



Silicoide Hot Paper

## Indirekte und direkte Anknüpfung von Übergangsmetallen an Silicoide

Nadine E. Poitiers, Luisa Giarrana, Kinga I. Leszczyńska, Volker Huch, Michael Zimmer und David Scheschkewitz\*

Professor Reinhold Tacke zum 70. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Ungesättigte, ladungsneutrale Siliciumcluster (Silicoide) sind wichtige Zwischenprodukte bei der Gasphasenabscheidung an der Grenze zwischen Molekülen und Materialien. Mit den stabilen Zirconocen- und Hafnocensubstituierten Derivaten berichten wir nun über die ersten Beispiele mit direkt gebundenen Übergangsmetallfragmenten, die aus dem ligato-lithiierten  $\text{Si}_6$ -Silicoid (**1Li**) und  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) leicht zugänglich sind. Ladungsneutrale Silicoidliganden mit angehängter Tetrylenfunktionalität werden durch die Umsetzung von **1Li** mit Amidinato-Chlortetrylenen ( $\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{ECl}$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ )) erhalten, was zudem die prinzipielle Kompatibilität solcher niedervalenter Funktionalitäten mit dem ungesättigten  $\text{Si}_6$ -Clustergerüst beweist. Die ausgeprägten Donoreigenschaften der Tetrylen/Silicoid-Hybride ermöglichen deren Koordination an das  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment.

Die Synthese stabiler, ungesättigter Siliciumcluster (Silicoide)<sup>[1]</sup> hat, aufgrund ihrer mutmaßlichen Rolle als Zwischenprodukte in Gasphasenabscheidungsprozessen,<sup>[2]</sup> großes Interesse geweckt. Zudem teilen sie durch die Präsenz der unsubstituierten Gerüstatome die Oberflächeneigenschaften sowohl von Nanopartikeln als auch von Bulkmaterialien.<sup>[3]</sup> Seit dem Bericht über das erste stabile Silicoid<sup>[4]</sup> wurde eine Reihe weiterer Beispiele von den Gruppen Wiberg,<sup>[5]</sup> Kyushin,<sup>[6]</sup> Iwamoto,<sup>[7]</sup> Breher,<sup>[8]</sup> Fässler,<sup>[9]</sup> Lips,<sup>[10]</sup> und unserer eigenen Gruppe<sup>[11]</sup> hergestellt. Die beiden kürzlich berichteten Synthesen von regioisomeren lithiierten  $\text{Si}_6$ -Silicoiden (Benzpolarene)<sup>[11d,f]</sup> und ihre einfache Funktionalisierung mit geeigneten Elektrophilen vergrößerte den Anwendungsbereich dieses vielversprechenden Gebietes in Richtung der verwandten Zintl-Anionen (polyanionische, deltaedrische Cluster ohne Substituenten) erheblich. Die organischen Substituenten verleihen den Silicoiden bessere Löslichkeit,

während die elektronischen Eigenschaften erhalten bleiben, was sich in der breiten Dispersion der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen äußert.<sup>[4,6,8,11,12]</sup> Während Zintl-Anionen von Elementen der Gruppe 14, die schwerer als Silicium sind, bereits häufig in der Synthese von teilweise substituierten Metalloidclustern Anwendung finden,<sup>[13]</sup> wurde die Knüpfung von Substituenten an Silicium-Zintl-Anionen erst kürzlich von den Gruppen Korber<sup>[14]</sup> und Fässler<sup>[15]</sup> erreicht, die unabhängig voneinander die Protonierung von Silicium-Zintl-Anionen zu teilweise H-substituierten anionischen Clustern  $[\text{HSi}_9]^{3-}$ ,  $[\text{H}_2\text{Si}_9]^{2-}$  und  $[\text{HSi}_4]^{3-}$ <sup>[16]</sup> berichteten. Darüber hinaus gelang der Gruppe von Fässler die erfolgreiche Übertragung von Silylsubstituenten auf  $\text{Si}_6^{4-}$ .<sup>[9]</sup>

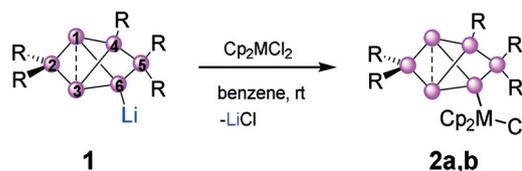
Silicium-Zintl-Anionen wurden als außerordentlich elektronenreiche Liganden gegenüber Übergangsmetallzentren eingesetzt,<sup>[17]</sup> wohingegen die Koordination von neutralen Silicoiden an Metalle bislang noch nicht erreicht wurde. Hier berichten wir mit den Zirconocen- und Hafnocensubstituierten Derivaten über die ersten Beispiele von Silicoiden mit kovalent gebundenen Übergangsmetallfunktionalitäten. Da Versuche ladungsneutrale Silicoide dativ an Übergangsmetallfragmente zu koordinieren bislang ergebnislos blieben, griffen wir auf die Verknüpfung von Amidinato-Tetrylenresten  $\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{E}$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ )<sup>[18-20]</sup> mit dem  $\text{Si}_6$ -Clustergerüst zurück. Angesichts der Tatsache, dass Tetrel(II) Spezies als Liganden in der Katalyse bereits gut etabliert sind,<sup>[21]</sup> erschien es plausibel, dass die Tetrylenfunktionalisierung die Koordination elektronenreicher Silicoide an Übergangsmetallzentren erleichtern sollte. Die erhaltenen Tetrylen/Silicoid-Hybride erweisen sich als stabil und sind in der Tat leicht in die entsprechenden  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexe zu überführen.

Die Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) mit dem ligato-lithiierten Silicoid **1Li** führt zu einer schnellen und einheitlichen Umwandlung in die entsprechenden Gruppe-4-metallierten Silicoide **2a,b** (Schema 1). Im Gegensatz dazu führte die Reaktion mit 1 Äquivalent Titanocendichlorid zu

[\*] N. E. Poitiers, L. Giarrana, Dr. K. I. Leszczyńska, Dr. V. Huch, Dr. M. Zimmer, Prof. Dr. D. Scheschkewitz  
Krupp-Chair of Inorganic and General Chemistry, Saarland University  
Campus Saarbrücken C4.1, 66123 Saarbrücken (Deutschland)  
E-Mail: scheschkewitz@mx.uni-saarland.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:  
<https://doi.org/10.1002/ange.202001178> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.



**Schema 1.** Synthese der ligato-Metalloccen-substituierten  $\text{Si}_6$ -Silicoide **2a,b** (**2a**:  $\text{M} = \text{Zr}$ , **2b**:  $\text{M} = \text{Hf}$ , Tip = Triisopropylphenyl; die „nackten“ Positionen 1 und 3 werden als *nudo* bezeichnet, die NMR-entschirmte Position 2 als *privo*, die monosubstituierten Positionen 4 und 6 als *ligato*, und die entfernte Position 5 als *remoto*<sup>[11f]</sup>).

einem komplizierten Produktgemisch, was vermutlich auf konkurrierende Redoxreaktionen zurückzuführen ist. Die diagnostisch breite Verteilung der  $^{29}\text{Si}$ -Signale bestätigte das Vorliegen eines unkompromittierten Benzpolarengerüsts.<sup>[11d,f]</sup> Die Signale der *privo*-Siliciumatome erscheinen wie üblich stark entschirmt bei 162.6 (**2a**) und 162.8 ppm (**2b**), während die unsubstituierten *nudo*-Atome zu zwei einzelne Signalen bei charakteristisch hohem Feld führen, nämlich bei –233.5 und –240.6 ppm für **2a** und –232.1 und –240.3 ppm für **2b** (Tabelle 1). Die offensichtliche Symmetrierniedrigung ist typisch für *ligato*-substituierte Benzpolarene und

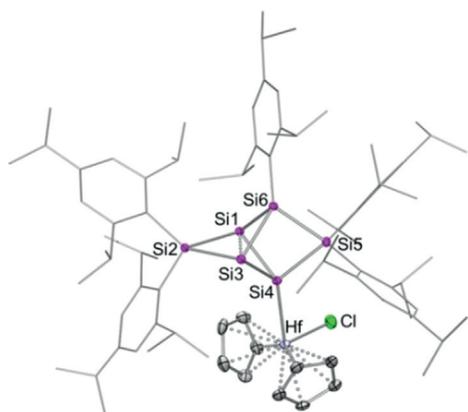
**Tabelle 1:** Ausgewählte analytische Daten der Metallocen-substituierten Silicoide **2a,b**.

	$\delta^{29}\text{Si}_2$ [ppm]	$\delta^{29}\text{Si}_{1/3}$ [ppm]	Si1-Si3 [Å]	Si4-M exp [Å]	Si4-M calc [Å]	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]
<b>2a</b> (M = Zr)	162.6	–233.5 –240.6	2.588(2)	2.782(1)	2.741	521
<b>2b</b> (M = Hf)	162.8	–232.1 –240.3	2.588(1)	2.770(1)	2.738	497

wurde auf eine gehinderte Rotation der eingeführten Funktionalität zurückgeführt.<sup>[11d]</sup> Die übrigen chemischen Verschiebungen im  $^{29}\text{Si}$ -NMR liegen im üblichen Bereich gesättigter Siliciumatome und variieren nur geringfügig mit dem eingeführten Liganden (siehe Hintergrundinformationen).

Die langwelligsten Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum liegen bei  $\lambda_{\text{max}} = 521$  nm (**2a**), 497 nm (**2b**) und sind damit leicht rotverschoben im Vergleich zu den bereits beschriebenen *ligato*-substituierten Silicoiden ( $\lambda_{\text{max}} = 364$  bis 477 nm).<sup>[11d,f]</sup> Einkristalle wurden durch Kristallisation aus Hexan/Toluol in 53 % (**2a**) und 66 % (**2b**) Ausbeuten erhalten und ihre Strukturen durch Röntgenbeugung bestätigt (Abbildung 1).

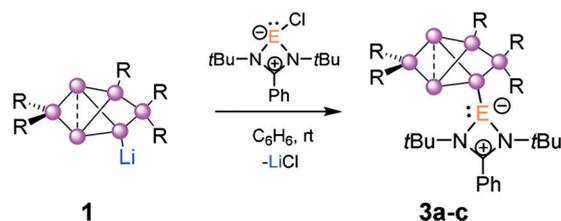
Die Abstände zwischen den unsubstituierten Brückenkopfatomen Si1 und Si3 (**2a**: 2.588(2) Å, **2b**: 2.588(1) Å) sind signifikant kürzer als die des peraryl-substituierten globalen



**Abbildung 1.** Repräsentative Molekülstruktur des Silicoids **2b** im Festkörper. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Für die Struktur von **2a** siehe Hintergrundinformationen.<sup>[30]</sup>

Minimumisomers<sup>[11b]</sup> und in Übereinstimmung mit den zuvor beschriebenen Persilabenzpolarenen mit elektropositiven Gruppen in der *ligato*-Position.<sup>[11d,f]</sup> Die elektronische Natur der Substituenten beeinflusst offensichtlich die für die Clusterbindung verfügbare Elektronendichte. Die Zr-Si-Bindungslänge von 2.782(1) Å in **2a** liegt zwischen den Bindungslängen für ein disilylsubstituiertes Zirkonocenchlorid (2.7611 Å)<sup>[22c]</sup> und ein silylsubstituiertes Zirkonocen (2.813 bis 2.8214 Å).<sup>[22]</sup> In ähnlicher Weise ist die Hf-Si-Bindungslänge von 2.7702(9) Å in **2b** kürzer als die in tetrakoordinierten Hafniumverbindungen (2.835 bis 2.888 Å).<sup>[23]</sup> Die experimentellen Bindungslängen werden durch die DFT-Rechnungen für **2a,b** auf dem theoretischen Level BP86 + D3(BJ)/def2-SVP zufriedenstellend reproduziert (Tabelle 1). In Lösung führen kleinste Wasserspuren zur fortschreitenden Hydrolyse des *ligato*-zirkonocen-funktionalisierten Silicoids **2a** wie am graduellen Anwachsen eines zweiten Signalsatzes mit einem charakteristischen Si-H-Signal bei 4.103 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR ersichtlich ist.<sup>[22c]</sup> Die Si-Hf-Bindung des *ligato*-Hafnocen-funktionalisierten Silicoids **2b** weist eine deutlich höhere Resistenz gegenüber Hydrolyse auf (Details siehe Hintergrundinformationen). Angesichts der Instabilität der kovalenten Silicium-Metall-Bindung in **2a,b** ist es nicht verwunderlich, dass Versuche, spätere Übergangsmetalle direkt auf Silicoide zu übertragen, bisher fehlgeschlagen sind. Ebenso unbekannt ist die dative Koordination ladungsneutraler Silicoide an Übergangsmetalle. Wir haben daher die Funktionalisierung des  $\text{Si}_6$ -Gerüsts mit einem zusätzlichen Tetrylenliganden in Betracht gezogen, um die Koordination von Übergangsmetallen zu erleichtern.

Tetrylene sind bekannt für ihre hervorragenden  $\sigma$ -Donoreigenschaften. Da die Reaktion des *ligato*-lithiierten Benzpolarens **1Li** mit Jutzis-Silicocen das expandierte  $\text{Si}_7$ -Silicoid<sup>[11e]</sup> anstelle des einfachen Substitutionsproduktes liefert, haben wir die N-heterocyclischen Chlorotetrylene vom Roesky-Typ in der Erwartung gewählt, dass die zum  $\text{Si}^{\text{II}}$ -Zentrum benachbarten Stickstoffdonoren dessen Elektronenmangel ausreichend ausgleichen, um die Isolierung eines Silylen-funktionalisierten  $\text{Si}_6$ -Silicoids zu ermöglichen. Es ist bekannt, dass die Tetrylene  $[\text{PhC}(\text{N}t\text{Bu})_2]\text{ECl}$  leicht eine nukleophile Substitution des Chlorsubstituenten eingehen.<sup>[19]</sup> Die Umsetzung des *ligato*-lithiierten Benzpolarens **1Li** mit 1.1 Äquivalenten an  $[\text{PhC}(\text{N}t\text{Bu})_2]\text{ECl}$ <sup>[19,20]</sup> führt in der Tat zu einer schnellen Umwandlung in einheitliche Produkte (E = Si, Ge, Sn; Schema 2) unter Eliminierung von LiCl. Die Analyse der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten zeigte die diagnostisch breite Verteilung der chemischen Verschiebungen (wie oben für **2a,b** diskutiert) und bestätigte somit die erwartete Integrität



**Schema 2.** Synthese der Tetrylen-funktionalisierten  $\text{Si}_6$ -Silicoide **3a-c** (**3a**: E = Si, **3b**: E = Ge, **3c**: E = Sn).

des Benzpolarengerüsts, was auf die Bildung der Silicoide **3a–c** schließen lässt. Ein zusätzliches Signal im  $^{29}\text{Si}$ -NMR von **3a** ist dem in *ligato*-Position gebundenen Silylen-Liganden zuzuordnen.<sup>[20a,c]</sup>

Das Auftreten von jeweils zwei Signalsätzen im  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR von **3b** und **3c** deutet auf das Vorhandensein von Rotationsisomeren in Lösung hin. In der Tat zeigen die  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -Festkörper-NMR-Spektren von **3a–c** nur einen Signalsatz (Tabelle 2 und in den Hintergrundinformationen). Eine VT-NMR-Studie in Toluol zeigt den Beginn der Koa-

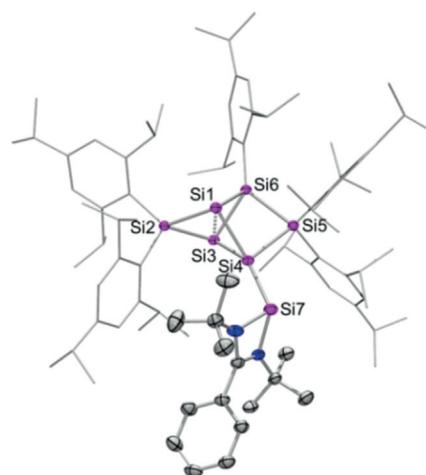
**Tabelle 2:** Ausgewählte NMR-Verschiebungen der Tetrylen-funktionalisierten Silicoide **3a–c**.

	$\delta^{29}\text{Si}2$ [ppm]	$\delta^{29}\text{Si}1/3$ [ppm]	$\delta^{29}\text{Si}2$ fest [ppm]	$\delta^{29}\text{Si}1/3$ fest [ppm]	$\delta^{119}\text{Sn}$ [ppm]	$\delta^{119}\text{Sn}$ fest [ppm]
<b>3a</b>	166.7	–244.6 –260.7	160.0	–250.5 –262.6	–	–
<b>3b</b> Haupt	167.3	–245.4 –261.1	163.4	–248.9 –261.2	–	–
<b>3b</b> Neben	165.6	–233.9 –238.1	–	–	–	–
<b>3c</b> Haupt	162.3	–232.6 –236.9	–	–	267.8	–
<b>3c</b> Neben	168.8	–242.3 –259.3	162.9	–244.3 –259.9	336.5	332.0

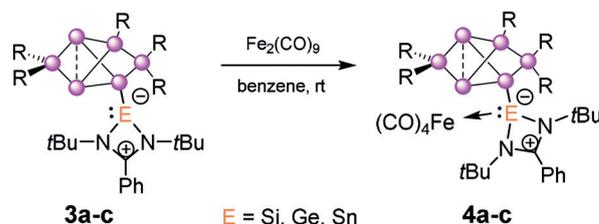
lesenz bei 343 K für das germylensubstituierte Silicoid **3b**, obgleich sich herausstellte, dass die Barriere zur genauen Bestimmung der Koaleszenztemperatur zu hoch ist ( $> 70^\circ\text{C}$ ). Die  $^{29}\text{Si}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Stannylen-substituierten Silicoide **3c** zeigen breite Signale mit einem schwachen Signal/Rausch-Verhältnis bei Raumtemperatur, was darauf hindeutet, dass die Koaleszenztemperatur in Reichweite liegt. Dementsprechend zeigte das VT-NMR von **3c** bei niedriger Temperatur (226 K) schärfere Signale im  $^1\text{H}$ -NMR sowie einen zweiten Satz weniger intensiver Signale im  $^{29}\text{Si}$ -NMR (Tabelle 2). Die langwelligsten Absorptionsbanden im UV/Vis liegen bei  $\lambda_{\text{max}} = 472\text{ nm}$  (**3a**),  $436\text{ nm}$  (**3b**) und  $436\text{ nm}$  (**3c**). Einkristalle wurden in 72% (**3a**), 78% (**3b**) und 74% (**3c**) Ausbeute erhalten und die Strukturen durch Röntgenbeugung bestätigt (Abbildung 2).

Die Struktur des  $\text{Si}_6$ -Clusters wird kaum von der Art des Tetrylenliganden beeinflusst. Die Abstände zwischen den unsubstituierten Brückenkopfatom Si1 und Si3 (**3a**:  $2.6039(9)\text{ \AA}$ , **3b**:  $2.612(2)\text{ \AA}$ , **3c**:  $2.6149(8)\text{ \AA}$ ) sind geringfügig kürzer als im globalen Minimumisomer  $\text{Si}_6\text{Tip}_6$ <sup>[11b]</sup> und in Übereinstimmung mit zuvor beschriebenen *ligato*-funktionalisierten Silicoiden mit elektropositiven Gruppen.<sup>[11d,f]</sup> Die Bindungen zwischen Si4 und dem Tetrylenliganden (**3a**:  $2.4294(9)\text{ \AA}$ ; **3b**:  $2.493(2)\text{ \AA}$ ; **3c**:  $2.6753(6)\text{ \AA}$ ) sind länger als typische Einfachbindungen.<sup>[24–27]</sup>

Um die Eignung von **3a–c** als neutrale Liganden für Übergangsmetalle zu untersuchen, haben wir als Machbarkeitsstudie die Koordination an  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  untersucht



**Abbildung 2.** Repräsentative Molekülstruktur des Silylen-funktionalisierten Silicoide **3a** im Festkörper. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeichnet. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Für Strukturen von **3b,c** siehe Hintergrundinformationen.<sup>[30]</sup>



**Schema 3.** Reaktion der Tetrylen-funktionalisierten  $\text{Si}_6$ -Silicoide **3a–c** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  um die entsprechenden  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexe **4a–c** zu erhalten.

(Schema 3). Die Komplexe **4a–c** sind direkt durch Rühren von **3a–c** mit 4 (**4a**), 5 (**4b**) und 1.5 (**4c**) Äquivalenten  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ <sup>[18,19a,28]</sup> bei Raumtemperatur erhältlich und wurden vollständig durch Röntgenbeugung an Einkristallen, Elementaranalyse sowie mehrkernige NMR-, UV/Vis- und IR-Spektroskopie charakterisiert.

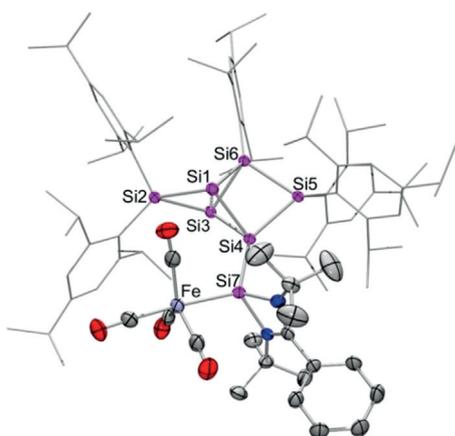
Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von **4a–c** zeigen ähnlich weite Verteilungen der chemischen Verschiebungen wie jene von **3a–c**, allerdings mit deutlich unterschiedlichen Zahlenwerten. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR ist das zusätzliche Signal des Silylens von **4a** bei  $110.0\text{ ppm}$  im Vergleich zu **3a** ( $48.0\text{ ppm}$ ) drastisch zu tieferem Feld verschoben. In ähnlicher Weise zeigt das Stannylen von **4c** ein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signal bei  $456.3\text{ ppm}$  (Tabelle 3) wohingegen ein verwandter  $\text{LSnCl-Fe}(\text{CO})_4$  Komplex mit  $255\text{ ppm}$ <sup>[19a]</sup> bei viel höherem Feld beobachtet wird.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Analysen von **4a–c** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bestätigen das Vorhandensein von zwei Singulettresonanzen, die jeweils den *t*-Butylgruppen zugeordnet werden.

In den UV/Vis-Spektren von **4a–c** werden die längsten Absorptionsbanden bei  $\lambda_{\text{max}} = 470\text{ nm}$  (**4a**),  $469\text{ nm}$  (**4b**),  $466\text{ nm}$  (**4c**) beobachtet und sind damit gegenüber **3a–c** leicht blauverschoben. Die Komplexe **4a–c** zeigen IR-Charakteristika von Tetrylen/ $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexen<sup>[28a,29]</sup> mit CO-Streckschwingungen bei  $\nu = 1899, 1913, 1948, 2022\text{ cm}^{-1}$  (**4a**),  $1908$

**Tabelle 3:** Ausgewählte NMR-Verschiebungen der Fe(CO)<sub>4</sub>-Komplexe der Tetrylene-substituierten Silicoide **4a–c**.

	$\delta^{29}\text{Si2}$ [ppm]	$\delta^{29}\text{Si1/3}$ [ppm]	$\delta^{29}\text{Si2}$ fest [ppm]	$\delta^{29}\text{Si1/3}$ fest [ppm]	$^{119}\text{Sn}$ [ppm]	$^{119}\text{Sn}_{\text{CP/MAS}}$ [ppm]
<b>4a</b>	165.1	−198.2 −230.4	158.2	−195.9 −231.2	–	–
<b>4b</b>	163.7	−203.0 −231.4	156.7	−202.2 −232.8	–	–
<b>4c</b>	160.2	−201.7 −230.7	154.1	−200.3 −232.8	456.3	469.2

1918, 1949, 2025 cm<sup>−1</sup> (**3b**), 1902, 1914, 1942, 2015 cm<sup>−1</sup> (**4c**). Die Donorstärke von **4a–c** kann durch die asymmetrischen Carbonylabsorptionen bei  $\nu = 2022$  cm<sup>−1</sup> (**4a**), 2025 cm<sup>−1</sup> (**4b**) und 2015 cm<sup>−1</sup> (**4c**) klassifiziert werden, die auf eine etwas geringere Ligand-zu-Metall  $\sigma$ -Wechselwirkung im Vergleich zu anderen Tetrylen/Fe(CO)<sub>4</sub>-Komplexen wie {[PhC(NtBu)<sub>2</sub>][Si(OtBu)Fe(CO)<sub>4</sub>] ( $\nu = 2026$  cm<sup>−1</sup>)<sup>[28a]</sup> und {[PhC(NtBu)<sub>2</sub>][GeCl]Fe(CO)<sub>4</sub>] ( $\nu = 2042$  cm<sup>−1</sup>)<sup>[28c]</sup> hinweisen.<sup>[28c]</sup> Einkristalle von **4a–c** wurden in 75 % (**4a**), 60 % (**4b**) und 70 % (**4c**) Ausbeute erhalten und die Strukturen durch Röntgenbeugung als isoster bestätigt (Abbildung 3). Die Abstände

**Abbildung 3:** Repräsentative Molekülstruktur der Fe(CO)<sub>4</sub> Komplexe von **4a** im Festkörper. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Für Strukturen von **4b,c** siehe Hintergrundinformationen.<sup>[30]</sup>

zwischen den Brückenkopfatom Si1–Si3 (**4a**: 2.560(1) Å, **4b**: 2.566(1) Å, **4c**: 2.5756(7) Å) sind geringfügig kürzer als in **3a–c**. Dies weist auf eine erhöhte Elektronendichte innerhalb des Clustergerüsts nach Bildung des Übergangsmetallkomplexes hin. Die Bindungslängen Si–E in **4a–c** (**4a**: 2.384(1) Å, **4b**: 2.4422(8) Å, **4c**: 2.5896(5) Å) sind im Vergleich zu **3a–c** gleichermaßen verkürzt und liegen nun im typischen Bereich von Si–E-Einfachbindungen (E = Si, Ge, Sn).<sup>[24–27]</sup> Die Fe(CO)<sub>4</sub>-Komplexe **4a–c** weisen typische Fe–E-Abstände auf (**4a**: 2.279(1) Å, **4b**: 2.3496(5) Å, **4c**: 2.4957(3) Å).<sup>[18,19a,28a–c]</sup>

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass wir mit **2a,b** von den ersten Übergangsmetall-substituierten neutralen Silicoiden berichten. Die Umsetzung eines anionischen Si<sub>6</sub>-Silicoids mit PhC(NtBu)<sub>2</sub>ECl (E = Si, Ge, Sn) führt zu Silicoiden mit Silylen-, Germen- und Stannylfunktionalität des Roesky-Typs und somit zu einem in der Siliciumclusterchemie beispiellosen Merkmal. Anders als beim zuvor unternehmen Versuch zur Verknüpfung eines Cp\*-substituierten Silylenfragments<sup>[11e]</sup> ist die Elektrophilie der Tetrylene des Roesky-Typs ausreichend gering, wodurch die andernfalls beobachtete Erweiterung des Clustergerüsts vermieden wird. Die entsprechenden Fe(CO)<sub>4</sub> Komplexe **4a–c** wurden synthetisiert und charakterisiert und liefern so den prinzipiellen Nachweis der Eignung dieser neuen Liganden für die Koordination an Übergangsmetalle.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG SCHE 906/4-1 and 4-2) unterstützt. Wir danken Dr. Diego Andrada für hilfreiche Diskussionen und DFT-Rechnungen.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** Cluster · Liganden · Niedervalente Spezies · Silicium · Silicoide

- [1] a) Y. Heider, D. Scheschkewitz, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 7104–7112; b) S. Kyushin in *Organosilicon Compounds: Theory and Experiment (Synthesis)*, Vol. 1 (Hrsg.: V. Y. Lee), Academic Press, New York, **2017**, Kap. 3; c) T. Iwamoto, S. Ishida, *Chem. Lett.* **2014**, 43, 164–170; d) F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1007–1043.
- [2] a) T. M. I. Davidson, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 24, 97–100; b) H. Murakami, T. Kanayama, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67, 2341–2343; c) M. Watanabe, H. Murakami, T. Miyazaki, T. Kanayama, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 1207–1209; d) W. M. M. Kessels, M. C. M. Van De Sanden, D. C. Schram, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 2397–2399; e) G. A. Rechtsteiner, O. Hampe, M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 4188–4194.
- [3] H. Neergaard Waltenburg, J. T. Yates, Jr., *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1589–1673.
- [4] D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2954–2956; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3014–3016.
- [5] G. Fischer, V. Huch, P. Mayer, S. K. Vasisht, M. Veith, N. Wiberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7884–7887; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 8096–8099.
- [6] a) A. Tsurusaki, C. Iizuka, K. Otsuka, S. Kyushin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16340–16343; b) A. Tsurusaki, J. Kamiyama, S. Kysushin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12896–12898.
- [7] T. Iwamoto, N. Akasaka, S. Ishida, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 5353.
- [8] D. Nied, R. Köppe, W. Klopper, H. Schnöckel, F. Breher, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10264–10265.
- [9] L. J. Schiegerl, A. J. Karttunen, W. Klein, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 19171–19174.

- [10] J. Keuter, K. Schwedtmann, A. Hepp, K. Bergander, O. Janka, C. Doerenkamp, H. Eckert, C. Mück-Lichtenfeld, F. Lips, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13866–13871; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 14054–14059.
- [11] a) K. Abersfelder, A. J. P. White, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Science* **2010**, *327*, 564–566; b) K. Abersfelder, A. J. P. White, R. J. F. Berger, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7936–7939; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8082–8086; c) A. Jana, V. Huch, M. Repisky, R. J. F. Berger, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3514–3518; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3583–3588; d) P. Willmes, K. Leszczyńska, Y. Heider, K. Abersfelder, M. Zimmer, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2907–2910; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 2959–2963; e) K. I. Leszczyńska, V. Huch, C. Präsang, J. Schwabedissen, R. J. F. Berger, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5124–5128; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 5178–5182; f) Y. Heider, N. E. Poitiers, P. Willmes, K. I. Leszczyńska, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 4523–4530; g) L. Klemmer, V. Huch, A. Jana, D. Scheschkewitz, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 10100–10103.
- [12] a) M. Moteki, S. Maeda, K. Ohno, *Organometallics* **2009**, *28*, 2218–2224; b) S. Ishida, K. Otsuka, Y. Toma, S. Kyushin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2507–2510; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2567–2570.
- [13] a) S. C. Sevov, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2006**, *25*, 5678–5692; b) S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3630–3670; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3712–3754; c) F. Li, A. Muñoz-Castro, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8581–8584; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8709–8712; d) F. Li, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12056–12063; e) O. Kysliak, C. Schrenk, A. Schnepf, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7083–7088; f) O. Kysliak, A. Schnepf, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2404–2408; g) F. S. Geitner, J. V. Dums, T. F. Fässler, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11933–11940; h) F. S. Geitner, W. Klein, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14509–14513; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 14717–14721; i) S. Frischhut, W. Klein, M. Drees, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 9009–9014.
- [14] C. Lorenz, F. Hastreiter, K. Hioe, N. Lokesh, S. Gärtner, N. Korber, R. M. Gschwind, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12956–12960; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 13138–13142.
- [15] T. Henneberger, W. Klein, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1018–1027.
- [16] F. Hastreiter, C. Lorenz, J. Hioe, S. Gärtner, N. Lokesh, N. Korber, R. M. Gschwind, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3133–3137; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 3165–3169.
- [17] a) S. Joseph, M. Hamberger, F. Mutzbaurer, O. Härtl, M. Meier, N. Korber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8770–8772; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8926–8929; b) M. Waibel, F. Kraus, S. Scharfe, B. Wahl, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6611–6615; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6761–6765; c) F. S. Geitner, T. F. Fässler, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12974–12977.
- [18] B. Blom, M. Stoelzel, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 40–62.
- [19] a) S. S. Sen, M. P. Kritzer-Kosch, S. Nagendran, H. W. Roesky, T. Beck, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5304–5311; b) S. S. Sen, S. Khan, P. P. Samuel, H. W. Roesky, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 659–682; c) B. Prashanth, S. Singh, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6079–6087.
- [20] a) C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3948–3950; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4052–4054; b) S. Nagendran, S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Koley, H. Grubenmüller, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **2008**, *27*, 5459–5463; c) S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Stern, J. Henn, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1123–1126.
- [21] a) A. Brück, D. Gallego, W. Wang, E. Irran, M. Driess, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11478–11482; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11645–11649; b) D. Gallego, A. Brück, E. Irran, F. Meier, M. Kaupp, M. Driess, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15617–15626; c) B. Blom, D. Gallego, M. Driess, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 134–148.
- [22] a) K. W. Muir, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2663–2666; b) T. D. Tilley, *Organometallics* **1985**, *4*, 1452–1457; c) T. Nguyen, D. Scheschkewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10174–10175.
- [23] a) H. G. Woo, R. H. Heyn, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5698–5707; b) A. D. Sadow, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9462–9475; c) C. Kayser, D. Frank, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *667*, 149–153; d) M. Aghazadeh Meshgi, R. Zitz, M. Walewska, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2017**, *36*, 1365–1371.
- [24] J. Hlina, R. Zitz, H. Wagner, F. Stella, J. Baumgartner, C. Marschner, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *422*, 120–133.
- [25] S. Martens, S. Traut, O. Wunnicke, A. Torvisco, R. Fischer, M. Haas, A. Temmel, V. Christopoulos, H. Stueger, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4034–4038.
- [26] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3525–3528.
- [27] J. Baumgartner, R. Fischer, J. Fischer, A. Wallner, C. Marschner, *Organometallics* **2005**, *24*, 6450–6457.
- [28] a) W. Yang, H. Fu, J. Wang, M. Chen, Y. Ding, H. W. Roesky, A. Jana, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5058–5060; b) B. Blom, S. Enthaler, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6703–6713; c) M. El Ezzi, T.-G. Kocsor, F. D'Accriscio, D. Madec, S. Mallet-Ladeira, A. Castel, *Organometallics* **2015**, *34*, 571–576; d) J. A. Baus, F. M. Mück, H. Schneider, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 296–303.
- [29] a) C. Zybill, G. Müller, *Organometallics* **1988**, *7*, 1368–1372; b) T. A. Schmedake, M. Haaf, B. J. Paradise, A. J. Millevolte, D. R. Powell, R. West, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *636*, 17–25.
- [30] CCDC 1978002 (**2a**), 1978003 (**2b**), 1978004 (**3a**), 1978005 (**3b**), 1978006 (**3c**), 1978007 (**4a**), 1978008 (**4b**), and 1978009 (**4c**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

Manuskript erhalten: 23. Januar 2020

Akzeptierte Fassung online: 24. Februar 2020

Endgültige Fassung online: 20. März 2020