

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Synthese von Cyanidosilikaten für den Aufbau neuartiger Ionischer Flüssigkeiten

Bachelorarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science (B.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Simon Nier, geb. am 30.10.1993 in Neu Kaliß

Rostock, 25.07.2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2016 bis Juli 2016 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz
2. Gutachter: Dr. Jörg Harloff

ERKLÄRUNG

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 25.07.2016

.....
Simon Nier

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn **Prof. Dr. Axel Schulz** der durch seine abwechslungsreichen Vorlesungen das Interesse an der anorganischen Chemie geweckt hat. Weiterhin möchte ich ihm für die Bereitstellung des überaus interessanten Forschungsthemas, die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und das entgegengebrachte Vertrauen danken.

Darüber hinaus möchte ich meinem Betreuer und Zweitgutachter Herrn **Dr. Jörg Harloff** für seine hilfreichen Ratschläge, die umfassende Betreuung und die ständige Hilfsbereitschaft danken. Auch möchte ich mich bei ihm für die umfassende Hilfe bei der Erstellung der Bachelorarbeit und die entgegengebrachte Geduld bei der Einarbeitung in dieses Fachgebiet bedanken.

Weiterhin möchte ich mich ganz herzlich bei dem gesamten Arbeitskreis für die freundliche Aufnahme und stetige Unterstützung bedanken.

Dank gebührt ebenso der Analytischen Abteilung. Bei Frau Heike Borgwaldt und Herrn Dr. Dirk Michalik bedanke ich mich für das Vermessen der vielen NMR-Proben und bei Frau Angela Weihs für die IR-Messungen meiner Proben. Weiterhin danke ich auch Frau Isabel Schicht und Herrn Dr. Alexander Villinger für die durchgeführten Röntgenstrukturanalysen.

Mein persönlicher Dank gilt ganz besonders meinen Eltern und meinen Geschwistern die mir durch finanziellen Rückhalt das Studium ermöglicht haben und mich mit vielen aufbauenden Worten auch in schwierigen Zeiten unterstützt haben.

Vielen Dank!

Zusammenfassung

Ionische Flüssigkeiten sind für die heutige Forschung interessant da es immer nötiger wird herkömmliche organische Lösungsmittel gegen alternative Lösungsmittel auszutauschen. Pseudohalogenidborate und –phosphate wurden in den letzten Jahren intensiv erforscht und es wurden viele Ionische Flüssigkeiten auf deren Basis synthetisiert. Im Gegensatz dazu gibt es im Bereich der Cyanidosilikate kaum erfolgreiche Synthesen. Diese Arbeit präsentiert die Synthese und Charakterisierung von Cyanidosilikaten der Typen $[\text{SiF}_{6-n}(\text{CN})_n]^{2-}$ und $[\text{SiCl}_{6-n}(\text{CN})_n]^{2-}$. Durch Einkristallröntgenstrukturanalysen konnte eine grobe Charakterisierung von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiCl}_2(\text{CN})_4]$ vorgenommen werden. Es konnten ebenso Syntheserouten ausgeschlossen werden sowie mögliche Syntheserouten in Analogie zu Cyanidoboraten und –phosphaten postuliert werden. Auch ist es gelungen am $[\text{SiF}_6]^{2-}$ Pseudohalogenid-Halogenidaustausche durchzuführen.

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis (Alphabetisch)	VII
Vom SI-System abweichende Einheiten	VII
Abbildungsverzeichnis	VIII
Tabellenverzeichnis.....	VIII
1 Zielsetzung	1
2 Einleitung	2
2.1 Ionische Flüssigkeiten	2
2.2 Cyanidoborate.....	3
2.3 Cyanidophosphate	5
2.4 Pseudohalogen-Silizium-Verbindungen.....	7
2.4.1 Azide.....	8
2.4.2 Isothiocyanate und Thiocyanate	9
2.4.3 Isocyanate	10
2.4.4 Cyanide.....	11
3 Ergebnisse und Diskussion.....	13
3.1 Synthese von $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_6]$	13
3.2 Synthese von $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_{6-n}(\text{CN})_n]$	16
3.3 Synthese von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiCl}_{6-n}(\text{CN})_n]$	17
3.4 Synthese von $\text{K}_2[\text{SiF}_{6-n}(\text{CN})_n]$	21
3.5 Synthese von $\text{Si}(\text{CN})_4$	22
4 Zusammenfassung und Ausblick	23
5 Anhang	25
5.1 Arbeitstechnik.....	25
5.2 Analysenmethoden	26
5.3 Darstellung der Verbindungen	27
5.3.1 Darstellung von $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_6]$	27
5.3.2 Darstellung von $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_{6-n}(\text{CN})_n]$	29
5.3.3 Darstellung von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiCl}_{6-n}(\text{CN})_n]$	30
5.3.4 Darstellung von $\text{K}_2[\text{SiF}_{6-n}(\text{CN})_n]$	32
5.3.5 Darstellung von $\text{Si}(\text{CN})_4$	32
5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	33
6 Literaturverzeichnis.....	34

Abkürzungsverzeichnis (Alphabetisch)

Abb.	Abbildung	m	Multiplett
BDMIm	1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium	Me	Methyl
ber	berechnet	ⁿBu	n-Butyl
BMIm	1-Butyl-3-methylimidazolium	ⁿPr	n-Propyl
BMPip	1-Butyl-1-Methylpiperidinium	Ph	Phenyl
BMPy	1-Butyl-3-Methylpyridinium	Phen	Phenantrolin
BMPyrr	1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium	[PNP]N₃	[(Ph ₃ P) ₂ N]N ₃
Bpy	Bipyridin	s	Singulett
d	Dublett	se	Sextett
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	t	Triplett
EA	Elementaranalyse	Tab.	Tabelle
EMIm	1-Ethyl-3-methylimidazolium	theo.	Theoretisch
EtOH	Ethanol	TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
gef	gefunden	THF	Tetrahydrofuran
Hacac	Acetylaceton	TMSA	Trimethylsilylazid
HEIm	1-Methylimidazolium	TMSCl	Trimethylsilylchlorid
IL(s)	Ionic Liquid(s)	TMSCN	Trimethylsilylcyanid
ⁱPr	Isopropyl	TMSF	Trimethylsilylfluorid
IR	Infrarot	VdW	Van-derWaals
l	liquid		

Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	1 MHz = 10 ⁶ s ⁻¹
	Hz	Hertz	1 Hz = 1 s ⁻¹
Länge	Å	Ångström	1 Å = 10 ⁻¹⁰ m
	Lj	Lichtjahr	1 Lj = 9,461 · 10 ¹⁵ m
Leistung	mW	Milliwatt	1 mW = 10 ⁻³ kg · m ² · s ⁻³
Temperatur	°C	Grad Celsius	x °C = (x + 273.15) K
Volumen	ml	Milliliter	1 ml = 1 cm ³ = 10 ⁻⁶ m ³
Wellenzahl	cm ⁻¹	reziproke Zentimeter	1 cm ⁻¹ = 100 m ⁻¹
Zeit	h	Stunde	1 h = 3600 s
	min	Minute	1 min = 60 s
Druck	atm	Atmosphäre	1 atm = 101325 kg m ⁻¹ s ⁻²

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Imidazolium-, Pyridinium-, Ammonium-, Phosphoniumkation (v. l. n. r.); Chlorid-, Tetrachloroaluminat-, Tetrafluoridoborat-, Hexafluoridophosphat-, Perfluoroacetat-, Tetracyanidoboratanion (v. l. n. r.).....	2
Abb. 2 Wesentliche Cyanidoboratanionen und Addukte	3
Abb. 3 Darstellung von $[\text{B}(\text{CN})_3]\cdot\text{NCSiMe}_3$	4
Abb. 4 Darstellung von $[\text{B}(\text{CN})_3]^{2-}$, $\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$	4
Abb. 5 Polymerisation von $[\text{BX}_3\text{CN}]^-$	5
Abb. 6 Darstellung von $\text{P}(\text{CN})_3$ und $\text{P}(\text{CN})_5$	6
Abb. 7 Darstellung von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PCl}_{6-n}(\text{CN})_n]$	6
Abb. 8 Cyanid, Azid, Cyanat, Isocyanat, Isothiocyanat, Thiocyanat (v. l. n. r.).....	7
Abb. 9 Darstellung hexavalenter Azidosilikate.....	8
Abb. 10 Darstellung von $[\text{Si}(\text{N}_3)_4\text{L}_2]$	9
Abb. 11 Darstellung von $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$	9
Abb. 12 Darstellung von Isothiocyanaten, 5: $\text{R} = \text{Ph}$; 6 und 7: $\text{R} = {}^i\text{Pr}$; 8: $\text{R} = \text{Me}$	10
Abb. 13 Darstellung von Isocyanaten durch Seiler <i>et al.</i>	11
Abb. 14 Darstellung von Isocyanaten durch Filippou <i>et al.</i>	11
Abb. 15 Darstellung von $[{}^n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_6]$	13
Abb. 16 ^{19}F -NMR-Spektrum des gelben Feststoffs	15
Abb. 17 Darstellung von $[{}^n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_{6-n}(\text{CN})_n]$	16
Abb. 18 Darstellung von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiCl}_{6-n}(\text{CN})_n]$	17
Abb. 19 Darstellung über Silbercyanid und Tetraphenylphosphoniumcyanid	17
Abb. 20 Darstellung über Tetraphenylphosphoniumcyanid	18
Abb. 21 Struktur des $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiCl}_{6-n}(\text{CN})_n]$ ohne Fehlordnung	20
Abb. 22 Darstellung von $\text{K}_2[\text{SiF}_{6-n}(\text{CN})_n]$	21
Abb. 23 ^{19}F -NMR-Spektrum: nach 3 h (grün), nach 7 h (rot), nach 10 h (blau).....	21
Abb. 24 Darstellung von Tetracyanosilan.....	22

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Verschiedene Salze und deren Schmelzpunkte	3
Tabelle 2 Entdeckte Tetracyanidoborate	5
Tabelle 3 Verschiedene Cyanidophosphate ^[26]	7
Tabelle 4 Chemische Verschiebungen des Kations	15
Tabelle 5 ^{13}C -NMR-Signale des Phenylrings.....	18
Tabelle 6 Wahrscheinlichkeiten der Gruppen des Anions	19
Tabelle 7 Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.....	25
Tabelle 8 Daten zu der Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiCl}_2(\text{CN})_4]$	33

1 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten in Analogie zu den Tetracyanidoboraten und –phosphaten auf Cyanidosilikat basierende ILs synthetisiert werden. Dabei lag der erste Schwerpunkt auf der Synthese des $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ mittels SiCl_4 , Me_3SiCN und $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{CN}$. Zweiter Schwerpunkt der Arbeit lag auf der Synthese von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ oder anderen Cyanidosilikaten in Form von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ (mit $n = 1-5$). Zuerst sollte das Edukt $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_6]$ aus $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ und $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ hergestellt und anschließend mit Me_3SiCN im großen Überschuss umgesetzt werden. Um die entstanden Verbindungen zu charakterisieren sollten die Elementaranalyse, Schwingungsspektroskopie (Raman- und IR-Spektroskopie) und die NMR-Spektroskopie (speziell: ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si) verwendet werden.

2 Einleitung

2.1 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (ILs) werden allgemein als Flüssigkeiten definiert die ähnlich wie Salze nur aus Ionen bestehen, jedoch einen im Vergleich zu herkömmlichen Salzen geringen Schmelzpunkt von unter 100°C besitzen.^[1] 1914 beschrieb Paul Walden mit Ethylammoniumnitrat die erste IL in einer Publikation.^[2] Bis zum Ende der 1970er Jahre wurden ILs größtenteils für die Elektrochemie (speziell: Elektrolyt-Lösungen in Batterien) verwendet. Erst ab den 1980er Jahren befassten sich die Arbeitsgruppen um Seddon und Hussey mit dem Anwendungsgebiet von Chloraluminat-Schmelzen als Lösungsmittel in der Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen.^[3] Als Friedel-Crafts Katalysatoren wurden ILs Mitte der 80er Jahre zum ersten Mal in einer Publikation erwähnt.^[4] Gemein haben die bisherigen synthetisierten ILs, dass sie eine geringe Hydrolysestabilität aufweisen und dementsprechend nur unter Ausschluss von Wasser verwendet werden können. 1992 wurde in einer Publikation von Wilkes und Zaworotko die Synthese von ILs mit deutlich erhöhter Hydrolysestabilität bekannt gegeben.^[5] Durch diese Publikation wurde ein Meilenstein in der modernen Erforschung von ILs gesetzt. Heutzutage gibt es vier am häufigsten verwendete Arten von Kationen, die mit verschiedenen Anionen kombiniert werden (Abb. 1).

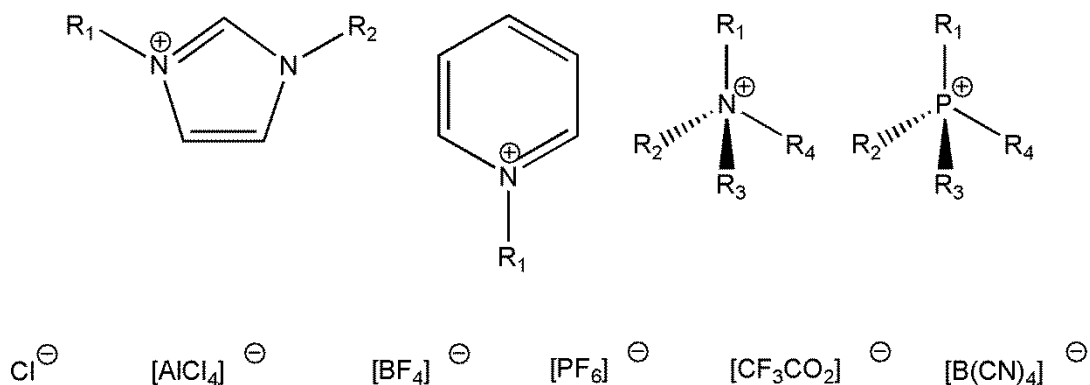


Abb. 1 Imidazolium-, Pyridinium-, Ammonium-, Phosphoniumkation (v. l. n. r.); Chlorid-, Tetrachloroaluminat-, Tetrafluoridoborat-, Hexafluoridophosphat-, Perfluoroacetat-, Tetracyanidoboratanion (v. l. n. r.)

Die Eigenschaften der ILs unterscheiden sich von denen der herkömmlichen organischen Lösungsmittel dahingehend, dass sie einen niedrigeren Dampfdruck und auch eine geringere

Brennbarkeit besitzen. Selbst unter Vakuum verflüchtigen sich die ILs nicht, was die Handhabung erleichtert. Weiterhin sind sie für viele verschiedene organische und anorganische Stoffe gute Lösemittel und es ergibt sich somit die Möglichkeit frühere Mehrphasenreaktionen innerhalb einer Phase durchzuführen. Durch die Variation der Reste am Kat- und Anion kann zudem die Polarität des Lösemittels nahezu beliebig verändert werden.^[6,7] Weiterhin besitzen ILs eine gute elektrische Leitfähigkeit was sie als Elektrolytlösungen interessant macht. Die Verringerung des Schmelzpunktes hat verschiedene Gründe. Zum einen führen asymmetrische Ionen zu einer Erniedrigung des Schmelzpunktes, wohin gegen sehr symmetrische Moleküle zu höheren Schmelzpunkten führen.^[8] Zum anderen ist die Substitution der Reste von entscheidender Bedeutung für den Schmelzpunkt. Durch Verhinderung der Ausbildung von intermolekularen Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen (VdW-Wechselwirkungen), sinken die Schmelzpunkte der Salze ab, wobei letztgenannter Effekt einen geringeren Beitrag dazu leistet. Werden die VdW-Wechselwirkungen durch lange Alkylketten am Kation verstärkt ($R = (CH_2)_nCH_3$, $n > 6$), so hat dies eine erhöhte Viskosität zur Folge.^[9] Unter dem Gesichtspunkt, dass durch Variation der Ionen die Eigenschaften stark verändert werden können, werden ILs auch oftmals als „Designer solvents“ bezeichnet.^[10,11]

Tabelle 1 Verschiedene Salze und deren Schmelzpunkte

Salz	Schmelzpunkt [°C]	Quelle
MgO	2642	[12]
NaCl	800	[12]
KBr	742	[12]
[EMIm]NO ₃	38	[5]
[EMIm]BF ₄	15	[5]

2.2 Cyanidoborate

Die Cyanidoborate teilen sich in vier wesentliche Verbindungen auf, die im Folgenden erläutert werden (Abb.2).

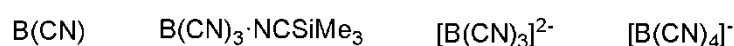


Abb. 2 Wesentliche Cyanidoboratanionen und Addukte

1997 wurden Bor-Atome durch einen Laser abgetragen und anschließend zusammen mit HCN bei 267-268 K in Argon eingeleitet. Dabei wurden die linearen Moleküle BNC, CBN und erstmalig auch B(CN) hergestellt.^[13] B(CN)₃ wurde im Jahr 2000 erfolgreich und reproduzierbar als Lewis-Säure-Base Komplex in Form von B(CN)₃·NCSiMe₃ synthetisiert (Abb. 3). Dabei wurden B(SMe₃) und TMSiCN bei Raumtemperatur in Toluol gelöst und anschließend 18 h auf 60°C erhitzt.^[14]

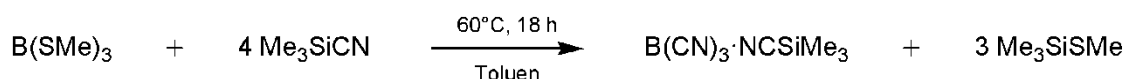


Abb. 3 Darstellung von [B(CN)₃]·NCSiMe₃

Mehrere Synthesewege, um [B(CN)₃]²⁻ herzustellen, wurden 2011 durch Bernhardt *et al.* veröffentlicht. Auf einem Weg wurde ein Salz des Tetracyanidoborats mit Natrium, Kalium oder Lithium in trockenem, flüssigem Ammoniak vermischt und bei -40°C gerührt (Abb. 4, Gl. 1). Eine Rotfärbung der Reaktionslösung und Ausfallen eines gelben Niederschlags markiert den Endpunkt der Reaktion. Die Synthese von Li₂[B(CN)₃] läuft mit Li[B(CN)₄] und n-BuLi in THF ab. Dabei werden die Reaktanten 16 h bei Raumtemperatur miteinander verrührt.^[15]

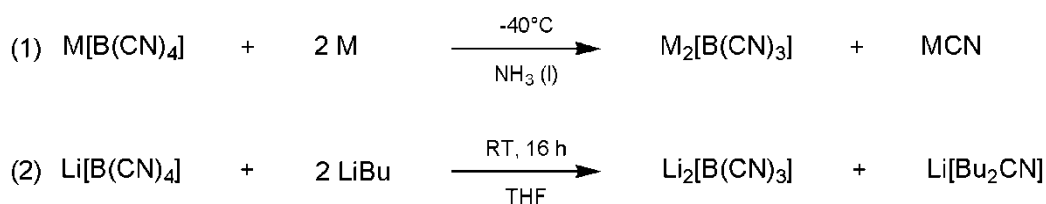


Abb. 4 Darstellung von [B(CN)₃]²⁻, M = K, Na, Li

Seit der Synthese und vollständigen Charakterisierung des [B(CN)₄]⁻ durch Willner *et al.* im Jahr 2000 liegt der Fokus der Cyanidoborat-Chemie auf der Synthese von Salzen und ILs, bestehend aus dem oben genannten Anion und sterisch anspruchsvollen Kationen oder Metallionen. Es wurden Versuche gestartet, mit Tetrahalogenidoborat-Anionen unter Phasen-Transfer-Bedingungen einen Austausch der Halogenide mit Cyanid zu vollziehen. Dabei ist

jedoch darauf zu achten, dass in einer weiterführenden Reaktion Bortrihalogenide mit Trihalogenmonocyanidoborat-Anionen zu polymeren Substanzen verbunden werden und diese dann mit Cyaniden weiter polymerisieren können (Abb. 5).^[16]

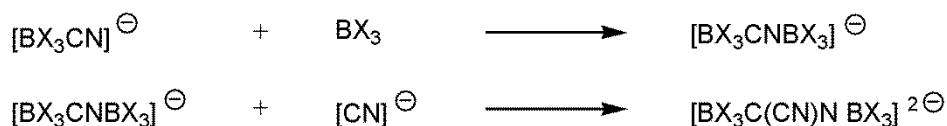


Abb. 5 Polymerisation von $[\text{BX}_3\text{CN}]^\ominus$

Um diese Konkurrenzreaktionen zu vermeiden wurden Phasen-Transfer-Bedingungen geschaffen. Als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet in dem sich KCN nicht, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ jedoch sehr gut löst. Darauf wurde das sich gut in Toluol lösende BBr_3 kondensiert und bei 130-140°C eine Woche vermischt. Als Produkt wurde eine dunkle flüssige Phase bestehend aus Toluol und $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$ erhalten. In den darauffolgenden Jahren wurden zahlreiche Kationen verwendet um Salze oder ILs herzustellen.

Tabelle 2 Entdeckte Tetracyanidoborate

Kation	Jahr	Quelle
$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Cs}^+, \text{Cu}^+, \text{NH}_4^+,$ $[\text{Et}_4\text{N}]^+, [\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$	2003	[17]
$\text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$	2006	[18]
Co^{2+}	2009	[19]
$[\text{Ph}_4\text{P}]^+, [{}^n\text{Bu}_4\text{P}]^+$	2010	[20]

2.3 Cyanidophosphate

Die ersten Phosphorcyanide wurden schon 1863 durch H. Hübner synthetisiert. Dieser erlangte aus PCl_5 und AgCN das $\text{P}(\text{CN})_3$ (Abb. 6, Gl. 1). 1930 wurden seine Versuche durch Schüppen und Gall weitergeführt um $\text{P}(\text{CN})_5$ herzustellen (Abb. 6, Gl. 2).^[21]

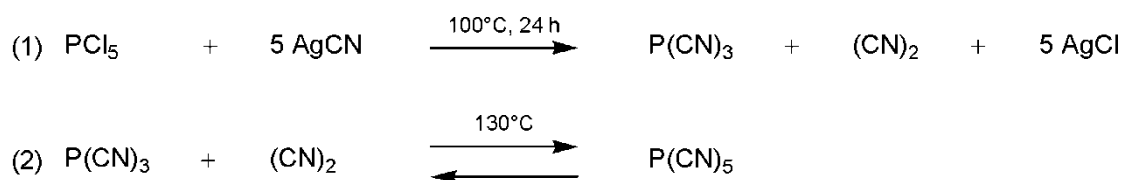


Abb. 6 Darstellung von P(CN)_3 und P(CN)_5

In den darauffolgenden Jahren konnten mehrere Anionen des Typs $[\text{PCl}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ dargestellt werden wie das 1967 isolierte $[\text{PCl}_4(\text{CN})_2]^-$ (Abb. 7, Gl. 1).^[22] 1982 wurde die Synthese von Cyanidophosphaten des Typs $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PCl}_{6-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 1 - 3$ veröffentlicht. Auf drei Synthesewegen wurde $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PCl}_6]$ mit AgCN in CH_2Cl_2 bei verschiedenen Stöchiometrien unterschiedlich lang bei Raumtemperatur gerührt (Abb. 7, Gl. 2 – 4). Je nach Stöchiometrie und Durchmischungsdauer konnten bis zu 3 Cl-Atome durch Cyanogruppen ausgetauscht werden. Eine andere Möglichkeit 3 Cl-Atome auszutauschen bietet die Reaktion von P(CN)_3 mit $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ in CH_2Cl_2 und anschließender Einkondensation von Cl_2 (Abb. 7, Gl. 5).^[23]

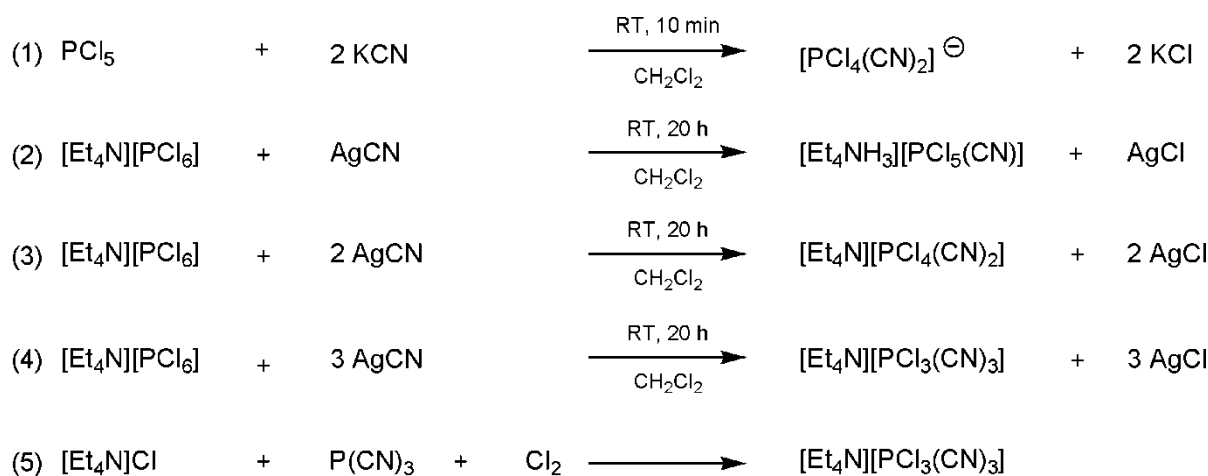


Abb. 7 Darstellung von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PCl}_{6-n}(\text{CN})_n]$

Ebenso konnten in den 1980er Jahren dieselben Wissenschaftler mehrere verschiedene Cyanidophosphate der Typen $[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ und $[\text{PF}_{6-(n+m)}\text{Cl}_m(\text{CN})_n]^-$ herstellen.^[24] In einem 2010 von einer japanischen Forschungsgruppe eingereichten Patent wurden $[\text{BMIm}][\text{PCl}_3(\text{CN})_3]$, $[\text{BDMIm}][\text{PCl}_3(\text{CN})_3]$, $[\text{BMIm}][\text{PF}_3(\text{CN})_3]$ und $[\text{EMIm}][\text{PF}_3(\text{CN})_3]$ beschrieben.^[25] Mehrere Cyanidophosphate mit unterschiedlichen Kationen konnten in einer

2015 von K. Sievert eingereichten Dissertation beschrieben und vollständig charakterisiert werden (Tab. 3).^[26]

Tabelle 3 Verschiedene Cyanidophosphate^[26]

Kation	Anion
[ⁿ Bu ₄ N] ⁺ , [ⁿ Bu ₄ P] ⁺ , [ⁿ Pr ₃ NH] ⁺ , [Ph ₃ C] ⁺ , [HEIm] ⁺ , [BmIm] ⁺ , [EMIm] ⁺ , [BMPip] ⁺ , [BMPy] ⁺ , [BMPyrr] ⁺ , [NH ₄] ⁺ , [H ₅ O ₂] ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Ag ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Fe ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ³⁺	[cis-PF ₂ (CN) ₄] ⁻
Li ⁺ , K ⁺	[trans-PF ₄ (CN) ₂] ⁻
Li ⁺	[cis-PF ₄ (CN) ₂] ⁻
Li ⁺ , K ⁺ , Ag ⁺	[mer-PF ₃ (CN) ₃] ⁻
[ⁿ Bu ₄ N] ⁺ , [ⁿ Pr ₃ NH] ⁺ , [EMIm] ⁺ , Li ⁺ , K ⁺	[PF ₅ (CN)] ⁻
[ⁿ Bu ₄ N] ⁺ , [ⁿ Pr ₃ NH] ⁺ , [EMIm] ⁺	[PF ₄ (CN) ₂] ⁻
[ⁿ Bu ₄ N] ⁺ , [ⁿ Pr ₃ NH] ⁺ , [EMIm] ⁺	[PF ₃ (CN) ₃] ⁻

2.4 Pseudohalogen-Silizium-Verbindungen

1925 wurde der Begriff Pseudohalogene durch Birckenbach und Kellermann geprägt. Sie verstanden darunter 2 oder 3 atomige Moleküle die sich ähnlich den Halogenen verhalten (Abb. 8).^[27] Nachfolgend wurden von Birckenbach *et al.* mehrere Artikel veröffentlicht, in denen die Pseudohalogene weiter untersucht wurden.^[28,29,30]



Abb. 8 Cyanid, Azid, Cyanat, Isocyanat, Isothiocyanat, Thiocyanat (v. l. n. r.)

Die Pseudohalogene (Y) sind den Halogenen (X) insofern ähnlich, da die Pseudohalogenid-Ionen, wie die Halogenid-Ionen, einfach negativ geladen sind und mit Ag⁺ oder anderen Metall-Ionen (z.B. Cu⁺) schwerlösliche Salze bilden. Weiterhin existieren Pseudohalogenwasserstoffsäuren des Typs H-Y und es werden Dimere des Typs Y-Y, wie zum Beispiel Dicyan (NC-CN) oder auch Interpseudohalogenverbindungen wie NC-N₃ gebildet. Ebenso existieren Dimere, die aus Halogenen und Pseudohalogenen bestehen (Cl-CN), und einwertige Radikale bilden können.^[31]

2.4.1 Azide

In einer 1980 erschienenen Publikation wurde erstmals mit $[\text{SiF}_4(\text{N}_3)]^-$, das durch Umsetzung von SiF_4 mit einem Azid erhalten wurde, von einem Azidosilikat berichtet.^[32] 19 Jahre später wurde $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{F})\text{N}_3]^-$ im Übergangszustand einer Azidierungsreaktion eines Alkylhalogeniden gebildet. In dem TBAF mit TMSA umgesetzt wird, entsteht das Azidosilikat *in situ* und kann seine Azidgruppe somit auf das Alkylhalogenid übertragen (Abb. 9, Gl. 1).^[33] Die Synthese des ersten hexavalenten Azidosilikats wurde 2002 von Filippou *et al.* veröffentlicht. Es wurde bei 0°C $[\text{PNP}]\text{N}_3$ zu SiCl_4 in CH_3CN hinzugegeben, wobei das Azid im Überschuss vorlag. Nach wiederholter Umkristallisation konnte das $[\text{PNP}]_2[\text{Si}(\text{N}_3)_6]$ isoliert werden (Abb. 9, Gl. 2).^[34] In einem 2003 veröffentlichten Patent wurde zusätzlich zu diesem Reaktionsprodukt eine Reaktion von SiCl_4 mit NaN_3 in einem organischen Lösungsmittel (z.B. Benzen) zu Tetraazidosilan aufgeführt (Abb. 9, Gl. 3).^[35]

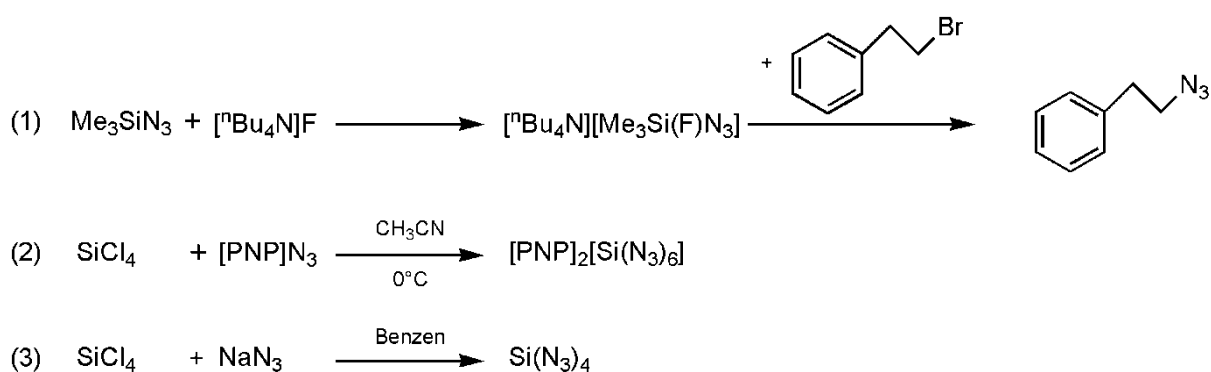


Abb. 9 Darstellung hexavalenter Azidosilikate

Weiterhin wurde in einem 2010 veröffentlichten Artikel ein Syntheseweg bekanntgegeben mit dem die Herstellung eines $[\text{Si}(\text{N}_3)_4\text{L}_2]$ möglich ist (Abb. 10, Gl. 1 und 2). Dabei wurden zwei Lewis-Basen zur Stabilisierung eingesetzt. Mit dem zweizähligen Bipyridin (bpy) konnte eine ausreichende Stabilität erreicht werden. Ebenso geeignet dafür ist das zweizählige Phenanthrolin (Phen).^[36]

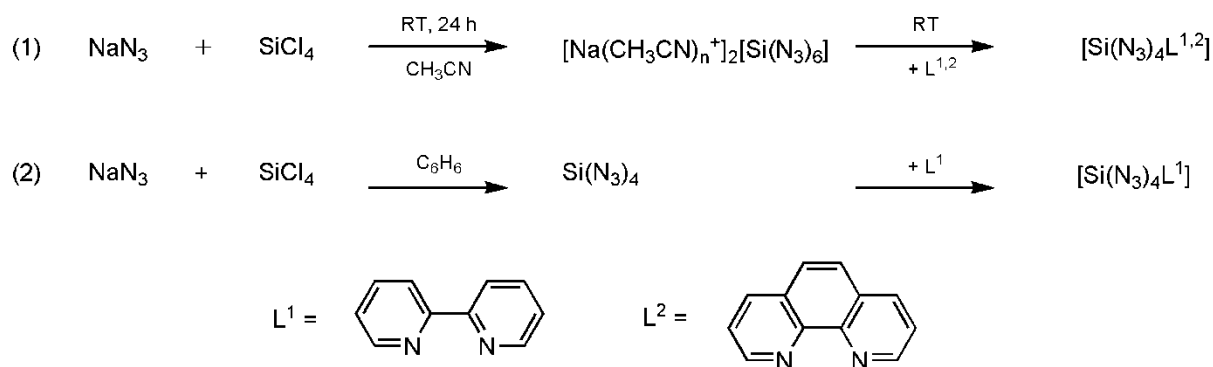


Abb. 10 Darstellung von $[\text{Si}(\text{N}_3)_4 \text{L}_2]$

2.4.2 Isothiocyanate und Thiocyanate

Auf die gleich Weise wie zuvor das $[\text{SiF}_4(\text{N}_3)]^-$ dargestellt wurde, kann auch Thiocyanat eingesetzt werden.^[32] 1986 konnte $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ von Heininger synthetisiert und charakterisiert werden. Erhalten wurde das Anion bei der Umsetzung von $\text{Si}(\text{NCS})_4$ mit $[\text{Et}_4\text{N}][\text{NCS}]$, wobei es auch gelungen ist, die gleiche Reaktion mit $[\text{Me}_4\text{N}][\text{NCS}]$ und $[\text{DABCO} \cdot 2 \text{Me}][\text{NCS}]_2$ durchzuführen (Abb. 11, Gl. 1 - 3).^[37]

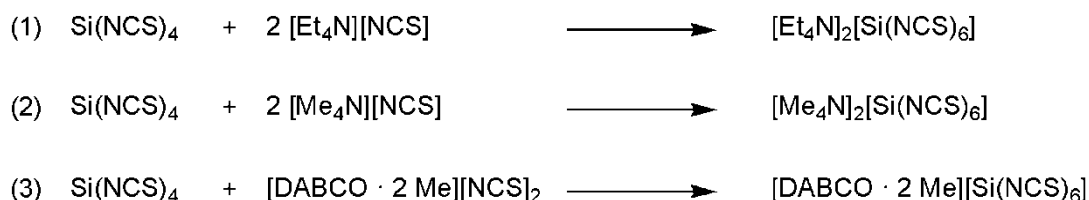


Abb. 11 Darstellung von $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$

17 Jahre später berichteten Seiler *et al.* von einer Methode ein Isothiocyanatosilikat mit zwei Isothiocyanat-Gruppen zu synthetisieren. Dabei wurde $\text{Si}(\text{NCS})_4$ in THF gelöst, bei 20°C unter Rühren mit dem zweizähligen Acetylaceton (Hacac als Ligand) versetzt und bei konstanter Temperatur für 1 h weiter gerührt. Nach der Aufarbeitung konnte $\text{Si}(\text{NCS})_2 \text{Hacac}_2$ erhalten werden (Abb. 12, Gl. 1). Ebenfalls wurden in dem Artikel zwei Wege beschrieben hexavalente Isothiocyanatosilikate herzustellen. Zum einen wurde das oben schon beschriebene $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Si}(\text{NCS})_6]$ dargestellt und zum anderen konnte das Anion mit $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]^+$ als Kation isoliert werden (Abb. 12, Gl. 2).^[38] 2005 wurden von Seiler *et al.* neben mehreren hexavalenten Isocyanaten auch einige Isothiocyanate hergestellt und charakterisiert.^[39]

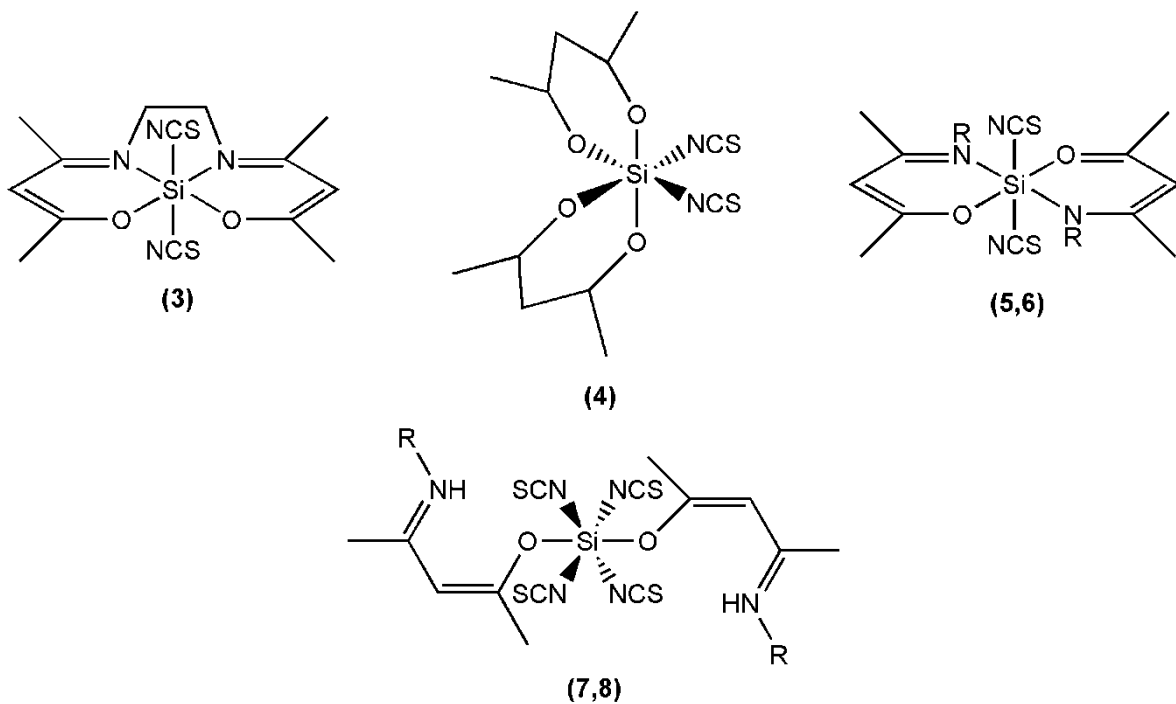
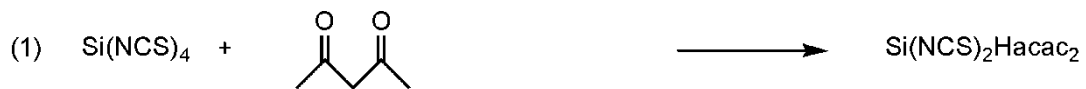


Abb. 12 Darstellung von Isothiocyanaten, **5**: R = Ph; **6** und **7**: R = ⁱPr; **8**: R = Me

2.4.3 Isocyanate

Wie bereits erwähnt konnten 2005 neben den Isothiocyanaten auch mehrere Isocyanate synthetisiert werden (Abb. 13). Die experimentellen Daten dazu können aus der Literatur entnommen werden.^[39]

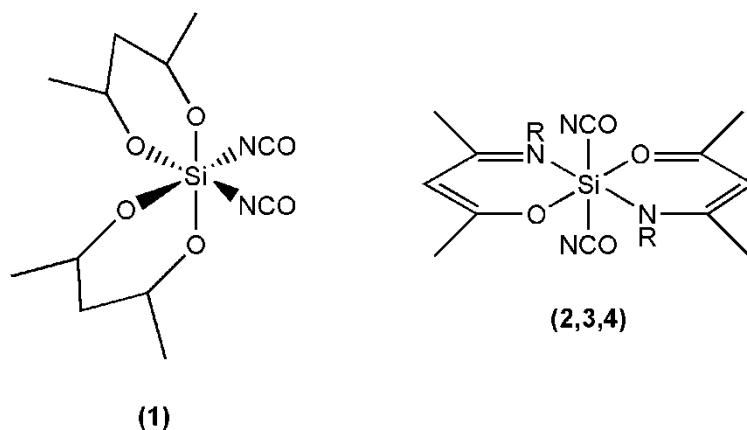


Abb. 13 Darstellung von Isocyanaten durch Seiler *et al.*

Analog zu den Aziden die von Filippou *et al.* isoliert werden konnten, wurden im selben Jahr Isocyanate derselben Art hergestellt. Mittels $\text{Si}(\text{NCO})_4$ und einer Lewis-Base (L) konnte das $[\text{Si}(\text{NCO})_4\text{L}]$ synthetisiert und charakterisiert werden. Als Lewis-Basen wurden, wie auch schon bei den Aziden, Bipyridin (L^1) und Phenanthrolin (L^2) verwendet (Abb. 15, Gl. 1). Darüber hinaus ist die Reaktion des $[\text{Si}(\text{NCO})_4\text{L}^1]$ mit $[\text{PNP}][\text{NCO}]$ unter Abspaltung der Lewis-Base und Angliederung von 2 NCO^- Gruppen an das Silizium durchgeführt worden (Abb. 14, Gl. 2).^[40]

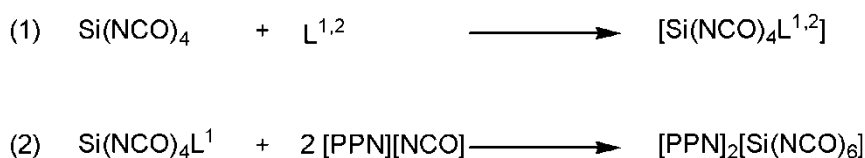


Abb. 14 Darstellung von Isocyanaten durch Filippou *et al.*

2.4.4 Cyanide

Das erste Monocyanidosilikat, welches entdeckt wurde, konnte 1986 in einem Kohlenstoffstern 390-490 Lj von der Erde entfernt ausgemacht werden.^[41] Zwei Jahre später wurde ein Artikel über theoretische Betrachtungen dieses Moleküls veröffentlicht^[42] und erst 1998 gelang es das SiCN in einer Argon Matrix herzustellen und über IR Messungen zu untersuchen.^[43] $\text{Si}(\text{CN})_2$ konnte bisher nur in Experimenten in der Gasphase nachgewiesen werden^[44] und war weiterführend nur Bestandteil theoretischer Betrachtungen.^[45] In der Gasphasen Reaktion konnten mehrere Isomere des SiC_2N_2 hergestellt werden. Dabei bestand

die Gasphase aus Argon, Dicyan und Silizium-Atomen, die von einem 1380°C heißen Draht aus Silizium in die Gasphase gebracht wurden. $\text{Si}(\text{CN})_4$ war bisher Bestandteil theoretischer Betrachtungen ^[46] und wurde 2006 in einem Patent als Promotor bei der Synthese von Trialkoxysilanen aufgeführt.^[47] Bekannt ist außerdem seit dem Jahr 1980 das Molekül $[\text{SiF}_4\text{CN}]^-$. Dieses wurde, wie auch schon die Azide und Thiocyanate die ebenfalls in dem Artikel beschrieben sind, durch Reaktion von SiF_4 mit einem Cyanid gewonnen.^[32]

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_6]$

Das zugrunde liegende Prinzip der Reaktion ist eine Salzmetathese. Dabei tauschen zwei Salze meist in einer wässrigen Lösung ihre Kationen und Anionen miteinander aus. Die Triebkraft einer Umsalzung ist die Bildung eines stabileren Salzes, das im jeweiligen Lösungsmittel schwerlöslicher ist als das ursprüngliche Salz.

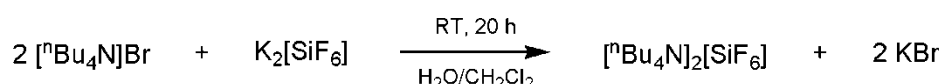


Abb. 15 Darstellung von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_6]$

Die Synthese des $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_6]$ ist der Herstellung von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ nachempfunden und wird ähnlich durchgeführt.^[48] Die Triebkraft der Reaktion ist, wie in der Ursprungsreaktion auch, die Bildung des in Wasser und Dichlormethan schwerlöslichen Salzes KBr. Aufgrund der im Vergleich zu $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_6]$ größeren Löslichkeit von KBr in den Lösungsmitteln fand die Reaktion nicht statt. Wird ein, nach dem HSAB-Konzept^[49], stabileres Salz gebildet, wäre es möglich, den Austausch der Ionen durchführbar zu machen. Ein Beispiel ist die Bildung von AgBr bei der Reaktion von $\text{Ag}_2[\text{SiF}_6]$ mit $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ oder AgCl mit $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$.

2 Äquivalente $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}/\text{Cl}$ werden mit einem Äquivalent $\text{Ag}_2[\text{SiF}_6]$ in einer Mischung aus entionisiertem Wasser und Dichlormethan in einen Erlenmeyerkolben gegeben. Anschließend wird das Gemisch bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich AgBr/Cl abscheidet und $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_6]$ in der organischen Phase verbleibt. Nach 23 h wird das durchgerührte Reaktionsgemisch in einen Schütteltrichter gegeben und die organische Phase von der wässrigen getrennt. Die Produktphase wird 3-mal mit entionisiertem Wasser und die wässrige Phase 3-mal mit Dichlormethan gewaschen. Um überschüssiges Wasser aus der organischen Phase zu entfernen wird anschließend 1 h mit Na_2SO_4 vorgetrocknet. Nach der Filtration der mit Trockenmittel versetzten Produkt Phase wird am Rotationsdampfer das Lösungsmittel abdestilliert. Da Dichlormethan bei 1 atm einen Siedepunkt von 40°C besitzt, wird das Wasserbad auf ungefähr 40°C erhitzt. Aufgrund dieses geringen Siedepunktes ist es für den größten Anteil des Lösungsmittels nicht nötig, unter Vakuum zu destillieren. Nachdem das Lösungsmittel abdestilliert wurde, fällt ein Feststoff aus. Um das restliche Dichlormethan von dem Feststoff abzutrennen, wird dieser in einen ausgeheizten Schlenk Kolben gefüllt und

anschließend 6 h unter Vakuum getrocknet. Aufgrund Zeitmangels konnte diese Synthese jedoch nicht durchgeführt werden.

Ein anderer Reaktionsweg läuft über einen Ionenaustauscher (Amberlyst® 15(H)). Eine Säule wird zu $\frac{2}{3}$ mit dem Ionenaustauscher befüllt und mit Wasser mehrfach gespült. Das zuvor in Wasser gelöste [ⁿBu₄N]Br wird langsam durch die Säule gespült. Während dieser Prozedur verdrängen [ⁿBu₄N]⁺ Ionen die Protonen von dem Amberlyst, was sich durch eine pH-Wert Veränderung im Wasser bemerkbar macht. Nachdem sämtliche Lösung auf die Säule gegeben wurde, wird mit Wasser nachgespült bis der pH-Wert des Eluates, der mittels Lackmus Teststreifen getestet wird, etwa 6 beträgt. Anschließend wird eine wässrige Lösung von K₂[SiF₆] hinzugegeben und langsam hindurch gespült. Nachdem die komplette Lösung durch die Säule geleitet worden ist, wird mit Wasser nachgespült bis das Eluat wieder einen pH-Wert von 6 besitzt. Sobald K₂[SiF₆] hinzugegeben wurde, wird das Eluat in einem Kolben aufgefangen. Die aufgefangene Lösung wird anschließend am Rotationsverdampfer eingengt bis ein weiß-gelbliches Pulver ausfällt. Dieses wird in Ethanol aufgenommen, heiß filtriert und mit 10 mL heißem Ethanol gewaschen. Nach dem abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein gelber Feststoff zurück.

Die folgenden NMR-Spektren beziehen sich auf die nicht erfolgreich durchgeführte Reaktion die nach Abb. 16 durchgeführt wurde und den erfolgreichen Versuch über den Ionenaustauscher die Metathese durchzuführen. Die aufgenommenen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren dienen hierbei lediglich der Feststellung, ob sich das Kation in der Probe befindet. Den Proben für die NMR-Spektroskopie wurde deuteriertes Acetonitril als Lösungsmittel hinzugefügt. Das CD₃CN besitzt im ¹H-NMR-Spektrum ein Quintett bei 1.94 ppm und eine Kopplungskonstante von 20.7 Hz. Im ¹³C-NMR-Spektrum führt das deuterierte Lösungsmittel zu zwei Signalen. Hochfeld verschoben befindet sich bei 1.4 ppm ein Septett und Tieffeld verschoben bei 118.7 ppm ein Singulett. Die angefertigten ¹³C-NMR-Spektren wurden auf das Tieffeld verschobene Signal kalibriert. In Tabelle 4 befinden sich die chemischen Verschiebungen der jeweiligen Atome und in der Klammer dahinter die Aufspaltung der Signale. Weiterhin eignen sich ¹⁹F- und ²⁹Si-NMR-Spektren zur Feststellung des Vorhandenseins des Anions. Durch Messung der Reinsubstanz K₂[SiF₆] konnte im ¹⁹F-NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von -129.5 ppm ermittelt werden. Ein ¹⁹F-Spektrum, welches von dem gelben Feststoff, der aus dem Ionenaustauscher erhalten wurde, angefertigt wurde, zeigt ein Signal bei -138.3 ppm und zwei weitere im Bereich von -

151.0 ppm. Dementsprechend ist ein Ionenaustausch über Amberlyst® 15(H) erfolgreich abgelaufen.

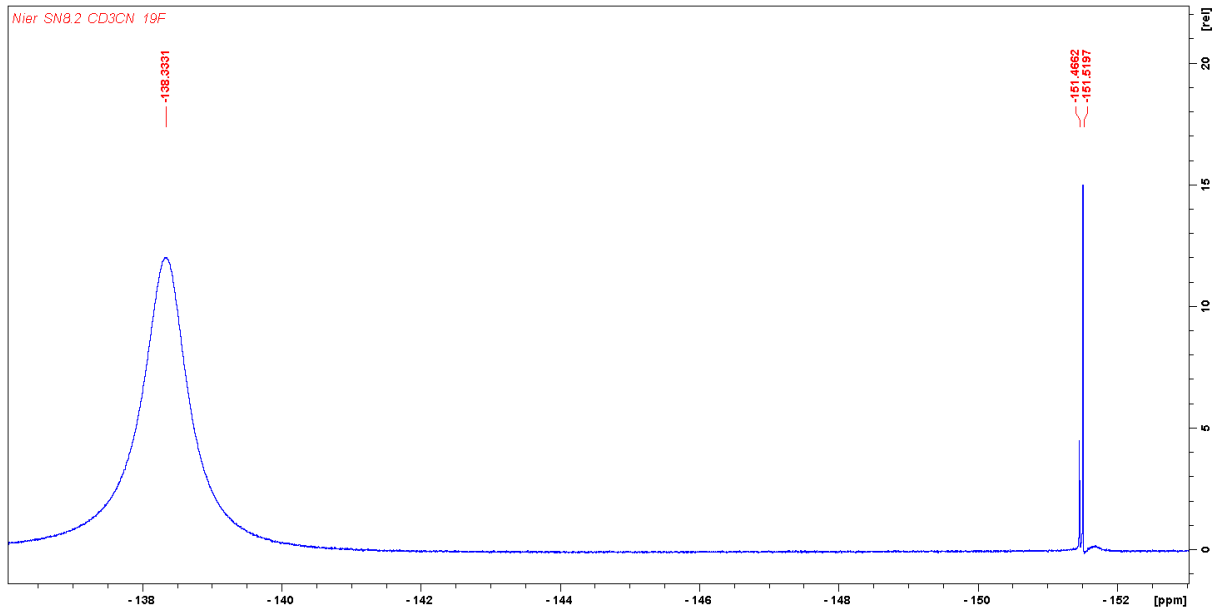
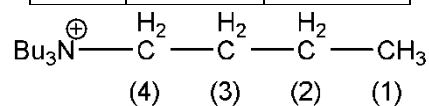


Abb. 16 ¹⁹F-NMR-Spektrum des gelben Feststoffs

Ein ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigt ein sehr breites Signal, dessen Maximum zwischen -106.7 ppm und -109.8 ppm liegt, welches vom Borosilikatglas hervorgerufen wird. Die Si-Spezies in Zn[SiF₆] ruft ein Signal bei -185.3 ppm hervor. Bei 187.7 ppm tritt das Signal, welches zu der Spezies in [NH₄]₂[SiF₆] gehört auf. Demnach liegt die Vermutung nahe dass das Signal der Si-Spezies in [nBu₄N]₂[SiF₆] in einem ähnlichen Bereich auftritt. Aufgrund einer zu geringen Konzentration konnte dieses Signal jedoch nicht detektiert werden.

Tabelle 4 Chemische Verschiebungen des Kations

Atom	¹ H [ppm]	¹³ C [ppm]
C ₁	0.88 (t)	14.3 (s)
C ₂	1.29 (se)	20.7 (s)
C ₃	1.58 (m)	24.9 (s)
C ₄	3.20 (m)	59.8 (t)



3.2 Synthese von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_{6-n}(\text{CN})_n]$

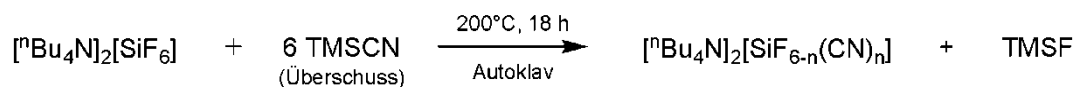


Abb. 17 Darstellung von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_{6-n}(\text{CN})_n]$

Auf der Grundlage, dass die Reaktion zu $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_6]$ erfolgreich war, kann $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ wie folgt synthetisiert werden. Der Reaktionsweg wird analog zu der Synthese von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ aus der Dissertation von K. Sievert durchgeführt.^[26] 1 Moläquivalent $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_6]$ wird unter Luftausschluss zusammen mit 10 Moläquivalenten TMSCN in einen Autoklaven gefüllt. Dabei ist darauf zu achten, dass der Autoklav nicht komplett befüllt wird, da sich das Reaktionsgemisch beim Erhitzen ausdehnt. Anschließend wird der Reaktionsbehälter in einen Muffelofen gestellt der in einer Anlaufphase von 30 min auf 200°C heizt und 18 h diese Temperatur hält. Nachdem der Autoklav abgekühlt ist, wird der Inhalt in ein Becherglas gefüllt, welches eine Mischung von 50 mL Wasser und 20 mL 30%iger H_2O_2 -Lösung beinhaltet. Diese Lösung wird anschließend 2 h auf 80°C erhitzt um das überschüssige TMSCN zu vernichten. Die Suspension wird, nachdem sie abgekühlt ist, filtriert, mehrfach mit CH_2Cl_2 gewaschen und anschließend mittels Schütteltrichter 3-mal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wird mit Na_2SO_4 1 h getrocknet und nachfolgend am Rotationsverdampfer eingengt. Bei -40°C wird das Rohprodukt aus EtOH umkristallisiert.

Eine andere Möglichkeit $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ zu synthetisieren wird nachfolgend erläutert. Bei dieser Reaktion werden die Edukte aus Abb. 17 in einen Schlenk Kolben gefüllt und 5 h auf 145°C erhitzt. Nachdem die Lösung abgekühlt ist werden das verbleibende TMSCN und das entstandene TMSF unter Vakuum abdestilliert. Anschließend wird bei -40°C aus CH_3CN umkristallisiert. Eine Hydrolyse des Ansatzes in einer Mischung aus entionisiertem Wasser und 30%iger H_2O_2 wird nicht durchgeführt da die Vermutung nahe liegt dass das Produkt hydrolyseempfindlich ist. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ergeben, dass sich das Kation in dem erhaltenen schwarzbraunen Rohprodukt befindet. Nachdem sich die Reaktionslösung abgekühlt hat wurde zudem ein ^{19}F -Spektrum aufgenommen welches keine Signale enthält. Aufgrund der analytischen Ergebnisse ist anzunehmen dass kein Halogenid-Pseudohalogenid Austausch stattgefunden hat.

3.3 Synthese von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiCl}_{6-n}(\text{CN})_n]$

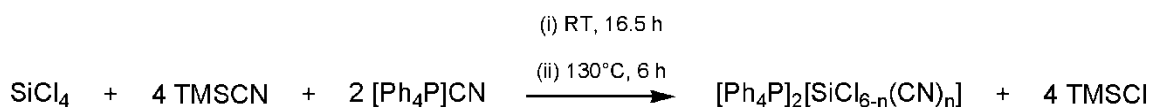


Abb. 18 Darstellung von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiCl}_{6-n}(\text{CN})_n]$

Die Synthese von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiCl}_{6-n}(\text{CN})_n]$ beruht auf dem Austausch von Chlorid-Ionen des Tetrachlorsilans mit Cyanid-Ionen des TMSCN und des $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{CN}$. Dabei entsteht das leichtflüchtige Nebenprodukt TMSCl. Die Synthese wird wasserfrei und unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. TMSCN das im Überschuss vorliegt, SiCl_4 und $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{CN}$ werden in einen Kolben gegeben und 16.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 6 h auf 130°C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird verbleibendes TMSCN und SiCl_4 zusammen mit dem entstandenen TMSCl abdestilliert. Der zurückbleibende Feststoff wird in getrocknetem CH_3CN aufgenommen und über eine G4-Fritte heiß filtriert. Anschließend wird das Filtrat zur Hälfte eingeengt und bei -40°C gekühlt.

Das ^{29}Si -NMR Spektrum hat hierbei ergeben, dass ein Austausch stattgefunden hat und Signale von TMSCl bei 31.9 ppm neben Verunreinigungen bei 7.4 ppm auftreten. Weiterhin konnte bei -11 ppm ein weiteres Signal ausgemacht werden, welches durch TMSCN hervorgerufen wird. Da eine Kristallbildung ausblieb, konnte eine weitere Charakterisierung nicht vorgenommen werden.

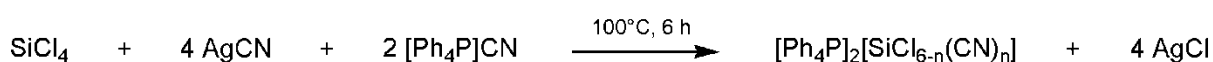


Abb. 19 Darstellung über Silbercyanid und Tetraphenylphosphoniumcyanid

Ein weiterer Syntheseweg führt über AgCN , $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{CN}$ und SiCl_4 in CH_3CN zu $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiCl}_{6-n}(\text{CN})_n]$. Dabei liegen die Edukte $\text{AgCN}/[\text{Ph}_4\text{P}]\text{CN}/\text{SiCl}_4$ in dem Molverhältnis 4 : 2 : 1 vor. Triebkraft dieser Reaktion ist die Bildung des Feststoffs AgCl . Die Cyanierungsreagenzien und SiCl_4 werden zusammen mit dem Lösungsmittel CH_3CN in einen Schlenkkolben gegeben und 6 h bei 100°C erhitzt. Die dunkel gewordene Reaktionslösung wird nach dem Abkühlen durch eine G4-Fritte filtriert und das Lösungsmittel anschließend unter Vakuum abdestilliert. Nachfolgend wird das Rohprodukt aus CH_3CN bei -40°C umkristallisiert. Nach mehrtägigem Lagern bei -40°C konnten kleine farblose Kristalle erhalten werden.

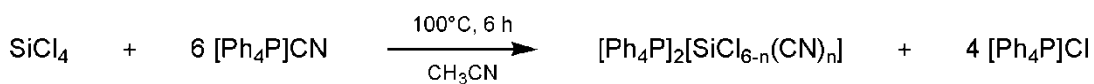


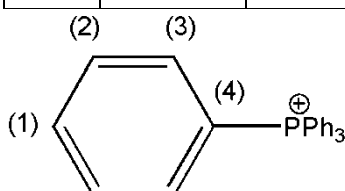
Abb. 20 Darstellung über Tetraphenylphosphoniumcyanid

Ebenso wurde eine Synthese nur mit $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{CN}$ und SiCl_4 in CH_3CN durchgeführt. Bei dieser Reaktion liegen die Edukte in einem Verhältnis von 6 : 1 vor. Die Edukte werden wie in der vorhergehenden Reaktion in einen Schlenk Kolben gegeben und anschließend 6 h bei 100°C erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung abgekühlt ist wird die braunschwarze Lösung durch eine G4-Fritte filtriert. Das Lösungsmittel wird anschließend unter Vakuum von dem Filtrat abgetrennt. Nachfolgend wurde das Rohprodukt aus CH_3CN bei -40°C umkristallisiert.

Im ^1H -NMR-Spektrum befinden sich bei 7.68 ppm, 7.75 ppm und 7.92 ppm Multipletts, die den Wasserstoffatomen am Phenylring zuzuordnen sind. Sofern CH_3CN als Lösungsmittel verwendet wurde, überlagert das zugehörige Signal zum Teil das Signal des deuterierten Lösungsmittels. Das Kation $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ kann weiterhin über ein ^{13}C -NMR-Spektrum nachgewiesen werden, dabei ist jedoch darauf zu achten, dass alle ^{13}C -Kerne mit dem ^{31}P -Kern koppeln und Dubletts bilden. Bei diesen Spektren wurde, wie bei allen anderen auch, deuteriertes Acetonitril verwendet, welches im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Signal bei 118.69 ppm hervorruft. Unter diesem Signal verbirgt sich das zweite zu C_4 zugehörige Signal, mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{CP}} = 88 \text{ Hz}$. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der anderen C-Kerne sind in Tabelle 5 aufgeführt. In den ^{29}Si -NMR-Spektren sind keine weiteren Signale neben dem des Borosilikatglases auszumachen, was vermutlich auf zu geringe Konzentrationen zurückgeführt werden kann.

Tabelle 5 ^{13}C -NMR-Signale des Phenylrings

Atom	^{13}C [ppm]	J [Hz]
C ₁	136.8 (d)	3
C ₂	136.1 (d)	10
C ₃	131.7 (d)	13
C ₄	119.9 (d)	88



Die farblosen Kristalle aus der Reaktion in Abb. 18 wurden mithilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Da die Qualität der Kristalle für einen guten Datensatz nicht ausreichte, können Bindungslänge und -winkel der Verbindung nicht diskutiert werden. In der Strukturaufklärung des Kations befindet sich eine Überlagerung von zwei Phenylringen was zu einer Fehlordnung führt. Das Anion kann dahingehend beschrieben werden, dass mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit entweder ein Chlor-atom oder ein Kohlenstoff-atom der CN-Gruppe an das Silizium gebunden wurde. Die Wahrscheinlichkeiten der jeweiligen Gruppen werden in Tabelle 6 aufgeführt. Jede Gruppe befindet sich 2-mal an dem Silizium gebunden und hat dementsprechend die gleichen Wahrscheinlichkeiten. Werden sämtliche Wahrscheinlichkeiten zusammengerechnet, ergeben diese einen Wert von 3.978 für den Kohlenstoff der CN-Gruppe und 2.022 für die Chlor-Atome. Daraus kann geschlossen werden, dass ungefähr vier CN-Gruppen und zwei Chlor-Atome an das Silizium gebunden sind und somit $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiCl}_2(\text{CN})_4]$ vorliegt.

Tabelle 6 Wahrscheinlichkeiten der Gruppen des Anions

Gruppe	Wahrscheinlichkeit C	Wahrscheinlichkeit Cl
1	0.438	0.562
2	0.788	0.212
3	0.763	0.237

Das Infrarotspektrum der Substanz zeigt bei 2246 cm^{-1} ein Signal welches der Valenzschwingung von CN-Gruppen zugeordnet werden kann. In der Literatur werden diese in einem Wellenlängenbereich von 2260 cm^{-1} bis 2200 cm^{-1} angegeben. Die Aromaten können durch mehrere verschiedenen Banden meist eindeutig identifiziert werden. Zwei Banden bei 3076 cm^{-1} und 3049 cm^{-1} können den weniger starken C-H Valenzschwingungen zugeordnet werden. Weiterhin befinden sich zwischen 2000 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} mehrere schwach ausgeprägte Absorptionsbanden welche von Ober- und Kombinationsschwingungen der Aromaten hervorgerufen werden. Weiteres Merkmal des $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ ist die starke Phosphor-Phenyl Schwingung, die in der Literatur als scharfe Bande bei 1440 cm^{-1} genannt wird. In dem aufgenommenen Spektrum befindet sich diese Bande bei einer Wellenlänge von 1432 cm^{-1} . Bei kleineren Wellenzahlen beginnt der Fingerprintbereich der weniger Aussagekräftig ist. ^[50] Das zugehörige RAMAN-Spektrum besitzt wie auch das Infrarotspektrum im Bereich zwischen 3100 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} eine Emissionsbande welche der C-H Bindung im Aromaten zugeordnet werden kann. Ebenso tritt ein deutliches Signal bei 2169 cm^{-1} auf, welches durch die CN-Gruppe hervorgerufen wird. Außerdem ist bei

1586 cm^{-1} eine ausgeprägte Bande zu sehen die ebenfalls dem Aromaten zugeordnet werden kann.

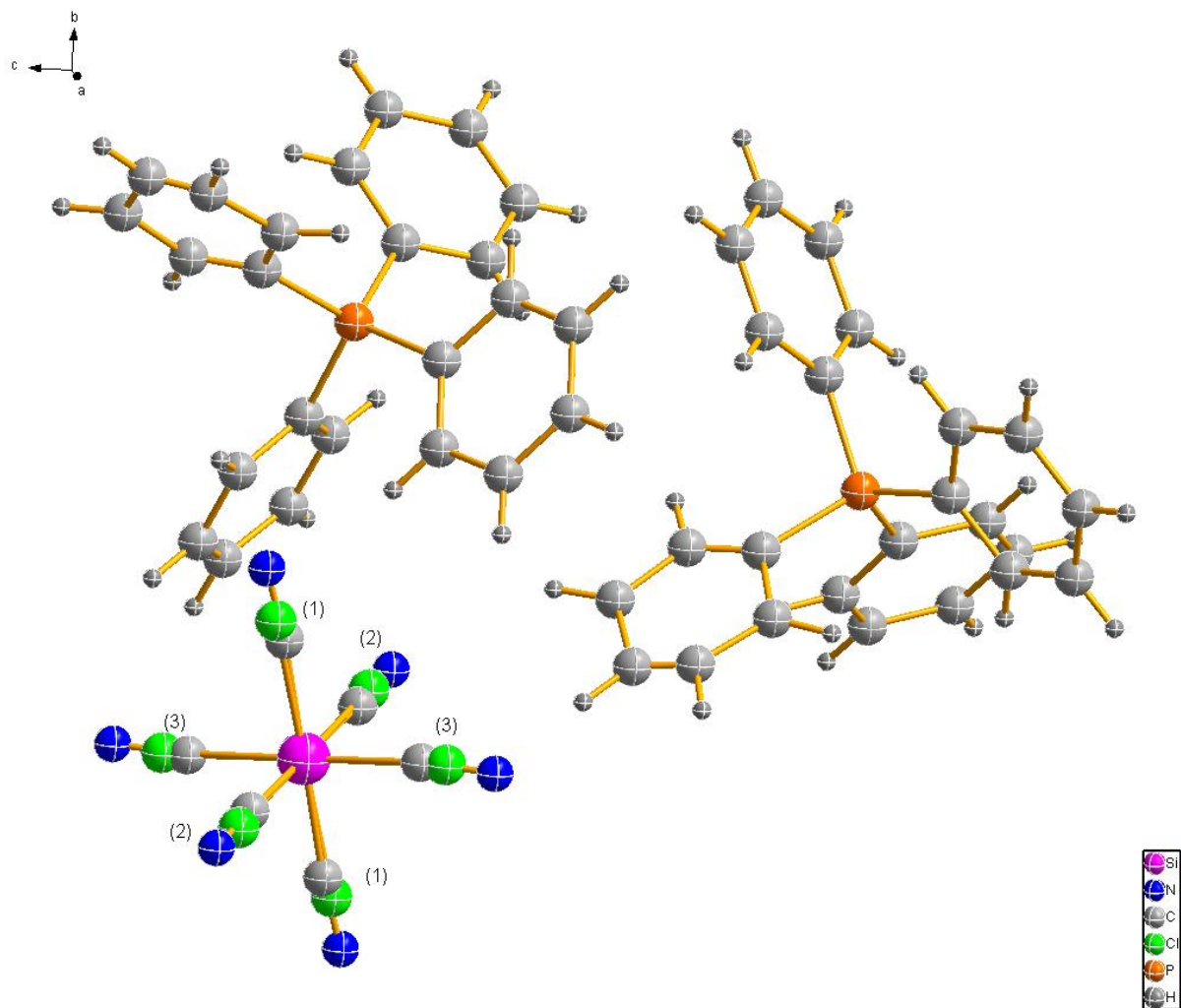


Abb. 21 Struktur des $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiCl}_{6-n}(\text{CN})_n]$ ohne Fehlordnung

3.4 Synthese von $K_2[SiF_{6-n}(CN)_n]$

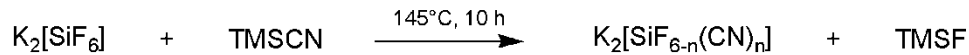


Abb. 22 Darstellung von $K_2[SiF_{6-n}(CN)_n]$

Über einen Austausch von Halogeniden gegen Pseudohalogenide kann $K_2[SiF_{6-n}(CN)_n]$ synthetisiert werden. Die Triebkraft der Reaktion ist hierbei die Bildung des leichtflüchtigen TMSF. $K_2[SiF_6]$ wird bei dieser Reaktion ohne ein zusätzliches Lösungsmittel mit TMSCN in einen Schlenkkolben gefüllt und anschließend bei $145^\circ C$ 10 h lang erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird verbleibendes TMSCN und TMSF unter Vakuum abdestilliert.

Bei dieser Reaktion ist ein ^{19}F -NMR-Spektrum die schnellste Möglichkeit, um einen Umsatz festzustellen. Erfolgt eine Cyanierung, entsteht TMSF, welches ein charakteristisches Signal bei -157.2 ppm hervorruft und ein oder mehrere weitere Signale, die von verschiedenen Fluor Spezies hervorgerufen werden. Nach 3 h Erhitzen tritt neben dem Signal des TMSF auch eines bei -150.4 ppm auf. Nach 7 h Reaktionszeit kommen 2 weitere bei -90.2 ppm und -75.3 ppm dazu, was auf weitere Cyanierungen hinweist. Das weitere dreistündige Erhitzen der Reaktionslösung ergab keine weitere Veränderung.

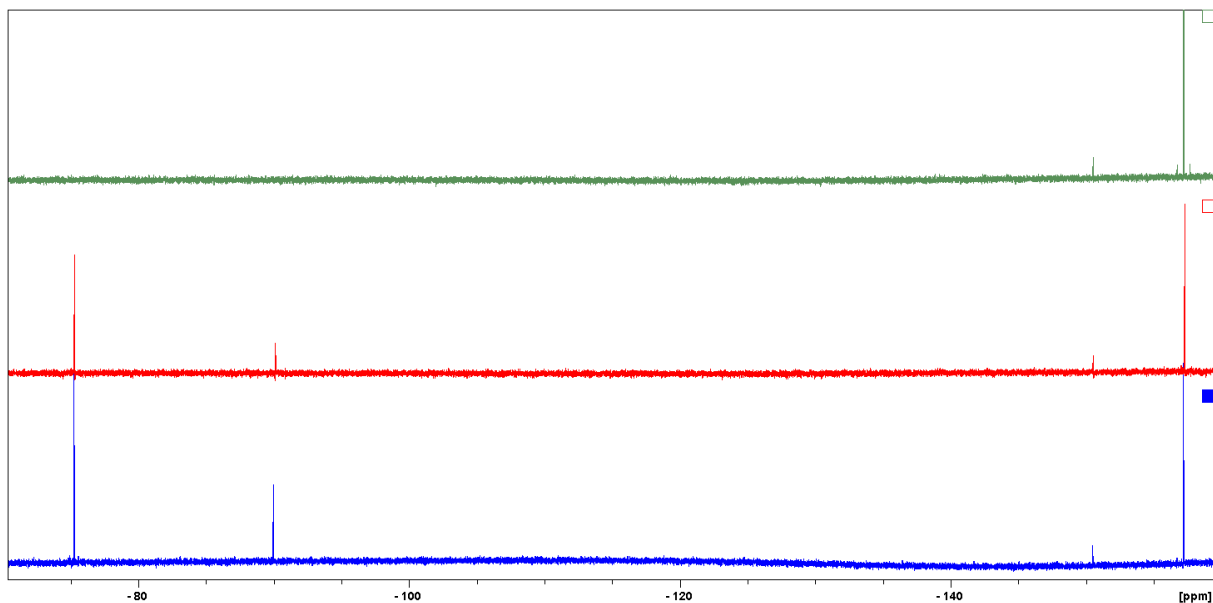


Abb. 23 ^{19}F -NMR-Spektrum: nach 3 h (grün), nach 7 h (rot), nach 10 h (blau)

3.5 Synthese von Si(CN)₄

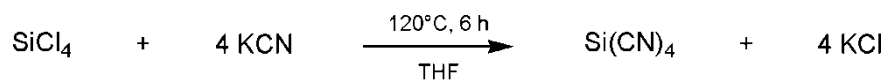


Abb. 24 Darstellung von Tetracyanosilan

Die Umsetzung zu dem gewünschten Reaktionsprodukt erfolgt über den Austausch von Chlorid-Ionen gegen Cyanid-Ionen, wobei das in THF schwerlösliche Salz KCl entsteht. Die Edukte SiCl₄ und KCN werden in einem Verhältnis von 1 : 4.2 zusammengegeben. Zuerst wird KCN in einem Schlenkkolben vorgelegt und in THF gelöst. Unter Kühlung wird anschließend SiCl₄, welches in der gleichen Menge THF gelöst wird, hinzugegropft. Sobald die Edukte zusammen gegeben worden sind, wird die Mischung 3 h lang auf 120°C erhitzt. Nachdem die Mischung abgekühlt ist, werden 0.05 Moläquivalente Dibenzo[18]Krone-6 hinzugegeben, 1.5 h bei Raumtemperatur und nachfolgend bei 130°C weitere 3 h gerührt. Kalium wird durch den Kronenether komplexiert und gelangt mit dem Cyanid-Anion, welches durch die Komplexbildung eine erhöhte Nucleophilie aufweist, in die Lösemittelphase. Nachdem die Reaktionslösung abgekühlt ist, wird das Lösungsmittel abdestilliert, wobei darauf zu achten ist, dass das Reaktionsprodukt nicht bis zur Trockene eingengt wird, da das Produkt möglicherweise einen niedrigen Siedepunkt besitzt. Weiterführend wird das Rohprodukt mit n-Hexan überschichtet, aufgeschlämmt und mit einer G4-Schlenkfritte filtriert. Nachfolgend wird unter Vakuum n-Hexan von dem Filtrat vorsichtig abdestilliert. Der zurückbleibende Feststoff wird in CH₃CN aufgenommen und bei -40°C umkristallisiert.

Im ¹³C-NMR-Spektrum sind nach 3 h Reaktionszeit einzig die Signale des THF aufgetreten. Ein angefertigtes ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigt, dass nach 3 h Erhitzen nur eine Silizium-Spezies in dem Reaktionsgemisch vorhanden ist. Diese tritt bei -18.5 ppm auf und beschreibt SiCl₄. Nach der Zugabe von Dibenzo[18]Krone-6, weiteren 3 h Erhitzen und der anschließenden Aufreinigung zeigt das ²⁹Si-Spektrum eine neue Si-Spezies bei -45.9 ppm, was auf eine Cyanierung hinweist. Eine weiterführende genauere Charakterisierung des möglicherweise gebildeten Si(CN)₄ konnte aus Zeitgründen nicht mehr erfolgen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es Cyanidosilikate in der Form $[\text{SiF}_{6-n}(\text{CN})_n]^{2-}$ zu synthetisieren. Zuerst sollte $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_6]$ über eine Salzmetathese hergestellt werden um damit eine Reaktion mit TMSiCN zu testen und einen Halogen-Pseudohalogen austausch durchzuführen. Ein weiterer Reaktionsweg sollte darauf abzielen Cyanidosilikate mit $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ als Kation herzustellen.

$[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_6]$ sollte über eine Salzmetathese von $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ und $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ hergestellt werden. Diese Umsalzung konnte über die Versuchsvorschrift von K. Sievert^[48] nicht erfolgreich durchgeführt werden, weil die Edukte stabilere Salze als KBr bilden. Daraufhin wurde ein anderer Reaktionsweg über einen Ionentauscher entwickelt, der vermutlich zu dem gewünschten Produkt geführt hat. In Folge dessen wurde versucht einen Halogen-Pseudohalogen austausch auf anderen Reaktionswegen durchzuführen. Es wurde die Reaktion von SiCl_4 mit TMSiCN und $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{CN}$ ohne weiteres Lösungsmittel durchgeführt. Die aufgenommenen ^{29}Si -NMR-Spektren zeigten dabei, dass ein Cl/CN Austausch stattgefunden hat und TMSiCl Spezies entstanden sind. Aufgrund des Ausbleibens der Kristallisation konnte jedoch keine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden, was die eindeutige Charakterisierung nicht möglich machte. Weiterhin wurden zwei Reaktionswege in CH_3CN getestet. Zum einen wurde SiCl_4 erfolgreich mit $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{CN}$ und AgCN umgesetzt. Dabei ergab die Einkristallröntgenstrukturanalyse des Produktes, dass vermutlich das hexavalente $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiCl}_2(\text{CN})_4]$ erfolgreich isoliert werden konnte.

Die zweite Reaktion, die nur mit $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{CN}$ und SiCl_4 in CH_3CN durchgeführt wurde, konnte nicht endgültig aufgeklärt werden. Weiterhin wurde eine Cyanierung von $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ mittels TMSiCN und ohne Lösungsmittel versucht. Die aufgenommenen ^{19}F -NMR-Spektren legten offen, dass ein Austausch stattgefunden hat und dabei TMSF entstanden ist. Eine weitere Charakterisierung konnte jedoch aufgrund des Ausbleibens von Kristallbildungen nicht vorgenommen werden. Ebenso ist dies der Fall bei der Reaktion von SiCl_4 mit KCN und Dibenzo[18]Krone-6 in THF. Das aufgenommene ^{29}Si -NMR-Spektrum veranschaulicht die Bildung einer neuen Si-Spezies nach dem Erhitzen und der anschließenden Aufreinigung des Rohproduktes. Jedoch konnte durch Umkristallisation und mehrtägigem Lagern bei -40°C keine Kristallbildung festgestellt werden.

Eine weiterführende Arbeit in diesem Themengebiet wäre eine Salzmetathese von $\text{Ag}_2[\text{SiF}_6]$ mit $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ oder $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$, um $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_6]$ zu synthetisieren. Triebkraft für diese Reaktion wäre die Bildung eines stabilen Silber(I)-Salzes. Die Vorarbeiten, die eine

Grundlage der Reaktionen zu $K_2[SiF_{6-n}(CN)_n]$ und $Si(CN)_4$ geschaffen haben, können Ausgangspunkt weiterer Forschungen sein. Die Optimierung der Synthesewege und der Aufreinigung sowie die vollständige Charakterisierung der Verbindungen sind Möglichkeiten dieses Thema zu vertiefen.

5 Anhang

5.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente, bei denen absolute Lösungsmittel verwendet wurden, unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür dreimal mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyse-empfindlicher Substanzen wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden unter Argon-Atmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal mit Argon gespült.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und wenn nötig nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet (Tabelle 7). Dichlormethan (CH_2Cl_2) wurde analog zu einer Literaturvorschrift^[51] gereinigt und erst über P_4O_{10} , dann über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Ebenso wurden Tetrahydrofuran (THF), Benzol (C_6H_6) und Toluol (C_7H_8) über Na/Benzophenon und *n*-Hexan (C_6H_{14}) über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt.

Tabelle 7 Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
AgCN	Áesar	-
Amberlyst 15 (H)	abcr	-
CH_2Cl_2	J. T. Baker	-
CH_3CN	chemsolute	Destilliert
EtOH	Roth	Destilliert
KCN	Merck	-
$\text{K}_2[\text{SiF}_6]$	Dohna	-
Na_2SO_4	Merck	-
$[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$	Aesar	-
$[\text{Ph}_4\text{P}]\text{CN}$	Synthetisiert	-
SiCl_4	RdH	Destilliert
TMSCN	Merck	Destilliert

5.2 Analysenmethoden

Einkristallstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Kel-F-Öl (Riedel deHaen) oder Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 173(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-97*)^[52] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-97*)^[53] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (*SADABS*).^[54] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

NMR-Spektroskopie

NMR: ¹³C-, ¹H-, ¹⁹F und ²⁹Si-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder protischen Verunreinigungen kalibriert. ¹³C-NMR: CD₃CN: 118.69 ppm; ¹H-NMR: CD₃CN: 1.94 ppm.

IR-Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Spektren wurde ein Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit verwendet.

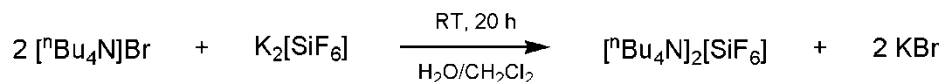
Raman-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Spektren wurde entweder ein a) Bruker VERTEX 70 FT-IR mit RAM II FT-Raman-Modul ausgerüstet mit einem Nd:YAG-Laser (1064 nm) verwendet oder ein b) LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem BX40 Mikroskop (Fokus 1 μm) oder einer Olympus Mplan 50xNA 0.70 Linse. Zur Anregung wurde ein Infrarotlaser (785 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser), ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser), ein grüner Laser (532 nm, 50 mW, luftgekühlter, frequenzverdoppelter Nd:YAG-Festkörperlaser) oder ein blauer Laser (473 nm, 20 mW, luftgekühlter Solid State Laser) verwendet.

5.3 Darstellung der Verbindungen

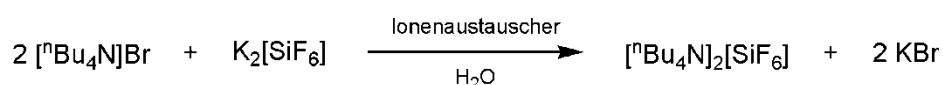
5.3.1 Darstellung von $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_6]$

Methode A:



4.48 g (20.34 mmol) $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ und 12.40 g (38.47 mmol) $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Br}$ werden in einem Gemisch aus 100 mL entionisiertem Wasser und 100 mL CH_2Cl_2 gelöst und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei ist darauf zu achten, dass eine gute Durchmischung erfolgt. Die organische Phase wird im Scheidetrichter 3-mal mit je 20 mL entionisiertem Wasser ausgeschüttelt und anschließend wird die wässrige Phase 3-mal mit 20 mL CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Die organische Phase wird 1 h mit Na_2SO_4 vorgetrocknet und dann im Rotationsverdampfer eingedampft bis sämtliches CH_2Cl_2 entfernt ist und ein weißer Feststoff zurück bleibt. Das Produkt wird 6.5 h bei 60°C im Vakuum getrocknet.

Methode B:

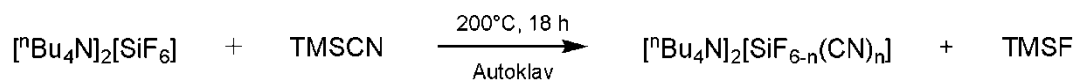


Eine Säule wird zu $\frac{2}{3}$ mit Amberlyst 15(H) gefüllt. Anschließend wird entionisiertes Wasser in die Säule gefüllt bis der gesamte Ionenaustauscher bedeckt ist. Nachfolgend werden 18.19 g (56.42 mmol) $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Br}$ in 100 mL entionisiertem Wasser gelöst und auf die Säule gegeben. Während die Lösung durch die Säule läuft wird der pH-Wert des Eluates gemessen. Sobald sämtliche Lösung auf die Säule gegeben wurde wird solange mit Wasser nachgespült bis das Eluat wieder neutral geworden ist. Die bisher ausgetretene Lösung kann verworfen werden. 5.11 g (23.20 mmol) $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ werden in 100 mL entionisiertem Wasser gelöst und ebenso durch die Säule gespült. Ist sämtliche Lösung durch die Säule gespült worden wird mit Wasser nachgespült bis der pH-Wert des Eluates neutral wird. Die ausgetretene Lösung wird am Rotationsverdampfer eingedampft bis ein weißgelber Feststoff ausfällt. Das ausgefallene Rohprodukt wird in 15 mL heißem EtOH aufgenommen und filtriert, anschließend mit 10 mL heißem EtOH 1-mal gewaschen. Von dem Filtrat wird am Rotationsverdampfer bei 40°C und 170 mbar EtOH abdestilliert.

$C_{32}H_{72}F_6N_2Si$ 627.01 g mol⁻¹: **¹H-NMR** (298.2 K, CD₃CN, 300.13 MHz): δ = 0.88 (t, 12H, CH₃); 1.29 (se, 8H, CH₃-CH₂); 1.58 (m, 8H, NCH₂-CH₂); 3.20 (m, 8H, NCH₂). **¹³C-NMR** (298.2 K, CD₃CN, 75.47 MHz): δ = 14.3 (s, CH₃); 20.7 (s, CH₂-CH₃); 24.9 (s, NCH₂-CH₂); 59.8 (t, NCH₂). **¹⁹F-NMR** (298.2 K, CD₃CN, 282.40 MHz): δ = -129.5 (s, 6F)

5.3.2 Darstellung von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_{6-n}(\text{CN})_n]$

Methode A:



1.32 g (2.10 mmol) $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_6]$ und 2.08 g (20.97 mmol) TMSCN werden unter Luftausschluss in einen Autoklaven gegeben. In einem Muffelofen mit einer 30 minütigen Anlaufphase wird der Autoklav bei 200°C 18 h lang erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgefäßes wird die schwarze ölige Substanz in eine Mischung von 30 mL entionisiertem Wasser und 5 mL einer wässrigen H_2O_2 -Lösung (200.00 mmol, 30 wt%) gegeben und 2 h bei 80°C erhitzt. Die Lösung wird mit CH_2Cl_2 aufgenommen und filtriert. Der Filter mit dem Rückstand wird nochmals mit CH_2Cl_2 im Becherglas gewaschen und ein weiteres Mal filtriert. Das Filtrat wird 3-mal im Schütteltrichter mit entionisiertem Wasser gewaschen und die wässrige Phase anschließend mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wird 1 h mit Na_2SO_4 vorgetrocknet und dann im Rotationsverdampfer eingedampft bis eine braune ölige Substanz zurückbleibt.

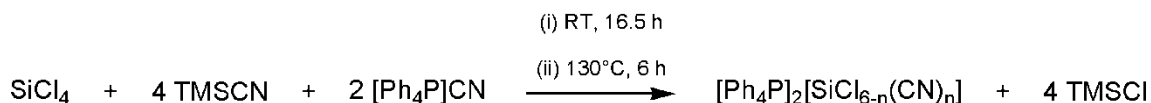
$^1\text{H-NMR}$ (298.2 K, CD_3CN , 300.13 MHz): $\delta = 0.93$ (t, 12H, CH_3); 1.32 (se, 8H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$); 1.67 (m, 8H, $\text{NCH}_2\text{-CH}_2$); 3.09 (m, 8H, NCH_2). **$^{13}\text{C-NMR}$** (298.2 K, CD_3CN , 75.47 MHz): $\delta = 14.6$ (s, CH_3); 21.2 (s, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 26.0 (s, $\text{NCH}_2\text{-CH}_2$); 66.4 (s, NCH_2).

Methode B:

0.98 g (1.57 mmol) $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_6]$ und 3.95 g (39.82 mmol) TMSCN werden in einen Schlenk Kolben gegeben und 5 h auf 145°C erhitzt. Anschließend wird überschüssiges TMSCN und entstandenes TMSF unter Vakuum abdestilliert. Nachfolgend wird bei -40°C aus CH_3CN umkristallisiert.

5.3.3 Darstellung von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiCl}_{6-n}(\text{CN})_n]$

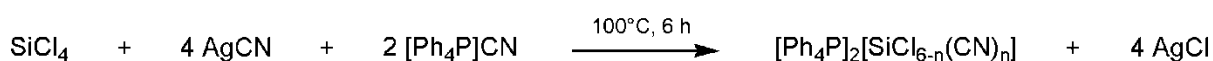
Methode A:



0.38 g (2.26 mmol) SiCl_4 und 3.95 g (39.82 mmol) TMSCN werden mit 1.71 g (4.67 mmol) $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{CN}$ in einen Schlenkkolben gefüllt. Das Gemisch wird 16.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 6 h unter Rückfluss bei 130°C erhitzt. Weiterführend wird überschüssiges TMSCN und SiCl_4 sowie entstandenes TMSCl unter Vakuum abdestilliert. Der zurückbleibende Feststoff wird in trockenem heißem Acetonitril gelöst und die noch warme Lösung über eine G4-Schlenkfritte filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel zur Hälfte unter Vakuum abdestilliert und bei -40°C gekühlt. Nach 2 Tagen Lagerung bei -40°C wird das festgewordene Rohprodukt weiter bei 10°C gelagert. Das Lösungsmittel wird nach 2 Tagen bis zur Hälfte abdestilliert und die Lösung bis zum Sieden erhitzt. Die erwärmte Lösung wird isoliert, sodass sie langsam abkühlt.

$^1\text{H-NMR}$ (298.2 K, CD_3CN , 300.13 MHz): $\delta = 7.68$ (m, 8H, *meta*); 7.75 (m, 8H, *ortho*); 7.92 (m, 4H, *para*). $^{13}\text{C-NMR}$ (299.3 K, CD_3CN , 75.47 MHz): $\delta = 119.9$ (s, PC); 131.7 (d, *meta*); 136.1 (d, *ortho*); 136.8 (d, *para*). $^{29}\text{Si-NMR}$ (298.2 K, CD_3CN , 59.63 MHz): $\delta = -11.0$ (s, Me_3SiCN); 31.9 (s, Me_3SiCl).

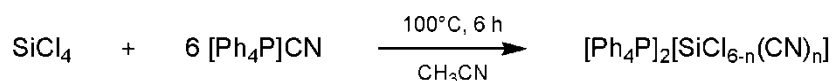
Methode B:



0.53 g (1.45 mmol) $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{CN}$ und 0.39 g (2.91 mmol) AgCN werden in 17.80 g (246.86 mmol) CH_3CN vermischt und anschließend mit 0.15 g (0.87 mmol) SiCl_4 versetzt. Danach wird das Reaktionsgemisch 6 h lang auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen des Ansatzes wird dieser mittels einer G4-Schlenkfritte filtriert. Das Lösungsmittel wird nachfolgend unter Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt aus 10 mL trockenem CH_3CN bei -40°C umkristallisiert. Es werden farblose Kristalle erhalten, die in der Wärme wieder gelöst werden. Der zurückbleibende Feststoff wird über eine G4-Schlenkfritte abfiltriert und das Filtrat bei -40°C erneut gekühlt.

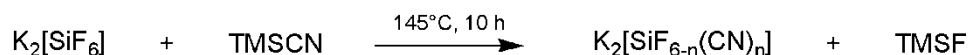
¹H-NMR (298.2 K, CD₃CN, 300.13 MHz): δ = 7.68 (m, 8H, *meta*); 7.75 (m, 8H, *ortho*); 7.92 (m, 4H, *para*). **¹³C-NMR** (299.3 K, CD₃CN, 75.47 MHz): δ = 119.9 (s, PC, ¹J_{CP} = 88 Hz); 131.7 (d, *meta*, ²J_{CP} = 13 Hz); 136.1 (d, *ortho*, ³J_{CP} = 10 Hz); 136.8 (d, *para*, ⁴J_{CP} = 3 Hz). **IR** (25°C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 1432 (s); 1481 (m); 1583 (m); 2127 (w); 2246 (w); 3049 (w); 3076 (w). **Raman** (25°C, 17 mW, 20 scans, cm⁻¹): 3064; 2169; 1586.

Methode C:



1.66 g (4.55 mmol) [Ph₄P]CN und 0.15 g (0.87 mmol) SiCl₄ werden in 17.80 g (246.86 mmol) CH₃CN vermischt. Anschließend wird die Mischung 6 h lang auf 100°C erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung abgekühlt ist wird das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert und der ausgefallene Feststoff mit 10 mL CH₃CN versetzt. Die Lösung wird anschließend bei -40°C gekühlt.

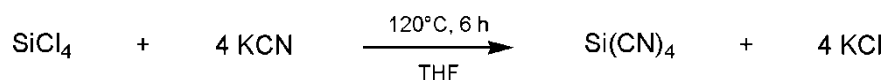
5.3.4 Darstellung von $K_2[SiF_{6-n}(CN)_n]$



1.19 g (5.41 mmol) $K_2[SiF_6]$ und 3.95 g (39.82 mmol) TMSCN werden zusammen in einen Schlenkkolben gefüllt. Anschließend wird das Gemisch 10 h lang auf $145^\circ C$ erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung abgekühlt ist wird verbleibendes TMSCN und entstandenes TMSF unter Vakuum mit zwischengeschalteter Kühlfalle abdestilliert.

^{19}F -NMR (298.7 K, CD_3CN , 282.40 MHz): $\delta = -75.3$ (s); -90.0 (s); -150.5 (s); -157.2 (s, TMSF)

5.3.5 Darstellung von $Si(CN)_4$



5.93 g (34.92 mmol) $SiCl_4$ werden in 17.80 g (246.86 mmol) THF in einem Tropftrichter miteinander vermischt. 9.55 g (146.65 mmol) KCN und 35.60 g (493.71 mmol) THF werden in einem Schlenkkolben miteinander vermischt. Anschließend wird langsam und unter Kühlung im Eisbad die $SiCl_4/THF$ Mischung zu dem KCN/THF Gemisch getropft. Nachfolgend wird die Reaktionslösung 3 h auf $120^\circ C$ erhitzt. Nachdem der Ansatz abgekühlt ist werden 0.67 g (1.85 mmol) Dibenzo[18]Krone-6 hinzugegeben und 1.5 h bei Raumtemperatur und bei $120^\circ C$ 3 h lang gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel sowie verbleibendes $SiCl_4$ unter Vakuum abdestilliert. Weiterführend werden 33.00 g (382.93 mmol) n-Hexan zu dem ausgefallenen Feststoff hinzugegeben und aufgeschlämmt. Über eine G4-Schlenkfritte wird das Rohprodukt filtriert. Anschließend wird n-Hexan unter Vakuum von dem Filtrat abdestilliert. 2 mL trockenes CH_3CN werden auf den ausgefallenen Feststoff gegeben sodass dieser sich wieder löst. Anschließend wird die Lösung bei $-40^\circ C$ gekühlt.

C_4N_4Si 132.16 g mol⁻¹: ^{29}Si -NMR (298.2 K, CD_3CN , 59.6 MHz): $\delta = -45.9$ (s, 1Si); -18.5 (s, $SiCl_4$).

5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 8 Daten zu der Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiCl}_2(\text{CN})_4]$

Chem. Formel	$\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}$
M [g mol ⁻¹]	810.95
Farbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$
a [Å]	9.5480(17)
b [Å]	19.4685(30)
c [Å]	15.0448(29)
α [°]	-
β [°]	98.759(10)
γ [°]	-
V [Å ³]	2763.99(84)
Z	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	-
μ [mm ⁻¹]	-
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	123
Gesammelte Reflexe	-
Unabhängige Reflexe	-
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	-
$R_{\text{int.}}$	-
$F(000)$	-
R_1 (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	-
wR_2 (F^2)	-
Goof	-
Parameter	-
CCDC #	-

6 Literaturverzeichnis

- [1] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, 39(21), 3772-3789.
- [2] P. Walden, *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg* **1914**, 405-422.
- [3] T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear, P. D. Armitage, *Inorg. Chem.* **1983**, 22(15), 2099-2100.
- [4] J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes, *J. Org. Chem.* **1986**, 51(4), 480-483.
- [5] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **1992**, (13), 965-967.
- [6] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, 99(8), 2071-2084.
- [7] C. P. Mehnert, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11(1), 50-56.
- [8] K. R. Seddon, *J. Chem. Tech. Biotech.* **1997**, 68(4), 351-356.
- [9] P. Bonhote, A. -P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Graetzel, *Inorg. Chem.* **1996**, 35(5), 1168-1178.
- [10] M. Espino, M. de los Angeles Fernandez, F. Gomez, J. V. Federico, M. F. Silva, *Tr. Anal. Chem.* **2016**, 76, 126-136.
- [11] S. Cha, D. Kim, *Phys. Chem.* **2015**, 17(44), 29786-29792.
- [12] Riedel, *Allgemeine und Anorganische Chemie* **2010**, Walter de Gruyter-Verlag, Berlin - New York, 10.
- [13] D. V. Lanzisera, L. Andrews, P. R. Taylor, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 7134-7140.
- [14] D. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M.D. Williams, R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7735-7741.
- [15] E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignatiev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50(50), 12085-12088.
- [16] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 560-568.
- [17] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629(7-8), 1229-1234.
- [18] M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer, T. Kuppers, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 939-944.
- [19] C. Nitschke, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 503-507.
- [20] A. Flemming, M. Hoffmann, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 562-568.
- [21] H. Gall, J. Schüppen, *Chem. Ber.* **1930**, 63, 482.
- [22] H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 363.
- [23] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1199.

-
- [24] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 780, 1089.
- [25] The Nippon Synthetic Chemical Industry Co. **2010**, EP2410601.
- [26] K. Sievert, *Dissertation*, Universität Rostock **2015**.
- [27] L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58B, 786-794.
- [28] L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58B, 2377.
- [29] L. Birckenbach, K. Huttner, W. Stein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, 62B, 2065-2075, 2261-2277.
- [30] L. Birckenbach, M. Linhard, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, 63B, 2528-2544, 2544-2558, 2588.
- [31] H. Brand, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 22.
- [32] S. Brownstein, *Canad. J. Chem.* **1980**, 58, 1407-1411.
- [33] E. D. Soli, A. S. Manoso, M. C. Patterson, P. DeShong, D. a. Favor, R. Hirschmann, A. B. Smith, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3171-3177.
- [34] A. C. Filippou, P. Portius, G. Schnakenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12396-12397.
- [35] A. C. Filippou, P. Portius, **2003**, WO03102002A1.
- [36] P. Portius, A. C. Filippou, G. Schnakenburg, M. Davis, K.-D. Wehrstedt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8013–8016.
- [37] W. Heininger, R. Stucka, G. Nagorsen, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41b, 702-707.
- [38] O. Seiler, R. Bertermann, N. Buggisch, C. Burschka, M. Penka, D. Tebbe, R. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1403-1411.
- [39] O. Seiler, C. Burschka, M. Fischer, M. Penka, R. Tacke, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2337–2346.
- [40] P. Portius, M. Davis, *Dalt. Trans.* **2010**, 39, 527–532.
- [41] M. Guelin, J. Cernicharo, C. Kahane, J. Gomez-Gonzalez, *Astron. Astrophys.* **1986**, 157, 17–20.
- [42] A. Largo-Cabrerizo, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 147, 95–98.
- [43] G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Egenolf, J. Glatthaar, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1307-1311.
- [44] G. Maier, H. P. Reisenauer, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2015–2021.
- [45] S. Sakai, S. Inagakit, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7961-7964.
- [46] C. Glidewell, *J. Org. Chem.* **1982**, 217, 11-18.
- [47] Momentive Performance Materials Inc. **2006**, US7429672.
- [48] K. Sievert, *Diplomarbeit*, Universität Rostock, **2012**.

-
- [49] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **2007**, Walter de Gruyter-Verlag, Berlin – New York, 102.
- [50] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* **2005**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 7.
- [51] C. B. Fischer, S. Xu, H Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779 - 5784.
- [52] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [53] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [54] G. M. Sheldrick, *SADABS. Version 2*. University of Göttingen, Germany **2004**.