

# Eine elektrochemische und strukturelle Studie an den Eisensilylamiden $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$

An Electrochemical and Structural Study of the Iron Silylamides  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  and  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$

Günter Margraf, Frauke Schödel, Inge Sänger, Michael Bolte, Matthias Wagner und Hans-Wolfram Lerner

Institut für Anorganische Chemie, Goethe-Universität Frankfurt am Main, Max-von-Laue-Straße 7, 60438 Frankfurt am Main, Germany

Reprint requests to Dr. Hans-Wolfram Lerner. Fax: ++49-69-79829260.

E-mail: [lerner@chemie.uni-frankfurt.de](mailto:lerner@chemie.uni-frankfurt.de)

Z. Naturforsch. **2012**, 67b, 549–556 / DOI: 10.5560/ZNB.2012-0060

Received March 1, 2012

Herrn Professor Wolfgang Beck zum 80. Geburtstag gewidmet

The bis(trimethyl)silylamido complex  $\text{Na}(\text{THF})\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3\}$  and the disilane  $t\text{Bu}_3\text{SiSi}t\text{Bu}_3$  were obtained from the reaction of  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  with the sodium silanide  $\text{Na}(\text{THF})_2[\text{Si}t\text{Bu}_3]$  in a mixture of benzene and THF. Single crystals of  $\text{Na}(\text{THF})\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3\}$  suitable for X-ray diffraction were grown from the reaction solution at ambient temperature (orthorhombic,  $C222_1$ ,  $Z = 4$ ). The solid-state structure features a contact-ion pair with two short N–Na contacts. The THF adducts  $\{\text{M}(\text{THF})_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}$  reacted with 2,2'-bipyridine to give the corresponding complexes  $\{\text{M}(2,2'\text{-bipy})[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}$  ( $\text{M} = \text{Mn, Fe}$ ). Their structures ( $\text{M} = \text{Fe}$ : orthorhombic,  $Pca2_1$ ,  $Z = 8$ ;  $\text{M} = \text{Mn}$ : orthorhombic,  $Pbca$ ,  $Z = 8$ ) feature monomeric units. The cyclic voltammogram of  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  revealed a reversible redox transition with the potential of  $-0,523 \text{ V}$  ( $E_{1/2}$ ), which was assigned to the  $\text{Fe}(\text{III})[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{II})[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3^-$  redox transition, whereas the compounds  $\{\text{Fe}(\text{THF})_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}$  ( $E_{\text{ox}} = -0,379 \text{ V}$ ) and  $\{\text{Fe}(2,2'\text{-bipy})[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}$  ( $E_{\text{ox}} = -0,436 \text{ V}$ ) featured irreversible oxidation waves. The related manganese bis(trimethylsilyl)amido complexes  $\{\text{Mn}(\text{THF})_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}$  ( $E_{\text{ox}} = -0,458 \text{ V}$ ) and  $\{\text{Mn}(2,2'\text{-bipy})[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}$  ( $E_{\text{ox}} = -0513 \text{ V}$ ) also underwent irreversible electron transfer processes.

**Key words:** Silylamide, Iron, Manganese, Cyclic Voltammetry, X-Ray Structure Analysis

## Einleitung

Silylamidokomplexe der Zusammensetzung  $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_n$  ( $\text{M} =$  Übergangsmetall der 3d-Reihe,  $n = 1, 2, 3$ ) stellen wichtige Substanzen in der Komplexchemie dar, denn sie ermöglichen den Zugang zu einer Vielzahl von weiteren Verbindungen, in welchen die Metallzentren häufig eine ungewöhnliche Koordinationsgeometrie aufweisen [1, 2]. Im Jahre 1965 wurde die Synthese von  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  erstmals von Wannagat und Mitarbeitern beschrieben [3]. Die Kristallstruktur zeigt als zentrales Strukturelement dieses monomeren Zinkamids eine nahezu lineare N–Zn–N-Einheit [4]. Monomere Molekülstrukturen weisen neben dem erwähnten Zinkamid auch die Komplexe  $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  der dreiwertigen Metalle ( $\text{M} = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$ ) auf [5–7]. Andererseits

findet man Dimere in den Festkörperstrukturen von  $\{\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  [8],  $\text{Fe}$  [9],  $\text{Co}$  und  $\text{Ni}$  [10]). Des Weiteren sind auch trimere bzw. tetramere Molekülstrukturen von Silylamidokomplexen bekannt (z. B.  $\{\text{Cu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_4\}_4$ ) [11]. Die Strukturen der zuletzt genannten Silylamidokomplexe zeigen die Fähigkeit des Amidosubstituenten  $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ , sowohl als terminaler als auch als verbruckender Ligand zu fungieren. Andererseits lassen sich jedoch mehrkernige Komplexe mit  $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$  als Brückenligand leicht mit Lewis-Basen in die entsprechenden monomeren Metallsilylamide überführen (z. B.  $\{\text{M}(\text{THF})_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}$  ( $\text{M} = \text{Fe, Mn}$ ) [9, 12]). Darüber hinaus führt das Einwirken stärkerer Basen im Vergleich zu  $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$  zur Freisetzung und damit zur Substitution des Amidoliganden durch den stärkeren Donor. So verdrängt

das silylierte Carbanion [C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>−</sup> leicht das Silylamid [N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>−</sup> von Übergangsmetallzentren [13].

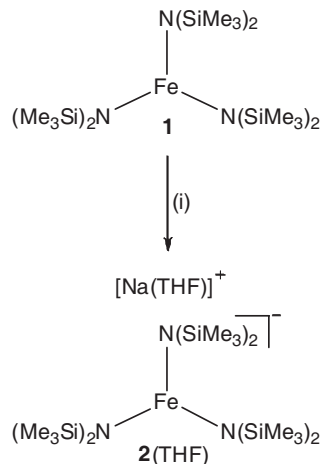
Nachfolgend berichten wir über die Reaktion von Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> mit dem Tri-*tert*-butylsilanid (Supersilanid) Na(THF)<sub>2</sub>[Si*t*Bu<sub>3</sub>] [14, 15]. Das Ergebnis dieser Reaktion veranlasste uns zudem, die Redoxpotentiale der Silylamide M[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (M = Mn, Fe) und Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> mittels Cyclovoltammetrie zu bestimmen. Des Weiteren werden die Kristallstrukturen des Kontaktionenpaars Na(THF){Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>} sowie der 2,2′-Bipyridin-Addukte {M(2,2′bipy)[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} (M = Mn, Fe) beschrieben.

### Ergebnisse und Diskussion

Setzt man das Eisen(III)-silylamid Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (**1**) [16] mit Na(THF)<sub>2</sub>[Si*t*Bu<sub>3</sub>] [14, 15] im Molverhältnis 1 : 1 in einer Mischung aus Benzol und THF bei Raumtemperatur um, so beobachtet man neben der Bildung von *t*Bu<sub>3</sub>SiSi*t*Bu<sub>3</sub> überraschenderweise das Entstehen von Na(THF){Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>} [2(THF); Schema 1]. Offensichtlich wirkt das Supersilanid-Anion [Si*t*Bu<sub>3</sub>]<sup>−</sup> hierbei als Reduktionsmittel. Das dabei entstandene Silylamid-Anion konnte zusammen mit Na<sup>+</sup> und einem Molekül THF als Kontaktionenpaar Na(THF){Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>} [2(THF)] aus Benzol/THF bei Raumtemperatur kristallisiert und durch Einkristallröntgenstrukturanalyse identifiziert werden. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass bei der Zugabe von Na[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] zu Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in Toluol trotz homogener Reaktionsführung keinerlei Umsetzung stattfindet. Interessanterweise lässt sich **2** jedoch durch Einwirken von Na[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] auf das Eisen(III)-silylamid **1** in Toluol gewinnen. Bermerkenswerterweise führt aber erst die Zugabe von 12-Krone-4 zu einer Reaktion [17].

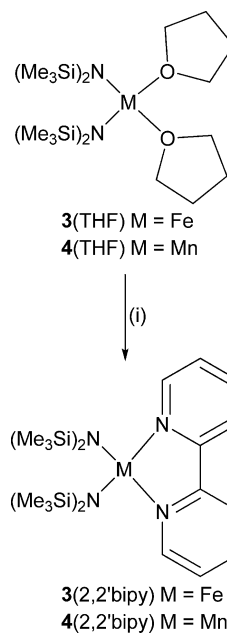
Das Einwirken des Chelatliganden 2,2′-Bipyridin auf die Komplexe {M(THF)<sub>2</sub>[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} [M = Fe (**3**(THF)), Mn (**4**(THF))] bewirkt die Substitution von zwei Molekülen THF bezogen auf ein Übergangsmetallzentrum und damit die Bildung der entsprechenden 2,2′-Bipyridin-Komplexe **3**(2,2′bipy) [18] und **4**(2,2′bipy) (Schema 2).

Das Cyclovoltammogramm (CV) des Eisen(III)-silylamids **1** ist in Abb. 1 dargestellt. Es ist ein Redoxübergang zu sehen, der die Bedingungen



Schema 1. Synthese von Na(THF){Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>} [2(THF)]. (i) +Na(THF)<sub>2</sub>[Si*t*Bu<sub>3</sub>], −0,5 *t*Bu<sub>3</sub>SiSi*t*Bu<sub>3</sub>, in Benzol bei RT.

für elektrochemische Reversibilität erfüllt, denn das Peakstromverhältnis  $i_{pc}/i_{pa}$  liegt bei verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten zwischen 0,939 und 0,949, die Peakstromfunktion  $i_{pa}/v^{1/2}$  ist zudem nahezu konstant, und die Peakpotentialabstände ( $\Delta E$ ) entsprechen denen des inter-



Schema 2. Synthese von {M(2,2′bipy)[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} [M = Fe (**3**(2,2′bipy)), Mn (**4**(2,2′bipy))]. (i) + 2,2′-Bipyridin, −2 THF, in THF bei RT.

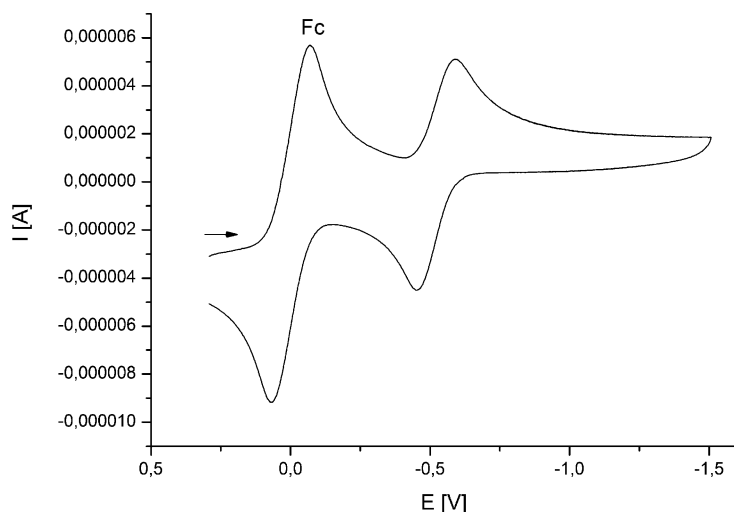


Abbildung 1. Cyclovoltammogramm von **1**. Lösung in THF, [NBu<sub>4</sub>] [PF<sub>6</sub>] (0,1 M), 25 °C; Spannungsvorschubgeschwindigkeit 200 mV s<sup>-1</sup>; vs. FcH/FcH<sup>+</sup>.

nen Standards Ferrocen. Das Redoxereignis im CV von **1** findet bei  $E_{1/2} = -0,523$  V statt ( $\Delta E = 0,134$  V, z. Vgl.  $\Delta E_{\text{FcH}} = 0,140$  V; Spannungsvorschubgeschwindigkeit 200 mV s<sup>-1</sup>) und ist der Reduktion von Fe(III)[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> zur Stufe des Anions Fe(II)[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub><sup>-</sup> zuzuordnen.

Das CV von **3**(THF) zeigt eine irreversible Oxidationswelle bei  $E_{\text{ox}} = 0,379$  V, das CV von **3**(2,2'-bipy) weist einen Redoxübergang im Bereich von  $E_{\text{ox}} = -0,436$  V auf. Diese Potentiale können den Übergängen Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> zugeordnet werden, deren Irreversibilität wahrscheinlich auf den Verlust von Liganden bzw. auf deren Substitution mit THF während des Oxidationsvorgangs zurückzuführen ist. Im CV sowohl von **4**(THF) als auch von **4**(bipy) erkennt man ebenfalls irreversible Oxidationswellen bei  $E_{\text{ox}} = -0,458$  V bzw.  $E_{\text{ox}} = -0,513$  V. Diese Wellen lassen sich Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> Übergängen zuordnen. In Tabelle 1 sind die Oxidationspotentiale der in dieser Studie untersuchten Silylamidokomplexe aufgelistet.

In Tabelle 2 sowie in den entsprechenden Legenden der Abb. 2, 3 und 4 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **2**(THF), **3**(2,2'-bipy)

Tabelle 1. Oxidationspotentiale der Silylamidokomplexe Fe(II)[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub><sup>-</sup> (**2**<sup>-</sup>), {Fe(II)(THF)<sub>2</sub>[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} [**3**(THF)], {Fe(II)(2,2'-bipy)[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} [**3**(2,2'-bipy)], {Mn(II)(THF)<sub>2</sub>[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} [**4**(THF)] und {Mn(II)(2,2'-bipy)[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} [**4**(2,2'-bipy)].

	<b>2</b> <sup>-</sup>	<b>3</b> (THF)	<b>3</b> (2,2'-bipy)	<b>4</b> (THF)	<b>4</b> (2,2'-bipy)
$E_{\text{ox}}$ [V]	-0,451	-0,379	-0,436	-0,458	-0,513

und **4**(2,2'-bipy) aufgeführt. Tabelle 3 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlosungen.

Der Eisen(II)-silylamidokomplex **2**(THF) kristallisiert zusammen mit einem Molekül Benzol in der orthorhombischen Raumgruppe C222<sub>1</sub>, Z = 4 (Abb. 2 und 3). Im Festkörper liegen Anionen vor, in denen die Fe(II)-Ionen von drei N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Liganden trigonalplanar umgeben sind (Winkelsumme an Fe(II): 360°). Die Na-Kationen in **2**(THF) bilden Bindungen zu zwei der N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Anionen und einem THF-Molekül aus (Abb. 2).

Ein analoges Strukturmotiv wie im Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anion wurde ebenfalls in den Verbindungen [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]{Fe(II)[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>} [2(12-Krone-4)] [17] und Fe(III)[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (**1**) [16]

Tabelle 2. Ausgewählte Strukturparameter der Silylamidokomplexe **1**, **2**(THF), **3**(2,2'-bipy) und **4**(2,2'-bipy).

	<b>1</b> [16] (M = Fe)	<b>2</b> (THF) (M = Fe)	<b>3</b> (2,2'-bipy) (M = Fe)	<b>4</b> (2,2'-bipy) (M = Mn)
M–N [Å]	1,905(2)	2,015(1) <sup>a</sup>	1,976(7) <sup>a</sup> 1,968(8) <sup>a,b</sup>	2,048(4) <sup>a</sup>
N–Si [Å]	1,744(1)	1,729(1) <sup>a</sup>	1,709(8) <sup>a</sup> 1,713(8) <sup>a,b</sup>	1,712(5) <sup>a</sup>
C–Si [Å]	1,869(2) <sup>a</sup>	1,877(2) <sup>a</sup>	1,885(12) <sup>a</sup> 1,877(20) <sup>a,b</sup>	1,880(8) <sup>a</sup>
N–M–N [°]	120,0	120,0(1) <sup>a</sup>	127,4(3) 129,7(5) <sup>b</sup>	128,2(2)
Si–N–Si [°]	120,7(1)	118,0(1) <sup>a</sup>	124,6(4) <sup>a</sup> 123,4(4) <sup>a,b</sup>	124,3(2) <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Mittelwert; <sup>b</sup> zweites Molekül.

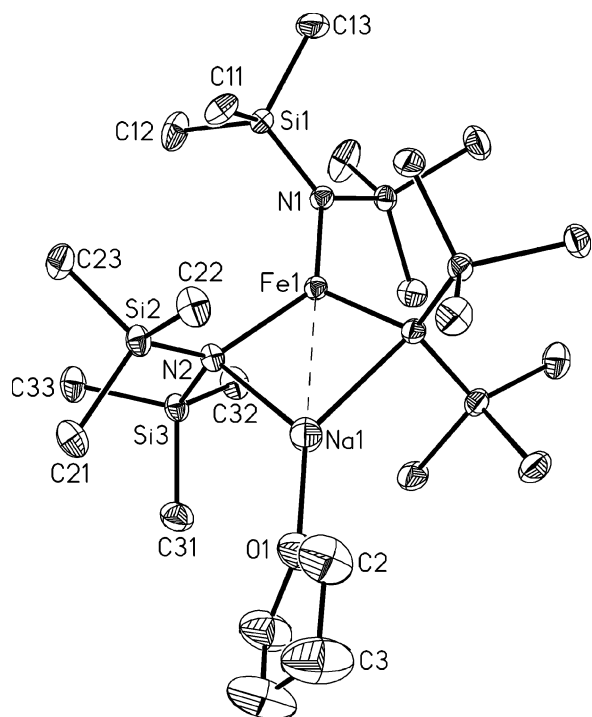


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2**(THF) im Kristall (ORTEP, Auslenkungsparameter 50%). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe(1)–N(1) 1,9599(14), Fe(1)–N(2) 2,0427(11), Fe(1)–N(2)#1 2,0428(11), Fe(1)–Na(1) 2,9630(9), N(1)–Si(1) 1,7204(7), N(1)–Si(1)#1 1,7205(7), N(2)–Si(2) 1,7342(11), N(2)–Si(3) 1,7402(11), N(2)–Na(1) 2,4453(13), Na(1)–O(1) 2,167(2), Na(1)–N(2)#1 2,4453(13); N(1)–Fe(1)–N(2) 125,17(3), N(1)–Fe(1)–N(2)#1 109,66(6), N(1)–Fe(1)–Na(1) 180, Si(1)–N(1)–Si(1)#1 120,16(8), Si(1)–N(1)–Fe(1) 119,92(4), Si(1)#1–N(1)–Fe(1) 119,92(4), Si(2)–N(2)–Si(3) 115,79(6). Symmetrietransformation: #1  $1 - x, y, 1/2 - z$ .

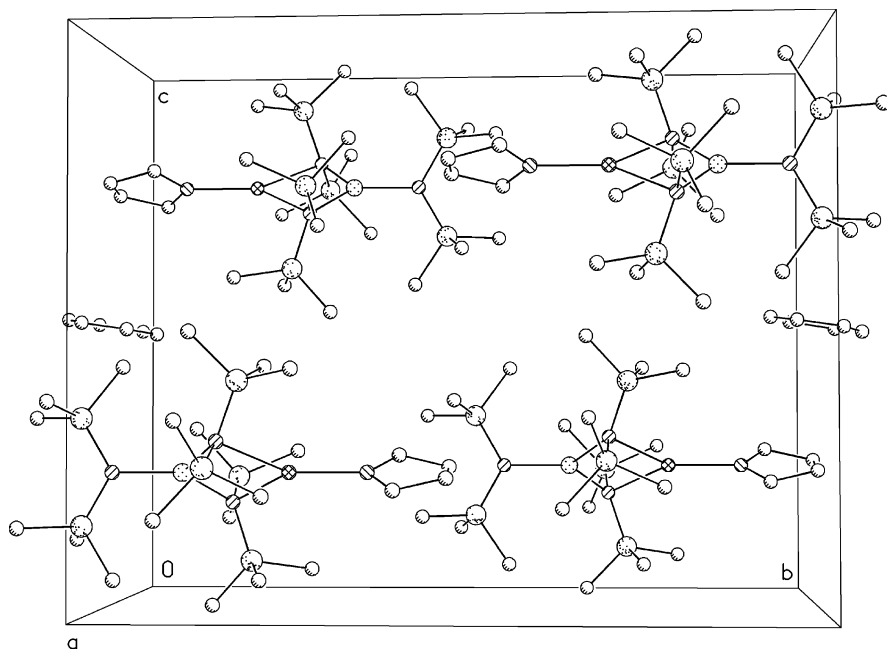


Abbildung 3. Molekülpackung von **2**(THF) im Kristall.

gefunden. Beide Komplexe weisen im Festkörper trigonal-planar koordinierte Fe-Zentren auf. Die gemittelte Fe–N-Bindungslänge in **2**(12-Krone-4) beträgt 1,985 Å und ist von ähnlicher Größenord-

nung wie die Fe(1)–N(1)-Bindung in **2**(THF). Im Fe(III)-Komplex **1** [16] ist die Fe–N-Bindung demgegenüber um 0,110 Å auf 1,905 Å verkürzt (Tabelle 2). Dies ist auf die höhere Ladung und den damit

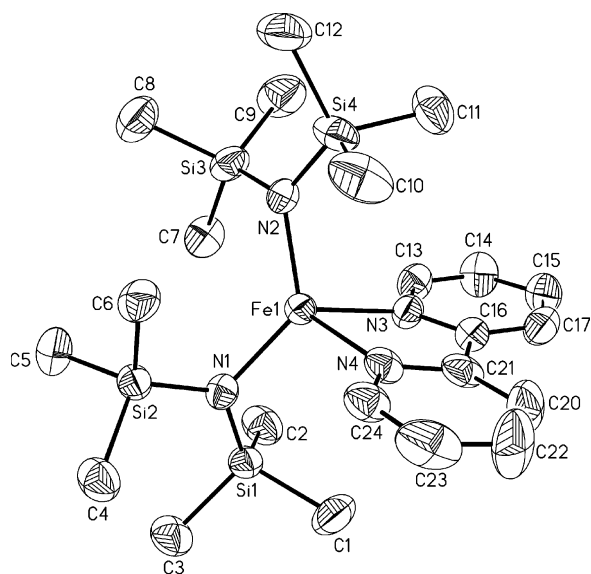


Abbildung 4. Festkörperstruktur eines von zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit von **3**(2,2'-bipy) (ORTEP, Auslenkungsparameter 50%). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe(1)–N(1) 1,979(7), Fe(1)–N(2) 1,973(7), Fe(1)–N(3) 2,207(7), Fe(1)–N(4) 2,159(7), N(1)–Si(1) 1,693(7), N(1)–Si(2) 1,732(7), N(2)–Si(3) 1,722(8), N(2)–Si(4) 1,705(8); Si(1)–N(1)–Si(2) 126,9(4), Si(1)–N(1)–Fe(1) 116,2(4), Si(2)–N(1)–Fe(1) 116,9(4), Si(3)–N(2)–Si(4) 122,2(4), Si(3)–N(2)–Fe(1) 118,5(4), Si(4)–N(2)–Fe(1) 118,5(4).

einhergehenden kleineren Radius des Fe(III)-Ions zurückzuführen. Letztendlich zeigt es sich, dass die strukturellen Unterschiede zwischen **1** und dem Anion Fe(II)[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub><sup>−</sup> von **2** eher gering sind, was auch im CV durch die Reversibilität des Redox-Vorgangs Fe(III)[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> → Fe(II)[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub><sup>−</sup> sichtbar wird.

Die Silylamide **3**(2,2'-bipy) (orthorhombische Raumgruppe *Pca*2<sub>1</sub>, *Z* = 8) und **4**(2,2'-bipy) (orthorhombische Raumgruppe *Pbca*, *Z* = 8) liegen im Festkörper als isolierte mononukleare Komplexe vor (Abb. 4, 5 und 6). Die zentralen Metallionen werden pseudotetraedrisch von jeweils zwei anionischen N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Liganden [Bindungswinkel: N(2)–Fe(1)–N(1) = 127,4(3)°, N(2)–Mn(1)–N(1) = 128,24(17)°] und jeweils einem 2,2'-Bipyridin-Molekül [Bindungswinkel: N(3)–Fe(1)–N(4) = 75,8(3)°, N(3)–Mn(1)–N(4) = 72,91(18)°] koordiniert. Die Molekülgeometrien von **3**(2,2'-bipy)

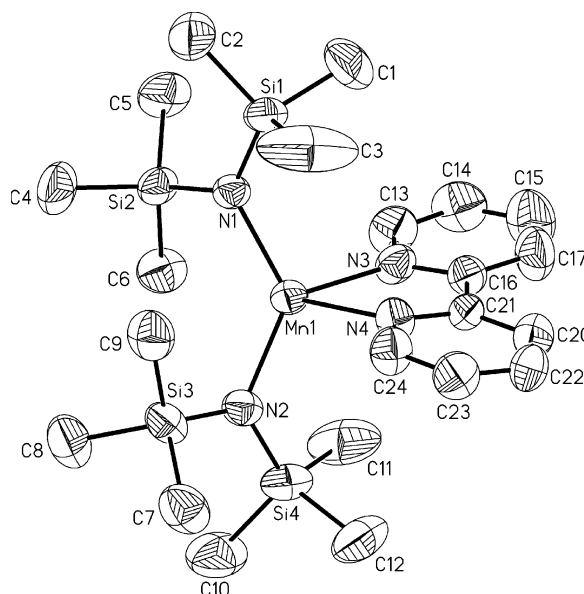


Abbildung 5. Molekülstruktur von **4**(2,2'-bipy) im Kristall (ORTEP, Auslenkungsparameter 50%). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mn(1)–N(1) 2,050(4), Mn(1)–N(2) 2,045(4), Mn(1)–N(3) 2,253(5), Mn(1)–N(4) 2,267(5), N(1)–Si(1) 1,706(4), N(1)–Si(2) 1,717(4), N(2)–Si(3) 1,710(5), N(2)–Si(4) 1,713(5); Si(1)–N(1)–Si(2) 125,2(3), Si(1)–N(1)–Mn(1) 117,6(2), Si(2)–N(1)–Mn(1) 116,9(2), Si(3)–N(2)–Si(4) 123,3(2), Si(3)–N(2)–Mn(1) 118,0(2), Si(4)–N(2)–Mn(1) 118,4(3).

und **4**(2,2'-bipy) ähneln derjenigen des verwandten Komplexes Mn(1,10-Phenantrolin)[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [19].

### Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluss von Luft und Wasser unter Verwendung von Stickstoff (99,996%) oder Argon (99,996%) als Schutzgas durchgeführt. Die Reaktionsmedien wurden mit Natrium in Gegenwart von Benzophenon vorgetrocknet und vor Gebrauch von diesen Stoffen destilliert. Zur Verfügung standen MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, *n*BuLi, *t*BuLi und HN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Nach Literaturvorschriften wurden Li(OEt)<sub>2</sub>[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [20], Na(THF)<sub>2</sub>[Si*i*Bu<sub>3</sub>] [15], Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> [7], {Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [9] und {Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [8] synthetisiert. Für NMR-Spektren dienten die Kernresonanzspektrometer Bruker AM 250, Bruker DPX 250, Bruker Avance 300 und Bruker Avance 400.

Für elektrochemische Untersuchungen kam ein EG&G Princeton Applied Research 263A Potentiostat zum Einsatz.

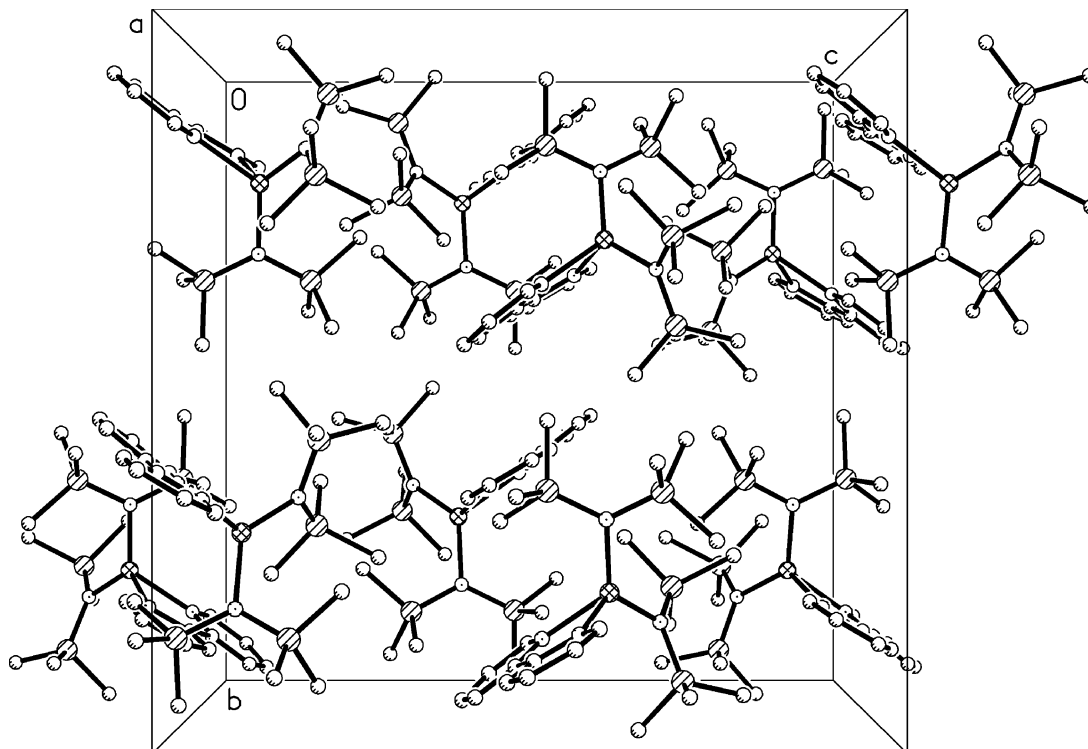


Abbildung 6. Molekülpackung von 4(2,2'-bipy) im Kristall.

Tabelle 3. Kristallstrukturdaten für 2(THF), 3(2,2'-bipy) und 4(2,2'-bipy).

	2(THF)	3(2,2'-bipy)	4(2,2'-bipy)
Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>68</sub> FeN <sub>3</sub> NaOSi <sub>6</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> FeN <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> MnN <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>
<i>M<sub>r</sub></i>	710,23	532,82	531,91
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0,52 × 0,48 × 0,42	0,38 × 0,19 × 0,18	0,14 × 0,09 × 0,07
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>C222</i> <sub>1</sub>	<i>Pca2</i> <sub>1</sub>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	11,8572(4)	18,9986(17)	17,384(4)
<i>b</i> [Å]	21,2443(9)	18,3770(15)	19,000(4)
<i>c</i> [Å]	16,8010(8)	17,7147(14)	19,280(4)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4232,1(3)	6184,9(9)	6368(2)
<i>Z</i>	4	8	8
<i>D</i> <sub>ber</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1,11	1,14	1,11
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0,6	0,7	0,6
<i>F</i> (000) [e]	1544	2288	2280
<i>hkl</i> -Bereich	±16, -30 ≤ 29, ±23	-22 ≤ 19, -21 ≤ 20, -16 ≤ 20	-20 ≤ 12, ±22, -23 ≤ 21
((sin $\theta$ )/ $\lambda$ ) <sub>max</sub> [Å <sup>-1</sup> ]	0,7120	0,5924	0,6026
Gemessene / unabh. Refl. / <i>R</i> <sub>int</sub>	36530/6358/0,032	17216/9350/0,064	25752/5704/0,179
Verfeinerte Parameter	183	560	280
<i>R</i> ( <i>F</i> ) / <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>a, b</sup> (alle Reflexe)	0,0278/0,0794	0,1026/0,1701	0,1585/0,1275
Gewichtungsparameter <i>a/b</i> <sup>b</sup>	0,0564/0,6009	0,0846/0	0,0330/0
GoF ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>c</sup>	1,057	0,976	0,929
<i>x</i> (Flack)	0,008(9)	0,47(3)	–
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max / min) [e Å <sup>-3</sup> ]	0,71/–0,58	0,92/–0,70	0,28/–0,23

<sup>a</sup>  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ ,  $w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ , where  $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2) / 3$ ; <sup>c</sup> GoF =  $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]^{1/2}$ .

Als Arbeitselektrode wurde bei cyclovoltammetrischen Messungen eine 2 mm Pt-Scheibenelektrode verwendet. Tetrahydrofuran wurde vor Gebrauch sorgfältig getrocknet und entgast, das Leitsalz war [NBu<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>] (0,1 M). Als interner Standard diente Ferrocen (FcH); alle aufgeführten Potentiale sind gegen FcH/FcH<sup>+</sup> referenziert.

*Darstellung von Na(THF){Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>} [2(THF)]*

Zu 1,98 g (3,20 mmol) Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (**1**) in 30 mL Benzol wurde eine Lösung (0,48 M) von Na(THF)<sub>2</sub>[Si<sup>*t*</sup>Bu<sub>3</sub>] (3,21 mmol) in 6,7 mL THF langsam bei RT gegeben. Nach einer Woche bildeten sich aus der Reaktionslösung Einkristalle von **2**(THF) (Ausbeute: 60%). Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum der verbliebenen Reaktionslösung zeigte ein Signal bei 35,4 ppm, das dem Disilan *t*Bu<sub>3</sub>Si<sup>*t*</sup>Bu<sub>3</sub> zugeordnet werden kann (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [21]). – C<sub>22</sub>H<sub>62</sub>FeN<sub>3</sub>NaOSi<sub>6</sub> (632,09): ber. C 41,80, H 9,89, N 6,65; gef. C 41,97, H 9,93, N 6,43.

*Darstellung von {Fe(2,2'-bipy)[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} [3(2,2'-bipy)]*

Zu einer Lösung von 2,15 g (2,85 mmol) **3**(THF) in 20 mL THF wurde bei RT 2,2'-Bipyridin (0,91 g; 5,83 mmol) gegeben. Die so erhaltene Lösung wurde eine Woche bei RT belassen, wobei Einkristalle von **3**(2,2'-bipy) entstanden (Ausbeute: 56%). – C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>FeN<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> (532,80): ber. C 49,59, H 8,32, N, 10,52; gef. C 48,97, H 8,13, N 10,22.

*Darstellung von {Mn(2,2'-bipy)[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} [4(2,2'-bipy)]*

Zu einer Lösung von 1,58 mg (2,10 mmol) **4**(THF) in 10 mL Benzol wurde bei RT 2,2'-Bipyridin (0,67 g; 4,28 mmol) gegeben. Die Lösung wurde eine Woche bei RT belassen, wobei Einkristalle von **4**(2,2'-bipy) entstanden (Ausbeute: 48%). – C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>MnN<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> (531,89): ber. C 49,68, H 8,34, N 10,53; gef. C 49,14, H 8,24, N 10,37.

*Röntgenstrukturanalysen*

Für die Strukturbestimmungen wurde ein Stoe IPDS II Diffraktometer benutzt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome mit dem Reitermodell und fixierten isotropen Auslenkungsparametern verfeinert [22]. Abbildungen **2**, **4** und **5** zeigen ORTEP-Darstellungen der Strukturen von **2**(THF), **3**(2,2'-bipy) und **4**(2,2'-bipy). Es sei darauf hingewiesen, dass die Strukturen von **2**(THF) und **3**(2,2'-bipy) in nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen verfeinert wurden, wobei bei **3**(2,2'-bipy) die Verfeinerung des Flack-Parameters ( $x = 0,47(3)$ ) ergab, dass ein Inversionszwilling vorliegt (Tabelle 3). Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

CCDC 864465 [2(THF)], 864466 [3(2,2'-bipy)] und 864464 [4(2,2'-bipy)] enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

- [1] M. F. Lappert, A. Protchenko, P. Power, A. Seeber, *Metal Amide Chemistry*, John Wiley, New York **2009**.
- [2] H. Bürger, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* **1963**, *94* 1007–1012; H. Bürger, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* **1964**, *95*, 1099–1102.
- [3] H. Bürger, W. Sawodny, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 113–120.
- [4] G. Margraf, H.-W. Lerner, M. Bolte, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 217–218.
- [5] M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 837–850.
- [6] J. J. Ellison, P. P. Power, S. C. Shoner, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8044–8046.
- [7] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, P. F. Rodesiler, *Chem. Commun.* **1969**, 14–15; M. B. Hursthouse, P. F. Rodesiler, *Dalton Trans.* **1972**, 2100–2102.
- [8] R. D. Köhn, G. Kociok-Köhn, M. Haufe, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 25–27.
- [9] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, R. Moseler, *Transition Met. Chem.* **1978**, *3*, 253–254.
- [10] M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2547–2551.
- [11] B. D. Murray, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4584–4588.
- [12] P. Miele, J. D. Foulon, N. Hovnanian, J. Durand, L. Cot, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 573–583.
- [13] T. Viefhaus, W. Schwarz, K. Hübler, K. Locke, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 715–725.
- [14] H.-W. Lerner, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 781–798.
- [15] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 1–18.
- [16] Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (**1**) wurde nach [7] synthetisiert und durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert: CCDC 864467.
- [17] M. A. Putzer, B. Neumüller, K. Dehnicke, J. Magull, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 715–719.

- [18] Der Silylamidokomplex **3**(2,2'-bipy) lässt sich auch aus {Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}<sub>2</sub> und 2,2'-Bipyridin im nicht-basischen Solvens Toluol präparieren: T. A. Chesnokova, E. V. Zhezlova, A. N. Kornev, Y. V. Fedotova, L. N. Zakharov, G. K. Fukin, Y. A. Kursky, T. G. Mushtina, G. A. Domrachev, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *642*, 20–31.
- [19] M. Andruh, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 31–35.
- [20] Praktikum Präparative Anorganische Chemie, Universität Frankfurt, Frankfurt (Deutschland) **2005**.
- [21] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 100–101; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 79–80; F. Meyer-Wegner, S. Scholz, I. Sängler, F. Schödel, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Organometallics* **2009**, *28*, 6835–6837.
- [22] G. M. Sheldrick, SHELXS/L-97, Programs for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland) **1997**. Siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467–473; *ibid.* **2008**, *A64*, 112–122.