

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Synthese und Charakterisierung von neuartigen Cyanidosilikaten

Masterarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Master of Science (M.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

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

Rostock, 24.09.2018

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2018 bis Oktober 2018 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, 24.09.2018

.....
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 und des Arbeitsplatzes und für 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 Masterarbeit 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. 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.

Zuletzt möchte ich mich bei **Anni** bedanken, die mich in jeglicher Hinsicht aktiv wie auch passiv unterstützt hat und in stressigen Zeiten immer wieder gezeigt hat, dass es nicht immer einfach ist, aber dafür leicht sein kann.

Vielen Dank!

Zusammenfassung

Ionische Flüssigkeiten sind für die heutige Forschung interessant da es immer nötiger wird herkömmliche organische Lösungsmittel gegen alternative Lösungsmittel auszutauschen. Pseudohalogenidoborate 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 des Typs $[\text{SiF}_{6-n}(\text{CN})_n]^{2-}$ ($n = 5, 6$). Mittels eines Halogen-Pseudohalogen-Austauschs konnten die bisher unbekannten Verbindungen $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}_6]$ und $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}_6]$ hergestellt und über die DSC, NMR-, RAMAN- und IR-Spektroskopie charakterisiert werden. Durch Röntgenstrukturanalysen, DSC, NMR-, RAMAN- und IR-Spektroskopie wurde die Charakterisierung von $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}(\text{CN})_5]$, $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ und $[\text{Pr}_3\text{NMe}]\text{CN}$ vorgenommen. Es wurden außerdem Stabilitätstests an $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ durchgeführt und verschiedene mögliche Synthesemethoden erarbeitet.

Summary

Ionic liquids are interesting for today's research as it is becoming increasingly necessary to replace conventional organic solvents with alternative ones. Pseudohalogenidoborates and -phosphates have been intensively studied in recent years and many ionic liquids have been synthesized on their basis. In the literature there is less known about synthesis of cyanidosilicates. This thesis presents the synthesis and characterization of cyanidosilicates of the type $[\text{SiF}_{6-n}(\text{CN})_n]^{2-}$ ($n = 5, 6$). The previously unknown compounds $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}_6]$ and $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}_6]$ could be synthesised by halogen pseudohalogen exchange and they were characterized by means of DSC, NMR-, RAMAN- and IR-spectroscopy. The characterization of $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}(\text{CN})_5]$, $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ and $[\text{Pr}_3\text{NMe}]\text{CN}$ was performed by X-ray structure analysis, DSC, NMR-, RAMAN- and IR spectroscopy. Stability tests were also performed on $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ and various possible synthesis methods were developed.

Inhalt

Abbildungsverzeichnis	VIII
Tabellenverzeichnis.....	IX
Abkürzungsverzeichnis	X
Vom SI-System abweichende Einheiten	X
1 Zielsetzung.....	1
2 Einleitung.....	2
2.1 Ionische Flüssigkeiten	2
2.2 Pseudohalogenkonzept	4
2.3 Cyanidborate und -phosphate	5
2.4 Cyanidverbindungen des Siliziums	6
3 Ergebnisse und Diskussion	9
3.1 Das Tripropylmethyllammonium-Kation	9
3.1.1 Herstellung von schwachkoordinierenden Kationen.....	9
3.1.2 Ein neuer Präkursor für Cyanierungsreaktionen	11
3.1.3 Verwendung von [$^{n}\text{Pr}_3\text{NMe}$] CN als Präkursor.....	13
3.2 Das Tripropylammonium-Kation	15
3.2.1 Herstellung von $[\text{Alk}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}_6]$	15
3.2.2 Synthese und Charakterisierung von [$^{n}\text{Pr}_3\text{NH}$] $_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$	17
3.2.3 Synthese von Pentacyanidomonofluoridosilikat	26
3.2.4 Metathesereaktion von [$^{n}\text{Pr}_3\text{NH}$] $_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ mit Kalilauge	28
3.2.5 Metathesereaktion von [$^{n}\text{Pr}_3\text{NH}$] $_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ mit Silbernitrat	31
4 Zusammenfassung und Ausblick	32
5 Anhang.....	34
5.1 Arbeitstechnik.....	34
5.2 Analysenmethoden	35
5.3 Darstellung der Verbindungen.....	37
5.3.1 Darstellung von [$^{n}\text{Pr}_3\text{NMe}$] $[\text{OCOOMe}]$	37
5.3.2 Darstellung von $[\text{Et}_3\text{NMe}][\text{OCOOMe}]$	37
5.3.3 Darstellung von [$^{n}\text{Pr}_3\text{NMe}$] CN	38
5.3.4 Darstellung von [$^{n}\text{Pr}_3\text{NMe}$] $[\text{AgCl}(\text{CN})]$	39
5.3.5 Darstellung von [$^{n}\text{Pr}_3\text{NH}$] $_2[\text{SiF}_6]$	40
5.3.6 Darstellung von $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}_6]$	40
5.3.7 Darstellung von [$^{n}\text{Pr}_3\text{NH}$] $_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$	41

5.3.8	Darstellung von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}(\text{CN})_5]$	42
5.3.9	Darstellung von $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$	43
5.3.10	Darstellung von $\text{Ag}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$	44
5.4	Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	45
5.5	Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen.....	46
6	Literaturverzeichnis	50

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1. Ausgewählte ionische Flüssigkeiten, [EMIm]Cl (links), [BMIm][TFSI] (rechts).	2
Abb. 2. Auswahl von Pseudohalogenen: Cyanid, Azid, Cyanat, Isocyanat, Isothiocyanat, Thiocyanat (v. l. n. r.).	4
Abb. 3. Polymerisationsreaktion von $[BX_3CN]^-$.	5
Abb. 4. Darstellung von $[R_1R_2C(CN)O]_3[SiMe]$ (mit $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = H$; $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$; $R_1 = R_2 = C_6H_{11}$) durch <i>in situ</i> erzeugtes $MeSi(CN)_3$.	7
Abb. 5. Darstellung von $PhCH_2CH_2CN$ über <i>in situ</i> erzeugtes $[Bu_4N][Me_3SiF(CN)]$.	7
Abb. 6. Darstellung von $[Ph_4P]_2[SiCl_2(CN)_4]$.	8
Abb. 7. Synthese von $[Alk_3NMe][OCOOMe]$ im Ölbad mit $Alk = Et$, ^nPr .	9
Abb. 8. ^1H -NMR-Spektren, $[Et_3NMe][OCOOMe]$ (rot): $\delta = 3.32$ ppm (q, 6H, NCH_2), 1.23 (tt, 9H, NCH_2CH_3); $[^nPr_3NMe][OCOOMe]$ (blau): $\delta = 3.18$ ppm (m, 6H, NCH_2), 1.67 (m, 6H, CH_2CH_3), 0.92 (t, 9H, CH_2CH_3).	11
Abb. 9. Darstellung von $[^nPr_3NMe]CN$.	11
Abb. 10. Darstellung der Molekülstruktur von $[^nPr_3NMe]CN$. Die Fehlordnungen des Cyanidions wurden entfernt.	12
Abb. 11. Umsetzung mit $[^nPr_3NMe]CN$.	13
Abb. 12. Darstellung der Struktur von $[^nPr_3NMe][AgCl(CN)]$ aus der Perspektive der Anionen (oben). Darstellung der Struktur von $[^nPr_3NMe][AgCl(CN)]$ aus der Perspektive des Kations (unten). Dargestellt sind in beiden Abbildungen die Fehlordnungslagen mit dem größten Anteil (80 %).	14
Abb. 13. Darstellung von Hexafluoridosilikaten mit $Alk = Et$, ^nPr .	15
Abb. 14. IR-Spektren von $[Et_3NH][SiF_6]$ (rot) und $[^nPr_3NH][SiF_6]$ (grün). $\nu_{as}(SiF) = 690, 683, 472, 447\text{ cm}^{-1}$.	17
Abb. 15. LEWIS-Säure katalysierte Synthese von $[^nPr_3NH]_2[Si(CN)_6]$.	18
Abb. 16. Darstellung der Molekülstruktur von $[^nPr_3NH]_2[Si(CN)_6]$. Wasserstoffatome wurden zur Vereinfachung nicht abgebildet. Kationen wurden in der Wires/Sticks Form dargestellt.	19
Abb. 17. IR-Spektren an der Luft von $[^nPr_3NH]_2[Si(CN)_6]$ mit Zeitunterschied: Ausgangsspektrum (rot), nach 5 min (blau).	20
Abb. 18. Gleichgewichtsreaktion zwischen Ammoniumionen und Aminen.	21
Abb. 19. Gaszellen IR-Spektrum der Zersetzungsreaktion von $[^nPr_3NH]_2[Si(CN)_6]$.	22
Abb. 20. Darstellung von $[^nPr_3NH]_2[Si(CN)_6]$ ohne Katalysator.	23
Abb. 21. ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionen von $[^nPr_3NH]_2[SiF_6]$ und 1.6 Åq (rot) und 2.7 Åq (blau) Me_3SiCN .	24
Abb. 22. Ausgewählte ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionsverfolgung von Me_3SiCN mit $[^nPr_3NH]_2[SiF_6]$, 1 min (blau), 3 min (rot), 5 min (grün), 7 min (violett), 9 min (gelb).	25
Abb. 23. Darstellung von $[SiF(CN)_5]^{2-}$.	26
Abb. 24. Darstellung der Elementarzelle von $[^nPr_3NH]_2[SiF(CN)_5]$. Kationen wurden zur Vereinfachung entfernt. Dargestellt sind die Fehlordnungslagen mit dem größten Anteil (50%).	28
Abb. 25. Darstellung von $K_2[Si(CN)_6]$.	29
Abb. 26. Darstellung der Molekülstruktur von $K_2[Si(CN)_6]$ aus Sicht des Kaliums.	29
Abb. 27. Darstellung des dreidimensionalen Netzwerks von $K_2[Si(CN)_6]$. Die Acetonitrilmoleküle wurden zur Vereinfachung nur an einem Kaliumatom abgebildet.	30
Abb. 28. Darstellung von $Ag_2[Si(CN)_6]$.	31
Abb. 29. Ausschnitt des IR-Spektrums der Reaktion von $[^nPr_3NH]_2[Si(CN)_6]$ und $AgNO_3$.	31
Abb. 30. Nummerierungsschema von $[^nPr_3NMe]CN$.	46
Abb. 31. Nummerierungsschema von $[^nPr_3NH]_2[Si(CN)_6]$.	47
Abb. 32. Nummerierungsschema von $[^nPr_3NH]_2[SiF(CN)_5]$.	48
Abb. 33. Nummerierungsschema von $K_2[Si(CN)_6] \cdot 6 CH_3CN$.	49

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Schmelzpunkte von ausgewählten Salzen und ILs.....	3
Tabelle 2: Erstmalige Erwähnung von Kationen verschiedener Tetracyanidoborate.....	5
Tabelle 3: Dargestellte Cyanidofluoridophosphate von K. Sievert. ^[27]	6
Tabelle 4: Auswahl von bekannten Pseudohalogenidosilikaten.....	8
Tabelle 5: Bindungswinkel der Alkylketten am Stickstoff von [ⁿ Pr ₃ NMe]CN.	12
Tabelle 6: Elementaranalyse des Nebenprodukts der Reaktion von [ⁿ Pr ₃ NH] ₂ [SiF ₆].	16
Tabelle 7: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.	34
Tabelle 8: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen verschiedener Verbindungen.	45
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von [ⁿ Pr ₃ NMe]CN.....	46
Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von [ⁿ Pr ₃ NH] ₂ [Si(CN) ₆].	47
Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von [ⁿ Pr ₃ NH] ₂ [SiF(CN) ₅].	48
Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von K ₂ [Si(CN) ₆].	49

Abkürzungsverzeichnis

Äq	Äquivalent	Et	Ethyl
Alk	Alkyl	HEIm	1-Ethylimidazolium
BMIm	1-Butyl-3-Methylimidazolium	IL	Ionic Liquid
BMPip	1-Butyl-1-Methylpiperidinium	IR	Infrarot
BMPy	1-Butyl-3-Methylpyridinium	Ph	Phenyl
BMPyrr	1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium	ⁿPr	<i>n</i> -Propyl
ⁿBu	<i>n</i> -Butyl	RTIL	Roomtemperature Ionic Liquid
DFT	Dichtefunktionaltheorie	TFSI	Bis(trifluormethylsulfonyl)-imid
DMC	Dimethylcarbonat	TMSF	Trimethylsilylfluorid
DSC	Differential Scanning Calorimetry	VdW	Van-der-Waals
EA	Elementaranalyse	v. l. n. r.	Von links nach rechts
EMIm	1-Ethyl-3-Methylimidazolium	WCC	weakly coordinating cation

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
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

1 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten neuartige Cyanidosilikate hergestellt und charakterisiert werden. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Synthese von Silikatkomplexen mit schwachkoordinierenden Kationen und deren Einsatz als CN-Linker in Koordinationspolyedern sowie erste Untersuchungen als Anionen für Ionische Flüssigkeiten. Da mit Ammoniumkationen erfolgreich Cyanidophosphate und -borate hergestellt werden konnten, wurden $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]^+$, $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$ und $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NMe}]^+$ als geeignete Kationen ausgewählt. Zuerst sollte $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NMe}]^+$ hergestellt werden und anschließend in Form von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NMe}]\text{CN}$ in einer Eintopfreaktion mit AgCN zur Cyanierung von SiCl_4 verwendet werden. Ein anderer Weg sollte über die Bildung von $[\text{Alk}_3\text{NH}][\text{SiF}_6]$ ($\text{Alk} = \text{Et}, \text{}^n\text{Pr}$) und anschließender Cyanierung mit Me_3SiCN führen. In weiterführenden Reaktionen sollten Metallsalze synthetisiert werden die anschließend mit Imidazoliumsalzen zu Ionischen Flüssigkeiten umgesetzt werden sollten.

2 Einleitung

2.1 Ionische Flüssigkeiten

Als Ionische Flüssigkeiten (auch Ionic Liquids, ILs) werden ionische Verbindungen bezeichnet, die unter 100 °C schmelzen (*Abb. 1*). Sofern der Schmelzpunkt schon bei Raumtemperatur erreicht ist, wird auch oft die Bezeichnung Roomtemperature Ionic Liquid (RTIL) verwendet.^[1]

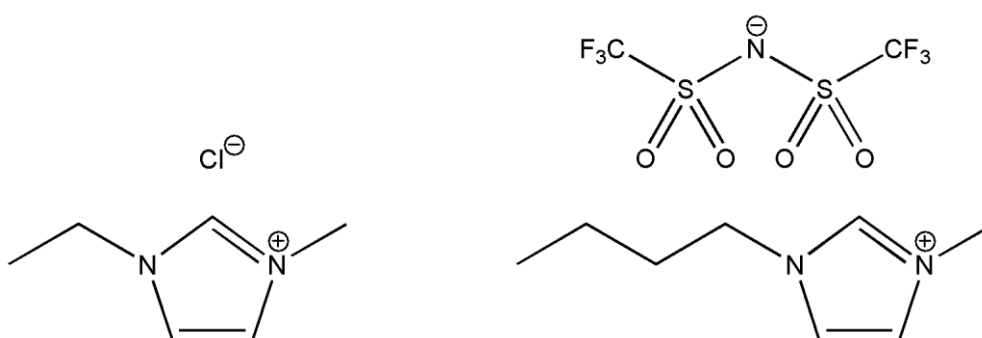


Abb. 1. Ausgewählte Ionische Flüssigkeiten, [EMIm]Cl (links), [BMIm][TFSI] (rechts).

Herkömmliche Salze wie Natriumchlorid oder Kaliumbromid besitzen im Vergleich zu ILs sehr hohe Schmelzpunkte (*Tabelle 1*). Es gibt mehrere Faktoren die eine Rolle dabei spielen, bei welcher Temperatur eine Verbindung schmilzt.

Durch geringe Symmetrie des Salzes wird die Ausbildung eines regelmäßigen Kristallgitters erschwert. Demnach haben Salze mit besonders symmetrischen Ionen wie NaCl einen hohen Schmelzpunkt im Gegensatz zu beispielsweise [EMIm]NO₃, dessen Schmelzpunkt bei 38 °C liegt.^[2]

Weiterhin verringert sich die Schmelztemperatur einer Substanz, wenn die Ausbildung intermolekularer Wechselwirkungen wie Van-der-Waals-Wechselwirkungen (VdW-Wechselwirkungen) und Wasserstoffbrückenbindungen behindert wird. Je stärker die Wechselwirkungen, desto höher liegt auch der Schmelzpunkt. Diesen Effekt der Verringerung von Schmelzpunkten kann man gerade bei Imidazolium-, Ammonium- und Phosphonium-Kationen durch die Veränderung der Alkylkettenlänge steuern, wobei die

Alkylketten auch nicht zu lang sein dürfen, da sich ansonsten zu starke VdW-Wechselwirkungen ausbilden können.^[3]

Außerdem dürfen nur geringe Coulomb-Wechselwirkungen zwischen dem Kation und Anion bestehen. Demnach sind einfach geladene Ionen, deren Ladungen außerdem auch über das Molekül gleichmäßig delokalisiert sind, optimal zur Bildung Ionischer Flüssigkeiten.^[4]

Tabelle 1: Schmelzpunkte von ausgewählten Salzen und ILs.

Salz/IL	Schmelzpunkt [°C]
NaCl ^[2]	803
CsCl ^[2]	646
[EMIm]Cl ^[1]	87
[EMIm]NO ₃ ^[1]	38

Durch ihre besondere Struktur weisen ILs Eigenschaften auf, die sie von herkömmlichen organischen Lösungsmitteln unterscheiden. Zum einen sind sie durch ihren ionischen Charakter elektrisch leitfähig und damit für neue Elektrolytlösungen interessant.^[5] Zum anderen kann durch die Variation der Substituenten am Kation und Anion die Polarität sehr stark variiert werden. Weiterhin sind ILs schwer entflammbar und zersetzen sich in vielen Fällen bevor sie schmelzen. Ein Vorteil wie auch ein Nachteil ist, dass sich viele anorganische sowie auch organische Stoffe gut darin lösen. Das macht sie zwar als Lösungsmittel für Reaktionen interessant, sie sind aber dadurch jedoch schwieriger zu reinigen als herkömmliche Reaktionsmedien.^[1]

Durch die Tatsache, dass ILs selbst im Hochvakuum einen sehr niedrigen Dampfdruck besitzen und dementsprechend nicht so einfach in die Umwelt gelangen wie herkömmliche Lösungsmittel, werden sie häufig „Green Solvents“ genannt. Dieser Begriff ist jedoch umstritten, da ILs oftmals sehr toxisch sind. Unter dem Gesichtspunkt, dass durch Variation der Ionen die Eigenschaften stark verändert werden können, ist aber auch die Bezeichnung „Designer Solvents“ geläufig.^[6,7]

Im Jahr 1914 beschrieb Paul Walden in einer Publikation die Synthese von Ethylammoniumnitrat, das bei Raumtemperatur flüssig ist und somit nicht nur die erste IL ist, sondern auch die erste RTIL.^[8]

Lange Zeit maß man den exotischen flüssigen Salzen keine größere Bedeutung zu. Erst ab den 1980er Jahren befassten sich die Arbeitsgruppen um Seddon und Hussey mit dem

Anwendungsgebiet von Chloroaluminat-Schmelzen als Lösungsmittel für Übergangsmetallkomplexe.^[9] Als Friedel-Crafts Katalysatoren wurden ILs Mitte der 80er Jahre zum ersten Mal in einer Publikation erwähnt.^[10]

Gemein hatten die bisherigen synthetisierten ILs, dass sie eine geringe Hydrolysestabilität aufwiesen und dementsprechend nur unter Ausschluss von Wasser verwendet und synthetisiert werden konnten. Im Jahr 1992 wurde in einer Publikation von Wilkes und Zaworotko die Synthese von ILs mit deutlich erhöhter Hydrolysestabilität bekannt gegeben.^[11] Durch diese Publikation wurde die Forschung zu flüssigen Salzen in den Fokus vieler Arbeitsgruppen gesetzt und in den nächsten Jahren stieg die Anzahl an Forschungsberichten stark an.

2.2 Pseudohalogenkonzept

Im Jahr 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. 2*).^[12] Nachfolgend wurden von Birckenbach *et al.* mehrere Artikel veröffentlicht, in denen die Pseudohalogene weiter untersucht wurden und das Konzept stetig weiter entwickelt wurde.^[12-14]



Abb. 2. Auswahl von Pseudohalogenen: 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 wie Cu^+ schwerlösliche Salze bilden. Weiterhin existieren Pseudohalogenwasserstoffsäuren des Typs H–Y und es werden Dimere des Typs Y–Y, wie beispielsweise Dicyan (NC–CN) oder auch Interpseudohalogenverbindungen wie NC–SCN gebildet.^[16] Ebenso existieren Dimere, die aus Halogenen und Pseudohalogenen bestehen (Cl–CN), und einwertige Radikale bilden können.^[17]

2.3 Cyanidoborate und -phosphate

Auf der Suche nach neuartigen Ionischen Flüssigkeiten lieferte die Zusammenführung des Themengebiets der Ionischen Flüssigkeiten mit dem der Pseudohalogenide gute Ergebnisse. Im Jahr 2000 wurde das erste Mal von der erfolgreichen Synthese des Tetracyanidoborat-Anions berichtet. Es wurden Versuche gestartet, mit Tetrahalogenidoborat-Anionen unter Phasen-Transfer-Bedingungen einen Austausch der Halogenide mit Cyanid zu vollziehen. Dabei wurde beobachtet, dass in einer weiterführenden Reaktion Bortrihalogenide, die im Gleichgewicht mit den Tetrahalogenidoboraten stehen, mit Trihalogenmonocyanidoborat Anionen zu polymeren Substanzen verbunden werden und diese dann mit weiteren Cyaniden polymerisieren können (*Abb. 3*).

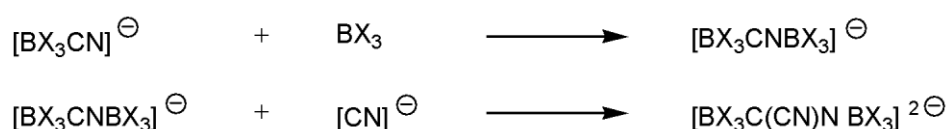


Abb. 3. Polymerisationsreaktion von $[\text{BX}_3\text{CN}]^-$.

Um diese Konkurrenzreaktionen zu vermeiden wurden Phasen-Transfer-Bedingungen geschaffen. Durch die Verwendung von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ konnte eine Reaktion in Toluol durchgeführt werden, in welchem sich das Cyanierungsreagenz nicht löst. Durch starke Vermischung ist es trotzdem möglich, das Borat schrittweise zu cyanieren und eine Konkurrenzreaktion zu unterdrücken.^[18] Mittels des Tetracyanidoborat-Anions konnten in den darauffolgenden Jahren erfolgreich verschiedene ILs und Salze synthetisiert werden, von denen einige in *Tabelle 2* aufgeführt sind.

Tabelle 2: Erstmalige Erwähnung von Kationen verschiedener Tetracyanidoborate.

Kation	Jahr
$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Cs}^+, \text{Cu}^+, \text{NH}_4^+, [\text{Et}_4\text{N}]^+, [\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$	2003 ^[19]
$\text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$	2006 ^[20]
Co^{2+}	2009 ^[21]
$[\text{Ph}_4\text{P}]^+, [\text{nBu}_4\text{P}]^+$	2010 ^[22]

Ähnliche Forschungen wurden auch zu den Halogenidophosphaten durchgeführt. Bereits im Jahr 1976 konnte durch einen Halogenid-Pseudohalogenid Austausch $[\text{PCl}_4(\text{CN})_2]^-$ isoliert werden.^[23] Die Synthese von Cyanidophosphaten des Typs $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PCl}_{6-n}(\text{CN})_n]$ ($n = 1, 2, 3, 4$) wurde sechs Jahre später veröffentlicht. Die Synthese dieser neuartigen Cyanidochloridophosphate erfolgte durch die Edukte $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PCl}_6]$ und AgCN in Dichlormethan. Durch unterschiedliche Stöchiometrien und Reaktionszeiten konnten bis zu drei Chlorid Liganden ausgetauscht werden. Eine andere Synthese mit $\text{P}(\text{CN})_3$, $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ und einkondensiertem Cl_2 lieferte ebenfalls $[\text{PCl}_3(\text{CN})_3]^-$.^[24] Weiterhin berichtete der selbe Autor in den 1980er Jahren von mehreren verschiedenen Cyanidophosphaten der Typen $[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ ($n = 1, 2, 3, 4$) und $[\text{PF}_3\text{Cl}_{3-n}(\text{CN})_n]^-$ ($n = 1, 2$).^[25]

Im Jahr 2010 wurde in einem von einer japanischen Forschungsgruppe eingereichten Patent von der Synthese von ILs mit $[\text{PCl}_3(\text{CN})_3]^-$ als Anion und Imidazoliumkationen berichtet.^[26]

Neue Fluoridocyanidophosphate wurden im Rahmen einer Dissertation im Jahr 2015 von K. Sievert näher beschrieben und charakterisiert (Tabelle 3).^[27]

Tabelle 3: Dargestellte Cyanidofluoridophosphate von K. Sievert.^[27]

Kation	Anion
$[\text{Bu}_4\text{N}]^+$, $[\text{Pr}_3\text{NH}]^+$, $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$, $[\text{HEIm}]^+$, $[\text{BMIm}]^+$, $[\text{EMIm}]^+$, $[\text{BMPip}]^+$, $[\text{BMPy}]^+$, $[\text{BMPyr}]^+$, $[\text{NH}_4]^+$, $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$, Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+}	$[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$
Li^+ , K^+	$[\text{trans-PF}_4(\text{CN})_2]^-$
Li^+	$[\text{cis-PF}_4(\text{CN})_2]^-$
Li^+ , K^+ , Ag^+	$[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]^-$
$[\text{Bu}_4\text{N}]^+$, $[\text{Pr}_3\text{NH}]^+$, $[\text{EMIm}]^+$, Li^+ , K^+	$[\text{PF}_5(\text{CN})]^-$
$[\text{Bu}_4\text{N}]^+$, $[\text{Pr}_3\text{NH}]^+$, $[\text{EMIm}]^+$	$[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^-$
$[\text{Bu}_4\text{N}]^+$, $[\text{Pr}_3\text{NH}]^+$, $[\text{EMIm}]^+$	$[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^-$

2.4 Cyanidverbindungen des Siliziums

Die meisten Cyanidverbindungen des Siliziums sind tetrakoordinierte Silane, weshalb im Folgenden einige ausgewählte vorgestellt werden sollen. Die erste Monocyanido-Verbindung des Siliziums die entdeckt wurde, konnte 1986 in einem Kohlenstoffstern 390-490 Lj von der Erde entfernt ausgemacht werden.^[28] Zwei Jahre später wurde ein Artikel über theoretische Betrachtungen von dem im Stern entdeckten SiCN veröffentlicht^[29] und erst 1998 gelang es, das Molekül in einer Argon Matrix herzustellen und über IR-Messungen zu untersuchen.^[30] In einer Gasphasenreaktion konnten mehrere Isomere des SiC_2N_2 hergestellt werden, worunter

sich auch $\text{Si}(\text{CN})_2$ befand. Dabei bestand die Gasphase aus Argon, Dicyan und Silizium-Atomen, die von einem $1380\text{ }^\circ\text{C}$ heißen Draht aus Silizium in die Gasphase gebracht wurden.^[31] In einer anderen Publikation wurden zu diesem Molekül Quantenchemische Berechnungen durchgeführt.^[32] Im Jahr 2011 wurden zu Polysiloxanen mit drei Cyanid-Gruppen ebenfalls Quantenchemische Berechnungen angefertigt^[33] und fünf Jahre später erschienen weitere Berechnungen über zahlreiche Silylborane unter denen sich auch das Cyanidsubstituierte $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BSi}(\text{CN})_3$ befand.^[34] In einer französischen Abhandlung aus dem Jahr 1983 wurde weiterhin von einer organischen Reaktion berichtet in dem *in situ* gebildetes $\text{MeSi}(\text{CN})_3$ eine Rolle spielte (*Abb. 4*).^[35]

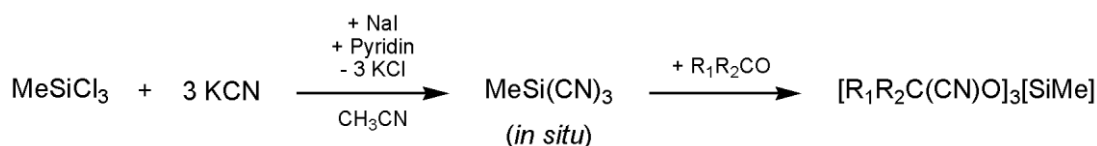


Abb. 4. Darstellung von $[\text{R}_1\text{R}_2\text{C}(\text{CN})\text{O}]_3[\text{SiMe}]$ (mit $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_2 = \text{H}$; $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$; $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_{11}$) durch *in situ* erzeugtes $\text{MeSi}(\text{CN})_3$.

$\text{Si}(\text{CN})_4$ war bisher nur Bestandteil theoretischer Betrachtungen, konnte jedoch noch nicht erfolgreich synthetisiert werden.^[36] Wie bereits erwähnt sind die Cyanidosilane eingehender untersucht worden als die Cyanidosilikate. Im Jahr 1980 wurde das erste pentakoordinierte Cyanidosilikat in der Literatur beschrieben. In dem Artikel wurde von einer Reaktion von SiF_4 und Cyanid berichtet, bei dem sich $[\text{SiF}_4(\text{CN})]^-$ bildete.^[37] Im Jahr 1988 wurde eine Gleichgewichtsreaktion zwischen $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{CN}$ und Me_3SiCN in THF beschrieben bei der sich $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Me}_3\text{Si}(\text{CN})_2]$ gebildet hat und in kristalliner Form isoliert werden konnte.^[38] *In situ* gebildetes $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Me}_3\text{SiF}(\text{CN})]$ wurde im Jahr 1999 beschrieben. Dieses wurde dazu verwendet, um organische Bromide durch Cyanid zu substituieren (*Abb. 5*).^[39] Ebenfalls *in situ* konnte im Jahr 2016 die Bildung von $\text{Li}[\text{Me}_3\text{Si}(\text{CN})_2]$ und $\text{H}[\text{Me}_3\text{Si}(\text{CN})_2]$ über die ^{13}C -NMR-Spektroskopie bei katalysierten organischen Reaktionen nachgewiesen werden.^[40]

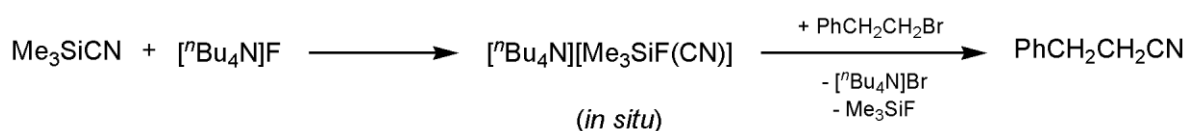


Abb. 5. Darstellung von $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ über *in situ* erzeugtes $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Me}_3\text{SiF}(\text{CN})]$.

Analog zu den Anionischen Cyanidoboraten und Cyanidophosphaten wurde ebenfalls im Jahr 2016 versucht auch hexakoordinierte Cyanidosilikate herzustellen. Dabei erwies sich die Metathesereaktion von $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ und $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ als nicht erfolgreich. Durch die Reaktion von Tetrachlorsilan mit Tetraphenylphosphoniumcyanid und Silbercyanid konnte dann das $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiCl}_2(\text{CN})_4]$ erfolgreich hergestellt werden (Abb. 6).^[41]

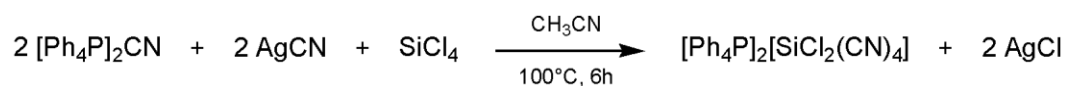


Abb. 6. Darstellung von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiCl}_2(\text{CN})_4]$.

Während weitere hexakoordinierte Cyanidosilikate nicht bekannt sind, gibt es zahlreiche andere Hexapseudohalogenidosilikate die in der Literatur beschrieben wurden (Tabelle 4).

Tabelle 4: Auswahl von bekannten Pseudohalogenidosilikaten.

Verbindung	Jahr
$[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}\{\text{NCCr}(\text{CN})_5\}_6]$	1984 ^[42]
$[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$, $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$	1986 ^[43]
$[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$, $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$	1988 ^[44]
$[\text{PPN}]_2[\text{Si}(\text{N}_3)_6]$	2002 ^[45]
$[\text{PPN}]_2[\text{Si}(\text{NCO})_6]$, $[\text{PPN}]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$	2010 ^[46]

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Das Tripropylmethyllammonium-Kation

3.1.1 Herstellung von schwachkoordinierenden Kationen

Bisher war die Synthese von schwachkoordinierenden Verbindungen der Form $[\text{WCC}][\text{SiF}_6]$ nicht erfolgreich, weshalb ein anderer Syntheseweg eingeschlagen wurde. Wie bereits in der Einleitung erwähnt konnte im Jahr 2016 erstmalig das anionische $[\text{SiCl}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ über eine Synthese mit SiCl_4 , $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{CN}$ und AgCN in Acetonitril gewonnen werden. Um eine ähnliche Route mit Tripropylmethyllammoniumcyanid durchführen zu können, musste dieses erstmals erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden.

In einem Patent aus dem Jahr 1953 konnte bereits gezeigt werden, dass die $[\text{Alk}_3\text{NMe}]^+$ Kationen über eine Reaktion mit Dimethylcarbonat (DMC) und dem jeweiligen Alkylamin hergestellt werden können.^[47] Sundermeyer *et al.* beschrieben die Herstellung von Verbindungen dieser Art präparativ. Dazu lösten sie die Edukte in Methanol auf und füllten das Reaktionsgemisch in Glasautoklaven die anschließend in einem Sandbad auf 120 °C erhitzt wurden.^[48]

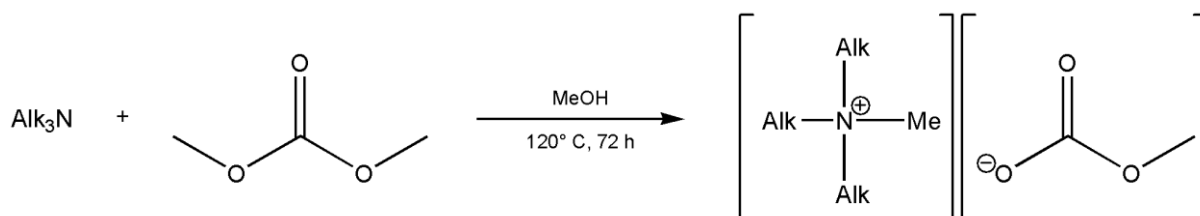


Abb. 7. Synthese von $[\text{Alk}_3\text{NMe}][\text{OCOOMe}]$ im Ölbad mit $\text{Alk} = \text{Et}, {}^n\text{Pr}$.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine modifizierte Methode verwendet, um $[\text{Et}_3\text{NMe}][\text{OCOOMe}]$ und $[{}^n\text{Pr}_3\text{NMe}][\text{OCOOMe}]$ herzustellen (Abb. 7). Die jeweiligen Alkylamine und DMC wurden in der Literatur in Methanol gelöst, in Glasautoklaven überführt und entgast, um sie anschließend in einem Sandbad auf Reaktionstemperatur zu erhitzen. In der vorliegenden Arbeit wurde dabei statt ein Sandbad ein Ölbad verwendet, wobei durch die bessere Wärmeübertragung auch ein wesentlich schnellerer Umsatz beobachtet werden konnte. Das Fortschreiten der Reaktion ist mit einer Gelbfärbung der

Reaktionslösung verbunden, die auf die Zersetzung des Produktes und die Bildung von Nebenprodukten zurückzuführen ist.

In einem Experiment wurde Triethylamin verwendet, um das Triethylmethylammonium-Kation herzustellen. Dazu wurde die Reaktionslösung für 18 h auf 120 °C erhitzt, woraufhin schon eine leichte Verfärbung beobachtet werden konnte. Im Gegensatz zu der Reaktion im Sandbad, die für 168 h durchgeführt wurde, stellt diese Synthese einen erheblichen zeitlichen Vorteil dar.

In einem anderen Versuch wurde eine Umsetzung mit Tripropylamin durchgeführt, bei der die Edukte für 72 h auf 120 °C erhitzt wurden. Eine leichte Gelbfärbung der Methanol-Lösung konnte beobachtet werden, woraufhin die Reaktion abgebrochen wurde.

Die Bildung der jeweiligen Kationen kann gut über die ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Da der zentrale Stickstoffkern ebenfalls ein NMR-aktiver Kern ist, koppeln die Protonen der Alkylketten mit diesem und ergeben ein charakteristisches Aufspaltungsmuster (*Abb. 8*), wobei die Aufspaltung aufgrund von veränderten Diederwinkeln nicht immer sichtbar ist. Für die jeweiligen CH_3 -Gruppen würde man normalerweise eine Aufspaltung zu einem Triplett erwarten. Beobachtbar ist jedoch eine weitere Aufspaltung zu einem Triplett aus Triplets, die durch die Kopplung mit dem Stickstoff hervorgerufen wird. Dieser Effekt ist besonders gut bei $[\text{Et}_3\text{NMe}]^+$ zu sehen da dort eine vicinale-Kopplung über drei Bindungen erfolgt und nicht wie bei $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NMe}]^+$ eine long-range-Kopplung über vier Bindungen. Außerdem kann die Kopplung zum Stickstoff auch an den CH_2 -Gruppen gesehen werden die zu Multipletts aufgespalten sind, wobei die CH_2 -Gruppe am $[\text{Et}_3\text{NMe}]^+$ Kation wie erwartet als Quartett auftritt und nicht wie im Tripropylderivat als Multiplett. Grund dafür kann ein veränderter Diederwinkel sein. Als neues Signal im Vergleich zu den reinen Aminen tritt das Singulett der Methylgruppe auf, was auf eine erfolgreiche Reaktion hinweist.

Da die beiden Methylcarbonate sehr hygroskopisch sind und innerhalb weniger Sekunden an der Luft hydrolysieren konnten keine IR-Spektroskopischen Daten ermittelt werden. Durch einschmelzen der Probe in ein Kapillarröhrchen war es jedoch möglich ein RAMAN-Spektrum von $[\text{Et}_3\text{NMe}][\text{OCOOMe}]$ aufzunehmen. In einem Bereich von $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ treten Banden auf die zu den CH-Valenzschwingungen des Kations und zu der CH_3 -Schwingung des Anions zugeordnet werden können. Weiterhin treten bei 1453 cm^{-1} Banden auf die charakteristisch für CH-Deformationsschwingung sind. Die antisymmetrische C–O–C-Valenzschwingung kann der Bande bei 1282 cm^{-1} zugeordnet werden.

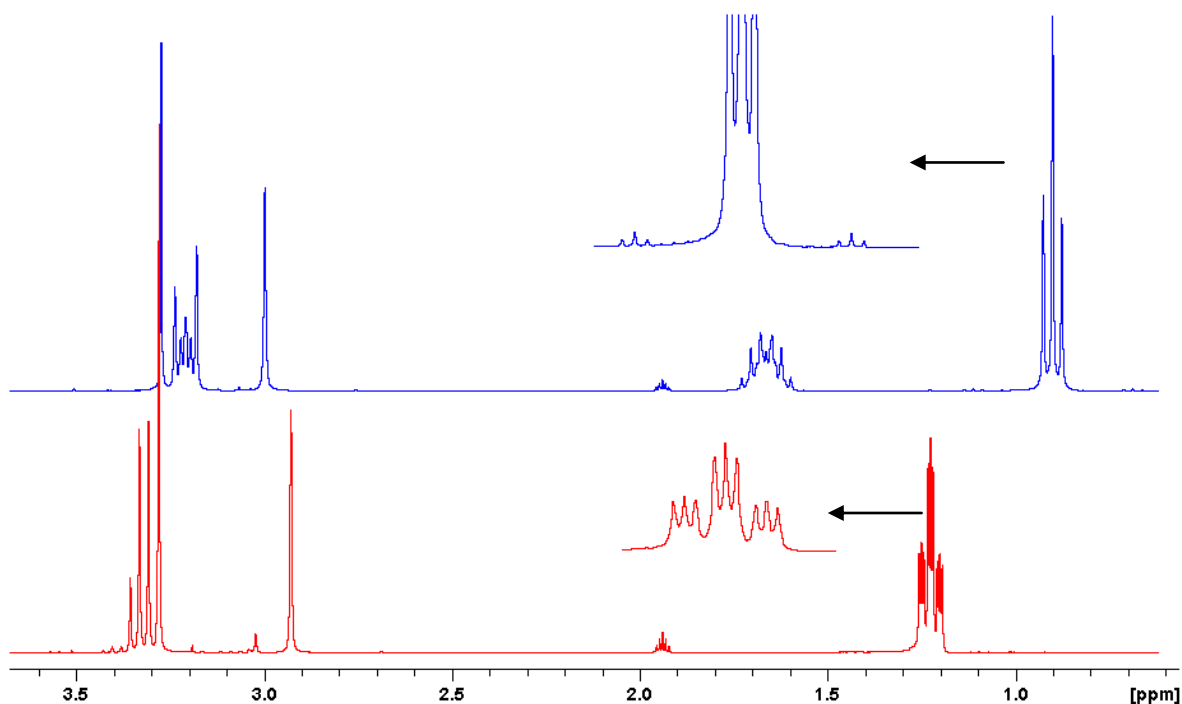


Abb. 8. ^1H -NMR-Spektren, $[\text{Et}_3\text{NMe}][\text{OCOOMe}]$ (rot): $\delta = 3.32$ ppm (q, 6H, NCH_2), 1.23 (tt, 9H, NCH_2CH_3); $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NMe}][\text{OCOOMe}]$ (blau): $\delta = 3.18$ ppm (m, 6H, NCH_2), 1.67 (m, 6H, CH_2CH_3), 0.92 (t, 9H, CH_2CH_3).

3.1.2 Ein neuer Präkursor für Cyanierungsreaktionen

Da nun das Tripropylmethyllammonium-Kation synthetisiert wurde, konnte ein Anion Austausch durchgeführt werden (*Abb. 9*). Um diesen vorzunehmen, wurde $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NMe}][\text{OCOOMe}]$ mit Me_3SiCN und Acetonitril zwei Stunden bei Raumtemperatur miteinander verrührt. Dabei zersetzt sich das Anion in Trimethylmethoxysilan und das schon vorgebildete CO_2 entweicht aus der Reaktionslösung. Nach der Aufarbeitung mit Diethylether konnte ein hellgelber Feststoff in 90 %iger Ausbeute erhalten werden.



Abb. 9. Darstellung von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NMe}]\text{CN}$.

Von dem getrockneten Produkt wurde versucht, aus einer THF-Lösung Kristalle zu gewinnen, was jedoch misslang. Durch Entfernung des Lösungsmittels und anschließender Hinzugabe von Fluorbenzen konnten daraufhin feine für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle an der Glaswand erhalten werden (*Abb. 10*).

Aus den Daten der Einkristallstrukturanalyse konnte entnommen werden, dass $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NMe}]\text{CN}$ in der orthorhombischen Raumgruppe *Aba2* auskristallisiert, wobei das Cyanidion fehlgeordnet ist und eine Bindungslänge von 1.025 Å resultiert. Nach P. Pyykkö beträgt die Summe der Kovalenzradien für das Cyanid 1.14 Å.^[49] Die deutlich kürzere Bindungslänge kann darauf zurückgeführt werden, dass das Cyanid in ungebundener Form auftritt. Ein perfektes tetraedrisches Molekül spannt zwischen den Substituenten und dem Zentralatom einen Winkel von 109.5° auf, wie es zum Beispiel bei Methan der Fall ist. Die Winkel der Alkylketten von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NMe}]^+$ sind in *Tabelle 5* dargestellt. An den Bindungswinkeln ist demnach erkennbar, dass die Alkylketten eine verzerrt tetraedrische Anordnung einnehmen.

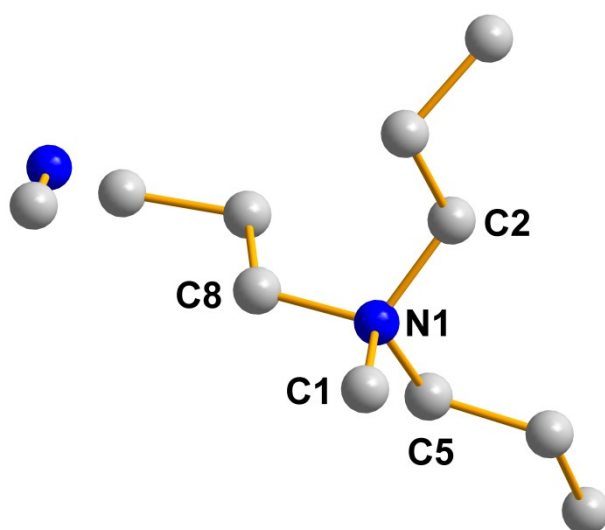


Abb. 10. Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NMe}]\text{CN}$. Die Fehlordnungen des Cyanidions wurden entfernt.

Tabelle 5: Bindungswinkel der Alkylketten am Stickstoff von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NMe}]\text{CN}$.

Bindung	Winkel [°]
C2-N1-C5	109.4
C2-N1-C8	112.7
C2-N1-C1	109.9
C8-N1-C1	106.5
C8-N1-C5	108.5
C1-N1-C5	109.8

Das Produkt wurde außerdem mittels der RAMAN-Spektroskopie untersucht. Durch die Tatsache, dass sich die Verbindung nicht sofort an der Luft zersetzt, konnten zusätzlich IR-Spektren angefertigt werden. Gemein haben beide Schwingungsspektren die charakteristische Cyanid Bande um 2050 cm^{-1} . Außerdem treten wie auch schon bei den Carbonaten um 3000 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} die CH-Valenz- und Deformationsschwingungen des Kations auf.

Das Signal der Cyanid-Gruppe tritt im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 166.7 ppm als Singulett auf, wobei die Intensität des Signals sehr gering ist. Das hat vornehmlich den Grund, dass es keine benachbarten Wasserstoffkerne gibt, dessen Intensitäten durch die Breitband-Entkopplung auf den ^{13}C -Kern übertragen werden können. Die geringe Signalintensität ergibt sich dadurch, dass das NMR-aktive Kohlenstoff Isotop nur zu 1.1 % natürlich vorkommt, was sich jedoch auf alle Signale auswirkt.

3.1.3 Verwendung von $[^n\text{Pr}_3\text{NMe}]\text{CN}$ als Präkursor

Analog zu der Synthese des Tetracyanidodichloridosilikats^[41] konnte nun das neu hergestellte Tripropylmethylammoniumcyanid zusammen mit Silbercyanid und Tetrachlorsilan umgesetzt werden. Die Cyanierungsreagenzien wurden in Acetonitril gelöst und anschließend Tetrachlorsilan hinzugegeben. Die sofortige Bildung eines weißen Niederschlags, zurückzuführen auf sich bildendes Silberchlorid, konnte beobachtet werden. Die Reaktionslösung wurde anschließend 20 h unter Rückflussbedingungen erhitzt.

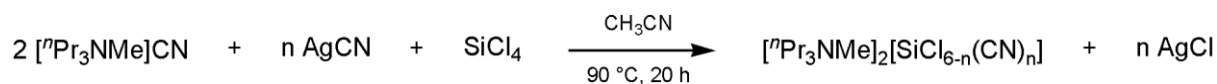


Abb. 11. Umsetzung mit $[^n\text{Pr}_3\text{NMe}]\text{CN}$.

Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten anschließend aus einer Acetonitril-Lösung gewonnen werden, woraus sich jedoch schließen ließ, dass sich nicht das in Abb. 11 erhoffte Produkt gebildet hat. Es kam zu der Bildung von $[^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{AgCl}(\text{CN})]$ welches kristallin erhalten wurde. Daraus kann ebenfalls die Bildung von $\text{SiCl}_3(\text{CN})$ und

anderen Cyanidochloridosilanen geschlossen werden. Über die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie konnten jedoch aufgrund von zu geringen Konzentrationen keine Nachweise erbracht werden.

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse zeigen, dass ein $[\text{AgCl}(\text{CN})]^-$ Fragment mit einem weiteren wechselwirkt und sich dadurch Dimere Strukturen ausbilden. Wie in *Abb. 12* zu sehen ist entsteht formell ein Dimer der Form $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2(\text{CN})_2]$, wobei die Chlorid und Cyanid Gruppen fehlgeordnet sind und dadurch die genaue Bindungssituation nicht mit Sicherheit bestimmt werden kann. Weiterhin koordiniert an jedes Anion ein Tripropylmethyllammonium Kation. Das Ammonium Kation koordiniert seinerseits an zwei $[\text{AgCl}(\text{CN})]$ Gruppen an den Chlorid-Liganden (*Abb. 12*). Durch diese Verknüpfungen bilden sich im makroskopischen Maßstab dreidimensionale Strukturen aus. Dabei koordinieren die Kationen mit einem Abstand von 2.74 Å und 2.86 Å an die Anionen.

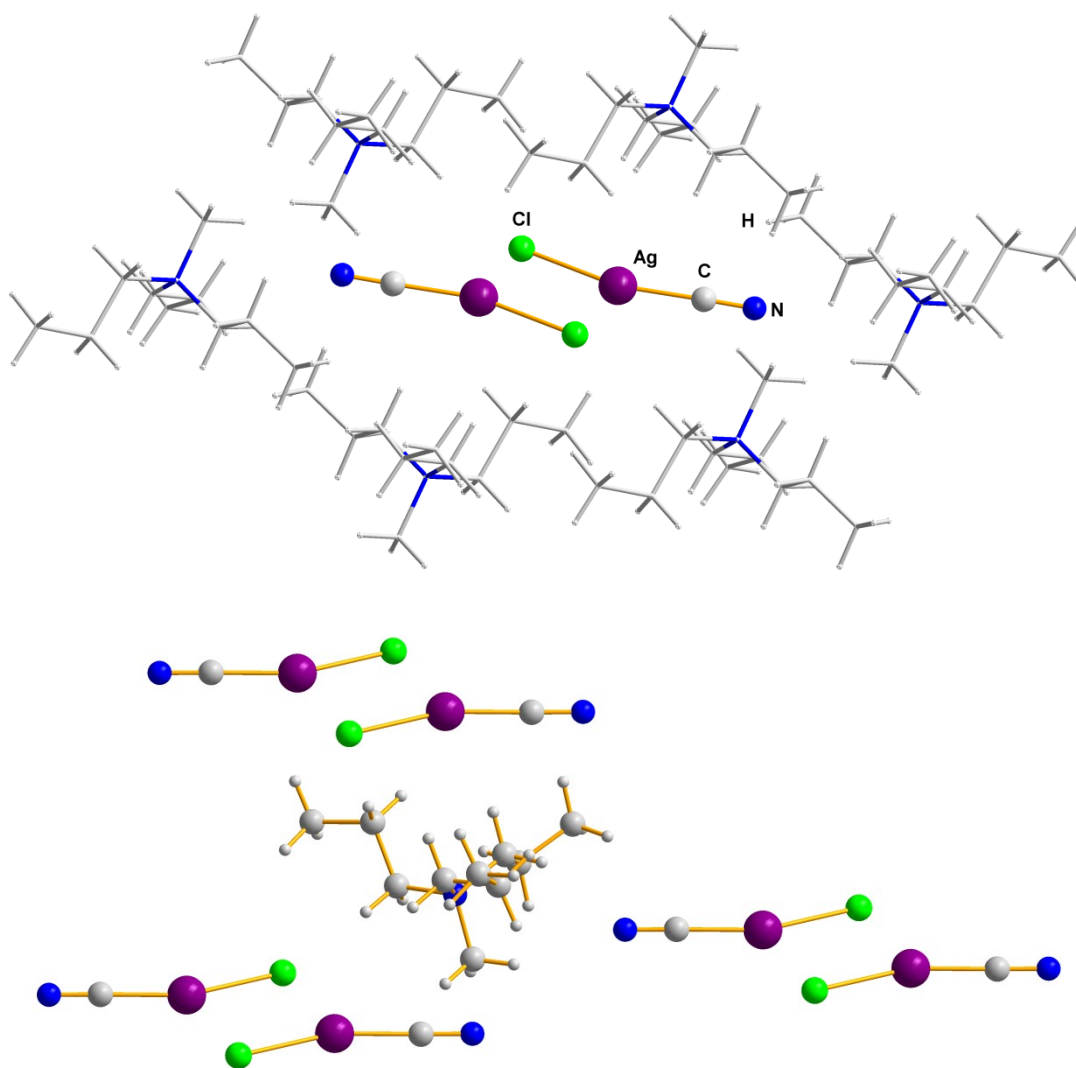


Abb. 12. Darstellung der Struktur von $[\text{7Pr}_3\text{NMe}][\text{AgCl}(\text{CN})]$ aus der Perspektive der Anionen (oben). Darstellung der Struktur von $[\text{7Pr}_3\text{NMe}][\text{AgCl}(\text{CN})]$ aus der Perspektive des Kations (unten). Dargestellt sind in beiden Abbildungen die Fehlordnungslagen mit dem größten Anteil (80 %).

Im ^{13}C -NMR Spektrum aus der Reaktionslösung konnten neben den Signalen des Ammonium-Kations drei weitere Signale im Bereich um 140 ppm festgestellt werden. Das Signal bei 141.7 ppm kann dem kovalent gebundenen Cyanid am $[^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{AgCl}(\text{CN})]$ zugeordnet werden. Weitere Signale bei 139.8 ppm und 138.4 ppm konnten keiner Spezies mit Sicherheit zugeordnet werden. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigte im gemessenen Bereich von 200 ppm bis -400 ppm keine Signale, was auf eine zu geringe Konzentration der gebildeten Nebenprodukte zurückzuführen ist.

Neben den typischen Banden des Kations konnte im RAMAN-Spektrum bei 2131 cm^{-1} eine Cyanid Bande beobachtet werden, welche dem kovalent gebundenen Cyanid zugeordnet werden kann. Eine weitere schwache Bande bei 2249 cm^{-1} kann keiner Spezies eindeutig zugeordnet werden.

Da über die Syntheseroute mit Silbersalzen keine befriedigenden Ergebnisse erhalten wurden, wurde mit Versuchen zu einem Halogen-Pseudohalogen-Austausch des erfolgreich synthetisierten $[\text{WCC}]_2[\text{SiF}_6]$ fortgefahren.

3.2 Das Tripropylammonium-Kation

3.2.1 Herstellung von $[\text{Alk}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}_6]$

Durch das HSAB-Konzept ist bekannt, dass Reaktionen von harten Säuren mit harten Basen im Allgemeinen eher ablaufen als Reaktionen von harten Säuren mit weichen Basen.^[50] Die Triebkraft der 2016 durchgeführten Reaktion von $[^n\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ und $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ liegt in der Bildung von Kaliumbromid. Das Kaliumion ist im Sinne des HSAB-Konzepts eine starke Säure, wohingegen das Bromidion einen Grenzfall zwischen den harten und weichen Basen beschreibt. Da die Triebkraft zur Bildung von $[^n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{SiF}_6]$ nicht ausreichte^[41] wurde die Synthese auf eine andere Art durchgeführt (Abb. 13).

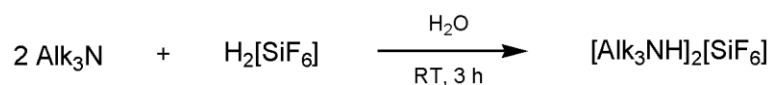


Abb. 13. Darstellung von Hexafluoridosilikaten mit $\text{Alk} = \text{Et}, ^n\text{Pr}$.

In der vorliegenden Arbeit wurde Tripropylamin und Triethylamin mittels Hexafluorokieselsäure protoniert. Das Proton ist nach dem oben genannten Konzept eine harte Säure und die Amine sind harte Basen, wobei der basische Charakter mit der Länge der Alkylketten zunimmt. Eine entsprechende Reaktion wurde mit ca. 34 %iger wässriger Hexafluorokieselsäure durchgeführt. In der Kälte wurde anschließend langsam das jeweilige Amin hinzuge tropft, woraufhin sich in beiden Fällen ein feiner Niederschlag bildete. Das Nebenprodukt wurde abfiltriert und das Filtrat per Rotationsverdampfer von Wasser und Resten von Amin befreit. Die Säure und das Amin wurden in ersten Versuchen im Verhältnis 1:2 zusammen gegeben, woraus Ausbeuten von ca. 71 % für ${}^n\text{Pr}_3\text{N}$ und 85 % für Et_3N resultierten.

Ein partielles Ausfallen von $[\text{Alk}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}_6]$ als feiner Niederschlag kann ausgeschlossen werden, da eine Elementaranalyse der Reaktion mit ${}^n\text{Pr}_3\text{N}$ eindeutige Ergebnisse lieferte, die in *Tabelle 6* aufgeführt sind. Über die IR-Spektroskopie konnte außerdem festgestellt werden, dass jegliche Banden der CH-Valenz- und Deformationsschwingungen fehlen, die für das Produkt charakteristisch sind. Lediglich zwei starke Banden im Fingerprintbereich bei 1071 cm^{-1} und 445 cm^{-1} konnten beobachtet werden, die durch hydratisierte oder polymere Silikate hervorgerufen werden.

Tabelle 6: Elementaranalyse des Nebenprodukts der Reaktion von $[{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}_6]$.

	C [%]	H [%]	N [%]
$[{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}_6]$ (ber.)	50.20	10.30	6.51
Nebenprodukt	3.59	0.90	0.22

In den RAMAN-Spektren der Produkte können Banden im Bereich um 3000 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} festgestellt werden. Dabei handelt es sich um die CH-Valenz- und Deformationsschwingungen des Alkylammonium Kations.

Eine bessere Möglichkeit bietet dabei die Infrarotspektroskopie, bei der charakteristische Banden im Fingerprint Bereich um 660 cm^{-1} und 460 cm^{-1} beobachtet werden können (*Abb. 14*). Unter Zuhilfenahme von quantenchemische Berechnungen auf dem B3LYP/6-31g(d,p)-Niveau wurde ein IR-Spektrum simuliert, wodurch die Banden antisymmetrischen Si-F-Streckschwingungen zugeordnet werden können.

Bei Untersuchungen des Schmelzverhaltens der Substanzen konnte ermittelt werden, dass sich die Proben ab bestimmten Temperaturen über einen großen Temperaturbereich zersetzen und keinen definierten Schmelzpunkt haben. Das Ethylammonium Derivat zersetzt sich optisch in einem Bereich von 80 °C bis 195 °C. In der DSC ist dieses Verhalten ebenfalls detektierbar.

Die Zersetzung des Propylammonium Derivats beginnt erst bei 90 °C, was über die DSC nachweisbar ist. Im DSC-Diagramm konnte ebenfalls ein scharfes Signal bei 152 °C festgestellt werden, welches sehr gut mit dem Siedepunkt von Tripropylamin übereinstimmt.

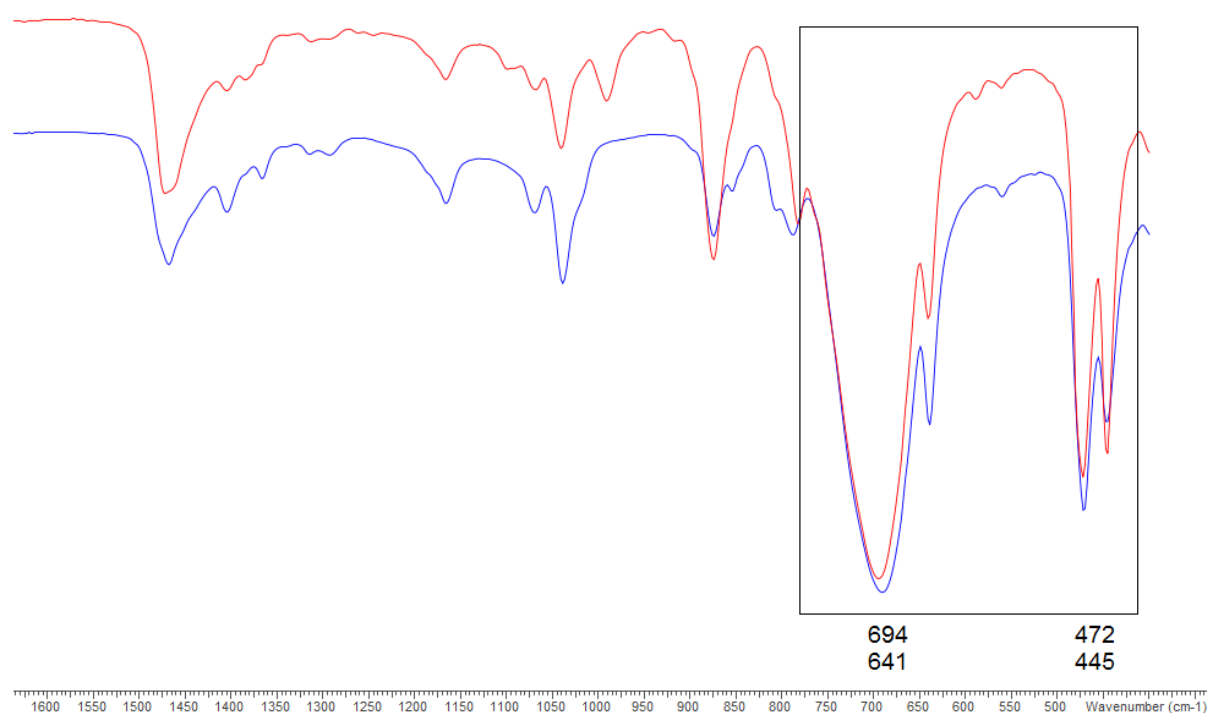


Abb. 14. IR-Spektren von [Et₃NH][SiF₆] (rot) und [ⁿPr₃NH][SiF₆] (grün). $\nu_{\text{as}}(\text{SiF}) = 690, 683, 472, 447 \text{ cm}^{-1}$.

3.2.2 Synthese und Charakterisierung von [ⁿPr₃NH]₂[Si(CN)₆]

3.2.2.1 Katalysierte Reaktionen

Die erfolgreiche Synthese von [Alk₃NH]₂[SiF₆] eröffnete nun den Weg, einen Halogen-Pseudohalogen Austausch durchzuführen und nicht wie im Fall des [SiCl₂(CN)₄]²⁻ Anions Tetrachlorsilan und Silbercyanid zu verwenden. Es wurden verschiedene Synthesemethoden getestet, die im Folgenden vorgestellt werden.

In allen Experimenten die bei höheren Temperaturen durchgeführt wurden, konnte eine langsame dunkelbraune Verfärbung beobachtet werden, was vermutlich auf die Bildung von geringen Mengen an Polymerisationsprodukten zurückzuführen ist, die nicht weiter untersucht wurden. Außerdem trat ebenfalls in allen Versuchen bei Hinzugabe von Me₃SiCN zu [ⁿPr₃NH]₂[SiF₆] weißer Rauch auf. Hierbei ist eine mögliche Bildung von HCN in Betracht zu ziehen, das durch vorhandenes HF, welches sich partiell gebildet hat, hervorgerufen wird.

Die erfolgreiche Synthese des Hexacyanidosilikats konnte erstmals über eine GaCl₃ katalysierte Reaktion von [ⁿPr₃NH]₂[SiF₆] mit Me₃SiCN durchgeführt werden (*Abb. 15*). Dazu wurde das Silikat in einen Kolben vorgelegt, in den anschließend 15 - 20 Äquivalente Me₃SiCN hinzugefügt wurden. Nachdem der weiße Rauch verschwunden war, wurden 5 - 10 mol% des Katalysators auf die Suspension gegeben. Ein dreistündiges Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 100 °C führte zu einer hellbraunen Suspension. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Acetonitril konnte das Produkt in bis zu 63 %iger Ausbeute gewonnen werden.

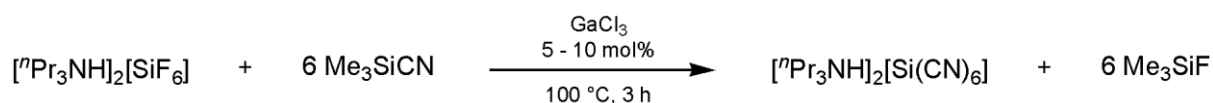


Abb. 15. LEWIS-Säure katalysierte Synthese von [ⁿPr₃NH]₂[Si(CN)₆].

Die in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/n* gewachsenen Kristalle des Hexacyanidosilikats konnten aus einer Acetonitril-Lösung erhalten werden. Anhand der Daten kann festgestellt werden, dass sich die Anionen in parallelen Schichten aufbauen, zwischen denen sich die Kationen befinden (*Abb. 16*).

Die Si–C Bindungslänge befindet sich in allen betrachteten Anionen in einem Bereich zwischen 1.94 Å und 1.96 Å, wobei die Summe der Kovalenzradien 1.91 Å beträgt und wenig von den experimentellen Werten abweicht. Die C≡N Dreifachbindungen befinden sich in dem dafür typischen Bereich um 1.15 Å und stimmen somit mit der Summe der Kovalenzradien der C≡N-Bindung die 1.14 Å beträgt sehr gut überein.^[49]

Weiterhin sind alle Si–C–N Winkel in einem Bereich zwischen 175° und 179°. Außerdem stehen alle Cyanid Gruppen in einem Winkel von ungefähr 90° zueinander. Dadurch befindet sich das $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ Anion in einer annähernd perfekten oktaedrischen Konfiguration.

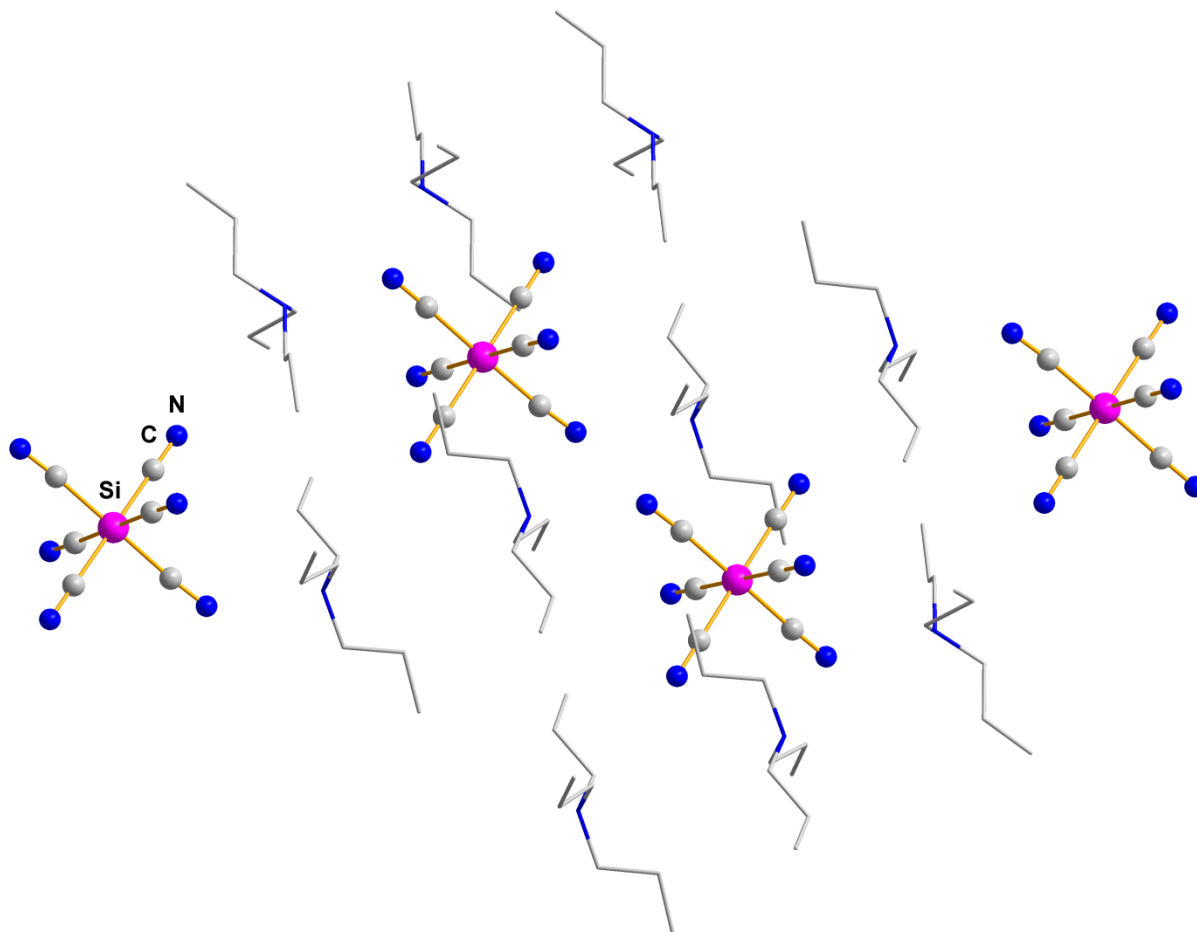


Abb. 16. Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{nPr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$. Wasserstoffatome wurden zur Vereinfachung nicht abgebildet. Kationen wurden in der Wires/Sticks Form dargestellt.

Die hergestellte Substanz wurde weiterhin auf die Stabilität gegenüber Luft und Wasser geprüft. Durch zeitlich versetzte Aufnahmen von IR-Spektren konnte festgestellt werden, dass sich das Silikat nicht sofort bei Kontakt mit Luft und Luftfeuchtigkeit zersetzt (*Abb. 17*). Außerdem konnte optisch keine Hygroskopie festgestellt werden. Die Messungen wurden mit 5 min Abstand voneinander durchgeführt. In einem weiteren Versuch wurde das Hexacyanidosilikat für fünf Tage der Luft ausgesetzt. Anhand einer erneuten IR-Messung konnte ermittelt werden, dass sich die Schwingungsbanden nicht verändert haben und keine Hydrolyse stattgefunden hat.

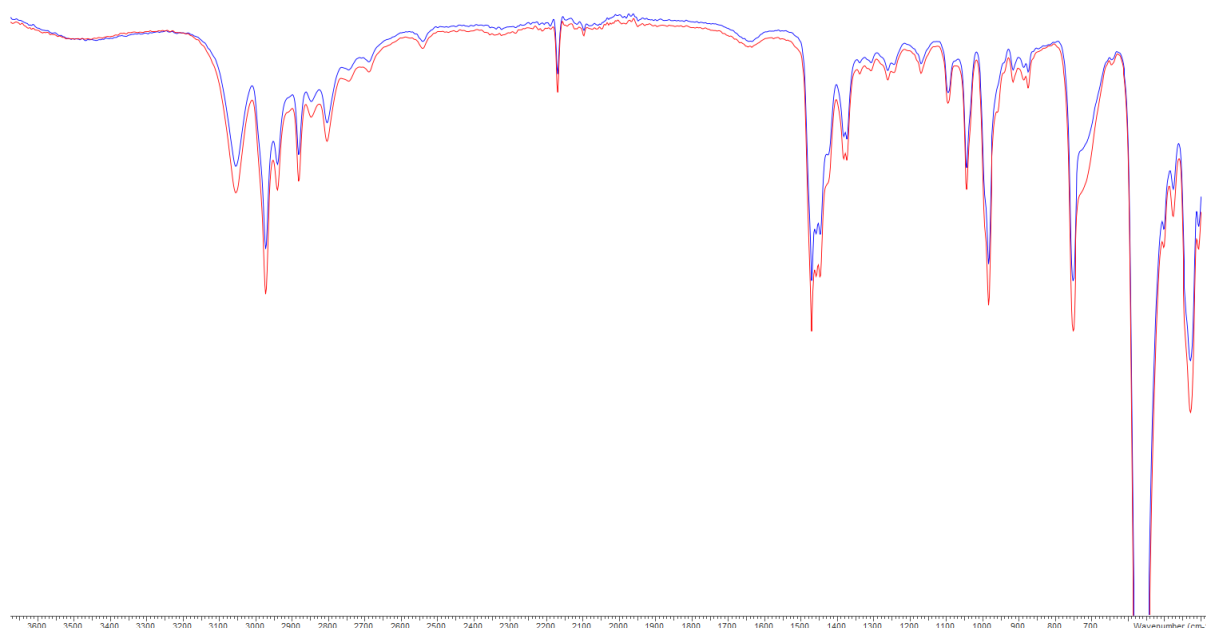


Abb. 17. IR-Spektren an der Luft von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ mit Zeitunterschied: Ausgangsspektrum (rot), nach 5 min (blau).

Weiterhin wurde das Silikat einem Stabilitätstest in einer wässrigen Lösung unterzogen. Dazu wurden 20 mg der Probe in Acetonitril gelöst und mit mehreren Tropfen Wasser versetzt. Anschließend wurden ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren angefertigt. Von den Aminen ist bekannt, dass sie in saurer Lösung im Gleichgewicht mit dem korrespondierenden Ammonium Kation stehen. Demnach kann durch Hinzugabe einer Base bzw. eines Ampholyten das Proton leicht wieder abgespalten werden und es bildet sich ein Gleichgewicht aus. Über die ^1H -NMR-Spektroskopie ist beobachtbar, dass das sehr breite Signal des Protons in einem Bereich von 6.7 ppm bis 7.3 ppm auftritt. Diese unterschiedlichen chemischen Verschiebungen sind auf die Gleichgewichtsreaktion zwischen dem Amin und dem Ammonium Kation zurückzuführen (*Abb. 18*). Es gibt mehrere verschiedene Faktoren, die die Gleichgewichtsreaktion beeinflussen können. Zum einen kann das Vorhandensein von Wasser dazu führen, dass eine Protolyse stattfindet. Da die Reaktion zum $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}_6]$ in Wasser durchgeführt wurde, können sich noch Spuren davon im Edukt befinden. Durch die Hinzugabe von Wasser wird der Effekt entsprechend verstärkt und im Bereich von 3.8 ppm stellt sich ein Gleichgewichtszustand des Protonsignals vom Kation ein, der sich auch durch weitere Hinzugabe von Wasser nicht mehr verändert.

Die Änderung der chemischen Verschiebung des Proton Signals wird außerdem durch Konzentrationsunterschiede verschiedener Proben der gleichen Substanz hergerufen. Die

angefertigten Proben wurden im Abstand von mehreren Stunden und auch nach mehreren Tagen gemessen. Dabei konnte festgestellt werden, dass im ^1H -NMR-Spektrum schon nach drei Stunden unter dem breiten Signal des Kations bei 3.80 ppm ein weiteres bei 3.93 ppm auftritt. Durch Vergleiche mit der Literatur kann angenommen werden dass es sich dabei um HCN handelt. Durch Messung von ^{13}C -NMR-Spektren konnte diese Vermutung bestätigt werden, da dort neben den Cyanid Signalen des Anions, die bei 139 ppm auftreten, eine neue Spezies bei 115 ppm festgestellt werden konnte, die ebenfalls mit den Literaturwerten übereinstimmt.^[51]

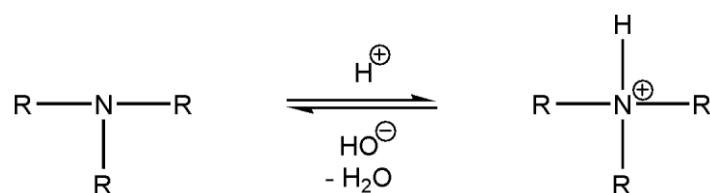


Abb. 18. Gleichgewichtsreaktion zwischen Ammoniumionen und Aminen.

Bei Untersuchungen durch die Massenspektroskopie wurde die Elektrospray-Ionisations-Methode verwendet. Im positiven Massenspektrum konnte bei 144 m/z das $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]^+$ Kation detektiert werden. Der negative ESI Scan zeigte mehrere Signale, wobei das Anion $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ zu dem Signal bei 91 m/z zugeordnet werden konnte. Außerdem liegt die Vermutung nahe, dass das Signal bei 158 m/z durch $[\text{Si}(\text{CN})_5]^-$ hervorgerufen wird.

Wie sich bei Untersuchungen des Eduktes $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}_6]$ gezeigt hat, zersetzt sich das Kation ab 90 °C in einem weiten Temperaturbereich bis ca. 200 °C. Das Hexacyanidosilikat zersetzt sich ebenfalls, was bei DSC-Messungen ermittelt werden konnte. Eine optische Veränderung konnte erst bei 175 °C festgestellt werden. Anhand der DSC-Analyse wurde jedoch ermittelt, dass sich das Kation schon bei geringeren Temperaturen zersetzt, da bei 151 °C ein Signal auftritt, welches dem $^n\text{Pr}_3\text{N}$ zugeordnet werden kann.

Um die Zersetzungsreaktion noch genauer zu untersuchen, wurde $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ in einem mit Argon gefüllten Kolben soweit erhitzt bis die Probe komplett schwarz und körnig wurde. Anschließend wurde über eine Spritze ein Teil der Gasphase abgenommen und in eine IR-Gaszelle gefüllt. Das daraus resultierende Transmissionsspektrum ist in Abb. 19 dargestellt. Darin konnten einige charakteristische Banden festgestellt werden, die die Identifizierung der Zersetzungsprodukte ermöglichten. Im Bereich von 2800 cm^{-1} bis

3400 cm^{-1} können zwei Abschnitte unterschieden werden, die beide durch CH-Valenzschwingungen hervorgerufen werden. Die Banden um 3300 cm^{-1} können der Valenzschwingung des HCN-Moleküls zugeordnet werden. Durch die Alkylketten des Tripropylamins sind weiterhin vier Banden im Bereich um 2900 cm^{-1} sichtbar. Bei Wellenzahlen von 1500 - 1000 cm^{-1} treten außerdem auch die CH-Deformationsschwingungen beider Moleküle auf, die sich dementsprechend überlagern. Zwei starke Schwingungsbanden konnten bei 713 cm^{-1} und 457 cm^{-1} festgestellt werden. Eine genaue Zuordnung ist jedoch nicht möglich, wobei die Vermutung naheliegt, dass es sich hierbei um flüchtige CN-haltige Silane handelt. Im Transmissionsspektrum ist außerdem ein negatives Signal bei 2348 cm^{-1} feststellbar. Das Signal, welches durch Konzentrationsunterschiede zwischen Hintergrundmessung und Probenmessung hervorgerufen wurde, stimmt sehr genau mit dem Absorptionsbereich von CO_2 überein. Da in diesem Bereich auch Cyanidbanden auftreten, konnte ein Hinweis auf möglicherweise gebildetes $\text{Si}(\text{CN})_4$ nicht gefunden werden. Quantenchemische Rechnungen auf dem Niveau PBE1PBE/Def2SVP lieferten die theoretischen Schwingungsbanden von $\text{Si}(\text{CN})_4$ bei 2371 cm^{-1} , 705 cm^{-1} und 411 cm^{-1} . Für einen eindeutigen Beweis der Bildung von $\text{Si}(\text{CN})_4$ sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig.

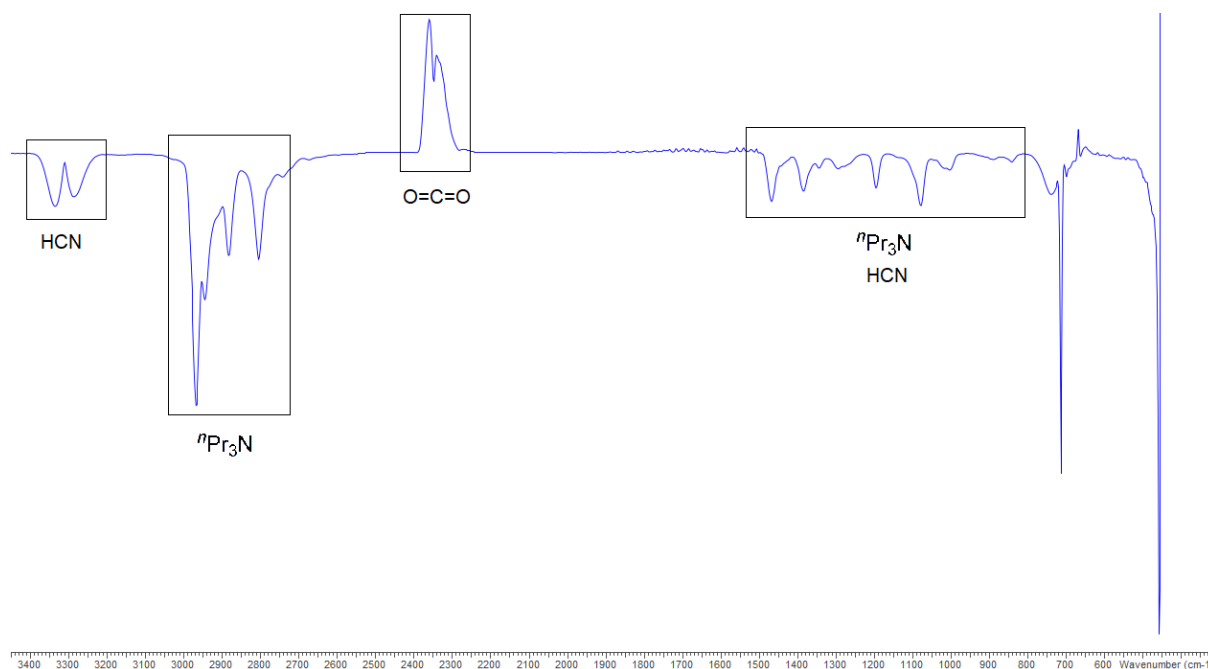


Abb. 19. Gaszellen IR-Spektrum der Zersetzungsreaktion von $[\text{nPr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$.

3.2.2.2 Alternative Syntheserouten

Nachdem das Hexacyanidosilikat erstmals erfolgreich hergestellt werden konnte, wurde der Reaktionsmechanismus genauer untersucht und die Reaktionsbedingungen variiert.

Da eine LEWIS-Säure katalysierte Reaktion bereits die Bildung von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ gezeigt hat, konnte nun getestet werden, ob sie ebenfalls abläuft wenn kein Katalysator verwendet wird.

Dazu wurde zuerst ein Experiment durchgeführt, bei dem 20 Äquivalente Me_3SiCN auf ein Äquivalent Hexafluoridosilikat gegeben und die Suspension drei Stunden bei Raumtemperatur verrührt wurde. Die daraus resultierenden Kristalle zeigten, dass sich $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}(\text{CN})_5]$ gebildet hat, welches in Kapitel 3.2.3 näher betrachtet wird.

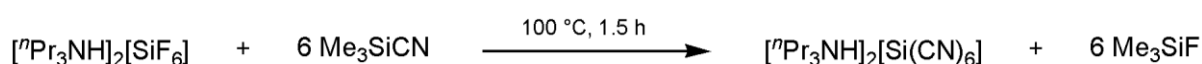


Abb. 20. Darstellung von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ ohne Katalysator.

Ein weiterer Versuch wurde ebenfalls mit einem großen Überschuss an Me_3SiCN dafür aber bei 100 °C durchgeführt (Abb. 20). Wie auch schon bei vorherigen Experimenten bei erhöhter Temperatur konnte eine allmähliche Braunfärbung der Suspension beobachtet werden. Nach der Aufarbeitung konnte das Produkt als leicht bräunlich gefärbter Feststoff erhalten werden. Weiterhin konnte beobachtet werden, dass sich die Probe über mehrere Tage hinweg in der Glovebox zersetzt.

Die ^{19}F -NMR-Spektroskopie zeigte jedoch, dass sich lediglich Spuren von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}(\text{CN})_5]$ gebildet haben. Dazu wurde das Reaktionsprodukt in Acetonitril gelöst und Fluorbenzen hinzugegeben. Durch Integration des Silikat-Signals bei -75 ppm und des Signals von Fluorbenzen bei -114 ppm konnte über die Intensität ein prozentualer Anteil von 0.24 % errechnet werden. Ein ^{13}C -NMR-Spektrum stützt diese Erkenntnis ebenfalls, da sich das Cyanid-Signal nicht wie beim Pentacyanid in zwei Dubletts aufspaltet, sondern als Singulett auftritt. Demnach ist die Synthese von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ bei 100 °C über 1.5 h ohne Katalysator ebenfalls möglich.

Weiterhin wurden auch Versuche mit Acetonitril als Lösungsmittel durchgeführt. Zuerst wurde das Hexafluoridosilikat gelöst und verschiedene Äquivalente Me_3SiCN hinzugefügt. Anschließend wurden die Reaktionslösungen 1 h auf 80 °C erhitzt. Dabei konnte anhand von ^{19}F -NMR-Spektren festgestellt werden, dass bei 1.6 Äquivalenten Me_3SiCN einzig die Edukt-Signale hervortreten (*Abb. 21*). Gibt man 2.7 Äquivalente hinzu konnten bereits Signale bei -75 ppm und -90 ppm beobachtet werden, dessen Intensitäten um ein Vielfaches höher sind als die der anderen auftretenden Spezies bei -110 ppm und -119 ppm. Das tieffeldverschobene Signal bei -75 ppm wird durch gebildetes $[\text{SiF}(\text{CN})_5]^{2-}$ hervorgerufen und tritt als Singulett auf. Das Signal bei -90 ppm kann nicht mit Sicherheit zugeordnet werden, wobei die Vermutung nahe liegt, dass es sich um $[\text{trans-SiF}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ handelt, da für das *cis*-Isomer ein Dublett zu erwarten wäre. Eine Signalaufspaltung ist jedoch nicht feststellbar. Da ^{29}Si ein NMR-aktiver Kern mit einer sehr geringen natürlichen Häufigkeit und einem negativen gyromagnetischen Verhältnis ist, sind Si-F-Kopplungen im ^{19}F -NMR-Spektrum nicht immer sichtbar. Weitere Charaktarisierungen der Reaktionsprodukte wurden bisher nicht vorgenommen.

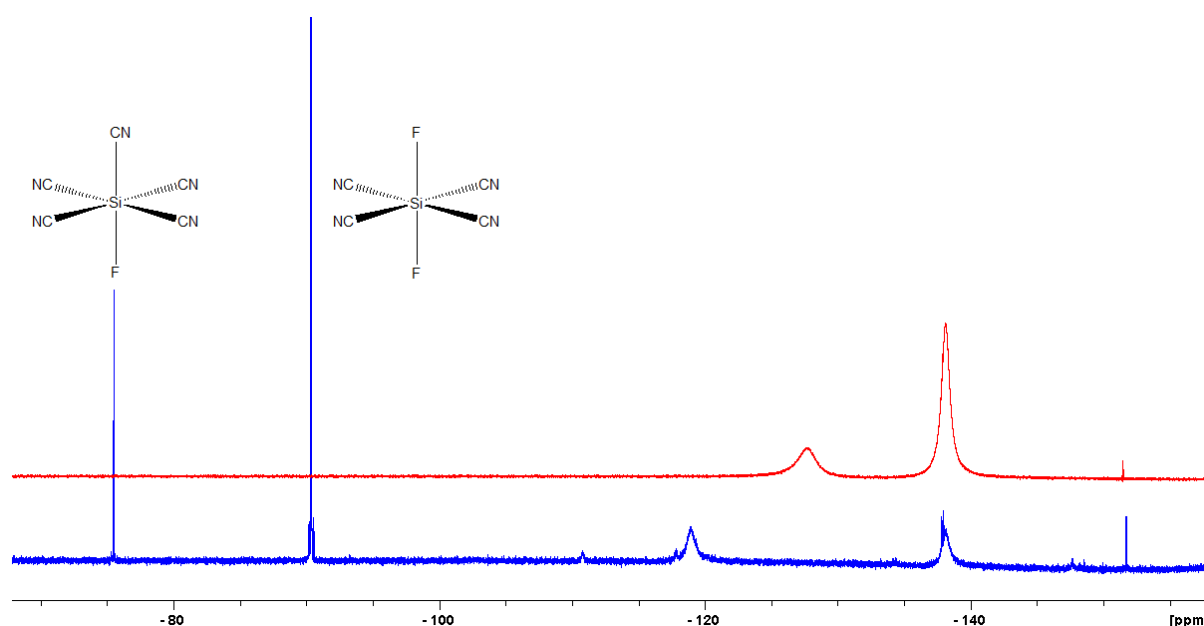


Abb. 21. ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionen von $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}_6]$ und 1.6 Äq (rot) und 2.7 Äq (blau) Me_3SiCN .

Da sich das Hexafluoridosilikat genauso wie das Hexacyanidosilikat nicht in Me_3SiCN löst, wurde Acetonitril als Lösungsmittel verwendet, um eine Reaktionsverfolgung über 60 min mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie vorzunehmen (Abb. 22). Dabei wurde jede Minute eine Messung durchgeführt. In den ersten Minuten der Reaktion ist beobachtbar, dass das Signal von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}_6]$ bei -127 ppm verschwindet und die Intensität eines Singulett bei -157 ppm, hervorgerufen durch Trimethylsilylfluorid, steigt. Außerdem gewinnt ein Signal bei -90 ppm, welches möglicherweise zu $[\text{trans-SiF}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ gehört, an Intensität. Daneben tritt das Signal des $[\text{SiF}(\text{CN})_5]^{2-}$ bei -75 ppm auf. Durch das Auftreten dieser beiden Hauptspezies und weiteren Signalen die nur in Spuren vorhanden sind, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei dem Reaktionsprodukt um ein Stoffgemisch aus verschiedenen Substitutionsstufen handelt. Betrachtet man Spektren bei einer Reaktionszeit von 30 min kann bereits kein Signal des Edukts mehr festgestellt werden. Außerdem ändert sich die Intensität des Signals von Me_3SiF nicht merklich, was auf einen abgeschlossenen Halogen-Pseudohalogen-Austausch hinweist. Durch einen größeren Me_3SiCN Überschuss lässt sich erkennen, dass sich die Verhältnisse der Signalintensitäten verändern und das Gleichgewicht auf der Bildung von $[\text{SiF}(\text{CN})_5]^{2-}$ liegt. Demnach wird die Intensität des $[\text{SiF}(\text{CN})_5]^{2-}$ Signals bei -75 ppm größer, wenn mehr Me_3SiCN hinzugegeben wird.

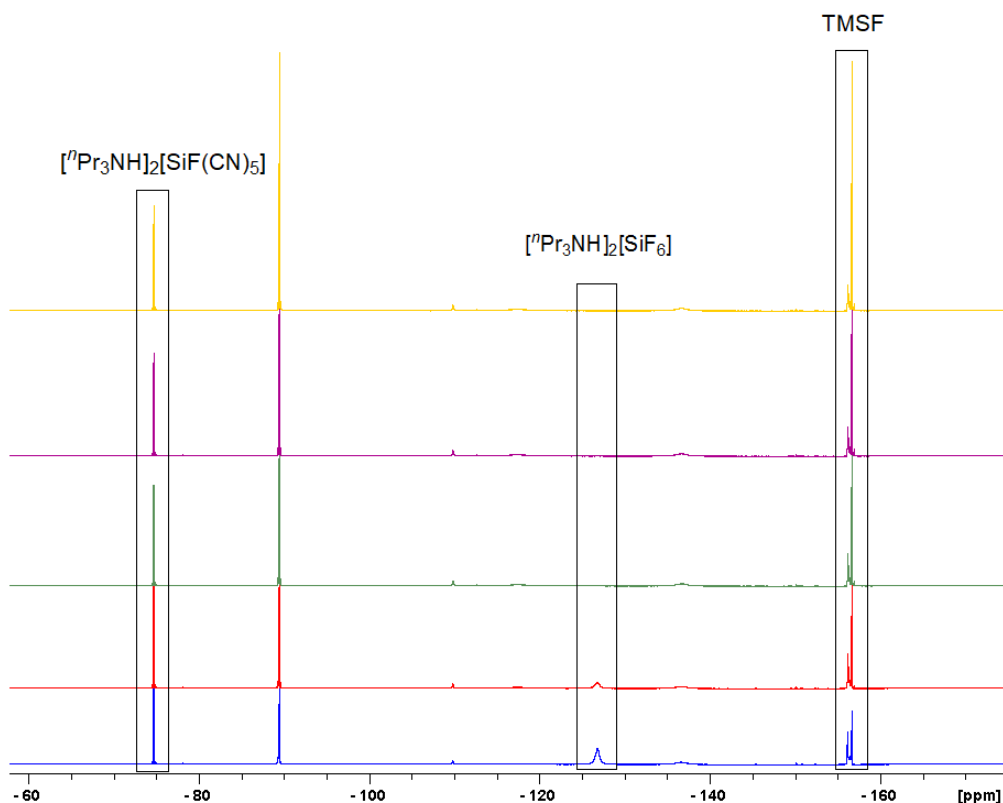


Abb. 22. Ausgewählte ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionsverfolgung von Me_3SiCN mit $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}_6]$, 1 min (blau), 3 min (rot), 5 min (grün), 7 min (violett), 9 min (gelb).

Die Cyanidophosphate und -borate wurden durch K. Sievert^[27], im Rahmen einer Dissertation, ausgehend von den jeweiligen Fluoridophosphaten und -boraten mittels Me_3SiCN synthetisiert. Die Triebkraft für das Ablaufen der Reaktionen liegt dabei in der Bildung der Si–F-Bindung, die eine der stabilsten bekannten kovalenten Bindungen darstellt. Da jedoch in den durchgeführten Versuchen immer von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}_6]$ ausgegangen wurde und ebenfalls Me_3SiCN zur Cyanierung verwendet wurde, kann die sehr schnell ablaufende Reaktion nicht nur mit der Bildung einer neuen Si–F-Bindung an der Trimethylsilyl-Gruppe begründet werden.

Durch den Vergleich von ^{19}F -NMR-Spektren der Ausgangssubstanz $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}_6]$ mit Literaturwerten konnte ermittelt werden, dass das Anion in dissoziierter Form vorliegt und neben $[\text{SiF}_6]^{2-}$ bei -127 ppm, $[\text{SiF}_5]^-$ bei -138 ppm und eine weitere Spezies bei -150 ppm gebildet werden. In der Literatur sind für das Hexafluoridosilikat Werte von -125 ppm und für Pentafluoridosilikat -136 ppm angegeben. Außerdem wurde dort ebenfalls beschrieben, dass an das Pentafluoridosilikat Lösungsmittel Moleküle koordinieren können.^[52] Dadurch kann möglicherweise der Halogen-Pseudohalogen-Austausch begünstigt werden.

Der Austausch könnte ebenfalls durch die hohe Ladungsdichte am Hexafluoridosilikat begünstigt werden. Durch das Austauschen eines Fluorido-Liganden gegen einen Cyanido-Liganden verringert sich die Ladungsdichte des Silikats. Demnach liegt die Triebkraft der Reaktion auf der Bildung von Me_3SiF , das außerdem auch eine Siedetemperatur von $16\text{ }^\circ\text{C}$ hat und das Reaktionsmedium leicht verlassen kann.

3.2.3 Synthese von Pentacyanidomonofluoridosilikat

Wie schon in Kapitel 3.2.2.2 erwähnt konnte durch Experimente bei Raumtemperatur das Pentacyanidomonofluoridosilikat isoliert werden (*Abb. 23*). Dazu wurde eine Suspension aus $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}_6]$ und einem 20 Äquivalenten Me_3SiCN über 3 h bei Raumtemperatur verrührt.

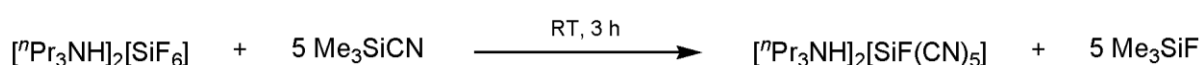


Abb. 23. Darstellung von $[\text{SiF}(\text{CN})_5]^{2-}$.

Das Pentacyanidomonofluoridosilikat, das als beiges Pulver gewonnen wurde, ist thermisch instabil. Bei dem Erhitzen in einem Schmelzröhrchen wurde beobachtet, dass sich die Probe über einen weiten Temperaturbereich von 176 °C bis 208 °C verfärbt und ein schwarzes körniges Zersetzungsprodukt zurückbleibt. Mittels der DSC konnte diese Zersetzung ebenfalls nachgewiesen werden. Außerdem konnte festgestellt werden, dass sich das Rohprodukt beim Trocknen im warmen Wasserbad gelb verfärbt, sodass von einer beginnenden Zersetzung bereits bei geringeren Temperaturen auszugehen ist. Weiterhin konnte bei mehreren Proben beobachtet werden, dass sie sich unter Schutzgasatmosphäre über mehrere Tage hinweg zersetzen und eine Braunfärbung auftritt. Möglich ist, dass das protische Kation mit den Cyaniden Blausäure bildet, welches anschließend polymerisiert und die Verfärbung verursacht.

Im RAMAN- und IR-Spektrum treten die für das Ammonium-Kation typischen sehr ausgeprägten Banden um 2900 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} auf. Außerdem sind sehr intensive Banden bei 2177 cm^{-1} feststellbar, die den Cyanid-Gruppen zugeordnet werden können. Eine Unterscheidung in axiale oder äquatoriale Gruppen konnte nicht vorgenommen werden.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer Acetonitril-Lösung erhalten werden. Das Pentacyanidomonofluoridosilikat kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Anhand der Daten der Strukturanalyse konnte ermittelt werden, dass sich das Anion einer verzerrten oktaederischen Konfiguration befindet. Außerdem befinden sich die Anionen in einem orthorhombischen flächenzentrierten Gitter, welches in *Abb. 24* abgebildet ist. Zur Vereinfachung der Struktur wurden sämtliche Kationen nicht abgebildet.

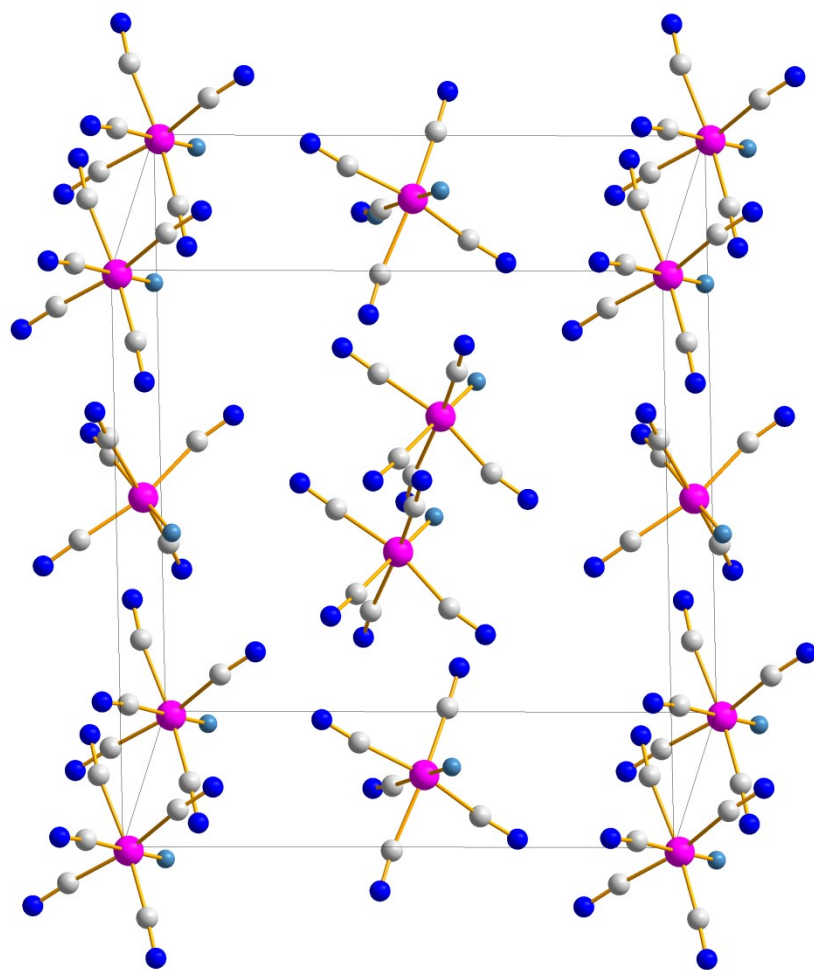


Abb. 24. Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}(\text{CN})_5]$. Kationen wurden zur Vereinfachung entfernt. Dargestellt sind die Fehlordnungslagen mit dem größten Anteil (50%).

3.2.4 Metathesereaktion von $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ mit Kalilauge

In ihrer Dissertation konnte K. Sievert bereits auf dem Gebiet der Cyanidophosphate und -borate feststellen, dass sich die Kationen der Form $[\text{Alk}_3\text{NH}]^+$ bei der Hinzugabe von Basen in die jeweiligen Alkylamine und Wasser zersetzen.^[27]

Dieser Effekt wurde ebenso bei der Reaktion von $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ mit KOH ausgenutzt (Abb. 25). Das hat den Vorteil, dass keine Metathese über Zwischenstufen durchgeführt werden muss und das Kaliumsalz somit direkt vorliegt. Dazu wurde eine 0.75 Molare wässrige KOH-Lösung hergestellt und tropfenweise zu einer Suspension von $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ in CH_2Cl_2 hinzugegeben. Nachdem das Zweiphasensystem 19 h bei Raumtemperatur verrührt wurde, konnte festgestellt werden, dass sich die Suspension

aufgelöst hat. Nach der Aufarbeitung konnten weiße dünne Plättchen und feines Pulver erhalten werden.

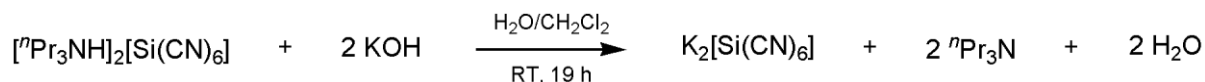


Abb. 25. Darstellung von $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$.

Kristalle wurden aus einer Acetonitril-Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gewonnen, wobei sie sehr hygroskopisch sind und somit Tieftemperaturmessungen nötig waren. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$.

Jedes Kalium koordiniert mit drei Hexacyanidosilikat-Anionen und drei Acetonitril Molekülen und nimmt somit eine oktaedrische Koordinationssphäre ein (*Abb. 26*). Dabei beschreiben die Winkel und Bindungslängen der Liganden eine leicht verzerrt oktaedrische Anordnung. Der Abstand der Cyanid-Gruppen vom Kaliumion liegt bei allen drei Liganden in einem Bereich von $2.76 - 2.79\text{ \AA}$. Dem gegenüber stehen die Lösungsmittelmoleküle, die sich im Abstand von $2.81 - 2.93\text{ \AA}$ zum zentralen Kalium befinden. Die Summe der Kovalenzradien beträgt $2.67\text{ \AA}$ und liegt somit deutlich unter den experimentell bestimmten Werten.^[49] Weiterhin schließt sich an jeden Cyanid-Liganden ein Kalium an, wodurch sich ein dreidimensionales Netzwerk ausbildet.

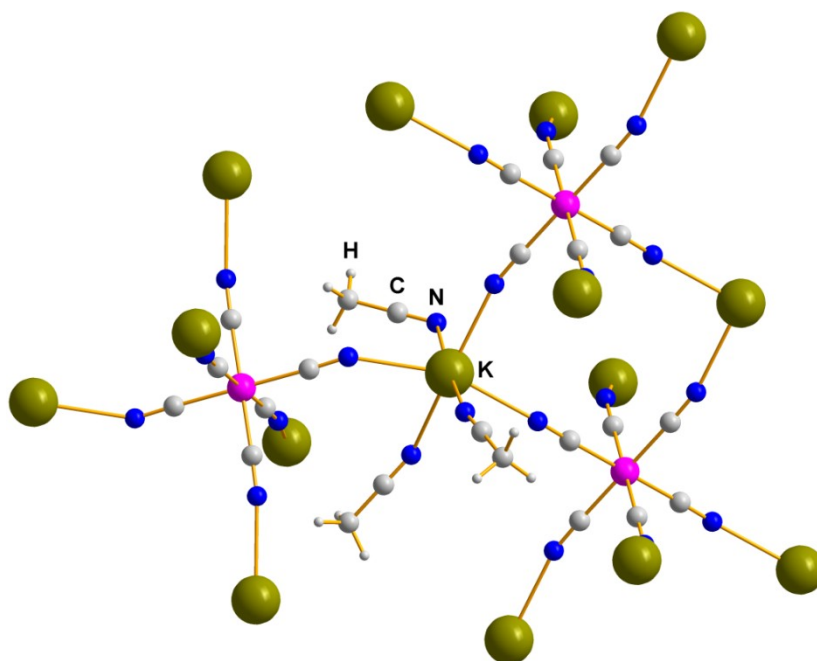


Abb. 26. Darstellung der Molekülstruktur von $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ aus Sicht des Kaliums.

Wie bereits erwähnt bilden sich Kaliumbrücken zwischen den Anionen und damit ein dreidimensionales Netzwerk aus. Aus Gründen der Vereinfachung wurde in *Abb. 27* auf die Darstellung der Lösungsmittelmoleküle und die vollständige Koordinationssphäre der Kaliumatome verzichtet. Da an jedem Kaliumatom drei Lösungsmittelmoleküle koordinieren, entstehen somit Lücken im Kristall, die unterschiedliche Durchmesser besitzen. Einheitlich sind lediglich die Abstände der Kaliumatome voneinander, die in verschiedenen Ebenen sitzen und die der Siliziumatome voneinander. Die Abstände der jeweiligen Schichten betragen in allen Fällen 8,44 Å. Gemein haben die einzelnen Lücken, dass sich deren Durchmesser im mikroporösen Bereich befinden.

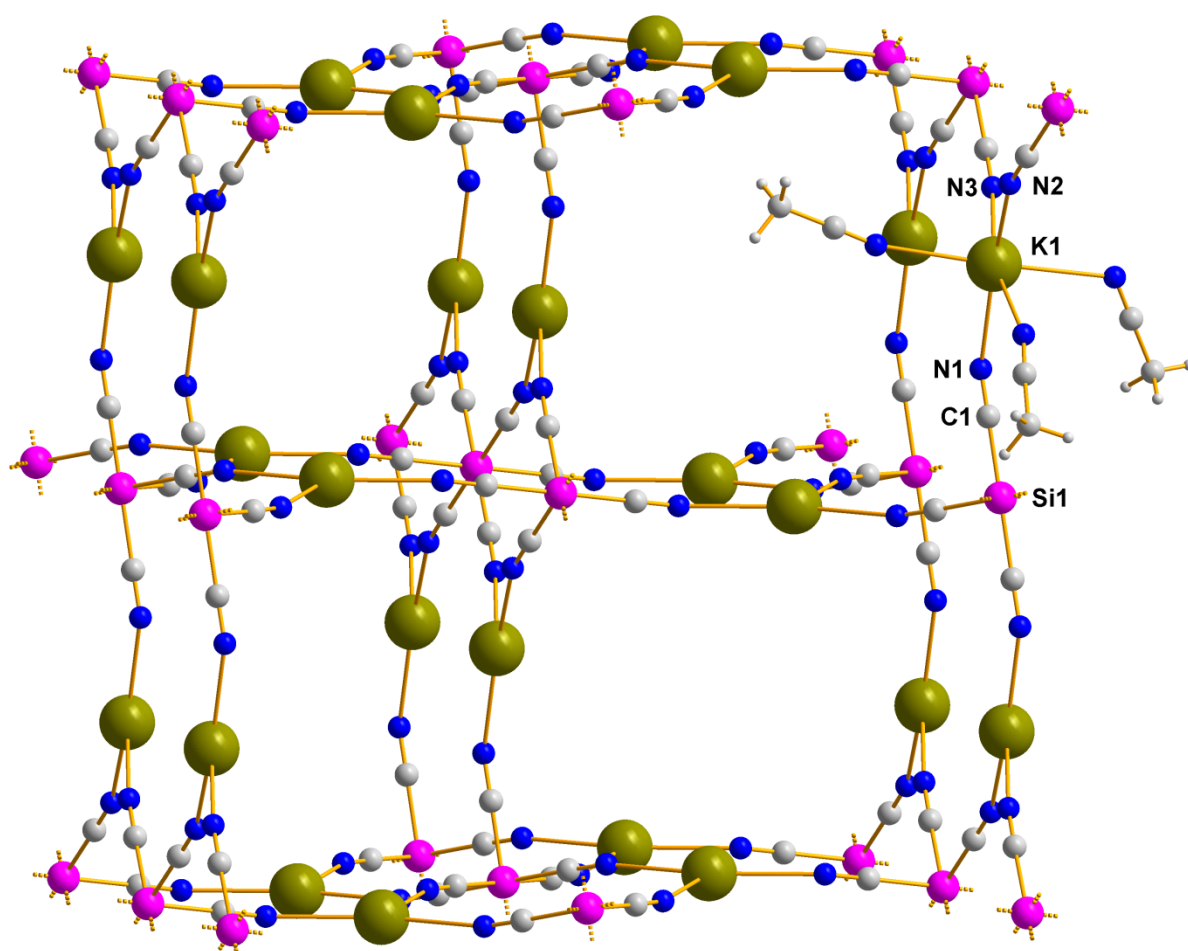


Abb. 27. Darstellung des dreidimensionalen Netzwerks von $K_2[Si(CN)_6]$. Die Acetonitril Moleküle wurden zur Vereinfachung nur an einem Kaliumatom abgebildet.

3.2.5 Metathesereaktion von $[^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ mit Silbernitrat

Da gezeigt werden konnte, dass die Koordination an Metallatome möglich ist, wurde nun versucht ein entsprechendes Silbersalz herzustellen.

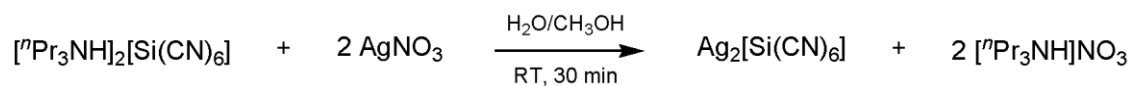


Abb. 28. Darstellung von $\text{Ag}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$.

Dazu wurde $[^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ in Methanol gelöst und anschließend unter Lichtausschluss eine wässrige Silbernitrat-Lösung hinzuge tropft (*Abb. 28*). Sofortige Bildung eines weißen Niederschlags und leichte Entwicklung von Hitze waren die Folge, was auf ein Ablaufen der Reaktion hindeutet. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und der Filterkuchen so lange gewaschen, bis sich in der Waschlösung kein AgNO_3 mehr befand. Dies konnte durch eine einfache Fällungsreaktion mit HCl zu AgCl geprüft werden. Die NMR-Spektroskopie eignet sich nicht für die Untersuchung des Silbersalzes, da dieses sehr schlechte Lösungseigenschaften in DMSO, CH_3CN und THF besitzt und auch die Komplexierung mit Triphenylphosphan bisher erfolglos blieb. Eine Analyse über die IR-Spektroskopie zeigte weiterhin das Vorhandensein von $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ bei 2196 cm^{-1} und die typischen Cyanid Banden des $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ bei 2157 cm^{-1} .

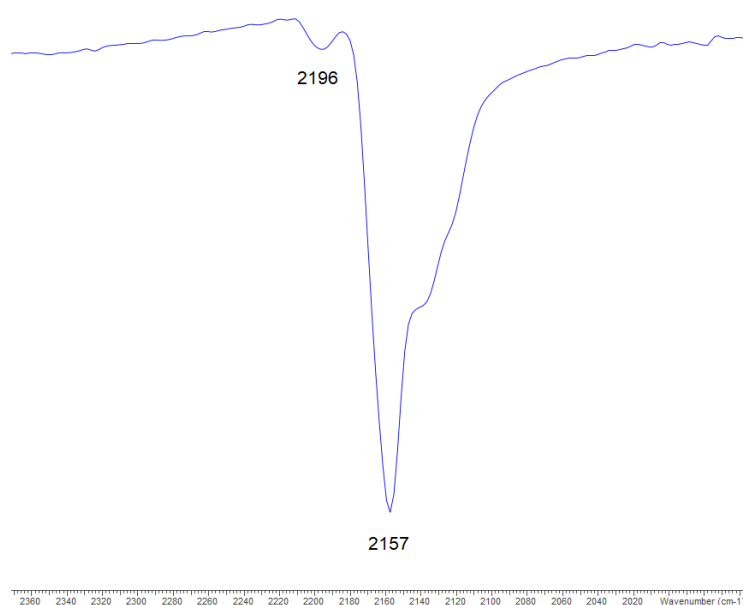


Abb. 29. Ausschnitt des IR-Spektrums der Reaktion von $[^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ und AgNO_3 .

4 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der Arbeit war es, neuartige Cyanidosilikate der Formen $[\text{SiCl}_{6-n}(\text{CN})_n]^{2-}$ ($n = 1-6$) oder $[\text{SiF}_{6-n}(\text{CN})_n]^{2-}$ ($n = 1-6$) zu synthetisieren und zu charakterisieren, wobei der Fokus auf der Herstellung von $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ lag. Nach der erfolgreichen Herstellung des Anions sollte, um Koordinationspolymere gewinnen zu können, eine Umsetzung mit Metallbasen durchgeführt werden. Im letzten Teil der Arbeit sollten erste Untersuchungen des Anions zur Anwendung im Bereich der Ionischen Flüssigkeiten durchgeführt werden.

Im ersten Teil wurde versucht $[\text{Pr}_3\text{NMe}]\text{CN}$ mit AgCN und SiCl_4 umzusetzen, was jedoch misslang und lediglich $[\text{Pr}_3\text{NH}][\text{AgCl}(\text{CN})]$ nachgewiesen werden konnte. Im Vorfeld konnte jedoch $[\text{Pr}_3\text{NMe}]\text{CN}$ als neuartiger Präkursor für Cyanierungsreaktionen über $[\text{Pr}_3\text{NMe}][\text{OCOOMe}]$ hergestellt und charakterisiert werden.

Während weiterer Forschungen ist es gelungen, $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}(\text{CN})_5]$ und $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ in 49 - 63 %igen Ausbeuten aus $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}_6]$ und Me_3SiCN herzustellen und vollständig zu charakterisieren. Dabei wurden LEWIS-Säure katalysierte aber auch unkatalysierte Synthesewege untersucht. Außerdem wurden Stabilitätsuntersuchungen des Hexacyanidosilikats in Wasser und an der Luft durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ an der Luft und in wässriger Lösung weitestgehend stabil ist, es jedoch auch zur Bildung von HCN in geringem Maß kommt. Über die DSC konnte eine Zersetzung von $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ nachgewiesen werden, die mittels Gaszellen-IR-Spektroskopie näher untersucht wurde.

Durch die erfolgreiche Synthese des $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ Anions stand nun die Verwendung als CN-Linker in Koordinationspolyedern offen. Eine entsprechende Reaktion mit Kaliumhydroxid lieferte das dreidimensionale Koordinations-Polymer $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6] \cdot 6 \text{CH}_3\text{CN}$.

In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, $[\text{SiF}(\text{CN})_5]^{2-}$ bei Raumtemperatur ohne Katalysator in 49 %iger Ausbeute herzustellen und über die Röntgenkristallographie, DSC, RAMAN-, IR- und NMR-Spektroskopie zu charakterisieren. Bei den Untersuchungen konnte eine Zersetzung des Anions bei geringen Temperaturen unter Schutzgas beobachtet werden, die auch über die DSC nachgewiesen werden konnte.

Weiterhin konnte $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ erstmalig dargestellt und charakterisiert werden. In einer ersten erfolgreichen Synthese wurden $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}_6]$ und Me_3SiCN mit GaCl_3 als LEWIS-Sauren Katalysator bei 100°C umgesetzt. Auf diesem Weg konnte das Hexacyanidosilikat in bis zu 63 %iger Ausbeute isoliert werden. Analog dazu wurden auch

Versuche ohne Katalysator durchgeführt, woraus sich ergeben hat, dass ebenfalls eine Reaktion bei 100°C zum Hexacyanidosilikat führt aber geringere Ausbeuten von 33 % liefert. Das Produkt wurde auf seine Stabilität in Wasser mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei konnte im ^{13}C -NMR festgestellt werden, dass sich zwar HCN gebildet hat, das Anion aber trotzdem noch in der wässrigen Lösung vorhanden ist.

Eine Reaktionsverfolgung mittels der ^{19}F -NMR-Spektroskopie über 60 min bei Raumtemperatur zeigte, dass bereits in den ersten 10 min der Reaktion das Edukt vollständig abreagiert ist und neben zwei Hauptsignalen viele Signale geringer Intensitäten auftraten. Anhand der Hauptsignale konnte gezeigt werden, dass in Reaktionen mit Lösungsmittel ein Gemisch aus $[\text{SiF}(\text{CN})_5]^{2-}$ und vermutlich $[\text{trans-SiF}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ entsteht, wobei die Zuordnung zum Tetracyanidodifluoridosilikat nicht mit Sicherheit erfolgen konnte. Die Bildung von $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ konnte aufgrund fehlender Fluorido-Liganden mit dieser Methode nicht nachgewiesen werden.

Mittels Kalilauge konnte weiterhin das $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ hergestellt werden. Über Acetonitril als Lösungsmittel wurden Kristalle der Form $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6] \cdot 6 \text{CH}_3\text{CN}$ gewonnen. Durch Einkristallstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass das Anion als CN-Linker fungiert und sich dadurch ein Kalium-Koordinationspolyeder ausbildet und ein dreidimensionales Netzwerk entsteht.

Da nun ein Metallsalz des Hexacyanidosilikats dargestellt werden konnte kann nun in Folgereaktionen dazu übergegangen werden, diese mit anderen schwachkoordinierenden Kationen, wie zum Beispiel Ethylmethyylimidazolium zu Ionischen Flüssigkeiten umzusetzen. Weiterhin besteht die Möglichkeit, weitere Metallsalze herzustellen und so andere mögliche Synthesewege für Ionische Flüssigkeiten zu erforschen. Aufgrund der sehr milden Herstellungsbedingungen von $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}(\text{CN})_5]$ liegt außerdem, wie auch schon bei $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ eine Synthese von Koordinationspolyedern und die anschließende Umsetzung zu ILs nahe. Weiterhin kann die Reaktion in Lösungsmitteln näher untersucht werden, um möglicherweise andere Substitutionsstufen $[\text{SiF}_{6-n}(\text{CN})_n]^{2-}$ ($n = 1, 2, 3, 4$) des Silikats abzufangen und zu isolieren.

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).^[53] Dichlormethan CH_2Cl_2 wurde analog zu einer Literaturvorschrift^[54] gereinigt und erst über P_4O_{10} , dann über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Tetrahydrofuran (THF). 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
Acetonitril	Fischer Chemicals	Destillation über CaH_2
Acetonitril- d_6	eurisotop	Destillation
Dichlormethan	Roth	Destillation über CaH_2
Diethylether	Chemikalienlager	Destillation über Na
Dimethylcarbonat (99 %)	Sigma-Aldrich	-
Fluorbenzen (99.5 %)	Fluka	Destillation
Galiumtrichlorid	Aldrich	Sublimation
Hexafluorokieselsäure	Sigma-Aldrich	-
Kaliumhydroxid (85 %)	Grüssing GmbH	-
Methanol	Chemikalienlager	-
Silbercyanid	Alfa Aesar	-
Silbernitrat	Altbestände	-
Tetrachlorsilan	Riedel-de Haën	-
Tetrahydrofuran	Chemikalienlager	Destillation über Na/Benzophenon
Triethylamin	Merck	Destillation über Na
Trimethylsilylcyanid (98 %)	abcr	Destillation
Tripropylamin	Merck	Destillation über Na
Wasserstoffperoxid (99 %)	Chemsolute	-

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 123(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker Apex Kappa-II-Diffraktometer oder einem Bruker D8 Quest-Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-97*)^[55] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-97*)^[55] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS).^[56] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

NMR-Spektroskopie

NMR: ¹H-, ¹³C-, ¹⁴N-, ¹⁷O-, ¹⁹F- und ²⁹Si-IG-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. ¹H-NMR: CD₃CN: 1.94 ppm. ¹³C-NMR: CD₃CN: 1.32 ppm.

IR-Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Spektren wurde ein Bruker Alpha mit zwei Modulen (Platinum ATR; Transmission) verwendet.

RAMAN-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Spektren wurde ein LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem Olympus BX41-Mikroskop mit variablen Linsen. Zur Anregung wurde ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser) und ein grüner Laser (532 nm, 50 mW, luftgekühlter, frequenzverdoppelter Nd: YAG-Festkörperlaser) verwendet.

Elementaranalyse

Verwendet wurde ein vario Micro cube CHNS-Analysator von Elementar.

Schmelzpunkte/DSC

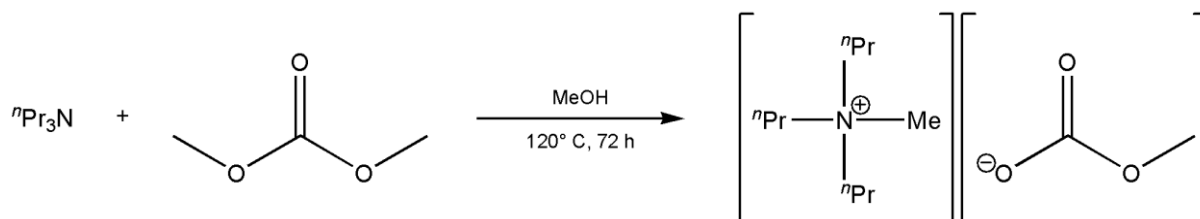
Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert (EZ-Melt, Stanford Research Systems), Heizrate 20°C/min und 10°C/min (Klärpunkte werden angegeben). DSC: 823e von Mettler-Toledo (Heizrate 5°C/min) wurde verwendet.

Massenspektrometrie

Für die Aufnahme der Massenspektren wurde ein Thermo Electron MAT 95-XP Sektorfeld-Massenspektrometer verwendet. Als Ionenquelle wurde die Elektronensprayionisation verwendet.

5.3 Darstellung der Verbindungen

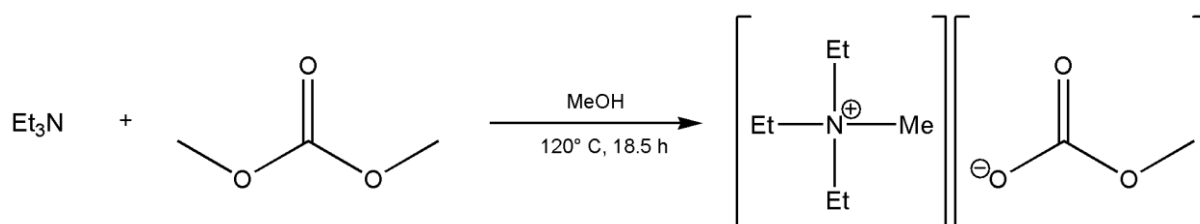
5.3.1 Darstellung von [$^n\text{Pr}_3\text{NMe}$][OCOOMe]



In einem Rundkolben mit YOUNG-Hahn werden 15.56 g (108 mmol, 20.7 mL) Tripropylamin und 19.06 g (211 mmol, 17.8 mL) Dimethylcarbonat in 15 mL Methanol gelöst. Die Lösung wird dreimal entgast und anschließend bei 120 °C für 72 h im Ölbad erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand dreimal mit Diethylether gewaschen. Der feine Feststoff wird 2 h bei 50 °C unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 12.02 g (47.5 %).

Schmp. 71 °C, **EA** % ber. (gef.): C 61.77 (60.17); H 11.66 (9.10); N 6.00 (5.67). **^1H -NMR** (298 K, CD_3CN , 300.13 MHz) δ = 3.28 (s, 3H OCH_3); 3.24-3.18 (m, 6H, NCH_2); 2.98 (s, 3H, NCH_3); 1.67 (sex, 6H, NCH_2CH_2 $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz); 0.92 (t, 9H, CH_2CH_3 $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (298, CD_3CN , 75.47 MHz) δ = 157.9 (s, 1C, CH_3OCOO^-); 63.8 (t, 3C, NCH_2 $^1J_{\text{CN}} = 3$ Hz); 52.1 (s, 1C, CH_3COO^-); 48.1 (t, 1C, NCH_3 $^1J_{\text{CN}} = 4$ Hz); 16.6 (s, 3C, NCH_2CH_2); 11.2 (s, 3C, CH_2CH_3). **^{14}N -NMR** (300 K, CD_3CN , 36.14 MHz) δ = -318.7 (s, 1N, $[\text{Pr}_3\text{NMe}]^+$). **^{17}O -NMR** (300 K, CD_3CN , 67.79 MHz) δ = 199.4 (s, 1O, CH_3OCOO^-); 98.6 (s, 2O, CH_3OCOO^-).

5.3.2 Darstellung von [Et_3NMe][OCOOMe]



In einem Rundkolben mit YOUNG-Hahn werden 10.74 g (106 mmol, 14.7 mL) Triethylamin und 18.34 g (204 mmol, 17.1 mL) Dimethylcarbonat in 15 mL Methanol gelöst. Die Lösung wird dreimal entgast und anschließend bei 120 °C für 18.5 h im Ölbad erhitzt. Das

Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand sechsmal mit Diethylether gewaschen. Der weiße feine Feststoff wird 1 h bei 50 °C unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 9.62 g (47.4 %).

Schmp. 61 °C, **EA** % ber. (gef.): C 56.52 (55.47); H 11.07 (9.95); N 7.32 (6.85). **¹H-NMR** (298.2 K, CD₃CN, 300.13 MHz) δ = 3.32 (q, 6H, NCH₂ ³J_{CH} = 7 Hz); 3.28 (s, 3H, OCH₃); 2.93 (s, 3H, NCH₃); 1.23 (tt, 9H, NCH₂CH₃ ³J_{HH} = 2 Hz ³J_{HN} = 7 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (298.2 K, CD₃CN, 75.47 MHz) δ = 157.5 (s, 1C, OCH₃); 56.2 (t, 3C, NCH₂ ¹J_{CN} = 3 Hz); 51.6 (s, 1C, OCOOCH₃); 46.9 (t, 1C, NCH₃ ¹J_{CN} = 4 Hz); 7.9 (s, 3C, NCH₂CH₃). **¹⁴N-NMR** (301.5 K, CD₃CN, 18.07 MHz) δ = -321.8 (s, 1N, [Pr₃NMe]⁺). **¹⁷O-NMR** (300 K, CD₃CN, 33.92 MHz) δ = 199.4 (s, 1O, CH₃OCOO). **Raman** (633 nm, 5 s, 20 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3048 (1), 2994 (5), 2948 (9), 2848 (1), 2829 (2), 2746 (1), 1678 (1), 1454 (4), 1390 (1), 1330 (1), 1282 (3), 1205 (1), 1160 (1), 1144 (1), 1078 (2), 1068 (2), 1040 (1), 1015 (1), 959 (2), 867 (3), 690 (7), 580 (4), 517 (1), 493 (1), 444 (1), 394 (1), 353 (1), 82 (10).

5.3.3 Darstellung von [ⁿPr₃NMe]CN

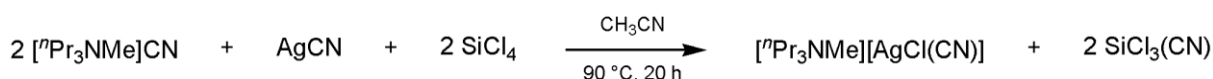


In einem Rundkolben wird 3.94 g (17 mmol) Tripropylmethylammoniumcarbonat in 7 mL Acetonitril gelöst. Über 30 Minuten wird 1.89 g (19 mmol, 2.4 mL) Me₃SiCN bei -30 °C hinzuge tropft und die Reaktionslösung weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel und verbleibendes Me₃SiCN werden unter Vakuum entfernt und das Rohprodukt dreimal mit Diethylether gewaschen. Der Feststoff wird 1.5 h bei 50 °C unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.80 g (90.1 %).

Schmp. 216 °C, **EA** % ber. (gef.): C 71.68 (71.69); H 13.12 (11.21); N 15.20 (15.22). **¹H-NMR** (300 K, DMSO-d₆, 250.13 MHz) δ = 3.21-3.12 (m, 6H, NCH₂); 2.96 (s, 3H, NCH₃); 1.64 (sex, 6H, NCH₂CH₂ ³J_{HH} = 7 Hz); 0.89 (t, 9H, CH₂CH₃ ³J_{HH} = 7 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (300, DMSO-d₆, 62.90 MHz) δ = 166.7 (s, 1C, CN); 62.0 (t, 3C, NCH₂ ¹J_{CN} = 2 Hz); 47.5 (t, 1C, NCH₃ ¹J_{CN} = 4 Hz); 15.1 (s, 3C, NCH₂CH₂); 10.5 (s, 3C, CH₂CH₃). **¹⁴N-NMR** (300 K, DMSO-d₆, 18.07 MHz) δ = -319.5 (s, 1N, [ⁿPr₃NMe]⁺); -89.8 (s, 1N, CN). **Raman** (633 nm,

12 s, 15 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3020$ (2), 2979 (4), 2944 (6), 2877(4), 2732 (1), 2051 (10), 1451 (3), 1363 (1), 1336 (1), 1319 (1), 1205 (1), 1140 (1), 1101 (2), 1035 (4), 1001 (1), 932 (1), 914 (1), 893 (1), 865 (1), 773 (2), 751 (1), 582 (1), 474 (2), 380 (1), 322 (2), 86 (7). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3361$ (VW), 3021 (W), 2969 (S), 2941 (M), 2879 (M), 2734 (VW), 2050 (VW), 1636 (VW), 1492 (S), 1455 (S), 1403 (W), 1379 (W), 1337 (W), 1284 (VW), 1214 (VW), 1183 (VW), 1039 (M), 1001 (M), 958 (VS), 915 (VW), 894 (W), 880 (W), 865 (W), 752 (S), 583 (VW), 519 (VW). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von $[\text{Pr}_3\text{NMe}]\text{CN}$ konnten aus THF und Fluorbenzen erhalten werden.

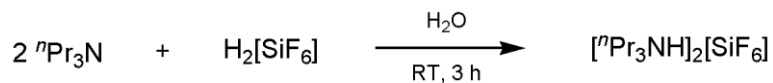
5.3.4 Darstellung von $[\text{Pr}_3\text{NMe}][\text{AgCl}(\text{CN})]$



In einem Schlenkkolben werden 859 mg (5 mmol) Tripropylmethylammoniumcyanid und 1.01 g (8 mmol) Silbercyanid in 20 mL Acetonitril gelöst. Anschließend werden 374 mg (2 mmol, 0.5 mL) Tetrachlorsilan hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird für 20 h auf 90 °C im Ölbad erhitzt. Der gebildete weiße Niederschlag wird vorsichtig abdekantiert und das Lösungsmittel anschließend entfernt. Das Rohprodukt wird in Acetonitril filtriert und bei -40 °C auskristallisiert.

^1H -NMR (300 K, DMSO- d_6 , 500.13 MHz) $\delta = 3.16$ -3.12 (m, 6H, NCH_2); 2.94 (s, 3H, NCH_3); 1.68 (sex, 6H, NCH_2CH_2 $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz); 0.92 (t, 9H, CH_2CH_3 $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300, DMSO- d_6 , 125.77 MHz) $\delta = 141.7$ (s, 1C, CN); 63.8 (t, 3C, NCH_2 $^3J_{\text{CN}} = 3$ Hz); 49.0 (t, 1C, NCH_3 $^3J_{\text{CN}} = 5$ Hz); 16.3 (s, 3C, NCH_2CH_2); 10.9 (s, 3C, CH_2CH_3). **Raman** (633 nm, 5 s, 8 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3036$ (2), 2972 (9), 2952 (9), 2939 (10), 2877 (9), 2782 (1), 2737 (1), 2131 (4), 1488 (1), 1452 (9), 1442 (4), 1337 (2), 1184 (1), 1156 (1), 1142 (3), 1101 (3), 1040 (2), 1000 (2), 957 (1), 934 (1), 916 (1), 879 (1), 866 (1), 805 (1), 772 (3), 756 (2), 578 (1), 520 (1), 469 (2), 378 (1), 334 (2), 323 (2), 250 (2), 226 (1).

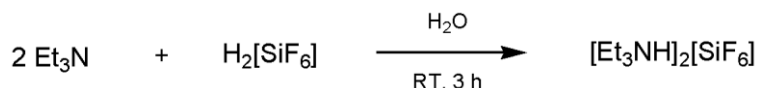
5.3.5 Darstellung von [ⁿPr₃NH]₂[SiF₆]



In einem Rundkolben wird 12.80 g (89 mmol, 17.1 mL) Tripropylamin auf 0 °C gekühlt und 6.94 g (48 mmol, 5.0 mL) Hexafluorokieselsäure hinzugegeben. Die Lösung wird 1 h gerührt und währenddessen langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der Niederschlag wird mittels Filterpapier über Nacht abfiltriert und zweimal mit entionisiertem Wasser extrahiert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bei 70 °C eingedunstet und anschließend 5 h bei 50 °C getrocknet. Ausbeute: 5.08 g (71.4 %).

Schmp. 99 °C (Zers.), **EA** % ber. (gef.): C 50.20 (48.64); H 10.30 (8.63); N 6.51 (6.33). **¹H-NMR** (298.2 K, CD₃CN, 300.13 MHz) δ = 8.51 (br, 1H, NH Δν_{1/2} = 300 Hz); 2.95 (t, 6H, NCH₂ ³J_{HH} = 8 Hz); 1.74 (sex, 6H, NCH₂CH₂ ³J_{HH} = 8 Hz); 0.92 (t, 9H, CH₂CH₃ ³J_{HH} = 7 Hz, ³J_{HH} = 7 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (298.2 K, CD₃CN, 75.47 MHz) δ = 54.9 (s, 3C, NCH₂); 17.2 (s, 3C, NCH₂CH₂); 11.2 (s, 3C, CH₂CH₃). **¹⁴N-NMR** (300 K, CD₃CN, 36.14 MHz) δ = -135.2 (s, 1N, [ⁿPr₃NH]⁺). **¹⁹F-NMR** (298.3 K, CD₃CN, 282.40 MHz) δ = -128.5 (br, 6F, SiF₆ Δν_{1/2} = 344 Hz). **²⁹Si{¹H}IG-NMR** (298.0 K, CD₃CN, 99.35 MHz) δ = -183.3 (br, 1Si, SiF₆, Δν_{1/2} = 465 Hz). **Raman** (633 nm, 7 s, 20 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3048 (8), 2972 (9), 2938 (10), 2880 (10), 2735 (1), 1455 (6), 1332 (2), 1317 (1), 1159 (1), 1105 (2), 1041 (5), 919 (2), 884 (1), 840 (1), 823 (1), 642 (2), 512 (1), 347 (1), 312 (7), 82 (7). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3501 (VW), 3060 (W), 2969 (W), 2941 (W), 2879 (W), 2811 (W), 2553 (VW), 1651 (VW), 1473 (M), 1461 (W), 1383 (W), 1247 (VW), 1168 (VW), 1098 (VW), 1049 (W), 991 (W), 878 (W), 699 (VS), 639 (M), 589 (VW), 507 (VW), 472 (S), 447 (M).

5.3.6 Darstellung von [Et₃NH]₂[SiF₆]



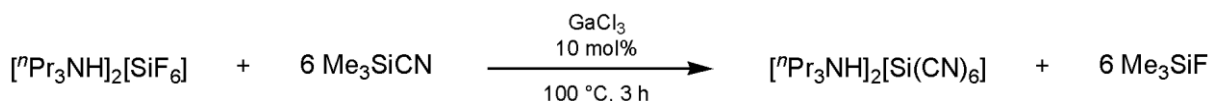
In einem Rundkolben wird zu 1.99 g (20 mmol, 2.7 mL) Triethylamin 1.33 g (9 mmol, 1.0 mL, 33.5 - 35 %) Hexafluorokieselsäure hinzugegeben. Die Lösung wird 3 h bei Raumtemperatur verrührt. Der Niederschlag wird mittels Filterpapier über Nacht abfiltriert und zweimal mit entionisiertem Wasser extrahiert. Das Wasser wird am Rotationsverdampfer

bei 70 °C entfernt und das Rohprodukt anschließend mit CH₂Cl₂ dreimal gewaschen. Ausbeute: 932 mg (85.0 %).

Schmp. 120 °C (Zers.), **EA** % ber. (gef.): C 41.60 (39.69); H 9.31 (9.93); N 8.09 (7.45). **¹H-NMR** (298.2 K, CD₃CN, 300.13 MHz) δ = 8.40 (br, 1H, NH, Δv_{1/2} = 320 Hz); 3.06 (q, 6H, NCH₂ ³J_{HH} = 7 Hz); 1.25 (t, 6H, NCH₂CH₃ ³J_{HH} = 7 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (298.2 K, CD₃CN, 75.47 MHz) δ = 47.1 (s, 3C, NCH₂); 8.8 (s, 3C, NCH₂CH₃). **¹⁴N-NMR** (300 K, CD₃CN, 36.14 MHz) δ = -135.6 (s, 1N, [ⁿPr₃NH]⁺). **¹⁹F-NMR** (298.3 K, CD₃CN, 282.37 MHz) δ = -127.5 (br, 6F, SiF₆ Δv_{1/2} = 255 Hz). **Raman** (633 nm, 8 s, 20 scans, cm⁻¹): ν̃ = 2992 (10), 2951 (10), 2893 (4), 1462 (7), 1401 (1), 1368 (1), 1293 (1), 1162 (1), 1075 (3), 1038 (3), 904 (3), 853 (1), 844 (1), 748 (4), 704 (2), 641 (2), 559 (1), 474 (2), 463 (2), 450 (3), 417 (1), 340 (1), 89 (7), 82 (8). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): ν̃ = 3061 (W), 2989 (W), 2822 (VW), 1468 (W), 1406 (W), 1367 (VW), 1315 (VW), 1292 (VW), 1167 (W), 1070 (W), 1039 (M), 874 (W), 855 (W), 806 (W), 787 (W), 690 (VS), 639 (M), 561 (VW), 472 (S), 447 (M).

5.3.7 Darstellung von [ⁿPr₃NH]₂[Si(CN)₆]

Methode A

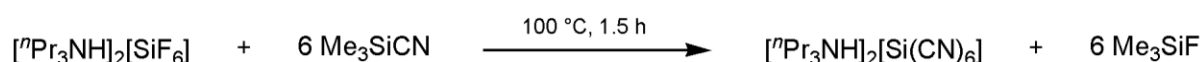


In einen Schlenkkolben werden 1.95 g (5 mmol) Tripropylammoniumhexafluoridosilikat und 8.51 g (85 mmol, 10.8 mL) Me₃SiCN gefüllt. Anschließend werden 78 mg (10 mol%, 0.44 mmol) GaCl₃ hinzugegeben und die Suspension für 3 h auf 100 °C erhitzt. Überschüssiges Me₃SiCN und entstandenes TMSF werden unter Vakuum und mit einem warmen Wasserbad entfernt. Das zurückbleibende beige Pulver wird in ca. 10 mL Acetonitril gelöst und bei -30 °C umkristallisiert. Anschließend wird das umkristallisierte Produkt wieder in Acetonitril gelöst und über eine G4-Schlenkfritte filtriert. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum und mit Wärmezufuhr entfernt und der zurückbleibende beige Feststoff 30 min getrocknet. Ausbeute: 1.34 g (62.9 %).

Schmp. 224 °C (Zers.) **EA** % ber. (gef.): C 60.98 (60.64); H 9.38 (9.34); N 23.70 (24.23). **¹H-NMR** (298.2 K, CD₃CN, 300.13 MHz) δ = 7.11 (br, 1H, NH, Δv_{1/2} = 135 Hz); 3.07-3.00 (m, 6H, NCH₂); 1.78-1.62 (m, 6H, NCH₂CH₂); 1.00 (t, 9H, CH₂CH₃ ³J_{HH} = 7 Hz). **¹³C{¹H}-NMR**

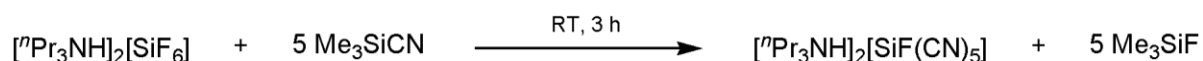
(298.2 K, CD₃CN, 125.77 MHz) δ = 139.9 (s, 5C, CN); 55.6 (s, 3C, NCH₂); 18.0 (s, 3C, NCH₂CH₂); 11.1 (s, 3C, CH₂CH₃). ¹⁴N-NMR (300 K, CD₃CN, 36.14 MHz) δ = -134.4 (s, 1N, [ⁿPr₃NH]⁺). ²⁹Si{¹H}IG-NMR (298.2 K, CD₃CN, 99.34 MHz) δ = -307.1 (s, 1Si, Si(CN)₆). **Raman** (633 nm, 15 s, 25 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3055 (1), 2972 (2), 2951 (2), 2937 (2), 2878 (2), 2741 (1), 2172 (10), 2165 (3), 2162 (3), 1470 (1), 1450 (2), 1325 (1), 1160 (1), 1090 (1), 1043 (1), 1032 (1), 915 (1), 824 (1), 499 (1), 461 (1), 409 (1), 323 (1), 304 (1), 128 (3). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3489 (VW), 3056 (W), 2973 (W), 2941 (W), 2883 (W), 2805 (VW), 2541 (VW), 2170 (VW), 1644 (VW), 1471 (W), 1449 (W), 1383 (VW), 1374 (VW), 1261 (VW), 1170 (VW), 1096 (VW), 1045 (W), 985 (W), 888 (VW), 876 (VW), 752 (W), 563 (VS), 503 (W), 476 (W), 429 (M), 406 (W). **MS** (ESI): m/z = 144 ([ⁿPr₃NH]⁺); 91 ([Si(CN)₆]²⁻). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von [ⁿPr₃NH]₂[Si(CN)₆] konnten aus einer gesättigten Acetonitril-Lösung erhalten werden.

Methode B



In einen Schlenkkolben werden 489 mg (1 mmol) Tripropylammoniumhexafluoridosilikat und 2.22 g (22 mmol, 2.8 mL) Me₃SiCN gefüllt. Anschließend wird die Suspension für 1.5 h auf 100 °C erhitzt. Überschüssiges Me₃SiCN und entstandenes TMSF werden unter Vakuum entfernt. Das zurückbleibende Pulver wird in Acetonitril gelöst und über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird das Rohprodukt zweimal aus Acetonitril umkristallisiert. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum und mit Wärme Zufuhr entfernt und der zurückbleibende Feststoff getrocknet. Ausbeute: 180 mg (33.4 %).

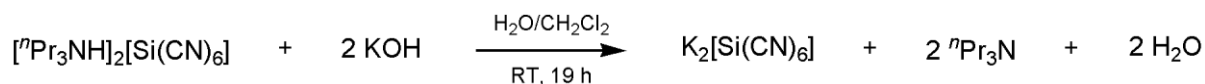
5.3.8 Darstellung von [ⁿPr₃NH]₂[SiF(CN)₅]



In einen Schlenkkolben werden 546 mg (1 mmol) Tripropylammoniumhexafluoridosilikat und 2.19 g (22 mmol, 2.8 mL) Me₃SiCN gefüllt. Anschließend wird die Suspension für 3 h bei RT gerührt und das verbliebene TSMCN/TMSF Gemisch unter Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wird in Acetonitril gelöst und über eine G4-Schlenkfritte filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Produkt 1 h unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.2917 g (48.7 %).

Schmp. 176 °C (Zers.), **EA** % ber. (gef.): C 59.32 (58.46); H 9.52 (9.61); N 21.05 (20.38). **¹H-NMR** (298.1 K, CD₃CN, 500.13 MHz) δ = 6.88 (br, 1H, NH, Δν_{1/2} = 16 Hz); 2.79-2.76 (m, 6H, NCH₂); 1.71-1.63 (m, 6H, NCH₂CH₂); 0.94 (t, 9H, CH₂CH₃ ³J_{HH} = 7 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (298.2 K, CD₃CN, 125.77 MHz) δ = 139.9 (s, 5C, CN); 55.6 (s, 3C, NCH₂); 17.9 (s, 3C, NCH₂CH₂); 11.1 (s, 3C, CH₂CH₃). **¹⁴N-NMR** (300 K, CD₃CN, 36.14 MHz) δ = -135.9 (s, 1N, [ⁿPr₃NH]⁺). **¹⁹F-NMR** (298.2 K, CD₃CN, 470.54 MHz) δ = -75.5 (s, 1F, SiF(CN)₅). **²⁹Si{¹H}IG-NMR** (298.2 K, CD₃CN, 99.34 MHz) δ = -272.9 (d, 1Si, SiF(CN)₅, ¹J_{SiF} = 187 Hz). **Raman** (532 nm, 10 s, 20 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2972 (7), 2945 (10), 2881 (7), 2747 (1), 2177 (9), 1452 (3), 1329 (1), 1172 (1), 1157 (1), 1107 (1), 1043 (2), 917 (1), 512 (1), 471 (1), 417 (1), 351 (1), 323 (1), 309 (1), 137 (4), 75 (4). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3035 (W), 2976 (W), 2943 (W), 2883 (W), 2800 (W), 2687 (VW), 2551 (VW), 2172 (VW), 1471 (M), 1457 (M), 1387 (W), 1243 (VW), 1096 (W), 1043 (W), 991 (M), 917 (VW), 874 (VW), 740 (S), 548 (VS), 513 (M), 499 (M), 480 (M), 462 (M), 422 (M). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von [ⁿPr₃NH]₂[SiF(CN)₅] konnten aus einer gesättigten Acetonitril-Lösung gewonnen werden.

5.3.9 Darstellung von K₂[Si(CN)₆]

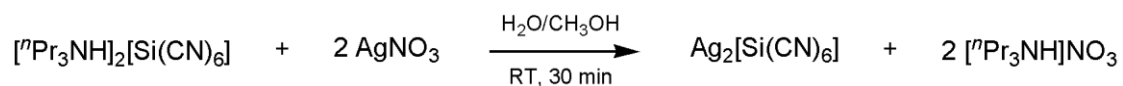


In einen Schlenkkolben werden 506 mg (1 mmol) Tripropylammoniumhexacyanidosilikat und 7 mL Dichlormethan gefüllt und eine wässrige KOH-Lösung (102 mg, 2 mmol, 2.5 mL) hinzuge tropft. Die Reaktionsmischung wird anschließend 19 h bei RT gerührt. Danach werden CH₂Cl₂ und H₂O am Rotationsverdampfer entfernt und der zurückbleibende Feststoff zweimal mit CH₂Cl₂ gewaschen. Der Rückstand wird in ca. 20 mL Acetonitril gelöst und über eine G4-Fritte filtriert. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt und das weiße feine Pulver mehrere Minuten getrocknet. Ausbeute: 281 mg (62.83 %).

Schmp. 219 °C (Zers.), **EA** % ber. (gef.): C 27.47 (27.71); H - (-); N 32.03 (32.32). **¹³C{¹H}-NMR** (298.2 K, CD₃CN, 125.77 MHz) δ = 139.9 (s, 6C, CN). **Raman** (633 nm, 10 s, 15 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2190 (10), 2183 (4), 465 (2), 422 (1), 158 (2), 135 (5), 124 (1). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2976 (VW), 2186 (VW), 1473 (VW), 1043 (VW), 911 (VW), 756 (VW), 571 (VS), 433 (M).

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6] \cdot 6 \text{CH}_3\text{CN}$ konnten aus einer gesättigten Acetonitrillösung erhalten werden.

5.3.10 Darstellung von $\text{Ag}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$



In einen Schlenkkolben werden 691 mg (2 mmol) Tripropylammoniumhexacyanidosilikat und 8 mL Methanol gefüllt. Dazu wird unter Rühren und unter Lichtausschluss eine wässrige Silbernitrat-Lösung (296 mg, 2 mmol, 5 mL) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird 30 min bei RT gerührt und anschließend über eine G4-Fritte filtriert. Der Filterkuchen wird mehrmals mit einer 1:1 Methanol/Wasser Mischung gewaschen und anschließend bei 50 °C unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 350 mg (59.99 %).

Schmp. 202-207 °C (Zers.). Durch sehr schlechte Lösungseigenschaften des Produktes in allen probierten Lösungsmitteln war keine Charakterisierung über die NMR-Spektroskopie möglich.

5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 8: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen verschiedener Verbindungen.

	[¹¹⁹ Pr ₃ NH] ₂ [Si(CN) ₆]	[¹¹⁹ Pr ₃ NMe]CN	[¹¹⁹ Pr ₃ NH] ₂ [SiF(CN) ₅]	K ₂ [Si(CN) ₆]
Chem. Formel	C ₂₄ H ₄₄ N ₈ Si	C ₁₁ H ₂₄ N ₂	C ₂₃ H ₄₄ FN ₇ Si	C ₁₈ H ₁₈ K ₂ N ₁₂ Si
M [g mol ⁻¹]	472.76	184.32	465.74	508.73
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	orthorombisch	orthorombisch	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	Aba2	Pbca	P2 ₁ /n
<i>a</i> [Å]	19.8581(8)	20.857(3)	14.1733(7)	8.4479(5)
<i>b</i> [Å]	15.8776(8)	20.544(4)	13.4222(6)	13.2782(7)
<i>c</i> [Å]	23.7585(10)	11.6354(16)	15.2866(7)	13.7652(7)
<i>α</i> [°]	90	90	90	90
<i>β</i> [°]	104.572(2)	90	90	93.780(2)
<i>γ</i> [°]	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	7250.1(6)	4985.6(14)	2908.1(2)	1540.72(15)
<i>Z</i>	10	16	4	2
<i>ρ</i> _{calc.} [g cm ⁻³]	1.083	0.982	1.064	1.097
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.11	0.058	0.11	0.37
<i>λ</i> _{MoKα} [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	123	123	123	123
Gesammelte Reflexe	140765	32228	69955	34763
Unabhängige Reflexe	19222	6307	3862	5559
Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	12457	4609	3031	4431
<i>R</i> _{int.}	0.050	0.046	0.055	0.059
<i>F</i> (000)	2580	1664	1016	524
<i>R</i> ₁ [<i>R</i> (<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²))]	0.045	0.044	0.046	0.036
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.139	0.1028	0.125	0.091
GooF	1.03	1.015	1.042	1.06
Parameter	920	380	221	183
CCDC #	-	-	-	-

5.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen

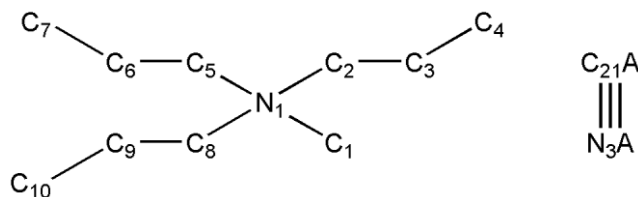


Abb. 30. Nummerierungsschema von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NMe}]\text{CN}$.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NMe}]\text{CN}$

N1–C1	1.503 (2)	C5–C6	1.511 (3)
N1–C2	1.510 (3)	C6–C7	1.520 (3)
N1–C5	1.515 (2)	C8–C9	1.509 (3)
N1–C8	1.520 (3)	C9–C10	1.521 (3)
C2–C3	1.510 (3)	C21A–N3A	1.044 (11)
C3–C4	1.506 (3)	N1–C2–C3	115.1 (2)
C1–N1–C2	109.8 (2)	C4–C3–C2	109.6 (2)
C1–N1–C5	109.8 (2)	C6–C5–N1	115.9 (2)
C2–N1–C5	109.4 (2)	C5–C6–C7	108.8 (2)
C1–N1–C8	106.5 (2)	C9–C8–N1	116.4 (2)
C2–N1–C8	112.6 (2)	C8–C9–C10	108.7 (2)
C5–N1–C8	108.4 (2)		

Symmetrie-code: (i) x, y, z.

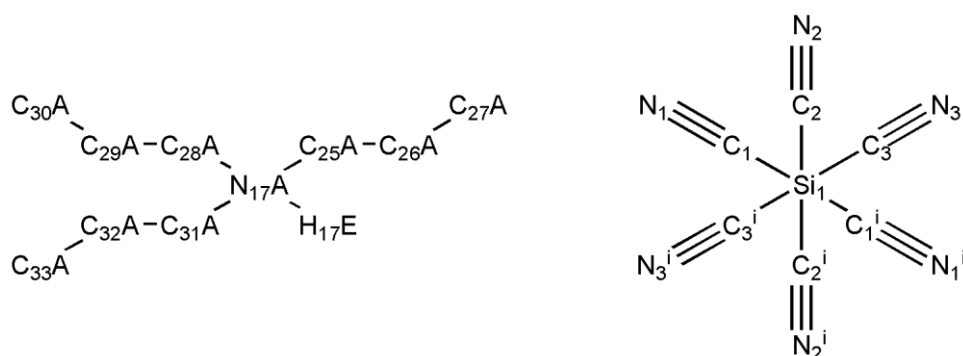


Abb. 31. Nummerierungsschema von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$.

Si1–C2 ⁱ	1.943 (1)	C2 ⁱ –Si1–C3 ⁱ	90.7 (5)
Si1–C2	1.943 (1)	C2–Si1–C3 ⁱ	89.2 (5)
Si1–C3 ⁱ	1.948 (1)	C2 ⁱ –Si1–C3	89.2 (5)
Si1–C3	1.948 (1)	C2–Si1–C3	90.7 (5)
Si1–C1	1.959 (1)	C3 ⁱ –Si1–C1	90.0 (5)
Si1–C1 ⁱ	1.959 (1)	C3–Si1–C1	89.9 (5)
C1–N1	1.147 (2)	C2 ⁱ –Si1–C1 ⁱ	91.7 (5)
C2–N2	1.145 (2)	C2–Si1–C1 ⁱ	88.2 (5)
C3–N3	1.151 (2)	C3 ⁱ –Si1–C1 ⁱ	89.9 (5)
N17A–C31A	1.503 (2)	C3–Si1–C1 ⁱ	90.0 (5)
N17A–C25A	1.505 (2)	C1–Si1–C1 ⁱ	180.0 (7)
N17A–C28A	1.507 (2)	N1–C1–Si1	175.3 (1)
C25A–C26A	1.516 (2)	N2–C2–Si1	176.8 (1)
C26A–C27A	1.522 (2)	N3–C3–Si1	179.4 (1)
C28A–C29A	1.509 (2)	C31A–N17A–C25A	112.2 (1)
C29A–C30A	1.522 (2)	C31A–N17A–C28A	113.6 (1)
C31A–C32A	1.511 (2)	C31A–N17A–H17E	106.0
C32A–C33A	1.524 (2)	C25A–N17A–H17E	106.0
C25A–N17A–C28A	112.2 (1)	C28A–N17A–H17E	106.0
C2 ⁱ –Si1–C2	180.0 (7)		

Symmetriecode: (i) x, y, z.

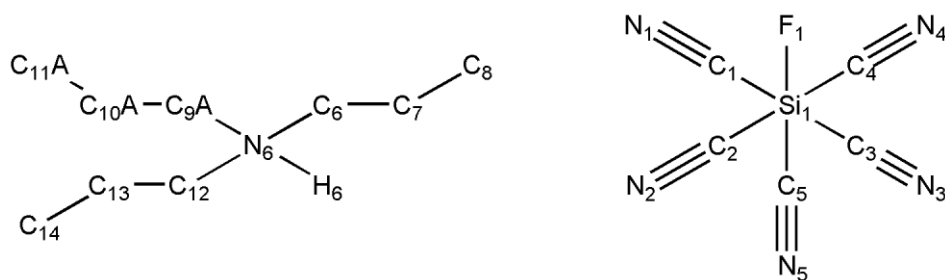


Abb. 32. Nummerierungsschema von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}(\text{CN})_5]$.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}(\text{CN})_5]$.

Si1–F1	1.682 (1)	C6–C7	1.517 (2)
Si1–C1	1.913 (1)	C7–C8	1.524 (2)
Si1–C5	1.95 (3)	C9A–C10A	1.515 (5)
Si1–C3	1.963 (1)	C10A–C11A	1.524 (5)
Si1–C2	1.965 (1)	C12–C13	1.512 (2)
Si1–C4	1.966 (1)	C13–C14	1.515 (2)
N1–C1	1.16 (3)	F1–Si1–C1	92.5 (5)
N2–C2	1.15 (2)	F1–Si1–C5	179.0 (1)
N3–C3	1.14 (2)	C1–Si1–C5	88.5 (7)
N4–C4	1.16 (2)	F1–Si1–C3	89.6 (5)
N5–C5	1.19 (3)	C1–Si1–C3	177.7 (4)
N6–C6	1.503 (2)	C5–Si1–C3	89.3 (7)
N6–C12	1.505 (2)	F1–Si1–C2	91.6 (5)
N6–C9A	1.518 (4)	C1–Si1–C2	88.8 (4)
N6–H6	0.88 (2)	C5–Si1–C2	88.7 (7)
C1–Si1–C4	92.0 (4)	C3–Si1–C2	90.4 (4)
C5–Si1–C4	89.0 (7)	F1–Si1–C4	90.7 (5)
C3–Si1–C4	88.7 (4)	C2–Si1–C4	177.5 (2)

Symmetriecode: (i) x, 1.5–y, –0.5+z. –0.5+x, 1.5–y, –z.

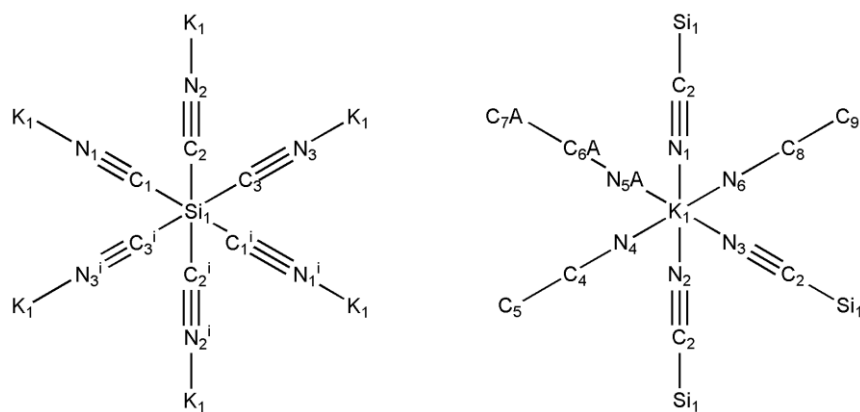


Abb. 33. Nummerierungsschema von $K_2[Si(CN)_6] \cdot 6 CH_3CN$.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von $K_2[Si(CN)_6]$.

K1–N1	2.766 (1)	Si1–C3	1.948 (1)
K1–N2	2.775 (1)	N1–C1	1.144 (2)
K1–N3	2.790 (1)	N2–C2	1.146 (2)
K1–N5A	2.819 (7)	N3–C3	1.136 (2)
K1–N6	2.848 (2)	N4–C4	1.136 (2)
K1–N4	2.933 (2)	N5A–C6A	1.129 (4)
Si1–C2	1.942 (1)	C6A–C7A	1.451 (4)
Si1–C2 ⁱ	1.942 (1)	N6–C8	1.128 (2)
Si1–C1 ⁱ	1.946 (1)	C4–C5	1.451 (3)
Si1–C1	1.946 (1)	C8–C9	1.456 (2)
Si1–C3 ⁱ	1.948 (1)	N3 ⁱ –K1–N5A	166.1 (2)
N1–K1–N2 ⁱ	159.4 (3)	N1–K1–N6	94.8 (4)
N1–K1–N5A	80.2 (2)	N2 ⁱ –K1–N6	86.2 (4)
N1–K1–N3 ⁱ	104.5 (3)	N3 ⁱ –K1–N6	88.7 (5)
N2 ⁱ –K1–N5A	79.6 (2)		

Symmetriecode: (i) x, 1+y, z.

6 Literaturverzeichnis

- [1] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2000**, 39, 3772–3789.
- [2] K. R. Seddon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, 68, 351–356.
- [3] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1168–1178.
- [4] H. Stegemann, A. Rohde, A. Reiche, A. Schnittke, H. Füllbier, *Electrochim. Acta* **1992**, 37, 379–383.
- [5] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 5567–5580.
- [6] M. Espino, M. de los Ángeles Fernández, F. J. V. Gomez, M. F. Silva, *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2016**, 76, 126–136.
- [7] S. Cha, D. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 29786–29792.
- [8] P. Walden, *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg.* **1914**, 405–422.
- [9] T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear, P. D. Armitage, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2099–2100.
- [10] J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 480–483.
- [11] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 965–967.
- [12] L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58B, 786–794.
- [13] L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58B, 2377–2386.
- [14] L. Birckenbach, M. Linhard, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, 63B, 2528–2544.
- [15] L. Birckenbach, K. Huttner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, 62B, 2065–2075.
- [16] H. Brand, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 22–35.
- [17] R. Varma, A. J. Signorelli, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1969**, 5, 1017–1019.
- [18] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 560–568.
- [19] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1229–1234.

- [20] M. Neukirch, S. Tragl, H. J. Meyer, T. Küppers, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 939–944.
- [21] C. Nitschke, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 503–507.
- [22] A. Flemming, M. Hoffmann, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 562–568.
- [23] H. W. Roesky, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1967**, 6, 363.
- [24] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, *Dalt. Trans.* **1982**, 1199–1204.
- [25] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, *Chem. Commun.* **1983**, 1089–1090.
- [26] R. Tatsumi, Y. Aoki, S. Maeda, M. Hori, S. Hayakawa, US Patent Application Publication **2011**, US20110311865A1.
- [27] K. Sievert, *Dissertation*, Universität Rostock, **2015**.
- [28] M. Guélin, J. Cernicharo, C. Kahane, J. Gomez-Gonzalez, *Astron. Astrophys.* **1986**, 157, L17–L20.
- [29] A. Largo-Cabrerizo, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 147, 95–98.
- [30] G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Egenolf, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1307–1311.
- [31] G. Maier, H. P. Reisenauer, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2015–2021.
- [32] S. Sakai, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7961–7964.
- [33] R. S. Assary, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, Z. Zhang, K. Amine, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 12216–12223.
- [34] G. Ma, Z. H. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 11539–11549.
- [35] F. Duboudin, P. Cazeau, O. Babot, F. Moulines, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 4335–4336.
- [36] C. Glidewell, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 217, 11–18.
- [37] S. Brownstein, *Canad. J. Chem* **1980**, 58, 1407–1411.
- [38] D. A. Dixon, W. R. Hertler, D. Bruce Chase, W. B. Farnham, F. Davidson, *Inorg.*

- Chem.* **1988**, 27, 4012–4018.
- [39] 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.
- [40] M. Hatano, K. Yamakawa, T. Kawai, T. Horibe, K. Ishihara, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, 55, 4021–4025.
- [41] S. Nier, *Bachelorarbeit*, Universität Rostock **2016**.
- [42] E. Bär, W. P. Fehlhammer, D. K. Breiting, J. Mink, *Inorganica Chim. Acta* **1984**, 82, L17–L19.
- [43] W. Heininger, R. Stucka, G. Nagorsen, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41B, 702–707.
- [44] W. Heininger, K. Polborn, G. Nagorsen, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 857–861.
- [45] A. C. Filippou, P. Portius, G. Schnakenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12396–12397.
- [46] P. Portius, M. Davis, *Dalt. Trans.* **2010**, 39, 527–532.
- [47] J. H. Werntz, US Patent Office **1953**, US2635100.
- [48] L. H. Finger, B. Scheibe, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 9568–9575.
- [49] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. - A Eur. J.* **2009**, 15, 12770–12779.
- [50] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter De Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [51] N. J. R. van Eikema Hommes, T. Clark, *J. Mol. Model.* **2005**, 11, 175–185.
- [52] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen Band 4: 19F-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1994**.
- [53] K. Schwetlick, H. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewald, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum - Organisch-Chemisches Grundpraktikum*, Barth Verlag, Heidelberg Leipzig, **1996**.
- [54] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5779–5784.
- [55] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures*,

University of Göttingen, Germany **1997**.

[56] G. M.Sheldrick, *SADABS. Version 2*. University of Göttingen, Germany **2004**.