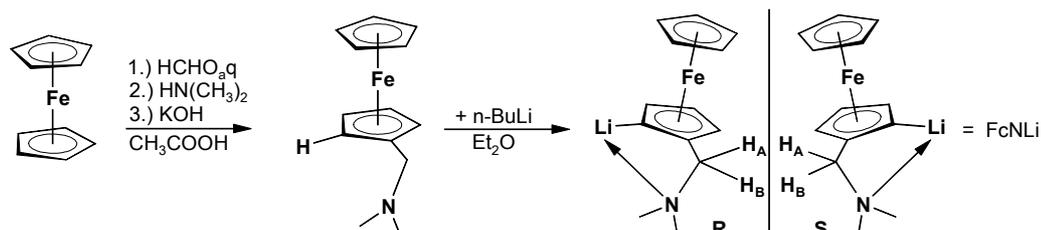


Abb. 3 Bildung des Racemats (R,S)-FcNLi

Die Bildung der anderen denkbaren Stellungsisomere (s. Abb. 2) wird aufgrund des dirigierenden Einflusses der N,N-Dimethylaminomethylgruppe während der Lithiierung nur in einem sehr geringen Ausmaß beobachtet. Die Selektivität der 1,2-Lithiierung des Ferrocens kann bis zu 98 % betragen.^{[12],[13],[14]} Durch die Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels (z.B. THF) bzw. durch Zugabe von Chelatliganden wie N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) läßt sich die Produktzusammensetzung zugunsten der Dilithiierung verschieben. Das so zugängliche FcNLi kann nun vielfältig analog zu Lithiumorganyle als Organylierungsmittel eingesetzt werden. Die sich dabei ausbildenden Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen sind hinsichtlich des Zerfallsweges über eine β -Wasserstoffeliminierung stabilisiert. Gleichzeitig bedingt der erhöhte Platzbedarf der N,N-Dimethylaminomethylgruppe sowie die mögliche Chelatligandwirkung auf vakante Orbitale des Zentralatoms einen Stabilisierungseffekt.^[12] Diese Gründe gestatten die Synthese einer Vielzahl von heterobimetallischen Organometallkomplexen mit Neben- und Hauptgruppenelementen.

2.1.2 Koordinationsvielfalt des FcN-Ligandensystems

Ähnlich zu der großen Vielfalt des CO-Liganden sind auch im Falle des FcN-Ligandensystems mehrere Koordinationsmöglichkeiten unterscheidbar (s. Abb. 4).^{[15],[16]} Die denkbar einfachste Variante ist die Koordination des Metalls mit dem α -ständigen Kohlenstoffatom des substituierten Cp-Rings über eine σ -Bindung ($\eta^1\text{-}\alpha\text{-C-ML}_n$; monohapto). Als exemplarische

[13] D.W.Slocum, B.W.Rockett, C.R.Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, (1965), 1241.

[14] M.D.Rausch, G.A.Moser, C.F.Meade, *J. Organomet. Chem.* **51**, (1973), 1.

[15] N.Seidel, K.Jacob, A.K.Fischer, C.Pietzsch, P.Zanello, M.Fontani, *Eur. J. Inorg. Chem.* **(1)**, (2001), 145.

[16] N.Seidel, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2001.

Beispiele für diese Koordination sind Verbindungen vom Typ $(\text{FcN})\text{C}_6\text{F}_6$ [17], $(\text{FcN})_2\text{SiCl}_2$ [18], $(\text{FcN})_2\text{SiMe}_2$ [18] und $(\text{FcN})\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\cdot\text{HCl}$ [19] zu nennen.

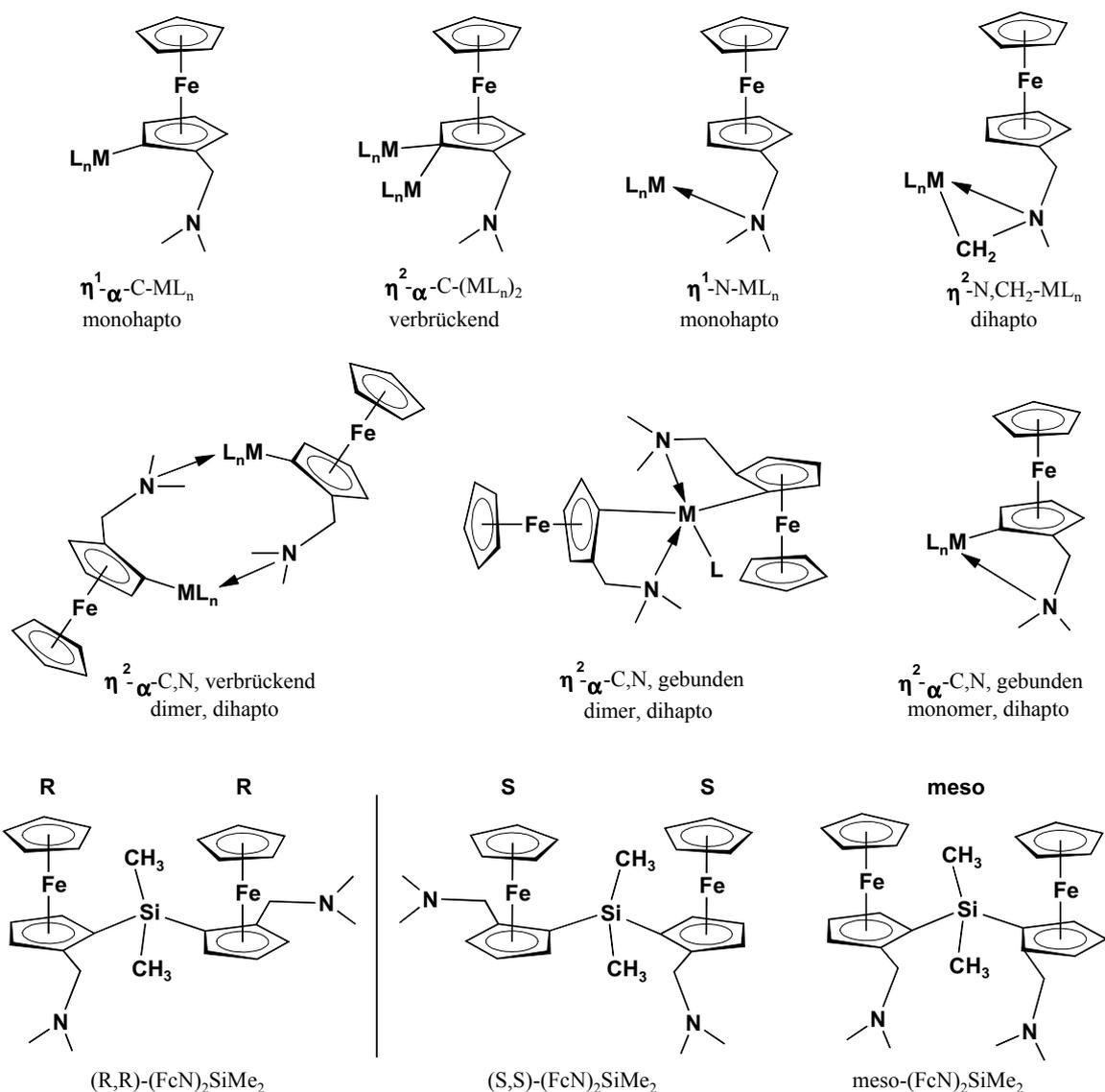


Abb. 4 Koordinationsmöglichkeiten des FcN-Liganden

Von Hecht wurden 1:1 Addukte des FcNH mit Me_3Al bzw. Me_2AlCl dargestellt. Hier wird das Zentralatom Aluminium durch die Donorwirkung des Stickstoffs koordiniert ($\text{L}_n\text{M}\leftarrow\eta^1\text{-N}$, 1:1 Addukt; monohapto). [20] Analoge Bindungsverhältnisse ($\text{FcNH}\rightarrow\text{M}(\text{CO})_5$ -

[17] P.A.Deck, M.J.Lane, J.L.Montgomery, C.Slebodnick, F.R.Fronczek, *Organometallics* **19**, (2000), 1013.

[18] W.Palitzsch, C.Pietzsch, M.Puttnat, K.Jacob, K.Merzweiler, P.Zanello, A.Cinquantini, M.Fontani, G.Roewer, *J. Organomet. Chem.* **587**, (1999), 9.

[19] W.Palitzsch, C.Pietzsch, K.Jacob, F.T.Edelmann, T.Gelbrich, V.Lorenz, M.Puttnat, G.Roewer, *J. Organomet. Chem.* **554**, (1998), 139.

[20] E.Hecht, *Z. anorg. allg. Chem.* **626**, (2000), 759.

Addukte) werden bei der thermischen Umsetzung der Hexacarbonyle des Molybdäns und Wolframs mit dem FcNH beobachtet. [21]

Im Gegensatz hierzu wird bei der Umsetzung von FcNH mit Pentacarbonyl(methyl)rhenium $\text{MeRe}(\text{CO})_5$ unter Kohlenmonoxid- und Methanabspaltung die Bildung eines $\eta^2\text{-}\alpha\text{-C,N}$ gebundenen (dihapto) Komplexes $[(\text{FcN})\text{Re}(\text{CO})_4]$ festgestellt. Bei der Umsetzung mit der homologen Pentacarbonyl(methyl)mangan-Verbindung $\text{MeMn}(\text{CO})_5$ werden ebenfalls - unter Bildung von $[2\text{-(Methylaminomethylenmethyl)ferrocenyl}]$ tetracarbonylmangan - Kohlenmonoxid und Methan abgespalten. Auch hier tritt eine dihaptsche Koordination des FcNH-Liganden auf ($\eta^2\text{-CH}_2\text{,N}$; dihapto). Dabei wird allerdings das Mangantetracarbonylfragment über das Stickstoffatom sowie ein Methylenkohlenstoffatom, welches aus einer der Methylgruppen der N,N-Dimethylaminomethylfunktion stammt, koordiniert. [22] Ebenso sind Donor-Akzeptor-Komplexe vom Typ $\text{HFcN}\rightarrow\text{BX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}$) beschrieben worden. [23]

Die Beteiligung sowohl des α -ständigen Kohlenstoffatoms des substituierten Cp-Rings als auch des Stickstoffdonatoratoms ermöglicht zum einen die Bildung eines 10-gliedrigen heterocyclischen Ringes (Dimerisierung; $\eta^2\text{-}\alpha\text{-C,N}$; verbrückend; dihapto) als auch einer monomer gebundenen Form ($\eta^2\text{-}\alpha\text{-C,N}$; gebunden; dihapto). Für die monomere Form ($\eta^2\text{-}\alpha\text{-C,N}$; gebunden; dihapto) sind ebenfalls Silane und andere Verbindungen hier exemplarisch aufgeführt: $(\text{FcN})\text{SiCl}_3$ [19], $(\text{FcN})\text{GeMe}_2\text{Cl}$ [20], $(\text{FcN})\text{SnMe}_2\text{Cl}$ [20], $(\text{FcN})\text{PdCl}(\text{DMSO})$ [24] und $(\text{FcN})\text{SnCl}_3$. [25] Für die dimere verbrückende Koordinationsmöglichkeit ($\eta^2\text{-}\alpha\text{-C,N}$; verbrückend; dihapto) wurden in der Literatur gleichermaßen Beispiele beschrieben: $[(\text{FcN})\text{GaMe}_2]_2$ [20], $[(\text{FcN})\text{HgCl}]_2$ [26] und $[(\text{FcN})\text{Au}]_2$. [27]

Weiterhin resultiert die Chance, daß das Metall verbrückend ($\eta^2\text{-}\alpha\text{-C}(\text{ML}_n)_2$) mit dem α -ständigen Kohlenstoffatom des substituierten Cp-Rings, wie zum Beispiel in $[(\text{FcN})\text{Cu}]_4$ [28]

[21] I.Pavlik, M.Pavlista, K.Jacob, C.Pietzsch, T.Lebli, J.Vinklerek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **Vol 65**, (2000), 23.

[22] S.S.Crawford, G.Firestein, H.D.Kaeszi, *J. Organomet. Chem.* **C57**, (1975), 91.

[23] F.Voigt, K.Jacob, N.Seidel, A.Fischer, C.Pietzsch, P.Zanello, *J. Prakt. Chem.* **342**, (2000), Nr. 7, 666.

[24] A.D.Ryabov, I.M.Panyashkina, G.M.Kazankov, V.A.Polyakov, L.G.Kuzmina, *J. Organomet. Chem.* **601**, (2000), 51.

[25] K.Jacob, N.Seidel, F.Voigt, A.Fischer, C.Pietzsch, J.Holecek, A.Lycka, M.Fontani, E. Grigiotti, P.Zanello, *J. Prakt. Chem.* **342**, (2000), Nr. 6, 574.

[26] N.Seidel, K.Jacob, A.K.Fischer, K.Merzweiler, C.Wagner, M.Fontani, P.Zanello, *J. Organomet. Chem.* **630** (2001), 149.

[27] K.Jacob, F.Voigt, K.Merzweiler, C. Pietzsch, *J. Organomet. Chem.* **545-546**, (1997), 421.

[28] A.N.Nesmeyanov, Yu.T.Struchkov, N.N.Sedova, V.G.Andrianov, Yu.V.Volgin, V.A.Sazonova, *J. Organomet. Chem.* **137**, (1977), 217.

und $[(\text{FcN})\text{Ag}]_4$ ^[29], verbunden ist. Wie von Jacob et al. gezeigt wurde, können auch mehrere Koordinationsmöglichkeiten in einer Verbindung gleichzeitig vorliegen (z.B. $(\text{FcN})_3\text{Ti}$).^[30] Befindet sich mehr als ein FcN-Ligand in einem Molekül (z.B. meso-rac- $(\text{FcN})_2\text{SiMe}_2$ ^[18], meso-rac- $(\text{FcN})_2\text{Hg}$ ^[26], meso-rac- $(\text{FcN})_2\text{Pb}$ ^[31] und $(\text{FcN})_2(\text{C}_6\text{F}_4)$ ^[17]), sind aufgrund der vorhandenen planaren Chiralität Diastereomere zu beobachten (Abb. 4). Diese besitzen im Gegensatz zu Racematen (FcNLi) unterschiedliche Eigenschaften. Durch fraktionierte Kristallisation läßt sich in einigen Fällen aufgrund der jetzt auftretenden unterschiedlichen Eigenschaften eine Abtrennung der Meso-Form erreichen.^[18]

2.1.3 Spektroskopie und Symmetrieeigenschaften der 1,2-disubstituierten Ferrocen-Derivate

Für asymmetrische Verbindungen, wie das FcNLi , werden der Begriff der Ferrocenasymmetrie und als übergeordneter Begriff der Ausdruck der planaren Chiralität bzw. der planaren Asymmetrie verwendet.^{[32],[33]} Die Auswirkungen dieser planaren Chiralität kann man sehr deutlich bei der Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren solcher 1,2-substituierten FcN-Verbindungen beobachten. Die planare Chiralität führt zu einer Nichtäquivalenz der Methylenprotonen H_A und H_B (s. Abb. 3). Die Methylenprotonen können durch keine auf das gesamte Molekül anwendbare Symmetrieoperation ineinander überführt werden. Man bezeichnet solche Wasserstoffatome als diastereotop. Im ^1H -NMR-Spektrum ist somit für jedes Methylenproton ein getrenntes Dublett, auch AB-System genannt, zu beobachten. Das Dublett ist durch eine geminale $^2\text{J}(\text{H}, \text{H})$ -Kopplung gekennzeichnet. Geminale $^2\text{J}(\text{H}, \text{H})$ -Kopplungskonstanten können Werte zwischen -23 Hz bis +43 Hz aufweisen.^[34] Diese sind praktisch unabhängig vom äußeren Magnetfeld. Der Betrag der Kopplungskonstante ist vom Hybridisierungszustand des Kohlenstoffatoms, der Elektronegativität der jeweiligen Substituenten sowie vom Vorhandensein benachbarter Mehrfachbindungen abhängig.

[29] A.N.Nesmeyanov, N.N.Sedova, Yu.T.Struchkov, V.G.Andrianov, E.N.Stakheeva, V.A.Sazonova, *J. Organomet. Chem.* **153**, (1978), 115.

[30] K.Jacob, J.Scholz, C.Pietzsch, F.T.Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **501**, (1995), 71.

[31] N.Seidel, K.Jacob, A.A.H. van der Zeijden, H.Menge, K.Merzweiler, C.Wagner, *Organometallics* **19**, (2000), 1438.

[32] K.Schlögl, M.Fried, *Monatsh. Chem.* **95**, (1964), 558.

[33] K.Schlögl, M.Fried, *Monatsh. Chem.* **95**, (1964), 576.

[34] M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh, „*Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*“, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1991), 4. überarbeitete Auflage.

Wird nun die N,N-Dimethylaminomethylgruppe in Folge einer Salzbildung quarterniert, können diese Dubletts in Quartetts aufgespalten werden. Die sich überlagernde vicinale $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ -Kopplung hat in den meisten Fällen ein positives Vorzeichen und liegt zwischen 0 Hz und 20 Hz.^[34] Diese Kopplung ist von Substituenteneinflüssen (Elektronegativität) sowie von der Molekülgeometrie, z.B. dem Bindungswinkel α , dem Torsionswinkel Φ und dem Bindungsabstand d , abhängig.

In Abb. 5 beschreibt die Karplus-Kurve den Wert von $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ in Abhängigkeit vom Torsionswinkel Φ . Daraus ist zu entnehmen, daß Protonen, die sich in syn-ecliptischer ($\Phi = 0^\circ$) bzw. in anti-gestaffelter ($\Phi = 180^\circ$) Konformation befinden, größere vicinale Kopplungskonstanten besitzen als solche, die sich in partiell-ecliptisch bzw. gauch Konformation befinden. Für offenkettige, um die C-C Bindung drehbare Verbindungen ist eine zeitlich gemittelte und gewichtete Kopplungskonstante bestimmbar. Ist aber die freie Drehbarkeit um die C-C Bindung nicht möglich, wie z.B. in Aromaten und Cycloalkanen, läßt sich die axiale und äquatoriale Position unterscheiden. Des weiteren wird die $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante mit zunehmenden Bindungsabstand d und wachsenden Bindungswinkel α kleiner.

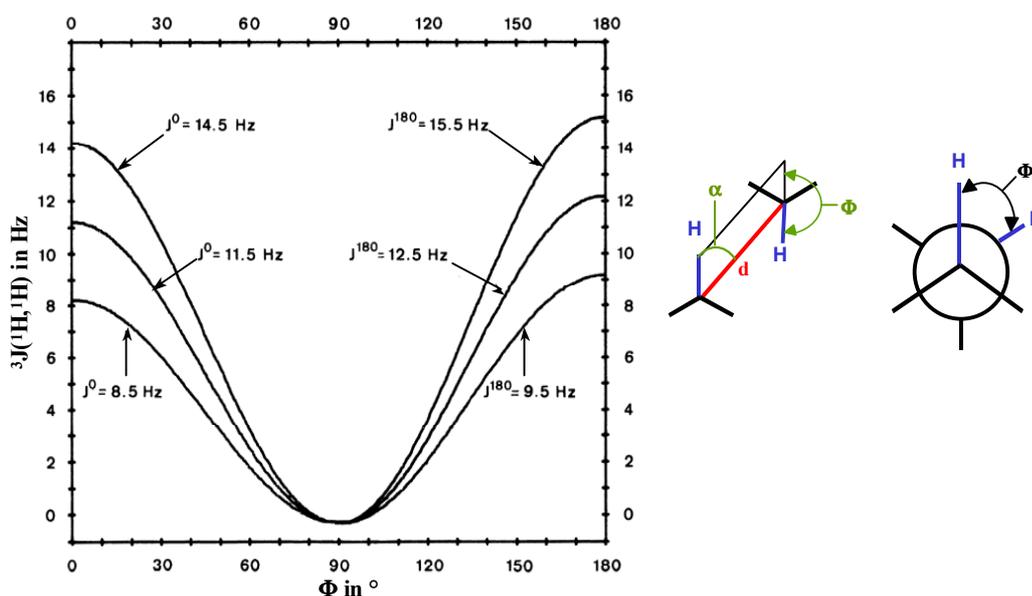


Abb. 5 Qualitative Abschätzung der Abhängigkeit der vicinalen $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante vom Torsionswinkel Φ (Karplus-Kurve)^[35] (der von den Kurven eingeschlossene Bereich beinhaltet mögliche Werte der $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante)

[35] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, „*Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*“, 3. Aufl., 1. korr. Nachdruck, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1990).

2.2 Anwendung des N,N-Dimethylaminomethylferrocens und seiner Derivate in der Synthese optisch aktiver Verbindungen sowie in der asymmetrischen Synthese

2.2.1 Chirale Ferrocenyl-Liganden

Übergangsmetalle, welche planar chirale Ferrocenyl-Liganden bzw. FcN-Derivate beinhalten, sind als potentielle Katalysatoren für katalysierte asymmetrische Reaktionen von Interesse. Einige davon werden erfolgreich in der homogenen asymmetrischen Übergangsmetallkatalyse eingesetzt (z.B. bei der Rhodium-katalysierten Hydroborierung, bei der Nickel- bzw. Palladium-katalysierten C-C-Bindungsknüpfungsreaktion).^{[36],[37],[38]} Die dafür infrage kommenden chiralen Ferrocene können teilweise als FcN-Derivate betrachtet werden. Sehr oft handelt es sich um Ferrocenyldiphosphin-Liganden, aber auch bidentate Liganden mit der Donatoratomkombination P,N sind in diesen asymmetrischen Liganden vorhanden (s. Abb. 6).

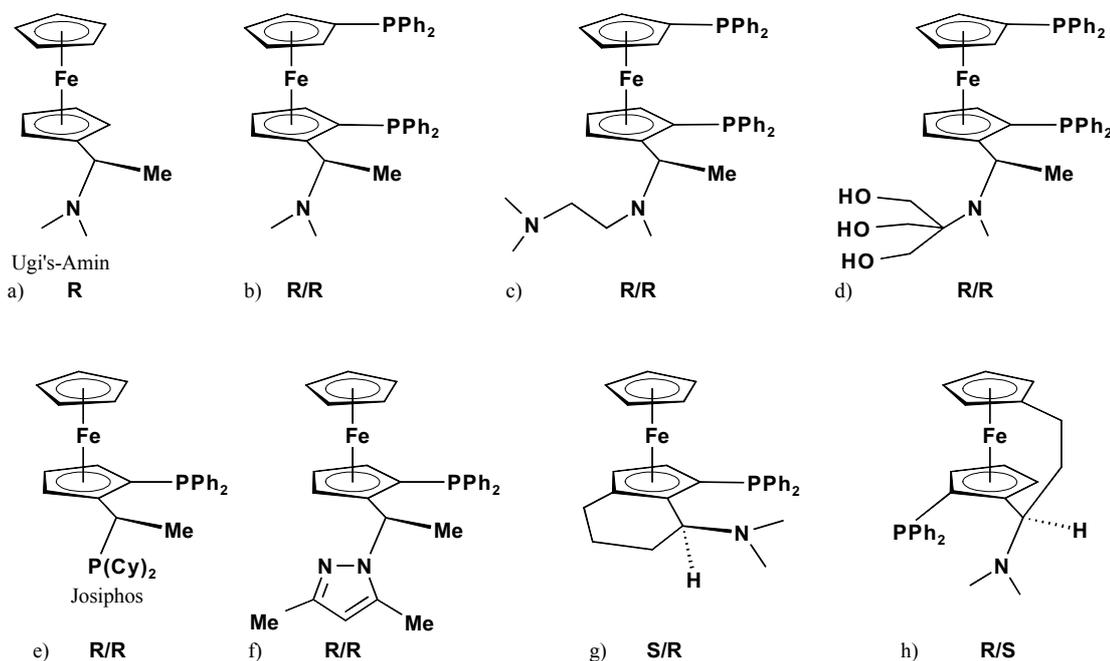


Abb. 6 Chirale Ferrocenyl-Liganden für die asymmetrische Synthese^{[36],[39]}

[36] A.Togni, R.L.Halterman, „*Metallocenes Synthesis Reactivity Application Vol 1*“, WILEY-VCH, Weinheim (2000), 685.

[37] A.Togni, *Angew. Chem.* **108**, (1996), 1581.

[38] A.Togni, C.Breutel, A.Schnyder, F.Spindler, H.Landert, A.Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, (1994), 4062.

Viele dieser Liganden enthalten in 1,1'-Stellung am Ferrocenylfragment zwei identische Diphenylphosphinfragmente. Der auch als „Josiphos“ bezeichnete Ligand (s. Abb. 6 e) zeichnet sich in vielen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen durch seine hohe Enantioselektivität aus, welche auf die sterisch und elektronisch unterschiedlichen Phosphinliganden zurückzuführen ist. Ein Nachteil bei der Verwendung des „Ugi-Amins“ (s. Abb. 6 a) in der Synthese der Liganden besteht in dem Problem der selektiven Aktivierung des unsubstituierten Cp-Rings, da eine Metallierung bzw. elektrophile Substitution bevorzugt am substituierten Cp-Ring eintritt. Als Konsequenz ist die Einführung zweier identischer Diphenylphosphinderivate in 1,1'-Stellung bei einer Eintopf-Synthese zu nennen. Um diesen Nachteil zu vermeiden, ist es notwendig, schon von optisch aktiven Cp-Synthonen auszugehen und diese mit den passenden Fe (II)-Precursoren umzusetzen.^[39]

[39] H.C.L.Abbenhuis, U.Burckhardt, V.Gramlich, A.Togni, A.Albinati, B.Müller, *Organometallics* **13**, (1994), 4481.

2.2.2 Synthese chiraler Ferrocenyl-Liganden

Eine Schlüsselfunktion bei der Synthese chiraler Verbindungen nimmt das „Ugi-Amin“ ein (s. Abb. 6 a).^[40] Dieses tertiäre Amin ist, ausgehend vom Ferrocen, durch aufwendige mehrstufige Synthesen darstellbar. Einfacher kann es durch eine Eintopfsynthese nach R.Herrmann et al. synthetisiert werden (s. Abb. 7).^[41] Durch konventionelle Methoden der Diastereomerenanzbildung ist man in der Lage, die Antipoden durch Tartratbildung aufzutrennen. Dies ist eines der seltenen Fälle, in denen es möglich ist, beide Antipoden in hohen Ausbeuten zu trennen.^[42]

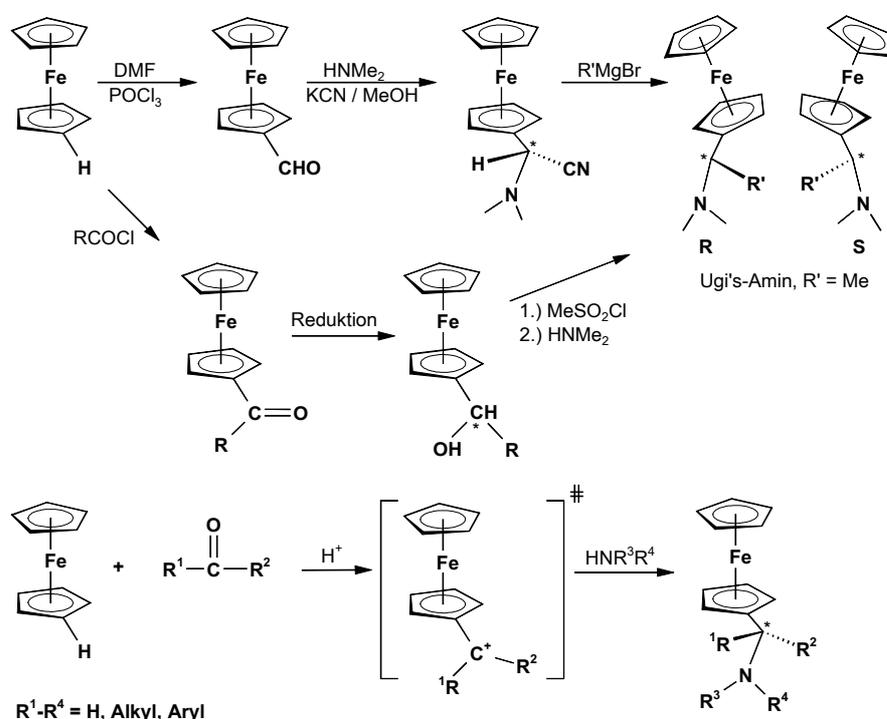


Abb. 7 Darstellung des N,N-Dimethylaminoethylferrocens „Ugi's-Amin“

Bei der Lithiierung des N,N-Dimethylaminoethylferrocens (FcCH(Me)NMe₂ „Ugi's-Amin“) mit n-BuLi wird ebenfalls vorwiegend eine Ortholithiierung beobachtet. Durch das Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Edukt tritt eine asymmetrische Induktion auf. Die vorherrschende Ortholithiierung läuft zu 96 % in der gegenüberliegenden Seite in bezug auf die terminale C-Methylgruppe der Dimethylaminoethyl-Seitenkette ab

[40] G.Eberle, I.Lagerlund, I.Ugi, R.Urban, *Tetrahedron* **Vol.34**, (1978), 977.

[41] R. Herrmann, I. Ugi, *Angew. Chem.* **91**, (1979), 1023; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, (1979) 956.

[42] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, (1970), 5389.

(s. Abb. 8).^{[42],[43]} Dieses durch konfigurations-korrelierende Lithiierung herstellbare chirale Lithiumorganyl kann analog zum FcNLi mit einer Vielzahl von Elektrophilen umgesetzt werden.

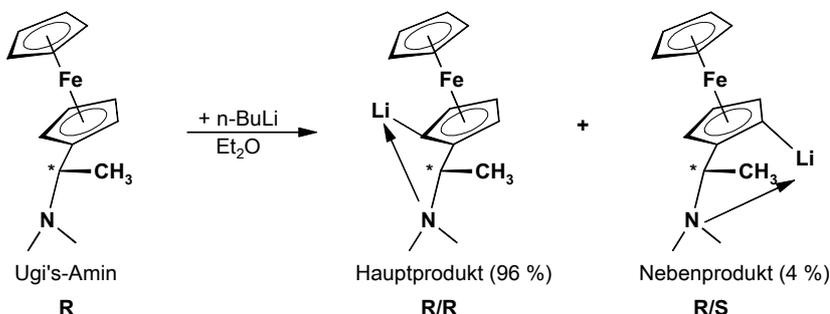


Abb. 8 Lithiierung des (R)-1-N,N-Dimethylaminoethylferrocens FcCH(Me)NMe₂

Gleichermaßen tritt eine asymmetrische Induktion bei der Metallierungsreaktion von FcNH mit Na₂PdCl₄ in Gegenwart von Salzen optisch aktiver Säuren in Erscheinung. Sie ist vom Kation des Salzes unabhängig, wird aber auch stark vom pH-Wert beeinflusst. Bei zu hohen pH-Werten kommt es zur Bildung eines (FcN)₂PdCl₂-Komplexes. Die größte asymmetrische Induktion mit einem Enantiomerenüberschuß von 78,8 % bei einem pH-Wert von 7.95 wurde für N-Acetylvalin beobachtet (s. Abb. 9).^[44]

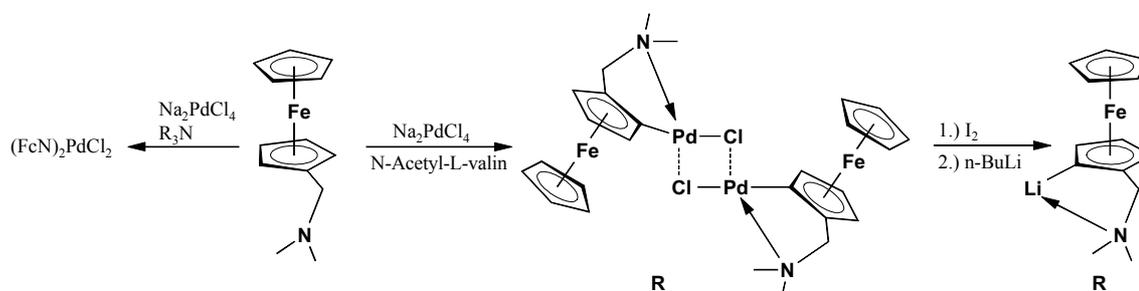


Abb. 9 Cyclometallierung des FcN zum optisch aktiven [(FcN)PdCl]₂ bzw. (R)-FcN^[44]

Die so in hohen Enantiomerenreinheiten herstellbaren ortho-lithiierten 1,2-substituierten FcN-Derivate können zur Trennung von Racematen über eine Diastereomerenbildung benutzt werden. Hierzu werden zum Beispiel die (R)-bzw. (S)-konfigurierten lithiierten Ferrocene mit einem racemischen Keton umgesetzt. Hauptmerkmal dieser nucleophilen Addition ist die hohe Diastereoselektivität, da in diesem Beispiel nur zwei der möglichen vier Isomeren mit moderaten Enantiomerenüberschüssen zwischen 65 - 70 % gebildet werden (s. Abb. 10 a).^[45]

[43] L.F. Batelle, R. Bau, G.W. Gokel, R.T. Oyakawa, I.K. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, (1973), 482.

[44] V.I.Sokolov, L.L.Troitskaya, O.A.Reutov, *J. Organomet. Chem.* **182**, (1979), 537.

[45] B.Malezieux, M.Grusselle, L.Troitskaya, V.Sokolov, *Tetrahedron: Asymmetry* **9**, (1998), 259.

Die Kontrolle der Chiralität erfolgt hier über die klassische asymmetrische Cyclopallation des FcNH (s. Abb. 9).

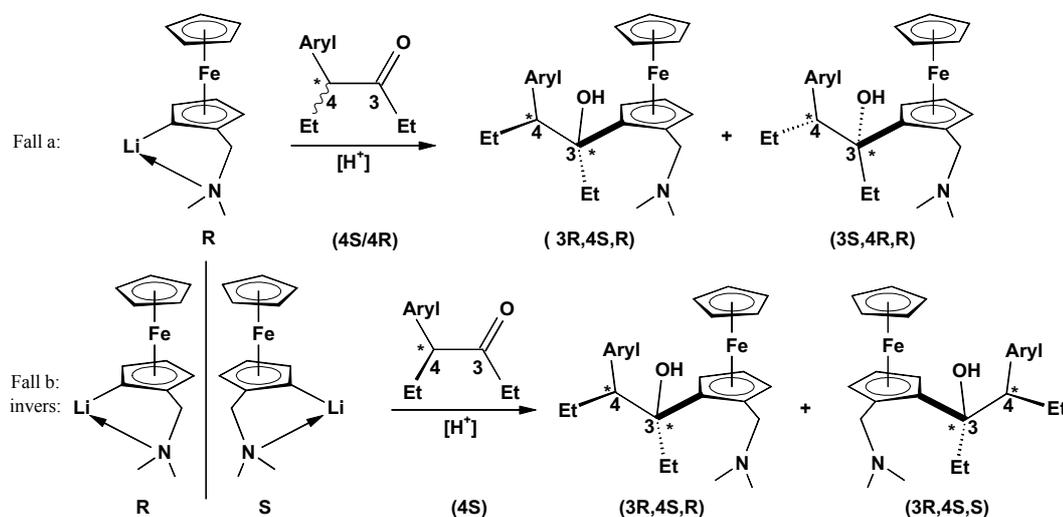


Abb. 10 Racemattrennung durch Diastereomerenbildung^[45]

Hinsichtlich einer inversen Synthesestrategie wird ein racemisches Gemisch von (R,S)-FcNLi mit dem enantiomeren reinen Keton umgesetzt. Die sich anschließende saure Hydrolyse ermöglicht die Darstellung tri- und tetrasubstituierter Olefine. Die Geometrie (Z oder E) wird nur durch die relative Konformation im 2-(N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl)alkohol bestimmt. Ein weiterer Vorteil der inversen Darstellungsmethode ist die Möglichkeit der Zurückgewinnung des enantiomeren reinen Ketons, da bei der sauren Aufarbeitung keine Racemisierung beobachtet wurde.^[45] Eine völlig neue Methode zur Darstellung von planar-chiralen Ferrocenen wurde von Tsukazaki^[46] et al. beschrieben. Der Vorteil dieser Methode ist, daß man planar-chirale Ferrocene in hoher Stereoselektivität herstellen kann, ohne vorher eine dirigierende Gruppe einzuführen (s. Abb. 11).^[37]

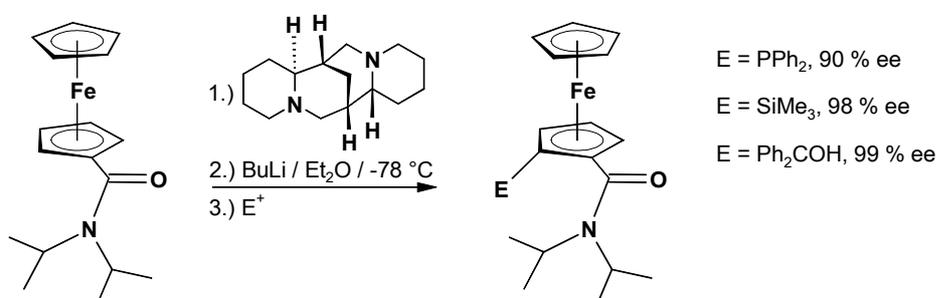


Abb. 11 Spartein-extern vermittelte enantioselective Ortholithierung^[37]

^[46] M.Tsukazaki, M.Tinkl, A.Roglans, B.J.Chapell, N.J.Taylor, V.Snieckus, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, (1996), 685.

2.2.3 Einsatz von Ferrocen-Derivaten in der asymmetrisch induzierten Peptidsynthese

Potentielle Anwendungsmöglichkeiten chiraler Ferrocene liegen in der asymmetrisch induzierten Peptidsynthese mittels Vierkomponentenkondensation. Die wichtigsten Vorteile der Vierkomponentenkondensation gegenüber der herkömmlichen Peptidsynthese bestehen in folgenden Punkten:^[47]

- Verzicht auf eine Aktivierung der Carbonylfunktion (geringere Racemisierungsgefahr)
- Verringerung an Reaktionsschritten durch weniger Schutzgruppen
- Möglichkeit des Einbaus unnatürlicher bzw. isotopenmarkierter Aminosäuren
- hohe Stereoselektivität
- einfache Abtrennung und Wiedergewinnung der chiralen Komponente

In diesem Zusammenhang ist das primäre Amin 1-Ferrocenyl-2-methyl-1-propylamin ein wirksames chirales Reagens und zeichnet sich durch eine hohe Stereoselektivität in der asymmetrisch induzierten Peptidsynthese aus.^[40] Entscheidend für die Synthese von Aminosäuren ist, daß die Synthese unter hohen Gesamtausbeuten verläuft und daß während der gesamten Reaktionssequenz keine Racemisierung eintritt. Hierbei kommt dem Amin eine entscheidende Rolle zu. Dieses muß chiral sein und eine starke asymmetrisch induzierende Wirkung besitzen. Auch sollte das chirale Amin unter schonenden Bedingungen abspaltbar und wiedergewinnbar sein (s. Abb. 12).^[48]

Wie in Abb. 12 ersichtlich, entsteht aus einem chiralen primären Amin und einer Carbonylverbindung eine Azomethinverbindung, welche mit der Carbonsäurekomponente und der Isocyanidkomponente umgesetzt wird. Durch den induzierenden Einfluß des chiralenamins verläuft die Synthese stereoselektiv, daß heißt die diastereomeren Peptidderivate entstehen in ungleichen Mengen. Ein besonders hoher präparativer Aufwand ist notwendig, um das eingesetzte primäre Amin in seine Enantiomere zu spalten. Lediglich im Falle desamins (R = Me und t-Bu) gelang eine Enantiomerentrennung durch Diastereomerensalzbildung mit Weinsäure.

[47] R. Herrmann, G. Hübener, F. Siglmüller, I. Ugi, *Liebigs Ann. Chem.*, (1986), 251.

[48] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *Angew. Chem.* **82**, (1970), 360; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9**, (1970), 371.

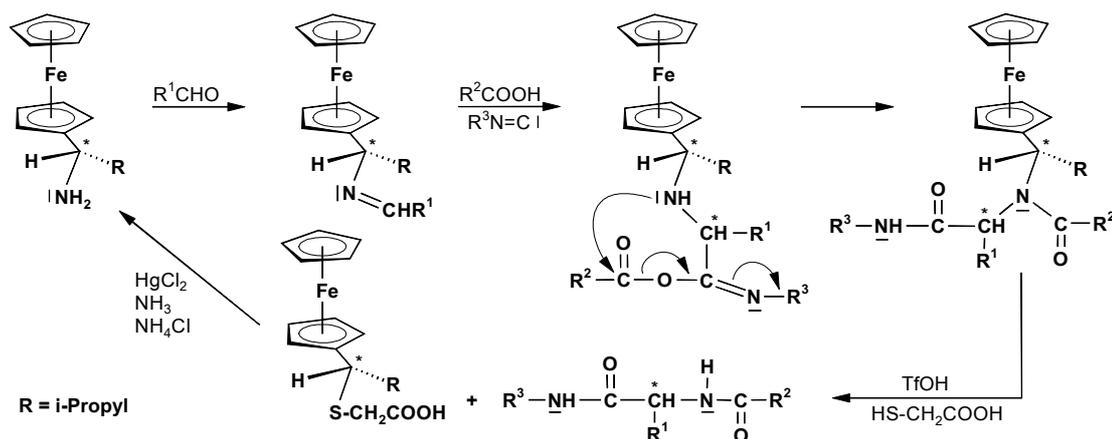


Abb. 12 Asymmetrisch induzierte Peptidsynthesen mittels Vierkomponentenkondensation^[47]

Ein alternativer Weg der Trennung besteht in der Überführung der primären Amine in tertiäre Amine. Nach erfolgter Trennung werden diese wieder in die primären Amine überführt, was nicht immer problemlos verläuft.^[47]

2.2.4 Ferrocene als molekulare Schalter bzw. Redoxsensoren

Ein weiteres potentiell Einsatzgebiet von FcN-Derivaten liegt im Bereich der molekularen Schalter bzw. molekularer Motoren. Dabei handelt es sich um kleine Moleküle, die auf molekularer Ebene typische Eigenschaften aufweisen, wie z.B. an- bzw. abschalten bestimmter Eigenschaften (Schalter) oder die Umwandlung chemischer Energie in mechanische Arbeit (Motor).

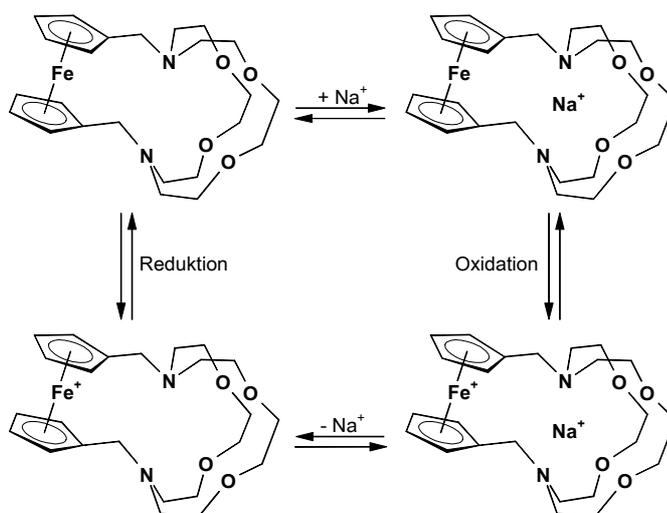


Abb. 13 FcN-Derivat als molekularer Redoxschalter mit Komplexierungseigenschaften^[49]

Die chemische Verknüpfung von Ferrocenen mit einem reversiblen kontrollierbaren Redoxverhalten sowie von Kronenethern mit Ligandqualitäten gegenüber Alkalimetallionen führt zu dergleichen interessanten Eigenschaften. Das reversible Verhalten des Ferrocen / Ferrocenium-Redoxpaares sowie die Fähigkeit der Bildung von sehr stabilen Kronenethern-Metallionen-Komplexen sind damit in einem Molekül vereinigt (s. Abb. 13). Ein derartiges Ferrocenkronenethermolekül kann als ein molekularer Schalter angesehen werden. Die Elektronenpaardonatorfähigkeit des Moleküls gegenüber Alkalimetallionen läßt sich signifikant durch eine Oxidation des Ferrocens erniedrigen („ausgeschaltet“). Somit wird die Komplexstabilitätskonstante sehr stark abgesenkt. Eine sich anschließende Reduktion des Ferroceniums führt zu einer Erhöhung („eingeschaltet“) der Komplexierungsfähigkeit des Moleküls (s. Abb. 13).^[49] Auch bei diesen Verbindungen besteht die Möglichkeit einer Protonierung am Stickstoffdonatoratom. Hierbei werden mindestens vier verschiedene mono- und diprotonierte Produkte gebildet (s. Abb. 14).

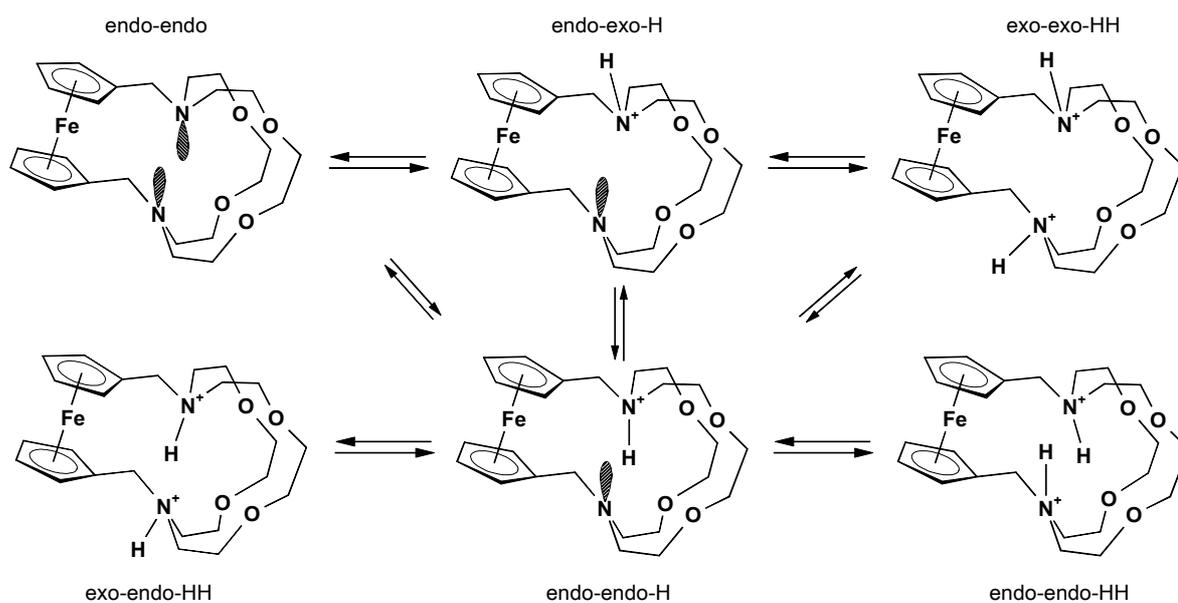


Abb. 14 Gleichgewichte möglicher Isomere der protonierten Verbindungen^[49]

Ferrocenderivate können nicht nur für Kationen, sondern auch für Anionen und neutrale Verbindungen als Sensormaterial verwendet werden.^[50] Die Umsetzung des lithiierten Ugi-Amins mit Borsäuretripropylester bzw. Borsäuretriisopropylester führt zu chiralen Ferrocenylborsäure-Derivaten.

[49] H.Plenio, H. El-Desoky, J.Heinze, *Chem. Ber.* **126**, (1993), 2403.

[50] A.Salmon, *Dissertation*, Universität Bielefeld, 2001.

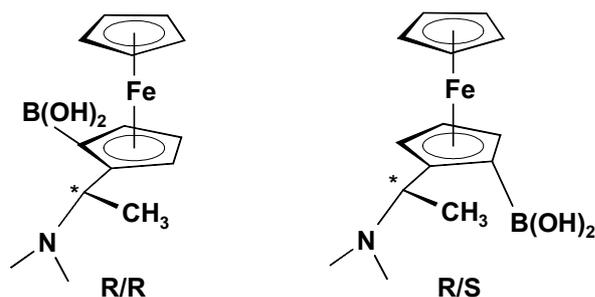


Abb. 15 Ferrocen-Derivate als Sensoren für neutrale Verbindungen^[50]

Die Stereoisomere besitzen eine unterschiedliche Affinität zu einzelnen linearen nicht cyclischen Sacchariden, aber nicht zu cyclischen Sacchariden. Die größte Enantiomerelektivität wurde für das Sorbitol beobachtet. Die unterschiedliche Affinität des L-Sorbitols bzw. D-Sorbitols zu den Stereoisomeren des Ugi-Amins kann an der Verschiebung des Halbstufenpotentials des Redoxpaares Fc / Fc^+ detektiert werden (s. Abb. 15).^{[51],[52]}

[51] A.Ori, S.Shinkai, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, (1995), 1771.

[52] H.Yamamoto, A.Ori, K.Ueda, C.Dusemund, S.Shinkai, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, (1996), 407.

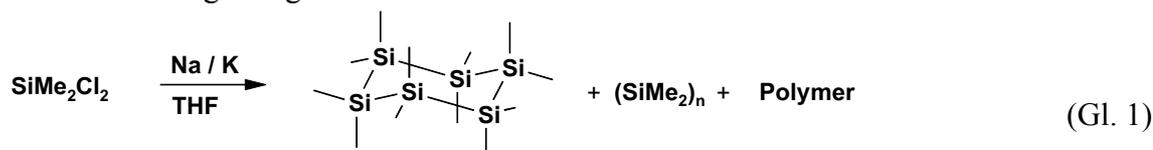
2.3 Permethylierte lineare Silane als Spacereinheit zwischen Donor- und Akzeptorgruppe

2.3.1 Synthese linearer Hexasilane $R_1(SiMe_2)_6R_2$

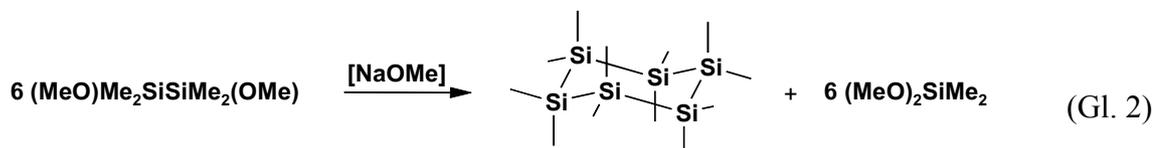
2.3.1.1 Dodecamethylcyclohexasilan (cyclo-Hexasilan)

Zur Synthese von α,ω -substituierten permethylierten linearen Hexasilanen geht man von der Schlüsselsubstanz Dodecamethylcyclohexasilan (cyclo-Hexasilan) dem am meisten untersuchten permethylierten Cyclosilan aus.^[53] Die wichtigsten Synthesemethoden zur Herstellung vom Dodecamethylcyclohexasilan sind folgend kurz vorgestellt:

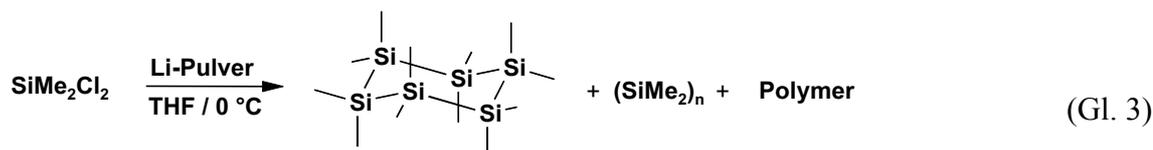
- a) Wurtz-analoge dehalogenierende Kopplung von Dimethyldichlorsilan mit Kalium / Natrium-Legierung^{[54],[55]}



- b) Umwandlung des 1,2-Dimethoxytetramethyldisilans in Gegenwart von katalytisch wirkenden kleinen Mengen an Natriummethanolat^[56]



- c) Wurtz-analoge dehalogenierende Kopplung von Dimethyldichlorsilan mit Lithiumpulver ohne Katalysator^{[57],[58]} bzw. mit katalytisch aktiven Mengen an 1,1,1-Trimethyltriphenyldisilan^{[59],[60]}



[53] E.Hengge, R.Janoschek, *Chem. Rev.* **95**, (1995), 1495.

[54] E.Carbery, R.West, *J. Am. Chem. Soc.*, (1969), 5440.

[55] L.F.Brough, K.Matsumura, R.West, *Angew. Chem.* **91**, Nr. **12**, (1979), 1022.

[56] H.Watanabe, K. Higuchi, M.Kobayashi, T.Kitahara, Y.Nagai, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, (1977), 704.

[57] M.Laguette, J.Dunogues, R.Calas, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, (1978), 272.

[58] B.J.Helmer, R.West, *J. Organomet. Chem.* **236**, (1982), 21.

[59] H.Gilman, R.A.Tomasi, *J. Am. Chem. Soc.*, (1963), 1651.

[60] S.-M.Chen, A.Katti, T.A.Blinka, R.West, *Synthesis*, (1985), 684.

Im Falle der Standardsynthesemethode a) werden als Hauptprodukt in Ausbeuten zwischen 40 - 50 % das Dodecamethylcyclohexasilan neben dem Cyclopentasilan (3 - 10 %) und in geringen Prozenten weitere mittlere und größere Silanringe erhalten (Gl. 1). Die größeren Ringe werden nur beobachtet, wenn das Edukt sehr langsam zur Na / K-Legierung in siedendes THF getropft wird. Von den sich bildenden Silanringen ist das Dodecamethylcyclohexasilan das stabilste. Bei zu langen Reaktionszeiten und zu hohen Temperaturen zersetzen sich die cyclischen Strukturen.

Der Vorteil der zweiten Synthesemethode nach b) besteht darin, daß hier unter „milden“ Reaktionsbedingungen und bei Raumtemperatur gearbeitet werden kann (Gl. 2). Die Ausbeuten an cyclo-Hexasilan liegen bei ca. 60 % neben geringen Mengen an cyclo-(SiMe₂)₅ und cyclo-(SiMe₂)₇ bei einer Reaktionszeit von vier Stunden. Der größte Anteil an cyclo-(SiMe₂)₅ wird nach einer Reaktionszeit von einer Stunde beobachtet. Die Untersuchung des Reaktionsmechanismus zeigte, daß es im ersten Schritt zur Bildung eines α,ω -Dimethoxypolydimethylsilans kommt.^[61] Eine Si-Si-Bindungsspaltung ist durch den Katalysator (NaOMe) realisierbar, was zu einer Bildung eines Polysilylanions (MeO(SiMe₂)_nSiMe₂⁻Na⁺) führt. Eine ebenfalls denkbare Si-C-Bindungsspaltung sollte nur bei starken Nucleophilen und in den entsprechenden polaren, aprotischen Lösungsmitteln (HMPA) möglich sein. Im sich anschließenden Reaktionsschritt können sich durch eine intramolekulare nukleophile Substitution die cyclischen Polysilane unter Regenerierung des Katalysators bilden.^[53] Das 1,2-Dichlortetramethyldisilan muß aber erst aus der „Disilan-Fraktion“ gewonnen und mit Methanol zum 1,2-Dimethoxytetramethyldisilan umgesetzt werden.

Die Synthesemethode c) ist mit Ausbeuten zwischen 80 - 99 % die schnellste und labortechnisch praktikabelste Methode. Außerdem kann bei der Einhaltung der Reaktionstemperatur von 0 °C und einer Reaktionszeit von sechs Stunden auf eine Verwendung eines Katalysators wie Triphenylsilyllithium, welcher sich unter den Reaktionsbedingungen aus dem 1,1,1-Trimethyltriphenyldisilan bildet, verzichtet werden (Gl. 3). Die Verwendung von Ultraschall kann zu einer weiteren Steigerung der Ausbeute führen. Als Nachteil ist die Verwendung des relativ teuren Lithiumpulvers zu werten.

[61] H.Watanabe, K.Higuchi, T.Goto, T.Muraoka, J. Inose, M.Kageyama, Y.Iizuka, M.Nozaki, Y.Nagai, *J. Organomet. Chem.* **218**, (1981), 27.

sche Beispiele wären Acetylenbrücken^[67], Polyene^{[68],[69]}, Azomethingruppen^[70], Cumulene^[71], p-Phenylene^[72], Polyphenylenvinylene^[73], Heteroarene^{[74],[75],[76]} und 4,4'-Biphenyle^[77] zu nennen (s. Abb. 16).

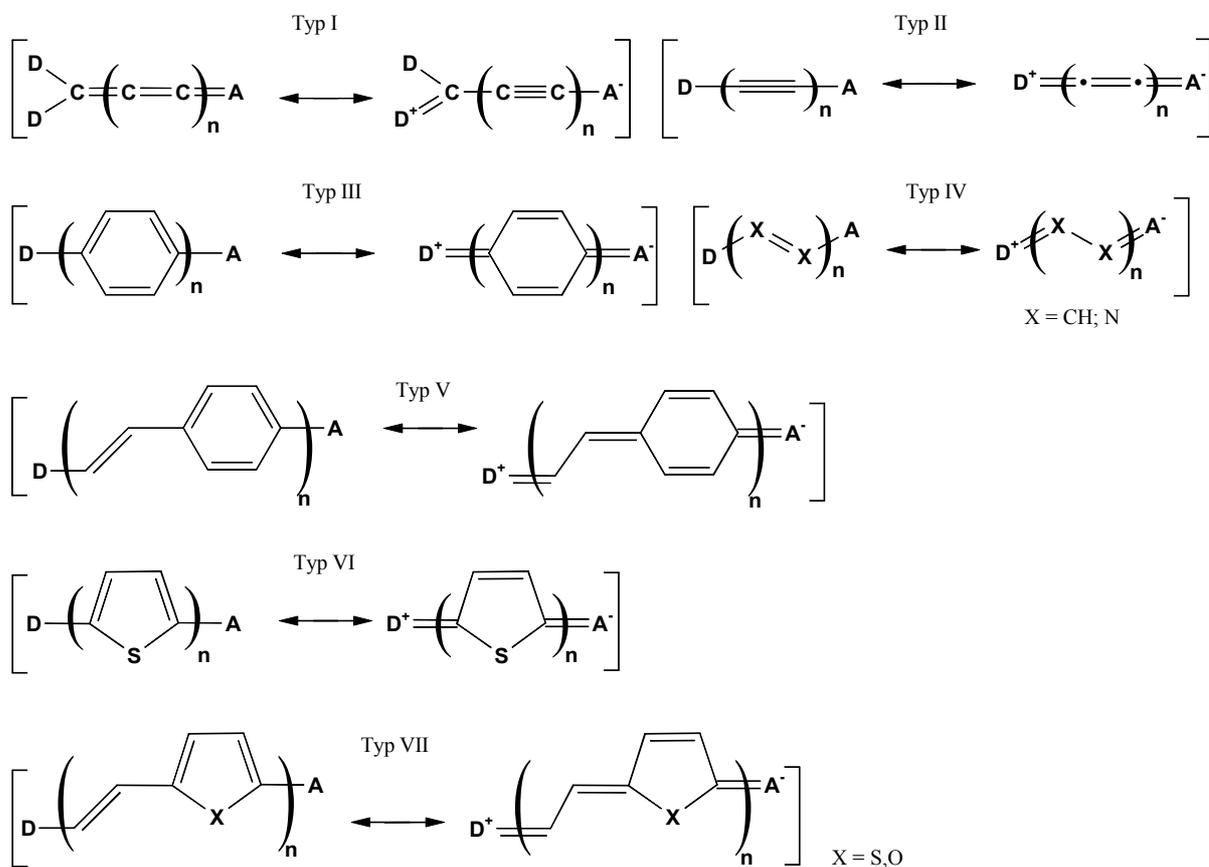


Abb. 16 Resonanzstrukturen häufig verwendeter Spacer-Typen

Bei konjugierten polaren Molekülen vom Typ I-VII werden elektronische Wechselwirkungen über das π -Elektronensystem vermittelt. Die beobachtbaren Eigenschaften dieser Verbindungen lassen sich als ein gewichtetes Mittel aus dem Synergismus möglicher Resonanzstrukturen beschreiben. Durch die Variation und Verlängerung der Spacereinheit sowie einer Kom-

[67] Z.Yuan, N.J.Taylor, Y.Sun, T.B.Marder, *J. Organomet.Chem.* **449**, (1993), 27.

[68] S.Barlow, S.R.Marder, *Chem. Commun.*, (2000), 1555.

[69] D.W.Allen, J.P.Mifflin, P.J.Skabara, *J. Organomet.Chem.* **601**, (2000), 293.

[70] R.Herrmann, B.Pedersen, G.Wagner, J.-H.Youn, *J. Organomet.Chem.* **571**, (1998), 261.

[71] G.Roth, H.Fischer, *Organometallics* **17**, (1998), 1511.

[72] J.A.Mata, S.Uriel, R.Llusar, E.Peris *Organometallics* **19**, (2000), 3797.

[73] H.Meier, J.Gerold, H.Kolshorn, W.Baumann, M.Bletz, *Angew. Chem.* **114**, Nr. 2, (2002), 302.

[74] K.R.J.Thomas, J.T.Lin, Y.S.Wen, *J. Organomet.Chem.* **575**, (1999), 301.

[75] K.R.J.Thomas, J.T.Lin, Y.S.Wen, *Organometallics* **19**, (2000), 1008.

[76] C.Moreau, F.Serein-Spirau, M.Bordeau, C.Biran, *Organometallics* **20**, (2001), 1910.

[77] S.K.Pal, A.Krishnan, P.K.Das, A.G.Samuelson, *J. Organomet.Chem.* **604**, (2000), 248.

bination mit einem optimalen Donor-Akzeptorpaar können nichtlineare Eigenschaften, wie die Hyperpolarisierbarkeit, optimiert werden. Spacer, die aromatische Ringsysteme (Typ III, V) enthalten, zeichnen sich durch eine hohe Delokalisierungsenergie ($151 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für Benzol)^[1] aus und sind für charge-transfer (CT)-Übergänge weniger geeignet als Polyenspacereinheiten (Typ IV), da bei diesen aromatischen Ringsystemen eine chinoide Resonanzstruktur resultiert. Beim CT-Übergang zur chinoiden Resonanzstruktur kommt es zu einer inversen Polaritätsverteilung im Molekül. Sehr häufig werden auch Thiophenspacereinheiten (Typ VI, VII) verwendet, da hier eine geringere Delokalisierungsenergie ($117 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für Thiophen)^[1] vorliegt und eine kleinere Energiebarriere überwunden werden muß. Somit sollten Polyene als Spacer besser geeignet sein als aromatische Systeme.

Permethylierte Oligosilane als Spacereinheit zwischen einer organischen Donor- und Akzeptorgruppe wurden erstmals 1990 von Mignani vorgestellt.^{[5],[78],[79],[80],[81]} Im Gegensatz zu gesättigten Kohlenstoffketten ist im Falle von permethylierten Oligosilanspacereinheiten eine σ -Elektronendelokalisierung^[82] über die Kette möglich. Daraus und aus dem Vorhandensein von leicht polarisierbaren Valenzelektronen mit einem kleinen Ionisierungspotential^[83] sowie einer möglichen σ - π -Wechselwirkung resultieren sehr interessante elektronische Eigenschaften. Das zusätzliche 3d-Orbital sowie die 3p- und 4s-Orbitale tragen zu einer größeren Polarisierbarkeit einer Si-Si-Kette im Vergleich zu einer C-C-Kette aus sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen bei. Die Delokalisierung der Elektronendichte über σ -Si-Si-Bindungen ist aber schwächer ausgeprägt als im Falle einer Konjugation über ein ungesättigtes π -System, welches aus sp^2 - bzw. sp -hybridisierten Kohlenstoffatomen aufgebaut ist.^[84] Hinzu kommt, daß die σ -Delokalisierung stark von der Konformation der Kette abhängig ist. Für eine all-trans-Konformation sollte diese am größten sein, da es bei dieser antiperiplanaren Anordnung zu starken 1-4-Wechselwirkungen der Hybridorbitale kommen kann, die bei einer all-gauche-Anordnung nur schwach ausgeprägt sind. Auch ist bei einer Elektronendelokalisierung über

[78] G.Mignani, A.Krämer, G.Puccetti, I.Ledoux, I.Zyss, G.Soula, *Organometallics* **10**, (1991), 3656.

[79] G.Mignani, M.Barzoukas, J.Zyss, G.Soula, F.Balegroune, D.Grandjean, D.Josse, *Organometallics* **10**, (1991), 3660.

[80] D.Hissink, P.F.van Hutten, G.Hadziioannou, *J. Organomet. Chem.* **454**, (1993), 25.

[81] D.Hissink, H.J.Bolink, J.-W.Eshuis, P.F.van Hutten, G.G.Malliaras, G.Hadziioannou, *Proceedings of SPIE – International Society for Optical Engineering* **2025**, (1993), Nr. VI, 37.

[82] H.S.Plitt, J.W.Downing, M.K.Raymond, V.Balaji, J.Michl, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **90**, (1994), 1653.

[83] C.G.Pitt, M.M.Bursey, P.F.Rogerson, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, (1970), 519.

[84] J.O.Morley, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **87(18)**, (1991), 2015.

die σ -Si-Si-Bindung im Gegensatz zu einer π -Delokalisierung bei analogen Polyacetylenen eine volle Unterbrechung der Konjugation nicht möglich.^[85] Die Rotationsbarriere um die Si-Si-Bindung ist aber so gering, daß diese schon bei Raumtemperatur überwunden wird. So liegt sie zum Beispiel für die Si₂-Si₃-Bindung im permethylierten Tetrasilan bei nur ca. 15 kJ/mol. Für die homologe Kohlenstoffkette ergibt sich ein Wert von ca. 88 kJ/mol, was die hohe Flexibilität der Si-Si-Kette gegenüber der C-C-Kette deutlich macht.^[86] Mit zunehmender Kettenverlängerung beobachtet man eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande im UV / VIS-Spektrum. Diese Absorptionsenergieänderung korreliert linear mit dem Ionisierungspotential der homologen Reihe dieser Verbindungen.^{[83],[87]} Durch Berechnungen, basierend auf DFT-LDA Methoden und Sandorfy C-Hamiltonian Methoden, wurden die optischen Eigenschaften von all-trans permethylierten geradzahligen Oligosilanen in Abhängigkeit von der Kettenlänge untersucht. Resultierend daraus konnte für oligomere Ketten (Me(SiMe₂)_nMe) mit n größer vier die längstwellige Absorptionsbande im UV / VIS-Spektrum einem Übergang vom HOMO mit im wesentlichen $\sigma_{\text{Si-Si}}$ -ähnlichen Charakter (bindend, A_g-Symmetrie) zu einem stark senkrecht zur Si-Si-Kette polarisierten antibindenden $\sigma_{\text{Si-Si}}^*$ -Orbital (LUMO, B_u-Symmetrie) zugeordnet werden. Die elektronischen Eigenschaften von kurzen Oligomeren (n = 2) unterscheiden sich qualitativ von längeren Oligomeren. Hier ist der HOMO-LUMO-Übergang symmetrieverboten und das $\sigma_{\text{Si-Si}}^*$ -Orbital liegt energetisch sehr hoch. Infolgedessen ist die längstwellige Absorptionsbande einem Übergang vom HOMO mit im wesentlichen σ -Charakter (bindend, A_g-Symmetrie) zu einem zweiten LUMO-1 mit π -Charakter (zweifach entartet, A_u- und B_u-Symmetrie) zuzuordnen. Auch bei diesen Betrachtungen wird eine Abnahme der HOMO-LUMO-Separation mit zunehmender Kettenlänge festgestellt, was sich in der bathochromen Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande im UV / VIS-Spektrum äußert.^[88] Schließen sich an die Si-Si-Kette aromatische Systeme an (X(SiMe₂)_nX; X = Phenyl, Naphthyl, Anthranyl, Methyl), ergeben sich signifikante Wechselwirkungen zwischen $\sigma_{\text{Si-Si}}^*$ -Molekülorbitalen und $\pi_{\text{C=C}}$ -Molekülorbitalen.^{[89],[90],[91]} Infolgedessen wird bei arylsubstituierten Oligosilanen (z.B.

[85] K.A.Klingensmith, J.W.Downing, R.D.Miller, J.Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, (1986), 7438.

[86] F.Neumann, H.Teramae, J.W.Downing, J.Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, (1998), 573.

[87] C.G.Pitt, R.N.Carey, E.C.Toren Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **94**, (1972), 3806.

[88] Z.Liu, K.Terakura, S.Abe, J.F.Harris, *J.Chem.Phys.* **105**, (1996), 8237.

[89] H.Shizuka, H.Obuchi, M.Ishikawa, M.Kumada, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, (1981), 405.

[90] M.Kira, T.Miyazawa, H.Sugiyama, M.Yamaguchi, H.Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, (1993), 3116.

[91] P.F.van Hutten, G.G.Malliaras, D.Hissink, G.Hadziioannou, *Polymer preprints* **34**, (1993), 715.

(Ph(SiMe₂)_nPh) eine weitere bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande im UV / VIS-Spektrum beobachtet.^[83]

Ähnlich wie bei ungesättigten polaren organischen Verbindungen werden auch bei einer Verlängerung der Oligosilanspacereinheit größere Hyperpolarisierbarkeiten solcher Verbindungen beobachtet. Für den Einsatz NLO-aktiver Verbindungen als Bauelement zur Frequenzverdopplung müssen diese Materialien sowohl bei der Arbeitswellenlänge (z.B. Diodenlaser $\lambda = 800 - 830 \text{ nm}$) als auch bei $\lambda/2$ transparent sein, um eine effiziente Nutzung der frequenzverdoppelten Wellenlänge zu gewährleisten. Aus diesem Grund kann es sinnvoll sein, eine Oligosilanspacereinheit im Vergleich zu einer ungesättigten organischen Spacereinheit zum Einsatz zu bringen, da diese Verbindungen sich gewöhnlich durch eine erhöhte Transparenz auszeichnen. Für rein organische Donor-Akzeptorsysteme mit Oligosilanspacereinheit kann das längstwellige Absorptionsmaximum bis zu Werten im Bereich von 320 - 375 nm^[5] verschoben werden. Im Vergleich dazu liegt das Absorptionsmaximum typischer organischer Donor-Akzeptorsysteme mit Polyen-, Polyphenylen-, Polyphenylenvinyl-, Polythiophen- und Polyacetylen- spacereinheiten bei ca. 450 nm oder noch kleineren Wellenlängen (s. Abb. 17).

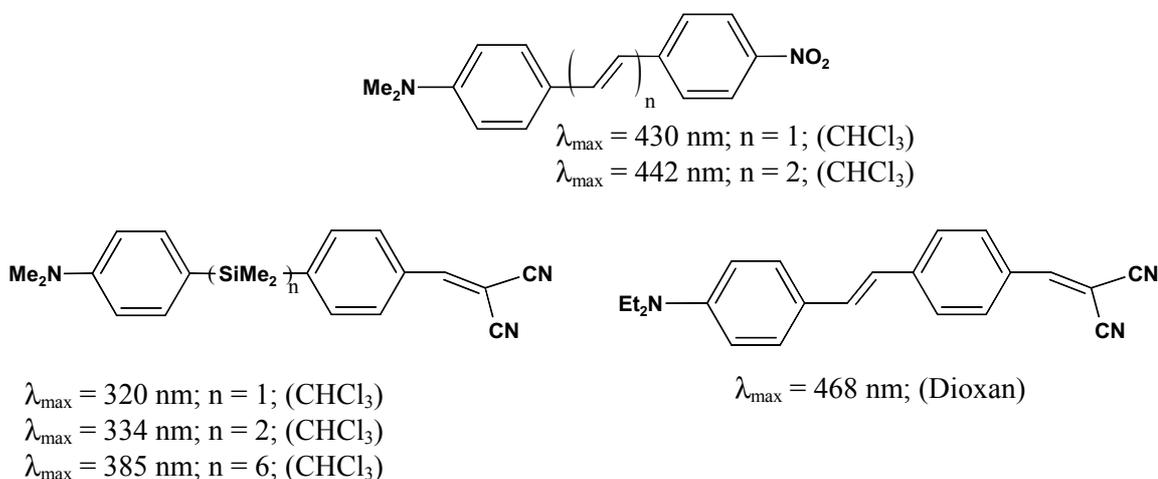


Abb. 17 Organische Donor-Akzeptorsysteme mit Oligosilanspacereinheit mit erhöhter Transparenz

2.4 Mößbauerspektroskopie als Indikation für Fe(II) / Fe(III) Intervallence-Charge-Transfer

Die rückstoßfreie Kernresonanz von γ -Quanten wird als Mößbauer-Effekt bezeichnet und wurde 1957 von R.L.Mößbauer entdeckt.^[92] Die Mößbauerspektroskopie stellt eine besonders empfindliche Indikation für den Unterschied der s-Elektronendichte in der Umgebung von Eisenatomkernen dar. Der Mößbauer-Effekt ist aber nicht nur auf das Nuklid Eisen (^{57}Fe) beschränkt, sondern wird bei ca. einem Drittel der Elemente des Periodensystems beobachtet (exemplarisch: ^{197}Au , ^{121}Sb und ^{119}Sn).

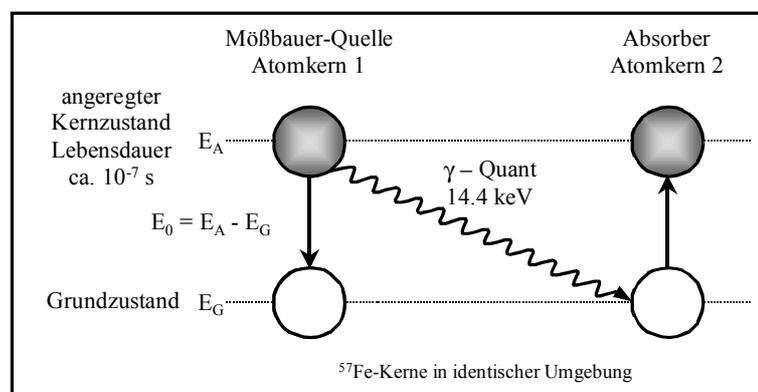


Abb. 18 Schematische Darstellung der Kernresonanz von ^{57}Fe bei einem Gammaresonanz-Experiment mit ^{57}Fe -Kernen in identischer chemischer Umgebung

Als γ -Strahlenquelle für die ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie kann ein ^{57}Co - bzw. ^{57}Mn -Nuklid verwendet werden. Aufgrund der Halbwertszeit von 270 Tagen wird meistens eine ^{57}Co -Quelle genutzt. Am Ende der Zerfallsreihe wird beim Übergang vom angeregten Zustand (Quelle) in den Grundzustand ein γ -Quant der Energie von 14,4 keV freigesetzt. Die Lebensdauer dieses angeregten Zustandes beträgt ca. 10^{-7} s, wodurch die Zeitskala der Methode beschränkt ist. Trifft dieses γ -Quant auf einen Eisenkern im Grundzustand (Absorber) mit der identischen chemischen Umgebung, wird eine Absorption (Resonanz) des γ -Quants beobachtet. Hierdurch geht der Eisenkern 2 in den angeregten Zustand (Absorber) über (s. Abb. 18). Sowohl die Emission als auch die Absorption müssen rückstoßfrei erfolgen. Das heißt, durch den Einbau der Atome in ein Kristallgitter gibt es eine gewisse Wahrscheinlichkeit für solch einen rückstoßfreien Übergang. Somit ist als Nachteil der Methode zu nennen, daß nur Verbindungen im festen Aggregatzustand untersucht werden können. Um eine Resonanz an

Eisenkernen in einer nicht identischen chemischen Umgebung (zu messende Probe) zu erreichen, wird durch eine Bewegung der Quelle (bzw. der Probe) relativ zum Absorber dem γ -Quant ein zusätzlicher Energiebetrag zugeführt bzw. entzogen (Dopplereffekt) und somit die Resonanzbedingung hergestellt (s. Abb. 19 und Abb. 20).

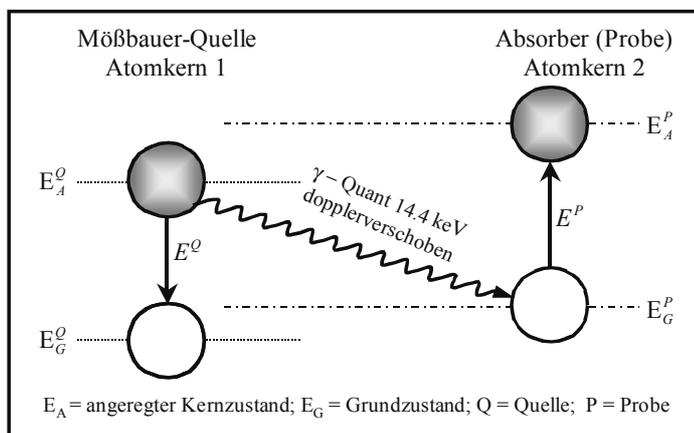


Abb. 19 Schematische Darstellung der Kernresonanz von ^{57}Fe bei einem Gammaresonanz-Experiment mit ^{57}Fe -Kernen in nicht identischer chemischer Umgebung

Bei der ^{57}Fe -Möbbauerspektroskopie wird die Quelle in einem Geschwindigkeitsbereich von ± 10 mm/s bewegt. Die Dopplerenergieverschiebung des γ -Quants beträgt $5 \cdot 10^{-8}$ eV pro mm/s. Die gemessene Absorption der Probe in Abhängigkeit von der Relativgeschwindigkeit ergibt das Möbbauerspektrum (s. Abb. 20). Eine weitere wichtige Größe ist die natürliche Linienbreite Γ , welche nach (Gl. 6) mit der mittleren Lebensdauer τ des 14.4 keV-Niveaus zusammenhängt.

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \quad (\text{Gl. 6})$$

Die natürliche Linienbreite Γ des ^{57}Fe -Nuklids beträgt somit nur ca. $5 \cdot 10^{-9}$ eV. Das Verhältnis von natürlicher Linienbreite Γ zu der Energiedifferenz E_0 zwischen angeregten und Grundzustand charakterisiert die Genauigkeit bzw. Schärfe S der Resonanz.

$$S = \frac{\Gamma}{E_0} \quad (\text{Gl. 7})$$

[92] R.L.Möbbaauer, *Z. Physik* **151**, (1958), 124.

Je kleiner dieser Zahlenwert ist, desto besser ist die Selektivität des Resonanzsystems. Für das Nuklid ^{57}Fe liegt dieses Verhältnis in der Größenordnung von $3 \cdot 10^{-13}$, was für die Leistungsfähigkeit der Methode bei Einsatz dieses Kerns spricht.^[93]

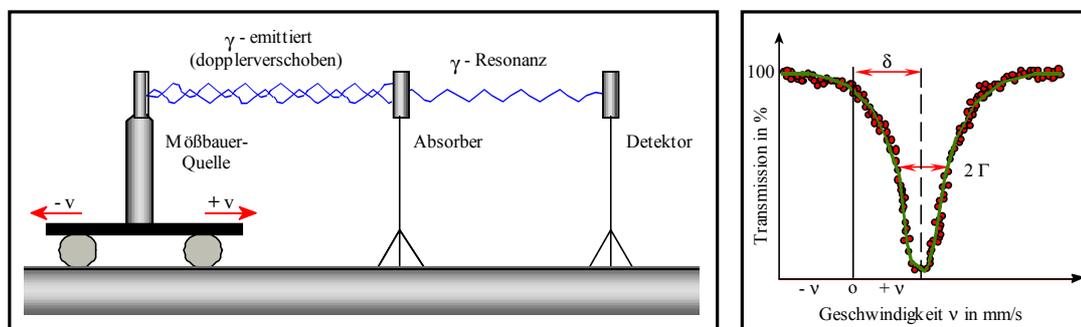


Abb. 20 Prinzipaufbau zur Messung des Mößbauer-Effekts^{[94],[95]}

Die Relativgeschwindigkeit, bei der es zu einer Resonanz bzw. zu einer Schwächung der Strahlungsintensität der Quelle kommt, wird als Isomerieverschiebung δ bezeichnet (s. Abb. 19). Sie ergibt sich nach (Gl. 8) zu:

$$\delta = E^P - E^Q \quad (\text{Gl. 8})$$

Im allgemeinen ist $E^P \neq E^Q$. Diese Verschiebung der Resonanzlinie ist auf Unterschiede des Bindungszustandes des „Mößbauer-Atomkerns“ (z.B. ^{57}Fe) zwischen der Quelle und dem Absorber zurückzuführen. Man bezeichnet diese Wechselwirkung auch als elektrische Monopolwechselwirkung, also Coulomb-Wechselwirkungen, zwischen dem positiv geladenen Atomkern und den negativ geladenen s-Elektronen, welche stets eine gewisse, wenn auch kleine Wahrscheinlichkeit besitzen, sich im Atomkern aufzuhalten.^[96] Die Isomerieverschiebung ist der relativen Änderung des Kernradius R beim Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand sowie der Differenz der s-Elektronendichte am Kernort $|\Psi_{(0)}|^2$ zwischen Absorber (P) und Quelle (Q) direkt proportional.

$$\delta \sim \frac{\Delta R}{R} \sim \left\{ |\Psi_{(0)}|_P^2 - |\Psi_{(0)}|_Q^2 \right\} \quad (\text{Gl. 9})$$

[93] D.Barb, W.Meisel, „Grundlagen und Anwendungen der Mößbauerspektroskopie“, Akademie-Verlag Berlin (1980).

[94] Römpp Chemie Lexikon, Thieme Verlag, (1992).

[95] V.I.Goldanskii, *Angew. Chem.* **79**, Nr. 19, (1967), 844.

[96] R.L.Mößbauer, *Angew. Chem.* **83**, (1971), 524.

Folgende Faktoren beeinflussen die Isomerieverschiebung δ :^[97]

- die Elektronenkonfiguration des „Mößbauer-Atomkerns“ (z.B. ^{57}Fe) und damit der Oxidationszustand
- Abschirmeffekte von p-, d- und f-Elektronen, welche die s-Elektronendichte am Kernort verändern
- Kovalenzeffekte durch unterschiedliche s-, p- und d-Elektronenbesetzungen, die infolge eines Abzugs von σ -Elektronen durch elektronegative Gruppen bzw. einer Verringerung des Abschirmeffekts durch d-Elektronendelokalisierung aufgrund von d_{π} -Rückbindungen verursacht werden können.

Da die Isomerieverschiebung δ keine absolute Größe ist, werden die Meßwerte auf die Isomerieverschiebung des α -Eisens bezogen.

Die zweite wichtige Wechselwirkung, aus der chemisch relevante Informationen erhalten werden, ist die elektrische Quadrupolaufspaltung ΔE_Q der Resonanzlinie. Jedem Kernniveau mit einer Spinquantenzahl $I > 1/2$ ist ein Quadrupolmoment zugeordnet, das mit einem inhomogenen elektrischen Feld mit nichtaxialer Symmetrie am Kernort unter Aufhebung der Entartung des Niveaus in Wechselwirkung tritt. Durch diese Aufhebung der Entartung des angeregten Zustandes des ^{57}Fe -Energiekernniveaus wird im Resonanzabsorptionsspektrum ein Dublett beobachtet. Die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q ist dem Kernquadrupolmoment und dem elektrischen Feldgradienten direkt proportional.^[97] Aus der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q können Aussagen über elektrische Feldgradienten, Molekülsymmetrie, Platzsymmetrie, Oxidationszustand und Koordination getroffen werden. Die Hauptbeiträge zum elektrischen Feldgradienten, welcher ein symmetrischer Tensor zweiter Stufe ist, am Ort des Mößbauerkerns lassen sich auf die Beiträge von den Liganden bzw. dem Gitter (Gittereffekt) des Mößbaueratoms sowie der eigenen Elektronenhülle (Valenzeffekt) zurückführen. Bei Verbindungen mit einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung, wie z.B. volle oder halbvolle ungestörte Elektronenschalen oder auch s-Elektronen, wird der elektrische Feldgradient durch eine nichtkubische Umgebung im Kristallgitter erzeugt, da es hier keinen Beitrag aus der eigenen Elektronenhülle (Valenzeffekt) gibt. Dieser auch als Gittereffekt bezeichnete Einfluß verursacht eine kleine Quadrupolaufspaltung ΔE_Q . Für Verbindungen mit einer nicht-

^[97] N.N.Greenwood, *Angew. Chem.* **83**, Nr. 19, (1971), 746.

kugelsymmetrischen Ladungsverteilung am Eisenatomkern wird eine große Quadrupolaufspaltung beobachtet (Valenzeffekt).^[93]

Die dritte wichtige Hyperfeinwechselwirkung ist die magnetische Dipolwechselwirkung (ΔE_M) zwischen dem magnetischen Dipolmoment des Mößbauer-Atomkerns und einem inneren oder äußeren magnetischen Feld (Zeeman-Effekt). Durch diese Wechselwirkung werden sowohl die Energieniveaus des Grundzustandes als auch des angeregten Zustandes aufgespalten. Die Größe der Aufspaltung hängt sowohl von der Größe des äußeren Magnetfeldes als auch von den kernmagnetischen Momenten des Grundzustandes (für ^{57}Fe $I = 1/2$) und des angeregten Zustandes (für ^{57}Fe $I = 3/2$) ab.^[97] Neben diesen Meßgrößen können zusätzlich aus Linienformänderungen bzw. Linienverbreiterungen Aussagen zu Relaxationserscheinungen und Inhomogenitäten der vermessenen Probe getroffen werden.

2.5 Grundlagen der Cyclovoltammetrie

Zur Charakterisierung des Redoxverhaltens neuer synthetisierter Verbindungen eignet sich die Cyclovoltammetrie (CV), auch Dreiecksvoltammetrie genannt. Sie liefert Informationen über die Reversibilität von Elektrodenreaktionen dieser Verbindungen. Den schematischen Aufbau solch einer elektrochemischen Zelle sowie ein Beispiel für ein resultierendes Cyclovoltammogramm und den zeitlichen Verlauf des angelegten Potentials demonstriert Abb. 21.

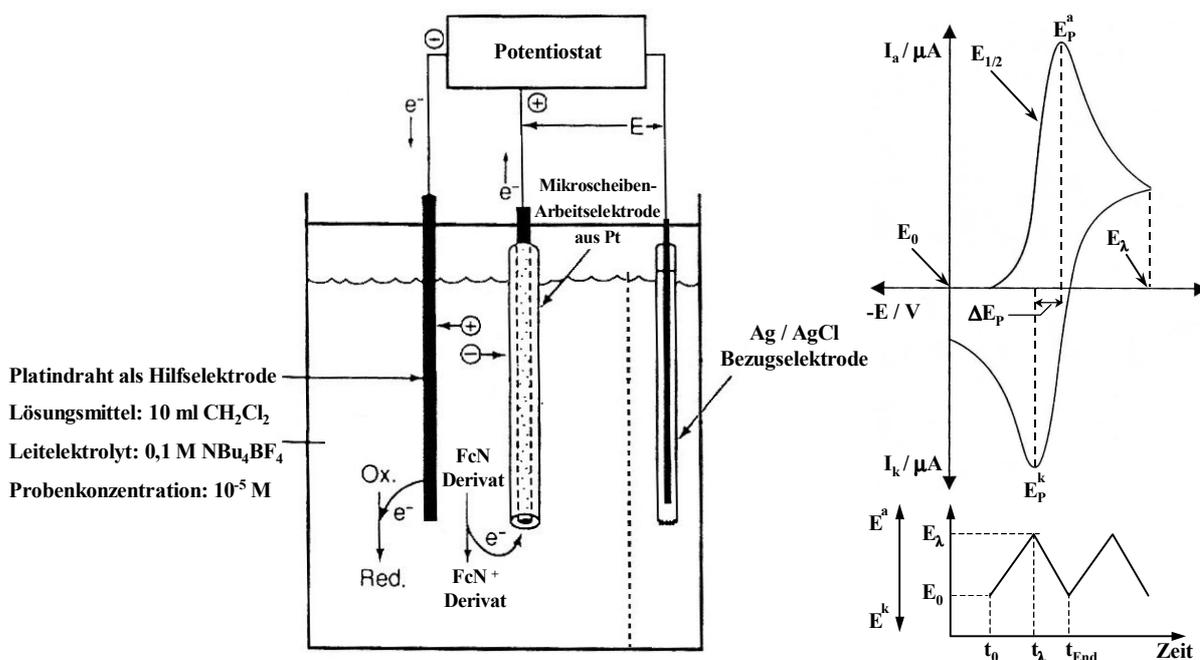


Abb. 21 Schematischer Aufbau einer potentiostatischen Dreielektroden-schaltung mit resultierendem Cyclovoltammogramm und dem zeitlichen Potentialverlauf

Bei dieser Meßanordnung wird das gewünschte Elektrodenpotential, welches zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode anliegt, variiert und in Abhängigkeit davon der fließende resultierende Strom bestimmt. Der zu messende Strom wird über die Pt-Hilfs-elektrode abgeleitet. Dabei muß die Potentialänderung in so einer Geschwindigkeit erfolgen, daß sich jeweils ein neuer stationärer Wert der abhängigen Größe (hier der fließende Strom) einstellen kann. Diese Anpassung ist sehr oft so schnell, daß zum Zeitpunkt der Beobachtung scheinbar stationäre Verhältnisse vorliegen weshalb diese Methode auch als eine quasistationäre Meßmethode bezeichnet wird.^[98] Die Messung erfolgt bei einer konstanten Potentialänderungsgeschwindigkeit $v = \frac{dE}{dt}$ von einem festgelegten Startpotential E_0 aus zu einem

Umkehrpotential E_λ und mit derselben Potentialänderungsgeschwindigkeit v zum Ausgangspotential E_0 zurückkehrend. Das so abfahrbare Potentialfenster ist durch die Stabilität des verwendeten Lösungsmittels sowie des Leitelektrolyten begrenzt. Als Nachteil der Methode ist zu werten, daß es auf der Platinelektrode im Bereich des kleiner werdenden Stromes zu einer Belegung der Metalloberfläche kommen kann.

Die Potentialänderung der Arbeitselektrode wird über einen Potentiostaten realisiert. Die dabei einzustellende Spannung wird zwischen der Arbeitselektrode und der Bezugs-elektrode (z.B. Ag / AgCl) erzeugt, indem über die Hilfelektrode der Stromfluß über die Phasengrenze Arbeitselektrode / Elektrolytlösung stattfindet. Da keine Einzelelektrodenpotentiale gemessen werden können, sondern nur Differenzen, müssen alle Messungen mit einer nicht polarisierbaren Bezugs-elektrode durchgeführt werden.

Entscheidend ist, daß das aktuelle Arbeitselektrodenpotential gegenüber der Bezugs-elektrode hochohmig gemessen wird und somit dieses Potential nicht durch einen Ohmschen Spannungsabfall infolge einer eventuellen schlechten Leitfähigkeit des Elektrolyten verfälscht wird.^[99] Grundsätzlich wird deshalb dem Lösungsmittel ein Leitelektrolyt (ca. 0.1 mol/l) zugefügt, um eine Grundleitfähigkeit zu gewährleisten. Hierdurch werden auch Migrationsströme vermieden und somit der diffusionsbedingte Massantransport des Analyten zur Elektrode gewährleistet. Wird dies nicht garantiert, ist das angelegte Potential um den Betrag $I \cdot R$ vermindert, und das Sollpotential zwischen Arbeitselektrode und Bezugs-elektrode wird nicht erreicht. Trotz allem bleibt ein nicht kompensierbarer $I \cdot R$ -Spannungsabfall.

[98] R.Holze, „*Leitfaden der Elektrochemie*“, Teubner Studienbücher Chemie, B.G.Teubner Stuttgart (1998).

[99] H.Naumer, W.Heller, „*Untersuchungsmethoden in der Chemie*“, Georg Thieme Verlag Stuttgart New York (1997).

Dieser ist umso größer, je höher der Gesamtstrom und je geringer die Leitfähigkeit des Systems sind. Durch die Verwendung einer Luggin-Kapillare, welche sich so dicht wie möglich an der Arbeitselektrode befindet, wird der I-R-Spannungsabfall auf ein Minimum reduziert. Natürlich müssen die verwendeten Leitelektrolyten in dem zu untersuchenden Potentialfenster stabil sein (wie z.B. Tetraalkylammonium- und Alkalimetallsalze).

Wird durch den Potentiostaten ein Potentialfenster realisiert, welches das Standardelektrodenpotential E^\ominus der zu untersuchenden Substanz einschließt, findet ein Elektronentransfer zwischen der Arbeitselektrode und der zu untersuchenden Substanz statt (Abb. 21). Dieser Strom, welcher mit einem Stoffumsatz verbunden ist, wird auch als Faraday-Strom bezeichnet. In den so gemessenen Strom-Spannungs-Kurven werden die Peakspitzenpotentiale der kathodischen Reduktion als E_p^k und der anodischen Oxidation als E_p^a bezeichnet. Der Potentialabstand der Maxima ist mit ΔE_p definiert und kann für reversible Redoxsysteme mittels (Gl. 10) beschrieben werden:^[100]

$$\Delta E_p = |E_p^k - E_p^a| \approx \frac{58}{n} \cdot \text{mV} \quad (\text{Gl. 10})$$

Aus den Peakspitzenpotentialen E_p^k und E_p^a ergibt sich das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ nach Gleichung (Gl. 11).

$$E_{1/2} = \frac{(E_p^k + E_p^a)}{2} \quad (\text{Gl. 11})$$

Für den Fall, daß sich die Diffusionskoeffizienten der oxidierten und reduzierten Verbindung nur wenig unterscheiden, was im allgemeinen der Fall ist, entspricht das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ in etwa dem Standardpotential E^\ominus , (Gl. 12).

$$E_{1/2} = E^\ominus + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{D_{\text{Red}}}{D_{\text{Ox}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Gl. 12})$$

Ist in der Meßzelle keine Probe (Elektrolyt) enthalten, werden nur nicht-faradaysche Ströme gemessen. Diese bewirken eine Umladung der elektrochemischen Doppelschicht zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten. Im Idealfall sind diese auch als kapazitive bezeichneten Ströme nur von der Potentialänderungsgeschwindigkeit abhängig.

^[100] D.K.Gosser, „*Cyclic Voltammetry Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*“, VCH Weinheim (1993).

Der kapazitive Strom nimmt linear mit der Potentialänderungsgeschwindigkeit zu, wogegen der Faraday-Strom nur mit der Quadratwurzel von v steigt. Da die Potentialänderung üblicherweise mit einer konstanten Geschwindigkeit vorgenommen wird, bleibt der Anteil des kapazitiven Stroms am gemessenen Gesamtstrom konstant. Im Gegensatz dazu sind die Faraday-Ströme, wie schon gesagt, mit einem Stoffumsatz an den Elektroden verbunden und hängen nicht in einfacher Weise nur von der Potentialänderungsgeschwindigkeit ab.^[98]

Durch den Einsatz von Ultramikroelektroden kann das Verhältnis vom erwünschtem faradayschen Strom I_{far} zum unerwünschtem kapazitiven Strom I_{kap} verbessert werden, da die faradaysche Stromdichte umgekehrt proportional mit dem Radius r der Elektrode zusammenhängt und die kapazitive Stromdichte davon unabhängig ist. Weiterhin können höhere Massentransportgeschwindigkeiten ermöglicht werden und summarisch hierdurch ein besseres Signal / Rausch-Verhältnis erzielt werden, was zu einer Steigerung der Gesamtempfindlichkeit des Systems beiträgt.^[101] Der zwischen Arbeitselektrode und Pt-Hilfselektrode zu messende Strom hängt im Wesentlichen vom heterogenen Ladungstransfer, also der Kinetik dieser Elektrodenreaktionen und der beteiligten chemischen Reaktionen, von der Konzentration der elektroaktiven Spezies, welche durch einen diffusionsbedingten Massentransport zur Elektrode gelangt, dem Standardpotential des Analyten aber auch von der Geometrie der Elektroden ab. In Abhängigkeit vom angelegten Elektrodenpotential kommt es somit zu einer Oxidation bzw. zu einer Reduktion der elektroaktiven Spezies (Probe). Für einen einfachen Elektronentransfer sind somit der reversible, irreversible und der quasi-reversible Fall zu unterscheiden. Die Geschwindigkeitskonstante k^0 der heterogenen Durchtrittsreaktion wird als ein Unterscheidungsmerkmal dieser drei Fälle verwendet.^[102]

Im reversiblen Fall ist diese so schnell, daß sich ein dynamisches Gleichgewicht einstellen kann und die Oberflächenkonzentrationen der oxidierten bzw. reduzierten elektroaktiven Spezies nur noch vom angelegten Elektrodenpotential abhängen und nicht durch heterogene kinetische Effekte beeinflusst werden ($k^0 > 10^{-1}$ cm/s). Für reversible Reaktionen gilt die Nernst-Gleichung (Gl. 13). Die Konzentration der in der Lösung vorliegenden oxidierten und reduzierten elektroaktiven Spezies wird durch das angelegte Potential E festgelegt.

$$E = E^\ominus + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} \quad (\text{Gl. 13})$$

[101] J.Heinze, *Angew. Chem.* **105**, (1993), 1327.

[102] J.Heinze, *Angew. Chem.* **96**, (1984), 823.

Durch die Oxidation bzw. Reduktion des Eduktes bildet sich ein Konzentrationsgradient an der Elektrodenoberfläche aus. Diese Konzentration der oxidierten bzw. reduzierten elektroaktiven Spezies kann sich stark von der in der Lösung unterscheiden und ist potentialabhängig. Der weitere Antransport des Eduktes zur Elektrodenoberfläche erfolgt diffusionskontrolliert gemäß dem 1. Fickschen Gesetz (Gl. 14). Dieser Massenantransport ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Der Strom I als Meßgröße für den Ladungsfluß j ist dem Konzentrationsgradienten der oxidierten Spezies (Ox) bzw. reduzierten (Red) direkt proportional. D symbolisiert den Diffusionskoeffizienten und A die Fläche der Elektrode. ^[102]

$$I = j(0,t) = -n \cdot F \cdot A \cdot D_{\text{Ox}} \left(\frac{\partial C_{\text{Ox}}}{\partial x} \right)_{x=0} = n \cdot F \cdot A \cdot D_{\text{Red}} \left(\frac{\partial C_{\text{Red}}}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{Gl. 14})$$

Die zeitliche Veränderung des Konzentrationsgradienten der Diffusionsschicht läßt sich nach dem 2. Fickschen Gesetz beschreiben (Gl. 15). ^[101]

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial c_i}{\partial y^2} + \frac{\partial c_i}{\partial z^2} \right) \quad (\text{Gl. 15})$$

Ein irreversibler Ladungstransfer liegt vor, wenn eine extrem langsame Durchtrittsreaktion an den Elektroden stattfindet ($k^0 < 10^{-5}$ cm/s). Der zu messende Strom wird nicht mehr durch die Diffusion bestimmt, sondern geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist jetzt die Ladungstransferreaktion. Die Oberflächenkonzentrationen an den Elektroden sind weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt, und die so gemessenen Potentiale nicht mit den thermodynamischen Gleichgewichtspotentialen vergleichbar. Sehr oft wird für irreversible Reaktionen ein Fehlen des Peaks für die Rückreaktion im Cyclovoltammogramm beobachtet.

Der dritte Fall wird als quasi-reversibler Elektronentransfer bezeichnet ($10^{-1} > k^0 > 10^{-5}$ cm/s). Für den zu messenden Strom I ist dann sowohl der Massenantransport als auch der Ladungstransfer bestimmend. Die Bedingungen der Nernst-Gleichung sind nur näherungsweise erfüllt. ^[102]

Durch die Wahl der Potentialänderungsgeschwindigkeit v ist man in der Lage, die Elektrodenreaktion sowohl diffusions- als auch durchtrittskontrolliert ablaufen zu lassen. Durch Verringerung von v wird die Möglichkeit gegeben, daß sich das thermodynamische Gleichgewicht an den Elektroden einstellt und somit ein reversibler Elektronentransfer stattfindet. Bei sehr hohen Potentialänderungsgeschwindigkeiten kann sich die Diffusionsschicht nicht schnell genug einstellen, wodurch der Konzentrationsgradient an der Elektrodenoberfläche mit steigender Spannung ansteigt.

2.6 Nichtlineare optische Phänomene

2.6.1 Nichtlineare optische Eigenschaften in molekularen Medien

Werden transparente Medien mit Licht geringer Intensität bestrahlt (gewöhnliche Lichtquellen), treten die bekannten Effekte wie Absorption, Refraktion und Reflexion auf. In der „normalen“ linearen Optik sind diese Größen unabhängig von der Bestrahlungsintensität der verwendeten Lichtquelle aber abhängig von der Frequenz des eingestrahlt Lichtes. Die resultierenden Größen sind deshalb charakteristische Konstanten des transparenten Mediums (z.B. Brechungsindex). Zusätzliche nichtlineare Effekte werden beobachtet, wenn Lichtquellen zum Einsatz kommen, die eine sehr große Bestrahlungsstärke besitzen (z.B. Laser), zum Beispiel die Frequenzverdopplung, die Frequenzverdreifung, die Zwei-Photonen-Absorption, die Raman- und Rayleighstreuung u.a.m. Ursache ist die Entstehung neuer elektromagnetischer Felder, die sich in Phase, Frequenz und Amplitude von denen des ursprünglichen Strahls unterscheiden.^[1]

Wird ein Molekül einem elektromagnetischen Feld einer Lichtquelle ausgesetzt, wird auf die im Verhältnis zum Kern sehr leichten, elastisch gebundenen Elektronen eine Kraft ausgeübt, die direkt proportional der elektrischen Feldstärke E des angelegten Feldes ist. Die Elektronen verhalten sich wie ein schwingender Dipol und oszillieren gegen den schweren Kern mit der Lichtfrequenz ν . Die Verschiebung der Elektronendichte führt zur Bildung eines induzierten Dipolmomentes μ_{ind} zusätzlich zum molekularen permanenten Dipolmoment μ_{per} des Moleküls. Für kleine elektrische Feldstärken E ist das induzierte Dipolmoment μ_{ind} dem einwirkenden Feld E direkt proportional. Die Summe aller Dipolmomente pro Volumen des Mediums wird auch als elektrische Polarisierung P bezeichnet. Für hohe elektrische Feldstärken (Laserlicht) ist die Polarisationsantwort des Mediums nicht mehr nur linear, sondern enthält auch nicht-lineare Anteile. Die nicht-lineare Polarisierung P_{Mol} der Ladungen in einem Molekül ist eine Funktion der einwirkenden elektrischen Feldstärke E und kann durch eine Taylor-Reihenentwicklung nach (Gl. 16) berechnet werden.^{[1],[2],[3],[4],[103]}

$$P_{\text{Mol}} = \mu_{\text{per}} + \alpha \cdot E + \beta \cdot E^2 + \gamma \cdot E^3 + \dots \quad (\text{Gl. 16})$$

^[103] T.Verbiest, S.Houbrechts, M.Kauranen, K.Clays, A.Persoons, *J. Mater. Chem.* **7(11)**, (1997), 2175.

Hierbei ist μ_{per} das molekulare permanente Dipolmoment, α die lineare Polarisierbarkeit, β die erste molekulare quadratische Hyperpolarisierbarkeit und γ die zweite molekulare Hyperpolarisierbarkeit. Verläßt man den molekularen Bereich und geht zu der makroskopischen Beschreibung einer Probe über, wird die Polarisation P_{Mak} nach (Gl. 17) analog quantifizierbar:

$$P_{\text{Mak}} = P_0 + \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E^2 + \chi^{(3)} \cdot E^3 + \dots \quad (\text{Gl. 17})$$

P_0 ist hierbei das statische Dipolmoment der Probe und $\chi^{(n)}$ die Suszeptibilität n-ter Ordnung. In symmetrischen Molekülen und makroskopischen Proben sind das molekulare permanente Dipolmoment μ_{per} und das statische Dipolmoment P_0 gleich Null. Die lineare Suszeptibilität $\chi^{(1)}$ (bzw. α) ist für Phänomene der Lichtbrechung und die quadratische Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ (bzw. β) für Effekte wie die Frequenzverdopplung verantwortlich. Höhere Ordnungen der nicht-linearen Anteile werden sehr schnell kleiner und sind nur bei extrem großen Feldstärken für eine genaue Beschreibung der Polarisation zu berücksichtigen.

Auch im linearen Bereich ist die Wechselwirkung zwischen der Polarisation und der Feldstärke nicht trivial, da die lineare Suszeptibilität $\chi^{(1)}$ (bzw. α) nur für isotrope bzw. kubische Medien eine skalare Größe darstellt. In diesem Fall zeigen sowohl der Vektor der Polarisation als auch der Vektor der Feldstärke in die gleiche Richtung. Für anisotrope Medien sind Polarisation und Brechungsindex richtungsabhängig und somit kommt es zur Ausbildung eines Winkels zwischen dem Polarisationsvektor P und dem Vektor der elektrischen Feldstärke E . Das bedeutet, daß die Verlagerung der Elektronendichte nicht mehr in Richtung des angreifenden Feldes erfolgt. Jedes der drei Feldstärkeanteile (E_x , E_y , E_z) hängt von jedem der drei Polarisationsanteile (P_x , P_y , P_z) ab. Der resultierende Tensor zweiter Stufe für die lineare Suszeptibilität $\chi^{(1)}$ (bzw. α) stellt eine lineare Verknüpfung der zwei Vektoren dar und läßt sich auf nur noch 3 unabhängige Komponenten reduzieren.^{[104],[2]} Die nicht-lineare quadratische Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ (bzw. β) ist ein Tensor dritter Stufe und somit die quadratische Verknüpfung zwischen den zwei Vektoren. Für die nicht-lineare Suszeptibilität dritter Ordnung $\chi^{(3)}$ (bzw. γ) wird entsprechend ein Tensor vierter Stufe erhalten.

Für das Auftreten einer Hyperpolarisierbarkeit β von Verbindungen müssen bestimmte Eigenschaften vorliegen. Wird ein punktsymmetrisches Molekül bzw. ein nicht-punktsymmetrisches Molekül einem kleinen elektromagnetischen Feld einer Lichtquelle ausgesetzt,

^[104] B.F.Levine, C.G.Bethea, *J. Chem. Phys.* **63** (1975), 2666.

werden signifikante Unterschiede in der Wirkung dieses Feldes auf die Elektronen (Ladungsdichteverteilung) festgestellt. Im Falle von symmetrischen Verbindungen bewirkt die Änderung der Feldstärke E in positiver und in negativer Richtung in erster Näherung eine Verschiebung der Elektronendichte um den gleichen Betrag. Daraus resultiert eine symmetrische Potentialkurve. Für ein unsymmetrisches Molekül ist dies nicht der Fall. Hier gibt es eine bevorzugte „Polarisationsrichtung“ und somit eine asymmetrische Potentialkurve. Dies gilt nur in erster Näherung, da das reale Potential sich nicht gemäß einer idealen Parabelkurve verändert.

Dieser Unterschied ist die Voraussetzung für die Beobachtbarkeit einer Hyperpolarisierbarkeit von molekularen Verbindungen bzw. makroskopischen anisotropen Medien. Wird ein punktsymmetrisches Molekül (s. Abb. 22, Fall a) polarisiert, so ist die resultierende Polarisation im Betrag immer gleich, egal ob ein positives oder negatives Feld anliegt. Diese Eigenschaft kann aber nur mit (Gl. 16) bzw. (Gl. 17) in Übereinstimmung gebracht werden, wenn die geraden Potenzen von E in diesen Gleichungen Null sind. Somit resultiert, daß nur nicht-punktsymmetrische Moleküle einen von Null verschiedenen Wert für die Hyperpolarisierbarkeit ($\beta \neq 0$) besitzen können (s. Abb. 22).^[105]

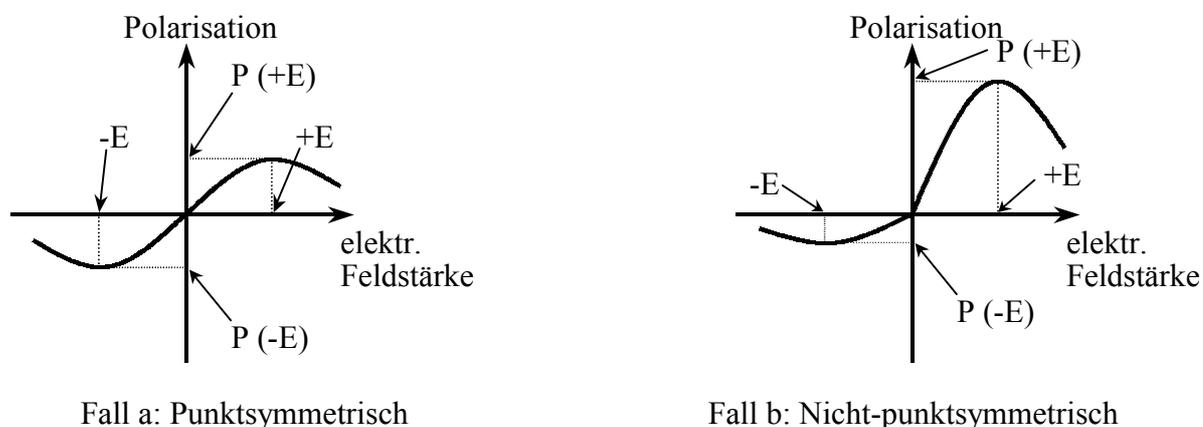


Abb. 22 Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Polarisation und angelegtem Feld^[106]

[105] S.R.Marder in „*Inorganic Materials*“, John Wiley & Sons Ltd., (1992), Edited by D.W.Bruce, D.O’Hare.

[106] T.M.Friedrichsen, *Dissertation*, Universität Hamburg, 2001.

Hyperpolarisierbarkeit zweiter Ordnung

Zur Abschätzung der NLO-Aktivität von Nitroanilinen als dipolare Verbindungen ist von Oudar und Chemla das Zwei-Niveau-Modell entwickelt worden.^[107] Dieses beschreibt die nicht-lineare Antwortfunktion bezüglich des Charge-Transfer-Übergangs zwischen dem Grund- und angeregten Zustand.^[103] Für dipolare planare Moleküle mit einer ausgeprägten Charge-Transfer-Achse liefert die Feldkomponente, welche entlang der Charge-Transfer-Achse ausgerichtet ist, den dominanten Beitrag zum Wert der Hyperpolarisierbarkeit β . Die Hyperpolarisierbarkeit β läßt sich dann gemäß (Gl. 18) berechnen.^[103]

$$\beta = \frac{3}{2 \cdot \epsilon_0 \cdot \hbar^2} \cdot \frac{v_{eg}^2 \cdot \Delta\mu_{eg} \cdot \mu_{eg}^2}{[(\hbar \cdot v_{eg})^2 - (\hbar \cdot v)^2][(\hbar \cdot v_{eg})^2 - (2 \cdot \hbar \cdot v)^2]} \quad (\text{Gl. 18})$$

Hierbei ist $\Delta\mu_{eg}$ die Dipoländerung beim Übergang vom Grundzustand (g) in den angeregten Zustand (e), v_{eg} die Übergangsfrequenz, v die Frequenz des eingestrahlichten Lichts und μ_{eg} das elektrische Übergangsdipolmoment. Auch wird häufig ein relativer Wert β_{rel} angegeben und auf eine Bezugssubstanz wie z.B. Harnstoff bezogen. Für einen Vergleich von β -Werten unterschiedlicher Verbindungen wird die Frequenzabhängigkeit des β -Wertes, also die Dispersion, aus (Gl. 18) herausgerechnet, und man erhält die statische Hyperpolarisierbarkeit β_0 einer Verbindung nach (Gl. 19).^[103]

$$\beta_0 = \frac{3 \cdot \Delta\mu_{eg} \cdot \mu_{eg}^2}{2 \cdot \epsilon_0 \cdot \hbar^2 \cdot v_{eg}^2} \quad (\text{Gl. 19})$$

2.6.2 Strategien zur Herstellung polarer Strukturen

Die theoretische Beschreibung der Hyperpolarisierbarkeit β nach dem Zwei-Niveau-Modell ist für viele organische Chromophore anwendbar, kann aber nicht auf Verbindungen angewendet werden, in denen mehrere für den β -Wert relevante Charge-Transfer-Achsen vorkommen und somit mehrere Feldkomponenten einen relevanten Beitrag zur nichtlinearen Polarisation liefern. Dies trifft z.B. auf octopolare dreifach substituierte Ruthenium(II)-tris(2,2'-bipyridyl)-Komplexe zu. Diese Moleküle besitzen kein Dipolmoment im Grundzustand und sind nicht-zentrosymmetrisch angeordnet. Auch Verbindungen mit großen molekularen Hyperpolarisierbarkeiten β müssen nicht zwangsläufig makroskopische frequenzver-

^[107] J.L.Oudar, D.S.Chemla, *J. Chem. Phys.* **66**, (1977), 2664.

doppelnde Eigenschaften (SHG) besitzen, da sehr oft die nicht-zentrosymmetrische Anordnung der Moleküle im Kristall fehlt und somit sich die einzelnen Nichtlinearitäten nicht addieren können. Neben dem Chiralitätseinbau wurden weitere Strategien entwickelt, um nicht-punktsymmetrische Strukturen aufzubauen und hierdurch zu polaren Anordnungen mit frequenzverdoppelnden Eigenschaften (SHG) zu gelangen, die in der Lage sind, kohärentes Licht der Frequenz ν in Licht der Frequenz 2ν umzuwandeln. Beispiele hierfür sind Einschlußverbindungen des Perhydrotriphenylens^{[108], [109]} (PHTP) mit NLO-Verbindungen, supramolekulare Strukturen als Wirt-Gast-Systeme (s. Abb. 23 d) des β -Cyclodextrins^[110], Zeolithe bzw. Clathratbildner wie Harnstoff, Bildung von dünnen Schichten und Filmen (Langmuir-Blodgett-Technik) sowie die Ausrichtung von NLO-Chromophoren (gepolte Polymere) durch ein elektrisches Feld (s. Abb. 23 f). Sehr oft wird eine Kopf-zu-Schwanz-Anordnung der NLO-aktiven Moleküle mit einem ausgeprägten Dipolmoment im Kristall beobachtet, was selten zu polaren Kristallen führt (s. Abb. 23 a und b). Dies kann durch Kanal- oder Schichteinschlußverbindungen umgangen werden. Auch im Falle einer Kanaleinschlußverbindung wird das dipolare NLO-Chromophor in einer Kopf-zu-Schwanz-Anordnung in den Kanal der Wirtskomponente eingebaut. Der Unterschied zur Anordnung im reinen NLO-Kristall besteht hier in der linearen Aufreihung der NLO-Komponenten und der Möglichkeit der vektoriellen Addition der Gastdipolmomente. Die Wahrscheinlichkeit für eine parallele Packung der dipolaren Verbindungen entlang der CT-Achse ist in solchen Einschluß- bzw. Wirt-Gast-Systemen deutlich größer (bis zu 90 %) als bei einer Kristallisation der reinen NLO-aktiven Verbindung. Besitzt die NLO-aktive Verbindung ein kleines Dipolmoment im Grundzustand, besteht eine höhere Wahrscheinlichkeit für eine nicht-punktsymmetrische Anordnung der Moleküle im Kristall. Als Nachteil ist zu werten, daß es bei Einschlußverbindungen zu einer erheblichen „Verdünnung“ der Dipole bedingt durch das Wirt-Gast-Gitter kommt.^[109]

Neben den traditionellen dipolaren organischen Donor-Akzeptor substituierten eindimensionalen NLO-Chromophoren sind auch zwei- und dreidimensionale NLO-Chromophore ohne Dipolmoment entworfen worden (s. Abb. 23 d). Diese zeichnen sich analog zu den schon genannten octopolaren Verbindungen durch mehrere signifikante Tensorelementbeiträge zur

[108] S.W.Roth, P.J.Langley, A.Quintel, M. Wübbenhorst, P.Rechsteiner, P.Rogin, O.König, J. Hulliger, *Adv. Mater.* **10**, Nr. 18, (1998), 1543.

[109] R.Hoss, O.König, V.Kramer-Hoss, U.Berger, P.Rogin, J.Hulliger, *Angew. Chem.* **108**, Nr. 15, (1996), 1774.

[110] S.Tomaru, S.Zembutsu, M.Kawachi, M.Kobayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984), 1207.

Hyperpolarisierbarkeit β aus. Hierbei liefern Verbindungen mit einer dreizähligen Symmetrie teilweise beträchtlich höhere Hyperpolarisierbarkeiten β als die analogen traditionellen eindimensionalen NLO-Chromophore und setzen in dieser Substanzklasse neue Maßstäbe.^[111]

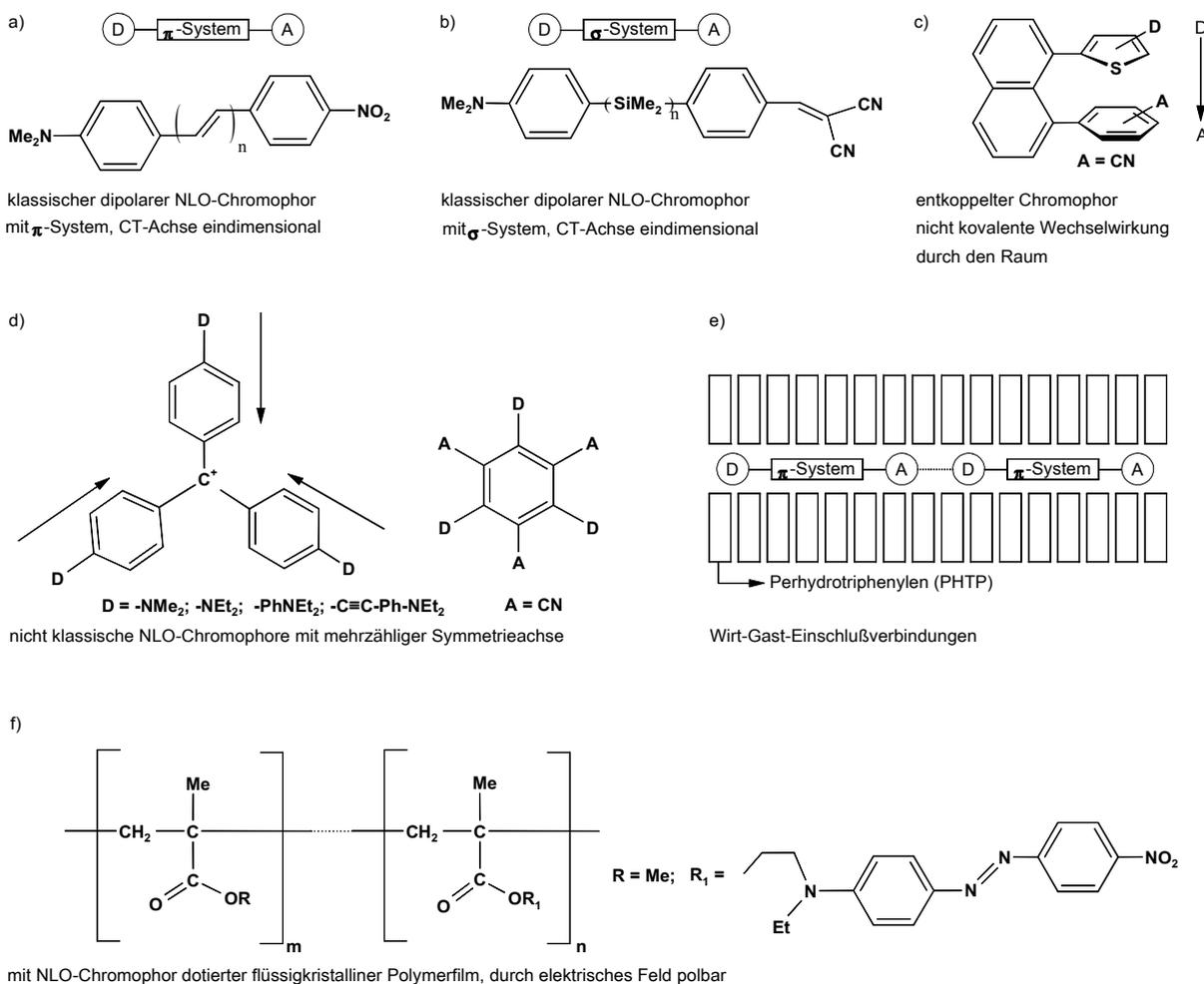


Abb. 23 Beispiele für mögliche Strategien zur Herstellung polarer Strukturen

Ein weiteres sehr interessantes neues Konzept, welches das Optimierungsproblem zwischen der Durchlässigkeit und der NLO-Aktivität einer Verbindung verbessern kann, ist von Bahl et al. vorgestellt worden.^[112] Hierbei sind die Donor- und Akzeptoreinheit über ein 1,8-Diarenaphthalinsystem miteinander verbunden (s. Abb. 23 c).

Die 1,8-Diarenaphthaline zeichnen sich durch hohe thermische Stabilität und eine hohe Transparenz aus. Bedingt durch die sterischen Wechselwirkungen ist die direkte Konjugation

^[111] J. Wolff, F. Siegler, R. Matschiner, R. Wortmann, *Angew. Chem.* **112**, Nr. 8, (2000), 1494.

^[112] A. Bahl, W. Grahn, S. Stadler, F. Feiner, G. Bourhill, C. Bräuchle, A. Reisner, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **107**, (1995), 1587.

unterbrochen und somit das längstwellige Absorptionsmaximum zu wesentlich kürzeren Wellenlängen verschoben. Aufgrund des Substitutionsmusters ist trotzdem eine nichtkovalente Wechselwirkung der Donor- und Akzeptoreinheit durch den Raum möglich. Ein weiterer Vorteil dieser Verbindungsklasse sind die nicht-punktsymmetrischen Kristallisationseigenschaften der 1,8-Diarenaphthaliene (s. Abb. 23).

3 Synthese neuer N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Derivate des Siliciums

3.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

3.1.1 Substituierte Monosilane $\text{ClSiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$

Zur Knüpfung einer neuen Si-C-Bindung bieten sich viele Reaktionswege an. Eine Möglichkeit besteht in der Umsetzung der entsprechenden Chlorsilane mit Grignard-Verbindungen. Zu Beginn der Arbeiten konnten auf diesem Wege nach Literaturangaben die substituierten Monosilane (4-Bromphenyl)dimethylchlorsilan **(1)** $\text{ClSiMe}_2\text{PhBr}$, (4-Fluorphenyl)dimethylchlorsilan **(2)** $\text{ClSiMe}_2\text{PhF}$ und (4-N,N-Dimethylaminophenyl)dimethylchlorsilan **(5)** $\text{ClSiMe}_2\text{PhNMe}_2$ dargestellt und charakterisiert werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen von Mignani überein.^[5] Im Gegensatz zu seinen Arbeiten wurde bei der Darstellung der Verbindung (4-Bromphenyl)dimethylchlorsilan **(1)** immer zusätzlich eine geringe Menge einer höhersiedenden weiteren Fraktion erhalten. Dieses Nebenprodukt konnte durch mehrmalige Vakuumdestillation isoliert und erstmals röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. Dabei handelt es sich um das Chlorsilan **(6)** $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{Ph}$, welches extrem hydrolyseempfindlich ist. Es entsteht durch die Nebenreaktion des Dimethyldichlorsilans mit der bei der Darstellung der Grignard-Verbindung BrPhMgBr im geringen Maße gebildeten, digrignardierte Verbindung $\text{Ph}(\text{BrMg})_2$ (s. Abb. 24).

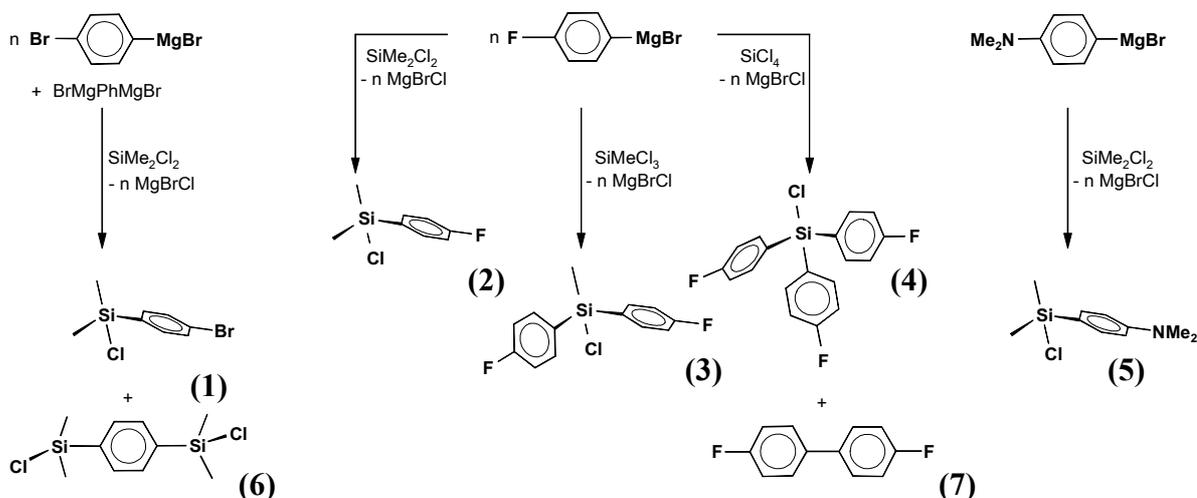


Abb. 24 Synthese der substituierten Chlorsilane **(1)-(6)** und des Biphenyls **(7)**

Aufgrund der Bifunktionalität des 1,4-Dibrombenzols wird in geringen Konzentrationen auch die digrignardierte Verbindung erzeugt. In analoger Weise konnten das zweifachsubstituierte Silan **(3)** $\text{ClSiMe}(\text{PhF})_2$ und das dreifachsubstituierte Silan **(4)** $\text{ClSi}(\text{PhF})_3$ hergestellt und charakterisiert werden. Auch im Falle der Synthese des Tris(4-fluorophenyl)chlorsilans **(4)** entsteht ein Nebenprodukt, welches durch eine sorgfältige Vakuumdestillation abgetrennt und eindeutig identifiziert wurde. Dabei handelt es sich um das 4,4'-Difluorobiphenyl **(7)** FPh-PhF . Dieses resultiert aus der Wurtz-analogen Umsetzung der Grignard-Verbindung FPhMgBr mit dem Arylhalogenid FPhBr . Die Chlorsilane **(1)** - **(3)** stellen leicht viskose Öle dar, wogegen die Verbindungen **(4)** - **(7)** als farblose zum Teil wachsartige Feststoffe anfallen. Alle Verbindungen sind sehr gut in Alkanen und Ethern löslich. Da bei allen isolierten Verbindungen ein besonderer Wert auf eine hohe Reinheit gelegt wurde, sind diese einer mehrmaligen Vakuumdestillation unterzogen worden, und dementsprechend sind die isolierten Ausbeuten nicht optimiert. Die Ausbeute bei der Darstellung der Verbindung $\text{ClSiMe}_2\text{PhBr}$ **(1)** ist mit 30 % am geringsten.

Tabelle 1 Nicht optimierte Ausbeuten der funktionalisierten Chlorsilane und deren Nebenprodukte

Verbindung	(1)	(6)	(2)	(3)	(4)	(7)	(5)
Ausbeute in % ^{a)}	30	ca. 1-5	52	49	59	ca. 1-3	53

a) bezogen auf verwendetes Chlorsilan: $\text{ClSiMe}_2\text{PhBr}$ **(1)**; $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{Ph}$ **(6)**; $\text{ClSiMe}_2\text{PhF}$ **(2)**; $\text{ClSiMe}(\text{PhF})_2$ **(3)**; $\text{ClSi}(\text{PhF})_3$ **(4)**; FPh-PhF **(7)**; $\text{ClSiMe}_2\text{PhNMe}_2$ **(5)**

3.1.1.1 Charakterisierung der substituierten Monosilane $\text{ClSiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$

Die so isolierten Verbindungen wurden durch Kernresonanzspektroskopie (NMR), Gaschromatographie (GC), Infrarotspektroskopie (IR) und Gaschromatographie/Massenspektroskopie (GC-MS) charakterisiert. In Tabelle 2 sind die NMR-Daten der funktionalisierten Chlorsilane zusammengefaßt. Aufgrund der geringen Unterschiede der chemischen Umgebung der ^{29}Si -Kerne in den Verbindungen **(1)** und **(6)** sind die beobachteten chemischen Verschiebungen sehr ähnlich. Je nach Probenkonzentration und Auflösung des Spektrums sind mehr oder weniger gut voneinander getrennte Resonanzsignale beobachtbar. Auch im Gaschromatogramm werden je nach Konzentrationsverhältnissen der Verbindungen und Einspritzmenge sehr ähnliche Retentionszeiten für beide Verbindungen beobachtet, so daß es sehr leicht zu einer unbemerkten Überlagerung beider Peaks kommt.

Tabelle 2 NMR-Daten der Chlorsilane (1) - (6) und (7) (CDCl₃, TMS, 25°C)

	δ [ppm] ¹ H-NMR		δ [ppm] ¹³ C-NMR		δ [ppm] ²⁹ Si-NMR
	SiMe	SiPh	SiMe	SiPh	
ClSiMe ₂ PhBr (1)	0.66	7.50	2.0	125.3 (C ₄ para); 131.3 (C ₂ ortho) 134.7 (C ₃ meta); 135.0 (C ₁ ipso)	20.5
(ClSiMe ₂) ₂ Ph (6) ^{a)}	0.42	7.50	1.8 ^{b)}	131.5 (C ₄ para); 132.9 (C ₂ ortho) 135.0 (C ₃ meta); 138.7 (C ₁ ipso)	20.3
ClSiMe ₂ PhF (2)	0.66 ^{c)}	7.60 7.08	2.2 ^{d)}	115.3 (C ₂ ortho) ^{e)} ; 131.9 (C ₄ para) ^{f)} 135.3 (C ₃ meta) ^{g)} ; 164.3 (C ₁ ipso) ^{h)}	20.2 ⁱ⁾
ClSiMe(PhF) ₂ (3)	0.91 ^{k)}	7.09 7.59	1.1 ^{m)}	115.5 (C ₂ ortho) ⁿ⁾ ; 130.0 (C ₄ para) ^{f)} 136.3 (C ₃ meta) ^{g)} ; 164.6 (C ₁ ipso) ^{o)}	10.0
ClSi(PhF) ₃ (4)		7.10 7.59		115.7 (C ₂ ortho) ⁿ⁾ ; 128.2 (C ₄ para) ^{p)} 137.4 (C ₃ meta) ^{g)} ; 164.8 (C ₁ ipso) ^{q)}	1.0
FPh-PhF (7)		7.11 7.48		115.7 (C ₂ ortho) ^{r)} ; 128.6 (C ₃ meta) ^{g)} 136.4 (C ₄ para) ^{f)} ; 162.4 (C ₁ ipso) ^{s)}	
ClSiMe ₂ PhNMe ₂ (5)	SiMe ₂ 0.52 7.36 NMe ₂ 6.60 2.82		SiMe ₂ 2.23 NMe ₂ 40.0	111.7 (C ₂ ortho); 120.9 (C ₄ para) 134.3 (C ₃ meta); 151.7 (C ₁ ipso)	20.0 ⁱ⁾

a) in C₆D₆e) ²J(¹³C, ¹⁹F) = 20 Hzi) ¹J(²⁹Si, ¹³C) = 59.8 Hzo) ¹J(¹³C, ¹⁹F) = 251.7 Hzs) ¹J(¹³C, ¹⁹F) = 246.1 Hzb) ¹J(¹³C, ²⁹Si) = 59.4 Hzf) ⁴J(¹³C, ¹⁹F) = 3.2 Hzk) ²J(¹H, ²⁹Si) = 6.8 Hzp) ⁴J(¹³C, ¹⁹F) = 4.0 Hzt) ¹J(²⁹Si, ¹³C) = 58.8 Hzc) ²J(¹H, ²⁹Si) = 6.9 Hzg) ³J(¹³C, ¹⁹F) = 8.0 Hzm) ¹J(¹³C, ²⁹Si) = 61.5 Hzq) ¹J(¹³C, ¹⁹F) = 252.5 Hzd) ¹J(¹³C, ²⁹Si) = 59.9 Hzh) ¹J(¹³C, ¹⁹F) = 250 Hzn) ²J(¹³C, ¹⁹F) = 20.8 Hzr) ²J(¹³C, ¹⁹F) = 21.5 Hz

Wie in Tabelle 2 ersichtlich, wird in der „homologen Reihe“ der Verbindungen (2) - (4) eine Hochfeldverschiebung von ca. 10 ppm der ²⁹Si-Resonanzsignale beobachtet, wenn eine Methylgruppe durch eine 4-Fluorophenylgruppe substituiert wird. Im Falle der 4-Fluorophenyl-substituierten Verbindungen (2) - (4) und (7) sind in den ¹³C-NMR-Spektren zusätzliche heteronukleare skalare Spin-Spin-Kopplungen der ¹³C-Kerne mit den ¹⁹F-Kernen ersichtlich. Die Beträge der Kopplungskonstanten dieser Verbindungen für die |²J(¹³C, ¹⁹F)|-, |³J(¹³C, ¹⁹F)|- und die |⁴J(¹³C, ¹⁹F)|-Kopplungen liegen bei ca. 20 Hz, 8 Hz und 3 Hz. Der Betrag der |¹J(¹³C, ¹⁹F)|-Kopplung zum ipso-gebundenen Kohlenstoffatom des Aromaten ist in den substituierten Silanen mit ca. 251 Hz um etwa 5 Hz höher als in vergleichbaren analogen aromatischen Kohlenstoffverbindungen (¹J(¹³C, ¹⁹F) = 245 Hz).^[35] Der größte Betrag der

$|^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F})|$ -Kopplung wird für das dreifachsubstituierte Silan (**4**) $\text{ClSi}(\text{PhF})_3$ mit 252.5 Hz im Spektrum erkennbar.

3.1.1.2 Einkristallstrukturanalyse des Chlorsilans $\text{ClSiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl}$

Da die bei der Synthese des funktionalisierten Chlorsilans (4-Bromphenyl)dimethylchlorsilan (**1**) in geringen Mengen mit entstehenden Nebenprodukte bei einer weiteren Umsetzung sich als sehr störend erwiesen haben, war es notwendig geworden, diese eindeutig zu identifizieren und vom gewünschten (4-Bromphenyl)dimethylchlorsilan abzutrennen. Eine spätere Abtrennung dieser Nebenprodukte ist nur durch aufwendige chromatographische Methoden möglich. Durch die Vereinigung mehrerer Fraktionen aus einigen Ansätzen konnte eine ausreichende Menge mittels Vakuumdestillation gereinigt werden, die schließlich farblose Einkristalle der Verbindung (**6**) $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{Ph}$ aus dem Lösungsmittelgemisch THF / Pentan im Tiefkühlschrank lieferte.

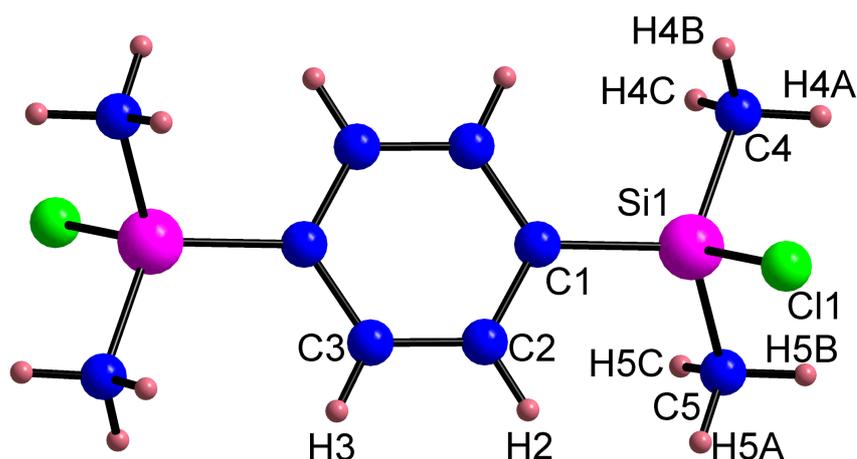


Abb. 25 Atomnummerierungsschema der Festkörperstruktur des $\text{ClSiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2\text{Cl}$ (**6**)^[113]

Die kristallographischen Daten der Verbindung (**6**) $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{Ph}$ sind im kristallographischen Anhang (Tabelle 30, S.229), ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Verbindung kristallisiert lösungsmittelfrei in der monoclinen Raumgruppe $P2_1/n$, wobei zwei Formeleinheiten der Verbindung in der Elementarzelle enthalten sind.

Die in Abb. 25 nummerierten Atome stellen die asymmetrische Einheit dar, aus der sich die Struktur aufbaut. Wie zu erwarten ist, liegt eine annähernd tetraedrische Koordination am Siliciumatom vor. Dies spiegelt sich in den Bindungswinkeln von $\text{C}(1)\text{-Si}(1)\text{-Cl}(1)$ mit

^[113] gemessen, gelöst und verfeinert von Dr. G.Rheinwald, TU Chemnitz, Arbeitsgruppe Prof. Lang.

105.3 ° und C(4)-Si(1)-C(5) mit 111.9 ° wider, welche sich nur gering vom idealen Tetraederwinkel von 109.5 ° unterscheiden. Die C-C-Doppelbindungen des Phenylrings liegen mit Werten von 1.38 - 1.39 Å im normalen Bereich von Abständen aromatischer Kohlenstoffatome. Gleiches gilt für die Si-C-Bindungslängen, welche mit 1.85 - 1.87 Å bestimmt wurden und somit der Summe der Atomradien von Silicium und Kohlenstoff von 1.94 Å^[114] sehr nahe kommen.

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungsabstände, Bindungs- und Torsionswinkel von (6)

Bindungsabstände [Å]		Bindungs- und Torsionswinkel [°]	
Cl(1)-Si(1)	2.182(2)	C(4)-Si(1)-C(5)	111.9(4)
Si(1)-C(4)	1.851(7)	C(1)-Si(1)-Cl(1)	105.3(2)
Si(1)-C(5)	1.854(8)	C(4)-Si(1)-C(1)-C(2)	174.1(5)
Si(1)-C(1)	1.868(6)	Cl(1)-Si(1)-C(1)-C(2)	-69.1(5)
C(3)-C(2)	1.385(9)	C(4)-Si(1)-C(1)-C(3)#1	-5.9(7)
		Cl(1)-Si(1)-C(1)-C(3)#1	110.8(5)
		Si(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-179.1(5)

Das Chloratom Cl(1) ist nicht senkrecht in bezug auf den Phenylring angeordnet, was sich in unterschiedlichen Beträgen der Torsionswinkel zwischen den Atomen Cl(1)-Si(1)-C(1)-C(2) mit -69 ° und Cl(1)-Si(1)-C(1)-C(3#) mit 110.8 ° niederschlägt.

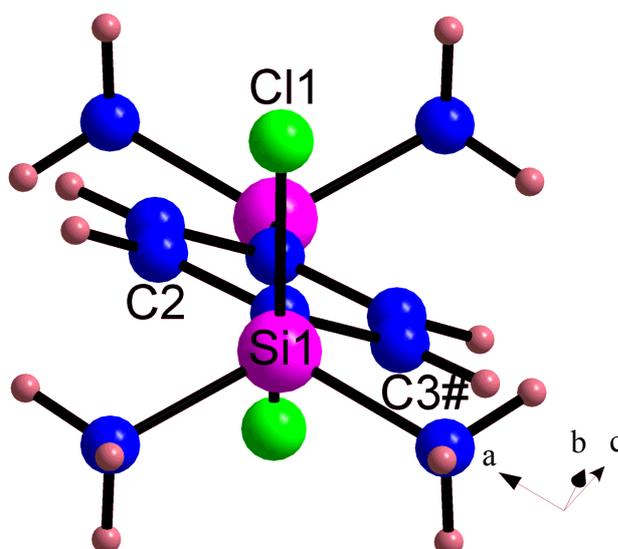


Abb. 26 Blick in Richtung der Si(1)-C(1)-Bindung in ClSiMe₂C₆H₄SiMe₂Cl (6)

^[114] A.F.Holleman, E.Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 101. Aufl., Walter de Gruyter Berlin New York (1995).

In Abb. 27 ist der Aufbau der Elementarzelle mit Blick entlang zunehmender a-Achse zu sehen. Das Wasserstoffatom H(4a) am Kohlenstoffatom C(4) befindet sich in einem Abstand von 2.71 Å zum Centroid des Phenylrings des hier linksständigen Nachbarmoleküls.

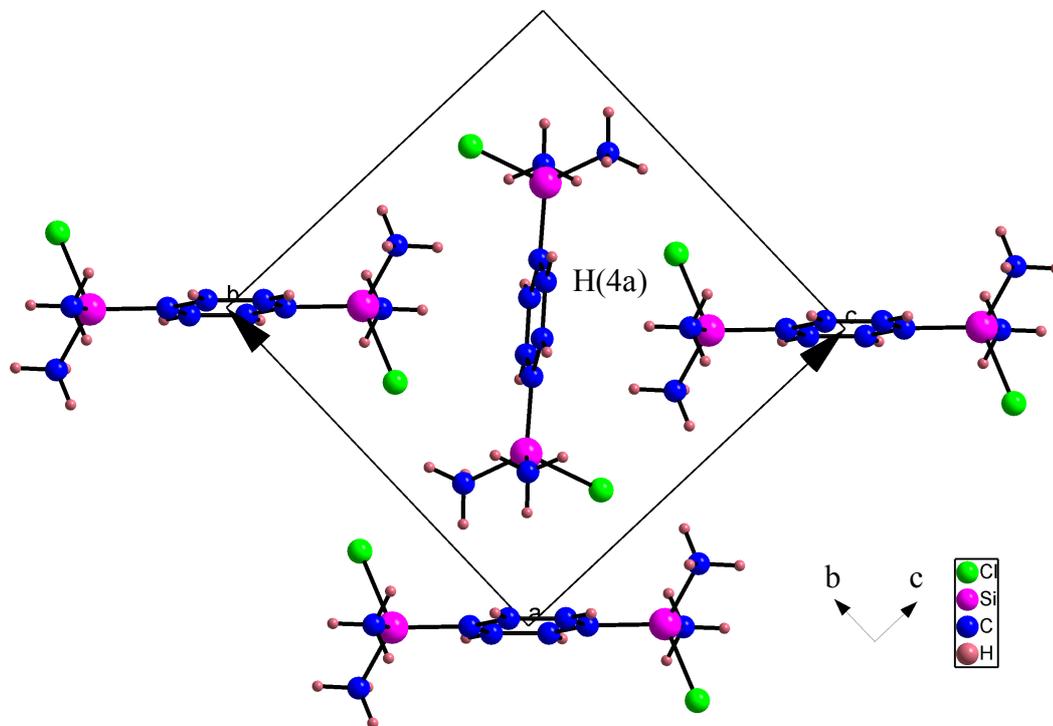


Abb. 27 Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der a-Achse des ClSiMe₂C₆H₄SiMe₂Cl (6)

3.1.2 Bis-(4-bromphenyl)dimethylsilan

Zur Einführung anderer funktioneller Gruppen als die 4-Fluorophenylfunktion wurde das 1,4-Dibrombenzol mit einem Äquivalent des Lithiumorganyls n-BuLi lithiiert und anschließend mit einem halben Äquivalent Dimethyldichlorsilan zum Bis-(4-bromphenyl)dimethylsilan (BrPh)₂SiMe₂ (**8**) umgesetzt (s. Abb. 28).

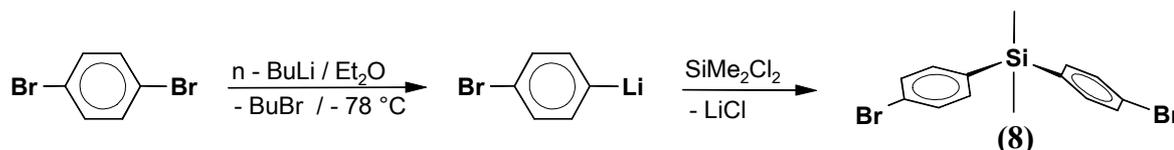


Abb. 28 Darstellung des Bis-(4-bromphenyl)dimethylsilans (**8**)

Die dabei ablaufende Metall-Halogen-Austauschreaktion ist reversibel und stark temperaturabhängig, wobei das 1-Brom-4-lithiumbenzol in Ausbeuten von 78 % erhalten wird.^[115] Wie zu erwarten, läuft die Reaktion mit dem tertiären Lithiumorganyl t-BuLi noch schneller ab. Ihre Geschwindigkeit ist stark von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels abhängig, da die Assoziation der oligomeren Lithiumorganyleinheiten schwächer wird und somit die Reaktivität des Lithiumorganyls in polaren Lösungsmitteln erhöht wird.

Um Nebenreaktionen des 1-Brom-4-lithiumbenzols (LiPhBr) mit dem sich bildenden Butylbromid (BuBr) zu vermeiden, wird bei einer Reaktionstemperatur von -78 °C gearbeitet (kinetisch kontrolliert). Das bei dieser Temperatur in Diethylether als weißer schlecht löslicher Feststoff anfallende 1-Brom-4-lithiumbenzol (LiPhBr) kann von der überstehenden Butylbromid enthaltenden Lösung abdekantiert und weiter umgesetzt werden. Dies geschieht bei -78 °C, um die Alkylierungsnebenreaktion zum 1-Butyl-4-brombenzol (BuPhBR) so weit wie möglich zu unterdrücken, welche bei höheren Temperaturen zur Hauptreaktion wird. Zusätzlich können Metallierungsnebenreaktionen zum zweifach lithiierten 1,4-Dilithiumbenzol (LiPhLi) oder Wurtz-analoge Nebenreaktionen zu Biphenylen durch die Schwerlöslichkeit des Produktes (LiPhBr) verhindert werden. Der Reinheit des sich absetzenden weißen Feststoffes kann durch Waschen mit kaltem Et₂O (-78 °C) gesteigert werden. Die Verbindung wurden durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse, UV / VIS-Spektroskopie sowie durch Einkristallröntgenstrukturanalyse (RKSA) charakterisiert.

[115] R.L.Letsinger, J.A.Gilpin, W.J.Vullo, *J. Org. Chem.* **27**, (1962), 672.

3.1.2.1 Einkristallröntgenstrukturanalyse des Bis-(4-bromphenyl)dimethylsilans

Das Bis-(4-bromphenyl)dimethylsilan (**8**) kristallisiert mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle im monoclinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P2(1)/n. In der asymmetrischen Einheit sind zwei unabhängige Moleküle der Verbindung enthalten, die sich signifikant in ihren Bindungsparametern unterscheiden (s. Abb. 29).

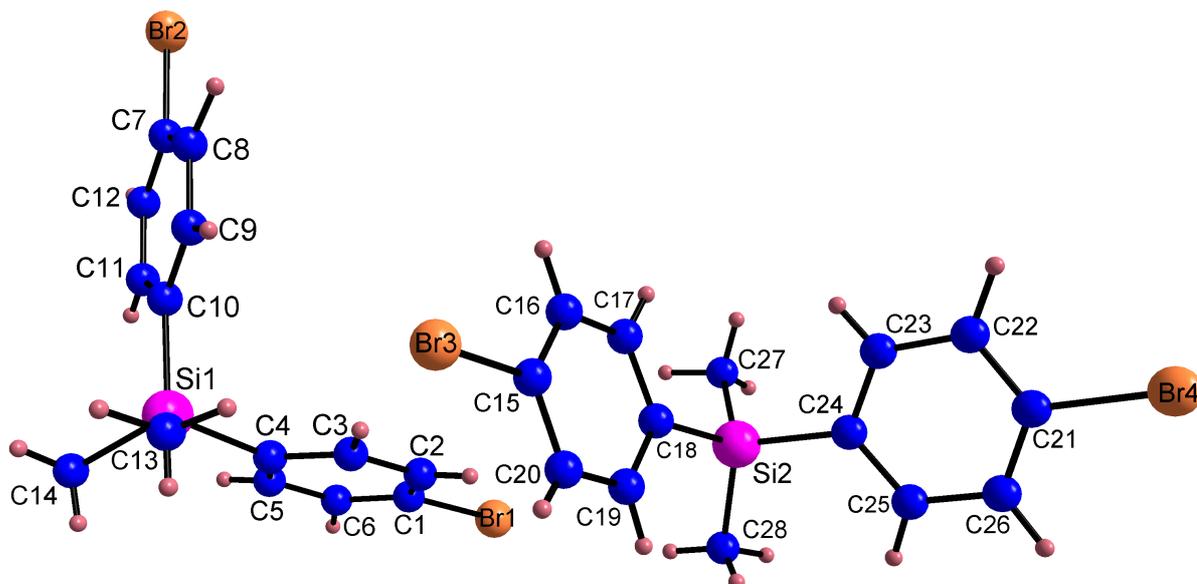


Abb. 29 Asymmetrische Einheit und Atomnummerierungsschema der Festkörperstruktur des BrPhSiMe₂PhBr (**8**)^[116]

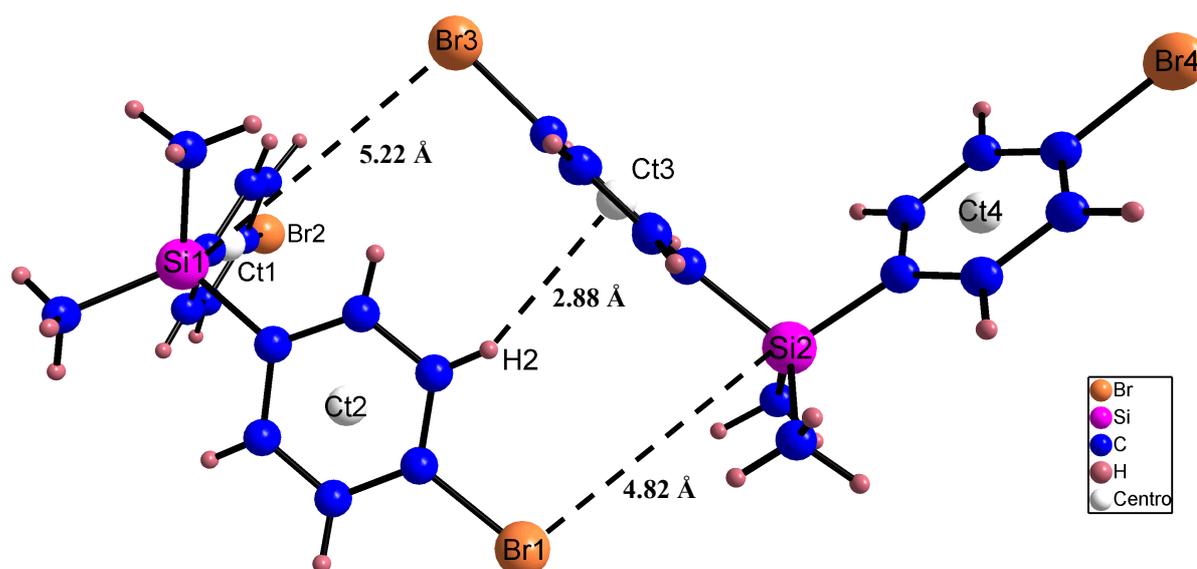
In beiden Molekülen wird eine annähernde tetraedrische Koordination der Liganden um das Siliciumatom vorgefunden. Die in Tabelle 4 angegebenen Bindungswinkel um die Siliciumatome Si(1) und Si(2) liegen nahe dem idealen Tetraederwinkel von 109.5°. Die kristallographischen Daten der Verbindung (**8**) können dem kristallographischen Anhang (Tabelle 30, S.229) entnommen werden. Die hier beobachteten Si-C-Bindungslängen repräsentieren typische Bereiche mit Werten zwischen 1.85 - 1.89 Å. Die Bindungsabstände der C-Br-Bindung differieren in den zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen nur sehr gering und haben Werte zwischen 1.89 und 1.91 Å. Die auftretenden Bindungswinkel zwischen den sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen der Phenylringe und den Bromatomen betragen 118.9 - 120.3° und weichen nur geringfügig vom idealen 120° Winkel ab.

[116] gemessen, gelöst und verfeinert von Dr. G.Rheinwald, TU Chemnitz, Arbeitsgruppe Prof. Lang.

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel von (8)

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
Br(1)-C(1)	1.906(4)	C(14)-Si(1)-C(10)	109.6(2)
Br(2)-C(7)	1.892(5)	C(14)-Si(1)-C(13)	110.0(2)
Br(3)-C(15)	1.905(4)	C(10)-Si(1)-C(13)	110.3(2)
Br(4)-C(21)	1.911(4)	C(14)-Si(1)-C(4)	110.0(2)
		C(10)-Si(1)-C(4)	106.31(17)
Si(1)-C(14)	1.867(5)	C(13)-Si(1)-C(4)	110.46(19)
Si(1)-C(13)	1.868(4)		
Si(1)-C(10)	1.868(5)	C(28)-Si(2)-C(27)	111.5(3)
Si(1)-C(4)	1.878(4)	C(28)-Si(2)-C(24)	109.7(2)
Si(2)-C(28)	1.846(6)	C(27)-Si(2)-C(24)	110.0(2)
Si(2)-C(27)	1.855(5)	C(28)-Si(2)-C(18)	110.0(2)
Si(2)-C(24)	1.881(4)	C(27)-Si(2)-C(18)	109.7(2)
Si(2)-C(18)	1.891(4)	C(24)-Si(2)-C(18)	105.88(15)

Gleiches trifft auf die Bindungswinkel zwischen den sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen der Phenylringe und den zwei Siliciumatomen mit Werten zwischen $119.52 - 121.95^\circ$ zu. Exemplarisch sind in Abb. 30 die intermolekularen Abstände zwischen den zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit ersichtlich. Der Abstand zwischen den Atomen Si(2)-Br(1) beträgt 4.82 \AA , der des H(2)-Centroids(3) 2.88 \AA und des Si(1)-Br(3) 5.22 \AA .

Abb. 30 Intermolekulare Abstände in der asymmetrischen Einheit des $\text{BrPhSiMe}_2\text{PhBr}$ (8)

3.1.3 Substituierte Hexasilane $R_1(SiMe_2)_6R_2$

Zur Synthese längerer Spacereinheiten wurde sowohl durch die Wurtz-analoge dehalogenierende Kopplung von Dimethyldichlorsilan mit Kalium / Natrium-Legierung nach^[54] als auch durch Metallkondensation mit Lithiumpulver nach^[57] das Dodecamethylcyclohexasilan (**9**) dargestellt. Dabei ist festzustellen, daß die Darstellungsmethode unter Verwendung von Lithiumpulver der Kalium / Natrium-Methode vorzuziehen ist. Vorteilhaft sind hierbei die Handhabung und die erzielbaren höheren Ausbeuten. Die Rohausbeute betrug bis zu 90 %. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton sind Reinausbeuten bis 80 % möglich. Bei der Präparation ist besonders auf die Einhaltung der Reaktionstemperatur von 0 °C sowie Vermeidung eines Überschusses an Dimethylchlorsilan zu achten, welcher sich an der Entfärbung der Reaktionslösung indizieren läßt. Nach erfolgter Zugabe sollte noch zusätzlich bei 0 - 5 °C nachgerührt werden, um noch vorhandene lineare Polymere abzubauen. Die sich anschließende Aufarbeitung kann dem experimentellen Teil entnommen werden. Wie in Abb. 31 zu sehen, enthält das ^{29}Si -NMR-Spektrum neben dem Signal des Dodecamethylcyclohexasilans (**9**) mit -43.16 ppm ($CDCl_3$) keine zusätzlichen Signale.

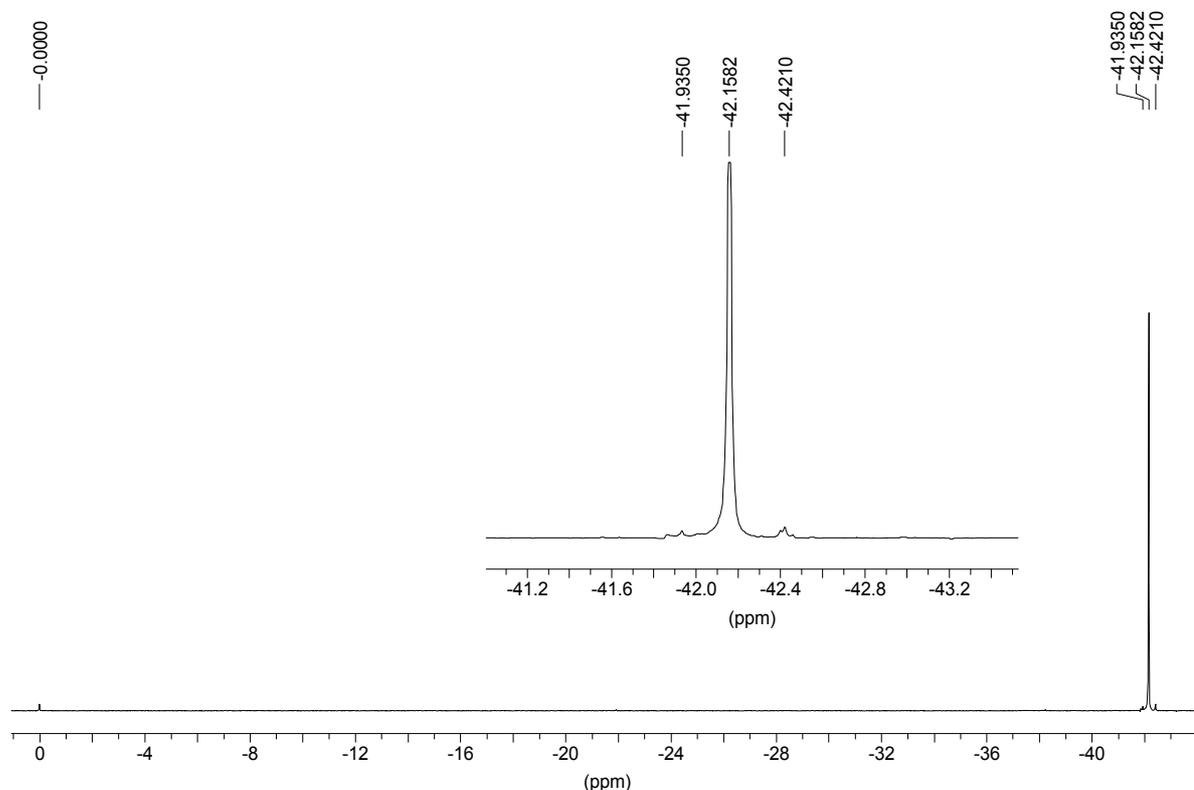


Abb. 31 ^{29}Si -NMR-Spektrum des Dodecamethylcyclohexasilans (**9**) bei 25 °C in $CDCl_3$ (79 MHz)

Dies trifft für beide Darstellungsmethoden zu, wobei das hier zu sehende Spektrum von einer Dodecamethylcyclohexasilancharge stammt, die durch Metallkondensation mit Lithiumpulver dargestellt wurde. Anschließend wurde das Dodecamethylcyclohexasilan (**9**) einer Spaltung mit PCl_5 in 1,1,2,2-Tetrachlorethan nach Gilman et al. [62] unterzogen. Hierbei ist ebenfalls auf die genaue Einhaltung des Temperatur- und Zeitregimes zu achten. Da die stark endotherme Spaltungsreaktion des PCl_5 mit steigender Temperatur intensiviert wird, führt das freiwerdende Chlorgas zu einem heftigen Aufschäumen der Reaktionsmischung, was bei der Proportionierung der Ansätze beachtet werden muß. Eine Reaktionszeit von 10 min ist einzuhalten, da sonst beträchtliche Mengen an kürzeren Ketten gebildet werden. Der größte Teil des unumgesetzten Dodecamethylcyclohexasilans kann nach einer Aufarbeitung erneut der Spaltung unterworfen werden. Nach Aufarbeitung (s. experimenteller Teil) werden die α,ω -Dichlorpermethylsilane durch Vakuumdestillation getrennt. Neben unumgesetzten Dodecamethylcyclohexasilan sind das α,ω -Dichlorpermethyldi-, α,ω -Dichlorpermethyltri-, und α,ω -Dichlorpermethyltetrasilan in den ersten Fraktionen enthalten (s. Abb. 32).

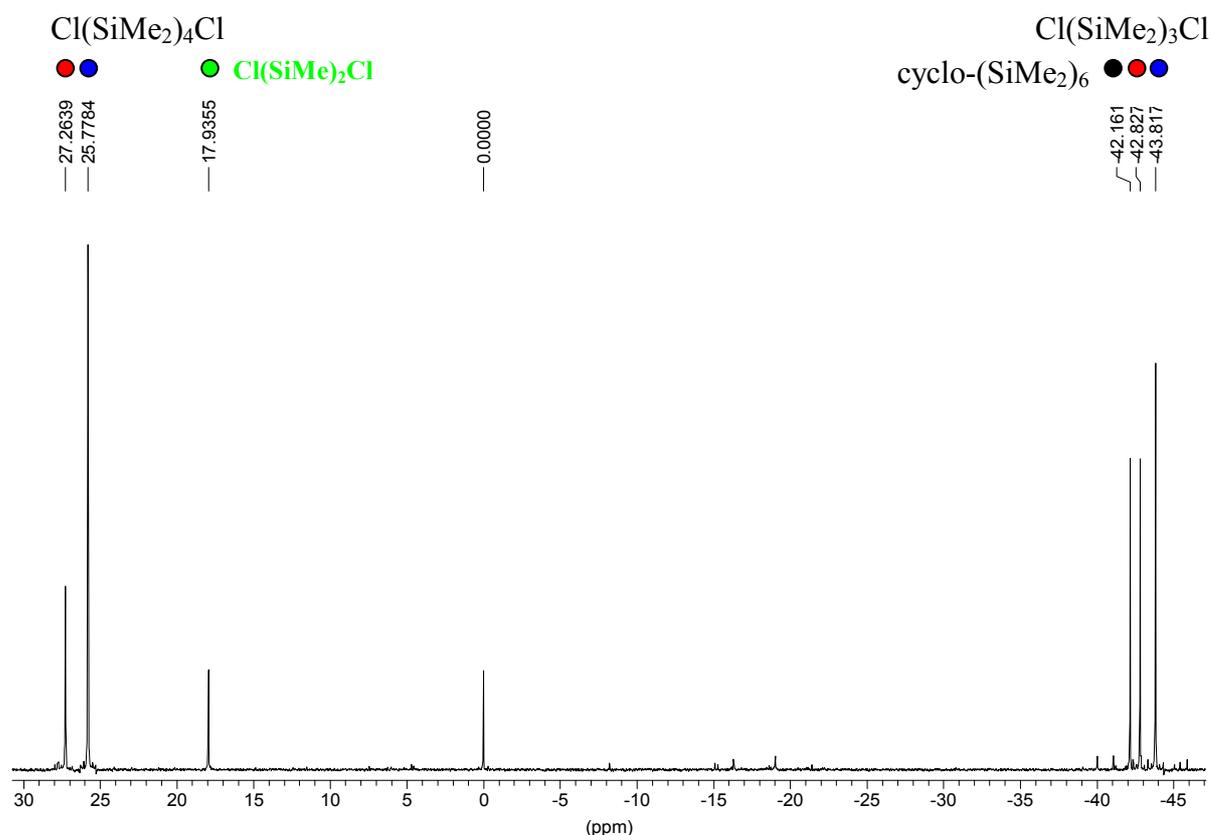


Abb. 32 ^{29}Si -NMR-Spektrum der zweiten Fraktion aus der Spaltung des cyclo-Hexasilans (**9**) mit PCl_5 bei 25 °C in CDCl_3 (79 MHz); $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_n\text{Cl}$ $n = 2, 3, 4$ und cyclo-Hexasilan

Schließlich kann bei einer Kopftemperatur von 133 - 141 °C und einem Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ Torr das gewünschte α,ω -Dichlordodecamethylhexasilan (**10**) durch eine Vakuumdestillation abgetrennt werden (s. Abb. 33). Zur Steigerung der Reinheit wurde der so gewonnene weiße wachsartige Feststoff in n-Pentan aufgenommen und bei -78 °C ausgefroren.

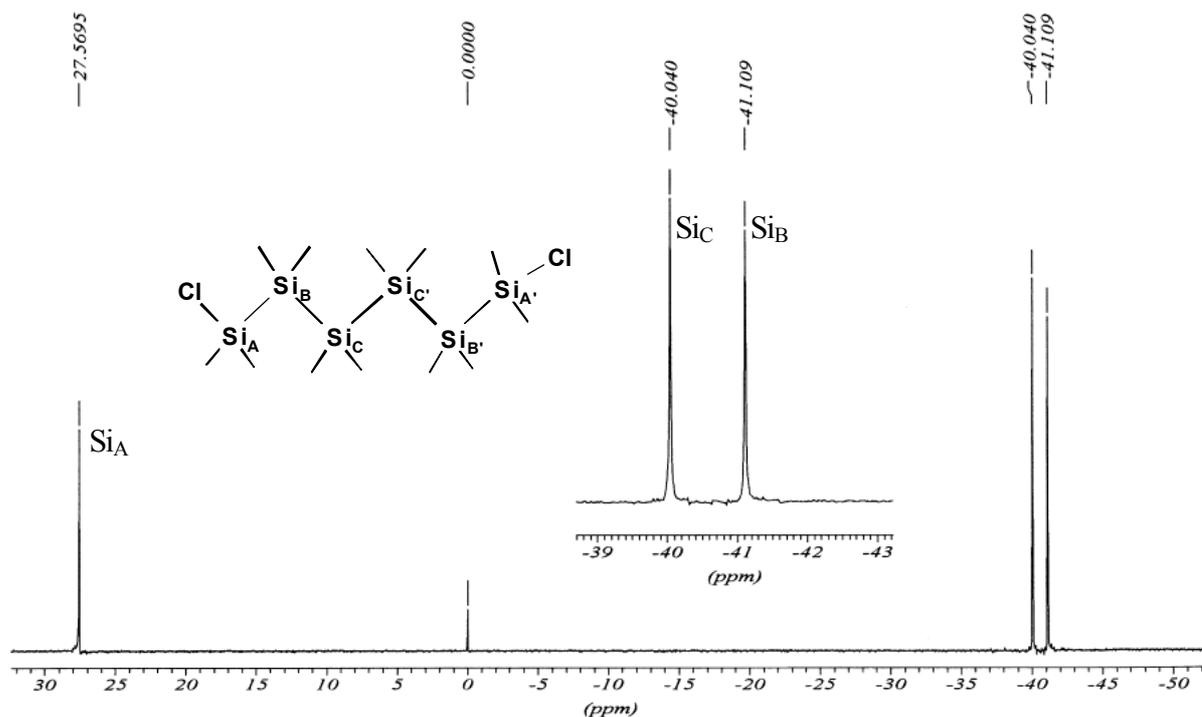


Abb. 33 ^{29}Si -NMR-Spektrum des isolierten α,ω -Dichlordodecamethylhexasilans (**10**) bei 25 °C in CDCl_3 (79 MHz)

3.1.3.1 Methoden zur Darstellung des 1-Chloro-6-(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilans

Die Darstellung α,ω -unsymmetrisch substituierter Dodecamethylhexasilane ist im Gegensatz zu den analogen Mono- und Disilanen mit größeren Schwierigkeiten verbunden. Im Falle der Mono- und Disilane ist eine Monoalkylierung sowohl mit den weniger reaktiven Grignard-Verbindungen als auch mit Lithiumorganylen möglich. Die äquimolare Umsetzung des α,ω -Dichlordodecamethylhexasilans (**10**) unter analogen Synthesebedingungen mit der Grignard-Reagens BrPhMgBr bzw. dem Lithiumorganyl BrPhLi führt immer zu Gemischen, bestehend aus dem α,ω -Dichlordodecamethylhexasilan (**10**), dem monosubstituierten 1-Chlor-6-(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilan $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{PhBr}$ (**11**) und dem disubstituierten 1,6-Bis(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilan (**12**). Im Falle der Umsetzung mit der Grignard-Reagens BrPhMgBr werden in den NMR-Spektren zusätzliche Signale geringer

Intensität beobachtet, die auf einen Brom-Chlor-Halogen austausch der Chlorsilane hindeuten. Somit besteht das Reaktionsgemisch aus Verbindungen, welche alle einen sehr hohen Siedepunkt besitzen und schwer voneinander destillativ zu trennen sind (s. Abb. 34). Generell ist festzustellen, daß im Falle der Umsetzungen mit dem Lithiumorganyl im Vergleich zu der mit der Grignard-Verbindung eine geringere Anzahl an Nebenprodukten gebildet wird.

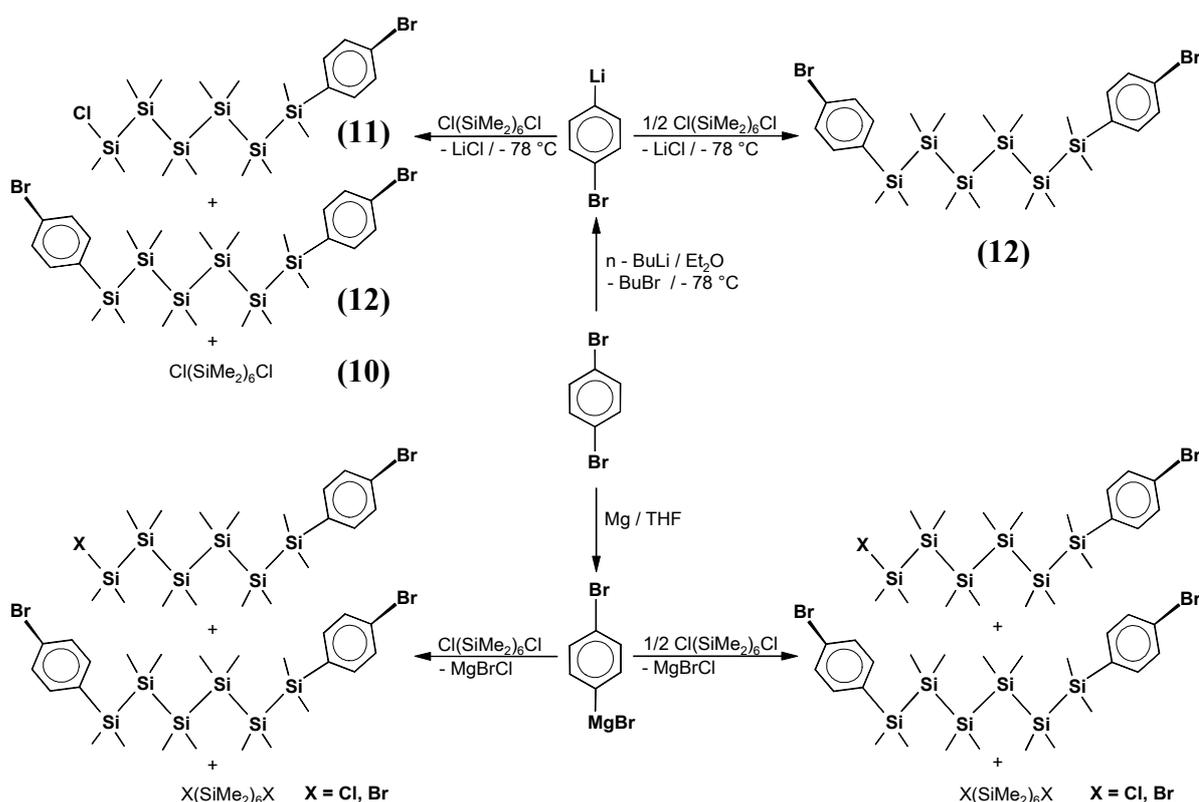
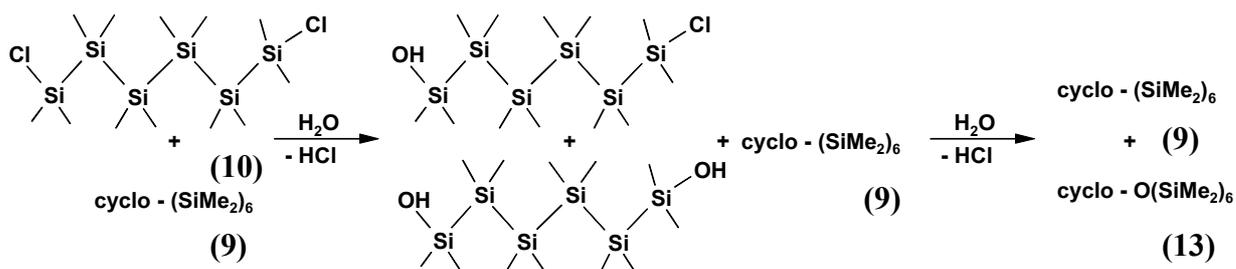
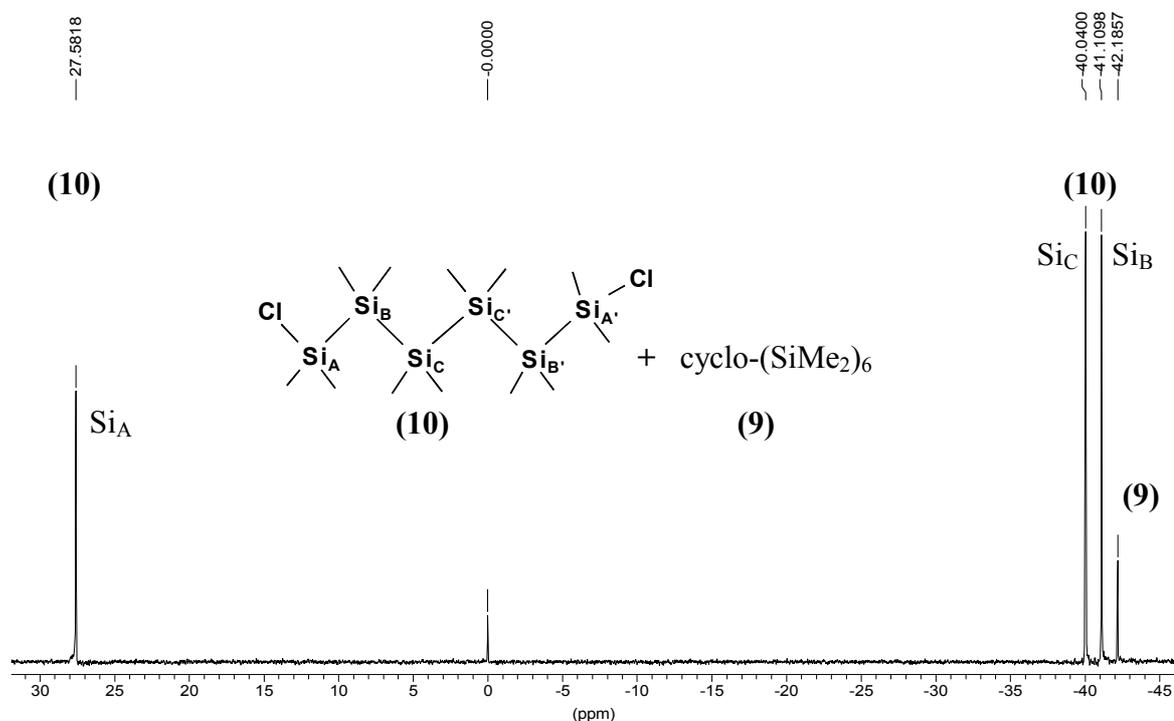


Abb. 34 Synthesewege mittels Grignard-Reagens sowie Lithiumorganyl zur Darstellung α,ω -unsymmetrisch substituierter Chlorhexasilane

In einigen NMR-Proben wurden je nach Standzeit zusätzliche Signale geringer Intensität in den ^{29}Si -NMR-Spektren ersichtlich. Um deren genaue Identifizierung zu ermöglichen, wurde ein Teil der vierten Fraktion des α,ω -Dichlordodecamethylhexasilans (10), welche neben diesem nur noch Reste an Dodecamethylcyclohexasilan (9) enthielt, in CDCl_3 gelöst und bei Raumtemperatur hydrolysiert (s. Abb. 35). In Abb. 36 ist das ^{29}Si -NMR-Spektrum der Ausgangsreaktionslösung zu sehen. Darin sind nur die Signale des Eduktes (10) und des Dodecamethylcyclohexasilans (9) enthalten. Die Hydrolysereaktion wurde durch die stündliche Aufnahme von ^{29}Si -NMR-Spektren verfolgt. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde resultierte das in Abb. 37 ersichtliche ^{29}Si -NMR-Spektrum.

Abb. 35 Hydrolyse des α,ω -Dichlordodecamethylhexasilans (**10**)

Das sich im ersten Reaktionsschritt bildende α,ω -Dihydroxidododecamethylhexasilan geht sehr schnell eine intramolekulare Kondensation unter Bildung des Dodecamethyl-oxa-cycloheptasilans (**13**) ein. Die hohe Bildungstendenz weist auf eine energetische Bevorzugung der cyclischen Strukturen gegenüber den linearen offenkettigen Hydroxihexasilanen hin. Die drei intensivsten Signale in Abb. 37 sind hierbei den Siliciumatomen des Dodecamethyl-oxa-cycloheptasilans (**13**) zuzuordnen. Das mit einer vergleichbaren Intensität bei einer chemischen Verschiebung von -42.16 ppm auftretende Signal wird durch die Siliciumatome des unverändert vorliegenden Dodecamethylcyclohexasilans (**9**) verursacht. Gleichzeitig sind noch Spuren der zwei offenkettigen Hydroxiverbindungen in den ^{29}Si -NMR-Spektren ersichtlich.

Abb. 36 ^{29}Si -NMR-Spektrum der Ausgangsreaktionslösung der Hydrolyse des α,ω -Dichlordodecamethylhexasilans (**10**) bei 25°C in CDCl_3 (79 MHz)

Für das offenkettige α,ω -Dihydroxidodecamethylhexasilan $\text{OH}(\text{SiMe}_2)_6\text{OH}$ werden drei bzw. für das 1-Chlor-6-hydroxidodecamethylhexasilan $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{OH}$ sechs Resonanzsignale im ^{29}Si -NMR-Spektrum erwartet. Diese zusätzlichen neun Signale werden zu Beginn der Reaktion auch in den ^{29}Si -NMR-Spektren beobachtet. Die am weitesten tieffeldverschobenen Signale mit 27.56 ppm ($\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{Cl}$) und 27.73 ppm ($\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{OH}$) können den Siliciumatomen zugeordnet werden, welche direkt an Chloratome gebunden sind (s. Tabelle 5). Das Signal bei 27.73 ppm indiziert das Vorhandensein des offenkettigen 1-Chlor-6-hydroxidodecamethylhexasilans. Die zwei Signale bei der chemischen Verschiebung von 19.11 ppm und 19.06 ppm können den Siliciumatomen der offenkettigen Verbindungen zugeordnet werden, die an der Hydroxigruppe gebunden sind. Zusätzlich ist an dem Vorhandensein der drei Resonanzsignale des Eduktes ersichtlich, daß die Reaktion noch nicht abgeschlossen ist. Selbst nach zwei und drei Stunden sind die hier diskutierten Signale der Intermediate noch mit einer geringen Intensität im Spektrum ersichtlich. Nach einer Woche wurde von der Reaktionslösung abermals ein ^{29}Si -NMR-Spektrum aufgenommen, aus dem hervorgeht, daß die Reaktion nun vollständig abgelaufen ist und nur noch die Signale der zwei cyclischen Verbindungen **(9)** und **(13)** enthalten sind. Das Dodecamethyl-oxa-cyclo-heptasilan **(13)** zersetzt sich nach einigen Monaten zu nicht näher untersuchten polymeren Siloxanen. ^[117]

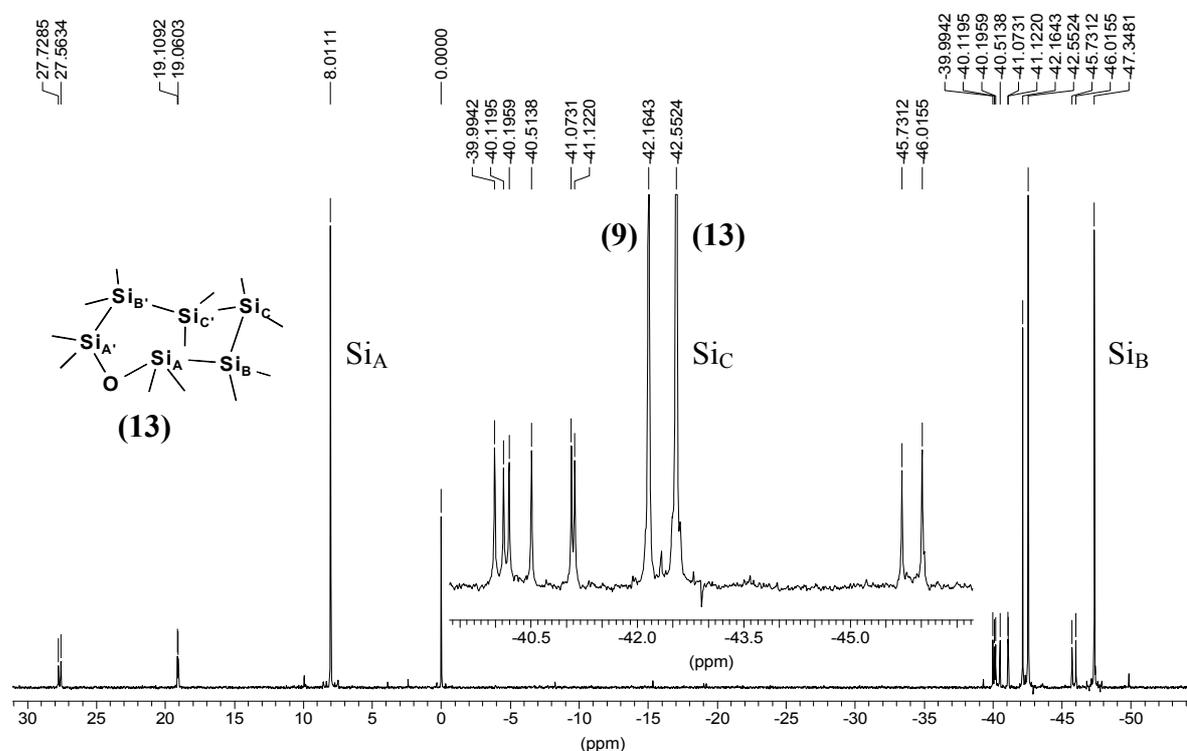


Abb. 37 ^{29}Si -NMR-Spektrum der Hydrolyse des α,ω -Dichlordodecamethylhexasilans **(10)** nach einer Stunde Reaktionszeit bei 25 °C in CDCl_3 (79 MHz)

Die in Tabelle 5 zusammengefaßten NMR-Verschiebungen des resultierenden Dodecamethyl-oxa-cycloheptasilans (**13**) stimmen sehr gut mit Literaturangaben überein (^{29}Si -NMR in ppm 8.32, -42.4, -47.1 gemessen in C_6D_6).^[117]

Tabelle 5 NMR-Daten der Chlorsilane (**9**), (**10**) und (**13**) (CDCl_3 , TMS, 25°C)

	δ [ppm] ^{29}Si -NMR						δ [ppm]	δ [ppm]
	Si_ACl	Si_BMe_2	Si_CMe_2	SiMe_2	SiOH	$\text{Si}_A\text{OSi}_A'$	^{13}C -NMR	^1H -NMR
							SiMe_2	SiMe_2
cycl.- $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$ (9)	-42.16 ^{a)}						-6.12 ^{a)}	0.13
$\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{Cl}$ (10)	27.57 ^{d)}	-41.11 ^{b)}	-40.04 ^{c)}				-5.91 ^{b)} -4.56 ^{c)} 3.35 ^{d)}	0.52 0.25 0.24
cycl.- $\text{O}(\text{SiMe}_2)_6$ (13)		-47.35 ^{e)}	-42.55 ^{f)}			8.01 ^{g)}	-6.28 -5.99 2.62	
$\text{X}(\text{SiMe}_2)_6\text{X}^{\text{p)}$ X = Cl, OH	27.73	-46.01; -45.73; -41.07; -40.51; -40.20; -40.12;			19.10 19.06			
$\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_2\text{Cl}^{\text{p)}$	17.94							
$\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_3\text{Cl}^{\text{p)}$	25.78 ^{k)}	-43.82 ⁱ⁾						
$\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_4\text{Cl}^{\text{p)}$	27.26 ^{m)}	-42.83 ⁿ⁾						

a) $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}) = 38.6$ Hzb) $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}_B) = 39.6$ Hzc) $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}_C) = 38.8$ Hzd) $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}_A) = 45.2$ Hz, $^1\text{J}(^{29}\text{Si}_A, ^{29}\text{Si}_B) = 70.0$ Hze) $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}_B) = 36.0$ Hz, $^1\text{J}(^{29}\text{Si}_B, ^{29}\text{Si}_A) = 87.2$ Hz, $^2\text{J}(^{29}\text{Si}_B, ^{29}\text{Si}_C) = 9.5$ Hzf) $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}_C) = 36.4$ Hz, $^2\text{J}(^{29}\text{Si}_C, ^{29}\text{Si}_A) = 7.8$ Hzg) $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}_A) = 49.1$ Hz, $^1\text{J}(^{29}\text{Si}_A, ^{29}\text{Si}_B) = 87.6$ Hz, $^2\text{J}(^{29}\text{Si}_A, ^{29}\text{Si}_C) = 7.3$ Hzi) $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}) = 41.8$ Hz, $^1\text{J}(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 80.2$ Hzk) $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}) = 46.6$ Hz, $^1\text{J}(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 78.7$ Hzm) $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}) = 43.7$ Hz, $^1\text{J}(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 70.4$ Hzn) $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}) = 40.3$ Hz, $^1\text{J}(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 68.0$ Hz, $^1\text{J}(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 76.8$ Hz

p) nicht isoliert

Da die direkte Umsetzung des α,ω -Dichlordodecamethylhexasilans (**10**) nur zu Gemischen führt, wurde nach Möglichkeiten gesucht, durch Variation des Substitutionsmusters eine Steigerung der Selektivität hinsichtlich der Bildung des monosubstituierten 1-Chlor-6-(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilans (**11**) zu erreichen. Die Umsetzung des α,ω -Dichlordodecamethylhexasilans (**10**) mit LiAlH_4 in Et_2O führt immer zu dem vollständig hydrierten Dodecamethylhexasilan (**14**) (s. Abb. 38).

[117] H. Stüger, M. Eibl, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* **431**, (1992), 1.

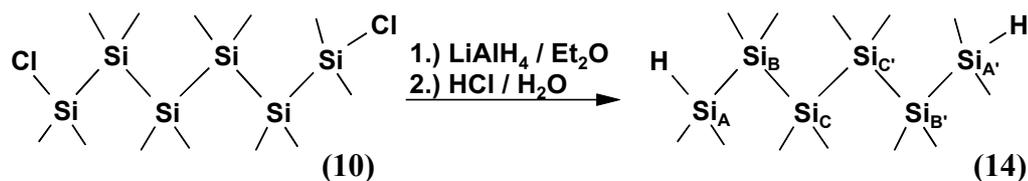
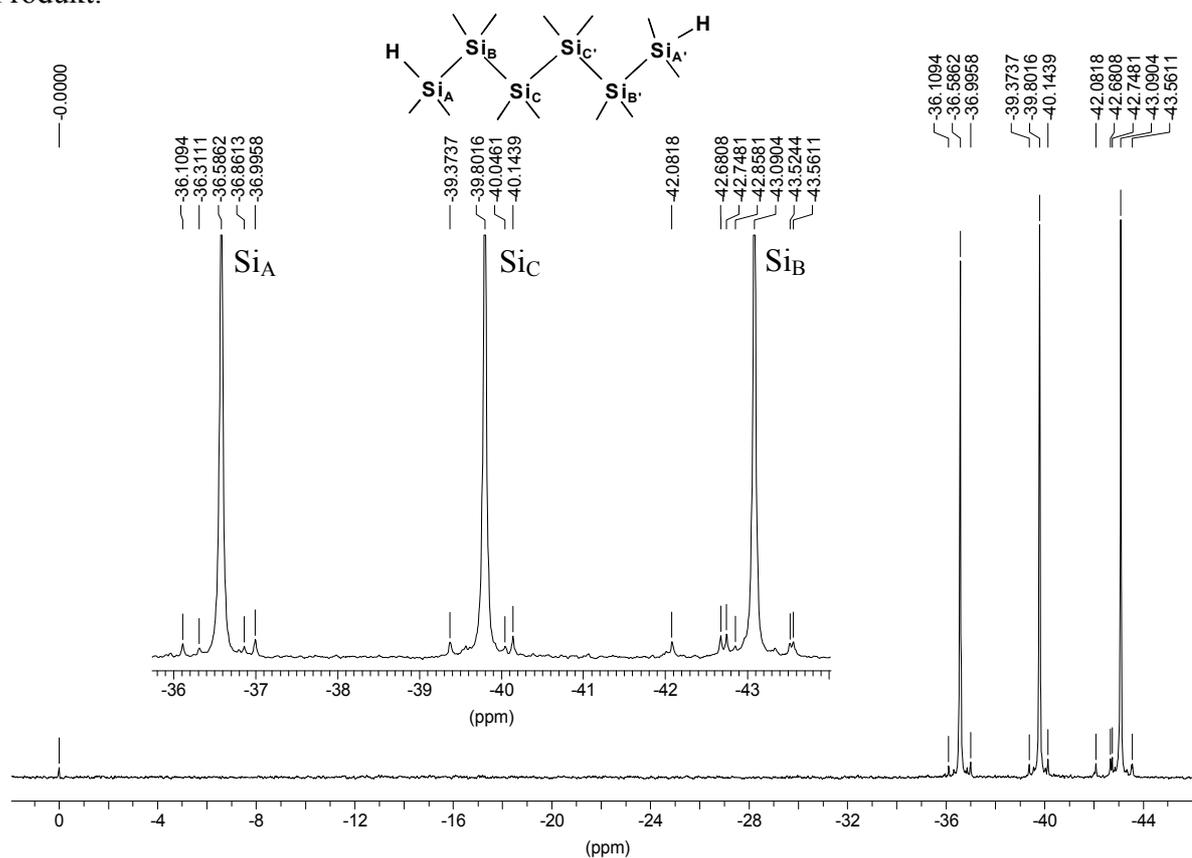


Abb. 38 Synthese des Dodecamethylhexasilans (14)

Vorteilhaft für eine destillative Reinigung ist hierbei, daß es zu einer Erniedrigung der Siedetemperatur der Verbindungen ohne einen Abbau der Siliciumkette kommt. Die als Nachteil zu wertende Bildung des AlCl_3 trifft hier nicht zu. Denkbare, durch das als Friedel-Crafts-Katalysator wirkende AlCl_3 stimulierte Substitutions- bzw. Isomerisierungsreaktionen an der Siliciumkette treten bei den hier verwendeten Reaktionsbedingungen nicht auf. Auch die Verwendung eines Unterschusses an LiAlH_4 führt immer zum vollständig hydrierten Produkt.

Abb. 39 ^{29}Si -NMR-Spektrum (IGATED) des Dodecamethylhexasilans (14) bei 25 °C in CDCl_3 , Insert (79 MHz)

Wie in Abb. 39 zu erkennen ist, werden nur die drei Resonanzsignale des Produkts im Spektrum enthalten, wobei diese durch die aufgelösten $^1J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ -Kopplungen eindeutig zugeordnet werden können. Das mit -43.1 ppm am weitesten hochfeldverschobene Signal ist durch

zwei $^1J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ -Kopplungen mit 70.0 und 61.7 Hz gekennzeichnet. Somit ist es den in Abb. 38 mit Si_B gekennzeichneten Siliciumatomen zuzuordnen. Die ebenfalls bei allen drei Signalen mit leicht geringerer Intensität auftretende $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si})$ -Kopplung tritt hier mit einer Konstante von 38.4 Hz in Erscheinung. Im Einklang mit dieser Zuordnung stehen auch alle weiteren auftretenden Kopplungen. Die mittelständigen Siliciumatome Si_C liegen bei -39.8 ppm mit einer Kopplung von $^1J(^{29}\text{Si}_C, ^{29}\text{Si}_B) = 61.2$ Hz. Zu den endständigen Siliciumatomen Si_A gehört das am weitesten tieffeldverschobene Signal bei -36.6 ppm mit der Kopplungskonstante von $^1J(^{29}\text{Si}_A, ^{29}\text{Si}_B) = 70.5$ Hz.

Die sich anschließende Umsetzung des so hergestellten Dodecamethylhexasilans (**14**) mit Bromoform bzw. Iod in Chloroform führt allerdings ebenfalls nur zu Produktgemischen, so daß diese Methode nicht zur Darstellung unsymmetrisch substituierter Hexasilane geeignet ist. Die Verwendung des reaktiveren elementaren Broms ist nicht möglich, da es hierbei zu einer Si-Si-Bindungsspaltung kommt (s. Abb. 40).

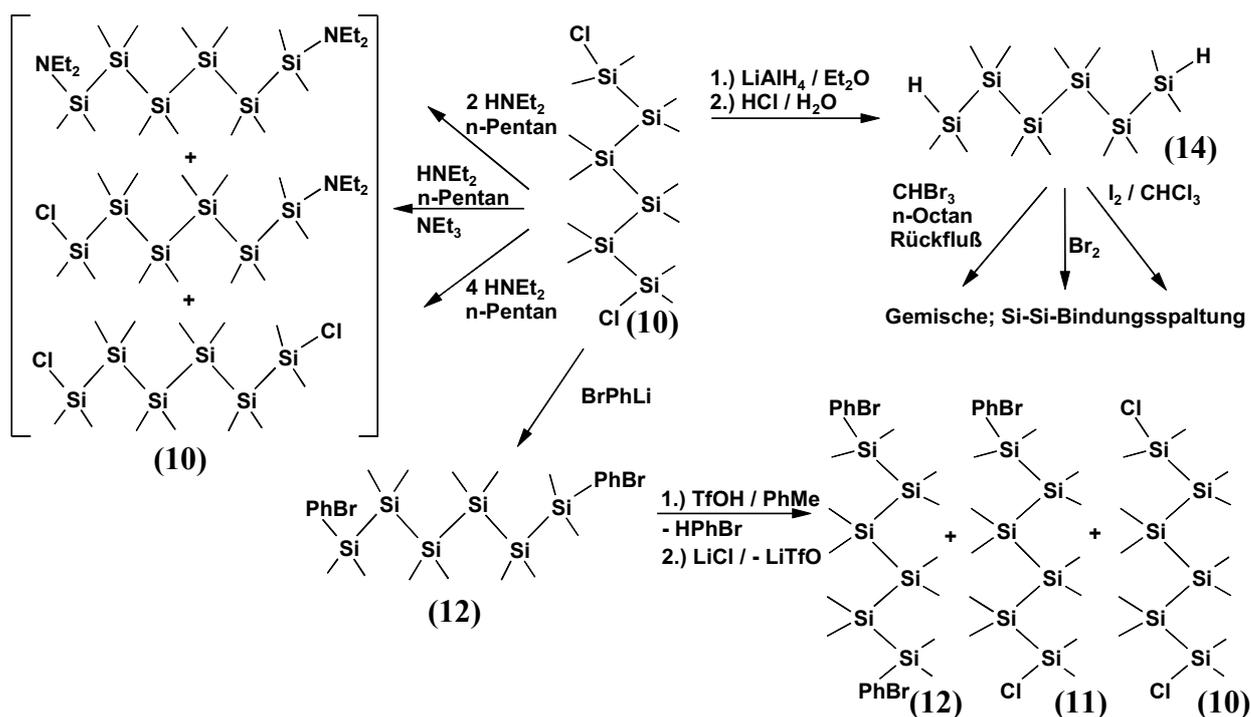


Abb. 40 Getestete Synthesewege zur Darstellung des monosubstituierten 1-Chlor-6-(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilans (**11**)

Eine partielle Hydrierung des α,ω -Dichlordodecamethylhexasilans (**10**) mittels der Stannanmethode (z.B. Bu_3SnH / Katalysator) wurde nicht getestet, da bei der partiellen Hydrierung des vergleichbaren 1,2-Dichlortetramethyldisilans mit unterschiedlichen Katalysatoren nur ein Gemisch, bestehend aus dem Edukt, dem einfach und dem zweifach hydrierten Disilan

gebildet wird.^[118] Durch eine Hydrierung des Reaktionsgemisches, welches aus der Umsetzung des α,ω -Dichlordodecamethylhexasilans (**10**) mit dem BrPhLi resultiert, mit LiAlH₄ / Et₂O sollten die Chlorfunktionen vollständig durch Wasserstoff substituiert werden. Hierdurch kommt es zu einer Siedepunktserniedrigung und somit zu einer Minimierung des destillativen Aufwands. Allerdings wird unter diesen Bedingungen auch eine Hydrierung am Phenylkern beobachtet, so daß die Produktvielfalt weiter zunimmt und auch dieser Weg als nicht geeignet zu betrachten ist (s. Abb. 41).

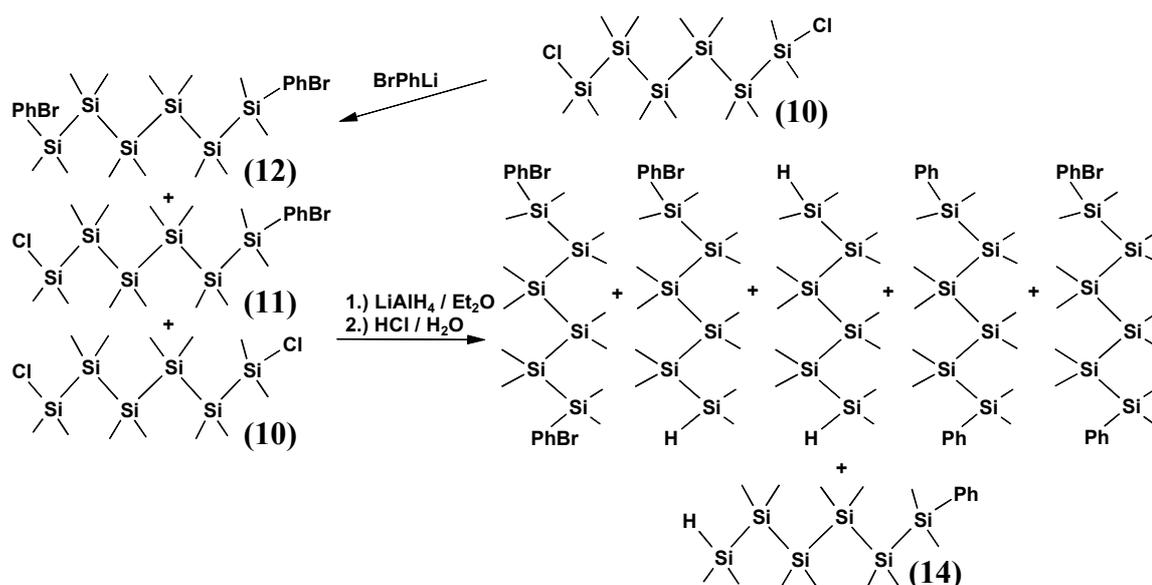


Abb. 41 Reaktionsprodukte der vollständigen Hydrierung des Reaktionsgemisches der Umsetzung des α,ω -Dichlordodecamethylhexasilans (**10**) mit dem Lithiumorganyl BrPhLi

Weiterhin wurden Versuche unternommen, durch eine selektive Aminierung im Sinne einer Schutzgruppenfunktion mittels Diethylamin in Gegenwart der Hilfsbase Triethylamin bzw. ohne Hilfsbase zum monosubstituierten Produkt zu gelangen. Auch hier stellte sich, wie schon vermutet, wieder ein Gleichgewicht bestehend aus dem Edukt sowie der mono- und disubstituierten Verbindung ein (s. Abb. 40).

Eine weitere Synthesemethode, die auf ihre Anwendbarkeit untersucht wurde, besteht in der „selektiven“ Dearylierung des disubstituierten 1,6-Bis(4-bromophenyl)dodecamethylhexasilans (**12**) durch die starke Trifluormethansulfonsäure (TfOH).^[119] Wie von Uhlig gezeigt, verkörpert die Triflatgruppe eine hervorragende Abgangsgruppe, welche sich durch eine hohe

[118] U.Herzog, G.Roewer, U.Pätzold, *J. Organomet. Chem.* **494**, (1995), 143.

[119] W.Uhlig, *Chem. Ber.* **125**, (1992), 47.

Selektivität in der Silicium-Element-Bindungsspaltungsreaktion auszeichnet, wobei die Si-Element-Bindungsspaltungstendenz in folgender Reihenfolge abnimmt: $\text{NEt}_2 > \text{Allyl} > \text{a-Naphthyl} > \text{Ph} > \text{Cl} > \text{H} \gg \text{Me, Et, t-Bu}$.^[120] Ein weiterer Vorteil dieser Methode besteht darin, daß diese Umsetzungen schon bei tiefen Temperaturen quantitativ ablaufen und es zu keinen Metall-Halogen-Austauschreaktionen kommen kann.^[121] Die so durch eine stufenweise Substitution der Phenylgruppe herstellbaren Silyltriflate können anschließend durch die Umsetzung mit wasserfreiem LiCl wieder in die Chlorsilane überführt werden. Bei allen hierzu durchgeführten Experimenten gelang es mit dieser Methode im Gegensatz zu Arbeiten von Rautz et al.^[7] nicht, die Dearylierung des 1,6-Bis(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilans (**12**) so selektiv durchzuführen, daß ausschließlich das monosubstituierte Produkt gebildet wurde. In den NMR-Spektren wurden immer auch disubstituierte Produkte sowie Hydrolyseprodukte festgestellt (s. Abb. 42). Somit wurde auch bei dieser Methode eine aufwendige destillative Reinigung der Produkte notwendig, was die ausschließlichen Anwendungsvorteile dieser Methode einschränkt.

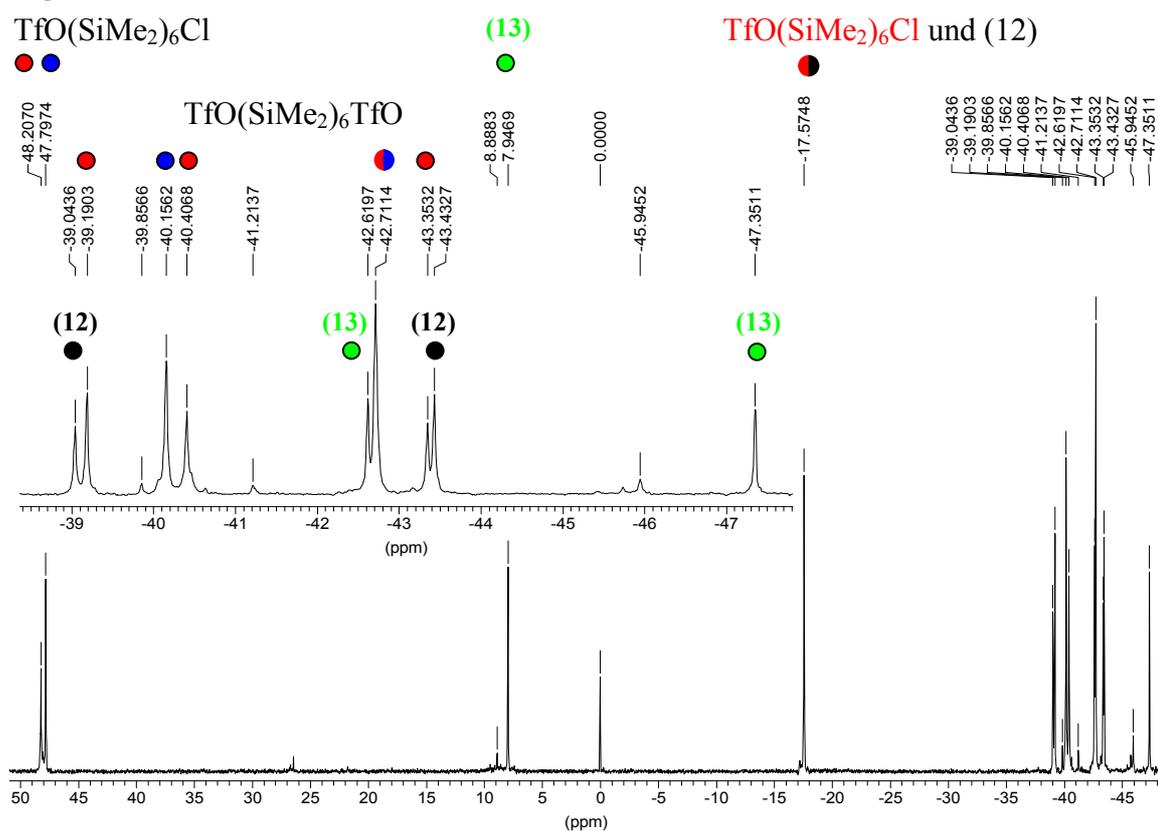


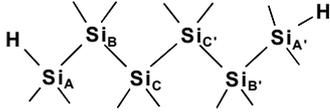
Abb. 42 ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionsprodukte der Triflatmethode des 1,6-Bis-(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilans (**12**) bei 25 °C in CDCl_3 , Insert (79 MHz)

[120] W.Uhlig, *J. Prakt. Chem.* **342**, Nr. 2, (2000), 132.

[121] W.Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **421**, (1991), 189.

Eine mögliche Ursache für diesen Befund könnte eine zu große räumliche „Distanz“ der zwei Phenylgruppen im Hexasilan (**12**) sein, wodurch der deaktivierende Einfluß, der durch den ersten Austausch eingeführten Triflatgruppe, kleiner sein sollte als z.B. in Mono- oder Disilanen, so daß die zweite verbleibende Phenylgruppe ebenfalls durch einen elektrophilen Angriff zum Teil ausgetauscht werden kann. Auch sollte der ohne Zweifel vorhandene starke -I-Effekt der Triflat-Gruppe wie jeder andere induktive Effekt, stark mit zunehmendem Abstand vom dirigierenden Substituenten abnehmen und somit hauptsächlich in der „näheren Umgebung“ des Reaktionszentrums (hier Si_A) trotz vorhandener σ -Delokalisierung zu einer Abnahme der Elektronendichte führen, was eine mögliche Erklärung für die gefundenen Produkte ist. Dafür spricht auch, daß sich der starke tieffeldverschiebende Einfluß des Triflat-Substituenten im ²⁹Si-NMR-Spektrum nur bis zum β -Si-Atom mit einer Tieffeldverschiebung von 2 - 3 ppm bemerkbar macht.^[119] Da die Phenylgruppen in den hier untersuchten Verbindungen nur terminal gebunden sind, sollten denkbare kinetische Desaktivierungen und damit verbundene Beeinflussungen der Substitution dieser nur eine untergeordnete Rolle spielen. Auch sollten induktive Effekte, welche nicht über die Si-Si- σ -Bindung sondern durch den Raum möglich sind („through space“), unter den hier vorliegenden Reaktionsbedingungen ohne Bedeutung sein (Lösungsmittel als isotrope Flüssigkeiten, thermische Bewegung der Moleküle bei Raumtemperatur etc.).

Tabelle 6 NMR-Daten des isolierten Hexasilans (**14**) und anderer Hexasilane (CDCl₃, TMS, 25°C)

	δ [ppm] ²⁹ Si-NMR	δ [ppm] ¹³ C-NMR	δ [ppm] ¹ H-NMR
Et ₂ N(SiMe ₂) ₆ NEt ₂ ^{a)}	0.33; -39.62; -45.12	0.48; -4.18; -4.42	
Et ₂ N(SiMe ₂) ₆ Cl ^{a)}	27.77; 0.29; -39.73; -39.87; -41.04; -45.20	3.41; -4.18; -4.31; -4.46; -5.85 ^{b)}	
 H(SiMe ₂) ₆ H (14) ^{c)}	Si _A -36.58 ^{d)} Si _C -39.80 ^{f)} Si _B -43.10 ^{g)}		4.15 (sp, 2H) ^{e)} 0.49 (12H); 0.47 (12H) 0.44 (6H); 0.43 (6H)
TfO(SiMe ₂) ₆ OTf ^{a), c)}	47.33; -40.23; -42.81		
TfO(SiMe ₂) ₆ Cl ^{a), c)}	47.74; -17.68; -39.10; -40.45; -42.81; -43.39		

a) nicht isoliert b) ein Signal überlagert c) Insert d) ¹J(²⁹Si_A, ²⁹Si_B) = 70.5 Hz, ¹J(¹³C, ²⁹Si_A) = 43.7 Hz

e) ³J(¹H, ¹H-C-Si_A) = 4.6 Hz f) ¹J(²⁹Si_C, ²⁹Si_B) = 61.2 Hz, ¹J(¹³C, ²⁹Si_C) = 38.4 Hz

g) ¹J(²⁹Si_B, ²⁹Si_C) = 61.7 Hz, ¹J(²⁹Si_B, ²⁹Si_A) = 70.0 Hz, ¹J(¹³C, ²⁹Si_B) = 38.4 Hz

Ein weiterer Nachteil ist, daß Reaktionen mit Silyltriflat-Derivaten nicht in THF durchgeführt werden können, da diese die kationische Ringöffnungspolymerisation von THF katalysieren.^[120] In Tabelle 6 sind alle resultierenden NMR-Daten aus den untersuchten unterschiedlichen Darstellungsmethoden zusammengefaßt.

Zusammenfassung zu den Versuchen zur Darstellung der Zielverbindung (**11**):

Die einheitliche Darstellung der monosubstituierten Verbindung ist am vorteilhaftesten durch die Umsetzung mit dem Lithiumorganyl BrPhLi bei einem Überschuß von 30 % zu erreichen. Durch einen NMR-kontrollierten Reaktionsablauf wurde der Anteil am Edukt weitestgehend minimiert, so daß hauptsächlich disubstituiertes (**12**) und monosubstituiertes Produkt (**11**) vorliegen (s. Abb. 43). Daran anschließend wurde die Mischung destillativ in drei Fraktionen getrennt. Durch Sublimation konnte aus der zweiten Fraktion, die hauptsächlich aus der monosubstituierten Verbindung besteht, das in Spuren enthaltene Dodecamethylcyclohexasilan (**9**) entfernt werden. Die so behandelte zweite Fraktion wurde erneut einer Vakuumdestillation unterzogen und anschließend durch eine zweimalige Kugelrohrdestillation aufgetrennt. Infolge der zweiten Vakuumdestillation konnten alle Spuren der Hydrolysennebenprodukte abgetrennt und gleichzeitig eine Anreicherung der Zielverbindung (**11**) erreicht werden (s. Abb. 44, oben).

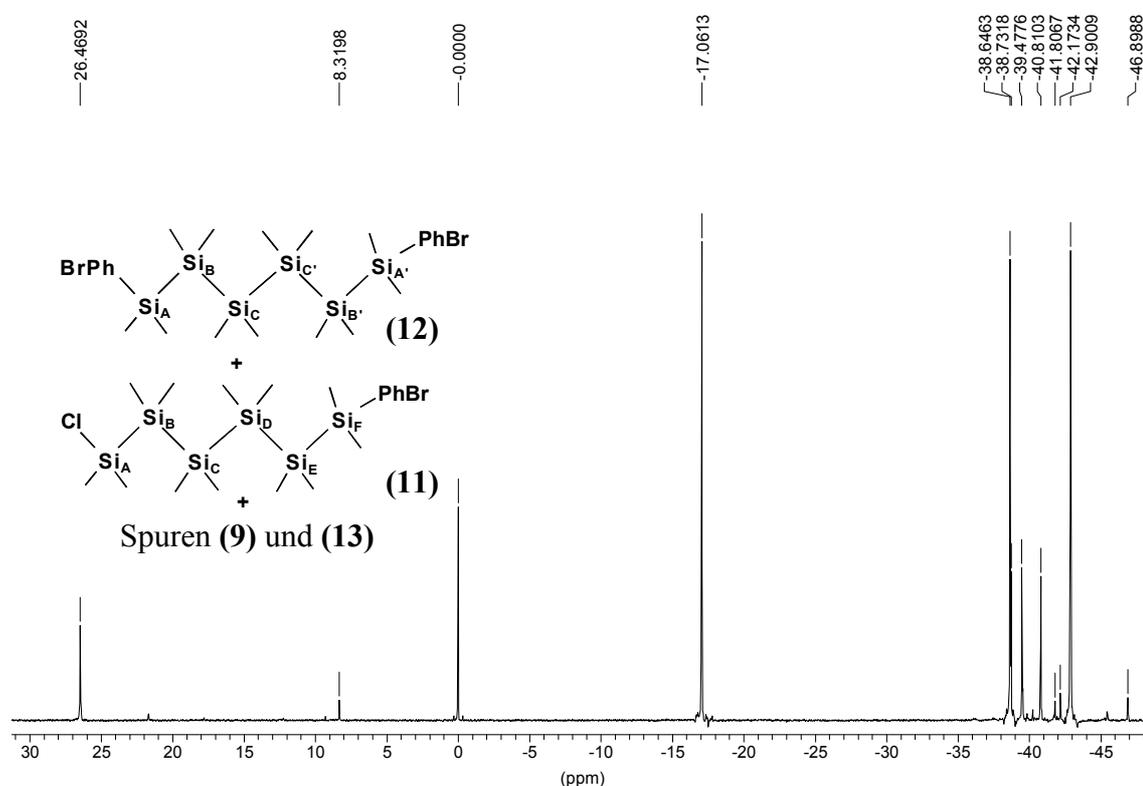


Abb. 43 ²⁹Si-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von (**11**) bei 25 °C in CDCl₃, (79 MHz)

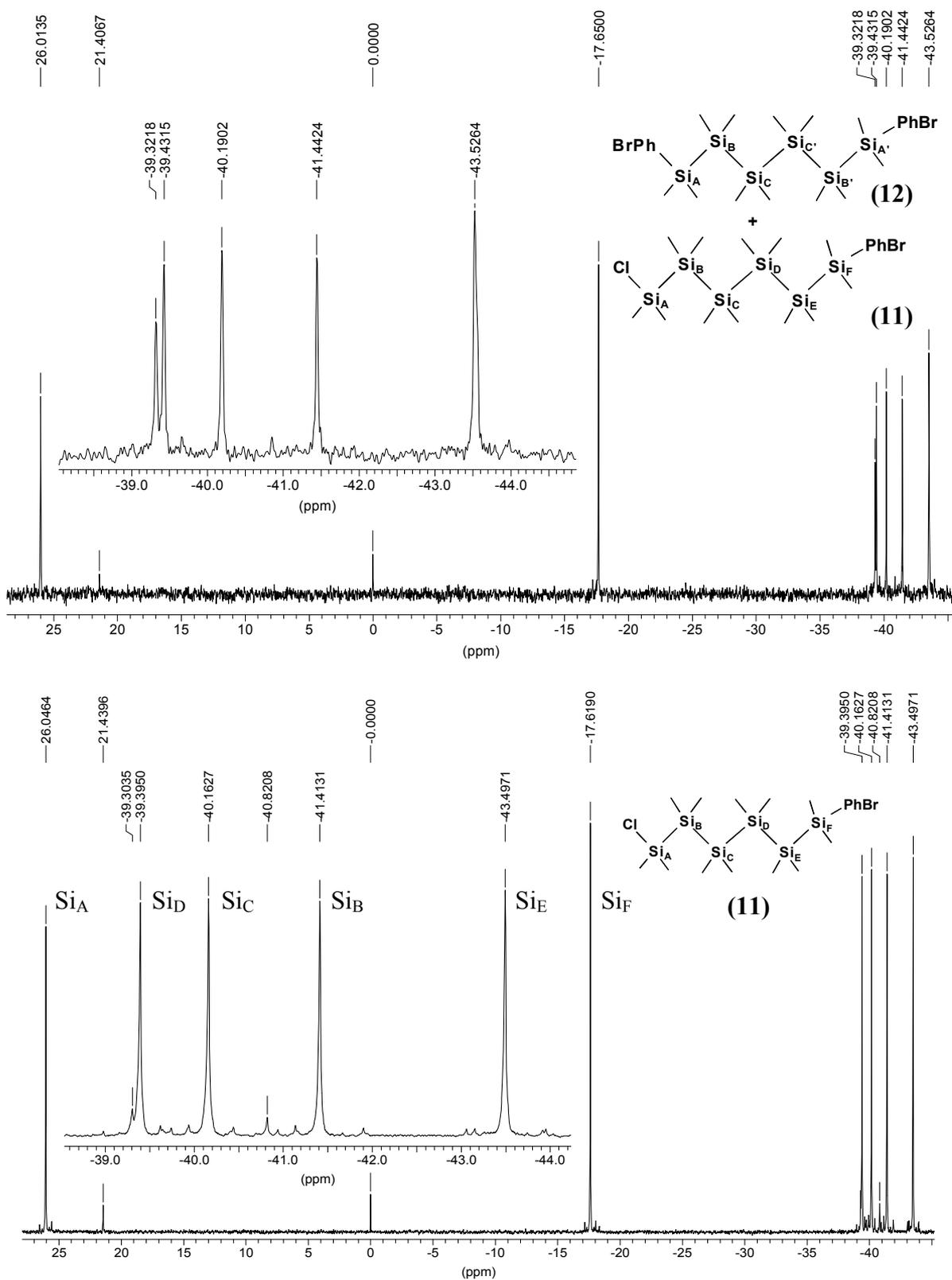


Abb. 44 ^{29}Si -NMR-Spektrum vom 1-Chlor-6-(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilan (**11**) nach der zweiten Vakuumdestillation bei 25 °C in CDCl_3 , (79 MHz) oben; und nach der zweiten Kugelrohrdestillation mit nur noch Spuren von (**12**) bei 25 °C in CDCl_3 , Insert (79 MHz) unten

Dabei ist festzustellen, daß durch diese mehrmaligen thermischen Belastungen aufgrund der hohen Siedepunkte der Zielverbindung (**11**) ein zusätzliches Signal bei einer chemischen Verschiebung von 21.4 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum erkennbar wird. Unter solchen Bedingungen ist wahrscheinlich im sehr geringen Umfang ein Cl-Br-Halogen austausch möglich, wodurch sich die allmähliche Intensitätssteigerung des Signals begründet. Die Lage ist typisch für Si-Br-Funktionen im ^{29}Si -Spektrum.

Nach der zweiten Kugelrohrdestillation ist eine akzeptable Reinheit der Verbindung (**11**) gewährleistet (s. Abb. 44). Es sind nur noch Spuren der zweifachsubstituierten Verbindung (**12**) enthalten. Die so erhaltene Fraktion erwies sich als die am saubersten isolierte aus allen hierzu durchgeführten Experimenten. Die dritte Fraktion der ersten Vakuumdestillation, welche aus dem 1,6-Bis(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilan (**12**) besteht, kann nun durch eine Dearylierung mittels Trifluormethansulfonsäure in die monosubstituierte Verbindung überführt werden (s. Abb. 45). Die erste Fraktion der ersten Vakuumdestillation kann bei einem weiteren Ansatz wiederverwendet werden.

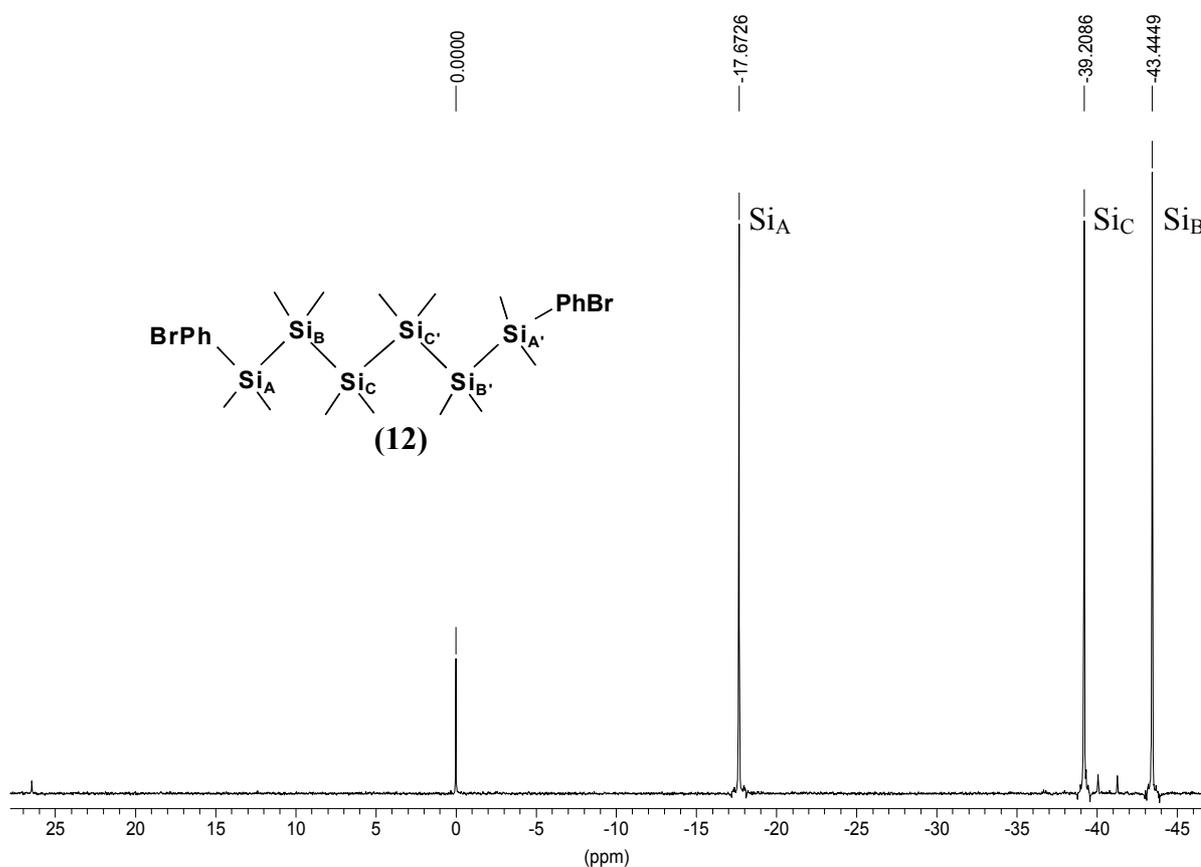
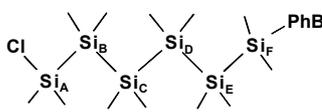
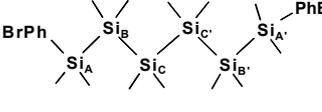


Abb. 45 ^{29}Si -NMR-Spektrum des 1,6-Bis(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilans (**12**) mit Spuren von (**10**) bei 25 °C in CDCl_3 , Insert (79 MHz)

In Tabelle 7 sind die NMR-Daten des monosubstituierten 1-Chlor-6-(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilans (**11**) und des disubstituierten 1,6-Bis(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilans (**12**) zusammengefaßt. Aufgrund der ähnlichen Struktur beider Verbindungen liegen die Resonanzsignale zum Teil sehr dicht beieinander, so daß es zu Signalüberlagerungen kommen kann (z.B. bei -39.28 ppm, -43.48 ppm).

Tabelle 7 NMR-Daten der Hexasilane (**11**) und (**12**) (CDCl₃, TMS, 25°C)

	δ [ppm] ²⁹ Si-NMR			δ [ppm] ¹³ C-NMR			δ [ppm] ¹ H-NMR	
	SiCl	SiPhBr	SiMe ₂	SiPhBr	SiCl	SiMe ₂	SiPhBr	SiMe ₂
 Cl(SiMe ₂) ₆ PhBr (11) ^k	Si _A ^{a)} 26.05	Si _F ^{b)} -17.61	Si _D ^{c)} -39.30 Si _C ^{d)} -40.16 Si _B ^{e)} -41.41 Si _E ^{f)} -43.50	138.25 (C ₁ ipso) 135.17 (C ₃ meta) 130.95 (C ₂ ortho) 123.22 (C ₄ para)	-2.72 ^{b)} -4.20 ^{c)} 3.60 ^{a)} -4.29 ^{e)} -5.08 ^{d)} -5.67 ^{f)}		7.326 7.306 7.201 7.181	0.408 0.315 0.152 0.143 0.080 0.072
 BrPh(SiMe ₂) ₆ PhBr (12)		Si _A ^{g)} -17.67	Si _C ^{h)} -39.21 Si _B ⁱ⁾ -43.44	138.81 (C ₁ ipso) 135.29 (C ₃ meta) 130.86 (C ₂ ortho) 123.12 (C ₄ para)	-2.95 -4.44 -5.37		7.464 7.444 7.289 7.268	0.355 0.093 0.051

a) $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}_A) = 45.3$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}_A, ^{29}\text{Si}_B) = 76.4$ Hz

b) $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}_F) = 44.7$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}_F, ^{29}\text{Si}_E) = 70.9$ Hz

c) $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}_D) = 38.0$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}_D, ^{29}\text{Si}_E) = 65.7$ Hz

d) $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}_C) = 38.6$ Hz

e) $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}_B) = 39.4$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}_B, ^{29}\text{Si}_A) = 76.4$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}_B, ^{29}\text{Si}_D) = 16.0$ Hz

f) $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}_E) = 38.9$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}_E, ^{29}\text{Si}_F) = 70.6$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}_E, ^{29}\text{Si}_D) = 66.2$ Hz

g) $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}_A) = 45.2$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}_A, ^{29}\text{Si}_B) = 71.4$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}_A, ^{29}\text{Si}_C) = 16.5$ Hz

h) $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}_C) = 38.8$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}_C, ^{29}\text{Si}_B) = 60.7$ Hz

i) $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}_B) = 39.8$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}_B, ^{29}\text{Si}_A) = 71.9$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}_B, ^{29}\text{Si}_C) = 60.8$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}_B, ^{29}\text{Si}_C) = 16.5$ Hz

k) Insert

3.1.4 Synthese des (R,S)-2-(N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl)lithiums (FcNLi)

Das N,N-Dimethylaminomethylferrocen (**15**) (FcNH) wurde in einer zweistufigen Synthese nach Hauser et al. durch eine Aminomethylierung von Ferrocen dargestellt.^[11] Das tief rotbraune Produkt wurde bei 79 - 82 °C und einem Druck von $1.5 \cdot 10^{-2}$ Torr durch Vakuumdestillation gereinigt und anschließend nach Rausch et al. durch eine Umsetzung mit n-BuLi

in Ether in das Lithiumorganyl (R,S)-2-(N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl)lithium (**16**) (FcNLi) überführt.^[14]

3.2 Neue N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Verbindungen

3.2.1 4-Fluorophenyl-substituierte Monosilane - Synthese und Eigenschaften

Die Umsetzung der substituierten Chlorsilane **(2)** - **(4)** mit dem Lithiumorganyl (R,S)-FcNLi in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ führt gemäß Abb. 46 zu den entsprechenden Silanen **(17)** - **(19)**. Diese wurden durch NMR-Spektroskopie, UV / VIS-Spektroskopie und je nach Eigenschaft durch Massenspektroskopie, IR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Photo-EMK, Einkristallröntgenstrukturanalyse, sowie durch ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie charakterisiert.

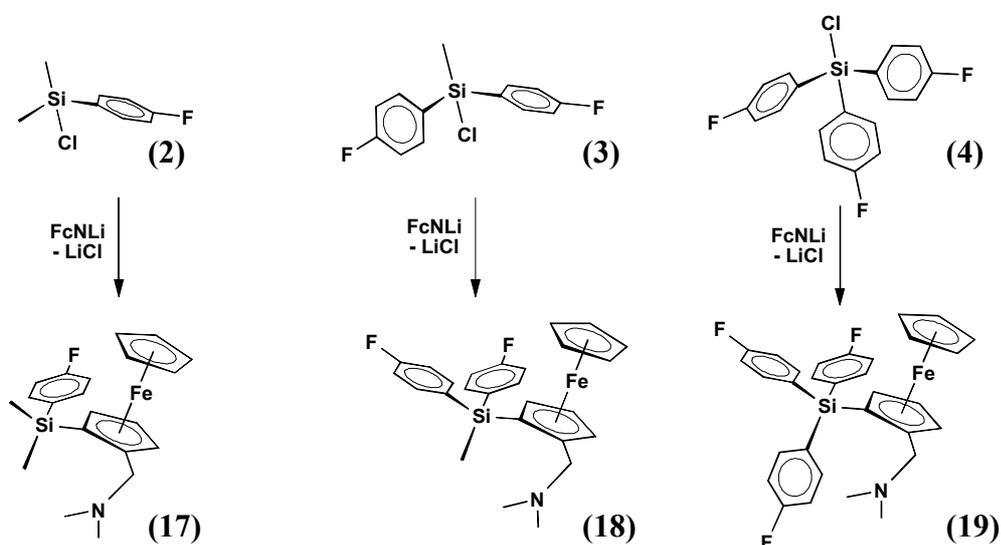


Abb. 46 Synthese der (R,S)-FcN-Derivate **(17)** - **(19)**

Das (R,S)-2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl(4-fluorophenyl)silan **(17)** (R,S)-FcNSiMe₂(PhF) sowie (R,S)-2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-bis(4-fluorophenyl)silan **(18)** (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂ stellen bernsteinfarbene zähflüssige Verbindungen dar, wogegen das Silan **(19)** (R,S)-FcNSi(PhF)₃ als ein gelber Feststoff isoliert wird.

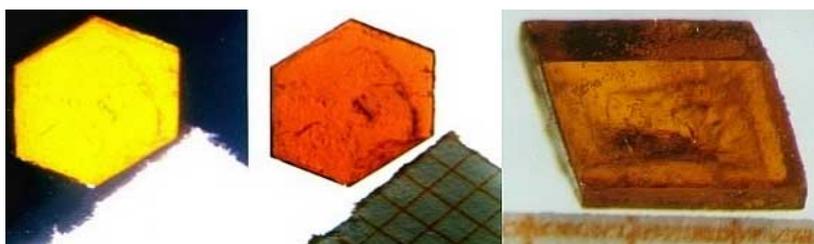


Abb. 47 Kristalle von (R,S)-FcNSi(PhF)₃ **(19)**: Links und Mitte: polarisiertes Licht; Rechts transparentes Prisma (Maßstab: Millimeterpapier)

Die Verbindungen **(17)** - **(19)** sind luftstabil und sehr gut in organischen Lösungsmitteln löslich. Durch Kristallisation aus Toluol ist es möglich, bis zu 10 mm große Einkristalle von **(19)** zu züchten (s. Abb. 47). Somit ließ sich eine Einkristallröntgenstrukturanalyse von der Verbindung (R,S)-2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-tris(4-fluorophenyl)silan **(19)** durchführen.

3.2.1.1 Einkristallröntgenstrukturanalyse des (R,S)-FcNSi(PhF)₃

Die Verbindung kristallisiert mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle im triclinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P-1. Das Silicium ist in einer monohapto Koordination ($\eta^1\text{-}\alpha\text{-C-ML}_n$) über eine σ -Bindung mit dem α -ständigen Kohlenstoffatom des substituierten Cp-Rings an den FcN-Liganden gebunden.

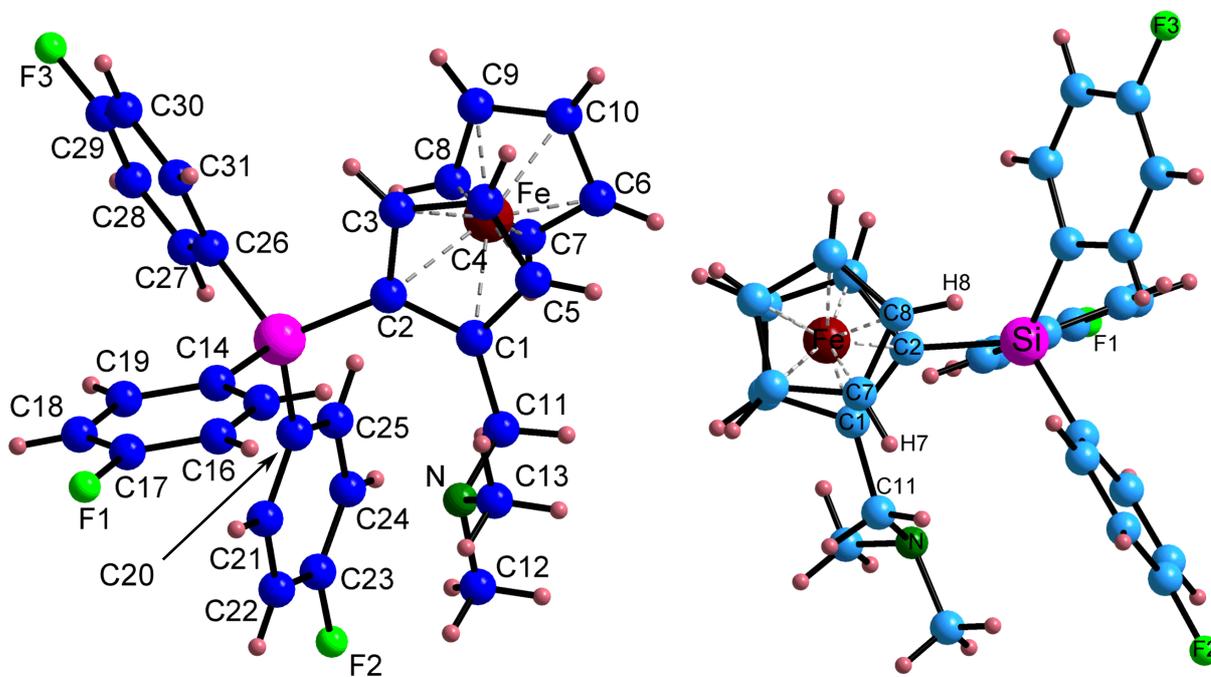


Abb. 48 Atomnummerierungsschema und Molekülstruktur von (R,S)-FcNSi(PhF)₃ **(19)** (links) sowie annähernde ekliptische Konformation der beiden Cyclopentadienylringe in **(19)** (rechts)^[122]

Der Abstand des Stickstoffatoms zum Silicium beträgt 3.75 Å und ist somit etwas größer als die Summe der van der Waals-Radien ($\Sigma r_{\text{vdW},\text{N},\text{Si}} = 3.7 \text{ \AA}$).^[114] Aufgrund der Winkel zwischen den Atomen C(2)-Si-C(14) mit 106.1 ° und C(26)-Si-C(20) mit 109.54 ° kann von einer tetraedrischen Koordination der drei 4-Fluorophenylringe und des substituierten Cp-Rings des

^[122] gemessen, gelöst und verfeinert von Dr. U.Böhme, TUBAF, Arbeitsgruppe Prof. Roewer.

FcN-Liganden am Siliciumatom ausgegangen werden (s. Abb. 48 links). Die beobachteten Bindungswinkel am Siliciumatom liegen im Bereich von 106.1 - 113.1 °, die durchschnittlichen Bindungsabstände zwischen dem Eisen- und den Kohlenstoffatomen der Cp-Ringe bei 2.03 Å (Ferrocen 2.04 Å). Den mit 2.05 Å größten Abstand haben das C(2) des substituierten Cp-Rings und das Fe-Atom. Die C-C-Bindungslängen in den Cp-Ringen des FcN-Liganden fallen in den Bereich von 1.38 - 1.44 Å und sind vergleichbar mit denen des Ferrocens (Ferrocen 1.41 Å). Die Cp-Ringe stehen zueinander fast coplanar. Der Winkel $\text{Cp}_{\text{Zentroid}} - \text{Fe} - \text{Cp}_{\text{Zentroid}}$ beträgt 178.2 °. Die Konformation der beiden Cyclopentadienylringe in der Ferrocenyleinheit liegt zwischen einer ekliptischen und einer gestaffelten (s. Abb. 48 rechts). Die größte Abweichung mit -14.2 ° von der idealen ekliptischen Konformation besteht zwischen den Atomen H(7)-C(7)-C(1)-C(11). Hierbei sind die Atome C(7) und C(1) der zwei Cp-Ringe über das Eisen durch eine η^5 -Koordination gebunden. Für die Atome H(8)-C(8)-C(2)-Si(1) ist die Abweichung mit -7.0 ° am kleinsten. Dadurch wird eine günstige Stellung der Wasserstoffatome des unsubstituierten Cp-Rings gegenüber den Substituenten am 1,2-substituierten Cp-Ring erreicht. In Tabelle 8 sind die wichtigsten Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse zusammengefasst.

Tabelle 8 Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel von (19)

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
Fe-C(10)	2.014(5)	C(11)-N(1)-C(12)	109.6(3)
Fe-C(3)	2.024(4)	C(2)-Si(1)-C(26)	111.12(17)
Fe-C(7)	2.029(5)	C(2)-Si(1)-C(14)	106.12(16)
Fe-C(9)	2.030(6)	C(26)-Si(1)-C(14)	107.89(17)
Fe-C(4)	2.033(4)	C(2)-Si(1)-C(20)	113.12(16)
Fe-C(5)	2.035(4)	C(26)-Si(1)-C(20)	109.55(16)
Fe-C(8)	2.036(5)	C(14)-Si(1)-C(20)	108.83(16)
Fe-C(6)	2.038(5)	F(1)-C(17)-C(18)	119.4(4)
Fe-C(1)	2.040(4)	F(1)-C(17)-C(16)	118.4(4)
Fe-C(2)	2.047(4)	C(25)-C(20)-Si(1)	122.7(3)
C(2)-Si(1)	1.858(4)	C(21)-C(20)-Si(1)	120.7(3)
Si(1)-C(26)	1.868(4)	C(24)-C(23)-F(2)	118.4(4)
Si(1)-C(14)	1.872(4)	C(22)-C(23)-F(2)	118.2(5)
Si(1)-C(20)	1.875(4)	C(27)-C(26)-Si(1)	123.2(3)
C(17)-F(1)	1.355(4)	C(31)-C(26)-Si(1)	121.2(2)
C(23)-F(2)	1.370(4)	C(28)-C(29)-F(3)	119.7(4)
C(29)-F(3)	1.359(5)	F(3)-C(29)-C(30)	118.1(4)
Fe-N	3.748(20)		

3.2.1.2 Spektroskopische Charakterisierung

Nachfolgend werden die ^1H - und ^{13}C - und ^{29}Si - NMR-Spektren der Verbindungen (17) - (19) aufgrund der vorhandenen Ähnlichkeiten gemeinsam dargestellt. Die NMR-Daten sind für die Verbindungen (17) - (19) in Tabelle 9 zusammengefasst. In den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen (17) - (19) sind die Methylenprotonen H_A und H_B durch das AB-Spinsystem jeweils zu einem Dublett aufgespalten (3.39 und 2.89 ppm; s. Abb. 49). Die Methylenprotonen sind durch eine geminale ^1H - ^1H -Spinkopplung mit einem Wert von 12.4 Hz gekennzeichnet. Die ^1H -Resonanzen der am Siliciumatom gebundenen Methylgruppenwasserstoffatome werden im Bereich zwischen 0 - 1 ppm beobachtet. Hingegen findet man die Methylgruppenwasserstoffatome, die am Stickstoffatom gebunden sind, im Bereich von 1.9 - 2.1 ppm vor. Die vier Signale der Cp-Ringe liegen bei Werten zwischen 3.9 - 4.5 ppm. Das intensivste wird dem unsubstituierten Cp-Ring zugeordnet. Die restlichen drei in diesem Bereich gehören zum 1,2-substituierten Cp-Ring. Die Resonanzen der aromatischen Protonen des substituierten Benzolrings werden im typischen Bereich zwischen 7.0 - 8.0 ppm im Spektrum ersichtlich (s. Abb. 49). Übereinstimmend mit den ^1H -NMR-Spektren (Abb. 49) werden in den ^{13}C -NMR-Spektren die für die Struktur typischen Signallagen beobachtet.

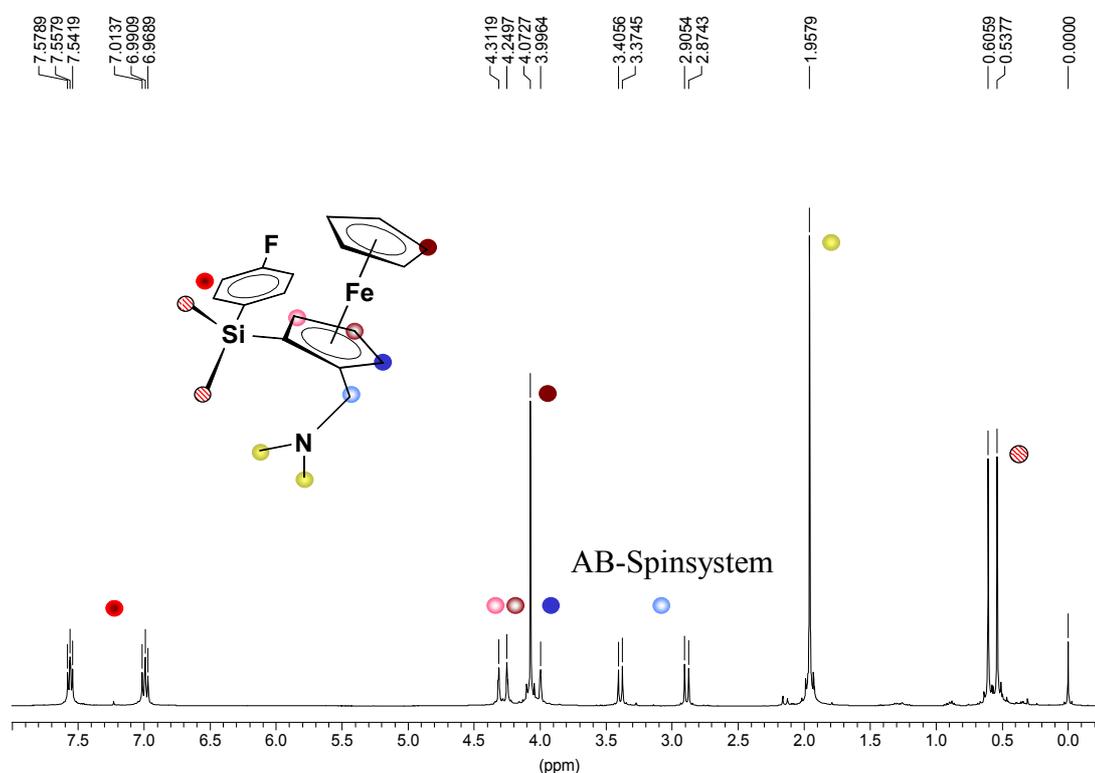


Abb. 49 ^1H -NMR des (R,S)-FcNSiMe₂PhF (17) bei 25 °C in CDCl₃ (400 MHz)

Tabelle 9 ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der Verbindungen (17) - (19), (CDCl_3 , 25 °C)

	δ [ppm] ^1H -NMR						
	SiMe	NMe ₂	NCH ₂	Cp(CH)	Cp _{sub} (CH)	Si-PhF	
(17) ^{a)}	0.54 (s, 3H)	1.96	2.89 (d, 1H) ^{b)}		4.00 (s, 1H)	7.00	
	0.61 (s, 3H)	(s, 6H)	3.39 (d, 1H) ^{b)}	4.07 (s, 5H)	4.25 (t, 1H)	7.56 (4H)	
(18) ^{c)}					4.31 (s, 1H)		
	0.90 (s, 3H) ^{d)}	1.89	2.79 (d, 1H) ^{b)}	4.03 (s, 5H)	3.93 (dd, 1H)	7.02	
		(s, 6H)	3.20 (d, 1H) ^{e)}		4.30 (t, 1H)	7.54 (4H)	
(19) ^{f)}					4.38 (dd, 1H)		
		1.76	2.70 (d, 1H) ^{b)}	4.02 (s, 5H)	4.05 (s, 1H)	7.08	
		(s, 6H)	2.95 (d, 1H) ^{b)}		4.38 (s, 1H)	7.61 (4H)	
					4.44 (s, 1H)		

	δ [ppm] ^{13}C -NMR							δ [ppm] ^{29}Si -NMR
	SiMe	NMe ₂	NCH ₂	Cp(CH)	Cp _{sub} (C)	Cp _{sub} (CH)	SiPhF	SiR
(17) ^{a)}	-1.26					69.8	114.4 (d, C ₂ ortho)	-7.8
	-0.96	44.7	59.4	68.8	70.0	73.8	135.5 (d, C ₄ para)	
					90.2	74.8	135.7 (d, C ₃ meta)	
							163.6 (d, C ₁ ipso)	
(18) ^{c)}						70.2	114.5 (d, C ₂ ortho)	-11.0
							114.6 (d, C ₂ ortho)	
							133.2 (d, C ₄ para)	
	-2.2 ^{g)}	44.7	59.2	70.0	68.5	74.2	133.4 (d, C ₄ para)	
					90.5	75.7	137.0 (d, C ₃ meta)	
							137.1 (d, C ₃ meta)	
(19) ^{f)}							163.7 (d, C ₁ ipso)	-14.4
							163.7 (d, C ₁ ipso)	
		44.7	58.8	69.3	65.9	70.6	114.8 (d, C ₂ ortho)	
					90.9	74.4	131.1 (d, C ₄ para)	
							138.2 (d, C ₃ meta)	
							163.9 (d, C ₁ ipso)	

a) (R,S)-FcNSiMe₂PhF (17)b) $^2\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 12.4$ Hzc) (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂ (18)d) $^2\text{J}(\text{H}, \text{Si}) = 6.6$ Hze) $^2\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 12.6$ Hzf) (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (19)g) $^1\text{J}(\text{C}, \text{Si}) = 56.7$ Hz

Zusätzlich können die vorhandenen $^n\text{J}(\text{C}, \text{F})$ -Kopplungen ausgewertet werden. Die größte heteronukleare skalare $^1\text{J}(\text{C}, \text{F})$ -Spin-Spin-Kopplung wird für die Verbindung (19) mit 249.3 Hz gefunden. Die $^2\text{J}(\text{C}, \text{F})$ -Kopplungen liegen in einem Bereich zwischen

19.2 - 20.0 Hz, die $^3J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F})$ bei 7.2 - 8.0 Hz und die $^4J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F})$ bei 3.2 - 4.0 Hz (s. Abb. 50). Wie zu erwarten, ergibt sich für die Kohlenstoffatome des unsubstituierten Cp-Rings nur ein Signal im Spektrum. Dieses ist das intensivste im Bereich zwischen 67 - 91 ppm. Die zwei quartären Kohlenstoffatome des substituierten Cp-Rings (Cp_{sub}) können in diesem Bereich des Spektrums aufgrund der geringeren Intensität (kein C-H-Polarisationstransfer) zugeordnet werden. Das am weitesten tieffeldverschobene Signal in diesem Bereich bei ca. 90 ppm ist dem Kohlenstoff des substituierten Cp-Rings zuzurechnen, welcher sich an der N,N-Dimethylaminomethylfunktion ($\text{C}-\text{CH}_2\text{NMe}_2$) befindet. Das zweite Signal ist folglich dem quartären α -Kohlenstoffatom des substituierten Cp-Rings zugehörig, welcher am Silicium gebunden ist. Diese Zuordnung stimmt mit anderen Metall-substituierten FcN-Derivaten überein. Hier ist auch das Signal des Kohlenstoffatoms des substituierten Cp-Rings, welches sich an der N,N-Dimethylaminomethylfunktion ($\text{C}-\text{CH}_2\text{NMe}_2$) befindet, im ^{13}C -NMR-Spektrum am weitesten tieffeldverschoben (^{13}C -NMR; $\text{C}_2-\text{CH}_2\text{NMe}_2 = 89.0$ ppm Me_2GaFcN ; $\text{C}_2-\text{CH}_2\text{NMe}_2 = 93.40$ ppm Me_2InFcN ; $\text{C}_2-\text{CH}_2\text{NMe}_2 = 91.45$ ppm $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{GeFcN}$; $\text{C}_2-\text{CH}_2\text{NMe}_2 = 91.52$ ppm $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnFcN}$ [20]). In keinem Fall wurden in den aufgenommenen Spektren (Raumtemperatur) Hinweise bezüglich einer bidentaten Koordination (monomer, $\eta^2-\alpha\text{-C,N}$) festgestellt. Dies kann sehr gut am Resonanzsignal des Kohlenstoffatoms der N,N-Dimethylaminomethylfunktion indiziert werden.

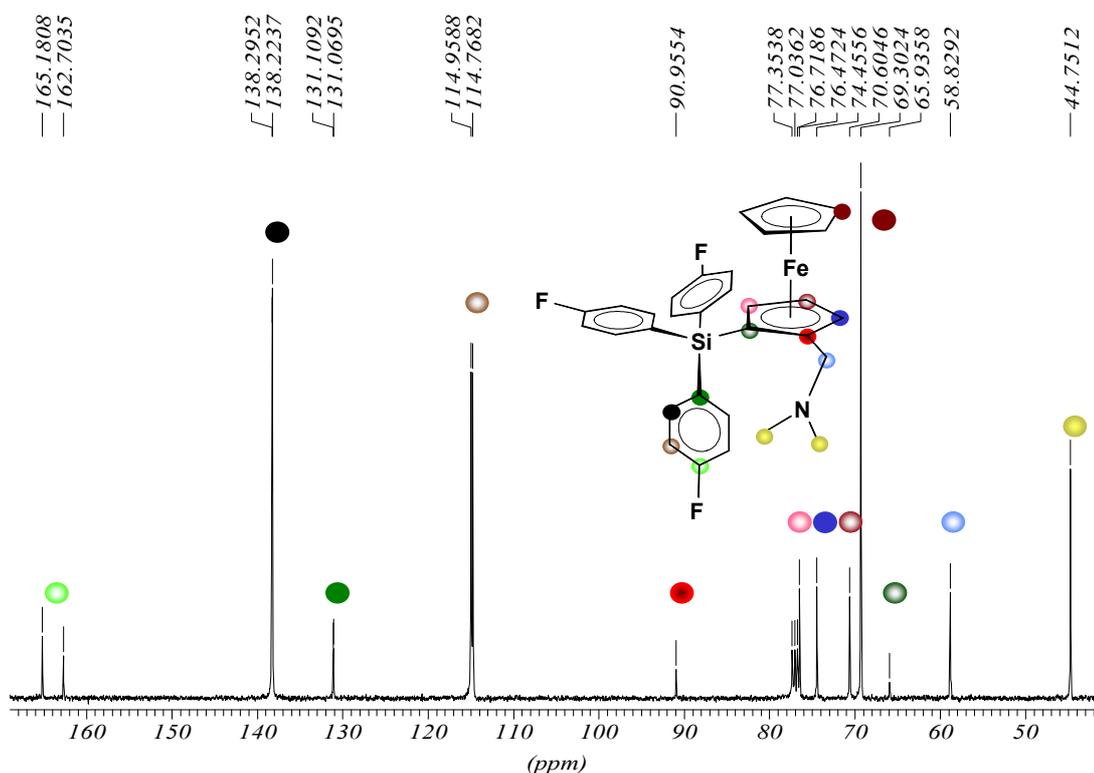


Abb. 50 ^{13}C -NMR des (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**) bei 25 °C in CDCl_3 (100 MHz)

Die N,N-Dimethylaminomethylfunktion tritt in den ^{13}C -Spektren mit nur einem Signal für die Methylkohlenstoffatome in Erscheinung, was durch die mögliche Inversion am Stickstoffatom bedingt ist und somit zu einer magnetischen Äquivalenz führt.

3.2.2 N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-substituierte Hexasilane

Um zu unsymmetrisch substituierten dipolaren Oligosilanen zu gelangen, wurde ebenfalls eine inverse Synthesestrategie untersucht. Hierzu wurden das α,ω -Dichlordodecamethylhexasilan (**10**) bzw. andere α,ω -Dichlorpermethylsilane vorgelegt und im ersten Schritt der als organischer Donator fungierende N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Rest ins Molekül eingeführt. Im zweiten Schritt sollte dann an der Silanspacereinheit die organische Akzeptorfunktion in terminaler Position eingebracht werden. Wird zu einer auf -78°C gekühlten n-Pentan / α,ω -Dichlordodecamethylhexasilan (**10**)-Lösung eine äquivalente Menge einer Suspension des FcNLi in THF sehr langsam zugetropft, so werden auch in diesem Fall nur Produktgemische bestehend aus dem Edukt (**10**), der monosubstituierten Verbindung (R,S)-FcN(SiMe₂)₆Cl (**20**) und der disubstituierten Verbindung FcN(SiMe₂)₆FcN (**21**) gemäß Abb. 51 gebildet, welche eindeutig mittels vergleichender NMR-Spektroskopie identifiziert werden konnten (s. Tabelle 10). Auch hier wird weder durch Variation der Reaktionszeit, des Lösungsmittels noch der Eduktkonzentration eine merkliche Veränderung zugunsten der monosubstituierten Verbindung erreicht. Wie in Abb. 51 zu sehen, führt hingegen die Umsetzung mit zwei Äquivalenten des FcNLi sauber zu dem disubstituierten Produkt FcN(SiMe₂)₆FcN, was schon von Palitzsch et al. kurz beschrieben wurde^[19] (s. Abb. 52).

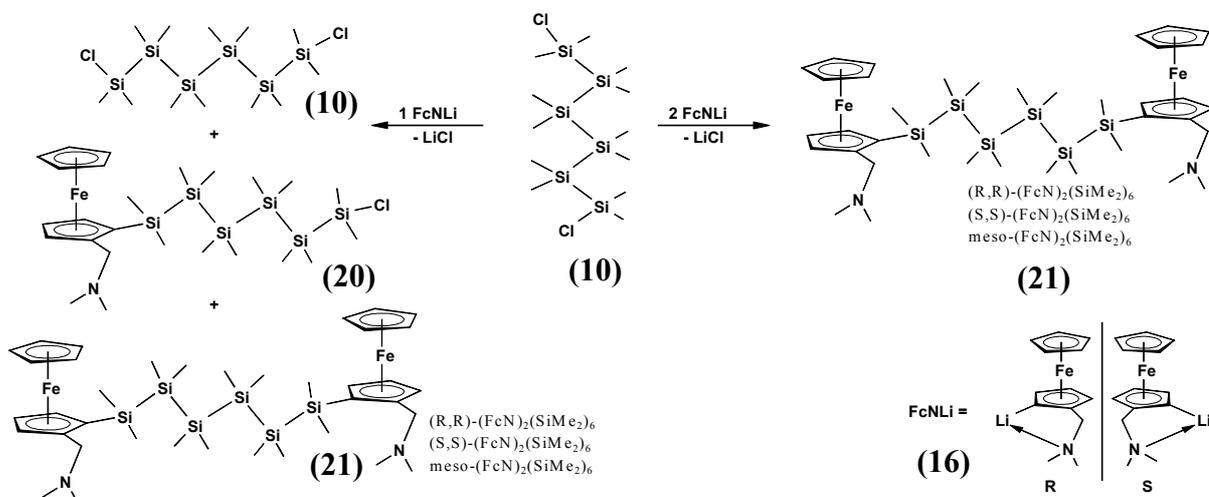


Abb. 51 Synthese der N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-substituierten Hexasilane durch inverse Reaktionsführung

Folglich ist auch diese inverse Synthesestrategie nicht geeignet, um auf diesem Wege zu unsymmetrisch substituierten dipolaren Oligosilanen zu gelangen. Dies trifft umso ausgeprägter zu, je länger die Silanspacereinheit ist, wodurch sich immer mehr das statistische Gleichgewicht von 50:25:25 für das monosubstituierte, disubstituierte und Edukt einstellt.

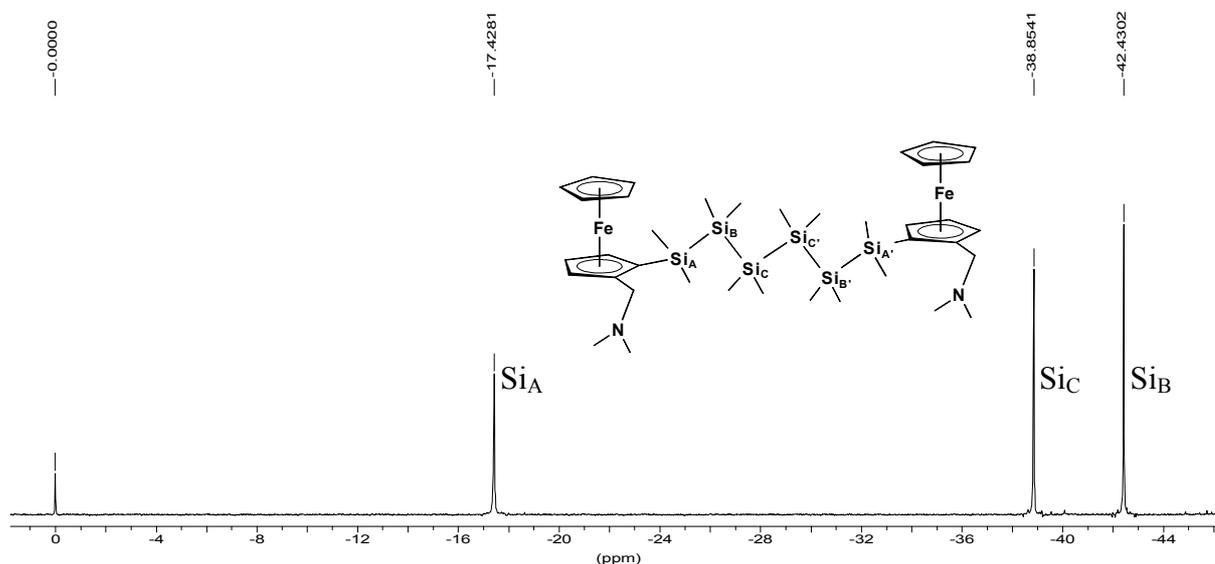


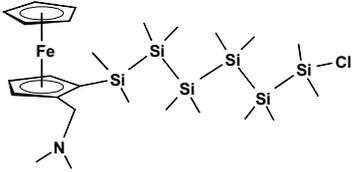
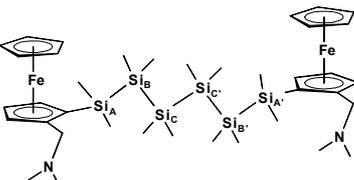
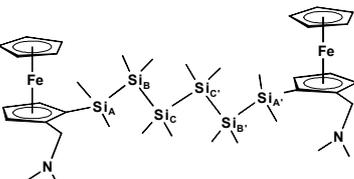
Abb. 52 ^{29}Si -NMR-Spektrum des (meso)-1,6-Bis(N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl)-dodecamethylhexasilans (**21**) bei 25 °C in CDCl_3 , (79 MHz)

Dies steht im Widerspruch zu Ergebnissen von Boberski et al., welche eine zunehmende Bevorzugung der monosubstituierten Verbindung mit zunehmender Kettenverlängerung bei der Umsetzung von α,ω -Dichlorpermethylsilanen mit Methylmagnesiumiodid beobachtet haben. Hierbei wurden als denkbare Ursachen die Bildung von chelatähnlichen Intermediaten des α,ω -Dichlorpermethylsilans mit dem Grignard-Reagens, eine stark unterschiedliche Reaktivität des Mono- und Dichlorpermethylsilans gegenüber dem Methylmagnesiumiodid oder eine katalytische Neuverteilung zwischen den Produkten und den Edukten diskutiert, wobei keine dieser drei Möglichkeiten komplett ausgeschlossen werden konnte.^[123]

Bei Berücksichtigung aller hierzu durchgeführten Experimente mit dem Grignard-Reagens BrPhMgBr bzw. dem Lithiumorganyl BrPhLi (s. Kapitel 3.1.3.1, Methoden zur Darstellung des 1-Chloro-6-(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilans) und dem FcNLi zur Synthese unsymmetrisch substituierter Hexasilane ist dies als die Ausnahme zu betrachten.

[123] W.G. Boberski, A.L.Allred, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, (1974), 1244.

Tabelle 10 NMR-Daten der Hexasilane (**20**) und (**21**) (CDCl₃, TMS, 25°C)

	δ [ppm] ²⁹ Si-NMR			δ [ppm] ¹³ C-NMR				
	SiCl	SiFcN	SiMe ₂	SiMe ₂	NMe ₂	NCH ₂	Cp(CH)	Cp _{sub}
 FcN(SiMe ₂) ₆ Cl (20) ^d	27.93	-17.44	-39.04 -39.85 -41.05 -42.46					
 FcN(SiMe ₂) ₆ FcN (21) ^e		Si _A ^a -17.43	Si _C ^b -38.85 Si _B ^c -42.43	-0.68 (br) -1.51 (br) -4.14 -4.22 -4.77 -4.96	45.17 (br)	59.69 (br)	68.72	69.41 (br) 72.60 73.58 74.74 89.81 (br)
	δ [ppm] ¹ H-NMR							
	SiMe ₂	NMe ₂	NCH ₂	Cp(CH)	Cp _{sub}			
 FcN(SiMe ₂) ₆ FcN (21) ^e	0.454 0.391 0.132 0.098 0.061 0.048	2.12 (br)	2.84 (br) 3.44 ² J(¹ H, ¹ H) = 12.4 Hz	4.10	3.948 (br) 4.152 (br) 4.239 (br) 4.319 (br)			

a) ¹J(¹³C, ²⁹Si_A) = 46.6 Hz, ¹J(²⁹Si_A, ²⁹Si_B) = 75.0 Hzb) ¹J(¹³C, ²⁹Si_C) = 36.9 Hz, ¹J(²⁹Si_C, ²⁹Si_B) = 66.1 Hzc) ¹J(¹³C, ²⁹Si_B) = 36.9 Hz, ¹J(²⁹Si_B, ²⁹Si_A) = 74.8 Hz, ¹J(²⁹Si_B, ²⁹Si_C) = 66.1 Hz

d) nicht isoliert

e) (S,R) / (R,S) = meso

Sowohl Experimente bei unterschiedlichem Temperatur- und Konzentrationsregime als auch in unterschiedlichen Lösungsmitteln führten in keinem Fall zu einer Bevorzugung der monosubstituierten Verbindung. Insofern sollten denkbare Reaktivitätsbeeinflussungen durch elektronische σ -Elektronendelokalisierungen eher eine untergeordnete Rolle spielen. Allerdings wurden im Falle der Umsetzung des ClMe₂Si(CH₂)₄SiMe₂Cl mit dem Grignard-Reagens Methylmagnesiumiodid MeMgI auch nur in etwa die statistischen Produktverteilungen beobachtet.^[123] Insofern kann eine elektronische σ -Elektronendelokalisierung als Ursache nicht ausgeschlossen werden. Vielmehr scheint es eine Kombination aus mehreren der oben genannten Ursachen zu sein, die die ungewöhnlich hohe Ausbeute der monosubstituierten Verbindung im speziellen Fall des MeMgI begründet.

3.2.3 4-Bromphenyl-substituierte dipolare Mono- und Hexasilane - Synthese und Eigenschaften

Aufgrund der schon im Kapitel 3.2.1 beschriebenen erfolgreichen Synthese der 2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-4-Fluorphenyl-substituierten Monosilane, wurden analoge Umsetzungen mit dem monosubstituierten Hexasilan $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{PhBr}$ (**11**) und dem Monosilan $\text{ClSiMe}_2\text{PhBr}$ (**1**) ebenfalls zielführend durchgeführt (s. Abb. 53). Hierzu wurde $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{PhBr}$ (**11**) bzw. $\text{ClSiMe}_2\text{PhBr}$ (**1**) in n-Pentan bei einer Temperatur von -78°C vorgelegt und eine Suspension einer äquimolaren Menge des FcNLi langsam zugetropft. Nach 12-stündiger Rührzeit und entsprechender Aufarbeitung konnten die dipolaren Zielverbindungen isoliert werden. Im Falle des Hexasilans (R,S)-1-[2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-6-(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilan (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**) wurde so ein orangegelber Feststoff und für das Monosilan (R,S)-FcNSiMe₂PhBr (**23**) ein hochviskoses bernsteinfarbenes Öl isoliert, welche sich beide sehr gut in organischen Lösungsmitteln lösen lassen und auch längere Zeit bei Raumtemperatur an der Luft stabil sind. Die Charakterisierung der neuen Verbindungen erfolgte mittels üblicher spektroskopischer Methoden. In Abb. 55 (oben) ist ein Ausschnitt des ¹³C-NMR-Spektrums der Verbindung (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**) abgebildet und in Tabelle 11 sind die NMR-Daten der dipolaren 2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-4-Bromphenyl-substituierten Silane (**22**) und (**23**) zusammengefasst. Wie in Abb. 52 ersichtlich, werden für die symmetrisch disubstituierte Verbindung (R,S)-FcN(SiMe₂)₆FcN (**21**) nur drei Resonanzen im ²⁹Si-NMR-Spektrum ersichtlich.

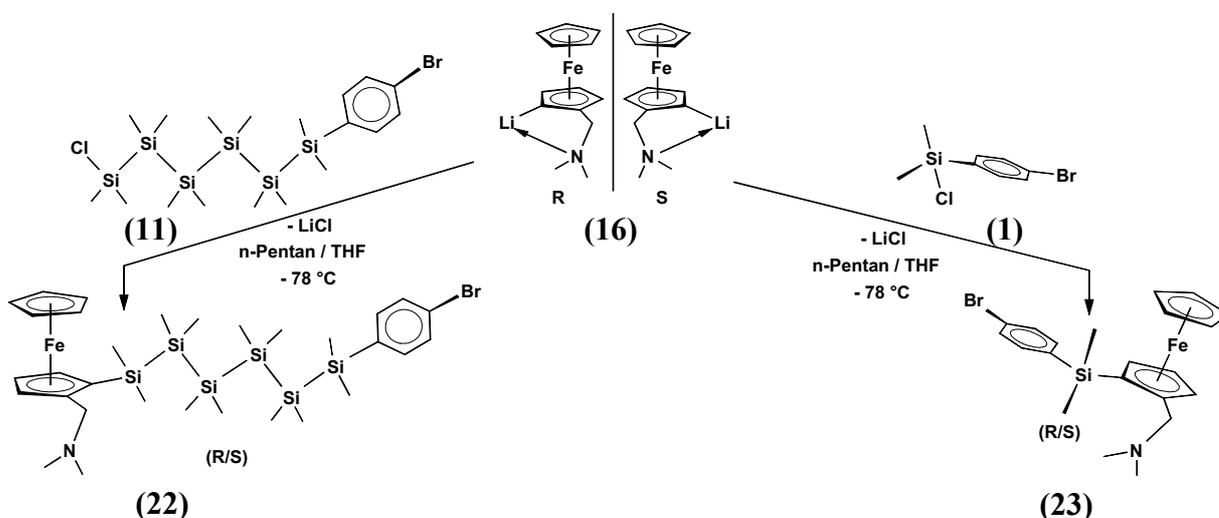
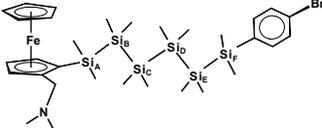
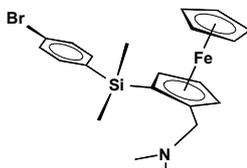
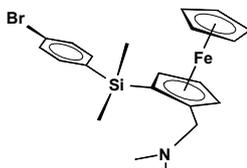


Abb. 53 Synthese der dipolaren 2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-4-Bromphenyl-substituierten Silane (**22**) und (**23**)

Tabelle 11 NMR-Daten der dipolaren 2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-4-Bromphenyl-substituierten Silane (**22**) und (**23**) (CDCl₃, TMS, 25°C)

 FcN(SiMe ₂) ₆ PhBr (22) ^{a)}	δ [ppm] ²⁹ Si-NMR			δ [ppm] ¹³ C-NMR					
	SiPhBr	SiFcN	SiMe ₂	SiMe ₂	NMe ₂	NCH ₂	Cp(CH)	Cp _{sub}	PhBr
			Si _D ^{d)}	-0.85 ^{c)}					138.92
			-38.96	-1.71 ^{c)}					(C ₁)
			Si _C ^{e)}	-2.94 ^{b)}				69.21	135.26
			-39.00	-4.30 ^{d)}				72.32	(C ₃)
	Si _F ^{b)}	Si _A ^{c)}	Si _B ^{f)}	-4.33 ^{e)}	45.24	59.76	68.60	73.54	130.78
	-17.31	-17.39	-42.47	-4.43 ^{e)}				74.58	(C ₂)
			Si _E ^{g)}	-4.89 ^{f)}				89.99	123.01
			-43.36	-5.09 ^{f)}					(C ₄)
				-5.36 ^{g)}					
 FcNSiMe ₂ PhBr (23)	δ [ppm] ¹ H-NMR								
	SiMe ₂	NMe ₂	NCH ₂	Cp(CH)	Cp _{sub}	PhBr			
FcN(SiMe ₂) ₆ PhBr (22) ^{a)}	0.455 0.381		2.807			7.46			
	0.354 0.114					7.44			
	0.092 0.077	2.08	² J(¹ H, ¹ H) = 12.7 Hz	4.09	3.93 (dd)	7.44			
	0.065 0.035		3.431		4.21 (t)	7.29			
	0.028		² J(¹ H, ¹ H) = 12.2 Hz		4.27 (dd)	7.27			
 FcNSiMe ₂ PhBr (23)	δ [ppm] ²⁹ Si-NMR	δ [ppm] ¹³ C-NMR							
	SiMe ₂	SiMe ₂	NMe ₂	NCH ₂	Cp(CH)	Cp _{sub}	PhBr		
	-7.36 ^{h)}					69.53			
		-1.50				69.82	139.0 (C ₁ ipso)		
		-1.17	44.74	59.42	68.86	73.90	135.6 (C ₃ meta)		
						74.83	130.4 (C ₂ ortho)		
						90.25	123.3 (C ₄ para)		
FcNSiMe ₂ PhBr (23)	δ [ppm] ¹ H-NMR								
	Si-Me ₂	N-Me ₂	N-CH ₂	Cp(CH)	Cp _{sub}	PhBr			
			2.86		3.99				
	0.60 ⁱ⁾		² J(¹ H, ¹ H) = 12.4 Hz		(dd)	7.46			
	0.53 ⁱ⁾	1.96	3.41	4.07	4.25	7.44			
			² J(¹ H, ¹ H) = 12.4 Hz		(t) ^{k)}	7.43			
					4.30	7.41			
					(dd)				

a) Insert b) ¹J(¹³C,²⁹Si_F) = 44.7 Hz, ¹J(²⁹Si_F,²⁹Si_E) = 72.9 Hz c) ¹J(¹³C,²⁹Si_A) = 45.7 Hz, ¹J(²⁹Si_A,²⁹Si_B) = 75.8 Hz

d) ¹J(¹³C,²⁹Si_D) = 37.9 Hz, ¹J(²⁹Si_D,²⁹Si_E) = 65.1 Hz

e) ¹J(¹³C,²⁹Si_C) = 36.9 Hz, ¹J(²⁹Si_C,²⁹Si_B) = 69.9 Hz

f) ¹J(¹³C,²⁹Si_B) = 36.9 Hz, ¹J(²⁹Si_B,²⁹Si_C) = 69.9 Hz

g) ¹J(¹³C,²⁹Si_E) = 36.9 Hz, ¹J(²⁹Si_E,²⁹Si_F) = 72.9 Hz, ¹J(²⁹Si_E,²⁹Si_D) = 66.1 Hz

h) ¹J(²⁹Si,¹³C) = 61.2 Hz

i) ²J(¹H,²⁹Si) = 6.60 Hz

k) ³J(¹H,¹H) = 2.0 Hz

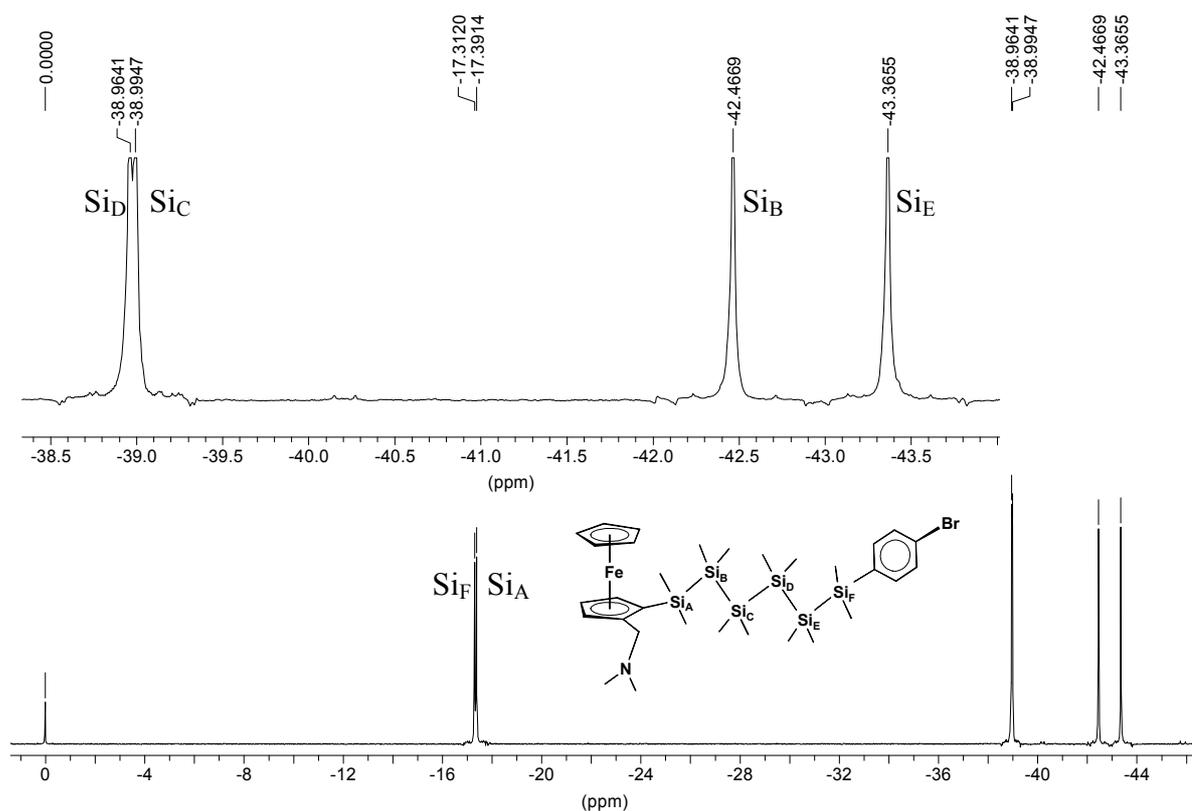


Abb. 54 ^{29}Si -NMR-Spektrum des (R,S)-1-[2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-6-(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilans (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**) bei 25 °C in CDCl₃, Insert, (79 MHz)

Im Gegensatz hierzu findet man für die dipolare unsymmetrische Zielverbindung (R,S)-1-[2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-6-(4-Bromphenyl)dodecamethylhexasilan (**22**) sechs Resonanzen im ^{29}Si -NMR-Spektrum, welche durch Auswertung der skalaren Kopplungskonstanten eindeutig zugeordnet werden konnten (s. Abb. 54).

Komplizierter ist die Zuordnung in den ^{13}C -NMR-Spektren, da hier durch die vorhandene planare Chiralität am 1,2-substituierten Cp-Ring die Methylgruppenkohlenstoffatome als diastereotop zu bezeichnen sind. Im Vergleich zu der ebenfalls disubstituierten Verbindung BrPh(SiMe₂)₆PhBr (**12**) mit fehlendem Chiralitätselement werden dementsprechend bei Verbindung BrPh(SiMe₂)₆PhBr (**12**) nur drei Resonanzen im ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektrum beobachtet.

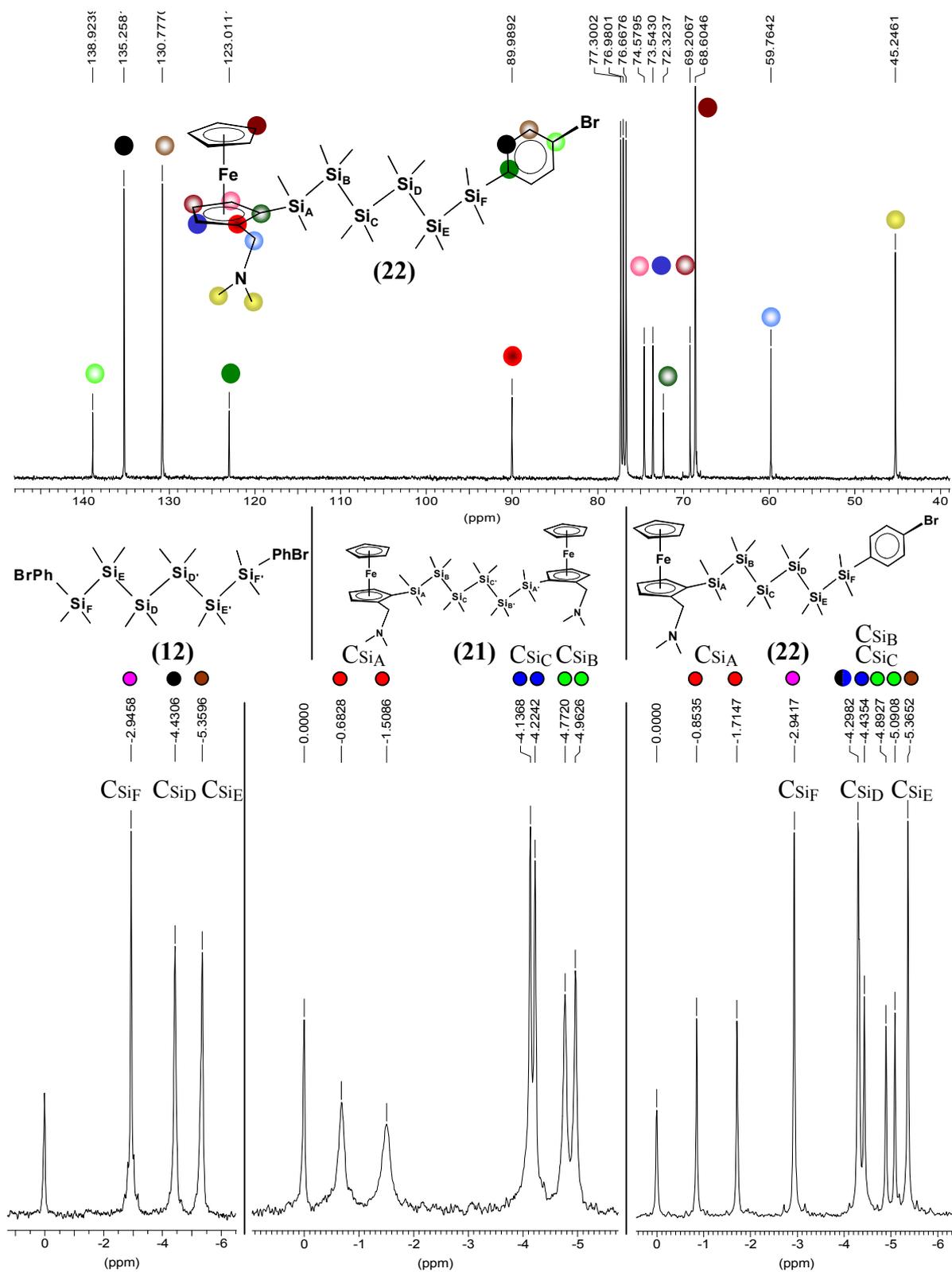


Abb. 55 Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums des (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**) (oben) sowie SiMe₂-Bereich der ^{13}C -NMR-Spektren des BrPh(SiMe₂)₆PhBr (**12**) (unten links), (R,S)-FcN(SiMe₂)₆FcN (**21**) (unten mitte) und (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**) (unten rechts) bei 25 °C in CDCl₃, (100 MHz)

Wie im rechten unteren Teil der Abb. 55 zu erkennen ist, liegen im Bereich um 0 bis -6 ppm die Resonanzsignale der SiMe₂-Methylkohlenstoffatome der Verbindung (**22**). Dabei sind drei intensivere Resonanzen und fünf bzw. sechs Resonanzen geringerer Intensität zu sehen. Das sechste Signal geringerer Intensität liegt sehr dicht am mittleren Signal der drei intensiveren und ist somit sehr leicht zu übersehen (je nach Linienbreite). Im Falle der ebenfalls planar chiralen Verbindung (**21**) ist ein sehr ähnliches Resonanzmuster zu erkennen. Auffällig ist, daß die am weitesten tieffeldverschobenen diastereotopen Methylkohlenstoffsignale der Verbindung (**21**) (Abb. 55, unten mitte), die sich an Siliciumatomen Si_A befinden, sich durch eine sehr große Linienbreite auszeichnen. Eine mögliche Erklärung für die vergrößerten Linienbreiten dieser sich an den Siliciumatomen Si_A befindlichen Methylkohlenstoffatome könnte in einer schwachen Wechselwirkung mit dem Stickstoffatom der N,N-Dimethylaminomethylfunktion begründet sein. Dergleichen „lone pair“-Wechselwirkungen des Stickstoffatoms der N,N-Dimethylaminomethylfunktion wurden schon in FcN-SiCl₃^[19] mit einem Si-N-Bindungsabstand von 2.682 Å gefunden, welcher deutlich kleiner als die Summe der van der Waals-Radien von Silicium und Stickstoff ($\Sigma r_{vdW,N,Si} = 3.7 \text{ \AA}^{\text{[14]}}$) ist. Eine „lone pair“-Wechselwirkung dieses Stickstoffatoms zieht eine Nichtäquivalenz der Methylkohlenstoffatome der N,N-Dimethylaminomethylfunktion nach sich. Auch diese treten im ¹³C-Spektrum deutlich verbreitert in Erscheinung. Dies deutet auf eventuell vorhandene schwache dipolare Wechselwirkungen der Siliciumatome mit ¹⁴N-Stickstoffatomen der N,N-Dimethylaminomethylfunktion hin, welche mit einem Kernspin von eins ein elektrisches Quadrupol-Moment (¹⁴N: I = 1, nat. Häufigkeit 99.6 %, abs. Empfindlichkeit 1.01·10⁻³, Quadrupolmoment Q = 0.0193·e·10⁻²⁴ cm²) besitzen und somit die Spin-Gitter-Relaxationszeit verkleinern, was zu einer Linienverbreiterung führen kann. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist eine der Hauptkomponenten, die zur Spin-Gitter-Relaxation der ¹³C-Kerne beitragen.^[124] Diese dipolare Kopplung kann aber auch über den Raum vermittelt werden und ist von der Anzahl der zwischen den Atomen liegenden Bindungen unabhängig, wogegen sie stark vom Abstand der Kerne abhängig ist. Diese Linienverbreiterung stellt somit einen weiteren Fakt für die korrekte Zuordnung dieser Methylkohlenstoffsignale dar. Des weiteren wird eine Abnahme der Nichtäquivalenz der Signale der Methylkohlenstoffatome mit zunehmender räumlicher Entfernung vom Chiralitätselement der planaren Chiralität des substituierten Cp-Rings beobachtet, was sich in der Verkleinerung der Unterschiede der

[124] H.Friebolin, „Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie Eine Einführung“, VCH Verlag Weinheim (1992), 2. Auflage.

chemischen Verschiebung der diastereotopen Methylkohlenstoffatome niederschlägt. Aufgrund der sehr dicht beieinander liegenden Signale und der daraus resultierenden Überlappung der SiMe₂-Gruppen der Verbindung (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**) sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum wurden ¹³C-¹H-korrelierte Spektren mit Polarisationstransfer aufgenommen, welche eine eindeutige Zuordnung von ¹³C- und ¹H-Signalen ermöglichen (s. Abb. 56 und Abb. 57). In den hier zu sehenden 2D-NMR-Spektren sind auf der ersten Frequenzachse F₁-Achse (y-Achse) die σ -Werte der gemessenen Wasserstoffkerne und auf der zweiten Frequenzachse F₂-Achse (x-Achse) die der Kohlenstoffkerne aufgetragen. Somit ist es möglich, alle Protonen, welche über eine Bindung an ¹³C-Kernen gebunden sind, als Kreuzsignale mit verschiedenen Intensitäten in der z-Achse zu beobachten, was hier als Konturhöhenlinien dargestellt ist. Infolgedessen ist eine lückenlose Zuordnung aller ¹³C- und ¹H-Resonanzen der Verbindung (**22**) realisierbar. Am oberen Rand ist das eindimensionale ¹³C- und am linken Rand das eindimensionale ¹H-NMR-Spektrum aufgetragen.

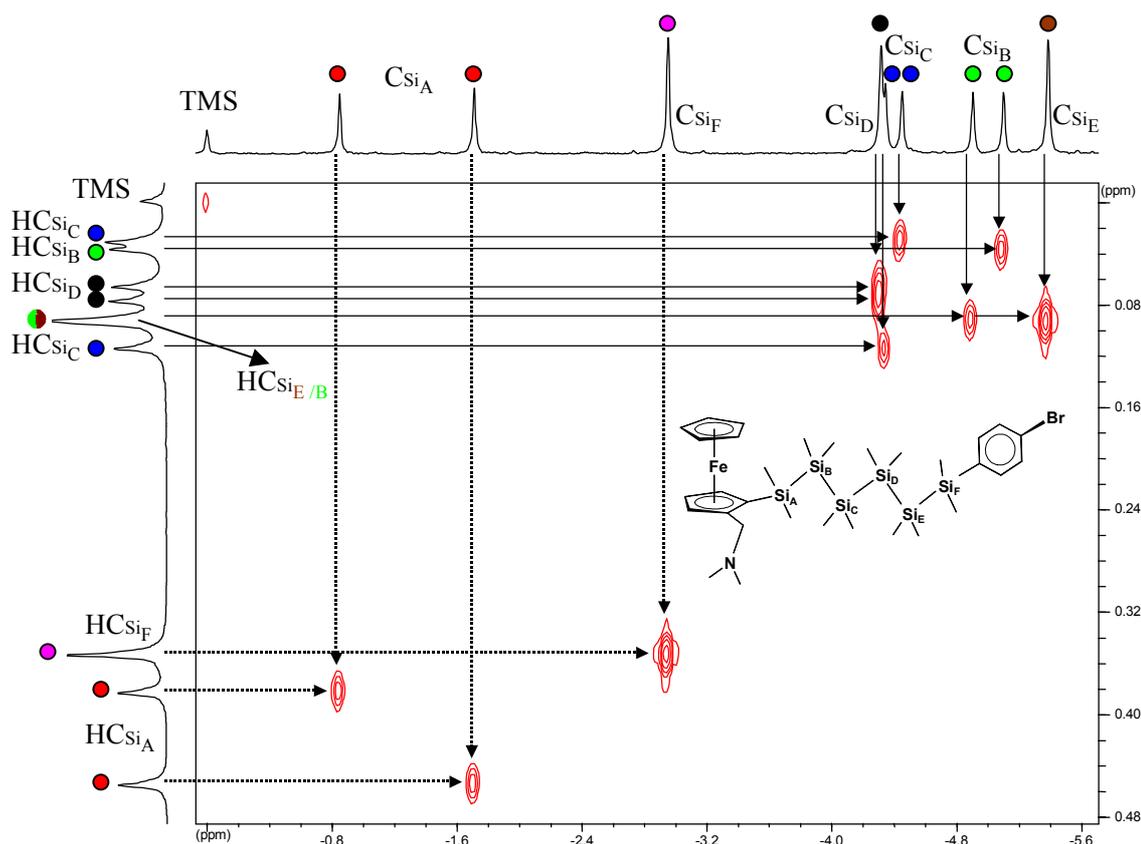


Abb. 56 SiMe₂-Bereich aus dem ¹³C-¹H-korrelierten Spektrum mit Polarisationstransfer (Heterocor) als Konturdiagramm des (R,S)-1-[2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-6-(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilans (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**) bei 25 °C in CDCl₃

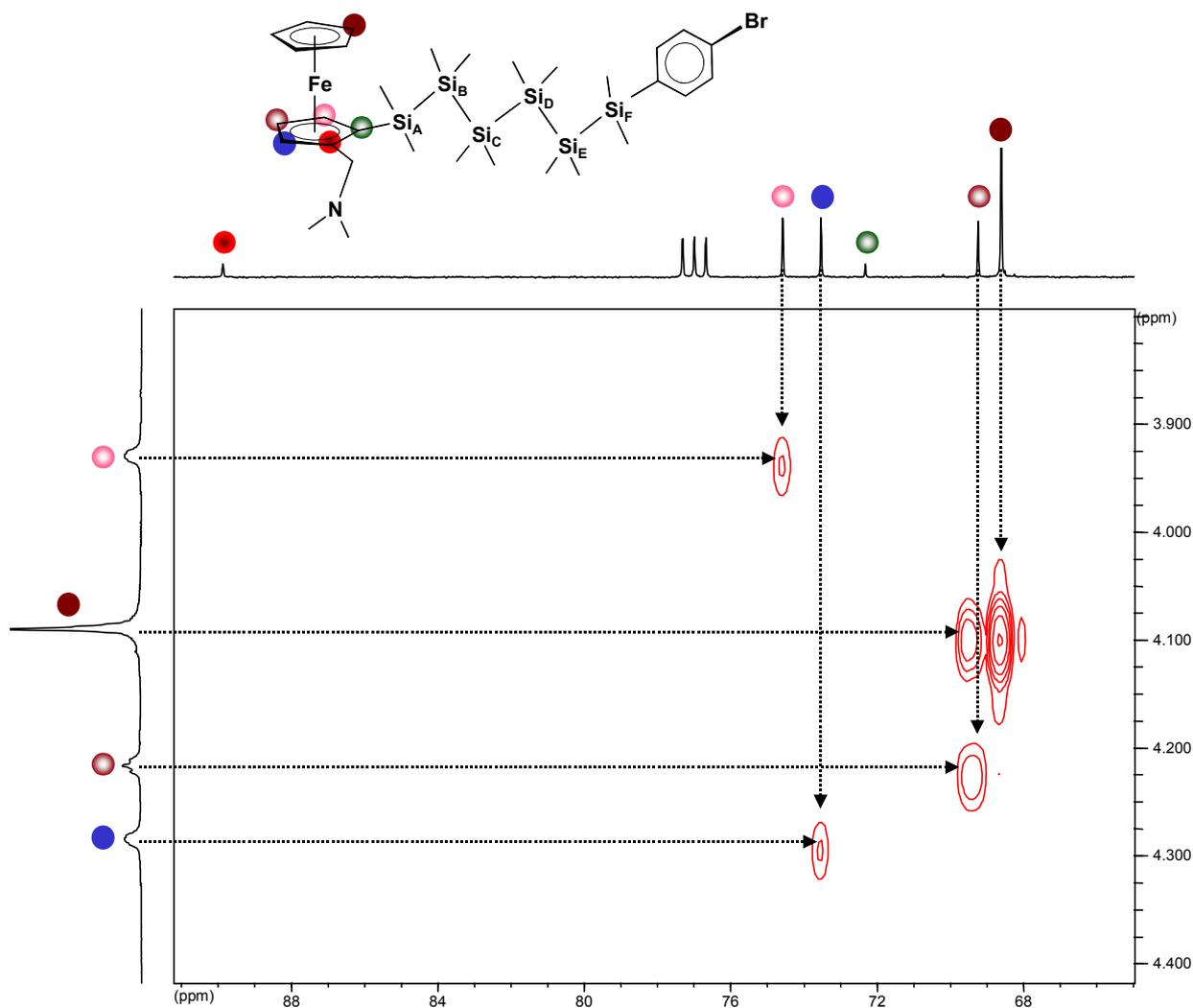


Abb. 57 Cp-Bereich aus dem ^{13}C - ^1H -korrelierten Spektrum mit Polarisationsübertragung (Heterocor) als Konturdiagramm des (R,S)-1-[2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-6-(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilans **FcN(SiMe₂)₆PhBr (22)** bei 25 °C in CDCl₃

3.2.4 Synthese und Trennung des 4-Bromphenyl- und 4-Formylphenyl-substituierten Mono- und Hexasilans

Die sauber dargestellten dipolaren 4-Bromphenyl-substituierten Mono- und Hexasilane wurden anschließend nach Abb. 58 zum 4-Formylphenyl-substituierten Mono- und Hexasilan derivatisiert. Im Rahmen dessen wurden drei unterschiedliche Reaktionswege untersucht. Im ersten Schritt wurde am Aromaten mit *n*-BuLi bzw. *t*-BuLi lithiiert [Fall a) und b)] oder die analoge Grignard-Reagens [Fall c)] erzeugt. Auch in diesem Fall entstehen bei der Umsetzung mit dem reaktivsten der drei getesteten Metallierungsreagenzien, dem *t*-BuLi, die wenigsten Nebenprodukte und der zeitliche Aufwand ist auch hier am geringsten. Analoge Reaktionsbedingungen wie bei der Metallierung des 1,4-Dibrombenzols (s. Kapitel 3.1.2) müssen eingehalten werden, um eine Alkylierung am Aromaten bzw. dem Cp-Ring zu unterbinden. Anschließend wird in einer „Eintopfreaktion“ durch Umsetzung mit Dimethylformamid (DMF) die Aldehydfunktion am Aromaten generiert.

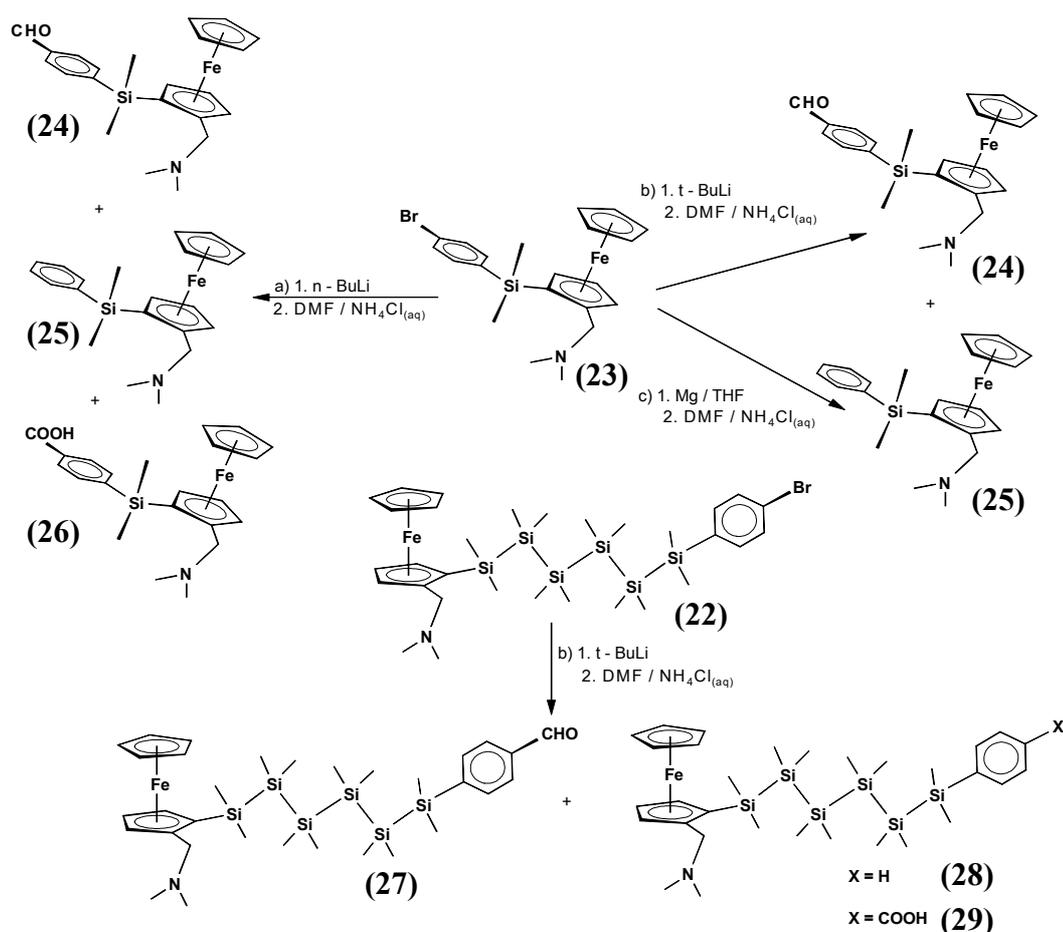


Abb. 58 Reaktionswege zur Darstellung der 4-Formylphenyl-substituierten Mono- und Hexasilane

Nach erfolgter Hydrolyse und Abtrennung der organischen Phase erhält man die neuen dipolaren aromatischen Aldehyde (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) und (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO (**27**), welche sich analog zum Benzaldehyd durch eine Luft- und Lichtempfindlichkeit auszeichnen. Die dabei ablaufende Oxidation der Aldehydfunktion unter Bildung der entsprechenden Carbonsäuren (R,S)-FcNSiMe₂PhCOOH (**26**) und (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCOOH (**29**) tritt hierbei je nach Handhabung und Oxidationsempfindlichkeit als Nebenreaktion in Erscheinung. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum der Reaktionslösung, welches in Abb. 59 ersichtlich ist, resultiert aus der Umsetzung des Monosilans (R,S)-FcNSiMe₂PhBr (**23**) mit n-BuLi nach dem Reaktionsweg a) (s. Abb. 58). Hierbei wird die in Spuren mit entstehende Carbonsäure (R,S)-FcNSiMe₂PhCOOH (**26**) im Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von -8.01 ppm ersichtlich. Die chemische Verschiebung der phenylsubstituierten Verbindungen (R,S)-FcNSiMe₂Ph (**25**) in Abb. 59 liegt bei -7.84 ppm. Aufgrund der gelungenen Trennung dieser in Spuren mit entstehenden Nebenprodukte vom aromatischen Aldehyd ist erst diese eindeutige Zuordnung möglich geworden. Die Aldehydverbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) stellt das Hauptprodukt dar, und sein Signal tritt mit -7.09 ppm am weitesten tieffeldverschoben im Spektrum auf.

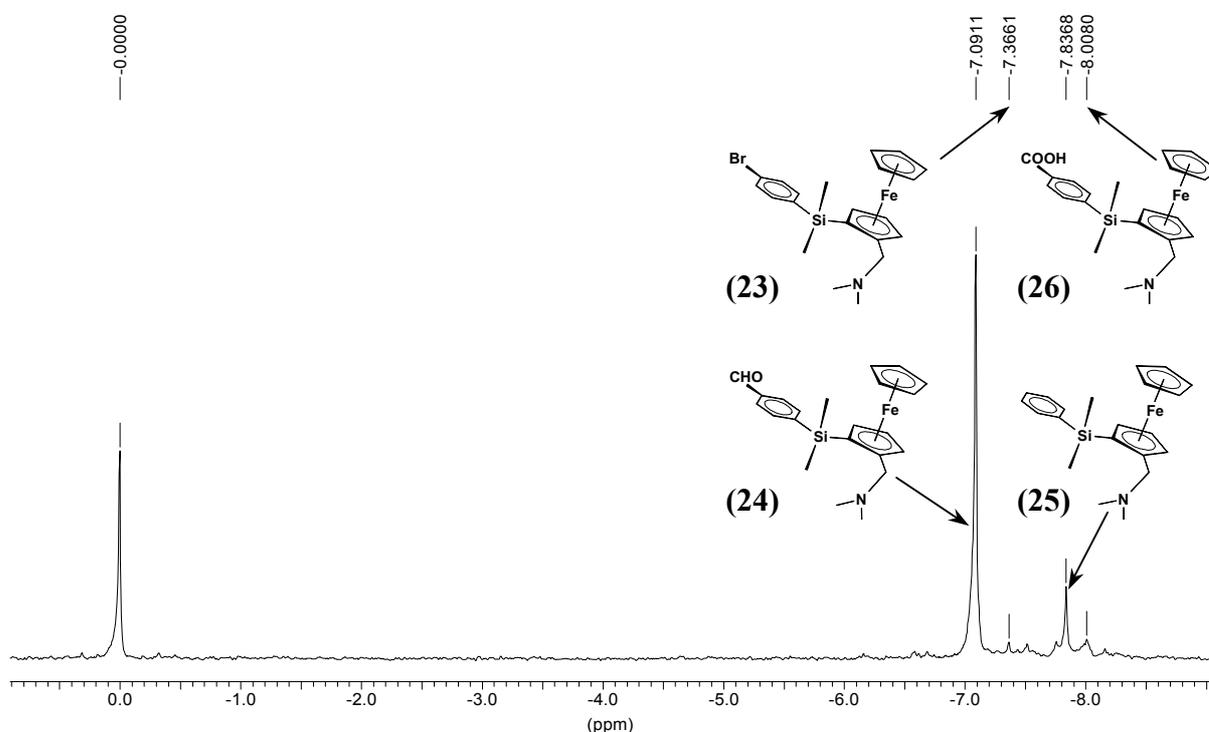


Abb. 59 ²⁹Si-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach der Umsetzung mit n-BuLi bei 25 °C in CDCl₃, (79 MHz)

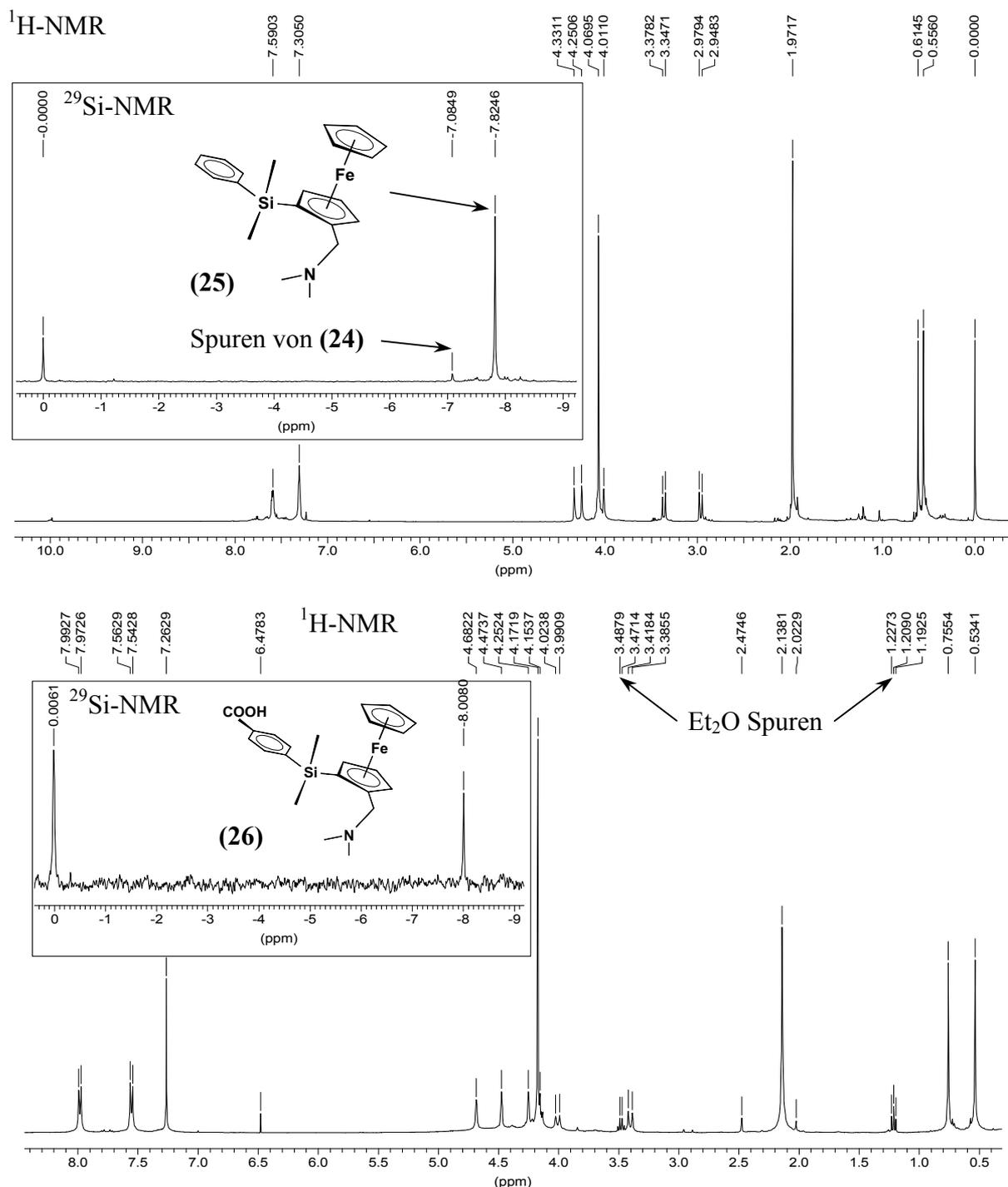


Abb. 60 ¹H- und ²⁹Si-NMR-Spektrum der durch die Bisulfit-Methode abgetrennten Verbindungen **(25)** (oben) und **(26)** (unten) bei 25 °C in CDCl₃

In Abb. 60 sind die ¹H- und ²⁹Si-NMR-Spektren der so getrennten Nebenprodukte **(25)** und **(26)** abgebildet. Anhand der unterschiedlichen Fragmentierung der Verbindungen im Elektrospray-Massenspektrometer (ES-MS) konnte die Authentizität bestätigt werden. Für den Aldehyd (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) wurde der [M]⁺+1-Massenpeak mit 406 m/z und der Basispeak [FcCH₂SiMe₂PhCHO]⁺ mit 361 m/z beobachtet. Der resultierende Basispeak im

Elektrospray-Massenspektrogramm ergibt sich für alle hier untersuchten N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Verbindungen aus der Abspaltung der N,N-Dimethylaminomethylfunktion. Somit wurde für die phenylsubstituierte Verbindung **(25)** (R,S)-FcNSiMe₂Ph ein [M]⁺+1-Massenpeak von 378 m/z und ein Basispeak [FcCH₂SiMe₂Ph]⁺ von 333 m/z und für die Carbonsäure **(26)** (R,S)-FcNSiMe₂COOH ein [M]⁺-Massenpeak von 421 m/z und ein Basispeak [FcCH₂SiMe₂COOH]⁺ von 376 m/z beobachtet.

Die Verbindungen (R,S)-FcNSiMe₂Ph **(25)** und (R,S)-FcN(SiMe₂)₆Ph **(28)** resultieren aus der Umsetzung der lithiierten Verbindungen bzw. des Grignard-Reagens mit Wasserspuren. Aus diesem Grund ist eine sorgfältige Trocknung aller verwendeten Lösungsmittel unumgänglich. Auch hat sich eine Entgasung des im großen Überschuß eingesetzten DMF und des Wassers im Ultraschallbad bei gleichzeitiger Argondurchströmung als sehr hilfreich erwiesen, um möglichst alle Spuren von Sauerstoff zu entfernen und so eine Oxidation zur Carbonsäure zu unterbinden. Die hydrolytische Aufarbeitung sollte möglichst schnell durchgeführt werden, um die Bildung der Carbonsäure so gering wie möglich zu halten. Da bei der Hydrolyse Lithiumhydroxid (LiOH) entsteht und die getrennten aromatischen Aldehyde sich durch Abwesenheit eines α -ständigen Wasserstoffatoms auszeichnen, kann durch diese starke Base eine Disproportionierungsreaktion (Cannizzaro-Reaktion^[125]) in die entsprechende Carbonsäure und Benzylalkohol ablaufen. Bei sofortiger Aufarbeitung ist diese Nebenreaktion ohne Bedeutung.

Um die so in Spuren mit entstehenden Nebenprodukte sowie das Edukt vom 4-Formylphenylsubstituierten Mono- und Hexasilan abzutrennen, wurde sowohl eine chromatographische als auch die Bisulfit-Methode angewendet. Letztgenannte ist aufgrund des geringeren praktischen Aufwands der chromatographischen vorzuziehen. Sowohl die verwendeten Lösungsmittelmengen als auch der zeitliche Aufwand sind geringer. Hierzu wird die Reaktionsmischung in Ether gelöst und tropfenweise mit einem Überschuß einer konzentrierten wäßrigen Natriumhydrogensulfit-Lösung versetzt.

Durch den nucleophilen Angriff des Schwefelatoms der Hydrogensulfitionen HSO₃⁻ bzw. der Sulfitionen SO₃²⁻ an der Carbonylfunktion kommt es zur Bildung des Natriumsalzes der entsprechenden α -Hydroxy-sulfonsäure RHC(OH)SO₃Na⁺, welches auch als „Bisulfit-Addukt“ bezeichnet wird.^[125] Die Bildung des „Bisulfit-Adduktes“ ist reversibel. Durch

[125] H.R.Christen, F.Vögtle, „Organische Chemie Von den Grundlagen zur Forschung, Band 1“, Otto Salle Verlag Frankfurt am Main (1992), 2. Auflage.

Zugabe von schwachen Basen oder Säuren kann dieses zum Natriumsulfit (Na_2SO_3) bzw. Schwefeldioxid (SO_2) und gereinigten Aldehyd wieder zerlegt werden. Das „Bisulfit-Addukt“ ist bedingt durch den hier vorhandenen „großen“ organischen Rest schlecht in Wasser und Ether löslich und schwer filtrierbar, was die Aufarbeitung erschwert. Bei allen durchgeführten Trennungen wurde zur Rückgewinnung des aromatischen Aldehyds die schwache Base Soda (Na_2CO_3) verwendet, um eine mögliche Disproportionierungsreaktion zu unterdrücken. Die Zerlegung des „Bisulfit-Addukts“ durch Einwirkung von Mineralsäuren kann ebenfalls nicht angewendet werden, da es hierbei zu einer Quarternierung der N,N-Dimethylaminomethylfunktion kommt. Durch den gezielten Einsatz unterschiedlicher Lösungsmittel und mehrmaliger Wiederholung der Aufarbeitung ist es möglich geworden, das 4-Formylphenylsubstituierte Mono- und Hexasilan von den Nebenprodukten ohne eine chromatographische Trennung sauber abzutrennen und gleichzeitig die Nebenprodukte zu isolieren. In Abb. 61 und Abb. 62 sind die ^1H -, ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-Spektren des isolierten Aldehyds $\text{FcNSiMe}_2\text{PhCHO}$ (**24**) abgebildet.

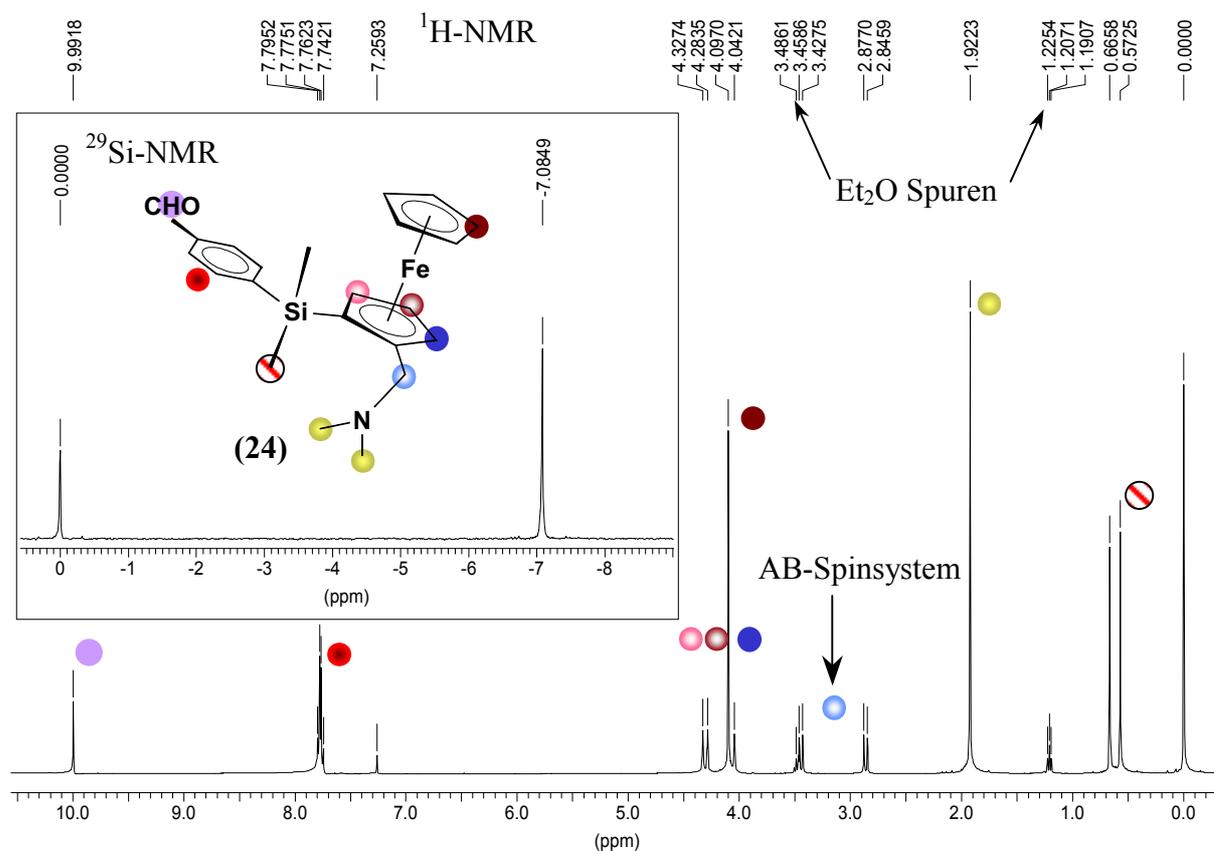


Abb. 61 ^1H - und ^{29}Si -Spektrum des (R,S)-1-[2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-6-(4-formylphenyl)dimethylsilans (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) bei 25 °C in CDCl_3

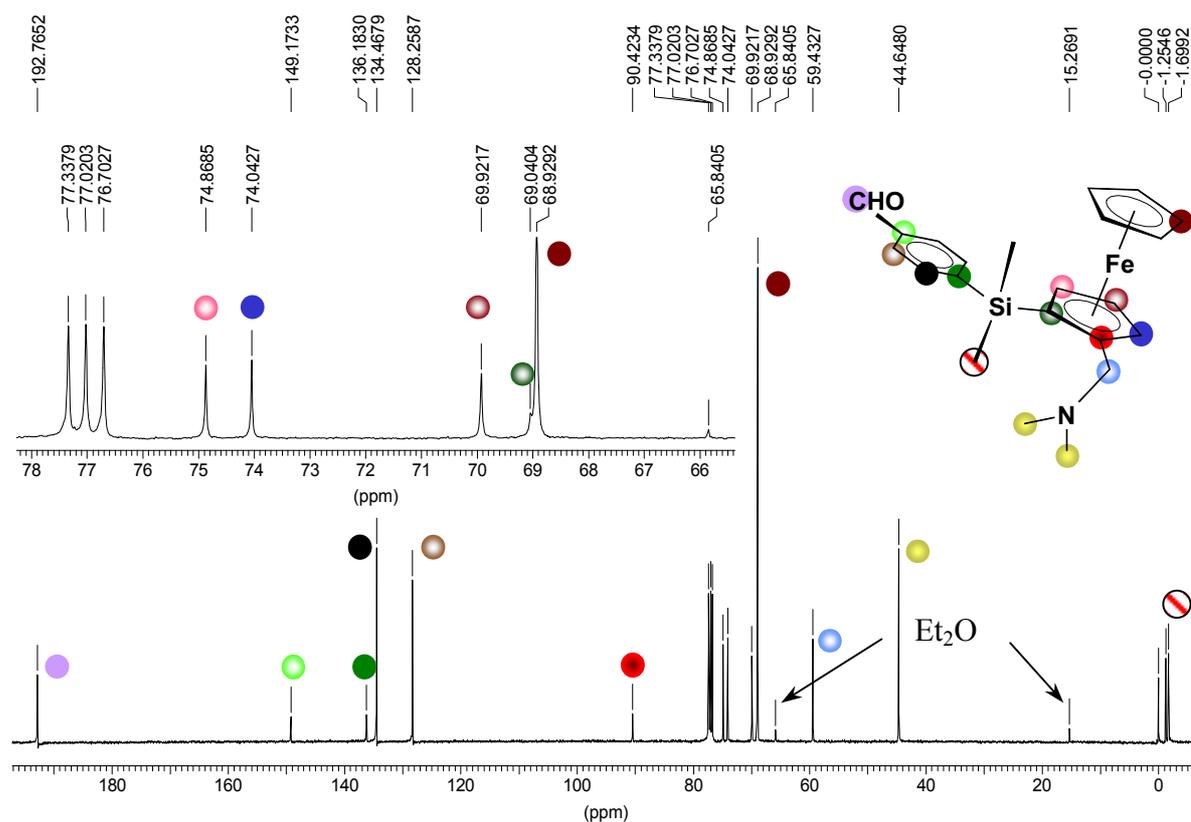


Abb. 62 ^{13}C -NMR-Spektrum des (R,S)-1-[2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-6-(4-formylphenyl)dimethylsilans (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) bei 25 °C in CDCl₃

Auch in diesem Fall konnten alle Signale zugeordnet werden. Das Signal des quartären α -Kohlenstoffatoms des substituierten Cp-Rings, welches am Silicium gebunden ist, wird bei einer chemischen Verschiebung von 69.04 ppm beobachtet. Durch die sehr ähnliche chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome des unsubstituierten Cp-Rings kommt es sehr leicht zu einer Überlagerung dieser beiden Signale. Um hier eine sichere Zuordnung zu gewährleisten, wurde ein J-moduliertes ^{13}C -NMR-Spektrum (APT-Spektrum) aufgenommen, aus dem hervorgeht, daß dieses Signal wirklich durch ein quartäres Kohlenstoffatom verursacht wird (positives Signal). Die Signale bei einer chemischen Verschiebung von 65.8 und 15.3 ppm werden durch Reste an Ether verursacht.

Die Carbonsäure (**26**) besitzt im Gegensatz zum Aldehyd (**24**) eine schlechte Löslichkeit in Ether und kann so in sehr kleinen Mengen als Feststoff abgetrennt werden. Dabei wäre die Bildung eines „Inneren Salzes“ (Betain) denkbar (s. Abb. 63). Von dem so isolierten Feststoff konnten durch Kristallisation aus Acetonitril sehr kleine Kristalle gezüchtet werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind.

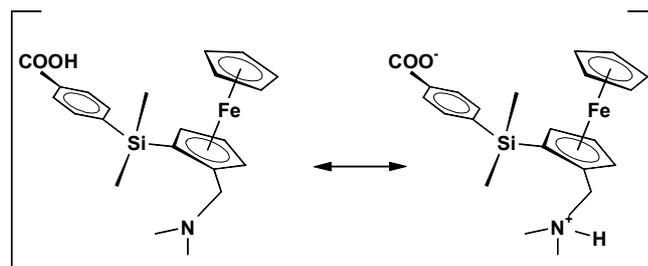


Abb. 63 Carbonsäure (R,S)-FcNSiMe₂PhCOOH (**26**) als „Inneres Salz“ (Betain)

Die RKSA lieferte einen weiteren analytischen Beleg für die Bildung der Carbonsäure (**26**) als ein Nebenprodukt. Bei der Lösung der Struktur wurden die Wasserstoffatome H(1), H(23), H(24) und H(25) eindeutig verfeinert (s. Abb. 64). Aus der Struktur geht hervor, daß im Festkörper kein „Inneres Salz“ (Betainstruktur) vorliegt. Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül Wasser in der monoclinen Raumgruppe C2/c, wobei acht Formeleinheiten der Verbindung in der Elementarzelle enthalten sind. Der Stickstoff der N,N-Dimethylaminomethylfunktion ist quarterniert und bildet somit das Kation. Als Gegenion ist ein Hydroxidion in der asymmetrischen Einheit enthalten (s. Abb. 64).

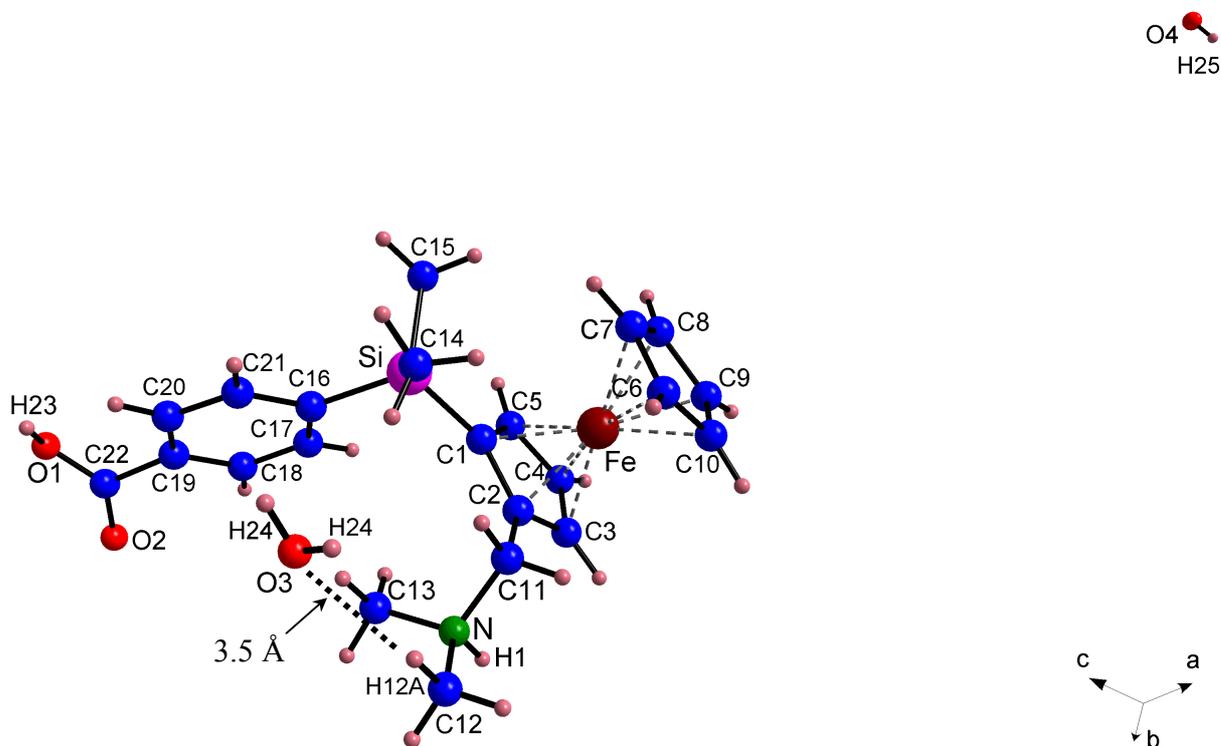


Abb. 64 Asymmetrische Einheit und Atomnummerierungsschema der Festkörperstruktur des (R,S)-FcNHSiMe₂PhCOOH⁺·H₂O·OH⁻ (**30**)^[126]

[126] gemessen, gelöst und verfeinert von PD Dr. C. Strohmann, Uni Würzburg.

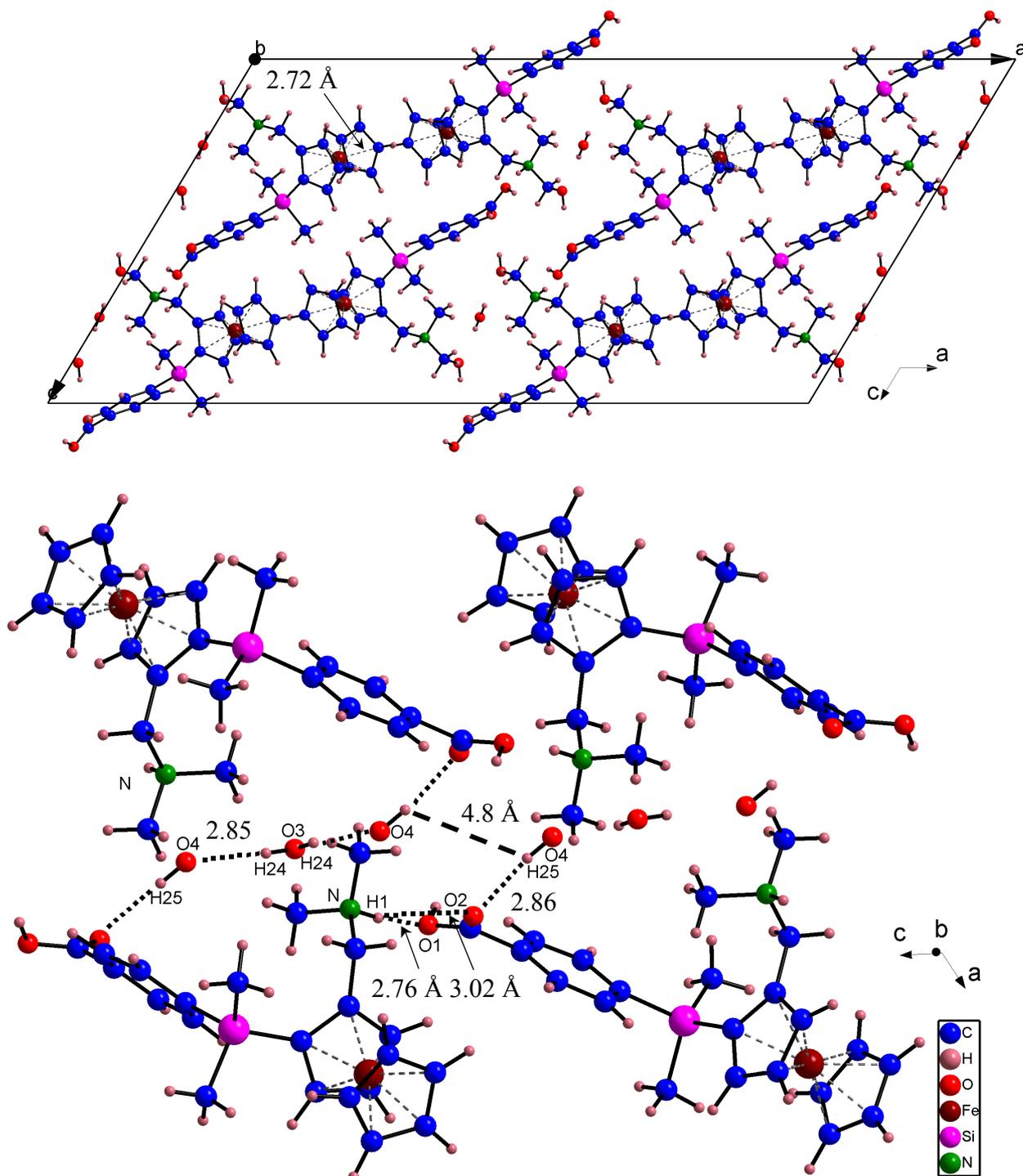


Abb. 65 Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der b-Achse mit C-H- π -Wechselwirkungen (oben); Ausschnitt aus der Elementarzelle in b-Richtung um 90° gedreht mit bestehenden Wasserstoffbrücken (unten) des (R,S)-FcNHSiMe₂PhCOOH⁺·H₂O·OH⁻ (**30**)

Das Anion befindet sich in der asymmetrischen Einheit fast genau auf der gegenüberliegenden Seite der Elementarzelle. Diese ist mit $a = 36.7 \text{ \AA}$, $b = 7.3 \text{ \AA}$ und $c = 19.5 \text{ \AA}$ sehr groß

(s. Abb. 64). Der Abstand zwischen den Sauerstoffatomen O(4) des Anions und O(3) des Wassermoleküls in der asymmetrischen Einheit beträgt 33.5 Å. Intermolekulare C-H... π -Wechselwirkungen treten zwischen den Atomen C(9)-H(9) des unsubstituierten Cp-Rings und dem Centroid einer benachbarten Formeleinheit des unsubstituierten Cp-Rings mit einem Abstand H(9)-Centroid von 2.72 Å in Erscheinung (s. Abb. 65, oben). Zwischen diesen wird ein Winkel von 167.0 ° festgestellt.

Im Kristall lassen sich insgesamt sechs verschiedene D-H...A-Wechselwirkungen unterscheiden. Die Parameter dieser Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Innerhalb der asymmetrischen Einheit wird eine sehr schwache aber detektierbare Wasserstoffbrücke zwischen den Atomen C(12)-H(12A)-O(3) beobachtet (s. Abb. 64). Der Abstand zwischen den Atomen H(12A)-O(3) ist mit 2.575 Å kleiner als die Summe der van der Waals-Radien von Wasserstoff ($r_{vdW\ H} = 1.2 - 1.45\ \text{Å}$)^[114] und Sauerstoff ($r_{vdW\ O} = 1.5\ \text{Å}$).^[114] Der Bindungsabstand C(12)-H(12A) beträgt 0.98 Å. Der direkte Abstand D...A liegt bei 3.5 Å. Auch der Winkel zwischen den an dieser Wasserstoffbrücke beteiligten Atomen ist mit 157.4 ° im üblichen Bereich ($160 \pm 20\ \text{°}$) einer asymmetrischen Wasserstoffbrücke.

Zwei weitere unterschiedliche Wasserstoffbrücken der Art O-H...O und eine der Art N-H...O (D-H...A) sind in Abb. 65 (unten) verdeutlicht. Diese Abbildung resultiert aus dem mittleren Teil der Elementarzelle in b-Richtung (Abb. 65, oben), welche um 90 ° im Uhrzeigersinn gedreht wurde. Am Rand sowie in der Mitte der Elementarzelle sind entlang der c-Achse die Hydroxidionen alternierend mit den eingelagerten Wassermolekülen aufgereiht (Abb. 65, oben). Die Repetiereinheit OH⁻...H₂O...OH⁻ entlang der c-Achse ist mit 4.8 Å deutlich von der nächsten getrennt (Abstand O-H(25)...H(25)-O). Innerhalb dieser Repetiereinheit besteht ein Abstand von 2.021 Å zwischen den Wasserstoffatomen H(24) des Wassermoleküls und den Sauerstoffatomen O(4) des Hydroxidions. Der Bindungsabstand zwischen den Atomen O(3) und H(24) im Wassermolekül beträgt 0.875 Å. Somit ist die Summe aus beiden mit 2.896 Å kleiner als die Summe der van der Waals-Radien von Wasserstoff ($r_{vdW\ H} = 1.2 - 1.45\ \text{Å}$)^[114] und Sauerstoff ($r_{vdW\ O} = 1.5\ \text{Å}$)^[114] und des OH-Bindungsabstandes ($d_{O(3)-H(24)} + \Sigma r_{vdW\ O,H} = 3.575 - 3.825\ \text{Å}$). Der direkte Abstand zwischen dem Donor und Akzeptor (D...A) beträgt hier 2.85 Å. Der Winkel zwischen den an dieser asymmetrischen Wasserstoffbrücke beteiligten Atomen O(4)-H(24)-O(3) beträgt 157.8 °, d.h. ist deutlich kleiner als 180 °. Gleichzeitig wird eine asymmetrische Wasserstoffbrücke zwischen dem Hydroxidion und dem Carbonylsauerstoffatom O(2) mit einem Abstand von 2.871 Å be-

obachtet. Hier ist der Winkel zwischen den Atomen O(4)-H(25)-O(2) mit 167.5 ° deutlich größer. Der direkte Abstand zwischen dem Donor und Akzeptor (D...A) beträgt 2.86 Å.

Tabelle 12 Auftretende Wasserstoffbrücken und intermolekulare Wechselwirkungen in (R,S)-FcNHSiMe₂PhCOOH⁺·H₂O·OH⁻ (30)

D-H...A	Symmetrie	d (D-H) [Å]	d (H-A) [Å]	d (D-H...A) [Å]	∠ (D-H...A) [°]	∠ (O(1)...H...O(2)) [°]
N(1)-H(1)...O(1)	x, 2-y, -1/2+z	0.923	1.840	2.751	168.76	61.21'; Σ=355.32
N(1)-H(1)...O(2)	x, 2-y, -1/2+z	0.923	2.394	3.023	125.34'	
O(1)-H(23)...O(4)	-x, 1-y, 1-z	1.097	2.325	2.847	107.09	
O(4)-H(25)...O(2)	x, -1+y, z	0.817	2.054	2.857	167.50	
O(3)-H(24)...O(4)	Formeleinheit	0.875	2.021	2.850	157.77	
C(12)-(12A)...O(3)	Formeleinheit	0.980	2.575	3.500	157.41	
Literaturwerte: ^[127] H ₂ O als Donor D-H HO-H...OH ⁻			1.71(3)	2.69(3)	> 135 °	
Literaturwerte: ^[127] H ₂ O als Akzeptor A Csp ³ -CH ₃ ...H ₂ O			2.632(6)	3.613(6)	> 135 °	
C-H-π	Symmetrie	d (C-H) [Å]	d (H-π) [Å]	d (C-π) [Å]	∠ (C-H...π) [°]	
C(9)-H(9)...Cg(2) ^{a)}	1/2-x, 1/2+y, 1/2-z	1.000	2.723	3.705	166.96	
C(10)-H(10)...Cg(3) ^{b)}	x, 1-y, -1/2+z	1.000	3.081	3.752	125.55	
C(12)-H(12C)...Cg(3) ^{b)}	-x, y, 1/2-z	0.980	3.252	3.859	121.71	

a) Cg(2) ist der Centroid der Atome C(6)-C(10)

b) Cg(3) ist der Centroid der Atome C(16)-C(21)

Eine weitere asymmetrische Wasserstoffbrücke besteht zwischen den Atomen N-H(1)-O(1) mit einem Winkel von 168.8 °. Die Summe aus dem Bindungsabstand der N-H-Bindung und dem Abstand zwischen den Atomen H(1) und O(1) beträgt 2.763 Å ($\Sigma r_{\text{kov NH; vdW O,H}} = 3.623 - 3.873$ Å). Der direkte Abstand zwischen dem Donor und Akzeptor (D...A) liegt bei 2.75 Å. Diese asymmetrische Wasserstoffbrücke hat die größte Abweichung von der Summe der Radien sowie den größten Winkel und ist somit die stärkste asymmetrische Wasserstoffbrücke. Bedingt durch die Anwesenheit des zweiten Sauerstoffatoms O(2) der Carbonsäurefunktion kommt es zu Wechselwirkungen dieses Sauerstoffatoms mit dem Wasserstoffatom H(1) der kovalenten N(1)-H(1)-Bindung. Berücksichtigt man diese Wechselwirkung, so muß diese Wasserstoffbrücke als eine gegabelte Wasserstoffbrücke („bifurcated-Donor“-Wasserstoffbrücke) bezeichnet werden $\left(\text{D-H} \begin{matrix} \nearrow \text{A} \\ \searrow \text{A} \end{matrix} \right)$. ^[128]

[127] T.Steiner, *Angew. Chem.* **114**, (2002), 50.

[128] G.R.Desiraju, T.Steiner, „*The Weak Hydrogen Bond, In Structural Chemistry and Biology*“, Oxford University Press, Oxford New York (2001).

Die erstgenannte stellt somit die Hauptkomponente und die letzte die Nebenkomponekte dieser gegabelten Wasserstoffbrücke dar. Der direkte D...A-Abstand wird in diesem Fall mit 3.02 Å beobachtet. Allerdings liegt der Winkel zwischen den drei Atomen N(1)-H(1)-O(2) mit 125.3 ° in einem Bereich, in dem nur eine schwache Wechselwirkung möglich ist. Die Summe aus allen drei Winkeln dieser gegabelten Wasserstoffbrücke beträgt 355.3 ° und ist nahe am idealen Wert von 360 ° für gegabelte Wasserstoffbrücken. Weiterhin treten Wechselwirkungen zwischen den Atomen O(1)-H(23)-O(4) in Erscheinung. Aufgrund des kleinen Winkels von nur 107.1 ° sind sie nur sehr schwach.

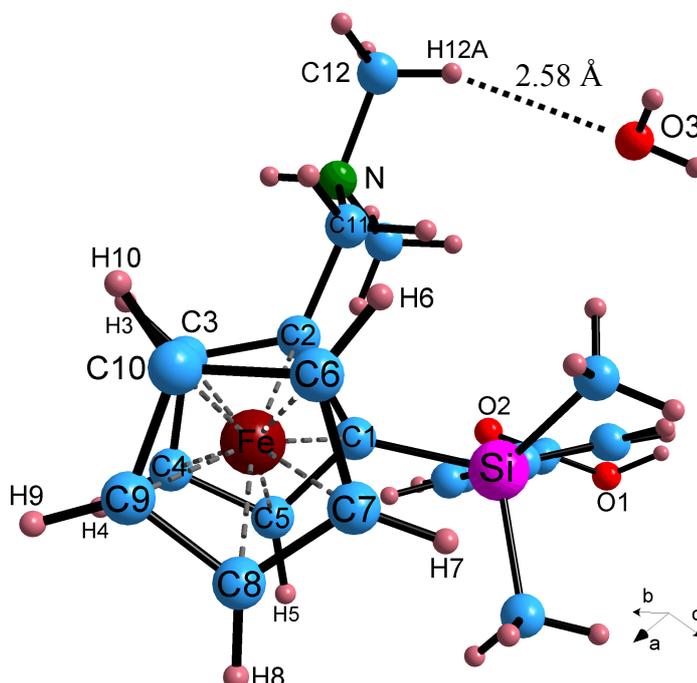


Abb. 66 Konformation der beiden Cp-Ringe in (R,S)-FcNHSiMe₂PhCOOH⁺·H₂O·OH⁻ (**30**)

Die Konformation der beiden Cp-Ringe zueinander ist ähnlich wie in Verbindung (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**) (s. Abb. 48, S. 75). Auch hier wird durch eine geringe Auslenkung der Cp-Ringe zueinander die Abstoßung der Wasserstoffatome des unsubstituierten Cp-Rings mit den Wasserstoffatomen des substituierten Cp-Rings, aber auch mit den Protonen der Methylengruppe und der Liganden am Silicium, minimiert (s. Abb. 66). Folglich liegt die Konformation der Cp-Ringe zueinander wieder zwischen dem ekliptischen und dem gestaffelten Typ. Hier wird der größte Torsionswinkel mit -14.8 ° zwischen den Atomen H(6)-C(6)-C(2)-C(11) beobachtet. Somit ordnet sich das Wasserstoffatom H(7) des unsubstituierten Cp-Rings fast genau zwischen den zwei Methylgruppen, welche sich am Silicium befinden, an. Demzufolge wird auch hier der kleinste Torsionswinkel zwischen den Atomen H(7)-C(7)-C(1)-Si(1) mit -7.8 ° beobachtet.

Die Länge der Fe-C-Bindungen variiert von 2.03 - 2.06 Å, so daß die Cp-Ringe annähernd ideal koplanar angeordnet vorliegen. Die Abweichung der Cp-Systeme von der Planarität (Winkel $\text{Cp}_{\text{Zentroid}} - \text{Fe} - \text{Cp}_{\text{Zentroid}} = 180^\circ$) beträgt nur 2.2°. In Tabelle 13 sind ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel sowie Bindungsabstände und im Anhang (Tabelle 30, S.229) die kristallographischen Daten der Verbindung $\text{FcNHSiMe}_2\text{PhCOOH}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}^-$ (**30**) zusammengefaßt.

Tabelle 13 Ausgewählte Bindungsabstände, Bindungs- und Torsionswinkel von (**30**)

Bindungsabstände [Å]		Bindungs- und Torsionswinkel [°]	
O(4)-H(24)	2.021(5)	O(2)-C(22)-O(1)	126.1(4)
H(24)-O(3)	0.875(2)	O(2)-C(22)-C(19)	117.8(3)
O(4)-O(32)	0.850(7)	O(1)-C(22)-C(19)	116.1(3)
O(2)-H(25)	2.054(45)	C(20)-C(19)-C(22)	122.6(3)
H(25)-O(4)	0.817(17)	C(18)-C(19)-C(22)	117.7(3)
O(4)-O(2)	2.857(62)	H(23)-O(1)-C(22)	113.26(1)
O(1)-H(1)	1.840(2)	C(14)-Si(1)-C(15)	110.13(19)
H(1)-N(1)	0.923(3)	C(14)-Si(1)-C(1)	113.48(13)
N(1)-O(1)	2.751(5)	C(15)-Si(1)-C(1)	108.41(16)
N(1)-Si(1)	4.439(86)	C(14)-Si(1)-C(16)	110.85(16)
C(1)-Si(1)	1.872(3)	C(15)-Si(1)-C(16)	106.17(15)
C(14)-Si(1)	1.859(4)	C(1)-Si(1)-C(16)	107.49(14)
C(15)-Si(1)	1.869(3)	H(7)-C(7)-C(1)-Si(1)	-7.76(2)
C(16)-Si(1)	1.877(3)	H(8)-C(8)-C(5)-H(5)	-11.60(3)
C(22)-O(2)	1.232(5)	H(9)-C(9)-C(4)-H(4)	-12.83(3)
C(22)-O(1)	1.245(4)	H(10)-C(10)-C(3)-H(3)	-12.83(3)
H(25)···H(25)	4.827(25)	H(6)-C(6)-C(2)-C(11)	-14.84(3)
Fe-N	4.455(54)		

Wie aus den NMR-Spektren in Abb. 67 und Abb. 68 zu entnehmen ist, kann die Bisulfid-Methode auch zur Trennung der Hexasilane angewendet werden. Nach dreimaliger Wiederholung der Aufarbeitung resultierten die hier zu sehenden NMR-Spektren des (R,S)-1-[2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-6-(4-formylphenyl)dodecamethylhexasilans (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO (**27**). Aus dem ²⁹Si-NMR-Spektrum in Abb. 67 (unten) geht hervor, daß noch geringe Spuren der phenylsubstituierten Verbindung (R,S)-FcN(SiMe₂)₆Ph (**28**) vorhanden sind. Weiterhin ist festzustellen, daß die Haltbarkeit der Hexasilane in chlorierten Lösungsmitteln wie CDCl₃ begrenzt ist. Um diesen Befund zu untermauern, wurde das Hexasilan (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**) in CDCl₃ bzw. in MeCN vermessen. Aus beiden ²⁹Si-NMR-Spektren geht die Einheitlichkeit der Verbindung hervor. Eine Wiederholung der Messung nach einer Woche zeigte für die CDCl₃-haltige NMR-Probe deutliche Spuren von nicht näher untersuchten polymeren Siloxanen. Die Lage die Signale läßt auf die Bildung von

Methyl-oxa-cyclosilan ähnlich dem Dodecamethyl-oxa-cyclo-heptasilan (**13**) schließen. Die Zuordnung und Auswertung der NMR-Spektren dieser neuen N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Derivate des Siliciums ist aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu bereits diskutierten NMR-Spektren wie z.B. des (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**) (s. Abb. 55, S.86) ohne Unstimmigkeiten möglich.

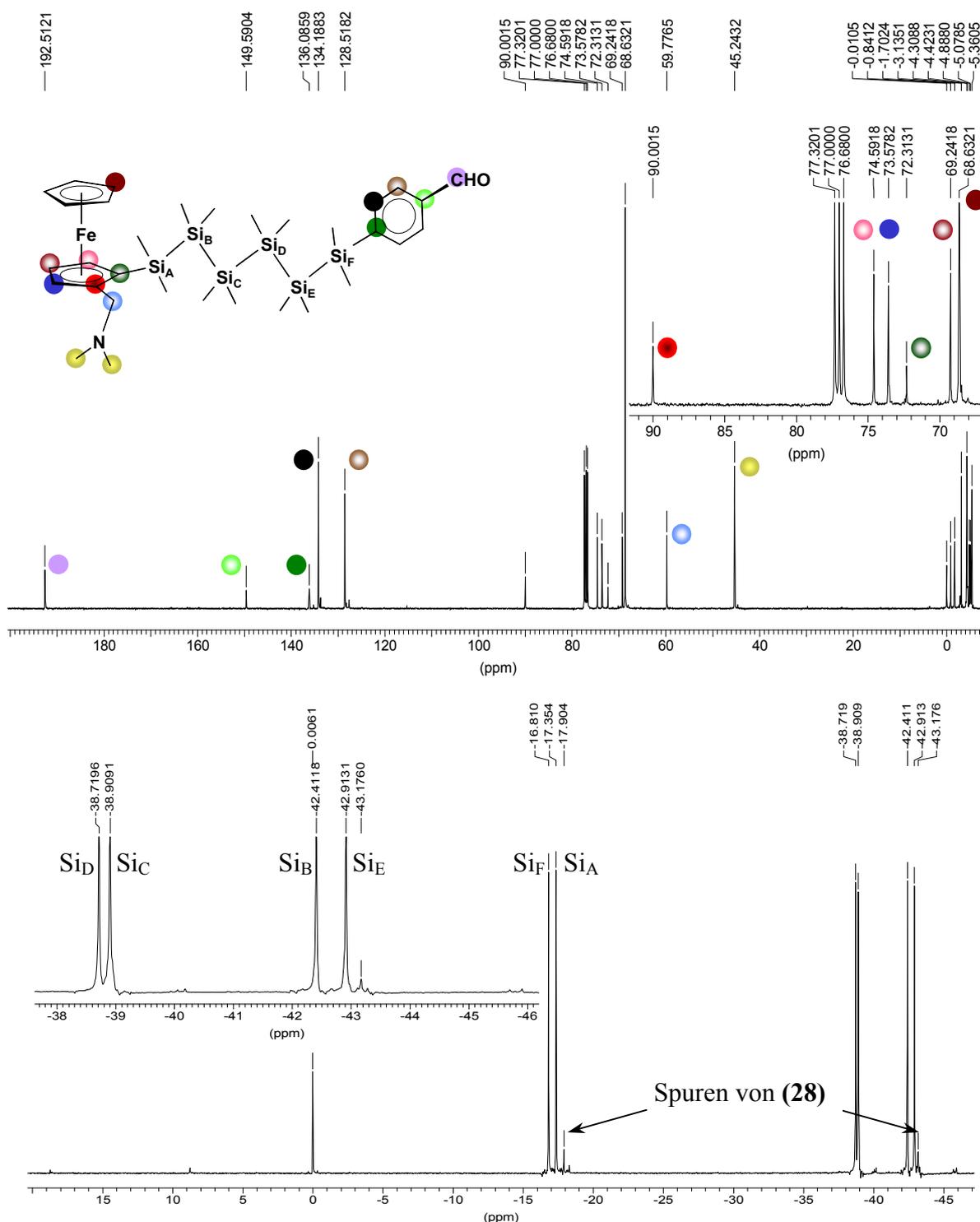


Abb. 67 ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektrum des (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO (**27**) in CDCl₃

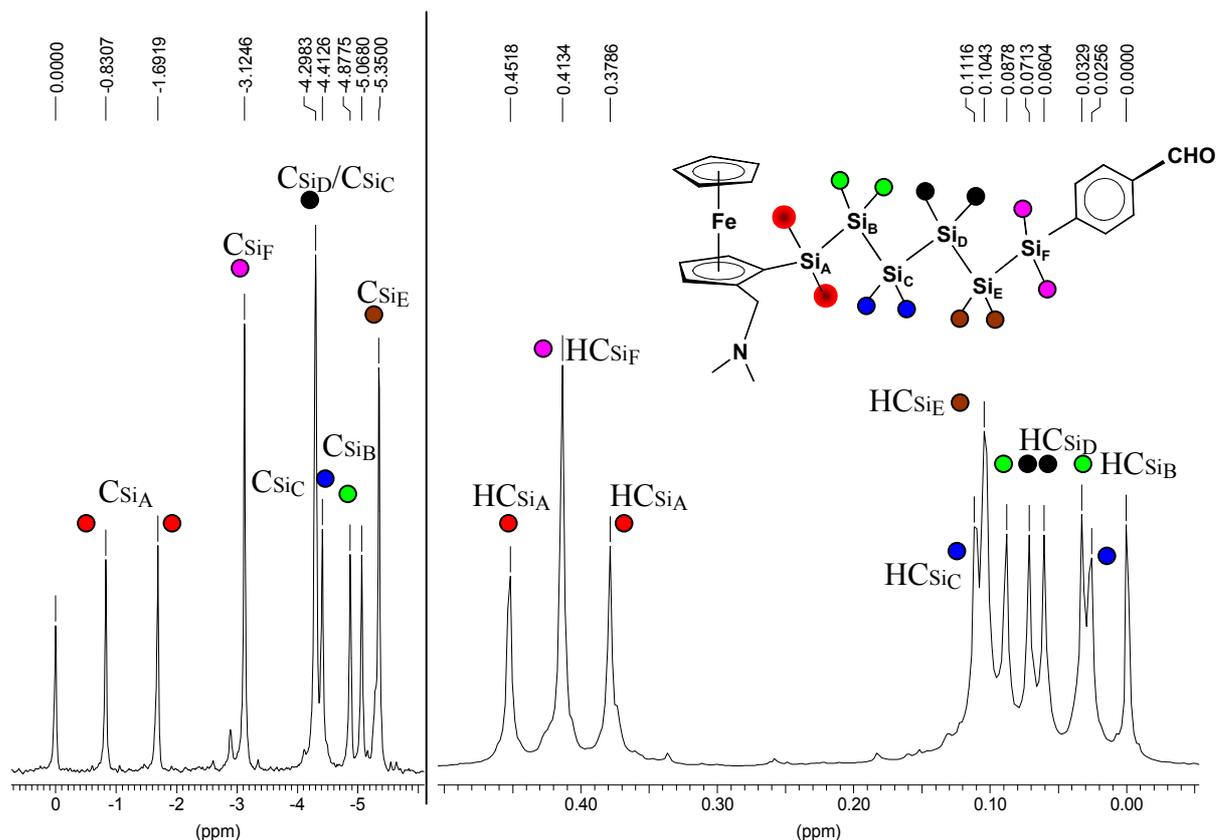
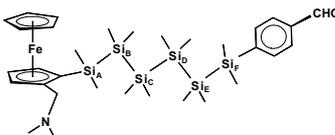
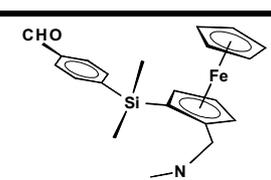


Abb. 68 SiMe_2 -Bereich aus dem ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektrum des (R,S)-1-[2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-6-(4-formylphenyl)dodecamethylhexasilans (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO (**27**) bei 25 °C in CDCl₃

In Tabelle 14 sind die NMR-Daten der neuen dipolaren (R,S)-1-[2-(N,N-Dimethylaminomethyl)-ferrocenyl]-6-(4-formylphenyl)-substituierten Silane (**24**) und (**27**) zusammengefaßt. Auffällig ist die Verschiebung des Signals der Methylkohlenstoffatome, welche am terminalen Siliciumatom $\text{Si}_F(\text{CH}_3)_2$ gebunden sind und im ^{13}C -NMR-Spektrum im Vergleich zum Hexasilan (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**) mit -3.12 ppm deutlich hochfeldverschoben beobachtet werden. Alle weiteren Signale im SiMe_2 -Bereich sind in ihrer Lage aufgrund der ähnlichen Struktur fast identisch. Verständlicherweise hat die Substitution am Aromaten im SiMe_2 -Bereich des ^1H -NMR-Spektrums ebenfalls den größten Einfluß auf die Lage der Methylprotonen, welche sich am terminalen Siliciumatom $\text{Si}_F(\text{CH}_3)_2$ befinden und hier bei einer chemischen Verschiebung von 0.413 ppm erscheinen. Selbst bei den schon deutlich räumlich entfernten Methylprotonen, die sich am Siliciumatom $\text{Si}_E(\text{CH}_3)_2$ befinden, ist eine Tieffeldverschiebung mit 0.104 ppm im Vergleich zu (**22**) detektierbar. Ein übereinstimmendes Bild ergibt sich im ^{29}Si -NMR-Spektrum. Hier ist ebenfalls die größte Differenz im Vergleich

zu (**22**) an dem Siliciumatom $\text{Si}_F(\text{CH}_3)_2$ mit -16.8 ppm erkennbar. Dies ist ein weiteres Argument für die Richtigkeit der Zuordnung der Signale in den NMR-Spektren.

Tabelle 14 NMR-Daten der dipolaren 1-[2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-6-(4-formylphenyl)-substituierten Silane (**24**) und (**27**) (CDCl_3 , TMS, 25°C)

	δ [ppm] $^{29}\text{Si-NMR}$			δ [ppm] $^{13}\text{C-NMR}$						
	SiPh	SiFcN	SiMe ₂	SiMe ₂	NMe ₂	NCH ₂	Cp _(CH)	Cp _{sub}	PhCHO	
 FcN(SiMe ₂) ₆ PhCHO (27)			Si _D ^{c)} -38.72	-0.83 ^{b)} -1.69 ^{b)}					149.60 (C ₁)	
			Si _C ^{d)} -38.91	-3.12 ^{a)} -4.30 ^{c)}				69.25 72.32		134.20 (C ₃)
	Si _F ^{a)} -16.81	Si _A ^{b)} -17.35	Si _B ^{e)} -42.41	-4.44 ^{d)} -4.87 ^{e)}	45.25	59.79	68.64	73.59 74.60		128.52 (C ₂)
			Si _E ^{f)} -42.91	-5.07 ^{e)} -5.35 ^{f)}				90.01		136.10 (C ₄)
										192.52 CHO
	δ [ppm] $^1\text{H-NMR}$									
				SiMe ₂	NMe ₂	NCH ₂	Cp _(CH)	Cp _{sub}	Ph	CHO
FcN(SiMe ₂) ₆ PhCHO (27)	0.452	0.413						7.82		
	0.379	0.112			2.815 ^{g)}	4.09	3.92 (br)	7.80		
	0.104	0.088	2.08		3.428 ^{g)}		4.21 (t) ^{h)}	7.61	9.999	
	0.071	0.060					4.28 (br)	7.59		
	0.033	0.026								
 FcNSiMe ₂ PhCHO (24)	δ [ppm] $^{29}\text{Si-NMR}$		δ [ppm] $^{13}\text{C-NMR}$							
			SiMe ₂	SiMe ₂	NMe ₂	NCH ₂	Cp _(CH)	Cp _{sub}	Ph	CHO
		-7.08	-1.70 -1.25	44.65	59.43	68.93		69.04 69.92 74.04 74.87 90.42	149.2 (C ₁ ipso) 134.5 (C ₃ meta) 128.3 (C ₂ ortho) 136.2 (C ₄ para)	192.76
FcNSiMe ₂ PhCHO (24)	δ [ppm] $^1\text{H-NMR}$									
		SiMe ₂	NMe ₂	NCH ₂	Cp _(CH)	Cp _{sub}	Ph	CHO		
		0.57		2.87 ^{g)}		4.04 (br)	7.79 7.77			
	0.67	1.92	3.44 ^{g)}	4.10	4.28 (t) ^{h)}	7.76 7.74		9.99		
					4.32 (br)					

a) $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}_F) = 46.0$ Hz, $^1\text{J}(^{29}\text{Si}_F, ^{29}\text{Si}_E) = 71.9$ Hz

c) $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}_D) = 36.8$ Hz, $^1\text{J}(^{29}\text{Si}_D, ^{29}\text{Si}_E) = 66.1$ Hz

e) $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}_B) = 37.9$ Hz, $^1\text{J}(^{29}\text{Si}_B, ^{29}\text{Si}_C) = 69.0$ Hz

f) $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}_E) = 39.8$ Hz, $^1\text{J}(^{29}\text{Si}_E, ^{29}\text{Si}_F) = 71.9$ Hz, $^1\text{J}(^{29}\text{Si}_E, ^{29}\text{Si}_D) = 66.1$ Hz

g) $^2\text{J}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 12.4$ Hz

b) $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}_A) = 46.7$ Hz, $^1\text{J}(^{29}\text{Si}_A, ^{29}\text{Si}_B) = 73.9$ Hz

d) $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}_C) = 38.9$ Hz

h) $^3\text{J}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.2$ Hz

3.2.5 Knoevenagel-Kondensation des 4-Formylphenyl-substituierten Monosilans mit Malonsäuredinitril

Zur Einführung stärkerer Akzeptoren wurde der aromatische Aldehyd (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) einer Knoevenagel-Kondensation mit Malonsäuredinitril bei unterschiedlichsten Reaktionsbedingungen und Lösungsmitteln unterzogen, um so die (2,2-Dicyanoethenyl)phenyl-substituierten Silane herzustellen (s. Abb. 69). Hierbei wird durch Basen die Bildung des Malonsäuredinitril-Anions katalysiert, welches anschließend nukleophil am Carbonylkohlenstoffatom des aromatischen Aldehyds angreift. Die sich anschließende 1,2-Eliminierung des Wassers führt zur Bildung des Produktes und Freisetzung der hier als Katalysator dienenden Base.^[5] Somit kann durch Entfernung des entstehenden Wassers das Gleichgewicht auf die Produktseite verschoben werden. Bei allen durchgeführten Reaktionen wurde als Katalysatorbase Piperidin eingesetzt. Das verwendete Lösungsmittel kann einen großen Einfluß auf die Produktverteilung nehmen. Bei der Umsetzung von aromatischen Aldehyden mit Malonsäurederivaten in Gegenwart von Piperidin stellt Ethanol das beste Lösungsmittel dar, wobei nicht garantiert werden kann, daß es zur ausschließlichen Bildung des Zielprodukts kommt.^[129] Von Hann et al. wurden die Vorteile des Lösungsmittels Dimethylformamid (DMF) bei der Knoevenagel-Reaktion dargestellt und gezeigt, daß hierin im Vergleich zu Ethanol die Produktvielfalt minimiert werden kann.^[130]

Mögliche auftretende Nebenreaktionen sind die Di- und Trimerisierung des Malonsäuredinitrils, welche durch Basen (z.B. Nukleophile) und Säuren katalysiert werden, sowie Folgereaktionen des gebildeten α , β -ungesättigten Produktes mit einem weiteren Malonsäuredinitril-Anion im Sinne einer Michael-Addition zu den Alkyliden-bis(β -dinitril)-verbindungen (ebenfalls Basen katalysiert).^{[129],[131]}

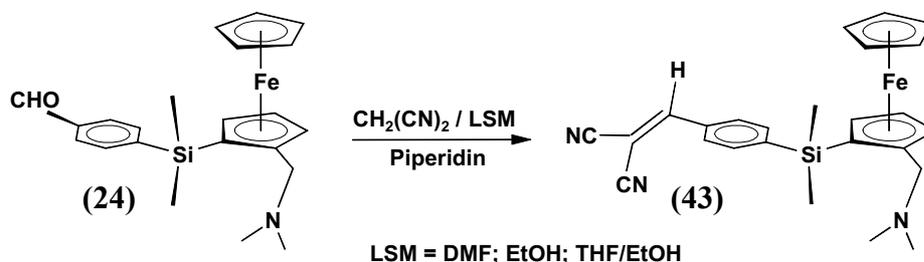


Abb. 69 Einführung der (2,2-Dicyanoethenyl)phenyl-Akzeptorfunktion

[129] A.J.Fatiadi, *Synthesis*, (1978), 165.

[130] R.A.Hann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, (1974), 1279.

[131] Autorenkollektiv, „*Organikum*“, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft Berlin (1986), 16. Auflage.

Somit werden sehr oft Polymerisationsprodukte des Malonsäuredinitrils als Nebenprodukte bei seinen Umsetzungen beobachtet. Die N,N-Dimethylaminomethylfunktion dürfte auch die Bildung solcher Di- und Trimeren des Malonsäuredinitrils bzw. Polymerisations- und Telomerisationsreaktionen des Produktes katalysieren, was die geringere Stabilität dieser Verbindungen gegenüber analog substituierten Ferrocen-Derivaten^[8] erklären würde. Um diese Nebenprodukte zu vermeiden, wurden die Reaktionsbedingungen einschließlich der verwendeten Lösungsmittel variiert. Dabei zeigte sich, daß mit dem Lösungsmittel DMF die besten Ergebnisse erzielt wurden, wenn auf eine sehr schnelle Aufarbeitung geachtet wurde. Trotz allem gelang es nicht, die (2,2-Dicyanoethenyl)phenyl-substituierten Silane sauber zu isolieren. Durch eine chromatographische Reinigung wurde die Zielverbindung (R,S)-2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-[4-(2,2-dicyanoethenyl)phenyl]dimethylsilan (R,S)-FcNSiMe₂PhCH=C(CN)₂ (**43**) zwar angereichert (s. Abb. 70, rechts), Spuren des Edukts sowie eine weitere Substanz verblieben aber.

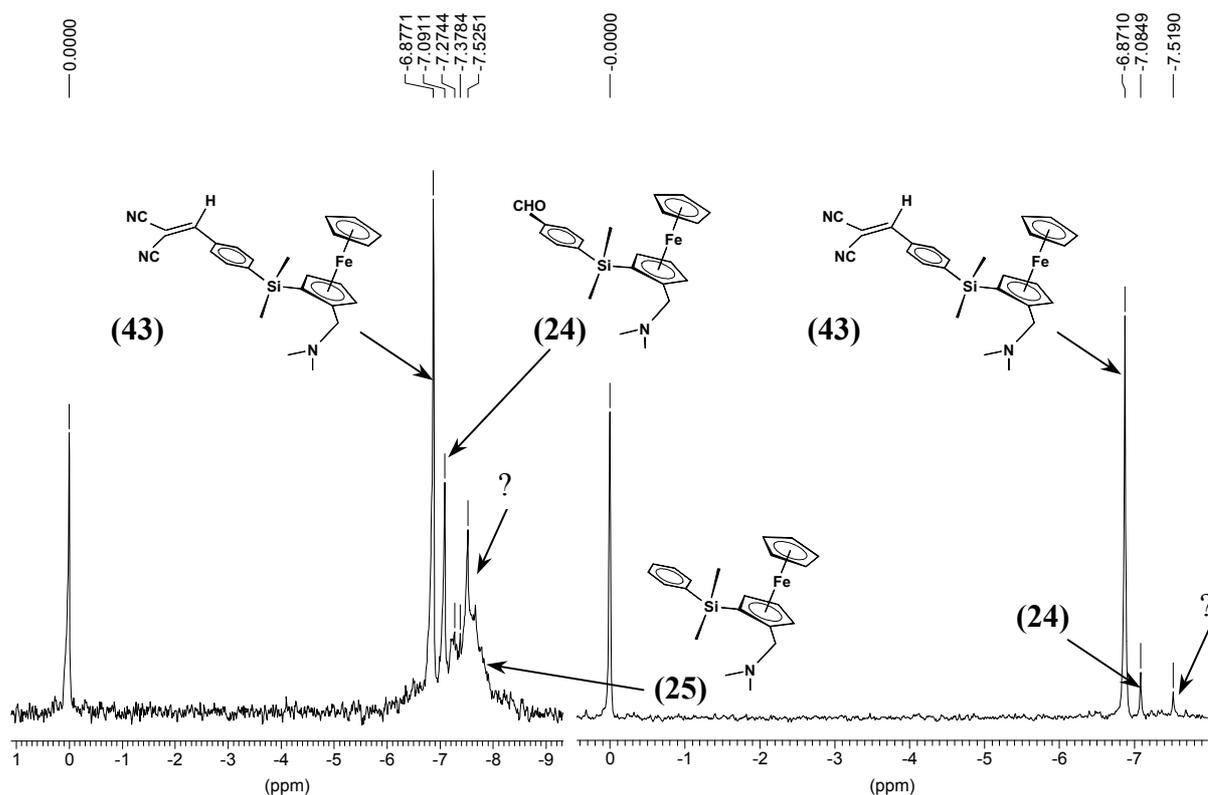


Abb. 70 ²⁹Si-NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Knoevenagel-Kondensation des aromatischen Aldehyds (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) mit Malonsäuredinitril (links) sowie nach der chromatographischen Reinigung (rechts) bei 25 °C in CDCl₃, (79 MHz)

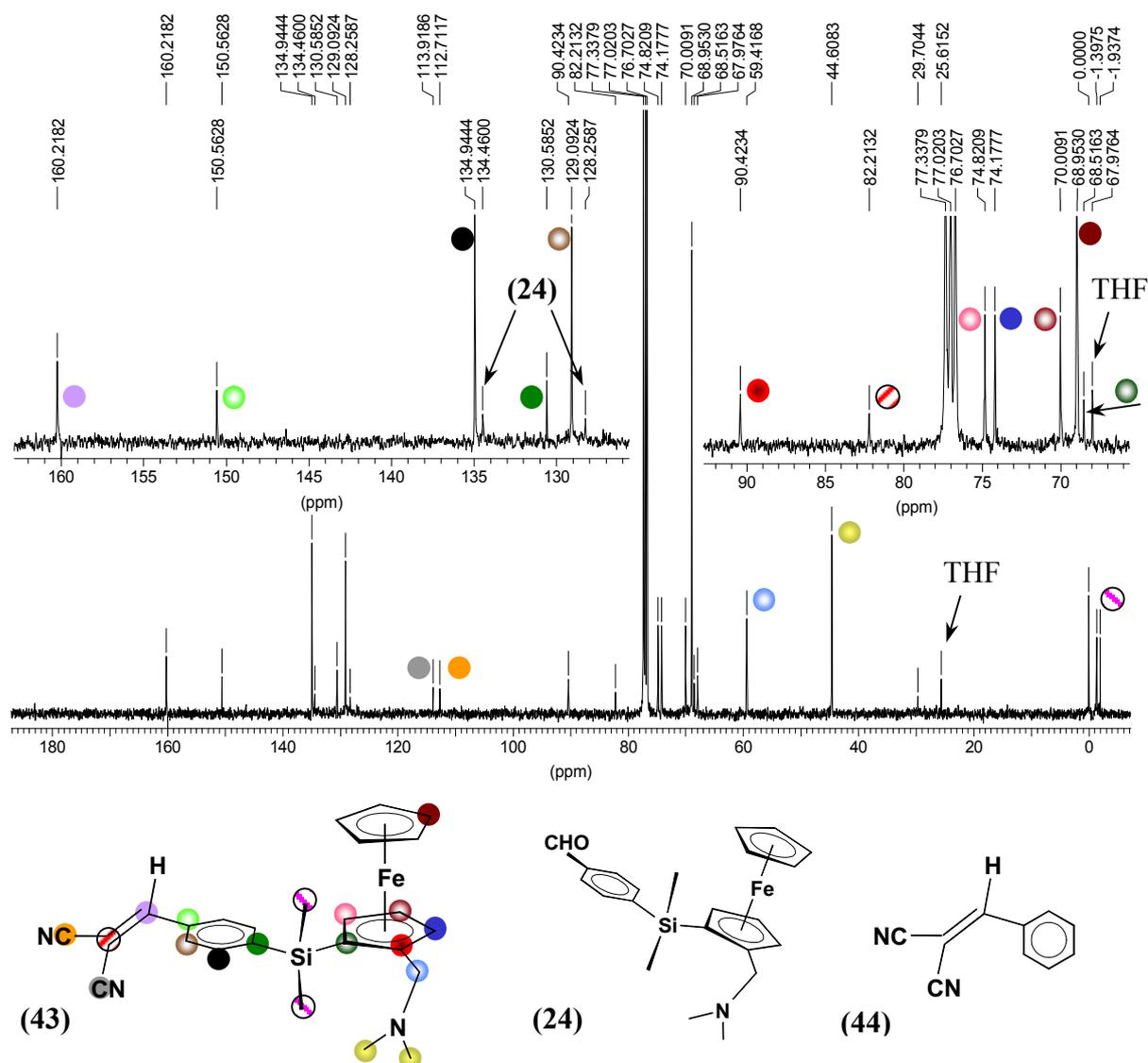


Abb. 71 ^{13}C -NMR-Spektrum des chromatographisch gereinigten (R,S)-FcNSiMe₂PhCH=C(CN)₂ (**43**) mit Spuren Edukt (**24**) und Verunreinigungen bei 25 °C in CDCl₃, (100 MHz)

Auch die Bisulfit-Methode führte nicht zur Entfernung der Eduktspuren, und das Produkt zersetzte sich unter diesen Bedingungen. Zur sicheren Zuordnung der Signale des (R,S)-FcNSiMe₂PhCH=C(CN)₂ (**43**) im ^{13}C -NMR-Spektrum wurde als Vergleichssubstanz das Benzylidenmalononitril PhCH=C(CN)₂ (**44**) durch Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril dargestellt (s. Abb. 71). Anhand der zusätzlich erscheinenden Signale in der chromatographisch gereinigten Probe des (R,S)-FcNSiMe₂PhCH=C(CN)₂ (**43**) bei 160.2 und 82.2 ppm für die Kohlenstoffatome der neugeknüpften Doppelbindung als auch jener der beiden Carbonitrilkohlenstoffatome bei 113.9 und 112.7 ppm kann eindeutig auf die Bildung des Produkts (R,S)-FcNSiMe₂PhCH=C(CN)₂ (**43**) geschlossen werden. Im Vergleich

zum ^{13}C -NMR-Spektrum des Edukts (**24**) (s. Tabelle 14, S. 104) wird eine deutliche Hochfeldverschiebung der am Silicium befindlichen Methylkohlenstoffsignale im Spektrum beobachtet. Dies setzt sich bis zum quartären Kohlenstoffsignal des am Silicium gebundenen Kohlenstoffs des substituierten Cp-Rings mit 68.51 ppm fort. Die Signale der übrigen Kohlenstoffatome sind nur geringfügig hochfeldverschoben. Weiterhin werden im Spektrum Reste des Eluierungsmittels THF beobachtet. Signale des Eduktes der Dimeren und Trimeren des Malonsäuredinitrils bzw. von Polymeren sind in der chromatographisch gereinigten Fraktion nicht ersichtlich.

4 Quarternierung des Stickstoffatoms der N,N-Dimethylaminomethylfunktion

4.1 Synthese und Eigenschaften der Pikrate und Hydrochloride von polaren Mono- und Hexasilanen

Ein entscheidender Vorteil der FcN-Derivate gegenüber den analogen des Ferrocens besteht in der zusätzlich vorhandenen N,N-Dimethylaminomethylfunktion. Diese Derivate können sehr leicht und in sehr guten Ausbeuten (80 - 95 %) durch eine Quarternierung des Stickstoffatoms der N,N-Dimethylaminomethylfunktion in die entsprechenden Ammoniumsalze überführt und gezielt das Löslichkeitsverhalten dieser Substanzen variiert werden. Bedingt durch die Salzbildung sind die Verbindungen in unpolaren aprotischen Lösungsmitteln sehr schlecht löslich. Infolgedessen können gezielt Verunreinigungen, die keine N,N-Dimethylaminomethylfunktion enthalten, vom gebildeten Ammoniumsalz abgetrennt und durch Zugabe von Basen das gereinigte Edukt wieder regeneriert werden. Außerdem steht die klassische Reinigungsmethode der fraktionierten Kristallisation durch die Überführung in den festen Aggregatzustand zur Verfügung.

Somit besitzt diese Verbindungsklasse mehrere Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Optimierung einer NLO-Aktivität. Zum einen kann man, analog zu rein organisch aufgebauten dipolaren Verbindungen, die Spacereinheit variieren und zum anderen über die N,N-Dimethylaminomethylfunktion gezielt zu festen kristallinen dipolaren N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Derivaten des Siliciums gelangen, was einen entscheidenden Vorteil darstellt, da im festen Aggregatzustand die NLO-aktive Komponente am dichtesten gepackt vorliegt. Die Variation des Anions bietet eine weitere Möglichkeit, die Eigenschaften gezielt zu verändern. Wie schon von Marder et al. an einer Reihe von Salzen vom Typ $\text{Fc-CH=CH-C}_3\text{H}_4\text{N(Me)}^+ \text{X}^-$ gezeigt, kann eine SHG-Aktivität von der Art des Gegenions X^- abhängen.^[132] Auch diese Eingriffsmöglichkeit ist bei den hier vorliegenden Verbindungen gegeben. Eine grundlegende Voraussetzung für einen Kristall, welcher eine SHG-Response zeigen soll, ist eine nichtzentrosymmetrische Packung der Moleküle. Durch das Vorhandensein von Chiralitätselementen oder sterisch anspruchsvollen Liganden ist es prinzipiell

[132] S.R.Marder, J.W.Perry, W.P.Schaefer, B.G.Tiemann, P.C.Groves, K.J.Perry, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **Vol. 1147**, (1989), 108.

möglich, zu solch seltenen Raumgruppen zu gelangen. Aus diesem Grund wurden, soweit möglich, Einkristalle gezüchtet und eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt. Auch in diesem Zusammenhang entspringt aus der Amino-Funktionalität ein Vorteil, da somit eine zusätzliche Möglichkeit zu einer Racematspaltung durch Diastereomerensalzbildung gegeben ist.

Die neuen N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Derivate des Siliciums (R,S)-FcNSiMe₂PhF (**17**), (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂ (**18**), (R,S)-FcNSiMe₂PhBr (**23**) und (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) sind bernsteinfarbene ölige bis zähflüssige Verbindungen, welche durch eine Quarternierung mittels Salzsäure (HCl_(aq)) bzw. Chlorwasserstoffgas (HCl) in die entsprechenden festen Hydrochloride (R,S)-FcNSiMe₂PhF·HCl (**31**), (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**) und (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O (**33**) überführt wurden. Eine Quarternierung mit Pikrinsäure zu den analogen Pikraten (R,S)-FcNSiMe₂PhF·Pic (**35**), (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic (**36**), (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**) und (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO·Pic (**38**) läßt sich ebenfalls zielführend anwenden (s. Abb. 72).

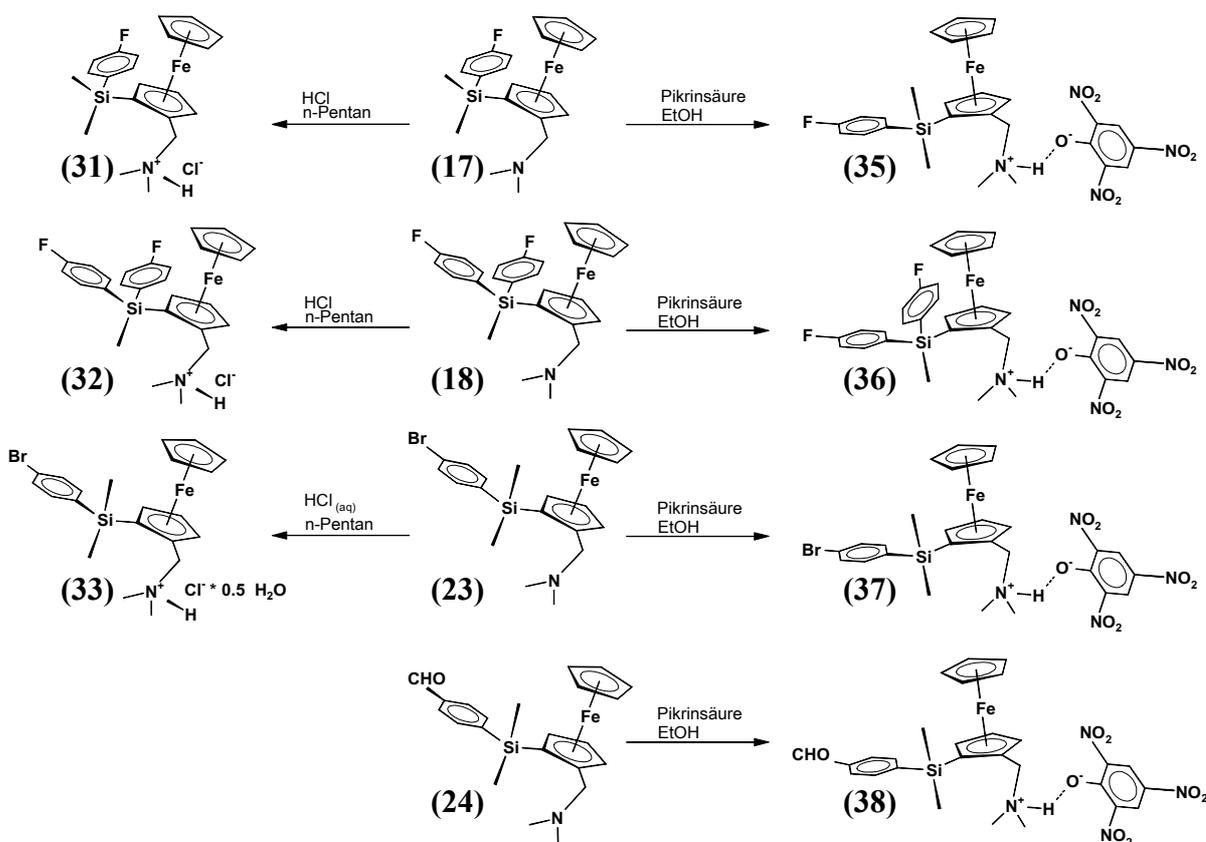


Abb. 72 Synthese der Hydrochloride (**17**), (**18**), (**23**) und der Pikrate (**35**), (**36**), (**37**) und (**38**)

Die Salzbildung und damit die Möglichkeit zur Kristallisation durch Derivatbildung ist außer für Monosilane auch für Hexasilane (**22**) und (**27**) realisierbar. So waren die Pikrate (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·Pic (**39**) und (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO·Pic (**41**) sowie die entsprechenden Hydrochloride (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·HCl (**40**) und (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO·HCl (**42**) problemlos isolierbar (s. Abb. 73).

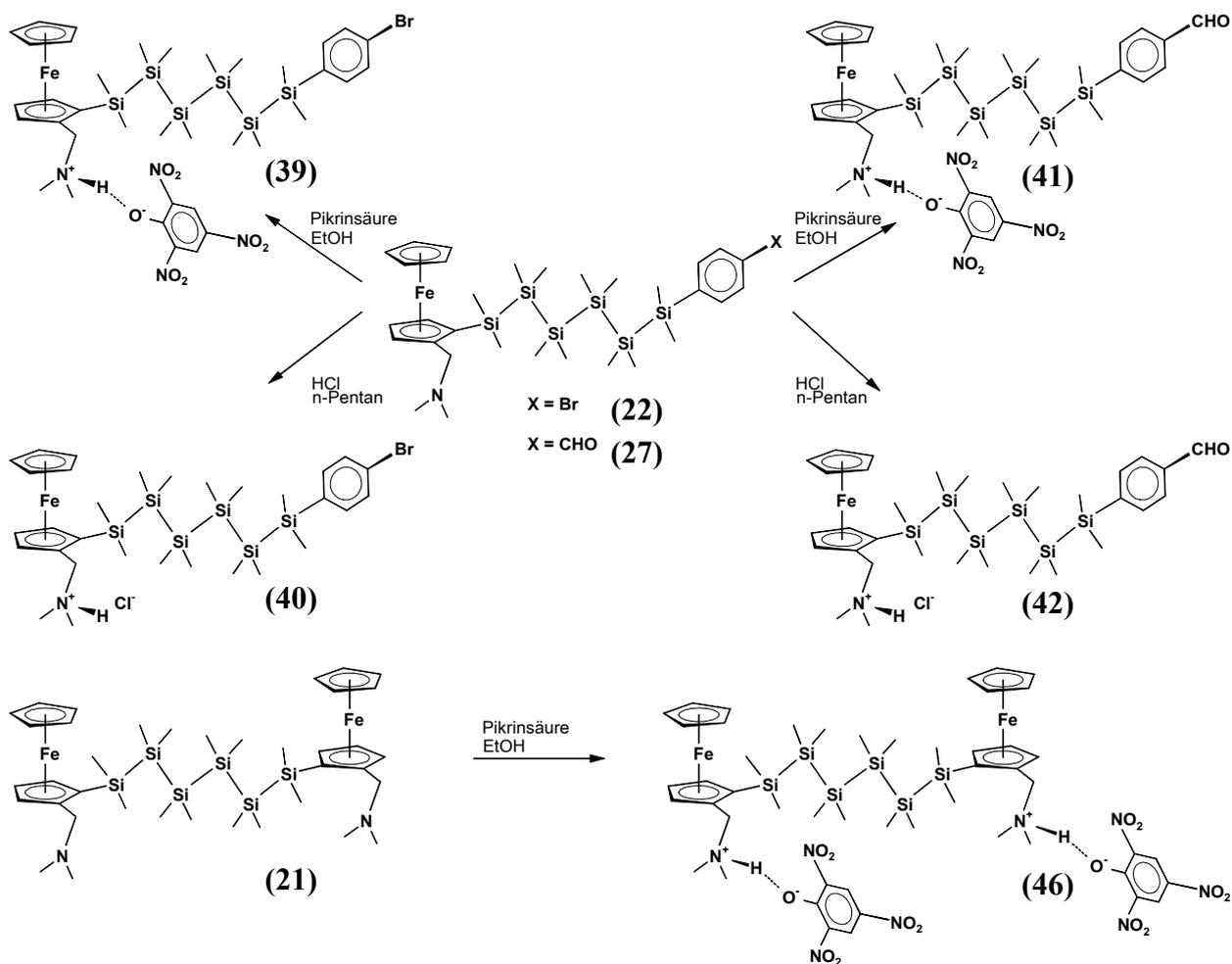


Abb. 73 Synthese der Ammoniumsalze sowie der Pikrate der Hexasilane (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**), (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO (**27**) und FcN(SiMe₂)₆FcN (**21**)

Durch diese Derivatisierungsreaktionen konnten sehr schöne Kristalle dieser neuen dipolaren N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Derivate des Siliciums erhalten werden. In Abb. 74 sind exemplarisch einige abgebildet. Für die meisten Verbindungen gelang daher eine Einkristallstrukturanalyse. Allerdings wurde sehr oft ein stark anisotropes Wachstum der Kristalle

selbst unter sehr unterschiedlichen Kristallisationsbedingungen beobachtet, welches die Herstellung von Einkristallen erschwerte.

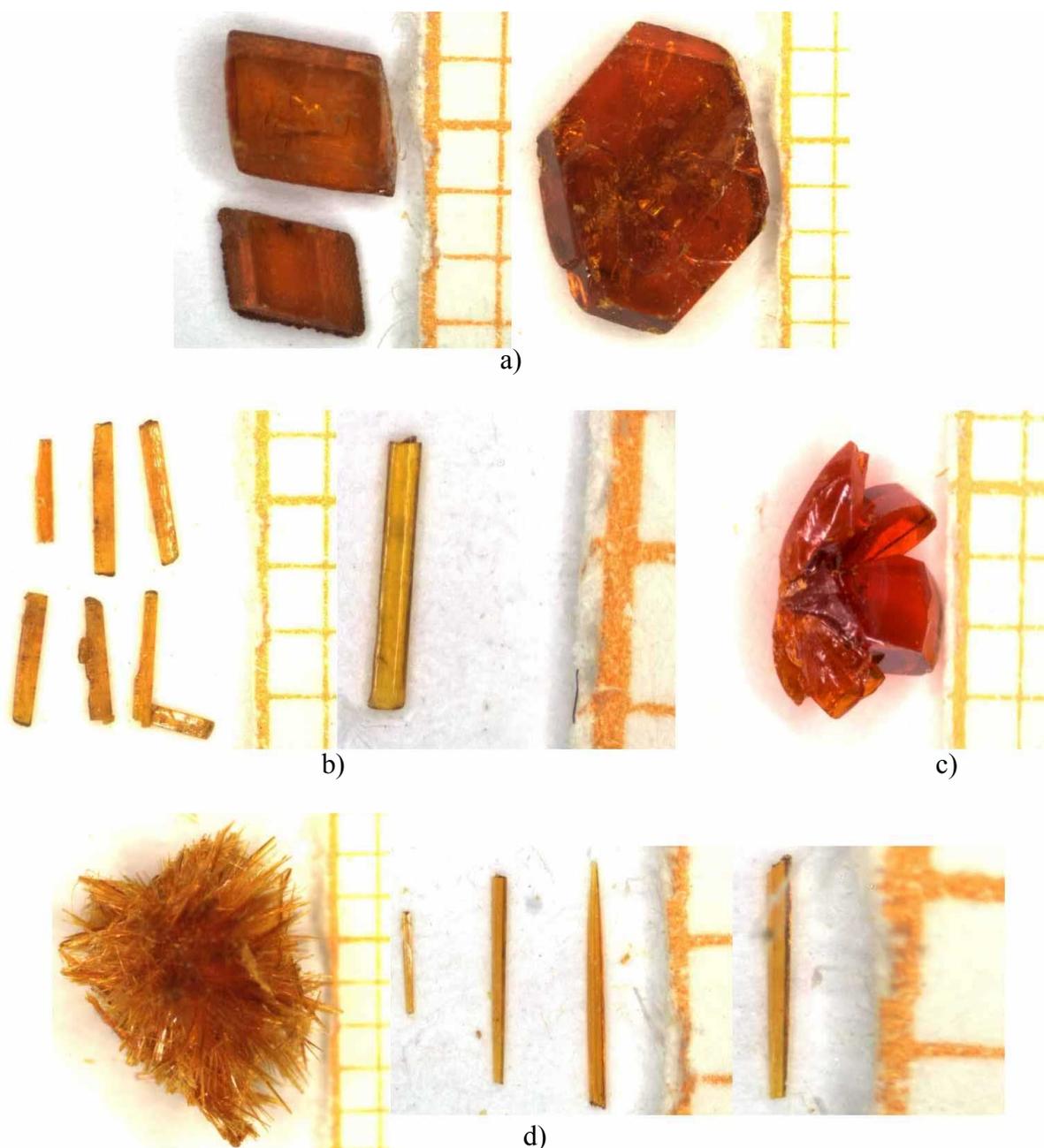


Abb. 74 Kristalle von a) dem neutralen (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**) oben;
b) dem Hydrochlorid (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O (**33**) mitte links;
c) dem Pikrat (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**) mitte rechts;
d) dem Pikrat (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·Pic (**39**) unten;
(Maßstab für alle: Millimeterpapier)

4.1.1 Einkristallröntgenstrukturanalyse des (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic

Im Falle des Pikrats (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**) gelingt durch isothermales Verdampfen des Lösungsmittelgemisches EtOH/MeCN die Einkristallzüchtung mit ausreichender Qualität zur Anfertigung einer Einkristallstrukturanalyse. Kristalle hiervon sind in Abb. 74 ersichtlich. Zu bemerken ist, daß im Anion die Sauerstoffatome (O(6) und O(7)) der Nitrogruppen zum Teil fehlgeordnet und somit die anisotropen Temperaturfaktoren und damit die Schwingungsellipsoide der betroffenen Atome deutlich größer sind als bei den übrigen Atomen.

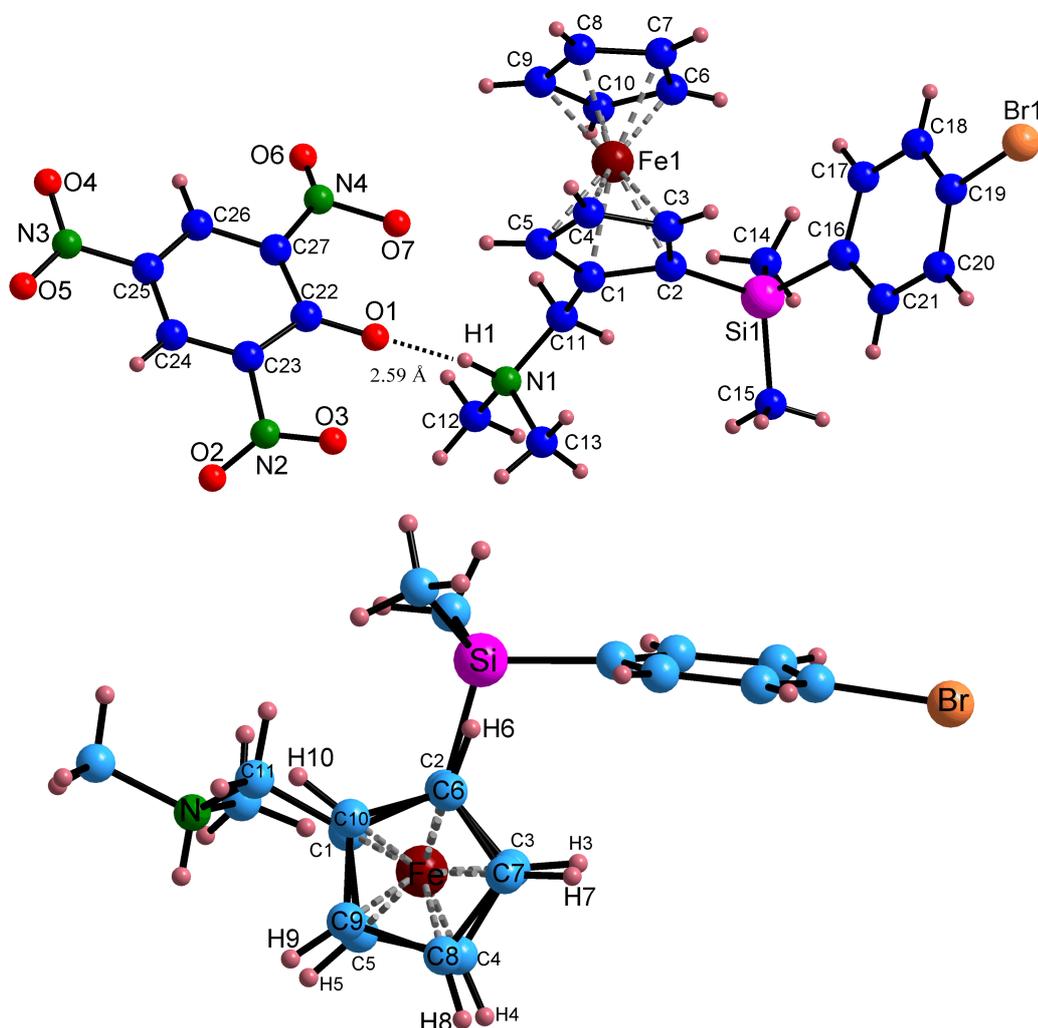


Abb. 75 Atomnummerierungsschema und Molekülstruktur des Pikrats (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**)^[133] (oben) und Konformation der Cp-Ringe im Kation (unten)

[133] gemessen, gelöst und verfeinert von Dr. U.Böhme, TUBAF, Arbeitsgruppe Prof. Roewer.

Die daraus resultierende Ungenauigkeit in der Bestimmung der Lageparameter dieser Atome bedingt relativ große Fehler bei Bindungslängen und Bindungswinkel. Als eine Ursache hierfür kommt die Meßtemperatur in Frage. Bedingt durch technische Probleme konnte nicht bei tiefen Temperaturen (180 K) gemessen werden. Somit resultiert für diese Struktur ein finaler R-Wert von nur 10 %, was bei einer Diskussion der Bindungsparameter immer einschränkend berücksichtigt werden muß.

Das Pikrat (R,S)-FcNSiMe₂PhBr-Pic (**37**) kristallisiert mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P21/a. Das Silicium ist wiederum durch eine monohapto Koordination ($\eta^1\text{-}\alpha\text{-C-ML}_n$) über eine σ -Bindung an das α -ständige Kohlenstoffatom des substituierten Cp-Rings gebunden (s. Abb. 75). In Abb. 75 (unten) ist die Konformation der Cp-Ringe im Kation der Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhBr-Pic (**37**) verdeutlicht. Auch hier findet man zwischen den Atomen H(10)-C(10)-C(1)-C(11) den größten Torsionswinkel mit -9.0° , wobei dieser um 5° bzw. 6° kleiner ist als in den Verbindungen (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**) (s. S.75) und (R,S)-FcNHSiMe₂PhCOOH⁺·H₂O·OH⁻ (**30**) (s. S.100). Somit kommt die Konformation der Cp-Ringe einer ekliptischen am nächsten. Analog fällt auch der Winkel zwischen den Atomen H(6)-C(6)-C(2)-Si mit -4.3° deutlich kleiner aus. Die auftretenden Bindungswinkel zwischen den sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen des Phenylrings und dem Brom- bzw. Siliciumatom betragen 119 - 122 ° und weichen nur geringfügig vom idealen Wert 120 ° ab (s. Abb. 75).

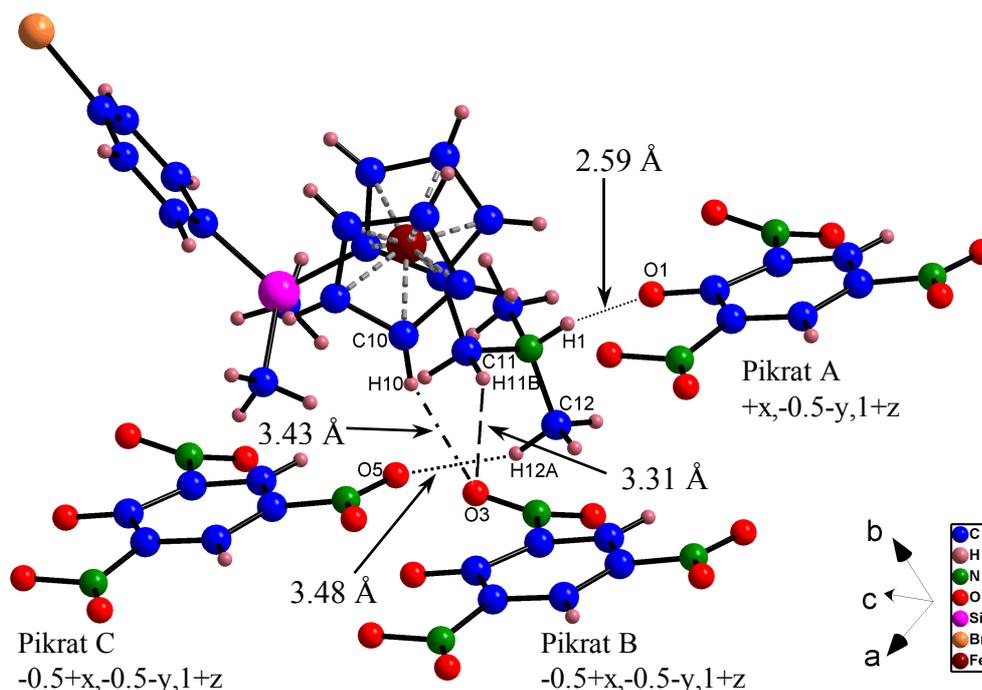


Abb. 76 Auftretende asymmetrische Wasserstoffbrücken in (R,S)-FcNSiMe₂PhBr-Pic (**37**)

Auch in dieser Verbindung sind das Siliciumatom und das Stickstoffatom in einer annähernd tetraedrischen Koordination gebunden. Die auftretende starke asymmetrische Wasserstoffbrücke erstreckt sich vom Sauerstoffatom O(1) des Pikratanions (A) über das Wasserstoffatom H(1) der kovalenten H(1)-N(1)-Bindung des Kations (quarterniert). Der Bindungswinkel zwischen diesen drei Atomen beträgt 165.7 °, der direkte D...A Abstand 2.6 Å. Er ist somit um 0.15 Å kleiner als in der Elementarzelle des (R,S)-FcNHSiMe₂PhCOOH⁺·H₂O·OH⁻ (**30**) (s. S.97).

Zusätzlich zu dieser sehr starken Wasserstoffbrücke werden noch drei intermolekulare schwächere Wechselwirkungen ausgehend vom Kation zu zwei weiteren Pikratanionen B und C beobachtet (s. Abb. 76). Die Parameter dieser Wasserstoffbrücken sowie Bindungswinkel und Bindungsabstände sind in Tabelle 15 zusammengefaßt. Die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen der Pikratanionen und den Wasserstoffatomen sind in allen Fällen kleiner als die Summe der van der Waals-Radien von Wasserstoff ($r_{vdW\ H} = 1.2 - 1.45\ \text{Å}$)^[114] und Sauerstoff ($r_{vdW\ O} = 1.5\ \text{Å}$).^[114] Aufgrund der verhältnismäßig großen Schwingungsellipsoide im Pikratanion insbesondere an den Sauerstoffatomen O(6), O(7) und O(1) erscheint eine Diskussion der Bindungsverhältnisse innerhalb des Anions nicht zweckmäßig.

Tabelle 15 Auftretende Wasserstoffbrücken sowie ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in (R,S)-FcNSiMe₂PhBr-Pic (**37**)

D-H...A	Pikrat / Symmetrie	d (D-H) [Å]	d (H-A) [Å]	d (D-H...A) [Å]	∠ (D-H...A) [°]
N(1)-H(1)···O(1)	A / +x, -1/2-y, 1+z	0.91	1.69	2.59	165.6
C(10)-H(10)···O(3)	B / -1/2+x, -1/2-y, 1+z	0.93	2.55	3.43	157.8
C(11)-H(11B)···O(3)	B / -1/2+x, -1/2-y, 1+z	0.97	2.46	3.31	147.6
C(12)-H(12A)···O(5)	C / -1/2+x, -1/2-y, z	0.96	2.58	3.48	155.4

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
Si(1)-C(15)	1.854(10)	C(15)-Si(1)-C(14)	109.9(5)
Si(1)-C(14)	1.865(11)	C(15)-Si(1)-(2)	109.4(4)
Si(1)-C(2)	1.868(9)	C(14)-Si(1)-(2)	111.4(4)
Si(1)-C(16)	1.878(9)	C(15)-Si(1)-(16)	108.5(4)
N(1)-C(11)	1.504(10)	C(14)-Si(1)-16	112.5(4)
N(1)-C(12)	1.508(11)	C(2)-Si(1)-(16)	105.1(4)
N(1)-C(13)	1.509(11)	C(11)-N(1)-C(12)	110.8(7)
Br(1)-C(19)	1.902(8)	C(11)-N(1)-C(13)	112.1(6)
O(1)-C(22)	1.236(14)	C(12)-N(1)-C(13)	111.8(7)
N(2)-O(2)	1.190(11)	Si(1)-C(16)-C(17)	121.96(54)
N(2)-O(3)	1.191(10)	Si(1)-C(16)-C(21)	121.78(55)
N(2)-C(23)	1.546(15)	Br(1)-C(19)-C(18)	118.51(62)
Fe-N	4.363(14)	Br(1)-C(19)-C(20)	119.59(63)

Die Kationen als auch die Anionen ordnen sich im Kristall „bänderförmig“ an (s. Abb. 77). Weiterhin sind C-H- π -Wechselwirkungen vorhanden, wobei interessanterweise im Kation diese zwischen den Atomen C(18)-H(18) und dem Centroid des unsubstituierten Cp-Rings mit einem Winkel von 152.9° und einem Abstand (H(18)-Centroid) von nur 2.67 \AA auftreten (s. Tabelle 16). Diese stellen die stärksten C-H- π -Wechselwirkungen neben weiteren mit einem Abstand größer 3 \AA dar. Somit steht der planare 4-Bromphenyl-substituierte Ring des Nachbarmoleküls fast senkrecht mit dem H(18)-Atom auf dem Centroid des unsubstituierten Cp-Rings. Der Abstand des Centroids direkt zum Kohlenstoffatom beträgt C(18) 3.53 \AA .

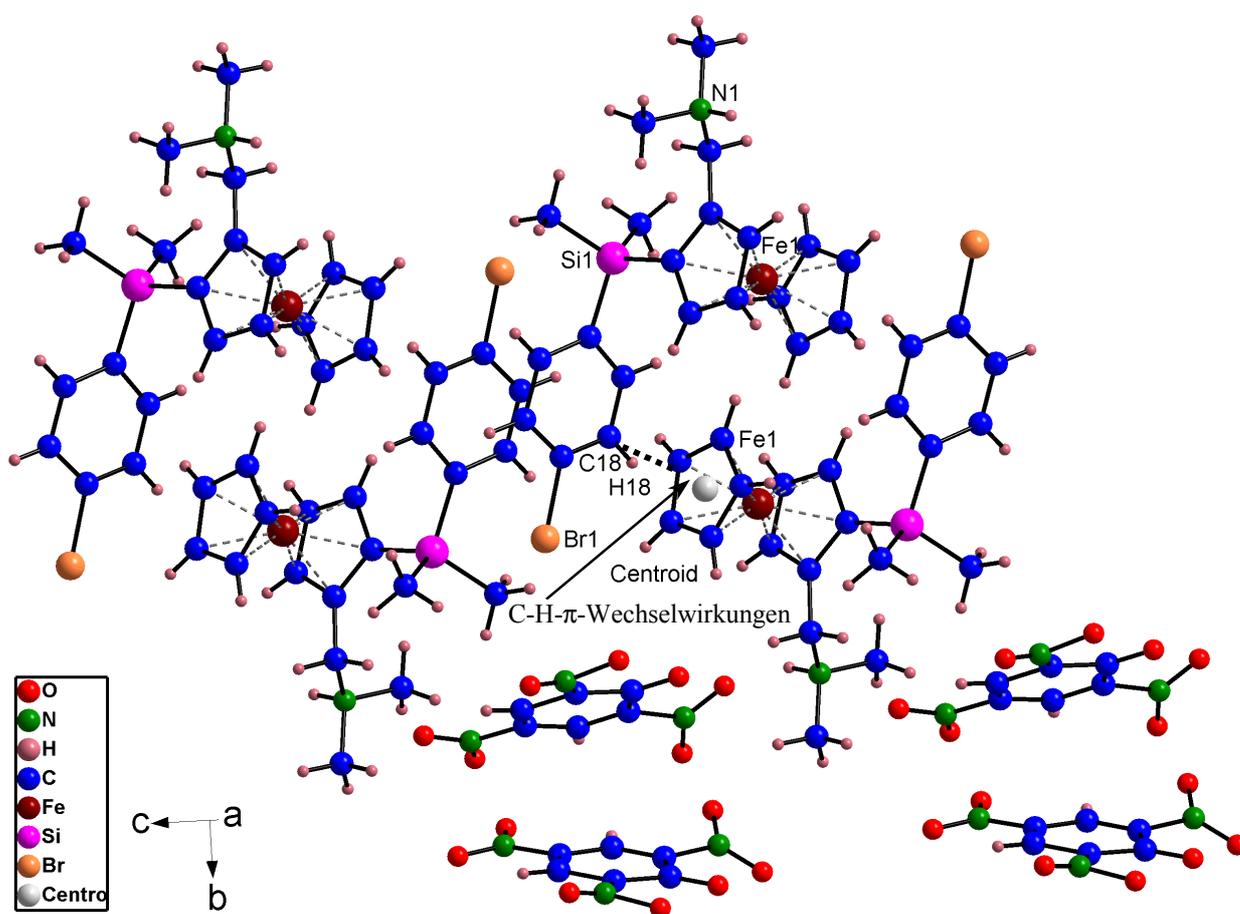


Abb. 77 Ausschnitt aus der Elementarzelle von (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**) mit vorherrschenden intermolekularen C-H- π -Wechselwirkungen

Tabelle 16 C-H- π -Wechselwirkungen in (R,S)-FcNSiMe₂PhBr-Pic (**37**)

C-H- π	Symmetrie	d (C-H) [Å]	d (H- π) [Å]	d (C- π) [Å]	\sphericalangle (C-H... π) [°]
C(18)-H(18)...Cg(2) ^{a)}	-x, -y, 2-z	0.931	2.645	3.527	152.88
C(8)-H(8)...Cg(3) ^{b)}	1-x, -y, 2-z	0.929	3.195	4.069	157.25
C(24)-H(24)...Cg(4) ^{c)}	½+x, ½-y, z	0.930	3.370	4.083	135.22

a) Cg(2) ist der Centroid der Atome C(6)-C(10)

b) Cg(3) ist der Centroid der Atome C(16)-C(21)

c) Cg(4) ist der Centroid der Atome C(22)-C(27)

Solche C-H... π -Wechselwirkungen werden vor allem bei Alkynyl-, Cyclopentadienyl- und Phenylverbindungen realisiert. Eine statistische Auswertung der Verteilung intermolekularer X-H... π -Wechselwirkungen (X = C, N, O) ist mit Hilfe der Cambridge-Struktur-Datenbank (CSD) möglich.^[134] Von Braga et al. sind Mittelwerte für solche C-H... π -Wechselwirkungen bestimmt worden, welche in Tabelle 17 zusammengefaßt sind. Der Abstand H... π wird für C-H... $\pi_{C\equiv C}$ -Wechselwirkungen mit einem Mittelwert von 2.854(7) Å, für C-H... π_{Cp} -Wechselwirkungen mit durchschnittlich 2.80(3) Å und schließlich für C-H... π_{Ph} -Wechselwirkungen bei 2.79(2) Å angegeben. Dies zeigt, daß die hier beobachteten C-H... π_{Cp} -Wechselwirkungen zwischen den Partnern H(18)...Cp(Centroid) mit 2.67 Å intensiv sind und somit eine nicht zu unterschätzende Wechselwirkung der benachbarten (R,S)-2-(N,N-Dimethylammoniummethyl)ferrocenyl-(4-bromphenyl)dimethylsilylkationen entlang der Kette möglich sein sollte.

Tabelle 17 Mittelwerte aus der CSD-Analyse für D-H... π -Wasserstoffbrückenbindungen nach D.Braga et al.^[134] (D = O, N, C) und Werte für (**37**) und (**30**)

D-H...A	Anzahl der Einträge	d (H-A) [Å]	d (D-H...A) [Å]	\sphericalangle (D-H...A) [°]
O-H... $\pi_{C\equiv C}$	4	2.85	3.42	119.0
O-H... π_{Cp}	1	2.36	3.26	159.2
O-H... π_{Ph}	49	2.66(3)	3.41(3)	143(3)
N-H... $\pi_{C\equiv C}$	3	2.36	3.34	164.3
N-H... π_{Cp}	6	2.71	3.63	156.2
N-H... π_{Ph}	176	2.71(1)	3.50(1)	145(1)
C-H... $\pi_{C\equiv C}$	229	2.854(7)	3.795(9)	148.1(9)
C-H... π_{Cp}	15	2.80(3)	3.71(3)	144(3)
C-H... π_{Ph}	77	2.79(2)	3.69(2)	142(2)
C-H... π_{Cp} in (37)		2.67	3.53	152.9
C-H... π_{Cp} in (30)		2.72	3.70	167.0

^[134] D.Braga, F.Grepioni, E.Tedesco, *Organometallics* **17**, (1998), 2669.

In Abb. 78 ist das Streudiagramm für die ähnlichen C-H- $\pi_{C\equiv C}$ -Wechselwirkungen dargestellt. Hierzu ist der auftretende Winkel zwischen den Partneratomen der Wechselwirkung gegen den Abstand H $\cdots\pi$ aufgetragen. In dieser Abbildung sind gleichzeitig die Werte der gefundenen C-H $\cdots\pi_{Cp}$ -Wechselwirkungen in den Verbindungen (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**) (grün) und FcNHSiMe₂PhCOOH⁺·H₂O·OH⁻ (**30**) (blau) mit eingezeichnet. Dieser Vergleich verdeutlicht deren hohe Intensität.

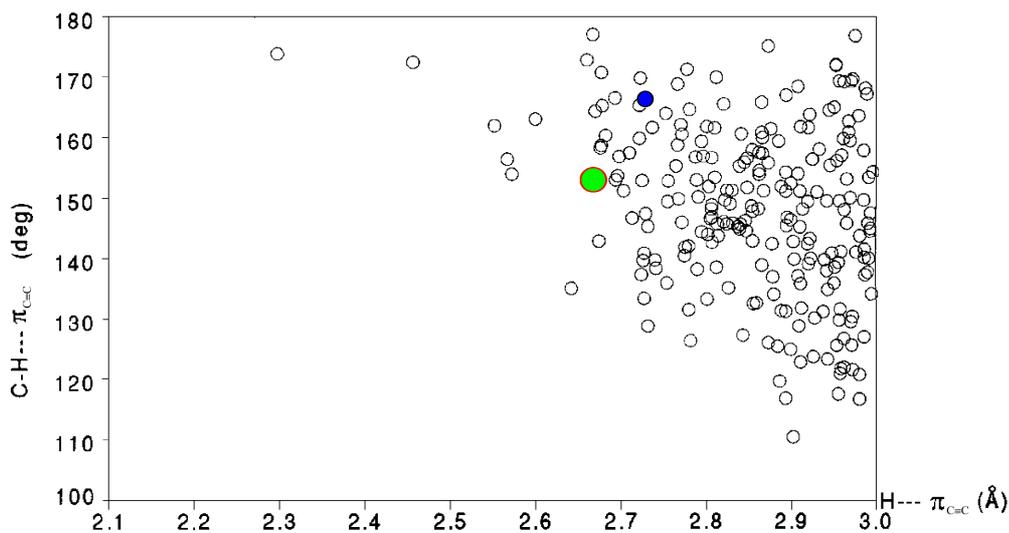


Abb. 78 Scatterplot von C-H $\cdots\pi_{C\equiv C}$ -Winkeln gegen H $\cdots\pi_{C\equiv C}$ -Abstände aus der CSD-Analyse nach Braga et al.^[134] sowie die eingezeichneten Werte für die C-H $\cdots\pi_{Cp}$ -Wechselwirkungen in (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**) (grün) und FcNHSiMe₂PhCOOH⁺·H₂O·OH⁻ (**30**) (blau)

Neben den C-H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen sind in der Struktur ebenfalls die in Abb. 76 dargestellten C-H \cdots O-Wasserstoffbrücken enthalten. Diese kommen in einer enormen Vielzahl von organischen sowie organometallischen Verbindungen vor.^{[135],[136]} Die Wasserstoffbrücke setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen, die sich in ihrer Natur unterscheiden, wobei die elektrostatischen Komponenten einer Wasserstoffbrücke sehr weitreichend sind.^[127] Somit können sich Wasserstoffbrücken weit über die Summe der van der Waals-Radien hinaus erstrecken.^[137] Zu ihrer Identifizierung können unterschiedlich rigorose Kriterien angewendet werden. Dies ist in Abb. 79 anhand der eingezeichneten Linien verdeutlicht. Die erste markiert das konservativste Kriterium mit 2.4 Å nach Taylor et al.^[135], alternativ symbolisiert die

[135] R.Taylor, O.Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, (1982), 5063.

[136] T.Steiner, W.Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, (1992), 10146.

[137] T.Steiner, *Chem. Commun.* (1997), 727.

zweite Linie das „van der Waals-Grenzwert“-Kriterium.^[138] Zur Identifizierung sollten neben einem nicht zu rigorosen Abstandskriterium, welches noch Wasserstoffbrücken (D-H...A) mit Abständen H...A bis zu 3.0 Å einschließt, auch die Richtungspräferenz berücksichtigt werden.^[127] Somit werden Winkel zwischen ca. 90 ° bis 180 ° berücksichtigt.

Exemplarisch ist in Abb. 79 zum Vergleich das Streudiagramm von einer Vielzahl von Kohlenhydraten resultierend aus der CSD-Analyse abgebildet. Vergleichend dazu sind die gefundenen Parameter der C-H...O-Wasserstoffbindungen in (R,S)-FcNSiMe₂PhBr-Pic (**37**) mit eingezeichnet.

An der vom Sauerstoffatom O(3) des Pikratanions B ausgehenden als „bifurcated Akzeptor“^[128] zu bezeichnenden Wasserstoffbrücke sind noch die Atome C(10)-H(10) sowie C(11)-H(11B) beteiligt. Die zweite schwache Wechselwirkung geht vom Sauerstoffatom O(5) des Pikratanions C zu den Atomen H(12A)-C(12). Aus Abb. 79 wird deutlich, daß auch diese C-H...O-Wechselwirkungen nicht vernachlässigbar sind und bei einer Strukturdiskussion berücksichtigt werden müssen.

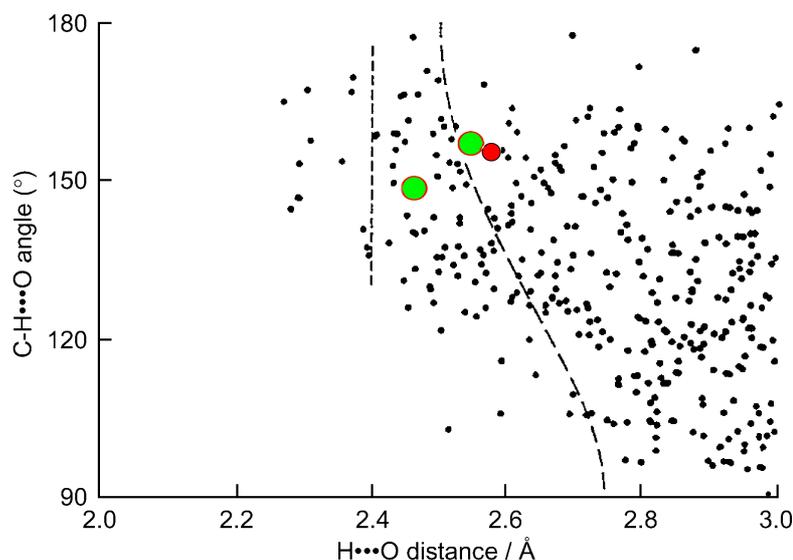


Abb. 79 Scatterplot^[137] resultierend aus der CSD-Analyse von C-H...O intermolekularen Wechselwirkungen in kristallinen Kohlenhydraten und eingezeichnete C-H...O-Wechselwirkungen in (R,S)-FcNSiMe₂PhBr-Pic (**37**) (grün: Pikrat B, rot: Pikrat C)

[138] T.Steiner, W.Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, (1993), 4540.

4.1.2 Einkristallröntgenstrukturanalyse des (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO·Pic

Auch die Aldehydverbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**), ein honiggelbes Öl, wurde durch Umsetzung mit Pikrinsäure in das gut kristallisierende Salz (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO·Pic (**38**) überführt, wodurch in diesem Fall neben der NMR-, UV / VIS-, ES-MS-Charakterisierung auch ⁵⁷Fe-Mößbauerspektroskopie, Elementaranalyse, Photo-EMK-Messungen sowie Einkristallröntgenstrukturanalyse durchführbar waren. Im Falle des aromatischen Aldehyds (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) kristallisiert das Pikrat (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO·Pic (**38**) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P-1. Auffällig ist hier, daß im Gegensatz zum Pikrat (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**) keine C-H- π -Wechselwirkungen festzustellen sind. Im Unterschied zu den Verbindungen (R,S)-FcNHSiMe₂PhCOOH⁺·H₂O·OH⁻ (**30**) (s. S.97) und (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**) (s. S.114) werden hier aber Wasserstoffbrücken vom Typ „bifurcated Akzeptor“ sowie „bifurcated Donor“ festgestellt. Eine Zusammenfassung der Parameter der beiden gegabelten Wasserstoffbrücken ist in Tabelle 18 gegeben.

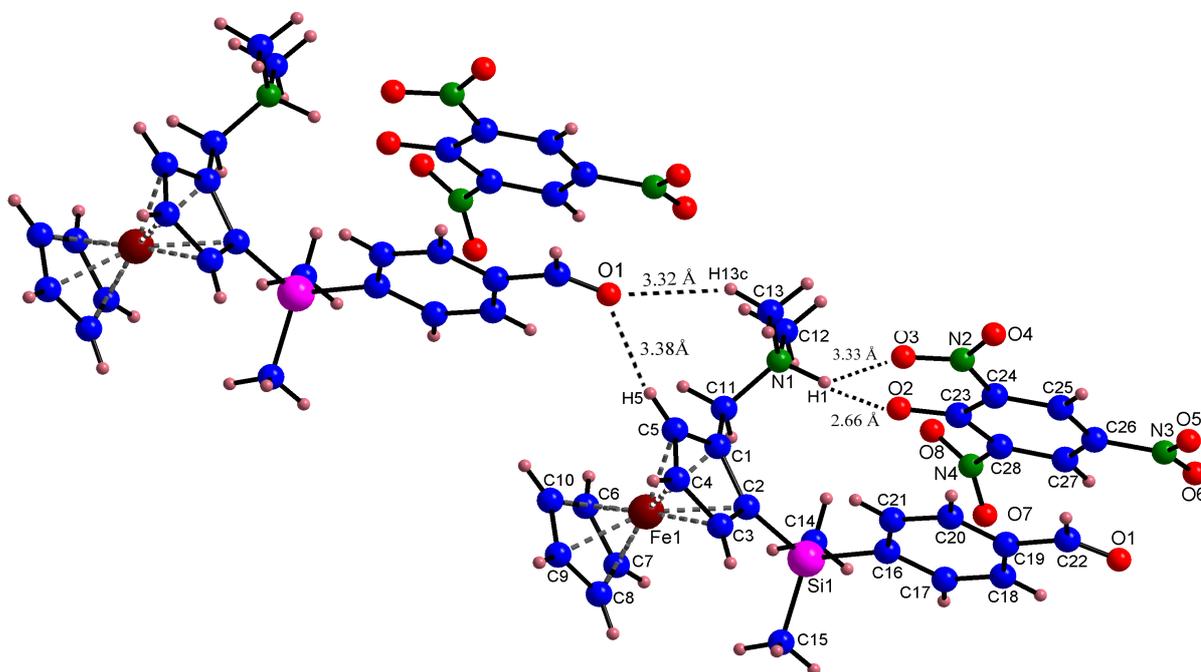


Abb. 80 Atomnummerierungsschema und Molekülstruktur mit Wasserstoffbrücken des Pikrats (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO·Pic (**38**)^[139]

[139] gemessen, gelöst und verfeinert von Dr. U.Böhme, TUBAF, Arbeitsgruppe Prof. Roewer.

Die Summe der Winkel N(1)-H(1)-O(2), N(1)-H(1)-O(3) und O(3)-H(1)-O(2) wird mit 353.1 ° detektiert. Die in Abb. 80 zu erkennende gegabelte Wasserstoffbrücke erstreckt sich innerhalb derselben Formeleinheit vom quartanierten Stickstoffatom des 1-[(R,S)-2-(N,N-Dimethylammoniummethyl)ferrocenyl]-6-(4-formylphenyl)dimethylsilylkations über das Wasserstoffatom H(1) zu den Sauerstoffatomen O(2) und O(3) des Pikratanions. Hierbei fungiert das Kation als Wasserstoffbrücken-Donatorgruppe und die zwei Sauerstoffatome als Wasserstoffbrückenakzeptor-Gruppen ($\text{D-H} \begin{matrix} \nearrow \text{A(2)} \\ \searrow \text{A(1)} \end{matrix}$).

In dieser „bifurcated-Donor“-Wasserstoffbrücke stellt die Wechselwirkung zum Sauerstoffatom O(2) die Hauptkomponente dar. Dies wird sehr gut anhand der großen Unterschiede der Parameter der beiden Wasserstoffbrücken deutlich. Die schwachen Wechselwirkungen zwischen den Atomen N(1)-H(1)···O(3) sind aufgrund des langen Abstandes von 3.33 Å (D···A) im Vergleich zur Hauptkomponente dieser Wasserstoffbrücke indizierbar. Genauso ist der Winkel zwischen den beteiligten Atomen in diesem Fall mit 126.3 ° deutlich kleiner. Die Interaktion des zweiten Teils dieser Wasserstoffbrücke ist, indiziert durch den Abstand von 2.66 Å, als stark zu bezeichnen.

Zusätzlich wird durch Wechselwirkungen mit dem Carbonylsauerstoffatom O(1) eines benachbarten Moleküls eine zweite, ebenfalls gegabelte Wasserstoffbrücke gebildet. An dieser als „bifurcated-Akzeptor“ zu bezeichnenden Wasserstoffbrücke sind die Atome C(13)-H(13c) der N,N-Dimethylammoniummethylfunktion als auch das Kohlenstoffatom C(5) des substituierten Cp-Rings und das Wasserstoffatom H(5) beteiligt ($\text{A} \begin{matrix} \nearrow \text{H-D(2)} \\ \searrow \text{H-D(1)} \end{matrix}$).

Im Gegensatz zur oben genannten „bifurcated-Donor“-Wasserstoffbrücke liegt hier aufgrund der ähnlichen Parameter eine annähernd symmetrische „bifurcated-Akzeptor“-Wasserstoffbrücke vor. Diese ist nach Einordnung in das Streudiagramm in Abb. 79 als „moderat“ bis „schwach“ zu bezeichnen. ^{[127],[140]}

Tabelle 18 Auftretende Wasserstoffbrücken in (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO·Pic (**38**)

D-H···A	Symmetrie	d (D-H) [Å]	d (H-A) [Å]	d (D-H···A) [Å]	∠ (D-H···A) [°]	∠ (O(2)···H···O(3)) [°]
N(1)-H(1)···O(2)	1-x, 1-y, 1-z	1.05	1.68	2.66	153.6	73.2°; Σ = 353.1
N(1)-H(1)···O(3)	1-x, 1-y, 1-z	1.05	2.60	3.33	126.3°	
C(5)-H(5)···O(1)	x, -1+y, z	0.93	2.56	3.38	146.1	
C(13)-H(13C)···O(1)	x, -1+y, z	0.96	2.51	3.32	142.9	

[140] G.R.Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **24**, (1991), 290.

Auch in dieser Verbindung wird, bedingt durch die strukturelle Ähnlichkeit, eine Konformation der Cp-Ringe zwischen einer ekliptischen und einer gestaffelten beobachtet. Auffällig ist, daß die Torsionswinkel im Vergleich zu allen bisher diskutierten Strukturen deutlich größer ausfallen. Der größte Torsionswinkel besteht in diesem Fall nicht zwischen dem Methylkohlenstoffatom und den Cp-Ringen, sondern wird hier von den Atomen Si(1)-C(2)-C(7)-H(7) mit $-17.03(3)^\circ$ aufgespannt (s. Abb. 81). In Tabelle 19 ist eine Auswahl an auftretenden Bindungsabständen sowie Bindungs- und Torsionswinkel zusammengestellt.

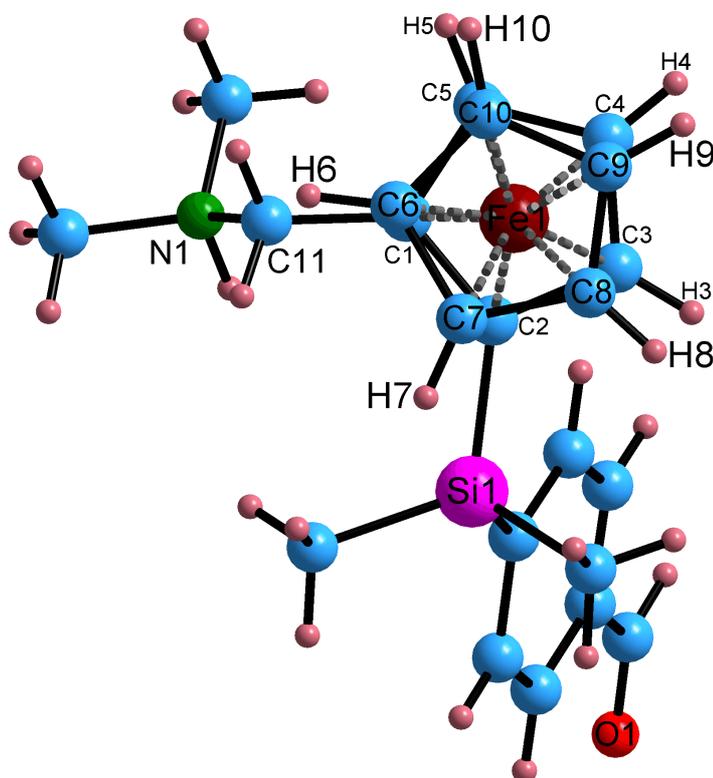


Abb. 81 Konformation der Cp-Ringe im Kation von (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO·Pic (**38**)

Im Vergleich zur Konformation der Cp-Ringe in (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**) (S.113) wird eine Verdopplung des kleinsten Torsionswinkels auf -8.8° bzw. ähnliche Werte wie in Verbindung (R,S)-FcNHSiMe₂PhCOOH⁺·H₂O·OH⁻ (**30**) (S. 100) und (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**) (S. 75) beobachtet, wobei hier der kleinste zwischen den Atomen C(11)-C(1)-C(6)-H(6) vorliegt. Die Bindungsabstände der am Eisen in einer η^5 -Koordination gebundenen Kohlenstoffatome C(1)-C(10) variieren von 2.02 - 2.05 Å. Der Doppelbindungsabstand zwischen den Atomen C(22)-O(1) beträgt 1.18 Å, was im üblichen Bereich einer Carbonyldoppelbindung liegt.

Tabelle 19 Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungs- und Torsionswinkel in (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO·Pic (**38**)

Bindungsabstände [Å]		Bindungs- und Torsionswinkel [°]	
Si(1)-C(2)	1.863	Si(1)-C(2)-Fe(1)	127.18(19)
Si(1)-C(14)	1.858	C(15)-Si(1)-C(14)	109.0(2)
Si(1)-C(15)	1.852	C(15)-Si(1)-C(2)	109.0(2)
Si(1)-C(16)	1.880	C(14)-Si(1)-C(2)	114.1(2)
O(1)-C(22)	1.177	C(15)-Si(1)-C(16)	105.3(2)
O(2)-C(23)	1.239	C(14)-Si(1)-C(16)	111.9(2)
O(3)-N(2)	1.203	C(2)-Si(1)-C(16)	107.23(17)
O(4)-N(2)	1.165	C(11)-C(1)-C(6)-H(6)	-8.82(3)
N(1)-C(11)	1.512	H(5)-C(5)-C(10)-H(10)	-10.61(4)
N(1)-C(12)	1.480	H(4)-C(4)-C(9)-H(9)	-10.45(4)
N(1)-C(13)	1.479	H(3)-C(3)-C(8)-H(8)	-11.15(4)
N(1)-H(1)	1.047	Si(1)-C(2)-C(7)-H(7)	-17.03(3)
Fe-N	4.437		

4.1.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse und Spektroskopische Charakterisierung des (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic

Das Pikrat (**36**) wurde analog nach Abb. 72 dargestellt. Auch bei diesem Derivat gelang durch isothermales Verdampfen des Lösungsmittelgemisches EtOH / MeCN die Einkristallzüchtung mit ausreichender Qualität zur Anfertigung einer Einkristallstrukturanalyse. In Abb. 82 werden die Molekülstruktur mit Atomnummerierungsschema (links) sowie die Konformation der Cp-Ringe im Kation des Pikrats (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic (**36**) (rechts) vorgestellt. In Tabelle 20 ist eine Auswahl an auftretenden Bindungsabständen sowie Bindungs- und Torsionswinkel zusammengestellt. Das Pikrat (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic (**36**) kristallisiert mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe C2/c. Das Siliciumatom ist auch hier in einer monohapto Koordination ($\eta^1\text{-}\alpha\text{-C-ML}_n$) am α -ständigen Kohlenstoffatom des substituierten Cp-Rings gebunden (s. Abb. 82).

Der Vergleich der auftretenden Si-C-Bindungslängen mit den resultierenden Werten aus der CSD-Analyse zeigt, daß die Bindungslängen Si(1)-C(15) (1.876(3) Å) sowie Si(1)-C(21) (1.870(3) Å) sehr gut mit dem Mittelwert von 1.877 Å für Si-C_{Ph}-Bindungen übereinstimmen (s. Abb. 83). Gleiches gilt für die σ -Bindungslängen des Siliciumatoms zum α -ständigen Kohlenstoffatom C(2) des substituierten Cp-Rings mit 1.867(3) Å sowie zum Methylkohlenstoffatom C(14) mit 1.857(4) Å. Die CSD-Analyse lieferte hier Mittelwerte von 1.868 Å für Si-Cp- und 1.862 Å für Si-Me-Bindungen.

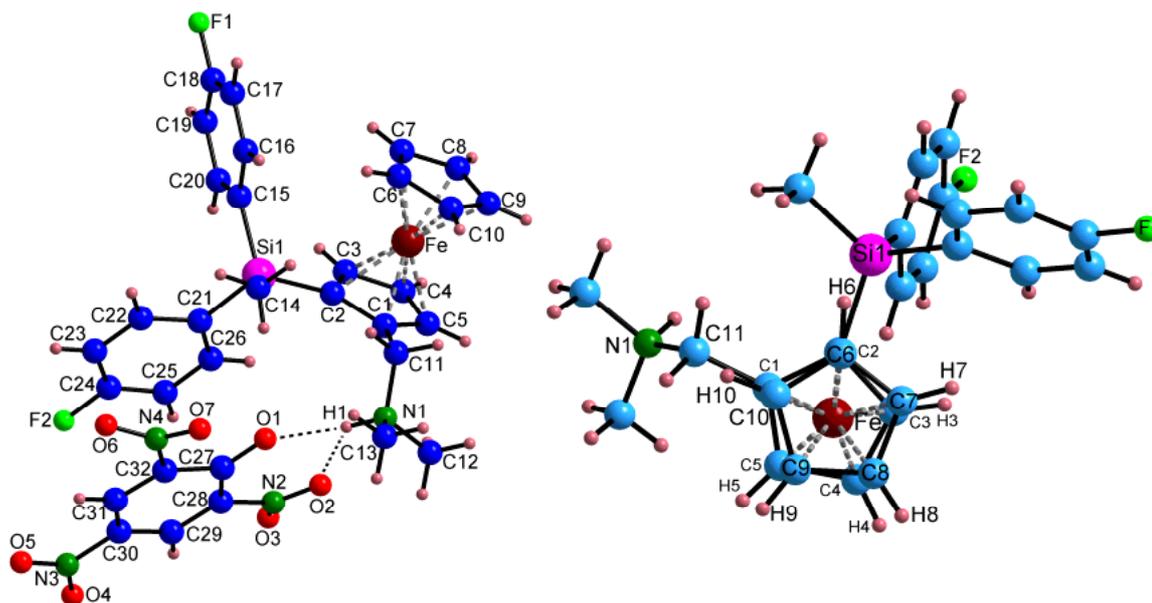


Abb. 82 Atomnummerierungsschema und Molekülstruktur mit Wasserstoffbrücken (links) sowie Konformation der Cp-Ringe im Kation des Pikrats (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic (**36**)^[141] (rechts)

Die größte Abweichung von der ekliptischen Konformation tritt zwischen den Atomen Si(1)-C(2)-C(6)-H(6) mit -14.4 \AA auf ähnlich wie im Pikrat FcNSiMe₂PhCHO·Pic (**38**) (s. S.124). Der Winkel zwischen den zwei Centroiden der Cp-Ringe und dem Eisenatom wird mit 178.5° beobachtet. Wie aus Abb. 82 (links) hervorgeht, wird auch hier eine „bifurcated-Donor“-Wasserstoffbrücke zwischen den Atomen N(1)-H(1) $\begin{matrix} \nearrow O(1) \\ \searrow O(2) \end{matrix}$ vorgefunden.

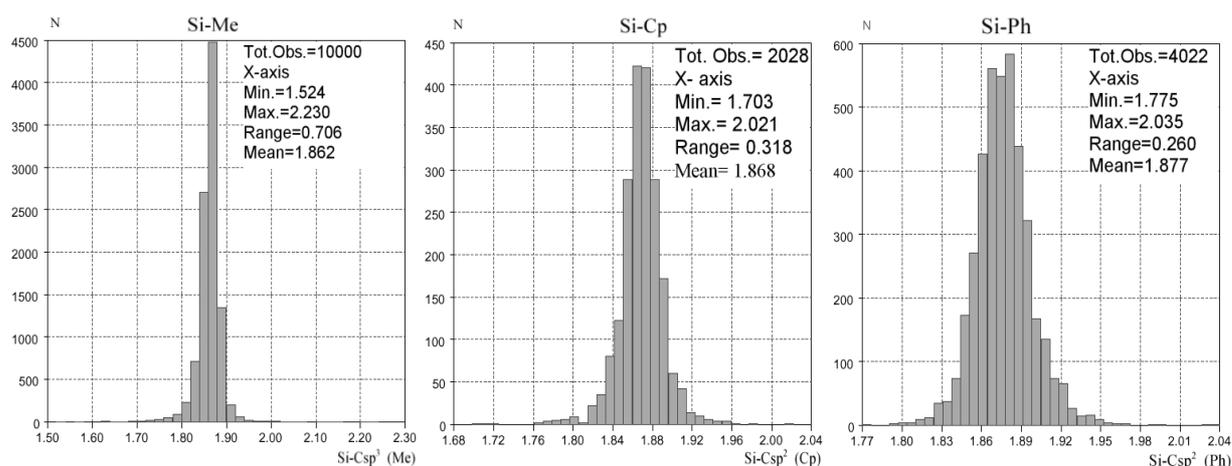


Abb. 83 Häufigkeitsverteilung der Si-Me-, Si-Cp- und Si-Ph-Bindungslängen aus der CSD-Analyse

[141] gemessen, gelöst und verfeinert von Dr. U.Böhme, TUBAF, Arbeitsgruppe Prof. Roewer.

Dabei wird ein Winkel von 158° zwischen den Atomen N(1)-H(1)···O(1) und 126° für die Atome N(1)-H(1)···O(2) beobachtet. Die H···A-Abstände unterscheiden sich um 0.36 \AA , so daß es sich auch um eine asymmetrische Wasserstoffbrücke handelt. In Tabelle 20 sind die Parameter der auftretenden Wasserstoffbrücken sowie die C-H- π -Wechselwirkungen in (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic (**36**) zusammengefaßt. Auch in diesem Pikrat werden zu weiteren Molekülen intermolekulare Wechselwirkungen beobachtet.

Tabelle 20 Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungs- und Torsionswinkel sowie auftretende Wasserstoffbrücken und C-H··· π -Wechselwirkungen in (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic (**36**)

Bindungsabstände [Å]		Bindungs- und Torsionswinkel [°]	
Si(1)-C(2)	1.867(3)	C(2)-Si(1)-C(15)	108.8(2)
Si(1)-C(14)	1.857(4)	C(2)-Si(1)-C(21)	107.6(2)
Si(1)-C(15)	1.876(3)	C(14)-Si(1)-C(2)	114.0(2)
Si(1)-C(21)	1.870(3)	C(14)-Si(1)-C(21)	109.9(2)
C(18)-F(1)	1.360(4)	C(14)-Si(1)-C(15)	110.5(2)
C(24)-F(2)	1.373(4)	C(21)-Si(1)-C(15)	105.6(2)
O(1)-C(27)	1.230(4)	O(1)-H(1)-N(1)	158(4)
N(2)-C(28)	1.446(5)	O(2)-H(1)-N(1)	126(3)
N(1)-H(1)	0.932(41)	C(11)-C(1)-C(10)-H(10)	-5.03(33)
O(1)···H(1)	1.831(44)	H(5)-C(5)-C(9)-H(9)	-7.06(37)
N(1)···O(1)	2.719(5)	H(4)-C(4)-C(8)-H(8)	-7.30(37)
N(1)···O(2)	3.083(12)	H(3)-C(3)-C(7)-H(7)	-7.93(39)
		Si(1)-C(2)-C(6)-H(6)	-14.38(32)

D-H···A	Symmetrie	d (D-H) [Å]	d (H···A) [Å]	d (D-H···A) [Å]	\angle (D-H···A) [°]	\angle (O(1)···H···O(2)) [°]
N(1)-H(1)···O(1)	Pikrat A	0.93(4)	1.83(4)	2.719(5)	158(4)	74.7(14) ^c ; Σ 359(5)
N(1)-H(1)···O(2)	Pikrat A	0.93(4)	2.44(4)	3.083(6)	126(3) ^c	
C(10)-(10)···O(7)	Pikrat B $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$	0.9278	2.5559	3.436(7)	158.58	
C(13)-H(13C)···O(3)	Pikrat C $-x, y, \frac{1}{2}-z$	0.9611	2.4799	3.432(6)	170.62	
C-H··· π		d (C-H) [Å]	d (H··· π) [Å]	d (C··· π) [Å]	\angle (C-H··· π) [°]	
C(4)-H(4)···Cg(4) ^{a)}	$-x, 2-y, -z$	0.929	3.095	3.829	137.22	
C(7)-H(7)···Cg(3) ^{b)}	x, y, z	0.930	3.310	3.942	127.15	
C(17)-H(17)···Cg(3)	$\frac{1}{2}-x, \frac{3}{2}-y, -z$	0.930	3.339	3.463	89.79	

a) Cg(4) ist der Centroid der Atome C(21)-C(26)

b) Cg(3) ist der Centroid der Atome C(15)-C(20)

Die intermolekularen C-H \cdots π -Wechselwirkungen sind sowohl vom Bindungsabstand als auch vom auftretenden Winkel deutlich schwächer als beispielsweise im Pikrat (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (37). So beträgt der H \cdots π -Abstand im Pikrat (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic (36) 3.1 Å bei einem eingeschlossenen Winkel von nur 137.22°. Auch fungiert hier das Kohlenstoffatom C(4) mit dem Wasserstoffatom H(4) des substituierten Cp-Rings als Wasserstoffbrücken-Donor D-H (D-H \cdots A) und der 4-Fluorophenyl-substituierte Aromat als Wasserstoffbrücken-Akzeptor A (D-H \cdots A).

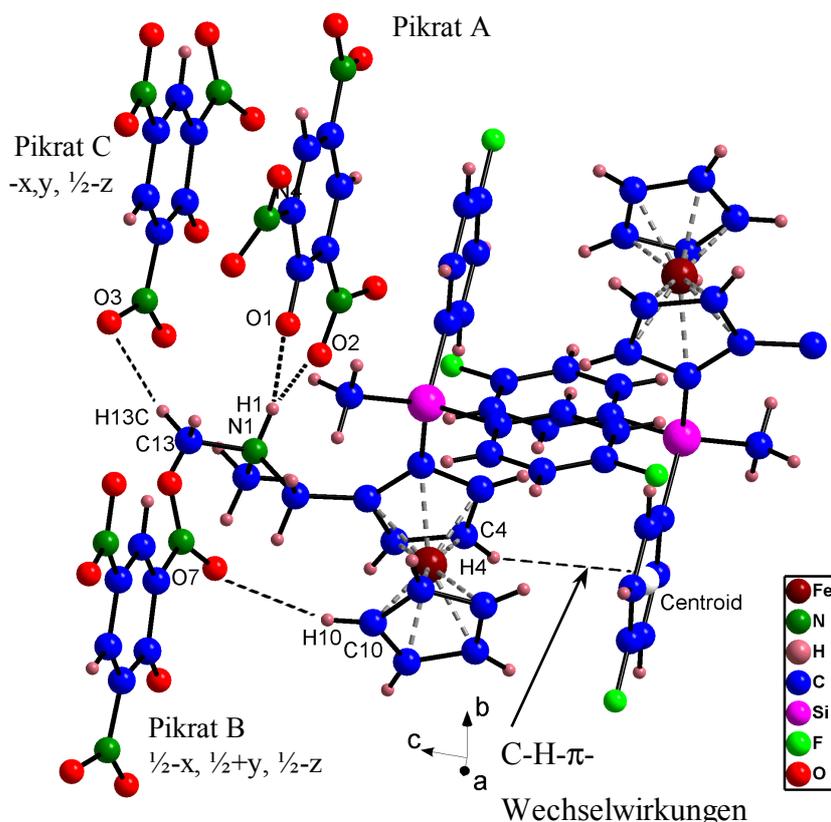


Abb. 84 Wasserstoffbrücken sowie intermolekulare C-H \cdots π -Wechselwirkungen in (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic (36)

Spektroskopische Charakterisierung

In Abb. 85 ist das ¹H-NMR-Spektrum des Pikrats (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic bei 25 °C in CDCl₃ abgebildet. Dabei ist zu bemerken, daß hier die Methylenprotonen durch die planare Chiralität der Verbindung zu einem Dublett aufgespalten werden. Die geminale ¹J(¹H,¹H)-Kopplungskonstante dieses AB-Spinsystems wird mit ca. 12 Hz beobachtet. Bedingt durch die Quarternierung am benachbarten Stickstoffatom der N,N-Dimethylaminomethylfunktion wird dieses Dublett abermals durch eine vicinale Kopplung ³J(¹H,¹H) mit diesem Proton

(H-NMe₂⁺) zu einem doppelten Dublett aufgespalten, wobei hier Kopplungskonstanten im Bereich von 4 - 8 Hz beobachtet werden (s. Abb. 85).

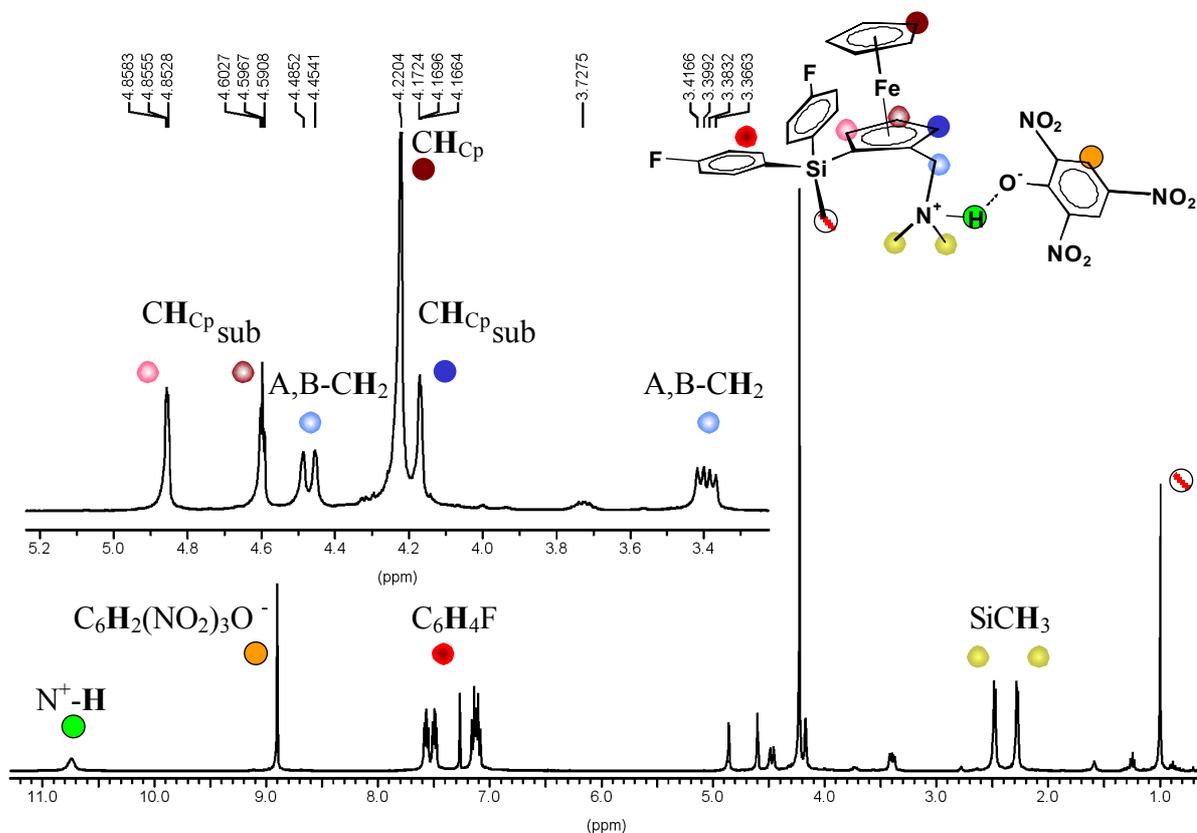


Abb. 85 Exemplarisches Beispiel der vicinalen und geminalen $^nJ(^1\text{H}, ^1\text{H})$ -Kopplung im ^1H -NMR-Spektrum des (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic (**36**) bei 25 °C in CDCl₃ (400 MHz)

Diese Aufspaltung tritt nicht nur bei diesem Pikrat auf, sondern wird auch bei weiteren synthetisierten wie z.B. in (R,S)-FcNSiMe₂PhF·Pic (**35**), (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic (**36**) und (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO·Pic (**38**) im Spektrum beobachtet. Weiterhin ist die vicinale Kopplung auch nicht auf die Pikrate begrenzt, sondern wird auch bei den Hydrochloriden (R,S)-FcNSiMe₂PhF·HCl (**31**) und (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**) gefunden.

4.1.4 Einkristallröntgenstrukturanalyse des (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O

Neben den Pikraten wurden die Hydrochloride nach Abb. 72 (S.112) synthetisiert. Diese sind, bedingt durch das kleine Anion im Verhältnis zum großen Kation, schlechter zu kristallisieren und werden sehr oft als mikrokristalline Pulver erhalten. Weiterhin sind diese Hydrochloride zum Teil unbeständig und müssen anaerob gehandhabt werden. Eine Ausnahme stellt hier das Hydrochlorid (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O (**33**) dar, welches durch die Umsetzung von (R,S)-FcNSiMe₂PhBr (**37**) mit Salzsäure synthetisiert wurde. Einkristalle der Verbindung

konnten aus dem Lösungsmittelgemisch Toluol / Wasser gewonnen und durch eine RKSA charakterisiert werden. Die Analyse zeigte, daß formal ein Wassermolekül auf zwei Formeleinheiten (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl mit in die Struktur eingebaut ist und die Verbindung mit vier Formeleinheiten innerhalb der Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe P2/c auskristallisiert. Die Molekülstruktur mit Atomnummerierungsschema (links) sowie die Konformation der Cp-Ringe im Kation (rechts) ist in Abb. 86 verdeutlicht. Eine Auswahl der Bindungsparameter ist in Tabelle 21 abgebildet.

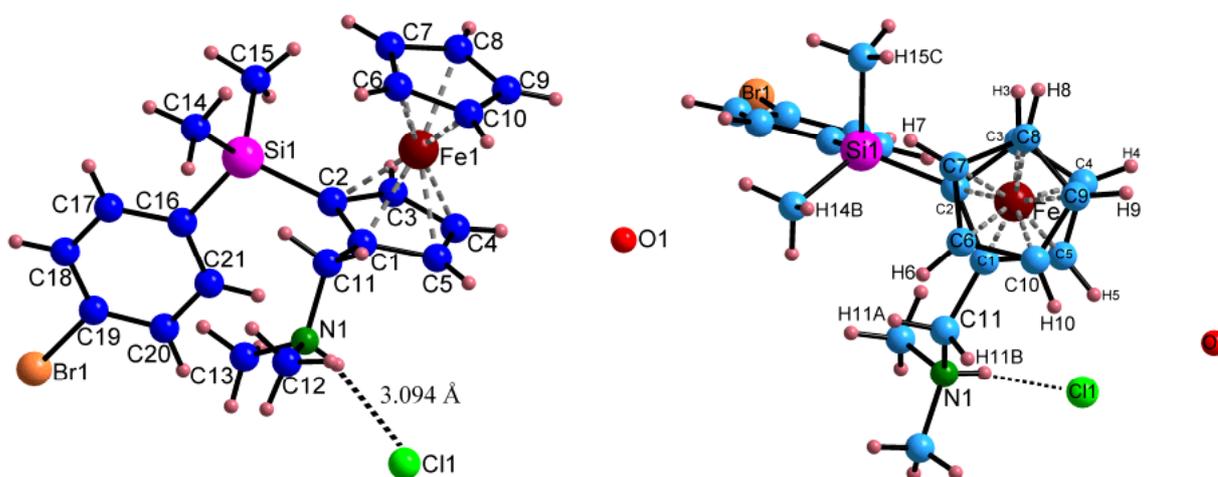


Abb. 86 Atomnummerierungsschema und Molekülstruktur mit Wasserstoffbrücken (links) sowie Konformation der Cp-Ringe im Kation des Pikrats (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O (**33**)^[142] (rechts)

Das Anion ist durch eine starke Wasserstoffbrücke zum quarternierten Stickstoffatom gebunden. Der H(1)-Cl(1)-Bindungsabstand beträgt 2.33 Å, der direkte Abstand N(1)-Cl(1) 3.09 Å und der Winkel zwischen diesen Atomen beträgt 161 °. Das Wassermolekül ist im Kristall von vier Formeleinheiten umgeben und wird zusätzlich durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken (C-H...O) zum Methylkohlenstoffatom C(12) der N,N-Dimethylammoniummethylfunktion stabilisiert (s. Abb. 87). Ein Wert von 3.29 Å wird für den Cl(1)...O(1)-Abstand zu einem benachbarten Chloridion (1-x, -y, 1-z) vorgefunden. Der Bindungsabstand H(12C)...O(1) beträgt 2.48 Å, der direkte C-H(12C)...O(1) Abstand 3.35 Å und der eingeschlossene Winkel C-H(12C)...O(1) 151 °. Die Einordnung im Streudiagramm (s. Abb. 79, S.121) zeigt, daß sowohl der Abstand deutlich kleiner als der der van der Waals-Radien als auch die Richtungspräferenz deutlich ausgeprägt ist und somit hier eine „moderat starke“^[127] Wasserstoffbrücke vorliegt.

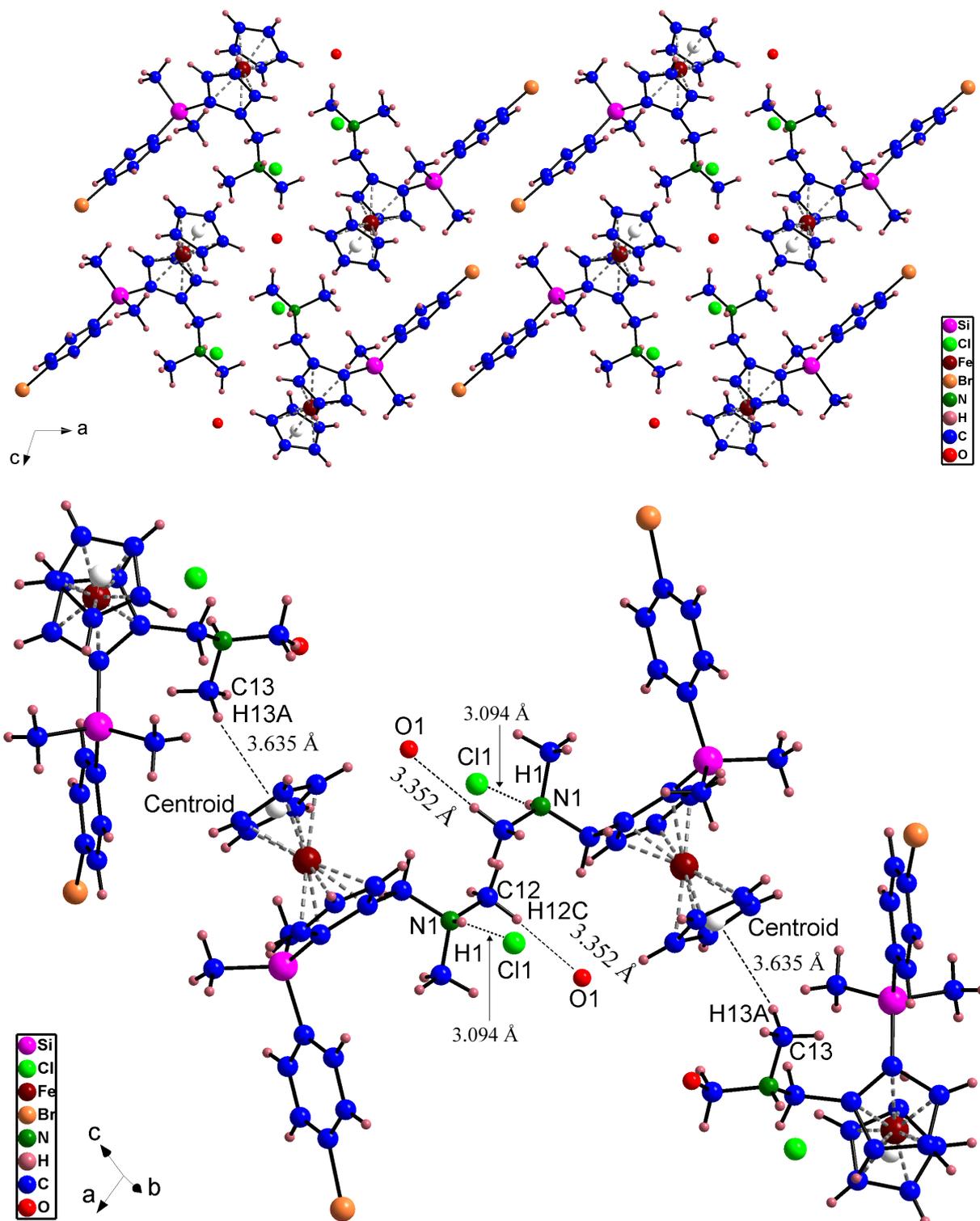


Abb. 87 Packungsdiagramm mit Blickrichtung entlang der b-Achse (oben); Ausschnitt aus der Elementarzelle mit bestehenden Wasserstoffbrücken sowie C-H... π -Wechselwirkungen (unten) im Kristall des (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O (**33**)

[142] gemessen, gelöst und verfeinert von Dr. U.Böhme, TUBAF, Arbeitsgruppe Prof. Roewer.

Tabelle 21 Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungs- und Torsionswinkel sowie auftretende Wasserstoffbrücken und C-H... π -Wechselwirkungen in (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O (**33**)

Bindungsabstände [Å]		Bindungs- und Torsionswinkel [°]	
Si(1)-C(2)	1.856(6)	C(2)-Si(1)-C(14)	113.9(3)
Si(1)-C(14)	1.868(8)	C(2)-Si(1)-C(15)	109.3(4)
Si(1)-C(15)	1.864(7)	C(2)-Si(1)-C(16)	108.7(3)
Si(1)-C(16)	1.889(7)	C(14)-Si(1)-C(16)	109.5(3)
Br(1)-C(19)	1.890(8)	C(15)-Si(1)-C(14)	109.8(4)
Fe(1)-C(3)	2.021(7)	C(15)-Si(1)-C(16)	105.2(3)
Fe(1)-C(4)	2.057(7)	Si(1)-C(2)-C(7)-H(7)	-9.31(1)
Fe-N	4.401(21)	H(3)-C(3)-C(8)-H(8)	-15.33(1)
H(13B)...Cl(1)	3.355(6)	H(4)-C(4)-C(9)-H(9)	-16.07(1)
H(12C)...Cl(1)	3.630(4)	H(5)-C(5)-C(10)-H(10)	-17.10(1)
		C(11)-C(1)-C(6)-H(6)	-20.63(1)

D-H...A	Symmetrie	d (D-H) [Å]	d (H...A) [Å]	d (D-H...A) [Å]	\angle (D-H...A) [°]
N(1)-H(1)...Cl(1)	Formeleinheit	0.79(6)	2.33(6)	3.094(6)	161(5)
C(12)-H(12C)...O(1)	1-x, -y, 1-z	0.9589	2.4804	3.352(11)	151.00
Cl(1)...O(1)	1-x, -y, 1-z			3.293(10)	
C-H... π		d (C-H) [Å]	d (H... π) [Å]	d (C... π) [Å]	\angle (C-H... π) [°]
C(13)-H(13A)...Cg(2) ^{a)}	x, 1-y, 1/2 + z	0.960	2.815	3.635	143.98

a) Cg(2) ist der Centroid der Atome C(6)-C(10)

Wie aus Abb. 86 (rechts) sowie Tabelle 21 hervorgeht, wird auch hier eine ausgeprägte Torsion der Cp-Ringe festgestellt. Der größte Wert mit -20.63° wird zwischen den Atomen C(11)-C(1)-C(6)-H(6) beobachtet. Durch diese Torsion werden die repulsiven Wechselwirkungen der Wasserstoffatome am unsubstituierten Cp-Ring mit den Liganden am substituierten Cp-Ring minimiert. Somit befindet sich das Wasserstoffatom H(6) des unsubstituierten Cp-Rings fast genau im selben Abstand zu den Wasserstoffatomen H(11A) mit 2.99 \AA und H(11B) mit 2.97 \AA des Methylenkohlenstoffatoms C(11). Gleiches wird bei dem Wasserstoffatom H(7) beobachtet, welches sich zwischen den zwei Methylgruppen des Siliciumatoms befindet. Hier betragen die Abstände zu den Wasserstoffatomen H(15C) 2.42 \AA bzw. 2.71 \AA zu H(14B).

4.1.5 Einkristallröntgenstrukturanalyse des (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl

Das Hydrochlorid FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**) konnte durch die Umsetzung von (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂ (**18**) mit Chlorwasserstoffgas nach Abb. 72 (S.112) als hellgelbes feuchtigkeitsempfindliches mikrokristallines Pulver synthetisiert werden. Die Einkristallzüchtung bereitete auch hier erhebliche Schwierigkeiten, was sich auch im schlechten R-Wert von 12.7 % der RKSA äußert. Die Molekülstruktur mit Atomnummerierungsschema der Verbindung (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**) ist in Abb. 88 verdeutlicht. In der Elementarzelle sind vier Formeleinheiten enthalten, wobei die Verbindung in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c auskristallisiert. Eine Auswahl der Bindungsparameter ist in Tabelle 22 zusammengefasst.

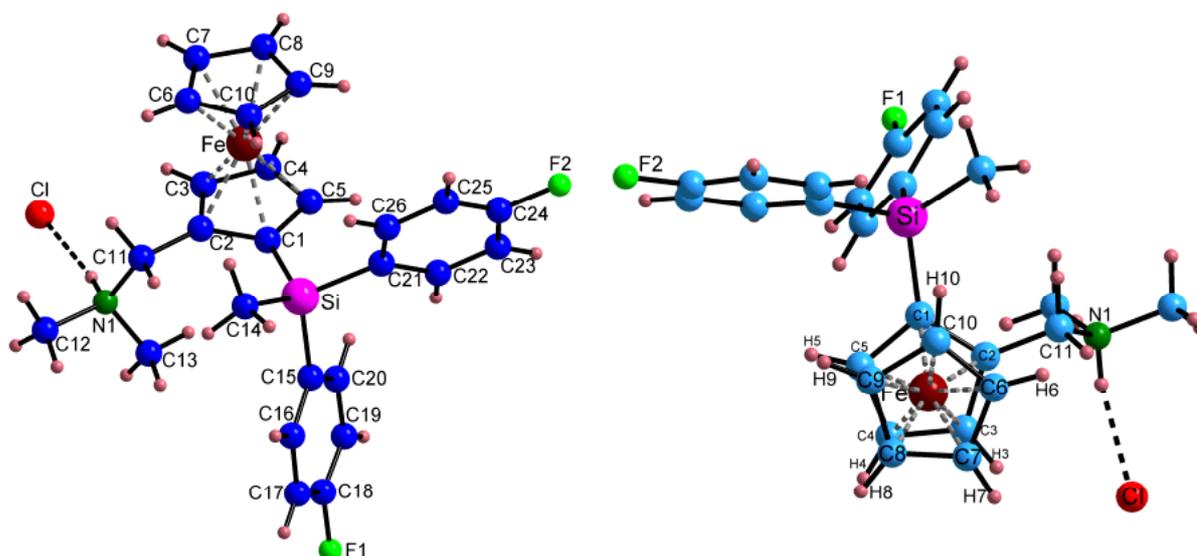


Abb. 88 Atomnummerierungsschema und Molekülstruktur mit Wasserstoffbrücke (links) sowie Konformation der Cp-Ringe in (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**)^[143] (rechts)

Die Bindungslänge der Wasserstoffbrücke N(1)-H(1)-Cl(1) ist mit 3.1 Å identisch zu der im Hydrochlorid (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O (**33**). Dabei wird bei dieser Verbindung ein Winkel von 168.7° zwischen den beteiligten Atomen beobachtet. Die N(1)-Cl(1)-Bindungslänge beträgt 2.19 Å und ist vergleichbar mit jener im Hydrochlorid des FcN (2.18 Å).^[144] Im Kristall wird simultan eine Wasserstoffbrücke vom Chloridanion zum Methylenkohlenstoffatom C(11) eines benachbarten Moleküls aufgebaut. Hierdurch werden im Kristall zwei Moleküle durch eine 10-gliedrige-Ringstruktur „dimerisiert“ und insgesamt durch vier Wasserstoffbrücken verbunden, wobei jeweils zwei gleich sind (s. Abb. 89, unten).

^[143] gemessen, gelöst und verfeinert von Dr. U.Böhme, TUBAF, Arbeitsgruppe Prof. Roewer.

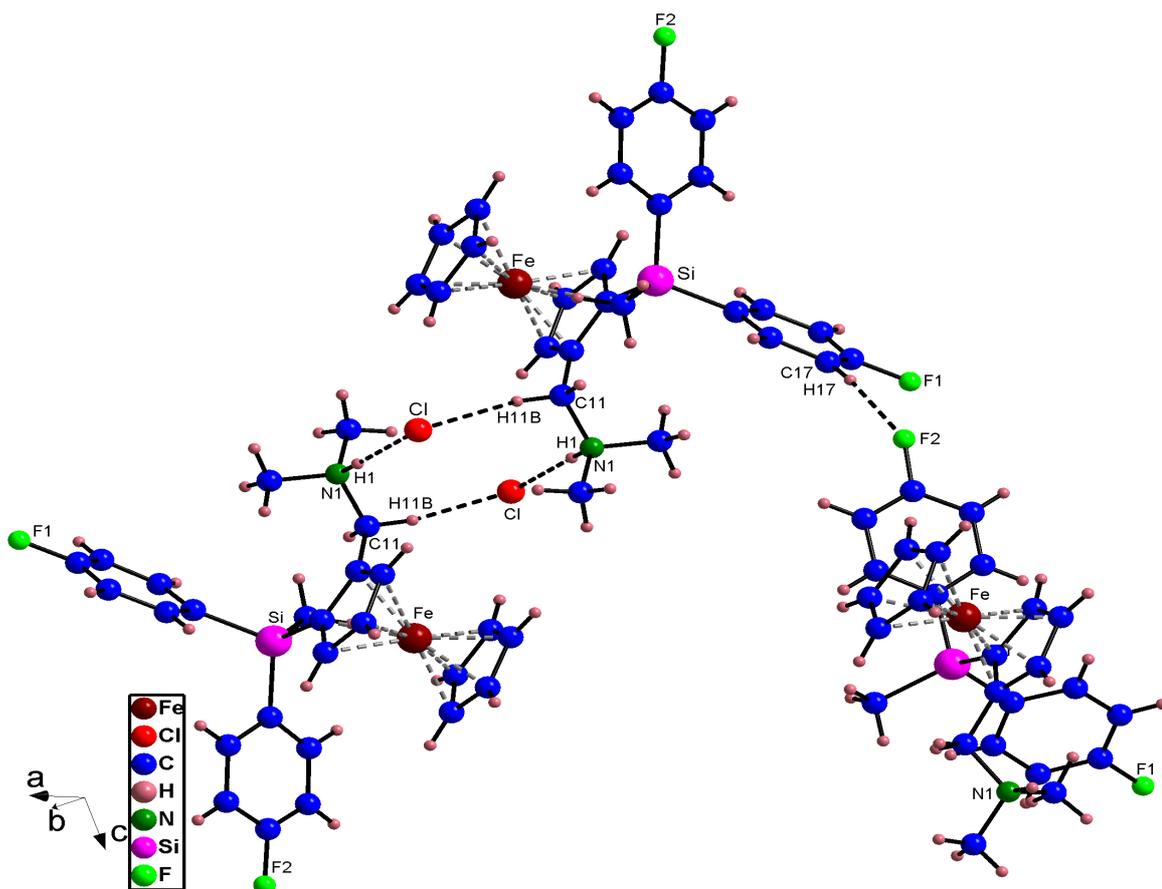
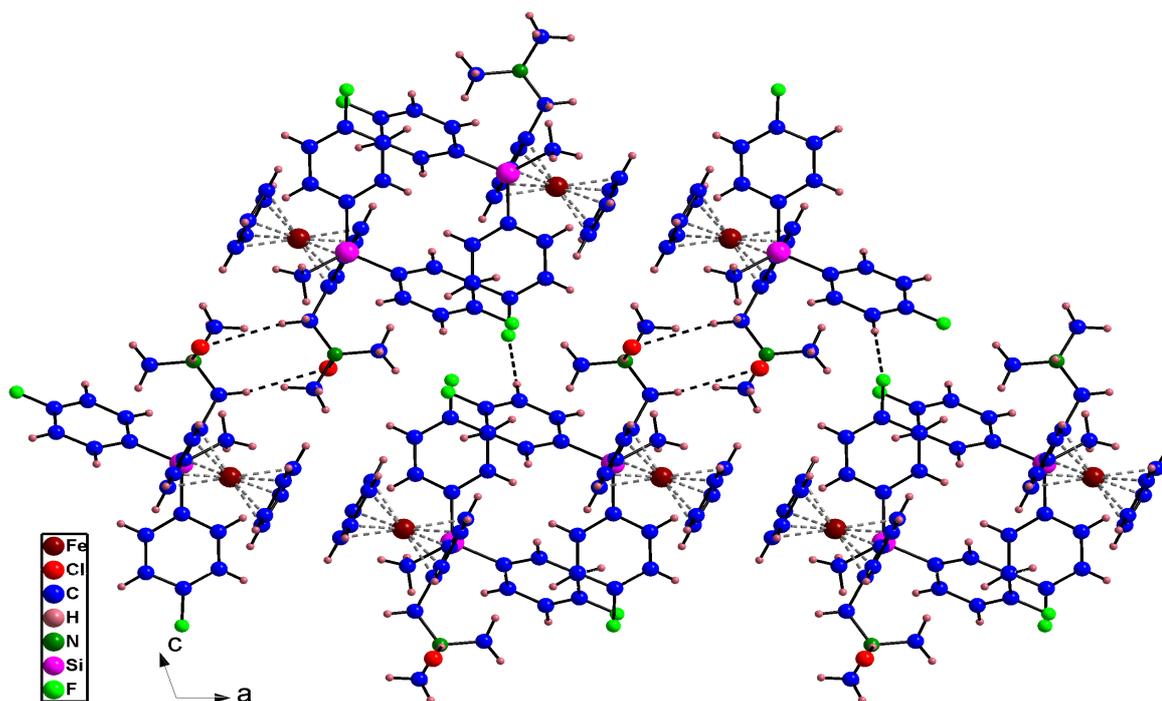


Abb. 89 Packungsdiagramm mit Blickrichtung entlang der b-Achse (oben); sowie auftretende Wasserstoffbrücken im Kristall des (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**) (unten).

[144] R.F.Winter, G.Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **570**, (1998), 201.

Die zweite Wasserstoffbrücke, welche an dieser „Dimerisierung“ beteiligt ist, schließt einen Winkel von 148.6° zwischen den Atomen C(11)-H(11B)···Cl(1) ein. Der Abstand zwischen dem Wasserstoffatom H(11B) und dem Anion beträgt 2.75 \AA und ist somit kleiner als die Summe der van der Waals-Radien ($\Sigma r_{\text{vdW,H,Cl}} = 2.9 - 3.35 \text{ \AA}$).^[114] In dem sich durch Aggregation ausbildenden Ring sind die zwei beteiligten Stickstoffatome N(1) 5.39 \AA , die Chloridionen 5.19 \AA und die zwei Methylenkohlenstoffatome C(11) 5.3 \AA entfernt. Der direkte Abstand (D···A) zwischen den Atomen C(11)···Cl(1) wird mit 3.62 \AA festgestellt. Vergleichbare Werte wurden für andere Salze des FcN wie z.B. $[\text{FcNH}]_2^+ \text{ZnCl}_4^{2-}$ mit 3.56 \AA (CH···Cl) bzw. 3.954 \AA (CH···I) im $\text{FcNMe}_3^+ \text{I}^-$ beobachtet.^{[145],[146],[144]}

Zusätzlich tritt noch eine intermolekulare Wasserstoffbrücke D-H···A zwischen den Atomen C(17)-H(17) und dem Fluoratom F(2) eines benachbarten Moleküls auf. Auch hier ist die Abweichung von der Summe der van der Waals-Radien mit 2.36 \AA groß ($\Sigma r_{\text{vdW,H,F}} = 2.7 - 3.05 \text{ \AA}$)^[114], was auch auf den Winkel von 170.6° zutrifft. Auftretende C-H··· π -Wechselwirkungen sind als schwach einzuschätzen und werden aus diesem Grund nicht eingehender diskutiert. Die Parameter der Wasserstoffbrücken sowie der C-H··· π -Wechselwirkungen sind in Tabelle 23 zusammengestellt.

Tabelle 22 Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungs- und Torsionswinkel in (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**)

Bindungsabstände [\AA]		Bindungs- und Torsionswinkel [$^\circ$]	
Si(1)-C(1)	1.878(11)	C(21)-Si(1)-C(1)	107.7(4)
Si(1)-C(14)	1.892(11)	C(21)-Si-C(15)	111.5(4)
Si(1)-C(15)	1.884(10)	C(1)-Si-C(15)	103.5(4)
Si(1)-C(21)	1.870(10)	C(21)-Si-C(14)	108.7(5)
C(18)-F(1)	1.372(12)	C(1)-Si-C(14)	114.5(6)
C(24)-F(2)	1.376(13)	C(15)-Si-C(14)	110.9(5)
Fe(1)-C(8)	2.023(11)	C(19)-C(18)-F(1)	119.7(13)
Fe(1)-C(10)	2.048(13)	C(11)-C(2)-C(6)-H(6)	6.07(1)
Fe(1)-Cg(1) ^{a)}	1.640(11)	H(3)-C(3)-C(7)-H(7)	6.52(1)
Fe(1)-Cg(2) ^{a)}	1.649(11)	H(4)-C(4)-C(8)-H(8)	7.38(1)
Fe-N	4.401(3)	H(5)-C(5)-C(9)-H(9)	7.76(1)
		Si(1)-C(1)-C(10)-H(10)	11.14(1)

a) Cg = Centroid der Atome: Cg(1) = C(1)-C(5); Cg(2) = C(6)-C(10); Cg(3) = C(15)-C(20)

^[145] C.S.Gibbons, J.Trotter, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971), 2659.

^[146] G. Ferguson, J.Gallagher, C.Glidewell, C.M.Zakaria, *Acta Cryst. C* **45**, (1989), 333.

Tabelle 23 Auftretende Wasserstoffbrücken und C-H \cdots π -Wechselwirkungen in (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**)

D-H \cdots A	Symmetrie	d (D-H) [Å]	d (H \cdots A) [Å]	d (D-H \cdots A) [Å]	\sphericalangle (D-H \cdots A) [°]
N(1)-H(1) \cdots Cl(1)	Formeleinheit	0.91	2.195	3.093	168.69
C(11)-H(11B) \cdots Cl(1)	-1+x, y, z	0.97	2.755	3.619	148.65
C(17)-H(17) \cdots F(2)	x, 3/2-y, -1/2+z	0.93	2.362	3.283	170.56
C-H \cdots π		d (C-H) [Å]	d (H \cdots π) [Å]	d (C \cdots π) [Å]	\sphericalangle (C-H \cdots π) [°]
C(5)-H(5) \cdots Cg(3) ^{a)}	1-x, -1/2+y, 1/2-z	0.93	3.176	3.962	143.43
C(19)-H(19) \cdots Cg(4) ^{a)}	1-x, -1/2+y, 1/2-z	0.93	3.210	3.894	132.01
C(13)-H(13C) \cdots Cg(3) ^{a)}	Formeleinheit	0.96	3.375	3.952	120.62

a) Cg = Centroid der Atome: Cg(1) = C(1)-C(5); Cg(2) = C(6)-C(10); Cg(3) = C(15)-C(20)

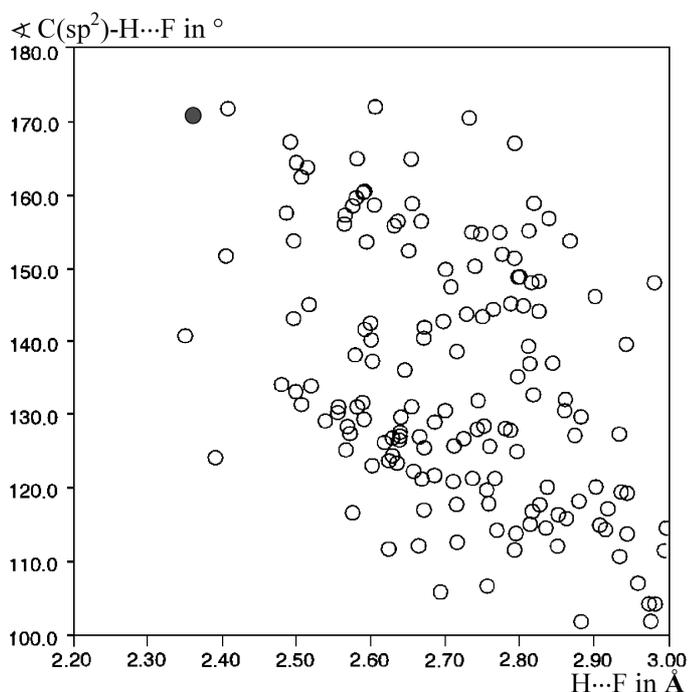


Abb. 90 Scatterplot von C(sp²)-H \cdots F-Winkeln gegen H \cdots F-Abstände in Fluorobenzenen nach Thalladi et al.^{[147], [148]} sowie mit schwarz (●) eingezeichnete Werte für vorgefundene intermolekulare Wechselwirkungen in der Molekülstruktur von (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**)

Der Vergleich mit anderen intermolekularen Wasserstoffbrücken (z.B. Fluorobenzenen)^[147] zeigt, daß es sich bei der vorgefundenen um eine starke Wasserstoffbrücke handelt. Auch zu strukturell ähnlicheren Verbindungen wie z.B. FcNHMe⁺T⁻(C₆F₄)-FcNMeH⁺T⁻^[17] mit Ab-

[147] V.R.Thalladi, H.-C.Weiss, D.Bläser, R.Boese, A.Nangia, G.R.Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, (1998), 8702.

[148] J.A.K.Howard, V.J.Hoy, D.O'Hagan, G.T.Smith, *Tetrahedron* **52**, (1996), 12613.

ständen von 2.89 Å und einem Winkel von 148.5 °, FcN-C₆F₅^[17] mit 2.58 Å und 149.5 ° wird ein deutlich kleinerer H...F-Abstand sowie C(sp²)-H...F-Winkel in (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**) beobachtet.

Grundsätzlich ist ein Trend zu einem leicht verkürztem Bindungsabstand des substituierten Cp-Rings (Fe(1)-Cg(1) = 1.640 Å) zum Eisenatom gegenüber dem für den unsubstituierten Cp-Ring (Fe(1)-Cg(2) = 1.649 Å) festzustellen. Dieser Unterschied fällt bei den Hydrochloriden geringer aus als bei allen anderen hier diskutierten Strukturen. Die Cp-Fe-Abstände Fe(1)-Cg(2) für den unsubstituierten Cp-Ring variieren bei allen anderen Strukturen im Bereich von 1.649 - 1.656 Å und für die substituierten Cp-Ringe werden Fe(1)-Cg(1)-Werte zwischen 1.632 - 1.42 Å vorgefunden.

4.2 Racematspaltung durch Diastereomerensalzbildung

Bedingt durch die Umsetzung der Chlorsilane mit dem Racemat FcNLi werden bei allen hier synthetisierten Verbindungen immer Racemate gebildet. Alle so charakterisierten Verbindungen kristallisieren mit beiden Enantiomeren in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe. Somit fehlt die prinzipielle Voraussetzung für das Auftreten von NLO-Aktivität. Durch die Umsetzung mit chiralen Säuren wie Weinsäure, Dibenzoylweinsäure, Camphersäure, Campher-10-sulfonsäure oder auch 3-Bromcampher-10-sulfonsäure kommt es zu einer Diastereomerensalzbildung. Diese so darstellbaren Diastereomeren besitzen im Gegensatz zu den Enantiomeren unterschiedliche physikalische Eigenschaften und können durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden. Nach dieser Enantiomerentrennung liegen Verbindungen vor, die in nichtpunktsymmetrischen Raumgruppen kristallisieren und somit grundsätzlich die Voraussetzung für eine SHG-Aktivität besitzen. Die Wahrscheinlichkeit einer Kristallisation der polaren „NLO-Verbindung“ mit einer parallelen Anordnung der β_z-Achsen liegt bei nur ca. 25 % für solche nichtpunktsymmetrischen Raumgruppen und bei < 5 % für eine nahezu parallele Packung.^[109]

Aus dieser Motivation heraus wurde exemplarisch das sehr gut kristallisierende (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**) ausgewählt und mit L-Weinsäure in Methanol zum Diastereomerensalz (R,S)-FcNSi(PhF)₃·(L)-Tartrat (**45**) umgesetzt (s. Abb. 91). Dies gelingt auch, wie anhand der in Abb. 92 (oben) zu sehenden ¹³C-NMR-Signale zu erkennen ist. Die Hochfeldverschiebung des ¹³C-NMR-Signals für das quartäre Kohlenstoffatom des substituierten Cp-Rings, welches am Methylenkohlenstoffatom gebunden ist, indiziert sehr deutlich die stattgefundenene Salzbil-

dung. Dabei verschiebt sich das Signal von 90.9 ppm zu 81.5 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum. Auch die anderen Signale des substituierten Cp-Rings werden im Vergleich zum Edukt (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**) (s. S.79) unterschiedlich hochfeldverschoben.

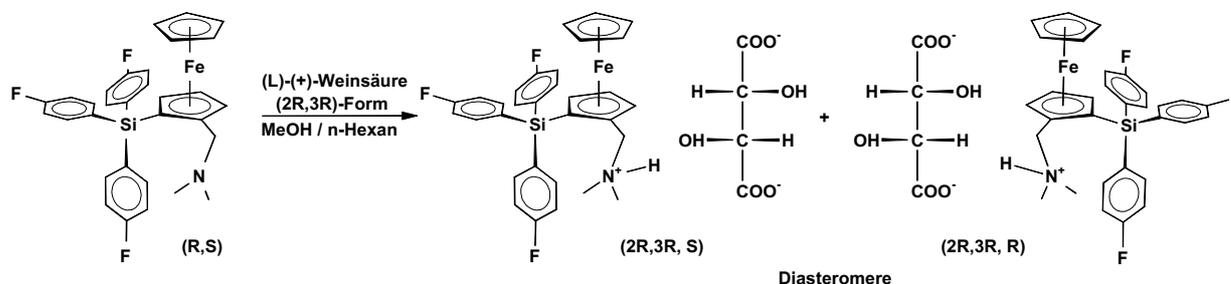


Abb. 91 Synthese der Diastereomerensalze des (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**) mit L-Weinsäure

Auffällig ist das Auftreten von zwei getrennten Signalen für das quartäre α -Kohlenstoffatom des substituierten Cp-Rings, welches an das Siliciumatom gebunden ist, mit 65.98 ppm und 65.95 ppm. Die Anwesenheit von unumgesetztem Edukt (**19**) kann ausgeschlossen werden, da im ^{29}Si -NMR-Spektrum nur ein Signal bei -15.28 ppm beobachtet wird. Somit werden diese getrennten Signale sehr wahrscheinlich durch die zwei unterschiedlichen Diastereomeren verursacht.

Weiterhin zeichnen sich die Signale bei 176.3 ppm, 72.6 ppm und 41.8 ppm im Vergleich zu allen anderen Signalen durch eine deutliche Linienverbreiterung aus. Hierfür können bei Raumtemperatur in Lösung stattfindende Austauschprozesse verantwortlich sein. Bedingt durch die Salzbildung werden für die Kohlenstoffatome der N,N-Dimethylammoniummethylfunktion zwei Resonanzen erwartet, da die Inversion am Stickstoffatom durch die Protonierung verlangsamt wird. Das breite „unaufgelöste“ Signal bei 41.8 ppm deutet auf einen schnellen „Protonenaustausch“ in bezug auf die NMR-Zeitskala hin, so daß nur ein gemittelt Signal bei Raumtemperatur beobachtet werden kann. Auch beim Tartrat (**45**) werden heteronukleare skalare $^n\text{J}(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F})$ -Spin-Spin-Kopplungen beobachtet. Diese liegen mit 251.3 Hz, 19.9 Hz, 7.4 Hz und 3.2 Hz (^1J - ^4J) im ähnlichen Bereich wie bei den Verbindungen (**17**) - (**19**). Zusätzlich zu diesem Spektrum, was mit einer erhöhten Meßzeit (NS = 1000, D1 = 15 s) aufgenommen wurde, ist in Abb. 92 (unten) ein APT- ^{13}C -NMR-Spektrum der identischen Probe abgebildet. Hierbei besitzen die CH- und CH₃-Kohlenstoffatome negative Signalintensitäten. Die beobachteten Signalintensitäten stimmen mit dem gemachten Strukturvorschlag überein. Auch die noch im Spektrum vorhandenen Lösungsmittel MeOH und n-Hexan können eindeutig zugeordnet werden.

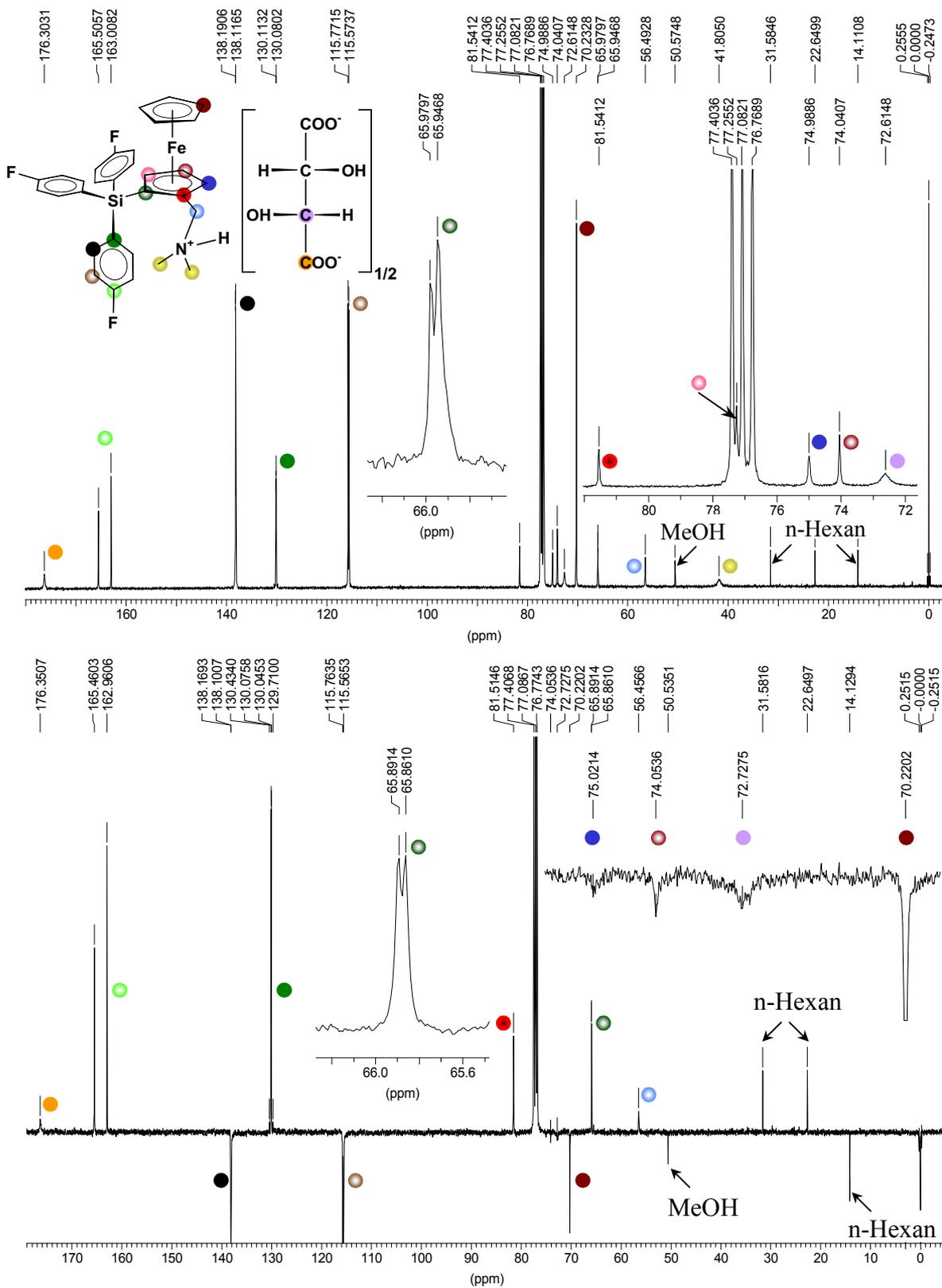


Abb. 92 ^{13}C -NMR-Spektrum (oben, NS=1000) und APT- ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung des (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**) mit L-Weinsäure mit Lösungsmittelverunreinigungen an MeOH und n-Hexan, bei 25 °C in CDCl_3 (100 MHz)

Bedingt durch eine kürzere Meßzeit und das verwendete Pulsprogramm (NS = 416, D1 = 10 s) bzw. stattfindende Austauschprozesse werden im APT-¹³C-NMR-Spektrum die Signale der Methylkohlenstoffatome der N,N-Dimethylammoniummethylfunktion nicht beobachtet. Auch die Hochfeldverschiebung des alleinigen ²⁹Si-NMR-Signals mit -15.28 ppm im Vergleich zur neutralen Eduktverbindung (**19**) mit -14.41 ppm indiziert die Bildung des Tartrats (R,S)-FcNSi(PhF)₃·(L)-Tartrat (**45**).

Schon anhand der NMR-Spektren wird deutlich, daß sich beide Diastereomere in ihren Eigenschaften nur wenig unterscheiden. Auch durch mehrmalige fraktionierte Kristallisation konnten die Diastereomeren nicht voneinander getrennt werden, da sie sich in ihren Löslichkeiten nur sehr wenig unterscheiden. Folglich konnten die reinen Enantiomere somit auch nicht durch Variation des pH-Werts freigesetzt werden.

4.2.1 Spektroskopische Charakterisierung der Hydrochloride und Pikrate der polaren Hexasilane

Analog zu den oben aufgeführten dipolaren Monosilanen wurden die Hydrochloride (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·HCl (**40**) und (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO·HCl (**42**) sowie die Pikrate (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·Pic (**39**) und (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO·Pic (**41**) synthetisiert. Hierbei zeigte sich, daß es aufgrund der vorhandenen Flexibilität (cis-, trans-Anordnung) der Silankette generell schwieriger ist, von den Hexasilanderivaten Einkristalle zu züchten, die eine hinreichende Qualität für eine RKSA besitzen. Die auf Seite 112 in Abb. 74 d) abgebildeten Einkristalle des Pikrats (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·Pic (**39**) zeichnen sich durch ein stark anisotropes Wachstum (nadelförmig) aus.

In Abb. 93 ist exemplarisch das ²⁹Si-NMR-Spektrum des Pikrats (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·Pic (**39**) abgebildet, welches beweist, daß auch die Pikrate der Hexasilane ohne Nebenprodukte isoliert werden können. Auch hier wird eine Zersetzung der Verbindung beobachtet, wenn chlorierte Lösungsmittel wie z.B. CDCl₃ zum Einsatz kommen. Somit wurden die Spektren vorwiegend in deuteriertem Acetonitril (CD₃CN) bzw. Dimethylsulfoxid (CD₃SOCD₃) vermessen. Zusätzlich sind die Proben in Lösung nicht unbegrenzt haltbar. Darüber hinaus ist sehr häufig nur eine geringe Löslichkeit der Verbindungen im NMR-Lösungsmittel zu verzeichnen, so daß durch die begrenzte Meßzeit das Signal-Rauschverhältnis nicht immer im gewünschten Bereich realisiert werden konnte.

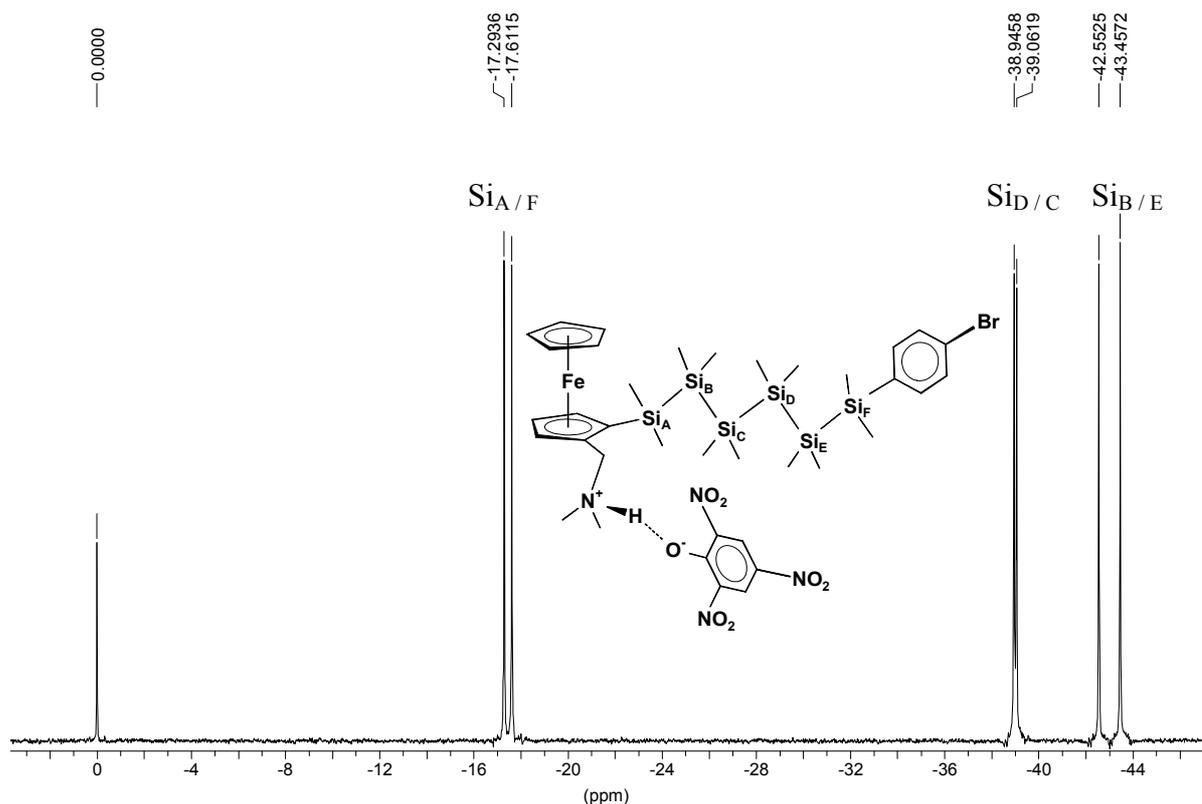


Abb. 93 ^{29}Si -NMR-Spektrum des Pikrats (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr-Pic (**39**) bei 25 °C in DMSO, (79 MHz)

Bedingt durch die Salzbildung wird eine deutlichere Separierung der einzelnen ^{29}Si -Signale im Vergleich zur neutralen Eduktverbindung (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**) sichtbar. Die Separierung beträgt für die Siliciumatome Si_A/ Si_F 0.32 ppm, Si_D/ Si_C 0.11 ppm und Si_B/ Si_E 0.90 ppm. Im Edukt (**22**) liegen die chemischen Verschiebungen der einzelnen Siliciumatome mit Si_A/ Si_F 0.08 ppm, Si_D/ Si_C 0.03 ppm und Si_B/ Si_E 0.90 ppm deutlich dichter zusammen. Zu bemerken ist, daß die beiden Verbindungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln vermessen wurden, so daß die Absolutwerte der chemischen Verschiebungen nicht verglichen werden können.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Verbindung sind keine Verunreinigungen erkennbar und alle Signale können dem Strukturvorschlag entsprechend zugeordnet werden (s. Abb. 94). Im SiMe₂-Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums werden die diastereotopen Methylkohlenstoffatome, welche sich am Siliciumatom Si_A (-0.06 ppm und -0.8 ppm) befinden, im Vergleich zur neutralen Eduktverbindung (**22**) (-0.85 ppm und -1.71 ppm) deutlich tieffeldverschoben beobachtet (s. S.86, sowie S.103).

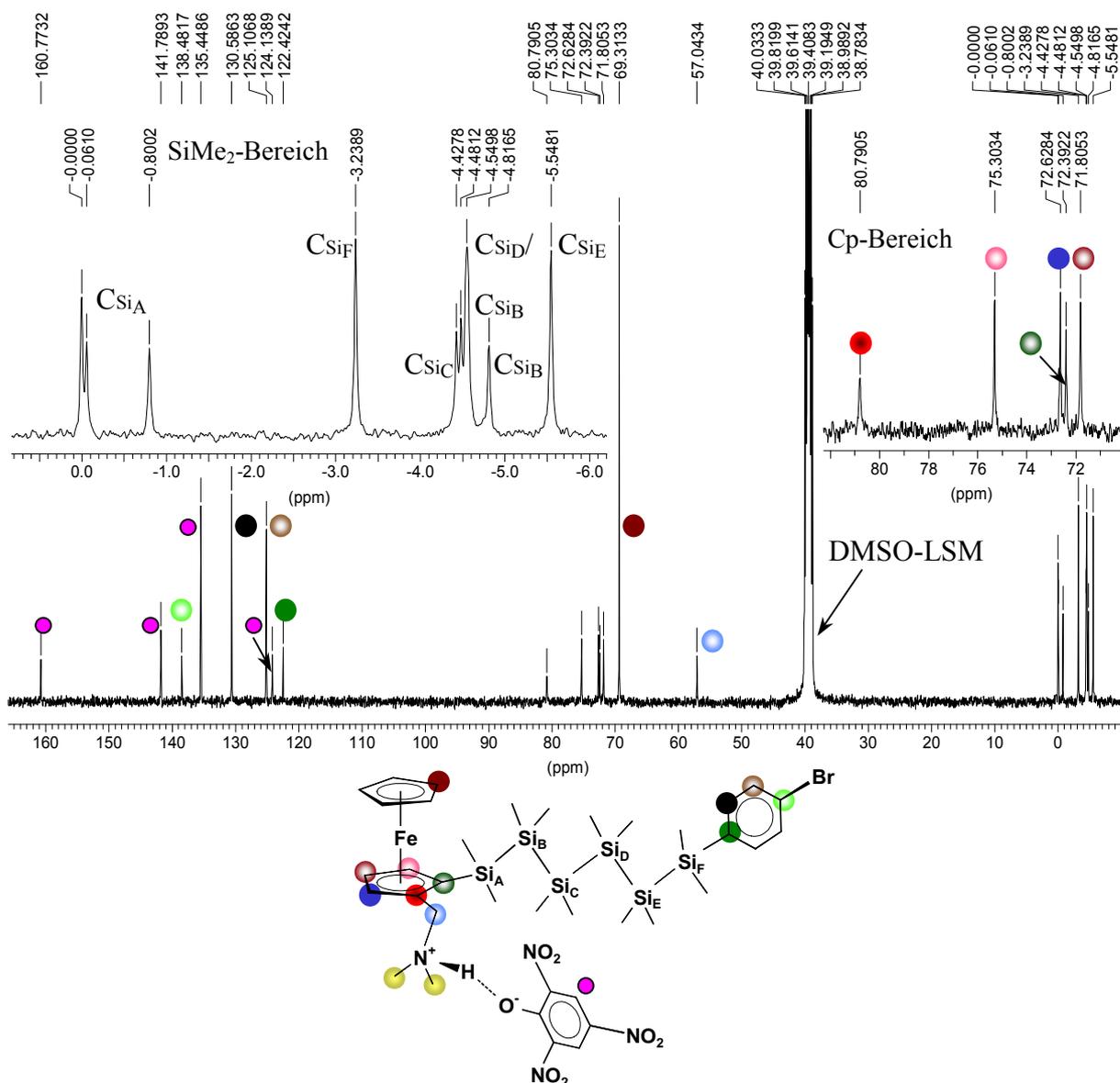


Abb. 94 ^{13}C -NMR-Spektrum des Pikrats $(R,S)\text{-FcN}(\text{SiMe}_2)_6\text{PhBr-Pic}$ (39) bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ in DMSO , (100 MHz)

Außerdem tritt auch hier die chemische Verschiebung der diastereotopen Methylkohlenstoffatome mit zunehmender räumlicher Entfernung vom Chiralitätselement der planaren Chiralität des substituierten Cp-Rings immer ähnlicher in Erscheinung, und somit wird für die Methylkohlenstoffatome, welche sich an den Siliciumatomen CSi_D , CSi_E und CSi_F befinden, nur jeweils ein intensives Signal mit annähernd doppelter Intensität beobachtet. Ähnliche Spektren konnten auch für das Pikrat $(R,S)\text{-FcN}(\text{SiMe}_2)_6\text{PhCHO-Pic}$ (41) sowie das Hydrochlorid $(R,S)\text{-FcN}(\text{SiMe}_2)_6\text{PhCHO}\cdot\text{HCl}$ (42) aufgenommen werden und werden hier aufgrund der Ähnlichkeit nicht eingehender erläutert. Die Daten können aus dem experimentellen Teil entnommen werden.

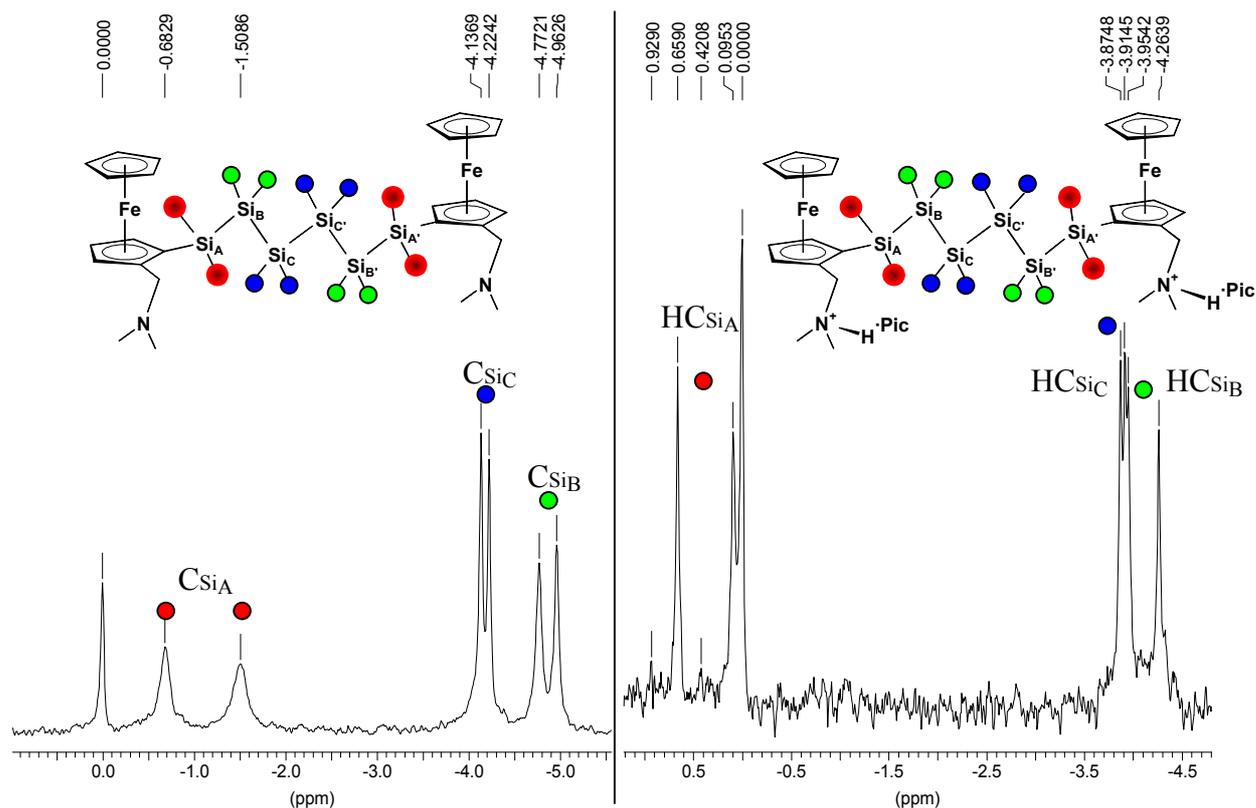


Abb. 95 SiMe_2 -Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums des (R,S)- $\text{FcN}(\text{SiMe}_2)_6\text{FcN}$ (**21**) (links) sowie des Pikrats $\text{FcN}(\text{SiMe}_2)_6\text{FcN}\cdot(\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O})_2$ (**46**) (rechts) bei 25 °C in CDCl_3 , (79 MHz)

Auch das symmetrische Hexasilan $\text{FcN}(\text{SiMe}_2)_6\text{FcN}$ (**21**) konnte nach Abb. 73 (S.111) in das Pikrat $\text{FcN}(\text{SiMe}_2)_6\text{FcN}\cdot(\text{Pic})_2$ (**46**) überführt werden. Von den erhaltenen NMR-Spektren ist in Abb. 95 (rechts) der SiMe_2 -Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums abgebildet. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum sind, wie zu erwarten, nur drei Signale mit einer chemischen Verschiebung von -17.89 ppm, -38.48 ppm und -42.24 ppm enthalten. Bedingt durch die Quarternierung können hier keine „lone pair“-Wechselwirkungen des Stickstoffatoms der N,N-Dimethylaminomethylfunktion mit dem Siliciumatomen Si_A stattfinden. Folglich sollte hier im Vergleich zur neutralen Verbindung $\text{FcN}(\text{SiMe}_2)_6\text{FcN}$ (**21**) die dort beobachtete Linienverbreiterung (s. S.86) der am Siliciumatom Si_A befindlichen Methylkohlenstoffatome nicht in Erscheinung treten. Dies trifft in der Tat zu, was indirekt ein Argument für eine „lone pair“-Wechselwirkung in Verbindung $\text{FcN}(\text{SiMe}_2)_6\text{FcN}$ (**21**) ist (s. Abb. 95).

Auch das Hydrochlorid (R,S)- $\text{FcN}(\text{SiMe}_2)_6\text{PhBr}\cdot\text{HCl}$ (**40**) wurde analog synthetisiert und stellt ein hellgelbes Pulver dar. Die erhaltenen ^{13}C - sowie ^{29}Si -NMR-Spektren sind erwartungsgemäß sehr ähnlich zu denen des Pikrats und in Abb. 96 verdeutlicht.

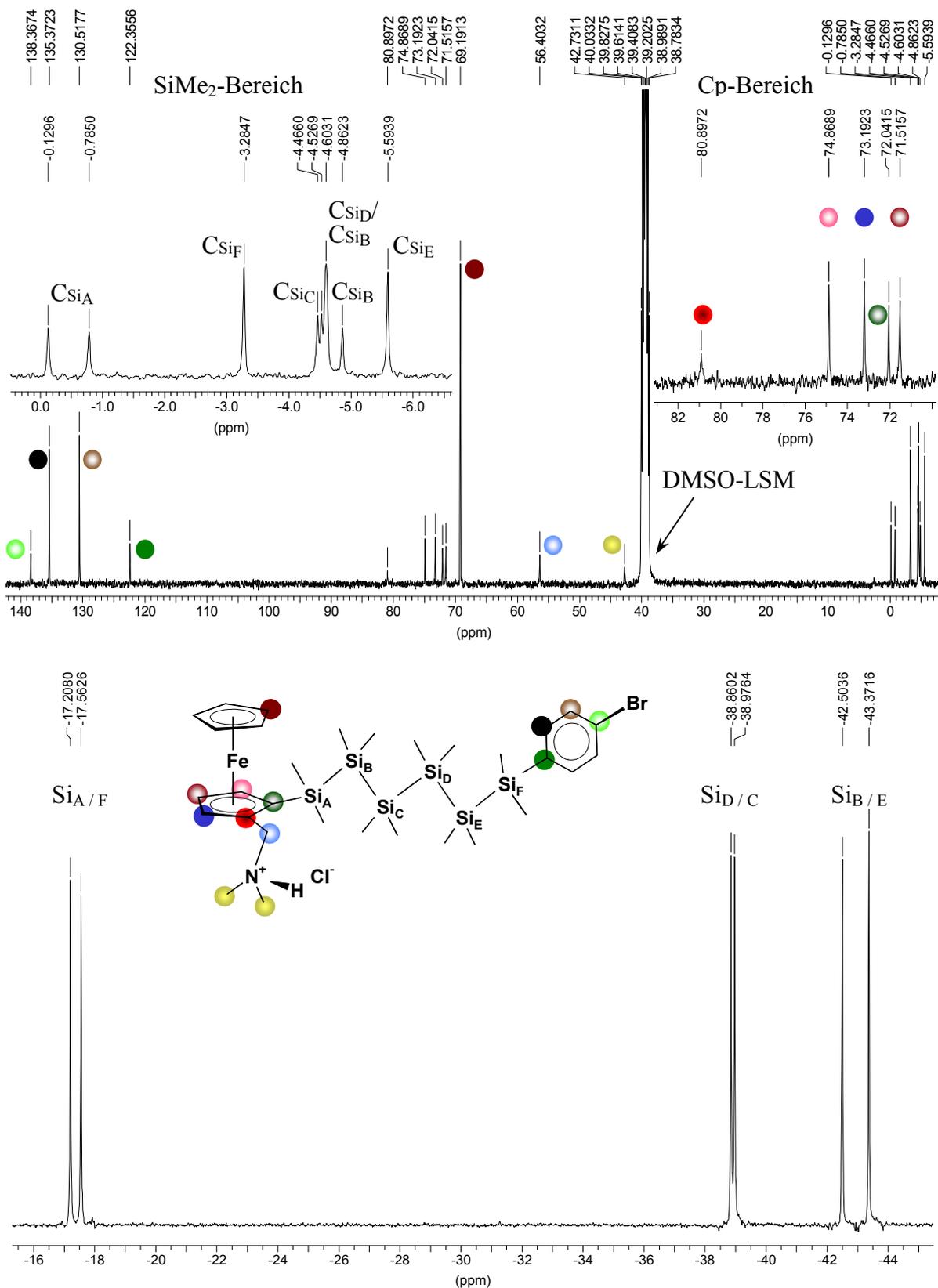


Abb. 96 ¹³C-NMR-Spektrum (oben) sowie ²⁹Si-NMR-Spektrum (unten) des (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·HCl (**40**) bei 25 °C in DMSO ohne TMS

5 Charakterisierung der elektronischen Situation im Molekül und Festkörper

5.1 Mößbauer-spektroskopische Messungen

Die ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie stellt eine ideale Sonde zur Bestimmung des Eisenoxidationszustandes dar. Somit können mit dieser Methode sehr empfindlich Veränderungen der s-Elektronendichte in der Umgebung von Eisenatomen der hier synthetisierten Verbindungen detektiert werden. Stattfindende intra- bzw. intermolekulare elektronische Wechselwirkungen (σ -Elektronendelokalisierung) zwischen Donor- und Akzeptorteilen eines Moleküls sollten deutliche Einflüsse auf diese am ^{57}Fe -Kern haben. Direkt tragen dazu nur die s-Elektronen der äußersten Elektronenschale bei, da für andere Elektronen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort sehr gering ist. In sehr schweren Elementen kann der Beitrag der p-Elektronen deutlich steigen.^[96] Indirekt wird die s-Elektronendichte am Kernort aber auch durch p-, d-, und f-Elektronen beeinflusst, da diese eine Abschirmwirkung auf die s-Elektronen haben. Durch die Anwendung der Mößbauerspektroskopie können somit wertvolle Informationen zum intervalenten Elektronentransfer bzw. über das Ausmaß von elektronischen Wechselwirkungen gewonnen werden.

Eine Grundvoraussetzung für die Mößbauermessung ist das Vorliegen einer festen Probe. Beachtet werden muß daher, daß der gemessene Effekt auch die intermolekularen Wechselwirkungen einschließt, d.h. der Meßwert eine integrale Aussage für den vorliegenden Festkörper ergibt, der für das isolierte Molekül nicht immer repräsentativ ist. Aufgrund der durchgeführten Quarternierung konnten so alle öligen Verbindungen der Mößbauerspektroskopie zugänglich gemacht werden. Das bloße Abkühlen von öligen Verbindungen führt nicht zu geordneten kristallinen Verbänden und somit zu deutlich größeren Linienbreiten Γ . Die durch die Mößbauerspektroskopie bestimmten Parameter der Isomerieverschiebung (δ), Quadrupolaufspaltung (ΔE_Q), Linienbreite (Γ) sowie Intensität (I) der im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Verbindungen sind in Tabelle 24 zusammengefaßt. Alle Isomerieverschiebungen sind auf α -Eisen bezogen. Wenn möglich, wurden für jede Verbindung Mößbauerspektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Die ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren konnten unter Annahme von Lorentzprofilen angepaßt und so dem Fe(II) bzw. Fe(III) ein Dublett mit den dazugehörigen Parametern zugeordnet werden. Hierbei entspricht das Dublett

D1 dem Fe(II)-Anteil im Ferrocengerüst der am jeweiligen Siliciumatom gebundenen FcN-Gruppe und D2 einem Ferricinium-Anteil Fe(III) in der jeweiligen Verbindung. Die Intensitäten der Dubletts ergeben sich aus den Flächenanteilen unter den angepaßten Teilkurven. Bei Annahme gleicher Debye-Waller-Faktoren innerhalb einer Substanz entspricht der Flächenanteil am Gesamtspektrum den prozentualen Mengenanteilen der Teilphasen in den untersuchten Verbindungen. Erschwerend bei der Auswertung wirkte sich die teilweise starke Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors aus, so daß die 298 K Spektren einiger Proben keine sinnvolle Interpretation erlaubten. Zum Teil erfolgte eine bessere Anpassung der Summenspektren durch die Annahme eines Singulett S statt eines Dubletts, welches einem schnellen intervalenten Elektronentransfer $\text{Fe(II)} \leftrightarrow \text{Fe(III)}$ zugeordnet werden kann ($K > 10^{-8}$ s). In diesem Fall ist der intervalente Elektronentransfer so schnell, daß er mößbauerspektroskopisch nicht aufgelöst werden kann und somit das beobachtete Singulett einem partiellen Fe(II) / Fe(III)-Zustand entspricht ($\text{Fe}^{+2.5}$, gemittelte Valenz). Bedingt durch die Lebensdauer von ca. 10^{-7} s des angeregten Kernniveaus des ^{57}Fe können Gleichgewichtszustände mit $K > 10^{-8}$ s nicht separiert und folglich nur als Mittelwert registriert werden. In Abb. 97 und Abb. 98 sind die Mößbauerspektren der Pikrate (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic (**36**), (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**) und (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO·Pic (**38**) bei unterschiedlichen Temperaturen und benötigter Meßzeit abgebildet.

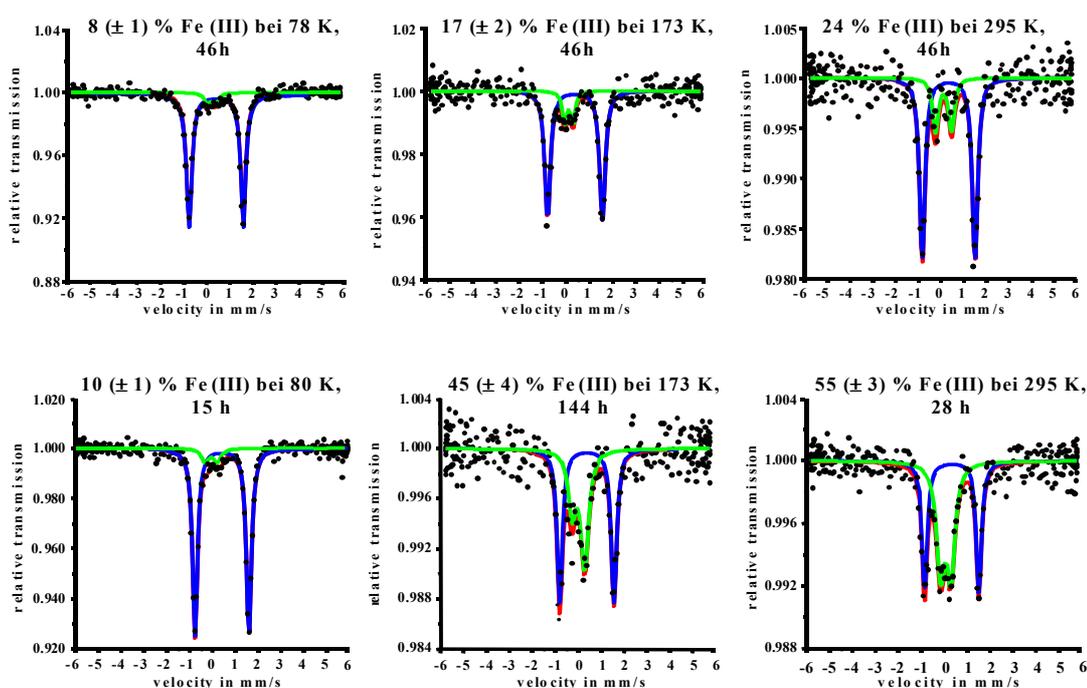


Abb. 97 Mößbauerspektren der Pikrate (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic (**36**) (oben) sowie (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**) (unten) in Abhängigkeit von der Temperatur

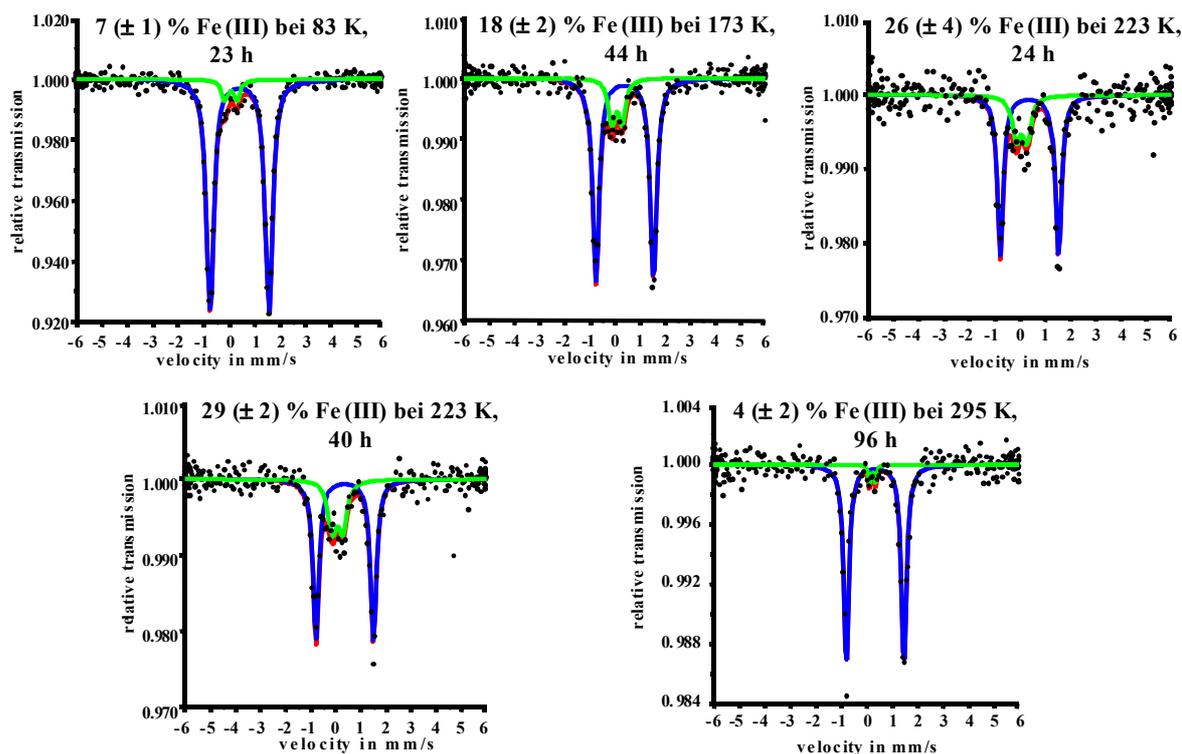


Abb. 98 Mößbauerspektren des Pikrats (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO·Pic (**38**) in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Spektren ließen sich mit einem Dublett großer Aufspaltung (Fe(II)) und einem Dublett geringerer Aufspaltung (Fe(III)) anpassen. Es wird deutlich, daß mit steigender Temperatur der Anteil an Fe(III) in den Proben zunimmt bzw. ein höherer Umwandlungsgrad auftritt. Allerdings sind Messungen bei Raumtemperatur zum Teil nicht auswertbar, da die Wahrscheinlichkeit für Emission bzw. Absorption von rückstoßfreien γ -Quanten mit zunehmender Temperatur immer kleiner wird. Aufgrund dessen wird der geringe Fe(III)-Anteil im Verhältnis zum Untergrund immer mit einem großen Fehler bestimmt. Durch Messungen bei Raumtemperatur steigt die Wahrscheinlichkeit für die Anregung von Gitterschwingungen durch Impulsübertragung an und somit wird letztendlich die Intensität des Mößbauereffekts, also der Anteil an rückstoßfreien Quanten, an der Gesamtintensität der γ -Quanten kleiner, was zu größeren Fehlern bzw. nicht auswertbaren Spektren führt. Dieser gegenläufige Effekt erschwert die Auswertung der Spektren bei Raumtemperatur.

In Abb. 99 sind die Mößbauerspektren der Hydrochloride (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O (**33**) (oben), (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**) (mitte) und (R,S)-FcNSiMe₂PhF·HCl (**31**) (unten) ebenfalls bei unterschiedlichen Temperaturen zusammengefaßt.

Tabelle 24 Mößbauerdaten der untersuchten FcN-Derivate (31), (32), (33), (36), (37), (38) und (19)^[149]

Nr.:	T / K	Dublett D1 / Fe (II)				Dublett D2 / Fe (III)			
		$\delta / \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta E_Q / \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Gamma / \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	I / %	$\delta / \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta E_Q / \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Gamma / \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	I / %
(31) ^{a), b)}	80	0.5198(9)	2.327(2)	0.271(3)	95(1)	0.38(2)	Singulett	0.40(7)	5(1)
(31) ^{a), c)}	80	0.5110(9)	2.327(2)	0.271(3)	95(1)	0.36(3)	0.19(8)	0.3(1)	5(1)
(31) ^{a), d)}	295	0.429(4)	2.30(3)	0.3(1)					
(31) ^{a), e)}	295	0.422(2)	2.30(5)	0.265(7)	96(2)	0.36(5)	0.9(1)	0.244	4(1)
(32) ^{f)}	78	0.528(7)	2.369(8)	0.31(1)	87(3)	0.18(3)	0.60(5)	0.29(8)	13(3)
(32) ^{f)}	148	0.494(8)	2.34(2)	0.27(3)	77(5)	0.20(2)	0.61(5)	0.25(7)	23(4)
(32) ^{f), d)}	295	0.44(5)	2.33(9)	0.27					
(33) ^{g)}	83	0.511(3)	2.338(6)	0.275(9)	84(2)	-0.02(6)	0.60(9)	0.5(1)	16(3)
(33) ^{g)}	173	0.480(4)	2.321(9)	0.28(1)	79(3)	0.17(5)	0.51(5)	0.4(1)	21(4)
(33) ^{g)}	223	0.459(4)	2.327(9)	0.27(1)	77(3)	0.30(3)	0.2(2)	0.5(2)	23(4)
(33) ^{g), b)}	298	0.416(5)	2.288(9)	0.28(2)	92(4)	0.4(1)	Singulett	0.6(4)	8(4)
(33) ^{g), d)}	298	0.43(4)	2.30(8)	0.3(2)					
(36) ^{h)}	78	0.522(1)	2.324(4)	0.286(5)	92(1)	0.34(3)	0.35(5)	0.32	8 (1)
(36) ^{h)}	173	0.502(6)	2.34(1)	0.28(2)	83(3)	0.23(2)	0.36(4)	0.23	17(2)
(36) ^{h)}	295	0.435(6)	2.32(1)	0.28(2)	76(4)	0.20(2)	0.70(4)	0.30	24
(37) ⁱ⁾	80	0.530(2)	2.368(4)	0.268(6)	90(1)	0.15(3)	0.54(6)	0.4(1)	10(1)
(37) ⁱ⁾	173	0.491(9)	2.38(2)	0.29(3)	55(4)	0.11(3)	0.55(4)	0.4(1)	45(4)
(37) ⁱ⁾	295	0.426(7)	2.37(1)	0.28(2)	45(3)	0.18(1)	0.44(2)	0.42(4)	55(3)
(38) ^{j)}	83	0.515(2)	2.316(4)	0.335(6)	93(1)	0.17(2)	0.48(4)	0.30(6)	7(1)
(38) ^{j)}	173	0.488(3)	2.302(6)	0.32(1)	82(2)	0.19(2)	0.42(3)	0.33(5)	18(2)
(38) ^{j), k)}	223	0.477(6)	2.30(1)	0.29(2)	74(4)	0.17(3)	0.42(5)	0.38(9)	26(4)
(38) ^{j), l)}	223	0.468(4)	2.298(8)	0.29(1)	71(3)	0.18(2)	0.43(3)	0.41(6)	29(2)
(38) ^{j), m)}	295	0.442(3)	2.272(7)	0.25(1)	96(3)	0.34(4)	0.23(7)	0.11(6)	4(2)
(19) ⁿ⁾	80	0.517(2)	2.325(3)	0.310(5)	89(1)	0.29(2)	0.30(3)	0.35(6)	11(1)
(19) ^{n), d)}	295	0.45(7)	2.3(1)	0.3					
Fc ^[150]	298	0.550(2)	2.388(4)	0.304(4)	[Fc] ⁺ BF	0.416(4)	0.03(4)	0.31(2)	
FcN ^[150]	298	0.551(2)	2.397(6)	0.336(5)					

a) (R,S)-FcNSiMe₂PhF·HCl (31)

b) Subspektrum Fe (III) als Singulett

c) Subspektrum Fe (III) als Dublett

d) Gesamtspektrum als ein Dublett

e) zwei Subspektren als je ein Dublett

f) (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (32)g) (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O (33)h) (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic (36)i) (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (37)j) (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO·Pic (38)

k) 24 Stunden Meßzeit

l) 40 Stunden Meßzeit

m) 96 Stunden Meßzeit

n) (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (19)

m) 298 K

[149] alle Mößbauerspektren gemessen und angepaßt von Dr. C.Pietzsch, Technische Universität Bergakademie Freiberg.

[150] C.Pietzsch, A.Kirsten, K.Jacob, F.T.Edelmann, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **205**, (1998), 271.

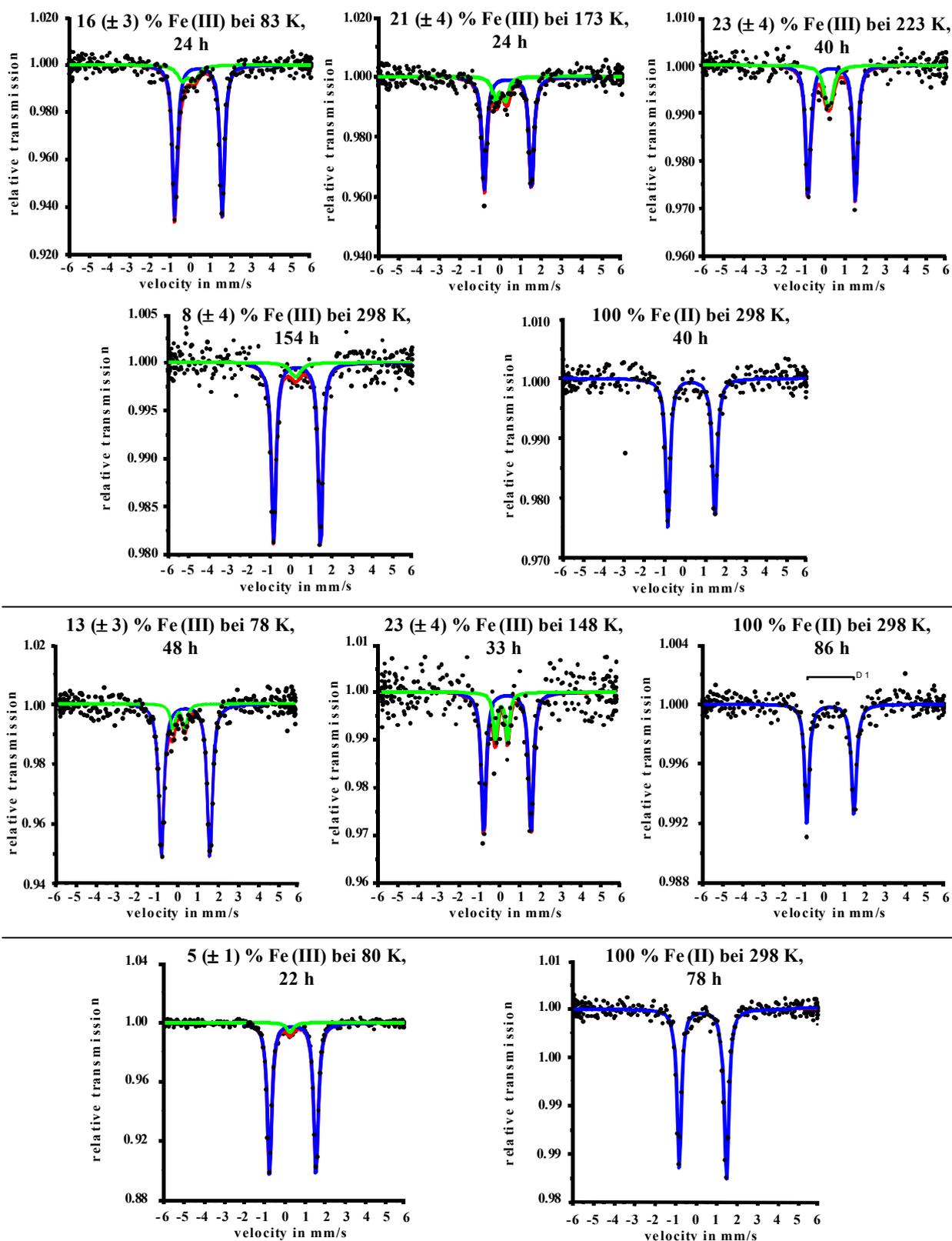


Abb. 99 Mößbauerspektren der Hydrochloride (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O (**33**) (oben), (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**) (mitte) und (R,S)-FcNSiMe₂PhF·HCl (**31**) (unten) in Abhängigkeit von der Temperatur

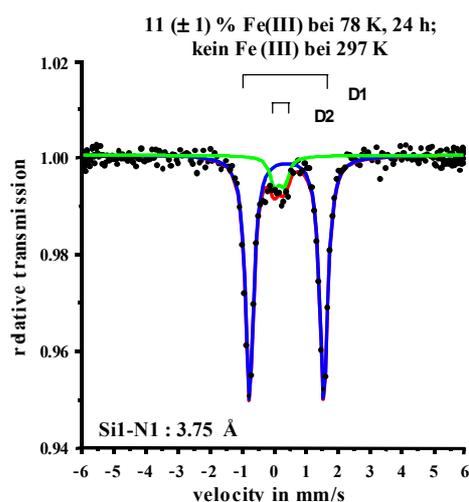


Abb. 100 Mößbauerspektrum des (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**) bei 297 K

Grundsätzlich zeichnet sich das Dublett D1 des Eisen (II) des Ferrocengerüsts der hier untersuchten Verbindungen durch eine deutlich größere Quadrupolaufspaltung ΔE_Q im Bereich von 2.27 - 2.37 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ gegenüber der des Dubletts D2 (Fe (III)) aus.

Die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q für Fe (II) wird im Bereich von 1.0 - 3.4 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ beobachtet. Für Fe (III) sind Werte um ca. 0.5 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ typisch.^{[93],[151]} Metallocene wie z.B. Fulvalendiyl-verbrückte Ferrocene (s. Abb. 101) wurden in großer Anzahl synthetisiert und mößbauerspektroskopisch charakterisiert.^{[152],[153],[154],[155],[156]}

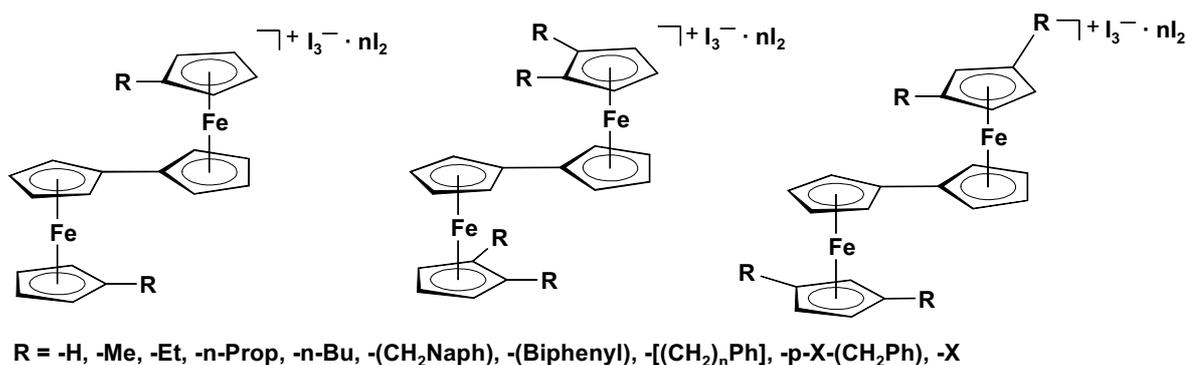


Abb. 101 Exemplarische Beispiele für Fulvalendiyl-verbrückte Ferrocene

[151] J.A.Kramer, D.N.Hendrickson, *Inorg. Chem.* Vol. **19**, No. **11**, (1980), 3330.

[152] T.-Y.Dong, P.-H.Ho, X.-Q.Lai, Z.-W.Lin, K.-J. Lin, *Organometallics* **19**, (2000), 1096.

[153] R.J.Webb, T.-Y. Dong, C.G.Pierpont, S.R.Boone, R.K.Chadha, D.N.Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, (1991), 4806.

[154] T.-Y.Dong, T.Kambara, D.N.Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, (1986), 5857.

[155] T.-Y.Dong, T.Kambara, D.N.Hendrickson, C.G.Pierpont, M.F.Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, (1986), 963.

[156] W.H.Morrison, D.N.Hendrickson, *Inorg. Chem.* Vol. **14**, No. **10**, (1975), 2331.

Bei diesen Ferrocenderivaten werden Quadrupolaufspaltungen (ΔE_Q) des Fe(II)-Dubletts D1 von ca. $2.0 - 2.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und ca. $0 - 0.50 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ für das Eisenatom im Oxidationszustand Fe(III) (Dubletts D2) beobachtet. ^{[157],[158],[159]} Zusätzlich zu diesen sind Absorptionspeaks mit einer Quadrupolaufspaltung (ΔE_Q) von $1.318 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ vorhanden und somit einem gemischt-valenten Biferrocenium-Kation ($\text{Fe}^{+2.5}$, gemittelte Valenz) zuzuordnen. Teilweise (temperaturabhängig) wird auch hier ein „Elektronendichtetransfer-Verhalten“ beobachtet, welches so schnell abläuft, daß es innerhalb des Mößbauerzeitfensters von ca. 10^{-7} s nicht aufgelöst werden kann. ^{[152],[153]}

Dieser Literaturvergleich zeigt, daß die Parameter des zweiten Dubletts D2 in den hier aufgenommenen Mößbauerspektren der neuen dipolaren N,N-Dimethylammoniummethylferrocenyl-Derivate des Siliciums ebenfalls aus einem Fe(III)-Anteil entsprungen sind. Die Gegenwart des zweiten Dubletts D2 indiziert deutlich eine Donor / Akzeptor-Wechselwirkung in den untersuchten Verbindungen, welche zu einer Erhöhung der s-Elektronendichte am Kernort des ^{57}Fe -Mößbaueratoms und somit zu einem anteiligen „Ferricinium“-ähnlichen Dublett D2 führt. Der hierbei als Elektronendonator fungierende Cyclopentadienylring wechselwirkt mit dem jeweiligen Akzeptor, was eine partielle Oxidation des Fe(II) zum Fe(III) zur Folge hat. Durch die Verschiebung von Elektronendichte aus dem vorwiegend metallischen Charakter aufweisenden a_{1g} -Molekülorbital (d_{z^2} , HOMO) bzw. e_{2g} -Molekülorbital (HOMO-1) ^[160] kommt es zu einer Erniedrigung der Abschirmung der 4s-Elektronen und somit indirekt zur Erhöhung der s-Elektronendichte am Kernort. Dies spiegelt sich in einer kleineren Isomerieverschiebung des D2- gegenüber dem D1-Dublett wider. Alle temperaturabhängigen Meßwerte sind reversibel registrierbar, so daß eine partielle Oxidation der Probe an der Luft ausgeschlossen werden kann. Als Trend ist (im Rahmen der Fehlergrenzen) eine Abnahme der Quadrupolaufspaltung mit zunehmender Temperatur erkennbar. Dazu wird eine Abnahme der Isomerieverschiebung des Fe(II)-Dubletts mit steigender Temperatur beobachtet. Analoge Temperaturabhängigkeiten sind aus der Literatur bekannt. ^{[161],[157]}

Die Anteile an Fe(III) sind in den Hydrochloriden $\text{FcNSiMe}_2\text{PhBr}\cdot\text{HCl}\cdot 0.5\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**33**) und (R,S)- $\text{FcNSiMe}(\text{PhF})_2\cdot\text{HCl}$ (**32**) vergleichbar (s. Abb. 99, oben und mitte). Die Substitution

[157] S.Nakashima, H.Isobe, T.Okuda, M.Kai, *Inorganica Chimica Acta* **306**, (2000), 215.

[158] S.K.Pal, K.Alagesan, A.G.Samuelson, J.Pebler, *J. Organomet. Chem.* **575**, (1999), 108.

[159] T.-Y.Dong, C.C.Schei, M.Y.Hwang, T.Y.Lee, S.K.Yeh, S.Y.Wen, *Organometallics* **11**, (1992), 573.

[160] Y.S.Sohn, D.N.Hendrickson, H.B.Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, (1971), 3603.

[161] H.Schottenberger, M.R.Buchmeister, R.H.Herber, *J. Organomet. Chem.* **612**, (2000), 1.

eines 4-Fluorophenylsubstituenten in **(32)** durch eine Methylgruppe macht sich durch einen kleineren Fe(III)-Anteil in der Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhF·HCl **(31)** bemerkbar. Bei Raumtemperatur ist im Gegensatz zu den Hydrochloriden und dem neutralen (R,S)-FcNSi(PhF)₃ **(19)** bei den Pikraten ein signifikanter Fe(III)-Anteil detektierbar.

Außergewöhnlich hoch ist der Fe(III)-Anteil im Mößbauerspektrum des Pikrats (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic **(37)** (s. Abb. 97, unten). Selbst bei Raumtemperatur wird ein Anteil von ca. 55(±3) % beobachtet. Schlußfolgernd aus diesen gewonnenen Mößbauerspektren kann (selbst bei Raumtemperatur sind beide Dubletts des Fe(II) und Fe(III) noch getrennt) auf einen in bezug auf die Mößbauerzeitskala langsamen Elektronentransfer (< 10⁻⁷ s) geschlossen werden. Der hohe Fe(III)-Anteil im Pikrat **(37)** ist sehr wahrscheinlich in Zusammenhang mit der im Vergleich zu allen anderen bestimmten Molekülstrukturen außergewöhnlichen Festkörpersituation des (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic **(37)** zu sehen. Hier scheint die ungewöhnliche Anordnung der Anionen und Kationen zu einem „bänderähnlichen“ intermolekularen Verbund eine intermolekulare Wechselwirkung der N,N-Dimethylammoniummethylferrocenyl-Einheit mit einem 4-Bromphenylring eines benachbarten Moleküls zu begünstigen. Ähnliche Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sind schon in den oben beschriebenen Fulvalendiyl-verbrückten Ferrocenen nachgewiesen worden. Dabei konnte gezeigt werden, daß morphologisch unterschiedliche Kristalle (gezüchtet durch unterschiedliche Methoden) der gleichen Verbindung zum Teil deutlich unterschiedliche Mößbauerspektren aufweisen. In diesen Untersuchungen war eine starke Abhängigkeit der Elektronentransferrate von Änderungen des Kristallgitters, der Kationen-Anionen-van der Waals-Wechselwirkung aber auch vom Substitutionsmuster der Liganden im Fulvalendiyl-verbrückten Ferrocen festzustellen.^{[153],[159]} Der hier sehr wahrscheinlich stattfindende intermolekulare Elektronentransfer sollte daher noch empfindlicher auf Unterschiede im Kristallgitter reagieren.

Die Messungen der Hexasilane (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr **(22)** und (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·Pic **(39)** waren aufgrund von apparativen Problemen kompliziert. Die Meßbedingungen sind hier bedingt durch die Verwendung anderer Fenster selbst bei nur 80 K und längerer Meßzeit deutlich schlechter als bei den anderen Messungen, und die Ergebnisse kaum vergleichbar mit denen für die vorher diskutierten Verbindungen. Diese Meßergebnisse haben eine viel größere Streuung, so daß hier bei den auftretenden Fehlern keine sinnvolle Diskussion der Fe(III)-Gehalte möglich ist. Trotzdem wurden die besten Korrelationen der Meßwerte durch die Annahme eines zusätzlichen Singulett S neben dem D1-Dublett des Fe(II) erzielt, welches

einem partiellen Fe(II) / Fe(III)-Zustand entspräche (gemittelte Valenz von Fe^{+2.5}). Dies ist aber in Anbetracht der Fehler nicht gesichert (s. Abb. 102). Nur die Isomerieverschiebung des Fe(II)-Dubletts konnte mit einer hinreichenden Genauigkeit für die Verbindung **(22)** mit $0.54(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ bei 80 K (36 h Meßzeit) und $0.49(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ bei 173 K (46 h Meßzeit) bestimmt werden. Auch für das Pikrat (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr-Pic **(39)** wurden hinreichend sichere Werte von $0.5(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ bei 90 K (48 h Meßzeit) und $0.46(2) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ bei 298 K (96 h Meßzeit) für die Isomerieverschiebung erhalten.

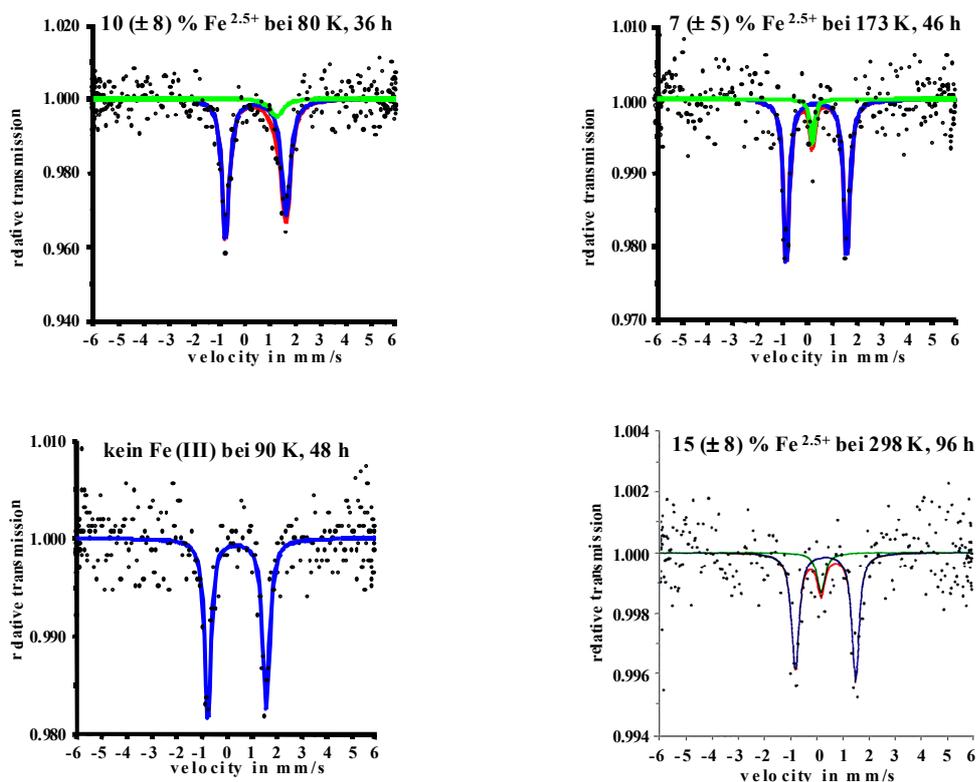


Abb. 102 Mößbauerspektren vom (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr **(22)** (oben) und dem Pikrat (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr-Pic **(39)** (unten) in Abhängigkeit von der Temperatur

5.2 Photo-EMK-Messungen

Das Erzeugen einer Photo-EMK setzt prinzipiell das Vorhandensein von Energiebändern für den untersuchten Festkörper voraus. Bandstrukturen und damit verknüpfte photoelektrische Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen können durch Photo-EMK-Messungen charakterisiert werden. Die Untersuchungsmethode liefert wertvolle Angaben zum Leitungstyp (n- oder p-Leitung, Vorzeichen), zu Beweglichkeiten und Einfangzentren (Energilage, Ladungsträgerkonzentration, Maximalbetrag U_{\max}) von elektronischen Ladungsträgern in organischen und anorganischen Festkörpern.^{[162],[163],[164],[165]} Die Auswertung der Abklingkurve gibt Rückschlüsse über das Verhalten der erzeugten Ladungsträger im untersuchten Feststoff als Konsequenz der Laserlichtabsorption. In Abb. 103 ist schematisch der Aufbau der verwendeten Meßzelle dargestellt.^[166] Durch die kurzzeitige einseitige Bestrahlung mit einem N₂-Laser ($\lambda_{\text{Blitz}} = 337 \text{ nm}$, $t_{1/2} = 0.8 \text{ ns}$, Pulsleistung = $40 \mu\text{J}$) kommt es zur Bildung von inhomogen verteilten transienten Elektron / Loch-Paaren (e^- / h^+), die sich infolge des Konzentrationsgradienten unterschiedlich schnell von der bestrahlten Oberfläche in das Innere der Probe bewegen (diffundieren). Dabei erfolgt die Messung in Abwesenheit von externen elektrischen Feldern.

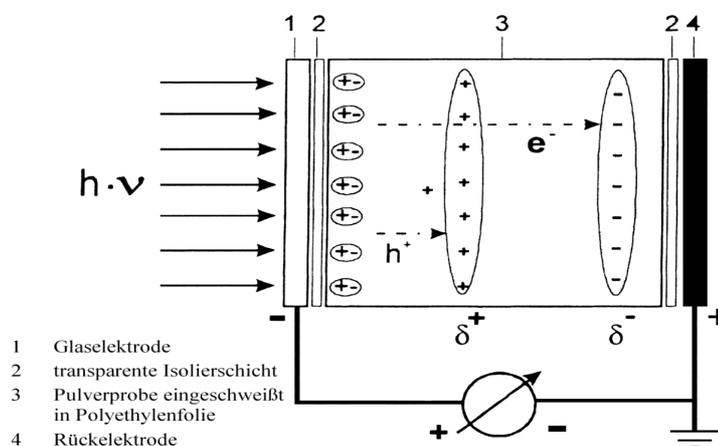


Abb. 103 Schematische Darstellung der Generierung der transienten Elektron / Loch-Paare mit unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten beider Paarkomponenten
[163],[165]

[162] S.Gahler, G.Roewer, *J. Inf. Rec. Mater.* **18**, (1990), 285.

[163] G.Israel, F.W.Müller, C.Damm, J.Harenburg, *J. Inf. Recording* **23**, (1997), 559.

[164] G.Israel, F.W.Müller, *J. Inf. Recording* **22**, (1996), 435.

[165] L.Lorey, *Dissertation*, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2001.

[166] G.Roewer, K.Rittmeier, *J. Inf. Rec. Mater.* **14**, (1986), 133.

Die so zwischen der „bestrahlten“ und „dunklen“ Seite sich ausbildende Photo-Spannung U ist prinzipiell ein „Volumen-Effekt“, der aber durch einen analogen Prozeß in der oberflächennahen Region überlagert sein kann. Ihr Zeitverlauf wurde für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen ebenfalls ausgewertet. Die resultierende Photo-EMK ist stark durch die Oberflächenbeschaffenheit, die Korngröße (bzw. Probendicke), die Inhomogenitäten und Phasenzusammensetzung beeinflussbar. Hinzu kommen Abhängigkeiten durch die Strahlungsintensität und Mehrfachbelichtung.^[167]

Alle Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt. Ihre Ergebnisse sind in Tabelle 25 zusammenfassend dargestellt. Die Messungen erfolgten für alle Proben in zwei Zeitmaßstäben, um sowohl den sehr schnellen Signalaufbau als auch die langsam abklingenden Prozesse verfolgen zu können. Im Zeitmaßstab 250 ns pro Teilstrich wurde zunächst das Signal des ersten Blitzes registriert. Anschließend wurde eine Akquisition von vier Signalen durchgeführt, um ein besseres Signal / Rauschverhältnis zu gewährleisten und Mehrfachbelichtungseffekte verfolgen zu können. Analog wurde dann diese Prozedur auch über vier Signale im Zeitmaßstab 20 ms pro Teilstrich durchgeführt.

Die kinetische Auswertung der im Zeitmaßstab 20 ms pro Teilstrich registrierten Photo-EMK-Signale erfolgte nach einem biexponentiellen Zeitgesetz (Gl. 20).^[168]

$$U(t) = U_1^0 \cdot \exp(-k_1 t) + U_2^0 \cdot \exp(-k_2 t) \quad (\text{Gl. 20})$$

Die beiden Teilspannungen U_1^0 und U_2^0 wurden mit Hilfe der Gleichungen (Gl. 22) und (Gl. 21) auf den Maximalwert U_{\max} der Photo-EMK normiert. Hierbei ist U proportional der Anzahl der erzeugten Ladungsträger im Valenzband. k_1 bzw. k_2 stellen die Abklingkonstanten dar, die charakteristisch für die Geschwindigkeit des Abklingprozesses sind.^[163]

$$U_{2\text{ber}}^0 = \frac{U_{\max}}{1 + \frac{U_{1\text{exp}}^0}{U_{2\text{exp}}^0}} \quad (\text{Gl. 22})$$

$$U_{\max} = U_1^0 + U_2^0 \quad (\text{Gl. 21})$$

[167] S. Witzleben, *Dissertation*, Technische Hochschule Leuna-Merseburg, 1983.

[168] gemessen und kinetisch analysiert von Dr. C. Damm Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Tabelle 25 Maximalwerte und kinetische Parameter aus den Photo-EMK-Messungen im Zeitmaßstab 250 ns und 20 ms pro Teilstrich an den Pulverproben **(19)**, **(22)**, **(33)**, **(37)**, **(38)**, **(39)**, **(41)** und **(42)** ($\lambda_{\text{Blitz}} = 337 \text{ nm}$, $t_{1/2} = 0.8 \text{ ns}$, $2.7 \cdot 10^{13}$ Quanten pro Blitz) ^[168]

Nr.	Formel	Typ	$U_{\text{max}}^{250 \text{ ns}}$	$U_{\text{max}}^{250 \text{ ns}}$	$U_{\text{max}}^{20 \text{ ms}}$	U_1^0	U_2^0	k_1	k_2
			[mV]	[mV]	[mV]	[mV]	[mV]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]
(19) ^{a)}		n-Typ	0.60	0.47	0.37	0.59	-0.22	71.8	21.0
	2.Probe	nahezu kein Signal ^{h)}		0.05	≈ 0	≈ 0	≈ 0	-	-
(22) ^{b)}		p-Typ	ca. -0.4	ca. -0.5	-0.36	-25.2	24.8	37.1	36.5
(33) ^{c)}		kein Signal		0	≈ 0	≈ 0	≈ 0	-	-
FcN·Pic ^{k)}		p-Typ	-7.3	-6.7	-4.8	-1011.4 ^{k)}	1006.6 ^{k)}	46.5	46.3
(37) ^{d)}		p-Typ	-0.9	-0.72	-0.56	-1.96	1.40	52.6	38.4
(38) ^{e)}		Signal ⁱ⁾ schwach	ca. 0.1	ca. 0.1	≈ 0	≈ 0	≈ 0	-	-
(39) ^{f)}		p-Typ	-1.3	-1.4	-1.3	-129.5	128.2	46.6	46.2
(42) ^{g)}		1.Blitz p-Typ	-0.25	0	0.25 ^{j)}	13.8	-13.6	45.9	45.2

a) (R,S)-FcNSi(PhF)₃ **(19)**

b) (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr **(22)**

c) (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O **(33)**

d) (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic **(37)**

e) (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO·Pic **(38)**

f) (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·Pic **(39)**

g) (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO·HCl **(42)**

h) Nachweisgrenze

i) schwaches Signal im 250 ns Maßstab

j) Aufladung nach 1.Blitz

k) durch biexponentiellen Ansatz eher nicht beschreibbar

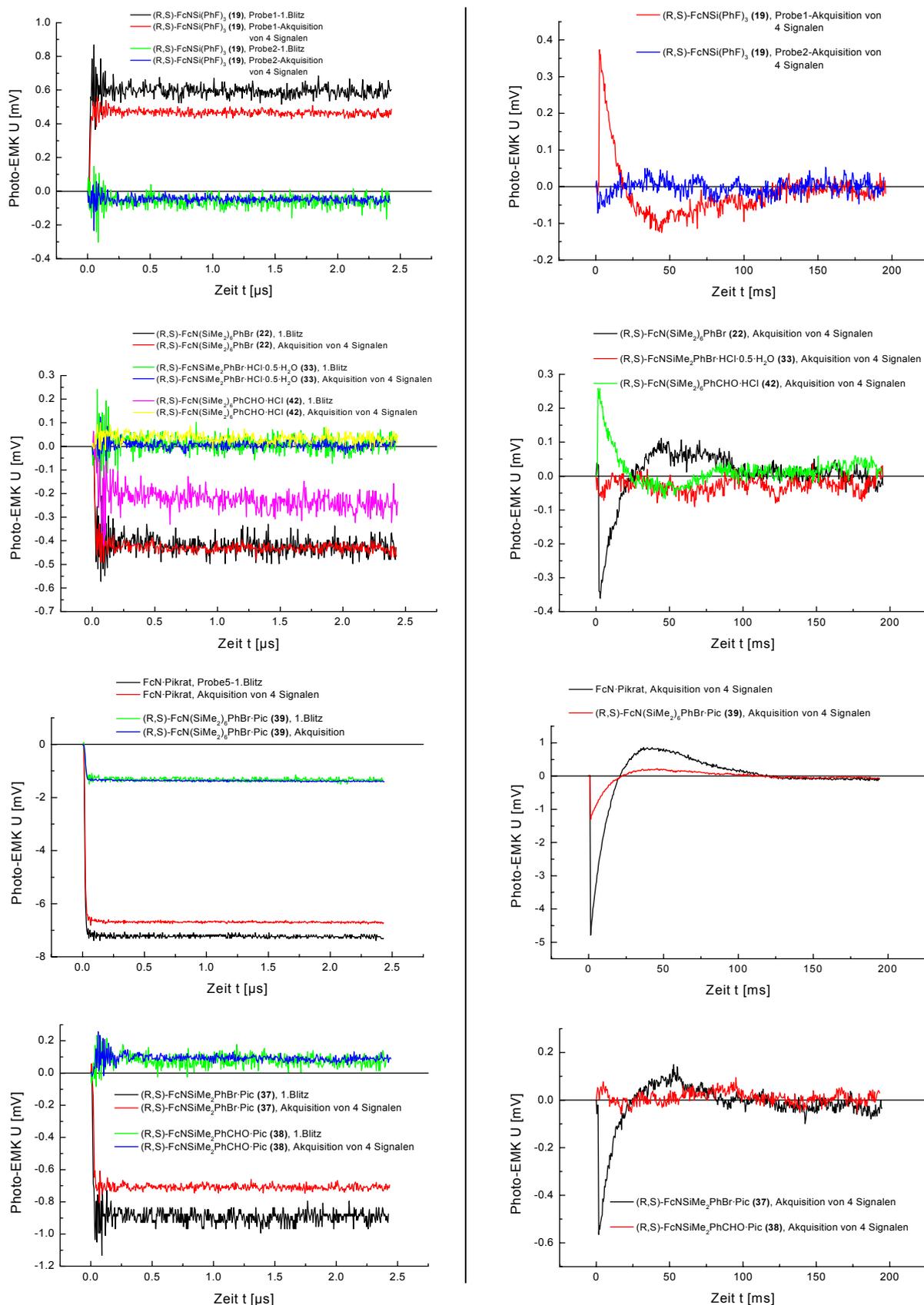


Abb. 104 Photo-EMK-Signale der Pulverproben (19), (22), (33), (37), (38), (39), (41) und (42) mit jeweils unterschiedlichem Zeitmaßstab gemessen (links [µs] / rechts [ms])

Wie aus Abb. 104 erkennbar, werden zum Teil recht beachtliche Photo-EMK-Signale für die hier untersuchten Salze und Molekülverbindungen beobachtet. Außer im Falle der neutralen Verbindung **(19)** (R,S)-FcNSi(PhF)₃ wird bei allen Verbindungen eine Lochleitung (p-Typ) beobachtet, indiziert anhand des negativen Vorzeichens der Photo-Spannung. Demzufolge weisen die erzeugten Löcher gegenüber den Elektronen eine erhöhte Beweglichkeit auf.

Allerdings kommt es, wie es in Abb. 104 (rechts) zu erkennen ist, während des Abklingens des Signals zu einer Vorzeichenumkehr. Im Falle der Pikrate FcNSiMe₂PhBr·Pic **(37)**, (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·Pic **(39)** und FcN·Pikrat sowie dem Hexasilan (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr **(22)** wird hieraus erkennbar, daß anfangs die Löcher eine höhere Beweglichkeit aufweisen. Nach einem bestimmten Zeitraum, welcher von der untersuchten Substanz abhängig ist, besitzen die Elektronen die höhere Beweglichkeit, was anhand der Vorzeichenumkehr des jetzt positiven Signals deutlich wird. Für die neutrale Verbindung **(19)** (R,S)-FcNSi(PhF)₃ ist dies genau umgekehrt.

Je stärker sich diese in ihren Beweglichkeiten unterscheiden, desto größer fällt der Betrag der Photo-Spannung aus. Somit treten die größten Unterschiede in den untersuchten Pikraten auf, da hier das Photo-EMK-Signal am stärksten ausfällt, was für eine deutliche Ladungsträger-trennung spricht. Diese scheint bei den Pikraten stärker ausgeprägt zu sein als bei allen anderen Verbindungen. Die Erweiterung der Siliciumspacereinheit vom Monosilan (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic **(37)** (-0.56 mV) zum Hexasilan (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·Pic **(39)** (-1.3 mV) führt zu einer annähernden Verdopplung des Meßwerts. Gleiches tritt auch, wenn auch in einem geringeren Umfang, bei der Kettenverlängerung in den 4-Formyl-substituierten Silanen (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO·Pic **(38)** (0 mV) und (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO·HCl **(42)** (-0.25 mV) in Erscheinung. Für das Hexasilan **(42)** wurde ein positives Photo-EMK-Signal im Zeitmaßstab 20 ms pro Teilstrich und für den zweiten Zeitmaßstab von 250 ns dagegen ein negatives bestimmt. Dies resultiert aus einer Aufladung der Probe, da die Messungen im 20 ms Zeitmaßstab nach den im 250 ns Zeitmaßstab durchgeführt wurden. Somit liegt auch in dieser Probe eine sehr geringe p-Leitung vor.

Von der neutralen Verbindung **(19)** (R,S)-FcNSi(PhF)₃ wurden zwei Proben untersucht. Dabei zeigte sich, daß in der ersten Probe ein p-Leitungstyp vorliegt. Die zweite Probe wies nahezu kein Photo-EMK-Signal auf. Diese Diskrepanz ist vermutlich auf eine andere Korngrößenverteilung in dieser Probe zurückzuführen. Eine starke Abhängigkeit der Photo-Spannung von der Korngröße ist schon in anderen Untersuchungen festgestellt worden.^{[162],[163],[165]}

Somit kommt hier als eine Ursache die Vermischung von Volumen- und Oberflächenphotoeffekt in Betracht, die zu diesen unterschiedlichen Photo-Spannungen in den zwei Proben des (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**) führte.

Grundsätzlich wird für alle hier untersuchten Verbindungen, die ein Photo-EMK-Signal zeigten, eine vergleichbare im ms-Bereich liegende Abklinggeschwindigkeit der Signale beobachtet. Dies läßt auf das Vorhandensein von tiefen Fallen schließen, welche die kurzzeitig durch den Laserimpuls generierten Ladungsträger an einer schnellen Rekombination bis in den ms-Bereich hinein behindern. Auch die Diffusion zu benachbarten sich in der „Tiefe“ unterscheidenden Fallen ist in diesem Zeitbereich denkbar, bis es schließlich zum Rekombinationsprozeß der Elektronen und Löcher kommt und somit der thermische Gleichgewichtszustand (wie vor der Bestrahlung) wieder erreicht wird. ^[165]

Ein weiteres Argument, was für das Vorhandensein von tiefen Fallen spricht, ist in der Tatsache zu sehen, daß zum Teil eine Abhängigkeit des Photo-EMK-Signals von der Blitzzahl (Historie der Probe) vorhanden ist. Dies trifft vor allem auf die Pikrate (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**), FcN·Pikrat und das Monsilan (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**) zu. Alle Proben wurden in einem Abstand von 60 s mit vier Laserimpulsen beschickt, wobei bei diesen Proben die registrierten Photo-Spannungen nach dem ersten und dem letzten Impuls stark unterschiedlich ausfallen, da eine Aufladung der Probe aufgrund langsamer Rekombinationsprozesse zu beobachten ist. Für das Hydrochlorid (**33**) und das Pikrat (**38**) sind keine auswertbaren Photo-Spannungen registriert worden.

Zusammenfassend kann somit eine geringe aber detektierbare Überlappung der einzelnen Molekülorbitale zu „supramolekularen“ Molekülorbitalen (Bändern) in den Verbindungen mit Photo-EMK-Signal festgestellt werden. Für weitergehende Untersuchungen dieser Substanzklasse sollten Versuche in Abhängigkeit von der Korngrößenklasse durchgeführt werden, um auch diese zusätzliche Einflußmöglichkeit, neben den oben genannten, auf das Photo-EMK-Signal untersuchen zu können.

5.3 Cyclovoltammetrische Messungen ^[169]

Die Kombination der Mößbauer-spektroskopischen und Photo-EMK-Messungen wurde durch cyclovoltammetrische Messungen erweitert, um so die elektrochemischen Eigenschaften der neuen N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Derivate des Siliciums umfassender zu charakterisieren. Dabei wurde ausschließlich bei Raumtemperatur gemessen und die im Abschnitt 2.5 (Grundlagen der Cyclovoltammetrie, S.36) vorgestellte Meßzelle verwendet. Die resultierenden Strom / Spannungskurven wurden durch einen X / Y-Schreiber auf Millimeterpapier aufgezeichnet und anschließend per Hand graphisch ausgewertet. Um möglichst präzise die beobachteten Potentiale zu ermitteln, wurden zahlreiche Wiederholungsmessungen bei unterschiedlichen Schreiberempfindlichkeiten durchgeführt und so einzelne Bereiche neben dem Gesamtcyclovoltammogramm registriert. Dies ermöglicht eine genauere graphische Auswertung (Tangentenmethode) der einzelnen Wellen des entsprechenden CV's. Die Genauigkeit der bestimmten Potential-Werte wird neben anderen Faktoren somit stark von der graphischen Auswertung bestimmt. Zusätzlich wurde die Scangeschwindigkeit als auch zum Teil die Konzentration des Analyten variiert. Ausgewählte charakteristische Daten der untersuchten Verbindungen sind in Tabelle 26 zusammengefaßt.

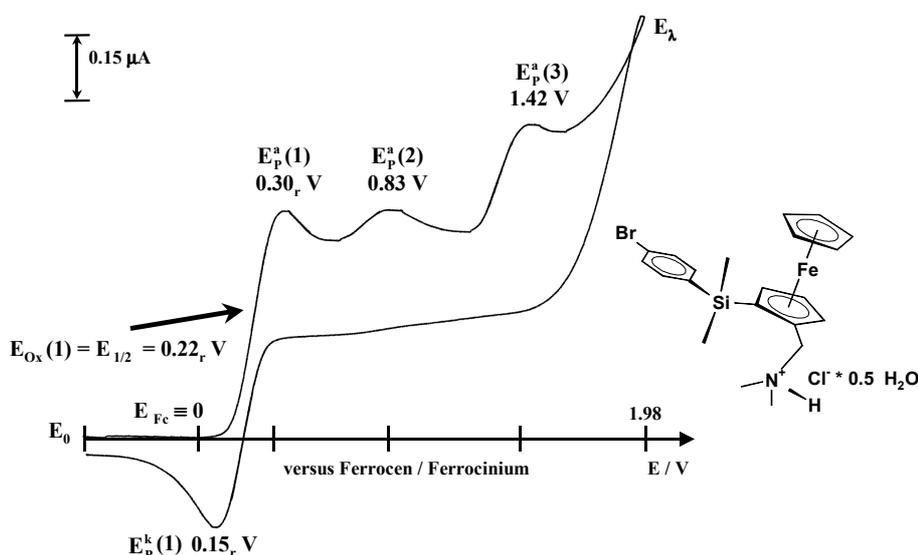
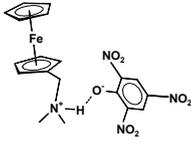
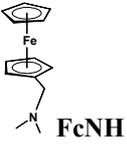
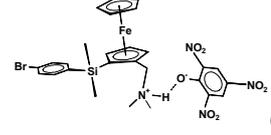
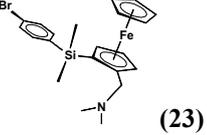
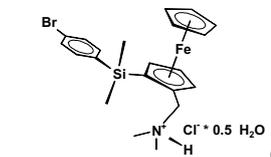
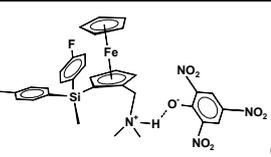
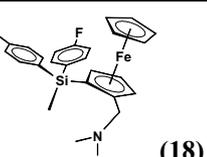
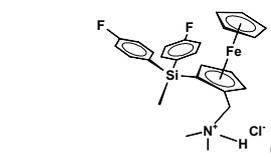
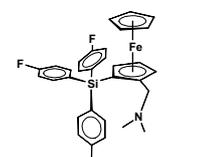
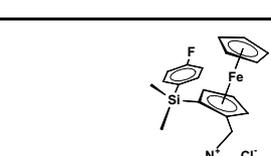
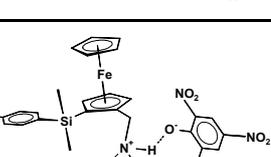
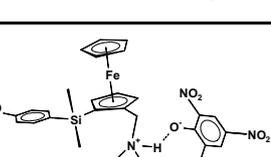
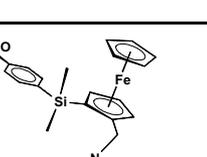


Abb. 105 Exemplarisches Cyclovoltammogramm des (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0,5·H₂O (**33**) (10^{-5} mol / l) bei 298 K, LSM: CH₂Cl₂, Leitelektrolyt: 0,1 M NBu₄BF₄, interner Standard Fc / Fc⁺, Scanrate 50 mV/s, Bezugsselektrode: Ag / AgCl.

[169] Diese Messungen wurden im Rahmen eines einmonatigen Forschungsaufenthaltes am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Graz durchgeführt.

Tabelle 26 Oxidationspotentiale der untersuchten Verbindungen

Formel	$E_{Ox}(1)$ [V] ^{a), c)}	$E_P^a(2)$ [V] ^{b), c)}	$E_P^a(3)$ [V] ^{b), c)}	Formel	$E_{Ox}(1)$ [V] ^{a), c)}	$E_P^a(2)$ [V] ^{b), c)}
 FcN·Pikrat	0.17	0.84(sh)	1.28(b,sh)	 FcNH	0.01	0.66
 (37)	0.26	0.93	1.28	 (23)	0.04	0.91
 (33)	0.22	0.83	1.42			
 (36)	0.25	0.93 1.02(sh)	1.23	 (18)	0.06	0.86(sh)
 (32)	0.27	0.90(sh)	1.45	 (19)	0.09	0.87
 (31)	0.23	0.78	1.41 (-0.38)			
 (35)	0.24	0.96	1.23			
 (38)	0.24	≈0.96	1.25	 (24)	0.06	0.89

a) reversibles Oxidationspotential $E_{Ox}(1) = E_{1/2} = \frac{(E_P^a + E_P^k)}{2} - E_{Fc}$ b) Peakpotential für irreversible Oxidation

c) alle Potentiale gemessen gegen Fc / Fc⁺, interner Standard ≡ 0; Scanrate 50 mV/s.

Alle Potentiale in Tabelle 26 wurden auf den internen Standard Ferrocen kalibriert, welches am Ende jeder Messung zugegeben und anschließend erneut vermessen wurde. Dabei ist festzustellen, daß sich das reversible Oxidationspotential des Ferrocen / Ferricinium-Paars (Fc / Fc^+ , interner Standard) vom reversiblen Oxidationspotential ($\text{FcNH} / \text{FcNH}^+$) der Vergleichssubstanz FcNH nur geringfügig unterscheidet.

Bei allen hier untersuchten neuen N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Derivaten des Siliciums wird eine quasi-reversible Oxidation des zweiwertigen Eisenatoms der FcN-Gruppe beobachtet. Alle darauf folgenden sind, auch unabhängig von der verwendeten Scan-Geschwindigkeit, vollständig irreversibel. Aufgrund der Irreversibilität ist die Reproduzierbarkeit der Werte dieser Wellen erschwert. Infolgedessen wurde die Messung immer unter identischen Bedingungen durchgeführt und so eine Vergleichbarkeit gewährleistet.

Die Einführung des substituierten Silans am Cp-Ring des FcN-Moleküls macht sich durch eine anodische Verschiebung des reversiblen Oxidationspotentials des Fe(II) / Fe(III) im substituierten FcN E_{Ox} (1) bemerkbar. Im Falle der Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhBr (**23**) beträgt die Potentialverschiebung gegenüber dem unsubstituierten FcNH 30 mV bzw. 50 mV für das 4-Formyl-substituierte Silan (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**). Die Substituentenabhängigkeit des Oxidationspotentials ($\text{FcNH} / \text{FcNH}^+$) wird auch anhand der Erhöhung auf 80 mV im Falle der Verbindung (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**) deutlich, da hier drei Akzeptormoleküle am Silicium gebunden sind und die Verschiebung noch größer registriert wird. Dies zeigt, daß die Donor-Akzeptor- bzw. elektronenziehenden Wechselwirkungen auch über das Silicium an das FcN-Fragment „vermittelt“ werden und somit zur Oxidation ($\text{FcN} / \text{FcN}^+$, im substituierten FcN) des Donors ein höheres Potential anzulegen ist. Die folgende vollkommen irreversible Welle, die in diesen neuen N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Derivaten des Siliciums beobachtet wird, könnte durch Oxidationsvorgänge an der jeweiligen Si-C_{PhX}-Bindung verursacht werden. Ein Indiz dafür ist die annähernd gleiche Lage der Oxidationspotentiale im Silan (**18**) (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂ mit 0.86 V und 0.87 V für die Verbindung (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**). Vergleichbare Werte im Bereich von 0.93 - 1.1 V wurden für Donor-Akzeptor substituierte Ferrocene mit einer cyclischen permethylierten Hexasilanspacereinheit unter analogen Meßbedingungen für Oxidationsvorgänge innerhalb des $\sigma(\text{Si-Si})$ -Gerüsts bestimmt. Für diese Verbindungen wurden durch Einführung des Silans am Ferrocen anodische Verschiebungen zwischen 20 - 40 mV für das reversible Oxidationspotential des Ferrocen / Ferricinium-Paars ermittelt. ^{[6],[10]}

Bei den Pikraten und Hydrochloriden zeichnen sich verglichen mit den neutralen Verbindungen die gemessenen CV's (bedingt durch die Quarternierung am Stickstoffatom der N,N-Dimethylaminomethylfunktion) durch eine noch intensiver ausgeprägte anodische Verschiebung des reversiblen Oxidationspotentials des Fe(II)/Fe(III) im FcN-Fragment ($E_{\text{Ox}}(1)$) aus (s. Tabelle 26, Vergleich linke und rechte Seite). Diese resultiert aus der schon zum Beginn des Oxidationszyklus vorliegenden positiven Ladung am Stickstoffatom, was eine weitere Oxidation erschwert, so daß eine Verschiebung zu positiveren Potentialen beobachtet wird. In Abb. 105 ist exemplarisch das resultierende CV des Hydrochlorids (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O (**33**) abgebildet.

Vergleicht man in diesem Zusammenhang die aus den Strukturen bestimmten Stickstoff-Eisen-Abstände, werden Werte im Bereich von 4.36 - 4.43 Å vorgefunden, wobei der kleinste Wert im Pikrat (R,S)-FcNSiMe₂PhBr-Pic (**37**) und der größte bei Verbindung (**24**) (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO festgestellt wird. Die Gegenüberstellung der Oxidationspotentiale ($E_{\text{Ox}}(1)$, Fe(II)/Fe(III) im substituierten FcN) in den neutralen Verbindungen mit denen der analogen Salze ergibt folgendes Bild. Für den kürzesten Abstand wird die größte Differenz des Oxidationspotentials ($E_{\text{Ox}}(1)$, Fe(II)/Fe(III) im substituierten FcN) mit 220 mV in der Verbindung (**23**) und dem Pikrat (**37**) beobachtet. Dies erklärt sich durch den hier vorliegenden kürzeren Fe-N-Abstand im Pikrat (**37**), d.h. die am nächsten „benachbarte“ positive Ladung am Stickstoffatom führt zu der größeren anodischen Verschiebung des Oxidationspotentials ($E_{\text{Ox}}(1)$, Fe(II)/Fe(III) im substituierten FcN) im Vergleich zu den anderen Verbindungen.

Analoge Zusammenhänge zwischen unterschiedlichen Fe-N-Abständen und daraus resultierenden Potentialänderungen bei Protonierung oder Quarternierung am Stickstoffatom der N,N-Dimethylaminomethylfunktion wurden bei vergleichbaren FcN-Derivaten beobachtet.^[170]

Übereinstimmend zu den neutralen Verbindungen wird auch in den Salzen eine anodische Verschiebung des Oxidationspotentials ($E_{\text{Ox}}(1)$) durch die Einführung der jeweiligen substituierten Silane beobachtet (Substituenteneinfluß). In Abb. 107 ist eine Gegenüberstellung der gemessenen Oxidationspotentiale $E_{\text{Ox}}(1)$ sowohl für die neutralen Verbindungen als auch der Salze abgebildet. Bei den untersuchten Salzen trat die größte anodische Verschiebung des Oxidationspotentials ($E_{\text{Ox}}(1)$, Fe(II)/Fe(III) im substituierten FcN) zur Vergleichsubstanz des FcN-Pikrats mit 100 mV beim Hydrochlorid (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**) gefolgt mit

[170] H.Plenio, J.Yang, R.Diodone, J.Heinze, *Inorg. Chem.* **33**, (1994), 4098.

90 mV für das Pikrat (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**) auf. Die folgenden Wellen sind alle irreversibel und zum Teil schwer auswertbar (s. Abb. 106). Im Bereich von 0.78 - 0.96 V sind sie schwer zuzuordnen, da sowohl die Vergleichssubstanz (FcN·Pikrat) als auch mögliche Oxidationsvorgänge an der jeweiligen Si-C_{PhX}-Bindung in diesem Bereich zusammenfallen und auch bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten nicht getrennt werden. Die sich anschließenden Wellen liegen im Bereich von 1.23 - 1.28 V für die jeweiligen Pikrate und 1.41 - 1.45 V für die Hydrochloride. Dies deutet auf Oxidationsvorgänge im Zusammenhang mit dem jeweiligen Gegenion hin.

Die Verbindungen zersetzen sich nach mehrmaligen Oxidations- / Reduktionszyklen, was im Falle des Pikrats (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO·Pic (**38**) durch die mehrmalige Reduktion im Bereich von 0 bis -1,8 V und anschließender sofortiger Aufnahme in Oxidationsrichtung (von 0 bis +2.5 V, ohne Polierung der Arbeitselektrode) anhand des jetzt zusätzlich auftretenden Peaks für das Oxidationspotential des FcN / FcN⁺-Paars (bzw. Fc / Fc⁺-Paars) (E_{Ox}(1)) erkannt werden konnte (s. Abb. 106, rechts). Bei weiterführenden Untersuchungen sollten sowohl das Lösungsmittel als auch das Leitsalz variiert werden, um eine Nebenreaktion mit diesen als Ursache für die Zersetzung ausschließen zu können.

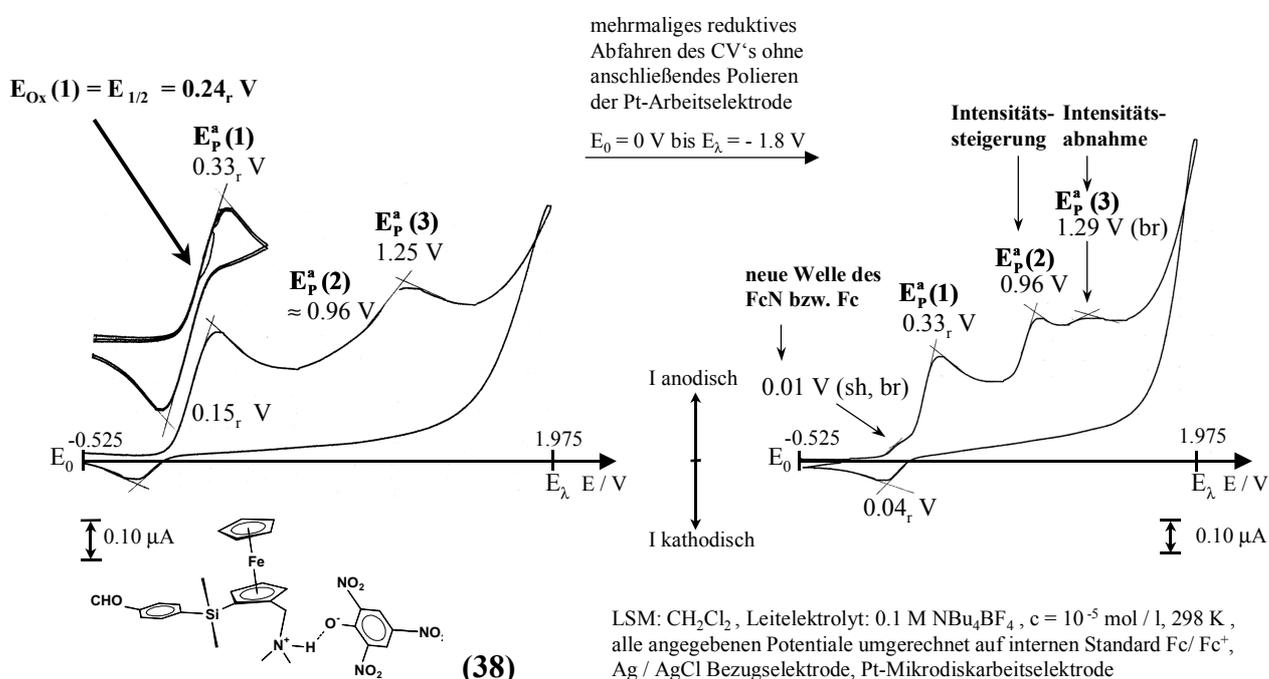
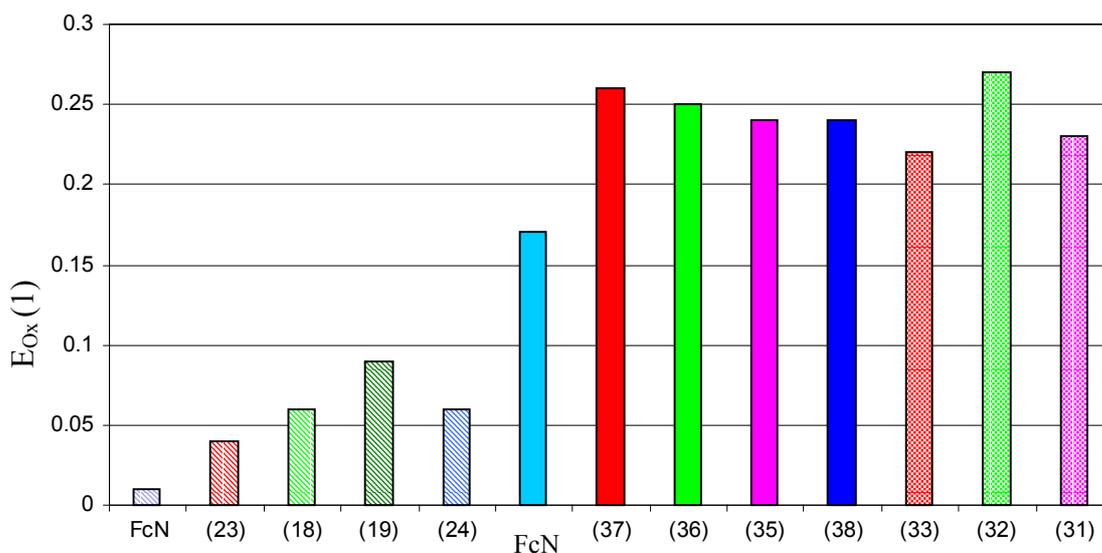


Abb. 106 Exemplarisches Cyclovoltammogramm des Pikrats (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO·Pic (**38**) (links) und rechts nach mehrmaligen Abfahren des CV's in reduktiver Richtung ohne Polieren der Pt-Arbeitslektrode



- a)** (R,S)-FcNSiMe₂PhBr **(23)** **b)** (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂ **(18)** **c)** (R,S)-FcNSi(PhF)₃ **(19)**
d) (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO **(24)** **e)** (R,S)-FcNSiMe₂PhBr-Pic **(37)** **g)** (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂-Pic **(36)**
h) (R,S)-FcNSiMe₂PhF-Pic **(35)** **i)** (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO-Pic **(38)** **j)** (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O **(33)**
k) (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl **(32)** **l)** (R,S)-FcNSiMe₂PhF·HCl **(31)**

Abb. 107 Gegenüberstellung des reversiblen Oxidationspotentials $E_{Ox}(1)$ (Fe^{2+}/Fe^{3+} im substituierten FcN) der vermessenen Verbindungen

5.4 UV / VIS-spektroskopische Messungen

Durch die Anwendung der UV / VIS-Spektroskopie können Informationen über Fe(III)-Anteile in den neu synthetisierten Verbindungen gewonnen werden. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber den anderen angewendeten Methoden (Mößbauerspektroskopie, Photo-EMK) besteht darin, daß die Verbindungen in Lösung vermessen werden.

Charakteristisch für Ferrocene und deren Derivate sind zwei Banden um ca. 325 nm und ca. 440 nm. Der Grundterm des d^6 -Ferrocens ist $^1A_{1g}(1e_{2g})^4(2a_{1g})^2$, wobei die drei höchsten gefüllten Orbitale das d_{xy} -, das $d_{x^2-y^2}$ - (e_{2g} , δ -Symmetrie) und das d_{z^2} -Orbital ($2a_{1g}$, σ -Symmetrie) sind. Die langwellige d-d-Bande im Ferrocen resultiert aus dem Ein-Elektronen-Übergang vom HOMO ($2a_{1g}$, d_{z^2} , σ -Symmetrie) in das LUMO mit e_{1g} -Symmetrie ($^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1g}$, d_{xz} , d_{yz} , π -Symmetrie). Der $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{2g}$ -Übergang (324 nm) führt zur zweiten beobachtbaren MLCT-Bande.^{[171],[172]} Bedingt durch die symmetrieangepaßte Linearkombination besitzen die e_{2g} -Orbitale mit δ -Symmetrie noch geringe Anteile am LUMO des Cp-Anions und das a_{1g} -Orbital noch Anteile zum Metall-s-Orbital und dem Cp-Ring. Trotz allem sind diese Orbitale (a_{1g} , e_{2g}) hauptsächlich metallbasiert.^[173] Zusätzlich zu diesen Übergängen treten intensivere CT-Banden bei 196 nm, 200 nm sowie zwei Schultern bei 265 nm und 239 nm in Erscheinung.^[171]

Das Spektrum des Ferriciniumions (d^5 , Grundterm $^2E_{2g}(1e_{2g})^3(2a_{1g})^2$) zeichnet sich durch eine charakteristische CT-Bande im sichtbaren Bereich bei 617 nm aus, die einem $^2E_{1u} \rightarrow ^2E_{2g}$ -Übergang entspringt. Hinzu kommen d-d-Übergänge, die zum Teil als Schultern bei 564 nm, 523 nm, 467 nm und 380 nm erkennbar sind.^[171] Intensive CT-Banden werden hier bei 198 nm, 250 nm und 283 nm beobachtet.^[171] Bedingt durch die zusätzlich im FcNH vorhandene N,N-Dimethylaminomethyl-Funktion (+I-Effekt) wird eine geringfügige hypsochrome Verschiebung der $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1g}$ -Bande (437.8 nm, 22840 cm^{-1} , $\log \epsilon = 2.02$, THF) im Vergleich zum Ferrocen (438.6 nm, 22800 cm^{-1} , $\log \epsilon = 2.01$, THF) beobachtet.^[174]

[171] Y.S.Sohn, D.N.Hendrickson, H.B.Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, (1971), 3603.

[172] J.C.Calabrese, L.T.Cheng, J.C.Green, S.R.Marder, W.Tam, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, (1991), 7227.

[173] S.Barlow, S.R.Marder, *Chem. Commun.*, (2000), 1555.

[174] K.Jacob, W.Kretschmer, K.-H.Thiele, I.Pavlik, A.Lycka, J.Holecek, *Z. anorg. allg. Chem.* **606**, (1991), 133.

Die Einführung von ungesättigten Substituenten (konjugierten Kette) am Ferrocen führt zu einer bathochromen Verschiebung der charakteristischen d-d-Übergänge. In Donor-Akzeptor substituierten Ferrocenen wird meistens ebenso diese bathochrome Verschiebung von Absorption und Fluoreszenz aufgrund einer Verlängerung der Spacereinheit (Ausdehnung der Konjugation bzw. des aromatischen Systems, -I-Effekt) zwischen Donor und Akzeptor beobachtet. Die Verschiebung hat ihre Ursache in einer kleiner werdenden Energiedifferenz zwischen dem HOMO und dem LUMO (s. S.30). Eine bessere elektronische Delokalisierung wurde für polymere Ferrocenylacetylene anhand solcher bathochromen Verschiebungen postuliert.^[175]

In unterschiedlichen Lösungsmitteln kann es zu Veränderungen sowohl in Lage als auch Intensität und Aussehen der Banden kommen. Diese Veränderungen resultieren aus Wechselwirkungen der verwendeten Lösungsmittelmoleküle mit den Molekülen des gelösten Stoffes. Vorwiegend elektrostatische Wechselwirkungen fallen um so stärker aus, je größer die Dipolmomente des Lösungsmittels sowie der gelösten Verbindung sind. Je nach Dipolmoment werden Grundzustand (μ_g) bzw. angeregter Zustand (μ_e) unterschiedlich stabilisiert. Bei einem kleineren Dipolmoment im Grundzustand ($\mu_g < \mu_e$), was für die Mehrzahl der Verbindungen zutrifft, wird mit zunehmender Lösungsmittelpolarität eine bathochrome Verschiebung (Verschiebung zu längeren Wellenlängen, positive Solvatochromie) der untersuchten Bande beobachtet, da der angeregte Zustand durch das Lösungsmittel stärker stabilisiert wird als der Grundzustand. Für umgekehrte Dipoländerungen ($\mu_g > \mu_e$) folgt eine hypsochrome Verschiebung der Bande (negative Solvatochromie). Somit gibt die Solvatochromie einen Eindruck über die vorliegende Dipolmomentsdifferenz ($\Delta\mu_{eg}$) zwischen Grund- und angeregten Zustand. Da diese der ersten molekularen quadratischen Hyperpolarisierbarkeit β direkt proportional ist (s. (Gl. 19)), stellt eine ausgeprägte Solvatochromie ein erstes Indiz für eine mögliche NLO-Aktivität dar.^[1]

Eine exemplarische Auswahl der in unterschiedlichen Lösungsmitteln vermessenen Verbindungen ist in Tabelle 27 zusammengefaßt. Hierbei wurden UV / VIS-Spektren in n-Heptan, Acetonitril (MeCN) und Ethanol bei jeweils Schichtdicken von 0.5 cm, 1 cm und 2 cm vermessen.

[175] H.Plenio, J.Hermann, J.Leukel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1998), 2063.

Tabelle 27 UV / VIS-Daten der untersuchten Verbindungen in unterschiedlichen LSM

Formel	Lösungsmittel					
	n-Heptan		MeCN		EtOH	
	λ in nm	log ϵ	λ in nm	log ϵ	λ in nm	log ϵ
FcNH a)			230.86 249.22 276.73 324.95 439.92	2.413 2.432 2.389 1.851 2.019		
(17) b)	228.35 251.73 ca. 267.6 (sh) 327.44 446.51	3.359 3.374 3.309 2.037 2.124				
(18) b), a)	228.35 248.39 ca. 273.40 (sh) ca. 329.10 (sh) 447.34	3.364 3.379 3.318 2.118 2.167	228.35 250.06 ca. 272.56 (sh) ca. 329 (sh) 451.46	3.363 3.378 3.317 2.116 2.134		
(19) b), a), c)	228.35 252.56 280.89 ca. 296.70 (sh) ca. 330 (sh) 452.28	2.848 2.868 2.846 2.793 2.255 2.197	230.86 250.06 279.23 ca. 296.70 (sh) ca. 330 (sh) 453.93	2.795 2.867 2.851 2.810 2.410 2.224	230.86 250.06 279.23 ca. 296.70 (sh) ca. 330 (sh) 453.10	2.784 2.823 2.797 2.758 2.328 2.165
(24) b), a)	230.02 250.06 276.73 ca. 319.97 (sh) 330.76 ca. 444.04 (br)	3.361 3.385 3.354 2.830 2.849 2.206	230.86 251.73 280.06 332.42 ca. 441.57 (br)	3.384 3.407 3.373 2.829 2.295		
(23) b), d)	229.19 253.39 271.73 ca. 328 (sh) 447.34	3.355 3.376 3.322 2.077 2.066	229.19 246.72 ca. 270 (sh) ca. 329 (sh) 449.81	3.654 3.658 3.515 2.216 2.178		
(22) b), a)	228.35 250.89 280.06 (sh) ca. 326 (sh) 453.101	3.357 3.387 3.340 2.260 2.327	228.35 253.39 275.89 (sh) ca. 329 (sh) 452.28	3.368 3.390 3.358 2.531 2.480		

a) LSM MeCN, d = 1 cm

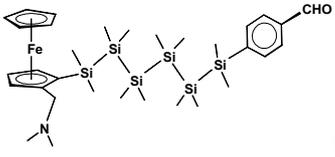
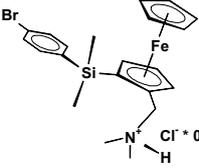
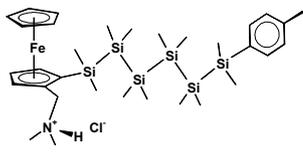
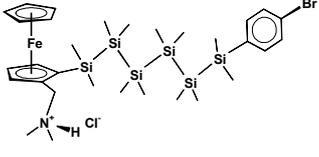
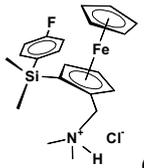
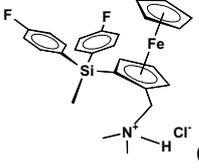
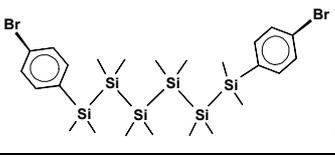
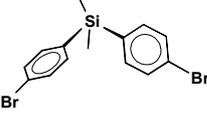
b) LSM n-Heptan, d = 1 cm

c) LSM EtOH, d = 1 cm

d) LSM MeCN, d = 0.5 cm

e) LSM n-Heptan, d = 0.5 cm

f) LSM EtOH, d = 0.5 cm

Formel	Lösungsmittel					
	n-Heptan		MeCN		EtOH	
	λ in nm	log ϵ	λ in nm	log ϵ	λ in nm	log ϵ
 (27) b), a)	232.53	3.358	229.19	3.384		
	252.56	3.385	250.06	3.407		
	281.72	3.366	280.06	3.386		
	315.82	3.347	316.65	3.370		
	ca. 324.12 (sh)	3.337	ca. 324.12 (sh)	3.359		
	454.75	2.365	453.93	2.411		
 (33) a)			229.19	3.370		
			249.22	3.388		
			270.06	3.340		
			ca. 336 (sh)	2.188		
			444.87	2.197		
 (42) a)			226.68	3.381		
			251.73	3.402		
			280.89	3.382		
			315.82	3.365		
			450.63	2.396		
 (40) a)			227.52	3.377		
			249.22	3.394		
			272.56	3.363		
			280.06	3.361		
			ca. 330 (sh)	2.496		
			ca. 358 (sh)	2.337		
			450.63	2.414		
 (31) a), c)			229.19	2.570	234.20	2.526
			247.55	2.584	246.72	2.553
			277.56	2.548	281.72	2.525
			ca. 328 (sh)	2.102	ca. 328 (sh)	2.024
			448.16	2.178	448.16	2.189
 (32) a), c)			227.52	2.770	230.02	2.769
			249.22	2.789	251.73	2.796
			278.39	2.767	277.56	2.779
			ca. 334 (sh)	2.112	ca. 334 (sh)	2.165
			447.34	2.168	444.87	2.215
 (12) b), a)	228.35	3.348	228.35	3.353		
	251.73	3.367	250.06	3.372		
	276.73	3.316	278.39	3.328		
	ca. 291 (sh)	3.242	ca. 291 (sh)	3.282		
 (8) b), a)	228.35	3.132	229.19	3.129		
	260.90	2.802	260.06	2.794		
	267.57	2.808	266.73	2.802		
	273.40	2.639	ca. 272 (sh)	2.651		

a) LSM MeCN, d = 1 cm

b) LSM n-Heptan, d = 1 cm

c) LSM EtOH, d = 1 cm

Alle untersuchten FcN-substituierten Verbindungen zeigen Absorptionen bei ca. 326 - 358 nm sowie eine weitere breite Bande bei ca. 441 - 455 nm, sehr ähnlich denen des Ferrocens. Im Vergleich zum unsubstituierten FcNH (325 nm, 440 nm (MeCN)) sind die Übergänge des Metallocens, wie erwartet, alle bathochrom verschoben. Im UV-Bereich werden zusätzlich $\pi \rightarrow \pi^*$ -, $n \rightarrow \pi^*$ - bzw. $\sigma_{\text{Si-Si}} \rightarrow \sigma_{\text{Si-Si}}^*$ -Übergänge beobachtet.

Werden, ausgehend vom Monosilan (R,S)-FcNSiMe₂PhF (**17**), die Methylgruppen durch die 4-Fluorophenylgruppe substituiert, resultiert eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande von 446 nm auf 452 nm. Erklärbar ist dies durch die Erhöhung der Anzahl an Substituenten mit einem -I-Effekt am Siliciumatom (s. Abb. 108, oben).

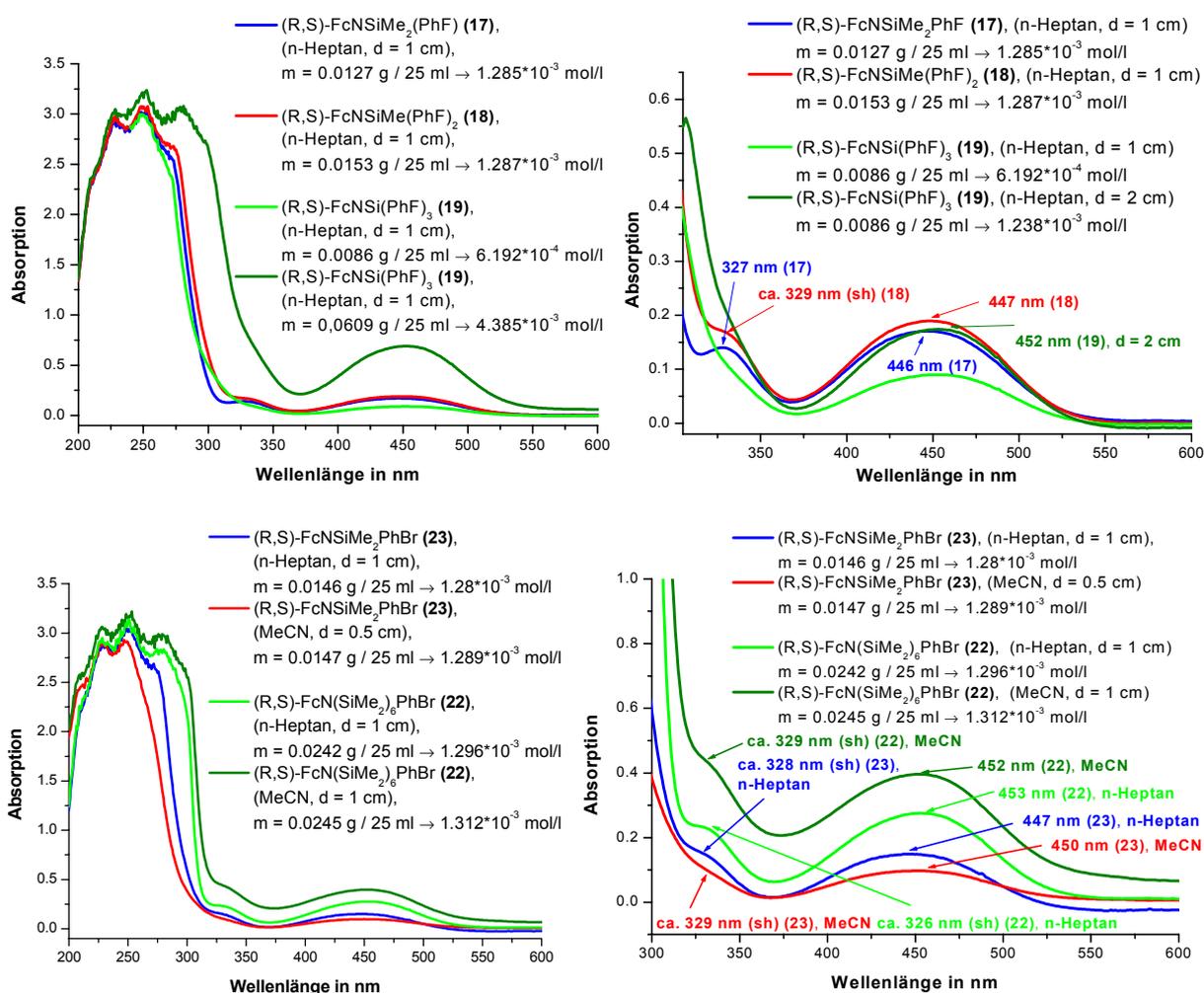


Abb. 108 UV / VIS-Spektrenvergleich (Substitutionseinfluß) der Verbindungen (R,S)-FcNSiMe₂PhF (**17**), (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂ (**18**), (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**) (oben) und Vergleich des Monosilans (R,S)-FcNSiMe₂PhBr (**23**) und Hexasilans (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**) in unterschiedlichen Lösungsmitteln (unten)

Analog der hypsochromen Bandenverschiebung nach Substitution eines Wasserstoffatoms am Ferrocen durch eine N,N-Dimethylaminomethylfunktion (+I-Effekt) wird hier eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande festgestellt. Der über das Siliciumatom vermittelte -I-Effekt (4-Fluorophenylgruppe) ist signifikant sowohl in den UV/VIS-Spektren als auch in den cyclovoltammetrischen Messungen (anodische Verschiebung des Oxidationspotentials $E_{\text{Ox}}(1)$) detektierbar.

Eine Verlängerung der Spacereinheit zwischen Donor und Akzeptor kann ebenfalls zu einer bathochromen Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande führen. Dies ist in Abb. 108 unten am Beispiel des Monosilans (R,S)-FcNSiMe₂PhBr (**23**) (447 nm, n-Hexan) und des Hexasilans (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**) (453 nm, n-Hexan) sowie auch in Abb. 109 unten anhand des Monosilans (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) und Hexasilans (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO (**27**) verdeutlicht. Im Falle der Aldehyde beträgt die bathochrome Verschiebung durch die Siliciumkettenverlängerung (bei vergleichbaren Meßbedingungen: Konzentration, Lösungsmittel) sogar 11 nm (s. Abb. 109, unten).

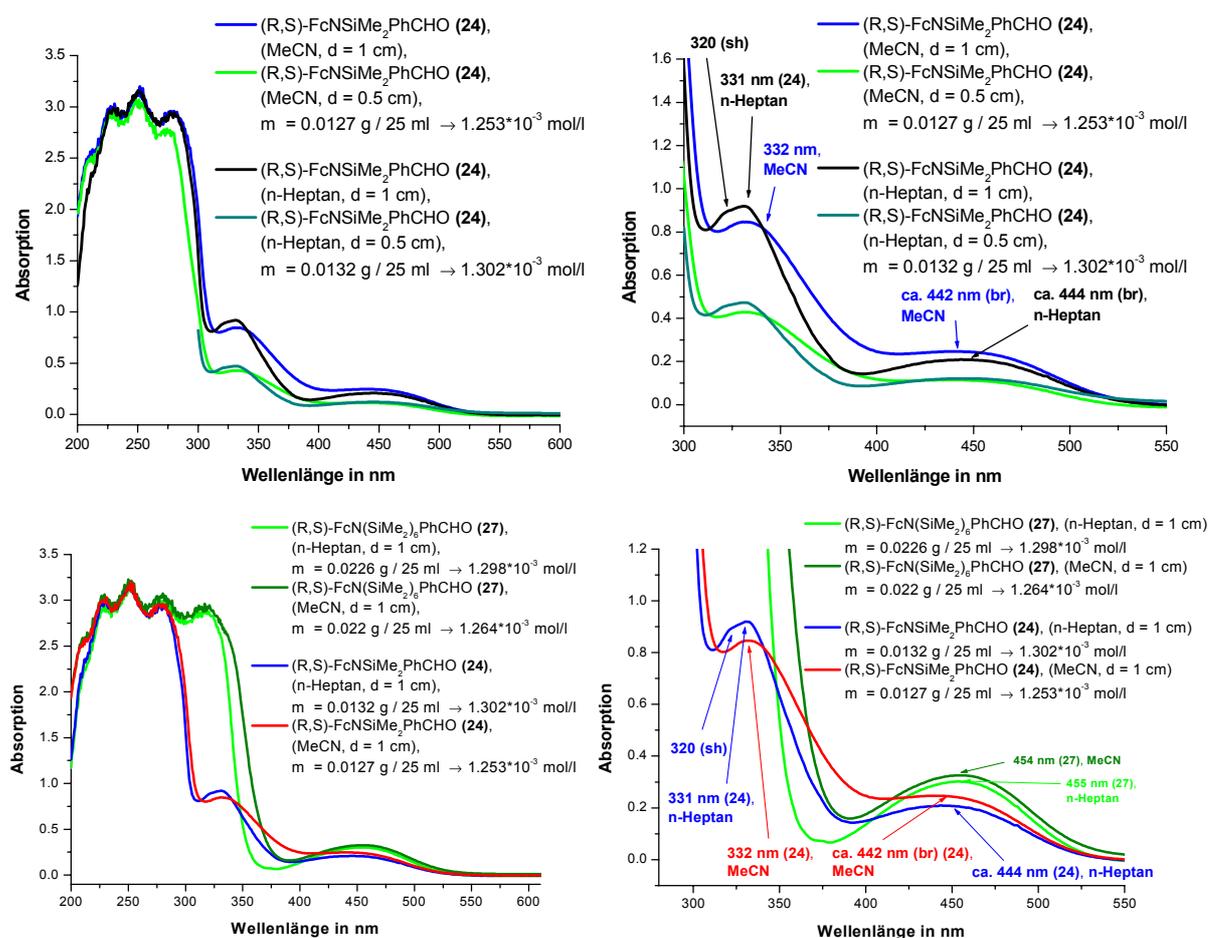


Abb. 109 Vergleich des Monosilans (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) und des Hexasilans (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO (**27**) in unterschiedlichen Lösungsmitteln

Neben der bathochromen Verschiebung ist zusätzlich eine Intensitätszunahme beider Banden im Bereich von 326 - 358 nm und 441 - 455 nm bei einer Siliciumkettenverlängerung vom Mono- zum Hexasilan festzustellen (gleiche Meßbedingungen). Von Ferrocenen, welche Akzeptorgruppen tragen, bzw. Substituenten, die eine erweiterte Delokalisierung (Konjugation) ermöglichen, sind solche bathochromen Verschiebungen bekannt.^{[4],[68],[175]} Dies scheint hier ebenfalls durch die Verlängerung der Siliciumspacereinheit möglich zu sein, was auf eine größere Elektronendelokalisierung entlang der Siliciumkette im Vergleich zum Monosilan hindeutet (s. Abb. 110 und Abb. 109, unten).

Weiterhin treten im UV-Bereich der UV / VIS-Spektren der Hexasilane die erwarteten $\sigma_{\text{Si-Si}} \rightarrow \sigma_{\text{Si-Si}}^*$ -Übergänge (267 - 282 nm) auf. Im Falle der Hexasilane überlagern sich letztgenannte mit den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Metallocens, so daß eine genaue Differenzierung im untersuchten Konzentrationsbereich zum Teil schwierig ist (s. Abb. 110, links). Der Vergleich des symmetrisch substituierten Monosilans $(\text{BrPh})_2\text{SiMe}_2$ (**8**) mit dem Hexasilan $\text{BrPh}(\text{SiMe}_2)_6\text{PhBr}$ (**12**) verdeutlicht noch einmal die hier zusätzlich vorhandenen lokalen Elektronenübergänge innerhalb der Siliciumkette ($\sigma_{\text{Si-Si}} \rightarrow \sigma_{\text{Si-Si}}^*$), die im Monosilan (**8**) nicht zu beobachten sind. Im Vergleich zum Hexasilan $\text{BrPh}(\text{SiMe}_2)_6\text{PhBr}$ (**12**) treten im Bereich von 261 - 273 nm drei strukturierte Banden geringerer Intensität auf, die sehr wahrscheinlich verbotenen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen (B-Bande) des para-substituierten Benzols zuzuordnen sind. Diese sind in den Hexasilanen bzw. den substituierten FcN-Verbindungen durch intensivere Banden überlagert.

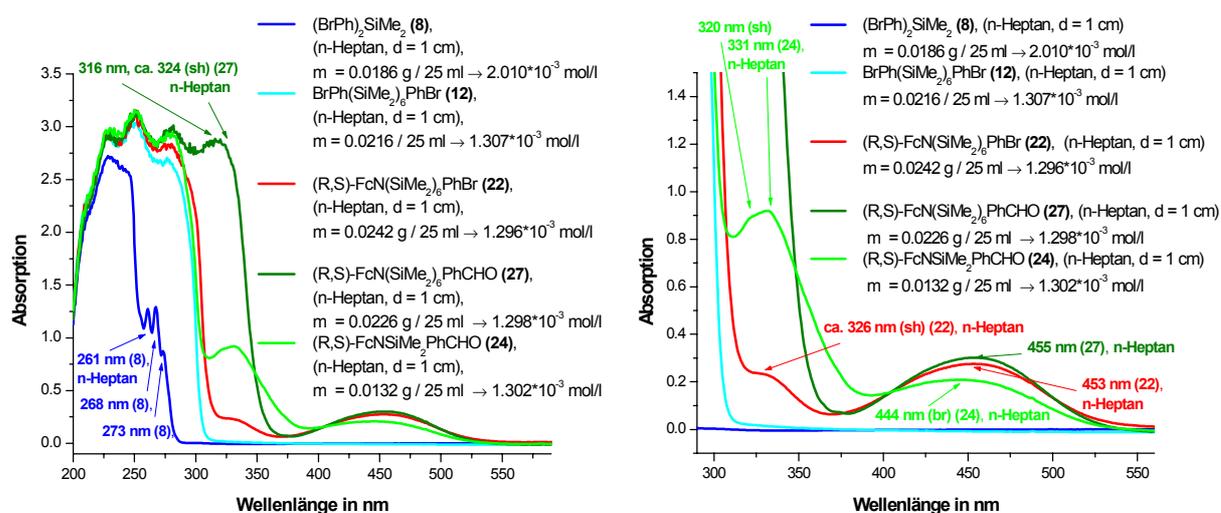


Abb. 110 Vergleich des Monosilans (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) mit den Hexasilanen (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO (**27**) sowie (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**) und den Vergleichssubstanzen $(\text{BrPh})_2\text{SiMe}_2$ (**8**) und $\text{BrPh}(\text{SiMe}_2)_6\text{PhBr}$ (**12**)

Die Spektren der Aldehyde sind komplexer. Eine zusätzliche Bande wird im Bereich von 320 - 331 nm beobachtet (s. Abb. 109, oben). Diese ist sehr wahrscheinlich einem $n \rightarrow \pi^*$ bzw. einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Carbonylfunktion zuzuordnen. Für einen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang spricht die bathochrome Verschiebung der Bande beim Übergang vom Lösungsmittel n-Heptan (321(sh) nm, 331 nm) zum polareren Acetonitril (332 nm, s. Abb. 109, oben). Die im Falle des Monosilans auftretende geringere Intensität paßt aber zu einem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang. Die Strukturierung der Bande bei Messung in Heptan liefert ein zusätzliches Argument für eine aufgetretene Überlappung zweier Banden in diesem Bereich. Somit sollte diese strukturierte Bande sehr wahrscheinlich einem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang (321(sh) nm) der mit dem aromatischen System in Konjugation stehenden Carbonylfunktion zuzuordnen sein, welcher mit einem Übergang (ähnlich dem ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{2g}$ -Übergang des Ferrocens) des Metallocens (331 nm) überlappt. Die Solvatochromie beträgt auch bei diesen Verbindungen nur wenige Nanometer, wobei vorhandene breite Banden (und Schultern) die Auswertung erschweren.

Bei der Gegenüberstellung der Aldehyde (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) und (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO (**27**) (s. Abb. 110) ist für die Verbindung mit konjugierter Siliciumkette deutlich eine erhebliche Intensitätszunahme der Bande im Bereich von 320 - 331 nm erkennbar. Die Extinktionszunahme ist im Falle der Silane (**23**) und (**22**) (s. Abb. 108, unten) weniger stark ausgeprägt (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{2g}$ -ähnlicher Übergang). Die beträchtliche Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit läßt auf eine intensive Wechselwirkung (Konjugation) der Carbonylfunktion mit der Siliciumkette über den Phenylring schließen.

Zur Veranschaulichung von möglichen Elektronendichteverchiebungen wurden durch quantenmechanische Berechnungen die Grenzorbitale der Verbindungen (R,S)-FcNSiMe₂PhBr (**23**) und (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) sowie des Hexasilans (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**) ermittelt und sind in Abb. 111 abgebildet. Die ab initio-Berechnungen wurden mit dem Programm GAUSSIAN 98 durchgeführt, darin eingeschlossen vollständige Geometrieoptimierungen mit Hilfe einer Dichtefunktional-Methode (DFT).^[176]

[176] Gaussian 98, Revision A.6, M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel, G.E.Scuseria, M.A.Robb, J.R.Cheeseman, V.G.Zakrzewski, J.A.Montgomery, Jr., R.E.Stratmann, J.C.Burant, S.Dapprich, J.M.Millam, A.D.Daniels, K.N.Kudin, M.C.Strain, O.Farkas, J.Tomasi, V.Barone, M.Cossi, R.Cammi, B.Mennucci, C.Pomelli, C.Adamo, S.Clifford, J.Ochterski, G.A.Petersson, P.Y.Ayala, Q.Cui, K.Morokuma, D.K.Malick, A.D.Rabuck, K.Raghavachari, J.B.Foresman, J.Cioslowski, J.V.Ortiz, B.B.Stefanov, G.Liu, A.Liashenko, P.Piskorz, I.Komaromi, R.Gomperts, R.L.Martin, D.J.Fox, T.Keith, M.A.Al-Laham, C.Y.Peng, A.Nanayakkara, C.Gonzalez, M.Challacombe, P.M.W.Gill, B.Johnson, W.Chen, M.W.Wong, J.L.Andres, C.Gonzalez, M.Head-Gordon, E.S.Replogle, and J.A.Pople,

Verwendete Basissätze sind im experimentellen Teil aufgeführt.^[177] Die charakteristische langwellige d-d-Bande des Ferrocens (ca. 440 nm) bzw. des N,N-Dimethylaminomethylferrocens (ca. 438 nm) sowie die kurzwellige MLCT-Bande bei ca. 325 nm sind in allen untersuchten Verbindungen ebenfalls in vergleichbaren energetischen Lagen vorzufinden. Die beobachteten Banden sollten somit aus ähnlichen Übergängen resultieren. Dies wird anhand der berechneten HOMO's der Verbindungen (R,S)-FcNSiMe₂PhBr (**23**) und (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) sowie des Hexasilans (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**) deutlich. Analog zum Ferrocen (bzw. FcN's) besitzen diese Molekülorbitale (HOMO's) vorwiegend Metallcharakter. Das HOMO des Hexasilans (**22**) unterscheidet sich von denen der Monosilane (**23**) und (**24**) durch eine erhebliche Beteiligung der Siliciumkette am MO, was einer erweiterten Delokalisierung (σ -delokalisiert) gleichkommt.

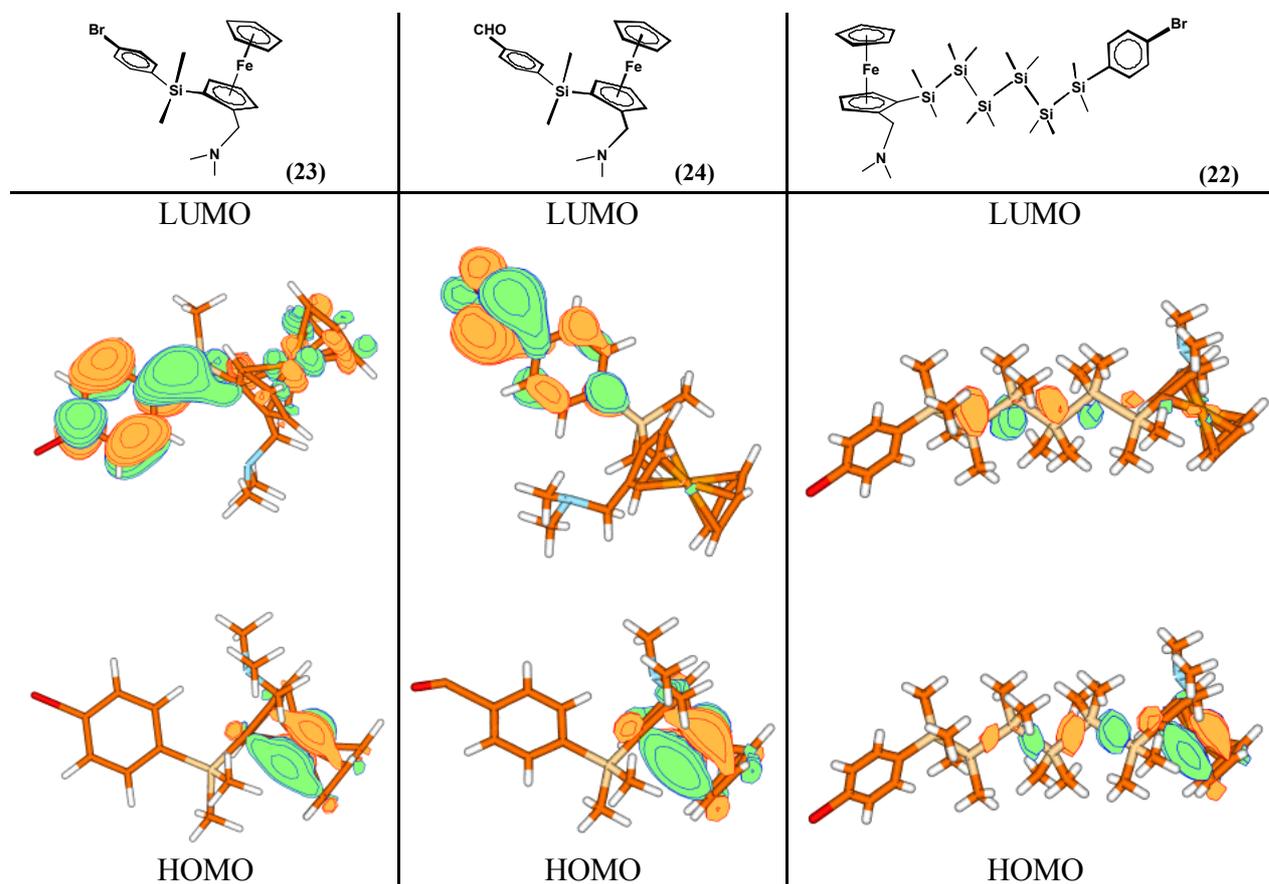


Abb. 111 Grenzorbitale der Monosilane (R,S)-FcNSiMe₂PhBr (**23**) und (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) sowie des Hexasilans (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**)

Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

[177] alle Rechnungen wurden am Institut für Anorganische Chemie der TUBAF von Dr. Böhme durchgeführt

Die berechneten LUMO's unterscheiden sich deutlich von denen des Ferrocens (bzw. FcN's). Im Falle des Monosilans (R,S)-FcNSiMe₂PhBr (**23**) erstreckt sich das LUMO ausgehend vom Metallocen bis zum Aromaten. An diesem MO sind neben vorwiegend metallbasierten Orbitalen auch π -Orbitale des Phenylrings beteiligt. Das tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) der Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) wird im Gegensatz hierzu fast vollständig durch Orbitale der Aldehydfunktion und des aromatischen Systems beschrieben. Gleiches trifft auf das Hexasilan (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**) zu, wobei hier vorwiegend Orbitale der Siliciumkette das LUMO beschreiben und nur sehr geringe Anteile an Orbitalen mit Metallcharakter beteiligt sind.

Im Vergleich zum Ferrocen kann bei Annahme vergleichbarer Übergänge, aufgrund der ähnlichen energetischen Lage der Banden im UV / VIS-Spektrum (bei gleicher energetischer Reihenfolge der MO's), in den untersuchten Verbindungen der HOMO→LUMO-Übergang der langwelligen Absorptionsbande zugeordnet werden. Somit ist diese als eine MLCT-Bande (Metal to Ligand Charge Transfer) zu bezeichnen. Bei Lichtabsorption wird die Elektronendichte aus vorwiegend metallbasierten Molekülorbitalen (HOMO) in Molekülorbitale verschoben, die mehr aus der Kombination von ligandbasierten Orbitalen (LUMO) resultieren (Aldehydfunktion, aromatischer Ring, Siliciumkette). Weiterhin spricht die sehr große Linienbreite (geringe Feinstruktur) dieser Bande für einen Charge-Transfer-Charakter. Fluoreszenzspektren der Verbindungen konnten bei Raumtemperatur nicht erhalten werden.

Eventuelle Bandenverschiebungen durch Assoziation der dipolaren Verbindungen bei höheren Konzentrationen und damit verbundene Vortäuschung einer Solvatochromie konnten durch exemplarische Aufnahmen bei unterschiedlich großen Konzentrationen ((R,S)-FcNSiMe₂PhBr (**23**), (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**)) ausgeschlossen werden (s. Abb. 108, oben). Hierbei wurden auch keinerlei Hinweise auf das Vorhandensein von Fe³⁺ (Ferriciniumbanden bzw. FcN⁺) in den UV / VIS-Spektren beobachtet.

Die Solvatochromie der langwelligen MLCT-Bande (LSM: MeCN, n-Heptan, EtOH) beträgt wenige Nanometer und ist aus Tabelle 27 entnehmbar. Demzufolge sollten die ersten molekularen quadratischen Hyperpolarisierbarkeiten β der untersuchten Verbindungen eher gering sein, da die vorliegende Dipolmomentsdifferenz ($\Delta\mu_{eg}$) zwischen Grund- und angeregten Zustand sehr klein wird und somit auch der Charge-Transfer-Anteil an β (für ein Zwei-Niveau-Modell^[107]). Wie von Etter et al. dargestellt, können sich achirale Moleküle auch durch intermolekulare Wechselwirkungen zu SHG-aktiven Kristallen mit nicht-zentrosymmetrischer Struktur anordnen (Ausbildung eines Netzwerks aus Wasserstoffbrück-

ken, σ -Bindungs-Kooperativität^[127]).^[178] In diesem Zusammenhang wurden zusätzlich die Verbindungen (R,S)-FcNSiMe₂PhF·HCl (**31**), (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**), (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O (**33**), (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**), (R,S)-FcNSiMe₂PhF·Pic (**35**), (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic (**36**) sowie das neutrale (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**) trotz deren zentrosymmetrischen Anordnung im Kristall (Racemat, keine chirale Raumgruppe) auf eine mögliche SHG-Aktivität hin durch einen Kurtz-Pulvertest untersucht, der aber erwartungsgemäß in allen Fällen negativ verlief.

Die UV / VIS-Spektren der Hydrochloride (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O (**33**), (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·HCl (**40**), (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO·HCl (**42**) und des neutralen Hexasilans (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**) sind zusammen in Abb. 112 dargestellt. Hierbei ist wieder eine deutliche Zunahme der Extinktion beim Übergang vom Monosilan (**33**) zum Hexasilan (**40**) unter identischen Meßbedingungen festzustellen. Analog zu den neutralen Verbindungen tritt auch hier eine bathochrome Verschiebung mit 6 nm durch die Siliciumspacerverlängerung in Erscheinung. Im Gegensatz zu den untersuchten Hydrochloriden der Monosilane (s. Abb. 113) wird im Falle des Hexasilans (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·HCl (**40**) eine Aufspaltung der Bande um ca. 336 nm (sh) in zwei getrennte Banden (ca. 330 nm (sh) und ca. 358 nm (sh)) beobachtet, für die aufgrund der experimentellen Daten an dieser Stelle keine Erklärung gegeben werden kann.

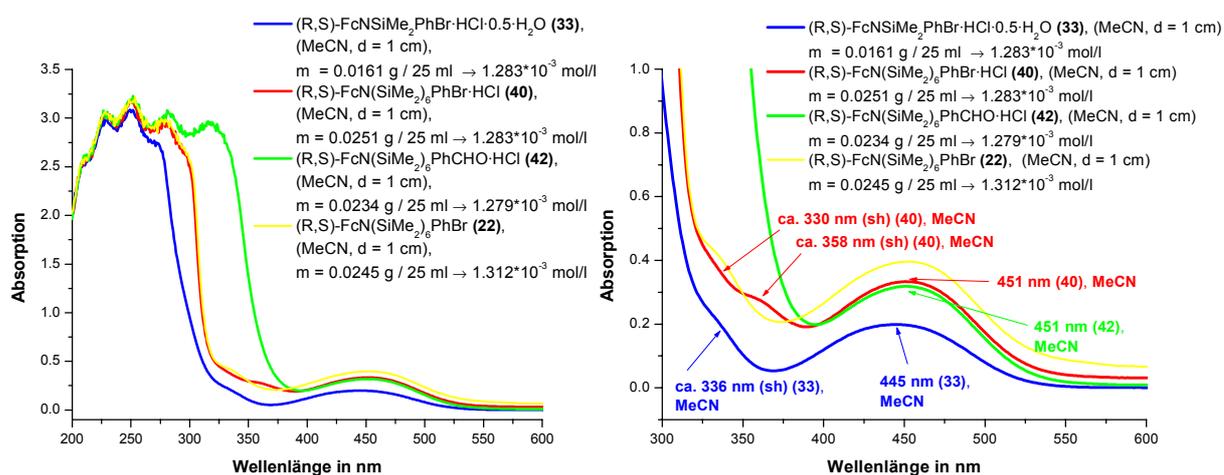


Abb. 112 Gegenüberstellung der Hydrochloride (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O (**33**), (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·HCl (**40**) und (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO·HCl (**42**) mit dem Hexasilan (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**)

[178] M.C.Etter, G.M.Frankenbach, *Chem. Mater.* **1**, (1989), 10.

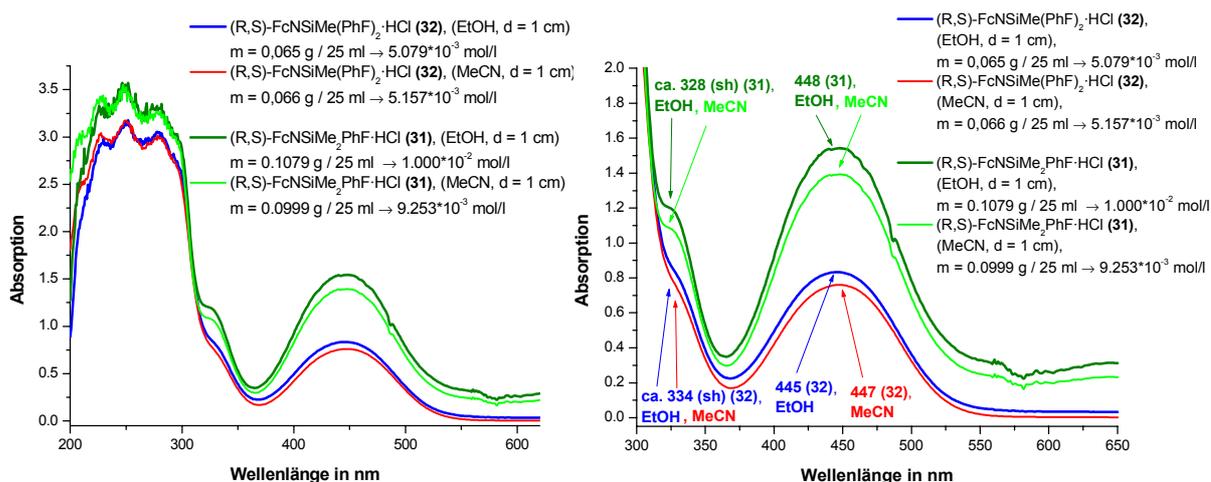


Abb. 113 Solvatochromie der Hydrochloride (R,S)-FcNSiMe₂PhF·HCl (**31**) und (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**)

Auch die Hydrochloride (R,S)-FcNSiMe₂PhF·HCl (**31**) und (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**) zeichnen sich im UV / VIS-Spektrum durch eine geringe bathochrome Verschiebung der langwelligen Bande von wenigen Nanometern aus. Für die Verbindung (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**) beträgt diese beim Übergang vom Lösungsmittel Ethanol zum Acetonitril 2 nm (s. Abb. 113). Die Solvatochromieuntersuchungen der Hydrochloride sind durch die zum Teil schlechten Löslichkeiten der Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln nur begrenzt durchführbar.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Wie in dieser Arbeit zusammenhängend dargelegt wurde, gelang es, durch die Anwendung klassischer Synthesemethoden im Sinne der Zielstellung neue dipolare N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Derivate des Siliciums mit gewünschter Topologie zu synthetisieren und umfassend zu charakterisieren. Die wichtigsten in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen sind tabellarisch in Abschnitt 8.2 (S.223) zusammenfassend dargestellt.

Zu Beginn der Arbeiten wurden eine Vielzahl der notwendigen akzeptorsubstituierten Chlororganosilane dargestellt und charakterisiert. Das bei der Darstellung des (4-Bromphenyl)chlorodimethylsilans $\text{ClSiMe}_2\text{PhBr}$ (**1**) in geringen Mengen mitestehende 1,4-Bis(dimethylchlorosilyl)benzen $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{Ph}$ (**6**) konnte isoliert und sowohl spektroskopisch als auch durch Einkristallröntgenstrukturanalyse eindeutig identifiziert werden.

Neben der Synthese der akzeptorsubstituierten Chlororganomonosilane wurden zahlreiche Synthesestrategien zur einheitlichen Darstellung des unsymmetrisch monosubstituierten 1-Chlor-6-(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilans $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{PhBr}$ (**11**) untersucht. Als beste Methode zur einheitlichen Synthese des unsymmetrisch monosubstituierten 1-Chlor-6-(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilans $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{PhBr}$ (**11**) stellte sich die direkte Umsetzung des α,ω -Dichlordodecamethylhexasilans $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{Cl}$ (**10**) mit einem 30 % Überschuß an zuvor frisch hergestelltem Lithiumorganyl 1-Brom-4-lithiumbenzen BrPhLi bei -78°C heraus. Durch Variation des Substitutionsmusters $\text{X}(\text{SiMe}_2)_6\text{X}$; $\text{X} = \text{NEt}_2, \text{H}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{PhBr}$) konnte keine Steigerung der Selektivität hinsichtlich der Bildung des monosubstituierten 1-Chlor-6-(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilans $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{PhBr}$ (**11**) im Rahmen dieser Arbeit erzielt werden. Versuchte Dearylierungen des 1,6-Bis(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilans $\text{BrPh}(\text{SiMe}_2)_6\text{PhBr}$ (**12**) durch Trifluormethansulfonsäure (TfOH) gelangen nicht ausreichend selektiv, so daß auch bei dieser Synthesemethode eine aufwendige destillative Trennung notwendig wurde. Das unsymmetrisch monosubstituierte Hexasilan 1-Chlor-6-(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilan $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{PhBr}$ (**11**) konnte eindeutig durch NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Die Lithiierung des zuvor hergestellten N,N-Dimethylaminomethylferrocens FcNH (**15**) unter Bildung des planar chiralen racemischen Lithiumorganyls FcNLi (**16**), gefolgt von der Umsetzung mit dem akzeptorsubstituierten Chlororganosilan unter Salzeliminierung stellt den besten Zugang zu den angestrebten dipolaren neuartigen Donor-Akzeptor substituierten

Oligosilanen mit einer asymmetrischen Ladungsverteilung dar. Inverse Synthesestrategien mit nachträglicher Einführung des Akzeptors erwiesen sich wie erwartet als weniger spezifisch.

Das in allen neuen Verbindungen als Donor fungierende elektronenreiche Metallocen N,N-Dimethylaminomethylferrocen FcNH (**15**) ist über eine Mono- bzw. Hexasilanspacer-einheit mit einem organischen Akzeptor verknüpft worden. Neben dem 4-Fluorophenyl-substituenten in variabler Anzahl wurde auch der 4-Bromphenylrest erfolgreich an der zentralen Siliciumspacereinheit eingeführt. Zur Abtrennung und Charakterisierung der bei der Umwandlung des para-ständigen Bromatoms in eine Aldehydfunktion mit entstehenden Nebenprodukte, wurde die Bisulfit-Methode erfolgreich eingesetzt und somit eine deutlich schnellere und unkompliziertere Isolierung gegenüber einer chromatographischen Reinigung erarbeitet.

Die sich anschließende Umsetzung des (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) mit Malonsäuredinitril zum 2,2-Dicyanovinyl-substituierten Derivat ist prinzipiell möglich. Allerdings konnte keine vollständige Abtrennung von entstehenden Nebenprodukten erzielt werden. Mit großer Wahrscheinlichkeit kommt es, bedingt durch die interne Base (-CH₂NMe₂) im speziellen Fall des 2,2-Dicyanovinyl-substituierten Derivats, zu einer basenkatalysierten Zersetzung der Verbindung. Dies ist als ein Nachteil gegenüber analogen Ferrocen substituierten Verbindungen anzusehen. Alle isolierten Verbindungen wurden eindeutig durch NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Trotz zum Teil stark ausgeprägten anisotropen Wachstums der synthetisierten Verbindungen gelangen insgesamt neun Einkristallröntgenstrukturanalysen. Aus diesen geht eindeutig die Anwesenheit einer Vielzahl von „moderat“ starken intra- und intermolekularen C-H... π -Wechselwirkungen sowie verschiedenen Wasserstoffbrücken hervor. Diese intermolekularen Wechselwirkungen haben einen entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften der Verbindungen im Festkörper. In keinem Fall ergeben sich aus den bestimmten Strukturdaten Hinweise auf eine dative Si-N-Bindung (fünffach-Koordination am Silicium).

Prinzipiell erwies sich die im Vergleich zum Ferrocen zusätzlich im Molekül befindliche N,N-Dimethylaminomethylfunktion als sehr hilfreich, um über eine gezielte Salzbildung die Löslichkeit und die elektronische Situation zu variieren. Die synthetisierten dipolaren N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Derivate des Siliciums lassen sich leicht durch Behandlung mit Säuren in die entsprechenden Salze umwandeln. Die effektive Rückgewinnung des freienamins sollte prinzipiell unter nur leicht alkalischen Bedingungen stattfinden (Na₂CO₃), da sonst eine Substitution der Ammoniumgruppe unter Bildung des entsprechenden Alkohols

eintritt. Die oxidationsempfindlichen Aldehyde (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) und (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO (**27**) erleiden in Gegenwart starker Basen (z.B. KOH) eine Disproportionierung unter Bildung der entsprechenden Carbonsäuren und des Benzylalkohols im Sinne einer Cannizzaro-Reaktion. Dies konnte durch die Isolierung und Charakterisierung des Nebenproduktes FcNHSiMe₂PhCOOH⁺·H₂O·OH⁻ (**30**) mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse indiziert werden.

Durch Umsetzung mit chiralen Säuren gelangt man generell zu Diastereomeren, wie die Tartratbildung des (R,S)-2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-tris(4-fluorophenyl)silans (**19**) mit L-Weinsäure beweist. In diesem speziellen Fall gelang aber die Racemattrennung durch Diastereomerensalzbildung aufgrund zu geringer Löslichkeitsdifferenzen trotz Versuche in diversen Lösungsmitteln nicht. Als Ausblick sollte in fortführenden Arbeiten durch die Verwendung von anderen chiralen Säuren (z.B. Dibenzoylweinsäure, Camphersäure, Campher-10-sulfonsäure) mit größeren Löslichkeitsdifferenzen eine Diastereomerentrennung möglich sein (bzw. Trennung durch chirale Säulenchromatographie bzw. andere Methoden).

Somit ist ein prinzipieller Zugang zu neuen planar chiralen dipolaren N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Derivaten des Siliciums mit einer asymmetrischen Ladungsverteilung aufgezeigt. Die getrennten Racemate kristallisieren in chiralen Raumgruppen, was eine wesentliche Voraussetzung für den Aufbau von nicht-punktsymmetrischen Strukturen ist (Voraussetzung: keine Kopf-zu-Schwanz-Anordnung der NLO-aktiven Moleküle im Kristall). Dies ist ein weiterer Vorteil dieses Übergangsmetallfragments gegenüber dem Ferrocen. Denkbar sind auch Intercalationen in geeignete Gastssysteme, um mit höherer Wahrscheinlichkeit zu einer parallelen Packung der dipolaren Verbindungen entlang der CT-Achse zu kommen.

Durch die angewandte Kombination von Untersuchungsmethoden wie Photo-EMK-Messungen, NMR-Spektroskopie, UV / VIS-Spektroskopie, Mößbauerspektroskopie und cyclovoltammetrische Untersuchungen konnten Einblicke in die vorliegende elektronische Situation der neuen Verbindungen gewonnen werden. Aus den Ergebnissen der Mößbauerspektroskopie (s. Tabelle 24, S.146) geht hervor, daß schon im Grundzustand eine detektierbare Kopplung zwischen dem als Donor fungierenden N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Rest und dem organischen Akzeptor auftritt. Dieser Befund äußert sich in temperaturabhängig variierenden Fe(III)-Anteilen in den untersuchten festen Verbindungen, welcher anhand eines zusätzlichen Dubletts in den Mößbauerspektren sichtbar wird. Die Kombination der Ergebnisse mit denen aus den UV / VIS-Untersuchungen offenbart aber, daß eher eine

intermolekulare Kopplung im Festkörper für den Fe(III)-Anteil verantwortlich zu machen ist, da im UV / VIS keine deutlichen Ferricinium-Banden (FcN^+) festzustellen sind. Im Falle des Pikrats (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**) scheint die ungewöhnliche Anordnung der Anionen und Kationen zu einem „bänderähnlichen“ intermolekularen Verbund (im Kristallverband) eine intermolekulare Wechselwirkung der N,N-Dimethylammoniummethylferrocenyl-Einheit mit einem 4-Bromphenylring eines benachbarten Moleküls zu begünstigen (s. Abb. 114).

Aus dieser erwächst der außergewöhnlich hohe, reversible bei Temperaturvariation detektierbare Fe(III)-Anteil ($55 (\pm 3) \%$ bei Raumtemperatur) in Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**). Mit hoher Wahrscheinlichkeit resultiert dieser Fe(III)-Anteil aus einer intermolekularen Elektronendichteverchiebung im Festkörper. Aus den gewonnenen Mößbauerspektren kann auf einen in bezug auf die Mößbauerzeitskala langsamen Elektronentransfer ($< 10^{-7}$ s) geschlossen werden.

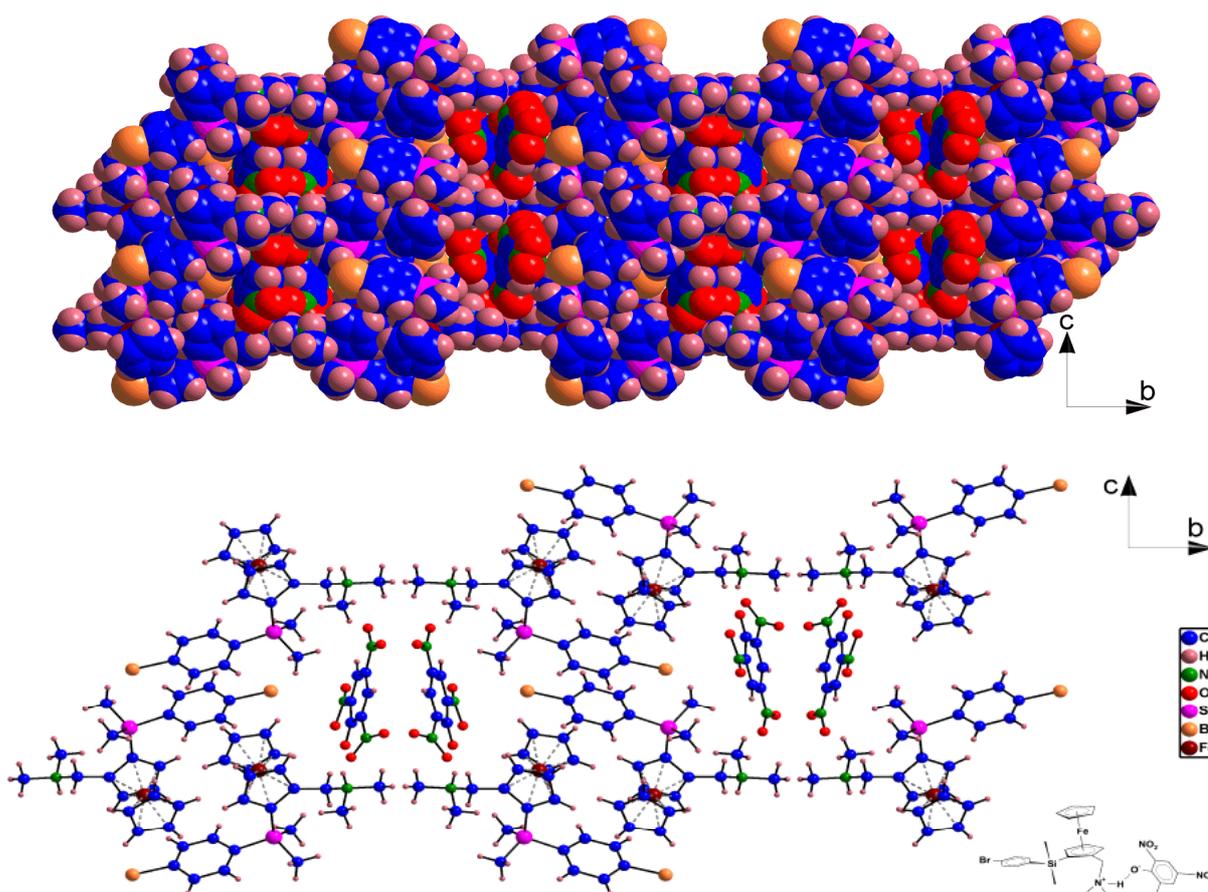


Abb. 114 Kalottenmodell eines Ausschnittes des im Kristallverband bänderförmig angeordneten Pikrats (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**)

Weitere Belege dafür wurden durch die Photo-EMK-Messungen (s. Tabelle 25, S.154) gewonnen, die eindeutig Photospannungen mit negativen Vorzeichen lieferten (Ausnahme: neutrales Silan (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**)), was typisch für einen p-Photoleiter ist. Somit haben die durch Lichtanregung erzeugten Löcher gegenüber den Elektronen eine erhöhte Beweglichkeit. Der Effekt erscheint in den Pikraten stärker ausgeprägt als in allen anderen untersuchten Verbindungen. Die Erweiterung der Siliciumspacereinheit vom Monosilan (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**) (-0.56 mV) zum Hexasilan (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·Pic (**39**) (-1.3 mV) führt zu einer annähernden Verdopplung des Photo-EMK-Meßwerts. Für alle durch Photo-EMK-Untersuchungen charakterisierten Verbindungen konnten vergleichbare Abklinggeschwindigkeiten der Signale bis in den ms-Bereich hinein beobachtet werden. Dies läßt auf das Vorhandensein von tiefen Fallen für die transienten elektronischen Ladungsträger schließen, die diese bis in den ms-Bereich hinein an einer Rekombination hindern. Zusammenfassend kann somit eine geringe aber detektierbare Überlappung der einzelnen Molekülorbitale zu „supramolekularen“ Molekülorbitalen (Bändern) in den Verbindungen mit Photo-EMK-Signal festgestellt werden.

Die umfangreichen mößbauerspektroskopischen-, NMR-spektroskopischen-, cyclovoltammetrischen- als auch UV / VIS-spektroskopischen Messungen belegen den elektronischen Einfluß der Substituenten und der zentralen Siliciumspacereinheit. Beispielsweise führt die sukzessive Ersetzung aller Methylgruppen durch die verwendeten terminalen organischen Akzeptoreinheiten zu einer zunehmenden anodischen Verschiebung des reversiblen Oxidationspotentials des Fe(II) / Fe(III) im substituierten FcN E_{Ox} (1). Daraus kann auf eine reproduzierbare wenn auch nur geringe Durchlässigkeit der Siliciumspacereinheit in den untersuchten Verbindungen (s. Tabelle 26, S.159) für elektronische Effekte geschlossen werden. Die erste anodische Welle im CV wird bei allen hier untersuchten neuen N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Derivaten des Siliciums durch eine quasi-reversible Oxidation des zweiwertigen Eisenatoms der FcN-Gruppe verursacht. Alle darauf folgenden Wellen sind, unabhängig von der verwendeten Scan-Geschwindigkeit, vollständig irreversibel. Außerdem wird für alle Salze eine deutliche Zunahme dieses reversiblen Oxidationspotentials aufgrund der schon im Molekül vorhandenen positiven Ladung beobachtet (s. Tabelle 26, S.159).

Die UV / VIS-Spektren (s. Tabelle 27, S.166) der oxidationsempfindlichen Aldehyde (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) und (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO (**27**) indizieren eine deutliche σ - π -Wechselwirkung. Die Übergangswahrscheinlichkeit steigt beim Wechsel vom Mono- zum Hexasilan deutlich an. Bei der Annahme ähnlicher energetischer Lagen (der Molekülor-

bitale) und Übergänge der neuen Verbindungen im Vergleich zum Ferrocen sollte die langwellige Bande im UV / VIS-Spektrum einem MLCT-Übergang vom bevorzugt metalldominierten HOMO zum vorwiegend liganddominierten LUMO entsprechen. Der über das Siliciumatom vermittelte -I-Effekt ist signifikant sowohl in den UV / VIS-Spektren als auch in den cyclovoltammetrischen Messungen (anodische Verschiebung des Oxidationspotentials $E_{Ox}(1)$) detektierbar. Eine Verlängerung der Spacereinheit führt zu einer bathochromen Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande. Dies zeigt der Spektrenvergleich der Monosilane (R,S)-FcNSiMe₂PhBr (**23**), (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) und Hexasilane (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**), (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO (**27**). Im Falle der Aldehyde beträgt die bathochrome Verschiebung durch die Siliciumkettenverlängerung bei vergleichbaren Meßbedingungen 11 nm.

Die Grenzorbitale der Monosilane (R,S)-FcNSiMe₂PhBr (**23**) und (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) sowie des Hexasilans (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**) berechnet nach ab initio-Verfahren belegen, daß für einen Ladungstransfer der HOMO→LUMO-Anteil bestimmend ist. Der Anteil des CT an der langwelligen Bande sollte aber mit zunehmender Kettenlänge abnehmen (kleinere Übergangsdichte). Die Molekülorbitale der Akzeptorgruppierung sind an den Grenzorbitalen, im Gegensatz zur Situation in Molekülen mit Monosilan-Spacereinheit, nicht mehr beteiligt.

Insgesamt werden durch die erfolgreichen Synthesen und umfassenden Charakterisierungen Kenntnislücken zur elektronischen und strukturellen Situation bei planar chiralen dipolaren N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Derivaten des Siliciums geschlossen.

7 Experimenteller Teil

Arbeitstechniken:

Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Ausgangsverbindungen wurden Synthesen und spektroskopische Untersuchungen fast ausschließlich anaerob (Argonatmosphäre) durchgeführt und gehandhabt, wobei ausgeheizte Glasgeräte (Standardschlenktechnik) und trockene Lösungsmittel benutzt wurden. Absolutiertes THF, Ether, n-Pentan, n-Hexan und Toluol wurden über KOH vorgetrocknet und danach mehrmals frisch von Natrium / Benzophenon abdestilliert bis kein Schäumen mehr beobachtet wurde (n-Pentan und n-Hexan über LiAlH_4). Die Lösungsmittel wurden noch einmal destilliert und dann in einem versiegelten Schlenkgefäß bis zur Verwendung aufbewahrt. N,N-Dimethylformamid (DMF) wurde über einem Molsieb (4 Å) vorgetrocknet und anschließend über CaH_2 unter reduziertem Druck abdestilliert. Eingesetztes destilliertes Wasser wurde ca. 30 min im Ultraschallbad unter Vakuum (ca. 0.5 kPa) entgast. 1,4-Dibromobenzol, 1-Bromo-4-fluorobenzol, n-BuLi, t-BuLi und Pikrinsäure wurden von der Fluka Chemie AG gekauft und ohne weitere Reinigung verwendet. Die Synthese von FcNH und FcNLi (**1**) wurde nach üblichen Literaturangaben durchgeführt.^{[11],[14]} Die verwendete Trifluormethansulfonsäure wurde nach Emde et al.^[179] mit konz. Schwefelsäure versetzt und unter Argon bei 11 Torr und einer Siedetemperatur von 53 - 55 °C destillativ gereinigt. Die so gereinigte stark hygroskopische Trifluormethansulfonsäure wurde in Diethylether (Et_2O) gelöst, da hier eine Mischbarkeit gewährleistet ist und somit eine zu hohe Säurekonzentration am Reaktionsort im Gegensatz zum Einsatz der reinen Trifluormethansulfonsäure vermieden werden kann.

⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie:

Die ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektren wurden mit einem WISSEL-Instrument in Transmissionsgeometrie bei verschiedenen Temperaturen von 80 K, 148 K, 175 K, 223 K und 298 K aufgenommen. Als γ -Strahlenquelle wurde das ⁵⁷Co-Nuklid in einer Rhodiummatrix verwendet (1.8 GBq). Alle Spektren wurden unter Annahme von Lorentzprofilen angefitet. Die Fitparameter waren: Isomerieverschiebung (δ) relativ zu α -Eisen, Quadrupolaufspaltung (ΔE_Q), Linienbreite (Γ) und Intensität (I). Die Geschwindigkeitskalibration erfolgte mit α -Eisen. Die angegebenen Intensitäten (I) ergeben sich aus den Flächen unter den Teilspek-

[179] H.Emde, D.Domsch, H.Feger, U.Frick, A.Götz, H.H.Hergott, K.Hofmann, W.Kober, K.Krägeloh, T.Oesterle, W.Steppan, W.West, G.Simchen, *Synthesis*, (1982), 1.

tren der angefitteten Summenspektren. Bei Annahme gleicher Debye-Waller Faktoren innerhalb einer Substanz korrespondieren die berechneten Teilflächen am Gesamtspektrum mit der Menge der Teilphase in der Probe. Infolge der starken Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller Faktors in den untersuchten Proben ist die Qualität der 298 K Spektren zum Teil unzulänglich und eine befriedigende Interpretation ist nicht möglich. Die Proben wurden in der Handschuhbox („Glov-Box“) zwischen Polyethylenfolien im Probenhalter installiert, so daß während der Messung Inertgas-Bedingungen herrschten.

IR-Spektroskopie:

Infrarot-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer NICOLET 510A und einem Carl Zeiss Jena Specord M82 IR Spektrometer im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} unter Benutzung der KBr-Disk-Methode bzw. in Lösung aufgenommen. Dazu wurden entweder 3 mg der Substanz mit 900 mg KBr im „Ardenne-Vibrator“ zerkleinert und anschließend zu einer KBr-Tablette gepreßt oder zusätzlich eine kleine Menge in ketyliertem THF (bzw. CH_2Cl_2) gelöst und in KBr-Küvetten ein Spektrum im Bereich von 4000 - 400 cm^{-1} in % Transmission aufgenommen.

UV / VIS- Spektroskopie:

Zur Aufnahme der UV / VIS-Spektren kamen ein M40-Zeiss UV / VIS-Spektrometer sowie ein SPECORD M 500 der Firma ZEISS Germany zum Einsatz. Wellenlängenrichtigkeit: $< \pm 0.3 \text{ nm}$

GC-MS-Spektren:

GC-MS-Spektren wurden mit einem 70 eV Hewlett Packard 5890 Series II / 5971 Series GC / MS-System aufgenommen. Die gaschromatographische Analyse erfolgte mit einer Kapillarsäule mit Dimethylpolysiloxanphase $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ (12 m, 0.2 mm, 0.33 μm) unter Verwendung von Helium als Trägergas.

ES-MS-Spektren:

ES-MS (ESI, MeOH-Lösung, positive ion detection mode) wurden auf einem 59987 A Series / 5989-B-MS Hewlett Packard / Palo Alto USA System aufgezeichnet.

Cyclovoltammetrie (CV):

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Graz mit einem WENKING LB 95 M Potentiostat und einem POS 73 Scangenerator in einer 30 ml Glaszelle unter Schutzgas durchgeführt. Als Hilfselektrode (Gegenelektrode) diente ein Pt-Draht und als Arbeitselektrode kam eine 500 μm Pt-

disk-Mikroelektrode zum Einsatz. Alle untersuchten Verbindungen wurden in einer Konzentration von 10^{-5} mol/l unter aneroben Bedingungen in getrockneten CH_2Cl_2 in Anwesenheit des Leitelektrolyten NBu_4BF_4 (0.1 M) vermessen. Die Messungen erfolgten alle bei Raumtemperatur im selben Lösungsmittel-Leitsalz-System bei einer Potentialänderungsgeschwindigkeit von 50 mV/s. Alle angegebenen Potentiale sind auf den internen Standard Ferrocen bezogen (Ferrocen / Ferrocenium-Paar wird Null gesetzt). Die Oberfläche der Arbeitselektrode wurde vor jeder Messung durch Polierung von absorbierten Verunreinigungen bzw. Zersetzungsprodukten befreit.

Photo-EMK-Messungen:

Die Photo-EMK-Messungen sowie die kinetische Analyse erfolgte von Frau Dr. C.Damm vom Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Die Anregung der Photo-EMK-Signale erfolgte mit einem N_2 -Laser IGT 50 (Lasertechnik Berlin, $\lambda = 337$ nm, ca. $2,7 \cdot 10^{13}$ Quanten pro Blitz) in einer DEMBER-Meßzelle nach dem Kondensatorprinzip (feldfreie Messung).^[163] Die DEMBER-Meßzelle enthält eine transparente Glaselektrode. Die Proben hatten Totalabsorption und die Temperatur der Proben und der Verstärkerbauelemente betrug 25 °C, wobei der Blitzabstand bei Akquisitionsmessungen bei 60 s lag. Die Messungen erfolgten generell in zwei Zeitmaßstäben: 250 ns pro Teilstrich zur Registrierung des Signalaufbaus sowie 20 ms pro Teilstrich zur Registrierung der langsam abklingenden Prozesse. Im Zeitmaßstab 250 ns pro Teilstrich wurde zunächst das Signal des ersten Blitzes registriert. Anschließend erfolgte eine Akquisition von 4 Signalen. Im Zeitmaßstab 20 ms pro Teilstrich wurde ebenfalls eine Akquisition über 4 Signale durchgeführt.

Elementaranalysen:

Die Elementaranalysen (C, H, N) wurden in einer Halbmikroapparatur CHN-O-RAPID (Hanau) aufgezeichnet.

NMR-Spektroskopie:

Die NMR-Spektren wurden an einem NMR-Spektrometer der Firma BRUKER vom Typ DPX 400 bei 20 °C aufgenommen. Alle Proben wurden unter Inertgas in 10 mm-NMR-Röhrchen überführt und vermessen. Alle ^1H , ^{13}C , ^{29}Si -Messungen sind auf den internen Standard TMS bezogen. ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei 100.62 MHz, ^1H -NMR-Spektren bei 400.13 MHz und ^{29}Si -NMR-Spektren bei 79.48 MHz Resonanzfrequenz aufgenommen. Es wurden CDCl_3 , CD_2Cl_2 , CD_3CN und C_6D_6 als Lösungsmittel verwendet. Die Signale wurden

als s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), m (multiplet), dd (doublet, doublet) und br (broad) aufgezeichnet.

Qualitative Frequenzverdopplungsexperimente (SHG-Kurtz-Pulver-Test):

Alle Experimente hierzu wurden mit einem Nd:YAG-Laser bei einer Wellenlänge von 1064 nm am Department für Chemie und Biochemie der Universität Bern im Arbeitskreis von Prof. J.Hulliger durchgeführt. Hierzu wurden die gepulverten Proben zwischen zwei Objektträgern zerdrückt und in den Laserstrahl gehalten. Bei vorhandener SHG-Aktivität kann dies anhand eines grünen Leuchtens indiziert werden. Als Vergleichssubstanz wurde Harnstoff verwendet.

Einkristalldiffraktometer:

Die Strukturen (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**), (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O (**33**), (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**), (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic (**36**), (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**) und (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO·Pic (**38**) wurden von Herrn Dr. U.Böhme am Institut für Anorganische Chemie der TU Bergakademie Freiberg gemessen, gelöst und verfeinert. Dazu stand ein Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer mit monochromatischer Cu-K_α-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator) zur Verfügung. Die Intensitäten wurden mit ω -2 θ -Scans gesammelt. Empirische Absorptionskorrekturen wurden durch Verwendung von Psi-Scans für (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**) und (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic (**36**) durchgeführt. Kristallographische Daten und die Ergebnisse der Verfeinerungen sind im Abschnitt 8.3 S. 227 zusammengefaßt. Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht^[180] und somit die Atomkoordinaten, Bindungslängen und Winkel und thermische Parameter im Cambridge Crystallographic Data Center für Verbindung (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**) mit CCDC No. 142915, 142916 für Verbindung (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic (**36**) und 169198 für Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O (**33**) hinterlegt. Kopien sind frei erhältlich bei: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: +44-1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Die Verbindungen BrPhSiMe₂PhBr (**8**) und ClSiMe₂C₆H₄Me₂Cl (**6**) wurden durch Herrn Dr. G.Rheinwald (TU Chemnitz, Arbeitsgruppe Prof. Lang) und Verbindung (R,S)-FcNHSiMe₂PhCOOH⁺·H₂O·OH⁻ (**30**) durch Herrn Dr. C.Strohmann (Uni Würzburg) angefertigt.

[180] C.Beyer, U.Böhme, C.Pietzsch, G.Roewer, *J. Organomet. Chem.* **654**, (2002), 187.

Verwendete Programme:

SHELXS-97 Program for the Solution of Crystal Structures

(G. M.Sheldrick, University of Göttingen, Germany 1997)

SHELXL-97 Program for the Refinement of Crystal Structures

(G. M.Sheldrick, University of Göttingen, Germany 1997)

PLATON-2000 32-bit Version Program for Geometrical Evaluation of Structural Data

(A. L. Speck, Universität Utrecht, Niederlande, 2000)

PLUTO (W. D. S. Motherwel, W. Clegg, Cambridge, England 1978)

DIAMOND Version 2.0 f (K. Brandenburg, Crystal Impact GbR, Germany 1996-1998)

GAUSSIAN 98 Release A6 (Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998)

1D und 2D WinNMR BRUKER Version 6.0 (Bruker-Franzen Analytik GmbH, 1998)

MICROCAL ORIGIN 6.0 (Microcal Software Inc., Northampton, USA, 1991-1997)

OMNIC Version 2.1 (Nicolet Instrument Corp., Germany 1990-1994)

Theoretische Methoden:^{[177],[181]}

Es wurden das Becke's drei-Parameter Hybrid-Austauschfunktional und das Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr verwendet (DFT-Methode: B3LYP).^{[182],[183]} Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen wurden mit dem 6-31G*-Basissatz für C, H und Si ausgeführt.^{[184],[185]} Für Eisen wurden die inneren 10 Elektronen durch ein nichtrelativistisches Kernpotential nach Hay und Wadt ersetzt.^[186] Der (55/5/5)-Valenzbasissatz für die 3s, 4s, 3p, 3d-Elektronen des Eisens wird zu [341/311/41] kontrahiert. Der Basissatz hat double- ζ -Qualität. Zusätzlich wurde eine f-Polarisationsfunktion für Eisen benutzt.^[187] Für Brom wurden die inneren 28 Elektronen durch ein relativistisches Kernpotential ersetzt. Für die 4s-

[181] Dank an das Universitätsrechenzentrum der TU Bergakademie Freiberg für Rechenzeit und Unterstützung.

[182] A.D.Becke, *J. Chem. Phys.* **98**,(1993), 5648.

[183] P.J.Stevens, F.J.Devlin, C.F.Chablowski, M.J.Frisch, *J. Phys. Chem.* **98**, (1994), 11623.

[184] P.C.Hariharan, J.A.Pople, *Theoret. Chimica Acta* **28**, (1973), 213.

[185] M.M.Francl, W.J.Petro, W.J.Hehre, J.S.Binkley, M.S.Gordon, D.J.DeFrees, J.A.Pople, *J. Chem. Phys.* **77**, (1982), 3654.

[186] P.J.Hay, W.R.Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, (1985), 284.

[187] A.W.Ehlers, M.Böhme, S.Dapprich, A.Gobbi, A.Höllwarth, V.Jonas, K.F.Köhler, R.Stegmann, A.Veldkamp, G.Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **208**, (1993), 111.

und 4p-Elektronen wurden ein [31/311] Valenzbasissatz verwendet.^[188] Die Strukturen der Moleküle wurden anhand der Hesse-Matrizen als globale Minima identifiziert. NMR-Abschirmungstensoren wurden mit der GIAO-Methode (Gauge-Independent Atomic Orbital) berechnet.^[189] Dazu wurden die optimierten Geometrien verwendet und eine Single-Point-Rechnung mit der HF-Methode und dem Basissatz 6-311+G(2d,p) für alle Atome durchgeführt.

7.1 Synthese und Charakterisierung der Ausgangsstoffe

7.1.1 (4-Fluorophenyl)chlorodimethylsilan ClSiMe₂PhF (**2**)

Die Syntheseverfahren für die Präparation der Verbindungen (**1**)-(**5**) sind sehr ähnlich und werden hier anhand des (4-Fluorophenyl)chlorodimethylsilans (**2**) exemplarisch erläutert. Zu einer Suspension von Magnesium (0.21 mol, 5.1 g) in THF (ca. 100 ml) wird innerhalb einer Stunde eine Lösung von 1-Bromo-4-Fluorobenzol (0.2 mol, 21.79 ml) in THF (100 ml) bei Raumtemperatur zugetropft. Vor dem Zutropfen wird durch Zugabe eines Iodkristalls das Mg aktiviert. Die Mischung wird 2 h nachgerührt und anschließend für 2 h am Rückfluß gehalten. Zur Vervollständigung der Reaktion wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und das überschüssige Mg entfernt. Anschließend wird die Grignardlösung langsam (1 h) zu einer Lösung von SiMe₂Cl₂ (0.29 mol, 35.0 ml) in THF (100 ml) gegeben. Die Mischung wird 5 h am Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt und n-Hexan zugegeben. Die Suspension wird filtriert und dreimal mit n-Hexan nachgewaschen. Die kombinierten n-Hexan-Lösungen werden nach Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum einer erneuten Vakuumdestillation unterzogen, wobei ein farbloses Öl (61 - 73 °C / 6 Torr, isolierte Ausbeute 19.6 g, 52 %) erhalten wird.

Charakterisierung des ClSiMe₂PhF (**2**): (s. Tabelle 2, S.50)

¹H-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm:

0.66 (s, SiMe₂, 6H, ²J(¹H, ²⁹Si) = 6.9 Hz), 7.60, 7.08 (AA'XX', Ar-H, 2 * 2H);

Verunreinigungen: 0.46 (< 1 %)

^[188] A.Bergner, M.Dolg, W.Kuechle, H.Stoll, H.Preuss, *Mol. Phys.* **80**, (1993), 1431.

^[189] K.Wolinski, J.F.Hilton, P.Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, (1990), 8251.

^{13}C -NMR (CDCl_3/TMS) in ppm:

2.2 (s, SiMe_2 , $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}) = 59.9$ Hz), 115.3 (d, C_2 ortho, $^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 20$ Hz), 131.9 (d, C_4 para, $^4\text{J}(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 3.2$ Hz), 135.3 (d, C_3 meta, $^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 8.0$ Hz), 164.3 (d, C_1 ipso, $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 250$ Hz)

^{29}Si -NMR (CDCl_3/TMS) in ppm:

20.2 (s, SiMe_2 , $^1\text{J}(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 59.8$ Hz); Verunreinigungen: 14.3 (ca. 1 %)

IR in cm^{-1} :

$\nu_{\text{C-H}} = 3036$ (w), 2961 (m) 2912 (w), $\nu_{\text{C=C}} = 1592$ (s), 1501 (s), $\delta_{\text{C-H}} = 1406$ (w), 1388 (m), 1255 (s), 1236 (s), $\nu_{\text{C-F}} = 1165$ (s), 1111 (s), $\nu_{\text{C-H}}$ (para) = 844 (s), 824 (s), 808 (s), 790 (s), $\nu_{\text{Si-Cl}} = 515$ (s), 487 (s)

GC-MS:

(EI, 70 eV): $m/e = 188$ $[\text{M}]^+$, 173 $[\text{ClSiMeC}_6\text{H}_4\text{F}]^+$, 153 $[\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}]^+$, 137 $[\text{SiMeC}_6\text{H}_4\text{F}]^+$, 122 $[\text{SiC}_6\text{H}_4\text{F}]^+$, 110 $[\text{MeC}_6\text{H}_4\text{F}]^+$, 91 $[\text{MeC}_6\text{H}_4]^+$

GC: Reinheit: 98 %

7.1.2 (Bis-(4-Fluorophenyl))chloromethylsilan $\text{ClSiMe}(\text{PhF})_2$ (**3**)

Basierend auf dem für die Darstellung von $\text{ClSiMe}_2\text{PhF}$ (**2**) verwendeten Verfahren wird $\text{ClSiMe}(\text{PhF})_2$ (**3**) mit 40 ml (0.367 mol) 1-Bromo-4-Fluorobenzol, 9.72 g (0.4 mol) Magnesium und 200 ml THF präpariert. Dieses Grignard-Reagens wird langsam (1 h) zu einer Lösung von SiMeCl_3 (0.19 mol, 22.4 ml) in THF (200 ml) bei -78 °C zugetropft. Nach Abtrennung der Salze und des Lösungsmittels wird das resultierende farblose Öl durch Vakuumdestillation gereinigt (111 - 117 °C / 4 Torr, isolierte Ausbeute 24 g, 49 %). Diese Reinigung führte zu dem farblosen Öl $\text{ClSiMe}(\text{PhF})_2$ (**3**).

Charakterisierung des $\text{ClSiMe}(\text{PhF})_2$ (**3**): (s. Tabelle 2, S.50)

^1H -NMR (CDCl_3/TMS) in ppm:

0.91 (s, SiMe , 3H, $^2\text{J}(^1\text{H}, ^{29}\text{Si}) = 6.8$ Hz), 7.09, 7.59 (m, AA'XX', Ar-H, 2 * 2H);

Verunreinigungen: 1.05 (< 1 %)

^{13}C -NMR (CDCl_3/TMS) in ppm:

1.1 (s, SiMe, $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}) = 61.5$ Hz), 115.5 (d, C_2 ortho, $^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 20.8$ Hz), 130.0 (d, C_4 para, $^4\text{J}(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 3.2$ Hz), 136.3 (d, C_3 meta, $^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 8.0$ Hz), 164.6 (d, C_1 ipso, $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 251.7$ Hz)

^{29}Si -NMR (CDCl_3/TMS) in ppm: 10.0 (s, SiMe); Verunreinigungen: 7.4 (< 1 %)

GC-MS (EI, 70 eV):

$m/e = 268 [\text{M}]^+$, $253 [\text{ClSi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_2]^+$, $234 [\text{ClSi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})\text{C}_6\text{H}_4]^+$, $233 [\text{SiMe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_2]^+$,
 $218 [\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_2]^+$, $190 [(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_2]^+$, $173 [\text{ClSiMeC}_6\text{H}_4\text{F}]^+$, $151 [(\text{C}_6\text{H}_4)_2]^+$,
 $123 [\text{SiC}_6\text{H}_4\text{F}]^+$, $110 [\text{MeC}_6\text{H}_4\text{F}]^+$, $91 [\text{MeC}_6\text{H}_4]^+$, $75 [\text{C}_6\text{H}_4]^+$

GC: Reinheit: 98.8 %.

7.1.3 (Tris-(4-Fluorophenyl))chlorosilan $\text{ClSi}(\text{PhF})_3$ (**4**)

Die Darstellung von (**4**) erfolgte analog zur Verbindung $\text{ClSiMe}_2\text{PhF}$ (**2**) mit 60 ml (0.55 mol) 1-Bromo-4-Fluorobenzol und 19 g (0.78 mol) Magnesium in 200 ml THF. Dieses Grignard-Reagens wird langsam (1 h) zu einer Lösung von SiCl_4 (0.195 mol, 22.4 ml) in THF (200 ml) bei -78 °C gegeben. Das resultierende farblose hoch viskose Öl wird unter reduziertem Druck (192 - 194 °C / 2 Torr) destilliert. Diese Reinigung führte zu weißen Kristallen des $\text{ClSi}(\text{PhF})_3$ (**4**) (isolierte Ausbeute 38 g, 59 %).

Charakterisierung des $\text{ClSi}(\text{PhF})_3$ (**4**): (s. Tabelle 2, S.50)

^1H -NMR (CDCl_3/TMS) in ppm: 7.10, 7.59 (m, AA'XX', Ar-H, 2 * 2H)

^{13}C -NMR (CDCl_3/TMS) in ppm:

115.7 (d, C_2 ortho, $^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 20.8$ Hz), 128.2 (d, C_4 para, $^4\text{J}(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 4.0$ Hz),
 137.4 (d, C_3 meta, $^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 8.0$ Hz), 164.8 (d, C_1 ipso, $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 252.5$ Hz);

Verunreinigungen: 29.3, 31.0, 63.0 (< 3 %)

^{29}Si -NMR (CDCl_3/TMS) in ppm: 1.0 (s, SiPhF); Verunreinigungen: -13.5, 13.7 (< 3 %)

Die erste Fraktion der Vakuumdestillation konnte eindeutig als das 4,4'-Difluorobiphenyl FPh-PhF (**7**) identifiziert werden.

Charakterisierung des FPh-PhF (**7**): (s. Tabelle 2, S.50)

^1H -NMR (CDCl_3/TMS) in ppm: 7.11, 7.48 (m, AA'XX', Ar-H, 2 * 4H)

^{13}C -NMR (CDCl_3/TMS) in ppm:

115.7 (d, C_2 , C'_2 ortho, $^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 21.5$ Hz), 128.6 (d, C_3 , C'_3 meta, $^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 8.0$ Hz), 136.4 (d, C_4 , C'_4 para, $^4\text{J}(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 3.2$ Hz), 162.4 (d, C_1 , C'_1 ipso, $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 246.1$ Hz)

7.1.4 (4-Bromphenyl)chlorodimethylsilan $\text{ClSiMe}_2\text{PhBr}$ (**1**)

Die Darstellung von (**1**) erfolgte analog zur Verbindung $\text{ClSiMe}_2\text{PhF}$ (**2**) mit 35 g (0.148 mol) 1,4-Dibromobenzen, 4.1 g (0.168 mol) Magnesium und 200 ml THF. Dieses Grignard-Reagens wird langsam (1 h) zu einer Lösung von SiMe_2Cl_2 (0.228 mol, 27.45 ml) in THF (200 ml) bei 0 °C gegeben. Das resultierende farblose Öl wird unter reduziertem Druck destilliert (70 - 76 °C / 1 - 2 Torr, isolierte Ausbeute 11.1 g, 30 %). Diese Reinigung führte zu dem farblosen Öl $\text{ClSiMe}_2\text{PhBr}$ (**1**).

Charakterisierung des $\text{ClSiMe}_2\text{PhBr}$ (**1**): (s. Tabelle 2, S.50)

^1H -NMR (CDCl_3/TMS) in ppm:

0.66 (s, SiMe_2 , 6H), 7.503 (AA'XX', Ar-H, 2 * 2H, $^3\text{J}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.40$ Hz);

Verunreinigungen: 0.811, 0.461, 0.308 (< 1 %)

^{13}C -NMR (CDCl_3/TMS) in ppm:

2.0 (s, SiMe_2), 125.3 (s, C_4 para), 131.3 (s, C_2 ortho), 134.7 (s, C_3 meta), 135.0 (s, C_1 ipso); Verunreinigungen: 133.1 (1,4-Dibromobenzen), 160.0, 62.2, 33.5, 30.5, 29.2

^{29}Si -NMR (CDCl_3/TMS) in ppm: 20.5 (s, SiMe_2); Verunreinigungen: 14.3, -0.6 (ca. 2 %)

Die dritte Fraktion der Vakuumdestillation wurde eindeutig als das 1,4-Bis-(dimethylchlorosilyl)benzen $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{Ph}$ (**6**) identifiziert.

Charakterisierung des $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{Ph}$ (**6**): (s. Tabelle 2, S.50)

^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$) in ppm:

0.42 (s, SiMe_2 , 12H), 7.50 (AA'XX', Ar-H, 2 * 2H); Verunreinigungen: 0.31, 0.35, 0.56 (< 2 %)

^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$) in ppm:

1.8 (s, SiMe_2 , $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}) = 59.4$ Hz), 131.5, 132.9, 135.0, 138.7; Verunreinigungen: 133.0 (1,4-Dibromobenzen), 0.9, 2.6

²⁹Si-NMR (C₆D₆/TMS) in ppm:

20.3 (s, SiMe₂, ¹J(¹³C, ²⁹Si) = 59.3 Hz); Verunreinigungen: 16.8, -0.5

GC-MS (EI, 70 eV):

m/e = 262 [M]⁺, 247 [ClSiMe₂(C₆H₄)SiMeCl]⁺, 227 [ClSiMe₂(C₆H₄)SiMe₂]⁺, 211 [ClSiMe₂(C₆H₄)SiMe]⁺, 197 [ClSiMe₂(C₆H₄)Si]⁺, 181 [ClSiMe(C₆H₄)Si]⁺, 175 [SiMe₂(C₆H₄)SiMe]⁺, 153 [ClSiMe(C₆H₄)]⁺, 133 [SiMe₂(C₆H₄)]⁺, 119 [SiMe(C₆H₄)]⁺, 105 [Me₂(C₆H₄)]⁺, 91 [MeC₆H₄]⁺.

7.1.5 Bis-(4-bromphenyl)dimethylsilan (BrPh)₂SiMe₂ (8)

Bei einer Temperatur von ca. -78 °C wird 23.6 g (0.1 mol) 1,4-Dibromobenzol in ca. 700 ml trockenem Et₂O vorgelegt. Wenn nötig ist die Lösungsmittelmenge so zu erhöhen, daß bei dieser Temperatur eine klare gerade gesättigte Lösung vorliegt. Zu dieser gerührten Lösung wird bei dieser Temperatur über einen CO₂-gekühlten Tropftrichter 56.52 ml n-BuLi (0.11 mol) in einem Zeitraum von ca. 30 min zugetropft. Sofort bildet sich ein weißer Niederschlag (BrPhLi). Zur Vervollständigung der Reaktion wird ca. 15 min bei -78 °C nachgerührt. Nach dem sich der sehr feine Niederschlag abgesetzt hat, wird immer noch bei -78 °C die überstehende Lösung abdekantiert. Diese enthält einen Großteil des gebildeten n-BuBr. Durch eine erneute Et₂O-Zugabe (-78 °C) mit folgender Dekantierung kann eine Steigerung der Reinheit erreicht werden. Bei Nichteinhaltung der Temperatur nimmt die Alkylierungsnebenreaktion zum n-BuPhBr stark zu. Zu der Suspension des BrPhLi wird bei -78 °C per Spritze 5.8 ml (0.048 mol) SiMe₂Cl₂ zugetropft und bei dieser Temperatur ca. 1 h nachgerührt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird zur Vervollständigung der Reaktion 1 h am Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse (NH₄Cl-Lösung) und mehrmaliger Extraktion der wäßrigen Phase mit Et₂O werden alle organischen Phasen kombiniert und über Na₂SO₄ getrocknet. Der Et₂O wird abrotiert und der weiße Feststoff in n-Hexan gelöst und durch Filtration von Li-Salzen befreit. Das Lösungsmittelvolumen wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt und anschließend die Lösung erwärmt. Im Kühlschrank scheiden sich aus der Lösung weiße Kristalle ab, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 78 %

Charakterisierung des (BrPh)₂SiMe₂ (8): RKSA, UV / VIS

¹H-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm:

0.521 (s, SiMe₂, 6H), 7.492, 7.472, 7.345, 7.323 (m, AA'XX', Ar-H, 2 * 4H);

Verunreinigungen: 1.527, 0.309 (< 1 %)

^{13}C -NMR (CDCl_3/TMS) in ppm:

-2.58 (s, SiMe_2 , $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}) = 55.1$ Hz), 131.07 (C_2 ortho), 124.22 (C_4 para), 135.67 (C_3 meta), 136.40 (C_1 ipso); Verunreinigungen an (**1**): 134.55, 130.9, 0.72 (< 1 %)

^{29}Si -NMR (CDCl_3/TMS) in ppm: -7.00 (s, SiMe_2 , $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}) = 53.9$ Hz); Verunreinigungen:

-0.636 (< 1 %)

GC-MS (EI, 70 eV):

$m/e = 370$ [M] $^+$, 355 [$(\text{PhBr})_2\text{SiMe}$] $^+$, 339 [$(\text{PhBr})_2\text{Si}$] $^+$, 277 [$(\text{PhBr})\text{SiPhMe}$] $^+$, 261 [$(\text{PhBr})\text{SiPh}$] $^+$, 185 [$(\text{PhBr})\text{Si}$] $^+$, 119 [SiPhMe] $^+$

Elementaranalyse:

berechnet [%]: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{Si}$ (370.156 g/mol): C, 45.428; H, 3.812

gefunden [%]: C, 45.14; H, 3.93

7.1.6 Dodecamethylcyclohexasilan cyclo- $(\text{SiMe}_2)_6$ (**9**), Methode a) (s. S.25)

Dodecamethylcyclohexasilan wurde nach E.Carbery et al. ^[54] dargestellt. Dazu wird die flüssige Legierung (110 g Kalium und 31 g Natrium) nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur im Kolben vorgelegt und unter starkem Rühren (KPG-Rührer) 1000 ml trockenes THF zugegeben (Metall-Intensivkühler). Nach Zugabe wird kurz bis zum Sieden erhitzt. Zu dieser Reaktionsmischung wird über einen Zeitraum von ca. 3 h die Mischung bestehend aus 226 g Dichlordimethylsilan in THF (ca. 200 ml) langsam zugetropft. Schon nach kurzer Zeit verfärbt sich die Reaktionsmischung dunkelblau und beginnt zu sieden. Nach Zugabe wird ca. 8 h nachgerührt. Daran anschließend werden ca. 5 g Naphthalen zugegeben und die hellblaue Reaktionsmischung unter Rückfluß weitere 8 h erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung langsam unter starkem Rühren (Bohrmaschine) auf Eiswasser (Achtung Legierung!) gegossen. Ein vorhandener weißer Feststoff wird abfiltriert und in n-Hexan gelöst. Aus der so vom Feststoff befreiten Reaktionslösung wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mehrmals mit n-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen (THF, n-Hexan) werden eingengt und erneut in n-Hexan aufgelöst und durch Filtration von unlöslichen Polymeren bzw. Salzen befreit. Das Filtrat wird über Na_2SO_4 getrocknet und erneut eingengt. Durch Umkristallisation (wenn notwendig 2 mal) aus siedendem Aceton werden farblose Kristalle des Dodecamethylcyclohexasilans cyclo- $(\text{SiMe}_2)_6$ (**9**) erhalten. Ausbeute: 60 - 70 %

Charakterisierung des cyclo-(SiMe₂)₆ (**9**): (s. Tabelle 5, S.63)

¹H-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm: 0.13

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm: -6.12

²⁹Si-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm: -42.16, (s. Abb. 31, S.57)

7.1.7 Dodecamethylcyclohexasilan cyclo-(SiMe₂)₆ (**9**), Methode c) (s. S.25)

Die Darstellung des Dodecamethylcyclohexasilans cyclo-(SiMe₂)₆ (**9**) nach M.Laguerre et al.^[57] ist die labortechnisch schnellste und praktikabelste Methode. In einem Dreihalskolben wird bei 0 °C unter intensivem Rühren (KPG-Rührer, Metall-Intensivkühler) eine Suspension aus 13.2 g Li-Pulver in ca. 600 ml trockenem THF vorgelegt. Unter Argonatmosphäre (Li!) wird eine Mischung aus 110 g SiMe₂Cl₂ in ca. 200 ml trockenem THF sehr langsam zugetropft. Während dieser Zeit ist die Temperatur in einem Bereich von 0 - 5 °C zu halten. Nach Starten der Reaktion ist eine leichte Blaufärbung der Lösung zu beobachten. Dabei ist die Zutropfgeschwindigkeit so einzustellen, daß die Reaktionslösung nicht entfärbt wird. Bei einem Überschuß an SiMe₂Cl₂ entfärbt sich die Reaktionslösung. In diesem Fall ist das Zutropfen zu unterbrechen bis wieder eine Blaufärbung auftritt. Nach der Zugabe wird ca. 5 h nachgerührt und anschließend 2 h am Rückfluß erhitzt. Danach wird erneut auf 0 °C abgekühlt und weitere 2 h nachgerührt. Die Reaktionslösung wird vorsichtig hydrolysiert. Nach Phasentrennung und mehrmaligem Extrahieren der wäßrigen Phase werden alle organischen Phasen vereinigt und eingeeengt. Erneutes Aufnehmen in n-Hexan und Trocknung mit Na₂SO₄ mit anschließender Filtration führt zur Abtrennung der Salze und des unlöslichen Polymers. Nach dem Einengen wird der erhaltene weiße Feststoff aus siedendem Aceton umkristallisiert. Ausbeute: 80 - 90 %

Charakterisierung des cyclo-(SiMe₂)₆ (**9**): (s. S.192, analog zu Methode a)

7.1.8 1,6-Dichlordodecamethylhexasilan Cl(SiMe₂)₆Cl (**10**)

Die Spaltung des Dodecamethylcyclohexasilans cyclo-(SiMe₂)₆ (**9**) erfolgte nach Gilman et al.^[62] 193.9 g (0.556 mol) Dodecamethylcyclohexasilan cyclo-(SiMe₂)₆ (**9**) wird unter Rühren zu einer Lösung aus 115.71 g (0.556 mol) Phosphorpentachlorid (PCl₅) und Tetrachlorethan gegeben. Die intensiv gelb gefärbte Lösung wird langsam bis zu einer Temperatur von ca. 115 °C erwärmt (Intensivkühler aus Glas, Cl₂!). Die stark endotherme Spaltung des PCl₅ nimmt stark mit zunehmender Temperatur zu, was zu einem starken Aufschäumen des

jetzt stärker freiwerdenden Cl_2 führt. Sofort ist die Heizquelle zu entfernen und wenn nötig durch ein Kühlbad zu ersetzen. Anschließend wird exakt 10 min am Rückfluß erhitzt. Bei längeren Reaktionszeiten werden verstärkt kürzere Ketten gebildet. Nach dem Abkühlen wird am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird durch Vakuumdestillation getrennt. Hierbei sublimiert bei langsamen Erwärmen zu Beginn der Vakuumdestillation das Edukt über, was teilweise eine Unterbrechung der Destillation erforderlich macht (Entfernung des sublimierten cyclo-(SiMe_2)₆). Ausbeute: 35 - 43 %

1.Fraktion: Lösungsmittel, cyclo-(SiMe_2)₆, kurze Ketten (24 - 100 °C / $5 \cdot 10^{-3}$ Torr)

2.Fraktion: cyclo-(SiMe_2)₆, kurze Ketten $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_n\text{Cl}$ (100 - 117 °C / $5 \cdot 10^{-3}$ Torr)

3.Fraktion: cyclo-(SiMe_2)₆ und Produkt (120 - 133 °C / $3 \cdot 10^{-3}$ Torr)

4.Fraktion: $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{Cl}$ (**10**) (133 - 141 °C / $5 \cdot 10^{-3}$ Torr)

Charakterisierung des $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{Cl}$ (**10**): (s. Tabelle 5, S.63)

¹H-NMR (CDCl_3/TMS) in ppm: 0.52, 0.25, 0.24

¹³C-NMR (CDCl_3/TMS) in ppm: 3.35, -4.56, -5.91

²⁹Si-NMR (CDCl_3/TMS) in ppm: 27.57, -41.11, -40.04, (s. Abb. 33, S.59)

IR in cm^{-1} :

$\nu_{\text{C-H}} = 3029$ (w), 2964 (w), 2899 (w), $\delta_{\text{C-H}} = 1406$ (w), $\delta_{\text{Si-CH}_3} = 1252$ (w), 1216 (m), 836 (w), 770 (s), 762 (s), 754 (s) (Gerüstschwingungen), $\nu_{\text{Si-Cl (as)}} = 672$ (w)

7.1.9 1-Chlor-6-(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilan $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{PhBr}$ (**11**)

Die Darstellung des Lithiumorganyls BrPhLi erfolgte analog zu der des Bis-(4-bromphenyl)-dimethylsilans $(\text{BrPh})_2\text{SiMe}_2$ (**8**). 21.38 g (50.92 mmol) $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{Cl}$ (**10**) wird in einem Dreihalskolben mit ca. 400 ml Et_2O gelöst und bei einer Temperatur von -78 °C vorgelegt. Zu dieser Mischung werden in einem kühlbaren Tropftrichter 66.20 mmol BrPhLi suspendiert in Et_2O (30 % Überschuß) über einen Zeitraum von ca. 2 h zugetropft. Dabei wird eine Verfärbung der Reaktionslösung nach tiefbraun beobachtet. Zur Vervollständigung der Reaktion wird ca. 2 h bei -78 °C gerührt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde die Reaktionslösung über Nacht nachgerührt und 30 min am Rückfluß erhitzt. Durch die Aufnahme eines ²⁹Si-NMR-Spektrums wird der Reaktionsverlauf verfolgt. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt und n-Hexan zugegeben. Die Suspension wird filtriert und

dreimal mit n-Hexan nachgewaschen. Die kombinierten n-Hexan-Lösungen werden nach Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum einer Vakuumdestillation unterzogen.

1.Fraktion: Lösungsmittel, cyclo-(SiMe₂)₆, Cl(SiMe₂)₆Cl (**10**) (100 - 152 °C / 6·10⁻³ Torr)

2.Fraktion: Cl(SiMe₂)₆PhBr (**11**), BrPh(SiMe₂)₆PhBr (**12**) (153 - 165 °C / 3·10⁻³ Torr)

3.Fraktion: BrPh(SiMe₂)₆PhBr (**12**) (165 - 208 °C / 3·10⁻³ Torr)

Aus der 2.Fraktion, die hauptsächlich aus dem Cl(SiMe₂)₆PhBr (**11**) und BrPh(SiMe₂)₆PhBr (**12**) besteht, werden letzte Spuren des cyclo-(SiMe₂)₆ durch Sublimation abgetrennt (100 °C / 6·10⁻³ Torr). Eine zweite Feindestillation mit anschließender zweimaliger Kugelrohrdestillation ergibt reines Cl(SiMe₂)₆PhBr (**11**) (ca. 160 - 165 °C / 3·10⁻³ Torr).

Charakterisierung des Cl(SiMe₂)₆PhBr (**11**): (s. Tabelle 7, S.72)

¹H-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm:

0.408, 0.315, 0.152, 0.143, 0.080, 0.072 (s, SiMe₂), 7.326, 7.306, 7.201, 7.181 (m, AA'XX', Ar-H); Verunreinigungen: 0.567 (< 1 %),

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm:

3.60, -2.72, -4.20, -4.29, -5.08, -5.67 (s, SiMe₂), 123.22 (C_{4 para}), 130.95 (C_{2 ortho}), 135.17 (C_{3 meta}), 138.25 (C_{1 ipso}); Verunreinigungen: -5.4 (Spuren (**12**), < 1 %)

²⁹Si-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm: (s. Abb. 44, S. 70)

26.05, -17.61, -39.30, -40.16, -41.41, -43.50 (s, SiMe₂); Verunreinigungen:

21.44, -39.30, -40.82 (< 1 %)

7.1.10 1,6-Bis(4-bromphenyl)dodecamethylhexasilan BrPh(SiMe₂)₆PhBr (**12**)

Die Synthese erfolgte analog zur Verbindung Cl(SiMe₂)₆PhBr (**11**). Zum Einsatz kamen 3.18 g (7.57 mmol) Cl(SiMe₂)₆Cl (**10**) und 15.9 mmol des frisch hergestellten (analog zu (BrPh)₂SiMe₂ (**8**)) Lithiumorganyls BrPhLi. Nach Aufarbeitung erfolgte eine Reinigung durch Vakuumdestillation. Dabei werden Spuren an cyclo-(SiMe₂)₆ durch Sublimation abgetrennt.

1.Fraktion: Lösungsmittel, cyclo-(SiMe₂)₆, Cl(SiMe₂)₆Cl (**10**) (92 - 129 °C / 6·10⁻³ Torr)

2.Fraktion: Cl(SiMe₂)₆PhBr (**11**), BrPh(SiMe₂)₆PhBr (**12**) (129 - 173 °C / 7·10⁻³ Torr)

3.Fraktion: BrPh(SiMe₂)₆PhBr (**12**) (210 - 240 °C / 3·10⁻³ Torr), Metallbad

Charakterisierung des BrPh(SiMe₂)₆PhBr (**12**): (s. Tabelle 7, S.72), UV / VIS

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) in ppm:

0.355, 0.093, 0.051 (s, SiMe_2); 7.464, 7.444, 7.289, 7.268 (m, AA'XX', Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS) in ppm:

-2.95, -4.44, -5.37 (s, SiMe_2), 123.12 (C_4 para), 130.86 (C_2 ortho), 135.29 (C_3 meta),
138.81 (C_1 ipso)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3/TMS) in ppm: (s. Abb. 45, S. 71)

-17.67, -39.21, -43.44 (s, SiMe_2); Verunreinigungen: 26.47, -40.07, -41.28 (**10**) (< 1 %)

7.1.11 Dodecamethylhexasilan $\text{H}(\text{SiMe}_2)_6\text{H}$ (**14**)

1.507 g (3.59 mmol) $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{Cl}$ (**10**) wird in ca. 50 ml Et_2O bei 0°C mit 0.92 g LiAlH_4 versetzt. Die Reaktionsmischung wird zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend vorsichtig bei 0°C mit verdünnter H_2SO_4 hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum liegt das reine $\text{H}(\text{SiMe}_2)_6\text{H}$ (**14**) vor.

Charakterisierung des $\text{H}(\text{SiMe}_2)_6\text{H}$ (**14**): (s. Tabelle 6, S.68)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) in ppm: 4.15 (sp, 2H), 0.49 (12H), 0.47 (12H), 0.44 (6H), 0.43 (6H)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3/TMS) in ppm: -36.58, -39.80, -43.10 (s. Abb. 39, S.64)

GC-MS (EI, 70 eV):

$m/e = 350$ $[\text{M}]^+$, 291 $[(\text{SiMe}_2)_5]^+$, 275 $[(\text{SiMe}_2)_4\text{SiMe}]^+$, 261 $[(\text{SiMe}_2)_4\text{Si}]^+$, 233 $[(\text{SiMe}_2)_4]^+$, 217 $[(\text{SiMe}_2)_3\text{SiMe}]^+$, 201 $[(\text{SiMe}_2)_3\text{Si}]^+$, 175 $[(\text{SiMe}_2)_3]^+$, 159 $[(\text{SiMe}_2)_2\text{SiMe}]^+$, 129 $[(\text{SiMe}_2)_2\text{Me}]$, 116 $[(\text{SiMe}_2)_2]^+$, 101 $[(\text{SiMe}_2)\text{SiMe}]^+$, 101 $[\text{SiMe}_2\text{SiMe}]^+$, 85 $[\text{SiMe}_2\text{Si}]^+$, 73 $[\text{SiMe}_2\text{Me}]^+$, 57 $[\text{SiMe}_2]^+$

7.1.12 N,N-Dimethylaminomethylferrocen (**15**)

Das FcNH wurde nach Hauser et al. dargestellt.^[11] Hierzu wird im ersten Schritt das Amin N,N,N',N'-Tetramethyldiaminomethan hergestellt. Zu einer eiskalten Lösung aus 162 g (2 mol) 37 %iger wäßriger Formaldehydlösung wird 727 g (4 mol) 25 %ige wäßrige Dimethylaminlösung gegeben und unterhalb 15°C gerührt. Analog kann auch gasförmiges Dimethylamin in eine wäßrige eiskalte Formaldehydlösung eingeleitet werden. Hierzu wird in einem Kolben mit KPG-Rührer KOH bzw. NaOH vorgelegt und tropfenweise das in wenig Wasser gelöste Dimethylaminohydrochlorid zugegeben. Nach einer halben Stunde Rühren

wird festes KOH zugegeben bis sich 2 Phasen bilden. Die wäßrige Phase wird verworfen und die organische Phase über festem KOH getrocknet. Die Lösung wird filtriert und anschließend destilliert. Sdp. = 82 - 84 °C, $\zeta = 0.749 \text{ g/cm}^3$, $n_D^{20} = 1.4005$, Ausbeute 87 % (178 g)

Aminomethylierung des Ferrocens:

In einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Magnetührer wird eine Mischung aus 25.5 g (0.25 mol) N,N,N',N'-Tetramethylaminomethan, 7.9 g (0.25 mol) Paraformaldehyd und 200 g (3.3 mol) Eisessig für einige Minuten erhitzt bis eine Lösung entstanden ist. Unter Rühren wird Ferrocen 93 g (0.5 mol) zugegeben. Die Mischung wird 8 h unter Rückfluß gerührt. Das Ferrocen löst sich innerhalb der 1. Stunde. Die Lösung wird leicht gekühlt, 250 ml Wasser zugegeben und dann filtriert. Der Feststoff wird mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen. Er besteht hauptsächlich aus nicht umgesetzten Ferrocen. Das klare Filtrat wird im Eisbad gekühlt und mit ca. 50 %iger NaOH-Lösung alkalisch eingestellt. Anschließend wird die Mischung 3 mal mit Ether extrahiert, die Etherphasen nochmals mit Wasser gewaschen und später über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abfiltrieren und Entfernen des Ethers wird das tief rotbraune Produkt durch Vakuumdestillation gereinigt.

Charakterisierung des FcNH (**15**): UV / VIS

Sdp. = 79 - 82 °C / $1.5 \cdot 10^{-2}$ Torr bzw. 124 - 128 °C / 2.5 Torr, $n_D^{25} = 1.5893$, $n_D^{20} = 1.5900$,
 $\zeta = 1.228 \text{ g/cm}^3$

GC-MS (EI, 70 eV):

$m/e = 243 [M]^+$, $199 [FcCH_2]^+$, $186 [Fc]^+$, 162 , 134 , $121 [FeCp]^+$, 94 , 78 , $56 [Fe]^+$, 42

GC: Reinheit: 100 %.

7.1.13 (R,S)-2-(N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl)lithium (**16**)

Das FcNLi (**16**) wurde nach Rausch et al. dargestellt.^[14] Zu einer Lösung von FcNH (**15**) (20 g, 0.08 mol) in ca. 150 ml trockenem Ether wird bei -78 °C unter Stickstoffatmosphäre schnell (ca. 10 min) 51.4 ml n-Butyllithium (1.6 mol/l in Cyclohexan) zugegeben. Die Reaktionslösung wird ca. 16 h bei Raumtemperatur gerührt bis sich ein möhrenroter sehr feiner extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Niederschlag des FcNLi (**16**) gebildet hat. Dieser wird abfiltriert, mehrmals mit kaltem Et₂O (FcNLi (**16**) löst sich zum Teil) und zuletzt mit n-Pentan gewaschen. Der im Vakuum getrocknete möhrenrote Feststoff wird im Tiefkühlschrank gelagert.

7.2 Synthesevorschriften der neuen Verbindungen

7.2.1 1,6-Bis-[(R,S)-2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]dodecamethylhexasilan $\text{FcN}(\text{SiMe}_2)_6\text{FcN}$ (**21**)

2.06 g (4.91 mmol) $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_6\text{Cl}$ (**10**) wird in ca. 50 ml n-Pentan gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Suspension aus 2.46 g (9.87 mmol) FcNLi in Et_2O getropft. Die Reaktionsmischung wird zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Der Rückstand wird in Toluol gelöst und durch Filtration das LiCl entfernt. Das Lösungsmittelvolumen wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und anschließend die Lösung erwärmt. Im Tiefkühlschrank scheidet sich aus der Lösung ein gelboranger Feststoff ab, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird.

Charakterisierung des meso- $\text{FcN}(\text{SiMe}_2)_6\text{FcN}$ (**21**): (s. Tabelle 10, S.82)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) in ppm:

0.454, 0.391, 0.132, 0.098, 0.061, 0.048 (s, SiMe_2), 2.12 (br, s, NMe_2 , 12H), 2.84 (br, NCH_2 , 2H), 3.44 (s, NCH_2 , 2H), 4.10 (s, Cp, 10H), 3.948 (br), 4.152 (br), 4.239 (br), 4.319 (br) (Cp_{sub} , 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS) in ppm:

-0.68 (br), -1.51 (br), -4.14, -4.22, -4.77, -4.96 (s, SiMe_2), 45.17 (br) (s, NMe_2), 59.69 (br) (NCH_2), 68.72 (Cp), 69.41 (br), 72.60, 73.58, 74.74, 89.81 (br), ($\text{CH}, \text{Cp}_{\text{sub}}$)

$^{29}\text{Si-NMR}$: (CDCl_3/TMS) in ppm: -17.43, -38.85, -42.43 (s, SiMe_2) (s. Abb. 52, S.81)

7.2.2 (R,S)-2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl(4-fluorophenyl)silan (R,S)- $\text{FcNSiMe}_2\text{PhF}$ (**17**)

Die Syntheseverfahren für die Präparation der Verbindungen (**17**)-(19) sind sehr ähnlich und werden hier anhand der Synthese des (R,S)-2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl(4-fluorophenyl)silans (R,S)- $\text{FcNSiMe}_2\text{PhF}$ (**17**) exemplarisch erläutert. Eine Suspension von FcNLi (**16**) (4.5 g, 18 mmol) in THF (70 ml) wird (unter anaeroben Bedingungen) langsam tropfenweise zu einer gerührten Lösung von $\text{ClSiMe}_2\text{PhF}$ (**2**) (3.6 g, 19 mmol) in 40 ml n-Pentan bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Die Mischung wird langsam auf Umgebungstemperatur erwärmt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Später werden das Lösungsmittel und

nicht umgesetztes Edukt (ClSiMe₂PhF) im Ölpumpenvakuum vollständig entfernt und das dunkle viskose Produkt mit n-Pentan aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und eine braunes Öl (R,S)-FcNSiMe₂PhF (**17**) erhalten. Ausbeute: 85 - 95 %

Charakterisierung des (R,S)-FcNSiMe₂PhF (**17**): (s. Tabelle 9, S.78), UV / VIS

¹H-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm: (s. Abb. 49, S.77)

0.54 (s, SiMe, 3H), 0.61 (s, SiMe, 3H), 1.96 (s, NMe₂, 6H), 2.89 (d, NCH₂, 1H, ²J(¹H,¹H) = 12.4 Hz), 3.39 (d, NCH₂, 1H, ²J(¹H,¹H) = 12.4 Hz), 4.00 (s, Cp, 1H), 4.07 (s, Cp, 5H), 4.25 (t, Cp, 1H, ³J(¹H,¹H) = 2.3 Hz), 4.31 (s, Cp, 1H), 7.0, 7.56 (AA'XX', Ar-H, 2 * 2H)

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm:

-1.26 (s, SiMe), -0.96 (s, SiMe), 44.7 (s, NMe₂), 59.4 (NCH₂), 68.8 (Cp), 69.8 (CH,Cp), 70.0 (C,Cp), 73.8 (CH,Cp), 74.8 (CH,Cp), 90.2 (C,Cp), 114.4 (d, C₂ ortho, ²J(¹³C,¹⁹F) = 19.2 Hz), 135.5 (d, C₄ para, ⁴J(¹³C,¹⁹F) = 3.2 Hz), 135.7 (d, C₃ meta, ³J(¹³C,¹⁹F) = 7.2 Hz), 163.6 (d, C₁ ipso, ¹J(¹³C,¹⁹F) = 247.7 Hz)

²⁹Si-NMR: (CDCl₃/TMS) in ppm: -7.8 (s, SiMe₂)

IR (CH₂Cl₂) in cm⁻¹:

ν_{C-H} = 3062 (w), 2995 (w) 2928 (w), $\nu_{C=C}$ = 1587 (w), 1500 (w), δ_{C-H} = 1421 (w), 1264 (s), ν_{C-F} = 1167 (w), 1102 (s), ν_{C-H} (para) = 742 (s), 706

GC-MS (EI, 70 eV):

m/e = 395 [M]⁺, 351 [FcCH₂SiMe₂C₆H₄F]⁺, 338 [FcSiMe₂C₆H₄F]⁺, 284 [FcNSiMe]⁺, 242 [FcN]⁺, 242 [FcSiMe₂]⁺, 227 [FcSiMe]⁺, 213 [FcSi]⁺, 199 [FcCH₂]⁺, 121 [FeCp]⁺, 56 [Fe]⁺

7.2.3 (R,S)-2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-bis(4-fluorophenyl)silan (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂ (**18**)

Die Synthese erfolgte analog zur Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhF (**17**). Eine Suspension von FcNLi (**16**) (4.3 g, 17.2 mmol) in THF (50 ml) wird langsam tropfenweise zu einer gerührten Lösung von ClSiMe(PhF)₂ (**3**) (4.85 g, 18 mmol) in 30 ml n-Pentan bei -78 °C gegeben, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und ein hochviskoses braunes Öl (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂ (**18**) erhalten.

Charakterisierung des (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂ (**18**): (s. Tabelle 9, S.78),

CV (s. Tabelle 26, S.159), UV / VIS

¹H-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm:

0.90 (s, SiMe, 3H, ²J(¹H, ²⁹Si) = 6.6 Hz), 1.89 (s, NMe₂, 6H), 2.79 (d, NCH₂, 1H, ²J(¹H, ¹H) = 12.4 Hz), 3.20 (d, NCH₂, 1H, ²J(¹H, ¹H) = 12.6 Hz), 3.93 (dd, Cp, 1H), 4.03 (s, Cp, 5H), 4.30 (t, Cp, 1H, ³J(¹H, ¹H) = 2.4 Hz), 4.38 (dd, Cp, 1H), 7.02, 7.54 (m, AA'XX', Ar-H, 2 * 2H)

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm:

-2.2 (s, SiMe, ¹J(¹³C, ²⁹Si) = 56.7 Hz), 44.7 (s, NMe₂), 59.2 (NCH₂), 68.5 (C, Cp), 70.0 Cp), 70.2 (CH, Cp), 74.2 (CH, Cp), 75.7 (CH, Cp), 90.5 (C, Cp), 114.5 (d, C₂ ortho, ²J(¹³C, ¹⁹F) = 20 Hz), 114.6 (d, C₂' ortho, ²J(¹³C, ¹⁹F) = 20.0 Hz), 133.2 (d, C₄ para, ⁴J(¹³C, ¹⁹F) = 3.2 Hz), 133.4 (d, C₄' para, ⁴J(¹³C, ¹⁹F) = 4.0 Hz), 137.0 (d, C₃ meta, ³J(¹³C, ¹⁹F) = 8.0 Hz), 137.1 (d, C₃' meta, ³J(¹³C, ¹⁹F) = 8.0 Hz), 163.7 (d, C₁ ipso, ¹J(¹³C, ¹⁹F) = 248.5 Hz), 163.7 (d, C₁' ipso, ¹J(¹³C, ¹⁹F) = 247.7 Hz)

²⁹Si-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm: -11.0 (s, SiMe)

ES-MS (EI, 70 eV, pos., MeOH/CH₃COOH):

m/e = 475 ([M]⁺, Kation), 430 [FcCH₂SiMe(PhF)₂]⁺, 350 [FcCH₂NSi(PhF)]⁺,
198 [FcCH₂Si]⁺

7.2.4 (R,S)-2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-tris(4-fluorophenyl)silan (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**)

Die Synthese erfolgte analog zur Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhF (**17**). Eine Suspension von FcNLi (**16**) (5.97 g, 23.95 mmol) in THF (50 ml) wird langsam tropfenweise zu einer gerührten Lösung von (**4**) (8.348 g, 20 mmol) in 30 ml n-Pentan bei 0 °C gegeben. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt, der Rückstand in Toluol gelöst und durch Filtration vom LiCl befreit. Anschließend wird das Lösungsmittelvolumen auf ca. 25 ml eingengt und im Kühlschrank bei 4 °C aufbewahrt. Durch nochmaliges Umkristallisieren erhält man hellgelbe Kristalle des Produkts (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**).

Charakterisierung des (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**): (s. Tabelle 9, S.78), keine Fluoreszenz bei RT, CV, Mößbauerspektroskopie, Photo-EMK, UV / VIS

¹H-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm:

1.76 (s, NMe₂, 6H), 2.70 (d, NCH₂, H, ²J(¹H,¹H) = 12.4 Hz), 2.95 (d, NCH₂, H, ²J(¹H,¹H) = 12.4 Hz), 4.02 (Cp, 5H), 4.05 (s, Cp, 1H), 4.38 (s, Cp, 1H), 4.44 (s, Cp, 1H), 7.08, 7.61 (m, AA'XX', Ar-H, 2 * 2H)

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm: (s. Abb. 50, S.79)

44.7 (s, NMe₂), 58.8 (NCH₂), 65.9 (C,Cp), 69.3 (Cp), 70.6 (CH,Cp), 74.4 (CH,Cp), 76.5 (CH,Cp), 90.9 (C,Cp), 114.8 (d, C₂ ortho, ²J(¹³C,¹⁹F) = 19.2 Hz), 131.1 (d, C₄ para, ⁴J(¹³C,¹⁹F) = 4.0 Hz), 138.2 (d, C₃ meta, ³J(¹³C,¹⁹F) = 7.2 Hz), 163.9 (d, C₁ ipso, ¹J(¹³C,¹⁹F) = 249.3 Hz)

²⁹Si-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm: -14.4 (s, SiPhF)

ES-MS (EI, 70 eV, pos., PhMe+MeCN/CH₃COOH):

m/e = 555 ([M]⁺, Kation), 511 [FcCH₂Si(PhF)₃]⁺, 415 [FcCH₂Si(PhF)₂]⁺, 317 [FcCH₂Si(PhF)]⁺

Elementaranalyse:

berechnet [%]: C₃₁H₂₈F₃FeNSi (555.515 g/mol): C, 67.02; H, 5.08; N, 2.52

gefunden [%]: C, 66.62; H, 5.31; N, 2.62

7.2.5 (R,S)-2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl(4-bromphenyl)silan (R,S)-FcNSiMe₂PhBr (**23**)

Die Synthese erfolgte analog zur Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhF (**17**). Eine Suspension von FcNLi (**16**) (4.3 g, 17.2 mmol) in THF (50 ml) wird langsam (tropfenweise) zu einer gerührten Lösung von (**1**) (4.85 g, 18 mmol) in 30 ml n-Pentan bei -78 °C gegeben, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und ein braunes viskoses Öl (R,S)-FcNSiMe₂PhBr (**23**) nach Abtrennung des LiCl erhalten.

Charakterisierung des (R,S)-FcNSiMe₂PhBr (**23**): (s. Tabelle 11, S.84), CV, UV / VIS

¹H-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm:

0.53 (s, SiMe, 3H, ²J(¹H,²⁹Si) = 6.60 Hz), 0.60 (s, SiMe, 3H, ²J(¹H,²⁹Si) = 6.58 Hz), 1.95 (s, NMe₂, 6H), 2.86 (d, NCH₂, 1H, ²J(¹H,¹H) = 12.44 Hz), 3.41 (d, NCH₂, 1H, ²J(¹H,¹H) = 12.44 Hz), 3.99 (dd, Cp, 1H), 4.07 (s, Cp, 5H), 4.25 (t, Cp, 1H, ³J(¹H,¹H) = 2.0 Hz), 4.30 (dd, Cp, 1H), 7.44 (m, AA'XX', Ar-H, 2 * 2H)

^{13}C -NMR (CDCl_3/TMS) in ppm:

-1.5 (s, SiMe), -1.1 (s, SiMe), 44.7 (s, NMe_2), 59.4 (NCH_2), 68.8 (Cp), 69.5 (C,Cp), 69.8 (CH,Cp), 73.9 (CH,Cp), 74.8 (CH,Cp), 90.2 (C,Cp), 123.3 (s, C_4 para), 130.4 (s, C_2 ortho), 135.6 (s, C_3 meta), 139.0 (s, C_1 ipso)

^{29}Si -NMR (CDCl_3/TMS) in ppm:

-7.3 (s, SiMe_2 , $^1\text{J}(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 61.23$ Hz); Verunreinigungen: -0.63 (< 0.12 %)

ES-MS (EI, 70 eV, pos., MeCN/ CH_3COOH):

$m/e = 455$ ($[\text{M}]^+ - 1$, Kation), 412 [$\text{FcCH}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$] $^+$, 332 [$\text{FcCH}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4$] $^+$, 257 [$\text{FcCH}_2\text{SiMe}_2$] $^+$, 198 [FcCH_2] $^+$

7.2.6 (R,S)-1-[2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-6-(4-bromphenyl)- dodecamethylhexasilan (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**)

Die Synthese erfolgte analog zur Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhF (**17**). Eine Suspension von FcNLi (**16**) (1.304 g, 5.23 mmol) in THF (50 ml) wird langsam tropfenweise zu einer gerührten Lösung von Cl(SiMe₂)₆PhBr (**11**) (2.83 g, 5.23 mmol) in 30 ml n-Pentan bei -78 °C gegeben. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und ein gelboranger Feststoff (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**) nach Abtrennung des LiCl erhalten.

Charakterisierung des (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**): (s. Tabelle 11, S.84), Photo-EMK, keine Fluoreszenz bei RT, Mößbauerspektroskopie, UV / VIS

^1H -NMR (CDCl_3/TMS) in ppm: (s. Abb. 56, S.88)

0.455, 0.381, 0.354, 0.114, 0.092, 0.077, 0.065, 0.035, 0.028, (s, SiMe₂), 2.08 (s, NMe_2 , 6H), 2.807 (d, NCH_2), 3.431 (d, NCH_2), 4.09 (Cp, 5H), 3.93 (dd), 4.21 (t), 4.27 (dd), (Cp_{sub}, 3H), 7.46, 7.44, 7.29, 7.27 (m, AA'XX', Ar-H, 2 * 2H)

^{13}C -NMR (CDCl_3/TMS) in ppm: (s. Abb. 55, S.86)

-0.85, -1.71, -2.94, -4.30, -4.33, -4.43, -4.89, -5.09, -5.36 (s, SiMe₂), 45.24 (s, NMe_2), 59.76 (NCH_2), 68.6 (Cp), 69.21, 72.32, 73.54, 74.58, 89.99 (Cp_{sub}), 123.01 (s, C_4 para), 130.78 (s, C_2 ortho), 135.26 (s, C_3 meta), 138.92 (s, C_1 ipso)

^{29}Si -NMR (CDCl_3/TMS) in ppm: (s. Abb. 54, S.85)

-17.31, -17.39, -38.96, -39.00, -42.47, -43.36 (s, SiMe₂)

ES-MS (EI, 70 eV, pos., MeCN/CH₃COOH):

$m/e = 455$ ($[M]^+ - 1$, Kation), 412 $[\text{FcCH}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}]^+$, 332 $[\text{FcCH}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4]^+$, 257 $[\text{FcCH}_2\text{SiMe}_2]^+$, 198 $[\text{FcCH}_2]^+$

7.2.7 (R,S)-2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-[4-(2,2-dicyanoethenyl)-phenyl]dimethylsilan (R,S)-FcNSiMe₂PhCH=C(CN)₂ (**43**)

2.0 g (5 mmol) (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) wird in ca. 50 ml entgastem, trockenem DMF unter Lichtausschluß und anaeroben Bedingungen vorgelegt. Zu dieser gerührten Reaktionslösung werden 0.3303 g (5 mmol) CH₂(CN)₂ und 42 mg Piperidin hinzugefügt. Augenblicklich ist ein Farbumschlag von orange nach dunkelrot beobachtbar. Der Reaktionsverlauf wird durch NMR-Spektroskopie bzw. DC-Chromatographie verfolgt (Laufmittel DMF / THF; PhMe / THF). Es wird 15 min nachgerührt und anschließend 45 min am Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und anschließend in jeweils verschiedenen Versuchen chromatographisch über eine Kieselgelsäule (Kieselgel 100, 0.2 - 0.5 mm Merck) bzw. neutrale Al₂O₃-Säule aufgetrennt (Eluierungsmittel: THF / PhMe). Dabei wurde nur eine Anreicherung des Produktes erzielt. Auch durch die angewendete Bisulfit-Methode zur Entfernung von Eduktresten war keine einheitliche Isolierung realisierbar. Die chromatographische Reinigung stellte die geeignetste Methode dar. Analog durchgeführte Versuche zur Darstellung des (R,S)-FcNSiMe₂PhCH=C(CN)₂ (**43**) mit anderen diversen Lösungsmitteln (EtOH, THF / EtOH) führten nicht zu einer einheitlicheren Produktverteilung.

Charakterisierung des (R,S)-FcNSiMe₂PhCH=C(CN)₂ (**43**):

¹H-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm:

0.56 (s, SiMe), 0.67 (s, SiMe), 1.91 (s, NMe₂, 6H), 2.81 (d, NCH₂, 1H, ²J(¹H, ¹H) = 12.44 Hz), 3.47 (d, NCH₂, 1H, ²J(¹H, ¹H) = 12.44 Hz), 4.04 (s, br, Cp, 1H), 4.11 (s, Cp, 5H) 4.29 (s, br, Cp), 4.33 (s, br, Cp, 1H), 7.80, 7.77, 7.74, (m, AA'XX', Ar-H, 2 * 2H), 7.72 (PhCH=C(CN)₂);

Verunreinigungen: 9.99 (CHO), (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**), 3.74, 1.85 THF,

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm: (s. Abb. 71, S. 107)

-1.4 (s, SiMe), -1.94 (s, SiMe), 44.61 (s, NMe₂), 59.42 (NCH₂), 68.52 (C,Cp), 68.95 (Cp), 70.0 (CH,Cp), 74.18 (CH,Cp), 74.82 (CH,Cp), 90.42 (C,Cp), 129.09 (s, C₂ ortho), 134.94 (s, C₃ meta), 130.58 (s, C₄ para), 150.56 (s, C₁ ipso), 160.22 (PhCH=C(CN)₂), 113.92, 112.71 (PhCH=C(CN)₂), 82.2 (PhCH=C(CN)₂);

Verunreinigungen: 134.46, 128.26 (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**)

²⁹Si-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm: -6.87 (s, SiMe₂), (s. Abb. 70, S. 106);

Verunreinigungen: -7.08 (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**), -7.52

7.2.8 2,2-Dicyanophenylethen (Benzylidenmalononitril) PhCH=C(CN)₂ (**43**)

Das Benzylidenmalononitril^[131] als Vergleichssubstanz wird durch Knoevenagel-Kondensation aus 10.107 ml (0.1 mol) PhCHO und 6.606 g (0.1 mol) CH₂(CN)₂ in 40 ml EtOH in Gegenwart der Hilfsbase Piperidin (1 ml) dargestellt. Man läßt ca. 1 h die schon nach 15 min beginnende Kristallisation vervollständigen, saugt die Kristalle ab, wäscht mit wenig kaltem EtOH und kristallisiert erneut aus heißem EtOH um. Die Kristalle werden im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 78 %

Charakterisierung des PhCH=C(CN)₂ (**43**):

¹H-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm:

7.92, 7.90, 7.66 - 7.61, 7.56 - 7.52 (m, Ar-H, 5H), 7.78 (PhCH=C(CN)₂)

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm:

159.95 (PhCH=C(CN)₂), 134.65 (s, C₁ ipso), 130.93 (s, C₄ para), 130.74 (s, C₂ ortho), 129.65 (s, C₃ meta), 113.71, 112.55 (PhCH=C(CN)₂), 82.9 (PhCH=C(CN)₂)

7.3 Synthese der 1,2-N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Pikrate

7.3.1 Synthese des (R,S)-FcNSiMe₂PhBr-Pic (**37**)

Eine ethanolische Lösung von Pikrinsäure wird tropfenweise zu einer Lösung von (R,S)-FcNSiMe₂PhBr (**23**) (1 g, 2.19 mmol) in EtOH (25 ml) gegeben. Die Suspension wird nach der beendeten Niederschlagsbildung filtriert und der resultierende gelbe Niederschlag schnell mit kaltem EtOH und anschließend mit Et₂O gewaschen.

Der gelbe Feststoff wird in möglichst wenig heißem EtOH aufgelöst, filtriert und aus dem Lösungsmittelgemisch EtOH/MeCN (1:1) zu gelben Kristallen auskristallisiert.

Charakterisierung des (R,S)-FcNSiMe₂PhBr-Pic (**37**): keine Fluoreszenz bei RT, CV, Mößbauerspektroskopie, Photo-EMK

¹H-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm:

0.53 (s, SiMe, 3H), 0.78 (s, SiMe, 3H), 2.28 (s, NMe, 3H), 2.48 (s, NMe, 3H), 3.66 (d, NCH₂, 1H, ²J(¹H, ¹H) = 13.4 Hz), 4.45 (d, NCH₂, 1H, ²J(¹H, ¹H) = 13.0 Hz), 4.25 (s, Cp, 5H), 4.33 (s, Cp, 1H), 4.58 (t, Cp, 1H), 4.74 (s, Cp, 1H), 7.35 (m, AA'XX', Ar-H, 2 * H, ³J(¹H, ¹H) = 8.0 Hz), 7.48 (m, AA'XX', Ar-H, 2 * H, ³J(¹H, ¹H) = 8.0 Hz), 8.90 (s, NO₂Ar-H, 2H), 10.8 (br, H-N⁺, 1H)

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm:

-1.3 (s, SiMe), -0.1 (s, SiMe), 40.8 (br, NMe₂), 43.3 (br, NMe₂), 58.0 (NCH₂), 69.7 (Cp), 70.6 (C,Cp), 73.6 (CH,Cp), 74.6 (CH,Cp), 76.5 (CH,Cp), 78.9 (C,Cp), 124.4 (s, C₄ para), 131.3 (s, C₂ ortho), 135.2 (s, C₃ meta), 137.5 (s, C₁ ipso) 126.6, 128.3, 141.7, 162.2 (6*C, NO₂Ar)

²⁹Si-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm: -7.7 (s, SiMe₂)

ES-MS (EI, 70 eV, pos., MeCN):

m/e = 457 ([M]⁺, Kation), 411 [FcCH₂SiMe₂C₆H₄Br]⁺, 332 [FcCH₂SiMe₂C₆H₄]⁺, 273 [FcNSi]⁺, 198 [FcCH₂]⁺

Elementaranalyse:

berechnet [%]: C₂₇H₂₉BrFeN₄O₇Si: (685.409 g/mol): C, 47.31; H, 4.26; N, 8.18

gefunden [%]: C, 47.45; H, 4.38; N, 8.09.

7.3.2 Synthese des (R,S)-FcNSiMe₂PhF·Pic (35)

Die Synthese von Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhF·Pic (**35**) basiert auf der von der Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**) mit 1 g (2.53 mmol) von (R,S)-FcNSiMe₂PhF (**17**) in EtOH (25 ml). Der gelbe Feststoff wird aus heißem Aceton / i-Propanol (1:3) zu gelben Kristallen von (R,S)-FcNSiMe₂PhF·Pic (**35**) auskristallisiert.

Charakterisierung des (R,S)-FcNSiMe₂PhF·Pic (**35**): keine Fluoreszenz bei RT, CV

¹H-NMR (CD₃CN/TMS) in ppm:

0.54 (s, SiMe, 3H), 0.76 (s, SiMe, 3H), 2.40 (br, NMe₂, 6H), 3.66 (d, NCH₂, 1H, ²J(¹H, ¹H) = 13.6 Hz), 4.37 (d, NCH₂, 1H, ²J(¹H, ¹H) = 13.7 Hz), 4.25 (s, Cp, 5H), 4.35 (dd, Cp, 1H, ³J(¹H, ¹H) = 2.2 Hz, ⁴J(¹H, ¹H) = 1.1 Hz), 4.56 (t, Cp, 1H, ³J(¹H, ¹H) = 2.4 Hz), 4.71 (dd, Cp, 1H, ³J(¹H, ¹H) = 2.5 Hz, ⁴J(¹H, ¹H) = 1.1 Hz), 7.08, 7.58 (m, AA'XX', Ar-H, 2 * 2H), 8.68 (s, NO₂Ar-H, 2H), 10.67 (br, H-N⁺, 1H)

^{13}C -NMR ($\text{CD}_3\text{CN/TMS}$) in ppm:

-1.1 (s, SiMe), 0.1 (s, SiMe), 42.9 (s, br, NMe), 43.5 (s, NMe₂), 58.9 (NCH₂), 70.6 (Cp), 72.1 (C,Cp), 74.1 (CH,Cp), 75.5 (CH,Cp), 77.5 (CH,Cp), 80.7 (C,Cp), 115.9 (d, C₂ ortho, $^2\text{J}(^{13}\text{C},^{19}\text{F}) = 19.6$ Hz), 136.0 (d, C₄ para, $^4\text{J}(^{13}\text{C},^{19}\text{F}) = 3.2$ Hz), 137.1 (d, C₃ meta, $^3\text{J}(^{13}\text{C},^{19}\text{F}) = 7.6$ Hz), 164.7 (d, C₁ ipso, $^1\text{J}(^{13}\text{C},^{19}\text{F}) = 246.5$ Hz), 126.7, 127.6, 143.1, 162.7 (6*C, NO₂Ar)

^{29}Si -NMR ($\text{CD}_3\text{CN/TMS}$) in ppm: -8.1 (s, SiMe₂)

ES-MS (EI, 70 eV, pos., MeCN):

m/e = 395 ($[\text{M}]^+ - 1$, Kation), 350 $[\text{FcCH}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}]^+$, 299 $[\text{FcNSiMe}_2]^+$, 198 $[\text{FcCH}_2]^+$

Elementaranalyse:

berechnet [%]: C₂₇H₂₉FFeN₄O₇Si: (624.509 g/mol): C, 51.92; H, 4.68; N, 8.97

gefunden [%]: C, 51.77; H, 4.91; N, 8.85

7.3.3 Synthese des (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic (36)

Die Synthese der Verbindung (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic (**36**) basiert auf der von Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**) mit 1 g (2.10 mmol) von (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂ (**18**) in EtOH (25 ml).

Charakterisierung des (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic (**36**): keine Fluoreszenz bei RT, CV, Mößbauerspektroskopie

^1H -NMR (CDCl_3/TMS) in ppm: (s. Abb. 85, S.127)

1.0 (s, SiMe, 3H), 2.28 (d, br, NMe, 3H, $^3\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 4.4$ Hz), 2.48 (d, br, NMe, 3H, $^3\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 4.0$ Hz), 3.39 (dd, br, NCH₂, 1H, $^2\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 13.3$ Hz, $^3\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.9$ Hz), 4.47 (d, br, NCH₂, 1H, $^2\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 12.4$ Hz), 4.17 (dd, Cp, 1H, $^3\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 2.4$ Hz, $^4\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 1.1$ Hz), 4.22 (s, Cp, 5H), 4.60 (t, Cp, 1H, $^3\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 2.4$ Hz), 4.85 (dd, Cp, 1H, $^3\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 2.2$ Hz, $^4\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 1.1$ Hz), 7.12, 7.4 - .58 (m, AA'XX', Ar-H, 2 * 2H), 8.90 (s, NO₂Ar-H, 2H), 10.73 (br, H-N⁺, 1H)

^{13}C -NMR (CDCl_3/TMS) in ppm:

-1.0 (s, br, SiMe), 40.7 (s, NMe), 43.8 (s, NMe), 57.8 (NCH₂), 69.3 (C,Cp), 69.9 (Cp), 73.9 (CH,Cp), 74.7 (CH,Cp), 77.3 (CH,Cp), 79.4 (C,Cp), 115.4 (d, C₂ ortho, $^2\text{J}(^{13}\text{C},^{19}\text{F}) = 20.0$ Hz), 115.8 (d, C₂ ortho, $^2\text{J}(^{13}\text{C},^{19}\text{F}) = 20.0$ Hz), 131.2 (d, C₄ para, $^4\text{J}(^{13}\text{C},^{19}\text{F}) = 3.2$ Hz), 131.7 (d, C₄ para, $^4\text{J}(^{13}\text{C},^{19}\text{F}) = 3.2$ Hz), 136.9 (d, C₃ meta,

$^3J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 8.0 \text{ Hz}$, 137.0 (d, C'_3 meta, $^3J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 7.2 \text{ Hz}$), 164.1 (d, C_1 ipso, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 250.9 \text{ Hz}$), 164.2 (d, C'_1 ipso, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 251.7 \text{ Hz}$), 126.6, 128.4, 141.8, 162.1 (6*C, NO_2Ar)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3/TMS) in ppm: -11.6 (s, SiMe_2)

ES-MS (EI, 70 eV, pos., MeCN):

m/e = 475 ($[\text{M}]^+ - 1$, Kation), 431 $[\text{FcCH}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}]^+$, 335 $[\text{FcCH}_2\text{SiMe}_2]^+$, 199 $[\text{FcCH}_2]^+$, 122 $[\text{FeCp}]^+$

Elementaranalyse:

berechnet [%]: $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{F}_2\text{FeN}_4\text{O}_7\text{Si}$: (704.572 g/mol): C, 54.55; H, 4.29; N, 7.95

gefunden [%]: C, 54.67; H, 4.38; N, 7.99

7.3.4 Synthese des (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO·Pic (38)

Die Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO·Pic (**38**) wird analog der Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**) mit 1 g (2.47 mmol) (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) in EtOH (25 ml) synthetisiert. Das Umkristallisieren des Produkts aus heißem EtOH / MeCN (1:1) führte zu gelben Kristallen (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO·Pic (**38**).

Charakterisierung des (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO·Pic (**38**): keine Fluoreszenz bei RT, CV,

Mößbauerspektroskopie, Photo-EMK

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) in ppm:

0.59 (s, SiMe, 3H), 0.84 (s, SiMe, 3H), 2.37 (s, br, NMe, 3H), 3.72 (d, NCH₂, 1H, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 13.2 \text{ Hz}$), 4.44 (d, NCH₂, 1H, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 13.2 \text{ Hz}$), 4.26 (s, Cp, 5H), 4.38 (s, br, Cp, 1H), 4.62 (t, Cp, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.12 \text{ Hz}$), 4.76 (s, Cp, 1H), 7.68 (m, AA'XX', Ar-H, 2 * H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0 \text{ Hz}$), 7.82 (m, AA'XX', Ar-H, 2 * H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0 \text{ Hz}$), 8.87 (s, $\text{NO}_2\text{Ar-H}$, 2 H), 10.0 (CHO)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{TMS}$) in ppm:

-1.4 (s, SiMe), -0.1 (s, SiMe), 43.0 (br, NMe₂), 59.1 (NCH₂), 70.7 (Cp), 71.2 (C,Cp), 74.2 (CH,Cp), 75.7 (CH,Cp), 77.6 (CH,Cp), 81.0 (C,Cp), 129.4 (s, C₂ ortho), 135.4 (s, C₃ meta), 137.9 (s, C₄ para), 148.4 (s, C₁ ipso), 126.6, 127.3, 143.1, 162.7 (6*C, NO_2Ar), 193.8 (CHO)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3/TMS) in ppm: -7.0 (s, SiMe_2)

ES-MS (EI, 70 eV, pos., MeCN):

$$m/e = 405 ([M]^+ - 1, \text{Kation}), 360 [\text{FcCH}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}]^+, 198 [\text{Fc}]^+$$

Elementaranalyse:

berechnet [%]: $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{FeN}_4\text{O}_8\text{Si}$: (634.528 g/mol): C, 53.00; H, 4.76; N, 8.83

gefunden [%]: C, 52.94; H, 4.91; N, 8.41

7.3.5 Synthese des (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·Pic (39)

Die Synthese von Verbindung (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·Pic (39) basiert auf der von der Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (37) mit 0.59 g (0.789 mmol) von (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (22) in EtOH (15 ml). Der resultierende gelbe Feststoff wird aus heißem Aceton / i-Propanol (1:3) bzw. EtOH / THF zu stark anisotrop wachsenden gelben Kristallen von (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·Pic (39) auskristallisiert. Das Pikrat zersetzt sich sehr langsam in MeCN und sehr schnell in halogenierten Kohlenwasserstoffen wie z.B. CDCl_3 .

Charakterisierung des (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·Pic (39): Mößbauerspektroskopie, Photo-EMK

¹H-NMR ($\text{CD}_3\text{SOCD}_3/\text{TMS}$) in ppm:

0.059, 0.065, 0.098, 0.119, 0.134, 0.358, 0.457, 0.468 (s, SiMe₂), 2.868, 2.584 (br, NMe₂, 6H), 3.653 (d, NCH₂, 1H, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 13.8 \text{ Hz}$), 4.462 (d, NCH₂, 1H, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 13.8 \text{ Hz}$), 4.048 (br, Cp, 1H), 4.236 (s, Cp, 5H), 4.540 (br, Cp, 1H), 4.736 (br, Cp, 1H), 7.555, 7.535, 7.372, 7.352 (m, AA'XX', Ar-H, 2 * 2H), 8.60 (s, NO₂Ar-H, 2H)

¹³C-NMR ($\text{CD}_3\text{SOCD}_3/\text{TMS}$) in ppm:

-0.06, -0.80, -3.24, -4.43, -4.48, -4.55, -4.82, -5.54 (s, SiMe₂), 57.04 (NCH₂), 69.31 (Cp), 71.81 (CH,Cp), 72.39 (C,Cp), 72.63 (CH,Cp), 75.30 (CH,Cp), 80.79 (C,Cp), 122.42 (s, C₄ para), 125.11 (s, C₂ ortho), 130.59 (s, C₃ meta), 138.48 (s, C₁ ipso) 124.14, 135.45, 141.79, 160.77 (NO₂Ar), (s. Abb. 94, S.140)

²⁹Si-NMR ($\text{CD}_3\text{SOCD}_3/\text{TMS}$) in ppm: -17.29, -17.61, -38.94, -39.06, -42.55, -43.43, (s. Abb. 93, S.139)

ES-MS (EI, 70 eV, pos., MeCN):

$$m/e = 745 ([M]^+ - 1, \text{Kation}), 702 [\text{FcCH}_2(\text{SiMe}_2)_6\text{PhBr}]^+, 300 [\text{FcNSiMe}_2]^+$$

7.3.6 Synthese des (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO·Pic (41)

Die Synthese von Verbindung (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO·Pic (**41**) basiert auf der von der Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**) mit 1.30 g (1.867 mmol) von (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO (**27**) in EtOH (15 ml). Der resultierende gelbe Feststoff wird aus heißem Aceton / i-Propanol (1:3) auskristallisiert. Das Pikrat zersetzt sich extrem schnell in halogenierten Kohlenwasserstoffen.

Charakterisierung des (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO·Pic (**41**): Mößbauerspektroskopie, Photo-EMK

¹H-NMR (CD₃SOCD₃/TMS) in ppm:

0.079, 0.391, 0.431 (br, s, SiMe₂), 2.87, 2.53 (br, NMe₂, 6H), 3.62 (br, NCH₂), 4.02 (br, Cp, 1H), 4.21 (s, Cp, 5H), 4.51 (br, Cp, 1H, überlagert zweites NCH₂), 4.71 (br, Cp, 1H), 7.83, 7.64 (m, AA'XX', Ar-H, 2 * 2H), 8.56 (s, NO₂Ar-H, 2H), 9.98 (br, H-N⁺, 1H);
Verunreinigung: 9.08 (Pikrinsäure)

¹³C-NMR (CD₃SOCD₃/TMS) in ppm:

-0.03, -0.73, -3.35, -4.42, -4.50, -4.76, -5.50 (s, SiMe₂), 43.05, 40.66 (br, NMe₂), 57.05 (NCH₂), 69.35 (Cp), 71.85 (CH,Cp), 72.42 (C,Cp), 72.62 (CH,Cp), 75.33 (CH,Cp), 80.74 (C,Cp), 128.30 (s, C₄ para), 134.07 (s, C₂ ortho), 136.00 (s, C₃ meta), 148.28 (s, C₁ ipso), 124.09, 125.09, 141.84, 160.76 (6*C, NO₂Ar), 193.18 (CHO)

²⁹Si-NMR (CD₃SOCD₃/TMS) in ppm: -16.9, -17.6, -38.75, -39.0, -42.52, -43.1;

Verunreinigungen: -18.0, -43.4 (<1 %)

7.3.7 Synthese des FcN(SiMe₂)₆FcN·(Pic)₂ (46)

Die Synthese von Verbindung FcN(SiMe₂)₆FcN·(Pic)₂ (**46**) basiert auf der von der Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (**37**) mit 0.59 g (0.71 mmol) von meso-FcN(SiMe₂)₆FcN (**21**) in EtOH (10 ml). Der resultierende gelbe Feststoff wird aus Aceton / i-Propanol (1:3) bzw. EtOH / THF auskristallisiert.

Charakterisierung des FcN(SiMe₂)₆FcN·(Pic)₂ (**46**):

¹H-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm:

0.497, 0.221, 0.168, 0.153, 0.13 (s, SiMe₂), 2.84, 2.68 (br, s, NMe₂, 12H), 3.76 (d, br, NCH₂, 2H, ²J(¹H,¹H) = 5.9 Hz), 4.64 (s, NCH₂, 2H, ²J(¹H,¹H) = 11.0 Hz), 4.10 (s, CH,

Cp), 4.22 (s, br, Cp, 10H), 4.51 (s, CH, Cp), 4.87 (s, CH, Cp), 8.97 (NO₂ArH), 11.3 (H-N⁺)

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm: (s. Abb. 95, S.141)

0.66, 0.09, -3.87, -3.91, -3.95, -4.26 (s, SiMe₂), 41.25, 44.28 (s, NMe₂), 58.69 (NCH₂), 69.28 (C,Cp), 69.79 (Cp), 73.10 (CH,Cp), 73.59 (CH,Cp), 76.15 (CH,Cp), 79.22 (C,Cp), 126.53, 130.57, 140.82, 160.12 (6*C, NO₂Ar),

²⁹Si-NMR: (CDCl₃/TMS) in ppm: -17.89, -38.48, -42.24 (s, SiMe₂),

Verunreinigungen: -8.00, -39.0, -42.45 (< 1%, cyclo-O(SiMe₂)₆ (**13**))

7.4 Synthese der 1,2-N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl-Hydrochloride

7.4.1 Synthese des (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O (**33**)

Zu einer Lösung von 2.1 g (4.6 mmol) (R,S)-FcNSiMe₂PhBr (**23**) in 20 ml Toluol wird über einen Zeitraum von 30 min unter starkem Rühren 20 %ige HCl zugegeben. Der resultierende gelbe Niederschlag wird mit n-Pentan und Et₂O gewaschen und in heißem MeCN aufgelöst und filtriert. Die klare gelbe Lösung wird langsam auf 20 °C abgekühlt, was zum Auskristallisieren des (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O (**33**) als hellgelbe Kristalle führt.

Charakterisierung des (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O (**33**): keine Fluoreszenz bei RT,

CV, Mößbauerspektroskopie, Photo-EMK, UV / VIS

¹H-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm:

0.53 (s, SiMe, 3H), 0.75 (s, SiMe, 3H), 2.14 (br, NMe, 3H), 2.42 (br, NMe, 3H), 3.54 (d, NCH₂, 1H, ²J(¹H, ¹H) = 13.16 Hz), 4.36 (d, NCH₂, 1H, ²J(¹H, ¹H) = 13.92 Hz), 4.22 (s, Cp, 5H), 4.31 (d, Cp, 1H), 4.37 (s, Cp, 1H), 4.61 (t, Cp, 1H, ³J(¹H, ¹H) = 2.2 Hz), 7.34 (m, AA'XX', Ar-H, 2 * H, ³J(¹H, ¹H) = 8.0 Hz), 7.47 (m, AA'XX', Ar-H, 2 * H, ³J(¹H, ¹H) = 8.0 Hz), 11.96 (br, H-N⁺, 1H)

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm:

-1.1 (s, SiMe), -0.1 (s, SiMe), 39.8 (br, NMe₂), 42.8 (br, NMe₂), 57.0 (NCH₂), 69.6 (Cp), 70.4 (C,Cp), 73.6 (CH,Cp), 75.6 (CH,Cp), 76.3 (CH,Cp), 78.8 (C,Cp), 124.4 (s, C₄ para), 131.3 (s, C₂ ortho), 135.2 (s, C₃ meta), 137.5 (s, C₁ ipso)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3/TMS) in ppm: -7.7 (s, SiMe_2 , $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 55.40$ Hz)

ES-MS (EI, 70 eV, pos., MeOH):

$m/e = 455$ ($[\text{M}]^+ - 2$, Kation), 412 $[\text{FcCH}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}]^+$, 377 $[\text{FcNSiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4]^+$,
304 $[\text{FcNSiMe}_2]^+$, 239 $[\text{FcN}]^+$, 948 $\text{FcNSiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{HCl} + \text{Kation } [\text{M}]^+$

Elementaranalyse:

berechnet [%]: $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{BrClFeNO}_{0.5}\text{Si}$: (501.755 g/mol): C, 50.27; H, 5.62; N, 2.79

gefunden [%]: C, 50.03; H, 5.77; N, 2.88

7.4.2 Synthese des (R,S)-FcNSiMe₂PhF·HCl (**31**)

Ein Strom von trockenen Chlorwasserstoffgas wurde durch ein Gaseinleitungsröhrchen, welches sich kurz oberhalb der gerührten Oberfläche befindet, über einen Zeitraum von ca. 30 min in eine Lösung von 2.97 g (7.5 mmol) (R,S)-FcNSiMe₂PhF (**17**) in 70 ml n-Pentan bei 0 °C eingeleitet bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Die Mischung wird langsam auf Umgebungstemperatur erwärmt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Durch Einleiten von Argon wird überschüssiges Chlorwasserstoffgas entfernt und der stark hygroskopische Niederschlag abfiltriert. Der resultierende feine gelbe Niederschlag wird mit etwas n-Pentan gewaschen und im Argonstrom bzw. Vakuum getrocknet (3.1 g (R,S)-FcNSiMe₂PhF·HCl (**31**) (95 %) als gelbes stark hygroskopisches Pulver).

Charakterisierung des (R,S)-FcNSiMe₂PhF·HCl (**31**): CV, Mößbauerspektroskopie, UV / VIS

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) in ppm:

0.53 (s, SiMe, 3H), 0.76 (s, SiMe, 3H), 2.10 (d, NMe, 3H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 4.8$ Hz), 2.38 (d, NMe, 3H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 4.4$ Hz), 3.52 (dd, NCH₂, 1H, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 13.2$ Hz), $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.14$ Hz), 4.30 (m, NCH₂), 4.22 (s, Cp, 5H), 4.33 (dd, Cp, 1H), 4.61 (t, Cp, 1H), 5.05 (dd, Cp, 1H), 7.04, 7.46 (AA'XX', Ar-H, 2 * 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS) in ppm:

-0.92 (s, SiMe), -0.03 (s, SiMe), 39.7 (s, NMe₂), 42.8 (s, NMe₂), 57.0 (NCH₂), 69.6 (Cp), 70.9 (C,Cp), 73.6 (CH,Cp), 75.5 (CH,Cp), 76.3 (CH,Cp), 78.8 (C,Cp), 115.4 (d, C₂ ortho, $^2J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 19.2$ Hz), 134.3 (d, C₄ para, $^4J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 4.0$ Hz), 135.7 (d, C₃ meta, $^3J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 8.0$ Hz), 163.8 (d, C₁ ipso, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 250.1$ Hz)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3/TMS) in ppm: -8.2 (s, SiMe₂)

IR (CH₂Cl₂) in cm⁻¹:

$\nu_{\text{C-H}} = 3056$ (w), 2990 (w), $\nu_{\text{C=C}} = 1590$ (w), 1498 (w), $\delta_{\text{C-H}} = 1420$ (w), 1266 (s),
 $\nu_{\text{C-F}} = 1165$ (w), 1107 (s), $\nu_{\text{C-H}} (\text{para}) = 739$ (s), 705

ES-MS (EI, 70 eV, pos., MeOH):

$m/e = 396$ ([M]⁺, Kation), 351 [FcCH₂SiMe₂C₆H₄F]⁺, 332 [FcCH₂SiMe₂C₆H₄]⁺,
 199 [FcCH₂]⁺, 826 [FcNSiMe₂C₆H₄F * HCl + Kation]⁺

Elementaranalyse:

berechnet [%]: **(31)** C₂₁H₂₇ClFFeNSi: (431.847 g/mol):

C, 58.41; H, 6.30; N, 3.24

berechnet [%]: **(31)**·2 H₂O C₂₁H₃₁ClFFeNO₂Si: (467.871 g/mol):

C, 53.91; H, 6.68; N, 2.99

gefunden [%]: C, 54.25; H, 6.49; N, 3.13

7.4.3 Synthese des (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**)

Das Verfahren zur Synthese von Verbindung (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**) ist analog zu dem für die Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhF·HCl (**31**) mit 3.0 g (6.31 mmol) (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂ (**18**) in 50 ml n-Pentan. Das feine resultierende Produkt wird aus heißem EtOH / MeCN (1:1) zu gelben Kristallen (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**) auskristallisiert.

Charakterisierung des (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**): CV, Mößbauerspektroskopie, UV / VIS

¹H-NMR (CD₃CN/TMS) in ppm:

1.02 (s, SiMe, 3H, ²J(¹H, ²⁹Si) = 6.4 Hz), 1.98 (d, NMe, 3H, ³J(¹H, ¹H) = 5.12 Hz),
 2.42 (d, NMe, 3H, ³J(¹H, ¹H) = 4.96 Hz), 3.30 (dd, NCH₂, 1H, ²J(¹H, ¹H) = 13.7 Hz,
³J(¹H, ¹H) = 8.08 Hz), 4.31 (dd, NCH₂, 1H, ²J(¹H, ¹H) = 13.8 Hz, ³J(¹H, ¹H) = 3.0 Hz),
 4.11 (dd, Cp, 1H), 4.19 (s, Cp, 5H), 4.61 (t, Cp, 1H, ³J(¹H, ¹H) = 2.4 Hz), 5.21 (dd, Cp,
 1H), 7.16, 7.60 (m, AA'XX', Ar-H, 2 * 2H)

¹³C-NMR (CD₃CN/TMS) in ppm:

-1.3 (s, SiMe), 40.2 (s, NMe₂), 43.7 (s, NMe₂), 57.4 (NCH₂), 69.8 (C,Cp), 70.8 (Cp),
 74.1 (CH,Cp), 76.6 (CH,Cp), 77.8 (CH,Cp), 81.6 (C,Cp), 115.9 (d, C₂ ortho,
²J(¹³C, ¹⁹F) = 19.9 Hz), 116.2 (d, C₂ ortho, ²J(¹³C, ¹⁹F) = 20.0 Hz), 133.4 (d, C₄ para,

$^4J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 3.2 \text{ Hz}$, 133.5 (d, C'_4 para, $^4J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 4.0 \text{ Hz}$), 138.3 (d, C_3 meta, $^3J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 8.0 \text{ Hz}$), 138.4 (d, C'_3 meta, $^3J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 7.6 \text{ Hz}$), 164.9 (d, C_1 ipso, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 247.3 \text{ Hz}$), 165.1 (d, C'_1 ipso, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 247.7 \text{ Hz}$)

$^{29}\text{Si-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CN} / \text{TMS}$) in ppm: -11.3 (s, SiMe)

ES-MS (EI, 70 eV, pos., MeOH):

$m/e = 476$ ($[\text{M}]^+$, Kation), 431 $[\text{FcCH}_2\text{SiMe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_2]^+$, 334 $[\text{FcCH}_2\text{SiMe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})]^+$, 199 $[\text{FcCH}_2]^+$, 986 $[\text{FcNSiMe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_2 * \text{HCl} + \text{Kation}]^+$

Elementaranalyse:

berechnet [%]: (**32**) $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{ClF}_2\text{FeNSi}$: (511.91 g/mol):

C, 61.00; H, 5.51; N, 2.74

berechnet [%]: (**32**) $\cdot\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{ClF}_2\text{FeNOSi}$: (529.93 g/mol):

C, 58.93; H, 5.66; N, 2.64

gefunden [%]: C, 58.87; H, 5.82; N, 2.73

7.4.4 Synthese des (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·HCl (**40**)

Das Verfahren zur Synthese von Verbindung (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·HCl (**40**) ist analog zu dem für die Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhF·HCl (**31**) mit 0.81 g (1.08 mmol) (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**) in 50 ml n-Pentan.

Charakterisierung des (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·HCl (**40**): Mößbauerspektroskopie, Photo-

EMK, UV / VIS, keine Fluoreszenz bei RT,

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3SOCD_3) in ppm:

0.13, 0.16, 0.19, 0.20, 0.21, 0.43, 0.52, 0.54 (s, SiMe₂), 2.54, 2.88 (br, NMe₂, 6H), 3.66 (d, NCH₂, 1H, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 13.2 \text{ Hz}$), 4.01 (br, Cp, 1H), 4.30 (s, Cp, 5H), 4.58 (br, Cp, 1H, überlagert zweites Dublett NCH₂), 5.12 (br, Cp, 1H), 7.63, 7.61, 7.44, 7.42 (m, AA'XX', Ar-H, 2 * 2H), 10.76 (br, H-N⁺, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3SOCD_3) in ppm:

-0.13, -0.79, -3.28, -4.47, -4.53, -4.60, -4.86, -5.59 (s, SiMe₂), 42.73 (s, NMe₂), 56.40 (NCH₂), 69.19 (Cp), 71.52 (CH,Cp), 72.04 (C,Cp), 73.19 (CH,Cp), 74.87 (CH,Cp), 80.90 (C,Cp), 122.35 (s, C₄ para), 130.52 (s, C₂ ortho), 135.37 (s, C₃ meta), 138.37 (s, C₁ ipso), (s. Abb. 96, S. 142)

²⁹Si-NMR (CD₃SOCD₃) in ppm: -17.21, -17.56, -38.86, -38.97, -42.50, -43.37,

(s. Abb. 96, S.142)

Diese Salzbildung mit anschließender Rückgewinnung des freien Amins kann zur Reinigung von (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**) eingesetzt werden. Hierzu wird (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr·HCl (**40**) in Et₂O suspendiert und in einer Sodalösung 3 h gerührt bis kein Feststoff mehr vorhanden ist. Nach Phasentrennung und mehrmaligem Extrahieren der wäßrigen Phase werden alle organischen Phasen vereinigt und eingengt.

7.4.5 Synthese des (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO·HCl (**42**)

Das Verfahren zur Synthese von Verbindung (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO·HCl (**42**) entspricht dem für die Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhF·HCl (**31**) mit 1.51 g (2.169 mmol) (R,S)- (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO (**27**) in 50 ml n-Pentan.

Charakterisierung des (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO·HCl (**42**): Mößbauerspektroskopie, Photo-EMK, UV / VIS

¹H-NMR (CD₃SOCD₃) in ppm:

0.097, 0.413 (br, s, SiMe₂), 2.5, 2.8 (br, NMe₂), 3.6 (br, NCH₂), 4.01 (br, Cp), 4.22 (s, Cp, 5H), 4.50 (br, Cp, 1H, überlagert zweites Dublett NCH₂), 5.00 (br, Cp, 1H), 7.87, 7.66, (m, AA'XX', Ar-H, 2 * 2H), 10.55 (br, H-N⁺, 1H); Verunreinigungen: 10.0, 7.41, 7.34

¹³C-NMR (CD₃SOCD₃) in ppm:

-0.001, -0.66, -3.30, -4.45, -4.72, -5.45 (s, SiMe₂), 42.90 (s, NMe₂), 56.67 (NCH₂), 69.34 (Cp), 71.65 (CH,Cp), 72.23 (C,Cp), 73.28 (CH,Cp), 75.04 (CH,Cp), 81.09 (C,Cp), 128.34 (s, C₄ para), 134.12 (s, C₂ ortho), 136.04 (s, C₃ meta), 148.31 (s, C₁ ipso), 193.25 (CHO), Verunreinigungen: 158.44, 133.59

²⁹Si-NMR (CD₃SOCD₃/TMS) in ppm: -16.89, -17.63, -38.77, -39.02, -42.58, -43.10;

Verunreinigungen: 29.52, 27.27 (Si-Cl?), 4.5 - 3.9 (< 2 %)

7.5 Diastereomerensalzbildung

7.5.1 (R,S)-FcNSi(PhF)₃·(L)-Tartrat (45)

3.0327 g (5.46 mmol) (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**) wird aufgrund schlechter Löslichkeiten im Lösungsmittelgemisch MeOH / MeCN (150 ml / 50 ml) gelöst und mit 0.8199 g L-Weinsäure in 10 ml Methanol versetzt. Die Reaktionslösung wird 2 h am Rückfluß erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und über 48 h im Kühlschrank gelagert. Der resultierende Niederschlag wird abgetrennt und das Amin (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (**19**) durch Rühren mit Na₂CO₃ wieder freigesetzt. Am Polarimeter konnte von dieser Probe keine spezifische Drehung festgestellt werden. Die restliche Salzlösung wurde vollständig eingengt und in diversen Lösungsmitteln Kristallisationsversuche durchgeführt (isothermales Verdampfen des Lösungsmittels bzw. Gemisches: Et₂O, MeOH, MeCN, THF). In keinem Fall gelang über die Tartratbildung eine Trennung des Racemats durch Kristallisation des diastereomeren Salzes.

Charakterisierung des (R,S)-FcNSi(PhF)₃·(L)-Tartrat (**45**):

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm: (s. Abb. 92, S.137)

41.80 (s, br, NMe₂), 56.5 (NCH₂), 65.98, 65.95 (C, Cp), 70.23 (Cp), 74.04 (CH, Cp), 74.99 (C,Cp), 77.25 (CH,Cp), 81.54 (CH,Cp), 115.67 (d, C₂ ortho, ²J(¹³C, ¹⁹F) = 19.9 Hz), 130.1 (d, C₄ para, ⁴J(¹³C, ¹⁹F) = 3.2 Hz), 138.15 (d, C₃ meta, ³J(¹³C, ¹⁹F) = 7.4 Hz), 164.26 (d, C₁ ipso, ¹J(¹³C, ¹⁹F) = 251.3 Hz), 176.30, 72.61 (Weinsäure);

Verunreinigungen: 14.11, 22.65, 31.58 (n-Hexan), 50.57 (MeOH)

²⁹Si-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm: -15.28

7.6 Synthese und Trennung der Aldehyde

7.6.1 Synthese des (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) (Methode a), s. Abb. 58, S.90); Isolierung des Phenylsilans (R,S)-FcNSiMe₂Ph (**25**)

Eine intensiv gerührte Lösung von (R,S)-FcNSiMe₂PhBr (**23**) (4.91 g, 11 mmol) in 50 ml THF wird bei -78 °C tropfenweise mit einer Lösung von t-BuLi (15 ml, 22.5 mmol in n-Pentan) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei -78 °C gerührt. Entgastes trockenes DMF (8.51 ml, 110 mmol) wird nun tropfenweise zugegeben und ca. 60 min nachgerührt. Die resultierende Mischung wird mit Ammoniumchlorid in entgastem Wasser bei 0 °C

hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase mehrmals mit n-Pentan extrahiert. Alle organischen Phasen werden kombiniert, eingengt und über Na_2SO_4 getrocknet. Dabei resultiert ein honiggelbes hochviskoses Öl (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**), das mit der Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂Ph (**25**) verunreinigt ist.

Die Trennung erfolgt durch die Bisulfitadduktbildung des Aldehyds (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**). Das braune Öl wird in Et₂O aufgelöst (wenn nötig filtriert) und NaHSO₃ im Überschuß zugegeben. Der sich bildende gelbe „schleimige“ Feststoff wird abgetrennt und mehrmals mit kleinen Mengen an Diethylether gewaschen. Anschließend wird dieser „schleimige“ Feststoff in n-Pentan vollständig suspendiert und der Niederschlag erneut abfiltriert. Der so gereinigte „schleimige“ Niederschlag wird jetzt mit ca. 50 ml n-Pentan versetzt. Zu dieser Suspension wird zusätzlich eine Sodalösung (Na₂CO₃, entgastetes Wasser) zugegeben und über einen Zeitraum von ca. 2 h intensiv gerührt. Wenn nötig, erfolgt eine unterstützende Behandlung im Ultraschallbad, die eine Zersetzung des Adduktes bzw. eine Ablösung des Niederschlags von der Glaswand ermöglicht. Die abgetrennte organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Je nach Mengenverhältnis der Verunreinigungen muß diese Aufarbeitung mehrfach durchgeführt werden. Zurück bleibt das gereinigte honiggelbe hochviskose Öl (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**).

Charakterisierung des (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**): (s. Tabelle 14, S.104), keine Fluoreszenz bei RT, CV, UV / VIS

¹H-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm: (s. Abb. 61, S.94)

0.57 (s, SiMe), 0.67 (s, SiMe), 1.92 (s, NMe₂, 6H), 2.87 (d, NCH₂, 1H, ²J(¹H,¹H) = 12.44 Hz), 3.44 (d, NCH₂, 1H, ²J(¹H,¹H) = 12.44 Hz), 4.04 (s, br, Cp, 1H), 4.10 (s, Cp, 5H), 4.28 (t, Cp, 1H, ³J(¹H,¹H) = 2.2 Hz), 4.30 (s, br, Cp, 1H), 7.77 (m, AA'XX', Ar-H, 2 * 2H), 9.99 (CHO)

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm: (s. Abb. 62, S.95)

-1.7 (s, SiMe), -1.2 (s, SiMe), 44.6 (s, NMe₂), 59.4 (NCH₂), 68.9 (Cp), 69.0 (C,Cp), 69.9 (CH,Cp), 74.0 (CH,Cp), 74.9 (CH,Cp), 90.4 (C,Cp), 128.2 (s, C₂ ortho), 134.5 (s, C₃ meta), 136.2 (s, C₄ para), 149.2 (s, C₁ ipso), 192.8 (CHO)

²⁹Si-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm: -7.1 (s, SiMe₂), (s. Abb. 61, S.94)

IR (CHCl₃) in cm⁻¹:

$\nu_{\text{C-H}} = 2942$ (w), $\nu_{\text{C=O}} = 1700$ (s), $\nu_{\text{C=C}} = 1591$ (w), 1521 (w), $\nu_{\text{C-H}}(\text{para}) = 780$ (s), 740 (s)

ES-MS (EI, 70 eV, pos., THF/ CDCl_3):

$m/e = 406$ ($[\text{M}]^+ + 1$, Kation), 361 $[\text{FcCH}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}]^+$, 333 $[\text{FcCH}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4]^+$, 199 $[\text{FcCH}_2]^+$.

(R,S)-FcNSiMe₂Ph (25)

Die Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂Ph (**25**) konnte als Nebenprodukt während der Reinigung des (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) isoliert werden.

Charakterisierung des (R,S)-FcNSiMe₂Ph (**25**):

¹H-NMR (CDCl_3/TMS) in ppm: (s. Abb. 60, S.92)

0.56 (s, SiMe), 0.61 (s, SiMe), 1.97 (s, NMe₂, 6H), 2.96 (d, NCH₂, 1H, $^2\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 12.44$ Hz), 3.36 (d, NCH₂, 1H, $^2\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 12.44$ Hz), 4.01 (s, br, Cp, 1H), 4.07 (s, Cp, 5H), 4.25 (t, Cp, 1H, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.2$ Hz), 4.33 (s, Cp, 1H), 7.30, 7.59 (m, AA'XX', Ar-H, 2 * 2H)

¹³C-NMR (CDCl_3/TMS) in ppm:

-1.3 (s, SiMe), -1.0 (s, SiMe), 44.7 (s, NMe₂), 59.4 (NCH₂), 68.8 (Cp), 69.8 (CH,Cp), 70.2 (C,Cp), 73.7 (CH,Cp), 74.9 (CH,Cp), 90.1 (C,Cp), 127.4 (s, C₃), 128.6 (s, C₁), 134.0 (s, C₂), 139.9 (s, C₄)

²⁹Si-NMR (CDCl_3/TMS) in ppm: (s. Abb. 60, S.92)

-7.8 (s, SiMe₂); Verunreinigungen von (R,S)-FcNSiMe₂Ph (**25**): -7.1 (< 1 %)

ES-MS (EI, 70 eV, pos., THF/ CDCl_3):

$m/e = 378$ ($[\text{M}]^+ + 1$, Kation), 333 $[\text{FcCH}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4]^+$, 299 $[\text{FcNSiMe}_2]^+$, 272 $[\text{FcNSi}]^+$, 199 $[\text{FcCH}_2]^+$;

Verunreinigungen von (R,S)-FcNSiMe₂Ph (**25**): 604 $[\text{FcNSiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO} + \text{FcCH}_2]^+$, 407 $[\text{FcNSiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}]^+$

7.6.2 Alternative Synthesen des (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (24) (Methode b) und c), s. Abb. 58, S.90); Isolierung des (R,S)-FcNSiMe₂PhCOOH (26)

Die Syntheseverfahren für die Präparation der Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO (**24**) nach den Methoden b) und c) sind sehr ähnlich zu dem in Methode a) genutzten Verfahren. In Methode b) wird eine Lösung von (R,S)-FcNSiMe₂PhBr (**23**) (6.55 g, 14.3 mmol) in 60 ml THF mit 1.00 g (41.1 mmol) Magnesium verwendet. Zu dieser Grignard-Reagens wird eine

Lösung von entgastem und trockenem DMF (143 mmol, 11.1 ml) bei 0 °C langsam (1 h) zugegeben. Die weitere Reinigung erfolgte entsprechend dem Verfahren aus Methode a). Nach Methode c) wird zu der gerührten Lösung von (R,S)-FcNSiMe₂PhBr (**23**) (12.02 g, 26.35 mmol) in 50 ml n-Pentan bei -78 °C langsam eine Lösung von n-BuLi (30.16 ml, 52.7 mmol) tropfenweise zugegeben. Bei dieser Methode treten als Nebenprodukte das Phenylsilan (R,S)-FcNSiMe₂Ph (**25**) und die Carbonsäure (R,S)-FcNSiMe₂PhCOOH (**26**) in Erscheinung. Die Reaktionsmischung wird mit Diethylether behandelt und der resultierende gelbe Feststoff (R,S)-FcNSiMe₂PhCOOH (**26**) durch Filtration separiert. Die weitere Reinigung erfolgte analog zu Methode a).

Charakterisierung des (R,S)-FcNSiMe₂PhCOOH (**26**):

¹H-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm:

0.53 (s, SiMe), 0.76 (s, SiMe), 2.14 (s, NMe₂, 6H), 3.40 (d, NCH₂, 1H, ²J(¹H,¹H) = 13.16 Hz), 4.01 (d, NCH₂, 1H, ²J(¹H,¹H) = 13.16 Hz), 4.17 (s, Cp, 5H), 4.25 (s, br, Cp, 1H), 4.47 (s, br, Cp), 4.68 (s, br, Cp, 1H), 6.48 (COOH) 7.55, 7.98 (d, AA'XX', Ar-H, 2 * 2H, ³J(¹H,¹H) = 8.0 Hz); Verunreinigungen Et₂O: 1.21, 3.49

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm:

-1.09 (s, SiMe), -0.33 (s, SiMe), 41.7 (s, NMe₂), 56.5 (NCH₂), 69.4 (Cp), 70.9 (C,Cp), 72.3 (CH,Cp), 74.6 (CH,Cp), 75.7 (CH,Cp), 82.5 (C,Cp), 128.8 (s, C₂ ortho), 133.5 (s, C₃ meta), 136.3 (s, C₄ para), 142.0 (s, C₁ ipso), 172.0 (COOH); Verunreinigungen Et₂O: 15.3, 65.9, 69.2, 68.9

²⁹Si-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm: -8.0 (s, SiMe₂)

ES-MS (EI, 70 eV, pos., MeCN/CH₃COOH):

m/e = 421 ([M]⁺, Kation), 376 [FcCH₂SiMe₂C₆H₄COOH]⁺, 332 [FcCH₂SiMe₂C₆H₄]⁺, 299 [FcNSiMe₂]⁺, 257 [FcCH₂SiMe₂]⁺, 199 [FcCH₂]⁺;

Verunreinigungen durch vorherige Injektion der Verbindung (R,S)-FcNSiMe₂PhBr (**23**): 457 [FcNSiMe₂C₆H₄Br]⁺, 410 [FcCH₂SiMe₂C₆H₄Br]⁺

7.6.3 (R,S)-1-[2-(N,N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]-6-(4-formylphenyl)-dodecamethylhexasilan (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO (**27**)

Die Synthese und Aufarbeitung erfolgte analog zur Verbindung (**24**) (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO nach Methode a) mit 1.5485 g (2.073 mmol) (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhBr (**22**) und 4.24 mmol

t-BuLi. Die erfolgreiche Reinigung ist auch hier nach dreimaliger Wiederholung mit Hilfe der Bisulfitadduktbildung des Aldehyds (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO (**27**) möglich. Es resultiert ein hellgelber Feststoff.

Charakterisierung des (R,S)-FcN(SiMe₂)₆PhCHO (**27**): (s. Tabelle 14, S.104), Dember-EMK, keine Fluoreszenz bei RT, UV / VIS

¹H-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm:

0.452, 0.413, 0.379, 0.112, 0.104, 0.088, 0.071, 0.060, 0.033, 0.026, (s, SiMe₂), 2.08 (s, NMe₂, 6H), 2.815 (d, NCH₂), 3.428 (d, NCH₂), 4.09 (Cp, 5H), 3.92 (br), 4.21 (t), 4.28 (br), (Cp_{sub}, 3H), 7.82, 7.80, 7.61, 7.59 (m, AA'XX', Ar-H, 2 * 2H), 9.999 (CHO)

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm: (s. Abb. 67, S.102)

-0.83, -1.69, -3.12, -4.30, -4.44, -4.87, -5.07, -5.35, (s, SiMe₂), 45.25 (s, NMe₂), 59.79 (NCH₂), 68.64 (Cp), 69.25, 72.32, 73.59, 74.60, 90.01 (Cp_{sub}), 136.01 (s, C₄ para), 128.52 (s, C₂ ortho), 134.20 (s, C₃ meta), 149.60 (s, C₁ ipso), 192.52 (CHO)

²⁹Si-NMR (CDCl₃/TMS) in ppm: (s. Abb. 68, S.103)

-16.81, -17.35, -38.72, -38.91, -42.41, -42.91 (s, SiMe₂)

8 Anhang

8.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Indizes

Abkürzungen:

Å	Angström, 1 Å = 0.1 nm
A	Akzeptorgruppe
n-Bu	n-Butyl-Rest, (-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃)
t-Bu	tert-Butyl-Rest, (-C(CH ₃) ₃)
C _{arom.}	Kohlenstoffatom in einem Aromaten
CH ₂ Cl ₂	Methylenchlorid
Cp	Cyclopentadienyl-Rest, (-η ⁵ -C ₅ H ₅)
CSD	Cambridge Structural Database
CT	charge-transfer
CV	Cyclovoltammetrie
D	Deuterium, (² H)
D	Donorgruppe
DME	1,2-Dimethoxyethan, C ₄ H ₁₀ O ₂ , „mono-Glyme“
DMF	N,N-Dimethylformamid, C ₃ H ₇ NO
DMSO	Dimethylsulfoxid, C ₂ H ₆ OS
e	Elementarladung, 1.60218·10 ⁻¹⁹ C; 1C = 1A·s
E	elektrisches Feld in V·m ⁻¹
E _o	Ausgangspotential in V
E _λ	Umkehrpotential in V
E _{Fc}	E _{Fc} = [(E _p ^a + E _p ^k)/2], anodisches Oxidationspotential Fc / Fc ⁺ , interner Standard
E _p ^k	kathodisches Reduktionspotential (Peakspitzenpotential) in V
E _p ^a	anodisches Oxidationspotential (Peakspitzenpotential) in V
ΔE _p	Peakpotentialdifferenz in V, ΔE _p = (E _p ^a - E _p ^k)
E _{Ox}	reversibles Redoxpotential in V, E _{Ox} (1) = [(E _p ^a + E _p ^k)/2] - E _{Fc}
E _{1/2}	Halbstufenpotential in V, E _{1/2} = (E _p ^a + E _p ^k)/2
EFISH	electric field induced second harmonic generation
EI	Elektronenstoßionisation
EMK	elektromotorische Kraft
Et ₂ O	Diethylether, O(C ₂ H ₅) ₂

EtOH	Ethanol, C ₂ H ₆ O
FcH	Ferrocen, C ₁₀ H ₁₀ Fe
Fc	Ferrocenyl-Rest, (-η ⁵ -(C ₅ H ₅) ₂ Fe)
FcN	2-(N, N-Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Rest, (-η ⁵ -(C ₅ H ₅) ₂ CH ₂ NMe ₂ Fe)
FcNLi	(R,S)-N,N-Dimethylaminomethylferrocenyllithium
HOMO	highest-energy occupied molecular orbital
HRS	Hyper-Rayleigh-Streuung
I	Spinquantenzahl
I	Intensität in %
ⁿ J(A,B)	Kopplungskonstante in Hz
k ₁ und k ₂	Abklingkonstante 1 und 2 in s ⁻¹
L	Ligand
LSM	Lösungsmittel
LUMO	lowest-energy unoccupied molecular orbital
M	Metall, Zentralion
Me	Methyl-Rest, (-CH ₃)
MeCN	Acetonitril, C ₂ H ₃ N
MO	molecular orbitals
n-BuLi	n-Butyllithium, (Lösung 2.5 M in Hexan)
NLO	nichtlinear optisch
NOE	Nuclear Overhauser Effect
P	Polarisierung in C·m ⁻¹
PEMK	Photospannung
PhMe	Toluen, C ₇ H ₈
Pic	Pikratanion, C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ ⁻
R	Alkyl- oder Aryl-Gruppen
RT	Raumtemperatur
SHG	Frequenzverdopplung, Second Harmonic Generation
SiMe ₃	Trimethylsilylgruppe, -Si(CH ₃) ₃
SCE	Standard Calomel Electrode
TfO	Trifluormethansulfonyl-Rest (Triflat-Rest), -OSO ₂ CF ₃
THF	Tetrahydrofuran, C ₄ H ₈ O
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, C ₆ H ₁₆ N ₂
TMS	Tetramethylsilan, C ₄ H ₁₂ Si
U _{max} ^{250 ns}	Photospannung im 250 ns / Teilstrich-Zeitmaßstab (1 Blitz) in mV

$U_{\max}^{20\text{ ms}}$	Photospannung im 20 ms / Teilstrich-Zeitmaßstab (4 Blitze) in mV
U_1^0 und U_2^0	Phototeilspannung 1 und 2 in mV
X	Halogenid
Z	Zentralteilchen, Zentralatom
α	lineare Polarisierbarkeit in $\text{C}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^2$
ϵ	molarer Extinktionskoeffizient in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
β	erste molekulare quadratische Hyperpolarisierbarkeit in $\text{C}\cdot\text{V}^{-2}\cdot\text{m}^3$ (Effekt zweiter Ordnung)
λ	Wellenlänge in nm
λ_{\max}	Absorptionsmaximum bei der Wellenlänge λ in nm
μ	Dipolmoment in C·m bzw. D; 1 D = $3.33564\cdot 10^{-30}$ C·m
χ	lineare Suszeptibilität
δ	Chemische Verschiebung in ppm
δ	Isomerieverschiebung in $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$
ΔE_Q	elektrische Quadrupolaufspaltung in $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$
ΔE_M	magnetische Dipolwechselwirkung ΔE_M
γ	zweite molekulare Hyperpolarisierbarkeit in $\text{C}\cdot\text{V}^{-3}\cdot\text{V}^4$ (Effekt dritter Ordnung)
$\bar{\nu}$	Wellenzahl in cm^{-1}
v	Potentialänderungsgeschwindigkeit in $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$
Γ	Linienbreite in $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$

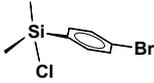
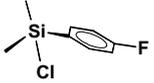
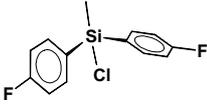
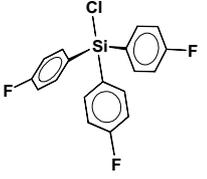
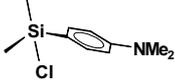
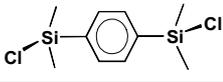
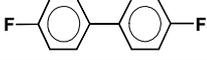
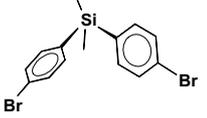
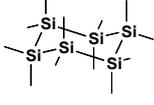
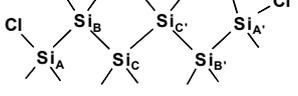
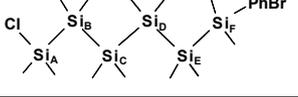
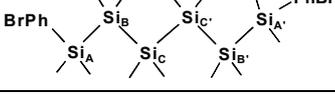
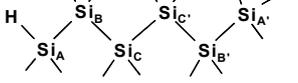
Indizes: NMR-Spektroskopie:

br	breit
d	Dublett
dd	Dublett von Dublett
m	Multiplett
max	Maximum
q	Quartett
s	Singulett
sp	Septett
sh	Schulter
t	Triplett

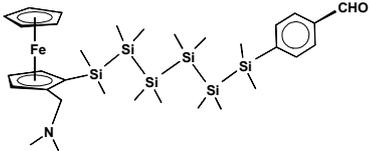
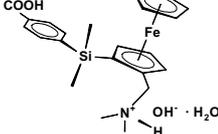
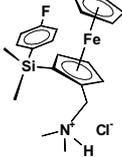
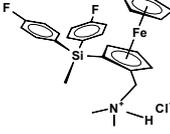
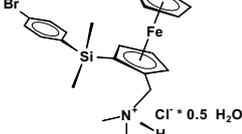
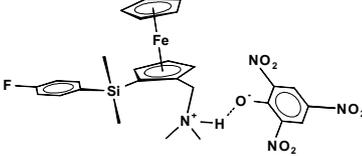
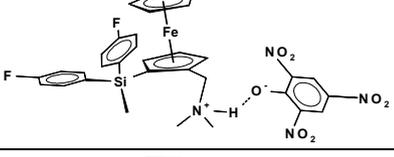
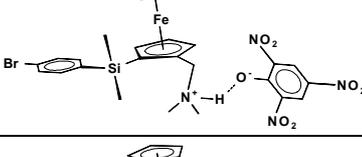
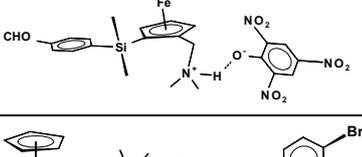
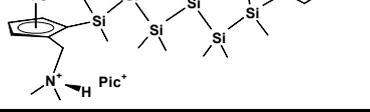
Indizes: IR-Spektroskopie:

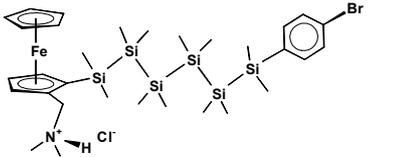
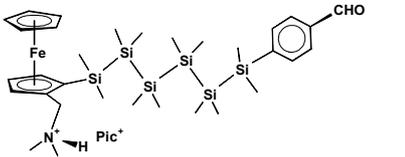
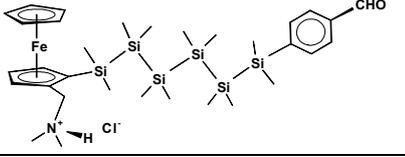
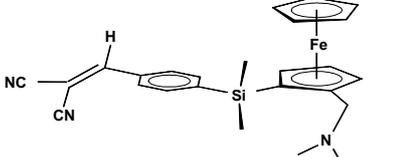
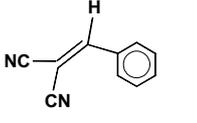
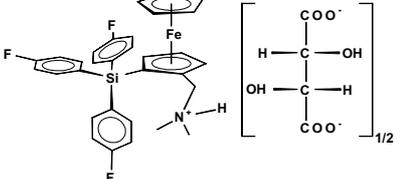
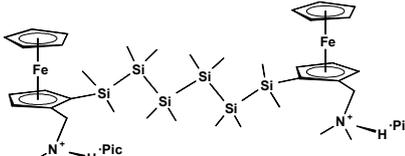
m	medium (mittelstarke Absorption)
sh	Schulter
st	strong (starke Absorption)
v	variierend
vs	very strong (sehr starke Absorption)
w	weak (schwache Absorption)

8.2 Überblick der wichtigsten isolierten synthetisierten Verbindungen

Nr.:	Formel	Abkürzung
(1)		ClSiMe ₂ PhBr
(2)		ClSiMe ₂ PhF
(3)		ClSiMe(PhF) ₂
(4)		ClSi(PhF) ₃
(5)		ClSiMe ₂ PhNMe ₂
(6)		(ClSiMe ₂) ₂ Ph
(7)		FPh-PhF
(8)		(BrPh) ₂ SiMe ₂
(9)		cyclo-(SiMe ₂) ₆
(10)		Cl(SiMe ₂) ₆ Cl
(11)		Cl(SiMe ₂) ₆ PhBr
(12)		BrPh(SiMe ₂) ₆ PhBr
(14)		H(SiMe ₂) ₆ H

(15)		FcNH
(16)		FcNLi
(17)		(R,S)-FcNSiMe ₂ PhF
(18)		(R,S)-FcNSiMe(PhF) ₂
(19)		(R,S)-FcNSi(PhF) ₃
(21)		FcN(SiMe ₂) ₆ FcN
(22)		(R,S)-FcN(SiMe ₂) ₆ PhBr
(23)		(R,S)-FcNSiMe ₂ PhBr
(24)		(R,S)-FcNSiMe ₂ PhCHO
(25)		(R,S)-FcNSiMe ₂ Ph
(26)		(R,S)-FcNSiMe ₂ PhCOOH

(27)		(R,S)-FcN(SiMe ₂) ₆ PhCHO
(30)		(R,S)-FcNHSiMe ₂ PhCOOH ⁺ ·H ₂ O·OH ⁻
(31)		(R,S)-FcNSiMe ₂ PhF·HCl
(32)		(R,S)-FcNSiMe(PhF) ₂ ·HCl
(33)		(R,S)-FcNSiMe ₂ PhBr·HCl·0.5·H ₂ O
(35)		(R,S)-FcNSiMe ₂ PhF·Pic
(36)		(R,S)-FcNSiMe(PhF) ₂ ·Pic
(37)		(R,S)-FcNSiMe ₂ PhBr·Pic
(38)		(R,S)-FcNSiMe ₂ PhCHO·Pic
(39)		(R,S)-FcN(SiMe ₂) ₆ PhBr·Pic

(40)		(R,S)-FcN(SiMe ₂) ₆ PhBr·HCl
(41)		(R,S)-FcN(SiMe ₂) ₆ PhCHO·Pic
(42)		(R,S)-FcN(SiMe ₂) ₆ PhCHO·HCl
(43)		(R,S)-FcNSiMe ₂ PhCH=C(CN) ₂
(44)		PhCH=C(CN) ₂
(45)		(R,S)-FcNSi(PhF) ₃ ·Tartrat
(46)		(R,S)-(FcN) ₂ (SiMe ₂) ₆ ·Pic

8.3 Einkristallstrukturanalysedaten

Tabelle 28 Kristallographische Daten von (19), (33) und (36)

Nummer	(19)	(36)	(33)
	(R,S)-FcNSi(PhF) ₃	(R,S)-FcNSiMe(PhF) ₂ ·Pic	(R,S)-FcNSiMe ₂ PhBr·HCl·0.5·H ₂ O
Empirical formula	C ₃₁ H ₂₈ F ₃ Fe N Si	C ₃₂ H ₃₀ F ₂ Fe N ₄ O ₇ Si	C ₂₁ H ₂₇ Br Cl Fe N O _{0.50} Si
Formula weight	555.48 g/mol	704.54 g/mol	500.74 g/mol
Temperature	293(2) K	293(2) K	293(2) K
Wavelength	1.54178 Å	1.54178 Å	1.54178 Å
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P-1	C2/c	P2/c
Unit cell dimensions	a = 10.440(1) Å α = 68.45(1) ° b = 11.364(1) Å β = 70.28(1) ° c = 13.184(2) Å γ = 84.72(1) °	a = 22.061(3) Å α = 90 ° b = 11.071(1) Å β = 110.74(1) ° c = 27.762(3) Å γ = 90 °	a = 19.129(2) Å α = 90 ° b = 7.282(1) Å β = 107.66(1) ° c = 17.102(2) Å γ = 90 °
Volume	1368.6(3) Å ³	6341.1(11) Å ³	2270.0(5) Å ³
Z	2	8	4
Density (calculated)	1.348 g/cm ³	1.473 g/cm ³	1.465 g/cm ³
Absorption coefficient	5.179 mm ⁻¹	4.744 mm ⁻¹	9.029 mm ⁻¹
F(000)	576	2912	1024
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.15 mm ³	0.3 x 0.25 x 0.2 mm ³	0.3 x 0.3 x 0.15 mm ³
θ range for data collection	3.82 to 75.05 °	3.40 to 74.90 °	2.42 to 74.86 °
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -8 ≤ l ≤ 16	0 ≤ h ≤ 27, 0 ≤ k ≤ 13, -34 ≤ l ≤ 32	-23 ≤ h ≤ 12, -5 ≤ k ≤ 9, -20 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	9606	6692	8491
Independent reflections	5643 [R(int) = 0.08]	6520 [R(int) = 0.03]	4666 [R(int) = 0.08]
Completeness to theta	(75.05 °) 99.8 %	(74.90 °) 99.6 %	(74.86 °) 100.0 %
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch	keine
Max. und min. Transmission	0.9992 and 0.5225	0.9997 and 0.8506	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	5643 / 118 / 325	6520 / 50 / 431	4666 / 1 / 247
Goodness-of-fit on F ²	1.016	1.014	1.023
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0605, wR2 = 0.1301	R1 = 0.0546, wR2 = 0.1204	R1 = 0.0724, wR2 = 0.1783
R indices (all data)	R1 = 0.1143, wR2 = 0.1570	R1 = 0.1089, wR2 = 0.1419	R1 = 0.1273, wR2 = 0.2167
Largest diff. peak and hole	0.366 and -0.320 e Å ⁻³	0.353 and -0.438 e Å ⁻³	0.943 and -1.079 e Å ⁻³

Tabelle 29 Kristallographische Daten von (32), (37) und (38)

Nummer	(32)	(37)	(38)
	(R,S)-FcNSiMe(PhF) ₂ ·HCl	(R,S)-FcNSiMe ₂ PhBr·Pic	(R,S)-FcNSiMe ₂ PhCHO·Pic
Empirical formula	C ₂₆ H ₂₈ ClF ₂ FeNSi	C ₂₇ H ₂₉ BrFeN ₄ O ₇ Si	C ₂₈ H ₃₀ FeN ₄ O ₈ Si
Formula weight	511.88 g/mol	685.39 g/mol	634.50 g/mol
Temperature	293(2) K	293(2) K	293(2) K
Wavelength	1.54178 Å	1.54180 Å	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	P21/c	P21/a	P-1
Unit cell dimensions	a = 13.729(2) Å α = 90 ° b = 8.752(2) Å β = 107.65(2) ° c = 22.040(3) Å γ = 90 °	a = 7.790(4) Å α = 90 ° b = 35.007(10) Å β = 99.48(4) ° c = 10.704(4) Å γ = 90 °	a = 9.5030(10) Å α = 93.51(3) ° b = 12.030(2) Å β = 105.43(2) ° c = 14.3400(10) Å γ = 109.54(2) °
Volume	1368.6(3) Å ³	2879(2) Å ³	1468.8(3) Å ³
Z	4	4	2
Density (calculated)	1.347 g/cm ³	1.581 g/cm ³	1.435 g/cm ³
Absorption coefficient	9.457 mm ⁻¹	6.674 mm ⁻¹	4.988 mm ⁻¹
F(000)	1064	1400	660
Crystal size	0.3 x 0.3 x 0.15 mm ³	0.4 x 0.4 x 0.3 mm ³	0.3 x 0.25 x 0.25 mm ³
θ range for data collection	4.21 to 74.83 °	2.52 to 74.99 °	3.24 to 74.95 °
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 17, 0 ≤ k ≤ 10, -27 ≤ l ≤ 0	-9 ≤ h ≤ 9, 0 ≤ k ≤ 43, 0 ≤ l ≤ 13	-11 ≤ h ≤ 6, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	5189	5919	10147
Independent reflections	5110 [R(int) = 0.4696] (74.83 °)	5919 [R(int) = 0.0000] (74.99 °)	6010 [R(int) = 0.0527] (74.95 °)
Completeness to theta	98.7 %	99.7 %	99.7 %
Absorptionskorrektur		Empirical	Empirical
Max. und min. Transmission		1.000 and 0.358	0.9994 and 0.8365
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	5110 / 83 / 292	5919 / 109 / 374	6010 / 40 / 396
Goodness-of-fit on F ²	0.950	1.088	1.051
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1274, wR2 = 0.2873	R1 = 0.0995, wR2 = 0.2414	R1 = 0.0647, wR2 = 0.1462
R indices (all data)	R1 = 0.2589, wR2 = 0.3442	R1 = 0.1518, wR2 = 0.2780	R1 = 0.1269, wR2 = 0.1742
Largest diff. peak and hole	1.055 and -1.112 e Å ⁻³	1.968 and -0.820 e Å ⁻³	0.562 and -0.319 e Å ⁻³

Tabelle 30 Kristallographische Daten von (6), (8) und (30)

Nummer	(6)	(8)	(30)
	(ClSiMe ₂) ₂ Ph	(BrPh) ₂ SiMe ₂	FcNH <i>S</i> iMe ₂ PhCOOH ⁺ ·H ₂ O·OH ⁻
Empirical formula	C10 H16 Cl2 Si2	C14 H14 Br2 Si	C22 H30 Fe N O3.50 Si
Formula weight	263.31 g/mol	370.16 g/mol	448.41 g/mol
Temperature	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2(1)/n	P2(1)/n	C2/c
Unit cell dimensions	a = 6.5119(7) Å α = 90 ° b = 10.4428(12) Å β = 96.410(4)° c = 10.3936(12) Å γ = 90 °	a = 12.386(5) Å α = 90 ° b = 14.664(5) Å β = 91.020(10) ° c = 16.356(7) Å γ = 90 °	a = 36.739(7) Å α = 90 ° b = 7.2974(15) Å β = 120.86(3)° c = 19.496(4) Å γ = 90 °
Volume	702.37(14) Å ³	2970(2) Å ³	4487.0(16) Å ³
Z	2	8	8
Density (calculated)	1.245 g/cm ³	1.581 g/cm ³	1.328 g/cm ³
Absorption coefficient	0.598 mm ⁻¹	5.516 mm ⁻¹	0.750 mm ⁻¹
F(000)	276	1456	1896
Crystal size	.30 x 0.30 x 0.22 mm ³	0.62 x 0.35 x 0.12 mm ³	0.50 x 0.20 x 0.10 mm ³
θ range for data collection	2.77 to 27.47 °	1.87 to 29.56 °	2.43 to 26.00 °
Index ranges	-4 ≤ h ≤ 8, -13 ≤ k ≤ 5, -12 ≤ l ≤ 13	-16 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 12, -11 ≤ l ≤ 21	-31 ≤ h ≤ 45, -8 ≤ k ≤ 8, -24 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	2936	12554	11835
Independent reflections	1577 [R(int) = 0.0163] (27.47 °)	6519 [R(int) = 0.0421] (29.56 °)	4066 [R(int) = 0.1095] (26.00 °)
Completeness to theta	97.6 %	78.3 %	99.7 %
Absorptionskorrektur	Empirical	Empirical	Empirical
Max. und min. Transmission	0.8796 and 0.8409	0.5574 and 0.1312	0.9288 and 0.7056
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	1577 / 0 / 67	6519 / 0 / 419	4066 / 0 / 278
Goodness-of-fit on F ²	1.087	0.867	1.052
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0991, wR2 = 0.3137	R1 = 0.0416, wR2 = 0.0918	R1 = 0.0431, wR2 = 0.0991
R indices (all data)	R1 = 0.1085, wR2 = 0.3220	R1 = 0.0822, wR2 = 0.1029	R1 = 0.0747, wR2 = 0.1145
Largest diff. peak and hole	1.801 and -1.801 e.Å ⁻³	0.737 and -0.722 e Å ⁻³	0.689 and -0.572 e Å ⁻³

Tabelle 31 Bindungsabstände des (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (19)

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
Fe-C(10)	2.014(5)	N-C(11)	1.449(5)	C(6)-C(7)	1.382(7)	C(15)-C(16)	1.371(5)	C(23)-F(2)	1.370(4)
Fe-C(3)	2.024(4)	N-C(13)	1.459(5)	C(6)-C(10)	1.409(9)	C(16)-C(17)	1.366(6)	C(24)-C(25)	1.380(5)
Fe-C(7)	2.029(5)	N-C(12)	1.462(5)	C(7)-C(8)	1.383(8)	C(17)-F(1)	1.355(4)	C(26)-C(27)	1.397(5)
Fe-C(9)	2.030(6)	C(1)-C(2)	1.429(5)	C(8)-C(9)	1.400(7)	C(17)-C(18)	1.356(6)	C(26)-C(31)	1.398(4)
Fe-C(4)	2.033(4)	C(1)-C(5)	1.436(5)	C(9)-C(10)	1.381(9)	C(18)-C(19)	1.377(5)	C(27)-C(28)	1.377(6)
Fe-C(5)	2.035(4)	C(1)-C(11)	1.500(5)	Si-C(26)	1.868(4)	C(20)-C(25)	1.387(5)	C(28)-C(29)	1.341(6)
Fe-C(8)	2.036(5)	C(2)-C(3)	1.445(5)	Si-C(14)	1.872(4)	C(20)-C(21)	1.387(5)	C(29)-F(3)	1.359(5)
Fe-C(6)	2.038(5)	C(2)-Si	1.858(4)	Si-C(20)	1.875(4)	C(21)-C(22)	1.391(5)	C(29)-C(30)	1.361(6)
Fe-C(1)	2.040(4)	C(3)-C(4)	1.406(6)	C(14)-C(15)	1.385(5)	C(22)-C(23)	1.359(6)	C(30)-C(31)	1.381(5)
Fe-C(2)	2.047(4)	C(4)-C(5)	1.405(6)	C(14)-C(19)	1.397(5)	C(23)-C(24)	1.358(6)		

Tabelle 32 Bindungswinkel des (R,S)-FcNSi(PhF)₃ (19)

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C(10)-Fe-C(3)	126.4(2)	C(7)-Fe-C(1)	110.20(19)	C(4)-C(3)-C(2)	109.2(4)	C(14)-Si-C(20)	108.83(16)
C(10)-Fe-C(7)	67.0(2)	C(9)-Fe-C(1)	167.0(2)	C(4)-C(3)-Fe	70.1(2)	C(15)-C(14)-C(19)	116.3(4)
C(3)-Fe-C(7)	154.4(2)	C(4)-Fe-C(1)	68.75(16)	C(2)-C(3)-Fe	70.1(2)	C(15)-C(14)-Si	120.9(3)
C(10)-Fe-C(9)	39.9(3)	C(5)-Fe-C(1)	41.26(14)	C(5)-C(4)-C(3)	108.4(3)	C(19)-C(14)-Si	122.8(3)
C(3)-Fe-C(9)	107.9(2)	C(5)-Fe-C(2)	69.38(16)	C(5)-C(4)-Fe	69.9(2)	C(16)-C(15)-C(14)	122.5(4)
C(7)-Fe-C(9)	67.0(2)	C(8)-Fe-C(2)	109.34(18)	C(3)-C(4)-Fe	69.4(2)	C(17)-C(16)-C(15)	118.4(4)
C(10)-Fe-C(4)	106.4(2)	C(6)-Fe-C(2)	152.9(2)	C(4)-C(5)-C(1)	108.1(4)	F(1)-C(17)-C(18)	119.4(4)
C(3)-Fe-C(4)	40.56(16)	C(1)-Fe-C(2)	40.94(15)	C(4)-C(5)-Fe	69.7(3)	F(1)-C(17)-C(16)	118.4(4)
C(7)-Fe-C(4)	164.7(2)	C(11)-N-C(13)	111.8(3)	C(1)-C(5)-Fe	69.5(2)	C(18)-C(17)-C(16)	122.2(4)
C(9)-Fe-C(4)	117.5(2)	C(8)-Fe-C(1)	129.45(18)	C(7)-C(6)-C(10)	106.1(6)	C(17)-C(18)-C(19)	118.6(4)
C(10)-Fe-C(5)	117.2(2)	C(6)-Fe-C(1)	118.8(2)	C(7)-C(6)-Fe	69.8(3)	C(18)-C(19)-C(14)	122.0(4)
C(3)-Fe-C(5)	68.33(18)	C(10)-Fe-C(2)	165.3(3)	C(10)-C(6)-Fe	68.7(3)	C(25)-C(20)-C(21)	116.6(4)
C(7)-Fe-C(5)	128.8(2)	C(3)-Fe-C(2)	41.57(14)	C(6)-C(7)-C(8)	110.0(5)	C(25)-C(20)-Si	122.7(3)
C(9)-Fe-C(5)	150.5(2)	C(7)-Fe-C(2)	120.46(18)	C(6)-C(7)-Fe	70.5(3)	C(21)-C(20)-Si	120.7(3)
C(4)-Fe-C(5)	40.39(17)	C(9)-Fe-C(2)	128.4(2)	C(8)-C(7)-Fe	70.4(3)	C(20)-C(21)-C(22)	121.6(4)
C(10)-Fe-C(8)	67.4(2)	C(4)-Fe-C(2)	69.42(15)	C(7)-C(8)-C(9)	107.2(5)	C(23)-C(22)-C(21)	118.0(5)
C(3)-Fe-C(8)	119.9(2)	C(11)-N-C(12)	109.6(3)	C(7)-C(8)-Fe	69.8(3)	C(24)-C(23)-C(22)	123.4(4)
C(7)-Fe-C(8)	39.8(2)	C(13)-N-C(12)	109.5(4)	C(9)-C(8)-Fe	69.6(3)	C(24)-C(23)-F(2)	118.4(4)
C(9)-Fe-C(8)	40.3(2)	C(2)-C(1)-C(5)	108.4(3)	C(10)-C(9)-C(8)	107.8(6)	C(22)-C(23)-F(2)	118.2(5)
C(4)-Fe-C(8)	152.3(2)	C(2)-C(1)-C(11)	127.9(3)	C(10)-C(9)-Fe	69.4(4)	C(23)-C(24)-C(25)	117.3(4)
C(5)-Fe-C(8)	166.9(2)	C(5)-C(1)-C(11)	123.7(4)	C(8)-C(9)-Fe	70.1(3)	C(24)-C(25)-C(20)	123.0(4)
C(10)-Fe-C(6)	40.7(2)	C(2)-C(1)-Fe	69.8(2)	C(9)-C(10)-C(6)	108.9(5)	C(27)-C(26)-C(31)	115.5(4)
C(3)-Fe-C(6)	164.1(2)	C(5)-C(1)-Fe	69.2(2)	C(9)-C(10)-Fe	70.7(3)	C(27)-C(26)-Si	123.2(3)
C(7)-Fe-C(6)	39.7(2)	C(11)-C(1)-Fe	128.3(3)	C(6)-C(10)-Fe	70.6(3)	C(31)-C(26)-Si	121.2(2)
C(9)-Fe-C(6)	67.8(3)	C(1)-C(2)-C(3)	106.0(3)	N-C(11)-C(1)	111.7(3)	C(28)-C(27)-C(26)	122.3(4)
C(4)-Fe-C(6)	126.4(2)	C(1)-C(2)-Si	129.9(3)	C(2)-Si-C(26)	111.12(17)	C(29)-C(28)-C(27)	119.2(4)
C(5)-Fe-C(6)	107.3(2)	C(3)-C(2)-Si	123.6(3)	C(2)-Si-C(14)	106.12(16)	C(28)-C(29)-F(3)	119.7(4)
C(8)-Fe-C(6)	67.6(3)	C(1)-C(2)-Fe	69.2(2)	C(26)-Si-C(14)	107.89(17)	C(28)-C(29)-C(30)	122.2(5)
C(10)-Fe-C(1)	152.1(3)	C(3)-C(2)-Fe	68.4(2)	C(2)-Si-C(20)	113.12(16)	F(3)-C(29)-C(30)	118.1(4)
C(3)-Fe-C(1)	68.76(16)	Si-C(2)-Fe	133.4(2)	C(26)-Si-C(20)	109.55(16)	C(29)-C(30)-C(31)	118.5(4)
						C(30)-C(31)-C(26)	122.3(3)

Tabelle 33 Bindungsabstände des (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O (**33**)

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
Si(1)-C(2)	1.856(6)	Fe(1)-C(2)	2.055(6)	C(6)-C(10)	1.395(10)
Si(1)-C(15)	1.864(7)	Fe(1)-C(4)	2.057(7)	C(6)-C(7)	1.396(9)
Si(1)-C(14)	1.868(8)	Br(1)-C(19)	1.890(8)	C(7)-C(8)	1.421(10)
Si(1)-C(16)	1.889(7)	N(1)-C(12)	1.476(8)	C(8)-C(9)	1.413(11)
Fe(1)-C(3)	2.021(7)	N(1)-C(13)	1.477(8)	C(9)-C(10)	1.388(11)
Fe(1)-C(8)	2.020(7)	N(1)-C(11)	1.496(7)	C(16)-C(21)	1.373(9)
Fe(1)-C(6)	2.034(7)	C(1)-C(5)	1.430(8)	C(16)-C(17)	1.391(10)
Fe(1)-C(10)	2.036(7)	C(1)-C(2)	1.450(8)	C(17)-C(18)	1.370(11)
Fe(1)-C(1)	2.036(6)	C(1)-C(11)	1.487(8)	C(18)-C(19)	1.346(14)
Fe(1)-C(5)	2.037(6)	C(2)-C(3)	1.449(9)	C(19)-C(20)	1.352(13)
Fe(1)-C(9)	2.043(7)	C(3)-C(4)	1.412(10)	C(20)-C(21)	1.401(11)
Fe(1)-C(7)	2.048(6)	C(4)-C(5)	1.391(9)		

Tabelle 34 Bindungswinkel des (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·HCl·0.5·H₂O (**33**)

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C(2)-Si(1)-C(15)	109.3(4)	C(3)-Fe(1)-C(2)	41.6(3)	C(2)-C(3)-Fe(1)	70.4(4)
C(2)-Si(1)-C(14)	113.9(3)	C(8)-Fe(1)-C(2)	131.7(3)	C(5)-C(4)-C(3)	107.9(6)
C(15)-Si(1)-C(14)	109.8(4)	C(6)-Fe(1)-C(2)	117.9(3)	C(5)-C(4)-Fe(1)	69.4(4)
C(2)-Si(1)-C(16)	108.7(3)	C(10)-Fe(1)-C(2)	149.2(3)	C(3)-C(4)-Fe(1)	68.4(4)
C(15)-Si(1)-C(16)	105.2(3)	C(1)-Fe(1)-C(2)	41.5(2)	C(4)-C(5)-C(1)	109.2(6)
C(14)-Si(1)-C(16)	109.5(3)	C(5)-Fe(1)-C(2)	69.5(3)	C(4)-C(5)-Fe(1)	70.9(4)
C(3)-Fe(1)-C(8)	110.4(3)	C(9)-Fe(1)-C(2)	170.3(3)	C(1)-C(5)-Fe(1)	69.4(3)
C(3)-Fe(1)-C(6)	152.8(3)	C(7)-Fe(1)-C(2)	109.9(3)	C(10)-C(6)-C(7)	109.4(6)
C(8)-Fe(1)-C(6)	67.7(3)	C(3)-Fe(1)-C(4)	40.5(3)	C(10)-C(6)-Fe(1)	70.1(4)
C(3)-Fe(1)-C(10)	166.6(3)	C(8)-Fe(1)-C(4)	117.8(3)	C(7)-C(6)-Fe(1)	70.5(4)
C(8)-Fe(1)-C(10)	67.9(3)	C(6)-Fe(1)-C(4)	165.6(3)	C(6)-C(7)-C(8)	106.6(6)
C(6)-Fe(1)-C(10)	40.1(3)	C(10)-Fe(1)-C(4)	127.5(3)	C(6)-C(7)-Fe(1)	69.5(4)
C(3)-Fe(1)-C(1)	68.9(2)	C(1)-Fe(1)-C(4)	68.4(3)	C(8)-C(7)-Fe(1)	68.5(4)
C(8)-Fe(1)-C(1)	170.4(3)	C(5)-Fe(1)-C(4)	39.7(3)	C(9)-C(8)-C(7)	107.8(7)
C(6)-Fe(1)-C(1)	108.2(3)	C(9)-Fe(1)-C(4)	107.7(3)	C(9)-C(8)-Fe(1)	70.5(4)
C(10)-Fe(1)-C(1)	115.0(3)	C(7)-Fe(1)-C(4)	152.3(3)	C(7)-C(8)-Fe(1)	70.6(4)
C(3)-Fe(1)-C(5)	67.9(3)	C(2)-Fe(1)-C(4)	69.5(3)	C(10)-C(9)-C(8)	108.1(7)
C(8)-Fe(1)-C(5)	148.3(3)	C(12)-N(1)-C(13)	111.8(6)	C(10)-C(9)-Fe(1)	69.8(4)
C(6)-Fe(1)-C(5)	128.7(3)	C(12)-N(1)-C(11)	110.4(5)	C(8)-C(9)-Fe(1)	68.8(4)
C(10)-Fe(1)-C(5)	106.1(3)	C(13)-N(1)-C(11)	112.2(5)	C(9)-C(10)-C(6)	108.1(7)
C(1)-Fe(1)-C(5)	41.1(2)	C(5)-C(1)-C(2)	108.3(5)	C(9)-C(10)-Fe(1)	70.4(4)
C(3)-Fe(1)-C(9)	130.4(3)	C(5)-C(1)-C(11)	122.2(5)	C(6)-C(10)-Fe(1)	69.9(4)
C(8)-Fe(1)-C(9)	40.7(3)	C(2)-C(1)-C(11)	129.2(5)	C(1)-C(11)-N(1)	112.8(5)
C(6)-Fe(1)-C(9)	67.1(3)	C(5)-C(1)-Fe(1)	69.5(3)	C(21)-C(16)-C(17)	116.3(7)
C(10)-Fe(1)-C(9)	39.8(3)	C(2)-C(1)-Fe(1)	70.0(3)	C(21)-C(16)-Si(1)	122.0(6)
C(1)-Fe(1)-C(9)	147.0(3)	C(11)-C(1)-Fe(1)	121.6(4)	C(17)-C(16)-Si(1)	121.6(6)
C(5)-Fe(1)-C(9)	114.6(3)	C(3)-C(2)-C(1)	104.7(5)	C(18)-C(17)-C(16)	122.4(9)
C(3)-Fe(1)-C(7)	120.3(3)	C(3)-C(2)-Si(1)	121.6(5)	C(19)-C(18)-C(17)	119.7(9)
C(8)-Fe(1)-C(7)	40.9(3)	C(1)-C(2)-Si(1)	133.5(5)	C(18)-C(19)-C(20)	120.5(8)
C(6)-Fe(1)-C(7)	40.0(3)	C(3)-C(2)-Fe(1)	67.9(4)	C(18)-C(19)-Br(1)	119.7(8)
C(10)-Fe(1)-C(7)	67.8(3)	C(1)-C(2)-Fe(1)	68.5(3)	C(20)-C(19)-Br(1)	119.8(8)
C(1)-Fe(1)-C(7)	130.5(3)	Si(1)-C(2)-Fe(1)	122.8(3)	C(19)-C(20)-C(21)	119.9(9)
C(5)-Fe(1)-C(7)	167.8(3)	C(4)-C(3)-C(2)	109.9(6)	C(16)-C(21)-C(20)	121.1(8)
C(9)-Fe(1)-C(7)	68.1(3)	C(4)-C(3)-Fe(1)	71.1(4)		

Tabelle 35 Bindungsabstände des (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic (36)

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
Fe-C(5)	2.025(4)	N(1)-C(11)	1.502(4)	C(9)-C(10)	1.415(6)	C(21)-C(22)	1.395(5)	N(3)-C(30)	1.449(5)
Fe-C(1)	2.025(3)	C(1)-C(5)	1.429(5)	C(14)-Si(1)	1.857(4)	C(22)-C(23)	1.374(5)	N(4)-O(7)	1.201(4)
Fe-C(8)	2.037(4)	C(1)-C(2)	1.440(4)	Si(1)-C(21)	1.870(3)	C(23)-C(24)	1.361(6)	N(4)-O(6)	1.211(4)
Fe-C(3)	2.039(3)	C(1)-C(11)	1.495(5)	Si(1)-C(15)	1.876(3)	C(24)-C(25)	1.360(6)	N(4)-C(32)	1.457(5)
Fe-C(10)	2.043(4)	C(2)-C(3)	1.439(5)	C(15)-C(20)	1.387(5)	C(24)-F(2)	1.373(4)	C(27)-C(32)	1.450(5)
Fe-C(9)	2.044(4)	C(2)-Si(1)	1.867(3)	C(15)-C(16)	1.399(5)	C(25)-C(26)	1.390(5)	C(27)-C(28)	1.454(5)
Fe-C(7)	2.045(4)	C(3)-C(4)	1.412(5)	C(16)-C(17)	1.381(5)	O(1)-C(27)	1.230(4)	C(28)-C(29)	1.370(6)
Fe-C(6)	2.047(4)	C(4)-C(5)	1.413(5)	C(17)-C(18)	1.360(6)	N(2)-O(2)	1.192(5)	C(29)-C(30)	1.377(6)
Fe-C(2)	2.050(3)	C(6)-C(7)	1.395(7)	C(18)-C(19)	1.354(6)	N(2)-O(3)	1.203(5)	C(30)-C(31)	1.378(5)
Fe-C(4)	2.054(4)	C(6)-C(10)	1.399(6)	C(18)-F(1)	1.360(4)	N(2)-C(28)	1.446(5)	C(31)-C(32)	1.363(5)
N(1)-C(12)	1.482(5)	C(7)-C(8)	1.410(7)	C(19)-C(20)	1.390(5)	N(3)-O(5)	1.214(5)		
N(1)-C(13)	1.490(5)	C(8)-C(9)	1.409(6)	C(21)-C(26)	1.389(5)	N(3)-O(4)	1.218(5)		

Tabelle 36 Bindungswinkel des (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·Pic (36)

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C(5)-Fe-C(1)	41.32(13)	C(7)-Fe-C(2)	121.04(17)	C(1)-C(5)-Fe	69.35(19)	C(26)-C(21)-C(22)	116.5(3)
C(5)-Fe-C(8)	124.39(19)	C(6)-Fe-C(2)	109.29(15)	C(7)-C(6)-C(10)	109.4(4)	C(26)-C(21)-Si(1)	123.7(3)
C(1)-Fe-C(8)	161.86(18)	C(5)-Fe-C(4)	40.53(15)	C(7)-C(6)-Fe	70.0(3)	C(22)-C(21)-Si(1)	119.9(3)
C(5)-Fe-C(3)	68.07(15)	C(1)-Fe-C(4)	69.11(14)	C(10)-C(6)-Fe	69.9(2)	C(23)-C(22)-C(21)	123.2(4)
C(1)-Fe-C(3)	68.83(14)	C(8)-Fe-C(4)	106.95(18)	C(6)-C(7)-C(8)	107.3(4)	C(24)-C(23)-C(22)	117.1(4)
C(8)-Fe-C(3)	120.37(17)	C(3)-Fe-C(4)	40.36(14)	C(6)-C(7)-Fe	70.1(3)	C(25)-C(24)-C(23)	123.4(4)
C(5)-Fe-C(10)	119.62(17)	C(10)-Fe-C(4)	153.78(18)	C(8)-C(7)-Fe	69.5(2)	C(25)-C(24)-F(2)	118.1(4)
C(1)-Fe-C(10)	107.33(16)	C(9)-Fe-C(4)	118.82(17)	C(9)-C(8)-C(7)	108.3(4)	C(23)-C(24)-F(2)	118.5(4)
C(8)-Fe-C(10)	67.93(18)	C(7)-Fe-C(4)	125.97(18)	C(9)-C(8)-Fe	70.1(2)	C(24)-C(25)-C(26)	118.2(4)
C(3)-Fe-C(10)	164.56(16)	C(6)-Fe-C(4)	163.75(18)	C(7)-C(8)-Fe	70.1(2)	C(21)-C(26)-C(25)	121.5(4)
C(5)-Fe-C(9)	106.29(17)	C(2)-Fe-C(4)	69.32(14)	C(8)-C(9)-C(10)	107.6(4)	O(2)-N(2)-O(3)	120.2(5)
C(1)-Fe-C(9)	124.73(16)	C(12)-N(1)-C(13)	110.6(3)	C(8)-C(9)-Fe	69.5(2)	O(2)-N(2)-C(28)	120.6(4)
C(8)-Fe-C(9)	40.40(17)	C(12)-N(1)-C(11)	112.3(3)	C(10)-C(9)-Fe	69.7(2)	O(3)-N(2)-C(28)	119.0(4)
C(3)-Fe-C(9)	153.96(16)	C(13)-N(1)-C(11)	109.6(3)	C(6)-C(10)-C(9)	107.3(4)	O(5)-N(3)-O(4)	123.5(5)
C(10)-Fe-C(9)	40.51(16)	C(5)-C(1)-C(2)	108.0(3)	C(6)-C(10)-Fe	70.1(2)	O(5)-N(3)-C(30)	118.7(4)
C(5)-Fe-C(7)	162.09(19)	C(5)-C(1)-C(11)	124.5(3)	C(9)-C(10)-Fe	69.8(2)	O(4)-N(3)-C(30)	117.8(5)
C(1)-Fe-C(7)	155.85(18)	C(2)-C(1)-C(11)	127.2(3)	C(1)-C(11)-N(1)	115.1(3)	O(7)-N(4)-O(6)	122.5(4)
C(8)-Fe-C(7)	40.40(19)	C(5)-C(1)-Fe	69.3(2)	C(14)-Si(1)-C(2)	113.97(17)	O(7)-N(4)-C(32)	118.2(4)
C(3)-Fe-C(7)	109.20(17)	C(2)-C(1)-Fe	70.25(18)	C(14)-Si(1)-C(21)	109.88(17)	O(6)-N(4)-C(32)	119.3(4)
C(10)-Fe-C(7)	67.80(19)	C(11)-C(1)-Fe	121.5(2)	C(2)-Si(1)-C(21)	107.61(15)	O(1)-C(27)-C(32)	123.4(4)
C(9)-Fe-C(7)	67.94(19)	C(3)-C(2)-C(1)	105.9(3)	C(14)-Si(1)-C(15)	110.53(17)	O(1)-C(27)-C(28)	125.7(4)
C(5)-Fe-C(6)	155.36(19)	C(3)-C(2)-Si(1)	120.1(3)	C(2)-Si(1)-C(15)	108.84(15)	C(32)-C(27)-C(28)	110.9(3)
C(1)-Fe-C(6)	121.26(18)	C(1)-C(2)-Si(1)	134.0(3)	C(21)-Si(1)-C(15)	105.64(15)	C(29)-C(28)-N(2)	116.5(4)
C(8)-Fe-C(6)	67.2(2)	C(3)-C(2)-Fe	68.97(19)	C(20)-C(15)-C(16)	116.5(3)	C(29)-C(28)-C(27)	124.3(4)
C(3)-Fe-C(6)	128.13(17)	C(1)-C(2)-Fe	68.38(18)	C(20)-C(15)-Si(1)	121.5(3)	N(2)-C(28)-C(27)	119.1(4)
C(10)-Fe-C(6)	40.02(17)	Si(1)-C(2)-Fe	126.21(16)	C(16)-C(15)-Si(1)	122.0(3)	C(28)-C(29)-C(30)	119.7(4)
C(9)-Fe-C(6)	67.33(18)	C(4)-C(3)-C(2)	109.9(3)	C(17)-C(16)-C(15)	122.3(4)	C(29)-C(30)-C(31)	120.7(4)
C(7)-Fe-C(6)	39.86(19)	C(4)-C(3)-Fe	70.4(2)	C(18)-C(17)-C(16)	118.1(4)	C(29)-C(30)-N(3)	120.4(4)
C(5)-Fe-C(2)	69.42(13)	C(2)-C(3)-Fe	69.82(19)	C(19)-C(18)-F(1)	118.7(5)	C(31)-C(30)-N(3)	118.9(4)
C(1)-Fe-C(2)	41.37(12)	C(3)-C(4)-C(5)	107.3(3)	C(19)-C(18)-C(17)	122.7(4)	C(32)-C(31)-C(30)	119.5(4)
C(8)-Fe-C(2)	155.45(17)	C(3)-C(4)-Fe	69.3(2)	F(1)-C(18)-C(17)	118.6(5)	C(31)-C(32)-C(27)	124.9(3)
C(3)-Fe-C(2)	41.21(13)	C(5)-C(4)-Fe	68.6(2)	C(18)-C(19)-C(20)	118.7(4)	C(31)-C(32)-N(4)	115.3(4)
C(10)-Fe-C(2)	126.14(15)	C(4)-C(5)-C(1)	109.0(3)	C(15)-C(20)-C(19)	121.8(4)	C(27)-C(32)-N(4)	119.8(3)
C(9)-Fe-C(2)	162.95(16)	C(4)-C(5)-Fe	70.8(2)				

Tabelle 37 Bindungsabstände des (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**)

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
Fe-C(8)	2.023(11)	C(1)-C(5)	1.443(14)	C(11)-N(1)	1.486(13)	C(18)-F(1)	1.372(12)
Fe-C(3)	2.024(9)	C(1)-Si	1.878(11)	N(1)-C(13)	1.478(15)	C(19)-C(20)	1.372(11)
Fe-C(7)	2.026(12)	C(2)-C(3)	1.423(14)	N(1)-C(12)	1.490(17)	C(21)-C(22)	1.379(11)
Fe-C(6)	2.038(11)	C(2)-C(11)	1.462(14)	C(14)-Si	1.892(11)	C(21)-C(26)	1.390(10)
Fe-C(2)	2.039(9)	C(3)-C(4)	1.387(15)	Si-C(21)	1.870(10)	C(22)-C(23)	1.384(13)
Fe-C(4)	2.040(9)	C(4)-C(5)	1.432(14)	Si-C(15)	1.884(10)	C(23)-C(24)	1.365(13)
Fe-C(1)	2.043(10)	C(6)-C(10)	1.39(2)	C(15)-C(20)	1.380(11)	C(24)-C(25)	1.349(13)
Fe-C(9)	2.046(12)	C(6)-C(7)	1.40(2)	C(15)-C(16)	1.383(12)	C(24)-F(2)	1.376(13)
Fe-C(5)	2.047(10)	C(7)-C(8)	1.392(19)	C(16)-C(17)	1.383(13)	C(25)-C(26)	1.370(12)
Fe-C(10)	2.048(13)	C(8)-C(9)	1.43(2)	C(17)-C(18)	1.359(14)		
C(1)-C(2)	1.436(14)	C(9)-C(10)	1.42(2)	C(18)-C(19)	1.356(13)		

Tabelle 38 Bindungswinkel des (R,S)-FcNSiMe(PhF)₂·HCl (**32**)

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C(8)-Fe-C(3)	125.2(5)	C(6)-Fe-C(9)	68.1(6)	C(1)-C(2)-C(11)	127.0(10)	C(13)-N(1)-C(11)	112.1(10)
C(8)-Fe-C(7)	40.2(5)	C(2)-Fe-C(9)	155.1(6)	C(3)-C(2)-Fe	68.9(5)	C(13)-N(1)-C(12)	113.0(11)
C(3)-Fe-C(7)	107.7(5)	C(4)-Fe-C(9)	125.4(6)	C(1)-C(2)-Fe	69.5(5)	C(11)-N(1)-C(12)	112.2(12)
C(8)-Fe-C(6)	67.3(5)	C(1)-Fe-C(9)	119.9(5)	C(11)-C(2)-Fe	127.1(7)	C(21)-Si-C(1)	107.7(4)
C(3)-Fe-C(6)	121.2(6)	C(8)-Fe-C(5)	119.9(5)	C(4)-C(3)-C(2)	110.8(9)	C(21)-Si-C(15)	111.5(4)
C(7)-Fe-C(6)	40.2(6)	C(3)-Fe-C(5)	68.0(4)	C(4)-C(3)-Fe	70.7(5)	C(1)-Si-C(15)	103.5(4)
C(8)-Fe-C(2)	162.1(5)	C(7)-Fe-C(5)	154.0(5)	C(2)-C(3)-Fe	70.1(5)	C(21)-Si-C(14)	108.7(5)
C(3)-Fe-C(2)	41.0(4)	C(6)-Fe-C(5)	164.0(6)	C(3)-C(4)-C(5)	107.7(9)	C(1)-Si-C(14)	114.5(6)
C(7)-Fe-C(2)	125.1(5)	C(2)-Fe-C(5)	69.5(4)	C(3)-C(4)-Fe	69.4(6)	C(15)-Si-C(14)	110.9(5)
C(6)-Fe-C(2)	108.1(5)	C(4)-Fe-C(5)	41.0(4)	C(5)-C(4)-Fe	69.8(5)	C(20)-C(15)-C(16)	118.2(10)
C(8)-Fe-C(4)	107.1(5)	C(1)-Fe-C(5)	41.3(4)	C(4)-C(5)-C(1)	107.4(9)	C(20)-C(15)-Si	120.5(7)
C(3)-Fe-C(4)	39.9(4)	C(9)-Fe-C(5)	107.0(5)	C(4)-C(5)-Fe	69.2(6)	C(16)-C(15)-Si	121.4(8)
C(7)-Fe-C(4)	119.1(5)	C(8)-Fe-C(10)	67.5(5)	C(1)-C(5)-Fe	69.2(6)	C(17)-C(16)-C(15)	120.3(12)
C(6)-Fe-C(4)	154.2(6)	C(3)-Fe-C(10)	155.7(6)	C(10)-C(6)-C(7)	108.7(12)	C(18)-C(17)-C(16)	118.9(12)
C(2)-Fe-C(4)	69.1(4)	C(7)-Fe-C(10)	67.4(6)	C(10)-C(6)-Fe	70.6(7)	C(19)-C(18)-C(17)	122.7(11)
C(8)-Fe-C(1)	155.4(6)	C(6)-Fe-C(10)	39.6(6)	C(7)-C(6)-Fe	69.5(7)	C(19)-C(18)-F(1)	119.7(13)
C(3)-Fe-C(1)	68.4(4)	C(2)-Fe-C(10)	120.8(5)	C(8)-C(7)-C(6)	107.6(14)	C(17)-C(18)-F(1)	117.5(12)
C(7)-Fe-C(1)	163.1(5)	C(4)-Fe-C(10)	163.7(6)	C(8)-C(7)-Fe	69.8(7)	C(18)-C(19)-C(20)	117.8(12)
C(6)-Fe-C(1)	126.6(6)	C(1)-Fe-C(10)	109.0(5)	C(6)-C(7)-Fe	70.4(7)	C(19)-C(20)-C(15)	122.0(11)
C(2)-Fe-C(1)	41.2(4)	C(9)-Fe-C(10)	40.5(6)	C(7)-C(8)-C(9)	109.3(14)	C(22)-C(21)-C(26)	117.2(10)
C(4)-Fe-C(1)	69.1(4)	C(5)-Fe-C(10)	127.0(6)	C(7)-C(8)-Fe	70.0(7)	C(22)-C(21)-Si	121.3(7)
C(8)-Fe-C(9)	41.2(6)	C(2)-C(1)-C(5)	107.9(9)	C(9)-C(8)-Fe	70.3(7)	C(26)-C(21)-Si	121.5(8)
C(3)-Fe-C(9)	162.3(6)	C(2)-C(1)-Si	129.2(8)	C(10)-C(9)-C(8)	105.1(14)	C(21)-C(22)-C(23)	121.9(10)
C(7)-Fe-C(9)	68.9(6)	C(5)-C(1)-Si	122.8(8)	C(10)-C(9)-Fe	69.8(8)	C(24)-C(23)-C(22)	117.4(11)
C(6)-Fe-C(9)	68.1(6)	C(2)-C(1)-Fe	69.3(5)	C(8)-C(9)-Fe	68.5(7)	C(25)-C(24)-C(23)	123.3(12)
C(2)-Fe-C(9)	155.1(6)	C(5)-C(1)-Fe	69.5(6)	C(6)-C(10)-C(9)	109.3(13)	C(25)-C(24)-F(2)	121.3(11)
C(4)-Fe-C(9)	125.4(6)	Si-C(1)-Fe	128.8(5)	C(6)-C(10)-Fe	69.8(7)	C(23)-C(24)-F(2)	115.3(12)
C(1)-Fe-C(9)	119.9(5)	C(3)-C(2)-C(1)	106.1(9)	C(9)-C(10)-Fe	69.7(7)	C(24)-C(25)-C(26)	118.2(11)
C(3)-Fe-C(9)	162.3(6)	C(3)-C(2)-C(11)	126.9(10)	C(2)-C(11)-N(1)	114.1(10)	C(25)-C(26)-C(21)	121.9(11)
C(7)-Fe-C(9)	68.9(6)						

Tabelle 39 Bindungsabstände des (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (37)

Bindung	Länge [Å]						
Fe(1)-C(5)	2.020(9)	Si(1)-C(2)	1.868(9)	C(7)-C(8)	1.416(14)	N(3)-O(5)	1.216(10)
Fe(1)-C(4)	2.018(10)	Si(1)-C(16)	1.878(9)	C(8)-C(9)	1.416(16)	N(3)-C(25)	1.458(11)
Fe(1)-C(8)	2.032(9)	N(1)-C(11)	1.504(10)	C(9)-C(10)	1.439(17)	N(4)-O(6)	1.184(11)
Fe(1)-C(1)	2.040(8)	N(1)-C(12)	1.508(11)	C(16)-C(21)	1.373(12)	N(4)-O(7)	1.234(12)
Fe(1)-C(10)	2.046(11)	N(1)-C(13)	1.509(11)	C(16)-C(17)	1.386(13)	N(4)-C(27)	1.457(17)
Fe(1)-C(7)	2.043(9)	C(1)-C(5)	1.427(11)	C(17)-C(18)	1.395(12)	C(22)-C(23)	1.392(17)
Fe(1)-C(6)	2.046(10)	C(1)-C(2)	1.459(11)	C(18)-C(19)	1.356(13)	C(22)-C(27)	1.43(2)
Fe(1)-C(3)	2.045(9)	C(1)-C(11)	1.483(11)	C(19)-C(20)	1.360(14)	C(23)-C(24)	1.371(12)
Fe(1)-C(9)	2.055(10)	C(2)-C(3)	1.441(11)	O(1)-C(22)	1.236(14)	C(24)-C(25)	1.370(12)
Fe(1)-C(2)	2.065(8)	C(3)-C(4)	1.409(12)	N(2)-O(2)	1.190(11)	C(25)-C(26)	1.375(13)
Br(1)-C(19)	1.902(8)	C(4)-C(5)	1.412(13)	N(2)-O(3)	1.191(10)	C(26)-C(27)	1.415(19)
Si(1)-C(15)	1.854(10)	C(6)-C(10)	1.398(14)	N(2)-C(23)	1.546(15)		
Si(1)-C(14)	1.865(11)	C(6)-C(7)	1.400(14)	N(3)-O(4)	1.209(10)		

Tabelle 40 Bindungswinkel des (R,S)-FcNSiMe₂PhBr·Pic (37)

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C(5)-Fe(1)-C(4)	40.9(4)	C(1)-Fe(1)-C(9)	118.9(4)	C(1)-C(2)-Si(1)	129.4(6)	C(17)-C(16)-Si(1)	122.2(6)
C(5)-Fe(1)-C(8)	117.1(4)	C(10)-Fe(1)-C(9)	41.1(5)	C(3)-C(2)-Fe(1)	68.8(5)	C(16)-C(17)-C(18)	122.4(9)
C(4)-Fe(1)-C(8)	105.0(4)	C(7)-Fe(1)-C(9)	68.1(4)	C(1)-C(2)-Fe(1)	68.3(4)	C(19)-C(18)-C(17)	118.7(9)
C(5)-Fe(1)-C(1)	41.1(3)	C(6)-Fe(1)-C(9)	67.9(4)	Si(1)-C(2)-Fe(1)	128.0(5)	C(18)-C(19)-C(20)	122.2(9)
C(4)-Fe(1)-C(1)	69.2(4)	C(3)-Fe(1)-C(9)	160.8(5)	C(4)-C(3)-C(2)	109.0(8)	C(18)-C(19)-Br(1)	118.4(7)
C(8)-Fe(1)-C(1)	152.7(4)	C(5)-Fe(1)-C(2)	69.5(4)	C(4)-C(3)-Fe(1)	68.7(5)	C(20)-C(19)-Br(1)	119.4(7)
C(5)-Fe(1)-C(10)	125.3(4)	C(4)-Fe(1)-C(2)	69.3(4)	C(2)-C(3)-Fe(1)	70.2(4)	C(19)-C(20)-C(21)	117.4(9)
C(4)-Fe(1)-C(10)	161.7(4)	C(8)-Fe(1)-C(2)	163.2(4)	C(5)-C(4)-C(3)	108.7(8)	C(16)-C(21)-C(20)	123.1(9)
C(8)-Fe(1)-C(10)	68.5(4)	C(1)-Fe(1)-C(2)	41.6(3)	C(5)-C(4)-Fe(1)	69.6(6)	O(2)-N(2)-O(3)	127.2(13)
C(1)-Fe(1)-C(10)	108.3(4)	C(10)-Fe(1)-C(2)	121.7(4)	C(3)-C(4)-Fe(1)	70.8(5)	O(2)-N(2)-C(23)	118.5(8)
C(5)-Fe(1)-C(7)	152.9(4)	C(7)-Fe(1)-C(2)	127.2(4)	C(4)-C(5)-C(1)	108.6(8)	O(3)-N(2)-C(23)	114.3(12)
C(4)-Fe(1)-C(7)	119.2(4)	C(6)-Fe(1)-C(2)	110.3(4)	C(4)-C(5)-Fe(1)	69.5(5)	O(4)-N(3)-O(5)	124.1(10)
C(8)-Fe(1)-C(7)	40.7(4)	C(3)-Fe(1)-C(2)	41.0(3)	C(1)-C(5)-Fe(1)	70.2(5)	O(4)-N(3)-C(25)	118.1(10)
C(1)-Fe(1)-C(7)	165.3(4)	C(9)-Fe(1)-C(2)	155.7(4)	C(10)-C(6)-C(7)	109.0(9)	O(5)-N(3)-C(25)	117.8(8)
C(10)-Fe(1)-C(7)	67.7(4)	C(15)-Si(1)-C(14)	109.9(5)	C(10)-C(6)-Fe(1)	70.0(6)	O(6)-N(4)-O(7)	128.2(18)
C(5)-Fe(1)-C(6)	163.7(4)	C(15)-Si(1)-C(2)	109.4(4)	C(7)-C(6)-Fe(1)	69.8(5)	O(6)-N(4)-C(27)	112.1(14)
C(4)-Fe(1)-C(6)	155.2(4)	C(14)-Si(1)-C(2)	111.4(4)	C(6)-C(7)-C(8)	108.1(9)	O(7)-N(4)-C(27)	119.2(16)
C(8)-Fe(1)-C(6)	68.0(4)	C(15)-Si(1)-C(16)	108.5(4)	C(6)-C(7)-Fe(1)	70.1(5)	O(1)-C(22)-C(23)	123.5(16)
C(1)-Fe(1)-C(6)	128.0(4)	C(14)-Si(1)-C(16)	112.5(4)	C(8)-C(7)-Fe(1)	69.2(5)	O(1)-C(22)-C(27)	125.0(16)
C(10)-Fe(1)-C(6)	40.0(4)	C(2)-Si(1)-C(16)	105.1(4)	C(7)-C(8)-C(9)	108.1(10)	C(23)-C(22)-C(27)	111.5(10)
C(7)-Fe(1)-C(6)	40.0(4)	C(11)-N(1)-C(12)	110.8(7)	C(7)-C(8)-Fe(1)	70.1(5)	C(24)-C(23)-C(22)	126.5(11)
C(5)-Fe(1)-C(3)	68.6(4)	C(11)-N(1)-C(13)	112.1(6)	C(9)-C(8)-Fe(1)	70.6(5)	C(24)-C(23)-N(2)	111.4(10)
C(4)-Fe(1)-C(3)	40.6(3)	C(12)-N(1)-C(13)	111.8(7)	C(8)-C(9)-C(10)	107.0(9)	C(22)-C(23)-N(2)	122.0(10)
C(8)-Fe(1)-C(3)	124.6(4)	C(5)-C(1)-C(2)	107.7(7)	C(8)-C(9)-Fe(1)	68.8(5)	C(23)-C(24)-C(25)	118.0(9)
C(1)-Fe(1)-C(3)	69.1(3)	C(5)-C(1)-C(11)	125.7(8)	C(10)-C(9)-Fe(1)	69.1(5)	C(26)-C(25)-C(24)	122.8(8)
C(10)-Fe(1)-C(3)	157.0(4)	C(2)-C(1)-C(11)	126.6(7)	C(6)-C(10)-C(9)	107.7(9)	C(26)-C(25)-N(3)	118.6(9)
C(7)-Fe(1)-C(3)	108.7(4)	C(5)-C(1)-Fe(1)	68.7(5)	C(6)-C(10)-Fe(1)	70.0(6)	C(24)-C(25)-N(3)	118.6(8)
C(6)-Fe(1)-C(3)	122.7(4)	C(2)-C(1)-Fe(1)	70.1(4)	C(9)-C(10)-Fe(1)	69.8(6)	C(25)-C(26)-C(27)	116.1(9)
C(5)-Fe(1)-C(9)	105.2(4)	C(11)-C(1)-Fe(1)	127.3(6)	C(1)-C(11)-N(1)	112.1(7)	C(26)-C(27)-C(22)	125.0(10)
C(4)-Fe(1)-C(9)	123.1(5)	C(3)-C(2)-C(1)	106.0(7)	C(21)-C(16)-C(17)	115.9(8)	C(26)-C(27)-N(4)	118.5(15)
C(8)-Fe(1)-C(9)	40.6(4)	C(3)-C(2)-Si(1)	124.5(6)	C(21)-C(16)-Si(1)	121.8(7)	C(22)-C(27)-N(4)	116.4(14)

Tabelle 41 Bindungsabstände des (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO·Pic (38)

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]						
Fe(1)-C(5)	2.016(4)	C(2)-Si(1)	1.864(4)	C(1)-C(11)	1.487(5)	C(23)-C(28)	1.451(5)	N(3)-O(6)	1.213(5)
Fe(1)-C(1)	2.023(4)	C(3)-C(4)	1.405(5)	C(2)-C(3)	1.434(5)	Si(1)-C(14)	1.860(4)	N(3)-O(5)	1.223(5)
Fe(1)-C(8)	2.024(6)	C(4)-C(5)	1.410(6)	C(16)-C(21)	1.380(6)	Si(1)-C(16)	1.881(4)	N(4)-O(7)	1.184(5)
Fe(1)-C(10)	2.025(5)	C(6)-C(10)	1.380(9)	C(16)-C(17)	1.401(5)	C(25)-C(26)	1.365(5)	N(4)-O(8)	1.203(5)
Fe(1)-C(7)	2.025(6)	C(6)-C(7)	1.399(9)	C(17)-C(18)	1.388(7)	C(26)-C(27)	1.375(6)		
Fe(1)-C(4)	2.032(4)	C(7)-C(8)	1.384(9)	C(18)-C(19)	1.366(7)	C(26)-N(3)	1.459(5)		
Fe(1)-C(9)	2.033(5)	C(8)-C(9)	1.362(9)	C(19)-C(20)	1.370(6)	C(27)-C(28)	1.373(5)		
Fe(1)-C(3)	2.042(4)	C(9)-C(10)	1.395(10)	C(19)-C(22)	1.457(7)	C(28)-N(4)	1.458(6)		
Fe(1)-C(6)	2.042(5)	C(11)-N(1)	1.509(5)	C(20)-C(21)	1.381(5)	N(2)-O(3)	1.203(5)		
Fe(1)-C(2)	2.049(3)	N(1)-C(13)	1.477(5)	C(22)-O(1)	1.177(6)	N(2)-O(4B)	1.216(10)		
C(1)-C(5)	1.422(5)	N(1)-C(12)	1.483(5)	O(2)-C(23)	1.240(4)	N(2)-O(4A)	1.255(8)		
C(1)-C(2)	1.445(5)	Si(1)-C(15)	1.855(5)	C(23)-C(24)	1.430(6)	O(4A)-O(4B)	0.951(16)		

Tabelle 42 Bindungswinkel des (R,S)-FcNSiMe₂PhCHO·Pic (38)

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C(5)-Fe(1)-C(1)	41.22(14)	C(4)-Fe(1)-C(6)	150.7(3)	C(10)-C(6)-C(7)	106.3(8)	C(19)-C(20)-C(21)	120.1(4)
C(5)-Fe(1)-C(8)	162.7(3)	C(9)-Fe(1)-C(6)	67.6(3)	C(10)-C(6)-Fe(1)	69.5(3)	C(16)-C(21)-C(20)	122.8(4)
C(1)-Fe(1)-C(8)	155.7(3)	C(3)-Fe(1)-C(6)	167.8(3)	C(7)-C(6)-Fe(1)	69.3(3)	O(1)-C(22)-C(19)	127.1(7)
C(5)-Fe(1)-C(10)	106.0(3)	C(5)-Fe(1)-C(2)	69.59(15)	C(8)-C(7)-C(6)	108.1(8)	O(2)-C(23)-C(24)	127.0(4)
C(1)-Fe(1)-C(10)	126.2(3)	C(1)-Fe(1)-C(2)	41.55(15)	C(8)-C(7)-Fe(1)	69.9(3)	O(2)-C(23)-C(28)	120.9(4)
C(8)-Fe(1)-C(10)	66.4(3)	C(8)-Fe(1)-C(2)	121.6(3)	C(6)-C(7)-Fe(1)	70.5(4)	C(24)-C(23)-C(28)	112.1(3)
C(5)-Fe(1)-C(7)	153.3(3)	C(10)-Fe(1)-C(2)	165.4(3)	C(9)-C(8)-C(7)	109.2(8)	C(25)-C(24)-C(23)	124.0(4)
C(1)-Fe(1)-C(7)	120.9(2)	C(7)-Fe(1)-C(2)	110.7(2)	C(9)-C(8)-Fe(1)	70.8(4)	C(25)-C(24)-N(2)	116.3(4)
C(8)-Fe(1)-C(7)	40.0(3)	C(4)-Fe(1)-C(2)	69.20(14)	C(7)-C(8)-Fe(1)	70.1(4)	C(23)-C(24)-N(2)	119.7(4)
C(10)-Fe(1)-C(7)	66.6(3)	C(9)-Fe(1)-C(2)	153.6(3)	C(8)-C(9)-C(10)	106.9(7)	C(26)-C(25)-C(24)	119.5(4)
C(5)-Fe(1)-C(4)	40.78(16)	C(3)-Fe(1)-C(2)	41.03(13)	C(8)-C(9)-Fe(1)	70.0(3)	C(25)-C(26)-C(27)	121.5(4)
C(1)-Fe(1)-C(4)	69.06(16)	C(6)-Fe(1)-C(2)	128.9(3)	C(10)-C(9)-Fe(1)	69.6(3)	C(25)-C(26)-N(3)	119.3(4)
C(8)-Fe(1)-C(4)	127.2(3)	C(5)-C(1)-C(2)	108.1(3)	C(6)-C(10)-C(9)	109.5(8)	C(27)-C(26)-N(3)	119.1(4)
C(10)-Fe(1)-C(4)	117.2(3)	C(5)-C(1)-C(11)	123.9(4)	C(6)-C(10)-Fe(1)	70.8(3)	C(28)-C(27)-C(26)	118.9(4)
C(7)-Fe(1)-C(4)	165.8(3)	C(2)-C(1)-C(11)	127.7(3)	C(9)-C(10)-Fe(1)	70.2(3)	C(27)-C(28)-C(23)	123.9(4)
C(5)-Fe(1)-C(9)	125.1(3)	C(5)-C(1)-Fe(1)	69.1(2)	C(1)-C(11)-N(1)	114.9(3)	C(27)-C(28)-N(4)	117.3(4)
C(1)-Fe(1)-C(9)	163.3(3)	C(2)-C(1)-Fe(1)	70.2(2)	C(13)-N(1)-C(12)	111.4(4)	C(23)-C(28)-N(4)	118.9(4)
C(8)-Fe(1)-C(9)	39.2(3)	C(11)-C(1)-Fe(1)	121.5(2)	C(13)-N(1)-C(11)	112.7(3)	O(3)-N(2)-O(4B)	114.1(8)
C(10)-Fe(1)-C(9)	40.2(3)	C(3)-C(2)-C(1)	105.9(3)	C(12)-N(1)-C(11)	109.7(3)	O(3)-N(2)-O(4A)	120.9(6)
C(7)-Fe(1)-C(9)	66.9(3)	C(3)-C(2)-Si(1)	120.0(3)	C(15)-Si(1)-C(14)	109.0(2)	O(4B)-N(2)-O(4A)	45.2(8)
C(4)-Fe(1)-C(9)	106.5(2)	C(1)-C(2)-Si(1)	134.0(3)	C(15)-Si(1)-C(2)	109.0(2)	O(3)-N(2)-C(24)	119.7(5)
C(5)-Fe(1)-C(3)	68.32(17)	C(3)-C(2)-Fe(1)	69.20(19)	C(14)-Si(1)-C(2)	114.1(2)	O(4B)-N(2)-C(24)	117.6(8)
C(1)-Fe(1)-C(3)	68.83(16)	C(1)-C(2)-Fe(1)	68.3(2)	C(15)-Si(1)-C(16)	105.3(2)	O(4A)-N(2)-C(24)	117.1(6)
C(8)-Fe(1)-C(3)	110.5(2)	Si(1)-C(2)-Fe(1)	127.18(19)	C(14)-Si(1)-C(16)	111.9(2)	O(4B)-O(4A)-N(2)	65.2(9)
C(10)-Fe(1)-C(3)	151.7(3)	C(4)-C(3)-C(2)	109.5(4)	C(2)-Si(1)-C(16)	107.23(17)	O(4A)-O(4B)-N(2)	69.6(9)
C(7)-Fe(1)-C(3)	130.5(3)	C(4)-C(3)-Fe(1)	69.5(2)	C(21)-C(16)-C(17)	116.0(4)	O(6)-N(3)-O(5)	123.7(4)
C(4)-Fe(1)-C(3)	40.35(15)	C(2)-C(3)-Fe(1)	69.8(2)	C(21)-C(16)-Si(1)	121.5(3)	O(6)-N(3)-C(26)	117.6(5)
C(9)-Fe(1)-C(3)	118.9(3)	C(3)-C(4)-C(5)	108.1(3)	C(17)-C(16)-Si(1)	122.4(3)	O(5)-N(3)-C(26)	118.8(4)
C(5)-Fe(1)-C(6)	117.6(3)	C(3)-C(4)-Fe(1)	70.2(2)	C(18)-C(17)-C(16)	121.0(4)	O(7)-N(4)-O(8)	122.3(5)
C(1)-Fe(1)-C(6)	108.0(2)	C(5)-C(4)-Fe(1)	69.0(2)	C(19)-C(18)-C(17)	121.1(4)	O(7)-N(4)-C(28)	119.5(5)
C(8)-Fe(1)-C(6)	67.3(3)	C(4)-C(5)-C(1)	108.5(4)	C(18)-C(19)-C(20)	118.9(4)	O(8)-N(4)-C(28)	118.2(5)
C(10)-Fe(1)-C(6)	39.7(3)	C(4)-C(5)-Fe(1)	70.2(3)	C(18)-C(19)-C(22)	121.0(5)		
C(7)-Fe(1)-C(6)	40.2(3)	C(1)-C(5)-Fe(1)	69.7(2)	C(20)-C(19)-C(22)	120.1(5)		

Tabelle 43 Bindungsabstände, Bindungs- und Torsionswinkel des (ClSiMe₂)₂Ph (**6**)

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Bindungs- winkel [°]	Bindung	Torsions- winkel [°]
Cl(1)-Si(1)	2.182(2)	C(4)-Si(1)-C(5)	111.9(4)	C(4)-Si(1)-C(1)-C(2)	174.1(5)
Si(1)-C(4)	1.851(7)	C(4)-Si(1)-C(1)	112.7(3)	C(5)-Si(1)-C(1)-C(2)	47.4(6)
Si(1)-C(5)	1.854(8)	C(5)-Si(1)-C(1)	111.2(4)	Cl(1)-Si(1)-C(1)-C(2)	-69.1(5)
Si(1)-C(1)	1.868(6)	C(4)-Si(1)-Cl(1)	107.4(3)	C(4)-Si(1)-C(1)-C(3)#1	-5.9(7)
C(1)-C(2)	1.393(9)	C(5)-Si(1)-Cl(1)	107.9(3)	C(5)-Si(1)-C(1)-C(3)#1	-132.6(6)
C(1)-C(3)#1	1.394(9)	C(1)-Si(1)-Cl(1)	105.3(2)	Cl(1)-Si(1)-C(1)-C(3)#1	110.8(5)
C(3)-C(2)	1.385(9)	C(2)-C(1)-C(3)#1	117.2(5)	C(1)#1-C(3)-C(2)-C(1)	-0.9(11)
C(3)-C(1)#1	1.394(9)	C(2)-C(1)-Si(1)	120.7(5)	C(3)#1-C(1)-C(2)-C(3)	0.9(11)
		C(3)#1-C(1)-Si(1)	122.1(5)	Si(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-179.1(5)
		C(2)-C(3)-C(1)#1	120.9(6)		
		C(3)-C(2)-C(1)	121.8(6)		

Tabelle 44 Bindungsabstände des (BrPh)₂SiMe₂ (**8**)

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
Br(1)-C(1)	1.906(4)	C(10)-C(11)	1.402(5)	C(17)-H(17)	0.91(4)
Br(2)-C(7)	1.892(5)	C(11)-C(12)	1.374(6)	C(18)-C(19)	1.383(6)
Si(1)-C(14)	1.867(5)	C(11)-H(11)	0.83(5)	C(19)-C(20)	1.385(6)
Si(1)-C(10)	1.868(5)	C(12)-H(12)	0.90(4)	C(19)-H(19)	0.94(4)
Si(1)-C(13)	1.868(4)	C(13)-H(13A)	0.99(7)	C(20)-H(20)	0.77(5)
Si(1)-C(4)	1.878(4)	C(13)-H(13B)	0.79(6)	C(21)-C(26)	1.364(7)
C(1)-C(2)	1.366(6)	C(13)-H(13C)	1.01(5)	C(21)-C(22)	1.369(7)
C(1)-C(6)	1.369(6)	C(14)-H(14A)	0.90(5)	C(22)-C(23)	1.403(6)
C(2)-C(3)	1.374(5)	C(14)-H(14C)	0.95(5)	C(22)-H(22)	1.07(5)
C(2)-H(2)	0.88(4)	C(14)-H(14B)	0.83(6)	C(23)-C(24)	1.382(6)
C(3)-C(4)	1.396(5)	Br(3)-C(15)	1.905(4)	C(23)-H(23)	0.93(4)
C(3)-H(3)	0.90(3)	Br(4)-C(21)	1.911(4)	C(24)-C(25)	1.395(6)
C(4)-C(5)	1.388(5)	Si(2)-C(28)	1.846(6)	C(25)-C(26)	1.391(6)
C(5)-C(6)	1.383(6)	Si(2)-C(27)	1.855(5)	C(25)-H(25)	0.98(4)
C(5)-H(5)	0.90(4)	Si(2)-C(24)	1.881(4)	C(26)-H(26)	0.97(5)
C(6)-H(6)	0.95(5)	Si(2)-C(18)	1.891(4)	C(27)-H(27A)	1.05(5)
C(7)-C(12)	1.378(6)	C(15)-C(16)	1.358(7)	C(27)-H(27B)	0.86(6)
C(7)-C(8)	1.382(6)	C(15)-C(20)	1.388(7)	C(27)-H(27C)	0.96(5)
C(8)-C(9)	1.362(6)	C(16)-C(17)	1.393(6)	C(28)-H(28A)	0.77(5)
C(8)-H(8)	1.06(6)	C(16)-H(16)	0.97(4)	C(28)-H(28B)	0.96(5)
C(9)-C(10)	1.400(6)	C(17)-C(18)	1.396(6)	C(28)-H(28C)	1.03(5)
C(9)-H(9)	0.89(3)				

Tabelle 45 Bindungswinkel des (BrPh)₂SiMe₂ (8)

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C(14)-Si(1)-C(10)	109.6(2)	C(12)-C(11)-C(10)	122.2(4)	C(18)-C(19)-C(20)	122.0(5)
C(14)-Si(1)-C(13)	110.0(2)	C(12)-C(11)-H(11)	117(3)	C(18)-C(19)-H(19)	119(3)
C(10)-Si(1)-C(13)	110.3(2)	C(10)-C(11)-H(11)	121(3)	C(20)-C(19)-H(19)	118(3)
C(14)-Si(1)-C(4)	110.0(2)	C(11)-C(12)-C(7)	119.0(4)	C(19)-C(20)-C(15)	118.6(5)
C(10)-Si(1)-C(4)	106.31(17)	C(11)-C(12)-H(12)	121(3)	C(19)-C(20)-H(20)	123(4)
C(13)-Si(1)-C(4)	110.46(19)	C(7)-C(12)-H(12)	120(3)	C(15)-C(20)-H(20)	118(4)
C(2)-C(1)-C(6)	121.0(4)	Si(1)-C(13)-H(13A)	113(4)	C(26)-C(21)-C(22)	122.7(4)
C(2)-C(1)-Br(1)	119.0(3)	Si(1)-C(13)-H(13B)	109(4)	C(26)-C(21)-Br(4)	118.6(3)
C(6)-C(1)-Br(1)	120.0(3)	H(13A)-C(13)-H(13B)	102(5)	C(22)-C(21)-Br(4)	118.7(4)
C(1)-C(2)-C(3)	119.3(4)	Si(1)-C(13)-H(13C)	109(2)	C(21)-C(22)-C(23)	117.5(5)
C(1)-C(2)-H(2)	123(2)	H(13A)-C(13)-H(13C)	118(4)	C(21)-C(22)-H(22)	121(2)
C(3)-C(2)-H(2)	118(2)	H(13B)-C(13)-H(13C)	105(5)	C(23)-C(22)-H(22)	122(2)
C(2)-C(3)-C(4)	122.2(4)	Si(1)-C(14)-H(14A)	108(3)	C(24)-C(23)-C(22)	122.4(4)
C(2)-C(3)-H(3)	116(2)	Si(1)-C(14)-H(14C)	115(3)	C(24)-C(23)-H(23)	118(3)
C(4)-C(3)-H(3)	121(2)	H(14A)-C(14)-H(14C)	109(4)	C(22)-C(23)-H(23)	120(3)
C(5)-C(4)-C(3)	116.3(4)	Si(1)-C(14)-H(14B)	105(4)	C(23)-C(24)-C(25)	117.2(4)
C(5)-C(4)-Si(1)	122.0(3)	H(14A)-C(14)-H(14B)	116(5)	C(23)-C(24)-Si(2)	119.5(3)
C(3)-C(4)-Si(1)	121.4(3)	H(14C)-C(14)-H(14B)	103(4)	C(25)-C(24)-Si(2)	123.2(4)
C(6)-C(5)-C(4)	122.3(4)	C(28)-Si(2)-C(27)	111.5(3)	C(26)-C(25)-C(24)	121.6(5)
C(6)-C(5)-H(5)	117(3)	C(28)-Si(2)-C(24)	109.7(2)	C(26)-C(25)-H(25)	118(2)
C(4)-C(5)-H(5)	120(3)	C(27)-Si(2)-C(24)	110.0(2)	C(24)-C(25)-H(25)	121(2)
C(1)-C(6)-C(5)	118.9(4)	C(28)-Si(2)-C(18)	110.0(2)	C(21)-C(26)-C(25)	118.6(4)
C(1)-C(6)-H(6)	118(3)	C(27)-Si(2)-C(18)	109.7(2)	C(21)-C(26)-H(26)	123(3)
C(5)-C(6)-H(6)	122(3)	C(24)-Si(2)-C(18)	105.88(15)	C(25)-C(26)-H(26)	118(3)
C(12)-C(7)-C(8)	120.7(4)	C(16)-C(15)-C(20)	121.4(4)	Si(2)-C(27)-H(27A)	113(3)
C(12)-C(7)-Br(2)	119.0(3)	C(16)-C(15)-Br(3)	120.2(4)	Si(2)-C(27)-H(27B)	110(4)
C(8)-C(7)-Br(2)	120.3(3)	C(20)-C(15)-Br(3)	118.4(4)	H(27A)-C(27)-H(27B)	102(4)
C(9)-C(8)-C(7)	119.4(4)	C(15)-C(16)-C(17)	119.2(5)	Si(2)-C(27)-H(27C)	113(3)
C(9)-C(8)-H(8)	123(3)	C(15)-C(16)-H(16)	122(2)	H(27A)-C(27)-H(27C)	108(4)
C(7)-C(8)-H(8)	117(3)	C(17)-C(16)-H(16)	119(3)	H(27B)-C(27)-H(27C)	110(5)
C(8)-C(9)-C(10)	122.4(4)	C(16)-C(17)-C(18)	121.4(5)	Si(2)-C(28)-H(28A)	111(4)
C(8)-C(9)-H(9)	113(3)	C(16)-C(17)-H(17)	118(3)	Si(2)-C(28)-H(28B)	109(3)
C(10)-C(9)-H(9)	124(3)	C(18)-C(17)-H(17)	120(2)	H(28A)-C(28)-H(28B)	117(5)
C(9)-C(10)-C(11)	116.2(4)	C(19)-C(18)-C(17)	117.4(4)	Si(2)-C(28)-H(28C)	107(3)
C(9)-C(10)-Si(1)	123.4(3)	C(19)-C(18)-Si(2)	121.2(3)	H(28A)-C(28)-H(28C)	100(4)
C(11)-C(10)-Si(1)	120.3(3)	C(17)-C(18)-Si(2)	121.2(3)	H(28B)-C(28)-H(28C)	111(4)

Tabelle 46 Bindungsabstände des $\text{FcNHSiMe}_2\text{PhCOOH}^+\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^-$ (30)

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
C(1)-C(5)	1.441(4)	C(4)-Fe	2.038(3)	C(9)-Fe	2.039(3)	C(16)-Si	1.877(3)
C(1)-C(2)	1.454(3)	C(5)-Fe	2.032(3)	C(10)-Fe	2.051(3)	C(17)-C(18)	1.395(5)
C(1)-Si	1.872(3)	C(6)-C(10)	1.409(5)	C(11)-N	1.513(4)	C(18)-C(19)	1.373(5)
C(1)-Fe	2.047(3)	C(6)-C(7)	1.411(4)	C(12)-N	1.485(4)	C(19)-C(20)	1.381(5)
C(2)-C(3)	1.424(4)	C(6)-Fe	2.055(3)	C(13)-N	1.482(4)	C(19)-C(22)	1.549(5)
C(2)-C(11)	1.500(4)	C(7)-C(8)	1.411(5)	C(14)-Si	1.859(4)	C(20)-C(21)	1.402(5)
C(2)-Fe	2.040(3)	C(7)-Fe	2.047(3)	C(15)-Si	1.869(3)	C(22)-O(2)	1.232(5)
C(3)-C(4)	1.420(4)	C(8)-C(9)	1.420(5)	C(16)-C(17)	1.398(5)	C(22)-O(1)	1.245(4)
C(3)-Fe	2.039(3)	C(8)-Fe	2.038(3)	C(16)-C(21)	1.407(4)		
C(4)-C(5)	1.406(4)	C(9)-C(10)	1.417(5)				

Tabelle 47 Bindungswinkel des $\text{FcNHSiMe}_2\text{PhCOOH}^+\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}^-$ (30)

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C(5)-C(1)-C(2)	105.4(2)	C(9)-C(10)-Fe	69.29(19)	C(2)-Fe-C(1)	41.67(10)
C(5)-C(1)-Si	123.2(2)	C(2)-C(11)-N	111.7(2)	C(5)-Fe-C(7)	119.24(13)
C(2)-C(1)-Si	131.3(2)	C(17)-C(16)-C(21)	116.8(3)	C(8)-Fe-C(7)	40.41(15)
C(5)-C(1)-Fe	68.76(16)	C(17)-C(16)-Si	119.4(2)	C(4)-Fe-C(7)	151.08(13)
C(2)-C(1)-Fe	68.91(15)	C(21)-C(16)-Si	123.8(3)	C(9)-Fe-C(7)	67.87(15)
Si-C(1)-Fe	125.46(16)	C(18)-C(17)-C(16)	122.1(3)	C(3)-Fe-C(7)	167.80(13)
C(3)-C(2)-C(1)	108.4(2)	C(19)-C(18)-C(17)	20.0(4)	C(2)-Fe-C(7)	130.32(14)
C(3)-C(2)-C(11)	123.9(2)	C(18)-C(19)-C(20)	119.7(3)	C(1)-Fe-C(7)	109.05(13)
C(1)-C(2)-C(11)	127.7(3)	C(18)-C(19)-C(22)	117.7(3)	C(5)-Fe-C(10)	164.13(15)
C(3)-C(2)-Fe	69.53(17)	C(20)-C(19)-C(22)	122.6(3)	C(8)-Fe-C(10)	68.34(14)
C(1)-C(2)-Fe	69.42(15)	C(19)-C(20)-C(21)	120.6(3)	C(4)-Fe-C(10)	126.73(15)
C(11)-C(2)-Fe	126.7(2)	C(20)-C(21)-C(16)	120.8(3)	C(9)-Fe-C(10)	40.53(16)
C(4)-C(3)-C(2)	108.3(2)	O(2)-C(22)-O(1)	126.1(4)	C(3)-Fe-C(10)	107.72(13)
C(4)-C(3)-Fe	69.59(18)	O(2)-C(22)-C(19)	117.8(3)	C(2)-Fe-C(10)	118.93(12)
C(2)-C(3)-Fe	69.60(17)	O(1)-C(22)-C(19)	116.1(3)	C(1)-Fe-C(10)	153.34(14)
C(5)-C(4)-C(3)	108.0(3)	C(5)-Fe-C(8)	106.89(13)	C(7)-Fe-C(10)	67.65(14)
C(5)-C(4)-Fe	69.55(19)	C(5)-Fe-C(4)	40.42(13)	C(5)-Fe-C(6)	153.79(14)
C(3)-C(4)-Fe	69.65(18)	C(8)-Fe-C(4)	116.17(14)	C(8)-Fe-C(6)	68.10(14)
C(4)-C(5)-C(1)	109.8(2)	C(5)-Fe-C(9)	126.16(14)	C(4)-Fe-C(6)	165.51(13)
C(4)-C(5)-Fe	70.03(18)	C(8)-Fe-C(9)	40.77(15)	C(9)-Fe-C(6)	67.84(15)
C(1)-C(5)-Fe	69.87(16)	C(4)-Fe-C(9)	105.71(14)	C(3)-Fe-C(6)	129.11(13)
C(10)-C(6)-C(7)	108.0(3)	C(5)-Fe-C(3)	68.36(13)	C(2)-Fe-C(6)	110.11(13)
C(10)-C(6)-Fe	69.8(2)	C(8)-Fe-C(3)	149.94(15)	C(1)-Fe-C(6)	119.98(14)
C(7)-C(6)-Fe	69.58(18)	C(4)-Fe-C(3)	40.77(12)	C(7)-Fe-C(6)	40.24(13)
C(8)-C(7)-C(6)	108.6(3)	C(9)-Fe-C(3)	116.57(14)	C(10)-Fe-C(6)	40.13(15)
C(8)-C(7)-Fe	69.5(2)	C(5)-Fe-C(2)	68.90(11)	C(14)-Si-C(15)	110.13(19)
C(6)-C(7)-Fe	70.18(19)	C(8)-Fe-C(2)	167.42(13)	C(14)-Si-C(1)	113.48(13)
C(7)-C(8)-C(9)	107.4(3)	C(4)-Fe-C(2)	68.86(12)	C(15)-Si-C(1)	108.41(16)
C(7)-C(8)-Fe	70.14(19)	C(9)-Fe-C(2)	151.24(13)	C(14)-Si-C(16)	110.85(16)
C(9)-C(8)-Fe	69.66(18)	C(3)-Fe-C(2)	40.87(12)	C(15)-Si-C(16)	106.17(15)
C(10)-C(9)-C(8)	108.1(3)	C(5)-Fe-C(1)	41.37(12)	C(1)-Si-C(16)	107.49(14)
C(10)-C(9)-Fe	70.2(2)	C(8)-Fe-C(1)	127.46(13)	C(13)-N-C(12)	111.1(3)
C(8)-C(9)-Fe	69.57(19)	C(4)-Fe-C(1)	69.53(12)	C(13)-N-C(11)	112.8(2)
C(6)-C(10)-C(9)	107.9(3)	C(9)-Fe-C(1)	165.06(13)	C(12)-N-C(11)	110.4(3)
C(6)-C(10)-Fe	70.09(18)	C(3)-Fe-C(1)	69.67(12)		

8.4 Veröffentlichungen

Zeitschriftenbeiträge:

- W. Palitzsch, U. Böhme, C. Beyer, G. Roewer: First Crystal Structure of a Cyclohexasilyl Transition Metal Derivative - $[(DIME)_2Li][Mo(CO)_5Si_6Me_{11}]$; **Organometallics**, 17, (1998), 296 - 969.
- W. Palitzsch, C. Beyer, U. Böhme, B. Rittmeister, G. Roewer: Preparation, Characterization and Properties of Various Novel Ionic Derivatives of Pentacarbonyl Tungsten; **European Journal of Inorganic Chemistry**, 10, (1999), 181 - 820.
- C. Beyer, U. Böhme, C. Pietzsch, G. Roewer: Dipolar 1,2-N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl Complexes for Nonlinear Optics? in **Organosilicon Chemistry V- From Molecules to Materials** (Eds.: N.Auner, J.Weis), Wiley-VCH, Weinheim, 2002, im Druck.
- C. Beyer, U. Böhme, C. Pietzsch, G. Roewer: Preparation, characterization and properties of dipolar 1,2-N,N-Dimethylaminomethylferrocenylsilanes; **Journal of Organometallic Chemistry**, 654, (2002), 18 - 01.
- G. Roewer, C. Beyer, C. Knopf, S. Nitsche, K. Trommer, J. Wagler: The Fascinating Variety of Chlorosilane Chemistry; **XIII International Symposium on Organosilicon Chemistry**, Guanajuato, Mexico 25.08.-30.08.2002, eingereicht.

Poster:

- C. Beyer, U. Böhme, G. Roewer: Synthesis and Characterization of novel anionic Derivatives of Molybdenum and Tungsten carbonyls: **37th IUPAC Congress and 27th GDCh General Meeting**, Berlin, Germany 14.08.-19.08.1999.
- U. Böhme, C. Beyer, W. Palitzsch, B. Rittmeister: How to crystallize Lithium Compounds from organic Solvents ?; **37th IUPAC Congress and 27th GDCh General Meeting**, Berlin, Germany 14.08.-19.08.1999.
- C. Beyer, U. Böhme, C. Pietzsch, G. Roewer: Dipolar 1,2-N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl Complexes for Second-Order Nonlinear Optics?; **38th IUPAC Congress and 9th Asian Chemical Congress and AIMECS 01**, Brisbane, Queensland, Australia 1 – 6 Juli 2001.

- C. Beyer, U. Böhme, C. Pietzsch, G. Roewer: Dipolar 1,2-N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl Complexes for Nonlinear Optics?; **1st European Silicon Days**, Munich, Germany 06.09.-07.09.2001.
- C. Beyer, C. Grogger, U. Böhme, C. Pietzsch, G. Roewer: Synthesis, Structures and Properties of novel Dipolar 1,2-N,N-Dimethylaminomethylferrocenyl Complexes; **GDCh Jahrestagung Chemie**, Würzburg, Germany 23.09.-29.09.2001.

Vorträge:

- Neuartige Übergangsmetallverbindungen ausgehend von Pentacarbonyliodometallaten des Molybdäns und Wolframs: Doktorandenseminar TU Chemnitz / TU Bergakademie Freiberg, Chemnitz 27.11.1998.
- U. Böhme, C. Beyer, W. Palitzsch: Chemistry of Transition Metal Oligosilanes; **37th IUPAC Congress and 27th GDCh General Meeting**, Berlin, Germany 14.08.-19.08.1999.
- Synthese und Charakterisierung von Donor-Akzeptor substituierten Übergangsmetall-Organosilanen: Institutskolloquium am Institut für Anorganische Chemie der TU Graz, Graz 15.02.2001.
- U. Böhme, C. Beyer, W. Palitzsch, G. Roewer: Employing Transition Metal Oligosilanes as Precursors in Material Science; **38th IUPAC Congress and 9th Asian Chemical Congress and AIMECS 01**, Brisbane, Queensland, Australia 01.07 - 06.07 Juli 2001.
- G. Roewer, C. Beyer, C. Knopf, S. Nitsche, K. Trommer, J. Wagler: The Fascinating Variety of Chlorosilane Chemistry; **XIII International Symposium on Organosilicon Chemistry**, Guanajuato, Mexico 25.08.-30.08.2002.

8.5 Lebenslauf

Christian Beyer

Dipl.-Chem.

geb. 06.01.1972 in Karl-Marx-Stadt

Paul-Müller-Str. 74

09599 Freiberg

ledig

- **Schule**

1978 – 1988 Besuch der Polytechnischen Oberschule in Limbach-Oberfrohna

- **Berufsausbildung und Berufspraxis vor dem Studium**

1988 – 1991 Ausbildung als Facharbeiter für chemische Produktion
mit Abitur an der berufsbildenden Schule in Krumpa

28. 06.1991 Berufsabschluß mit Abitur

- **Zivildienst**

02.1992 – 05.1993 Zivildienst am Hauptbahnhof - Chemnitz
Bahnhofsmission des Deutschen Roten Kreuzes

- **Studium**

10.1993 – 11.1998 Chemiestudium an der TU Bergakademie Freiberg

30.09.1998 Abschluß des Chemiestudiums als Diplom-Chemiker
Prädikat: sehr gut (1,2)

- **Berufliche Tätigkeit**

seit 11.1998 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische
Chemie; Praktikumsassistent für Studenten der Fachrichtung
Chemie und Studenten im Nebenfach Chemie

- **Promotion**

seit 12.1998 Beginn der Promotion bei Prof. G. Roewer, Institut für
Anorganische Chemie der TU Bergakademie Freiberg

02.2001 wissenschaftlicher Aufenthalt am Institut für
Anorganische Chemie der TU Graz

8.6 Danksagung

An erster Stelle möchte ich allen Personen danken, die durch ihre Anregungen sowie Diskussionsbereitschaft und auch Geduld, direkt oder indirekt bei der Anfertigung der vorliegenden Arbeit beteiligt waren.

Mein besonderer Dank gilt meinem akademischen Lehrer Herrn Prof. Dr. G. Roewer für die anspruchsvolle Aufgabenstellung, die Freiheit beim Bearbeiten des Themas, seine Diskussionsbereitschaft, ständige Unterstützung und Förderung.

Herrn Dr. Böhme danke ich für die Strukturanalysen und quantenmechanischen Rechnungen, seine stete Diskussionsbereitschaft sowie die gewährte Unterstützung.

Für die zahlreichen Messungen mittels Mößbauerspektroskopie und die Diskussionen dazu bedanke ich mich herzlich bei Herrn Dr. Pietzsch.

Bei Frau Dipl.-Ing. Kutzner, Herrn DC Rittmeister, Herrn DC Hoffmann, Herrn Dr. Herzog sowie Frau Pöschmann bedanke ich mich für die Aufnahme unzähliger NMR-Spektren.

Meinen Laborkollegen Frau Dr. Wenzel und Herrn Dr. Haberecht danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Weiterhin bedanke ich mich besonders bei Frau Dr. Grogger für die Einführung in die Cyclovoltammetrie sowie allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie der TU Graz für die freundliche Aufnahme.

Mein Dank gilt ebenso Frau Dr. Damm von der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg für die Photo-EMK-Messungen.

Für die Anfertigung von Röntgenstrukturanalysen danke ich Herrn Dr. Rheinwald (TU Chemnitz) sowie Herrn Dr. Strohmann (TU Würzburg).

Für die sehr gute Zusammenarbeit im Praktikum und Labor möchte ich mich ebenfalls bei Frau Günther bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich während meines Studiums und meiner Promotion jederzeit unterstützt haben.

Meiner Sandra möchte ich ein großes Dankeschön sagen für die von ihr aufgebrachte Geduld, wenn mir beim Schreiben die Decke mal wieder auf den Kopf fiel und das zahlreiche Korrekturlesen meiner Arbeit.

Freiberg, im Oktober 2002