

Siliciumbasierte CN-Liganden und deren Anwendung in der Synthese von Koordinationspolymeren

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Bianca Blankschein, geb. am 14.01.1985 in Ueckermünde
Rostock, 26.04.2013

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2010 bis April 2013 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz,
Institut für Chemie, Universität Rostock
2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfram Seidel,
Institut für Chemie, Universität Rostock

Datum der Einreichung: 26.04.2013

Datum der Verteidigung: 10.07.2013

ERKLÄRUNG

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

Rostock, 26.04.2013

Bianca Blankschein

Zusammenfassung:

Koordinationspolymere sind auf Grund verschiedener Eigenschaften wie Magnetismus, Porosität, Lumineszenz und Redoxaktivität interessant für viele Anwendungsbereiche. In dieser Arbeit wurden Silber- und Kupfer(II)-Polymere mit Phenylnitrilsilanen als Liganden synthetisiert und untersucht. Zunächst wurde eine allgemeine und vereinfachte Synthese für die Liganden $R_{4-n}Si(p-C_6H_4CN)_n$ auf Basis einer literaturbekannten Synthese entwickelt, mit der es möglich war, neben den drei bekannten Verbindungen ($Me_{4-n}Si(p-C_6H_4CN)_n$; für $n = 1, 2, 4$) auch vier neue Silane und die analoge Germaniumverbindung $Ge(p-C_6H_4CN)_4$ zu synthetisieren. Mit diesen Liganden wurden anschließend 13 neue Silber-Koordinationsverbindungen und fünf neue Kupfer(II)-Koordinationsverbindungen synthetisiert und die Auswirkungen von Anion, Ligand und Lösungsmittel auf die Netzwerktopologie diskutiert. Neben der Diskussion der Kristallstrukturdaten der Verbindungen wird an ausgewählten Beispielen die Stabilität mittels Thermogravimetrie untersucht. Außerdem wurden Oberflächenmessungen zur Ermittlung der Porosität vorgenommen.

Abstract:

Coordination polymers are used for a lot of applications because of their versatile properties like magnetism, porosity, luminescence and redox activity. In this thesis different coordination polymers with silver and copper(II) salts and phenylnitrilesilanes as ligands were prepared and investigated. First a general and simplified synthesis for the ligands $R_{4-n}Si(p-C_6H_4CN)_n$ was developed based on a known synthesis from literature. In addition to the three known compounds ($Me_{4-n}Si(p-C_6H_4CN)_n$; for $n = 1, 2, 4$) four novel silanes and the analogue germane $Ge(p-C_6H_4CN)_4$ could be prepared. Utilizing these ligands 13 novel silver coordination compounds and five novel copper(II) coordination compounds were synthesized and the effects of the anions, the ligands and solvent molecules on the resulting network topology are discussed. Next to the discussion of structural data the stability of the compounds is investigated by thermogravimetric analysis for selected examples. Furthermore, the specific surface was determined to estimate the porosity.

Inhalt

1 Zielsetzung	1
2 Einleitung	2
2.1 Was sind Koordinationspolymere?	2
2.2 Ligandendesign	3
2.3 Die Rolle der Anionen	5
2.4 Die Rolle des Lösungsmittels	7
3 Ergebnisse und Diskussion	9
3.1 Synthesewege zur Darstellung von <i>p</i> -Cyanophenylsilanen	9
3.2 Verallgemeinerung und Modifikation der Ligandensynthese	11
3.2.1 Me ₃ SiC ₆ H ₄ CN (1)	11
3.2.2 Me ₂ Si(C ₆ H ₄ CN) ₂ (2)	12
3.2.3 MePhSi(C ₆ H ₄ CN) ₂ (3)	12
3.2.4 [Ph ₂ (C ₆ H ₄ CN)Si]O (4)	13
3.2.5 MeSi(C ₆ H ₄ CN) ₃ (5)	15
3.2.6 PhSi(C ₆ H ₄ CN) ₃ (6)	16
3.2.7 C ₆ H ₁₁ Si(C ₆ H ₄ CN) ₃ (7)	17
3.2.8 Si(C ₆ H ₄ CN) ₄ (8)	19
3.2.9 Ge(C ₆ H ₄ CN) ₄ (9)	21
3.3 Liganden mit <i>ortho</i> -Phenylnitril-Gruppen	22
3.3.1 HOSi(<i>o</i> -C ₆ H ₄ CN) ₃ (10)	23
3.3.2 (HO) ₂ Si(<i>o</i> -C ₆ H ₄ CN) ₂ (11)	25
3.3.3 (HO) ₂ SiC ₆ H ₁₁ (<i>o</i> -C ₆ H ₄ CN) (12)	28
3.3.4 [Me ₂ SiOSi(<i>o</i> -C ₆ H ₄ CN) ₂ O] ₂ (13)	29
3.4 Das Potential der Liganden im Netzwerkdesign	31
3.5 Komplexe mit einzähnigen Liganden	32
3.5.1 [Ag(Me ₃ SiC ₆ H ₄ CN) ₂] ₂ [Cu(O ₂ CCF ₃) ₄] (14)	32
3.5.2 [Cu(Me ₃ SiC ₆ H ₄ CN) ₂] ₂ [Cu(O ₂ CCF ₃) ₄] (15)	34
3.6 Koordinationspolymere mit Ag(I)	36
3.6.1 [Ag{Me ₂ Si(C ₆ H ₄ CN) ₂ }] ₂ O ₂ CCF ₃ (16)	36

3.6.2 [Ag{Me ₂ Si(C ₆ H ₄ CN) ₂ }]OTf (17)	38
3.6.3 [Ag{MeSi(C ₆ H ₄ CN) ₃ }] ₂ [Ag ₄ (O ₂ CCF ₃) ₆] (18).....	39
3.6.4 [Ag{MeSi(C ₆ H ₄ CN) ₃ }]OTf (19)	42
3.6.5 [Ag{PhSi(C ₆ H ₄ CN) ₃ }]O ₂ CCF ₃ (20)	44
3.6.6 [Ag{PhSi(C ₆ H ₄ CN) ₃ }]OTf (21).....	46
3.6.7 [Ag{PhSi(C ₆ H ₄ CN) ₃ } {thf}]BF ₄ (22).....	48
3.6.8 [Ag{C ₆ H ₁₁ Si(C ₆ H ₄ CN) ₃ }]OTf (23)	50
3.6.9 [Ag ₄ {Si(C ₆ H ₄ CN) ₄ }](O ₂ CCF ₃) ₄ (24).....	53
3.6.10 [Ag ₄ {Ge(C ₆ H ₄ CN) ₄ }](O ₂ CCF ₃) ₄ (25)	57
3.6.11 [Ag ₃ {Si(C ₆ H ₄ CN) ₄ } ₂ {thf}](BF ₄) ₃ (26).....	58
3.6.12 [Ag{Si(C ₆ H ₄ CN) ₄ }]BF ₄ (27).....	62
3.6.13 [Ag{Si(C ₆ H ₄ CN) ₄ } {thf}]SbF ₆ (28).....	64
3.6.14 Umsetzung von Si(C ₆ H ₄ CN) ₄ mit Tetraphenylboraten.....	68
3.6.15 [Na{Si(C ₆ H ₄ CN) ₄ } {H ₂ O}]BPh ₄ (29)	70
3.6.16 Zusammenfassende Betrachtungen.....	73
3.7 Diskussion der Silber-Silber-Abstände in Trifluoracetat-Koordinationspolymeren	75
3.8 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	78
3.9 Thermogravimetrische Untersuchungen der Verbindungen 24 , 26 , 27 und 28	80
3.10 Oberflächenmessung der Verbindung 24	82
3.11 Koordinationspolymere mit Cu(II).....	84
3.11.1 [Cu{Me ₂ Si(C ₆ H ₄ CN) ₂ }](hfacac) ₂ (30).....	86
3.11.2 [Cu ₂ {Ph ₂ Si(C ₆ H ₄ CN)}O](hfacac) ₄ (31)	88
3.11.3 [Cu{PhSi(C ₆ H ₄ CN) ₃ }](hfacac) ₂ (32)	90
3.11.4 [Cu ₃ {Si(C ₆ H ₄ CN) ₄ } ₂](hfacac) ₆ (33).....	91
3.11.5 [Cu{Ge ₄ O ₄ (C ₆ H ₄ CN) ₈ }](hfacac) ₂ (34)	94
4 Zusammenfassung.....	99
5 Anhang	101
5.1 Arbeitstechnik.....	101
5.2 Analysenmethoden	102
5.3 Darstellung der Verbindungen.....	104
5.3.1 Darstellung von Me ₃ SiC ₆ H ₄ CN (1)	104
5.3.2 Darstellung von Me ₂ Si(C ₆ H ₄ CN) ₂ (2)	104
5.3.3 Darstellung von MePhSi(C ₆ H ₄ CN) ₂ (3).....	105
5.3.4 Darstellung von [Ph ₂ (C ₆ H ₄ CN)Si]O (4)	106

5.3.5 Darstellung von $\text{MeSi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_3$ (5).....	107
5.3.6 Darstellung von $\text{PhSi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_3$ (6)	108
3.5.7 Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_3$ (7).....	109
5.3.8 Darstellung von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4$ (8)	110
5.3.9 Darstellung von $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4$ (9)	111
5.3.10 Darstellung von $\text{HOSi}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CN})_3$ (10)	112
5.3.11 Darstellung von $(\text{HO})_2\text{Si}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CN})_2$ (11)	113
5.3.12 Darstellung von $(\text{HO})_2\text{SiC}_6\text{H}_{11}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CN})$ (12).....	114
5.3.13 Darstellung von $[\text{Me}_2\text{SiO-Si}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CN})_2\text{O}]_2$ (13)	115
5.3.14 Darstellung von $[\text{Ag}(\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{CN})_2]_2[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ (14)	116
5.3.15 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{CN})_2]_2[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ (15)	116
5.3.16 Darstellung von $[\text{Ag}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_2\}]_2\text{O}_2\text{CCF}_3$ (16).....	116
5.3.17 Darstellung von $[\text{Ag}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_2\}]_2\text{O}_3\text{SCF}_3$ (17)	117
5.3.18 Darstellung von $[\text{Ag}\{\text{MeSi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_3\}]_2[\text{Ag}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6]$ (18)	117
5.3.19 Darstellung von $[\text{Ag}\{\text{MeSi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_3\}]_2\text{O}_3\text{SCF}_3$ (19).....	118
5.3.20 Darstellung von $[\text{Ag}\{\text{PhSi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_3\}]_2\text{O}_2\text{CCF}_3$ (20)	118
5.3.22 Darstellung von $[\text{Ag}\{\text{PhSi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_3\}]_2\text{O}_3\text{SCF}_3$ (21).....	118
5.3.22 Darstellung von $[\text{Ag}\{\text{PhSi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_3\}]\text{thf}]\text{BF}_4$ (22)	119
5.3.23 Darstellung von $[\text{Ag}\{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_3\}]_2\text{O}_3\text{SCF}_3$ (23).....	119
5.3.24 Darstellung von $[\text{Ag}_4\{\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4\}](\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ (24).....	120
5.3.25 Darstellung von $[\text{Ag}_4\{\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4\}](\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ (25)	120
5.3.26 Darstellung von $[\text{Ag}_3\{\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4\}_2]\text{thf}](\text{BF}_4)_3$ (26).....	121
5.3.27 Darstellung von $[\text{Ag}\{\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4\}]\text{BF}_4$ (27).....	121
5.3.28 Darstellung von $[\text{Ag}\{\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4\}]\text{thf}]\text{SbF}_6$ (28).....	121
5.3.29 Umsetzung von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4$ mit $\text{Ag}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	122
5.3.30 Darstellung von $[\text{Na}\{\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4\}]\text{H}_2\text{O}]\text{BPh}_4$ (29).....	122
5.3.31 Darstellung von $[\text{Cu}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4\}]\text{hfacac}$ (30).....	122
5.3.32 Darstellung von $[\text{Cu}_2\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_2\text{O}]\text{hfacac}$ (31).....	123
5.3.33 Darstellung von $[\text{Cu}\{\text{PhSi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_3\}]\text{hfacac}$ (32)	123
5.3.34 Darstellung von $[\text{Cu}_3\{\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4\}_2]\text{hfacac}$ (33)	124
5.3.35 Darstellung von $[\text{Cu}\{\text{Ge}_4\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_8\}]\text{hfacac}$ (34).....	124
5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	125
5.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen	131
6 Literaturverzeichnis.....	157

Abbildungsverzeichnis

Alle Darstellungen der Verbindungen sind *ball-und-stick*-Modelle, wenn nicht anders bezeichnet.

Abbildung 1. IRMOF-1	2
Abbildung 2. Dimer-Einheiten von AgO_2CCF_3	7
Abbildung 3. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 3	12
Abbildung 4. Darstellung der Elementarzelle von 3	12
Abbildung 5. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 4	15
Abbildung 6. Darstellung der Elementarzelle von 4	15
Abbildung 7. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 5	16
Abbildung 8. Darstellung der Elementarzelle von 5	16
Abbildung 9. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 6	17
Abbildung 10. Darstellung der Elementarzelle von 6	17
Abbildung 11. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 7a	18
Abbildung 12. Darstellung der Elementarzelle von 7a	19
Abbildung 13. Darstellung der Elementarzelle von 7b	19
Abbildung 14. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 8a	20
Abbildung 15. Darstellung der Elementarzelle von 8a	21
Abbildung 16. Darstellung der Elementarzelle von 8b	21
Abbildung 17. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 9	22
Abbildung 18. Darstellung der Elementarzelle von 9	22
Abbildung 19. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 10	24
Abbildung 20. Darstellung der Elementarzelle von 10	24
Abbildung 21. ORTEP-Darstellung der Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel in 10	25
Abbildung 22. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 11	26
Abbildung 23. Darstellung der Elementarzelle von 11	26
Abbildung 24. Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 11	27
Abbildung 25. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 12	28
Abbildung 26. Darstellung der Elementarzelle von 12	28
Abbildung 27. Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 12	29
Abbildung 28. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 13	30
Abbildung 29. Darstellung der Elementarzelle von 13	30
Abbildung 30. Verschiedene Geometrien der Liganden	31
Abbildung 31. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 14	32
Abbildung 32. Darstellung der Koordinationsumgebung der Metallzentren in 14	33
Abbildung 33. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 15	34
Abbildung 34. Darstellung der Koordinationsumgebung der Metallzentren in 15	35
Abbildung 35. Darstellung des eindimensionalen Doppelstrangs in 16	37
Abbildung 36. Darstellung der Koordinationsumgebung des Silberzentrums in 16	37
Abbildung 37. Darstellung des eindimensionalen Doppelstrangs in 17	38
Abbildung 38. Koordinationsumgebung des Silberzentrums in 17	39
Abbildung 39. Darstellung einer Ring-Einheit in 18	40
Abbildung 40. Verknüpfte Doppelschicht in 18	40
Abbildung 41. Darstellung der Koordinationsumgebung des Ag^1 -Zentrums in 18	41
Abbildung 42. Darstellung des Clusteranions $[\text{Ag}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6]^{2-}$ in 18	41
Abbildung 43. Darstellung des Clusteranions zwischen zwei Doppelschichten in 18	42
Abbildung 44. Darstellung der zehngliedrigen Ring-Einheit in 19	43
Abbildung 45. Verknüpfung zweier Ringe in 19	43

Abbildung 46. Darstellung der Koordinationsumgebung des Silberzentrums in 19	43
Abbildung 47. Darstellung der Hohlräume mit Lösungsmittelmolekülen im Netzwerk 19	44
Abbildung 48. Darstellung der eindimensionalen Verknüpfung der Silberzentren durch den Liganden in 20	45
Abbildung 49. Darstellung der verknüpften Ketten in 20	45
Abbildung 50. Darstellung der Koordinationsumgebung des Silberzentrums in 20	46
Abbildung 51. Darstellung der Wechselwirkungen zwischen den Fluoratomen und den Aromatenprotonen in 20	46
Abbildung 52. Darstellung einer Ring-Einheit der zweidimensionalen Schicht in 21	47
Abbildung 53. Darstellung der Anordnung der Schichten zueinander in 21	48
Abbildung 54. Darstellung der zweidimensionalen Doppelschicht in 22	49
Abbildung 55. Darstellung der Koordinationsumgebung des Silberzentrums in 22	49
Abbildung 56. Darstellung der Doppelschichten zueinander in 22	50
Abbildung 57. Darstellung einer Ring-Einheit in der zweidimensionalen Schicht in 23	51
Abbildung 58. Darstellung der Koordinationsumgebung des Silberzentrums in 23	51
Abbildung 59. Darstellung der Durchdringung in 23	52
Abbildung 60. Darstellung der Benzolmoleküle (violett) im Netzwerk in 23	52
Abbildung 61. Adamantan-Käfig	53
Abbildung 62. Darstellung einer Adamantan-Einheit in 24	54
Abbildung 63. Darstellung des koordinierenden Liganden in 24	54
Abbildung 64. Darstellung der Koordinationsumgebung der Silberzentren in 24	55
Abbildung 65. Darstellung zweier sich durchdringender Käfige in 24	56
Abbildung 66. Darstellung der Hohlräume in 24	56
Abbildung 67. Darstellung einer Adamantan-Einheit in 25	57
Abbildung 68. Darstellung der Koordinationsumgebung der Silberzentren in 25	58
Abbildung 69. Darstellung der Ring-Einheit in der zweidimensionalen Schicht in 26	59
Abbildung 70. Darstellung der Verknüpfung zweier Schichten zu einer Doppelschicht in 26	60
Abbildung 71. Darstellung der Koordinationsumgebung von Ag ₁ in 26	60
Abbildung 72. Darstellung der Koordinationsumgebung von Ag ₂ in 26	60
Abbildung 73. Darstellung des Netzwerkes in 26	61
Abbildung 74. Darstellung der Ring-Einheit in einer zweidimensionalen Schicht von 27	62
Abbildung 75. Darstellung einer wellenförmigen Schicht entlang der c-Achse von 27	63
Abbildung 76. Darstellung der Koordinationsumgebung des Silberzentrums in 27	63
Abbildung 77. Darstellung der Hohlräume im Netzwerk von 27	64
Abbildung 78. Darstellung der Hohlräume im Netzwerk von 27	64
Abbildung 79. Darstellung des eindimensionalen Doppelstrangs in 28	65
Abbildung 80. Darstellung der Koordinationsumgebung der Silberzentren in 28	66
Abbildung 81. Darstellung der Anionen in einer Ring-Einheit in 28	67
Abbildung 82. Darstellung der Wechselwirkungen der Anionen in 28	68
Abbildung 83. Darstellung der Anordnung der eindimensionalen Stränge im Netzwerk in 28	68
Abbildung 84. Darstellung der Koordination des Liganden in 29	70
Abbildung 85. Darstellung der Koordinationspolyeder in 29	71
Abbildung 86. Darstellung der Koordinationsumgebung des Natriumzentrums in 29	71
Abbildung 87. Darstellung des Anions in 29	72
Abbildung 88. Darstellung der Netzwerkstruktur mit Anionen in den Hohlräumen in 29	73
Abbildung 89. Trifluoracetat-Dimere	76
Abbildung 90. Darstellung der Verknüpfung zum Silber außerhalb des Dimers in 18	77
Abbildung 91. Darstellung der Verknüpfung zum Silber außerhalb des Dimers in 24	77
Abbildung 92. IR-Spektren einer THF-Lösung	80
Abbildung 93. Darstellung der Adsorptionsisotherme der Verbindung 24	83
Abbildung 94. Darstellung der eindimensionalen Kette in 30	87
Abbildung 95. Darstellung der Koordinationsumgebung des Kupferzentrums von 30	87
Abbildung 96. Darstellung der Ketten im Netzwerk von 30	88

Abbildung 97. Darstellung des Komplexes 31	89
Abbildung 98. Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 31	89
Abbildung 99. Darstellung der eindimensionalen Kette in 32	90
Abbildung 100. Darstellung der Koordinationsumgebung des Kupferzentrums in 32	91
Abbildung 101. Darstellung der Ring-Einheiten in 33	92
Abbildung 102. Darstellung der Koordinationsumgebungen in 33	93
Abbildung 103. Darstellung der Hohlräume in Netzwerk 33	94
Abbildung 104. Darstellung der eindimensionalen Kette in 34	95
Abbildung 105. Cyclotetragermoxan in 34	95
Abbildung 106. Darstellung der Koordinationsumgebung des Kupferzentrums in 34	97
Abbildung 107. Darstellung der Hohlräume in 34	97

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	MHz	Megahertz
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	MOF	<i>Metal-Organic Framework</i> (Metall-organische Gerüststruktur)
ber.	berechnet	<i>n</i>-BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
BET	Sorptionsisotherme nach S. Brunauer, P. Emmett und E. Teller	NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
δ	Chemische Verschiebung (NMR)	<i>o</i>	<i>ortho</i>
DMSO	Dimethylsulfoxid	OTf	Triflat (Trifluormethansulfonat)
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)	<i>p</i>	<i>para</i>
Et₃N	Triethylamin	ppm	<i>parts per million</i>
Et₂O	Diethylether	q	Quartett (NMR)
gef.	gefunden	s	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
Hf_{acac}	Hexafluoracetylacetonat	Tab.	Tabelle
HSAB	<i>Hard and soft acids and bases</i> (Harte und weiche Säuren und Basen)	Tetraglyme	Triethylenglycoldimethylether
IR	Infrarot	TGA	Thermogravimetrische Analyse
IRMOF	<i>IsoReticular Metal-Organic Framework</i>	THF	Tetrahydrofuran
<i>J</i>	Kopplungskonstante	v	Wellenzahl (IR)
m	<i>medium</i> (IR), <i>meta</i> (NMR), Multiplett (NMR)	w	<i>weak</i> (IR)

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
Leistung	mW	Milliwatt	1 mW = 10 ⁻³ kg·m ² ·s ⁻³
Temperatur	°C	Grad Celsius	x°C = (x + 273.15) K
Volumen	ml	Milliliter	1 ml = 1 cm ³ = 10 ⁻⁶ m ³
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	1 kJ = 10 ³ m ² ·kg·s ⁻²
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

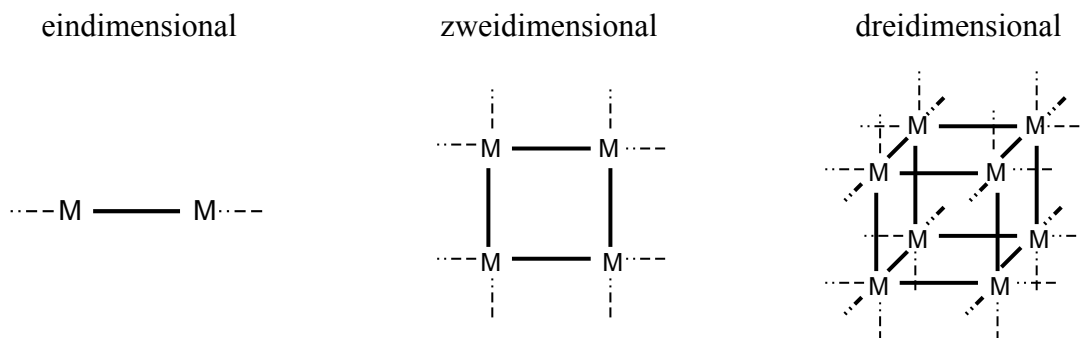
Im Rahmen dieser Arbeit sollten verschiedene Koordinationspolymere mit Cyanophenylsilanen als Liganden synthetisiert werden. Dazu sollte zunächst eine modifizierte und generalisierte Ligandensynthese erarbeitet werden, die eine große Ligandenvielfalt möglich macht.

Anschließend sollten die Silanliganden mit verschiedenen Silber- und Kupfersalzen umgesetzt werden und deren Topologien beschrieben, verglichen und erkennbare Trends herausgearbeitet werden. Des Weiteren sollte das Potential der Liganden, Hohlraumstrukturen mit großen Oberflächen aufzubauen, untersucht werden.

2 Einleitung

2.1 Was sind Koordinationspolymere?

Koordinationspolymere sind metallorganische Verbindungen, die aus Metallzentren und organischen Liganden bestehen. Der Ligand weist mindestens zwei Donoratome auf und verbrückt die Metallzentren über koordinative Bindungen unendlich, sodass eindimensionale, zweidimensionale oder dreidimensionale Netzwerke entstehen.^[1]



Entscheidend für die Topologie des Netzes ist die Koordinationsumgebung der Metallzentren und die Struktur der Liganden. Aber auch andere Einflüsse, wie Wechselwirkungen mit dem Anion, mit Gastmolekülen, Wasserstoffbrücken und π - π -Wechselwirkungen sind strukturgebend.^[2] Eine genaue Vorhersage der Topologie ist daher für die meisten Koordinationspolymere nicht möglich.

Das Interesse an Koordinationspolymeren ist in den letzten Jahren immer mehr angestiegen, da sie auf Grund ihrer großen strukturellen Vielfalt viele Anwendungsmöglichkeiten haben. Neben möglichen Eigenschaften wie Magnetismus,^[3] Lumineszenz^[4] oder Redoxaktivität^[5,6] ist vor allem die Porosität eine Eigenschaft mit vielseitigem Anwendungspotential. Zum einen können sie, ähnlich den Zeolithen, als Ionenaustauscher^[7,8] dienen, aber auch die Anwendung zur Gasspeicherung^[9,10] ist vielversprechend.

Sind Netzwerke stabil und Hohlräume auch nach Entfernen von Lösungsmittelmolekülen oder anderen Einlagerungen vorhanden, können große spezifische Oberflächen im Koordinationspolymer beobachtet werden.^[11,12,13,14] Beispielhaft sei dafür der IRMOF-1 (Abb. 1) erwähnt. Dieser besteht aus Zink-Sauerstoff-Clustern, die durch Terephthalsäureliganden verbrückt sind. Die spezifische Oberfläche beträgt $3362 \text{ m}^2/\text{g}$.^[15]

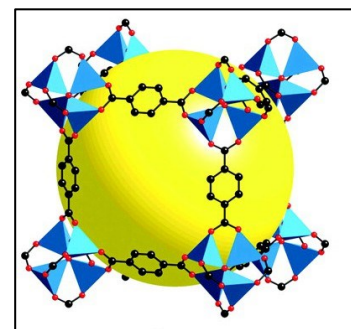
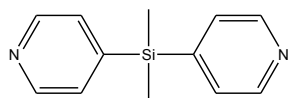


Abbildung 1. IRMOF-1.

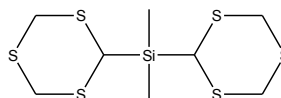
2.2 Ligandendesign

Die Liganden dienen zur Verbrückung der Metallzentren und sollten daher mindestens zwei Donoratome besitzen, die nicht chelatisierend wirken. Als Donoratome können z.B. Phosphor, Sauerstoff, Stickstoff oder auch Schwefel dienen. Besonders häufig sind Verknüpfungen über Pyridyl-, Carboxylat- oder Nitrilgruppen. Der organische Teil zwischen den Donoratomen ist in Größe und Form sehr variabel gestaltbar. In der Regel bilden dabei aromatische Ringe in variabler Anzahl das Grundgerüst.^[2] Je nach Anordnung der Donoratome können Liganden gewinkelt, linear, trigonal planar oder auch tetraedrisch verknüpfen. Aromatische Systeme dienen aber nicht nur als Spacer zur Gestaltung der Ligandengröße, sondern sind oft auch maßgeblich an der Topologie des resultierenden Netzwerkes beteiligt. Durch π - π -Wechselwirkungen der Aromaten treten Stapel effekte auf, da diese sich aneinander ausrichten.^[16] Oft treten im Netzwerk auch Wasserstoffbrückenbindungen auf, die sich z. B. zwischen den Liganden bilden können,^[17] aber auch zwischen Liganden und Anionen lassen sich oft Wechselwirkungen erkennen.^[18] Neben den koordinativen Ligand-Metall-Bindungen tragen somit auch sekundäre Wechselwirkungen zur Gestaltung des Netzes bei.

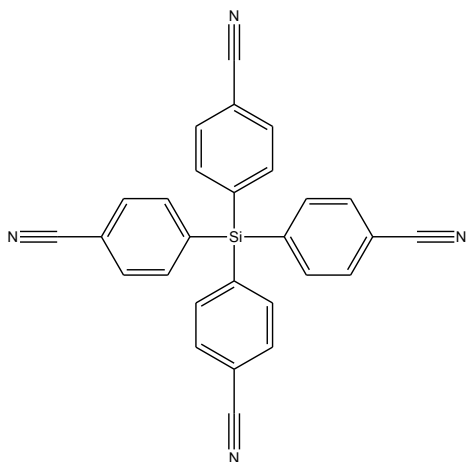
Besonders vorteilhaft für das Ligandendesign erscheinen siliciumorganische Verbindungen. Ihre größere Flexibilität gegenüber Kohlenstoffverbindungen auf Grund des größeren C-Si-C-Winkels und des größeren Si-C-Abstandes im Vergleich zu reinen C-C-Verbindungen macht sie sehr interessant für das Design von Koordinationspolymeren. Außerdem sind die meisten siliciumorganischen Verbindungen, genauso wie die Kohlenstoffanaloga, sehr unempfindlich und können auch frei von Inertgas gelagert werden. Eine weitere Besonderheit, die die Vielfalt und Variation im Ligandendesign begünstigt, ist die große Vielfalt an Ausgangsmaterialien bei niedrigen Kosten.^[19] Es lassen sich daher viele Beispiele in der Literatur für siliciumbasierte Liganden finden.^[20,21,22] Einige Beispiele sind in Schema 1 dargestellt.



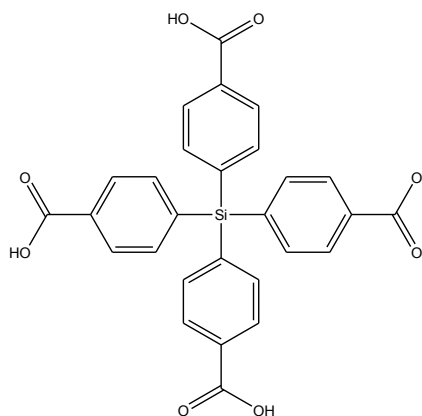
Bis(4-pyridyl)dimethylsilan^[23]



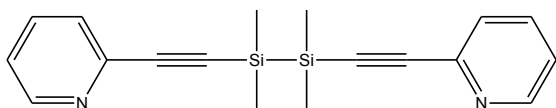
Dimethyl-bis-1,3,5-trithian-2-yl-silan^[24]



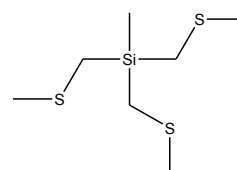
Tetrakis(4-cyanophenyl)silan^[25]



Tetrakis(4-carboxyphenyl)silan^[26]



1,2-Bis(2-pyridylethynyl)-1,1,2,2-tetramethyldisilan^[27]



Tri(methylthiomethyl)-methylsilan^[28]

Schema 1. Liganden mit Siliciumbasierten Zentren

Als Ausgangsstoffe für die Liganden werden häufig die entsprechenden Chlorsilane verwendet. Je nachdem, wie viel zählig der Ligand sein soll, kann dabei auf eine große Vielfalt an verschieden substituierten Chlorsilanen zurückgegriffen werden ($R_{4-n}SiCl_n$). Der unterschiedliche Substitutionsgrad n ermöglicht dabei eine Variationsmöglichkeit von einzähnigen bis vierzähnigen Liganden. Oft werden als organische Reste R in den Chlorsilanen Methylgruppen verwendet, aber auch längerkettige aliphatische Reste, Phenylgruppen oder nichtaromatische Ringsysteme sind im Ligandendesign mit Chlorsilanen möglich. Um nun das Chloratom durch einen organischen Rest mit Donoratom (R') auszutauschen, wird zunächst eine lithiumorganische Verbindung LiR' hergestellt. Das erfolgt entweder durch einen Lithium-Halogen-Austausch am organischen Substituenten oder durch Deprotonierung. Da diese lithiumorganischen Verbindungen sehr reaktiv sind, werden diese in der Regel nicht isoliert, sondern *in situ* weiter mit dem Chlorsilan umgesetzt, woraus die Silane ($R_{4-n}SiR'_n$) resultieren.

Auf Grund der Erfahrung im Arbeitskreis Schulz mit CN-reichen Verbindungen wurde auch beim Ligandendesign für diese Arbeit auf Liganden mit Nitrilgruppen zurückgegriffen. Liganden, die über das freie Elektronenpaar am Stickstoff der Nitrilgruppe binden, zählen zu den weichen Liganden und koordinieren nach dem HSAB-Konzept (hard and soft acids and bases) an weiche Metallzentren. Besonders geeignet dafür sind Metallzentren wie Cu(I)-^[29,30,31] oder Ag(I)-Ionen^[32,33] und so gibt es auch zahlreiche Beispiele in der Literatur, auf die im Folgenden noch eingegangen wird.

Tilley *et al.* publizierten 1997 zwei Silberkoordinationspolymere mit dem Liganden Si(C₆H₄CN)₄.^[25] Cyanophenylsilane des Typs R_{4-n}Si(C₆H₄CN)_n als Liganden erscheinen äußerst vielversprechend in der Koordinationschemie. Drei Modifikationsmöglichkeiten sollen im Folgenden vorgestellt werden. Zunächst sollten auch niederzählige Liganden mit zwei und drei Phenylnitrilgruppen untersucht werden. Außerdem sollten die nicht funktionalisierten Reste R am Liganden variiert werden und die Nitrilgruppe unterschiedliche Positionen am Phenylring einnehmen. Der Einfluss der einzelnen Variationen auf das entstehende Netzwerk wird anschließend untersucht.

2.3 Die Rolle der Anionen

Bei Koordinationspolymeren mit neutralen Liganden, die also im Gegensatz zu anionischen Liganden nicht selbst den Ladungsausgleich zum positiven Metallzentrum liefern, spielen Anionen eine wichtige Rolle. Neben den einatomigen Halogeniden sind häufig verwendete Anionen CN⁻, ClO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, CF₃SO₃⁻ (OTf⁻), PF₆⁻, SiF₆²⁻ und BF₄⁻.^[7] Die Funktionen, die das Anion im Netzwerk übernimmt, sind dabei sehr unterschiedlich. Ist das Anion stark koordinierend, tritt es meist als Co-Ligand im Netzwerk auf und besetzt Koordinationsstellen am Metallzentrum. In manchen Fällen verbrückt das Anion sogar mehrere Metallzentren zusätzlich. Ist das Anion schwach koordinierend und besetzt keine Koordinationsstelle am Metallzentrum, befindet es sich zum Ladungsausgleich in den Hohlräumen des Netzes. Hierbei dient es als Templat und bestimmt durch seine eigene Größe die Hohlraumstruktur. In der Vergangenheit gab es zum Anioneneinfluss viele Untersuchungen.^[34,35,36,37] Besonders interessant sind dabei die systematischen Ergebnisse der Gruppe Jung *et al.*^[38] Jung hat Bis(4-pyridyl)dimethylsilan (L) mit vier verschiedenen Silbersalzen umgesetzt und festgestellt, dass das Salz-Ligand-Verhältnis im resultierenden Netzwerk von den koordinativen Eigenschaften des Anions abhängt. Je stärker das Anion

koordiniert, desto geringer ist der Anteil an Ligand im Netzwerk. Für seine Untersuchungen verwendete er NO_2^- , NO_3^- , PF_6^- und CF_3SO_3^- . Während die Koordinationsstärke von Nitrit über Nitrat zum Triflat und Hexafluoridophosphat immer geringer wird, wird die Koordination vom Liganden am entsprechenden Silbersalz immer stärker, sodass folgende Zusammensetzungen der Koordinationspolymere resultieren: $[\text{Ag}(\text{L})](\text{NO}_2)$, $[\text{Ag}_3(\text{L})_4](\text{NO}_3)_3$, $[\text{Ag}_2(\text{L})_3](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$, $[\text{Ag}(\text{L})_2](\text{PF}_6)$.^[38] 2011 erweiterte er diese Ergebnisse und zeigte den interessanten Zusammenhang zwischen Koordinationseigenschaften des Anions und dem Verhältnis an koordinierendem Lösungsmittel.^[38] Er zeigte an einem Koordinationspolymer mit der Zusammensetzung $[\text{Ag}_2(\text{L}')(\text{CH}_3\text{CN})_n][\text{X}]_2$ (L' : 1,4-bis(2-isonicotinoyloxyethyl)-piperazin), dass die Anzahl an koordinierenden Acetonitrilmolekülen abnimmt, je stärker koordinierend das Anion ist. Verglichen wurden dabei Koordinationspolymere mit den Anionen NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- und PF_6^- . Die Koordinationsstärke nimmt dabei wieder von Nitrat über Trifluormethansulfonat (Triflat), Perchlorat, Tetrafluoridoborat bis hin zum Hexafluoridophosphat ab. Während beim Koordinationspolymer mit Nitrat als Anion gar kein Molekül Acetonitril am Silberzentrum koordiniert, koordinieren beim Trifluormethansulfonat, Perchlorat als auch Tetrafluoridoborat jeweils ein Molekül. Das Hexafluoridophosphat ist so schwach koordinierend, dass sogar zwei Moleküle Acetonitril koordinieren können.

Es zeigt sich also deutlich, dass Ligandenmoleküle stärker am Metallzentrum koordinieren, wenn das Anion schwach koordinierend ist. Ab wann ein Anion als „schwach koordinierend“ bezeichnet werden kann, ist allerdings umstritten. Vor einigen Jahrzehnten galten viele komplexe Anionen (z.B. ClO_4^- , BF_4^- , CF_3SO_3^-) als „nicht koordinierend“, allerdings zeigte sich mit zunehmender Bestimmung von Kristallstrukturen, dass viele dieser Anionen deutlich koordinierenden Charakter zeigen.^[39] Auch sehr große Anionen, wie Carborate, bei denen die negative Ladung über einen großen Bereich delokalisiert ist, können trotzdem noch Ausrichtungen zum Metall und damit Wechselwirkungen zeigen.^[40]

Um die Bindung zwischen Anion und Metallzentrum zu schwächen, ist der Austausch von CH_3 -Gruppen gegen CF_3 -Gruppen gut geeignet. Der elektronenziehende Effekt der CF_3 -Gruppe schwächt die Anion-Metall-Bindung und ermöglicht somit eine bessere Koordination des Liganden. Gut zu erkennen ist die Stärke der Koordination durch die Vergrößerung oder Verkleinerung des Silber-Anion-Abstandes in Silberkomplexen. Als Beispiel sei der Unterschied zwischen Silberacetat^[41] und Silbertrifluoracetat gezeigt. Im Kristall verbrücken die Anionen je zwei Silberzentren zu einem Dimer und zusätzlich wechselwirken die Dimere untereinander (Abb. 2). Unterschiedlich sind jedoch die Bindungslängen zwischen den Donoratomen des Anions und dem Silberzentrum. Die Bindungslängen zwischen Sauerstoff

und Silber liegen im Dimer des Silberacetats zwischen 2.16(2) Å und 2.231(14) Å und beim Silbertrifluoracetat zwischen 2.234(1) Å und 2.252(1) Å. Auch die Silber-Sauerstoff-Abstände zwischen den einzelnen Dimeren sind beim Silbertrifluoracetat vergrößert. Im Silberacetat lassen sich Abstände von 2.38(1) Å bis 2.43(1) Å finden, während im Trifluoracetat die Abstände mit 2.557(1) Å bis 2.658(1) Å wesentlich größer sind.

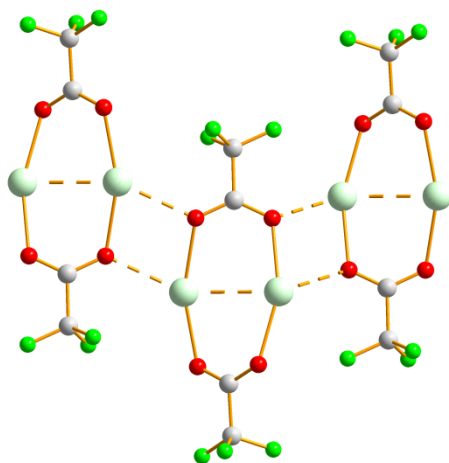


Abbildung 2. Dimer-Einheiten von AgO_2CCF_3 . Farbcode: C grau, O rot, Ag hellgrün, F grün.

Wenn auch die Koordination des Liganden dann etwas schwächer ist, so bieten Anionen, die selbst als Co-Liganden wirken, doch eine interessante Komponente im Netzwerkdesign und machen eine noch größere Strukturvielfalt bei Koordinationspolymeren möglich.

In dieser Arbeit sollten Silberkoordinationspolymere mit den mäßig koordinierenden Anionen CF_3CO_2^- und CF_3SO_3^- und den schwach koordinierenden Anionen BF_4^- und SbF_6^- synthetisiert werden.

2.4 Die Rolle des Lösungsmittels

Das Lösungsmittel in einem Koordinationspolymer kann zwei wesentliche Funktionen übernehmen. Zum einen kann es an das Metallzentrum koordinieren, oder es kann zum anderen in den Hohlräumen des Netzwerkes eingelagert sein.

Da Lösungsmittel oft selbst über Donoratome verfügen, können diese wieder als Co-Liganden neben dem eigentlichen Liganden auftreten. Je nach Beschaffenheit des Liganden und der Koordinationseigenschaften des Lösungsmittels kann ein zu stark koordinierendes Lösungsmittel allerdings auch das Entstehen von Koordinationspolymeren gänzlich verhindern. Für erste Abschätzungen lässt sich hier auch wieder das HSAB-Konzept anwenden. Weiche Metallzentren wie Ag^+ - und Cu^+ -Ionen werden von weichen Liganden wie

Acetonitril und Benzonitril bevorzugt koordiniert und harte Metallzentren wie Zn^{2+} - oder Ni^{2+} -Ionen von harten Liganden wie Wasser oder THF.

Welche Struktureinflüsse koordinierende Lösungsmittel auf das Netzwerk nehmen können, soll hier an einer Arbeit der Gruppe Luo *et al.* von 2012 näher gezeigt werden.^[42] Es wurde der Einfluss der Lösungsmittel *N,N*-Dimethylformamid, *N,N*-Dimethylacetamid und Diethylformamid bei einem Koordinationspolymer mit Cd(II)-Zentren und Tricarboxylat-Liganden untersucht. Dabei konnten ganz unterschiedliche Ergebnisse festgestellt werden. Während Dimethylformamid durch sein Sauerstoffatom an zwei Cd(II)-Zentren koordiniert und diese damit zusätzlich verbrückt, koordiniert Dimethylacetamid nur terminal an ein Cd(II)-Zentrum. Das Diethylformamid hingegen zersetzt sich bei der Synthese und tritt somit im späteren Netzwerk nicht mehr auf. Es resultieren also drei ganz unterschiedliche Topologien. Während in zwei Koordinationspolymeren dreidimensionale Netzwerke entstehen, die aus unterschiedlich verknüpften Metall-Carboxylat-Strängen bestehen, resultiert im Koordinationspolymer, das in Diethylformamid synthetisiert wurde, eine zweidimensionale Schicht mit Wabenstruktur. Eine weitere wichtige Funktion des Lösungsmittels in einem Netzwerk ist die des Templats. Gerade für das Design von Hohlraumstrukturen ist die Funktion als Templat essenziell. Die Hohlräume konstruieren sich um die Template herum, wodurch ihre Porengröße definiert und Durchdringung der einzelnen Netze verhindert wird. Ein Netz aus 9,10-bis(4-pyridyl)anthracen und Nickelnitrat bildet beispielsweise ein zweidimensionales, quadratisches Gitter. In Anwesenheit von Benzol durchdringen sich die Schichten, während sich die Schichten in Anwesenheit von Molekülen mit elektronenziehenden Gruppen, wie Nitrobenzol oder Benzonitril, auf Grund der Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen mit dem Anthracen-Liganden nicht durchdringen.^[43] Neben der Größe des Templats sind also auch die möglichen Wechselwirkungen mit dem Netzwerk von Bedeutung.

In dieser Arbeit werden Koordinationspolymere sowohl mit stark koordinierenden als auch mit schwach koordinierenden Lösungsmitteln vorgestellt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthesewege zur Darstellung von *p*-Cyanophenylsilanen

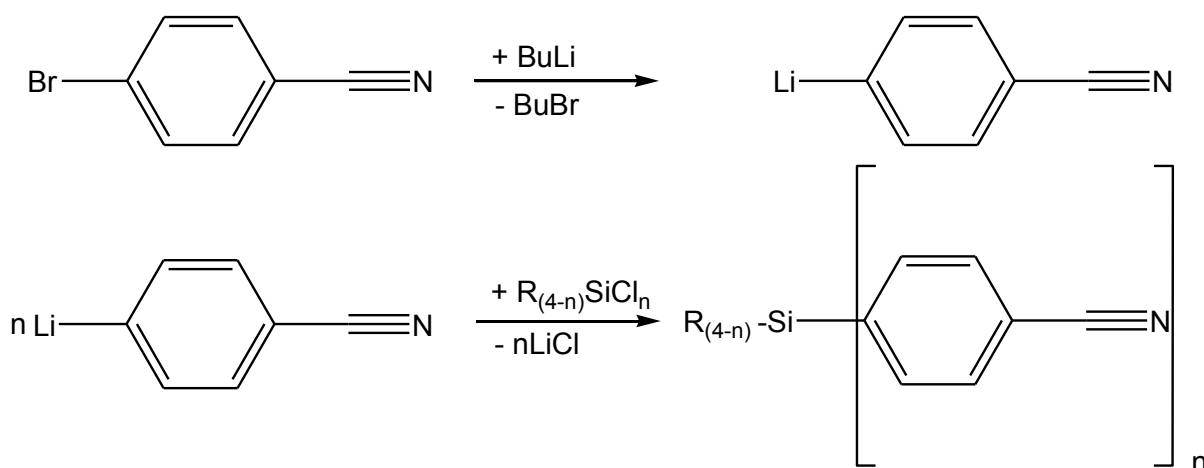
Liganden haben einen entscheidenden Einfluss auf die Topologie von Koordinationspolymeren. Wie in der Zielsetzung erläutert, sollten in dieser Arbeit Silane mit Cyanophenylsubstituenten als Liganden zum Aufbau von Koordinationspolymeren verwendet werden. Deshalb sollen im Folgenden die in der Literatur bekannten Synthesewege zur Darstellung solcher Silane betrachtet und der in der Arbeit entwickelten vereinfachten Synthesever variante gegenübergestellt werden. Anschließend werden die einzelnen Silane mit ihren Eigenschaften und den Besonderheiten bei der Synthese vorgestellt. Neben dem in Abschnitt 2.2 erwähnten Tetra-*p*-cyanophenylsilan von Tilley *et al.*^[25] sind in der Literatur bereits zwei weitere *p*-Cyanophenylsilane bekannt. Die Synthese der Verbindungen $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{CN}$ und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_2$ publizierten Walree *et al.* 1995.^[44] In der Koordinationschemie haben diese Verbindungen aber nie Anwendung gefunden. Für die Synthese von *p*-Cyanophenylsilanen gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Synthesewege. Walree beginnt mit der Lithiierung von 1,4-Dibrombenzol ($\text{BrC}_6\text{H}_4\text{Br}$) und setzt die lithiierte Verbindung dann mit dem entsprechenden Chlorsilan um. Anschließend wird aus dem Bromphenylsilan durch Umsetzung mit CuCN die gewünschte Nitrilverbindung synthetisiert. Tilley dagegen lithiiert direkt 4-Brombenzonitril ($\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CN}$) und gibt anschließend Chlorsilan dazu. Das Lithiieren von Nitrilverbindungen ist nicht ganz unproblematisch, da neben dem Lithium-Halogen-Austausch am Phenylring auch immer eine Addition an die CN-Dreifachbindung durch das reaktive Lithiumorganyl als unerwünschte Nebenreaktion erfolgen kann. Die Optimierung von Lithiierungen funktionalisierter Arylsysteme mit *n*-BuLi hat Parham in den 1970er Jahren ausführlich untersucht.^[45] Dabei hat er festgestellt, dass die Reaktionstemperatur von großer Bedeutung ist. Bei -100°C in THF lassen sich die unerwünschten Nebenreaktionen gut zurückdrängen, während der Metall-Halogen-Austausch innerhalb kürzester Zeit vollständig erfolgt. Die Synthese von Walree hat den Vorteil, dass bei der Lithiierung noch keine funktionelle Gruppe am Aromaten vorhanden ist und somit auch keine Nebenreaktionen ablaufen. Der Nachteil dieser Synthese liegt vielmehr im nachträglichen Einbringen der Nitrilgruppe. Zum einen können bei mehreren Br-CN-Austausch-Reaktionen auch immer unvollständig substituierte Derivate entstehen, die später vom gewünschten Produkt meist durch Säulenchromatografie getrennt werden müssen und zum anderen ist bisher auch nicht erwiesen, ob eine vollständige Substitution bei mehr als

zwei Bromphenyl-Gruppen an Silanen überhaupt noch möglich ist. Der Syntheseweg von Tilley erschien da vielversprechender. Auffällig waren hier jedoch die langen Reaktionszeiten und aufwendigen Isolierungsschritte des Produkts. Die Lithiierung des 4-Brombenzonnitrils wird bei -100°C in einem Gemisch aus Diethylether und THF durchgeführt. Es wird eine Stunde bei der Temperatur gerührt und dann das Chlorsilan zugegeben. Anschließend wird nochmal zehn Stunden gerührt und die Reaktionslösung letztendlich noch eine halbe Stunde lang unter Rückfluss gekocht. Verglichen mit den Erkenntnissen von Parham erscheint diese Durchführung nicht optimal. Da Parhams Untersuchungen ergaben, dass die Lithiierung in THF bei -100°C schon nach wenigen Minuten vollständig abläuft, sollte die Stunde Reaktionszeit nach der Lithiierung nicht nötig sein. Auch die zehn Stunden nach der Chlorsilan-Zugabe scheinen unnötig, wenn nicht sogar kontraproduktiv. Immerhin begünstigt eine Erwärmung der Reaktionslösung die Addition reaktiver Lithiumspezies an die Nitrilgruppe. Zur Aufarbeitung wird dann das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und anschließend der dunkelbraune Feststoff mit Dichlormethan extrahiert. Nun wird *n*-Hexan zugegeben, der ausfallende Feststoff filtriert, erneut *n*-Hexan zugegeben und dieser Feststoff dann in Essigsäureethylacetat/*n*-Hexan umkristallisiert. Diese Aufarbeitung erfordert zum einen einen hohen Verbrauch an Lösungsmitteln und zum anderen ist bei dem schrittweisen Abtrennen einzelner Feststofffraktionen auch nicht klar, wann genau das gewünschte Produkt frei von Verunreinigungen vorliegt.

In Kenntnis der Ergebnisse von Parham^[45] sollte die Synthesevariante von Tilley optimiert werden. Die Reaktionszeit wurde deutlich verkürzt und die Reaktionslösung sollte bis zum Reaktionsabbruch -80°C nicht überschreiten, da das laut Parhams Untersuchungen die kritische Temperaturgrenze für die Zunahme unerwünschter Nebenreaktionen ist. Da das Produkt hydrolysebeständig ist, sollte die Reaktion durch Zugabe von Wasser gestoppt werden, da damit zum einen nicht umgesetzte Lithiumorganyle zu leicht entfernbaren Nebenprodukten, wie Butan bzw. Benzonitril umgewandelt werden und zum anderen auch das bei der Reaktion mit den Chlorsilanen entstehende LiCl leicht abgetrennt werden kann.

3.2 Verallgemeinerung und Modifikation der Ligandensynthese

Um eine möglichst große Vielfalt verschiedener *p*-Cyanophenylsilane zu synthetisieren, sollte also ein einfacher Syntheseweg gefunden werden, der auf alle Spezies $R_{4-n}Si(C_6H_4CN)_n$ anwendbar ist. Grundsätzlich wurde der gleiche Syntheseweg wie bei Tilley angewendet, allerdings wurde die Durchführung und Aufarbeitung modifiziert (Schema 2).



Schema 2. Allgemeine Ligandensynthese.

Im ersten Schritt wird in THF bei -100°C mit *n*-BuLi lithiiert. Anschließend wird nach etwa 10 min bei -90°C das Chlorsilan dazu gegeben. Bei -80°C wird die Reaktionslösung eine weitere halbe Stunde gerührt und anschließend wird die Reaktionslösung mit Wasser gequenchet. Zur Aufarbeitung wird nun die organische Phase von der wässrigen Phase getrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt kann meist gut aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert werden.

Der Vorteil dieser Synthese liegt neben der Zeitersparnis klar in der Aufarbeitung. Durch das Quenchen bei niedrigen Temperaturen wird im Vorfeld schon das Entstehen von Nebenprodukten vermieden und da auch die Substitution der Chloratome am Silicium gegen die Phenylnitrilgruppen bei niedrigen Temperaturen erfolgt, besteht keine Notwendigkeit, die Reaktionslösung erwärmen zu lassen oder gar zu kochen.

Alles in allem konnte die Synthese also wesentlich verkürzt und vereinfacht werden. Die Anwendung auf die Umsetzung verschieden substituierter Chlorsilane und die substanzspezifische Reinigung wird folgend näher beschrieben.

3.2.1 $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{CN}$ (**1**)

Die modifizierte Synthese sollte zunächst zur Darstellung von *p*-Cyanophenyltrimethylsilan (**1**) verwendet werden. Das Rohprodukt, welches nach Entfernen des organischen

Lösungsmittels erhalten wurde, konnte durch Destillation bei $1 \cdot 10^{-3}$ bar und 40°C von Verunreinigungen getrennt werden. Zwar ist diese Verbindung mit einer funktionellen Gruppe nur ein einzähniger Ligand und damit für die Konstruktion von Koordinationspolymeren nicht geeignet, allerdings konnte so eine „Modellverbindung“ synthetisiert werden, mit Hilfe derer die koordinativen Eigenschaften von *p*-Cyanophenylsilanen an diskreten Komplexen untersucht werden konnten.

3.2.2 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_2$ (**2**)

Auch das schon bekannte Di(*p*-cyanophenyl)dimethylsilan^[44] (**2**) sollte auf dem neuen Syntheseweg hergestellt werden. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte hier durch Umkristallisieren aus heißem Methanol.

3.2.3 $\text{MePhSi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_2$ (**3**)

Neben der Synthese der bereits bekannten Verbindungen ist es auf dem Syntheseweg auch möglich, neue *p*-Cyanophenylsilane zu synthetisieren. Wenn anstelle des Dimethyldichlorsilans das Methylphenyldichlorsilan eingesetzt wird, kann ein zweizähniger Ligand mit unterschiedlichen, nicht koordinierenden Gruppen hergestellt werden. Die Aufarbeitung bei diesem Silan erfolgt durch Kristallisieren aus einem Methanol/ Dichlormethan-Gemisch.

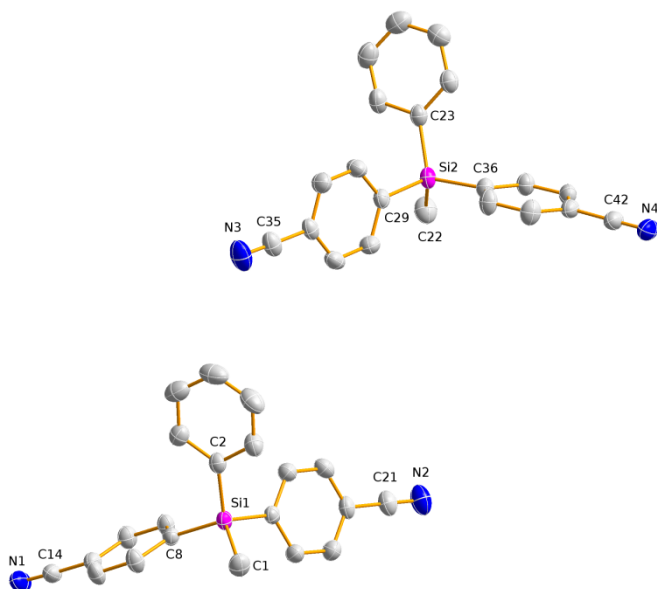


Abbildung 3. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **3**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

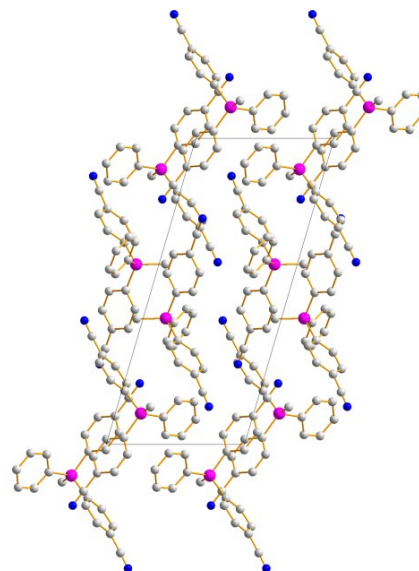


Abbildung 4. Darstellung der Elementarzelle von **3** entlang der *b*-Achse; Farbcode: C grau, Si pink, N dunkelblau.

Die Verbindung **3** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Es befinden sich zwei Moleküle der Verbindung in der asymmetrischen Einheit (Abb. 3). Das Siliciumzentrum ist tetraedrisch von den beiden Kohlenstoffatomen der zwei Phenylnitrilgruppen, sowie jeweils

von einem Kohlenstoffatom der Methylgruppe und Phenylgruppe koordiniert. Auf Grund der verschiedenen Substituenten ist die tetraedrische Umgebung leicht verzerrt. Die C–Si–C-Winkel um das Si1-Zentrum liegen zwischen 106.71(6) und 111.59(8)° und sind damit nahe dem idealen Tetraederwinkel von 109.5°. Die Kohlenstoff-Silicium-Abstände sind nahezu gleich lang, wobei der C–Si-Abstand zum Methylkohlenstoffatom mit 1.858(2) Å am kürzesten ist und die Abstände zu den Phenylnitrilgruppen (C8–Si1 1.877(1) Å, C15–Si1 1.886(1) Å) länger sind. Die Abstände liegen damit alle im Bereich der Summe ihrer Kovalenzradien^[46] (1.87 Å).

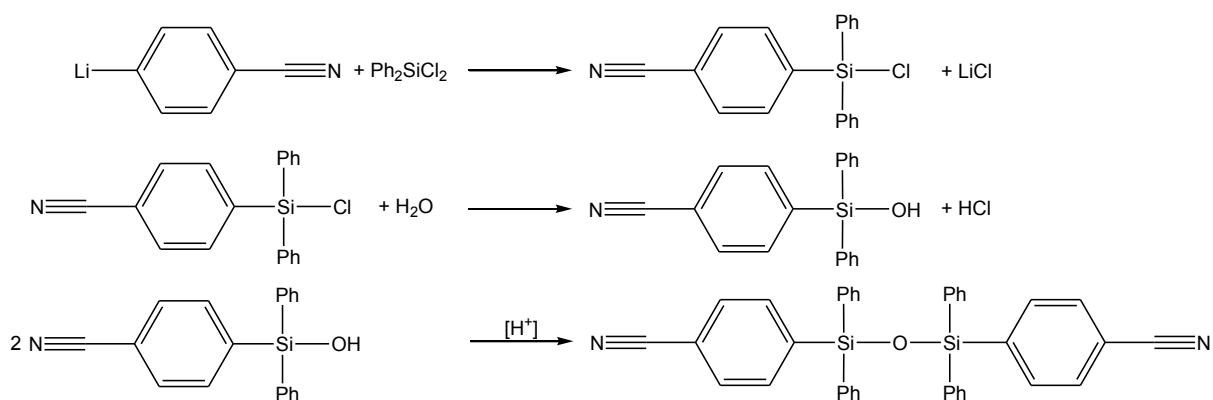
Die Umgebung des Si2-Zentrums ist dem sehr ähnlich. Die Abstände zwischen Si2 und den Kohlenstoffatomen liegen im Bereich von 1.863(2) bis 1.886(2) Å und die Winkel liegen zwischen 107.55(7) und 111.10(8)°.

Die Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen und der Stickstoffatome in der Nitrilgruppe liegen zwischen 1.143(2) und 1.147(2) Å. Damit liegen sie im typischen Bereich für eine CN-Dreifachbindung (Summe der C≡N-Kovalenzradien 1.11 Å).^[47] Die Anordnung der einzelnen Moleküle zueinander erfolgt wellenförmig (Abb. 4).

3.2.4 [*Ph*₂(C₆H₄CN)Si]O (**4**)

Um den sterischen Anspruch des zweizähligen Liganden noch weiter zu erhöhen, sollte nun das Diphenyldichlorsilan als Ausgangsverbindung eingesetzt werden. Die Synthese erfolgte analog zu den vorigen Verbindungen, wobei das Produkt aus einem Methanol/Dichlormethan-Gemisch kristallisierte.

Es wurde zunächst ein NMR-Spektrum vom Feststoff aufgenommen. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte aber nicht das erwartete Verhältnis 8:10 der Protonen der Phenylnitrilgruppe zu den Protonen der Phenylgruppe, was einem 1:1 Verhältnis der Substituenten entsprochen hätte, sondern es wurden zwei Multipletts im Aromatenbereich im Verhältnis 4:10 erhalten, was einem Verhältnis von Phenylnitrilgruppe zu Phenylgruppen von 1:2 entspricht. Bei dieser Reaktion wird also nicht das erwartete mit zwei Phenylnitrilgruppen substituierte Silan erhalten, sondern ein Disiloxan, welches durch Kondensation aus zwei Silanolen entsteht.



Schema 3. Syntheseweg der Verbindung **4**.

Die Substitution am Silicium erfolgte bei dieser Reaktion nicht vollständig. Im ersten Reaktionsschritt erfolgt also nur ein Austausch eines Chloratoms gegen eine Phenylnitrilgruppe, sodass beim Quenchen das zweite Chloratom gegen eine Hydroxylgruppe ausgetauscht werden kann (Schema 3). Unter sauren Bedingungen kondensieren dann zwei Silanole zu einem Disiloxan. Diese Verbindung wurde bereits 1975 von Breed und Wiley^[48] publiziert, wobei diese nur mittels Schmelzpunkt und Elementaranalyse charakterisiert wurde. In der publizierten Synthese wird ein Äquivalent 1,4-Dibrombenzol mit Magnesium und dem Diphenyldichlorsilan umgesetzt. Anschließend wird Wasser hinzugefügt. Das so erhaltene Silanol wird unter basischen Bedingungen kondensiert und anschließend mit CuCN umgesetzt, um das Halogen gegen die Nitrilgruppe am Aromaten zu substituieren. Damit ist die Synthese wesentlich aufwendiger als die hier in dieser Arbeit vorgestellte.

Die Verbindung **4** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Da das Molekül symmetrisch ist, befindet sich nur ein halbes Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Sauerstoffatom ist Inversionszentrum des Moleküls (Abb. 5). Die Kohlenstoff-Silicium-Abstände liegen zwischen 1.860(2) und 1.873(2) Å und somit wieder im Bereich einer typischen Einfachbindung. Die Sauerstoff-Silicium-Bindung ist mit 1.6155(5) Å etwas kürzer, als die Summe ihrer Kovalenzradien (1.77 Å). Der Stickstoff-Kohlenstoff-Abstand liegt bei 1.136(3) Å und liegt im Bereich der CN-Dreifachbindung.

Das Siliciumzentrum ist leicht verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei die Winkel zwischen 108.22(8) und 111.77(8)° liegen.

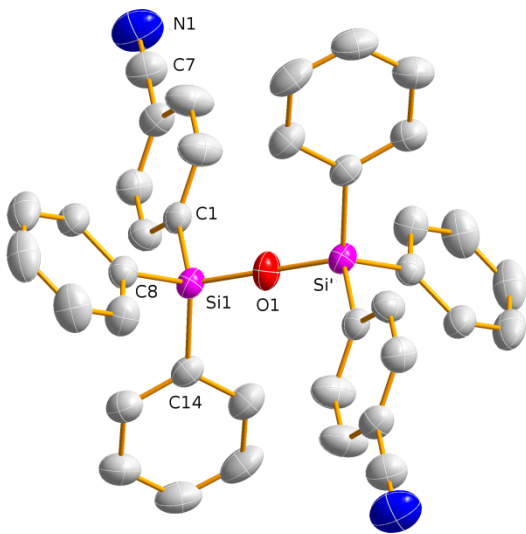


Abbildung 5. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **4**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

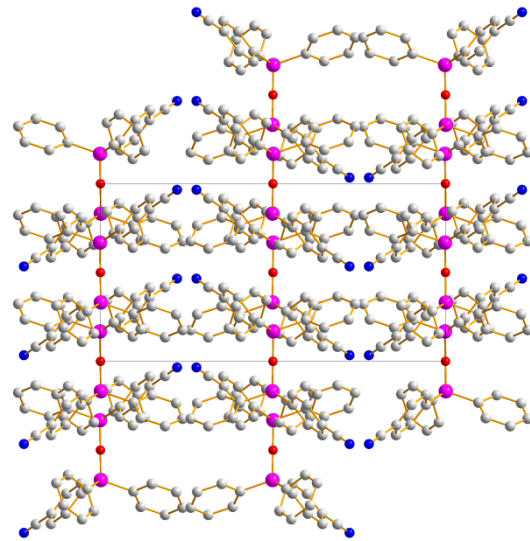


Abbildung 6. Darstellung der Elementarzelle von **4** entlang der *a*-Achse; Farbcode: C grau, Si pink, N dunkelblau, O rot.

Der Si1–O–Si1'-Winkel beträgt genau 180°. Wie eine Studie von Wiberg^[49] 1963 zeigte, sind in Disiloxanen sowohl die Si–O-Bindungslängen, als auch die Winkel um den Sauerstoff von den Substituenten am Silicium abhängig. Je sperriger die Reste, desto größer wird der Winkel zwischen den Siliciumatomen. So beträgt der Winkel bei drei Methylgruppen am Silicium nur 148.8°. Sowohl die Si–O-Bindungslänge als auch der Si–O–Si-Winkel in Verbindung **4** sind nahezu identisch mit den Werten eines Hexaphenyldisiloxans.

Im Kristall sind die Moleküle linear zu einander ausgerichtet. Entlang der *a*-Achse lassen sich dabei Silicium-Sauerstoff-Geraden erkennen (Abb. 6). Die Nitrilgruppen sind zueinander gerichtet.

3.2.5 $MeSi(C_6H_4CN)_3$ (**5**)

Um nun auch dreizählige Liganden zu synthetisieren, wurde als Ausgangsverbindung das Methyltrichlorsilan verwendet. Silane mit drei Phenylnitrilgruppen sind bis jetzt noch nicht in der Literatur bekannt.

Die Isolierung des reinen Produktes aus dem Rohprodukt erwies sich bei dieser Verbindung als besonders schwierig. Es war nicht möglich, durch Variation verschiedener Lösungsmittelgemische das ölige Rohprodukt zu reinigen und auch Versuche, das Öl durch Säulenchromatografie zu reinigen, blieben erfolglos. Einzig die Destillation mit einer Kugelrohrdestille brachte Erfolg. Dazu wurde das gelbe Öl bei 400°C und $1 \cdot 10^{-3}$ bar destilliert. Durch die Kugelrohrdestille war es möglich, fraktioniert erst leichter siedende Verunreinigungen abzutrennen und dann das Produkt vom Sumpf zu trennen. Es wurde dabei

ein farbloses Öl erhalten. Natürlich ist diese Aufarbeitung unter den sehr extremen Bedingungen sehr verlustreich, da sich ein Teil der Verbindung bei den hohen Temperaturen zersetzt, allerdings konnte keine Alternative dazu gefunden werden. Das Kristallisieren der Verbindung benötigte viel Zeit. Über viele Wochen wurde das Lösungsmittel aus einer Dichlormethanolösung ganz langsam in einem halbverschlossenen Kolben verdampft, wobei sich langsam Kristalle an der Kolbenwand bildeten. Bei späteren Synthesen konnte die Kristallisation des Öls durch Animpfen mit einem Kristall ausgelöst werden.

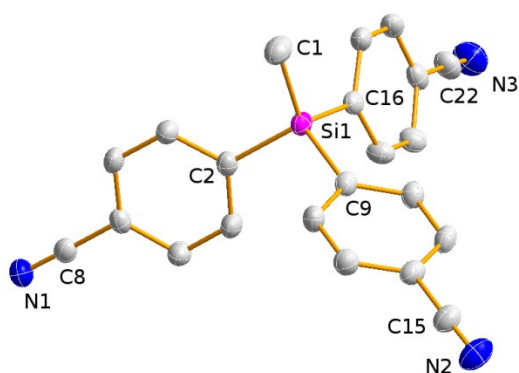


Abbildung 7. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **5**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

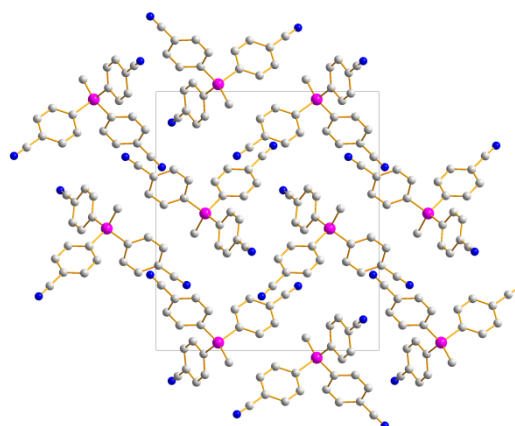


Abbildung 8. Darstellung der Elementarzelle von **5** entlang der *a*-Achse; Farbcode: C grau, Si pink, N dunkelblau.

Die Verbindung **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Siliciumzentrum ist verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei die C–Si–C-Winkel zwischen $105.19(5)$ und $111.42(6)^\circ$ liegen. Die Kohlenstoff-Silicium-Abstände liegen zwischen $1.859(1)$ und $1.886(1)$ Å, wobei der Abstand zur Methylgruppe der kürzeste ist. Die C–N-Abstände liegen zwischen $1.142(2)$ und $1.1485(18)$ Å und damit wieder im Rahmen einer CN-Dreifachbindung (Abb. 7). Die einzelnen Moleküle sind im Kristall in Zick-Zack-Ketten angeordnet, wobei die Methylgruppe alternierend nach oben oder nach unten zeigt (Abb. 8).

3.2.6 $PhSi(C_6H_4CN)_3$ (**6**)

Auch am dreizähligen Liganden sollte der nicht funktionalisierte Substituent variiert werden, um Liganden mit unterschiedlich sterischen Ansprüchen zu erhalten. Dazu wurde als erstes die Methylgruppe gegen eine Phenylgruppe ausgetauscht. Überraschenderweise gelang bei dieser Verbindung die Aufarbeitung wesentlich leichter als bei Verbindung **5**. Das Produkt konnte aus einem Methanol/Dichlormethan-Gemisch kristallisiert werden.

Die Verbindung **6** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$. Pro Elementarzelle sind vier Formeleinheiten enthalten.

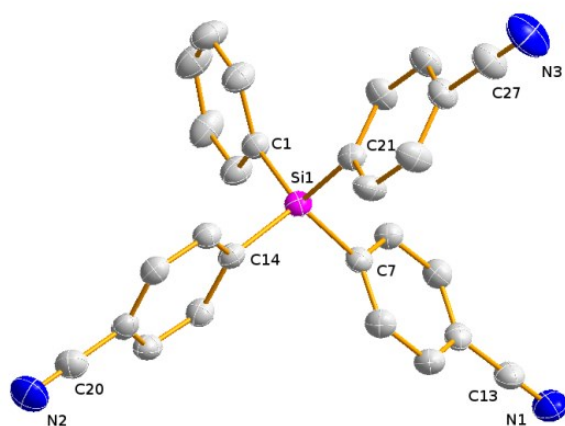


Abbildung 9. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **6**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

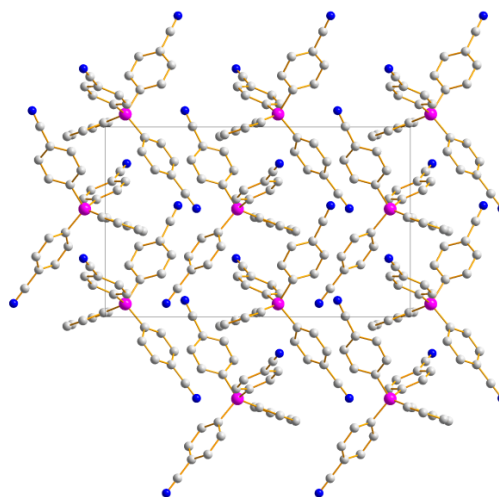


Abbildung 10. Darstellung der Elementarzelle von **6** entlang der *b*-Achse; Farbcode: C grau, Si pink, N dunkelblau.

Das Silicium ist wieder verzerrt tetraedrisch umgeben und die C–Si–C-Winkel liegen zwischen $106.16(7)$ und $112.74(7)^\circ$. Die Silicium-Kohlenstoff-Abstände liegen zwischen $1.869(2)$ und $1.884(2)$ Å und damit wieder im Bereich für eine Einfachbindung. Auch die C–N-Abstände sind mit $1.142(2)$ - $1.147(3)$ Å, genau wie bei den Verbindungen zuvor, im Bereich einer Dreifachbindung (Abb. 9). Die Anordnung der Moleküle im Kristall ist sehr dicht, da sich die einzelnen Aryleinheiten ineinander verschachteln können (Abb. 10).

3.2.7 $C_6H_{11}Si(C_6H_4CN)_3$ (**7**)

Als zweite Variation des dreizähligen Liganden sollte ein Silan mit einer Cyclohexylgruppe als nicht funktionalisiertem Substituenten synthetisiert werden. Bei Liganden mit tetraedrischer Grundstruktur bilden oft Methylgruppen die nicht funktionalisierten Substituenten^[50] oder auch Phenylgruppen,^[51] andere Gruppen sind dagegen weitaus weniger häufig. Da Untersuchungen aber immer wieder gezeigt haben, dass selbst kleinste Veränderungen in Ausgangstoffen oder Synthesebedingungen das Netzwerk beeinflussen können, soll hier auch eine Ligandenmodifikation mit unüblicher Cyclohexylgruppe vorgestellt werden.

Die Synthese erfolgte wie bei allen anderen Silanen. Das reine Produkt konnte durch Waschen des Rohprodukts mit Methanol erhalten werden. Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten zum einen aus Benzol als $C_6H_{11}Si(C_6H_4CN)_3 \cdot C_6H_6$ (**7a**) und zum anderen aus THF als $C_6H_{11}Si(C_6H_4CN)_3 \cdot C_4H_8O$ (**7b**) erhalten werden, wobei in beiden Fällen das Lösungsmittel mit einkristallisiert.

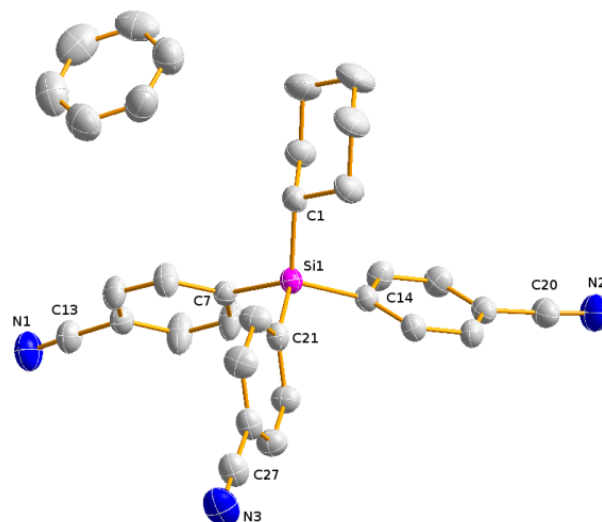


Abbildung 11. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **7a**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

Die Verbindung **7a** kristallisiert mit einem Molekül Benzol in der asymmetrischen Einheit in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Verbindung **7b** kristallisiert mit einem Molekül THF pro asymmetrischer Einheit. Auch hier kristallisiert die Verbindung in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Da das einkristallisierte Lösungsmittel keine Wechselwirkungen mit dem Silan zeigt, sollen Bindungslängen und Winkel nur für die Struktur **7a** diskutiert werden (Abb. 11).

Das Siliciumzentrum ist wieder verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei die C–Si–C-Winkel zwischen $104.72(6)$ und $112.59(6)^\circ$ liegen. Die Silicium-Kohlenstoff-Abstände liegen zwischen $1.877(1)$ und $1.880(1)$ Å und damit im Bereich einer Einfachbindung. Der kürzeste Abstand ist zwischen dem Silicium und dem Kohlenstoffatom der Cyclohexylgruppe zu finden. Auch die C–N-Abstände liegen mit $1.143(2)$ - $1.144(2)$ Å im Bereich einer Dreifachbindung.

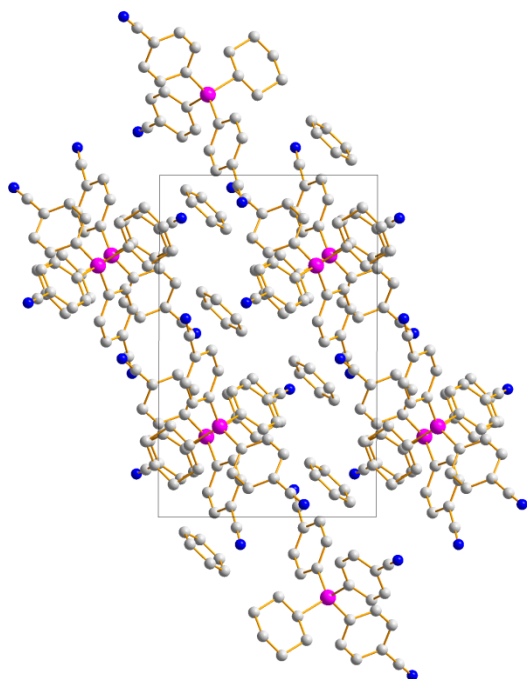


Abbildung 12. Darstellung der Elementarzelle von **7a** entlang der *b*-Achse; Farbcode: C grau, Si pink, N dunkelblau.

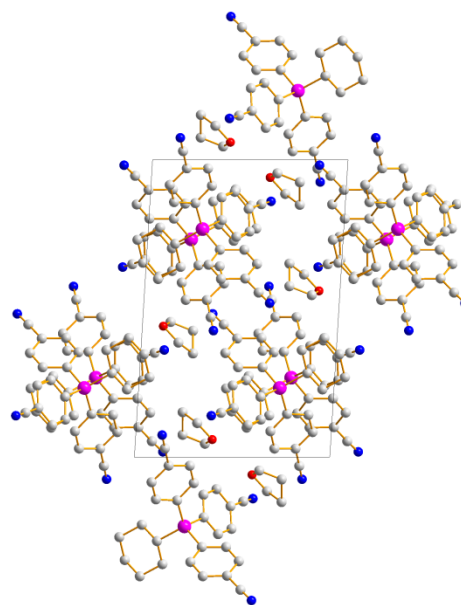


Abbildung 13. Darstellung der Elementarzelle von **7b** entlang der *b*-Achse; Farbcode: C grau, Si pink, N dunkelblau, O rot.

Wenn die Anordnung der Moleküle im Kristall betrachtet wird, ist gut zu erkennen, dass in **7a** (Abb. 12) und **7b** (Abb. 13) die Silane alternierend übereinander liegen und zwischen den Strängen, die die Silane bilden, die Lösungsmittelmoleküle angeordnet sind. Die Art des Lösungsmittels nimmt also keinen Einfluss auf die Anordnung der Moleküle im Kristall.

3.2.8 $Si(C_6H_4CN)_4$ (**8**)

Der modifizierte Syntheseweg sollte nun zur Herstellung des vierzähligen Liganden angewendet werden, der bisher nur auf dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Syntheseweg von Tilley^[25] hergestellt wurde. Versuche, die Zielverbindung mit dem üblichen stöchiometrischen Verhältnis Chlorsilan:Cyanophenyllithium = 1:4 herzustellen, blieben jedoch erfolglos. Es entstand immer ein Gemisch aus vielen Verbindungen, aus dem die Zielverbindung nicht isoliert werden konnte. Es stellte sich heraus, dass ein leichter Überschuss an Tetrachlorsilan notwendig ist und so ein Verhältnis von Chlorsilan:Cyanophenyllithium = 1:3.5 eingesetzt werden muss. Eine Erklärung dafür kann nicht gegeben werden.

Die Aufarbeitung erfolgt durch Umkristallisieren des Rohprodukts aus THF, wobei aber keine gelben Kristalle wie bei Tilley publiziert, sondern farblose Kristalle entstehen. Die Synthese von Tilley konnte also bei gleicher Ausbeute stark vereinfacht werden.

Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse lassen sich aus Benzol erhalten oder auch aus THF. Verbindung **8b** kristallisiert dabei analog zu **7b** mit einem Molekül THF pro Formeleinheit aus. Aus Benzol kristallisiert Verbindung **8a** allerdings ohne Lösungsmittel.

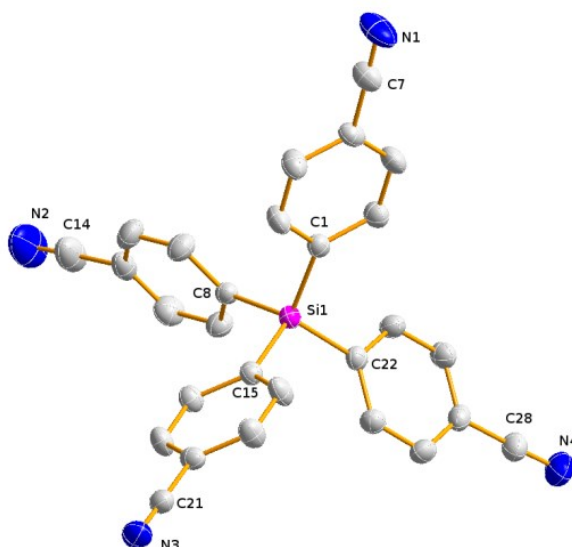


Abbildung 14. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **8a**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

Die Struktur **8a** ohne Lösungsmittel kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und enthält zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Verbindung **8b** mit 1.5 Molekülen THF pro Ligand kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Wie auch schon bei Verbindung **7** sollen an dieser Stelle Bindungslängen und Winkel nur für die lösungsmittelfreie Struktur **8a** diskutiert werden (Abb. 14). Obwohl das Siliciumzentrum von vier gleichen Substituenten umgeben ist, weichen die C–Si–C-Winkel vom idealen Tetraederwinkel ab und liegen zwischen $106.36(8)$ und $111.83(8)^\circ$. Die Silicium-Kohlenstoff-Bindungslängen weichen kaum voneinander ab und liegen zwischen $1.871(2)$ und $1.878(2)$ Å und damit im Bereich einer Einfachbindung. Auch die C–N-Abstände liegen wieder im Rahmen einer Dreifachbindung mit Werten zwischen $1.140(2)$ und $1.147(3)$ Å. Im Kristall sind die Moleküle ineinander verschachtelt (Abb. 15). Bei Verbindung **8b** lässt sich eine ähnliche Anordnung wie auch in Verbindung **7** finden. Die Silane bilden Stränge, die durch eine Lösungsmittelschicht voneinander getrennt sind (Abb. 16).

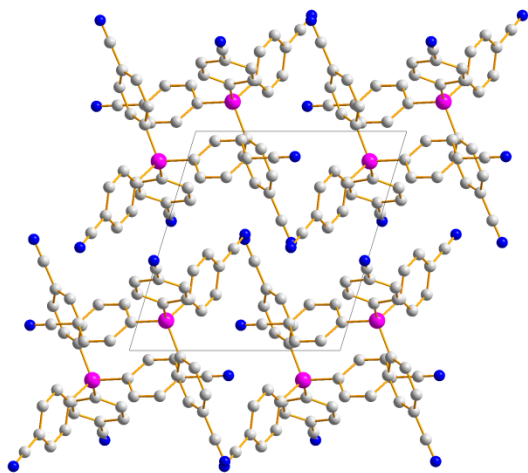


Abbildung 15. Darstellung der Elementarzelle von **8a** entlang der *b*-Achse; Farbcode: C grau, Si pink, N dunkelblau.

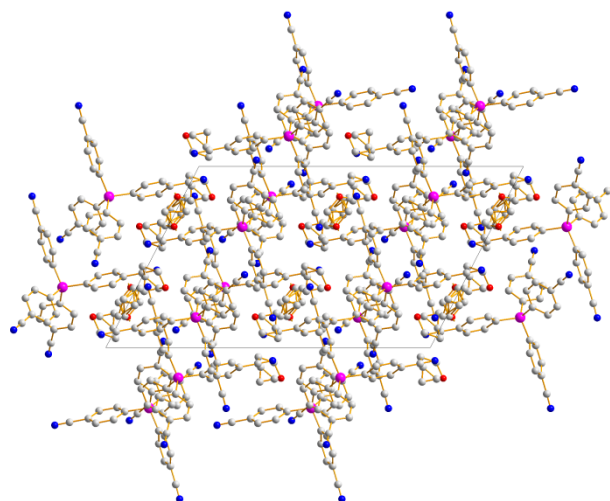


Abbildung 16. Darstellung der Elementarzelle von **8b** entlang der *b*-Achse; Farbcode: C grau, Si pink, N dunkelblau, O rot.

3.2.9 $Ge(C_6H_4CN)_4$ (**9**)

2008 publizierten Lambert *et al.* eine Reihe von Koordinationspolymeren, bei denen sich die Liganden durch das zentrale Atom im Liganden unterschieden $E(C_6H_4COOH)_4$ ($E = C, Si, Ge$). Sie stellten dabei fest, dass durch diese kleine Veränderung im Liganden Änderungen in der Struktur im Netzwerk möglich waren.^[52]

Neben den Koordinationspolymeren mit Tetracyanophenylsilan gibt es bereits auch einige Strukturen mit dem Kohlenstoffanalogon^[53,29] als Liganden. Da die analoge Germaniumverbindung noch nicht bekannt ist und demzufolge auch noch keine Anwendung in der Koordinationschemie gefunden hat, sollte diese hier exemplarisch synthetisiert werden.

Dazu wurde Germaniumtetrachlorid in analoger Weise zur Synthese der Silanliganden mit Cyanophenyllithium umgesetzt. Allerdings ist im Gegensatz zur Reaktion des $SiCl_4$ kein Überschuss an $GeCl_4$ notwendig. Verbindung **9** konnte durch stöchiometrische Umsetzung der Ausgangsstoffe hergestellt werden. Die Aufarbeitung erfolgte durch Umkristallisieren aus einem Gemisch aus Dichlormethan und Methanol.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Germaniumzentrum ist verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei die C–Ge–C-Winkel zwischen $105.92(6)$ und $111.99(6)^\circ$ liegen. Die Abstände zwischen dem Germaniumatom und den Kohlenstoffatomen betragen zwischen $1.948(1)$ und $1.952(1)$ Å. Die Abstände sind damit größer als die zwischen dem Siliciumatom und den Kohlenstoffatomen, was sich damit erklären lässt, dass das Germaniumatom größer ist als das

Siliciumatom. Die Summe der Kovalenzradien ist somit auch größer und liegt bei 1.96 Å, sodass die Kohlenstoff-Germanium-Abstände der Verbindung im Bereich einer Einfachbindung liegen. Die C–N-Abstände liegen zwischen 1.142(3) und 1.145(2) Å und somit im Bereich der C–N-Dreifachbindung (Abb 17).

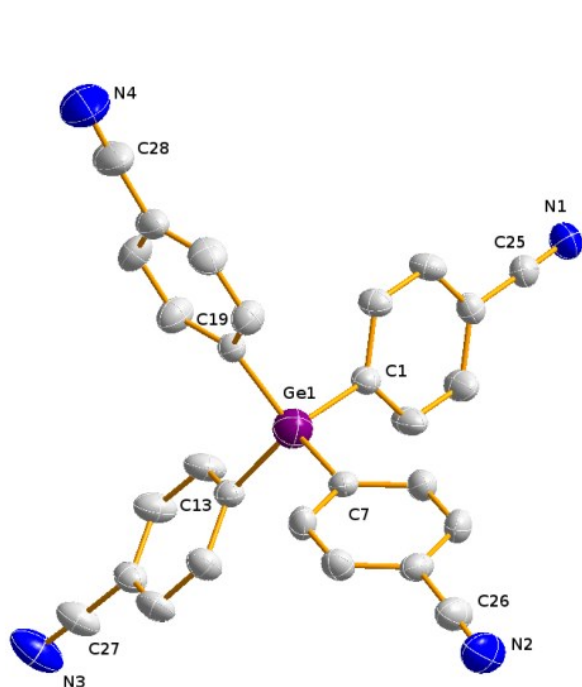


Abbildung 17. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **9**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

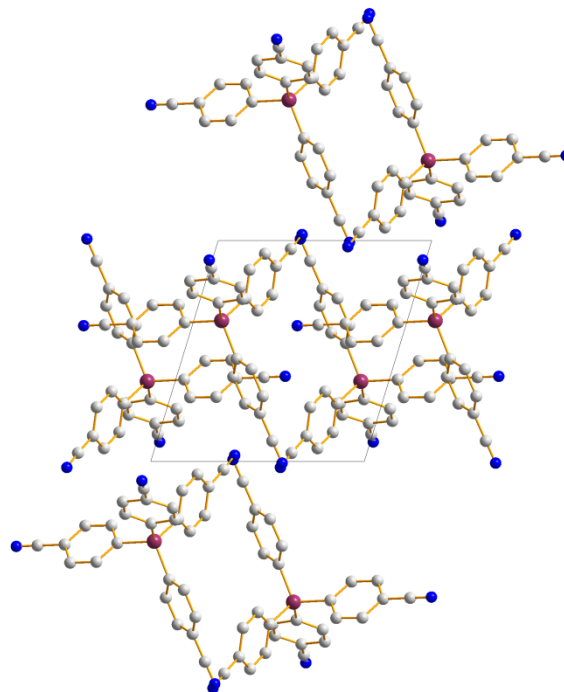


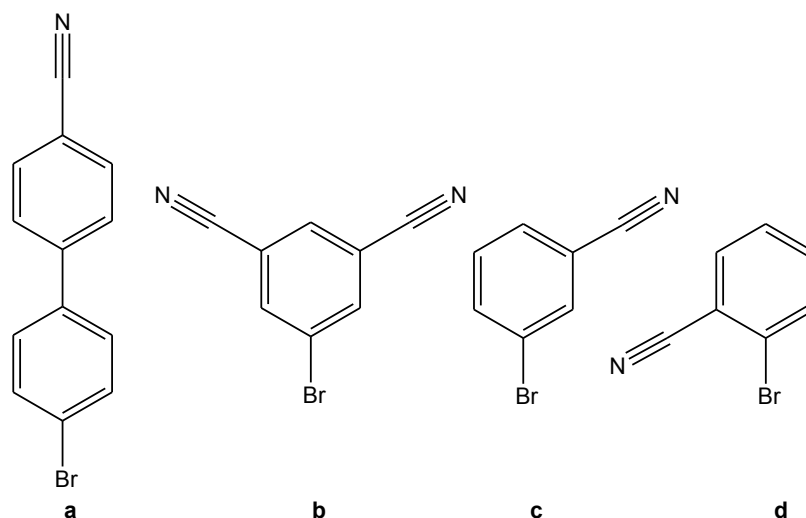
Abbildung 18. Darstellung der Elementarzelle von **9** entlang der *b*-Achse; Farbcode: C grau, Ge violett, N dunkelblau.

Die Anordnung der Moleküle im Kristall kann auch mit der Anordnung der lösungsmittelfreien Silanmoleküle in **8a** verglichen werden. Entlang der *b*-Achse zeigt sich ein ähnliches Packungsbild (Abb. 18).

3.3 Liganden mit *ortho*-Phenylnitril-Gruppen

Nachdem die hier vorgestellte modifizierte Synthese für eine Vielzahl an Liganden erfolgreich war, wurden weitere mögliche Veränderungen an den Liganden in Betracht gezogen. Nachdem verschiedene Chlorsilane als Ausgangsstoffe eingesetzt wurden, wodurch die Anzahl der Phenylnitrilgruppen und die Anzahl und Art der nicht funktionalisierten Gruppen am Liganden variiert werden konnte und auch das zentrale Siliciumatom durch Germanium ausgetauscht wurde, sollte das eingesetzte Brombenzonitril variiert werden. In der Literatur sind ausschließlich *p*-Cyanophenylsilane bekannt. Mögliche Variationen sind in

Schema 4 dargestellt: das Einbringen zusätzlicher Aryl-Einheiten (a), das Ergänzen einer zweiten Nitrilgruppe (b) oder die Änderung der Position der Nitrilgruppe (c) und (d).



Schema 4. Variation des Phenylnitril-Substituenten.

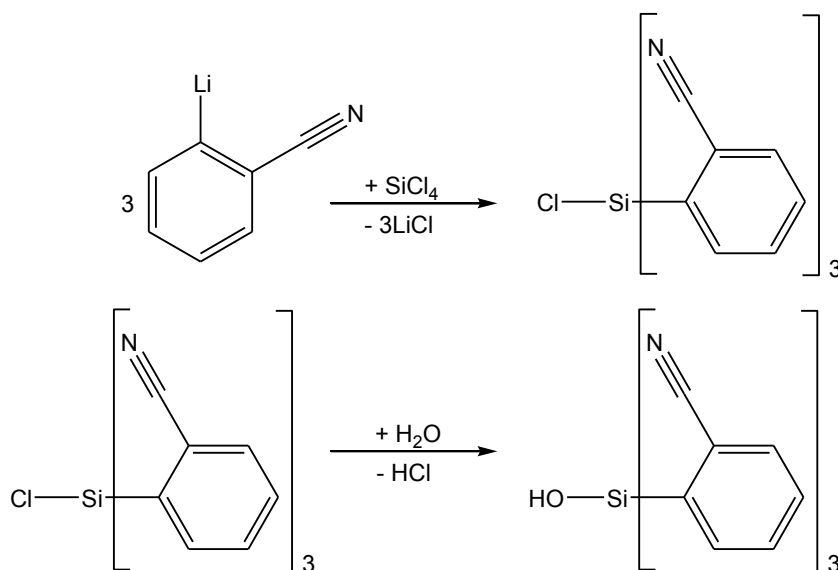
Eine ganze Reihe verschiedener Liganden sollte so synthetisierbar sein. Als erstes sollte Bromisophthalnitril zum Einsatz kommen, welches im Gegensatz zur literaturbekannten Dreistufensynthese^[54] ausgehend von 5-Brom-Isophthalsäure, in einer optimierten Zweistufensynthese, ausgehend vom Isophthalsäuredinitril, hergestellt wurde. Dabei wurde Isophthalsäuredinitril zuerst mit *N*-Bromsuccinimid in Schwefelsäure bromiert.^[55] Das resultierende Isophthalsäurediamid wurde dann analog zu einer Vorschrift von Mayer *et al.*^[56] mit POCl₃ zum Dinitril dehydratisiert. Leider ließen sich auch bei Einhaltung der Reaktionsbedingungen aus Abschnitt 3.2 zahlreiche Nebenreaktionen bei der Lithiierung nicht vermeiden, sodass es nicht möglich war, das entsprechende substituierte Silan zu isolieren.

3.3.1 *HOSi(o-C₆H₄CN)₃* (**10**)

Da zwei Nitrilgruppen am Phenylring bei der Synthese problematisch scheinen, wurde als nächstes die Position der Nitrilgruppe von *para* auf *ortho* gewechselt. Ausgegangen wird bei der Synthese vom 2-Brombenzonitril, das dann analog zu den allgemeinen Reaktionsbedingungen in Kapitel 3.2 zunächst lithiiert und dann mit dem Tetrachlorsilan umgesetzt wird. Die Aufarbeitung erfolgt durch Waschen des Rohprodukts mit THF.

Überraschenderweise zeigte sich im ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung ein typisches Signal für eine Si-OH-Gruppe, welches im Verhältnis 1:12 zu den Aromatenprotonen stand. Die Substitution von Chlor gegen die *ortho*-Phenylnitrilgruppen erfolgte also nicht vollständig. Beim wässrigen Aufarbeiten wurde dann der verbliebene Chlorsubstituent gegen eine OH-

Gruppe ausgetauscht (Schema 5). Erstaunlicherweise entstand nun allerdings nicht das kondensierte Produkt, das Disiloxan wie bei Verbindung **4**, sondern das Silanol konnte isoliert werden.



Schema 5. Syntheseweg der Verbindung **10**.

Ein möglicher Grund für die unvollständige Substitution könnte in der sterischen Hinderung durch die CN-Gruppen in *ortho*-Position liegen. Die sterisch nun sehr anspruchsvollen Substituenten könnten auch ein Grund sein, warum das Silanol stabil ist und nicht kondensiert.

Auffällig ist, dass die Reaktion nur mit einem deutlichen Überschuss an lithierter Phenylnitrilverbindung erfolgreich ist. In diesem Fall werden 3.5 Äquivalente des Nitrils eingesetzt, obwohl stöchiometrisch nur drei Äquivalente erforderlich sind. Vermuten lässt sich daher auch, dass ein basisches Milieu bei der Aufarbeitung Folgereaktionen des Silanols zurückdrängt.

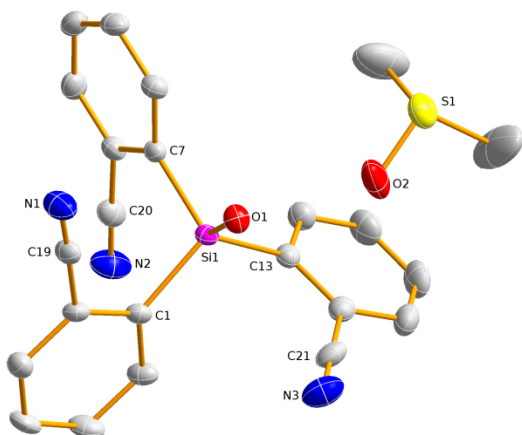


Abbildung 19. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **10**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

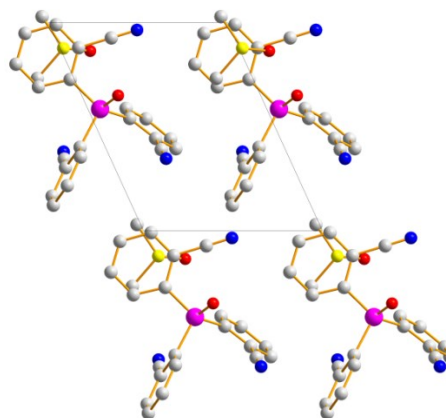


Abbildung 20. Darstellung der Elementarzelle von **10** entlang der *b*-Achse; Farbcode: C grau, Si pink, N dunkelblau, O rot, S gelb.

Zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels aus einer DMSO-Lösung erhalten werden.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Das Silicium ist tetraedrisch umgeben, wobei die Winkel zwischen $106.83(7)$ und $111.63(7)^\circ$ liegen. Die Kohlenstoff-Silicium-Abstände liegen zwischen $1.875(2)$ und $1.881(2)$ Å und somit im Bereich für eine Einfachbindung. Der Silicium-Sauerstoff-Abstand beträgt $1.621(1)$ Å. Damit ist der Abstand zwar etwas kürzer als die Summe der Kovalenzradien, aber er liegt im gleichen Bereich wie der Sauerstoff-Silicium-Abstand im Disiloxan **4**. Die C–N-Abstände liegen zwischen $1.138(2)$ und $1.146(2)$ Å und damit im Bereich einer Dreifachbindung (Abb. 19).

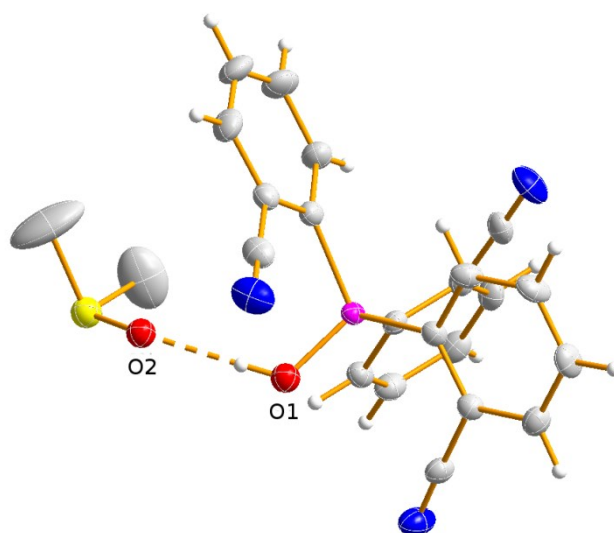


Abbildung 21. ORTEP-Darstellung der Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel in **10**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K; Farbcode: C grau, H weiß, Si pink, N dunkelblau, O rot, S gelb.

Die Moleküle im Kristall zeigen kaum Wechselwirkungen miteinander und liegen weit voneinander entfernt (Abb. 20). Die OH-Gruppe des Silanols wechselwirkt allerdings über eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem Lösungsmittel DMSO (Abb. 21). Der Abstand der beiden Sauerstoffatome liegt bei $2.6175(7)$ Å. Damit ist der Abstand größer als die Summe der Kovalenzradien (1.32 Å), aber geringer als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.04 Å), weshalb von van-der-Waals-Kontakt gesprochen werden kann.

3.3.2 $(HO)_2Si(o-C_6H_4CN)_2$ (**11**)

Neben dem Silanol **10** war es auch möglich, ein zweites Produkt aus der Umsetzung von $SiCl_4$ mit dem lithiierten *ortho*-Benzonitril zu isolieren. Das Lösungsmittel der THF-Waschlösung aus der Silanolsynthese wurde dazu im Vakuum entfernt und durch Zugabe von Dichlormethan eine zweite Spezies ausgefällt. Dieses zweite Produkt ist das zweifach

substituierte Silandiol **11**. Dieses entsteht immer als zweites Produkt bei der Silanolsynthese. Das Verhältnis der beiden Produkte variiert dabei. Mögliche Einflüsse auf das Verhältnis könnten Reaktionszeit, Temperatur und Verdünnungsgrad der Reaktionslösung sein. Es konnte beobachtet werden, dass in größerer Verdünnung das Silandiol bevorzugt entsteht. Auch wenn nach der Chlorsilanzugabe nur kurze Zeit nachgerührt wird und das Quenchen bei niedrigeren Temperaturen als -80°C erfolgt, ist das zweifach substituierte Produkt bevorzugt. Durch die Isolierung dieser unvollständig substituierten Produkte liegt die Vermutung nahe, dass der Austausch der Chlorsubstituenten gegen eine *ortho*-Phenylnitrilgruppe mit zunehmender Zahl der *ortho*-Phenylnitrilsubstituenten am Silicium immer langsamer erfolgt. Bei der Reaktion mit dem 4-Brombenzonitril scheint das dagegen anders abzulaufen. Auch bei größten Überschüssen an 4-Brombenzonitril in der Synthese mit SiCl_4 konnte nie ein unvollständig substituiertes Produkt isoliert werden, weder als Silanol noch als Siloxan, sondern immer nur das vollständig substituierte Silan, wenn auch in geringeren Ausbeuten. Das legt die Vermutung nahe, dass die Substitution des Chlors am Silicium umso schneller erfolgt, je mehr *para*-Phenylnitrilsubstituenten sich am Silicium befinden.

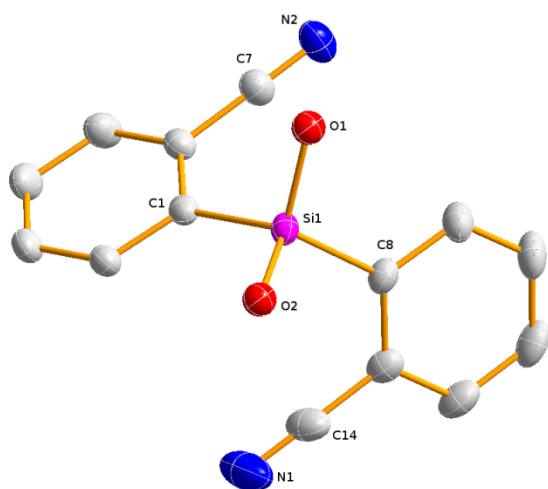


Abbildung 22. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **11**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

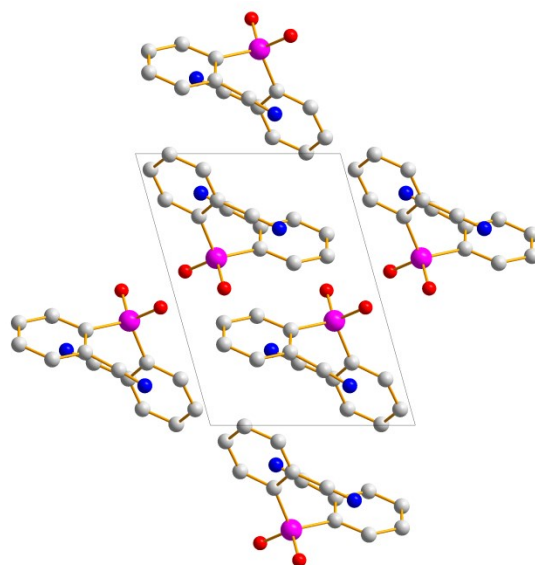


Abbildung 23. Darstellung der Elementarzelle von **11** entlang der *b*-Achse; Farbcode: C grau, Si pink, N dunkelblau, O rot.

Die Verbindung **11** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 23). Das Siliciumzentrum ist verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei die Winkel zwischen $103.36(6)$ und $113.60(6)^{\circ}$ liegen. Der größte Winkel liegt dabei zwischen den Sauerstoffatomen, die sich auf Grund ihrer freien Elektronenpaare mehr abstoßen, als die Phenylnitrilgruppen. Die Kohlenstoff-Silicium-Abstände betragen $1.864(1)$ und $1.877(2)$ Å und liegen damit wieder im Bereich einer Einfachbindung. Die Sauerstoff-

Silicium-Abstände betragen 1.616(1) und 1.635(1) Å und sind somit vergleichbar mit dem O–Si-Abstand in Verbindung **10**. Im Kristall sind die Moleküle alternierend angeordnet. Dabei lassen sich ganz deutlich die Ausrichtungen der Sauerstoffatome von zwei Molekülen zueinander erkennen. Die C–N-Abstände liegen zwischen 1.146(2) und 1.148(2) Å und damit im Bereich einer Dreifachbindung (Abb. 22).

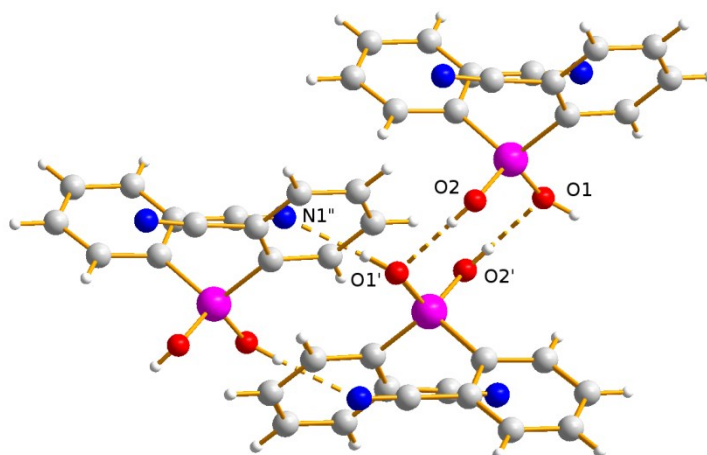


Abbildung 24. Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in **11**. Farbcode: C grau, H weiß, Si pink, N dunkelblau, O rot.

Zwei Silandiole bilden über Wasserstoffbrücken jeweils ein Dimer (Abb. 24). Der Abstand zwischen O1 und O2' liegt bei 2.766(1) Å und ist damit kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien, weshalb eine Wechselwirkung diskutiert werden kann. Daneben können auch noch Wechselwirkungen zwischen der OH-Gruppe und der Nitrilgruppe eines Nachbarmoleküls diskutiert werden. Der Abstand von O1' zu N1'' liegt bei 2.802(2) Å. Die Summe der van-der-Waals-Radien für Sauerstoff und Stickstoff liegt bei 3.07 Å und damit deutlich darüber. Diese Wechselwirkungen sind für die resultierende alternierende Anordnung im Kristall verantwortlich. Zur zweiten Nitrilgruppe gibt es keine Wechselwirkungen.

Die Wechselwirkung zwischen der OH-Gruppe und dem Stickstoff lässt sich allerdings nicht nur in der Kristallstruktur erkennen, sondern auch im IR-Spektrum der Verbindung. Dort lassen sich zwei Banden im Bereich der CN-Streckschwingung erkennen. Eine liegt bei 2224 cm^{-1} . Diese kann der Nitrilgruppe ohne Wechselwirkungen zugeschrieben werden und ist vergleichbar mit der Verschiebung der CN-Bande in Verbindung **10**, welche bei 2223 cm^{-1} liegt. Die zweite Bande liegt deutlich verschoben bei 2235 cm^{-1} und kann der Nitrilgruppe, die mit der OH-Gruppe wechselwirkt, zugeschrieben werden.

3.3.3 $(HO)_2SiC_6H_{11}(o-C_6H_4CN)$ (**12**)

Das 2-Brombenzonitril sollte auch mit anderen Chlorsilanen umgesetzt werden. Hierzu wurde nach der üblichen Synthesevorschrift das Cyclohexyltrichlorsilan umgesetzt. Das Rohprodukt wird aus Dichlormethan umkristallisiert. Bei der Synthese erfolgt nur ein Austausch eines Chloratoms, sodass das Silandiol (Abb.25) erhalten wird. Wichtig ist wieder ein Überschuss an Cyanophenyllithium. Für die Synthese wurden 1.5 Äquivalente eingesetzt.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Auf Grund der schlechten Qualität der Kristalle war eine vollständige Verfeinerung der Struktur nicht möglich, weshalb Bindungslängen und Winkel der Verbindung nicht diskutiert werden.

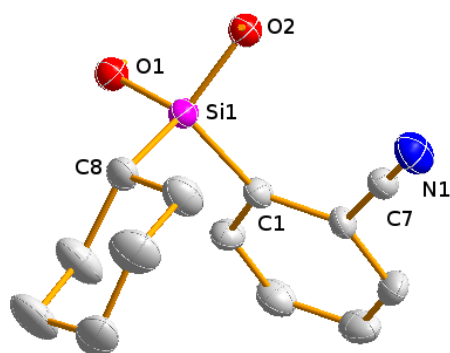


Abbildung 25. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **12**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

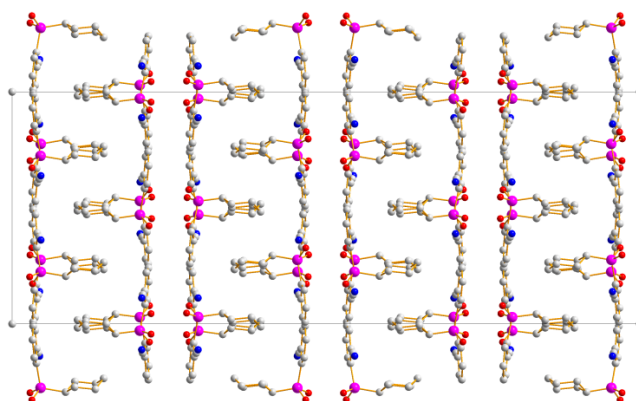


Abbildung 26. Darstellung der Elementarzelle von **12** entlang der c -Achse; Farbcode: C grau, Si pink, N dunkelblau, O rot.

Die Anordnung der Moleküle im Kristall zeigt wieder eine Ausrichtung zu den OH-Gruppen (Abb. 26). Durch Wechselwirkungen mit der Nitrilgruppe eines Nachbarmoleküls bilden sich eindimensionale Ketten. Wie in Abbildung 27 zu sehen ist, bilden sich über die OH-Gruppen Dimere aus zwei gegenüberliegenden Molekülen. Außerdem zeigen sich Wechselwirkungen zwischen den OH-Gruppen und der Nitrilgruppe eines benachbarten Moleküls. Gut erkennen lässt sich diese Wechselwirkung auch wieder im IR-Spektrum. Die CN-Bande liegt für diese Verbindung bei 2235 cm^{-1} und damit zu höheren Wellenzahlen verschoben, wie auch die wechselwirkende CN-Gruppe in Verbindung **11**.

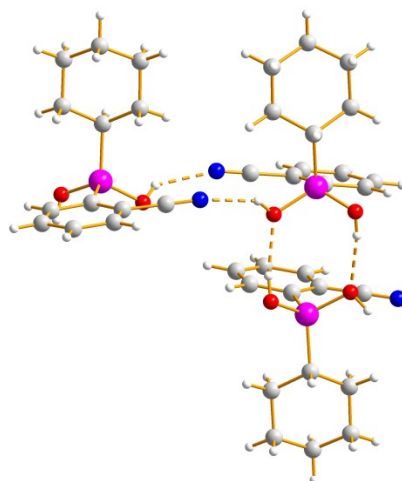
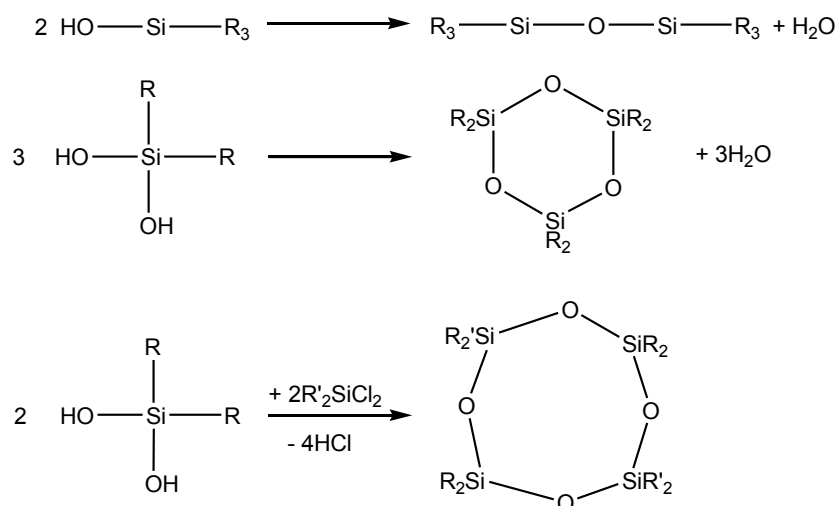


Abbildung 27. Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in **12**. Farbcode: C grau, H weiß, Si pink, N dunkelblau, O rot.

3.3.4 $[Me_2SiOSi(o-C_6H_4CN)_2O]_2$ (**13**)

Silanole bieten durch ihre Hydroxylfunktionen großes Anwendungspotential im Ligandendesign. So können größere CN-reiche Liganden einmal durch Kondensation mit anderen Silanolen, aber auch durch Kondensation mit Chlorsilanen synthetisiert werden. Besonders vielseitig sind dabei die Silandiole, die eine Reihe von ringförmigen Verbindungen möglich machen könnten (Schema 6).



Schema 6. Mögliche Silanolkondensationen.

Da die Kondensation von Silanolen untereinander bei den hier vorgestellten Verbindungen sehr schwierig ist auf Grund der sterisch anspruchsvollen *o*-Phenylnitrils substituenten, soll nun eine Synthese vorgestellt werden, in der das Silandiol **11** mit Dimethyldichlorsilan umgesetzt wird. Dazu wird das Silandiol in THF gelöst und die Base Triethylamin als Säurefänger zugegeben. Anschließend wird das Chlorsilan zu getropft. Es entsteht sofort ein voluminöser

Niederschlag des Ammoniumsalzes. Der Niederschlag wird abfiltriert und die Lösung wird eingeeengt, bis das weiße Produkt ausfällt.

Es bildet sich ein achtgliedriger Ring, in dem alternierend ein Siliciumzentrum mit zwei Methylgruppen und ein Siliciumzentrum mit zwei *o*-Phenylnitrilsubstituenten jeweils über ein Sauerstoffatom verbunden sind (Abb. 28).

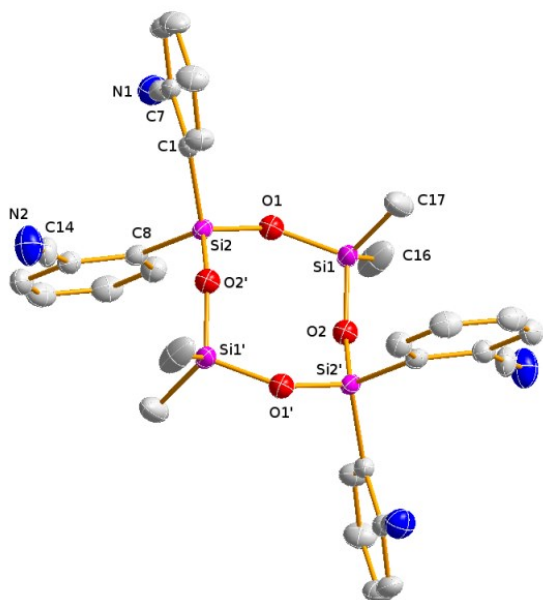


Abbildung 28. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **13**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

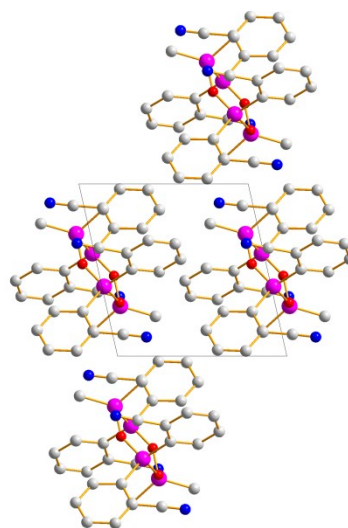


Abbildung 29. Darstellung der Elementarzelle von **13** entlang der *c*-Achse; Farbcode: C grau, Si pink, N dunkelblau, O rot.

Die Verbindung **11** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die zwei unterschiedlichen Siliciumzentren Si1 und Si2 im Molekül sind beide verzerrt tetraedrisch umgeben. Am Si1-Atom liegen die Winkel zwischen $107.68(7)$ und $114.3(1)^\circ$. Der deutlich vergrößerte Winkel von $114.3(1)^\circ$ liegt zwischen den Kohlenstoffatomen C16 und C17 der Methylsubstituenten. Die Winkel um Si2 liegen zwischen $105.56(8)$ und $114.49(8)^\circ$. Wieder ist der größte Winkel zwischen den Kohlenstoffatomen C1 und C8 der Substituenten zu finden. Eine Erklärung für diese Aufweitung könnte in der Bildung des Ringes liegen. Im Ring beträgt der O1–Si–O2-Winkel $107.68(7)^\circ$ und der O2'–Si2–O1'-Winkel $110.80(7)^\circ$. Die Winkel um die Sauerstoffatome sind deutlich größer. Der Si2–O1–Si1-Winkel liegt bei $142.86(9)^\circ$ und der Si2–O2–Si1-Winkel bei $149.96(9)^\circ$. Die Kohlenstoff-Silicium-Abstände liegen für Si1 bei $1.838(2)$ und $1.841(2)$ Å und für Si2 bei $1.863(2)$ und $1.868(2)$ Å und somit im Bereich einer Einfachbindung. Die Silicium-Sauerstoff-Abstände liegen für Si1 bei $1.632(1)$ und $1.634(1)$ Å und für Si2 bei $1.618(1)$ und $1.621(1)$ Å und damit im selben Bereich wie die Si–O-Abstände im Silandiol. Winkel wie auch Bindungslängen sind vergleichbar mit denen in anderen Cyclotetrasiloxanen.^[57] Auch die C–N-Abstände liegen mit $1.142(3)$ und $1.144(3)$ Å im Rahmen einer typischen Dreifachbindung.

Die Anordnung der Moleküle im Kristall zeigt kaum Wechselwirkungen zwischen den Molekülen (Abb. 29). Das zeigt auch die CN-Schwingung von 2223 cm^{-1} im IR-Spektrum. Wie erwartet zeigt das Spektrum auch nur eine CN-Schwingung.

3.4 Das Potential der Liganden im Netzwerkdesign

Eine ganze Reihe verschiedener Liganden konnte über den hier vorgestellten Syntheseweg hergestellt werden. Durch den unterschiedlichen Grad an Substitution können Liganden für unterschiedliche Struktur motive synthetisiert werden. Die zweizähligen Liganden **2-4** wirken dabei als linear verbrückende Liganden. Die dreizähligen Liganden **5-7** verbrücken trigonal planar und die vierzähligen Liganden **8** und **9** tetraedrisch (Abb. 30).

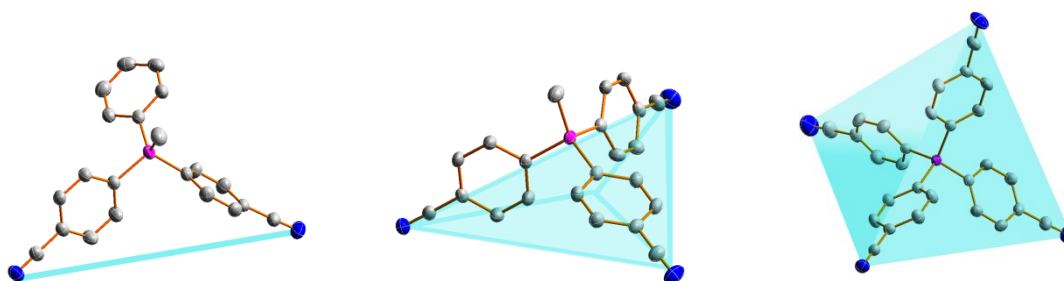


Abbildung 30. Verschiedene Geometrien der Liganden: linear, trigonal planar, tetraedrisch.

Außerdem können resultierende Netzwerke durch unterschiedliche nicht funktionalisierte Substituenten am Liganden variiert werden. Dabei ist nicht nur die variierende Größe von Bedeutung. Es spielt auch die Fähigkeit, Wechselwirkungen mit anderen Komponenten des Netzwerkes eingehen zu können, eine große Rolle. Eine weitere Variation ist der Austausch des Siliciums gegen Germanium. Das größere Zentrum des Liganden könnte durch längere Ge–C-Bindungen und einen größeren C–Ge–C-Winkel andere Netzwerktopologien möglich machen.

Während die *o*-Phenylnitrils substituenten ein großes Potential in der Synthese neuer Liganden haben, sind sie für die Anwendung in der Koordinationschemie leider nicht geeignet. Ein möglicher Grund könnte die Position der CN-Gruppe sein, die sterisch gehindert ist und damit schlechter koordiniert.

3.5 Komplexe mit einzähnigen Liganden

Um das Koordinationsverhalten von *p*-Cyanophenylsilanen genauer zu untersuchen, sollten zunächst mit *p*-Cyanophenyltrimethylsilan (**1**) diskrete Komplexe, analog zu Lösungsmittelkomplexen synthetisiert werden. Dabei sollten Kenntnisse gewonnen werden, welche Metallzentren besonders geeignet sind und welche Lösungsmittel einen Konkurrenzliganden darstellen. Versuche mit $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ zeigten, dass THF der bevorzugte Ligand für das harte $\text{Zn}(\text{II})$ -Zentrum ist und nicht durch Zugabe von Verbindung **1** verdrängt werden kann. Bei Versuchen mit CuNO_3 in Acetonitril zeigte sich, dass im Gegensatz zu Benzonitril^[58] unser Ligand nicht in der Lage ist, den Acetonitril-Liganden im Komplex $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{NO}_3$ auszutauschen. Für weitere Untersuchungen sollte daher in nicht koordinierenden Lösungsmitteln gearbeitet werden und Salze verwendet werden, die zumindest eine geringe Löslichkeit in diesen zeigen.

3.5.1 $[\text{Ag}(\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{CN})_2]_2[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ (**14**)

Zunächst wurde Silbertrifluoracetat in Dichlormethan mit Verbindung **1** umgesetzt. Da sich kein Feststoff isolieren ließ, sondern lediglich ein Öl, sollte eine zusätzliche Triebkraft in der Synthese eingesetzt werden. Das Silbersalz wurde in Kombination mit CuCl_2 eingesetzt, um als Triebkraft die Ausfällung von AgCl zu nutzen. Das Kupfer(II)trifluoracetat, welches sich auf diesem Wege bildet, sollte analog zum Acetonitril-Komplex^[59] mit zwei Äquivalenten des Liganden **1** reagieren. Deutlich erkennbar ist in der Reaktionslösung die Bildung von AgCl . Zur filtrierten und eingedampften Reaktionslösung wird dann *n*-Hexan gegeben, bis der Komplex kristallisiert. Anders als vermutet, entsteht allerdings kein reiner Kupfer(II)-Komplex, sondern ein mehrkerniger Mischkomplex mit $\text{Ag}(\text{I})$ - und $\text{Cu}(\text{II})$ -Zentren (**14**).

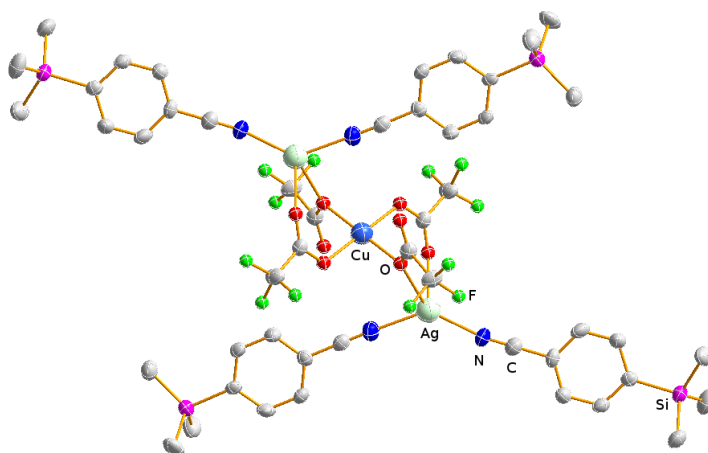


Abbildung 31. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **14**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

Die Verbindung **14** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Kupfer(II)-Zentrum wird dabei von vier Trifluoacetat-Anionen koordiniert. Zwei davon verbrücken zu je einem Silberzentrum, welches außerdem von je zwei Liganden koordiniert wird. Im Komplex lässt sich die Affinität des Liganden zu weichen Metallzentren gut erkennen, da er ausschließlich an das weichere Ag(I)-Zentrum koordiniert (Abb. 31).

Die Koordinationsumgebung von Kupfer ist quadratisch planar. Der O2'–Cu1–O3-Winkel beträgt $87.85(13)^\circ$ und der O2–Cu1–O3-Winkel beträgt $92.2(1)^\circ$. Der Kupfer-Sauerstoff-Abstand liegt bei $1.933(3) \text{ \AA}$ für Cu1–O2 und bei $1.945(3) \text{ \AA}$ für Cu1–O3 (Abb. 32). Damit sind die Abstände etwas kürzer, als im Acetonitril-Komplex des reinen $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$, bei dem die Abstände zwischen $1.964(3)$ und $1.972(2) \text{ \AA}$ liegen.

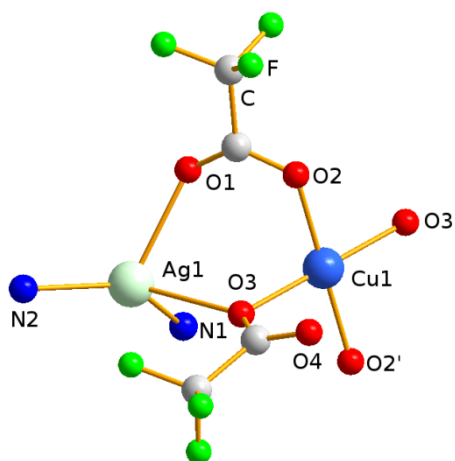


Abbildung 32. Darstellung der Koordinationsumgebung der Metallzentren in **14**.

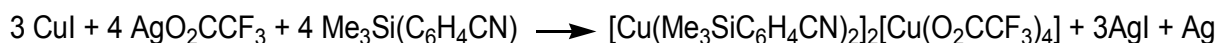
Das Silberzentrum ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Winkel liegen zwischen $78.4(1)$ und $134.0(2)^\circ$. Damit weichen die Winkel stark vom idealen Tetraeder ab. Der größte Winkel ist zwischen den beiden Stickstoffatomen zu finden und der kleinste zwischen den Sauerstoffatomen. Die Bindungslänge zwischen Sauerstoff und Silber liegt bei $2.387(4) \text{ \AA}$ für Ag1–O1 und $2.497(3) \text{ \AA}$ für Ag1–O3 (Abb. 32). Damit sind die Abstände länger als die im unkoordinierten Silbertrifluoacetat ($2.234(1) - 2.252(1) \text{ \AA}$). Die Abstände zum Stickstoff liegen für Ag1–N2 bei $2.147(4) \text{ \AA}$ und für Ag1–N1 bei $2.177(4) \text{ \AA}$. Damit sind die Abstände etwas länger als in dem Benzotrifluoracetat-Komplex von $\text{Ag}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$,^[60] bei dem der Abstand bei $2.098(2) \text{ \AA}$ liegt. Sie sind allerdings deutlich kürzer als in Acetonitril-Komplexen von Silbertetrafluoridoborat oder Silbertriflat, bei denen die Abstände von $2.229(3)$ bis $2.316(3) \text{ \AA}$ reichen.^[60] Auffallend ist, dass bei den Acetonitril-Komplexen das Silberzentrum tetraedrisch von vier Liganden koordiniert ist, während im Benzotrifluoracetat-Komplex das Silberzentrum linear

koordiniert ist. Vermuten lässt sich daher, dass Ligand **1** das Silberzentrum auch linear wie Benzonitril koordinieren würde, allerdings die recht starke Koordination zum Anion einen 180°-Winkel verhindert. Das würde den aufgeweiteten Winkel zwischen den Stickstoffatomen am Silberzentrum in **14** erklären.

3.5.2 $[Cu(Me_3SiC_6H_4CN)_2]_2[Cu(O_2CCF_3)_4]$ (**15**)

Im zweiten Versuch wurde anstelle des $CuCl_2$ mit hartem $Cu(II)$ -Zentrum CuI mit weichem $Cu(I)$ -Zentrum mit einem Silbersalz umgesetzt. Vermuten ließe sich, dass sich nun ein reiner Kupfer(I)trifluoracetat-Komplex bilden kann, da der Ligand nun das weichere $Cu(I)$ anstelle $Cu(II)$ zur Verfügung hat. Neben dem Austausch des Iodids gegen das Trifluoracetat im $Cu(I)$ -Salz erfolgt allerdings außerdem eine teilweise Oxidation des $Cu(I)$ zu $Cu(II)$ durch das Silber (Gleichung 1).

Ist kein Ligand in Lösung oder erfolgt die Komplexbildung verzögert, wird das gesamte Kupfer(I) zu Kupfer(II) oxidiert. Der Ligand erhöht also das Potential, sodass bereits komplexiertes $Cu(I)$ nicht mehr oxidiert werden kann. Gut sichtbar wird diese Redoxreaktion auch durch die dunkle Färbung des Niederschlages, die durch das elementare Silber bedingt ist.



1

15

Gleichung 1. Redoxreaktion zur Bildung von Komplex **15**.

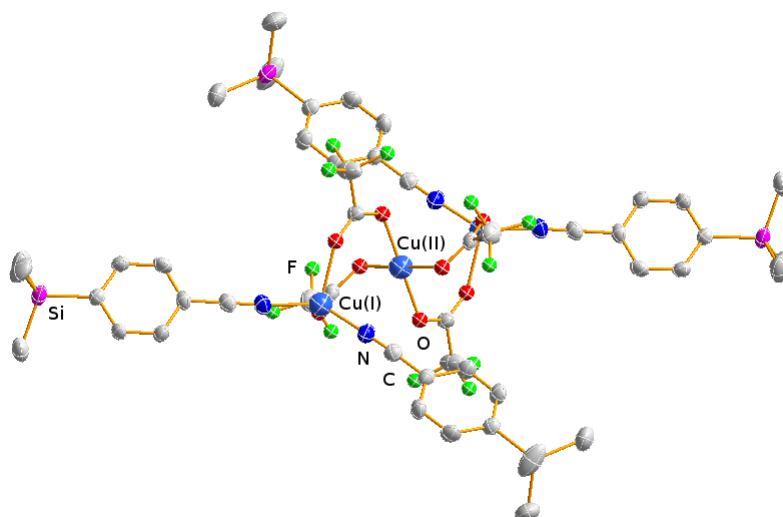


Abbildung 33. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **15**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

Es bildet sich also wieder analog zu **14** ein Komplex mit zwei unterschiedlichen Metallzentren. Die Verbindung **15** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das weichere Cu(I)-Zentrum ist dabei von je zwei Liganden koordiniert, während das härtere Cu(II)-Zentrum von vier Trifluoracetat-Anionen umgeben ist. Beide Metallzentren sind darüber hinaus über zwei Anionen verbrückt (Abb. 33). Im Unterschied zu Verbindung **14** koordinieren allerdings alle Sauerstoffatome der Anionen an die Metallzentren, sodass zwei verknüpfte Dimere resultieren. Das Cu(II)-Zentrum ist wieder quadratisch planar umgeben.

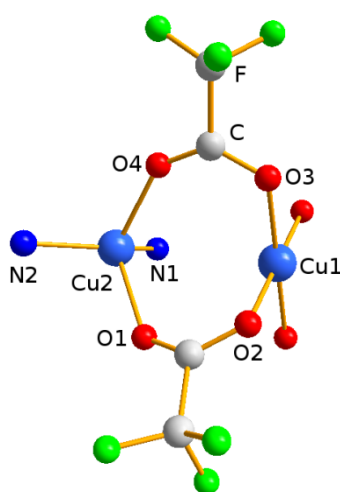


Abbildung 34. Darstellung der Koordinationsumgebung der Metallzentren in **15**.

Das Cu(II)-Zentrum ist quadratisch planar koordiniert, wobei der O2–Cu1–O3-Winkel $88.03(7)^\circ$ beträgt und der O2–Cu1–O3'-Winkel $91.97(7)^\circ$. Die Bindungslängen zwischen dem Sauerstoff und dem Kupfer liegen bei $1.918(2) \text{ \AA}$ für Cu1–O2 und bei $1.955(2) \text{ \AA}$ für Cu1–O3 und sind damit ähnlich lang wie in Komplex **14**. Das Kupfer(I)-Zentrum ist verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei die Winkel zwischen $99.19(9)$ und $134.3(1)^\circ$ liegen. Wieder befindet sich der deutlich größere Winkel zwischen den Stickstoffatomen des Liganden (Abb. 34). Die Sauerstoff-Kupfer(I)-Abstände liegen bei $2.129(2) \text{ \AA}$ (Cu2–O4) bzw. $2.151(2) \text{ \AA}$ (Cu2–O1). Verglichen mit den Bindungslängen im nicht komplexierten $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)$,^[61] welche zwischen $1.858(5)$ und $1.897(5) \text{ \AA}$ liegen, sind die in Verbindung **15** deutlich größer. Das lässt eine Schwächung der Bindung zum Anion durch die Komplexierung des Liganden vermuten. Die Abstände zum Liganden liegen bei $1.895(2) \text{ \AA}$ (Cu2–N1) und $1.916(2) \text{ \AA}$ (Cu2–N2). Damit liegen sie etwas über den Stickstoff-Kupfer(I)-Abständen,^[62] die im Acetonitril-Komplex von $\text{Cu}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ gefunden wurden ($1.844(2) \text{ \AA}$). Da in diesem Komplex gar keine Wechselwirkungen zwischen dem Anion und dem Metallzentrum zu

erkennen sind, lassen sich auch die kurzen N–Cu-Abstände gut erklären. Cu(I)/Cu(II)-Komplexe findet man auch in der Literatur,^[63,64,65] wobei dort häufig weichere Donoratome wie Phosphor^[66] oder Stickstoff^[67] an das Cu(I) koordinieren und härtere Donoratome wie Sauerstoff an das Cu(II)-Zentrum.

Weitere Versuche, die einzelnen Komponenten des Komplexes auszutauschen, blieben erfolglos. Das harte Cu(II)-Zentrum sollte gegen Ni(II) oder Co(II) getauscht werden, das weiche Metallzentrum gegen Cs oder das Anion gegen Nitrat, Acetat oder Triflat. Mögliche Gründe können in der schlechteren Löslichkeit der Ausgangssalze oder in den schlechteren verbrückenden Eigenschaften der Anionen liegen.

Die beiden Komplexe **14** und **15** zeigen also, dass *p*-Cyanophenylsilane eher an weichere Metallzentren koordinieren, weshalb die mehrzähligen Liganden zunächst mit verschiedenen Silbersalzen umgesetzt werden sollten.

3.6 Koordinationspolymere mit Ag(I)

In der Literatur lassen sich viele Beispiele für Koordinationspolymere mit Silberzentren und zweizähligen Liganden finden. Besonders zahlreich sind dabei Koordinationspolymere mit Nitril- oder Pyridylliganden vertreten. 1996 haben Venkataraman *et al.* zwei Silber-Koordinationspolymere^[68] mit 1,4-Dicyanbenzol veröffentlicht und festgestellt, dass sich eindimensionale Stränge bilden, die entweder über ein Wassermolekül verbrückt sind, wenn zusätzlich OTf⁻ an das Silber koordiniert oder über zwei Wassermoleküle, wenn SbF₆⁻ das Gegenion ist. Auch mit 1,4-Bipyridyl^[69] oder 3,6-Di(4-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin^[34] lassen sich kettenförmige Verknüpfungen der Silberzentren feststellen. Deutlich werden dabei aber immer wieder die Einflüsse von Gegenionen oder Lösungsmittelmolekülen, die als Co-Liganden auftreten können und zusätzliche Verknüpfungen möglich machen.

3.6.1 [Ag{Me₂Si(C₆H₄CN)₂}]O₂CCF₃ (**16**)

Zunächst sollte Di(*p*-cyanophenyl)dimethylsilan (**2**) mit Silbertrifluoracetat umgesetzt werden. Um zusätzliche Koordination mit dem Lösungsmittel zu vermeiden, wurde die Synthese, wie auch schon bei den Komplexen **14** und **15**, in Dichlormethan durchgeführt. Aus der Reaktionslösung konnte durch Zugabe von *n*-Hexan eine Verbindung kristallisiert werden, die als Silberkomplex **16** identifiziert wurde. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle und mit einem halben Molekül Dichlormethan pro Ligand. Im resultierenden Netzwerk wird das Silberzentrum von zwei Liganden zu einer eindimensionalen Kette verknüpft. Zusätzlich erfolgt an den Silberzentren eine Verbrückung je zweier Ketten über zwei Anionen zu einem Doppelstrang (Abb. 35).

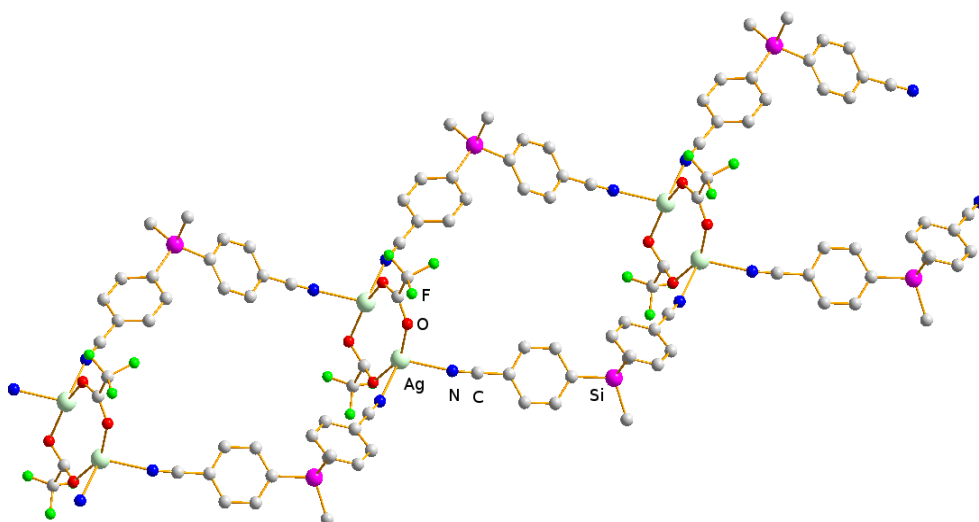


Abbildung 35. Darstellung des eindimensionalen Doppelstrangs in **16**.

Die Umgebung des Silberzentrums ist verzerrt tetraedrisch mit Winkeln zwischen $84.4(2)$ und $154.2(2)^\circ$, wobei der größte Winkel hier zwischen den beiden Sauerstoffatomen der Trifluoacetat-Anionen liegt. Dieser ist vergleichbar mit dem O–Ag–O-Winkel im unkoordinierten Silbertrifluoacetat ($158.88(5)^\circ$).

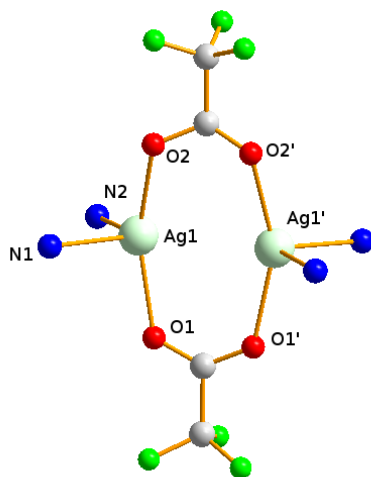


Abbildung 36. Darstellung der Koordinationsumgebung des Silberzentrums in **16**.

Die Bindungslängen zwischen Sauerstoff und Silber liegen bei $2.277(2)$ Å für Ag1–O2 und $2.300(8)$ Å für Ag1–O1. Die Sauerstoff-Silber-Abstände verändern sich durch die Koordination des Liganden also kaum ($2.234(1)$ und $2.252(1)$ Å im unkoordinierten Silbertrifluoacetat). Die Silber-Stickstoff-Abstände liegen bei $2.361(3)$ und $2.397(3)$ Å (Abb. 36). Diese Abstände sind deutlich länger als die Liganden-Silber-Abstände, die in Komplex **14** gefunden werden konnten. Sowohl die kaum veränderte Bindungslänge zum Anion, im

Vergleich zum unkoordinierten Salz, als auch die sehr langen Abstände zwischen Ligand und Silbersalz zeigen einen sehr stark koordinierenden Einfluss des Anions und nur schwache Koordination durch den Liganden.

3.6.2 $[Ag\{Me_2Si(C_6H_4CN)_2\}OTf]$ (**17**)

Um die Koordination des Liganden an das Silberzentrum zu verstärken, sollte nun ein Anion eingesetzt werden, welches schwächere Koordination zum Silberzentrum zeigt. Analog zur Synthese von Verbindung **16** wird deshalb Silbertrifluormethansulfonat (Silbertriflat) mit dem zweizähligen Liganden umgesetzt. Die entstehende Verbindung **17** zeigt eine schlechtere Löslichkeit in Dichlormethan als Verbindung **16**. Kristalle können aber gut aus einer heiß gesättigten Lösung gewonnen werden.

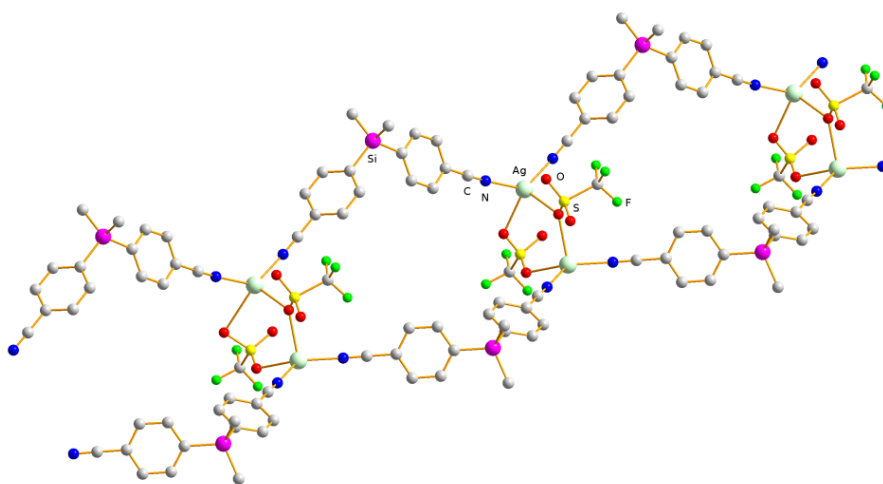


Abbildung 37. Darstellung des eindimensionalen Doppelstrangs in **17**.

Die Verbindung **17** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Pro Ligand kristallisiert das Koordinationspolymer mit einem Molekül Dichlormethan. Topologisch zeigt sich bei der Verbindung ein ähnlicher Aufbau des Koordinationspolymers wie auch bei Koordinationspolymer **16** (Abb. 37). Das Silberzentrum ist von zwei Liganden koordiniert und zusätzlich von zwei Triflat-Anionen (Abb. 38). Die Verknüpfung durch den Liganden ist dadurch eindimensional. Zwei Stränge sind dabei wieder zueinander orientiert.

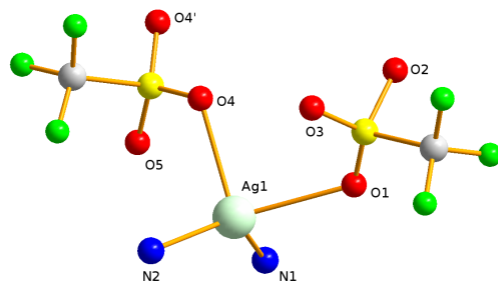


Abbildung 38. Koordinationsumgebung des Silberzentrums in **17**. Farbcode: C grau, O rot, N dunkelblau, S gelb, Ag hellgrün, F grün.

Das Silberzentrum ist tetraedrisch umgeben, wobei die Winkel zwischen $89.1(2)$ und $134.0(3)^\circ$ liegen. Die Silber-Sauerstoff-Abstände liegen bei $2.472(2)$ Å (Ag1–O4) und $2.51(1)$ Å (Ag1–O1). Damit sind sie deutlich größer als in Verbindung **16**. Diese schwächere Koordination des Anions bewirkt eine stärkere Koordination der Liganden, sodass die Ag–N-Abstände bei $2.207(3)$ bzw. $2.242(3)$ Å liegen. Diese Abstände sind deutlich kürzer als im Koordinationspolymer **16** und vergleichbar mit denen, die sich in Acetonitril-Silbertriflat-Komplexen^[60] finden lassen. Auch mit dem Koordinationspolymer von Venkataraman *et al.*, bestehend aus dem 1,4-Dicyanbenzol und Silbertriflat, lässt sich Verbindung **17** gut vergleichen. Er beobachtet eine ganz ähnliche Topologie, in der der Ligand die Silberzentren eindimensional verknüpft und eine zusätzliche Verbrückung zweier Silberzentren zu einem Doppelstrang erfolgt. Da er als Co-Liganden allerdings noch ein Wassermolekül im Netzwerk hat, verbrückt nur das Wasser, während das Triflat nur über ein Sauerstoffatom koordiniert. Die Bindungslängen zu den Liganden ($2.211(3)$ bzw. $2.286(3)$ Å) und zum Anion ($2.595(3)$ Å) liegen dabei im gleichen Bereich, wie in **17** beobachtet.

3.6.3 $[Ag\{MeSi(C_6H_4CN)_3\}]_2[Ag_4(O_2CCF_3)_6]$ (**18**)

Neben dem zweizähligen Liganden sollten nun auch die koordinativen Eigenschaften der dreizähligen Liganden untersucht werden. Während bei zweizählig linear verbrückenden Liganden die Topologie in Silber-Koordinationspolymeren meist auf eindimensionale Stränge beschränkt ist, sind bei dreizähligen Liganden unterschiedliche Topologien möglich. Oft verbrücken dreizählige Liganden Silberzentren in zweidimensionalen Sechseck-Schichten. Diese „Bienenwaben-Topologie“ wird häufig in der Literatur beschrieben.^[70,53] Dass mit einem dreizähligen Liganden aber auch andere Topologien möglich sind, zeigen Ni *et al.* 2010 mit einer Vielzahl an Silberkoordinationspolymeren mit Tri(4-cyanophenyl)amin als Liganden.^[71] Die Topologien hängen dabei vom Anion und vom Lösungsmittel ab. Im Folgenden sollen nun also die drei dreizähligen Liganden **5-7** mit Silbersalzen umgesetzt

werden. Begonnen wird mit Ligand **5**, der als nicht funktionalisierte Gruppe eine Methylgruppe am Silicium hat.

Die Umsetzung von Ligand **5** mit Silbertrifluoracetat wird in Benzol durchgeführt. Da das entstehende Koordinationspolymer anders als **16** und **17** nicht mehr in Dichlormethan löslich ist, war dieser Lösungsmittelwechsel nötig. Das Koordinationspolymer **18** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Im entstehenden Koordinationspolymer zeigen sich die typischen Schichten mit Wabenstruktur (Abb. 39).

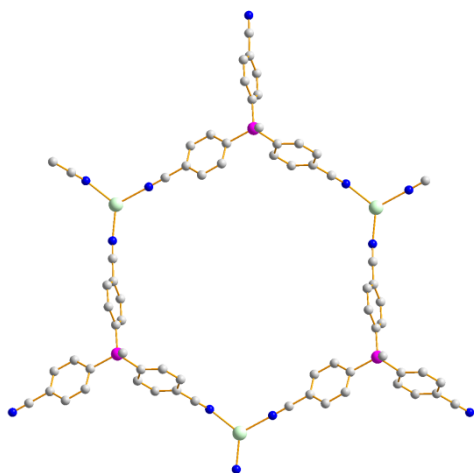


Abbildung 39. Darstellung einer Ring-Einheit in **18**. Farbcode: C grau, N dunkelblau, Si pink, Ag hellgrün.

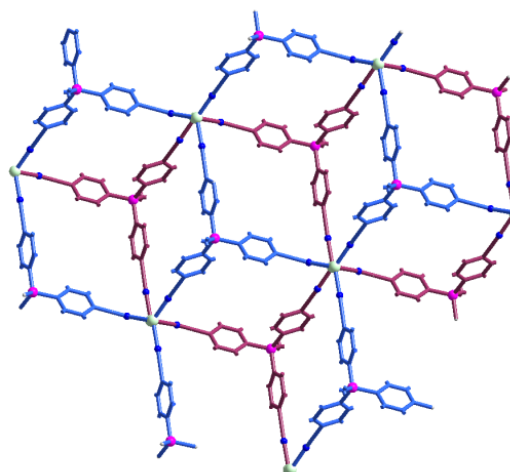


Abbildung 40. Verknüpfte Doppelschicht in **18**; Farbcode: Ag hellgrün, Si pink, N dunkelblau; C- und H-Atome als *wires/sticks*-Modell.

Diese Struktur entsteht, da das Silberzentrum in der Schicht von drei Phenylnitrilgruppen von drei verschiedenen Liganden koordiniert wird und sich an jeder Phenylnitrilgruppe des Liganden auch ein Silberzentrum befindet. Dabei sind je zwei Schichten versetzt übereinander zu einer Doppelschicht angeordnet (Abb. 40). Die Verknüpfung erfolgt über die Silberzentren der beiden Schichten.

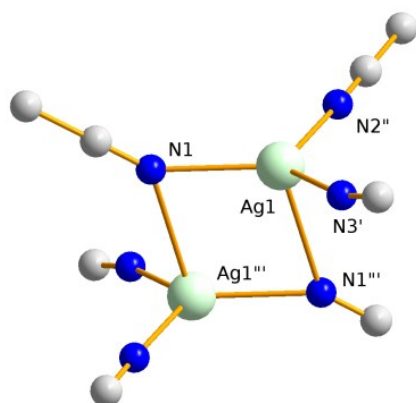


Abbildung 41. Darstellung der Koordinationsumgebung des Ag1-Zentrums in **18**.

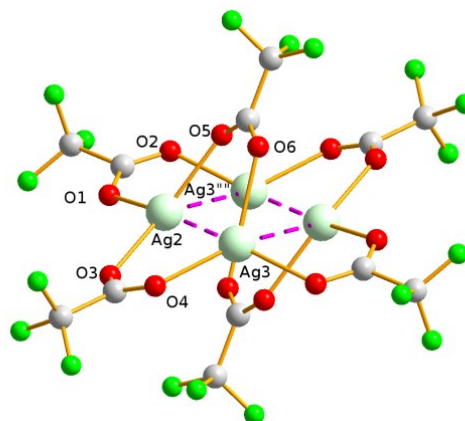


Abbildung 42. Darstellung des Clusteranions $[\text{Ag}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6]^{2-}$ in **18**.

Das Silberzentrum wird also von drei Phenylnitrilgruppen in der Schicht koordiniert und durch eine Phenylnitrilgruppe der Schicht darunter (Abb. 41). Daraus ergibt sich eine verzerrt trigonal pyramidale Koordinationsumgebung. Die Winkel in der Ebene liegen dabei zwischen $113.69(8)$ und $123.44(8)^\circ$ (ideal bei 120°) und die Winkel zum $\text{N1}'''$ liegen zwischen $87.00(8)$ und $102.14(6)^\circ$ (ideal bei 90°). Die Ag–N-Abstände liegen zwischen $2.194(2)$ und $2.292(2)$ Å für die Liganden in der Ebene. Etwas größer ist der Abstand Ag1– $\text{N1}'''$ mit $2.637(2)$ Å. Auffallend ist, dass im Gegensatz zu Koordinationspolymer **16** keinerlei Bindung zum Anion auftritt. Ursache dafür ist die Bildung eines Clusteranions (Abb. 42), bestehend aus vier Silberatomen, die durch sechs Anionen verbrückt sind. Das bedeutet also, dass das Silberzentrum Ag1 in der Ebene „nackt“ vorliegt und die Liganden sehr stark koordinieren können, was sich auch in den sehr kurzen Abständen zwischen dem Silber und den Stickstoffatomen N1, N2'' und N3' zeigt. Im Clusteranion $[\text{Ag}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6]^{2-}$ bilden die Silberzentren einen verbrückten Vierring. Die Koordinationsumgebung, bestehend aus drei Sauerstoffatomen und zwei Silberatomen ist verzerrt tetragonal pyramidal. In der Ebene liegen die Winkel zwischen $72.82(5)$ und $106.008(8)^\circ$ für Ag2 und zwischen $59.81(5)$ und $151.9(1)^\circ$ zum Sauerstoff O5 über der Ebene. Für das Ag3 Zentrum werden ähnliche Winkel gemessen. In der Ebene liegen die Winkel zwischen $73.992(8)$ und $112.6(1)^\circ$ und zwischen der Ebene und dem O6-Atom liegen die Winkel zwischen $67.47(6)$ und $129.9(1)^\circ$. Die Ag2–O-Abstände liegen zwischen $2.185(5)$ und $2.317(2)$ Å und die Ag3–O-Abstände zwischen $2.232(4)$ und $2.324(2)$ Å. Damit zeigt sich in dem Clusteranion eine starke Koordination der Silberzentren durch die Trifluoracetat-Ionen ähnlich wie im Koordinationspolymer **16**. Wechselwirkungen zwischen den Liganden und den Silberzentren Ag2 und Ag3 des Clusteranions bestehen nicht. Es bildet sich also ein kationisches Netzwerk aus den Liganden und Ag1-Zentren mit dem Clusteranion als Gastmolekül in den Hohlräumen. Ni *et al.*^[71]

haben Ähnliches mit Tri(4-cyanophenyl)amin als Liganden beobachten können. Auch da hat sich ein $[\text{Ag}_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6]^{2-}$ -Clusterion gebildet. Anders als in **18** sind die einzelnen Schichten allerdings nicht miteinander verknüpft und auch das Clusterion zeigt nicht die verzerrte Struktur wie in Verbindung **18**.

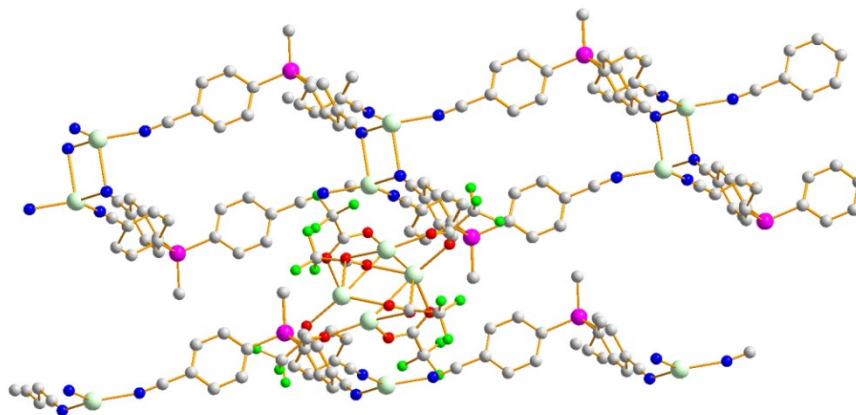


Abbildung 43. Darstellung des Clusteranions zwischen zwei Doppelschichten in **18**; Farbcode: C grau, N dunkelblau, Si pink, Ag hellgrün, F grün, O rot.

Die verzerrte Struktur des Anions lässt sich durch die Wechselwirkungen der Fluoratome mit den Aromatenprotonen des Liganden erklären. Das Anion liegt dabei zwischen den wellenförmigen Doppelschichten und ist damit auch gleichzeitig bestimmend für den Abstand zwischen den Doppelschichten (Abb. 43). Das Anion richtet sich durch schwache Silber-Silber-Wechselwirkungen ($\text{Ag1} \cdots \text{Ag2}$ 3.0826(3) Å) an den Silberzentren der Schichten aus. Zusätzlich zu den Anionen befinden sich 3.5 Moleküle Benzol pro Ligand in den Hohlräumen.

3.6.4 $[\text{Ag}\{\text{MeSi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_3\}]\text{OTf}$ (**19**)

Wie auch zuvor beim zweizähligen Liganden sollte das Anion variiert werden. Die Umsetzung von Ligand **5** mit Silbertriflat erfolgt dabei analog zu Verbindung **18** in Benzol. Die Verbindung **19** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Anders als bei Verbindung **18** entstehen allerdings keine Schichten aus sechseckigen Ringen, sondern ein dreidimensionales Netz aus zehneckigen Ringen (Abb. 44) (wenn sowohl das Siliciumatom als auch das Silberatom als Eckpunkte betrachtet werden). Die Verknüpfung der Silberzentren durch die Liganden erfolgt dabei anders als in **18** nicht nur in der Ebene, sondern auch zwischen den Ringebenen (Abb.45), sodass ein dreidimensionales Netz entsteht.

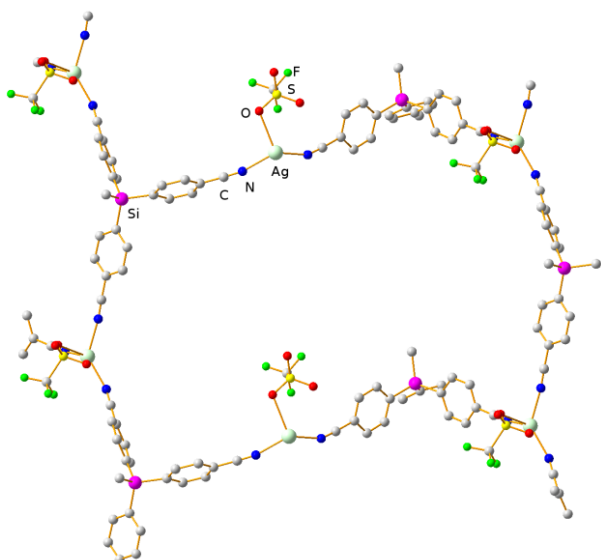


Abbildung 44. Darstellung der zehngliedrigen Ring-Einheit in **19**.

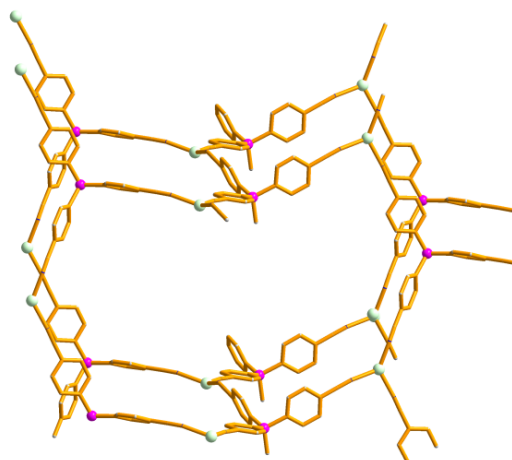


Abbildung 45. Verknüpfung zweier Ringe in **19**; Farbcode: Ag hellgrün, Si pink; C- und N-Atome als wires/sticks-Modell.

Das Silberzentrum ist verzerrt trigonal pyramidal umgeben (Abb. 46). Die N–Ag–N-Winkel liegen zwischen $98.3(2)$ und $130.6(2)^\circ$ und bilden damit die dreieckige Grundfläche, während die N–Ag1–O1-Winkel zum Sauerstoffatom des Triflats zwischen $80.8(2)$ und $113.5(2)^\circ$ liegen.

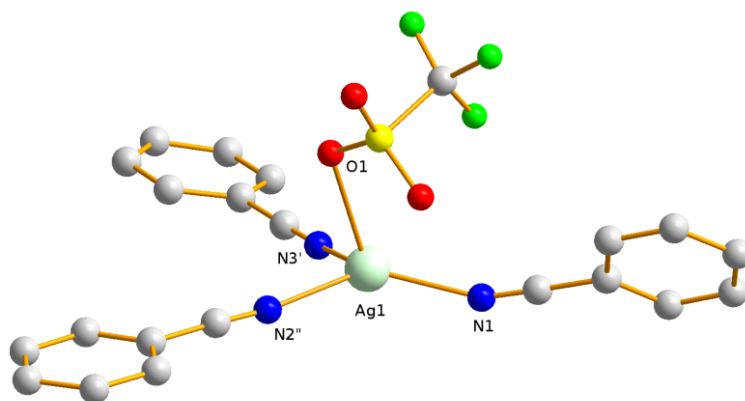


Abbildung 46. Darstellung der Koordinationsumgebung des Silberzentrums in **19**. Farbcode: C grau, O rot, N dunkelblau, S gelb, Ag hellgrün, F grün.

Die Ag–N-Abstände zu den Liganden liegen zwischen $2.226(4)$ und $2.288(4)$ Å. Damit sind sie etwas länger als die Abstände im Koordinationspolymer **17**. Der Abstand zum Sauerstoff beträgt $2.595(8)$ Å und ist damit größer als in **17**. Da nur ein Triflat-Anion an das Silber koordiniert und das auch noch schwächer als in Koordinationspolymer **17**, sollten eigentlich kürzere Stickstoff-Silber-Abstände zu erwarten sein. Möglich ist, dass die veränderte Topologie sterisch etwas ungünstiger ist als in **17** und deshalb die Abstände etwas größer

sind. Die einzelnen Ringnetzwerke durchdringen sich, sodass die entstehenden Hohlräume im Netzwerk kleiner sind als die einzelnen Ring-Einheiten ohne Durchdringung.

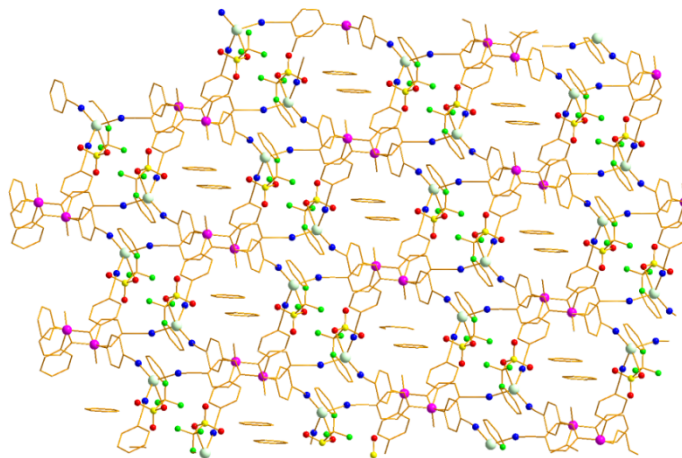


Abbildung 47. Darstellung der Hohlräume mit Lösungsmittelmolekülen im Netzwerk **19**;
Farbcode: Ag hellgrün, Si pink, N dunkelblau, O rot, S gelb, F grün; C- Atome als *wires/sticks* -
Modell.

Entlang der *b*-Achse lassen sich dennoch gut kleine Kanäle im Kristall erkennen (Abb. 47). Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen Benzol je Ligand. Diese Lösungsmittelmoleküle füllen die Kanäle im Netz.

Auch Ni *et al.*^[71] haben ihren dreizähligen Aminliganden mit Silbertriflat umgesetzt und beschreiben dabei die gleiche Topologie wie in **19**. Interessanterweise wird allerdings nur in Gegenwart von Wasser als Co-Ligand diese Topologie erhalten, wobei Wasser zusätzlich an das Silberzentrum koordiniert und zwei durchdringende Netzwerke verbrückt. Wird das Koordinationspolymer aus wasserfreiem Benzol kristallisiert, entsteht ein zweidimensionales Netz mit Wabenstruktur.

Ligand **5** zeigt also ein ähnliches Verhalten wie andere dreizählige Cyanophenylliganden auch. Die Methylgruppe am Silicium nimmt dabei kaum Einfluss auf das Netzwerkdesign.

Interessant scheint nun zu sehen, ob Liganden mit anderen nicht funktionalisierten Gruppen auch ähnliche Netzwerke konstruieren, oder ob es möglich ist, durch Variation der nicht funktionalisierten Gruppe auch das entstehende Netzwerk zu variieren. Dazu sollte zunächst Silan **6** mit einer Phenylgruppe als Ligand eingesetzt werden.

3.6.5 $[Ag\{PhSi(C_6H_4CN)_3\}]O_2CCF_3$ (**20**)

Die Umsetzung von **6** mit Silbertrifluoracetat erfolgte wieder in Benzol. Kristalle wurden nach Zugabe von *n*-Hexan erhalten. Verbindung **20** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_32_12$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Überraschenderweise zeigt sich in diesem Netzwerk keine ringförmige Verknüpfung der Silberzentren, sondern eine

lineare Verknüpfung. Die Silberzentren sind durch zwei Phenylnitrilgruppen zweier verschiedener Liganden koordiniert, sodass eindimensionale Ketten entstehen (Abb. 48). Da das Silbertrifluoracetat wieder in seinen typischen, verbrückten Dimeren vorliegt, erfolgt außerdem eine Verknüpfung der Stränge über die Anionen. Dabei werden anders als in **16** nicht immer nur zwei Stränge verknüpft, sondern wechselseitig erfolgt auch eine Verbrückung zu den Nachbarsträngen, sodass ein dreidimensionales Netzwerk entsteht (Abb. 49). Die Ketten im Netz sind schraubenförmig ineinander verdreht. Eine eindimensionale Verknüpfung bei dreizähligen Liganden ist ungewöhnlich und lässt sich damit erklären, dass an jedem Liganden nur zwei Phenylnitrilgruppen koordinieren und die dritte frei bleibt.

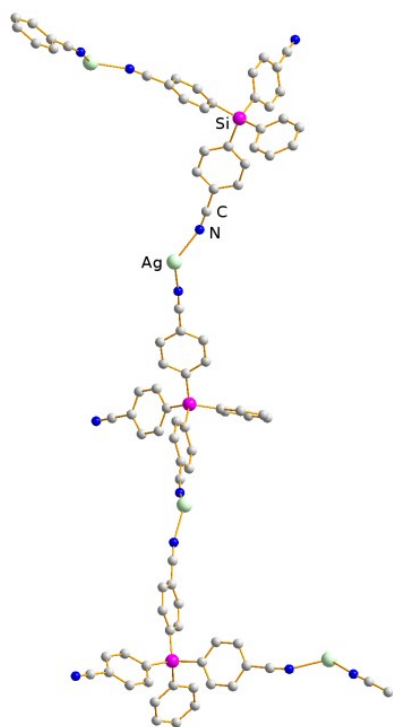


Abbildung 48. Darstellung der eindimensionalen Verknüpfung der Silberzentren durch den Liganden in **20**.

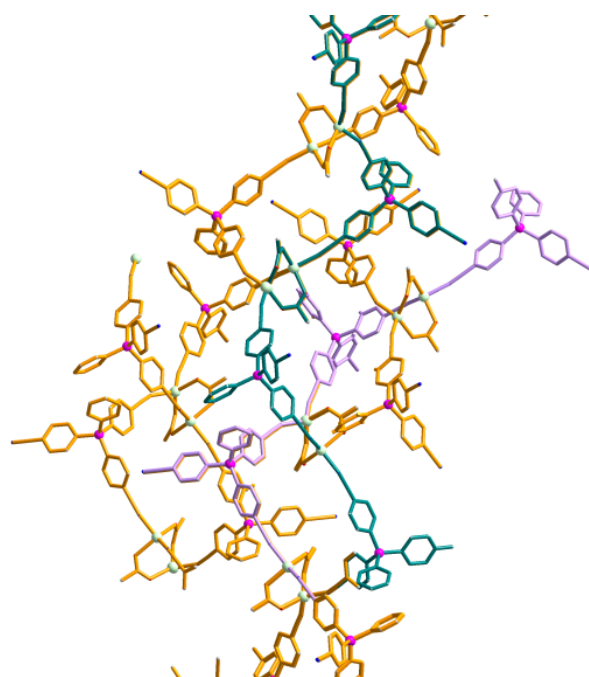


Abbildung 49. Darstellung der verknüpften Ketten in **20**; Farbcode: Ag hellgrün, Si pink; C- und N-Atome als *wires/sticks*-Modell.

Das Silberzentrum ist verzerrt tetraedrisch umgeben (Abb. 50), wobei die Winkel zwischen $92.5(2)$ und $128.9(3)^\circ$ liegen. Die Abstände vom Silber zum Sauerstoff liegen bei $2.293(6)$ und $2.354(8)$ Å. Die Koordination des Anions ist also in diesem Koordinationspolymer wesentlich schwächer als in **16**. Das zeigt sich auch in den Abständen vom Silber zu den Liganden. Die Ag–N-Abstände liegen bei $2.279(6)$ bzw. $2.291(5)$ Å und sind damit kürzer als in **16**. Allerdings sind sie länger als in den Koordinationspolymeren mit dem Triflat-Anion. Es zeigt sich auch hier der deutlich stärker koordinierende Charakter des Trifluoracetats im Vergleich zum Triflat. Aber auch die Phenylgruppe am Liganden ist strukturbeeinflussend. Anders als mit dem Liganden **5** bilden sich keine zweidimensionalen Schichten aus. Die

Stränge in Verbindung **20** werden zusätzlich durch Wechselwirkungen der Fluoratome des Anions mit der Phenylgruppe bzw. den Phenylnitrilgruppen fixiert (Abb. 51).

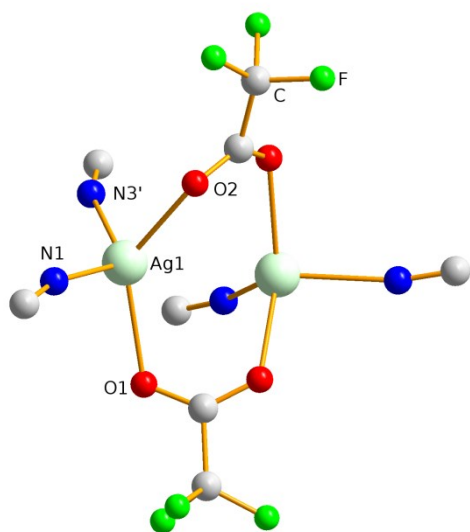


Abbildung 50. Darstellung der Koordinationsumgebung des Silberzentrums in **20**.

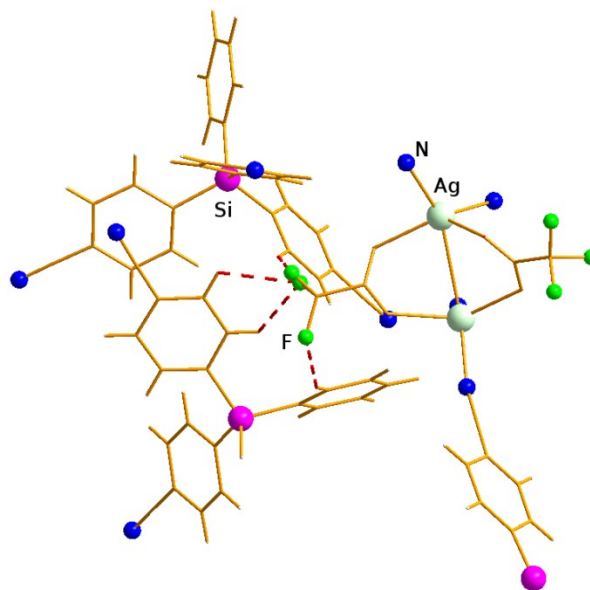


Abbildung 51. Darstellung der Wechselwirkungen zwischen den Fluoratomen und den Aromatenprotonen in **20**; C-, O- und H-Atome als *wires/sticks*-Modell.

Die $F \cdots C$ -Abstände zu den Ringkohlenstoffatomen der Phenylnitrilgruppen liegen bei 3.073(1) und 3.140(1) Å und damit noch im Bereich der van-der-Waals-Radien (3.17 Å), während der Abstand zu dem Kohlenstoffatom des Phenylrings größer ist und mit 3.6204(9) Å kaum Wechselwirkungen erkennen lässt. Die einzelnen Stränge sind dabei im Netzwerk so eng gepackt, dass kein Lösungsmittel mit einkristallisiert.

3.6.6 $[Ag\{PhSi(C_6H_4CN)_3\}]OTf$ (**21**)

Neben dem Silbertrifluoacetat sollte nun auch das Silbertriflat mit Ligand **6** umgesetzt werden. Die Synthese wurde wieder in Benzol durchgeführt. Das Kristallisieren der Koordinationspolymere mit dreizähligen Liganden und Triflat oder Trifluoacetat als Anion erwies sich als besonders schwierig. Anders als bei den zweizähligen oder auch vierzähligen Liganden konnten diese nicht auf üblichem Wege, also aus heiß gesättigten Lösungen oder durch langsames Herausschleudern des Lösungsmittels gewonnen werden. Die Koordinationspolymere fielen als farblose Öle an. Diese wurden mehrmals mit frischem Benzol gewaschen und eine geringe Menge Benzol über dem Öl stehen gelassen. Vorsichtiges Erwärmen und langsames Abkühlen des Öls ließ es dann nach einiger Zeit kristallisieren. Die Zeit, die das Öl zum Kristallisieren brauchte, war recht unterschiedlich und lag zwischen einigen Stunden bis hin zu einigen Tagen. Dabei musste der Kolben erschütterungsfrei gelagert werden und vor allem vor Licht geschützt sein, da das Öl sonst braun wurde und die

Verbindung sich zersetzte. Bei Verbindung **21** war das Kristallisieren besonders schwierig. Leider konnten keine Kristalle in ausreichend guter Qualität erhalten werden, sodass eine vollständige Strukturlösung nicht möglich war. An der Stelle wird deshalb nur die Topologie der Verbindung diskutiert und keine Abstände oder Winkel.

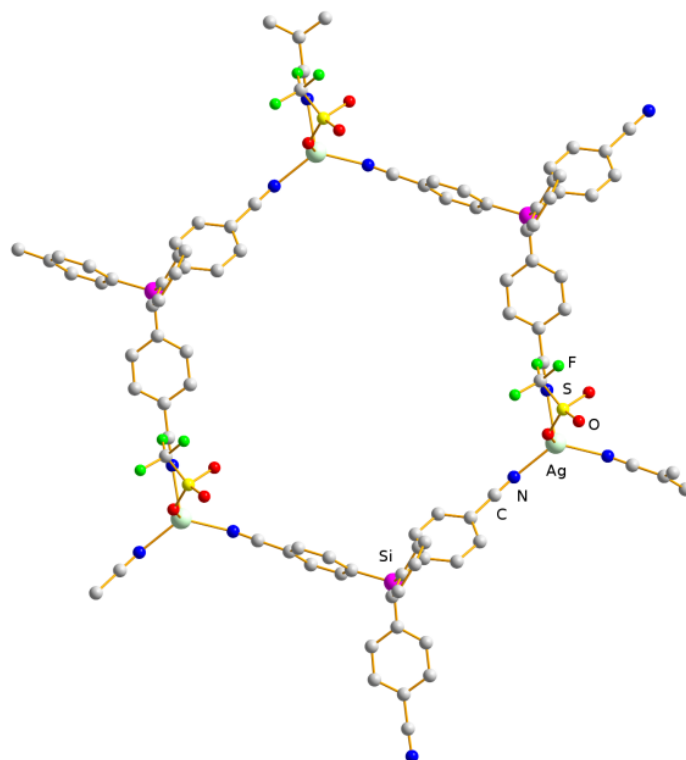


Abbildung 52. Darstellung einer Ring-Einheit der zweidimensionalen Schicht in **21**.

Im zweidimensionalen Netzwerk zeigt sich die für dreizählige Liganden typische Wabenstruktur (Abb. 52). Drei Nitrilgruppen von je drei verschiedenen Liganden koordinieren an ein Silberzentrum. Jeder Ligand koordiniert an drei Silberzentren, sodass eine zweidimensionale Schicht entsteht. Zusätzlich koordiniert noch ein Triflat an jedem Silberzentrum. Das Triflat und auch die Phenylgruppe des Liganden zeigen dabei senkrecht aus der Schicht hinaus. Die Schichten zueinander ordnen sich alternierend in Doppelschichten an, d.h. die Phenylgruppen und die Triflat-Anionen richten sich zueinander aus (Abb. 53).

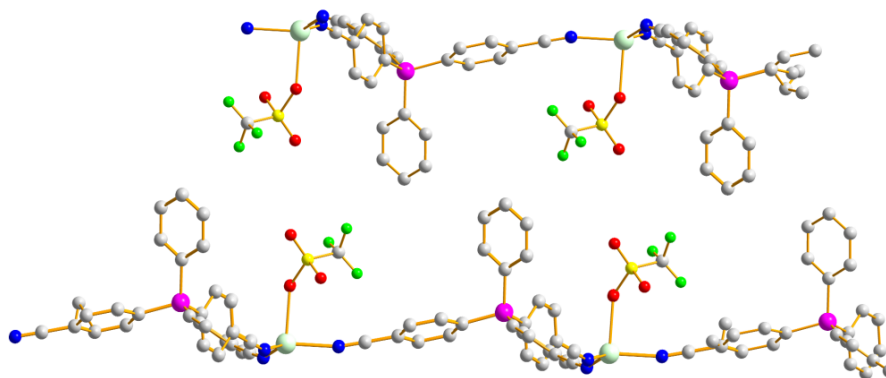


Abbildung 53. Darstellung der Anordnung der Schichten zueinander in **21**; Farbcode: C grau, N dunkelblau, Si pink, Ag hellgrün, O rot, S gelb, F grün.

Es lassen sich Wechselwirkungen zwischen den Fluoratomen des Anions und den Phenylgruppen vermuten, die diese Ausrichtung zueinander bewirken. Die Lösungsmittelmoleküle befinden sich auch innerhalb der Doppelschicht. Durch diese Anordnung wird eine Durchdringung der verschiedenen Schichten vermieden. Die Phenylgruppen am Liganden wirken wie eine Art „Abstandhalter“ zwischen den Schichten.

3.6.7 $[Ag\{PhSi(C_6H_4CN)_3\}\{thf\}]BF_4$ (**22**)

Der Ligand **6** sollte außerdem mit Silbertetrafluoridoborat umgesetzt werden. Im Gegensatz zum Trifluoracetat und Triflat besitzt das Tetrafluoridoborat keine Donoratome und sollte daher noch weniger mit dem Silberzentrum wechselwirken als das Triflat. Da das entstehende Koordinationspolymer in Benzol schwerer löslich ist als die Verbindungen **18-21**, wurde als Lösungsmittel THF verwendet. THF kann im entstehenden Netzwerk als Co-Ligand auftreten und am Silberzentrum koordinieren.

Die Verbindung **22** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im resultierenden Netzwerk zeigt sich dann auch, dass ein Molekül THF am Silberzentrum koordiniert. Da das weiche Silberzentrum eher den weichen Nitrilliganden bevorzugt, koordinieren neben dem einen THF-Molekül auch drei Phenylnitrilgruppen von je drei verschiedenen Liganden.

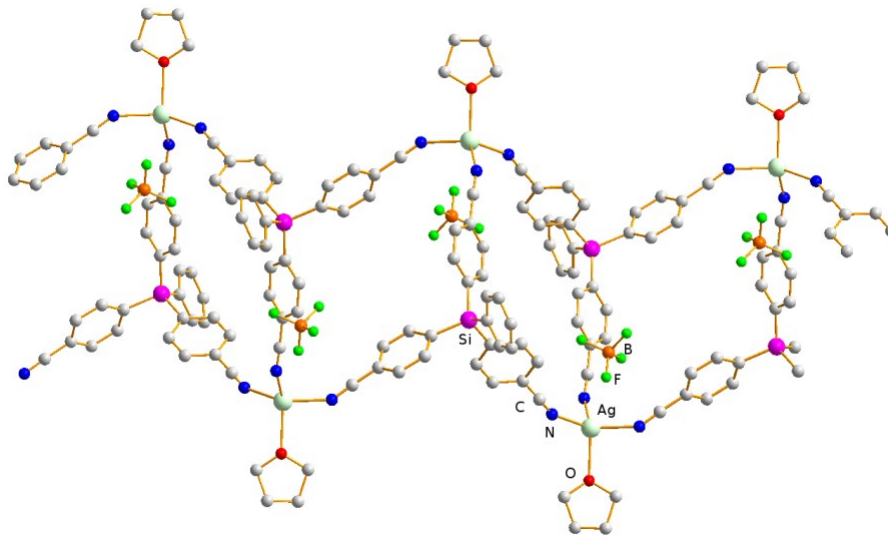


Abbildung 54. Darstellung der zweidimensionalen Doppelschicht in **22**.

Es resultiert eine zweidimensionale Doppelschicht (Abb. 54). Die THF-Moleküle richten sich dabei senkrecht zur Schicht aus und ragen somit aus der Schicht hinaus. Das Silber ist tetraedrisch umgeben (Abb. 55), wobei die Winkel zwischen $93.9(1)$ und $132.6(1)^\circ$ liegen.

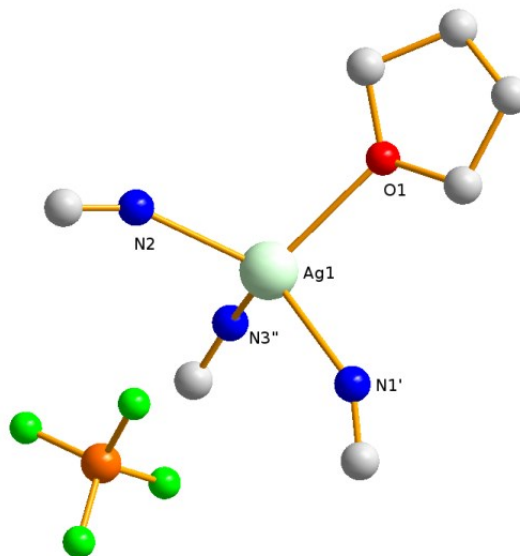


Abbildung 55. Darstellung der Koordinationsumgebung des Silberzentrums in **22**.
Farbcode: C grau, O rot, N dunkelblau, B orange, Ag hellgrün, F grün.

Die Abstände vom Silber zu den Stickstoffatomen der Liganden liegen zwischen $2.244(4)$ und $2.291(3)$ Å und sind damit vergleichbar mit den Ag–N-Abständen in Koordinationspolymer **19**. Der Abstand zum Sauerstoffatom des Lösungsmittelmoleküls beträgt $2.390(3)$ Å. Es zeigt sich also eine recht starke Koordination durch das Lösungsmittel. Das Anion zeigt ganz schwache Wechselwirkungen zu dem Metallzentrum, die an einer Ausrichtung des Anions zum Metall im Netz zu erkennen sind (Abb. 56).

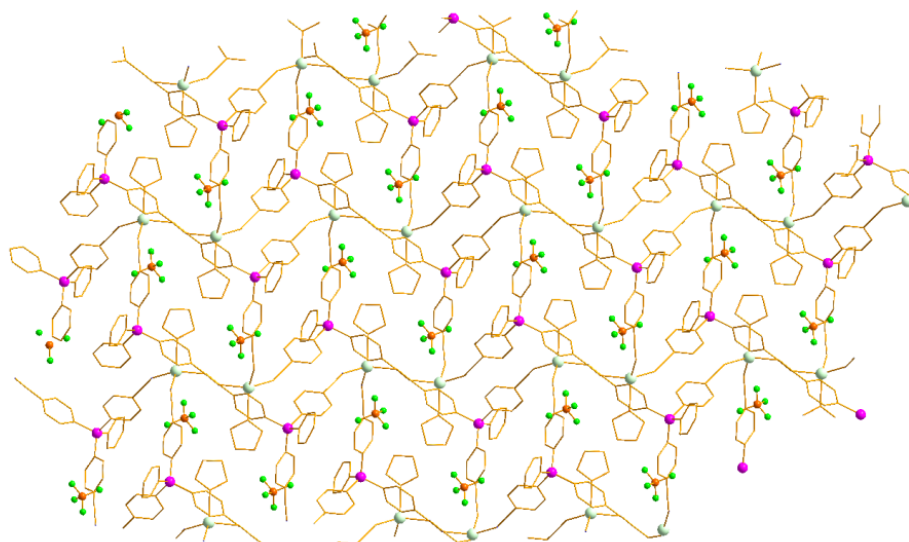


Abbildung 56. Darstellung der Doppelschichten zueinander in **22**; Farbcode: Ag hellgrün, Si pink, B orange, F grün; C- und N-Atome als *wires/sticks*-Modell.

Anders als erwartet wird das Silberzentrum nicht analog zu **21** in einer Wabenstrukturschicht verknüpft, bei der die Phenylgruppen aus der Ebene hinaus zeigen. Bei Verbindung **22** drehen sich die Phenylgruppen in die Ebene, sodass Doppelschichten entstehen. Die einzelnen Doppelschichten durchdringen sich im Netzwerk. Es können daher keine Hohlräume beobachtet werden, da sich außer den koordinierten THF-Molekülen keine weiteren Lösungsmittelmoleküle im Netz befinden.

Die Koordinationspolymere **20-22** zeigen, dass der Austausch der Methylgruppe gegen eine Phenylgruppe am Silicium die Topologie der entstehenden Koordinationspolymere grundlegend ändern kann. Neben den sterischen Ansprüchen ändern sich auch die Wechselwirkungen des Liganden mit den Anionen im Netz.

3.6.8 $[Ag\{C_6H_{11}Si(C_6H_4CN)_3\}]OTf$ (**23**)

Als letzte Variation bei dreizähligen Liganden wurde Silan **7** mit einer Cyclohexylgruppe als nicht funktionalisierte Gruppe im Netzwerkdesign eingesetzt. Sterisch sollte diese Gruppe ähnlich anspruchsvoll wie die Phenylgruppe sein, allerdings sollten die Wechselwirkungen eines nicht aromatischen Rings im Vergleich zu einem aromatischen Ring andere sein.

Der Ligand **7** wurde in Benzol mit Silbertriflat umgesetzt. Die Verbindung **23** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Es entsteht dabei ein zweidimensionales Netzwerk mit Wabenstruktur (Abb. 57). In den Schichten ist das Silberzentrum koordiniert von drei Phenylnitrilgruppen dreier verschiedener Liganden und jeder Ligand koordiniert an drei Silberzentren. Die nicht funktionalisierten Gruppen stehen wieder senkrecht zur Ebene, aber anders als in **21** richten sich diese nicht alle

zu einer Seite aus, sondern alternierend nach oben und nach unten. Die Triflat-Anionen zeigen ebenfalls alternierend nach oben und nach unten aus der Ebene.

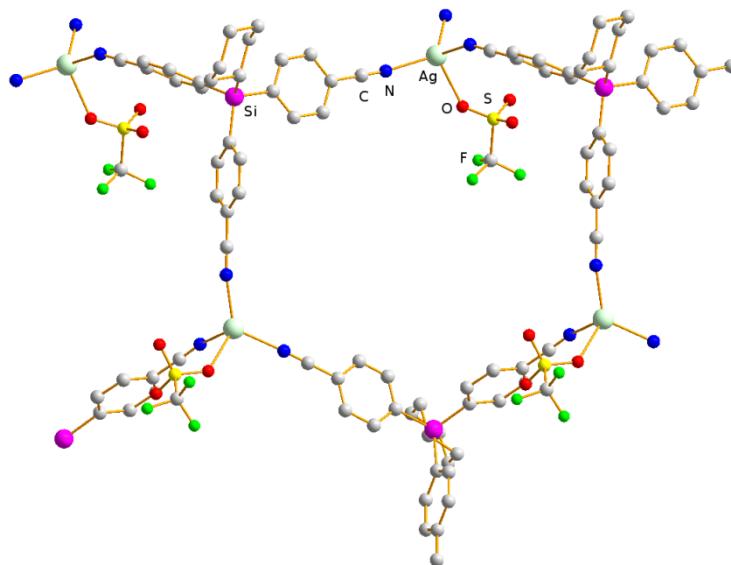


Abbildung 57. Darstellung einer Ring-Einheit in der zweidimensionalen Schicht in **23**.

Das Silberzentrum ist verzerrt tetraedrisch von drei Stickstoffatomen der Liganden und einem Sauerstoffatom des Anions koordiniert (Abb. 58). Die Winkel um das Silberzentrum liegen zwischen $87.0(3)$ und $126.2(1)^\circ$.

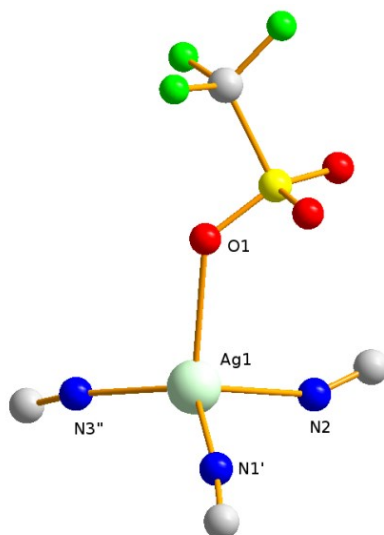


Abbildung 58. Darstellung der Koordinationsumgebung des Silberzentrums in **23**.
Farbcode: C grau, O rot, N dunkelblau, S gelb, Ag hellgrün, F grün.

Die Bindungsabstände zu den Liganden variieren recht stark. Während zwischen Ag1 und N1' bzw. Ag1 und N3'' sehr kurze Abstände von $2.210(2)$ bzw. $2.237(2)$ Å gefunden werden können, ist der Abstand zu N2 mit $2.311(2)$ Å wesentlich größer. Das Triflat-Anion koordiniert recht stark am Silber, was sich am kurzen Ag–O-Abstand zeigt ($2.388(9)$ Å).

Verglichen mit den Triflat-Koordinationspolymeren **17** und **19** ist das der kürzeste Ag–O-Abstand.

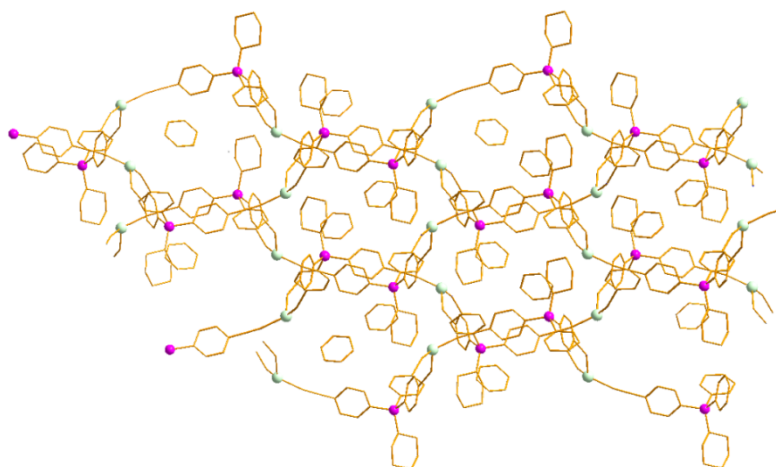


Abbildung 59. Darstellung der Durchdringung in **23**; Farbcode: Ag hellgrün, Si pink; C- und N-Atome als *wires/sticks*-Modell.

Werden die Schichten zueinander betrachtet, fällt eine relativ starke Durchdringung der einzelnen Schichten auf (Abb. 59). Diese Verschachtelung ineinander erschwert die Koordination der einzelnen Liganden möglicherweise, sodass das Triflat leichter koordinieren kann.

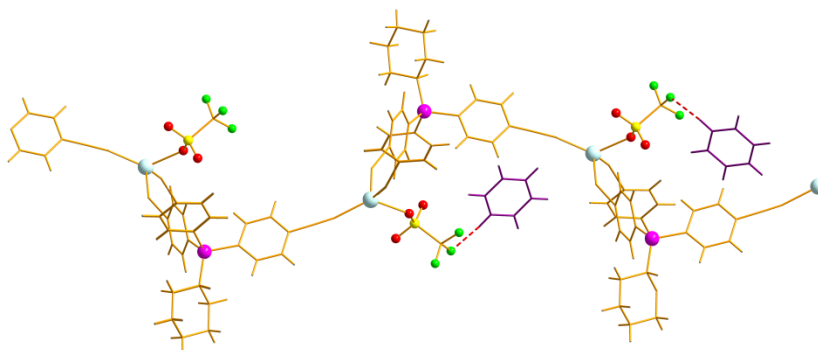


Abbildung 60. Darstellung der Benzolmoleküle (violett) im Netzwerk in **23**; Farbcode: Ag hellgrün, Si pink, O rot, S gelb, F grün; C-, N- und H-Atome als *wires/sticks*-Modell.

Die Verbindung **23** kristallisiert mit einem Molekül Benzol pro Ligand. Auffallend dabei ist die Ausrichtung des Benzolmoleküls zum Triflat-Anion (Abb. 60). Das Benzol liegt dabei in den Hohlräumen, die sich durch die wellenförmige Schichtstruktur ergeben. Die Ausrichtung des Benzols zum Anion ist bedingt durch sehr schwache H···F-Wechselwirkungen zwischen Anion und Benzol.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass Tri(*p*-cyanophenyl)silane ein ganz ähnliches Koordinationsverhalten zeigen, wie andere Tri(*p*-cyanophenyl)-Verbindungen, deren

Netzwerke in der Literatur beschrieben sind. Die hier vorgestellten Silane haben aber den Vorteil, dass ein Substituent pro Silicium, neben den drei Cyanophenylgruppen variabel bleibt. So können leicht, ohne synthetischen Mehraufwand, eine Reihe verschiedener Liganden synthetisiert werden. Dass die Veränderung des nicht koordinierenden Teils auch zu einer Veränderung im Netzwerk führt, zeigen die hier vorgestellten Verbindungen **18-23**. Der Ligand **5** mit einer Methylgruppe konstruiert dabei noch am ehesten Netzwerke, die mit denen in der Literatur vorgestellten vergleichbar sind. Wird die Methylgruppe ausgetauscht, zeigen sich andere Topologien. Mit $\text{PhSi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_3$ kommt es in Abhängigkeit von den Anionen zur Ausbildung von zweidimensionalen Doppelschichten oder zu eindimensionalen Strängen, die durch die Anionen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft werden. Mit $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_3$ entstehen ebenfalls zweidimensionale Schichten, bei denen es aber auf Grund ausbleibender Wechselwirkungen der Cyclohexylgruppe mit den Anionen zu starken Durchdringungen kommt.

Abschließend sollten nun auch vierzählige Liganden untersucht werden. Da Silberzentren oft eine tetraedrische Koordinationsumgebung im Netzwerk zeigen und auch der Ligand tetraedrisch koordiniert, kann man in diesem Fall Netzwerke mit einer diamantartigen Struktur mit Adamantan-Einheiten erwarten (Abb. 61). Das 1990 publizierte Netzwerk von Robson *et al.*,^[29] bestehend aus $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4$ als Ligand und CuBF_4 , zeigt genau diese Struktur. Tilley *et al.*^[25]

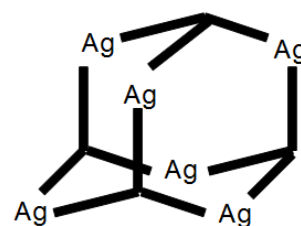


Abbildung 61. Adamantan-Käfig.

untersuchten 1997 das analoge Silan $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4$ und publizierten zwei Silber-Koordinationspolymere mit AgOTf bzw. mit AgPF_6 . Allerdings wurde in beiden Fällen keine diamantartige Topologie, sondern ein Netzwerk aus zweidimensionalen Schichten gefunden. Auf Grund der bisherigen hier beschriebenen Ergebnisse zum Einfluss der koordinierenden Eigenschaften der Anionen sollte diese Untersuchung nun auf den vierzähligen Liganden ausgeweitet und noch andere als die von Tilley untersuchten Silbersalze eingesetzt werden. Diese Ergebnisse sollten auch auf andere Anionen ausgeweitet werden. Der analoge Ligand mit Germaniumzentrum sollte ebenfalls untersucht werden.

3.6.9 $[\text{Ag}_4\{\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4\}](\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ (**24**)

Als erstes wurde Silbertrifluoracetat mit Ligand **8** umgesetzt. Die Synthese wurde, wie auch schon zuvor die Umsetzungen mit den dreizähligen Liganden, in Benzol durchgeführt. Nach etwa einer Minute entsteht ein weißer Niederschlag, der als Verbindung **24** identifiziert wurde. Das entstehende Koordinationspolymer ist also wesentlich schlechter in Benzol löslich

als die Koordinationspolymere mit dreizähligem Liganden. Wird die Reaktionslösung allerdings auf Siedehitze erwärmt, löst sich der Niederschlag bei genügend großer Verdünnung vollständig wieder auf. Diese Eigenschaft kann auch gut beim Züchten geeigneter Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse ausgenutzt werden. Dazu wird der Kolben mit der heißen Reaktionslösung in ein heißes Ölbad gestellt und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Verbindung **24** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Es entsteht ein diamantartiges, dreidimensionales Netzwerk, wobei zwei der Phenylnitrilgruppen im Netzwerk an ein Silberzentrum koordinieren und die anderen Phenylnitrilgruppen gleichzeitig zwei Silberzentren koordinieren (Abb. 63). Es treten drei unterschiedlich koordinierte Silberzentren auf, die unterschiedlich stark von Liganden und Anionen koordiniert sind. Bei Betrachtung eines Adamantan-Käfigs im Netzwerk fällt auf, dass nur einige Ecken aus einem Silberzentrum bestehen, während andere Ecken aus zwei sauerstoffverbrückten Silberzentren bestehen (Abb. 62). Daher kann ein diamantartiges Netzwerk beobachtet werden, obwohl die Silberzentren nicht tetraedrisch von vier Liganden umgeben sind.

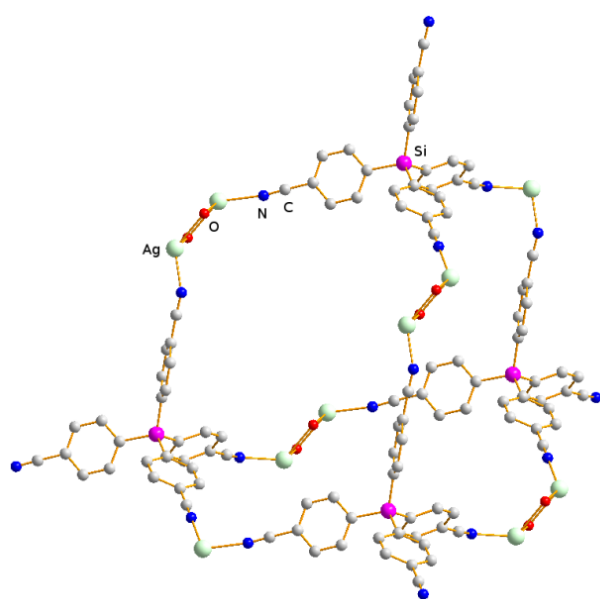


Abbildung 62. Darstellung einer Adamantan-Einheit in **24**.

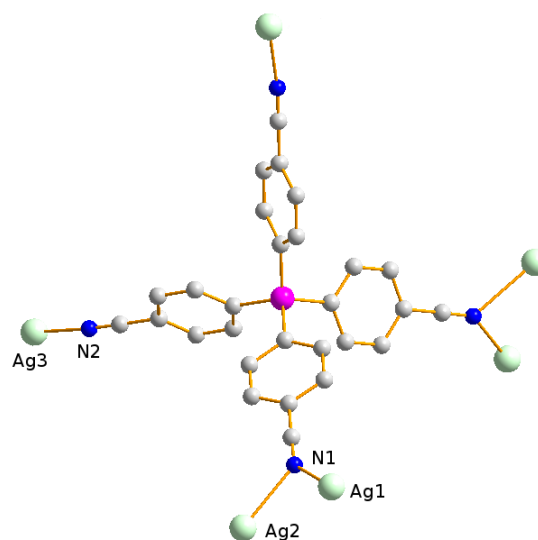


Abbildung 63. Darstellung des koordinierenden Liganden in **24**.

Im entstehenden Netzwerk beträgt das Verhältnis von Silber zu Ligand 4:1. In den meisten hier beschriebenen Koordinationspolymeren liegen Ligand und Salz im Verhältnis 1:1 vor. Der hohe Anteil in Koordinationspolymer **24** ist bedingt durch die starken Wechselwirkungen zum Trifluoracetat-Anion und den daraus resultierenden Silber-Cluster-Strängen (Abb. 64), die durch das Netzwerk verlaufen.

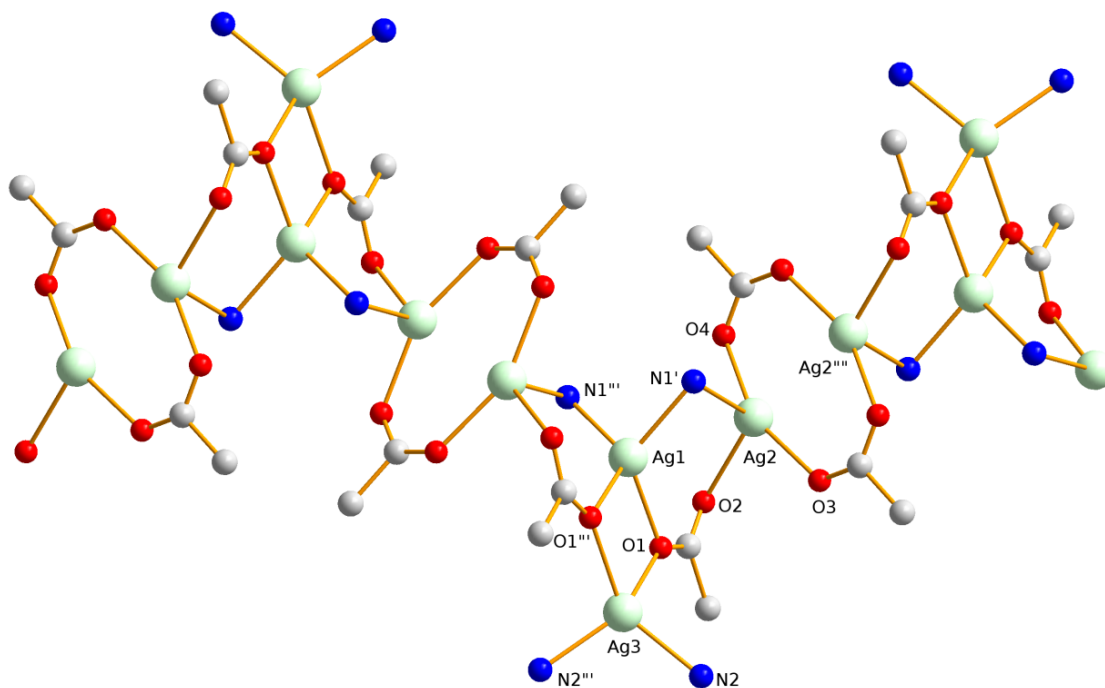


Abbildung 64. Darstellung der Koordinationsumgebung der Silberzentren in **24**.

Das Silberzentrum Ag1 ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die Winkel zwischen $84.0(2)$ und $122.4(2)^\circ$ liegen. Der Ag1–O1-Abstand liegt bei $2.284(3)$ und der Ag1–N1-Abstand bei $2.272(5)$ Å. Das Ag2-Zentrum ist auch verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei die Winkel zwischen $89.9(1)$ und $156.4(2)^\circ$ liegen. Der größte Winkel liegt dabei wieder zwischen den Sauerstoffatomen O4 und O3, die zum typischen Silbertrifluoracetat-Dimer gehören. Der Ag2–O4-Abstand beträgt $2.207(4)$ Å und der Ag2–O3-Abstand $2.219(4)$ Å. Der Abstand zu O2 ist länger und beträgt $2.392(3)$ Å. Der Ag2–N1'-Abstand liegt bei $2.6643(9)$ Å. Das Ag3-Zentrum ist ebenfalls verzerrt tetraedrisch umgeben mit Winkeln zwischen $80.5(1)$ und $137.6(2)^\circ$. Der Ag3–O1-Abstand beträgt bei $2.366(3)$ Å und der Ag3–N2-Abstand beträgt $2.233(4)$ Å.

Die stärkste Koordination des Liganden lässt sich damit am Ag3-Zentrum feststellen. Wenn die Koordinationsumgebung von Ag3 im Koordinationspolymer dazu betrachtet wird, dann ist deutlich zu erkennen, dass das Silberzentrum Ag3 am wenigsten mit dem Anion wechselwirkt. Das lässt sich gut an dem längeren Abstand zum Sauerstoff erkennen und daran, dass das O1-Atom, mit dem es wechselwirkt, zusätzlich noch an das Silberzentrum Ag1 koordiniert. Im Gegensatz dazu lässt sich die schwächste Koordination des Liganden zu Ag2 feststellen. Die Silber-Sauerstoff-Abstände im Silbertrifluoracetat-Dimer sind sogar noch etwas kürzer als im unkoordinierten Silbersalz und auch der O–Ag–O-Winkel ist nahezu gleich wie im unkoordinierten Dimer. Der Abstand zum Liganden ist dementsprechend sehr groß, sodass die Koordination sehr schwach ist.

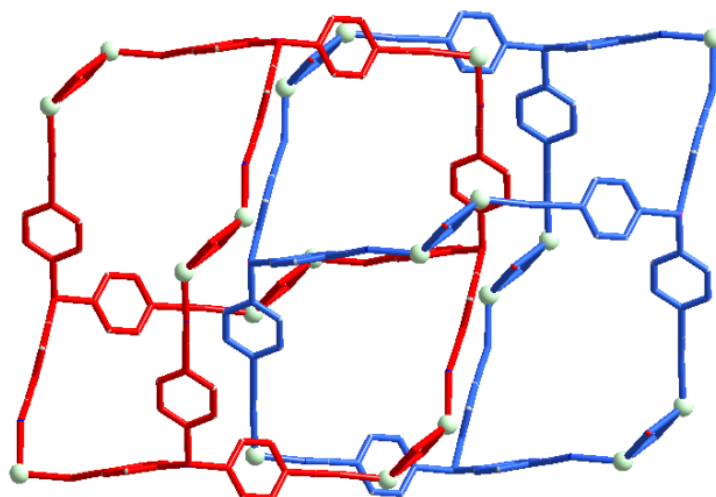


Abbildung 65. Darstellung zweier sich durchdringender Käfige in **24**; C-, N-, O-, und Si-Atome als *wires/sticks*-Modell; Ag hellgrün.

Die einzelnen Adamantan-Käfige sind über die Anionen-Stränge verknüpft, wobei sie sich auch durchdringen (Abb. 65). Durchdringung wird in diamantartigen Netzwerken oft beobachtet. Robsons publizierte Struktur aus $C(C_6H_4CN)_4$ als Ligand und $CuBF_4$ stellt dabei eine bemerkenswerte Ausnahme dar, bei der sich die Adamantan-Käfige nicht durchdringen.^[72]

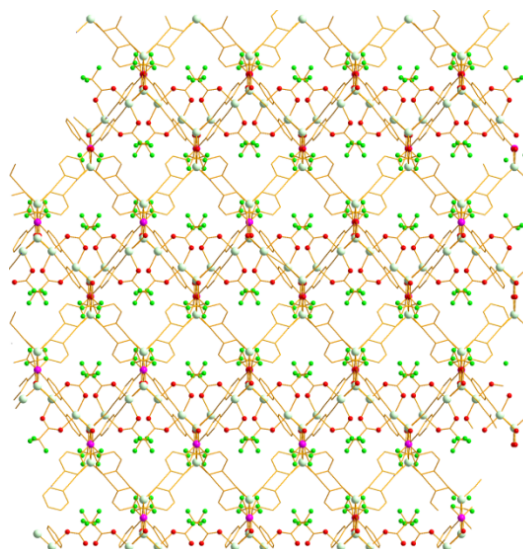


Abbildung 66. Darstellung der Hohlräume in **24**; Farbcode: Ag hellgrün, Si pink, O rot, F grün; C- und N-Atome als *wires/sticks*-Modell; Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt.

Im resultierenden Netzwerk entstehen rautenförmige Hohlräume, die mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt sind (Abb. 66). Pro Ligand befinden sich vier Moleküle Benzol im Netzwerk. Sollte diese Menge an Lösungsmittelmolekülen aus dem Netzwerk entfernt werden können, ohne dass die Topologie dabei zerstört wird, könnte mit diesem

Koordinationspolymer ein Material mit großer Oberfläche erhalten werden. Die Untersuchungen dazu werden in Abschnitt 3.10 beschrieben.

3.6.10 $[Ag_4\{Ge(C_6H_4CN)_4\}](O_2CCF_3)_4$ (**25**)

Um zu sehen, welchen Einfluss die Änderung des zentralen Atoms im Liganden auf das Netzwerk hat, wurde der Germanium-Ligand $Ge(C_6H_4CN)_4$ (**9**) mit Silbertrifluoracetat umgesetzt. Die Synthese erfolgte analog zu der von **24**. Es wurde ebenfalls ein Niederschlag erhalten, der als Verbindung **25** identifiziert wurde.

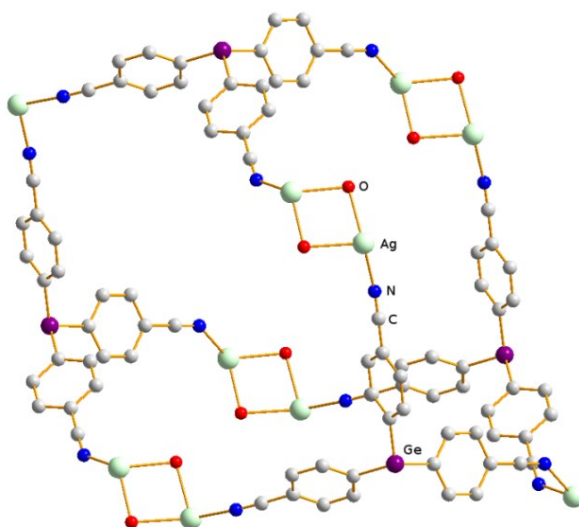


Abbildung 67. Darstellung einer Adamantan-Einheit in **25**.

Verbindung **25** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das entstehende Koordinationspolymer ist isostrukturell zu Verbindung **24**. Das dreidimensionale Netzwerk besteht genau wie **24** aus Adamantan-Käfigen (Abb. 67), die durch die Trifluoracetat-Anionen verbrückt sind.

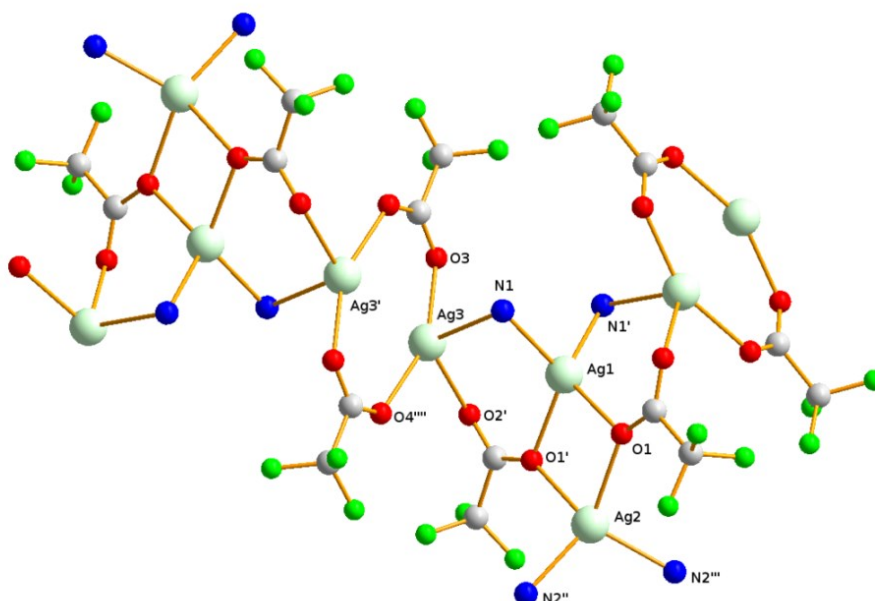


Abbildung 68. Darstellung der Koordinationsumgebung der Silberzentren in **25**.

Wieder lassen sich drei Silberzentren mit verschiedener Koordinationsumgebung finden (Abb. 68). Das Ag3-Zentrum ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die Winkel zwischen $89.4(1)$ und $156.3(1)^\circ$ betragen. Die Silber-Sauerstoff-Abstände liegen dabei bei $2.192(3)$ bzw. $2.223(3)$ Å zu O3 bzw. O4'''' und bei $2.382(2)$ Å zu O2'. Der Silber-Stickstoff-Abstand beträgt $2.6559(7)$ Å. Das Ag1-Zentrum ist auch verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei die Winkel zwischen $84.7(1)$ und $122.0(1)^\circ$ liegen. Der Sauerstoff-Silber-Abstand beträgt $2.279(2)$ Å und der Stickstoff-Silber-Abstand $2.265(4)$ Å. Das Ag2-Zentrum ist auch verzerrt tetraedrisch koordiniert und die Winkel liegen zwischen $80.9(1)$ und $136.9(1)^\circ$. Der Abstand zwischen dem Sauerstoff und dem Silber beträgt $2.367(2)$ Å und der Abstand zwischen Stickstoff und Silber beträgt $2.218(4)$ Å.

Es lassen sich ähnliche Winkel und Abstände erkennen wie in **24**. Auffallend ist jedoch, dass die Sauerstoff-Silber-Abstände im Dimer (Ag3–O3, Ag3–O4''') deutlich länger sind als in Verbindung **24** und der Silber-Stickstoff-Abstand zwischen Ag2 (dem Silberzentrum mit der schwächsten Bindung zum Anion) und N2'' wesentlich kürzer ist als in **24**. Grundsätzlich lässt sich also eine stärkere Koordination von Ligand **9** im Vergleich zu **8** feststellen. Wie auch **24** kristallisiert die Verbindung mit vier Benzolmolekülen pro Ligand.

3.6.11 $[Ag_3\{Si(C_6H_4CN)_4\}_2\{thf\}](BF_4)_3$ (**26**)

Die Umsetzung des Liganden **8** mit Silbertriflat hat Tilley bereits 1997 durchgeführt. Das Triflat zeigte in dem Koordinationspolymer auch verbrückende Eigenschaften, sodass ähnlich

dem Trifluoracetat Dimer-Einheiten zu beobachten sind, die allerdings nicht zu einem diamantartigen Netzwerk führen, sondern zu verknüpften Doppelschichten.

Als nächstes sollte deshalb ein Anion ohne Donoratom verwendet werden. Dazu wurde analog zu **22** Silbertetrafluoridoborat mit dem Liganden **8** in THF umgesetzt. Kristalle können einmal durch Abkühlen einer heiß gesättigten THF-Lösung erhalten werden oder indem die THF-Lösung in eine Diffusionsapparatur gegeben wird, wobei THF langsam in das äußere Lösungsmittel mit niedrigeren Dampfdruck diffundieren kann. Die ausfallenden Kristalle konnten als Verbindung **26** identifiziert werden. Da die Qualität der Kristalle nicht ausreichte, um die Struktur vollständig zu verfeinern, wird auf die Diskussion von Bindungslängen und Winkeln verzichtet.

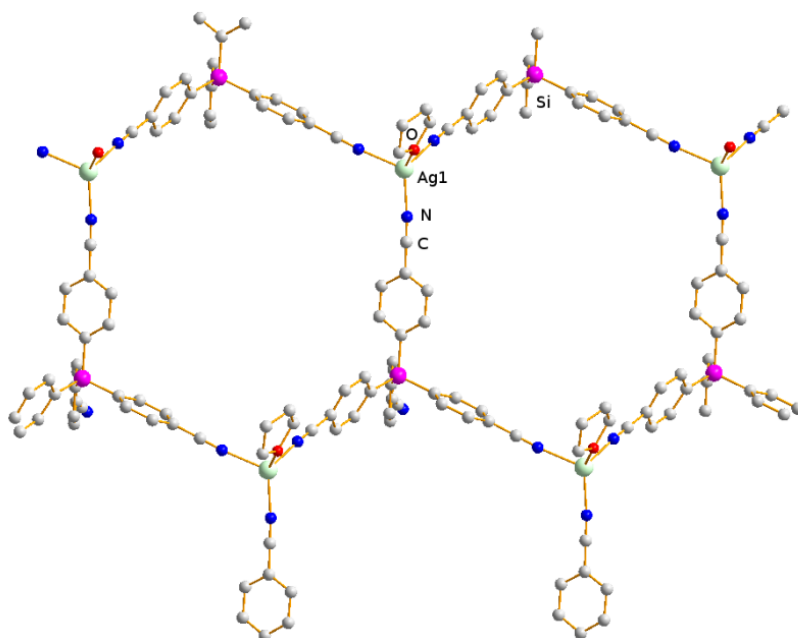


Abbildung 69. Darstellung der Ring-Einheit in der zweidimensionalen Schicht in **26**.

Im resultierenden Netzwerk entstehen zweidimensionale Schichten mit Ring-Einheiten mit Wabenstruktur (Abb. 69). Das Silberzentrum ist dabei von drei Phenylnitridgruppen drei verschiedener Liganden koordiniert und zusätzlich noch von einem THF-Molekül (Abb.71).

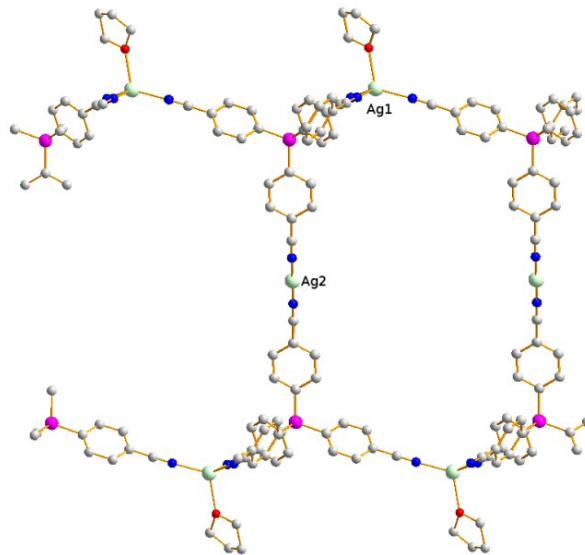


Abbildung 70. Darstellung der Verknüpfung zweier Schichten zu einer Doppelschicht in **26**.

Jeder Ligand verbrückt in der Ebene drei Ag1-Zentren. Eine Phenylnitrilgruppe steht senkrecht zur Ebene und koordiniert an ein Ag2-Zentrum. Dieses Ag2-Zentrum ist nur zweifach koordiniert von zwei Liganden aus unterschiedlichen Schichten (Abb. 72). So entsteht eine Verknüpfung zweier Schichten über das Silberzentrum zu einer Doppelschicht (Abb. 70).

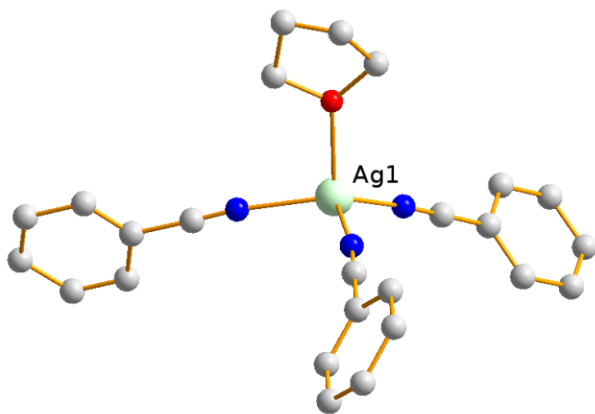


Abbildung 71. Darstellung der Koordinationsumgebung von Ag1 in **26**; Farbcode: C grau, Ag hellgrün, O rot, N dunkelblau.

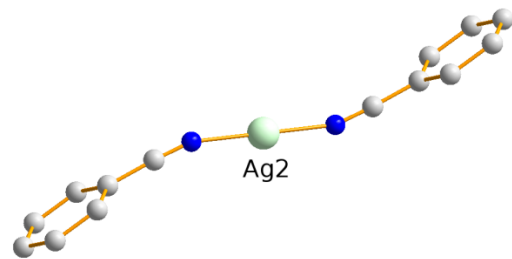


Abbildung 72. Darstellung der Koordinationsumgebung von Ag2 in **26**; Farbcode: C grau, Ag hellgrün, N dunkelblau.

Im Netzwerk sind die Doppelschichten so angeordnet, dass die untere in die obere ragt und sich beide durchdringen. Zwischen den Schichten befinden sich die Anionen. Schön zu erkennen ist, dass sie frei in den Hohlräumen liegen und sich nicht zum Silberzentrum orientieren (Abb. 73).

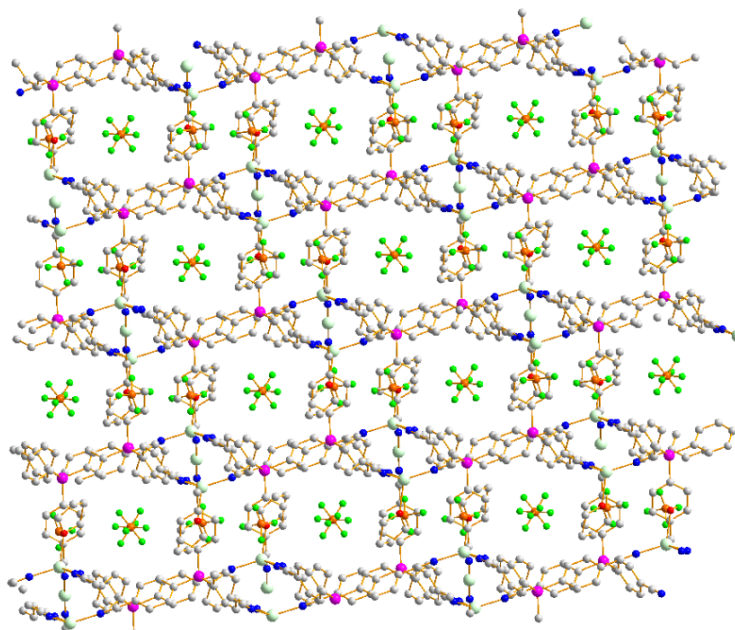


Abbildung 73. Darstellung des Netzwerkes in **26** entlang der *c*-Achse;
 Farbcode: C grau, Si pink, Ag hellgrün, O rot, N dunkelblau, B orange, F grün.

Die resultierende Topologie gleicht der, die Tilley 1997 für das Koordinationspolymer aus AgPF_6 und dem Silan **8** beobachtet hat. Auch er beschreibt Schichten mit Wabenstruktur, wobei zwei der Schichten durch ein weiteres Silberzentrum verknüpft sind. Da die Synthese dieses Koordinationspolymers auch in THF erfolgt, wird auch bei dieser Struktur eine Koordinationstelle am Silber durch THF belegt. Im AgPF_6 -Netzwerk von Tilley befinden sich neben THF auch noch CH_2Cl_2 und Benzol. Diese zusätzlichen Lösungsmittelmoleküle resultieren aus der von Tilley *et al.* angewendeten Kristallisationsmethode. Eine Benzolschicht wird dabei über eine Schicht aus Dichlormethan mit gelöstem Liganden geschichtet. Zum Schluss wird eine Lösung aus THF und dem Silbersalz auf die zwei anderen Schichten gegeben. Durch langsames Diffundieren der Schichten ineinander entstehen so die Kristalle, wobei dann alle Lösungsmittel mit einkristallisieren. Es lässt sich also vermuten, dass ein Wechsel eines sehr schwach koordinierenden Anions keinerlei Einfluss auf das resultierende Netzwerk hat, wenn alle anderen Bedingungen wie z.B. das Lösungsmittel gleich bleiben. Da keine Wechselwirkungen mit dem Metallzentrum zu beobachten sind, sollte ein Austausch des BF_4^- gegen ein PF_6^- oder andere kugelförmige Anionen ohne Donoratome lediglich die Hohlraumgröße, aber nicht die generelle Anordnung von Ligand und Salz im Netz verändern.

Zunächst sollte allerdings untersucht werden, wie sich die Topologie ändert, wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, dass keine Wechselwirkungen mit dem Silberzentrum eingeht.

Auf Grund der schlechten Löslichkeit der Koordinationspolymere konnten Benzol oder Dichlormethan nicht verwendet werden. Die Synthese wurde deshalb in Aceton durchgeführt.

3.6.12 $[Ag\{Si(C_6H_4CN)_4\}]BF_4$ (**27**)

Analog zur Synthese von **26** wurde Silbertetrafluoridoborat mit dem Liganden **8** in Aceton umgesetzt. Kristalle konnten durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Im resultierenden Netzwerk zeigt sich wieder eine zweidimensionale Netzstruktur bestehend aus Ring-Einheiten (Abb. 74). Das Silber ist von drei Phenylnitrilgruppen drei verschiedener Liganden koordiniert. Der Ligand verbrückt je drei Silberzentren. Eine Phenylnitrilgruppe pro Ligand koordiniert nicht.

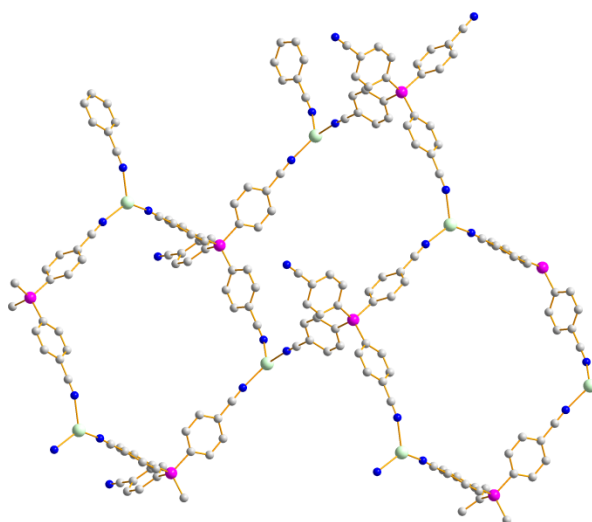


Abbildung 74. Darstellung der Ring-Einheit in einer zweidimensionalen Schicht von **27**;
Farbcode: C grau, Si pink, N dunkelblau, Ag hellgrün.

Die Phenylnitrilgruppe, die nicht koordiniert, zeigt aus der wellenförmigen Schicht hinaus. Dabei sind die Liganden alternierend angeordnet, sodass die Phenylnitrilgruppe einmal zur einen und einmal zur anderen Seite der Schicht zeigt (Abb. 75).

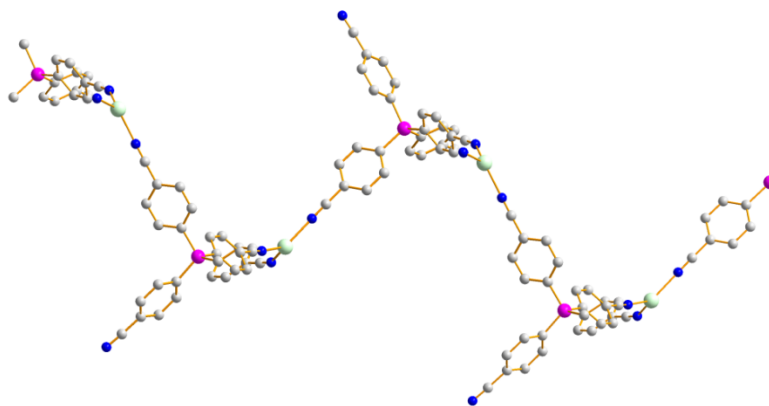


Abbildung 75. Darstellung einer wellenförmigen Schicht entlang der *c*-Achse von **27**;
Farbcode: C grau, Si pink, Ag hellgrün, N dunkelblau.

Das Silberzentrum ist verzerrt trigonal planar von drei Phenylnitridgruppen koordiniert. Die Winkel liegen zwischen $110.6(1)$ und $128.3(1)^\circ$. Die Stickstoff-Silber-Abstände liegen bei $2.199(3)$, $2.211(3)$ und $2.263(3)$ Å. Auch an diesen sehr kurzen Abständen lässt sich gut erkennen, dass kaum Wechselwirkungen mit dem Anion bestehen. Eine schwache η^1 -Koordination lässt sich auch zwischen dem Silberzentrum und einer Phenylnitridgruppe einer anderen Schicht erkennen (Abb. 76). Der Abstand zwischen C12 und Ag1 liegt bei $2.8777(3)$ Å und damit noch weit unter der Summe der van-der-Waals-Radien (3.42 Å).

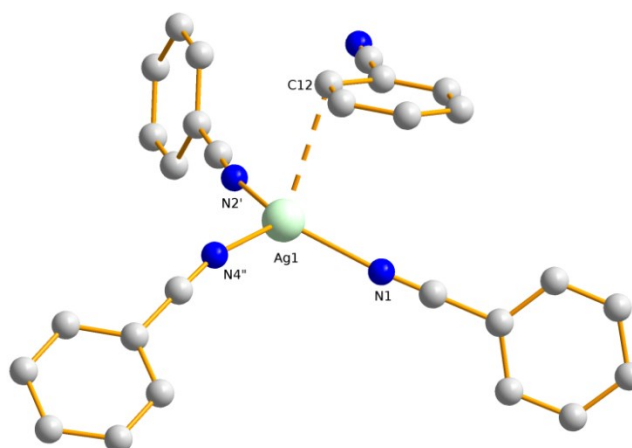


Abbildung 76. Darstellung der Koordinationsumgebung des Silberzentrums in **27**.

Diese Wechselwirkungen bewirken eine Durchdringung zweier Schichten und die Ausbildung einer dreidimensionalen Struktur mit quadratischen Hohlräumen. Diese Hohlräume sind mit den Anionen gefüllt (Abb. 77). Dabei lässt sich gut erkennen, dass sich die Anionen frei im Hohlraum befinden und kaum Wechselwirkungen mit dem Silberzentrum eingehen.

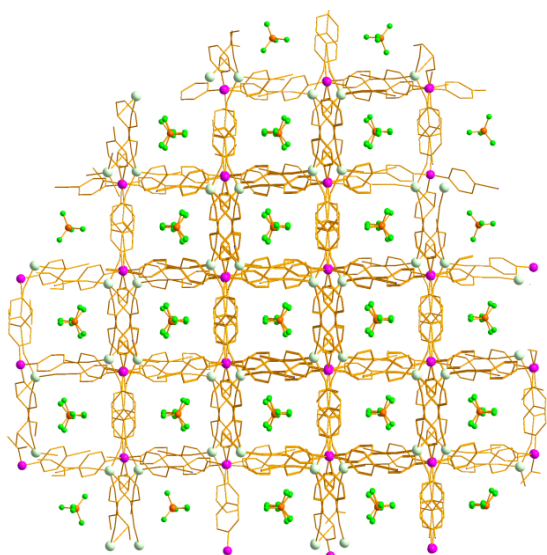


Abbildung 77. Darstellung der Hohlräume im Netzwerk von **27** mit Anionen entlang der *c*-Achse; Farbcode: Ag hellgrün, Si pink, B orange, F grün; C- und N-Atome als *wires/sticks*-Modell.

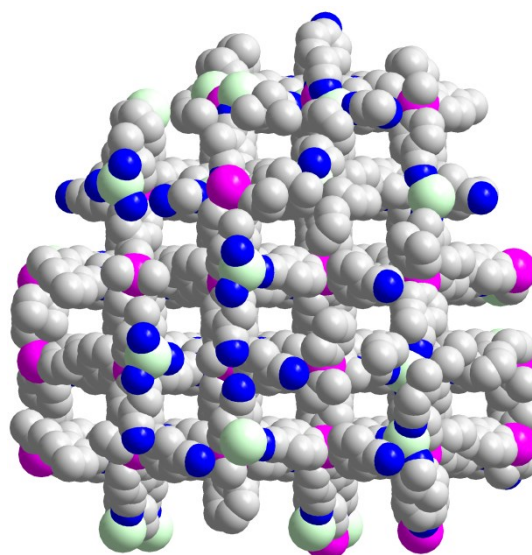


Abbildung 78. Darstellung der Hohlräume im Netzwerk von **27**.

Wenn die Anionen nicht abgebildet werden und das Netzwerk in raumfüllender Ansicht dargestellt wird, lassen sich die kleinen Kanäle, die durch das Netzwerk gehen, erkennen (Abb. 78). Um diese Hohlräume nutzen zu können, wäre ein Austausch des BF_4^- gegen ein kleineres Anion theoretisch denkbar. Allerdings besteht beim Austausch gegen Cl^- die Gefahr, dass das Netzwerk nicht stabil genug ist und AgCl gebildet wird. Neben den Anionen befinden sich auch noch 0.75 Moleküle Aceton pro Ligand in den Hohlräumen.

Als nächstes sollte nun ein größeres, kugelförmiges Anion verwendet werden. Da das Koordinationspolymer mit Hexafluoridophosphat bereits von Tilley hergestellt wurde, sollte jetzt das etwas größere Hexafluoridoantimonat eingesetzt werden.

3.6.13 $[\text{Ag}\{\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4\}\{\text{thf}\}]\text{SbF}_6$ (**28**)

Wie bei der Synthese von **26** wurden der Ligand **8** und das Silberhexafluoridoantimonat in THF gelöst. Kristalle konnten wieder beim Abkühlen aus einer heiß gesättigten Lösung oder durch langsames Hinausdiffundieren des Lösungsmittels erhalten werden. Es sollte erwartet werden, dass bei Verbindung **26** und dem von Tilley publizierten AgPF_6 -Koordinationspolymer eine verknüpfte Doppelschicht entsteht. Durch die sehr schwach koordinierenden Eigenschaften sollten die Anionen die resultierende Topologie kaum beeinflussen und höchstens Variationen in der Hohlraumgröße zulassen. Ni *et al.*^[71] haben zum Beispiel festgestellt, dass in Gegenwart von Wasser als Co-Ligand die Anionen SO_3CF_3^- , BF_4^- und ClO_4^- mit dem Tri(4-cyanophenyl)amin-Liganden jeweils die gleiche Topologie im Netzwerk bilden.

Verbindung **28** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Überraschenderweise zeigt sich mit dem Hexafluoridoantimonat aber nicht die gleiche Topologie wie mit Tetrafluoridoborat und Hexafluoridophosphat. Das resultierende Netzwerk besteht aus eindimensionalen Ketten mit Strickleiter-Struktur (Abb. 79). Das Silberzentrum ist dabei durch je drei Phenylnitrilgruppen von drei verschiedenen Liganden und ein THF-Molekül koordiniert. Der Ligand verknüpft drei Silberzentren miteinander, wobei die vierte Phenylnitrilgruppe nicht koordiniert.

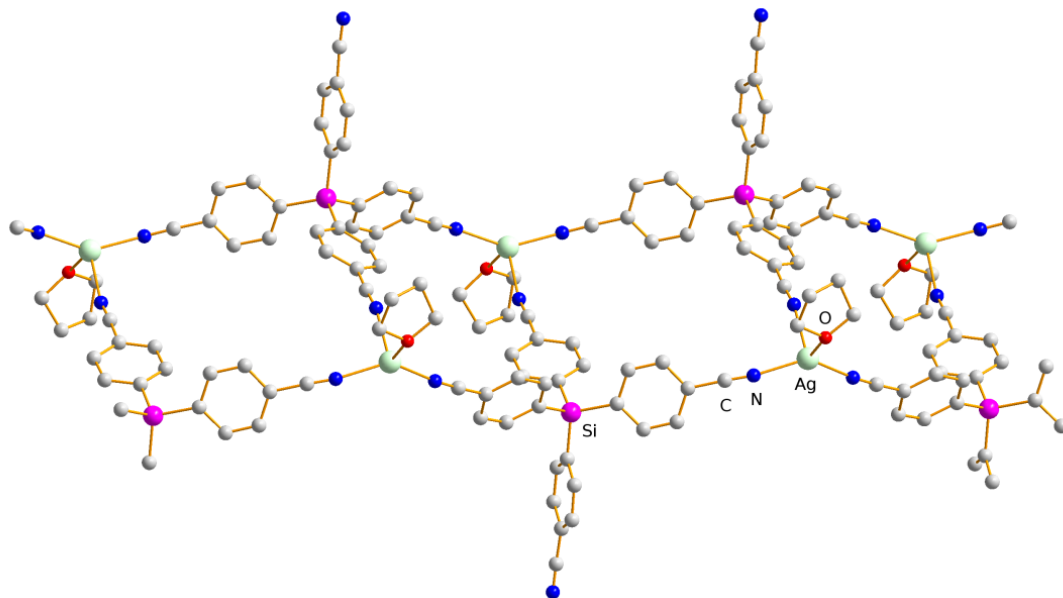


Abbildung 79. Darstellung des eindimensionalen Doppelstrangs in **28**.

Interessanterweise bilden sich aber keine Schichten mit Wabenstruktur, sondern nur eindimensionale Ketten. Die Phenylnitrilgruppe, die nicht koordiniert, steht dabei auf einer Kettenseite nach oben und auf der anderen Kettenseite nach unten.

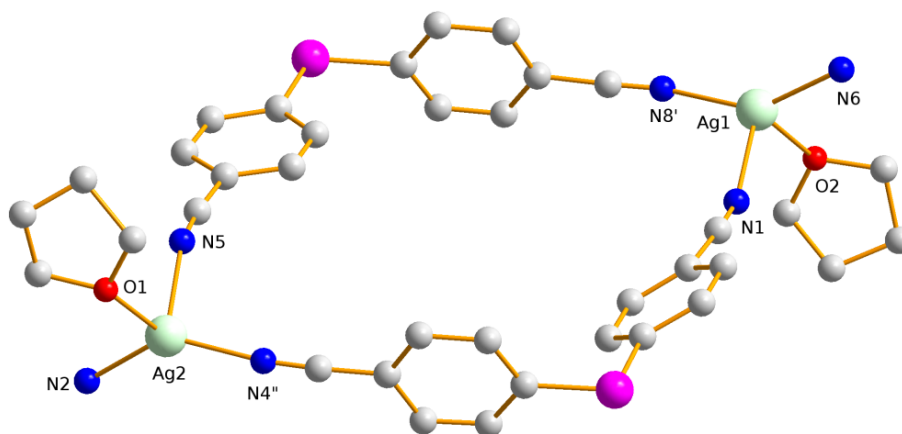


Abbildung 80. Darstellung der Koordinationsumgebung der Silberzentren in **28**. Farbcode: C grau, O rot, N dunkelblau, Si pink, Ag hellgrün, F grün.

In der Elementarzelle befinden sich zwei verschiedene Silberzentren. Ag1 ist verzerrt tetraedrisch koordiniert (Abb. 80) mit Winkeln zwischen $97.0(2)$ und $146.7(2)^\circ$. Der Silber-Sauerstoff-Abstand zum Lösungsmittelmolekül liegt bei $2.488(4)$ Å. Die Stickstoff-Silber-Abstände liegen bei $2.214(5)$ bzw. $2.234(5)$ Å für Ag1–N6 bzw. Ag1–N8' und bei $2.319(5)$ Å für Ag1–N1. Das zweite Silberzentrum ist auch verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die Winkel zwischen $97.3(2)$ und $137.9(2)^\circ$ liegen. Der Abstand zum Sauerstoffatom des Lösungsmittelmoleküls beträgt $2.389(5)$ Å und die Abstände zu den Stickstoffatomen der Liganden liegen bei $2.152(5)$ Å für Ag2–N4'' und bei $2.208(5)$ Å für Ag2–N2. Zum Stickstoffatom N5 beträgt der Abstand $2.392(6)$ Å.

Auffällig ist, dass für beide Zentren die größten Winkel zwischen N8'–Ag1–N6 bzw. N2–Ag2–N4'' gefunden werden. Diese Aufweitung des Winkels lässt eine schwächere Koordination des dritten Liganden vermuten. Für eine schwächere Koordination zu den Stickstoffatomen N1 bzw. N5 spricht auch der deutlich längere Bindungsabstand.

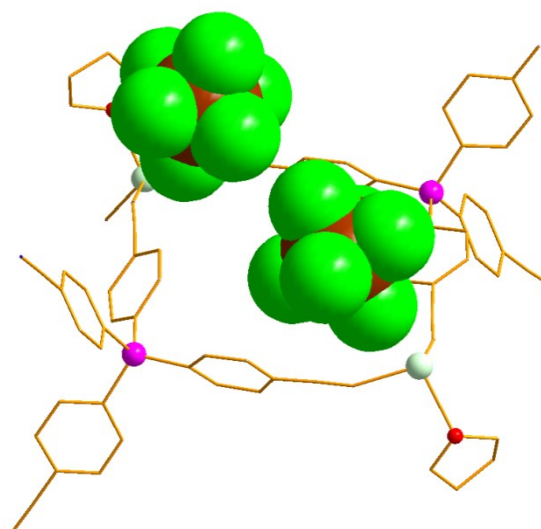


Abbildung 81. Darstellung der Anionen in einer Ring-Einheit in **28**; Farbcode: Ag hellgrün, Si pink, O rot, Sb braun, F grün; C- und N-Atome als *wires/sticks*-Modell; Sb- und F-Atome als *space-filling*-Modell.

Wenn die Anionen raumfüllend dargestellt werden (Abb. 81), lässt sich gut erkennen, wie die einzelnen Ring-Einheiten der „Strickleiter“ auseinander gedrückt werden. Die Koordination senkrecht zum Strang ist durch die großen Anionen also deutlich schwerer, als die Verknüpfung der Silberzentren parallel zum Strang.

Anders als in den Koordinationspolymeren mit BF_4^- lassen sich hier Wechselwirkungen des Anions mit dem Silberzentrum erkennen (Abb. 82). Das Anion mit Sb1-Zentrum koordiniert schwach über ein Fluoratom an das Silberzentrum Ag1. Der Abstand zwischen dem koordinierenden Fluoratom des Anions und dem Silber beträgt $2.8332(7) \text{ \AA}$ und ist damit kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.19 \AA). Eine Koordination des Anions an Ag2 lässt sich dagegen nicht erkennen. Allerdings wechselwirkt das zweite Anion mit Sb2-Zentrum über Wasserstoffbrücken mit den Protonen am Aromaten der Liganden. Die Kohlenstoff-Fluor-Abstände liegen bei $3.280(1) \text{ \AA}$ und $3.333(1) \text{ \AA}$ und damit etwas über der Summe der van-der-Waals-Radien.

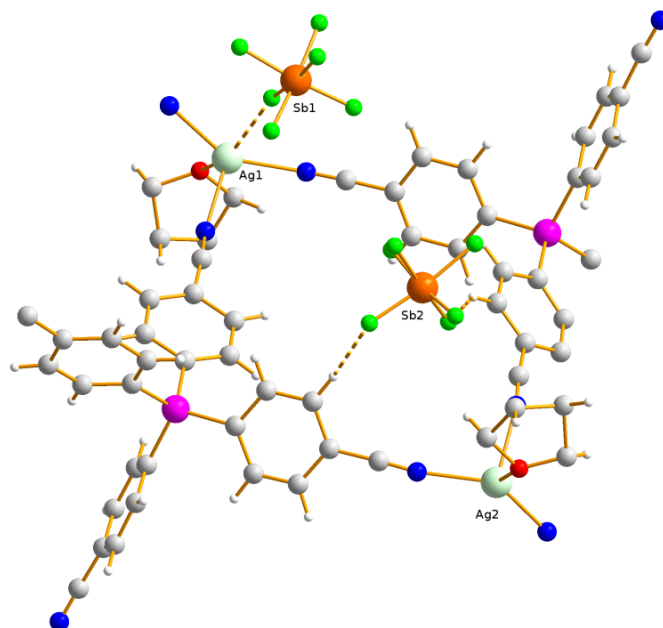


Abbildung 82. Darstellung der Wechselwirkungen der Anionen in **28**; Farbcode: C grau, N dunkelblau, H weiß, Ag hellgrün, Si pink, O rot, Sb braun, F grün.

Im Netzwerk sind die eindimensionalen Stränge parallel und mit großem Abstand zueinander angeordnet. Grund dafür sind wahrscheinlich wieder die großen Anionen, die als „Abstandhalter“ zwischen den Strängen dienen (Abb. 83). Durch die großen Abstände im Netzwerk, können neben dem koordinierenden THF-Molekül auch noch drei weitere THF-Moleküle pro Ligand einkristallisieren.

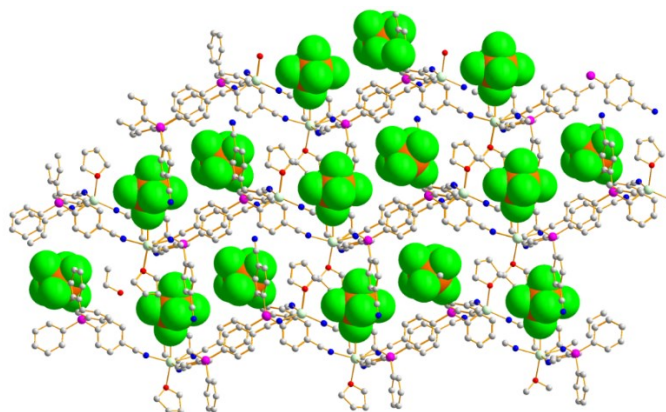
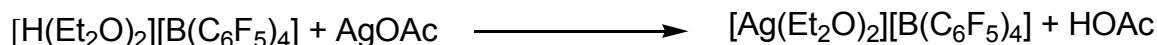


Abbildung 83. Darstellung der Anordnung der eindimensionalen Stränge im Netzwerk in **28**; Farbcode: C grau, N dunkelblau, H weiß, Ag hellgrün, Si pink, O rot, Sb braun, F grün; Sb- und F-Atome als *space-filling*-Modell.

3.6.14 Umsetzung von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4$ mit Tetraphenylboraten

Als nächstes sollten Anionen verwendet werden, die noch größer sind und schwächer koordinieren. Zu der Synthese und Anwendung großer einwertiger Anionen gibt es viele Untersuchungen.^[39] Als erstes wurde das BPh_4^- -Anion verwendet. Das Silbersalz kann durch die Reaktion von NaBPh_4 mit Silbernitrat hergestellt werden.^[73] Das entstehende Silbersalz ist

allerdings so schwer löslich, dass keine Reaktion zwischen Ligand und Silbersalz beobachtet werden konnte. Auf Grund der Erfahrungen in unserem Arbeitskreis mit schwach koordinierenden Anionen, erschien dann das fluorierte Analogon eine bessere Variante, da es wesentlich leichter löslich ist. Die Synthese erfolgt dabei über die Bromverbindung C₆F₅Br, die zunächst lithiiert wird und dann mit BCl₃ zum Boran umgesetzt werden kann. Im zweiten Syntheseschritt wird ein viertes Äquivalent der lithiierten Verbindung mit dem Boran B(C₆F₅)₃ umgesetzt. Das so entstandene Lithiumsalz Li[B(C₆F₅)₄] kann dann mit Silbernitrat zum Silbersalz umgesetzt werden.^[74] Ein zweiter möglicher Syntheseweg ist der Weg über das Oxoniumsalz. 2011 publizierten Kühn *et al.*^[75] eine „Eintopf-Synthese“ für die Jutzisäure [H(Et₂O)₂][B(C₆F₅)₄]. Dabei wurde das Lithiumsalz ohne vorheriges Isolieren des Borans durch Umsetzung von vier Äquivalenten der lithiierten Verbindung C₆F₅Li mit BCl₃ hergestellt und dieses dann direkt mit HCl zu [H(Et₂O)₂][B(C₆F₅)₄] umgesetzt. Die Synthese über das Oxoniumsalz bietet den Vorteil, dass leicht auch andere Übergangsmetallsalze mit [B(C₆F₅)₄]⁻-Anion hergestellt werden können. In seiner Publikation beschrieb Kühn die Synthese des Cu(II)-Salzes durch Umsetzung der Säure mit Cu(OAc)₂. Analog dazu wurde nun die Säure mit Silberacetat in Dichlormethan umgesetzt.



Gleichung 2. Synthese von Silbertetrakis(pentafluorphenyl)borat.

Das entstehende Silbersalz ist sehr gut in Dichlormethan löslich und kann so leicht von überschüssigem unlöslichen Silberacetat abgetrennt werden. Für Reaktionen, bei denen die synthesebedingt entstehende Essigsäure nicht stört, eignet sich diese *in situ*-Methode sehr gut. Das Silbersalz wird nicht isoliert, sondern der Ligand **8**, gelöst in Dichlormethan, direkt zur Reaktionslösung getropft. Das entstehende Koordinationspolymer fällt sofort aus. Das Koordinationspolymer kann so sauber von den löslichen Ausgangsstoffen abgetrennt werden. Um das Koordinationspolymer nun zu kristallisieren, wird es in THF gelöst und entweder Dichlormethan in die Lösung diffundiert oder THF aus der Lösung diffundiert.

Die sich bildenden Kristalle waren aber nicht stabil genug, um sie vermessen zu lassen. Schon nach wenigen Sekunden außerhalb der Reaktionslösung verloren sie auch optisch beobachtbar ihre Kristallinität. Ähnliche optische Veränderungen waren auch bei den Kristallen der Verbindung **28** zu beobachten, wenn auch nicht in dem Ausmaß. Es ist zu vermuten, dass das größere Anion [B(C₆F₅)₄]⁻ das Netzwerk noch stärker auseinander drückt, als es das Hexafluoridoantimonat tut und dass dadurch eventuell Lösungsmittel zu schnell entweichen

kann und das Netzwerk in sich zusammenfällt. Laut Elementaranalyse hat die Verbindung die folgende Zusammensetzung: $[\text{Ag}\{\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4\}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. IR- und NMR-Spektren bestätigen, dass ein Koordinationspolymer aus Ligand **8** und $\text{Ag}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ entstanden ist.

Eine Alternative, um Koordinationspolymere mit großen Anionen zu synthetisieren, ist ein Zentralteilchen einzusetzen, welches eine andere Koordinationsumgebung bevorzugt. Wenn mehr als vier Liganden koordinieren können, wird das Netzwerk eventuell besser stabilisiert. Deshalb wurde zunächst das Lithiumsalz $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ eingesetzt. Analog zur Synthese mit dem Silbersalz, wird das Lithiumsalz in Dichlormethan gelöst und der Ligand, welcher auch in Dichlormethan gelöst ist, zu getropft. Wieder fällt ein weißer Niederschlag aus, welcher anschließend in THF wieder gelöst werden kann. Leider ist THF für das Lithiumzentrum der bessere Ligand, sodass lediglich freier Ligand **8** aus der THF Lösung kristallisiert. Ein letzter Versuch wurde dann mit dem unfluorierten Anion unternommen. Das Natriumsalz NaBPh_4 ist im Gegensatz zum Silbersalz in THF gut löslich.

3.6.15 $[\text{Na}\{\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4\}\{\text{H}_2\text{O}\}]\text{BPh}_4$ (**29**)

Der Ligand **8** und das NaBPh_4 wurden in THF gelöst. Durch Zugabe von Toluol kristallisierte eine Verbindung aus. Die Kristalle waren allerdings nicht zur Röntgenstrukturanalyse geeignet und auch durch ganz langsames Abkühlen einer heiß gesättigten Lösung konnten keine genügend großen Kristalle erhalten werden. Erst das Öffnen des Kolbens und ganz langsames Verdampfen des Lösungsmittels über mehrere Tage brachte Erfolg.

Wahrscheinlich ist, dass durch die lange Zeit im offenen Kolben Wasser aus der Umgebungsluft in den Kolben diffundieren konnte und somit Co-Ligand im entstehenden Netzwerk ist.

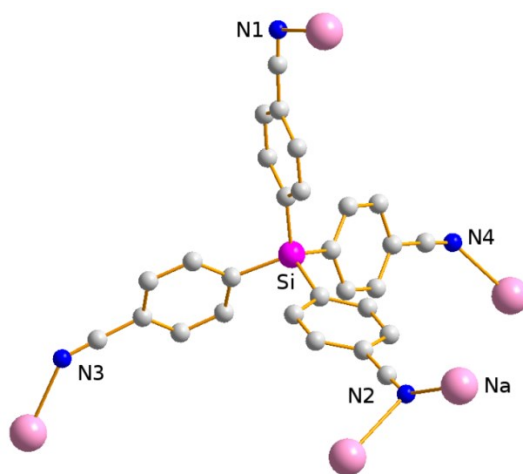


Abbildung 84. Darstellung der Koordination des Liganden in **29**.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Jede Phenylnitrilgruppe des Liganden koordiniert an ein Natriumzentrum, wobei N2 an zwei Natriumzentren koordiniert und diese dadurch verbrückt (Abb. 84). Zwei Metallzentren sind also immer über zwei Phenylnitrilgruppen miteinander verknüpft. Die Koordinationsumgebung der Metallzentren entspricht zwei kantenverknüpften Oktaedern (Abb. 85), wobei insgesamt acht Phenylnitrilgruppen der Liganden und zwei Moleküle Wasser koordinieren.

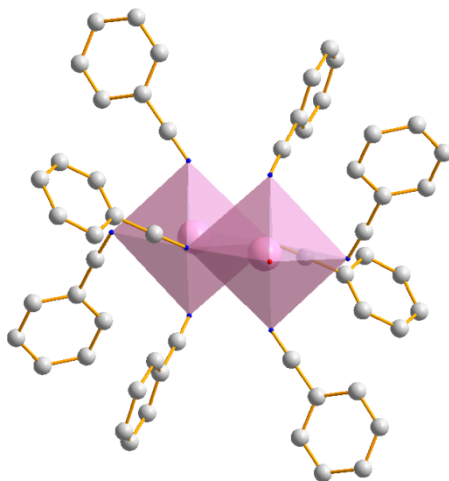


Abbildung 85. Darstellung der Koordinationspolyeder in **29**.

Das Natriumzentrum ist verzerrt oktaedrisch koordiniert (Abb. 86). Die Winkel liegen dabei zwischen $79.32(4)$ und $104.58(4)^\circ$. Der $N1-Na1-N3'$ -Winkel beträgt $161.52(4)^\circ$. Die Liganden stehen also nicht senkrecht nach oben und unten, sondern sind zueinander geneigt, wie auch in Abbildung 85 gut zu erkennen.

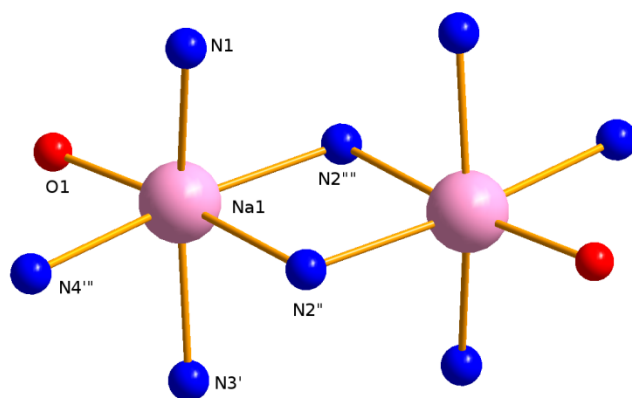


Abbildung 86. Darstellung der Koordinationsumgebung des Natriumzentrums in **29**.

Der Sauerstoff-Natrium-Abstand beträgt $2.276(1) \text{ \AA}$, die Abstände zu den Stickstoffatomen der Liganden liegen zwischen $2.437(1)$ und $2.594(1) \text{ \AA}$. Für $N3'$ und $N1$ sind sie am kürzesten

mit 2.437(1) Å bzw. 2.460(1) Å. Ein etwas längerer Stickstoff-Natrium-Abstand lässt sich zu N2''' finden mit 2.724(1) Å. Die gefundenen Abstände lassen sich gut vergleichen mit Abständen in ähnlichen Koordinationspolymeren. Im Netzwerk $\text{Na}[\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})_4]$,^[76] welches auch in unserem Arbeitskreis synthetisiert wurde, liegen die Stickstoff-Natrium-Abstände zwischen 2.443(2) und 2.572(2) Å. Am Natrium koordiniert in der Verbindung noch THF, wobei die Sauerstoff-Natrium-Abstände bei 2.375(1) Å bzw. 2.419(5) Å liegen. Die gefundenen Abstände lassen sich also gut mit Abständen in ähnlichen Verbindungen vergleichen. Deutlich kürzer ist nur der Abstand zum Sauerstoff, was dafür spricht, dass in Verbindung **29** das Wasser wesentlich stärker koordiniert, als das THF bei dem Borat-Netzwerk aus der Literatur. Der Abstand zwischen den Natriumzentren beträgt 3.849(1) Å. Da die Summe der Kovalenzradien deutlich kleiner ist (3.32 Å), kann nicht von einer Bindung gesprochen werden. Allerdings liegt der Abstand deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien (4.54 Å). Wechselwirkungen mit dem Anion lassen sich im Koordinationspolymer nicht feststellen (Abb. 87).

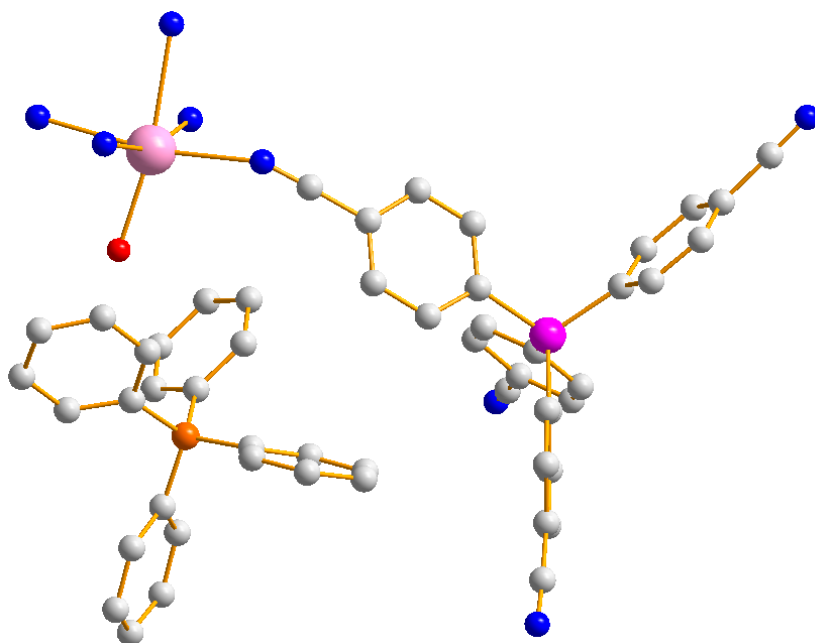


Abbildung 87. Darstellung des Anions in **29**. Farbcode: C grau, Si pink, N dunkelblau, Na hellrosa, B orange, O rot.

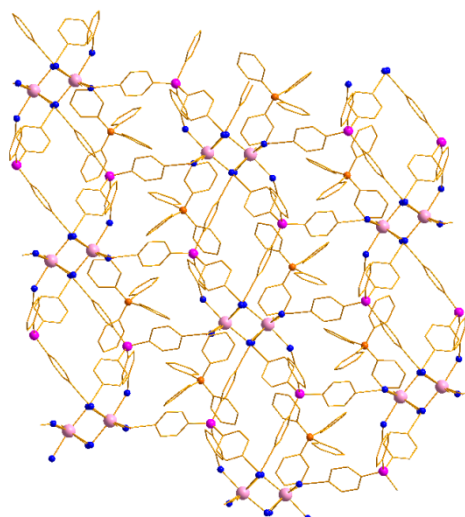


Abbildung 88. Darstellung der Netzwerkstruktur mit Anionen in den Hohlräumen in **29**; Farbcode: Si pink, N dunkelblau, Na hellrosa, B orange, O rot; C- Atome als *wires/sticks*-Modell.

Das Anion liegt in den Hohlräumen des Netzes und zeigt dabei weder eine Ausrichtung zum Natrium noch zu den Liganden. Im dreidimensionalen Netz zeigt sich, dass alle Hohlräume von Anionen gefüllt sind (Abb. 88). Lösungsmittel kristallisiert nicht mit ein.

3.6.16 Zusammenfassende Betrachtungen

Die Koordinationspolymere **16-29** zeigen die guten koordinativen Eigenschaften von *p*-Cyanophenylsilanen. Allgemein lassen sich folgende Trends aus diesen Ergebnissen ableiten:

a) Erhöhung der Zähigkeit führt zu einer Erhöhung der Dimensionalität im Netzwerk

Dieser Trend ist bei mehrzähligen Liganden generell zu erwarten. Bei den untersuchten Silanen gibt es aber auch eine Reihe von Ausnahmen bezüglich dieses Trends. Am deutlichsten erkennbar ist er beim Übergang von Koordinationspolymeren mit zweizähligen Liganden zu Koordinationspolymeren mit dreizähligen Liganden. Aus eindimensionalen Ketten werden in der Regel zweidimensionale Schichten. Allerdings zeigt sich bei Koordinationspolymeren **19** und **20**, dass auch dreidimensionale Netzwerke möglich sind. Der Trend beim Austausch von dreizähligen zu vierzähligen Liganden lässt sich nicht mehr ganz so eindeutig erkennen. Mit Silbertrifluoracetat (Koordinationspolymer **24** bzw. **25**) und NaBPh₄ (Koordinationspolymer **29**) werden die erwarteten dreidimensionalen Netzwerke erhalten. Aber, wenn wie beim AgBF₄, einige Phenylnitrilgruppen nicht koordinieren, resultieren keine dreidimensionalen, sondern zweidimensionale Netze. Wenn die Anionen, wie beim AgSbF₆, mehr Platz benötigen, können sogar eindimensionale Netzwerke entstehen (Koordinationspolymer **28**).

b) Je stärker koordinierend das Anion, desto schwächer koordiniert der Ligand

Gut lässt sich dieser Trend bei Vergleichen zwischen den Silbertriflat- und Silbertrifluoracetat-Koordinationspolymeren erkennen. Je weiter das koordinierende Sauerstoffatom des Anions vom Silberzentrum entfernt ist, desto dichter befindet sich das Stickstoffatom des Liganden am Silberzentrum. Silbertriflat bewirkt also eine stärkere Koordination des Liganden als Silbertrifluoracetat. Eine Ausnahme dabei ist Koordinationspolymer **18**. Das Trifluoracetat bildet hier Clusteranionen, die kaum noch mit den Silberzentren in den zweidimensionalen Schichten wechselwirken. So kommt es hier zu einer Verkürzung der Ag–N-Abstände im Netz. Bei noch schwächer koordinierenden Anionen wie BF_4^- und SbF_6^- wird auch der Abstand vom Silber zum Liganden tendenziell kürzer, allerdings lassen sich in diesen Koordinationspolymeren zusätzliche Koordination von Lösungsmitteln auf Grund ihrer schlechten Löslichkeit in nicht koordinierenden Lösungsmitteln nicht vermeiden. Durch die Größe des Anions bedingte sterische Effekte führen in Koordinationspolymer **28** teilweise wieder zu größeren Ag–N-Abständen.

c) Nicht koordinierende Gruppen am Liganden beeinflussen die Topologie zusätzlich

Die Variation der nicht funktionalisierten Gruppen am dreizähligen Liganden hat gezeigt, dass auch Teile, die scheinbar nicht an der Konstruktion der Koordinationspolymere beteiligt sind, große Veränderungen verursachen können. Besonders hervorzuheben ist dabei das Koordinationspolymer **20** aus $\text{PhSi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_3$ und AgOOCF_3 . Es unterscheidet sich deutlich von den anderen Koordinationspolymeren aus dreizähligen Liganden, da keine üblichen Ring-Einheiten zu beobachten sind, sondern ineinander verdrehte und durch das Anion verbrückte Ketten. Diese Struktur ist auch die einzige der Koordinationspolymere mit dreizähligen Liganden, in der nicht alle drei Phenylnitrilgruppen verbrücken, sondern eine Phenylnitrilgruppe frei bleibt. Das Ligandendesign ist also entscheidend für das entstehende Koordinationspolymer.

d) Die Löslichkeit des entstehenden Koordinationspolymers verringert sich, wenn Anionen schwächer koordinierend sind oder die Zähigkeit des Liganden zunimmt

Zum einen kann beobachtet werden, dass die Löslichkeit der Koordinationspolymere stark abhängig ist von der Zähigkeit der Liganden und damit von der Dimensionalität der Koordinationspolymere. Während die Koordinationspolymere **16** und **17** aus zweizähligen Liganden in Dichlormethan und Benzol löslich sind, können die Koordinationspolymere mit dreizähligen Liganden nicht mehr in Dichlormethan gelöst werden, sondern nur noch in Benzol. Die Koordinationspolymere **24** und **25** aus vierzähligen Liganden lassen sich dann nur noch in der Siedehitze vollständig in Benzol lösen. Außerdem kann gut beobachtet

werden, dass die koordinativen Eigenschaften des Anions eine Rolle spielen. Beim Vergleich von Koordinationspolymer **16** und **17** zeigt sich deutlich eine schlechtere Löslichkeit des Koordinationspolymers **17** durch die schwächere Koordination des Triflats und die damit verbundene stärkere Koordination des Liganden. Koordinationspolymere mit ganz schwach koordinierenden Anionen wie BF_4^- oder SbF_6^- lassen sich selbst in Benzol nicht mehr lösen und benötigen Aceton als Lösungsmittel (Koordinationspolymer **27**) oder ein koordinierendes Lösungsmittel wie THF (Koordinationspolymere **26** und **28**).

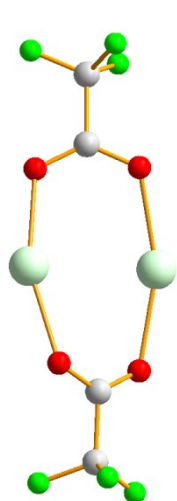
3.7 Diskussion der Silber-Silber-Abstände in Trifluoracetat-Koordinationspolymeren

Auf Grund der verbrückenden Eigenschaften des Trifluoracetats ergeben sich bei Einsatz dieses Anions viele strukturelle Varianten der entstehenden Koordinationspolymere. Unkoordiniert liegen Silbercarboxylate und -perfluorcarboxylate in Oligomeren mit unterschiedlicher Struktur vor. Besonders häufig kommen Dimere und Tetramere vor. Koordinieren nun Liganden am Silberzentrum, wird die Koordinationszahl am Silber erhöht und je nach Stärke des Liganden weiten sich die Silber-Silber-Abstände in den Oligomeren bzw. gehen die Wechselwirkungen der Silberzentren miteinander ganz verloren.^[77]

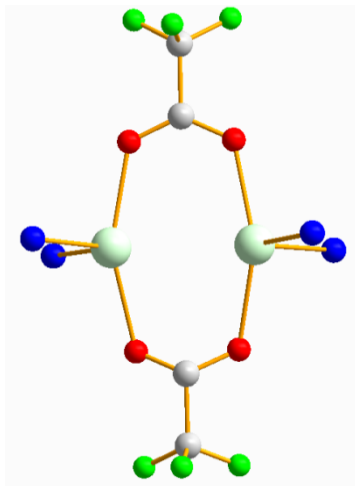
In der Literatur lassen sich viele Beispiele für Silberkomplexe oder -koordinationspolymere mit fluorierten Carboxylat-Anionen finden. Die typischen Oligomer-Strukturen der Anionen behalten die Salze meist auch in komplexierter Form, sodass oft eine Verbrückung der Silberzentren beobachtet werden kann und Wechselwirkungen zwischen den Silberzentren diskutiert werden.^[78,79] Brisse *et al.*^[80] untersuchen bei ihren Koordinationspolymeren nicht nur den verbrückenden Einfluss vom Trifluoracetat, sondern auch den vom Pentafluorpropionat und Heptafluorbutyrat. Im resultierenden Silberkoordinationspolymer mit dem Liganden $\text{PhS}(\text{CH}_2)_4\text{SPh}$ lassen sich für alle Anionen Einheiten aus vier kettenförmig verbundenen Silberzentren beobachten. Die Verbrückung der einzelnen Anionen ist dabei allerdings unterschiedlich, sodass auch die Koordination des Liganden unterschiedlich erfolgt. Die Silber-Silber-Abstände in den Koordinationspolymeren liegen zwischen 2.8669(9) Å und 3.3212(6) Å. Die kürzesten Abstände werden bei einer Heptafluorbutyrat-Verbrückung gefunden und die längsten Abstände, wenn Trifluoracetat die Silberzentren verbrückt.

In den Koordinationspolymeren **16**, **18**, **20**, **24** und **25** lässt sich, genau wie im unkoordinierten Silbertrifluoracetat, ein Dimer aus zwei Silberzentren, die von zwei Anionen verbrückt sind, erkennen (Abb. 89). Die gefundenen $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände sind alle kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.41 Å). Daher können für die Silberzentren

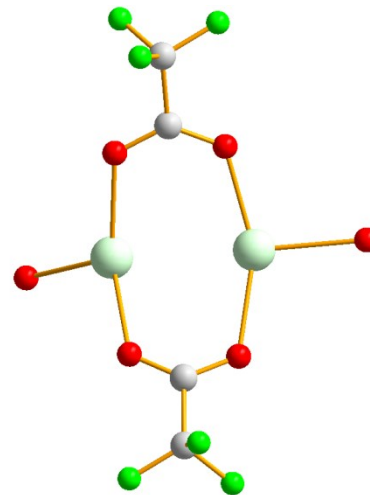
Wechselwirkungen in Form von d^{10} - d^{10} -Dispersionswechselwirkungen diskutiert werden. Diese Metall···Metall-Wechselwirkungen lassen sich häufig bei Übergangsmetallen mit vollbesetzten d-Orbitalen beobachten (Metallophilie).^[81]



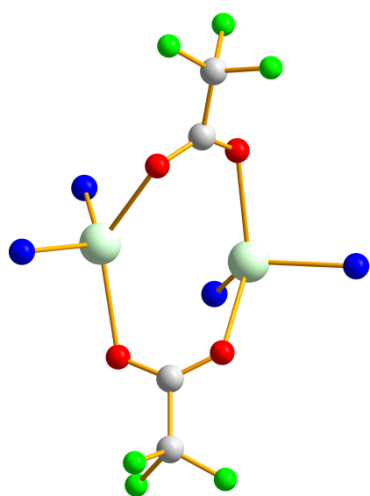
Unkoordiniertes AgO_2CCF_3



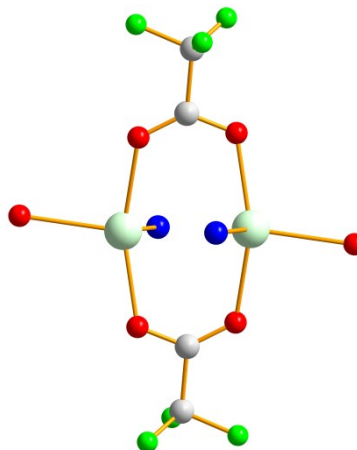
Dimer in **16**



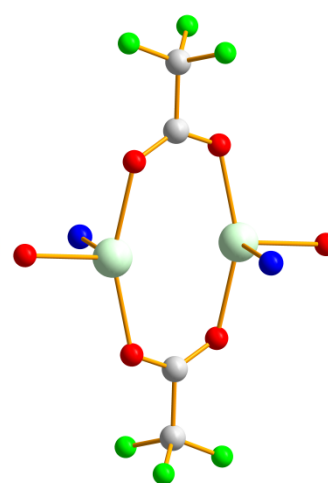
Dimer in **18**



Dimer in **20**



Dimer in **24**



Dimer in **25**

Abbildung 89. Trifluoracetat-Dimere; Farbcode: Ag hellgrün, O rot, C grau, F grün, N dunkelblau.

Tabelle 1. $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände und $\text{O}-\text{Ag}-\text{O}$ -Winkel der Verbindungen **16**, **18**, **20**, **24**, **25**.

	AgO_2CCF_3	16	18	20	24	25
$\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ in Å	2.9570(3)	3.0658(5)	2.9708(3)	3.173(1)	2.9512(7)	2.9516(5)
$\text{O}-\text{Ag}-\text{O}$ in °	158.88(5)	154.2(2)	151.9(1) 129.9(1)	128.9(3)	156.4(2)	156.3(1)

Wie zu erwarten zeigt sich auch an diesen Verbindungen deutlich, dass die Silber-Silber-Abstände größer werden, wenn mehr Liganden am Silber koordinieren. Auch der O–Ag–O-Winkel weicht stärker von dem im unkoordinierten Dimer ab, je stärker der Einfluss der Liganden ist (Tab. 1). Gut zu erkennen ist das bei den Dimeren in **16** und **20**. Je zwei Phenyl-nitrilgruppen koordinieren an ein Silberzentrum und schwächen damit die Wechselwirkungen der Silberzentren miteinander. Fast unverändert lassen sich Dimer-Einheiten in den Koordinationspolymeren **18**, **24** und **25** finden. Bei Koordinationspolymer **18** liegt das an der Bildung des Clusteranions. Dieses besteht aus zwei sich gegenüberliegenden Dimer-Einheiten, die über zwei Trifluoracetat-Anionen verbrückt sind. Dadurch kommt es zu keinerlei Kontakt zwischen den Silberzentren aus dem Clusteranion und den Phenylnitrilliganden. Lediglich ein zusätzliches Sauerstoffatom eines Trifluoracetats koordiniert am Silberzentrum. Der Silber-Silber-Abstand zwischen den beiden Dimeren im Clusteranion ist mit 3.1033(3) Å etwas länger als der Abstand im Dimer, es können aber auch hier Ag···Ag-Wechselwirkungen diskutiert werden (Abb. 90).

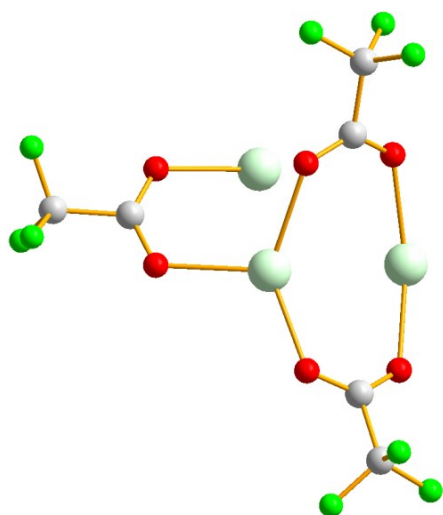


Abbildung 90. Darstellung der Verknüpfung zum Silber außerhalb des Dimers in **18**; Farbcode: Ag hellgrün, O rot, C grau, F grün.

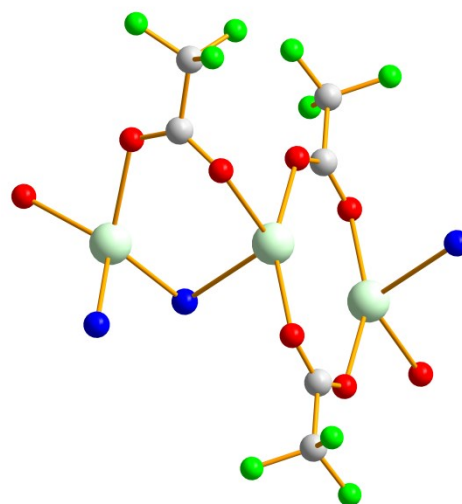


Abbildung 91. Darstellung der Verknüpfung zum Silber außerhalb des Dimers in **24**; Farbcode: Ag hellgrün, O rot, C grau, F grün, N dunkelblau.

Auch in **24** und **25** gibt es kaum Wechselwirkungen zwischen den Silberzentren in der Dimer-Einheit und dem Liganden. Ein weiteres koordinierendes Anion verbrückt jeweils zu einem zweiten Silberzentrum (Abb. 91), welches von den Phenylnitrilliganden koordiniert wird. Der Silber-Silber-Abstand zwischen diesem Silberzentrum und dem Silberzentrum im Dimer ist auch wieder kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien, allerdings etwas länger als der Silber-Silber-Abstand im Dimer. Im Koordinationspolymer **24** liegt der Silber-Silber-Abstand bei 3.3039(4) Å und im isostrukturellen Koordinationspolymer **25** bei 3.3215(3) Å. Ähnlich

kurze Silber-Silber-Abstände können in den hier vorgestellten Koordinationspolymeren mit OTf^- , BF_4^- und SbF_6^- nicht beobachtet werden.

3.8 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Eine sehr hilfreiche Methode bei der Analyse von Nitril-Koordinationspolymeren ist die Infrarot-Spektroskopie. Die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung weist im IR-Spektrum charakteristisch scharfe Banden auf. Die IR-Bande gesättigter Alkylnitrile erscheint etwa bei 2250 cm^{-1} und die von aromatischen Nitrilen bei etwa 2230 cm^{-1} .^[82]

Die Lage der Bande verändert sich durch verschiedene Substituenten. Grundsätzlich lässt sich sagen, dass eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen durch eine Stärkung der CN-Bindung und eine Verschiebung zu tieferen Wellenzahlen durch eine Schwächung der CN-Bindung hervorgerufen wird. Ist zum Beispiel zusätzlich eine Nitrogruppe am Aromaten substituiert, verschiebt sich die CN-Bande zu höheren Wellenzahlen, da die elektronenziehende Gruppe die Elektronendichte in den antibindenden Orbitalen der CN-Bindung verringert. Der gegenläufige Trend lässt sich erkennen, wenn eine elektronenschiebende Gruppe, wie z. B. NH_2 als zusätzlicher Substituent vorhanden ist.^[83]

Werden nun die *p*-Cyanophenylsilane mit Benzonitril verglichen, dann lässt sich feststellen, dass sich die Lage der CN-Bande kaum verändert. Für Benzonitril zeigt sich die CN-Bande bei 2230 cm^{-1} und für die Liganden **1-9** (Tab. 2) liegt sie zwischen 2224 cm^{-1} und 2229 cm^{-1} . Die Substitution des Benzonitrils mit einer $\text{R}_n\text{-Si}$ -Gruppe führt lediglich zu einer minimalen Schwächung der CN-Bindung.

Tabelle 2. Wellenzahlen der CN-Bande der Liganden **1-9**.

Verbindung	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ν in cm^{-1}	2227	2224	2229	2229	2228	2229	2227	2228	2229

Bei den *o*-Cyanophenylliganden weichen die Wellenzahlen schon etwas stärker ab (Tab. 3). Die zu tieferen Wellenzahlen verschobenen Banden lassen sich durch eine leichte Schwächung der CN-Bindung durch die Silanol- bzw. Siloxangruppe erklären. Die zu höheren Wellenzahlen verschobenen Banden resultieren aus einer Stärkung der CN-Bindung durch intermolekulare Wechselwirkungen mit den OH-Gruppen benachbarter Moleküle.

Tabelle 3. Wellenzahlen der CN-Bande der Liganden **10-13**.

Verbindung	10	11	12	13
ν in cm^{-1}	2223	2224, 2235	2235	2223

Koordiniert die Nitrilgruppe nun an ein Metallzentrum, stärkt das die CN-Bindung durch die Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff, wenn keine zusätzliche Rückbindung stattfindet. Das freie Elektronenpaar besitzt zum Teil antibindenden Charakter und so bewirkt die Koordination eine Stärkung der CN-Bindung und damit eine Verschiebung der CN-Streckschwingung im IR-Spektrum zu höheren Wellenzahlen.^[84] Ob ein Ligand also an ein Metallzentrum koordiniert und somit ein Koordinationspolymer ausbildet oder ob die Ausgangsstoffe lediglich in einem Gemisch nebeneinander vorliegen, lässt sich durch die IR-Spektroskopie schnell ermitteln, auch ohne das Vorliegen geeigneter Kristalle.

Tabelle 4. Wellenzahlen der CN-Bande der Koordinationspolymere **16-28**.

Verbindung	16	17	18	19	20	21	22
ν in cm^{-1}	2236	2254	2250	2249	2231, 2248	2250	2246
Verbindung	23	24	25	26	27	28	
ν in cm^{-1}	2254	2236, 2253	2235, 2254	2252	2229, 2250	2244, 2252	

Die Verschiebung der Wellenzahlen (Tab. 4) lässt dabei ähnliche Trends erkennen, die auch schon bei den Bindungslängen diskutiert wurden. Bei Koordinationspolymeren, in denen eine Phenylnitrilgruppe am Liganden nicht koordiniert, lässt sich oft auch im IR eine CN-Bande erkennen, die gar nicht oder nur wenig verschoben ist im Vergleich zum freien Liganden. In Koordinationspolymer **24** koordinieren zwei Phenylnitrilgruppen des Liganden an je ein Silberzentrum und die anderen beiden an je zwei Silberzentren, was im IR-Spektrum durch zwei CN-Banden bestätigt wird. Außerdem lässt sich auch erkennen, dass die CN-Bande zu höheren Wellenzahlen verschoben ist, wenn sie dichter an das Metallzentrum koordiniert. Koordinationspolymere mit sehr kurzen Metall-Stickstoff-Abständen, wie z. B. in **23** oder **28**, zeigen auch eine stärkere Verschiebung der CN-Bande zu höheren Wellenzahlen.

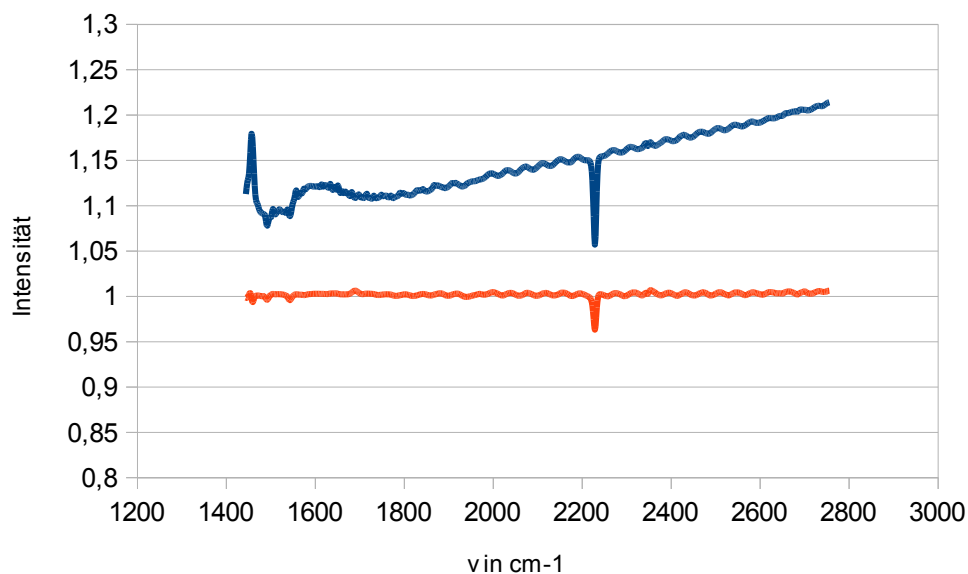


Abbildung 92. IR-Spektren einer THF-Lösung von Ligand **8** = blau und Koordinationspolymer **28** = rot.

Um festzustellen, ob das Koordinationspolymer nur im Festkörper vorliegt oder ob sich Wechselwirkungen zwischen Ligand und Metall auch in Lösung nachweisen lassen, wurde ein IR-Spektrum aus einer THF-Lösung aufgenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 92 dargestellt. Zunächst wurde der Ligand **8** vermessen (blaues Spektrum) und anschließend Koordinationspolymer **28** (rotes Spektrum). Die signifikante Verschiebung, die im Festkörper zu erkennen ist, zeigt sich in Lösung nicht mehr. Die CN-Bande des gelösten Liganden und die des gelösten Koordinationspolymers liegen bei genau gleicher Wellenzahl. Man kann also davon ausgehen, dass in Lösung kein Koordinationspolymer vorliegt, sondern Salz und Ligand frei vorliegen. Erst beim Kristallisieren erfolgt die räumliche Anordnung von Salz und Ligand.

3.9 Thermogravimetrische Untersuchungen der Verbindungen **24**, **26**, **27** und **28**

Um Aussagen über die Stabilität der Koordinationspolymere zu gewinnen, wurden beispielhaft die Silber-Koordinationspolymere mit dem vierzähligen Liganden **8** thermogravimetrisch untersucht. Dazu wurde eine Probe der Substanz von 25 auf 800°C mit einer Heizrate von 5°C/min erhitzt und der Masseverlust ermittelt. So ist es möglich, das Koordinationspolymer in einzelne Komponenten zu zersetzen und vor allem besonders gut die genaue Menge an Lösungsmittel zu ermitteln, welche noch im Koordinationspolymer enthalten ist.

Die Verbindung **24**, bestehend aus Silbertrifluoracetat und Ligand **8**, kristallisiert mit vier Molekülen Benzol aus. Werden die Kristalle dann unter vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$ bar) bei Raumtemperatur getrocknet, verbleiben noch zwei Moleküle Benzol im Netzwerk. Belegen lässt sich das einmal durch die Elementaranalyse und durch das Signalverhältnis im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Das Signal der sechs Aromatenprotonen des Benzols liegt dabei im Verhältnis 6:8 zu den Aromatenprotonen des Liganden vor, was einem Verhältnis von zwei Benzolmolekülen zu einem Liganden entspricht.

Wird das Koordinationspolymer **24** nun thermogravimetrisch untersucht, lässt sich bei einer Temperatur von 107°C ein Masseverlust von etwa 9.3 % erkennen. Das entspricht etwa dem Masseverlust dieser zwei verbleibenden Benzolmoleküle (10.6 %). Die Zersetzung des Koordinationspolymers setzt bei 220°C ein und erfolgt dann über vier weitere Stufen. Etwa 36 % der Ausgangsmasse beträgt die Masse des Zersetzungsproduktes.

Bei Koordinationspolymer **26**, synthetisiert aus Ligand **8** mit AgBF_4 , zeigt sich der erste Masseverlust bei 133°C . Die 10.4 % Masseverlust lassen sich wieder gut mit dem Verlust der zwei Lösungsmittelmoleküle THF (9.1 %) erklären. Auch bei diesem Koordinationspolymer bestätigen Elementaranalyse und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie das Vorhandensein zweier THF-Moleküle in den getrockneten Kristallen. Ab 190°C zersetzt sich das Koordinationspolymer dann über weitere fünf Stufen. Das verbliebene Zersetzungsprodukt hat einen Massenanteil von 20.9 %.

Koordinationspolymer **27** besteht analog zu Koordinationspolymer **26** aus Ligand **8** und AgBF_4 , wurde allerdings aus Aceton kristallisiert und nicht aus THF. Der erste Masseverlust zeigt sich bei 103°C . Der Anteil von 7.2 % entspricht dabei wieder den 0.75 Molekülen an einkristallisiertem Aceton (6.4 %). Auf Grund der hohen Flüchtigkeit des Lösungsmittels kann diesmal im NMR-Experiment und auch bei der Elementaranalyse das Lösungsmittel nicht nachgewiesen werden. Das Polymer beginnt sich dann bei 256°C über drei Stufen zu zersetzen. Die Masse des verbleibenden Zersetzungsprodukts beträgt 34.2 %.

Bei Koordinationspolymer **28** zeigt sich erstaunlicherweise kein Masseverlust zwischen 100°C und 140°C , wie es bei den vorher untersuchten Koordinationspolymeren der Fall war und der den entweichenden Lösungsmittelmolekülen zugeordnet werden kann. Obwohl die Verbindung mit vier Molekülen THF auskristallisiert, wobei ein Molekül sogar am Silber koordiniert, lässt sich bei der thermogravimetrischen Untersuchung kein entweichendes THF-Molekül finden. Auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist der Anteil an THF sehr gering und mittels Elementaranalyse lassen sich die THF-Moleküle gar nicht nachweisen. Es lässt sich vermuten, dass auf Grund des sehr niederdimensionalen Netzes mit großen Abständen zwischen den

eindimensionalen Ketten die THF-Moleküle schon bei Raumtemperatur und nur kurzer Zeit im Hochvakuum aus dem Netzwerk entfernt werden. Die Zersetzung des Koordinationspolymers setzt dann bei einer Temperatur von 278°C ein und erfolgt über drei Stufen. Etwa 26.6 % bleiben als Zersetzungsprodukt zurück.

Zusammenfassend lässt sich also erkennen, dass die Koordinationspolymere zunächst bei Temperaturen zwischen 100°C und 140°C ihren einkristallisierten Lösungsmittelanteil verlieren. Die eigentliche Zersetzung des Koordinationspolymers beginnt dann je nach Verbindung zwischen 190°C und 278°C und zurück bleibt in der Regel wahrscheinlich entweder Silber oder Silberoxid, was dem prozentualen Masseanteil des verbleibenden Rückstandes entspräche.

3.10 Oberflächenmessung der Verbindung 24

Es gibt eine ganze Reihe an Untersuchungen, die sich mit Oberflächenbestimmungen unterschiedlicher poröser Materialien und ihren Anwendungen in der Gasaufnahme oder -speicherung befassen.^[85] Einige Beispiele sind in Tabelle 5 aufgelistet. Es zeigt sich dabei deutlich, dass besonders Aktivkohle durch ihre hohe Porosität eine große spezifische Oberfläche hat. In metallorganischen Netzwerken lassen sich oft noch wesentlich höhere spezifische Oberflächen messen, wie das Beispiel des IRMOF-1 aus der Einleitung zeigt (3362 m²/g).

Tabelle 5. Ausgewählte Materialien und deren spezifische Oberflächen.

Adsorbens	Spezifische Oberfläche in m ² /g
Synthetischer Graphit	7
Aktivkohle (Bsp. AC Norit 990721) Al ₂ O ₃	233
Zeolith L	344
Aktivkohle (Bsp. AC Norit 990721)	988
IRMOF-1	3362

Auch einige der Koordinationspolymere in dieser Arbeit zeigen im Netzwerk Hohlräume, die entweder durch Lösungsmittel oder Anionen besetzt sind. Da die Anionen bei den vorgestellten Koordinationspolymeren die Topologie stark beeinflussen, ist eine Änderung der Topologie durch die Änderung des Anions, wie auch schon oft in der Literatur

beschrieben,^[32] sehr wahrscheinlich. Die Entfernung des Lösungsmittels erschien daher vielversprechender. Koordinationspolymer **24** kristallisiert mit vier Molekülen Benzol pro Formeleinheit und sollte nach Entfernung dieser über freie Hohlräume verfügen. Zwei Moleküle Benzol lassen sich leicht im Vakuum bei Raumtemperatur entfernen. Wie die TG-Messungen gezeigt haben, können die beiden verbleibenden Benzolmoleküle bei etwa 100°C entfernt werden. Allerdings veränderte sich durch die Wärme die mikrokristalline Probe optisch, sodass eine andere Methode zur Entfernung des Benzols gewählt wurde.

Das Koordinationspolymer wurde eine Stunde in Dichlormethan bei Raumtemperatur gerührt. In diesem Lösungsmittel ist das Koordinationspolymer unlöslich, sodass lediglich das Lösungsmittel aus den Poren gespült wird. Nach Filtration und Trocknung im Hochvakuum zeigt sich im ¹H-NMR-Spektrum, dass der Gehalt an Benzol im Koordinationspolymer wesentlich geringer geworden ist. Pro Ligand lassen sich so nicht mehr zwei Benzolmoleküle, sondern nur noch 0,05 Moleküle finden. Dass die Entfernung des Lösungsmittels allerdings auch zu strukturellen Veränderungen führt, zeigt das IR-Spektrum. Die CN-Banden sind beide zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben und liegen nun bei 2247 cm⁻¹ und 2230 cm⁻¹ (bei **24** mit Benzol 2253 cm⁻¹ und 2236 cm⁻¹). Dennoch wurde eine Oberflächenmessung mittels N₂-Sorption durchgeführt.

Zunächst wurde die Probe dazu „aktiviert“, das heißt vier Stunden bei 80°C bei 1 · 10⁻³ bar ausgeheizt, um alle Gase und Lösungsmittelreste vollständig zu entfernen. Dann wurde die Probe auf 77 K gekühlt und eine definierte Menge an N₂ als Adsorptiv zugefügt. Nach jeder Zugabe des Gases wurde der Druck gemessen. Durch Adsorption des Gases in der Probe reduziert sich der Druck. So lässt sich eine Aussage über das aufgenommene Gasvolumen machen. In Abbildung 93 ist eine Adsorptionsisotherme anhand der Beziehung zwischen adsorbiertem Gasvolumen und relativem Druck grafisch dargestellt.

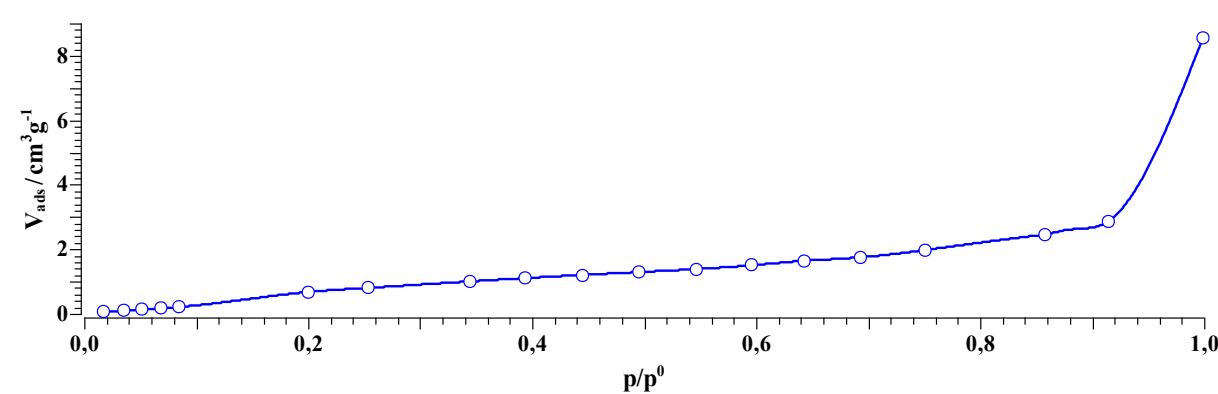


Abbildung 93. Darstellung der Adsorptionsisotherme der Verbindung **24**.

Die spezifische Oberfläche, welche sich auf Grund der Messung (BET, 3-Parameter-Fit) berechnen lässt, beträgt $5.5 \text{ m}^2/\text{g}$. Wie schon die Veränderung im IR-Spektrum vermuten ließ, verändert sich die Struktur im Koordinationspolymer nach Entfernung des Lösungsmittels, sodass keine Porosität festgestellt werden kann. Der geringe Wert von $5.5 \text{ m}^2/\text{g}$ wird bei vielen nicht porösen Proben allein durch ihre Mikrokristallinität erzielt.

3.11 Koordinationspolymere mit Cu(II)

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass sich *p*-Cyanophenylsilane sehr gut für die Konstruktion von Silber-Koordinationspolymeren eignen. Als nächstes sollten die koordinativen Eigenschaften der Liganden in Bezug auf das härtere Cu(II)-Zentrum untersucht werden. In den Verbindungen **14** und **15** ist klar zu erkennen, dass der Phenylnitrylligand immer die weicheren Metallzentren bevorzugt und nicht am Cu(II) koordiniert. Allerdings zeigen Lösungsmittelkomplexe, in denen Acetonitril^[86] oder Benzonitril^[87] an das Cu(II) koordinieren, dass eine Koordination der CN-Gruppe grundsätzlich möglich ist. Da die Koordination durch die CN-Gruppe allerdings am Kupfer(II)-Zentrum nicht bevorzugt ist, muss mehr als bei den Silbersalzen auf Vermeidung von Konkurrenzliganden wie Lösungsmittelmoleküle oder koordinierende Anionen geachtet werden.

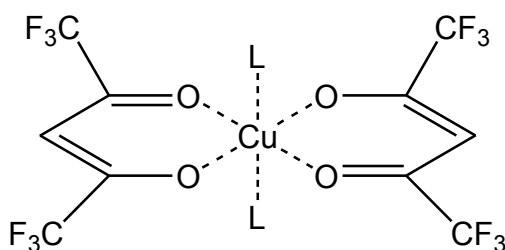
Erste Untersuchungen wurden daher mit $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ durchgeführt. Die Koordination durch das Anion sollte durch die fehlenden Donoratome sehr gering sein. Der Nachteil dieses Kupfersalzes ist allerdings seine geringe Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln. Es war daher nicht möglich, sowohl Ligand als auch Metallsalz gemeinsam in einem Lösungsmittel zu lösen. Auch das Überschichten zweier verschiedener Lösungsmittel brachte keinen Erfolg. So wurde zum Beispiel eine Methanolösung des Kupfersalzes auf eine Dichlormethanolösung des Liganden geschichtet. Durch das langsame ineinander Diffundieren der einzelnen Schichten sollten beide Komponenten an der Grenzschicht der Lösungsmittelphasen eine Reaktion eingehen. Der sich bildende weiße Feststoff konnte durch IR-Messungen als reines $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ identifiziert werden, was auf eine zu geringe Löslichkeit des Salzes in Dichlormethan schließen lässt. Wird die Reaktion dann alternativ in einem sehr stark koordinierenden Lösungsmittel wie DMSO gemacht, bildet sich lediglich der Lösungsmittelkomplex des Kupfersalzes und der Ligand verbleibt unkoordinierend in dem Reaktionsgemisch. Diese Versuche haben gezeigt, dass ein Kupfersalz gefunden werden

muss, dass bereits in nicht koordinierenden Lösungsmitteln löslich ist. Vielversprechend war dafür die Synthese von Kupfersalzen mit großen, schwachkoordinierenden Anionen. Kühn *et al.* haben z.B. Cu(II)-Nitril-Komplexe mit den sehr schwach koordinierenden Anionen $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^{-[87]}$ und $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^{-[75]}$ synthetisiert. Die Synthese erfolgte dabei allerdings *in situ*, ohne vorherige Isolation der lösungsmittelfreien Cu(II)-Salze. Im ersten Fall erfolgte die Umsetzung des Silbersalzes mit CuCl_2 direkt in Acetonitril und im zweiten Fall wurde $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit Kupferacetat in Dichlormethan umgesetzt und anschließend Benzonitril dazugegeben. Gerade die zweite Synthesemethode erschien sehr gut auf die Silanliganden übertragbar und so wurde auch zunächst das Kupfersalz *in situ* in Dichlormethan synthetisiert und anschließend der Ligand, in Dichlormethan gelöst, dazu getropft. Sofort bildete sich ein hellgrüner Niederschlag, was auf die Bildung eines Koordinationspolymers schließen ließ. IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen eine signifikante Verschiebung der CN-Bande hin zu höheren Wellenzahlen. Das Problem beim Kristallisieren des Koordinationspolymers ist allerdings seine schlechte Löslichkeit. Auch in Benzol zeigte sich keine Löslichkeit. Die Untersuchungen zu den Silberkoordinationspolymeren hatten bereits gezeigt, dass die Koordinationspolymere schwerer löslich werden, wenn das Anion schwächer koordiniert. Selbst der Einsatz des zweizähligen Liganden **2** erzeugte keine Verbesserung der Löslichkeit. Auch hier wurde die Methode des Überschichtens angewendet. Über eine Dichlormethanlösung des *in situ* erzeugten Kupfersalzes wurde eine Benzollösung des Liganden geschichtet. Der sich über Tage langsam bildende Feststoff zeigte leider keine Kristallinität, sodass keine Röntgenstrukturanalyse zur Ermittlung der Struktur möglich war.

In der Literatur lassen sich auch nur sehr wenige Cu(II)-Nitril-Koordinationspolymere finden, verglichen mit den zahlreichen Nitril-Koordinationspolymeren mit Silber(I) oder Kupfer(I)-Zentren. CN-verbrückte Cu(II)-Zentren lassen sich oft nur in Koordinationspolymeren beobachten, in denen der CN-Ligand selbst anionisch ist, z.B. Dicyanamid^[88] oder Tricyanmethanid,^[89] sodass Konkurrenz durch zusätzliche Anionen ausgeschlossen werden kann. Ganz interessante Untersuchungen haben Ruschewitz *et al.*^[90] mit dem Liganden *p*-Aminobenzonitril gemacht. Wird dieser in wässriger Ethanollösung zusammen mit Kupfernitrat umgesetzt, zeigt sich eine zweifache Koordination durch zwei Wassermoleküle und vierfache Koordination durch den Liganden, wobei zweimal die Amino-Gruppe koordiniert und zweimal die Nitrilgruppe. Auffällig ist, dass die Cu–N-Abstände zu der Amino-Gruppe (2.039(4) - 2.084(4) Å) wesentlich kürzer sind, als zu der Nitrilgruppe

(2.468(3) - 2.487(6) Å). Die Koordination der Nitrilgruppe zeigt sich also auch in diesem Koordinationspolymer nicht besonders stark.

Auf Grund vorliegender Ergebnisse in der Literatur schien dann das Hexafluoracetylacetonat (hfacac) als Kupfersalz geeignet zu sein. Mit diesem Anion wurden zwei Kupfer(II)-Koordinationspolymere publiziert, einmal mit Tetracyanoethylen^[91] als Liganden und einmal mit PdCl₂-verknüpften Cyanoisocyanophenyl-Einheiten.^[92] Das Anion bietet den anderen gegenüber zwei entscheidende Vorteile. Zum einen ist es sehr leicht in vielen organischen Lösungsmitteln löslich und zum anderen koordinieren durch die starken Wechselwirkungen des Anions in der Regel nur zwei Liganden, sodass das entstehende Koordinationspolymer löslich in Benzol oder Dichlormethan sein sollte. Damit können die bisher verwendeten Kristallisationsmethoden auch für die Cu(II)-Koordinationspolymere angewendet werden. Das Hexafluoracetylacetonat bildet mit dem Cu(II)-Zentrum eine quadratisch planare Koordinationsumgebung. Damit verbleiben zwei freie axiale Koordinationsstellen für die Phenylnitrilliganden (Schema 6).



Schema 7. Darstellung der Koordinationsmöglichkeiten in Cu(hfacac)₂.

Die CF₃-Gruppen schwächen die O–Cu-Bindung durch ihren elektronenziehenden Effekt und sollten damit zusätzlich die Koordination des CN-Liganden erleichtern.

3.11.1 [Cu{Me₂Si(C₆H₄CN)₂}](hfacac)₂ (**30**)

Zunächst sollte das Kupfer(II)-Salz mit dem zweizähligen Liganden **2** umgesetzt werden. Da sowohl Ligand als auch das Kupfersalz in Dichlormethan löslich sind, wurde eine Lösung des Liganden zu einer Salzlösung getropft. Die grüne Lösung des Salzes änderte auch nach Zugabe des Liganden ihre Farbe nicht. Nachdem die Reaktionslösung auf etwa einen halben Milliliter konzentriert und die gleiche Menge *n*-Hexan zugegeben wurde, kristallisierte ein grüner Feststoff, der als Koordinationspolymer **30** identifiziert wurde. Nach vollständiger Lösung in der Wärme, bildeten sich bei langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse.

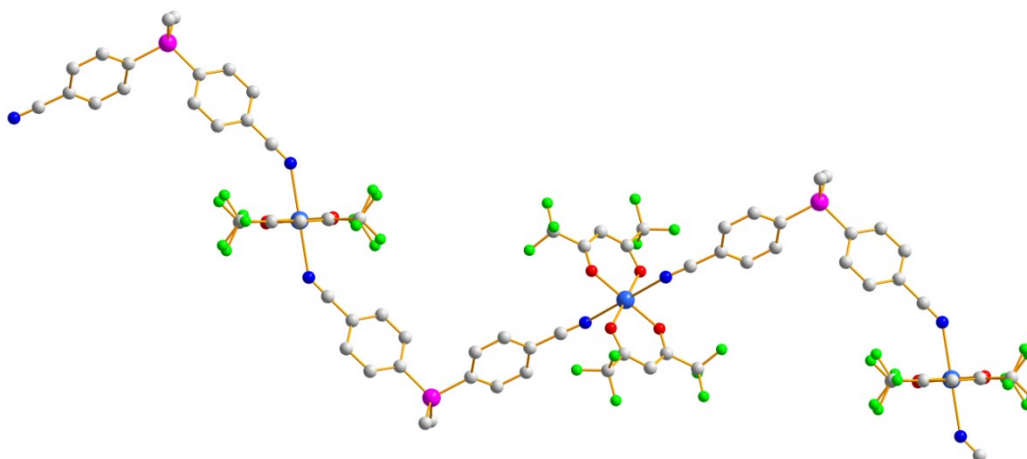


Abbildung 94. Darstellung der eindimensionalen Kette in **30**; Farbcode: C grau, N dunkelblau, Si pink, F grün, Cu blau, O rot.

Verbindung **30** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Im Festkörper koordinieren erwartungsgemäß die Phenylnitrilgruppen an den beiden freien Koordinationsstellen des Cu(II)-Salzes. Damit erfolgt eine eindimensionale Verknüpfung der Cu-Zentren durch den Liganden. Die eindimensionale Kette ist wellenförmig, da bei den Liganden die Methylgruppen alternierend nach oben oder nach unten zeigen (Abb. 94).

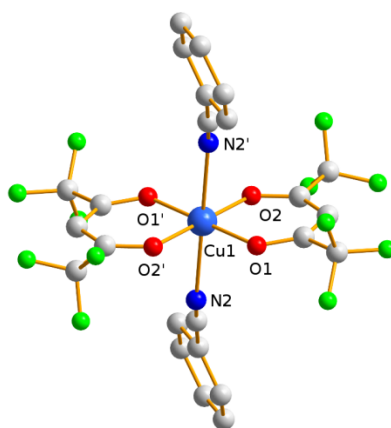


Abbildung 95. Darstellung der Koordinationsumgebung des Kupferzentrums von **30**.

Dadurch ergeben sich zwei Kupferzentren mit einer nahezu identischen Koordinationsumgebung. Beide Kupferzentren sind verzerrt oktaedrisch von vier Sauerstoffatomen des Anions und zwei Stickstoffatomen des Liganden umgeben (Abb 95). Für Cu1 liegen die O–Cu–O- und O–Cu–N-Winkel zwischen $83.99(7)$ und $96.97(7)^\circ$. Der N2–Cu1–N2'-Winkel zwischen den beiden Liganden beträgt genau 180° . Für Cu2 liegen die O–Cu–O- und O–Cu–N-Winkel zwischen $85.98(7)$ und $94.02(7)^\circ$. Auch hier liegt der N1–Cu2–N1''-Winkel zwischen den beiden Stickstoffatomen der Liganden bei 180° . Die Abstände zwischen dem Kupferzentrum und den Sauerstoffatomen der Anionen liegen zwischen $1.940(2)$ und

1.949(2) Å für das Cu1-Zentrum und zwischen 1.945(1) und 1.947(2) Å für das Cu2-Zentrum. Die Abstände liegen damit im gleichen Bereich wie in Komplex **14** oder auch in ähnlichen Koordinationspolymeren, wie z. B. dem Koordinationspolymer aus Cu(hfacac)₂ und dem Tetracyanoethylen (1.940(2) - 1.950(2) Å).^[91] Die Kupfer-Stickstoff-Abstände im Koordinationspolymer **30** liegen bei 2.430(2) Å für Cu1 und 2.432(2) Å für Cu2. Damit liegen sie deutlich über den Abständen, die im Benzonitrilkomplex vom Cu[B(C₆F₅)₄]₂^[75] gefunden werden können (1.976(2) - 2.122(2) Å). Es zeigt sich also sowohl an den kurzen Sauerstoff-Kupfer-Abständen als auch an den recht langen Stickstoff-Kupfer-Abständen eine recht starke Koordination des Anions und eine schwache des Liganden. Im Koordinationspolymer mit Tetracyanoethylen-Liganden sind diese Abstände sogar noch größer und liegen bei 2.563(3) Å.^[91]

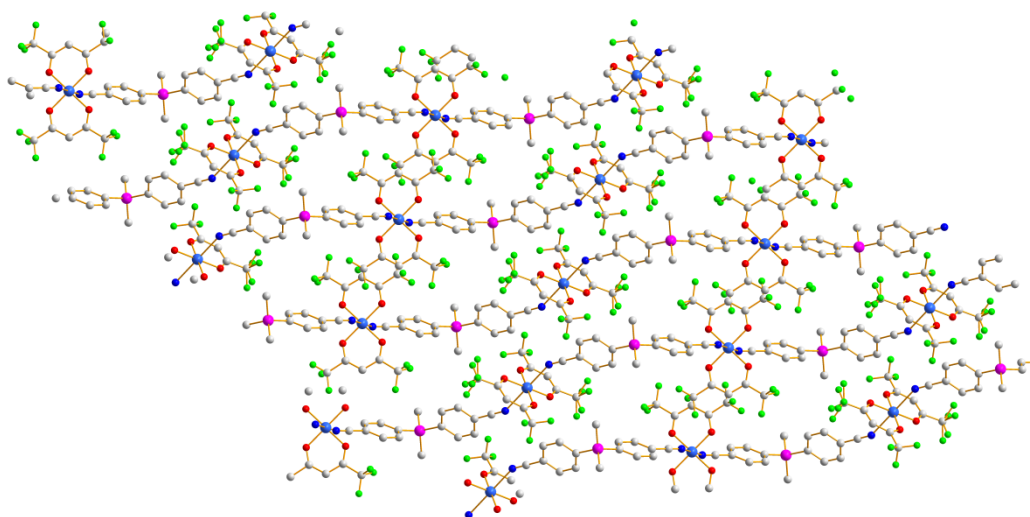


Abbildung 96. Darstellung der Ketten im Netzwerk von **30**; Farbcode: C grau, N dunkelblau, Si pink, F grün, Cu blau, O rot.

Die einzelnen Ketten sind im Netzwerk parallel zueinander ausgerichtet. Hohlräume lassen sich im Netzwerk nicht erkennen (Abb. 96), sodass auch kein Lösungsmittel mit einkristallisiert.

3.11.2 [Cu₂{Ph₂Si(C₆H₄CN)}O](hfacac)₄ (**31**)

Neben dem Liganden **2** sollte auch der zweizählige Ligand **4** mit Cu(hfacac)₂ umgesetzt werden. Das Siloxan ist deshalb besonders interessant, da es durch die Si–O–Si-Einheit wesentlich größer ist als die Silanliganden. Bei Umsetzungen von Ligand **4** mit Silbersalzen kristallisierte das Koordinationspolymer leider nicht, sodass keine Aussagen über die koordinativen Eigenschaften dieses Siloxanliganden gemacht werden konnten. Im Fall der Umsetzung mit Cu(hfacac)₂ kristallisiert eine Verbindung, in der Salz und Ligand im Verhältnis 2:1 vorliegen. Es entsteht allerdings kein Koordinationspolymer, sondern der

Komplex **31**. Da die Kristalle von **31** stark verzwilligt waren, ist eine vollständige Lösung nicht möglich, weshalb auf die Diskussion von Bindungslängen und Winkel verzichtet wird.

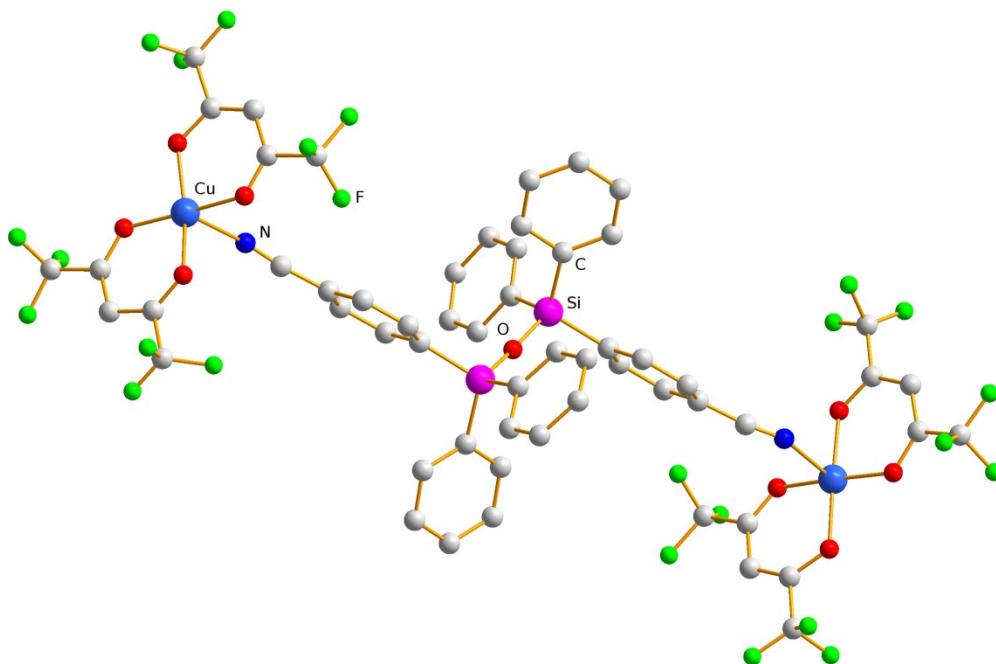


Abbildung 97. Darstellung des Komplexes **31**.

An jedem Stickstoffatom des Liganden koordiniert ein Kupferatom. Allerdings koordiniert dann kein zweiter Ligand am Kupfer, sodass nicht wie in **30** eine kettenförmige Verknüpfung zu einem Koordinationspolymer erhalten werden kann, sondern ein Komplex wie in Abbildung 97 dargestellt.

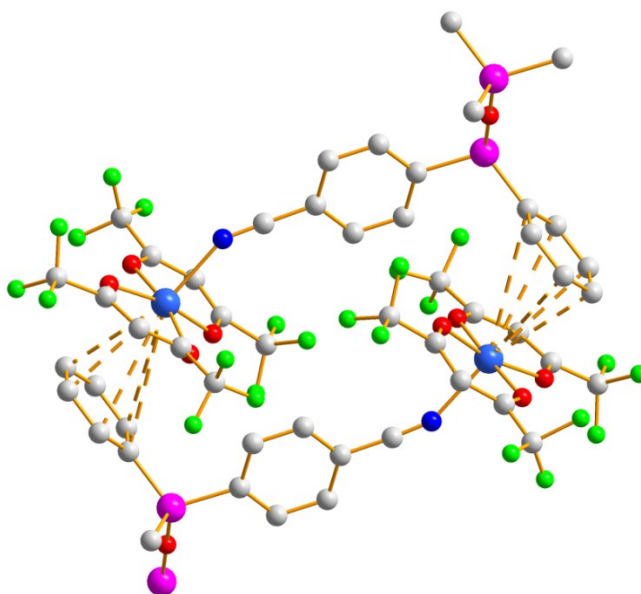


Abbildung 98. Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in **31**;
Farbcode: C grau, N dunkelblau, Si pink, Cu blau, O rot, F grün.

Die sterisch anspruchsvollen Liganden erschweren möglicherweise die Koordination durch eine zweite Phenylnitrilgruppe. An die freie Koordinationsstelle des Kupfers ist ein Phenylring eines zweiten Liganden schwach η^6 -koordiniert (Abb. 98), sodass Wechselwirkungen zwischen den Komplexen erkennbar sind. Die einzelnen Moleküle sind dabei so dicht gepackt, dass kein Lösungsmittel mit einkristallisiert.

3.11.3 $[Cu\{PhSi(C_6H_4CN)_3\}](hfacac)_2$ (**32**)

Analog zu **30** sollte nun das $Cu(hfacac)_2$ mit einem dreizähligen Liganden umgesetzt werden. Dazu wurde der Ligand **6** mit dem Kupfersalz in Dichlormethan zur Reaktion gebracht. Die Kristallisation war in diesem Fall aber deutlich schwieriger. Selbst bei ganz langsamem Abkühlen einer heiß gesättigten Lösung konnte kein kristallines Material erhalten werden. Deshalb wurde das Lösungsmittel gewechselt und erneut aus Benzol kristallisiert. Auch zur Benzollösung wurde etwas *n*-Hexan hinzugefügt und aus einer heiß gesättigten Lösung kristallisiert. Zwar entstanden auf diese Weise Kristalle, die als Koordinationspolymer **32** identifiziert wurden, allerdings nicht in ausreichend guter Qualität, sodass Winkel und Bindungslängen nicht diskutiert werden können.

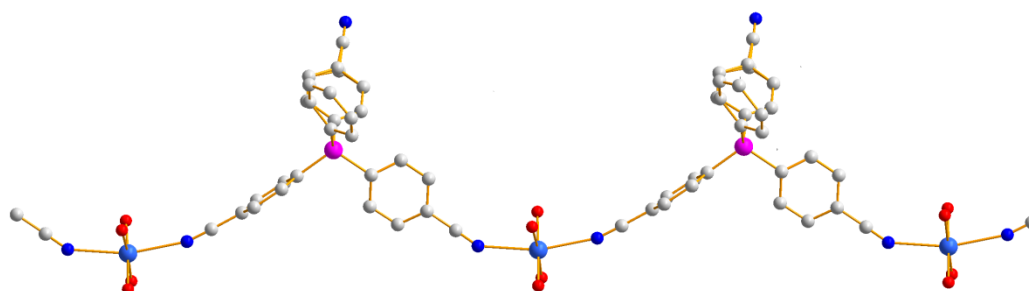


Abbildung 99. Darstellung der eindimensionalen Kette in **32**; Farbcode: C grau, N dunkelblau, Si pink, Cu blau, O rot; Anionen nur durch die koordinierenden Sauerstoffatome angedeutet.

Im Kristall von **32** entstehen eindimensionale Ketten. Anders als in Verbindung **30** ist die Ausrichtung der Liganden aber nicht alternierend, sondern alle Phenylgruppen sind zu einer Seite gerichtet (Abb. 99).

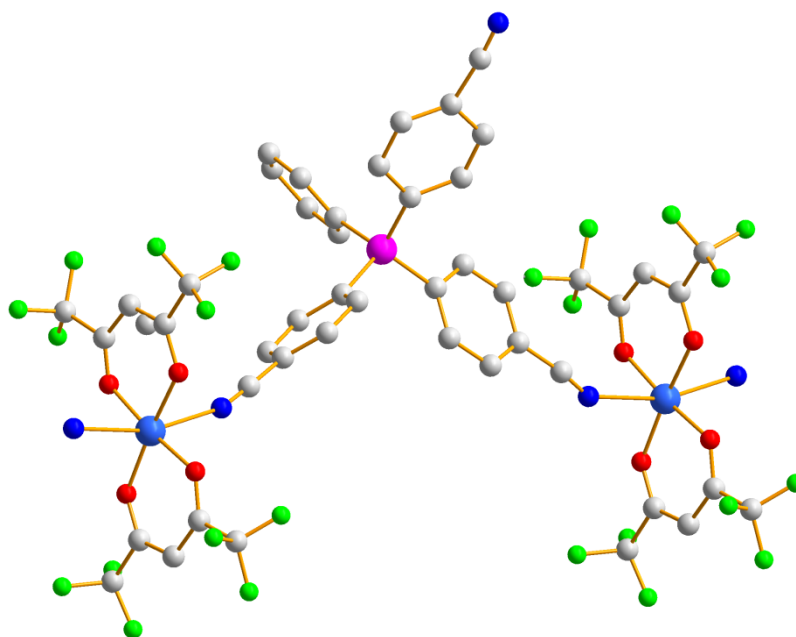


Abbildung 100. Darstellung der Koordinationsumgebung des Kupferzentrums in **32**. Farbcode: C grau, O rot, N dunkelblau, Si pink, Cu blau, F grün.

Das Kupferzentrum ist wieder von vier Sauerstoffatomen der beiden Anionen und von zwei Stickstoffatomen der Liganden koordiniert (Abb. 100). Da die dritte Phenylnitrilgruppe am Liganden nicht koordiniert, ergibt sich nur eine eindimensionale Verknüpfung.

Die eindimensionale Kette kristallisiert allerdings anders als **30** nicht lösungsmittelfrei, sondern mit einem Molekül Benzol aus.

3.11.4 $[Cu_3\{Si(C_6H_4CN)_4\}_2](hfacac)_6$ (**33**)

Als nächstes sollte nun der vierzählige Ligand **8** mit dem Kupfersalz umgesetzt werden. Analog zur Synthese von **30** wurde die Umsetzung in Dichlormethan durchgeführt. Nach Zugabe von *n*-Hexan können auch hier aus einer heiß gesättigten Lösung geeignete Kristalle erhalten werden, die als Koordinationspolymer **33** identifiziert wurden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2 mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das sich bildende Netzwerk besteht aus zweidimensionalen Schichten mit Wabenstruktur (Abb. 101).

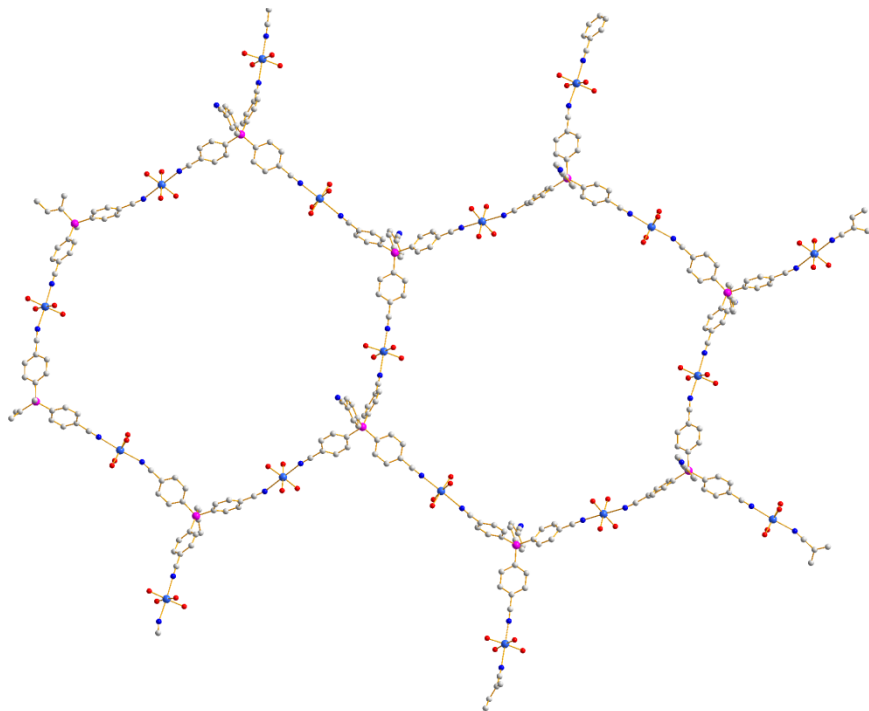


Abbildung 101. Darstellung der Ring-Einheiten in **33**; Anionen nur durch die koordinierenden Sauerstoffatome angedeutet; Farbcode: C grau, N dunkelblau, Si pink, Cu blau, O rot.

Anders als bei den Ringen in den Silberkoordinationspolymeren werden die Ecken ausschließlich durch Siliciumatome gebildet. Bei Silberkoordinationspolymeren bildeten sowohl die Silicium- als auch die Silberzentren die trigonalen Verknüpfungspunkte in der Ebene. Da das Kupfer nur durch zwei Liganden koordiniert werden kann, bildet es keine Ecke des Sechsecks, sondern ist eine Verknüpfung in den Geraden des Sechsecks. Der Ligand verknüpft nur drei Kupferzentren, da eine Phenylnitrilgruppe pro Ligand nicht koordiniert. In der Verbindung gibt es drei verschieden koordinierte Kupferzentren und zwei unterschiedlich koordinierende Liganden. Da diese Unterschiede sich allerdings nur in den Winkeln und Längen zeigen und nicht in der Struktur, sollen hier nur der Ligand mit Si1-Zentrum und die daran koordinierenden Cu1- und Cu2-Zentren dargestellt werden (Abb.102).

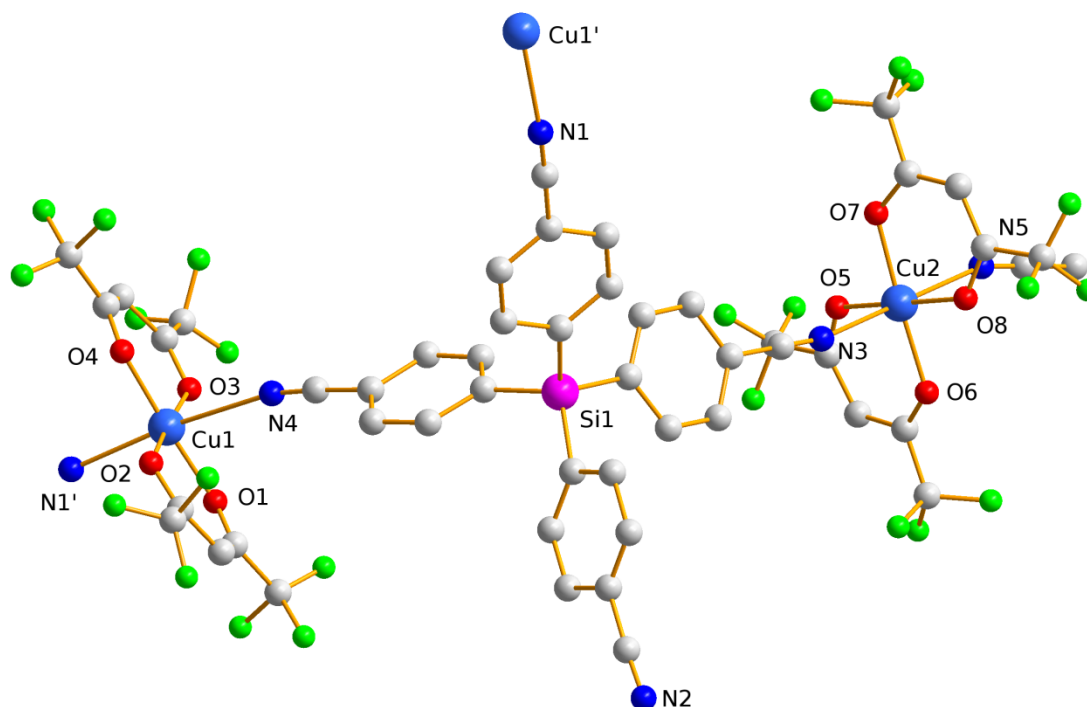


Abbildung 102. Darstellung der Koordinationsumgebungen in **33**; nur für Cu1 und Cu2 abgebildet.

Die Kupferzentren sind alle oktaedrisch umgeben. Es koordinieren die vier Sauerstoffatome der beiden Anionen und je ein Stickstoffatom zweier Liganden. Die O–Cu–O- und O–Cu–N-Winkel liegen für das Cu1-Zentrum zwischen $87.7(2)$ und $95.9(2)^\circ$. Die Liganden koordinieren in diesem Fall ganz leicht gewinkelt. Der N1'–Cu1–N4-Winkel beträgt $171.87(2)^\circ$. Für Cu2 liegen die O–Cu–O- und O–Cu–N-Winkel zwischen $87.2(2)$ und $92.2(2)^\circ$. Der N3–Cu–N5-Winkel zwischen den beiden Liganden liegt bei $179.4(2)^\circ$ und zeigt damit wieder eine nahezu lineare Koordination der Stickstoffatome am Kupferzentrum. Die O–Cu–O- und O–Cu–N-Winkel um das Cu3-Zentrum liegen zwischen $84.3(2)$ und $98.5(2)^\circ$. Die Koordination der Liganden erfolgt wieder etwas gewinkelt, sodass der N6–Cu3–N8'-Winkel $175.6(2)^\circ$ beträgt. Die Abstände zwischen Cu1 und den Sauerstoffatomen liegen zwischen $1.909(4)$ und $1.955(4)$ Å. Der Stickstoff-Kupfer-Abstand liegt für Cu1–N1' bei $2.390(6)$ Å. Der Abstand zu N4 ist wesentlich länger und liegt bei $2.6753(5)$ Å. Die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen und dem Cu2-Zentrum liegen zwischen $1.933(4)$ und $1.964(4)$ Å. Die Abstände zu den Stickstoffatomen liegen zwischen $2.382(5)$ und $2.462(6)$ Å. Am Cu3-Zentrum lassen sich Kupfer-Sauerstoff-Abstände zwischen $1.932(4)$ und $1.966(4)$ Å finden und die Stickstoff-Kupfer-Abstände betragen $2.347(6)$ bzw. $2.401(5)$ Å. Wird der eine recht lange Bindungsabstand zwischen Cu1 und N4 ausgeklammert, dann lässt sich tendenziell eine stärkere Koordination des Liganden an das Kupferzentrum feststellen, verglichen mit Verbindung **30**.

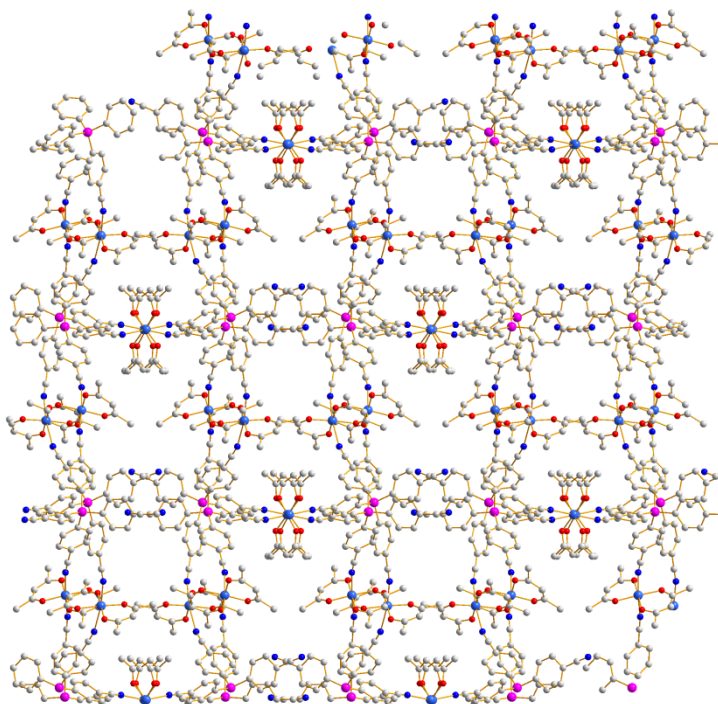


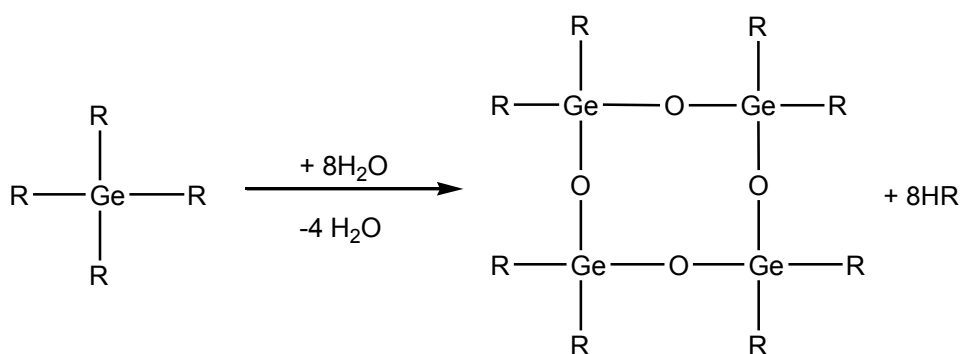
Abbildung 103. Darstellung der Hohlräume in Netzwerk **33**; Farbcode: C grau, N dunkelblau, Si pink, Cu blau, O rot; F-Atome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht dargestellt.

Im Netzwerk von **33** lassen sich kleine quadratische Hohlräume erkennen (Abb. 103), ähnlich zu Verbindung **27**. Diese sind mit zwei Molekülen Dichlormethan pro Ligand gefüllt.

3.11.5 $[Cu\{Ge_4O_4(C_6H_4CN)_8\}](hfacac)_2$ (**34**)

Der Austausch des Silanliganden **8** gegen das Germaniumanalogon **9** hatte im Falle der Umsetzung mit AgO_2CCF_3 zu einem isostrukturellen Netzwerk geführt. Es lässt sich daher vermuten, dass auch aus der Umsetzung mit $Cu(hfacac)_2$ ein ähnliches Netzwerk wie in **34** beobachtet werden kann. Die Synthese wurde auch in Dichlormethan durchgeführt und aus einer heiß gesättigten Dichlormethan/*n*-Hexan-Mischung kristallisiert. Bei der Reaktion koordiniert der Ligand allerdings nicht einfach analog zu **8**, sondern es bildet sich unter Verlust zweier Phenylnitrilgruppen pro Germaniumzentrum ein zyklisches Tetragermoxan, welches dann an das Kupfersalz koordiniert. Möglich wird das, da das eingesetzte Kupfer(II)-Salz als Monohydrat, also mit einem Molekül Kristallwasser pro Kupfer eingesetzt wurde. Während der Silanligand stabil genug ist und auch z. B. für **26** und **27** mit $AgBF_4 \cdot H_2O$ umgesetzt werden konnte, ist das für die Germaniumverbindung nicht der Fall. Die Si–C-Bindung ist um einiges stabiler als die Ge–C-Bindung, was auch die molaren Bindungsenergien bestätigen. Die Bindungsenergie einer Si–C-Bindung beträgt 311 kJmol^{-1} , während die der Ge–C-Bindung nur 249 kJmol^{-1} beträgt.^[93] Grundsätzlich lassen sich Germoxane genau wie Siloxane durch die Reaktion der Chlor- oder Bromverbindung mit

Wasser herstellen.^[94] Zunächst entstehen dann Germanole, die in einem weiteren Schritt zu den Germoxanen kondensieren. In Verbindung **34** wurde allerdings zunächst die Ge–C-Bindung gespalten. Möglicherweise reichen für diese Spaltung Spuren von Säure aus, sodass dann das Germandiol gebildet wird, welches dann zum Germoxan kondensiert. Grundsätzlich ist die Spaltung einer Si-Aryl-Bindung auch bekannt, aber werden dafür in der Regel stärkere Säuren wie z.B. Trifluormethansulfonsäure benötigt.



Schema 8. Formale Reaktionsgleichung zur Bildung des Cyclotetragermoxan in **34**; (R: *p*-C₆H₄CN).

Verbindung **34** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Obwohl das Tetragermoxan insgesamt acht Phenylnitrilgruppen hat, koordinieren nur zwei davon. Es bilden sich dadurch wieder eindimensionale Ketten (Abb. 104).

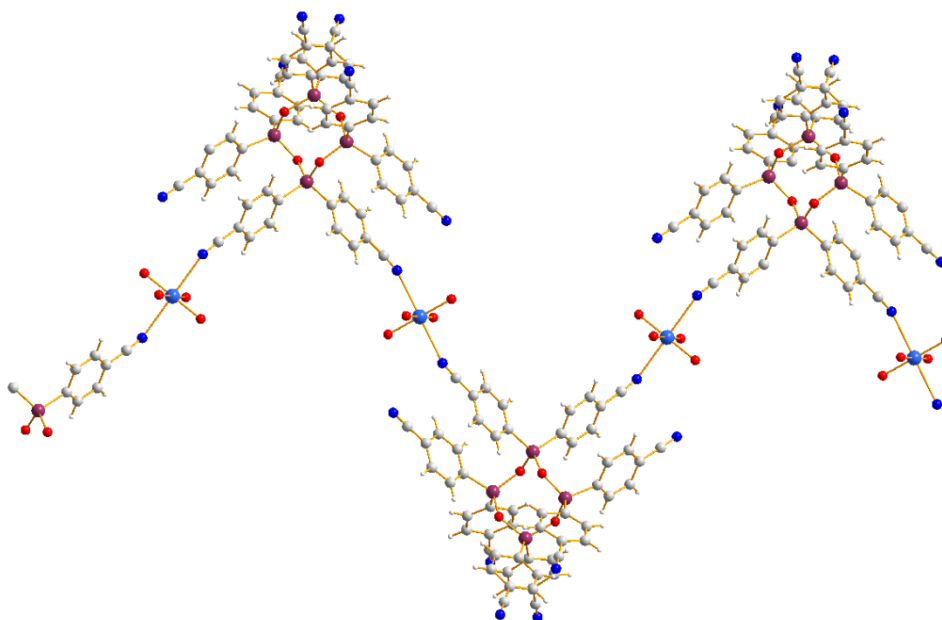


Abbildung 104. Darstellung der eindimensionalen Kette in **34**; Anionen nur durch die koordinierenden Sauerstoffatome angedeutet; Farbcode: C grau, N dunkelblau, Ge violett, Cu blau, O rot.

Vergleichbar mit den Ketten in **30** ist auch hier der Ligand alternierend nach oben und nach unten ausgerichtet, sodass eine stark gewinkelte Zick-Zack-Kette entsteht.

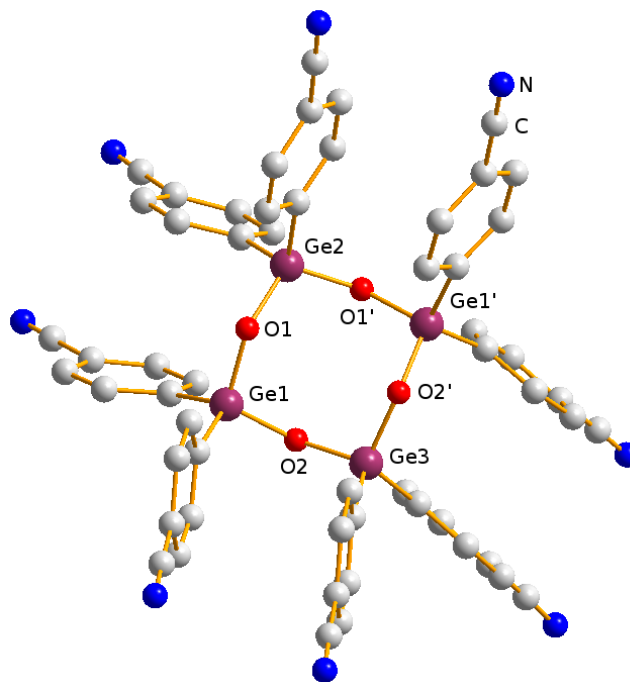


Abbildung 105. Cyclotetragermoxan in **34**.

Im Germoxan sind die drei verschiedenen Germaniumzentren verzerrt tetraedrisch umgeben (Abb. 102). Für Ge1 liegen die Winkel zwischen $104.6(2)$ und $118.9(2)^\circ$. Die Winkel um das Ge2-Zentrum liegen zwischen $103.6(2)$ und $115.2(2)^\circ$ und für Ge3 liegen die Winkel zwischen $104.2(2)$ und $114.9(2)^\circ$. Die Bindungslängen zwischen Kohlenstoff und Germanium liegen zwischen $1.927(4)$ und $1.941(4)$ Å. Damit sind die Abstände etwas kürzer als in Ligand **9** und liegen etwas unter der Summe der Kovalenzradien (1.96 Å), sind aber im Bereich von Kohlenstoff-Germanium-Abständen in anderen zyklischen Germoxanen. Die Abstände zwischen Sauerstoff und Germanium liegen zwischen $1.758(3)$ und $1.765(3)$ Å. Auch das entspricht den Abständen, die auch schon in anderen zyklischen Germoxanen gefunden werden konnten.^[95]

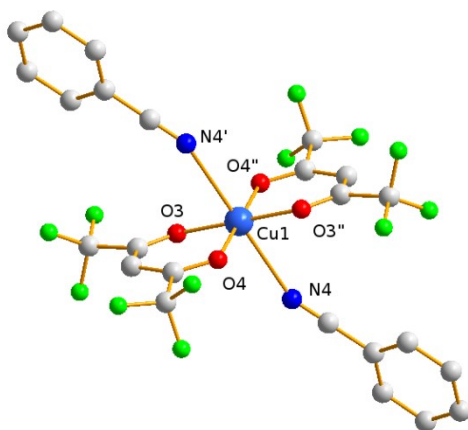


Abbildung 106. Darstellung der Koordinationsumgebung des Kupferzentrums in **34**.

Das Kupferzentrum ist verzerrt oktaedrisch durch vier Sauerstoffatome der zwei Anionen und durch zwei Stickstoffatome der Liganden koordiniert (Abb. 106). Die Winkel liegen zwischen $81.70(1)$ und $98.30(1)^\circ$. Der $N4-Cu1-N4'$ -Winkel zwischen den Liganden beträgt genau 180° . Die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen und dem Kupferzentrum liegen zwischen $1.922(3)$ und $1.940(4)$ Å. Der Stickstoff-Kupfer-Abstand ist sehr lang, er beträgt $2.670(5)$ Å und ist somit vergleichbar mit dem längsten Stickstoff-Kupfer-Abstand in **33**.

Die koordinativen Eigenschaften des zyklischen Germoxan scheinen deutlich schlechter als die der Silane oder auch der Germaniumverbindung **9**. Gründe dafür könnten zum einen in der sterischen Situation am Liganden liegen, wodurch für die meisten Phenylnitridgruppen eine dichte Position zum Kupfer verhindert wird oder in einer veränderten elektronischen Situation im Liganden durch die zusätzlichen Sauerstoffatome.

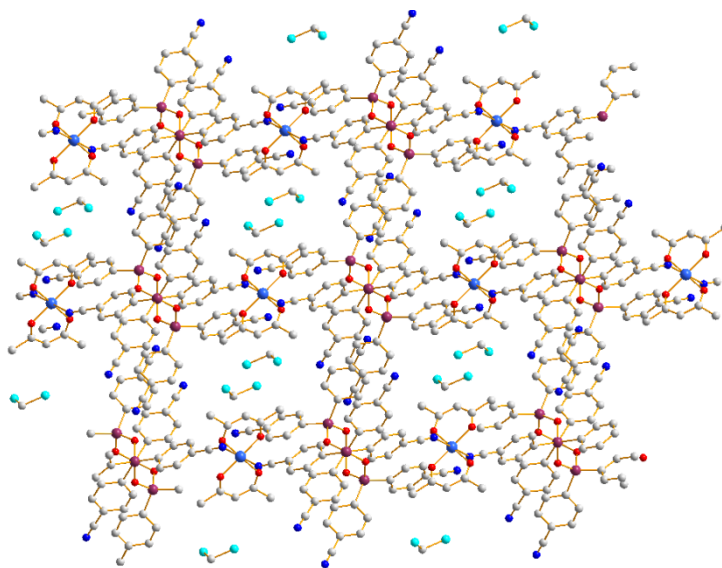


Abbildung 107. Darstellung der Hohlräume in **34** entlang der *b*-Achse; Farbcode: C grau, N dunkelblau, Ge violett, Cu blau, O rot, Cl cyan; F-Atome sind nicht dargestellt.

Im Netzwerk lassen sich quadratische Hohlräume erkennen, die durch die Lösungsmittelmoleküle besetzt sind (Abb. 107). Es kristallisieren dabei zwei Dichlormethanmoleküle pro Ligand mit aus.

Genau wie bei den Koordinationspolymeren mit Silberzentren lassen sich auch bei den Kupferkoordinationspolymeren Verschiebungen der CN-Bande im IR-Spektrum gegenüber dem freien Liganden erkennen (Tab. 6).

Tabelle 6. Wellenzahlen der CN-Bande der Koordinationspolymere **30-34**.

Verbindung	30	31	32	33	34
ν in cm^{-1}	2239	2248	2235	2247, 2232	2233

Gut erkennen lässt sich wieder der Zusammenhang aus Bindungslänge und Verschiebung. Je kürzer der Abstand zwischen dem koordinierenden Stickstoffatom und dem Kupferzentrum ist, desto größer ist auch die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen im IR-Spektrum. Kaum eine Verschiebung lässt sich daher im Spektrum zur Verbindung **34** erkennen und die größten Verschiebungen gibt es bei den Verbindungen **31** und **33**. Generell ist die Koordination durch die Phenylnitrilgruppe aber eher schlecht, was auf die starke Koordination des Anions zurückzuführen ist. Verglichen mit Benzonitrilkomplexen sind die Verschiebungen der Wellenzahlen längst nicht so stark. Im Benzonitrilkomplex des $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCCl}_3)_2$ lässt sich z. B. ein wesentlich kürzerer Cu–N-Abstand finden (2.138(6) Å) und damit auch eine größere Verschiebung im IR-Spektrum ($\nu_{\text{CN}} = 2262 \text{ cm}^{-1}$).^[96] Noch kürzer sind die Abstände in dem Benzonitrilkomplex des $\text{Cu}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$ (1.976(2) - 2.122(2) Å), sodass in diesem Komplex sogar eine Verschiebung der CN-Bande zu 2273 cm^{-1} gefunden wird.^[75]

Es ist also wieder deutlich der Einfluss des Anions auf die Koordination der Phenylnitrilgruppe zu erkennen. Durch das Hexafluoracetylacetonat-Anion wird Kupfer also auch im Koordinationspolymer koordiniert, sodass der Ligand im Vergleich zu Kupferkomplexen mit schwächer koordinierenden Anionen nur mäßig koordinieren kann. Eine positive Eigenschaft, die daraus resultiert, ist die gute Löslichkeit des Koordinationspolymers in organischen Lösungsmitteln, sodass dieses Anion das einzige war, womit sich gut kristallisierbare Kupferkoordinationspolymere synthetisieren ließen.

4 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, zu untersuchen, inwieweit Cyanophenylsilane geeignet sind, Koordinationspolymere mit Hohlraumstrukturen aufzubauen. Dazu war es zunächst notwendig, geeignete Synthesewege zur Darstellung der Cyanophenylsilane zu finden. Der erste Teil der Arbeit befasst sich deshalb mit dem Ligandendesign. Auf Basis eines in der Literatur bekannten Syntheseweges wurde eine vereinfachte und effizientere Synthesemethode entwickelt, die für unterschiedlich substituierte Cyanophenylsilane verwendet werden kann. Dadurch war es möglich, verschiedene Variationen an den Liganden vorzunehmen, sodass neben den bereits bekannten und auf anderem Weg dargestellten Verbindungen $\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_n$ für $n=1,2,4$ noch vier weitere *p*-Cyanophenylsilane synthetisiert und charakterisiert werden konnten. Eine Ausnahme stellt die Umsetzung mit Ph_2SiCl_2 dar, da hierbei nicht das Di(*p*-cyanophenyl)diphenylsilan, sondern das Di(*p*-cyanophenyl)tetraphenylsiloxan entsteht. Die Synthese ist außerdem auch für die analoge Germaniumverbindung $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4$ anwendbar. Wird auf gleichem Syntheseweg nicht das 4-Brombenzonnitril, sondern das 2-Brombenzonnitril umgesetzt, werden nicht *o*-Cyanophenylsilane erhalten, sondern *o*-Cyanophenylsilanole oder -silandiole. Drei neue Verbindungen konnten so dargestellt und charakterisiert werden. Durch Kondensation von Di(*o*-cyanophenyl)silandiol mit Dichlordimethylsilan wurde ein neues Cyclotetrasiloxan erhalten.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden nun die verschiedenen *p*-Cyanophenylsilane mit verschiedenen Silbersalzen umgesetzt und die erhaltenen Koordinationspolymere charakterisiert. Es zeigt sich, dass das resultierende Netzwerk einmal durch die Variation der Zähigkeit aber auch durch die Variation der nicht funktionalisierten Gruppen beeinflusst werden kann. Besonders deutlich erkennbar ist außerdem die Abhängigkeit der Koordinationsstärke des Liganden von der Koordinationsstärke des Anions. Dieser Zusammenhang lässt sich sowohl in den Strukturdaten an Hand der Bindungslängen feststellen als auch an den Verschiebungen der CN-Banden im IR-Spektrum. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Löslichkeit der Koordinationspolymere von deren Dimensionalität und der koordinativen Stärke der Anionen im Netz abhängt. Je höher dimensional und je schwächer koordinierend das Anion, desto schlechter löslich sind die Koordinationspolymere in der Regel. Die Stabilität der Silberkoordinationspolymere mit $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4$ -Liganden wurde thermogravimetrisch untersucht. Außerdem wurde die

spezifische Oberfläche des Koordinationspolymers $[\text{Ag}_4\{\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4\}](\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ gemessen, wobei sich herausstellte, dass kein poröses Material entstanden ist.

Im letzten Teil der Arbeit wurde dann das Metallzentrum variiert. Das weiche Ag(I) wurde gegen ein härteres Cu(II)-Zentrum ausgetauscht. Da der weiche Nitrilligand eher weiche Metallzentren bevorzugt und die meisten Kupfersalze nur in koordinierenden Lösungsmitteln gut löslich sind, ist die Wahl eines geeigneten Kupfersalzes besonders schwierig. Mit dem Kupferhexafluoracetylacetonat ist es dennoch gelungen, fünf neue Koordinationsverbindungen zu synthetisieren.

Die hier vorgestellten Cyanophenylsilane lassen sich durch die modifizierte Synthese leicht herstellen und zeigen ein gutes Koordinationsverhalten bei Silbersalzen und in Gegenwart von Hexafluoracetylacetonat auch an Cu(II)-Zentren. Zum Aufbau von porösen Hohlraumstrukturen sind die hier gezeigten Beispiele jedoch nicht geeignet. Andererseits finden Koordinationspolymere auch in anderen Bereichen vielfältige Anwendungsmöglichkeiten (optische Anwendungen, heterogene Katalyse,...).

5 Anhang

5.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente, bei denen absolute Lösungsmittel verwendet wurden, unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür dreimal mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyseempfindlicher 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.^[97] Dichlormethan CH_2Cl_2 wurde analog zu einer Literaturvorschrift^[98] gereinigt und erst über P_4O_{10} , dann über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Tetrahydrofuran (THF), Benzol (C_6H_6) und Toluol (C_7H_8) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert, *n*-Hexan wurde über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt.

Substanz	Herkunft	Reinigung
Me_3SiCl	Merck	destilliert
Me_2SiCl_2	Merck	destilliert
Ph_2SiCl_2	Merck	destilliert
PhMeSiCl_2	Fluka	destilliert
MeSiCl_3	Merck	destilliert
PhSiCl_3	Aldrich	destilliert
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SiCl}_3$	ABCR	destilliert
SiCl_4	RdH	destilliert
GeCl_4	Altbestand	destilliert
4-Brombenzonnitril	fluorochem	-----
2-Brombenzonnitril	Alz Chem	-----
<i>n</i> -Butyllithium (2.5M in <i>n</i> -Hexan)	Acros	-----
AgO_2CCF_3	synthetisiert ^[99]	-----
AgO_3SCF_3	synthetisiert ^[100]	-----
AgBF_4	synthetisiert ^[101]	-----
AgSbF_6	ABCR	-----

Trifluoressigsäure	Merck	destilliert
Trifluormethansulfonsäure	Merck	destilliert
Tetrafluorborsäure (35%)	Merck	-----
CuCl ₂ ; wasserfrei	Riedel de Haen	-----
CuI	Aldrich	-----
Cu[CH(COCF ₃) ₂] ₂	Aldrich	-----
NaBPh ₄	Acros	-----
d ₆ -DMSO	Aldrich	destilliert; über CaH ₂
d ₂ -CD ₂ Cl ₂	Aldrich	destilliert; über P ₄ O ₁₀

5.2 Analysenmethoden

Einkristallstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Kel-F-Öl (Riedel deHaen) oder Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 173(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-97*)^[102] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-97*)^[103] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS).^[104] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

In den Verbindungen **26**, **27**, **28** und **32** wurden die nicht koordinierenden Lösungsmittelmoleküle zur besseren Verfeinerung mit Platon/SQUEEZE entfernt.

NMR-Spektroskopie

NMR: ¹³C-, ¹H-, und ²⁹Si-INEPT-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder protischen Verunreinigungen kalibriert. ¹³C-NMR: d₆-DMSO: 39.5 ppm, CD₂Cl₂: 54.0 ppm; ¹H-NMR: CD₂Cl₂: 5.32 ppm, d₆-DMSO: 2.5 ppm.

IR-Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Spektren wurde ein Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart

Orbit ATR-Einheit verwendet.

Raman-Spektroskopie

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

Elementaranalyse

Verwendet wurde ein Flash EA 1112 Analysator von Thermo Quest oder C/H/N/SMikroanalysator TruSpec-932 von Leco.

Schmelzpunkte/DSC

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

TGA-Messungen

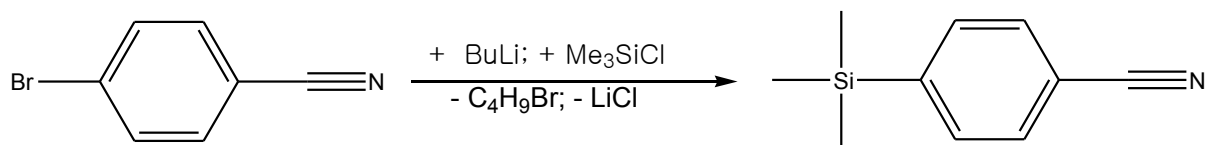
TGA-Messungen wurden an einer Setaram LapSys 1600 TGA-DSC unter Argon mit einer Heizrate von 5°C/min durchgeführt. Massenverluste wurden über die Ableitung der TG-Kurve ausgewertet (dTG-Kurve). Die Temperaturen der Massenverluste wurden über die Integration der dTG-Kurve bestimmt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen dem interpolierten Schnittpunkt der Tangente an den Wendepunkt der dTG-Kurve mit der interpolierten Basislinie der dTG-Kurve. Alle Daten wurden unter Verwendung der Setsoft 2000 Software erhalten.

N₂-Adsorptionsmessung

Verwendet wurde ein Thermo Sorptomatic 1990, gemessen bei 77 K, Proben bei 80°C im Hochvakuum aktiviert.

5.3 Darstellung der Verbindungen

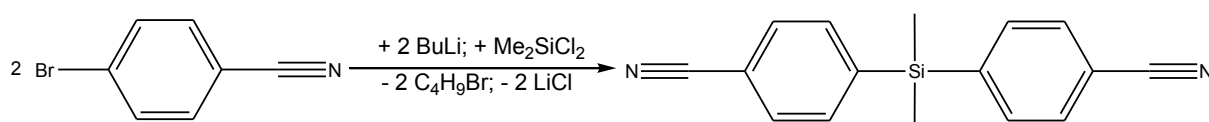
5.3.1 Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{CN}$ (1)



4-Brombenzonitril (6.378 g, 35.04 mmol) wird in THF (100 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird bei -100°C *n*-BuLi, gelöst in *n*-Hexan (2.5 M, 14.02 ml, 35.04 mmol), getropft. Die Lösung färbt sich gelb. Dann wird bei -90°C Me_3SiCl (3.8 g, 35.04 mmol) zu getropft. Die Reaktionslösung wird anschließend bei -80°C 30 min gerührt. Die orange Lösung wird bei -80°C mit Wasser gequencht, woraufhin sie farblos wird. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die organische Phase von der wässrigen getrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel mit dem Rotationsverdampfer entfernt und das zurückbleibende gelbe Öl bei $1 \cdot 10^{-3}$ bar und 40°C destilliert, wobei eine farblose Flüssigkeit erhalten wird. Ausbeute: 4.8 g (78.3 %).

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 68.51 (68.39); H 7.47 (7.41); N 7.99 (8.54). $^1\text{H-NMR}$ (300 K, CD_2Cl_2 , 250.13 MHz): $\delta = 0.29$ (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 7.58-7.66 (m, 4H, *o*-CH, *m*-CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (300 K, CD_2Cl_2 , 62.9 MHz): $\delta = -1.53$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 112.7 (s, *p*-C), 119.38 (s, CN), 131.24 (s, *o*-CH), 134.17 (s, *m*-CH), 147.73 (s, *ipso*-C). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, CD_2Cl_2 , 49.69 MHz): $\delta = -2.54$ (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). IR (ATR, 25°C , 32 scans, cm^{-1}): 3022 (w), 2956 (m), 2897 (w), 2227 (m), 1927 (w), 1685 (w), 1544 (w), 1384 (m), 1312 (w), 1249 (s), 1206 (w), 1181 (w), 1101 (m), 1022 (w), 988 (w), 957 (w), 838 (s), 818 (s), 756 (s), 713 (m), 632 (m), 550 (s). Raman (a: 70 mW, 25°C , 3 scans, cm^{-1}): 3059 (1), 2959 (1), 2898 (1), 2228 (7), 1597 (6), 1494 (1), 1413 (1), 1354 (1), 1313 (1), 1255 (1), 1206 (1), 1181 (6), 1102 (4), 1022 (1), 1001 (1), 872 (1), 846 (1), 831 (1), 783 (4), 771 (2), 711 (1), 695 (1), 634 (10), 551 (2), 437 (1), 334 (3), 300 (1), 274 (1), 256 (1).

5.3.2 Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_2$ (2)

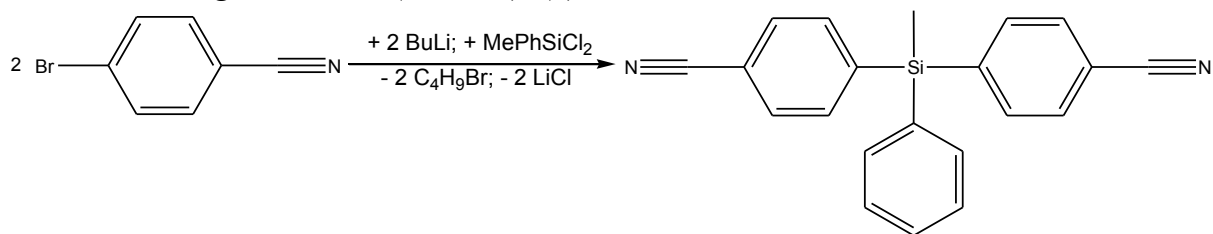


4-Brombenzonitril (6.083 g, 33.42 mmol) wird in THF (100 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird bei -100°C *n*-BuLi, gelöst in *n*-Hexan (2.5 M, 13.4 ml, 33.42 mmol), getropft. Die

Lösung färbt sich gelb. Dann wird bei -90°C Me_2SiCl_2 (2.156 g, 16.71 mmol) zu getropft. Die Reaktionslösung wird anschließend bei -80°C 30 min lang gerührt. Die orange Lösung wird bei -80°C mit Wasser gequencht, woraufhin sie farblos wird. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die organische Phase von der wässrigen getrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel mit dem Rotationsverdampfer entfernt und der zurückbleibende gelbe Feststoff in heißem Methanol umkristallisiert, wobei farblose Kristalle erhalten werden. Ausbeute: 2.3 g (52.53 %).

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 73.24 (73.14); H 5.38 (5.51); N 10.68 (11.44). $^1\text{H-NMR}$ (300 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 0.61$ (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 7.63, 7.58 (AA'BB', 2x4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (300 K, CD_2Cl_2 , 62.9 MHz): $\delta = -3.15$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 113.44 (s, *p*-C), 118.89 (s, CN), 131.45 (s, *o*-CH), 134.79 (s, *m*-CH), 143.86 (s, *ipso*-C). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, CD_2Cl_2 , 49.69 MHz): $\delta = -5.96$ (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). IR (ATR, 25°C , 32 scans, cm^{-1}): 3029 (w), 2958 (w), 2899 (w), 2224 (m), 1930 (w), 1689 (w), 1543 (m), 1382 (m), 1308 (w), 1284 (s), 1204 (m), 1183 (m), 1096 (m), 1017 (w), 994 (w), 960 (w), 843 (s), 812 (s), 778 (s), 711 (m), 676 (m), 551 (s). Raman (a: 70 mW, 25°C , 3 scans, cm^{-1}): 3062 (1), 2900 (1), 2226 (10), 1596 (4), 1385 (1), 1205 (1), 1179 (3), 1097 (3), 785 (2), 679 (2), 643 (1), 557 (1), 440 (1), 343 (1).

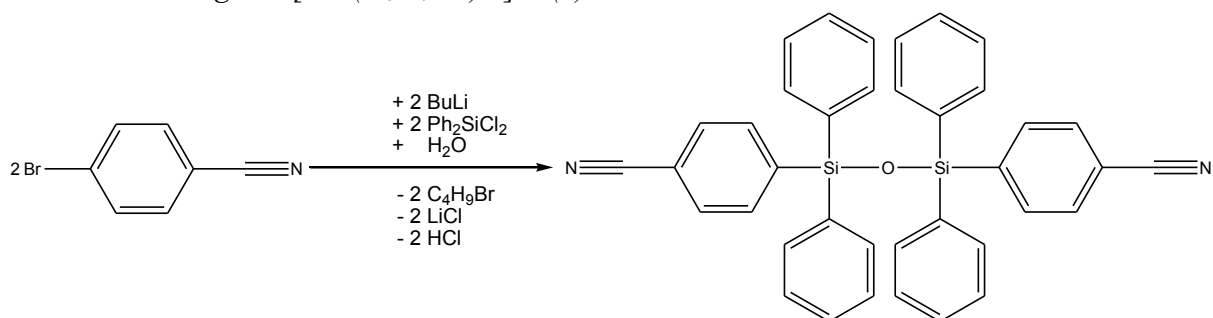
5.3.3 Darstellung von $\text{MePhSi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_2$ (3)



4-Brombenzonitril (2 g, 11 mmol) wird in THF (50 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird bei -100°C *n*-BuLi, gelöst in *n*-Hexan (2.5 M, 14.02 ml, 11 mmol), getropft. Die Lösung färbt sich gelb. Dann wird bei -90°C MePhSiCl_2 (1.05 g, 5.5 mmol) zu getropft. Die Reaktionslösung wird anschließend bei -80°C 30 min gerührt. Die orange Lösung wird bei -80°C mit Wasser gequencht, woraufhin sie farblos wird. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die organische Phase von der wässrigen getrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel mit dem Rotationsverdampfer entfernt und der zurückbleibende gelbe Feststoff mit Methanol gewaschen. Farblose Kristalle werden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels aus einer Dichlormethan/Methanol-Lösung erhalten. Ausbeute: 0.5 g (15.4 %).

Schmelzpunkt: (onset) 116.64°C, (peak) 119.47°C (DSC). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 77.74 (77.70); H 4.97 (5.06); N 8.63 (8.70). $^1\text{H-NMR}$ (300 K, CD_2Cl_2 , 250.13 MHz): $\delta = 0.89$ (s, 3H, CH_3), 7.66, 7.59 (AA'BB', 2x4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$), 7.42 (m, 5H, C_6H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (300 K, CD_2Cl_2 , 62.9 MHz): $\delta = -3.74$ (s, CH_3), 114.09 (s, $p\text{-C}_{6\text{H}_4\text{CN}}$), 119.22 (s, CN), 128.89 (s, $m\text{-CH}_{\text{C}_6\text{H}_5}$), 130.84 (s, $p\text{-C}_{6\text{H}_5}$), 131.87 (s, $o\text{-CH}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}}$), 133.77 (s, $ipso\text{-C}_{6\text{H}_5}$), 135.68 (s, $o\text{-CH}_{\text{C}_6\text{H}_5}$), 136.22 (s, $m\text{-CH}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}}$), 142.32 (s, $ipso\text{-C}_{6\text{H}_4\text{CN}}$). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (300 K, CD_2Cl_2 , 49.69 MHz): $\delta = -5.93$ (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)$). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm^{-1}): 3435 (w), 3405 (w), 3065 (w), 3010 (w) 2964 (w), 2798 (w), 2696 (w), 2229 (m), 1939 (w), 1841 (w), 1681 (w), 1587 (w), 1545 (m), 1492 (w), 1429 (m), 1386 (m), 1350 (w), 1311 (m), 1255 (m), 1205 (w), 1178 (w), 1111 (s), 1099 (s), 1020 (w), 998 (w), 964 (w), 828 (s), 794 (s), 781 (s), 744 (m), 730 (s), 701 (s), 684 (m), 580 (m), 553 (s). **Raman** (a: 1000 mW, 25°C, 250 scans, cm^{-1}): 3059 (1), 2967 (1), 2902 (1), 2230 (10), 1595 (6), 1207 (1), 1180 (3), 1098 (2), 1027 (1), 999 (2), 782 (1), 686 (1), 643 (1).

5.3.4 Darstellung von $[\text{Ph}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})\text{Si}]_2\text{O}$ (4)

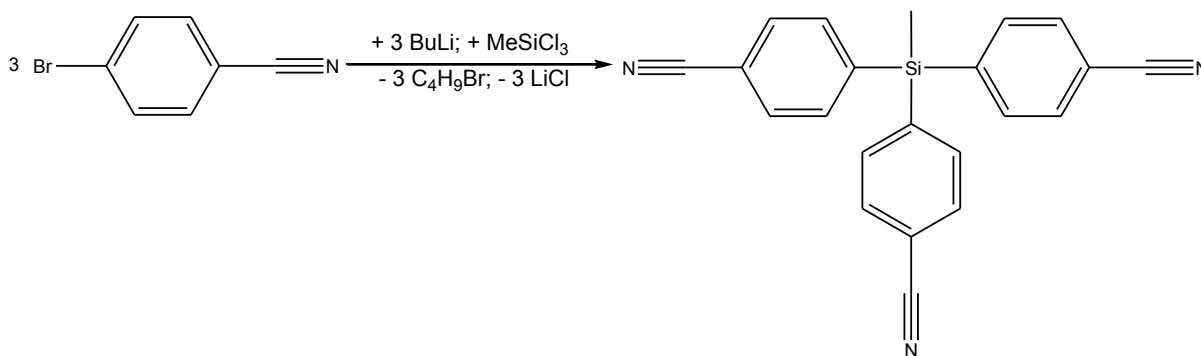


4-Bromobenzonitril (0.96 g, 5.2 mmol) wird in THF (50 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird bei -100°C $n\text{-BuLi}$, gelöst in $n\text{-Hexan}$ (2.5 M, 4.4 ml, 5.2 mmol), getropft. Die Lösung färbt sich gelb. Dann wird bei -90°C Ph_2SiCl_2 (1.329 g, 5.2 mmol) zu getropft. Die Reaktionslösung wird anschließend bei -80°C 30 min gerührt. Die orange Lösung wird bei -80°C mit Wasser gequenchet, woraufhin sie farblos wird. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die organische Phase von der wässrigen getrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel mit dem Rotationsverdampfer entfernt und der zurückbleibende gelbe Feststoff mit Methanol gewaschen. Farblose Kristalle werden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels aus einer Diethylether-Lösung erhalten. Ausbeute: 0.73 g (48 %).

Schmelzpunkt: (onset) 229.91°C, (peak) 233.01°C (DSC). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 78.04 (78.12); H 4.83 (5.06); N 4.79 (4.81). $^1\text{H NMR}$ (300 K, CD_2Cl_2 , 250.13 MHz): $\delta = 7.27\text{-}7.35$ (m, 8H, C_6H_5), 7.40-7.47 (m, 12H, C_6H_5), 7.54-7.57 (m, 8H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$). $^{13}\text{C NMR}$ (300 K, CD_2Cl_2 , 62.9 MHz): $\delta = 113.92$ (s, $p\text{-C}_{6\text{H}_4\text{CN}}$), 118.88 (s, CN), 128.32 (s,

m-CH_{6H5}), 130.83 (s, *p*-C_{6H5}), 131.39 (s, *o*-CH_{6H4CN}), 133.93 (s, *ipso*-C_{6H5}), 135.27 (s, *o*-CH_{6H5}), 135.70 (s, *m*-CH_{6H4CN}), 141.87 (s, *ipso*-C_{6H4CN}). ²⁹Si{¹H}-NMR (300 K, CD₂Cl₂, 49.69 MHz): δ = -18.48 (m, SiOSi). IR (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3054 (w), 3022 (w) 3008 (w), 2229 (m), 1588 (w), 1544 (w), 1487 (w), 1427 (m), 1385 (m), 1308 (w), 1263 (w), 1202 (w), 1160 (w), 1105 (s), 1091 (s), 1020 (m), 996 (m), 959 (w), 824 (s), 788 (m), 741 (m), 723 (s), 699 (s), 619 (m), 581 (s), 554 (s). Raman (a: 1000 mW, 25°C, 250 scans, cm⁻¹): 3053 (3), 2230 (10), 1597 (5), 1568 (1), 1311 (1), 1204 (1), 1183 (2), 1160 (1), 1103 (2), 1029 (1), 999 (6), 791 (1), 712 (1), 639 (1), 619 (1), 553 (1).

5.3.5 Darstellung von MeSi(C₆H₄CN)₃ (5)

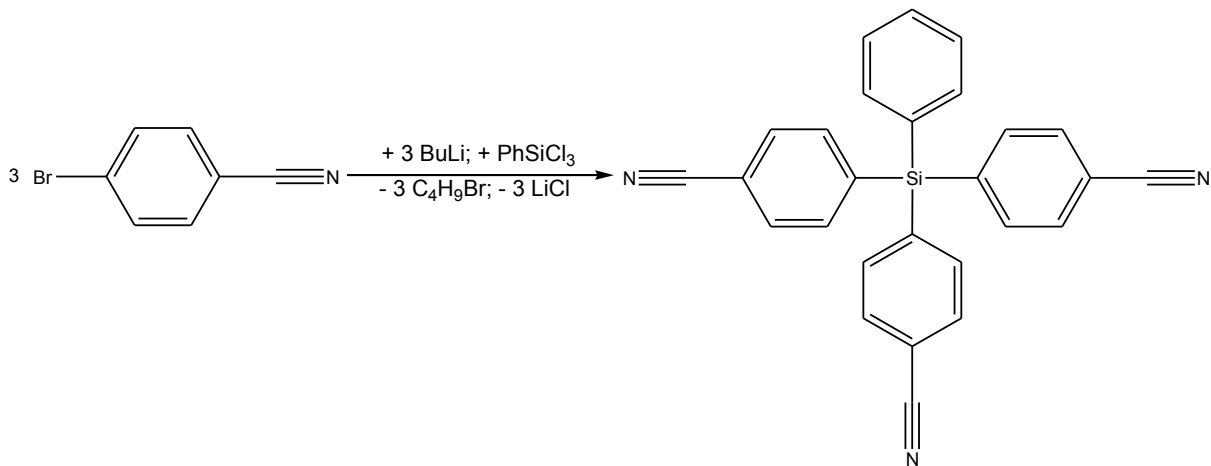


4-Bromobenzonitril (1.923 g, 10.56 mmol) wird in THF (50 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird bei -100°C *n*-BuLi, gelöst in *n*-Hexan (2.5 M, 4.2 ml, 10.56 mmol), getropft. Die Lösung färbt sich gelb. Dann wird bei -90°C MeSiCl₃ (526.4 mg, 3.52 mmol) zu getropft. Die Reaktionslösung wird anschließend bei -80°C 30 min gerührt. Die orange Lösung wird bei -80°C mit Wasser gequencht, woraufhin sie farblos wird. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die organische Phase von der wässrigen getrennt und über Na₂SO₄ getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel mit dem Rotationsverdampfer entfernt und das zurückbleibende gelbe Öl wird mittels Kugelrohrdestille bei 400°C und 1·10⁻³ bar destilliert. Das erhaltene farblose Öl kristallisiert aus einer Dichlormethan-Lösung, wenn das Lösungsmittel ganz langsam über Wochen verdampfen kann. Ausbeute: 0.120 g (10 %).

Schmelzpunkt: (onset) 122.6°C, (peak) 127.9°C. Elementaranalyse ber. % (gef.): C 75.61 (74.44); H 4.33 (4.67); N 12.05 (11.80). ¹H-NMR (298 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 0.92 (s, 3H, CH₃), 7.55, 7.67 (AA'BB', 2x6H, ³J(¹H¹H) = 8.34Hz, C₆H₄CN). ¹³C-NMR (298 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = -4.27 (s, CH₃), 114.24 (s, *p*-C), 118.68 (s, CN), 131.77 (s, *o*-CH), 135.84 (s, *m*-CH), 140.43 (s, *ipso*-C). ²⁹Si{¹H}-NMR (298 K, CD₂Cl₂, 59.63 MHz): δ = -9.35 (m, SiCH₃). IR (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3046 (w), 3022 (w) 2960 (w), 2902 (w), 2228 (s), 1588 (w), 1931 (w), 1595 (w), 1544 (m), 1493 (m), 1427 (m), 1385 (s), 1314 (m), 1256 (m), 1205 (m), 1198 (s), 1020 (m), 960 (w), 895 (w), 823 (s), 797 (s), 741 (m), 730 (s),

711 (s), 643 (m), 577 (s), 551 (s). **Raman** (a: 1000 mW, 25°C, 250 scans, cm⁻¹): 3058 (1), 2980 (1), 2901 (1), 2230 (10), 1594 (5), 1208 (1), 1182 (2), 1094 (2), 785 (1), 730 (1), 643 (1), 556 (1).

5.3.6 Darstellung von $\text{PhSi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_3$ (**6**)

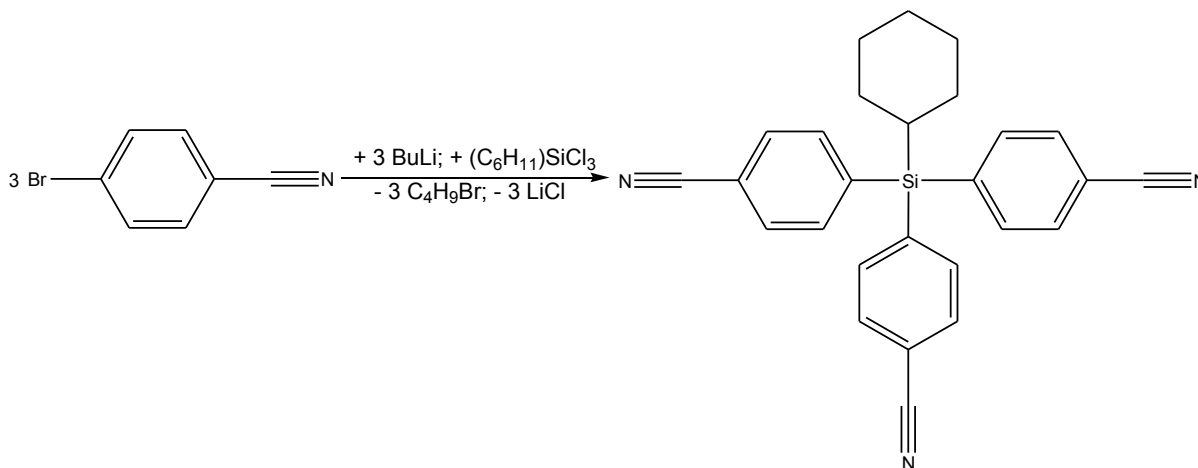


4-Bromobenzonitril (2.504 g, 13.7 mmol) wird in THF (50 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird bei -100°C *n*-BuLi, gelöst in *n*-Hexan (2.5 M, 5.5 ml, 13.7 mmol), getropft. Die Lösung färbt sich gelb. Dann wird bei -90°C PhSiCl_3 (0.970 g, 4.6 mmol) zu getropft. Die Reaktionslösung wird anschließend bei -80°C 30 min gerührt. Die orange Lösung wird bei -80°C mit Wasser gequencht, woraufhin sie farblos wird. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die organische Phase von der wässrigen getrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel mit dem Rotationsverdampfer entfernt und das zurückbleibende gelbe Öl in Dichlormethan gelöst. Unlösliches wird abfiltriert und das Lösungsmittel vom Filtrat erneut entfernt. Das erhaltene farblose Öl kristallisiert nun bei Zugabe von Methanol aus. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle werden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels aus einer Dichlormethan/Methanol-Lösung erhalten. Ausbeute: 0.5 g (26.4 %).

Schmelzpunkt: (onset) 191.80°C , (peak) 199.37°C (DSC). Elementaranalyse ber. % (gef.): C 77.93 (78.80); H 4.56 (4.16); N 9.64 (10.21). **¹H-NMR** (298 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 7.40\text{--}7.58$ (m, 5H, C_6H_5), 7.61, 7.70 (AA'BB', 2x6H, $^3J(\text{H}^1\text{H}) = 8.27$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$). **¹³C-NMR** (298 K, CD_2Cl_2 , 75.47 MHz): $\delta = 114.51$ (s, *p*- $\text{C}_{6\text{H}_4\text{CN}}$), 118.66 (s, CN), 128.88 (s, *m*- $\text{CH}_{\text{C}_6\text{H}_5}$), 130.41 (s, *p*- $\text{C}_{\text{C}_6\text{H}_5}$), 131.23 (s, *o*- $\text{CH}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}}$), 131.83 (s, *ipso*- $\text{C}_{\text{C}_6\text{H}_5}$), 136.48 (s, *o*- $\text{CH}_{\text{C}_6\text{H}_5}$), 136.92 (*m*- $\text{CH}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}}$), 138.73 (*ipso*- $\text{C}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}}$). **²⁹Si{¹H}-NMR** (298 K, CD_2Cl_2 , 59.63 MHz): $\delta = -14.17$ (m). **IR** (ATR, 25°C , 32 scans, cm⁻¹): 3075 (w), 3054 (w), 2229 (m), 1591 (w), 1540 (w), 1494 (w), 1431 (m), 1387 (m), 1313 (w), 1263 (w), 1205 (w),

1180 (w), 1097 (m), 1019 (m), 998 (w), 961 (w), 826 (s), 786 (m), 739 (m), 723 (m), 699 (s), 644 (m), 620 (m), 591 (s), 558 (s). **Raman** (a: 1000 mW, 25°C, 250 scans, cm⁻¹): 3058 (2), 2979 (1), 2230 (10), 1595 (6), 1208 (1), 1182 (2), 1090 (1), 1030 (1), 999 (1), 791 (1), 777 (1), 644 (1), 451 (1).

3.5.7 Darstellung von C₆H₁₁Si(C₆H₄CN)₃ (7)

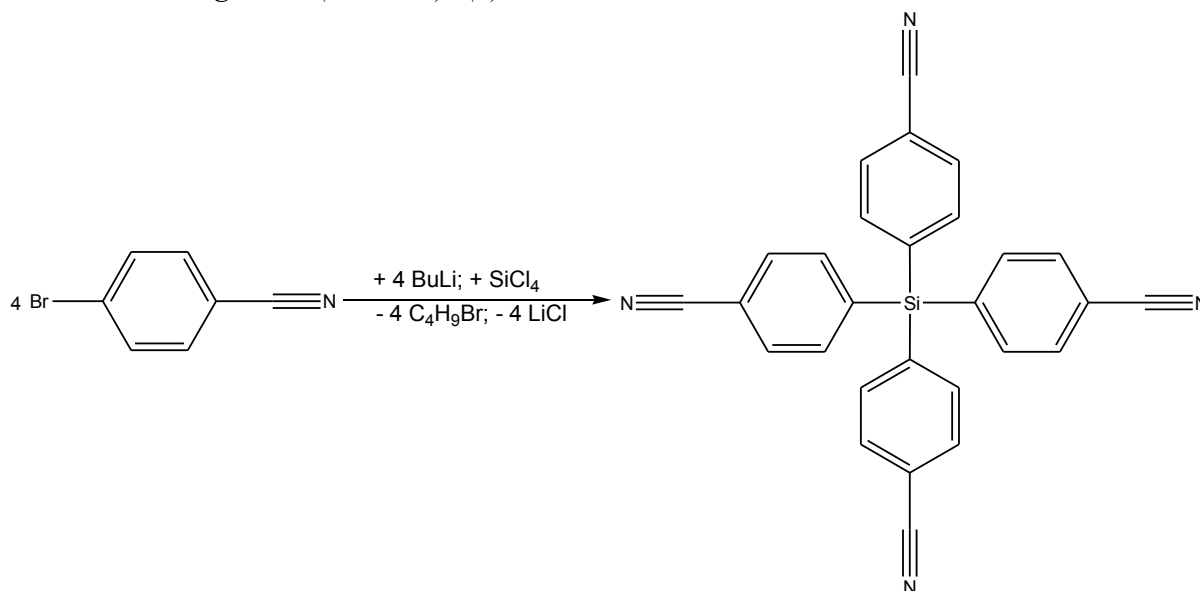


4-Bromobenzonitril (2.362 g, 11.2 mmol) wird in THF (50 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird bei -100°C *n*-BuLi, gelöst in *n*-Hexan (2.5 M, 4.5 ml, 11.2 mmol), getropft. Die Lösung färbt sich gelb. Dann wird bei -90°C C₆H₁₁SiCl₃ (812.3 mg, 3.7 mmol) zu getropft. Die Reaktionslösung wird anschließend bei -80°C 30 min gerührt. Die orange Lösung wird bei -80°C mit Wasser gequencht, woraufhin sie farblos wird. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die organische Phase von der wässrigen getrennt und über Na₂SO₄ getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel mit dem Rotationsverdampfer entfernt. Nach Zugabe von Methanol kristallisiert das erhaltene Öl aus. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle werden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels aus einer Dichlormethan/Methanol-Lösung erhalten. Ausbeute: 0.8 g (51.8 %).

Schmelzpunkt: (onset) 182.92°C, (peak) 185.99°C (DSC). Elementaranalyse ber. % (gef): C 77.66 (77.52); H 5.55 (5.53); N 10.06 (8.5). ¹H-NMR (298 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 1.08-1.44 (m, 5H, C₆H₁₁), 1.63-1.94 (m, 6H, C₆H₁₁), 7.59, 7.68 (AA'BB', 2x6H, ³J(¹H¹H) = 8.26 Hz, C₆H₄CN). ¹³C-NMR (299 K, CD₂Cl₂, 75.47 MHz): δ = 23.40 (s, Si-CH), 26.77 (s, *o*-CH₂), 28.02 (s, *m*-CH₂), 28.11 (s, *p*-CH₂), 114.09 (s, *p*-C), 118.73 (s, CN), 131.70 (s, *o*-CH), 136.53 (s, *m*-CH), 139.10 (s, *ipso*-C). ²⁹Si{¹H}-NMR (298 K, CD₂Cl₂, 59.63 MHz): δ = -10.23 (m). IR (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3076 (w), 3045 (w) 3023 (w), 2926 (m), 2850 (m), 2227 (m), 1933 (w), 1594 (w), 1544 (w), 1493 (w), 1448 (m), 1386 (m), 1312 (w), 1261

(w), 1204 (w), 1182 (w), 1097 (s), 1035 (m), 1020 (m), 961 (w), 886 (w), 822 (s), 790 (m), 729 (m), 645 (m), 590 (s), 554 (s). **Raman** (a: 1000 mW, 25°C, 250 scans, cm⁻¹): 3059 (1), 2938 (1), 2853 (1), 2229 (10), 1596 (7), 1442 (1), 1275 (1), 1206 (1), 1182 (2), 1093 (2), 1030 (1), 819 (1), 781 (1), 734 (1), 645 (1).

5.3.8 Darstellung von $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4$ (**8**)

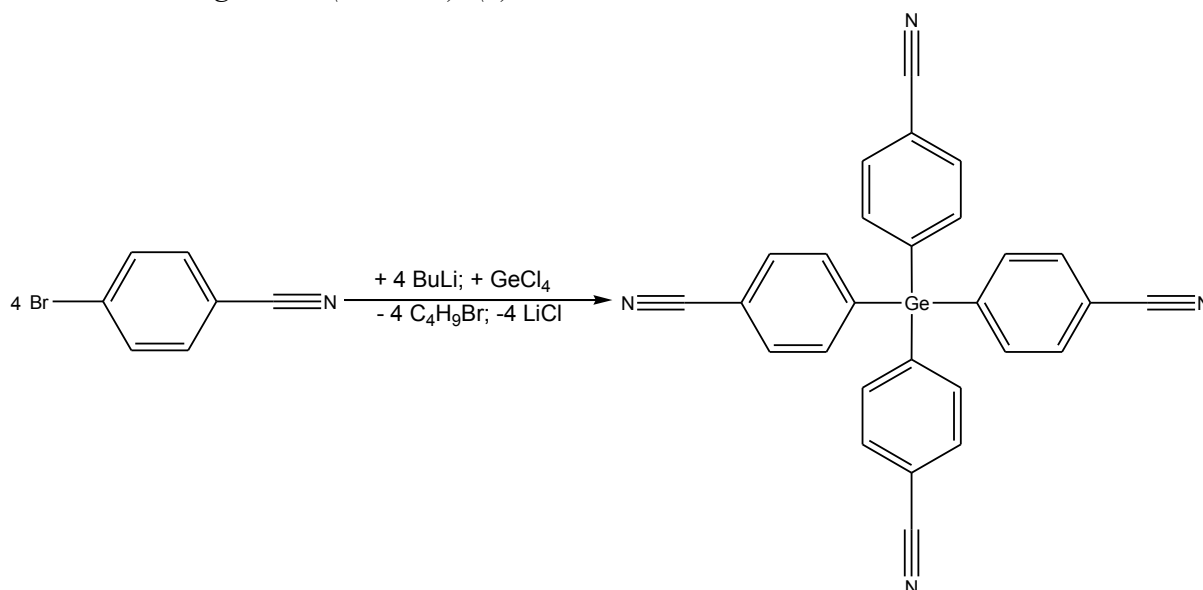


4-Bromobenzonitril (2.362 g, 12.9 mmol) wird in THF (50 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird bei -100°C *n*-BuLi, gelöst in *n*-Hexan (2.5 M, 5.2 ml, 12.9 mmol), zu getropft. Die Lösung färbt sich gelb. Dann wird bei -90°C SiCl_4 , gelöst in THF (1.57 M, 2.36 ml, 3.7 mmol), zu getropft. Die Reaktionslösung wird anschließend bei -80°C 30 min gerührt. Die orange Lösung wird bei -80°C mit Wasser gequenchet, woraufhin sie farblos wird. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die organische Phase von der wässrigen getrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel mit dem Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende gelbe Feststoff wird aus wenig heißem THF umkristallisiert, wodurch farblose Kristalle erhalten werden. Ausbeute: 0.915 g (65 %).

Schmelzpunkt: (onset) $270,18^\circ\text{C}$, (peak) $275,99^\circ\text{C}$ (DSC). Elementaranalyse ber. % (gef): C 77.04 (76.07); H 3.69 (3.97); N 12.83 (12.48). **$^1\text{H-NMR}$** (300 K, CD_2Cl_2 , 250.13 MHz): $\delta = 7.59, 7.73$ (AA'BB', 2x8H, $^3J(\text{H}^1\text{H}) = 8.36$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (300 K, CD_2Cl_2 , 62.89 MHz): $\delta = 115.04$ (s, *p*-C), 118.54 (s, CN), 132.12 (s, *o*-CH), 136.92 (s, *m*-CH), 137.27 (s, *ipso*-C). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (298 K, CD_2Cl_2 , 59.63 MHz): $\delta = -14.09$ (m). **IR** (ATR, 25°C , 32 scans, cm^{-1}): 3079 (w), 3060 (w) 3046 (w), 3024 (w), 2972 (w), 2853 (w), 2228 (s), 1934 (w), 1823 (w), 1674 (w), 1596 (w), 1545 (m), 1495 (m), 1462 (w), 1387 (m), 1314 (w), 1261 (w), 1205 (w), 1180 (w), 1098 (s), 1060 (m), 1021 (m), 960 (w), 901 (w), 822

(s), 723 (m), 646 (m), 592 (s), 551 (s). **Raman** (a: 1000 mW, 25°C, 250 scans, cm⁻¹): 3061 (1), 2231 (10), 1597 (6), 1206 (1), 1182 (2), 1091 (2), 782 (1), 646(1), 554 (1).

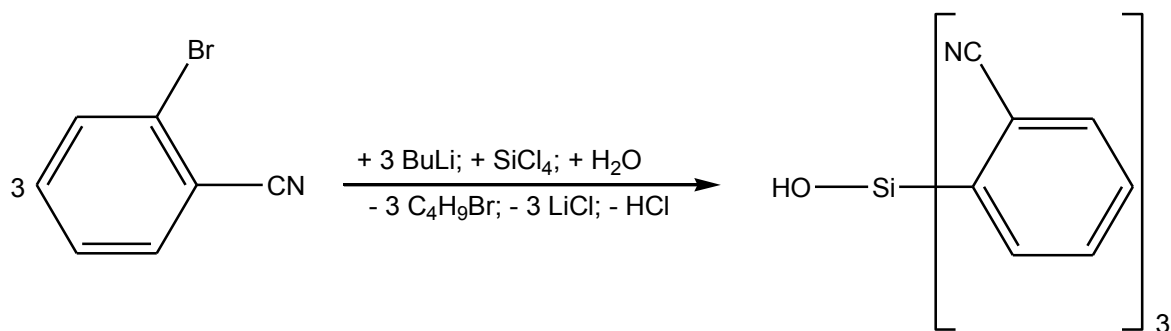
5.3.9 Darstellung von Ge(C₆H₄CN)₄ (**9**)



4-Bromobenzonitril (1.772 g, 9.7 mmol) wird in THF (50 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird bei -100°C *n*-BuLi, gelöst in *n*-Hexan (2.5 M, 3.9 ml, 9.7 mmol), getropft. Die Lösung färbt sich gelb. Dann wird bei -90°C GeCl₄, gelöst in THF (3.2 M, 0.76 ml, 2.43 mmol), zugetropft. Die Reaktionslösung wird anschließend bei -80°C 30 min gerührt. Die orange Lösung wird bei -80°C mit Wasser gequench, woraufhin sie farblos wird. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die organische Phase von der wässrigen getrennt und über Na₂SO₄ getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel mit dem Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene gelbe Öl kristallisiert nun bei Zugabe von Methanol aus. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle werden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels aus einer Dichlormethan/Methanol-Lösung erhalten. Ausbeute: 0.362 g (31 %).

Schmelzpunkt: 262.6°C. Elementaranalyse ber. % (gef.): C 69.91 (69.17); H 3.35 (3.51); N 11.65 (11.02). ¹H NMR (298 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 7.56, 7.72 (AA'BB', 2x8H, ³J(¹H¹H) = 8.31 Hz, C₆H₄CN). ¹³C NMR (298 K, CD₂Cl₂, 75.47 MHz): δ = 114.41 (s, *p*-C), 118.49 (s, CN), 132.36 (s, *o*-CH), 135.86 (s, *m*-CH), 139.58 (s, *ipso*-C). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3140 (w), 3047 (w), 3023 (w), 2970 (w), 2229 (s), 2178 (w), 1932 (w), 1592 (w), 1548 (w), 1492 (m), 1385 (s), 1316 (w), 1259 (w), 1203 (w), 1181 (w), 1084 (s), 1018 (m), 975 (w), 959 (w), 861 (w), 850 (w), 821 (s), 783 (m), 736 (w), 714 (w), 687 (w), 642 (w), 549 (s), 536 (s). **Raman** (b: 785 nm, 25°C, 5 acc., 30 sec., cm⁻¹): 3066 (1), 2231 (10), 1595 (7), 1493 (1), 1201 (1), 1181 (5), 1090 (2), 782 (2), 642 (2), 551 (1), 496 (1), 243 (2).

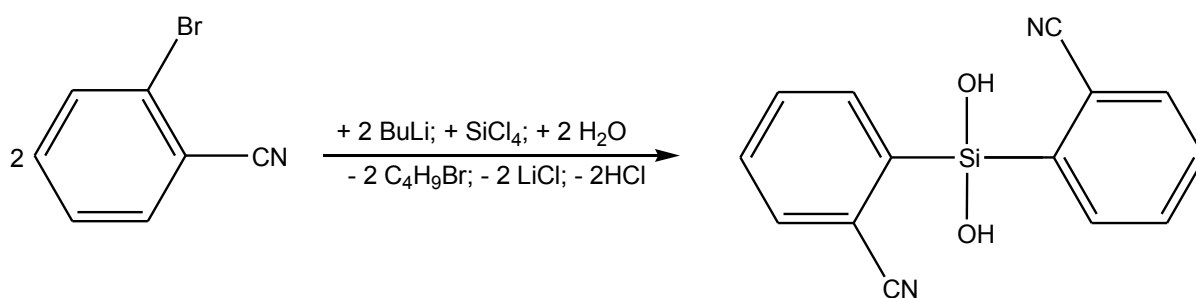
5.3.10 Darstellung von $\text{HOSi}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CN})_3$ (**10**)



2-Brombenzonnitril (2.717 g, 14.9 mmol) wird in THF (30 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird bei -100°C *n*-BuLi, gelöst in Hexan (2.5 M, 6.0 ml, 14.9 mmol), getropft. Die Lösung färbt sich gelb. Dann wird bei -90°C SiCl_4 , gelöst in THF (2.23 M, 1.88 ml, 4.2 mmol), zu getropft. Die Reaktionslösung wird anschließend bei -80°C 30 min gerührt. Die orange Lösung wird bei -80°C mit Wasser gequenchet, woraufhin sie farblos wird. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die organische Phase von der wässrigen getrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel mit dem Rotationsverdampfer entfernt und der verbleibende gelbliche Feststoff mit wenig THF gewaschen, bis er farblos ist. Ausbeute: 0.56 g (38 %).

Schmelzpunkt: 238.8°C . Elementaranalyse ber. % (gef.): C 70.90 (70.79); H 5.00 (4.83); N 9.92 (10.18) (berechnet für die Verbindung mit einem Molekül THF). **$^1\text{H-NMR}$** (298 K, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 300.13 MHz): $\delta = 8.38\text{-}8.55$ (m, 9H, *o-CH*, SiCCCHCH , *p-CH*), $8.66\text{-}8.71$ (m, 3H, *HC-CCN*), $\delta = 9.19$ (s, 1H, OH). **$^{13}\text{C-NMR}$** (298 K, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 75.47 MHz): $\delta = 117.28$ (s, ArC), 118.54 (s, CN), 131.36 (s, ArC), 132.25 (s, ArC), 134.09 (s, ArC), 136.82 (s, ArC), 137.10 (s, ArC). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (auf Grund der schlechten Löslichkeit nicht möglich). **IR** (ATR, 25°C , 32 scans, cm^{-1}): 3140 (w), 3061 (w), 2979 (w), 2876 (w), 2223 (m), 1583 (m), 1557 (m), 1463 (w), 1432 (m), 1365 (w), 1281 (m), 1263 (w), 1190 (m), 1132 (s), 1075 (m), 1051 (m), 1039 (m), 967 (w), 904 (m), 884 (m), 768 (s), 678 (s), 586 (s), 557 (m), 531 (s). **Raman** (b: 633 nm, 25°C , 5 acc., 20 sec., cm^{-1}): 3065 (2), 2225 (10), 1586 (7), 1561 (1), 1195 (3), 1131 (1), 1039 (7), 658 (2), 490 (3), 248 (1), 157 (4).

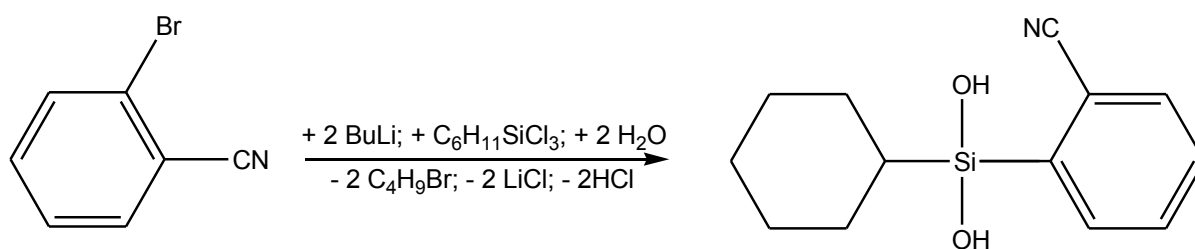
5.3.11 Darstellung von $(HO)_2Si(o-C_6H_4CN)_2$ (11)



2-Brombenzonitril (2.717 g, 14.9 mmol) wird in THF (30 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird bei -100°C *n*-BuLi, gelöst in Hexan (2.5 M, 6.0 ml, 14.9 mmol), getropft. Die Lösung färbt sich gelb. Dann wird bei -90°C SiCl_4 , gelöst in THF (2.23 M, 1.88 ml, 4.2 mmol), zu getropft. Die Reaktionslösung wird anschließend bei -80°C 30 min gerührt. Die orange Lösung wird bei -80°C mit Wasser gequench, woraufhin sie farblos wird. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die organische Phase von der wässrigen getrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel mit dem Rotationsverdampfer entfernt und der verbleibende gelbliche Feststoff mit wenig THF gewaschen. Das Lösungsmittel der Waschlösung wird erneut am Rotationsverdampfer entfernt. Das zurückbleibende Öl wird mit einigen Tropfen CH_2Cl_2 zum Kristallisieren gebracht und der farblose Feststoff dann mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen. Ausbeute: 0.11 g (10 %).

Schmelzpunkt: 150.5°C . Elementaranalyse ber. % (gef.): C 63.14 (63.33); H 3.78 (4.16); N 10.52 (10.13). $^1\text{H-NMR}$ (298 K, d_6 -DMSO, 300.13 MHz): $\delta = 7.57\text{-}7.80$ (m, 6H, *o*-CH, SiCCHCH, *p*-CH), 7.98-8.02 (m, 2H, HC-CCN), 7.81 (s, 2H, OH). $^{13}\text{C-NMR}$ (298 K, d_6 -DMSO, 75.47 MHz): $\delta = 116.64$ (s, ArC), 118.81 (s, CN), 130.63 (s, ArC), 131.73 (s, ArC), 133.73 (s, ArC), 136.45 (s, ArC), 139.94 (s, ArC). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (298 K, d_6 -DMSO, 59.63 MHz): $\delta = -41.15$ (m, $\text{Si}(\text{OH})_2$). IR (ATR, 25°C , 32 scans, cm^{-1}): 3360 (m), 3291 (m), 3063 (w), 2235 (m), 2224 (m), 1584 (m), 1564 (w), 1557 (w), 1470 (w), 1432 (m), 1284 (m), 1261 (m), 1193 (m), 1176 (w), 1134 (s), 1111 (m), 1076 (m), 1038 (m), 1010 (w), 933 (m), 885 (w), 848 (s), 786 (m), 769 (s), 761 (s), 730 (m), 678 (s), 633 (w), 584 (s), 558 (m). Raman (b: 785 nm, 25°C , 4 acc., 60 sec., cm^{-1}): 3078 (2), 2246 (8), 2229 (7), 1594 (9), 1570 (1), 1272 (5), 1203 (9), 1181 (8), 1145 (9), 1083 (9), 1017 (10), 673 (8), 504 (6), 283 (4), 237 (3).

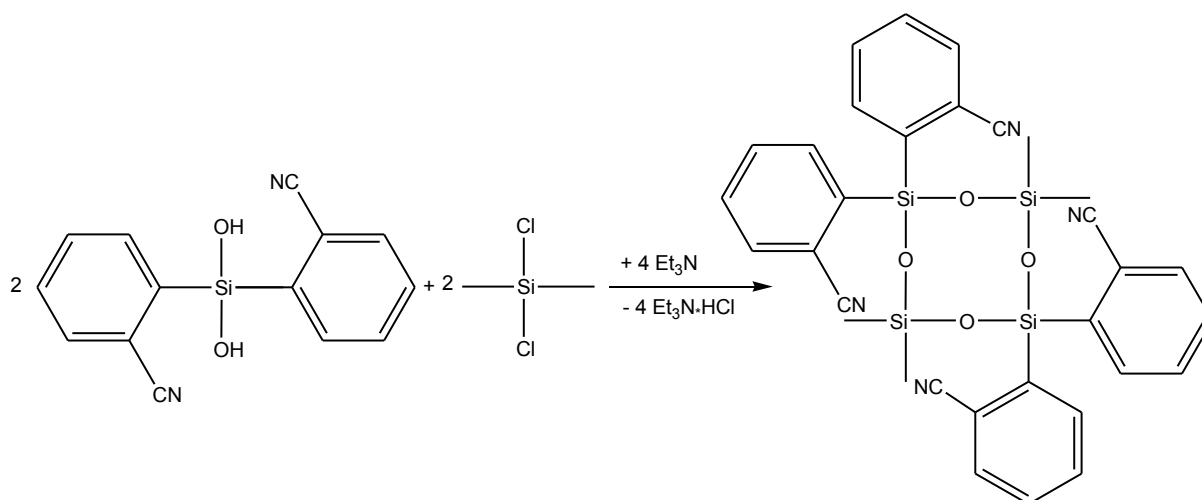
5.3.12 Darstellung von $(HO)_2SiC_6H_{11}(o-C_6H_4CN)$ (12)



2-Brombenzonitril (1.626 g, 8.9 mmol) wird in THF (25 ml) gelöst. Zu der Lösung wird bei -100°C *n*-BuLi, gelöst in Hexan (2.5 M, 3.6 ml, 8.9 mmol), getropft. Die Lösung färbt sich gelb. Dann wird bei -90°C $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SiCl}_3$ (1.3 g, 5.9 mmol) zu getropft. Die Reaktionslösung wird anschließend bei -80°C 30 min gerührt. Die orange Lösung wird bei -80°C mit Wasser gequencht, woraufhin sie farblos wird. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die organische Phase von der wässrigen getrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel mit dem Rotationsverdampfer entfernt. Der ölige Rückstand wird in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst und filtriert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels wird der zurückbleibende farblose Feststoff mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen. Ausbeute: 0.33 g (23 %).

Schmelzpunkt: 125.9°C . Elementaranalyse ber. % (gef.): C 63.12 (62.67); H 6.93 (6.95); N 5.66 (5.78). $^1\text{H-NMR}$ (298 K, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 300.13 MHz): $\delta = 0.85\text{-}0.98$ (m, 1H, C_6H_{11}), 1.06-1.23 (m 5H, C_6H_{11}), 1.56-1.70 (m, 5H, C_6H_{11}), 7.51-7.68 (m, 3H, CH, SiCCHCH, *p*-CH), 7.52-8.83 (m, 1H, HC-CCN), 7.79 (s, 2H, OH). $^{13}\text{C-NMR}$ (298 K, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 75.47 MHz): $\delta = 25.55$ (s, Si-CH), 26.16 (s, *o*- CH_2), 26.44 (s, *m*- CH_2), 27.24 (s, *p*- CH_2), 116.50 (s, ArC), 119.81 (s, CN), 129.85 (s, ArC), 131.55 (s, ArC), 133.33 (s, ArC), 135.94 (s, ArC), 141.94 (s, ArC). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (298 K, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 59.63 MHz): $\delta = -26.56$ (m, $\text{Si}(\text{OH})_2$). IR (ATR, 25°C , 32 scans, cm^{-1}): 3334 (m), 3056 (w), 2952 (w), 2917 (s), 2846 (m), 2235 (m), 1584 (w), 1557 (w), 1463 (w), 1448 (m), 1428 (m), 1283 (w), 1264 (w), 1256 (w), 1186(w), 1132 (m), 1092 (m), 1072 (m), 1034 (m), 992 (m), 967 (w), 884 (s), 838 (s), 812 (s), 784 (m), 769 (s), 730 (m), 624 (m), 588 (m), 560 (m). Raman (b: 785 nm, 25°C , 4 acc., 5 sec., cm^{-1}): 3065 (3), 2934 (2), 2923 (2), 2244 (10), 1592 (8), 1567 (1), 1448 (1), 1303 (1), 1201 (4), 1181 (1), 1141 (1), 1044 (8), 670 (5), 511 (6), 221 (1), 151 (4).

5.3.13 Darstellung von $[Me_2SiO-Si(o-C_6H_4CN)_2O]_2$ (13)



Di(2-cyanophenyl)silandiol (0.433 g, 1.6 mmol) wird in THF (15 ml) gelöst. Bei 0°C wird erst Triethylammin (0.329 g, 3.2 mmol) und anschließend Dichlordimethylsilan (0.206 g, 1.6 mmol) zu getropft. Es fällt ein weißer Niederschlag aus. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung filtriert. Anschließend wird diese eingengt, bis das Produkt als farbloser Feststoff ausfällt. Ausbeute: 0.09 g (10 %).

Schmelzpunkt: 250.0°C. Elementaranalyse ber. % (gef.): C 59.59 (58.70); H 4.38 (4.68); N 8.69 (9.00). ¹H-NMR (298 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 0.32 (s, 12H, CH₃), 7.48-7.66 (m, 12H, CH, SiCCHCH, *p*-CH), 7.94-7.98 (m, 4H, HC-CCN). ¹³C NMR (298 K, d₆-CD₂Cl₂, 75.47 MHz): δ = 0.32 (s, CH₃), 117.40 (s, ArC), 119.09 (s, CN), 131.10 (s, ArC), 131.94 (s, ArC), 133.67 (s, ArC), 136.61 (s, ArC), 138.16 (s, ArC). ²⁹Si{¹H}-NMR (auf Grund der schlechten Löslichkeit nicht möglich). IR (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3059 (w), 2959 (w), 2873 (w), 2223 (m), 1585 (m), 1558 (w), 1467 (w), 1432 (m), 1281 (w), 1260 (m), 1190 (w), 1135 (s), 1076 (s), 1054 (s), 886 (m), 840 (s), 803 (s), 780 (s), 762 (s), 715 (m), 678 (m), 604 (m), 584 (s), 556 (m). Raman (b: 785 nm, 25°C, 5 acc., 10 sec., cm⁻¹): 3076 (1), 2224 (10), 1585 (3), 1556 (1), 1192 (3), 1133 (1), 1038 (4), 703 (1), 487 (5), 295 (1), 153 (2).

Auf Angaben der NMR-Daten der folgenden Komplexverbindungen wird verzichtet, da in Lösung Ligand und Salz frei vorliegen und somit keine Verschiebungen der Signale im NMR-Spektrum zu erkennen sind, verglichen mit Spektren der freien Liganden und der freien Salze. ¹H-NMR-Spektren sind angegeben, um das Verhältnis von einkristallisiertem Lösungsmittel zu Ligand darzustellen.

Die isolierten Ausbeuten der Koordinationsverbindungen liegen im Bereich von 10 - 30%.

5.3.14 Darstellung von $[Ag(Me_3SiC_6H_4CN)_2]_2[Cu(O_2CCF_3)_4]$ (**14**)

Zu einer Suspension aus Silbertrifluoracetat (441.8 mg, 2 mmol) und Kupfer(II)chlorid (67.22 mg, 0.5 mmol) in CH_2Cl_2 (10 ml) wird $Me_3SiC_6H_4CN$ (350.6 mg, 2 mmol) getropft. Die Lösung wird blau und ein weißer Niederschlag fällt aus. Die Reaktionslösung wird 15 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird auf etwa einen Milliliter eingengt. Nach Zugabe von einigen Tropfen *n*-Hexan kristallisiert das Produkt.

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 40.24 (41.33); H 3.66 (3.79); N 3.91 (3.91). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm^{-1}): 3020 (w), 2959 (m), 2898 (w), 2261 (m), 1695 (s), 1595 (w), 1544 (w), 1438 (m), 1387 (m), 1315 (w), 1251 (m), 1193 (s), 1148 (s), 1097 (m), 1020 (w), 961 (w), 840 (s), 819 (s), 792 (m), 725 (m), 634 (m), 553 (s).

5.3.15 Darstellung von $[Cu(Me_3SiC_6H_4CN)_2]_2[Cu(O_2CCF_3)_4]$ (**15**)

Zu einer Suspension aus Silbertrifluoracetat (441.8 mg, 2 mmol) und Kupfer(I)iodid (285.66 mg, 1.5 mmol) in CH_2Cl_2 (10 ml) wird $Me_3SiC_6H_4CN$ (350.6 mg, 2 mmol) getropft. Die Lösung wird grün und ein dunkler Niederschlag fällt aus. Die Reaktionslösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird auf etwa einen Milliliter eingengt. Nach Zugabe von einigen Tropfen *n*-Hexan kristallisiert das Produkt.

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 42.90 (42.86); H 3.90 (3.83); N 4.17 (3.99). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm^{-1}): 3023 (w), 2958 (m), 2898 (w), 2252 (m), 1691 (s), 1594 (w), 1544 (w), 1441 (m), 1387 (m), 1315 (w), 1250 (m), 1196 (s), 1142 (s), 1098 (m), 1021 (w), 961 (w), 839 (s), 819 (s), 790 (m), 725 (m), 634 (m), 551 (s).

5.3.16 Darstellung von $[Ag\{Me_2Si(C_6H_4CN)_2\}]O_2CCF_3$ (**16**)

Zu einer Suspension aus Silbertrifluoracetat (450.6 mg, 2 mmol) in CH_2Cl_2 (10 ml) wird $Me_2Si(C_6H_4CN)_2$ (536.7 mg, 2 mmol), gelöst in CH_2Cl_2 (2 ml), getropft. Der Feststoff geht in Lösung. Die Reaktionslösung wird 1 h gerührt und anschließend auf etwa einen Milliliter eingengt. Nach Zugabe von einigen Tropfen *n*-Hexan kristallisiert das Produkt.

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 44.7 (42.6); H 2.92 (2.71); N 5.8 (5.16). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3079 (w), 2952 (w), 2893 (w), 2236 (m), 1665 (s), 1593 (w), 1547 (w), 1428 (w), 1386 (m), 1318 (w), 1251 (m), 1189 (s), 1139 (s), 1098 (m), 1018 (w), 963 (w), 895 (w), 813 (s), 776 (s), 721 (s), 672 (m), 553 (s). **Raman** (a: 70 mW, 25°C, 3 scans, cm⁻¹): 2361 (1), 2328 (1), 2243 (10), 1916 (1), 1780 (1), 1594 (8), 1495 (1), 1430 (1), 1263 (1), 1207 (1), 1182 (8), 1096 (4), 993 (1), 848(2), 787 (4), 702 (1), 673 (3), 643 (2), 557 (2), 434 (2).

5.3.17 Darstellung von $[Ag\{Me_2Si(C_6H_4CN)_2\}O_3SCF_3]$ (**17**)

Zu einer Suspension aus Silbertriflat (102.8 mg, 0.4 mmol) in CH₂Cl₂ (10 ml) wird Me₂Si(C₆H₄CN)₂ (104.9 mg, 0.4 mmol), gelöst in CH₂Cl₂ (2 ml), getropft. Der Feststoff geht in Lösung. Die Reaktionslösung wird 1 h gerührt und anschließend eingengt, bis das Produkt ausfällt. Kristalle können aus einer heiß gesättigten Lösung erhalten werden.

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 39.32 (37.85); H 2.72 (2.93); N 5.39 (4.81). **¹H-NMR** (298 K, d₆-DMSO, 300.13 MHz): δ = 0.61 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 5.74 (s, 1H, CH₂Cl₂), 7.70, 7.81 (AA'BB', 2x4H, ³J(¹H¹H) = 8.13 Hz, C₆H₄CN). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3083 (w), 3063 (w), 2962 (m), 2897 (w), 2254 (m), 1592 (w), 1418 (w), 1388 (m), 1295 (m), 1250 (m), 1225 (s), 1204 (s), 1180 (s), 1166 (s), 1099 (m), 1013 (s), 967 (w), 840 (m), 815 (s), 779 (s), 733 (m), 674 (m), 631 (s), 581 (m), 555 (s), 527 (m). **Raman** (a: 70 mW, 25°C, 3 scans, cm⁻¹): 2254 (10), 1593 (6), 1363 (1), 1213 (1), 1184 (5), 1094 (3), 1029 (2), 790 (3), 759 (2), 704 (1), 675 (3), 643 (2), 559 (2), 436 (1), 353 (2), 300 (1), 237 (1).

5.3.18 Darstellung von $[Ag\{MeSi(C_6H_4CN)_3\}]_2[Ag_4(O_2CCF_3)_6]$ (**18**)

Zu einer Lösung aus Silbertrifluoracetat (92.8 mg, 0.42 mmol) in Benzol (10 ml) wird MeSi(C₆H₄CN)₃ (50 mg, 0.14 mmol), gelöst in Benzol (2 ml), getropft. Die klare Reaktionslösung wird 1 h gerührt und anschließend eingengt und der ölige Rückstand mit wenigen Tropfen frischem Benzol gewaschen. Das Öl wird vorsichtig erwärmt und beginnt nach einigen Stunden zu kristallisieren.

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 36.86 (36.36); H 1.69 (1.78); N 3.91 (3.84) (berechnet mit einem halben Lösungsmittelmolekül). **¹H-NMR** (298 K, d₆-DMSO, 300.13 MHz): δ = 0.96 (s, 3H, CH₃), 7.35 (s, 3H, C₆H₆), 7.65, 7.86 (AA'BB', 2x6H, ³J(¹H¹H) = 8.11 Hz, C₆H₄CN). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3090 (w), 3070 (w), 3037 (w), 2963 (w), 2250 (m), 2238 (m), 1685 (s), 1633 (s), 1545 (w), 1479 (m), 1432 (m), 1387 (m), 1315 (w), 1253 (w), 1185 (s), 1133 (s), 1100 (s), 1035 (m), 1020 (m), 836 (m), 825 (m), 800 (s), 790 (s), 722 (s), 682 (s), 643 (m), 586(m), 554 (s). **Raman** (a: 1000 mW, 25°C, 250 scans, cm⁻¹): 3063 (1), 2974 (1), 2906 (1), 2253 (10), 1595 (10), 1494 (1), 1413 (1), 1435 (1), 1313 (1),

1255 (1), 1209 (1), 1184 (3), 1097 (2), 993 (1), 843 (1), 792 (1), 737 (1), 644 (1), 556 (1), 458 (1).

5.3.19 Darstellung von $[Ag\{MeSi(C_6H_4CN)_3\}]O_3SCF_3$ (**19**)

Zu einer Lösung aus Silbertriflat (78 mg, 0.3 mmol) in Benzol (10 ml) wird $MeSi(C_6H_4CN)_3$ (104.8 mg, 0.3 mmol), gelöst in Benzol (2 ml), getropft. Die klare Reaktionslösung wird 1 h gerührt und anschließend eingeeengt und der ölige Rückstand mit wenigen Tropfen frischen Benzol gewaschen. Das Öl wird vorsichtig erwärmt und beginnt nach einigen Stunden zu kristallisieren.

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 50.89 (50.59); H 3.09 (3.03); N 6.14 (5.56) (berechnet mit einem Lösungsmittelmolekül). **1H -NMR** (298 K, d_6 -DMSO, 300.13 MHz): δ = 0.97 (s, 3H, CH_3), 7.35 (s, 9H, C_6H_6), 7.66, 7.87 (AA'BB', 2x6H, $^3J(^1H^1H)$ = 8.13 Hz, C_6H_4CN). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm^{-1}): 3085 (w), 3033 (w), 2962 (w), 2249 (m), 1593 (w), 1478 (w), 1387 (m), 1280 (m), 1220 (s), 1161 (s), 1099 (s), 1018 (s), 825 (m), 799 (s), 778 (m), 730 (m), 710 (m), 681 (m), 630 (s), 578 (s), 553 (s). **Raman** (b: 633 nm, 25°C, 4 acc., 20 sec., cm^{-1}): 3034 (1), 2989 (1), 2914 (1), 2262 (8), 1608 (8), 1197 (5), 1107 (3), 1044 (2), 975 (4), 807 (2), 746 (1), 659 (1), 569 (1).

5.3.20 Darstellung von $[Ag\{PhSi(C_6H_4CN)_3\}]O_2CCF_3$ (**20**)

Zu einer Lösung aus Silbertrifluoracetat (132.5 mg, 0.6 mmol) in Benzol (10 ml) wird $PhSi(C_6H_4CN)_3$ (247 mg, 0.6 mmol), gelöst in Benzol (5 ml), getropft. Die klare Reaktionslösung wird 1 h gerührt und anschließend eingeeengt und der ölige Rückstand mit wenigen Tropfen frischen Benzol gewaschen. Nach einigen Tropfen *n*-Hexan beginnt das Öl langsam zu kristallisieren.

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 55.08 (54.21); H 2.71 (3.54); N 6.64 (5.64). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm^{-1}): 3071 (w), 3035 (w), 2962 (w), 2248 (m), 2231 (m), 1651 (s), 1545 (w), 1492 (w), 1479 (w), 1428 (m), 1387 (m), 1313(w), 1260 (m), 1191 (s), 1134 (s), 1097 (s), 821 (s), 790 (s), 745 (m), 722 (s), 699 (s), 680 (s), 645 (m), 621 (m), 595 (s), 563 (s), 553 (s). **Raman** (a: 1000 mW, 25°C, 250 scans, cm^{-1}): 3058 (2), 2977(1), 2906 (1), 2229 (10), 1595 (9), 1432 (1), 1315 (1), 1208 (1), 1182(3), 1090 (2), 1030 (1), 999 (2), 840 (1), 778 (1), 701 (1), 645 (1), 553 (1), 451 (1).

5.3.22 Darstellung von $[Ag\{PhSi(C_6H_4CN)_3\}]O_3SCF_3$ (**21**)

Zu einer Lösung aus Silbertriflat (78 mg, 0.3 mmol) in Benzol (10 ml) wird $PhSi(C_6H_4CN)_3$ (130 mg, 0.3 mmol), gelöst in Benzol (5 ml), getropft. Die klare Reaktionslösung wird 1 h gerührt und anschließend eingeeengt und der ölige Rückstand mit wenigen Tropfen frischem

Benzol gewaschen. Das Öl wird vorsichtig erwärmt und beginnt nach einigen Tagen zu kristallisieren.

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 50.31 (50.07); H 2.56 (2.86); N 6.29 (5.37). **¹H-NMR** (298 K, d₆-DMSO, 300.13 MHz): δ = 7.44-7.59 (m, 5H, C₆H₅), 7.35 (s, 8H, C₆H₆), 7.65, 7.90 (AA'BB', 2x6H, ³J(¹H¹H) = 8.15 Hz, C₆H₄CN). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3088 (w), 3051 (w), 3033 (w), 2963 (w), 2250 (m), 1935 (w), 1823 (w), 1622 (w), 1593 (w), 1544 (w), 1477 (w), 1428 (w), 1387 (m), 1282 (s), 1220 (s), 1159 (s), 1098 (s), 1020 (s), 855 (w), 824 (m), 791 (m), 759 (m), 741 (w), 680 (s), 632 (s), 599 (s), 665 (s), 550 (s). **Raman** (a: 1000 mW, 25°C, 250 scans, cm⁻¹): 3061 (2), 2252 (10), 1595 (7), 1208 (1), 1184 (3), 1091 (1), 1030 (1), 992 (1), 790 (1), 712 (1), 646 (1), 554 (1).

5.3.22 Darstellung von [Ag{PhSi(C₆H₄CN)₃}{thf}]BF₄ (**22**)

Zu einer Lösung aus Silbertetrafluoridoborat·H₂O (70 mg, 0.3 mmol) in THF (10 ml) wird PhSi(C₆H₄CN)₃ (130 mg, 0.3 mmol), gelöst in THF (2 ml), getropft. Die klare Reaktionslösung wird 1 h gerührt. Kristalle können erhalten werden, indem langsam Benzol in die Lösung diffundiert.

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 54.89 (54.54); H 3.71 (3.42); N 6.19 (6.01) (berechnet mit einem Lösungsmittelmolekül). **¹H-NMR** (298 K, d₆-DMSO, 300.13 MHz): δ = 1.75 (m, 4H, CH₂CH₂O), 3.59 (m, 4H, CH₂CH₂O), 7.45-7.61 (m, 5H, C₆H₅), 7.65, 7.92 (AA'BB', 2x6H, ³J(¹H¹H) = 8.39 Hz, C₆H₄CN). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 2968 (w), 2873 (w), 2246 (m), 1974 (w), 1591 (w), 1537 (w), 1489 (w), 1425 (w), 1389 (m), 1312 (w), 1277 (w), 1207 (w), 1182 (w), 1100 (m), 1052 (s), 1034 (s), 883 (m), 829 (m), 790 (m), 736 (m), 722 (w), 697 (m), 645 (w), 621 (w), 600 (s), 565 (s), 557 (s). **Raman** (b: 532 nm, 25°C, 6 acc., 3 sec., cm⁻¹): 3065 (2), 2250 (9), 1599 (10), 1189 (5), 1096 (3), 1003 (2), 792 (2), 649 (1), 210 (2), 153 (1).

5.3.23 Darstellung von [Ag{C₆H₁₁Si(C₆H₄CN)₃}]O₃SCF₃ (**23**)

Zu einer Lösung aus Silbertriflat (78 mg, 0.3 mmol) in Benzol (10 ml) wird C₆H₁₁Si(C₆H₄CN)₃ (127 mg, 0.3 mmol), gelöst in Benzol (5 ml), zu getropft. Die klare Reaktionslösung wird 1 h gerührt und anschließend eingeeengt und der ölige Rückstand mit wenigen Tropfen frischem Benzol gewaschen. Das Öl wird vorsichtig erwärmt und beginnt nach einigen Stunden zu kristallisieren.

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 49.86 (50.4); H 3.44 (2.96); N 6.23 (5.37). **¹H-NMR** (298 K, d₆-DMSO, 300.13 MHz): δ = 1.05-1.41 (m, 5H, C₆H₁₁), 1.59-1.94 (m, 6H, C₆H₁₁), 7.35 (s, 6H, C₆H₆), 7.66, 7.88 (AA'BB', 2x6H, ³J(¹H¹H) = 8.25 Hz, C₆H₄CN). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3055 (w), 2923 (m), 2849 (w), 2249 (m), 2142 (w), 1927 (w),

1593 (w), 1538 (w), 1494 (w), 1447 (w), 1387 (m), 1283 (m), 1218 (s), 1159 (s), 1096 (s), 1018 (s), 911 (w), 887 (w), 819 (m), 791 (m), 759 (m), 730 (m), 631 (s), 596 (s), 554 (s). **Raman** (a: 1000 mW, 25°C, 250 scans, cm⁻¹): 3061 (1), 2959 (1), 2839 (1), 2848 (1), 2254 (10), 1595 (6), 1443 (1), 1209 (1), 1186 (2), 1090 (1), 1029 (1), 993 (2), 872 (1), 821 (1), 790 (1), 712 (1), 695 (1), 646 (1), 559 (1).

5.3.24 Darstellung von $[Ag_4\{Si(C_6H_4CN)_4\}](O_2CCF_3)_4$ (**24**)

Zu einer Lösung aus Silbertrifluoracetat (284 mg, 1.28 mmol) in Benzol (10 ml) wird $Si(C_6H_4CN)_4$ (129 mg, 0.3 mmol), gelöst in Benzol (10 ml), getropft. Nach etwa 5 min fällt ein Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht, wobei sich der Niederschlag vollständig auflöst. Kristalle werden durch langsames Abkühlen der Reaktionslösung erhalten.

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 39.05 (41.09); H 1.91 (1.97); N 3.8 (3.78) (berechnet mit zwei Lösungsmittelmolekülen). **¹H-NMR** (300 K, d₆-DMSO, 250.13 MHz): δ = 7.35 (s, 12H, C₆H₆), 7.66, 7.94 (AA'BB', 2x8H, ³J(¹H¹H) = 8.07 Hz, C₆H₄CN). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3092 (w), 3073 (w), 3032 (w), 2253 (m), 2236 (m), 1940 (w), 1823 (w), 1662 (s), 1645 (s), 1630(s), 1547 (w), 1479 (m), 1431 (m), 1431 (m), 1388 (m), 1313 (w), 1188 (s), 1135 (s), 1103 (s), 1035 (m), 1020 (m), 980 (w), 839 (s), 826 (s), 790 (s), 723 (s), 678 (s), 646 (m), 602 (s), 555 (s). **Raman** (a: 1000 mW, 25°C, 250 scans, cm⁻¹): 3063 (1), 2255(10), 2240 (6), 1597 (8), 1494 (1), 1435 (1), 1211 (1), 1184 (3), 1094 (1), 1022 (1), 992 (3), 872 (1), 844 (1), 788 (1), 646 (1), 607 (1), 555 (1), 467 (1).

5.3.25 Darstellung von $[Ag_4\{Ge(C_6H_4CN)_4\}](O_2CCF_3)_4$ (**25**)

Zu einer Suspension aus $Ge(C_6H_4CN)_4$ (56 mg, 0.12 mmol) in Benzol (10 ml) wird Silbertrifluoracetat (102 mg, 0.46 mmol), gelöst in Benzol (10 ml), getropft. Nach etwa 5 min fällt ein Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht, wobei sich der Niederschlag vollständig auflöst. Kristalle werden durch langsames Abkühlen der Reaktionslösung erhalten.

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 42.97 (42.40); H 2.40 (2.10); N 3.34 (3.63) (berechnet mit vier Lösungsmittelmolekülen). **¹H-NMR** (300 K, d₆-DMSO, 250.13 MHz): δ = 7.35 (s, 16H, C₆H₆), 7.65, 7.93 (AA'BB', 2x8H, ³J(¹H¹H) = 8.26 Hz, C₆H₄CN). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3091 (w), 3073 (w), 3030 (w), 2254 (m), 2235 (m), 1966 (w), 1934 (w), 1822 (w), 1661 (s), 1651 (s), 1645 (s), 1633(s), 1549 (w), 1539 (w), 1505 (w), 1479 (m), 1455 (w), 1431 (m), 1388 (m), 1315 (w), 1261 (w), 1187 (s), 1135 (s), 1085 (m), 1035 (m), 1018 (m), 980 (w), 839 (m), 823 (s), 789 (s), 723 (s), 684 (s), 677 (s), 643 (w), 600 (w), 553 (s). **Raman** (b: 785 nm, 25°C, 6 acc., 20sec., cm⁻¹): 3067 (1), 2259 (5), 2243 (4), 1599 (7),

1497 (1), 1438 (1), 1214 (1), 1189 (5), 1091 (2), 997 (10), 849 (2), 771 (4), 646 (1), 612 (1), 558 (1), 226 (3).

5.3.26 Darstellung von $[Ag_3\{Si(C_6H_4CN)_4\}_2\{thf\}](BF_4)_3$ (**26**)

Zu einer Lösung aus Silbertetrafluoridoborat·H₂O (43.2 mg, 0.20 mmol) in THF (5 ml) wird Si(C₆H₄CN)₄ (59 mg, 0.13 mmol), gelöst in THF (2 ml), getropft. Die klare Reaktionslösung wird 1 h gerührt. Kristalle können erhalten werden, indem langsam Benzol in die Lösung diffundiert.

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 48.00 (48.32); H 3.02 (3.09); N 7.00 (6.08) (berechnet mit zwei Lösungsmittelmolekülen). ¹H-NMR (298K, d₆-DMSO, 300.13 MHz): δ = 1.76 (m, 5H, CH₂CH₂O), 3.60 (m, 5H, CH₂CH₂O), 7.66, 7.94 (AA'BB', 2x8H, ³J(¹H¹H) = 8.36 Hz, C₆H₄CN). IR (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3079 (w), 2968 (w), 2871 (w), 2252 (m), 1594 (w), 1539 (w), 1539 (w), 1486 (w), 1388 (m), 1312 (w), 1280 (m), 1208 (w), 1184 (w), 1100 (m), 1035 (s), 1015 (s), 891(w), 824 (m), 792 (m), 760 (w), 716 (w), 646 (m), 602 (s), 555 (s). Raman (b: 532 nm, 25°C, 6 acc., 3 sec., cm⁻¹): 3066 (1), 2265 (10), 2258 (10), 1599 (8), 1190 (4), 1094 (2), 794 (2), 262(1), 216 (1), 175(1).

5.3.27 Darstellung von $[Ag\{Si(C_6H_4CN)_4\}]BF_4$ (**27**)

Zu einer Lösung aus Silbertetrafluoridoborat·H₂O (66.5 mg, 0.3 mmol) in Aceton (5 ml) wird Si(C₆H₄CN)₄ (133 mg, 0.3 mmol), gelöst in Aceton (2 ml), getropft. Die klare Reaktionslösung wird 1 h gerührt. Kristalle können erhalten werden, indem das Lösungsmittel langsam verdampft.

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 53.28 (52.31); H 2.55 (2.84); N 8.88 (7.63). IR (ATR 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3091 (w), 3071 (w), 3051 (w), 2952 (w), 3025 (w), 2250 (m), 2229 (w), 1714 (w), 1595 (w), 1546 (w), 1496 (w), 1392 (m), 1361 (w), 1319 (w), 1286 (w), 1225 (w), 1185 (m), 1099 (s), 1037 (s), 1016 (s), 967 (m), 858 (w), 827 (s), 791 (m), 781 (m), 725 (w), 689 (w), 646 (w), 598 (s), 555 (s). Raman (b: 633 nm, 25°C, 2 acc., 4 sec., cm⁻¹): 3060 (1), 2249 (10), 1586 (9), 1489 (1), 1205 (1), 1176 (5), 1084 (3), 782 (2), 555 (1), 260 (1), 220 (1).

5.3.28 Darstellung von $[Ag\{Si(C_6H_4CN)_4\}\{thf\}]SbF_6$ (**28**)

Zu einer Lösung aus Silberhexafluoroantimonat (37.8 mg, 0.11 mmol) in THF (5 ml) wird Si(C₆H₄CN)₄ (48 mg, 0.11 mmol), gelöst in THF (2 ml), getropft. Die klare Reaktionslösung wird 1 h gerührt. Kristalle können erhalten werden, indem langsam Benzol in die Lösung diffundiert.

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 43.11 (43.42); H 2.07 (1.79); N 7.18 (6.92).

¹H-NMR (300 K, d₆-DMSO, 250.13 MHz): δ = 1.76 (m, 3H, CH₂CH₂O), 3.60 (m, 3H, CH₂CH₂O), 7.66, 7.94 (AA'BB', 2x8H, ³J(¹H¹H) = 8.21 Hz, C₆H₄CN). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 2252 (m), 2244 (m), 2158 (w), 1937 (w), 1651 (w), 1546 (w), 1494 (w), 1492 (w), 1386 (m), 1309 (w), 1261 (w), 1211 (w), 1183 (w), 1101 (m), 1062 (w), 1019 (m), 964 (w), 826 (m), 792 (m), 718 (s), 655 (s), 600 (s), 555 (s). **Raman** (b: 785 nm, 25°C, 7 acc., 6 sec., cm⁻¹): 2260 (8), 2252 (7), 1601 (10), 1216 (2), 1190 (7), 1108 (1), 1098 (3), 793 (2), 652 (3), 272 (1), 221 (1).

5.3.29 Umsetzung von Si(C₆H₄CN)₄ mit Ag[B(C₆F₅)₄]

Zu einer Suspension aus AgO₂CCH₃ (16.6 mg, 0.1 mmol) in CH₂Cl₂ (10 ml) wird [H(Et₂O)₂][B(C₆F₅)₄]·Et₂O (90 mg, 0.1 mmol), gelöst in CH₂Cl₂ (2 ml), getropft. Nach zwei Stunden wird die trübe Lösung filtriert und Si(C₆H₄CN)₄ (43 mg, 0.1 mmol), gelöst in CH₂Cl₂ (2 ml), zu getropft. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus.

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 51.05 (51.47); H 1.32 (1.38); N 4.58 (4.28). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 2949 (w), 2859 (w), 2253 (m), 1642 (m), 1512 (m), 1462 (s), 1388 (m), 1274 (w), 1208 (w), 1179 (w), 1083 (m), 1020 (w), 976 (s), 825 (m), 792 (m), 774 (m), 756 (m), 726 (m), 683 (w), 660 (m), 601 (s), 573 (w), 554 (m).

5.3.30 Darstellung von [Na{Si(C₆H₄CN)₄}{H₂O}]BPh₄ (**29**)

Zu einer Lösung aus Natriumteträphenylborat (92.4 mg, 0.27 mmol) in THF (5 ml) wird Si(C₆H₄CN)₄ (115.3 mg, 0.27 mmol), gelöst in THF (2 ml), getropft. Die klare Reaktionslösung wird 1 h gerührt. Kristalle können erhalten werden, indem der Reaktionslösung etwas Toluol hinzugefügt wird und dann das Lösungsmittel durch den geöffneten Kolben langsam verdampfen kann.

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 78.39 (77.93); H 4.81 (5.00); N 7.03 (6.92). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3054 (w), 2993 (w), 2982 (w), 2873 (w), 2243 (m), 1932 (w), 1670 (w), 1594 (w), 1579 (w), 1479 (w), 1424 (w), 1386 (m), 1311 (w), 1261 (w), 1206 (w), 1180 (w), 1100 (m), 1054 (m), 1031 (m), 1018 (m), 897 (w), 840 (w), 826 (m), 790 (m), 731 (m), 700 (s), 645 (m), 610 (m), 696 (s), 555 (s). **Raman** (b: 785 nm, 25°C, 5 acc., 30 sec., cm⁻¹): 3061 (2), 3044 (2), 2244 (5), 2233 (6), 1596 (10), 1581 (3), 1283 (2), 1183 (5), 1090 (4), 1030 (2), 1000 (9), 783 (3), 669 (2), 646 (2), 555 (2), 216 (2).

5.3.31 Darstellung von [Cu{Me₂Si(C₆H₄CN)₄}(hfacac)₂] (**30**)

Zu einer Lösung aus Kupferhexafluoracetylacetonat·H₂O (99.1 mg, 0.2 mmol) in CH₂Cl₂ (5 ml) wird Me₂Si(C₆H₄CN)₂ (52.47 mg, 0.2 mmol), gelöst in CH₂Cl₂ (2 ml), getropft. Die grüne

Reaktionslösung wird 1 h gerührt und anschließend auf etwa einen Milliliter eingengt. Nach Zugabe von einigen Tropfen *n*-Hexan kristallisiert das Produkt.

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 42.20 (42.28); H 2.18 (2.01); N 3.79 (3.57). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3139 (w), 3064 (w), 2962 (w), 2906 (w), 2239 (m), 1638 (s), 1597 (w), 1557 (m), 1529 (m), 1485 (s), 1411 (w), 1388 (m), 1353 (w), 1316 (w), 1255 (s), 1208 (s), 1200 (s), 1140 (s), 1098 (s), 1018 (s), 962 (w), 851 (w), 839 (w), 825 (m), 813 (s), 795 (s), 777 (s), 745 (m), 715 (w), 680 (s), 595 (m), 574 (w), 556 (s), 529 (m). **Raman** (b: 633 nm, 25°C, 4 acc., 10 sec., cm⁻¹): 3065 (1), 2967 (1), 2904 (1), 2240 (10), 1597 (4), 1448 (1), 1356 (1), 1253 (1), 1209 (1), 1183 (3), 1099 (2), 957 (1), 786 (1), 748 (1), 673 (1), 644 (1), 557 (1), 343 (1), 258 (2), 202 (1), 137 (2).

5.3.32 Darstellung von [Cu₂{Ph₂Si(C₆H₄CN)}₂O](hfacac)₄ (**31**)

Zu einer Lösung aus Kupferhexafluoracetylacetonat·H₂O (49.6 mg, 0.1 mmol) in CH₂Cl₂ (5 ml) wird [Ph₂(C₆H₄CN)Si]₂O (30 mg, 0.05 mmol), gelöst in CH₂Cl₂ (5 ml), getropft. Die grüne Reaktionslösung wird 1 h gerührt und anschließend auf etwa einen Milliliter eingengt. Nach Zugabe von einigen Tropfen *n*-Hexan kristallisiert das Produkt.

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 45.23 (44.07); H 2.09 (2.21); N 1.82 (1.99). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3152 (w), 3070 (w), 3054 (w), 3019 (w), 2248 (m), 1640 (s), 1608 (m), 1562 (m), 1559 (m), 1533 (m), 1505 (w), 1429 (m), 1389 (w), 1355 (w), 1253 (s), 1199 (s), 1146 (s), 1105 (s), 1092 (s), 1028 (m), 1020 (m), 997 (w), 921 (w), 853 (w), 828 (m), 817 (m), 802 (s), 771 (w), 742 (m), 723 (w), 711 (m), 698 (s), 680 (s), 588 (m), 561 (s), 529 (m). **Raman** (b: 785 nm, 25°C, 4 acc., 10 sec., cm⁻¹): 3055 (2), 2245 (1), 2228 (4), 1590 (4), 1567 (2), 1443 (2), 1397 (2), 1180 (2), 1100 (2), 1029 (3), 998 (10), 955 (2), 789 (1), 640 (1), 617 (2), 257 (1), 198 (2).

5.3.33 Darstellung von [Cu{PhSi(C₆H₄CN)₃}]₂(hfacac)₂ (**32**)

Zu einer Lösung aus Kupferhexafluoracetylacetonat·H₂O (44.6 mg, 0.09 mmol) in Benzol (5 ml) wird PhSi(C₆H₄CN)₃ (38.6 mg, 0.09 mmol), gelöst in Benzol (5 ml), getropft. Die grüne Reaktionslösung wird 1 h gerührt und anschließend auf etwa einen Milliliter eingengt. Nach Zugabe von einigen Tropfen *n*-Hexan kristallisiert das Produkt.

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 53.39 (52.37); H 2.61 (2.48); N 4.34 (4.23), (berechnet mit einem Lösungsmittelmolekül) **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3137 (w), 3095 (w), 3057 (w), 3043 (w), 2235 1641 (s), 1638 (m), 1596 (m), 1557 (m), 1527 (w), 1479 (m), 1430 (w), 1387 (m), 1354 (w), 1312 (w), 1256 (s), 1202 (s), 1140 (s), 1105 (s), 1098 (s), 1021 (m), 999 (w), 983 (w), 858 (w), 825 (m), 816 (m), 796 (s), 765 (m), 746 (m), 721 (w), 699 (m), 680 (s), 646 (m), 621 (m), 593 (s), 561 (s), 529 (m). **Raman** (b: 633 nm, 25°C, 6

acc., 20 sec., cm^{-1}): 3057 (3), 3015 (1), 2977 (1), 2228 (10), 1594 (8), 1358 (1), 1206 (1), 1181 (2), 1088 (2), 998 (2), 775 (1), 644 (1), 260 (1), 235 (1), 198 (1).

5.3.34 Darstellung von $[\text{Cu}_3\{\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4\}_2](\text{hfacac})_6$ (**33**)

Zu einer Lösung aus Kupferhexafluoracetylacetonat· H_2O (74.3 mg, 0.15 mmol) in CH_2Cl_2 (5 ml) wird $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4$ (44 mg, 0.1 mmol), gelöst in CH_2Cl_2 (2 ml), getropft. Die grüne Reaktionslösung wird 1 h gerührt und anschließend auf etwa einen Milliliter eingengt. Nach Zugabe von einigen Tropfen *n*-Hexan kristallisiert das Produkt.

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 44.76 (44.46); H 1.66 (2.04); N 4.86 (4.84). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm^{-1}): 3143 (w), 3115 (w), 3093 (w), 3054 (w), 2963 (w), 2247 (m), 2232 (m), 1641 (s), 1601 (m), 1558 (m), 1529 (m), 1505 (w), 1480 (s), 1390 (m), 1354 (w), 1252 (s), 1203 (s), 1143 (s), 1099 (s), 1020 (m), 982 (w), 961 (w), 853 (w), 825 (m), 816 (m), 796 (s), 768 (m), 745 (m), 738 (w), 722 (w), 679 (s), 645 (m), 594 (s), 553 (s), 529 (m). **Raman** (b: 532 nm, 25°C, 4 acc., 15 sec., cm^{-1}): 3056 (1), 2243 (9), 1655 (1), 1598 (10), 1451 (1), 1356 (5), 1257 (1), 1183 (4), 1091 (3), 957 (1), 784 (2), 747 (1), 648 (1), 596 (1), 557 (1), 513 (1), 455 (1), 261 (5), 218 (1), 196 (1).

5.3.35 Darstellung von $[\text{Cu}\{\text{Ge}_4\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_8\}](\text{hfacac})_2$ (**34**)

Zu einer Lösung aus Kupferhexafluoracetylacetonat· H_2O (19.8 mg, 0.04 mmol) in CH_2Cl_2 (5 ml) wird $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4$ (77 mg, 0.16 mmol), gelöst in CH_2Cl_2 (5 ml), getropft. Die grüne Reaktionslösung wird 1 h gerührt und anschließend auf etwa einen Milliliter eingengt. Nach Zugabe von einigen Tropfen *n*-Hexan kristallisiert das Produkt.

Elementaranalyse ber. % (gef.): C 46.41 (46.23); H 2.09 (1.76); N 6.46 (6.21), (berechnet mit einem Lösungsmittelmolekül). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm^{-1}): 3140 (w), 2963 (w), 2233 (m), 1639 (s), 1558 (m), 1531 (m), 1504 (w), 1476 (s), 1389 (m), 1355 (w), 1311 (w), 1254 (s), 1204 (s), 1141 (s), 1105 (s), 1020 (m), 984 (m), 853 (m), 819 (m), 800 (s), 746 (m), 713 (w), 680 (s), 642 (w), 596 (m), 551 (s), 529 (m). **Raman** (b: 785 nm, 25°C, 5 acc., 10 sec., cm^{-1}): 3061 (1), 2234 (10), 1595 (6), 1493 (1), 1444 (1), 1356 (2), 1181 (5), 1090 (1), 956 (1), 823 (1), 787 (2), 772 (2), 746 (1), 641 (2), 552 (1), 482 (1), 428 (2), 238 (2), 225 (3).

5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 7. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **3**, **4**, **5**, **6** und **7a**.

	3	4	5	6	7a
Chem. Formel	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ Si	C ₃₈ H ₂₈ N ₂ OSi ₂	C ₂₂ H ₁₅ N ₃ Si	C ₂₇ H ₁₇ N ₃ Si	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ Si·C ₄ H ₈ O
M [g mol ⁻¹]	324.45	584.80	349.46	411.53	489.68
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbca</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	<i>Pna2</i> ₁	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	9.7538(7)	17.914(1)	7.4651(2)	18.573(1)	11.055(1)
<i>b</i> [Å]	10.7552(7)	9.5560(7)	16.9339(4)	10.0667(6)	14.961(2)
<i>c</i> [Å]	20.230(2)	18.522(1)	15.0261(3)	11.5353(8)	16.856(2)
α [°]	92.867(4)	90	90	90	90
β [°]	103.313(4)	90	103.431 (1)	90	93.497(4)
γ [°]	116.062(3)	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1827.3(2)	3170.6(4)	1847.55(8)	2156.8(2)	2782.5(6)
<i>Z</i>	4	4	4	4	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.179	1.225	1.256	1.267	1.169
μ [mm ⁻¹]	0.13	0.14	0.14	0.13	0.11
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173	173
Gesammelte Reflexe	38095	33223	24748	25472	28961
Unabhängige Reflexe	10476	3637	6657	6501	7388
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8003	2369	4205	5119	3779
<i>R</i> _{int.}	0.026	0.056	0.040	0.031	0.076
<i>F</i> (000)	680	1224	728	856	1040
<i>R</i> ₁ ($R = \frac{\sum [F^2]}{\sum (F^2)}$)	0.049	0.045	0.048	0.042	0.056
w <i>R</i> ₂ (F ²)	0.114	0.131	0.114	0.094	0.130
GooF	1.04	1.05	1.03	1.02	0.96
Parameter	435	196	236	281	332
CCDC #					

Tabelle 8. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **7b**, **8a**, **8b**, **9** und **10**.

	7b	8a	8b	9	10
Chem. Formel	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ Si ·C ₆ H ₆	C ₂₈ H ₁₆ N ₄ Si· 1.5(C ₄ H ₈ O)	C ₂₈ H ₁₆ N ₄ Si	C ₂₈ H ₁₆ GeN ₄	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ O ₂ SSi
M [g mol ⁻¹]	495.68	544.69	436.54	481.04	429.56
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	<i>C2/c</i>	<i>P</i> ₁ [̄]	<i>P</i> ₁ [̄]	<i>P1</i>
<i>a</i> [Å]	10.6318(3)	24.0421(5)	10.4805(5)	10.5619(6)	8.0887(2)
<i>b</i> [Å]	15.9752(4)	18.6232(4)	11.2607(5)	11.3069(7)	8.1525(2)
<i>c</i> [Å]	16.7018(4)	15.1056(4)	11.5697(5)	11.6216(7)	9.6975(2)
α [°]	90	90	109.876(2)	109.963(3)	89.698(1)
β [°]	90.256	117.162(1)	99.284(3)	99.342(3)	66.975(1)
γ [°]	90	90	107.059(3)	107.006(3)	69.675(1)
<i>V</i> [Å ³]	2836.7(1)	6017.5(2)	1174.70(9)	1193.2(1)	545.54(2)
<i>Z</i>	4	8	2	2	1
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.161	1.202	1.234	1.339	1.308
μ [mm ⁻¹]	0.11	0.11	0.12	1.31	0.23
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173	173
Gesammelte Reflexe	34821	32259	37353	35054	17997
Unabhängige Reflexe	6836	6901	7821	7550	6764
Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	5046	4531	4012	5985	5479
<i>R</i> _{int.}	0.035	0.028	0.086	0.041	0.025
<i>F</i> (000)	1048	2288	452	488	224
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)])	0.044	0.060	0.058	0.037	0.044
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.122	0.197	0.130	0.084	0.087
GooF	1.05	1.09	1.02	1.05	1.04
Parameter	334	398	298	298	316
CCDC #					

Tabelle 9. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **11**, **13**, **14**, **15** und **16**.

	11	13	14	15	16
Chem. Formel	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₂ Si	C ₃₂ H ₂₈ N ₄ O ₄ Si ₄	C ₄₈ H ₅₂ Ag ₂ CuF ₁₂ N ₄ O ₈ Si ₄	C ₄₈ H ₅₂ Cu ₃ F ₁₂ N ₄ O ₈ Si ₄	C ₁₆ H ₁₄ AgN ₂ Si ⁺ · C ₂ F ₃ O ₂ ⁻ ·0.5(CH ₂ Cl ₂)
M [g mol ⁻¹]	266.33	644.94	1432.58	1343.92	525.73
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P1</i>	<i>P1</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> [Å]	7.8595(4)	8.2837(4)	9.0777(6)	8.8455(2)	16.281(1)
<i>b</i> [Å]	9.0752(5)	8.5582(4)	19.9259(14)	19.5436(5)	19.740(2)
<i>c</i> [Å]	10.3223(6)	12.0486(6)	17.4992(12)	18.3900(5)	13.2662(9)
α [°]	78.700(4)	90.539(3)	90	90	90
β [°]	71.754(3)	98.895(3)	104.033 (2)	102.688 (1)	90
γ [°]	69.568(3)	102.391(3)	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	652.13(6)	823.43(7)	3070.8(4)	3101.5(1)	4263.5(5)
<i>Z</i>	2	1	2	2	8
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.356	1.301	1.549	1.439	1.638
μ [mm ⁻¹]	0.18	0.22	1.14	1.18	1.17
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173	173
Gesammelte Reflexe	20824	22827	24700	28941	32382
Unabhängige Reflexe	4512	4782	6682	7113	5823
Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	3080	3201	3559	4561	3803
<i>R</i> _{int.}	0.044	0.058	0.085	0.053	0.042
<i>F</i> (000)	276	336	1438	1366	2088
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)])	0.047	0.046	0.051	0.043	0.040
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.122	0.111	0.110	0.090	0.097
GooF	1.02	1.01	0.90	1.00	1.07
Parameter	180	201	368	405	329
CCDC #					

Tabelle 10. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **17**, **18**, **19**, **20** und **22**.

	17	18	19	20	22
Chem. Formel	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ SiAg ⁺ · CH ₂ Cl ₂ ·CF ₃ O ₃ S ⁻	C ₂₈ H ₁₅ Ag ₃ F ₉ N ₃ O ₆ Si·3.5(C ₆ H ₆)	C ₂₂ H ₁₅ AgN ₃ Si ⁺ · CF ₃ O ₃ S ⁻ ·2(C ₆ H ₆)	C ₂₉ H ₁₇ AgF ₃ N ₃ O ₂ Si	C ₃₁ H ₂₅ AgN ₃ OSi ⁺ · BF ₄ ⁻
M [g mol ⁻¹]	604.25	1285.51	762.62	632.42	678.31
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> ₂ /n	<i>P</i> ₄ 2 ₁ 2	<i>P</i> ₂ /c
<i>a</i> [Å]	16.1787(4)	12.1217(2)	10.2904(2)	10.686(1)	11.3825(4)
<i>b</i> [Å]	19.4020(5)	15.4505(3)	13.2061(3)	10.686(1)	9.6236(3)
<i>c</i> [Å]	14.5703(4)	15.5311(3)	24.8674(6)	46.806(5)	28.0563(1)
α [°]	90	61.008(1)	90	90	90
β [°]	90	83.217(1)	90.922(1)	90	100.815(2)
γ [°]	90	82.867	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	4573.6(2)	2518.94(8)	3378.9(1)	5345.3(1)	3018.7(2)
<i>Z</i>	8	2	4	8	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.755	1.695	1.499	1.572	1.493
μ [mm ⁻¹]	1.31	1.26	0.75	0.85	0.76
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173	173
Gesammelte Reflexe	61009	52590	42122	20045	37955
Unabhängige Reflexe	6251	14625	8968	4961	8030
Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	4300	11041	5982	3157	4461
R _{int.}	0.074	0.025	0.054	0.109	0.078
<i>F</i> (000)	2400	1270	1544	2528	1368
<i>R</i> ₁ (R [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)])	0.041	0.035	0.056	0.054	0.050
wR ₂ (<i>F</i> ²)	0.107	0.083	0.114	0.105	0.118
GooF	1.03	1.06	1.06	0.97	1.02
Parameter	318	691	495	374	392
CCDC #					

Tabelle 11. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **23**, **24**, **25**, **27** und **28**.

	23	24	25	27	28
Chem. Formel	$C_{27}H_{23}AgN_3Si^+ \cdot CF_3O_3S^- \cdot C_6H_6$	$C_{36}H_{16}Ag_4F_{12}N_4 O_8Si \cdot 4(C_6H_6)$	$C_{28}H_{16}GeN_4 \cdot Ag_4 4(C_2O_2F_3) \cdot 4(C_6H_6)$	$C_{30.25}H_{20.50}AgBF_4 N_4 O_{0.75}Si$	$C_{32}H_{24}AgN_4OSi^+ \cdot F_6Sb^- \cdot 3(C_4H_8O)$
M [g mol ⁻¹]	752.62	1632.53	1677.03	674.78	1068.57
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P1</i>
<i>a</i> [Å]	9.5287(2)	19.2151(4)	19.2528(5)	15.9625(8)	11.355(1)
<i>b</i> [Å]	15.1382(3)	30.1389(7)	30.3170(7)	17.3692(9)	14.028(2)
<i>c</i> [Å]	24.1371(5)	13.8688(6)	13.8690(3)	20.799(1)	16.726(2)
α [°]	90	90	90	90	71.323(6)
β [°]	90	128.771(1)	128.797(1)	96.420(3)	88.720(6)
γ [°]	90	90	90	90	68.245(5)
<i>V</i> [Å ³]	3481.7(1)	6262.0(3)	6309.1(3)	5730.5(5)	2330.0(5)
<i>Z</i>	4	4	4	8	2
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.436	1.732	1.766	1.564	1.523
μ [mm ⁻¹]	0.73	1.34	1.78	0.80	1.09
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173	173
Gesammelte Reflexe	39346	32559	44202	34102	47724
Unabhängige Reflexe	10097	6813	9202	6925	18206
Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	8313	4936	5553	4275	13731
<i>R</i> _{int}	0.032	0.034	0.045	0.061	0.032
<i>F</i> (000)	1528	3208	3280	2704	1076
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)])	0.033	0.047	0.043	0.047	0.043
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.068	0.153	0.109	0.101	0.109
GooF	1.03	1.10	1.01	0.99	0.97
Parameter	443	410	9202	398	838
CCDC #					

Tabelle 12. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **29**, **30**, **33** und **34**.

	29	30	33	34
Chem. Formel	C ₂₈ H ₁₆ N ₄ Si·C ₂₄ H ₂₀ B ⁻ ·H ₂ ONa ⁺	C ₂₆ H ₁₆ CuF ₁₂ N ₂ O ₄ Si	C ₄₃ H ₁₉ Cu _{1.50} F ₁₈ N ₄ O ₆ Si·2(CH ₂ Cl ₂)	C ₅₆ H ₃₂ Ge ₄ N ₈ O ₄ ·CuC ₁₀ H ₂ O ₄ F ₁₂ ·2(CH ₂ Cl ₂)
M [g mol ⁻¹]	796.75	740.04	1322.87	1818.76
Farbe	farblos	farblos	grün	grün
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	12.1418(4)	8.2494(3)	23.8915(8)	32.838(1)
<i>b</i> [Å]	26.518(1)	8.6263(3)	30.211(1)	11.6181(4)
<i>c</i> [Å]	14.0051(5)	24.8444(8)	14.6724(5)	22.2112(8)
α [°]	90	85.101(2)	90	90
β [°]	103.382(2)	82.941(2)	102.369(2)	121.271(2)
γ [°]	90	62.879(2)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	4386.9(3)	1560.79(9)	10344.5(6)	7242.9(4)
<i>Z</i>	4	2	8	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.206	1.575	1.699	1.668
μ [mm ⁻¹]	0.11	0.84	0.97	2.17
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173
Gesammelte Reflexe	61736	37985	63270	79410
Unabhängige Reflexe	15849	8265	24777	9603
Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	11259	5078	12443	6654
<i>R</i> _{int.}	0.047	0.058	0.081	0.050
<i>F</i> (000)	1664	738	5252	3596
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)])	0.049	0.045	0.066	0.058
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.136	0.107	0.159	0.149
GooF	1.10	1.02	0.90	1.10
Parameter	549	430	1364	512
CCDC #				

5.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen

Schema 9. Nummerierungsschema von 3.

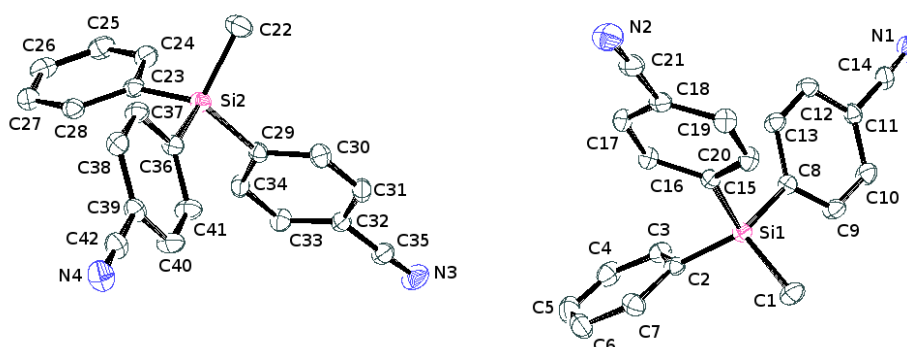


Tabelle 13. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in 3.

Si1–C1	1.858 (2)	C25–C26	1.378 (3)
Si1–C2	1.870 (2)	C26–C27	1.382 (2)
Si1–C8	1.877 (1)	C27–C28	1.393 (2)
Si1–C15	1.886 (1)	C29–C34	1.392 (2)
N1–C14	1.143 (2)	C29–C30	1.396 (2)
N2–C21	1.144 (2)	C30–C31	1.383 (2)
C2–C3	1.398 (2)	C31–C32	1.388 (2)
C2–C7	1.403 (2)	C32–C33	1.388 (2)
C3–C4	1.390 (2)	C32–C35	1.446 (2)
C4–C5	1.380 (3)	C33–C34	1.388 (2)
C5–C6	1.384 (3)	C36–C41	1.393 (2)
C6–C7	1.381 (3)	C36–C37	1.404 (2)
C8–C9	1.403 (2)	C37–C38	1.386 (2)
C9–C10	1.386 (2)	C38–C39	1.390 (2)
C10–C11	1.389 (2)	C39–C40	1.389 (2)
C11–C12	1.392 (2)	C39–C42	1.443 (2)
C11–C14	1.446 (2)	C40–C41	1.388 (2)
C12–C13	1.384 (2)	C1–Si1–C2	111.59 (8)
C15–C20	1.399 (2)	C1–Si1–C8	110.65 (7)
C15–C16	1.400 (2)	C2–Si1–C8	110.70 (6)
C16–C17	1.387 (2)	C1–Si1–C15	109.17 (7)
C17–C18	1.390 (2)	C2–Si1–C15	106.71 (6)
C18–C19	1.392 (2)	C8–Si1–C15	107.86 (6)
C18–C21	1.446 (2)	N1–C14–C11	178.0 (2)
C19–C20	1.384 (2)	N2–C21–C18	177.9 (2)
Si2–C22	1.863 (2)	C22–Si2–C23	111.10 (8)
Si2–C23	1.871 (2)	C22–Si2–C36	109.16 (8)
Si2–C36	1.877 (1)	C23–Si2–C36	110.66 (6)
Si2–C29	1.886 (2)	C22–Si2–C29	109.58 (7)
N3–C35	1.143 (2)	C23–Si2–C29	107.55 (7)
N4–C42	1.147 (2)	C36–Si2–C29	108.74 (6)
C23–C28	1.397 (2)	N3–C35–C32	178.4 (2)
C23–C24	1.406 (2)	N4–C42–C39	178.7 (2)
C24–C25	1.382 (3)		

Schema 10. Nummerierungsschema von 4.

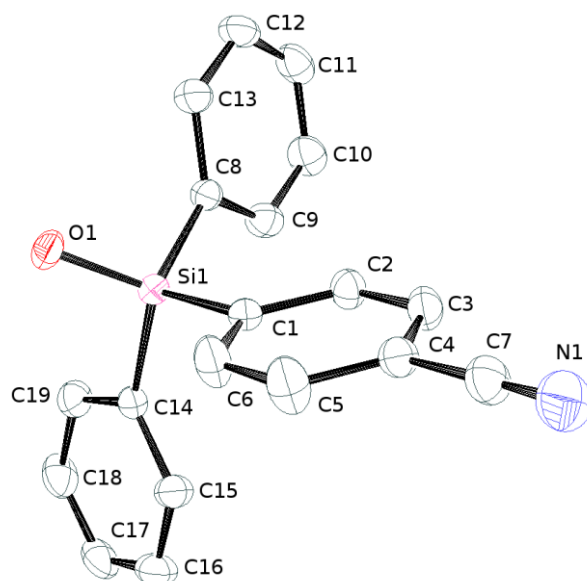


Tabelle 14. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in 4.

Si1–O1	1.6155 (5)	C11–C12	1.380 (3)
Si1–C14	1.860 (2)	C12–C13	1.397 (3)
Si1–C8	1.862 (2)	C14–C15	1.391 (3)
Si1–C1	1.873 (2)	C14–C19	1.398 (3)
N1–C7	1.136 (3)	C15–C16	1.386 (3)
O1–Si1i	1.6155 (5)	C16–C17	1.369 (4)
C1–C2	1.381 (3)	C17–C18	1.377 (3)
C1–C6	1.388 (3)	C18–C19	1.386 (3)
C2–C3	1.376 (3)	O1–Si1–C14	109.32 (7)
C3–C4	1.379 (3)	O1–Si1–C8	109.25 (7)
C4–C5	1.375 (3)	C14–Si1–C8	111.77 (8)
C4–C7	1.442 (3)	O1–Si1–C1	108.35 (6)
C5–C6	1.389 (3)	C14–Si1–C1	109.86 (8)
C8–C9	1.392 (3)	C8–Si1–C1	108.22 (8)
C8–C13	1.397 (3)	Si1i–O1–Si1	180.000 (1)
C9–C10	1.389 (3)	N1–C7–C4	179.1 (3)
C10–C11	1.370 (3)		

Symmetriecode: (i) $-x+2, -y+1, -z+2$.

Schema 11. Nummerierungsschema von 5.

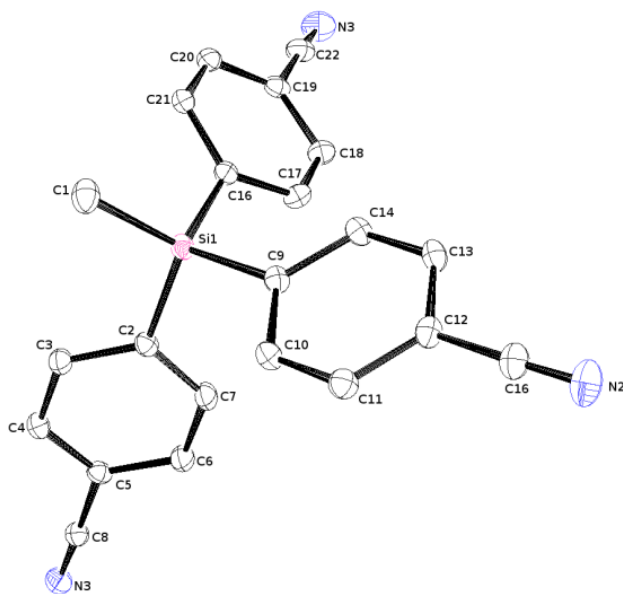


Tabelle 15. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in 5.

Si1–C1	1.859 (1)	C11–C12	1.398 (2)
Si1–C9	1.880 (1)	C12–C13	1.389 (2)
Si1–C2	1.881 (1)	C12–C15	1.452 (2)
Si1–C16	1.886 (1)	C13–C14	1.383 (2)
N1–C8	1.144 (2)	C16–C17	1.399 (2)
N2–C15	1.143 (2)	C16–C21	1.400 (2)
N3–C22	1.149 (2)	C17–C18	1.384 (2)
C2–C7	1.397 (2)	C18–C19	1.391 (2)
C2–C3	1.398 (2)	C19–C20	1.388 (2)
C3–C4	1.388 (2)	C1–Si1–C9	111.42 (6)
C4–C5	1.386 (2)	C1–Si1–C2	110.27 (6)
C5–C6	1.393 (2)	C9–Si1–C2	109.09 (5)
C5–C8	1.447 (2)	C1–Si1–C16	112.00 (6)
C6–C7	1.384 (2)	C9–Si1–C16	108.66 (5)
C9–C14	1.402 (2)	C2–Si1–C16	105.19 (5)
C9–C10	1.405 (2)	N1–C8–C5	178.8 (1)
C10–C11	1.383 (2)	N2–C15–C12	178.3 (2)
C19–C22	1.445 (2)	N3–C22–C19	176.9 (2)
C20–C21	1.390 (2)		

Schema 12. Nummerierungsschema von 6.

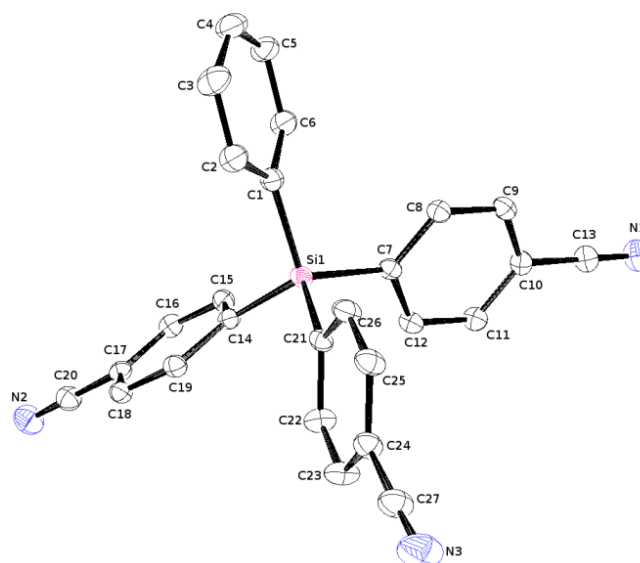


Tabelle 16. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in 6.

Si1–C1	1.869 (2)	C15–C16	1.376 (2)
Si1–C14	1.876 (2)	C16–C17	1.396 (2)
Si1–C7	1.881 (2)	C17–C18	1.393 (2)
Si1–C21	1.884 (2)	C17–C20	1.443 (2)
N1–C13	1.142 (2)	C18–C19	1.382 (2)
N2–C20	1.147 (3)	C21–C26	1.392 (2)
N3–C27	1.143 (2)	C21–C22	1.400 (2)
C1–C2	1.399 (2)	C22–C23	1.384 (2)
C1–C6	1.402 (2)	C23–C24	1.393 (2)
C2–C3	1.383 (3)	C24–C25	1.380 (2)
C3–C4	1.388 (3)	C24–C27	1.437 (2)
C4–C5	1.372 (3)	C25–C26	1.388 (2)
C5–C6	1.388 (2)	C1–Si1–C14	109.28 (8)
C7–C8	1.398 (2)	C1–Si1–C7	107.78 (7)
C7–C12	1.406 (2)	C14–Si1–C7	111.49 (7)
C8–C9	1.384 (2)	C1–Si1–C21	112.74 (7)
C9–C10	1.392 (2)	C14–Si1–C21	109.37 (7)
C10–C11	1.392 (2)	C7–Si1–C21	106.16 (7)
C10–C13	1.443 (2)	N1–C13–C10	179.2 (2)
C11–C12	1.383 (2)	N2–C20–C17	179.3 (2)
C14–C19	1.403 (2)	N3–C27–C24	178.7 (2)
C14–C15	1.404 (2)		

Schema 13. Nummerierungsschema von 7a.

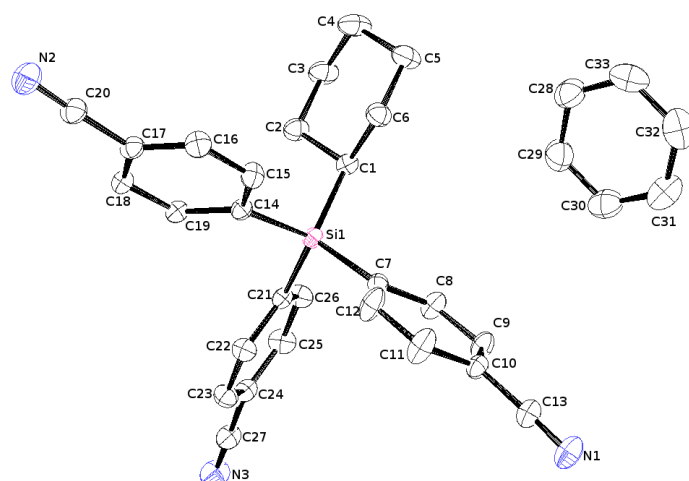


Tabelle 17. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in 7a.

Si1–C14	1.877 (1)	C15–C16	1.382 (2)
Si1–C1	1.877 (2)	C16–C17	1.383 (2)
Si1–C21	1.879 (1)	C17–C18	1.392 (2)
Si1–C7	1.880 (1)	C17–C20	1.442 (2)
N1–C13	1.141 (2)	C18–C19	1.383 (2)
N2–C20	1.143 (2)	C21–C26	1.393 (2)
N3–C27	1.144 (2)	C21–C22	1.396 (2)
C1–C2	1.538 (2)	C22–C23	1.381 (2)
C1–C6	1.546 (2)	C23–C24	1.390 (2)
C2–C3	1.529 (2)	C24–C25	1.384 (2)
C3–C4	1.514 (3)	C24–C27	1.441 (2)
C4–C5	1.514 (3)	C25–C26	1.386 (2)
C5–C6	1.522 (2)	C14–Si1–C1	107.18 (6)
C7–C12	1.387 (2)	C14–Si1–C21	109.31 (6)
C7–C8	1.391 (2)	C1–Si1–C21	112.59 (6)
C8–C9	1.381 (2)	C14–Si1–C7	111.43 (6)
C9–C10	1.382 (2)	C1–Si1–C7	111.65 (6)
C10–C11	1.377 (2)	C21–Si1–C7	104.72 (6)
C10–C13	1.446 (2)	N1–C13–C10	178.0 (2)
C11–C12	1.382 (2)	N2–C20–C17	177.4 (2)
C14–C19	1.394 (2)	N3–C27–C24	178.7 (2)
C14–C15	1.403 (2)		

Schema 14. Nummerierungsschema von 7b.

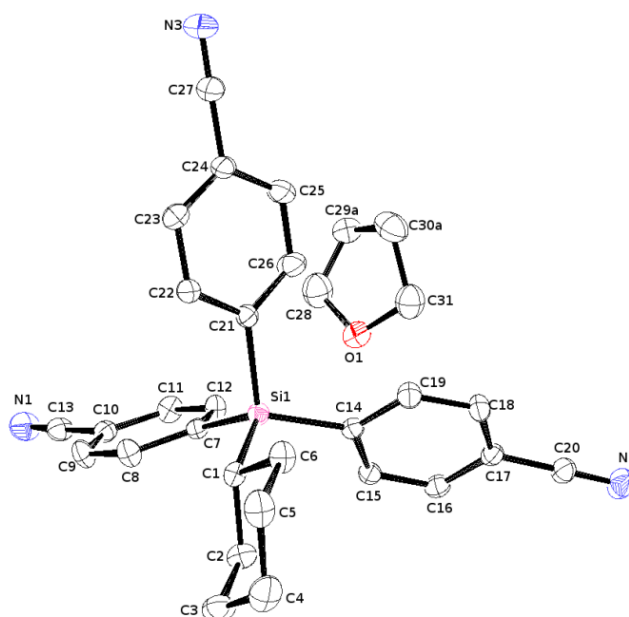


Tabelle 18. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in 7b.

Si1–C1	1.872 (2)	C11–C12	1.387 (3)
Si1–C14	1.873 (2)	C14–C19	1.390 (2)
Si1–C7	1.881 (2)	C14–C15	1.395 (2)
Si1–C21	1.882 (2)	C15–C16	1.381 (3)
N1–C13	1.146 (2)	C16–C17	1.383 (3)
N2–C20	1.146 (2)	C17–C18	1.386 (2)
N3–C27	1.143 (3)	C17–C20	1.441 (3)
C1–C2	1.535 (3)	C18–C19	1.379 (3)
C1–C6	1.541 (2)	C21–C26	1.380 (3)
C2–C3	1.522 (3)	C21–C22	1.388 (3)
C3–C4	1.521 (3)	C22–C23	1.380 (3)
C4–C5	1.514 (3)	C23–C24	1.372 (3)
C5–C6	1.522 (3)	C1–Si1–C14	110.20 (8)
C7–C12	1.388 (3)	C1–Si1–C7	111.41 (8)
C7–C8	1.391 (3)	C14–Si1–C7	111.39 (8)
C8–C9	1.385 (3)	C1–Si1–C21	110.56 (8)
C9–C10	1.375 (3)	C14–Si1–C21	108.17 (9)
C10–C11	1.382 (3)	C7–Si1–C21	104.95 (8)
C10–C13	1.442 (3)	N1–C13–C10	178.5 (2)
C24–C25	1.374 (3)	N2–C20–C17	176.9 (2)
C24–C27	1.444 (3)	N3–C27–C24	178.2 (3)
C25–C26	1.382 (3)		

Schema 15. Nummerierungsschema von 8a.

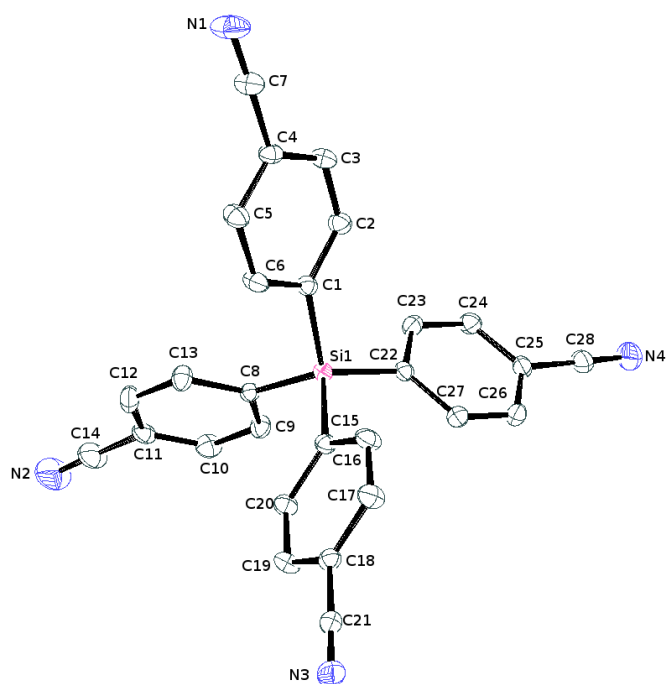


Tabelle 19. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in 8a.

Si1–C1	1.878(2)	C15–C20	1.396 (2)
Si1–C8	1.871 (2)	C16–C17	1.386 (3)
Si1–C15	1.876 (2)	C17–C18	1.386 (3)
Si1–C22	1.874 (2)	C18–C19	1.386 (3)
N1–C7	1.143 (2)	C18–C21	1.446 (3)
N2–C14	1.147 (3)	C19–C20	1.382 (3)
N3–C21	1.140 (2)	C22–C27	1.394 (2)
N4–C28	1.142 (2)	C22–C23	1.403 (2)
C1–C6	1.393 (2)	C23–C24	1.379 (2)
C1–C2	1.396 (2)	C24–C25	1.390 (3)
C2–C3	1.384 (2)	C25–C26	1.388 (3)
C3–C4	1.380 (3)	C25–C28	1.442 (3)
C4–C5	1.385 (3)	C26–C27	1.385 (2)
C4–C7	1.446 (3)	C1–Si1–C8	110.02 (8)
C5–C6	1.382 (2)	C1–Si1–C15	108.05 (8)
C8–C13	1.394 (2)	C8–Si1–C15	106.36 (8)
C8–C9	1.388 (2)	C1–Si1–C22	111.83 (8)
C9–C10	1.380 (3)	C8–Si1–C22	110.07 (8)
C10–C11	1.379 (3)	C15–Si1–C22	110.33 (8)
C11–C12	1.382 (3)	N1–C7–C4	178.6 (3)
C11–C14	1.438 (3)	N4–C28–C25	178.4 (2)
C12–C13	1.373 (3)	N2–C14–C11	178.6 (3)
C15–C16	1.396 (3)	N3–C21–C18	179.3 (2)

Schema 16. Nummerierungsschema von 8b.

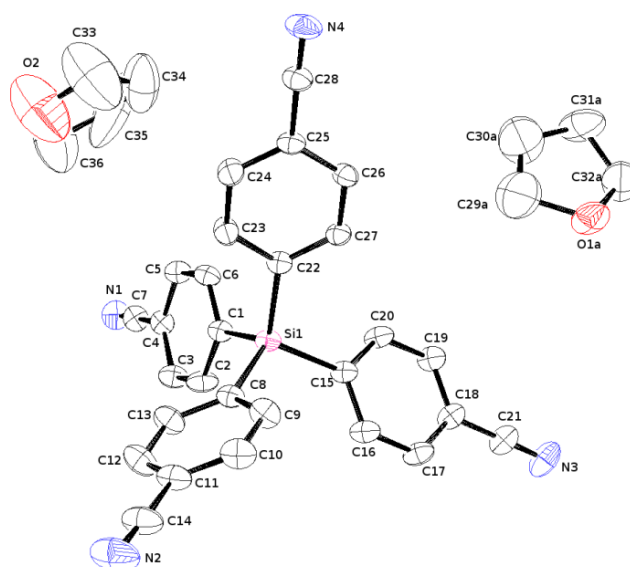


Tabelle 20. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in 8b.

Si1–C1	1.874 (2)	C15–C20	1.395 (3)
Si1–C8	1.876 (2)	C16–C17	1.382 (3)
Si1–C15	1.877 (2)	C17–C18	1.388 (3)
Si1–C22	1.881 (2)	C18–C19	1.386 (3)
N1–C7	1.149 (3)	C18–C21	1.435 (3)
N2–C14	1.139 (3)	C19–C20	1.384 (3)
N3–C21	1.149 (3)	C22–C27	1.387 (3)
N4–C28	1.143 (3)	C22–C23	1.395 (3)
C1–C6	1.389 (3)	C23–C24	1.377 (3)
C1–C2	1.398 (3)	C25–C26	1.382 (3)
C2–C3	1.385 (3)	C25–C28	1.446 (3)
C3–C4	1.377 (3)	C26–C27	1.385 (3)
C4–C5	1.392 (3)	C1–Si1–C8	112.27 (9)
C4–C7	1.441 (3)	C1–Si1–C15	106.18 (8)
C5–C6	1.397 (3)	C8–Si1–C15	110.29 (9)
C8–C13	1.385 (3)	C1–Si1–C22	110.97 (8)
C8–C9	1.394 (3)	C8–Si1–C22	106.71 (8)
C9–C10	1.382 (3)	C15–Si1–C22	110.48 (9)
C10–C11	1.376 (3)	N1–C7–C4	179.1 (3)
C11–C12	1.370 (4)	N4–C28–C25	178.8 (3)
C11–C14	1.446 (3)	N2–C14–C11	178.0 (3)
C12–C13	1.398 (3)	N3–C21–C18	179.1 (3)
C15–C16	1.395 (3)		

Schema 17. Nummerierungsschema von 9.

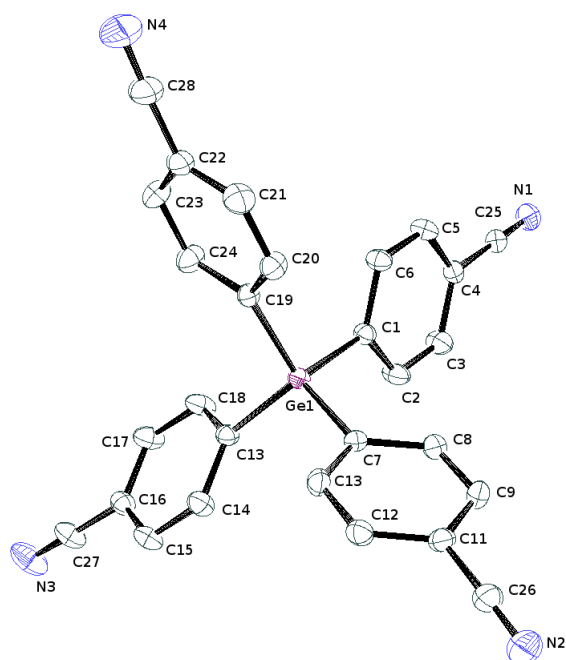


Tabelle 21. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in 9.

Ge1–C19	1.948 (1)	C13–C14	1.395 (2)
Ge1–C7	1.948 (1)	C14–C15	1.391 (2)
Ge1–C13	1.948 (1)	C15–C16	1.383 (2)
Ge1–C1	1.952 (1)	C16–C17	1.387 (2)
N1–C25	1.143 (2)	C16–C27	1.446 (2)
N2–C26	1.145 (2)	C17–C18	1.387 (2)
N3–C27	1.143 (2)	C19–C20	1.382 (2)
N4–C28	1.142 (3)	C19–C24	1.388 (2)
C1–C6	1.395 (2)	C20–C21	1.390 (2)
C1–C2	1.398 (2)	C21–C22	1.374 (2)
C2–C3	1.386 (2)	C22–C23	1.392 (3)
C3–C4	1.387 (2)	C22–C28	1.436 (3)
C4–C5	1.389 (2)	C23–C24	1.381 (2)
C4–C25	1.446 (2)	C19–Ge1–C7	110.76 (6)
C5–C6	1.384 (2)	C19–Ge1–C13	109.29 (6)
C7–C12	1.398 (2)	C7–Ge1–C13	111.99 (6)
C7–C8	1.398 (2)	C19–Ge1–C1	105.92 (6)
C8–C9	1.383 (2)	C7–Ge1–C1	110.55 (6)
C9–C10	1.386 (2)	C13–Ge1–C1	108.11 (6)
C10–C11	1.398 (2)	N1–C25–C4	179.1 (2)
C10–C26	1.444 (2)	N2–C26–C10	178.0 (2)
C11–C12	1.381 (2)	N3–C27–C16	179.0 (2)
C13–C18	1.393 (2)	N4–C28–C22	177.0 (3)

Schema 18. Nummerierungsschema von 10.

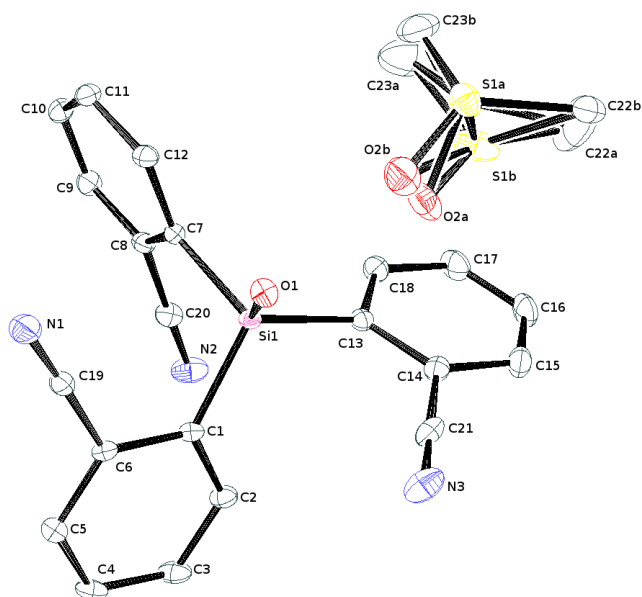


Tabelle 22. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in 10.

Si1–O1	1.621 (1)	C10–C11	1.385 (3)
Si1–C1	1.875 (2)	C11–C12	1.385 (2)
Si1–C7	1.880 (2)	C13–C18	1.392 (2)
Si1–C13	1.881 (2)	C13–C14	1.410 (2)
N1–C19	1.138 (2)	C14–C15	1.399 (3)
N2–C20	1.146 (2)	C14–C21	1.449 (3)
N3–C21	1.141 (3)	C15–C16	1.376 (3)
C1–C2	1.401 (2)	C16–C17	1.372 (3)
C1–C6	1.409 (2)	C17–C18	1.392 (3)
C2–C3	1.393 (3)	O1–Si1–C1	109.33 (7)
C3–C4	1.377 (3)	O1–Si1–C7	109.15 (7)
C4–C5	1.392 (2)	C1–Si1–C7	106.83 (7)
C5–C6	1.392 (2)	O1–Si1–C13	109.55 (7)
C6–C19	1.453 (2)	C1–Si1–C13	111.63 (7)
C7–C12	1.403 (2)	C7–Si1–C13	110.29 (7)
C7–C8	1.410 (2)	N1–C19–C6	178.5 (2)
C8–C9	1.392 (2)	N2–C20–C8	178.6 (2)
C8–C20	1.446 (2)	N3–C21–C14	178.8 (2)
C9–C10	1.384 (3)		

Schema 19. Nummerierungsschema von 11.

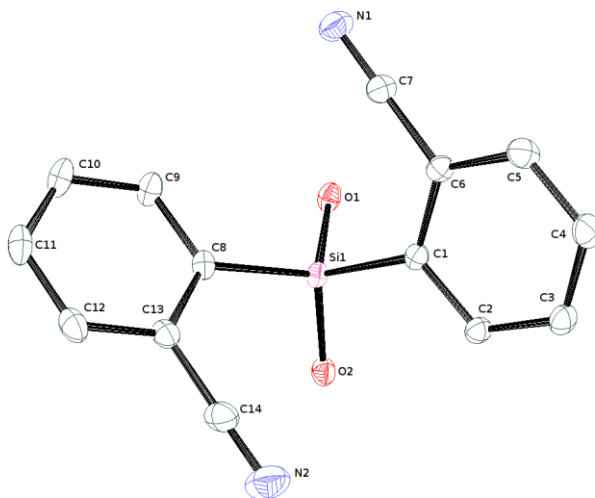


Tabelle 23. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in 11.

Si1–O2	1.616 (1)	C8–C13	1.412 (2)
Si1–O1	1.635 (1)	C9–C10	1.394 (2)
Si1–C8	1.864 (1)	C10–C11	1.382 (2)
Si1–C1	1.877 (2)	C11–C12	1.382 (3)
N1–C7	1.146 (2)	C12–C13	1.396 (2)
N2–C14	1.148 (2)	C13–C14	1.448 (2)
C1–C2	1.398 (2)	O2–Si1–O1	113.60 (6)
C1–C6	1.412 (2)	O2–Si1–C8	107.50 (6)
C2–C3	1.393 (2)	O1–Si1–C8	110.11 (6)
C3–C4	1.377 (2)	O2–Si1–C1	109.48 (6)
C4–C5	1.387 (2)	O1–Si1–C1	103.36 (6)
C5–C6	1.388 (2)	C8–Si1–C1	112.88 (6)
C6–C7	1.445 (2)	N1–C7–C6	179.3 (2)
C8–C9	1.392 (2)	N2–C14–C13	177.1 (2)

Schema 20. Nummerierungsschema von 13.

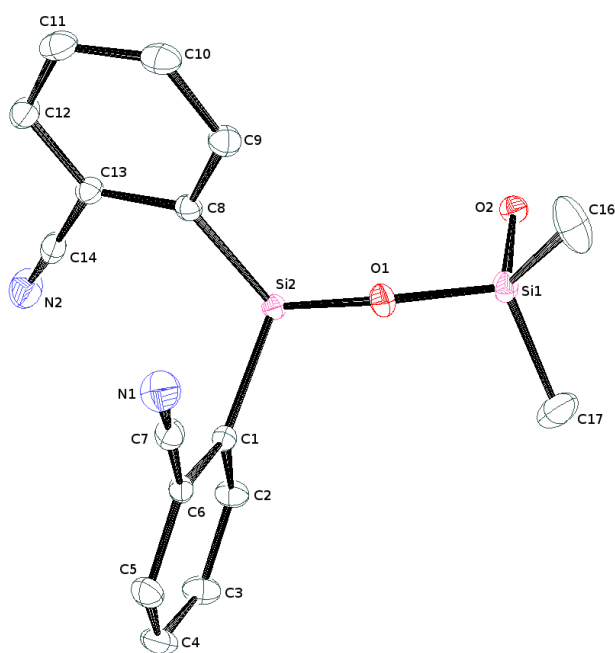


Tabelle 24. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in 13.

Si1–O1	1.632 (1)	C11–C12	1.377 (3)
Si1–O2	1.634 (1)	C12–C13	1.396 (3)
Si1–C17	1.838 (2)	C13–C14	1.444 (3)
Si1–C16	1.841 (2)	O1–Si1–O2	107.68 (7)
Si2–O2i	1.618 (1)	O1–Si1–C17	108.9 (1)
Si2–O1	1.621 (1)	O2–Si1–C17	109.99 (9)
Si2–C8	1.863 (2)	O1–Si1–C16	108.0 (1)
Si2–C1	1.868 (2)	O2–Si1–C16	107.8 (1)
N1–C7	1.144 (3)	C17–Si1–C16	114.3 (1)
N2–C14	1.142 (3)	O2i–Si2–O1	110.80 (7)
O2–Si2i	1.618 (1)	O2i–Si2–C8	110.83 (8)
C1–C2	1.397 (3)	O1–Si2–C8	106.23 (8)
C1–C6	1.407 (2)	O2i–Si2–C1	105.56 (8)
C2–C3	1.385 (3)	O1–Si2–C1	108.97 (8)
C3–C4	1.383 (3)	C8–Si2–C1	114.49 (8)
C4–C5	1.379 (3)	Si2–O1–Si1	142.86 (9)
C5–C6	1.394 (3)	Si2i–O2–Si1	149.96 (9)
C6–C7	1.450 (3)	C2–C1–Si2	118.8 (1)
C8–C9	1.396 (3)	C6–C1–Si2	124.7 (1)
C8–C13	1.401 (3)	N1–C7–C6	177.7 (2)
C9–C10	1.380 (3)	N2–C14–C13	178.0 (3)
C10–C11	1.376 (3)		

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

Schema 21. Nummerierungsschema von 14.

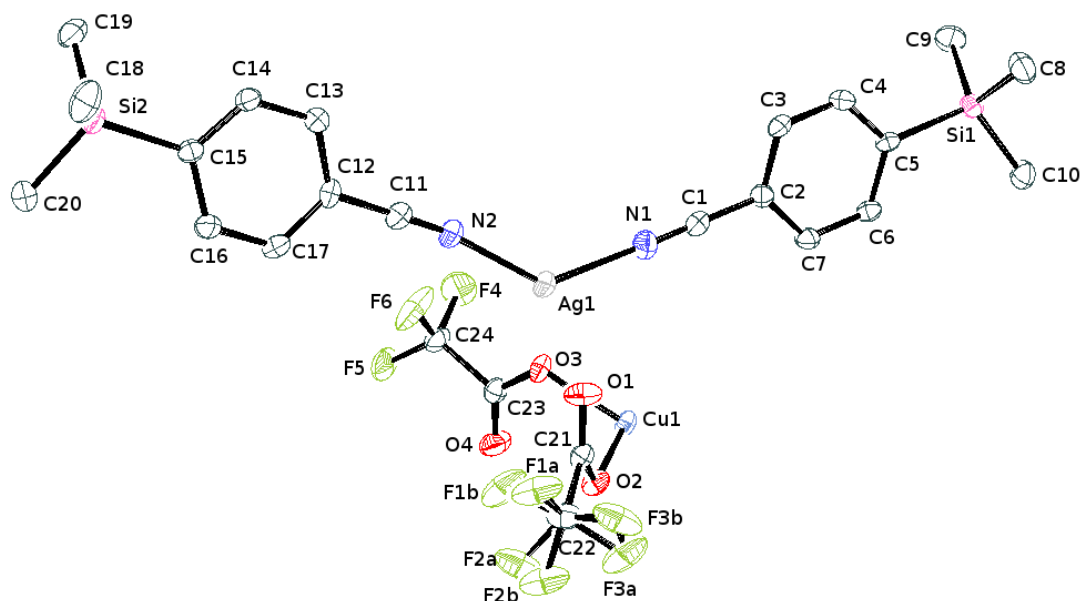


Tabelle 25. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in 14.

Cu1–O2	1.933 (3)	O2i–Cu1–O2	180.0 (2)
Cu1–O3	1.945 (3)	O2i–Cu1–O3	87.9 (1)
Ag1–N2	2.147 (4)	O2–Cu1–O3	92.2 (1)
Ag1–N1	2.177 (4)	O2i–Cu1–O3i	92.2 (1)
Ag1–O1	2.387 (4)	O2–Cu1–O3i	87.9 (1)
Ag1–O3	2.497 (3)	O3–Cu1–O3i	180.000 (1)
N1–C1	1.138 (5)	N2–Ag1–N1	134.0 (2)
N2–C11	1.133 (5)	N2–Ag1–O1	115.3 (1)
O1–C21	1.201 (5)	N1–Ag1–O1	100.4 (1)
O2–C21	1.260 (5)	N2–Ag1–O3	124.8 (1)
O3–C23	1.263 (5)	N1–Ag1–O3	88.9 (1)
O4–C23	1.209 (6)	O1–Ag1–O3	78.4 (1)
Si1–C5	1.878 (5)	C1–N1–Ag1	176.8 (4)
Si2–C15	1.871 (5)	C11–N2–Ag1	169.9 (4)
Si1–C10	1.854 (5)	C21–O1–Ag1	133.4 (3)
C23–O3–Cu1	113.0 (3)	C18–Si2–C15	111.2 (2)
C23–O3–Ag1	137.1 (3)	C20–Si2–C15	108.6 (2)
Cu1–O3–Ag1	108.7(1)	C19–Si2–C15	106.6 (2)
C10–Si1–C5	109.9 (2)	C21–O2–Cu1	121.2 (3)
C8–Si1–C5	107.8 (2)	C9–Si1–C5	108.0 (2)

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

Schema 22. Nummerierungsschema von 15.

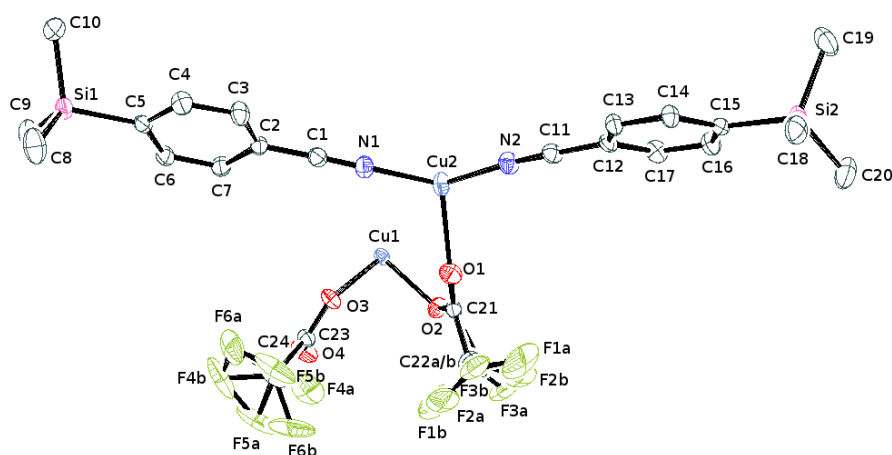


Tabelle 26. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in 15.

N1–C1	1.147 (3)	C23–O4–Cu2i	141.8 (2)
N1–Cu2	1.895 (2)	C8–Si1–C5	108.2 (1)
N2–C11	1.143 (3)	C9–Si1–C5	109.7 (1)
N2–Cu2	1.916 (2)	C10–Si1–C5	108.5 (1)
O1–C21	1.226 (3)	C19–Si2–C15	109.8 (1)
O1–Cu2	2.151 (2)	C18–Si2–C15	107.8 (1)
O2–C21	1.252 (3)	C20–Si2–C15	108.1 (1)
O2–Cu1	1.918 (2)	O2–Cu1–O2i	180.0 (8)
O3–C23	1.254 (3)	O2–Cu1–O3i	91.97 (7)
O3–Cu1	1.955 (2)	O2i–Cu1–O3i	88.03 (7)
O4–C23	1.212 (3)	O2–Cu1–O3	88.03 (7)
O4–Cu2i	2.129 (2)	O2i–Cu1–O3	91.97 (7)
Si1–C5	1.887 (3)	O3i–Cu1–O3	180.0 (1)
Si1–C10	1.860 (3)	N1–Cu2–N2	134.3 (1)
Si2–C15	1.879 (2)	N1–Cu2–O4i	104.76 (9)
C1–N1–Cu2	177.9 (2)	N2–Cu2–O4i	102.20 (9)
C11–N2–Cu2	173.7 (2)	N1–Cu2–O1	108.05 (9)
C21–O1–Cu2	134.7 (2)	N2–Cu2–O1	99.19 (9)
C21–O2–Cu1	117.7 (2)	O4i–Cu2–O1	105.53 (8)
C23–O3–Cu1	119.2 (2)	N1–C1–C2	178.3 (3)

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

Schema 23. Nummerierungsschema von 16.

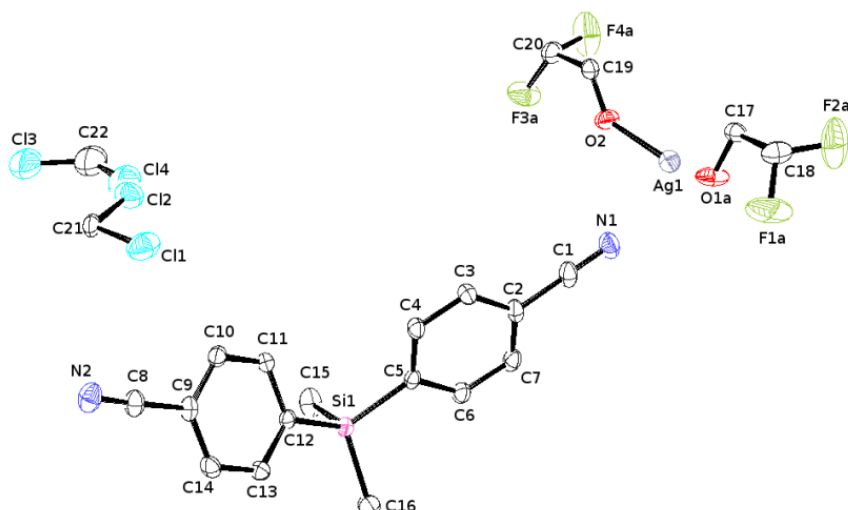


Tabelle 27. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in 16.

Ag1–O2	2.277 (2)	O1A–Ag1–N2i	111.0 (2)
Ag1–O1A	2.300 (8)	O2–Ag1–N1	97.48 (8)
Ag1–N2i	2.361 (3)	O1A–Ag1–N1	84.43 (18)
Ag1–N1	2.397 (3)	N2i–Ag1–N1	104.5 (1)
Ag1–Ag1ii	3.0657 (6)	C19–O2–Ag1	125.6 (2)
O2–C19	1.235 (3)	C17–O1A–Ag1	119.8 (5)
O1A–C17	1.244 (8)	O1Aii–C17–O1A	123.6 (9)
O2–Ag1–O1A	154.2 (2)	O2ii–C19–O2	129.8 (4)
O2–Ag1–N2i	93.51 (8)		

Symmetriecodes: (i) $x+1, y, z$; (ii) $x, -y+3/2, z$; (iii) $x-1, y, z$.

Schema 24. Nummerierungsschema von 17.

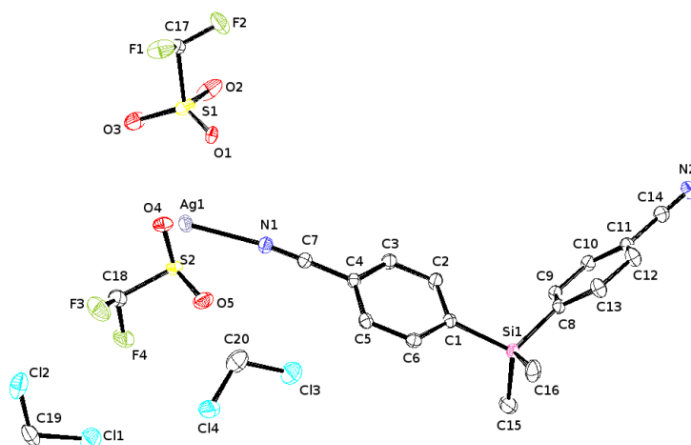


Tabelle 28. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in 17.

Ag1–N2i	2.207 (3)	N2i–Ag1–O4	98.2 (1)
Ag1–N1	2.242 (3)	N1–Ag1–O4	110.7 (1)
Ag1–O4	2.472 (2)	N2i–Ag1–O1	134.0 (3)
Ag1–O1	2.51 (1)	N1–Ag1–O1	89.1 (2)
S1–O1	1.30 (1)	O4–Ag1–O1	91.7 (3)
S1–O3	1.452 (6)	O1–S1–O3	118.9 (5)
S1–O2	1.56 (1)	O1–S1–O2	115.6 (3)

S2–O5ii	1.427 (3)	O3–S1–O2	108.5 (6)
S2–O5	1.427 (3)	O5ii–S2–O5	117.1 (3)
S2–O4	1.451 (4)	O5ii–S2–O4	113.8 (1)
N2i–Ag1–N1	127.6 (1)	O5–S2–O4	113.8 (1)

Symmetriecodes: (i) $x+1, y, z$; (ii) $x, -y+1/2, z$; (iii) $x-1, y, z$.

Schema 25. Nummerierungsschema von **18**.

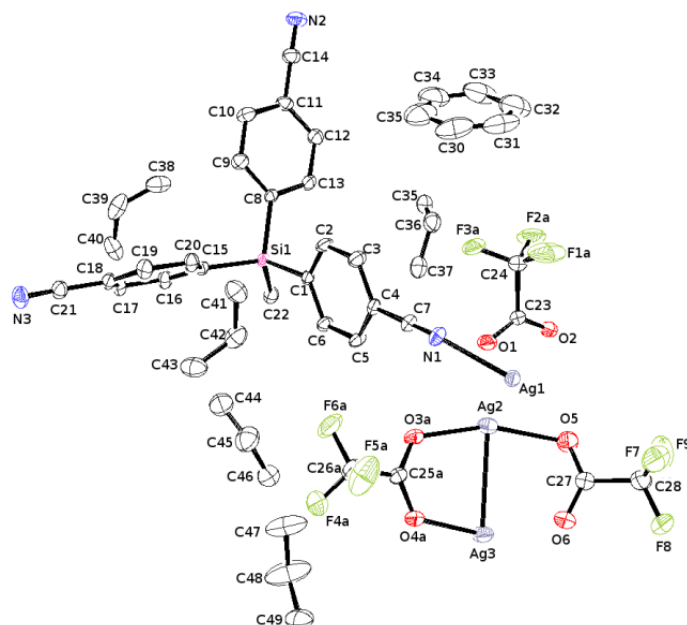


Tabelle 29. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in **18**.

Ag1–N3i	2.194 (2)	N1–Ag1–N1iii	102.14 (6)
Ag1–N2ii	2.238 (2)	N3i–Ag1–Ag2	93.81 (7)
Ag1–N1	2.292 (2)	N2ii–Ag1–Ag2	77.23 (6)
Ag1–N1iii	2.637 (2)	N1–Ag1–Ag2	86.28 (5)
Ag1–Ag2	3.0826 (3)	N1iii–Ag1–Ag2	164.10 (5)
Ag1–Ag1iii	3.1091 (4)	N3i–Ag1–Ag1iii	116.51 (7)
Ag2–O3A	2.185 (5)	N2ii–Ag1–Ag1iii	104.58 (7)
Ag2–O5	2.235 (2)	N1–Ag1–Ag1iii	56.02 (5)
Ag2–O1	2.317 (2)	N1iii–Ag1–Ag1iii	46.12 (4)
Ag2–Ag3	2.9708 (3)	Ag2–Ag1–Ag1iii	140.158 (9)
Ag2–Ag3iv	3.1033 (3)	O3A–Ag2–O5	151.9 (1)
Ag3–O4A	2.232 (4)	O3A–Ag2–O1	100.2 (1)
Ag3–O6	2.324 (2)	O5–Ag2–O1	101.14 (7)
O2–C23	1.234 (3)	O3A–Ag2–Ag3	78.2 (1)
O1–C23	1.239 (3)	O5–Ag2–Ag3	81.77 (5)
O3A–C25A	1.241 (4)	O1–Ag2–Ag3	175.42 (5)
O4A–C25A	1.234 (4)	O3A–Ag2–Ag1	85.3 (1)
O5–C27	1.233 (3)	O5–Ag2–Ag1	84.17 (6)
O6–C27	1.217 (3)	O1–Ag2–Ag1	71.98 (5)
N3i–Ag1–N2ii	121.42 (9)	Ag3–Ag2–Ag1	111.998 (8)
N3i–Ag1–N1	123.44 (8)	O3A–Ag2–Ag3iv	145.3 (1)
N2ii–Ag1–N1	113.69 (8)	O5–Ag2–Ag3iv	59.81 (5)
N3i–Ag1–N1iii	92.70 (8)	O1–Ag2–Ag3iv	72.82 (5)
N2ii–Ag1–N1iii	87.00 (8)	O2iv–Ag3–Ag2	152.98 (5)
Ag3–Ag2–Ag3iv	106.008 (8)	O6–Ag3–Ag2	77.49 (5)
Ag1–Ag2–Ag3iv	122.171 (8)	O4A–Ag3–Ag2iv	146.1 (1)

O4A–Ag3–O2iv	112.6 (1)	O2iv–Ag3–Ag2iv	82.67 (5)
O4A–Ag3–O6	129.9 (1)	O6–Ag3–Ag2iv	67.47 (6)
O2iv–Ag3–O6	106.17 (7)	Ag2–Ag3–Ag2iv	73.992 (8)
O4A–Ag3–Ag2	81.8 (1)		

Symmetriecodes: (i) $x, y+1, z$; (ii) $x, y, z+1$; (iii) $-x, -y+1, -z+1$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$; (v) $x, y, z-1$; (vi) $x, y-1, z$; (vii) $-x+1, -y+1, -z$; (viii) $-x+1, -y, -z$; (ix) $-x, -y, -z+1$; (x) $-x+1, -y, -z+1$; (xi) $-x, -y, -z+2$.

Schema 26. Nummerierungsschema von **19**.

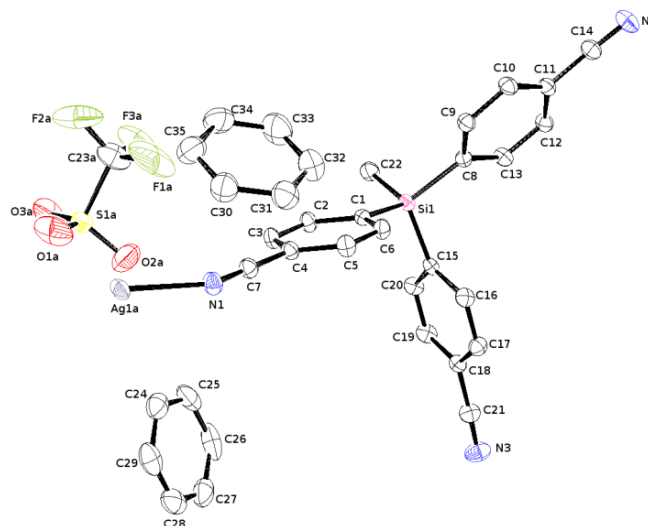


Tabelle 30. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in **19**.

Ag1A–N1	2.226 (4)	N1–Ag1A–O1A	113.5 (2)
Ag1A–N3i	2.268 (4)	N3i–Ag1A–O1A	98.7 (2)
Ag1A–N2ii	2.288 (4)	N2ii–Ag1A–O1A	80.8 (2)
Ag1A–O1A	2.595 (8)	O3A–S1A–O2A	112.5 (4)
S1A–O3A	1.412 (5)	O3A–S1A–O1A	117.0 (5)
S1A–O2A	1.420 (5)	O2A–S1A–O1A	115.4 (4)
S1A–O1A	1.429 (6)	O3A–S1A–C23A	102.8 (3)
N1–Ag1A–N3i	123.5 (2)	O2A–S1A–C23A	104.4 (4)
N1–Ag1A–N2ii	130.6 (2)	O1A–S1A–C23A	102.4 (4)
N3i–Ag1A–N2ii	98.3 (2)		

Symmetriecodes: (i) $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; (ii) $x+1, y-1, z$; (iii) $x-1, y+1, z$; (iv) $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$.

N1–C20	1.141 (5)	N3ii–Ag1–O1	123.5 (1)
N2–C27	1.139 (4)	C20–N1–Ag1iii	144.8 (3)
N3–C13	1.145 (4)	C27–N2–Ag1	155.6 (3)
N1i–Ag1–N2	132.6 (1)	C13–N3–Ag1ii	142.9 (3)

Symmetrieodes: (i) $x, -y+3/2, z+1/2$; (ii) $-x+1, -y+2, -z$; (iii) $x, -y+3/2, z-1/2$.

Schema 29. Nummerierungsschema von **23**.

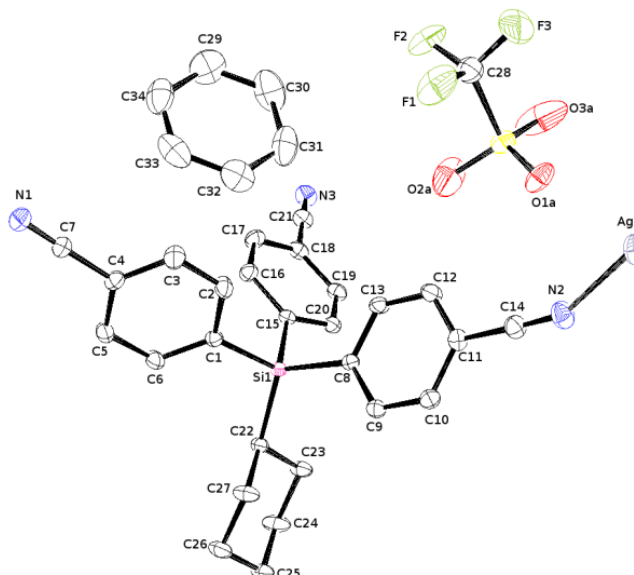


Tabelle 33. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in **23**.

Ag1–N1i	2.210 (2)	N1i–Ag1–N2	106.34 (8)
Ag1–N3ii	2.237 (2)	N3ii–Ag1–N2	112.86 (8)
Ag1–N2	2.311 (2)	N1i–Ag1–O1A	126.2 (2)
Ag1–O1A	2.388 (9)	N3ii–Ag1–O1A	97.0 (2)
S1–O2A	1.409 (9)	N2–Ag1–O1A	87.0 (3)
S1–O3A	1.41 (1)	O2A–S1–O3A	113.1 (8)
S1–O1A	1.426 (7)	O2A–S1–O1A	112.1 (6)
N1i–Ag1–N3ii	122.27 (8)	O3A–S1–O1A	114.4 (7)

Symmetrieodes: (i) $-x+3/2, -y+1, z-1/2$; (ii) $x, y+1, z$; (iii) $-x+3/2, -y+1, z+1/2$; (iv) $x, y-1, z$.

Schema 30. Nummerierungsschema von **24**.

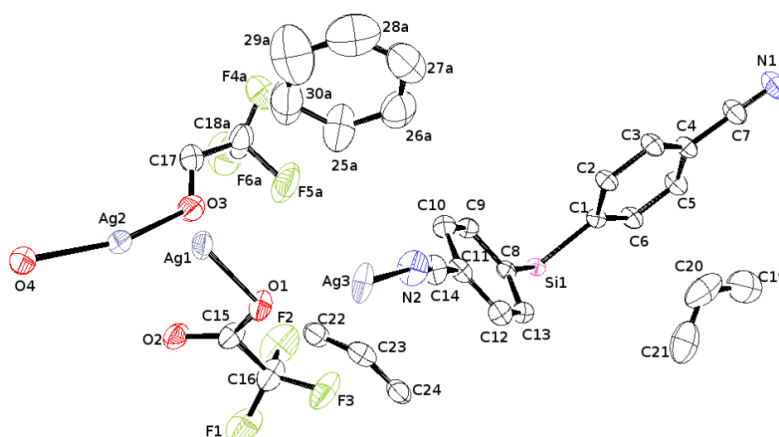


Tabelle 34. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in 24.

Ag1–N1i	2.272 (5)	N1i–Ag1–Ag2	53.3 (1)
Ag1–O1	2.284 (3)	N1ii–Ag1–Ag2	93.2 (1)
Ag1–Ag2	3.3039 (4)	O1iii–Ag1–Ag2	144.33 (9)
Ag2–O4	2.207 (4)	O1–Ag1–Ag2	77.41 (8)
Ag2–O3	2.219 (4)	N1i–Ag1–Ag2iii	93.2 (1)
Ag2–O2	2.392 (3)	Ag2–Ag1–Ag2iii	132.84 (2)
Ag2–Ag2iv	2.9512 (7)	O4–Ag2–O3	156.4 (1)
Ag3–N2iii	2.233 (4)	O4–Ag2–O2	106.6 (1)
Ag3–N2	2.233 (4)	O3–Ag2–O2	89.9 (1)
Ag3–O1	2.366 (3)	O4–Ag2–Ag2iv	82.2 (1)
O1–C15	1.251 (5)	O3–Ag2–Ag2iv	77.8 (1)
O2–C15	1.224 (6)	O2–Ag2–Ag2iv	162.5 (1)
O3–C17	1.228 (6)	O4–Ag2–Ag1	102.3 (1)
O4–C17iv	1.221 (6)	O3–Ag2–Ag1	99.6 (1)
N1i–Ag1–N1ii	94.8 (3)	O2–Ag2–Ag1	67.91 (8)
N1i–Ag1–O1	122.4 (2)	O2–C15–O1	129.0 (4)
N1ii–Ag1–O1	118.0 (2)	O4iv–C17–O3	131.7 (5)
O1iii–Ag1–O1	84.0 (2)		

Symmetriecodes: (i) $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$; (ii) $x-1/2, y+1/2, z-1$; (iii) $-x, y, -z+1/2$; (iv) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (v) $-x+1, y, -z+3/2$; (vi) $x+1/2, y-1/2, z+1$; (vii) $-x+1/2, -y-1/2, -z+1$; (viii) $-x+1, -y, -z+1$.

Schema 31. Nummerierungsschema von 25.

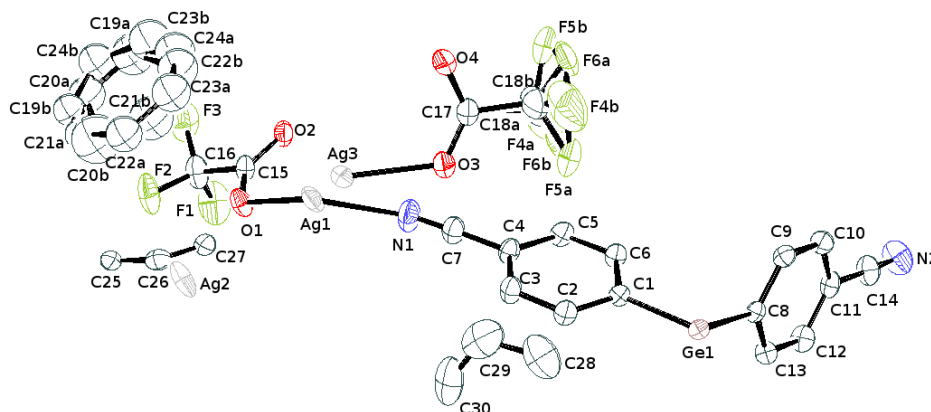


Tabelle 35. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in 25.

Ag1–N1i	2.265 (4)	O1–Ag1–Ag3i	77.20 (6)
Ag1–O1	2.279 (2)	O1i–Ag1–Ag3i	144.94 (7)
Ag1–Ag3	3.3215 (3)	Ag3–Ag1–Ag3i	132.35 (1)
Ag2–N2ii	2.218 (4)	N2ii–Ag2–N2iii	104.6 (2)
Ag2–O1	2.367 (2)	N2ii–Ag2–O1i	136.9 (1)
Ag3–O3	2.192 (3)	N2iii–Ag2–O1i	101.6 (1)
Ag3–O4iv	2.223 (3)	O1i–Ag2–O1	80.9 (1)
Ag3–O2i	2.382 (2)	O3–Ag3–O4iv	156.3 (1)
Ag3–Ag3iv	2.9516 (5)	O3–Ag3–O2i	106.9 (1)
N1–C7	1.135 (5)	O4iv–Ag3–O2i	89.4 (1)
N2–C14	1.130 (5)	O3–Ag3–Ag3iv	82.18 (8)
N1i–Ag1–N1	93.8 (2)	O4iv–Ag3–Ag3iv	77.81 (7)
N1i–Ag1–O1	118.7 (1)	O2i–Ag3–Ag3iv	162.20 (7)
N1–Ag1–O1	122.0 (1)	O3–Ag3–Ag1	103.0 (1)
O1–Ag1–O1i	84.7 (1)	O4iv–Ag3–Ag1	99.03 (8)
N1i–Ag1–Ag3	52.73 (9)	O2i–Ag3–Ag1	67.97 (6)

N1–Ag1–Ag3	93.0 (1)	Ag3iv–Ag3–Ag1	125.83 (1)
O1–Ag1–Ag3	144.94 (7)	C7–N1–Ag1	141.7 (3)
O1i–Ag1–Ag3	77.20 (6)	C14–N2–Ag2vi	168.0 (4)
N1–Ag1–Ag3i	52.73 (9)		

Symmetriecodes: (i) $-x+1, y, -z+1/2$; (ii) $-x+1/2, y-1/2, -z-1/2$; (iii) $x+1/2, y-1/2, z+1$; (iv) $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$; (v) $-x+1, y, -z-1/2$; (vi) $x-1/2, y+1/2, z-1$; (vii) $-x, -y, -z$; (viii) $-x+3/2, -y+1/2, -z$.

Schema 32. Nummerierungsschema von **27**.

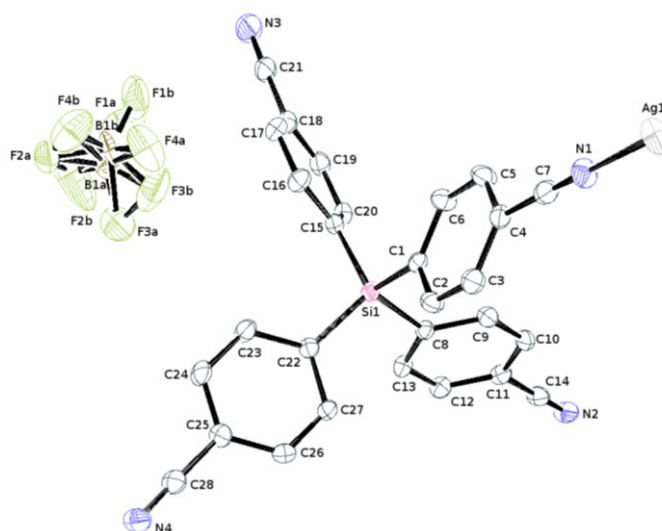


Tabelle 36. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in **27**.

Ag1–N2i	2.199 (3)	N2i–Ag1–N1	128.3 (1)
Ag1–N1	2.211 (3)	N2i–Ag1–N4ii	116.2 (1)
Ag1–N4ii	2.263 (3)	N1–Ag1–N4ii	110.6 (1)
N1–C7	1.120 (4)	C7–N1–Ag1	173.9 (3)
N2–C14	1.130 (4)	C14–N2–Ag1iii	170.2 (3)
N3–C21	1.133 (4)	C28–N4–Ag1iv	156.9 (3)
N4–C28	1.143 (4)	N2i–Ag1–N4ii	116.2 (1)

Symmetriecodes: (i) $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$; (ii) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (iii) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; (iv) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$.

Schema 33. Nummerierungsschema von 28.

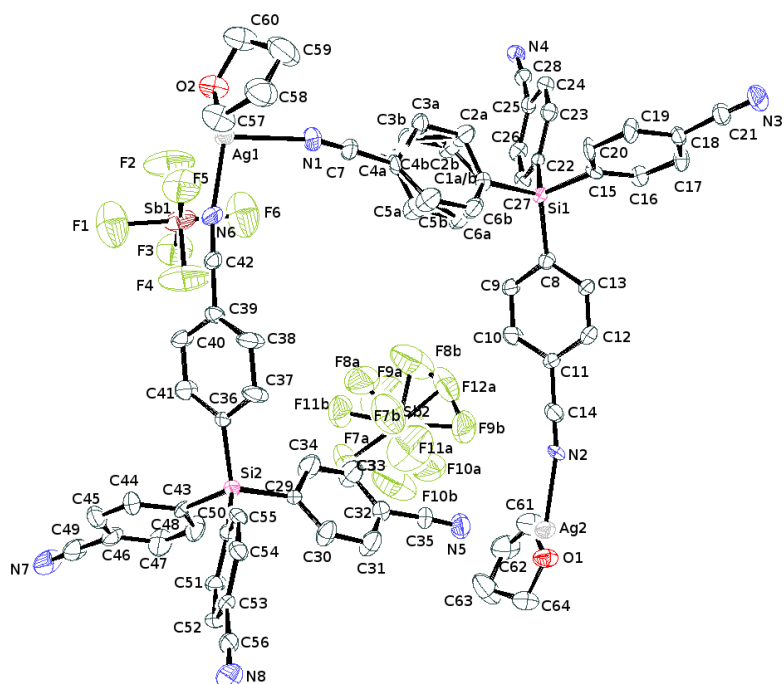


Tabelle 37. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in 28.

Ag1–N6	2.214 (5)	N6–Ag1–N1	98.9 (2)
Ag1–N8i	2.234 (5)	N8i–Ag1–N1	105.2 (2)
Ag1–N1	2.319 (5)	N6–Ag1–O2	100.2 (2)
Ag1–O2	2.488 (4)	N8i–Ag1–O2	97.0 (2)
Ag2–N4ii	2.152 (5)	N1–Ag1–O2	101.8 (2)
Ag2–N2	2.208 (5)	N4ii–Ag2–N2	137.9 (2)
Ag2–O1	2.389 (5)	N4ii–Ag2–O1	109.6 (2)
Ag2–N5	2.392 (6)	N2–Ag2–O1	101.4 (2)
N1–C7	1.141 (8)	N4ii–Ag2–N5	104.0 (2)
N2–C14	1.117 (7)	N2–Ag2–N5	97.3 (2)
N3–C21	1.114 (7)	O1–Ag2–N5	100.6 (2)
N4–C28	1.160 (7)	C7–N1–Ag1	157.0 (7)
N5–C35	1.133 (8)	C14–N2–Ag2	163.7 (5)
N6–C42	1.170 (7)	C28–N4–Ag2i	171.2 (5)
N7–C49	1.137 (8)	C35–N5–Ag2	158.1 (6)
N8–C56	1.121 (7)	C42–N6–Ag1	157.1 (5)
N6–Ag1–N8i	146.7 (2)	C56–N8–Ag1ii	156.9 (6)

Symmetriecodes: (i) $x, y, z-1$; (ii) $x, y, z+1$.

Schema 34. Nummerierungsschema von 29.

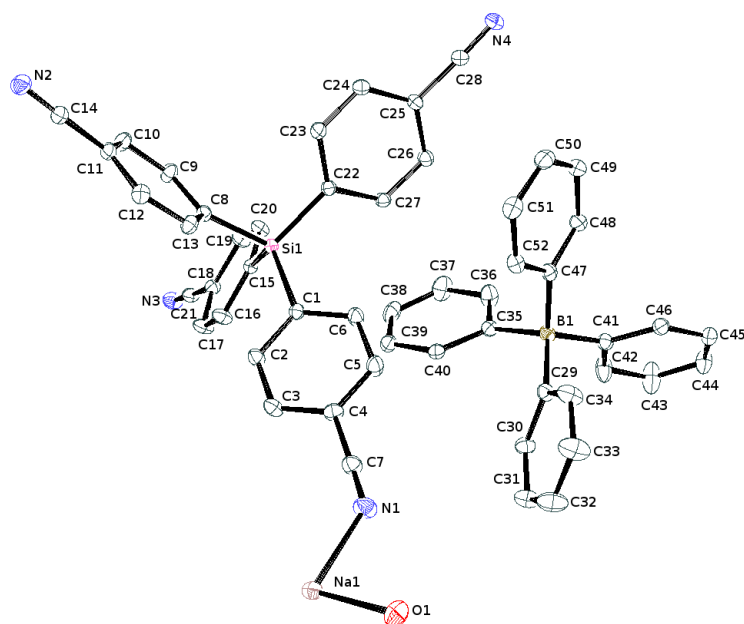


Tabelle 38. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in 29.

Na1–O1	2.276 (1)	N1–Na1–N4iii	89.33 (4)
Na1–N3i	2.437 (1)	N2ii–Na1–N4iii	170.25 (4)
Na1–N1	2.460 (1)	O1–Na1–N2iv	170.61 (4)
Na1–N2ii	2.480 (1)	N3i–Na1–N2iv	83.63 (4)
Na1–N4iii	2.594 (1)	N1–Na1–N2iv	79.32 (4)
Na1–N2iv	2.724 (1)	N2ii–Na1–N2iv	84.69 (4)
Na1–Na1v	3.850 (1)	N4iii–Na1–N2iv	85.56 (4)
N1–C7	1.142 (1)	O1–Na1–Na1v	149.35 (4)
N2–C14	1.145 (1)	N3i–Na1–Na1v	89.77 (3)
N3–C21	1.143 (1)	N1–Na1–Na1v	81.71 (3)
N4–C28	1.140 (2)	N2ii–Na1–Na1v	44.80 (3)
O1–Na1–N3i	96.60 (5)	N4iii–Na1–Na1v	125.45 (3)
O1–Na1–N1	99.07 (4)	N2iv–Na1–Na1v	39.89 (2)
N3i–Na1–N1	161.52 (4)	C7–N1–Na1	139.3 (1)
O1–Na1–N2ii	104.58 (4)	C14–N2–Na1vi	146.67 (9)
N3i–Na1–N2ii	96.65 (4)	C14–N2–Na1iv	109.70 (9)
N1–Na1–N2ii	88.84 (4)	Na1vi–N2–Na1iv	95.31 (4)
O1–Na1–N4iii	85.17 (5)	C21–N3–Na1vii	141.0 (1)
N3i–Na1–N4iii	82.28 (4)	C28–N4–Na1iii	113.97 (9)

Symmetriecodes: (i) $-x, y-1/2, -z+1/2$; (ii) $x, y, z-1$; (iii) $-x+1, -y, -z+1$; (iv) $-x, -y, -z+1$; (v) $-x, -y, -z$; (vi) $x, y, z+1$; (vii) $-x, y+1/2, -z+1/2$.

Schema 35. Nummerierungsschema von 30.

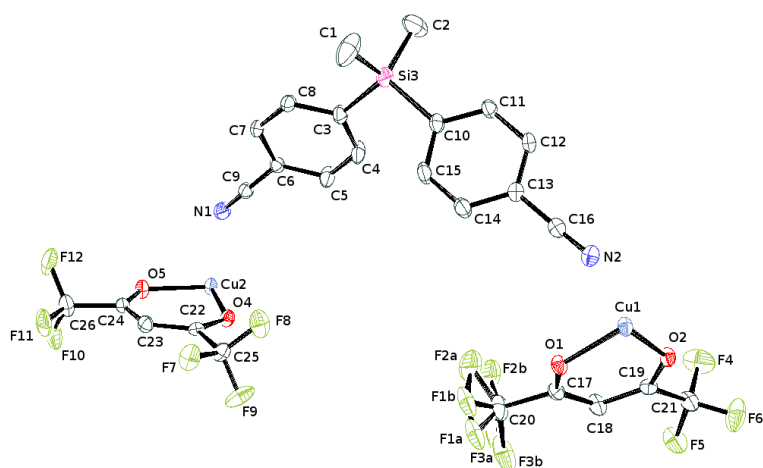


Tabelle 39. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in 30.

N1–Cu2	2.432 (2)	O1–Cu1–N2	83.99 (7)
N2–Cu1	2.430 (2)	O1i–Cu1–N2	96.01 (7)
N1–C9	1.136 (3)	N2–Cu1–N2i	180.00 (9)
N2–C16	1.143 (3)	O5–Cu2–O4	92.40 (6)
O1–Cu1	1.949 (1)	O5ii–Cu2–O4	87.60 (6)
O2–Cu1	1.940 (1)	O5–Cu2–N1	93.74 (7)
O4–Cu2	1.947 (2)	O5ii–Cu2–N1	86.26 (7)
O5–Cu2	1.945 (1)	O4–Cu2–N1	85.98 (7)
O2i–Cu1–O1	87.35 (6)	O4ii–Cu2–N1	94.02 (7)
O2–Cu1–O1	92.65 (6)	N1ii–Cu2–N1	180.00 (8)
O2i–Cu1–N2	88.03 (7)	C9–N1–Cu2	144.3 (2)
O2–Cu1–N2	91.97 (7)	C16–N2–Cu1	150.9 (2)

Symmetriecodes: (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $-x+2, -y-1, -z+1$.

Schema 36. Nummerierungsschema von 33.

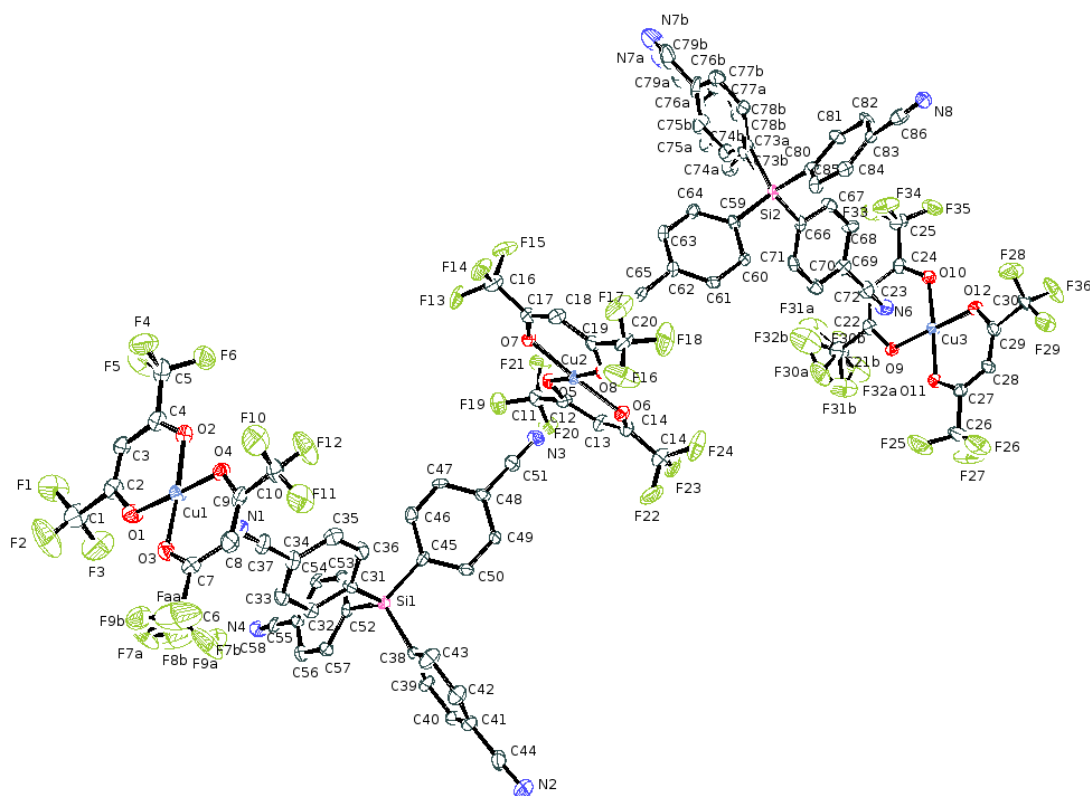


Tabelle 40. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in 33.

Cu1–O4	1.909 (4)	O8–Cu2–O7	91.8 (2)
Cu1–O1	1.919 (5)	O5–Cu2–O7	88.7 (2)
Cu1–O3	1.939 (5)	O5–Cu2–O6	92.2 (2)
Cu1–O2	1.955 (4)	O7–Cu2–O6	177.5 (2)
Cu1–N1	2.390 (6)	O8–Cu2–N3	92.1 (2)
Cu2–O8	1.933 (4)	O5–Cu2–N3	91.1 (2)
Cu2–O5	1.936 (4)	O7–Cu2–N3	92.2 (2)
Cu2–O7	1.951 (4)	O6–Cu2–N3	90.2 (2)
Cu2–O6	1.964 (4)	O8–Cu2–N5	87.3 (2)
Cu2–N3	2.382 (5)	O5–Cu2–N5	89.5 (2)
Cu2–N5	2.462 (6)	O7–Cu2–N5	87.8 (2)
Cu3–O9	1.932 (4)	O6–Cu2–N5	89.8 (2)
Cu3–O12	1.933 (4)	N3–Cu2–N5	179.4 (2)
Cu3–O10	1.945 (4)	O9–Cu3–O12	178.3 (2)
Cu3–O11	1.966 (4)	O9–Cu3–O10	92.3 (2)
Cu3–N6	2.347 (6)	O12–Cu3–O10	87.3 (2)
Cu3–N8i	2.401 (5)	O9–Cu3–O11	87.8 (2)
O4–Cu1–O1	177.2 (2)	O12–Cu3–O11	92.7 (2)
O4–Cu1–O3	92.0(2)	O10–Cu3–O11	177.1 (2)
O1–Cu1–O3	87.7 (2)	O9–Cu3–N6	89.2 (2)
O4–Cu1–O2	88.6 (2)	O12–Cu3–N6	92.4 (2)
O1–Cu1–O2	91.5 (2)	O10–Cu3–N6	85.7 (2)
O3–Cu1–O2	175.0 (2)	O11–Cu3–N6	91.5 ()
O4–Cu1–N1	91.2 (2)	O9–Cu3–N8i	89.5 (2)
O1–Cu1–N1	91.6 (2)	O12–Cu3–N8i	89.0 (2)
O3–Cu1–N1	89.1 (2)	O10–Cu3–N8i	98.5 (2)
O2–Cu1–N1	95.9 (2)	O11–Cu3–N8i	84.3 (2)

O8–Cu2–O5	176.8 (2)	N6–Cu3–N8i	175.6 (2)
------------------	-----------	-------------------	-----------

Symmetrieodes: (i) $-x+3/2, y+1/2, -z$; (ii) $-x+3/2, y-1/2, -z$.

Schema 37. Nummerierungsschema von **34**.

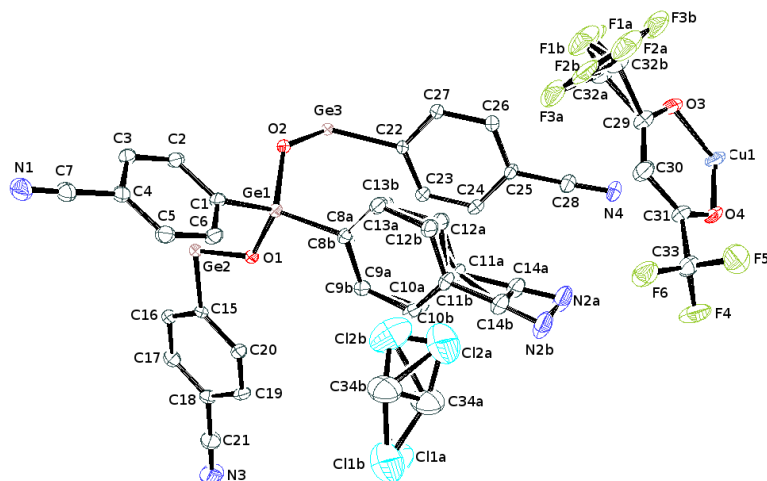


Tabelle 41. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) in **34**.

Ge1–O2	1.758 (3)	O2–Ge1–O1	108.1 (1)
Ge1–O1	1.763 (3)	O2–Ge1–C8A	110.0 (3)
Ge1–C8A	1.929 (5)	O1–Ge1–C8A	104.6 (2)
Ge1–C1	1.937 (4)	O2–Ge1–C1	105.8 (2)
Ge2–O1	1.765 (3)	O1–Ge1–C1	109.1 (2)
Ge2–O1i	1.765 (3)	C8A–Ge1–C1	118.9 (2)
Ge2–C15i	1.927 (4)	O1–Ge2–O1i	111.8 (2)
Ge2–C15	1.927 (4)	O1–Ge2–C15i	111.5 (2)
Ge3–O2	1.765 (3)	O1i–Ge2–C15i	103.6 (2)
Ge3–O2i	1.765 (3)	O1–Ge2–C15	103.6 (2)
Ge3–C22	1.941 (4)	O1i–Ge2–C15	111.5 (2)
Ge3–C22i	1.941 (4)	C15i–Ge2–C15	115.2 (2)
N1–C7	1.137 (7)	O2–Ge3–O2i	105.9 (2)
N3–C21	1.142 (7)	O2–Ge3–C22	114.9 (2)
N4–C28	1.150 (6)	O2i–Ge3–C22	104.2 (2)
C14A–N2A	1.139 (8)	O2–Ge3–C22i	104.2 (2)
Cu1–O3	1.922 (3)	O2i–Ge3–C22i	114.9 (2)
Cu1–O4	1.940 (4)	C22–Ge3–C22i	113.0 (2)

Symmetrieodes: (i) $-x+1, y, -z+3/2$; (ii) $-x+1/2, -y-1/2, -z+1$.

6 Literaturverzeichnis

- [1] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781 - 2804.
- [2] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388 - 2430; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334 - 2375.
- [3] C.-T. Chen, K. S. Suslick, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *128*, 293 - 322.
- [4] Y.-B. Dong, G.-X. Jin, M. D. Smith, R.-Q. Huang, B. Tang, H.-C. Loye, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4909 - 4914.
- [5] S. Noro, M. Kondo, T. Ishii, S. Kitagawa, H. Matsuzaka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1569 - 1574.
- [6] J. W. Han, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2598 - 2603.
- [7] T. K. Maji, R. Matsuda, S. Kitagawa, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 142 - 148.
- [8] O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474 - 484.
- [9] A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17998 - 17999.
- [10] A. G. Wong-Foy, J. A. Matzger, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3494 - 3495.
- [11] K. Seki, *Chem. Commun.* **2001**, 1496 - 1497.
- [12] S. Ma, D. Sun, J. M. Simmons, C. D. Collier, D. Yuan, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1012 - 1016.
- [13] G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6296 - 6301.
- [14] M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. L. Llewellyn, J. Lee, J. Chang, S. H. Jung, G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 8227 - 8231.
- [15] J. L. C. Roswell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5666 - 5667.
- [16] N. Schultheiss, D. R. Powell, E. Bosch, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5304 - 5310.
- [17] M. Sarkar, K. Biradha, *Chem. Commun.* **2005**, 2229 - 2231.
- [18] M. Felloni, A. J. Blake, P. Hubberstey, C. Wilson, M. Schröder, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 483 - 495.
- [19] P. Sengupta, H. Zhang, D. Y. Son, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1828 - 1830.
- [20] D. Wang, H. He, X. Chen, S. Feng, Y. Niu, D. Sun, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 1041 - 1043.
- [21] H. N. Peindy, F. Guyon, I. Jourdain, M. Knorr, D. Schildbach, C. Strohmann, *Organometallics* **2006**, *25*, 1472 - 1479.

-
- [22] B. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 242 - 258.
- [23] J. W. Lee, E. A. Kim, Y. J. Kim, Y.-A. Lee, Y. Pak, O.-S. Jung, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3151 - 3155.
- [24] C. Rim, H. Zhang, D. Y. Son, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11993 - 12003.
- [25] T. D. Tilley, F.-Q. Liu, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5090 - 5096.
- [26] J. B. Lambert, Z. Liu, C. Liu, C., *Organometallics* **2008**, *27*, 1464 - 1469.
- [27] P. Sengupta, H. Zhang, D. Y. Son, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1828 - 1830.
- [28] W. H. Yim, L. M. Tran, E. E. Pullen, D. Rabinovich, L. M. Liable-Sands, T. E. Concolino, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1999**, *26*, 6234 - 6239.
- [29] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546 - 1554.
- [30] M. Munakata, L. G. Ning, T. Kurada-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, T. Horina, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5651 - 5656.
- [31] R. Robson, *Dalton Trans.* **2008**, 5113 - 5131.
- [32] K. S. Min, M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6834 - 6840.
- [33] W. Choe, Y.-H. Kiang, Z. Xu, S. Lee, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1776 - 1783.
- [34] A. M. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schröder, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2421 - 2423; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 2327 - 2329.
- [35] E. D. Genuis, J. A. Kelly, M. Patel, R. McDonald, M. J. Ferguson, G. Greidanus-Strom, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6184 - 6194.
- [36] U. Ruschewitz, A. Lamann-Glees, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 854 - 861.
- [37] Y. B. Dong, H.-X. Xu, J.-P. Ma, R.-Q. Huang, *Inorg. Chem.* **2006**, *453*, 3325 - 3345.
- [38] C. W. Kim, J. Ahn, S. M. Kim, T. H. Noh, O.-S. Jung, *Transition Met. Chem.* **2011**, *36*, 545 - 551.
- [39] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116 - 2142; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066 - 2090.
- [40] M. J. Hardie, *J. Chem. Cryst.* **2007**, *1*, 69 - 80.
- [41] L. P. Olson, D. R. Whitcomb, M. Rajeswaran, N. T. Blanton, B. J. Stwertka, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1667 - 1674.
- [42] L. Li, S. Wang, T. Chen, Z. Sun, J. Luo, M. Hong, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 4109 - 4115.
- [43] D. Tanaka, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 922 - 931.
- [44] C. A. Walree, X. Y. Lauteslager A. M. A. van Wageningen J. W. Zwikker, L. W. Jenneskens, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *496*, 117 - 125.

-
- [45] W. E. Parham, L. D. Jones, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1187 - 1191.
- [46] B. Cordero, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832 - 2838.
- [47] Beyer, Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*. 19. Auflage **1981**, 668.
- [48] L. W. Breed, J. C. Wiley, *J. Org. Chem.* **1975**, *102*, 29 - 39.
- [49] E. Wiberg, *Z. Naturforsch.* **1963**, *43b*, 1075 - 1086.
- [50] R. P. Davies, R. J. Less, P. D. Lickiss, K. Robertson, A. J. P. White, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9958 - 9964.
- [51] F. A. Cotton, E. V. Dikarev, M. A. Petrunkhina, M. Schmitz, P. J. Stang, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2903 - 2908.
- [52] J. B. Lambert, Z. Liu, C. Liu, *Organometallics* **2008**, *27*, 1464 - 1469.
- [53] D. Venkataraman, S. Lee, J. S. Moore, P. Zhang, K. A. Hirsch, G. B. Gardner, A. C. Covey, C. L. Prentice, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2030 - 2040.
- [54] T. J. Doyle, J. Haseltine, *J. Heterocycl. Chem.* 1994, *31*, 1417 - 1420.
- [55] K. Rajesh, M. Somasundaram, R. Saiganesh, K.K. Balasubramanian, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5867 - 5869.
- [56] W. Thiel, R. Mayer, E.-A. Jauer, H. Modrow, H. Dost, *J. prakt. Chem.* **1986**, *328*, 497 - 514.
- [57] H. Steinfink, B. Post, I. Fankuchen, *Acta Cryst.* **1955**, *8*, 420 - 424.
- [58] D. S. Gill, L. Rodehüser, P. Rubini, J.-J. Delpuech, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, *15*, 2307 - 2312.
- [59] E. V. Kapova, A. I. Boltalin, M. A. Zakharov, N. I. Sorokina, Y. M. Korenev, S. I. Troyanov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 741 - 744.
- [60] S. F. Rach, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 499 - 501.
- [61] F. A. Cotton, E. V. Dikarev, M. A. Petrunkhina, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 6072 - 6079.
- [62] H.-C. Liang, E. Kim, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2209 - 2212.
- [63] S. F. Huang, H. H. Wie, Y. Wang, *Polyhedron* **1997**, *16*, 1747 - 1753.
- [64] R. T. Stibrany, R. Fikar, M. Brader, M. N. Potenza, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5203 - 5215.
- [65] R. C. Long, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1513 - 1521.
- [66] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, B. Khandelwal, K. K. Klausmeyer, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2036 - 2040.

-
- [67] R. Gupta, Z. H. Zhang, D. Powell, M. P. Hendrich, A. S. Borovik, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5100 - 5106.
- [68] D. Venkataraman, G. B. Gardner, A. C. Covey, S. Lee, J. S. Moore, *Acta Cryst.* **1996**, *C52*, 2416 - 2419.
- [69] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 295 - 296.
- [70] S. Banfi, L. Carlucci, E. Caruso, G. Ciani, D. M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 29 - 32.
- [71] J. Ni, K.-J. Wie, Y. Liu, X.-C. Huang, D. Li, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3964 - 3976.
- [72] A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W-S. Li, M. a. Wihtersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *183*, 117 - 138.
- [73] R. F. Jordan, C. S. Bajgur, W. E. Dasher, *Organometallics* **1987**, *6*, 1041 - 1051.
- [74] M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2010**, *29*, 1421 - 1427.
- [75] S. F. Rach, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1817 - 1823.
- [76] M. Karsch, H. Lund, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5542 - 5553.
- [77] B. Djordjevic, O. Schuster, H. Schmidbauer, *Inorg. Chem.* **2003**, *44*, 673 - 676.
- [78] Y. V. Kokunov, Y. E. Gorbunova, *Russ. J. Coord. Chem.* **2010**, *36*, 715 - 733.
- [79] K. K. Klausmeyer, R. P. Feazell, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 1130 - 1136.
- [80] M. O. Awaleh, A. Badia, F. Brisse, X.-H. Bu, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1560 - 1574.
- [81] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1136 - 1149.
- [82] J. B. Lambert, S. Gronert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, *Spektroskopie-Strukturaufklärung in der organischen Chemie*, 2. aktualisierte Auflage, Pearson Verlag, Leipzig, **2012**, 574.
- [83] R. E. Kitson, N. E. Griffith, *Analyt. Chem.* **1952**, *24*, 334 - 337.
- [84] A. Bernsdorf, H. Brand, R. Hellmann, M. Köckerling, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8958 - 8970.
- [85] M. G. Nijkamp, J. E. M. J. Raaymakers, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *Appl. Phys. A.* **2001**, *72*, 619 - 623.
- [86] V. A. Tafeenko, S. I. Gurskiy, L. A. Aslanov, *Acta Cryst.* **2011**, *E67*, m1125 - m1126.
- [87] Y. Li, J. He., V. Khankhoje, E. Herdtweck, K. Köhler, O. Storcheva, M. Cokoja, F. E. Kühn, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5746 - 5754.
- [88] M. Du, X.-J. Zhao, S. R. Batten, J. Ribas, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 901 - 909.

-
- [89] M. Hvastijova, J. Kohout, J. Kozisek, J. G. Diaz, L. Jäger, J. Mrozinski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 349 - 354.
- [90] A. Glees, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 2046 - 2052.
- [91] A. G. Brunn, P. J. Carroll, B. B. Wayland, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1297 - 1299.
- [92] L.-F. Mao, A. Mayr, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5776 - 5780.
- [93] J. Huheey, E. Keither, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **2003**, 772.
- [94] T. M. Gilbert, H. D. K. Drew, *J. Chem. Soc. Trans.* **1925**, 127, 1760 - 1768.
- [95] Y. Zhang, F. Cervantes-Lee, F., K. H. Pannell, *Organometallics* **2003**, 22, 510 - 515.
- [96] M. Nakashima, M. Mikuriya, Y. Muto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 968 - 973.
- [97] K. Schwetlick, H. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum-Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, **1996**.
- [98] C. B. Fischer, S. Xu, H Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5779 - 5784.
- [99] G. Brauer, *Lehrbuch der präparativen anorganischen Chemie* **1978**, 3rd. 548.
- [100] G. M. Whitesides, F.D. Gutowski, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2882 - 2885.
- [101] E. J. Sekabunga, M. L. Smith, T. R. Webb, W. E. Hill, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1205 - 1214.
- [102] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [103] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [104] G. M. Sheldrick, *SADABS. Version 2*. University of Göttingen, Germany **2004**.