Nitrilreiche Borate und Aluminate als Bausteine für Koordinationspolymere und Ionische Flüssigkeiten

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

Vorgelegt von Henrik Lund, geboren am 20.05.1983 in Kühlungsborn

Rostock, den 16.09.2013

urn:nbn:de:gbv:28-diss2014-0170-0

Gutachter:

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz
Institut für Chemie, Universität Rostock
2. Gutachter: Prof. Dr. Udo Kragl
Institut für Chemie, Universität Rostock

Datum der Einreichung: 04. April .2013
Datum der Verteidigung: 02. Juli 2013

Die vorliegende Arbeit wurde vom Oktober 2009 bis März 2013 am Lehrstuhl für Anorganische und Elementorganische Chemie der Universität Rostock unter der Betreuung von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

Erklärung

Ich versichere hiermit 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.

_____

Henrik Lund
Rostock, den 16.09.2013

Danksagung

Zu aller erst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Axel Schulz für die Möglichkeit auf diesem Forschungsthema zu arbeiten, für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die Betreuung während der letzten drei Jahre und den Freiraum zur Gestaltung meiner wissenschaftlichen Tätigkeiten.

Herrn Dr. Alexander Villinger danke ich für die Vermessung und Bearbeitung meiner Einkristallstrukturen. Auch für viele große und kleine Hinweise im Rahmen der Laborarbeit sei an dieser Stelle gedankt.

Herrn Dr. Matthias Schneider danke ich für die vielen Ratschläge und Antworten auf meine Fragen zur Betreuung des Pulverdiffraktometers.

Herrn Dr. Jörg Harloff, Herrn Dr. Ronald Wustrack, Bianca, Tuan, Julia und Katharina danke ich für das wirklich gute Laborklima und die Unterstützung, die mir gegeben wurde.

Frau Regina Brosin, Markus und René danke ich für die gute Zusammenarbeit und die schöne Zeit bei der Durchführung der Grundpraktika.

Weiterhin danke ich Johannes, Martin und Christian für die Vermessung der Raman-Proben.

Tobias danke ich an dieser Stelle für seine Arbeiten während seiner Bachelorarbeit.

An dieser Stelle bedanke ich mich ebenfalls bei allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das gute kollegiale Verhältnis bedanken.

Ein besonderer Dank gilt den analytischen und technischen Abteilungen des Institutes, vor allem Frau Isabel Schicht für die Arbeiten zur Einkristalldiffraktometrie.

Mein Dank gilt meinen Kommilitonen, alten und neuen Freunden für die schöne Zeit und gegenseitige Unterstüzung.

Meiner Familie kann ich nicht genug danken, ohne eure Hilfe und Unterstüzung wäre ich nie so weit gekommen.

Jenny, du hast einen riesen Anteil an dieser Arbeit. Ich danke dir für deine Unterstützung, dein Verständnis, deine Fähigkeit meinen Frust zu mindern und meine Euphorie zu bremsen. Ohne dich hätte ich das nicht geschafft.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurde die Chemie von Salzen mit nitrilreichen Anionen des Typs $[E(O–C_6H_4–CN)_4]^–$ (E = B, Al) grundlegend untersucht. Ausgehend von der Synthese dieser Salze $M[E(O–C_6H_4–CN)_4]$ (M = Li, Na, Cu, Ag; E = B, Al) und deren vollständiger Charakterisierung wurde die Möglichkeit zur Synthese von Koordinationspolymeren untersucht. In aufbauenden Untersuchungen wurden weitere Phenolderivate (5-Hydroxy-isophthaldinitril, 5,5'-Dicyan-2,2'-dihydroxy-biphenyl) in analogen Anionsynthesen verwendet. Die Zugänglichkeit von Koordinationspolymeren durch die Verwendung der erhaltenen Anionen wurde ebenfalls abgeschätzt. Zusätzlich wurden durch die Reaktion der Borderivate $M[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ (M = Ag, Cu) mit organischen Lewis-Basen Netzwerkstrukturen synthetisiert und vollständig charakterisiert. Im zweiten Teil der Arbeit wurde das $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^–$-Anion zur Synthese von Ionischen Flüssigkeiten verwendet.

Abstract

This work deals with the chemistry of salts bearing nitrile-rich anions, that can be described by the general formula $[E(O–C_6H_4–CN)_4]^–$ (E = B, Al). The usability of these anions in the design and synthesis of coordination polymers was investigated in detail and compounds of the type $M[E(O–C_6H_4–CN)_4]$ (M = Li, Na, Cu, Ag; E = B, Al) were fully characterized. In addition different nitrile-rich phenols were synthezised (5-Hydroxy-isophthaldinitrile, 5,5'-dicyan-2,2'-dihydroxy-biphenyl). These nitrile-rich phenols were also tested in the syntheses of aluminate-anions. In another series of experiments the reaction of $M[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ (M = Ag, Cu) with organic Lewis bases is discussed. In the second part of this work the syntheses of $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^–$-based ionic liquids is reported.

Inhaltsverzeichnis

1. Zielsetzung der Arbeit 1

2. Einleitung – Teil A 2

2.1. Supramolekulare Chemie 2

2.2. Beschreibung von Netzwerkstrukturen 4

2.3. Koordinationspolymere 6

2.4. Hohlraumstrukturen und poröse Koordinationspolymere 9

3. Ergebnisse und Diskussion – Teil A 12

3.1. Aluminium in Koordinationspolymeren 12

3.2. $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$ als Baustein für Koordinationspolymere 13

3.2.1. Synthese und Charakterisierung von $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**1**) 13

3.2.2. Synthese und Charakterisierung von $Ag[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**2**) 17

3.2.3. Synthese und Charakterisierung von $Cu[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**3**) 21

3.2.4. Vergleich von Koordinationspolymeren des Typs $M[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (M = Li, Cu, Ag) 26

3.3. Synthese von Koordinationspolymeren des Typs $M[Al(O–C_6H_4–CN)_4]_2$ 28

3.3.1. Reaktion von $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ mit $Cu(acac)_2$ 29

3.3.2. Reaktion von $Ag[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ mit Triphenylmethanbromid 32

3.3.3. Charakterisierung von Triphenylmethyl-(4-cyano)-phenyl-ether (**5b**) 34

3.3.4. Syntheseversuch von Verbindungen des Typs $M[Al(O–C_6H_4–CN)_4]_2$ (M = Hg, Cu) 35

3.4. Veränderung der Anionstruktur durch Variation der Phenoxysubstituenten 36

3.4.1. Synthese und Charakterisierung von 5-Hydroxy-isophthalnitril (**8**) 36

3.4.2. Reaktion von 5-Hydroxy-isophthalnitril (**8**) mit $LiAlH_4$ 39

3.4.3. Synthese eines nitril-substituierten Biphenyls 43

3.4.4. Reaktion von 5,5'-Dicyan-2,2'-dihydroxy-biphenyl (**16**) mit $LiAlH_4$ 49

3.4.5. Vergleich der Synthesen von **11** und **17** 54

3.5. $[B(O–C_6H_4–CN)_4]^-$ als Baustein für Koordinationspolymere 55

3.5.1. Bor in Koordinationspolymeren 55

3.5.2. Synthese und Charakterisierung von $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**18**) 56

3.5.3. Synthese und Charakterisierung von $Ag[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**19**) 59

3.5.4. Synthese und Charakterisierung von $Cu[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**20**) 62

3.5.5. Vergleich der Koordinationspolymere vom Typ $M[E(O–C_6H_4–CN)_4]$ (M = Li, Na, Cu, Ag; E = B, Al) 65

3.6. Reaktion von $M[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ (M = Ag, Cu) mit Neutralliganden 66

3.6.1. Reaktion von $Ag[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ mit 2,2'-Bipyridin 67

3.6.2. Reaktion von Ag[B(O−C_6H_4−CN)$_4$] mit 4,4'-Bipyridin 69
3.6.3. Reaktion von Ag[B(O−C_6H_4−CN)$_4$] mit 1,2-Bis-(4-pyridyl)-ethan 75
3.6.4. Reaktion von Ag[B(O−C_6H_4−CN)$_4$] mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan 78
3.6.5. Reaktion von Cu[B(O−C_6H_4−CN)$_4$] mit 4,4'-Bipyridin..... 81
3.6.6. Vergleich von Koordinationspolymeren des Typs M[B(O−C_6H_4−CN)$_4$] und [M(L)][B(O−C_6H_4−CN)$_4$] (M = Ag, Cu; L = Neutralligand) 83
4. Einleitung – Teil B 85
4.1. Ionische Flüssigkeiten 85
4.2. Nitrilreiche ionische Flüssigkeiten 86
4.3. Aluminiumhaltige ionische Flüssigkeiten 86
5. Ergebnisse und Diskussion – Teil B 87
5.1. Synthese und Charakterisierung von [Al(O–C_6H_4–CN)$_4$]$^-$-haltigen ionischen Flüssigkeiten..... 87
5.1.1. Struktur von [N(CH_3)$_4$][Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**26**) 88
5.1.2. Struktur von [N(C_2H_5)$_3$(CH_3)][Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**27**) 89
5.1.3. Struktur von [N(C_2H_5)$_4$][Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**28**) 91
5.1.4. Thermische Eigenschaften von [Al(O–C_6H_4–CN)$_4$]$^-$-haltigen ionischen Flüssigkeiten..... 92
5.2. Verwendung nitrilsubstituierter Imidazolium-Kationen. 94
5.2.1. Synthese und Charakterisierung nitrilsubstituierter Imidazolium-Kationen..... 94
5.2.2. Molekülstruktur von **41** 95
5.2.3. Molekülstruktur von **42** 96
5.2.4. Synthese und Charakterisierung von [Al(O–C_6H_4–CN)$_4$]$^-$-basierten ionischen Flüssigkeiten mit nitrilreichen Imidazoliumkationen 97
6. Zusammenfassung und Ausblick – Teil A und B 99
7. Anhang 101
7.1. Experimenteller Teil 101
7.1.1. Arbeitstechniken und Chemikalien 101
7.1.2. Geräte und Analysemethoden 102
7.2. Synthesevorschriften und analytische Daten..... 106
7.2.1. Li[Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**1**) 106
7.2.2. Ag[Al(O–C6H4–CN)4] (**2**) 106
7.2.3. Cu[Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**3**) 108
7.2.4. Cu(acac)$_2$ 108
7.2.5. Li[Al(acac)$_2$(O–C_6H_4–CN)$_2$] (**4a**) 109
7.2.6. Al(acac)$_3$ 109
7.2.7. Triphenylmethyl-4-cyanophenylether (**5**) 110

7.2.8. 5-Hydroxybenzol-1,3-dicarboxamid (**7**) 110
7.2.9. 5-Hydroxy-isophthalnitril (**8**) 112
7.2.10. Umsetzung von $LiAlH_4$ mit 5-Hydroxy-isophthalnitril (**9**) 112
7.2.11. Reaktion von **9** mit AgTFA 113
7.2.12. $[N(C_2H_5)_4]_3[Al_2(\mu\text{–}O\text{–}C_8H_3N_2)_3(C_8H_3N_2O)_6]$ (**11**) 113
7.2.13. 2,2'-Dimethoxy-biphenyl (**13**) 114
7.2.14. 5,5'-Dibrom-2,2'-dimethoxy-biphenyl (**14**) 115
7.2.15. 5-Brom-5'-cyan-2,2'-dimethoxy-biphenyl (**15a**) und 5,5'-Dicyan-2,2'-dimethoxy-biphenyl (**15b**) 115
7.2.16. 5,5'-Dicyan-2,2'-dihydroxy-biphenyl (**16**) 117
7.2.17. $Li_2[\{Al(C_{14}H_6N_2O_2)_2\}_2]$ (**17**) 118
7.2.18. $Na[B(O\text{–}C_6H_4\text{–}CN)_4]$ (**18**) 119
7.2.19. $Ag[B(O\text{–}C_6H_4\text{–}CN)_4]$ (**19**) 120
7.2.20. $Cu[B(O\text{–}C_6H_4\text{–}CN)_4]$ (**20**) 120
7.2.21. [Ag(2,2'-bipy)][$B(O\text{–}C_6H_4\text{–}CN)_4$]·$CH_3CN$ (**21**) 121
7.2.22. [Ag(4,4'-bipy)][$B(O\text{–}C_6H_4\text{–}CN)_4$] (**22a**) 121
7.2.23. [Ag(4,4'-bipy)][$B(O\text{–}C_6H_4\text{–}CN)_4$]·(4,4'-bipy) (**22b**) 122
7.2.24. [Ag(1,2'-bpe)][$B(O\text{–}C_6H_4\text{–}CN)_4$]·$CH_3CN$ (**23**) 122
7.2.25. [Ag(dabco)][$B(O\text{–}C_6H_4\text{–}CN)_4$]·(dabco)·1.5$CH_3CN$ (**24**) 123
7.2.26. [Cu(4,4'-bipy)][$B(O\text{–}C_6H_4\text{–}CN)_4$]·$CH_3CN$ (**25**) 124
7.2.27. $[N(CH_3)_4][Al(O\text{–}C_6H_4\text{–}CN)_4]$ (**26**) 124
7.2.28. Allgemeine Synthesevorschrift für die Synthese von $[Al(O\text{–}C_6H_4\text{–}CN)_4]^-$-haltigen ionischen Flüssigkeiten 125
7.2.29. $[N(CH_3)(C_2H_5)_3][Al(O\text{–}C_6H_4\text{–}CN)_4]$ (**27**) 125
7.2.30. $[N(C_2H_5)_4][Al(O\text{–}C_6H_4\text{–}CN)_4]$ (**28**) 126
7.2.31. $[N(C_3H_7)_4][Al(O\text{–}C_6H_4\text{–}CN)_4]$ (**29**) 126
7.2.32. $[N(C_4H_9)_4][Al(O\text{–}C_6H_4\text{–}CN)_4]$ (**30**) 127
7.2.33. $[N(C_8H_{17})_4][Al(O\text{–}C_6H_4\text{–}CN)_4]$ (**31**) 127
7.2.34. $[N(CH_2\text{–}C_6H_5)(C_2H_5)_3][Al(O\text{–}C_6H_4\text{–}CN)_4]$ (**32**) 128
7.2.35. $[P(C_4H_9)_4][Al(O\text{–}C_6H_4\text{–}CN)_4]$ (**33**) 128
7.2.36. $[N(C_2H_5)(C_6H_5)_3][Al(O\text{–}C_6H_4\text{–}CN)_4]$ (**34**) 129
7.2.37. $[P(C_6H_5)_4][Al(O\text{–}C_6H_4\text{–}CN)_4]$ (**35**) 129
7.2.38. $[N(CH_2\text{–}C_6H_5)(C_6H_5)_3][Al(O\text{–}C_6H_4\text{–}CN)_4]$ (**36**) 130
7.2.39. $[EMIm][Al(O\text{–}C_6H_4\text{–}CN)_4]$ (**37**) 130
7.2.40. $[BMIm][Al(O\text{–}C_6H_4\text{–}CN)_4]$ (**38**) 131
7.2.41. [HMIm][Al(O–C6H4–CN)4] (**39**) 132

7.2.42. [OMIm][Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**40**) 132
7.2.43. [1–CNEt–3–All–Im]Br (**41**) 133
7.2.44. [1–CNEt–3–CNMe–Im]Br (**42**) 134
7.2.45. [1-CNEt-3-All-Im][Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**43**) 135
7.2.46. [1-CNEt-3-CNMe-Im][Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**44**) 135
7.3. Kristallografische Details der beschriebenen Einkristallstrukturanalysen 137
7.4. Kristallografische Details aus den beschriebenen Rietveldverfeinerungen 145
7.5. Literaturverzeichnis 146
7.6. Lebenslauf 154
7.7. Veröffentlichungen 155

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Synthone in organisch-molekularen Netzwerken 2

Abbildung 2. Schematische Darstellung der Anordnung von Trimesinsäuremolekülen im Festkörper 3

Abbildung 3. Vereinfachte Darstellung des Trimesinsäure-Netzwerkes 4

Abbildung 4. Netzwerkmotive in kristallinen Festkörpern. 5

Abbildung 5. Beispiele für mögliche Netzwerkstrukturen 6

Abbildung 6. Idealisierte Darstellung der Elementarzelle von Berliner Blau, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ 6

Abbildung 7. Design von Koordinationspolymeren in Abhängigkeit von der Koordinationsumgebung und der Oxidationstufe des Metallions sowie der Ligandenwahl 8

Abbildung 8. Auswahl von Liganden zur Synthese von Koordinationspolymeren 9

Abbildung 9. Hohlraumstrukturen in Festkörpern 10

Abbildung 10. ORTEP-Darstellung der Struktur von $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**1**) im Kristall 14

Abbildung 11. Darstellung der Netzwerkstruktur in $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**1**) 15

Abbildung 12. Thermische Eigenschaften von $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**1**) 16

Abbildung 13. ORTEP-Darstellung der Struktur von $Ag[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**2**) im Kristall 18

Abbildung 14. Beobachtetes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $Ag[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**2**) 19

Abbildung 15. Thermische Eigenschaften von $Ag[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**2**) 20

Abbildung 16. ORTEP-Darstellung der Struktur von $Cu[Al(O–C_6H_4–CN)_4]\cdot 2CH_2Cl_2$ (**3**$\cdot 2CH_2Cl_2$) im Kristall 22

Abbildung 17. Darstellung der Netzwerkstrukturen in $Cu[Al(O–C_6H_4–CN)_4]\cdot 2CH_2Cl_2$ (**3**$\cdot 2CH_2Cl_2$) 23

Abbildung 18. Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in den Hohlräumen von $Cu[Al(O–C_6H_4–CN)_4]\cdot 2CH_2Cl_2$ (**3**$\cdot 2CH_2Cl_2$) 23

Abbildung 19. Thermische Eigenschaften von $Cu[Al(O–C_6H_4–CN)_4]\cdot 2CH_2Cl_2$ (**3**$\cdot 2CH_2Cl_2$) 24

Abbildung 20. Untersuchung der Netzwerkstabilität von $Cu[Al(O–C_6H_4–CN)_4]\cdot 2CH_2Cl_2$ (**3**$\cdot 2CH_2Cl_2$) 25

Abbildung 21. Darstellung der Struktur von $[Li(thf)_2][Al(acac)_2(O–C_6H_4–CN)_2]$ (**4a**) im Kristall 30

Abbildung 22. Darstellung der Elementarzelle und der intermolekularen Wechselwirkungen in $[Li(thf)_2][Al(acac)_2(O–C_6H_4–CN)_2]$ (**4a**) 31

Abbildung 23. Thermische Eigenschaften von $[Li(thf)_2][Al(acac)_2(O–C_6H_4–CN)_2]$ (**4a**) 32

Abbildung 24. Darstellung der Molekülstruktur von Triphenylmethyl-(4-cyano)-phenyl-ether (**5b**) im Kristall 34

Abbildung 25. Molekülstruktur von 5-Hydroxy-isophthalnitril (**8**)..... 38

Abbildung 26. Darstellung der Struktur von $[N(C_2H_5)_4]_3[Al_2(C_8H_3N_2O)_3(C_8H_3N_2O)_6]$ (**11**) im Kristall 41

Abbildung 27. Darstellung der TG-Kurve von $[N(C_2H_5)_4]_3[Al_2(C_8H_3N_2O)_3(C_8H_3N_2O)_6]$ (**11**) 42

Abbildung 28. Beobachtetes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von 2,2'-Dimethoxy-biphenyl (**13**)..... 44

Abbildung 29. Darstellung der an Pulverdaten verfeinerten Molekülstruktur von 2,2'-Dimethoxy-biphenyl (**13**)..... 45

Abbildung 30. Darstellung der Molekülstruktur und der intermolekularen Wechselwirkungen von 5,5'-Dibromo-2,2'-dimethoxy-biphenyl (**14**) im Kristall 46

Abbildung 31. Darstellung der Molekülstruktur von **15a** und **15b**..... 48

Abbildung 32. Darstellung der Struktur von $Li_2[\{Al(C_{14}H_6N_2O_2)_2\}_2]\cdot 4CH_3CN$ (**17**$\cdot 4CH_3CN$) im Kristall 51

Abbildung 33. Darstellung des zweidimensionalen Netzwerks in $Li_2[\{Al(C_{14}H_6N_2O_2)_2\}_2]\cdot 4CH_3CN$ (**17**$\cdot 4CH_3CN$). 52

Abbildung 34. Thermische Eigenschaften von $Li_2[\{Al(C_{14}H_6N_2O_2)_2\}_2]$ (**17**)..... 53

Abbildung 35. Darstellung der Struktur von $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]\cdot 4.5THF$ (**18**$\cdot 4.5CH_3CN$) im Kristall 57

Abbildung 36. Darstellung der Netzwerkstruktur von $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]\cdot 4.5THF$ (**18**$\cdot 4.5CH_3CN$) im Kristall 58

Abbildung 37. Thermische Eigenschaften von $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]\cdot 4.5THF$ (**18**$\cdot 4.5CH_3CN$) 59

Abbildung 38. ORTEP-Darstellung der Struktur von $Ag[B(O–C_6H_4–CN)_4]\cdot 3CH_3CN$ (**19**$\cdot 3CH_3CN$) im Kristall 60

Abbildung 39. Darstellung der eindimensional-helikalen Netzwerkstruktur von $Ag[B(O–C_6H_4–CN)_4]\cdot 3CH_3CN$ (**19**$\cdot 3CH_3CN$) 61

Abbildung 40. Thermische Eigenschaften von $Ag[B(O–C_6H_4–CN)_4]\cdot 3CH_3CN$ (**19**$\cdot 3CH_3CN$) 62

Abbildung 41. ORTEP-Darstellung der Struktur von $Cu[B(O–C_6H_4–CN)_4]\cdot 3CH_3CN$ (**20**$\cdot 3CH_3CN$) im Kristall 63

Abbildung 42. Thermische Eigenschaften von $Cu[B(O−C_6H_4−CN)_4]\cdot 3CH_3CN$ (**20**$\cdot 3CH_3CN$)..... 64

Abbildung 43. Darstellung der Struktur von $[Ag(2,2'\text{-bipy})][B(O–C_6H_4–CN)_4]\cdot CH_3CN$ (**21**$\cdot CH_3CN$) im Kristall..... 68

Abbildung 44. Grafische Zusammenfassung der interionischen Wechselwirkungen in **21**$\cdot CH_3CN$ 68

Abbildung 45. ORTEP-Darstellung der Struktur von $[Ag(4,4'\text{-bipy})][B(O–C_6H_4–CN)_4]\cdot(4,4'\text{-bipy})$ (**22b**) im Kristall 71

Abbildung 46. Darstellung des Netzwerkmotives in [Ag(4,4′-bipy)][B(O−C_6H_4−CN)$_4$]·(4,4′-bipy) (**22b**) 72
Abbildung 47. Netzwerkstrukturen in [Ag(4,4'-bipy)][B(O–C_6H_4–CN)4]·(4,4'-bipy) (**22b**) 73
Abbildung 48. Pulverbeugungsdiagramm von [Ag(4,4'-bipy)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**22a**).... 73
Abbildung 49. Thermische Eigenschaften von [Ag(4,4'-bipy)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**22a**) und [Ag(4,4'-bipy)] [B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·(4,4'-bipy) (**22b**)..... 74
Abbildung 50. ORTEP-Darstellung der Struktur von [Ag(1,2-bpe)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·CH_3CN (**23**·CH_3CN) im Kristall..... 76
Abbildung 51. Darstellung des Netzwerkmotivs von [Ag(1,2-bpe)][B(O−C_6H_4−CN)$_4$]·CH_3CN (**23**·CH_3CN) 77
Abbildung 52. Thermische Eigenschaften von [Ag(1,2-bpe)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·CH_3CN (**23**·CH_3CN)..... 78
Abbildung 53. Darstellungen der Netzwerkstrukturen in **24**·1.5CH_3CN..... 79
Abbildung 54. Thermische Eigenschaften von [Ag(dabco)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·dabco·1.5CH_3CN (**24**·1.5CH_3CN)..... 80
Abbildung 55. Darstellung der Struktur von [Cu(4,4'-bipy)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·3CH_3CN (**25**·3CH_3CN) im Kristall..... 82
Abbildung 56. Thermische Eigenschaften von [Cu(4,4'-bipy)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·3CH_3CN (**25**·3CH_3CN). 83
Abbildung 57. Typische schwach koordinierende Kationen und Anionen in ILs 85
Abbildung 58. Darstellung der Konnektivität von [N(CH_3)$_4$][Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**26**) im Kristall 89
Abbildung 59. ORTEP-Darstellung der Struktur von [N(C_2H_5)$_3$(CH_3)][Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**27**) im Kristall 90
Abbildung 60. Darstellung der interionischen Wechselwirkungen in [N(C_2H_5)$_3$(CH_3)][Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**27**) 90
Abbildung 61. Darstellung der Struktur von [N(C_2H_5)$_4$][Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**28**) im Kristall..... 91
Abbildung 62. Darstellung der Struktur von **41** im Kristall 95
Abbildung 63. Darstellung der interionischen Wechselwirkung von **41** im Kristall..... 96
Abbildung 64. Darstellung der Molekülstruktur **42** im Kristall..... 96

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Gegenüberstellung ausgewählter Ergebnisse der Strukturanalyse aus Einkristallbeugungs- (XRD) und Pulverbeugungsexperiment (PXRD) von Ag[Al(O–C_6H4–$CN)_4$] (**2**) 19

Tabelle 2. Gegenüberstellung der Eigenschaften von $[B(CN)_4]^-$- und $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-haltigen Salzen und 4-Hydroxy-benzonitril 27

Tabelle 3. Gegenüberstellung ausgewählter Ergebnisse der Strukturanalyse aus Einkristallbeugungs- (XRD) und Pulverbeugungsexperiment (PXRD) von 2,2'-Dihydroxy-biphenyl (**12**). 44

Tabelle 4. Zusammenfassung verschiedener Cyanierungsreaktionen von 5,5'-Dibrom-2,2'-dimethoxy-biphenyl 47

Tabelle 5. Übersicht der spektroskopischen und thermischen Eigenschaften von Verbindungen des Typs $M[E(O–C_6H_4–CN)_4]$ (M = Li, Na, Cu, Ag; E = B, Al) 66

Tabelle 6. Übersicht über Alkyl- und Arylsubstituenten R^1, R^2 der verwendeten Kationen in $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-basierten ionischen Flüssigkeiten 88

Tabelle 7. Übersicht der thermischen Eigenschaften von $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-haltigen ionischen Flüssigkeiten 92

Tabelle 8. Übersicht der Eigenschaften von $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-basierten ionischenFlüssigkeiten mit nitrilreichen Imidazoliumkationen. 98

Tabelle A1. Kristallografische Details von **1**, **2** und **3**..... 137

Tabelle A2. Kristallografische Details von **4**, **5b** und **8** 138

Tabelle A3. Kristallografische Details von **11**, **14** und **15a**..... 139

Tabelle A4. Kristallografische Details von **15b**, **17** und **18**. 140

Tabelle A6. Kristallografische Details von **19**, **20** und **21**..... 141

Tabelle A7. Kristallografische Details von **22b**, **23** und **25** 142

Tabelle A8. Kristallografische Details von **27**, **28** und **41**..... 143

Tabelle A9. Kristallografische Details von **42**..... 144

Tabelle A10. Kristallografische Details von **2** und **13**..... 145

Abkürzungen

ACAC, acac	Acetylacetonat
All	Allyl-Substituent
BIF	*boron imidazolate frameworks*
BIPY, bipy	Bipyridin
BMIm	1-Butyl-3-methyl-imidazolium-Kation
BPE, bpe	Bispyridylethan
BTC	Benzoltricarbonsäure (Trimesinsäure)
CCDC	*Cambridge Crystallographic Data Centre*
CNEt	Cyanoethyl-Substituent
CNMe	Cyanomethyl-Substituent
d	Dublett
DABCO, dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DIA	Festkörperstruktur mit einem diamantartigen Netzwerk
DCA	Dicyanamid
dd	Dubletts von Dubletts
dest.	destilliert
Diglyme, diglyme	Bis(2-methoxyethyl)ether
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPPF	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
DSC	*differential scanning calorimetry* (engl., Dynamische Differenz-kalorimetrie)
*d*TG	1. Ableitung der thermogravimetrischen Kurve nach der Temperatur
EMIm	1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-Kation
et al.	*et alii/aliae* (lat., und andere)
etc.	*et cetera* (lat. und so weiter)
EA	Elementaranalyse
EI	*electron ionization* (engl., Elektronenstoßionisation)
ESI	*electron spray ionisation* (engl., Elektronenspray-Ionisation)
GooF	*goodness of fit* (engl., Anpassungsgüte)
HKUST	*Hong-Kong University-1*

HMIm	1-Hexyl-3-methyl-imidazolium-Kation
HR	*high resolution* (engl., hochauflösend)
ICSD	*Inorganic Crystal Structure Database*
IL	*ionic liquid* (engl., ionische Flüssigkeit)
Im	Imidazoyl-Substituent
IR	Infrarot
konz.	konzentriert
kov.	kovalent
μ	verbrückendes Atom
M	Metall/ Metallion
m	meta oder Multiplett
n_{ads}	adsorbierte Stoffmenge
NBS	*N*-Bromsuccinimid
MIL	*Materiaux de l'Institut Lavoisier* (franz., Material aus dem Institut Lavoisier)
NIST	*National Institute of Standards and Technology*
NMP	*N*-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	*nuclear-magnetic-resonance*, (engl., Kernspinresonanzspektroskopie)
MOF	*metal-organic framework* (engl., Metall-Organische Gerüste)
o	ortho
OMIm	1-Octyl-3-methyl-imidazolium-Kation
O^tBu	tert-Butylalkoholat,
OTf	Trifluormethansulfonat
p	para
PCP	*porous coordination polymer* (engl., Poröses Koordinationspolymer)
PCU	Festkörperstruktur mit einem α-Polonium-Netzwerk
PTO	Festkörperstruktur mit einem Pt_3O_4-Netzwerk
PTS	Festkörperstruktur mit einem PtS-Netzwerk
PXRD	*powder X-ray diffraction* (engl., Pulverröntgendiffraktometrie)
PY	Pyridinium
PYZ, pyz	Pyrazin
q	Quartett
R	Alkyl- oder Arylsubstituent
R^F	perfluorierter Alkyl- oder Arylsubstituent

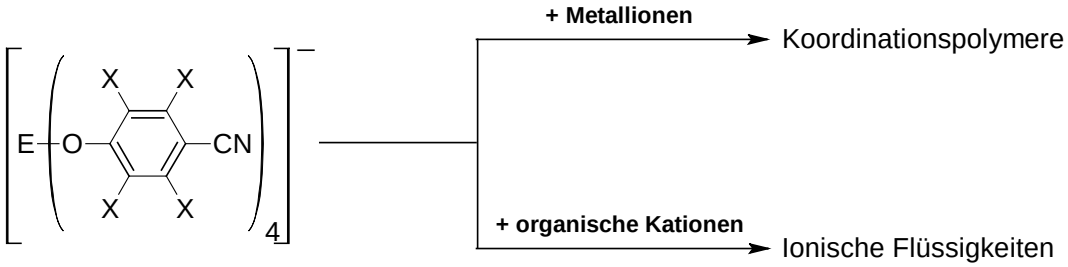
s	Singulett
Schmp.	Schmelzpunkt (T_S)
sxt	Sextett
t	Triplett
TCB	Tetracyanidoborat
TCM	Tricyanidomethanid
TFA	Trifluoracetat
T_G	Glasübergangspunkt
TG	Thermogravimetrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF, thf	Tetrahydrofuran
TOF	*time of flight* (engl., Flugzeit)
T_Z	Zersetzungstemperatur
UV-VIS	Spektroskopie mit ultravioletten und sichtbaren Licht
v.d.W.	van-der-Waals
vs.	versus
XRD	*X-ray diffraction* (engl., Röntgenbeugung)

Einheiten

Å	Ångström, 1 Å = 100 pm = 10^{-10} m
cm^{-1}	reziproke Zentimeter
g	Gramm, 1 kg = 1000 g
kcal	Kilokalorie, 1 kcal = 1000 cal, 1 cal = 4,1868 J = 4,1868 $(kg \cdot m^2) \cdot s^{-2}$
MHz	Megaherz, 1 MHz = $1 \cdot 10^6$ Hz
mbar	1 bar = 1000 mbar, 1 bar = 10^5 Pa = $10(kg \cdot m) \cdot s^{-2}$
mL	Milliliter, 1 l = 1000 ml
µm	1 µm = 10^{-6} m
mmol	Millimol, 1 mol = 1000 mmol
mW	Milliwatt, 1 W = 1000 mW, 1 W = 1 $(kg \cdot m^2) \cdot s^{-3}$

1. Zielsetzung der Arbeit

Anionen, die durch die allgemeine Formel $[E(O–C_6X_4–CN)_4]^-$ (E = B, Al; X = H, F) beschrieben werden können, wurden bereits in der Vergangenheit im Arbeitskreis Schulz synthetisiert und sollten in dieser Arbeit weiterführend untersucht werden.[1] Wie in Schema 1 gezeigt, erschließen sich durch die Grundstruktur dieser Anionen zwei verschiedene Forschungsbereiche: Zum einen können die Anionen durch die Anwesenheit von Nitrilgruppen als mehrzähnige Liganden dienen und bieten somit die Möglichkeit Koordinationspolymere aufzubauen. Im Rahmen dieser Untersuchungen sollte das $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-Anion als Modellsubstanz verwendet und die Erkenntnisse auf Anionen des allgemeinen Typs $[E(O\text{-}C_6X_4\text{-}CN)_4]^-$ übertragen werden. Zum anderen war von Interesse, wie die Eigenschaften des Anions durch Veränderung des Phenoxysubstituenten in Hinblick auf Koordinationseigenschaften beeinflusst werden können.



Schema 1. Verwendung von Anionen des Typs $[E(O–C_6X_4–CN)_4]^-$ (E = B, Al; X = H, F).

Eine Alternative zur Synthese von Koordinationspolymeren besteht in der Umsetzung des Anions mit verschiedenen organischen Kationen, z. B. quartären Ammonium- oder Phosphoniumionen. Es sollte geprüft werden, ob im Fall des $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-Anions durch den Einsatz dieser schwach koordinierenden Kationen ionische Flüssigkeiten zugänglich sind.

Sowohl die synthetisierten Koordinationspolymere als auch ionischen Flüssigkeiten, sollten durch die gängigen analytischen Methoden (Einkristall- und Pulverdiffraktometrie, NMR-/ IR-/Raman- und UV-VIS-Spektroskopie, thermische Analysemethoden wie DSC oder TGA, Stickstoffsorption und Elementaranalyse) charakterisiert werden.

Um den verschiedenen chemischen Ansatzpunkten entsprechend Schema 1 gerecht zu werden, ist die vorliegende Arbeit in zwei Themengebiete unterteilt. Im Teil A wird die Synthese von Koordinationspolymeren diskutiert und im folgenden Teil B werden die Versuche zur Synthese von ionischen Flüssigkeiten beschrieben.

2. Einleitung – Teil A

2.1. Supramolekulare Chemie

Neben der Herstellung neuer Materialien besteht eine der aktuellen Fragestellungen der Naturwissenschaften darin, die Eigenschaften dieser vorherzusagen, ohne die Materialien bereits durch analytische Verfahren charakterisiert zu haben.[2] Schon in den 1960er Jahren lieferte J. M. Lehn mit der Synthese von makrocyclischen Liganden wie Kronenethern und Cryptanden die Grundlage für dieses Forschungsgebiet. Die Fokussierung beim Aufbau von supramolekularen Strukturen liegt aber im Gegensatz zur Synthese neuer Moleküle auf den Wechselwirkungen der Moleküle untereinander („*chemistry beyond the molecule*“).[3,4] Es sollten sich aus den intermolekularen Wechselbeziehungen, welche die Grundlage für das Ausbilden bestimmter Strukturen auf höhermolekularer Ebene darstellen, die Eigenschaften der Bulkphase ableiten lassen.[5] Entsprechend werden in der supramolekularen Chemie vor allem intermolekulare Interaktionen, wie Dispersionswechselwirkungen, die Ausbildung von Wasserstoffbrücken- oder Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen betrachtet und diese gezielt für den Aufbau gewünschter Strukturen verwendet.[4] Die an einer Bindungsbildung beteiligten Moleküle werden allgemein als Tektone, die ausgebildeten intermolekularen Wechselwirkungen als supramolekulare Synthone bezeichnet.[6,7,8]

Auf Basis der intermolekularen Wechselwirkung kann die supramolekulare Chemie in zwei Gruppen eingeteilt werden: **(i)** Zum einen die Chemie der organisch molekularen Netzwerke, in der supramolekulare Strukturen meist über nicht kovalente Bindungen aufgebaut werden. Einige der Synthone in organischen, molekularen Netzwerken sind in Abbildung 1 schematisch abgebildet, wobei Wasserstoffbrückenbindungen in dieser Gruppe die wichtigsten Interaktionen darstellen.[8] Vorlage für die Forschungen auf dem Gebiet organischer, molekularer Netzwerke liefern alle in lebenden Organismen vorkommenden Strukturen wie z. B. Proteine oder Polysaccharide.[9]

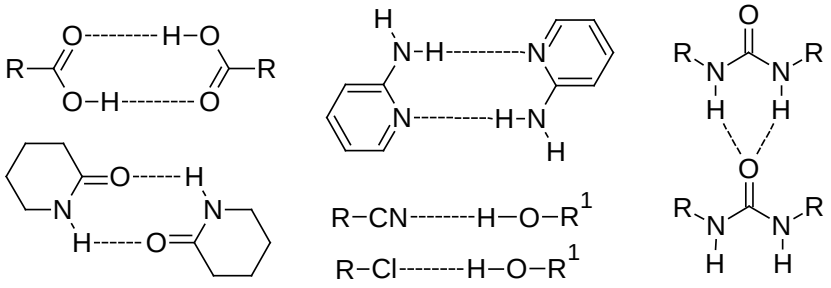


Abbildung 1. Synthone in organisch-molekularen Netzwerken.

Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken stellt bei Carbonsäurederivaten eine häufig genutzte Möglichkeit zum Aufbau supramolekularer Strukturen dar. Dieses verdeutlicht die in Abbildung 2 gezeigte Festkörperstruktur der Trimesinsäure. Die Wechselwirkungen über Wasserstoffbrücken zwischen den einzelnen Molekülen führen zu einer zweidimensionalen Schichtstruktur. Die Möglichkeit zum Aufbau von Netzwerken über Wasserstoffbrücken ist leicht auf andere Carbonsäurederivate übertragbar, wobei eine große Vielfalt an Netzwerken zugänglich ist.[10,11]

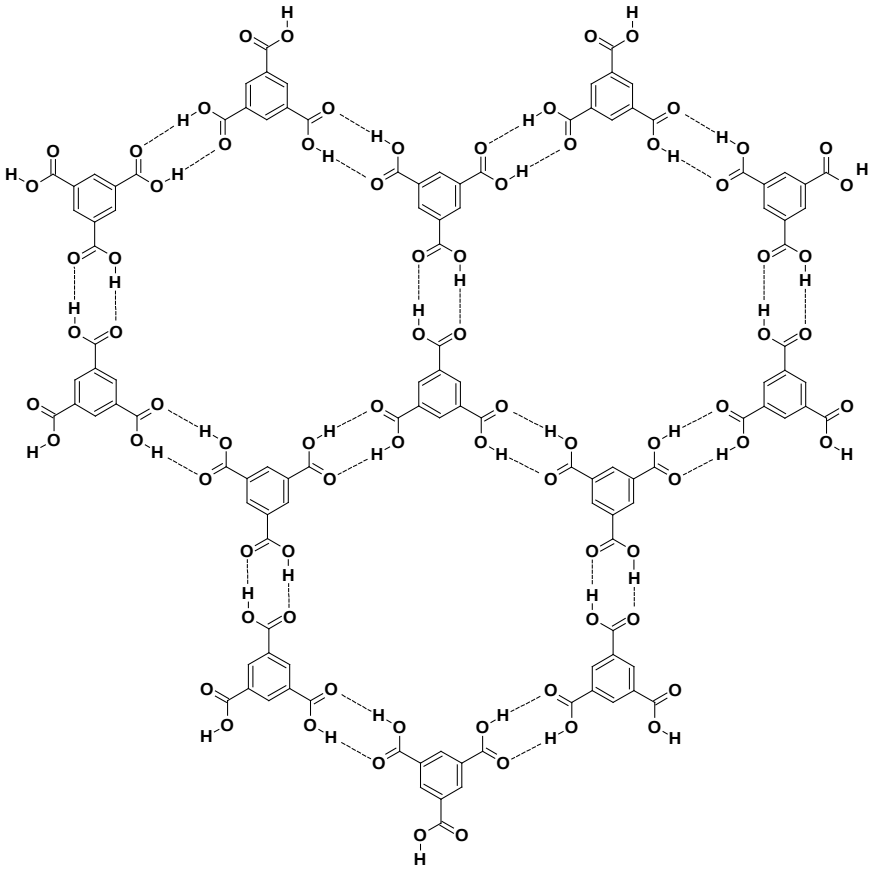


Abbildung 2. Schematische Darstellung der Anordnung von Trimesinsäuremolekülen im Festkörper.

(**ii**) Zum anderen existiert die Möglichkeit supramolekulare Verbindungen durch die Verwendung von Metallionen und geeigneten Liganden aufzubauen. Im Gegensatz zu den organischen, molekularen Netzwerken werden diese supramolekularen Strukturen durch die Ausbildung von Donor-Akzeptor-Wechselwirkugen zwischen Metallion und Ligand generiert. Die Struktur des entstehenden Netzwerkes ist von der Koordinationszahl und der bevorzugten Koordinationsgeometrie des Metallions (Koordinationspolyeder), der Anzahl und Art der Donoratome (Zähnigkeit) sowie der molekularen Struktur des Liganden (engl. *linker*) abhängig.

Die Bandbreite der Verbindungen reicht von makrocyclischen Komplexen der Kronenether, Cryptanden oder Calixarenen über metallorganische Helikate bis zu den Koordinationspolymeren, welche vor allem in den letzten Jahren ein großes Interesse in der Forschungsgemeinschaft geweckt haben.[12,13,14] Der Aufbau, die Strukturen und die Eigenschaften von Koordinationspolymeren sollen im Folgenden beschrieben werden.

2.2. Beschreibung von Netzwerkstrukturen

Eine Methode zur Beschreibung von n-dimensionalen Strukturen, wie sie in den Kristallstrukturen von Koordinationspolymeren gefunden werden, ist die Reduzierung auf einfache und übersichtliche Netzwerke.[7,15] In dieser Systematik wird jedem Metallion und jedem Linker ein Knoten entsprechend der Anzahl seiner Verknüpfungen (Koordinationsgeometrie bzw. Anzahl und Ausrichtung von Donorgruppen) zugeordnet. Diese werden jeweils linear miteinander verknüpft. Diese Netzwerkdarstellungen können durch den Ausdruck (n,p) beschrieben werden. Die Größe n gibt an, wie viele Glieder das kleinste Ringmotiv im Netzwerk enthält. Der Ausdruck p beschreibt die Anzahl der Verknüpfungen eines einzelnen Knotens. So lässt sich z. B. der Trimesinsäure ein trigonaler Knoten zuordnen. Werden diese Knoten miteinander verknüpft entsteht eine vereinfachte Darstellung der Festkörperstruktur (Abbildung 3).[10]

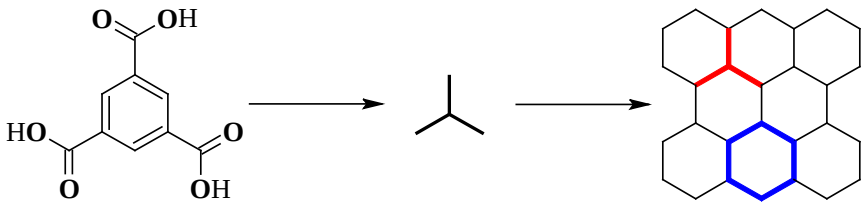


Abbildung 3. Vereinfachte Darstellung des Trimesinsäure-Netzwerkes.

Im Fall der Trimesinsäure kann das Netzwerk mit dem Ausdruck (6,3) beschrieben werden. Die kleinste cyclische Einheit enthält sechs Glieder (blau) und jeder Knoten verknüpft jeweils dreimal (rot, Abbildung 3). In einigen Fällen führt die Vereinfachung der Netzwerkstruktur zu gleicher (n,p)-Notation. Ein Beispiel dafür ist der Vergleich des vereinfachten Netzwerkes in Abbildung 4-A und dem der Trimesinsäure (Abbildung 3). In beiden Fällen liegen dreifach verknüpfende Knoten vor, aber die Ausrichtung der Verknüpfung ist jedoch unterschiedlich. Es resultiert in beiden Fällen die Beschreibung über den Ausdruck (6,3). Es muss an dieser Stelle zwischen der Beschreibung der Verknüpfung und der tatsächlich vorliegenden Struktur unterschieden werden.

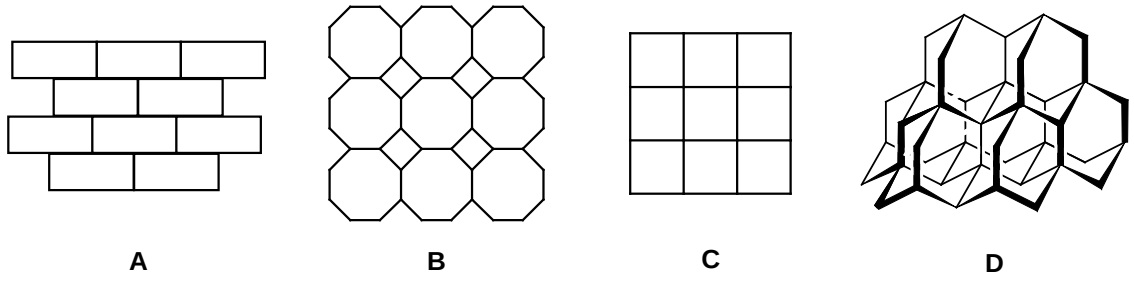


Abbildung 4. Netzwerkmotive in kristallinen Festkörpern. A: (6,3)-Netz, B: (4,8^2)-Netz, C: (4,4)-Netz, D: (6,6)-Netz (nach Referenz 7).

Werden in einer Netzwerkstruktur mehrere Strukturelemente bzw. kürzeste Ringmotive gefunden, ist die Beschreibung über die (n,p)-Notation nicht ausreichend genau. In diesen Fällen wird die (n,p)-Beschreibung auf die vollständigen, sogenannten Schläfli-Symbole ausgeweitet, wobei die unterschiedlichen Ringmotive in Kurzschreibweise zusammengefasst werden. Das Netz in Abbildung 4-B kann in diesem Fall mit (4,8^2) beschrieben. Es liegen zwei Ringmotive mit jeweils vier bzw. acht Gliedern vor. Durch den Exponenten kann die jeweilige Anzahl der Ringmotive, die von einem Knoten ausgehen, beschrieben werden (ein Vierring und zwei Achtringe, Exponent 1 wird nicht angegeben). Aus der Summe der Exponenten ergibt sich die Anzahl der kleinsten möglichen Ringmotive q (im Beispiel ist q = 3). Analog ergibt sich für das Netz in Abbildung 4-C die Bezeichnung (4^4,6^2). In der Literatur wird aber meist die (n,p)-Beschreibung (4,4) verwendet, da diese das Netzwerk ebenfalls vollständig beschreibt.[15]

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung supramolekularer Strukturen ist die Verwendung von allgemein bekannten oder wiederkehrenden Festkörperstrukturen.[16,17] Abbildung 4-A entspricht z. B. einer Ziegelsteinmauer analogen Darstellung. Das Carbonsäurenetzwerk in Abbildung 2 bzw. 3 kann als Honigwabenmuster beschrieben werden.

Es können auch mehrdimensionale Netzwerke auf einfachere Kristallstrukturen reduziert werden, wenn sie eine ähnliche Verknüpfung besitzen. So lässt sich die in Abbildung 4-D gezeigte Adamantanstruktur auch durch das Netz der kristallinen, kubischen Kohlenstoff-modifikation (Diamant, **DIA**, Abbildung 5) beschreiben. Einige zusätzliche Netze und deren Bezeichnungen sind ebenfalls in Abbildung 5 dargestellt, wobei ein Knoten unabhängig von der chemischen Spezies ist.

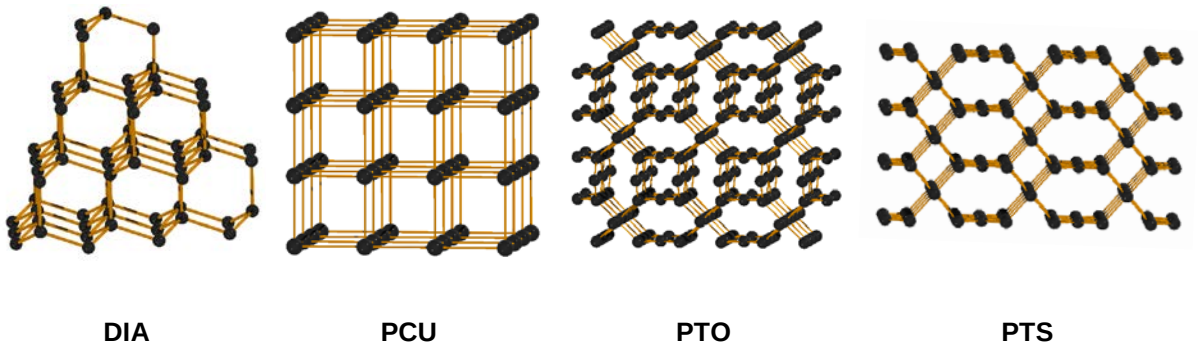


Abbildung 5. Beispiele für mögliche Netzwerkstrukturen: kubischer Diamant (DIA), α-Polonium oder NaCl (PCU), Pt_3O_4 (PTO) und PtS (PTS) (nach Referenz 17).

Die (n,p)- bzw. Schläfli-Beschreibung ist in vielen Fällen kompliziert. Die Beschreibung des **PTS**-Netzes, welches aus tetraedrischen und quadratisch planaren Knoten besteht, durch den Ausdruck $(4^2,8^4)(4^2,8^4)$ verdeutlicht diese Aussage.[7] Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit die Beschreibung über bekannte Festkörperstrukturen bevorzugt.

2.3. Koordinationspolymere

Das erste Koordinationspolymer wurde bereits vor 300 Jahren durch Diesbach synthetisiert.[18] Diese Verbindung ist in die Literatur als Berliner Blau eingegangen und wurde in der Folgezeit vor allem als Pigmentfarbstoff eingesetzt. Die von Buser und Ludi erstmalig vollständig beschriebene Einkristallstruktur kann als Ausgangspunkt für die systematische Beschreibung von Koordinationspolymeren angesehen werden.[19] Wie aus der Darstellung der idealisierten Elementarzelle des Berliner Blaus, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, in Abbildung 6 hervorgeht, ist jedes Eisenion oktaedrisch von Cyanidionen umgegeben.

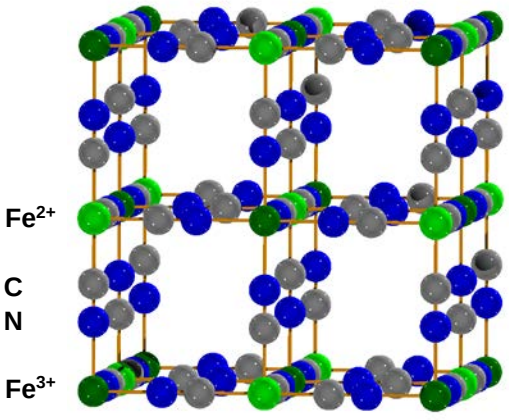


Abbildung 6. Idealisierte Darstellung der Elementarzelle von Berliner Blau, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

Die oktaedrischen Knotenpunkte werden durch das Cyanidion miteinander verbrückt, wodurch eine dreidimensionale Netzwerkstruktur mit kubischen Hohlräumen entsteht, in welchen Gastmoleküle, wie z. B. Wasser, eingelagert sein können.

Diese Art der Verknüpfung von Metallionen ist für die meisten Cyanide der Übergangsmetalle charakteristisch und konnte bereits mit Beginn der Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung für verschiedene Vertreter nachgewiesen werden.[7,20,21] Auf das Berliner Blau können die Bezeichnungen der organisch-molekularen Netzwerke übertragen werden. Die Eisen- und Cyanidionen können als Tectone, die gebildete Koordinationsbindung als Synthon bezeichnet werden. In der aktuellen Literatur setzt sich aber die Bezeichnung Konnektor für das Metallion und Linker für den Liganden durch.[14]

Aus der Struktur der Übergangsmetallcyanide kann weiterhin die Funktion der einzelnen Komponenten abgeleitetet werden. Die Metallionen als Konnektoren besitzen in Abhängigkeit von ihrer Oxidationsstufe eine bevorzugte Koordinationsgeometrie, wodurch eine vordefinierte Ausrichtung der Liganden erfolgt. Der Linker als Verbindungseinheit muss demzufolge einen Liganden mit mindestens zwei Donoratomen darstellen, um mehrere Metallionen miteinander verbinden zu können. Durch seine molekulare Struktur und die Anzahl der Donorgruppen hat der Ligand somit ebenfalls Einfluss auf die Struktur des gebildeten Netzwerkes.

Aus der Vielfältigkeit der Koordinationschemie der Metallionen und der gezielten Linker-synthese ergibt sich ein System, dass einem Baukasten aus anorganischen und organischen Bestandteilen gleicht. Es sollte somit möglich sein durch die Verwendung geeigneter Bausteine die resultierende Gesamtstruktur, wie nachfolgend beschrieben, vorherzusagen. Abbildung 7 fasst beispielhaft diesen chemischen Baukasten und die entstehende Raumstruktur der Polymere graphisch zusammen. Wird z. B. Kupfer(I)-cyanid als Ausgangspunkt für die Entwicklung von Netzwerkstrukturen verwendet, so kann dieses als unendliches, eindimensionales Koordinationspolymer betrachtet werden.[22] Die Entwicklung weiterer Koordinationspolymere ist folglich durch Austausch des Cyanidliganden möglich. Bei der Verwendung von Dicyanamid ($[N(CN)_2]^-$, **DCA**) als gewinkelten Liganden können Honigwaben und Zickzack-Ketten in Abhängigkeit der Synthesebedingungen hergestellt werden.[23] Durch die Kombination von tetraedrischen Kupfer(I)- und Tetracyanidoborationen ($[B(CN)_4]^-$, **TCB**) ergibt sich ein Netzwerk mit Diamentstruktur.[24] Weiterhin kann Kupfer auch in der Oxidationsstufe +II vorliegen, was bevorzugt zu einer quadratisch-planaren oder verzerrt okaedrischen Koordinationsumgebung führt.

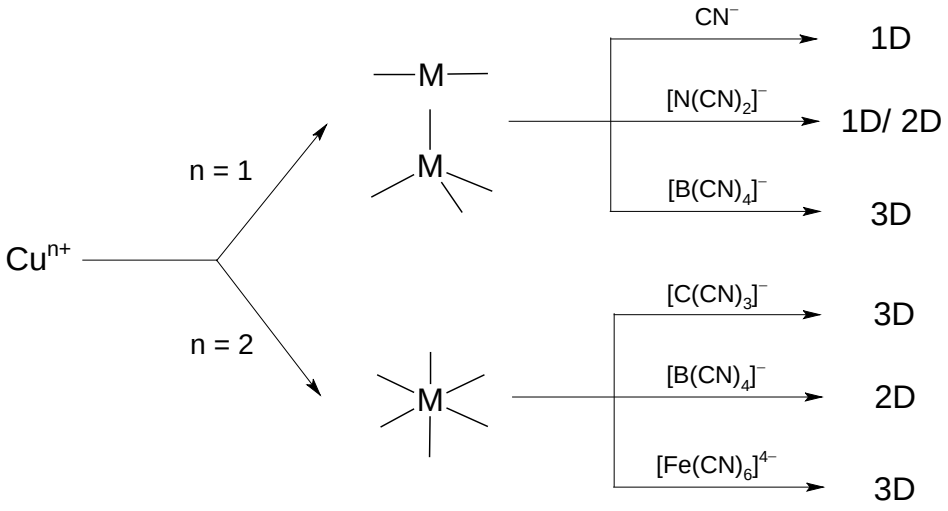


Abbildung 7. Design von Koordinationspolymeren in Abhängigkeit von der Koordinationsumgebung und der Oxidationstufe des Metallions sowie der Ligandenwahl.

In diesen Fällen resultieren Raumnetze mit unterschiedlichen Knotenpunkten wie z. B. in $Cu[C(CN)_3]_2$ oder $Cu[B(CN)_4]_2$, in denen oktaedrische und trigonale bzw. oktaedrische und tetraedrische Knotenpunkte miteinander verknüpft sind.[25,26] Wird Kupfer(II) mit dem komplexen Anion $[Fe(CN)_6]^{4-}$ kombiniert, resultiert die Grundstruktur des Berliner Blaus.[27] Wie gezeigt, können anorganische Liganden sehr vielfältig zum Aufbau von Koordinationspolymeren verwendet werden und sind vor allem im Hinblick auf die Berliner Blau-analogen Strukturen im Fokus aktueller Forschung.[28,29]

Soll der Abstand zwischen zwei Metallzentren beeinflusst werden, sind den rein anorganischen Liganden in Form von Größe und Funktionalitäten Grenzen gesetzt. Vor allem für die Generierung von Hohlraumstrukturen wird auf organische Moleküle zurückgegriffen. In der Literatur werden meist stickstoff- und sauerstoffhaltige Liganden, die in der Regel starre, aromatische Systeme enthalten, verwendet. Eine Auswahl verschiedener Linker ist in Abbildung 8 gezeigt. Die Größe der Hohlräume kann über die Anzahl der verknüpften oder kondensierten Aromaten gesteuert werden. Ein großer Vorteil organischer Liganden ist die Möglichkeit unterschiedliche funktionelle Gruppen gleichzeitig einzuführen, wie z. B. durch Verwendung von 4-Pyridincarbonsäure oder 4-Cyanopyridin. In diesen Fällen sind verschiedene Koordinationen der Metallionen in einem Netzwerk möglich.[30] Weiterhin können metallorganische Systeme als Linker genutzt werden, um Eigenschaften der Koordinationspolymere gezielt zu verändern (Abbildung 8).[31] Eine zusätzliche Variante, Einfluss auf die Eigenschaften von Koordinationspolymeren zu nehmen, besteht im Einsatz von neutralen oder elektrisch geladenen Liganden.

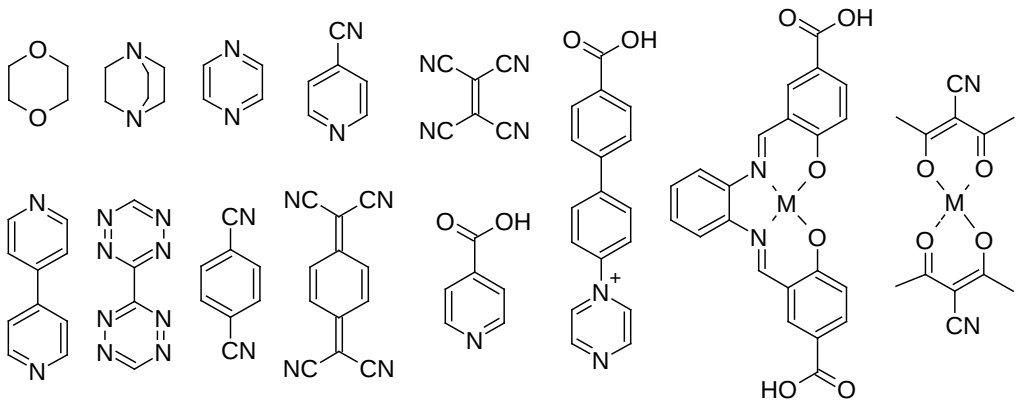


Abbildung 8. Auswahl von Liganden zur Synthese von Koordinationspolymeren. M = zweifach positiv geladenes Metallion.

Bei Verwendung von Neutralliganden muss die positive Ladung durch ein Gegenion in den Hohlräumen entsprechend ausgeglichen werden.[14] Alternativ können anionische Liganden eingesetzt werden, womit der Hohlraum nur noch mit Gastmolekülen gefüllt sein sollte, die im günstigsten Fall reversibel austauschbar sind. Außerdem können auch weitere positive Ladungen durch den Liganden in das Gerüst eingetragen werden (Abbildung 8).[32] In diesem Fall werden meist zusätzliche Anionen in die Hohlräume eingebaut.

Die Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung stellt die Grundlage für den Aufbau von Koordinationspolymeren dar. In den meisten Fällen werden Übergangsmetallionen in Koordinationspolymeren verwendet, da diese im Gegensatz zu den Metallen der Alkali- und Erdalkaligruppen und des p-Blocks zum Teil unbesetzte d-Orbitale aufweisen. Bei diesen kann neben der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Metallion und Donorgruppe auch die Übertragung von Elektronendichte diskutiert werden. Das Vorliegen der koordinativen bzw. dativen Bindungsart grenzen diese Art von Polymeren von anderen anorganischen, polymer vorliegenden Strukturen wie Silicaten, speziell Zeolithen[33,34], Aluminophosphaten[35], Sulfiden[36] oder Kohlenstoff-basierenden Materialien wie Aktivkohlen[37] oder Nanoröhren[38] ab, in denen kovalente Wechselwirkungen dominieren.

2.4. Hohlraumstrukturen und poröse Koordinationspolymere

Bei der Synthese von Koordinationspolymeren treten vor allem bei dreidimensionalen Strukturen Hohlräume in verschiedenen Formen auf, die wiederum mit Gastmolekülen gefüllt sein können. Durch die Vielfältigkeit der Polymerbausteine können diese Hohlräumstrukturen in Abhängigkeit der resultierenden Raumstruktur variiert werden, um z. B. Zeolith-ähnliche Gerüste zu synthetisieren.

Gemäß ihrer Ausdehnung können Hohlräume in ein-, zwei- und dreidimensionale Räume eingeteilt werden. Ein Spezialfall stellt ein abgeschlossener Hohlraum dar, der in der Literatur auch als null-dimensionaler Hohlraum bezeichnet wird.[14] In Abbildung 9 sind diese verschiedenen Hohlräume dargestellt.

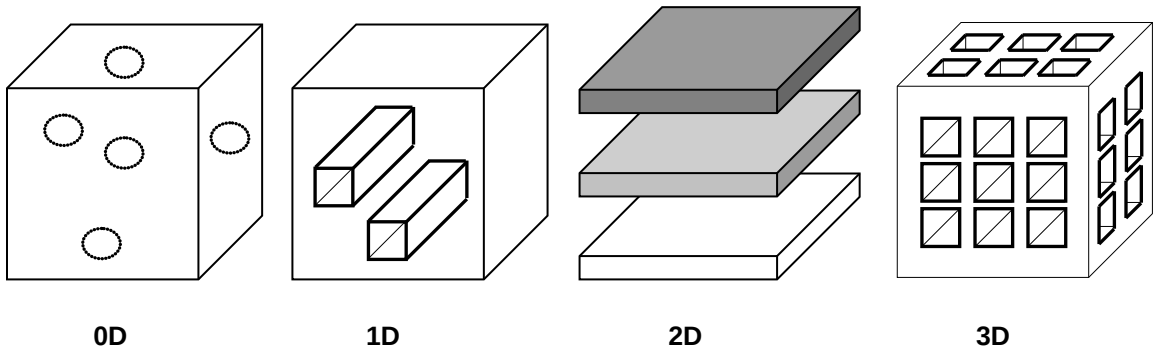


Abbildung 9. Hohlraumstrukturen in Festkörpern (nach Referenz 14).

Im Spezialfall der abgeschlossenen Hohlräume oder Einschlüsse sind die Gastmoleküle nicht zugänglich. Die Porenöffnung ist kleiner als die sich im Hohlraum befindlichen Gäste. Beispiele aus der anorganischen Chemie sind die Gesteine Ultramarin (Lapislazuli) $Na_4[Al_3Si_3O_{12}]S_3$ oder Melanophlogit $(Si_{46}O_{92})\cdot 8(N_2, CO_2, CH_4)$.[39]

In den anderen drei Kategorien können die in den Hohlräumen befindlichen Gastmoleküle in der Regel thermisch oder durch reduzierten Druck entfernt werden. In vielen Fällen stehen diese aber mit dem Wirtsgitter in Wechselwirkung und haben infolgedessen Einfluss auf die Stabilität der Netzwerkstruktur. Zerfällt das Gitter beim Entfernen der Gastmoleküle irreversibel, wird das Koordinationspolymer der ersten Generation zugeordnet. Können die Gastmoleküle reversibel entfernt werden und das Wirtsgitter bleibt intakt, wird ein Koordinationspolymer der zweiten Generation diskutiert. Reagiert das Gitter reversibel auf das Entfernen der Gäste mit Strukturänderungen bei bleibender Gitterstabilität, z. B. durch Veränderung der Hohlraumgröße, handelt es sich um ein Koordinationspolymer der dritten Generation.[40]

Ein Koordinationspolymer der zweiten oder dritten Generation ist folglich durch Sorptionsmethoden (N_2, Kr, H_2, H_2O) charakterisierbar, wodurch Aussagen über die Eigenschaften (spezifische Oberfläche, Porengrößenverteilung, etc.) der zugänglichen Hohlräume möglich sind.

Die jeweiligen porösen Gitterstrukturen lassen sich nach ihrer Porengröße klassifizieren. Die *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) definiert drei verschiedene Porengrößen: Mikroporen mit einem Innendurchmesser kleiner 2 nm, Mesoporen mit einem Innendurchmesser von 2 – 50 nm, Makroporen, deren Durchmesser größer als 50 nm ist.[41]

Koordinationspolymere mit permanenter Porösität bilden eine eigene Untergruppe und werden in der Literatur als *metal-organic frameworks* (MOFs, Metall-Organische Gerüste) oder *porous coordination polymers* (PCPs, poröse Koordinationspolymere) bezeichnet.[42] Die meisten Vertreter dieser porösen Koordinationspolymere gehören der zweiten bzw. dritten Generation an. Durch die modulare Zusammenstellung ihrer Netzwerke ergeben sich Materialien mit enger Porengrößenverteilung und hohen spezifischen Oberflächen, welche die von Zeolithen weit übertreffen.[43] Ausgehend von Strukturen basischer Übergangsmetall-acetate, wie z. B. $[M_3O(H_2O)_3(OOC–CH_3)_6]^+$ (M = V^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}), $[M_4O(OOC–CH_3)_6]$ (M = Zn^{2+}) oder $[M_2(OOC–CH_3)_4]$ (M = Cu^{2+}, Cr^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}) wurden eine Vielzahl an porösen Koordinationspolymeren synthetisiert. Hierbei werden die Acetatanionen durch aromatische Polycarbonsäurederivate als Verknüpfungseinheit ersetzt.[44,45,46] Bekannteste Vetreter der PCPs sind MOF-5, MIL-101 und Derivate (***M**ateriaux de l'**I**nstitut **L**avoisier*, Material aus dem Institut Lavoisier) sowie HKUST-1 (Cu_3btc_2, ***H**ong-**K**ong **U**niversity-1*).[47,48,49]

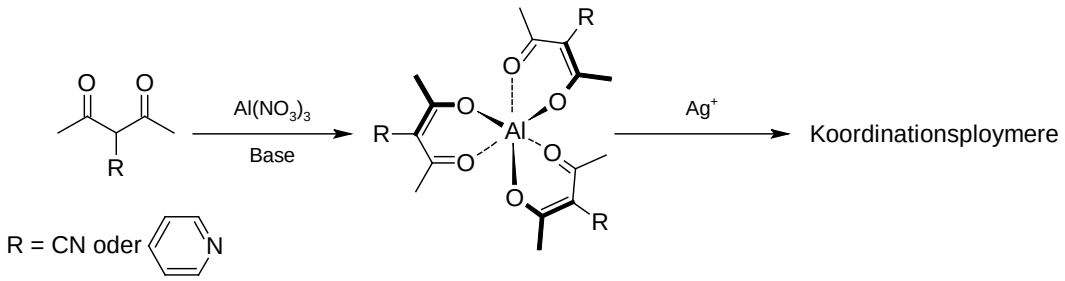
3. Ergebnisse und Diskussion – Teil A

3.1. Aluminium in Koordinationspolymeren

In der Literatur werden verschiedene Möglichkeiten zum Aufbau aluminiumhaltiger Koordinationspolymere diskutiert. Durch die Arbeitsgruppe um Férey wurden erstmalig verschiedene carboxylatbasierte Koordinationspolymere durch die Substitution von Cr^{3+} durch Al^{3+} synthetisiert.[50] In diesen Verbindungen werden eckenverknüpfte $AlO_4(OH)_2$-Polyeder als Konnektoren beschrieben. Durch den Einsatz verschiedener Polycarbonsäuren konnten diese Konnektoren zu porösen Netzwerkverbindungen verknüpft werden.[51]

Ein weiterer Zugang zu porösen Hybridverbindungen wurde durch Volkringer *et al.* durch die Verwendung eines sogenannten Metall-Oxo-Cluster des Typs $[M_3O(OOC–R)_6]^+$ ($M = Al^{3+}$) vorgestellt.[52] Die Verknüpfung dieser Oxo-Cluster erfolgt ebenfalls über Polycarbonsäuren.

Ebenfalls liefern substituierte Derivate des Aluminium(III)acetylacetonats eine zusätzliche Route zur Synthese von Neutralliganden (Schema 2). Durch die Funktionalisierung der Acetylacetonatliganden am zentralen Kohlenstoffatom können aluminiumhaltige Liganden-systeme synthetisiert werden. Die Synthese von Koordinationspolymeren unter Verwendung dieser Liganden wurden von Merkens und Vreshch beschrieben.[53]

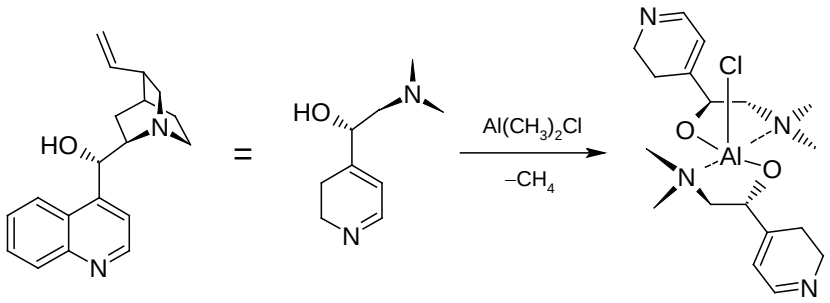


Schema 2. Synthese von $Al(acac)_3$-basierten Koordinationspolymeren.

Davidson *et al*. zeigten 2008, dass Koordinationspolymere durch die Verknüpfung von Aluminium(III)porphyrin durch Pyridin-4-carbonsäure (Isonicotinsäure) zugänglich sind.[54]

Weiterhin können auch metallorganische Aluminiumverbindungen wie $Al(C_4H_9)_3$ zum Aufbau von Netzwerkstrukturen verwendet werden. Die Lewis-Säuren werden hierbei durch Lewis-Basen wie Pyrazin oder 1,4-Benzochinon zu polymer vorliegenden Verbindungen verknüpft.[55]

Eine Alternative zu der Verwendung von Aluminium als Konnektor oder neutralen Ligandensystemen stellt die Synthese von Aluminatanionen dar. Hierbei ist der Aufbau von Netzwerkstrukturen durch Anionen des Typs $[Al(OR)_4]^-$ (R = Alkyl) bekannt, wobei die Koordination der Kationen durch die Sauerstoffatome des Anions erfolgt.[56]



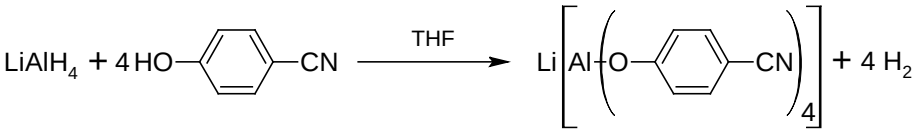
Schema 3. Herstellung von Aluminatanionen aus Cinchonidin.

Weitere Anionen wurden durch die Reaktion von Alkaloidderivaten (Cinchonidin) mit Aluminiumorganylen synthetisiert (Schema 3). Der Aufbau der helicalen Netzwerkstruktur erfolgt duch die zusätzliche Koordination von $ZnCl_2$ an den Pyridinstickstoffatomen des Anions.[57]

3.2. $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$ als Baustein für Koordinationspolymere

*3.2.1. Synthese und Charakterisierung von Li[Al(O–C₆H₄–CN)₄] (**1**)*

Die Synthese von $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**1**) ist von Voß zum ersten Mal durchgeführt worden.[1] Das Lithiumsalz **1** kann durch die Umsetzung von aktiviertem $LiAlH_4$ mit vier Äquivalenten 4-Hydroxy-benzonitril in THF bei 0 °C erhalten werden (Schema 4).



Schema 4. Synthese von $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**1**).

Die Synthese von **1** wurde im ersten Schritt optimiert und und anschliessend in einen 10 g Maßstab übertragen. Eine Veränderung der Reaktionsführung erfolgte durch Zugabe eines leichten Überschusses an Phenol (4.1 Äquivalente). Ebenfalls wirkten sich zusätzliches Rühren unter Eiskühlung und Umgebungstemperatur, gefolgt von Erhitzen unter Rückfluss positiv auf die Ausbeute der Reaktion aus.

Alle Nebenprodukte sowie der Überschuss Phenol konnten durch Kochen in CH_2Cl_2 gelöst und im Überstand durch Filtration abgetrennt werden. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurde ein farbloser Feststoff in 85 %iger Ausbeute erhalten.

Die Struktur von **1** wurde bereits von Voß diskutiert und ist in Abbildung 10 dargestellt.[1,58] Es sollen aber an dieser Stelle wesentliche Details ergänzt werden.

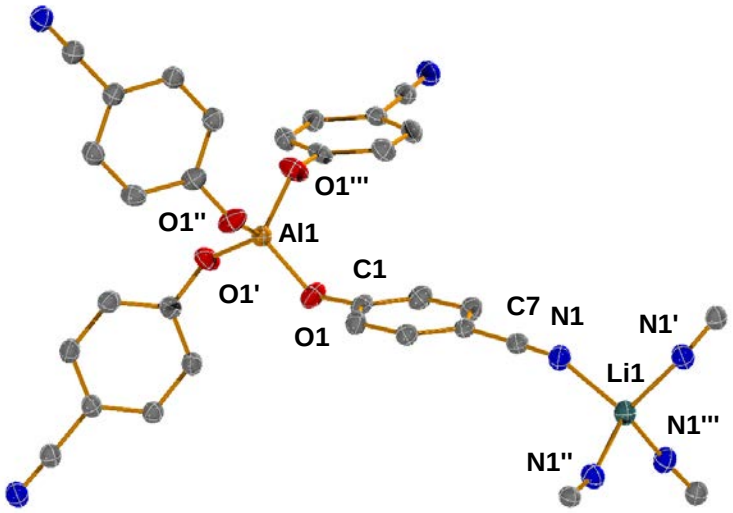


Abbildung 10. ORTEP-Darstellung der Struktur von Li[Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**1**) im Kristall. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome zur besseren Darstellung nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Al1–O1 1.733(9), O1–C1 1.338(1), C7–N1 1.149(2), N1–Li1 2.054(1). Ausgewählte Winkel (°): O1–Al1–O1' 107.43(3), O1'–Al1–O1'' 113.63(7), N1–Li1–N1' 106.78(3), N1'–Li1–N1'' 115.00(6), C1–O1–Al1 134.20(8), C7–N1–Li1 160.0(1).

Das Lithiumsalz kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe *I*-4 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Aluminiumatom ist verzerrt tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen der 4-Cyano-phenoxy-Substituenten umgeben, wobei jeweils zwei O–Al–O-Winkel von 113.62(4)° und vier von 107.43(4)° auftreten. Die beiden größeren Winkel liegen sich hierbei gegenüber. Die Länge der Al–O-Bindungen befinden sich mit 1.733(1) Å in der Größenordnung, wie sie auch in der Literatur für Alkoxyaluminate diskutiert werden, sind aber um 0.2 Å kürzer als die Summe der tabellierten Kovalenzradien ($\sum r_{kov.}$(Al–O) = 1.89 Å).[59,60] Für die C–N-Bindung wurde eine Länge von 1.149(2) Å ermittelt, die einer typischen C–N-Dreifachbindung entspricht ($\sum r_{kov.}$(C–N) = 1.14 Å).[60]

Das Lithiumion ist verzerrt tetraedrisch von vier Stickstoffatomen der jeweiligen Nitrilgruppen umgeben, wodurch vier Aluminatanionen miteinander verbrückt werden. In dieser für Nichtübergangsmetalle elektrostatisch günstigsten Umgebung liegen zwei N–Li–N-Winkel von 115.00(5)° und vier von 106.78(4)° vor.[61]

Der Li–N-Abstand ist mit 2.054(1) Å gut vergleichbar mit anderen Lithiumsalzen CN-reicher Anionen, wie z. B. $Li[N(CN)_2]$ (Li–N-Abstand: 2.051(7) Å) oder $Li[B(CN)_4]$ (Li–N-Abstand: 2.0232(1) Å).[24,62]

Die Verknüpfung des tetraedrisch aufgebauten Anions durch das ebenfalls tetraedrisch koordinierte Lithium führt im Festkörper zu einem diamantartigen Gitter (**DIA**), wie in Abbildung 11 (links) gezeigt ist. In dieser Adamantanstruktur beträgt der Abstand zwischen Lithium und Aluminium 10.046(1) Å. Der kürzeste Abstand sich gegenüberliegender, gleichartiger Atome (z. B. Li···Li' oder Al···Al', siehe Abbildung 11) beträgt 15.546(2) Å. Diese Abmessungen des Hohlraumes sind im Vergleich zu der analogen Diamantstruktur in $Li[B(CN)_4]$, mit einem Li···Li'-Abstand von 7.752(1) Å, doppelt so groß. Hohlraumstrukturen mit vergleichbaren Ausdehnungen werden in der Literatur nur für Lithiumcarboxylate, wie z. B. $Li(C_6H_4NO_2)$ beschrieben, die durch Solvothermalsynthesen hergestellt wurden ($C_6H_4NO_2$ = Isonicotinat, bzw. Pyridin-4-carboxylat).[63] Vergleichbar große Adamantanstrukturen werden ebenfalls in Lithium-Imidazolat-Gerüsten wie Li(Im)(4,4'-bipy) (Im = Imidazolat, 4,4'-bipy = 4,4'-Bipyridin) gefunden, deren Hohlräume durch Li···Li'-Abstände von 11.189(4) bis 14.476(4) Å charakterisiert sind.[64]

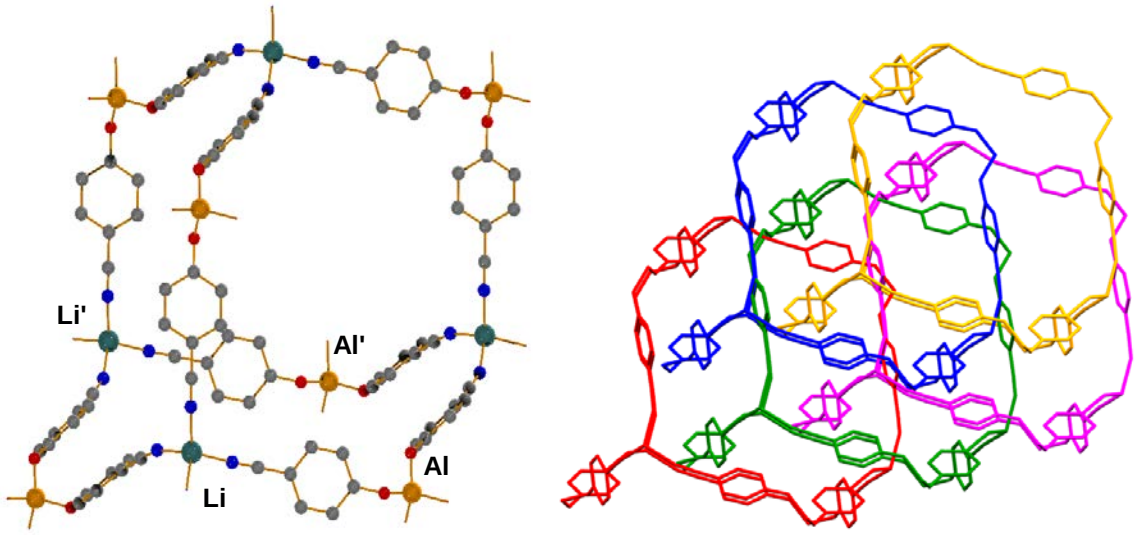


Abbildung 11. Darstellung der Netzwerkstruktur in $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**1**). **Links**: Darstellung des Adamantankäfigs. **Rechts**: Durchdringung unabhängiger Netzwerke. Ausgewählte Abstände (Å): Li···Al 10.046(1), Li···Li' 15.546(2), Al···Al' 15.546(2).

Neben dieser bereits beschriebenen diamantartig verknüpften Anordnung werden in der Kristallstruktur von **1** zusätzlich vier weitere, unabhängige Netze gefunden. Dies führt zu einer fünffachen Durchdringung der einzelnen Netzwerke (Abbildung 11, rechts).

Diese Art der Durchdringung wird bei vielen Koordinationspolymeren beschrieben und reicht von zweifacher Interpenetration, wie in $Li[B(CN)_4]$ oder $Cd(CN)_2$, zu Strukturen mit bis zu neun unabhängigen Netzen.[21,24,65]

Das Lithiumsalz **1** löst sich nicht in Aromaten und Alkanen, chlorierten Lösungsmitteln und Diethylether, kann aber in THF und Acetonitril gelöst werden. Das gute Lösungsverhalten in starken Donorlösungsmitteln unterstreicht das beschriebene polymere Vorliegen von **1**.

Der Reaktionsablauf nach Schema 4 kann durch spektroskopische Methoden verfolgt werden. So wurde im IR-Spektrum bei Vorliegen des reinen Produktes keine OH-Schwingung bei 3267 cm^{-1} und im Vergleich zum freien Phenol eine leichte Verschiebung der CN-Streckschwingung beobachtet (4-Hydroxy-benzonitril: 2231 cm^{-1}, $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$: 2236 cm^{-1}). Die Abwesenheit einer Resonanz im ^{1}H-NMR-Spektrum, welches einer freien Hydroxygruppe zugeordnet werden kann, bestätigte die vollständige Umsetzung zusätzlich.

Die thermische Stabiltät von **1** wurde thermogravimetrisch untersucht und ist in Abbildung 12 zusammengefasst. Die Verbindung ist bis 352 °C thermisch stabil und zersetzt sich unter Bildung von $LiAlO_2$, welches durch Pulverbeugung nachgewiesen werden konnte (Abbildung 12, rechts). Im Vergleich dazu sind Lithiumsalze von kleinen CN-reichen Anionen mit Zersetzungstemperaturen über 500 °C für z. B. $Li[B(CN)_4]$ thermisch deutlich stabiler.[24] Die thermische Stabilität steht aber in guter Übereinstimmung mit denen der erwähnten carboxylat-basierten Koordinationspolymeren (vgl. 370 °C für $Li(C_6H_4NO_2)$).[63,64]

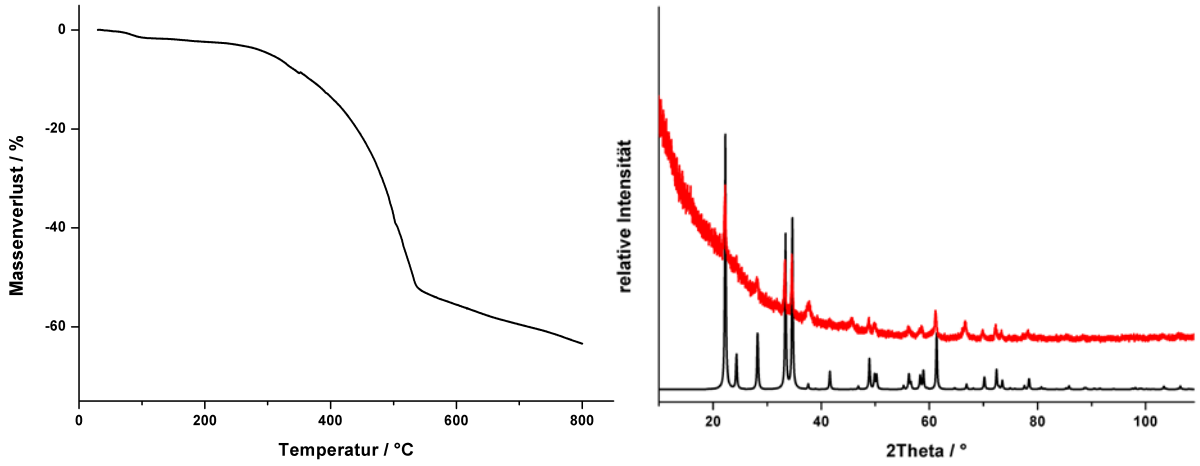
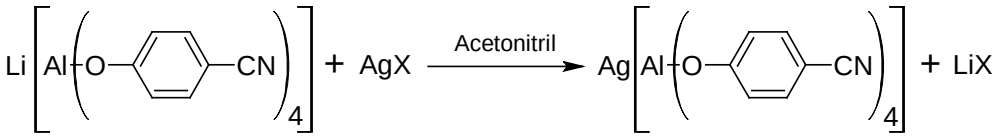


Abbildung 12. Thermische Eigenschaften von $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**1**). **Links**: TG-Kurve. **Rechts**: Nachweis des Zersetzungsproduktes über Pulverbeugung. Farbcode: schwarz - berechnetes Beugungsbild von $LiAlO_2$ (ICSD-Nr. 23815), rot - gemessenes Beugungsbild. Transmission, λ = 1.54056 Å, 1° Schritte, 60 s/Schritt.

*3.2.2. Synthese und Charakterisierung von Ag[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (**2**)*

Der Aufbau von weiteren Koordinationspolymeren durch die Reaktion von **1** mit Übergangsmetallen gelang nicht. Hierbei ergaben sich durch die geringe Löslichkeit von **1** Probleme in der Reaktionsführung. In diesem Zusammenhang wurde ausgehend von **1** die Synthese eines Silbersalzes des [Al(O–C$_6$H$_4$–CN)4]$^-$-Anions untersucht. Das Silbersalz stellt eine geeignete Alternative zur Einführung von Übergangsmetallen durch einfache Salzmetathese dar.



Schema 5. Synthese von Ag[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (**2**) (X = BF_4^-, NO_3^-, $F_3C–COO^-$, $F_3C–SO_2–O^-$).

Die Synthese von Ag[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (**2**) durch die Reaktion von **1** mit AgF in THF oder Acetonitril durch Salzmetathese konnte im ersten Schritt nicht realisiert werden. Die Umsetzung von **1** mit Ag[BF$_4$] in Acetonitril lieferte nach Reduktion des Lösungsmittelvolumens und langsamen Abkühlen auf −40 °C farblose Kristalle der gewünschten Verbindung **2** aus einer tiefroten Lösung. Die Zielverbindung war auf gleichem Wege ebenfalls bei Verwendung anderer Silbersalze AgX (X = NO_3^-, $F_3C–COO^-$, $F_3C–SO–O^-$) in Ausbeuten von 40 bis 50 % zugänglich (Schema 5).

Das Silbersalz **2** kristallisiert isotyp zu **1** in der Raumgruppe *I*-4 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Es wird ebenfalls eine verzerrt tetraedrische Umgebung für das Aluminiumatom und das Silberkation gefunden. Die Al–O-Bindungen bzw. O–Al–O-Winkel sind im Vergleich zu **1** nahezu unverändert (Al–O: **1**: 1.733(1) Å, **2**: 1.736(1) Å; O–Al–O: **1**: 107.43(4) und 113.63(4)°, **2**: 107.88(6) und 112.71(7)°). Die C–N-Bindungslänge ist mit 1.144(3) Å im Vergleich zum Lithiumsalz geringfügig verkürzt. Der Ag–N-Abstand liegt mit 2.286(2) Å in der gleichen Größenordnung wie er für silberbasierte Koordinationspolymere mit CN-haltigen Verknüpfungseinheiten diskutiert wird (vgl. Ag–N-Abstände in [Ag{C(C$_6$H$_4$CN)$_4$}]OTf: 2.279 und 2.193 Å).[66] Im verzerrten AgN$_4$-Tetraeder treten mit 105.50(6) und 117.75(7)° zwei unterschiedlich große N–Ag–N-Winkel auf. Wie auch bei **1** liegen sich die beiden größeren Winkel im Tetraeder gegenüber. Der beschriebene Ausschnitt der Gerüststruktur von Ag[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] ist in Abbildung 13 dargestellt. In der fast identischen Netzwerkstruktur wird ebenfalls ein diamantartiges Raumnetz gefunden, wobei ebenso eine fünffache Durchdringung identischer, unabhängiger Netze auftritt.

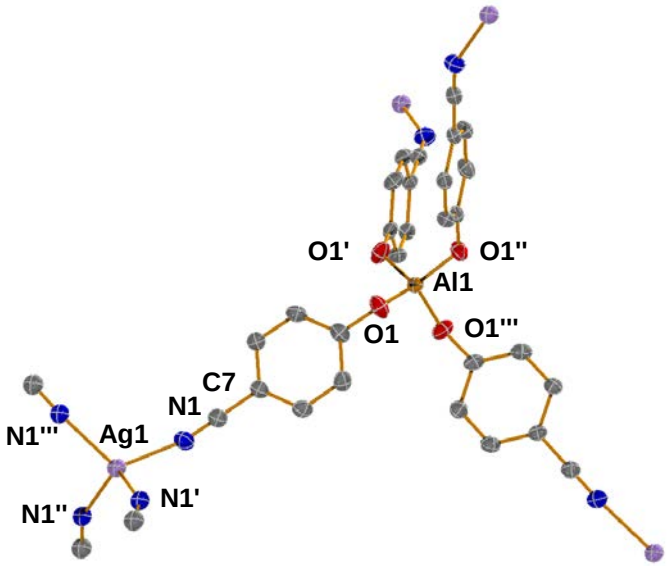


Abbildung 13. ORTEP-Darstellung der Struktur von Ag[Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**2**) im Kristall. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome zur besseren Darstellung nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Al1–O1 1.736(1), C7–N1 1.144(3), Ag1–N1 2.286(2). Ausgewählte Winkel (°): O1–Al1–O1' 107.88(5), O1–Al1–O1'' 112.71(1), Al–O1–C1 131.4(1), C7–N1–Ag1 154.0(2), N1–Ag1–N1'' 105.50(3), N1'–Ag1–N1'' 117.75(7).

Die geringe Löslichkeit von **2** in THF lieferte einen einfachen Weg zur Optimierung der Synthese. Diese wurde dahingehend verändert, dass Ag[Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] durch Zugabe von Silbertrifluoracetat zu Li[Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] in THF als schwerlöslicher, farbloser Niederschlag in 80 %iger Ausbeute ausgefällt werden konnte. Mikrokristallines Bulkmaterial konnte durch Umkristallisieren der gesammelten Niederschläge in Acetonitril erhalten werden. Das Bulkmaterial von **2** wurde durch Röntgenbeugung auf Phasenreinheit untersucht.

Da **2** als Ausgangsmaterial für die Synthese von weiteren Koordinationspolymeren und ionischen Flüssigkeiten (siehe Teil B) verwendet wurde, sollen die Ergebnisse der Pulverbeugungsexperimente hier erläutert werden.

Nach der Zellindizierung wurde die bereits diskutierte Einkristallstruktur von **2** anhand der Pulverdaten durch Rietveldmethoden verfeinert. Neben den Gitterparametern wurden zusätzlich 32 Profilparameter angepasst (siehe Kapitel 7.1.2.). Die grafische Gegenüberstellung des beobachteten und berechneten Pulverdiffraktogramms sowie der entsprechenden Differenzkurve als optisches Gütekriterium ist in Abbildung 14 grafisch zusammengefasst. Die entsprechenden Gütekriterien der Verfeinerung sind in Tabelle A10 dargestellt (siehe Kapitel 7.4.).

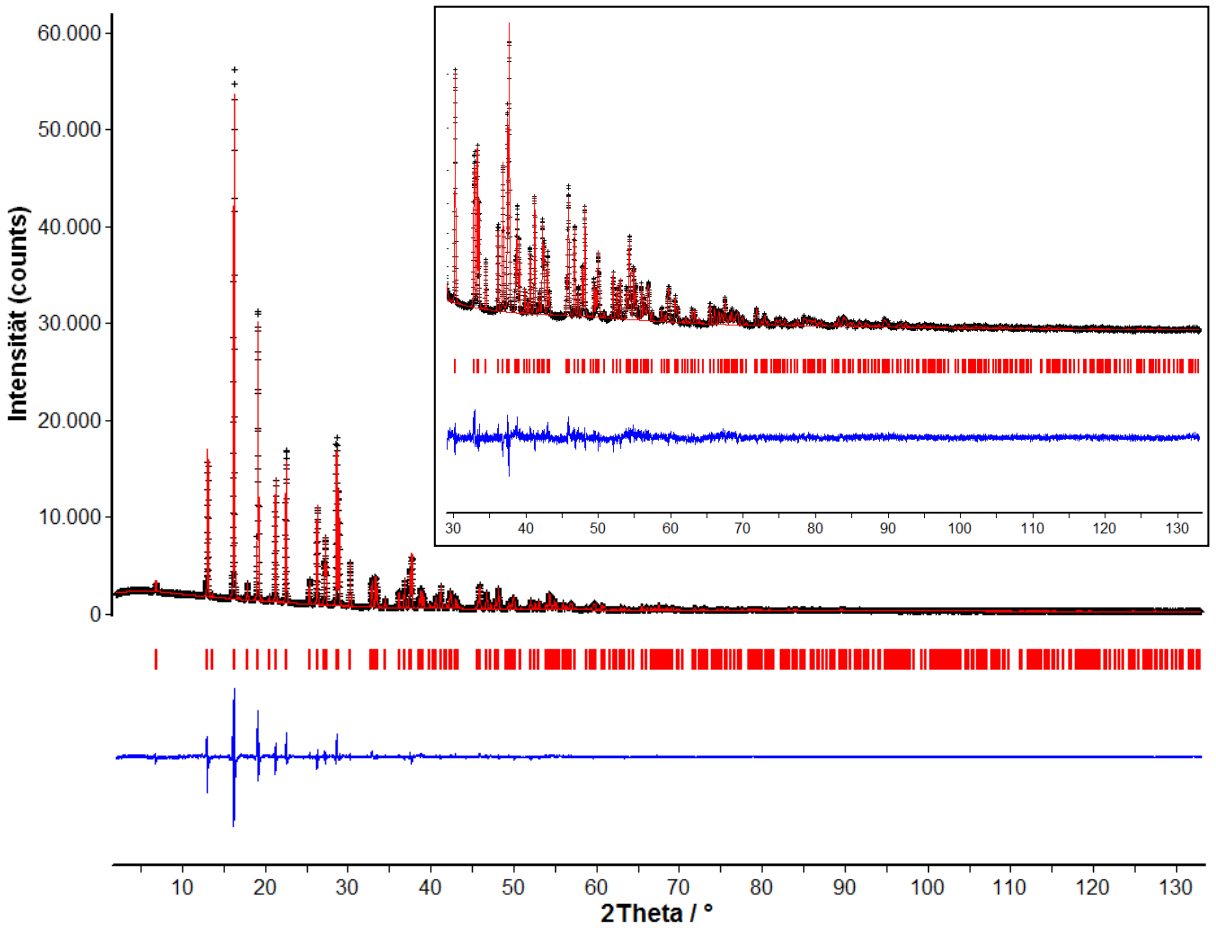


Abbildung 14. Beobachtetes (schwarz) und berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm von Ag[Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**2**). Senkrechte rote Striche entsprechen den verfeinerten Positionen der Bragg-Reflexe. Differenzplot zwischen beobachtetem und berechnetem Profil in blau. Kasten entspricht einer Vergrößerung ab einem Bereich von 30° in 2Theta. Transmission, λ = 1.54056 Å, 0.25° Schritte, 100 s/Schritt.

Eine Gegenüberstellung der durch Rietveldmethoden verfeinerten Zelldaten sowie ausgewählter Bindungsabstände und Winkel im Vergleich mit den Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 1 angegeben. Die Daten zeigen eine gute Übereinstimmung, was ebenfalls die Güte der Verfeinerung bestätigt.

Tabelle 1. Gegenüberstellung ausgewählter Ergebnisse der Strukturanalyse aus Einkristallbeugungs- (XRD) und Pulverbeugungsexperiment (PXRD) von Ag[Al(O–C6H4–CN)$_4$] (**2**).

	XRD	PXRD		XRD	PXRD[a]		XRD	PXRD[a]
a [Å]	6.954(1)	7.023(1)	*d*(Al–O) [Å]	1.736(1)	1.744	<$_1$(O–Al–O) [°]	107.88(5)	107.43
b [Å]	6.954(1)	7.023(1)	*d*(C–N) [Å]	1.144(3)	1.146	<$_2$(O–Al–O) [°]	112.71(7)	113.63
c [Å]	26.200(2)	25.999(1)	*d*(Ag–N) [Å]	2.286(2)	2.298	<$_1$(N–Ag–N) [°]	105.50(6)	105.10
						<$_2$(N–Ag–N) [°]	117.75(7)	118.64

a) Die Software brass2 liefert keine Standardabweichungen für Atomabstände und Winkel.

Die Löslichkeit von $Ag[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ ist, wie bereits erwähnt, noch geringer als die von $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$. Es wurde nur eine gute Löslichkeit in Acetonitril beobachtet.

In $Ag[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ verschiebt sich die Nitrilschwingung im IR- als auch im Raman-Spektrum im Vergleich zu $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ charakteristisch zu kleineren Wellenzahlen. Die Schwingung wurde im IR-Spektrum bei 2224 cm^{-1} und im Raman-Spektrum bei 2226 cm^{-1} beobachtet. Dies steht im Einklang mit den Verschiebungen dieser Schwingung in anderen CN-reichen Anionen, wie z. B. $Li[B(CN)_4]$ (IR-ν_{CN}: 2262 cm^{-1}, Raman-ν_{CN}: 2263 cm^{-1}) im Vergleich zu $Ag[B(CN)_4]$ (IR-ν_{CN}: 2257 cm^{-1}, Raman-ν_{CN}: 2256 cm^{-1}).[24]

Durch eine N_2-Sorptionsmessung an einer mikrokristallinen Probe von **2** konnte keine spezifische Oberfläche nachgewiesen werden. Die Verbindung besitzt folglich keine porösen Eigenschaften, welches auf die bereits erwähnte fünffache Durchdringung zurückgeführt werden kann. Diese Schlussfolgerung kann auf Grund der fast identischen Netzwerkstruktur von **2** auch auf **1** übertragen werden.

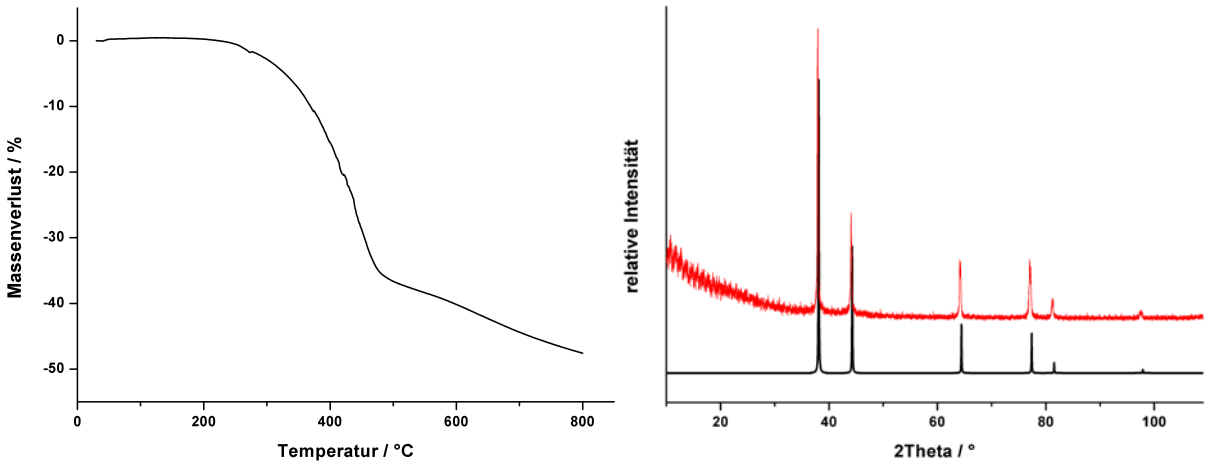
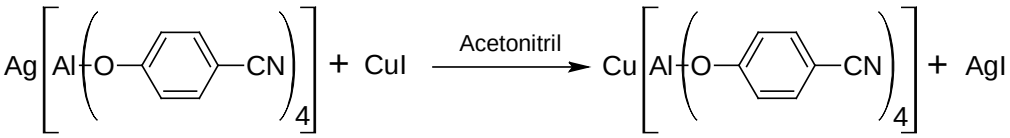


Abbildung 15. Thermische Eigenschaften von $Ag[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**2**). **Links**: TG-Kurve von $Ag[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$. **Rechts**: Nachweis des Zersetzungsproduktes über Pulverbeugung. Farbcode rechts: schwarz – berechnetes Beugungsbild von Ag (ICSD-Nr. 604634), rot – gemessenes Beugungsbild. Transmission, λ = 1.54056 Å, 1° Schritte, 60 s/Schritt.

Im Vergleich zu $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ ist $Ag[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ thermisch weniger stabil und zersetzt sich bereits bei 272 °C. Dieser erfolgt in einem Schritt, der mit einem Massenverlust von 35 % verbunden ist und sich bei höherer Temperatur weiter fortsetzt. Die geringere Stabilität im Vergleich zum Lithiumsalz kann auch beim Vergleich von $Li[B(CN)_4]$ und $Ag[B(CN)_4]$ beobachtet werden.[24] Als Zersetzungsprodukt konnte elementares Silber über Röntgenbeugungsmethoden nachgewiesen werden (Abbildung 15, rechts).

*3.2.3. Synthese und Charakterisierung von Cu[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (**3**)*

Das Kupfer(I)-aluminat (**3**) wurde durch eine Salzmetathesereaktion von Ag[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] und Kupfer(I)iodid in Acetonitril synthetisiert. Nach Abtrennen des Silberhalogenides wurde ein gelblicher Feststoff in 50 %iger Ausbeute erhalten (Schema 6).[58] Farblose Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch Dampfdiffusion von CH_2Cl_2 in eine gesättigte Acetonitrillösung von **3** erhalten werden. Im Gegensatz zu den Aluminaten **1** und **2** wurden in den erhaltenen Kristallen zwei Moleküle CH_2Cl_2 pro Formeleinheit des Aluminates gefunden.



Schema 6. Synthese von Cu[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (**3**).

Cu[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$]·2CH_2Cl_2 (**3**·2CH_2Cl_2) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur von der **3**·2CH_2Cl_2 ist in Abbildung 16 gezeigt. Die Al–O-Abstände in **3**·2CH_2Cl_2 variieren von 1.722(2) bis 1.740(2) Å. Dies steht im Gegensatz zu den Werten in **1** und **2**, in denen eine einheitliche Al–O-Bindungslänge vorgefunden wurde. Die Werte liegen aber weiterhin in der Größenordnung der Literaturdaten für Bindungslängen von Al–O-Einfachbindungen.[59,60] Die tetraedrische Umgebung des Aluminiumatoms bleibt, wie in **1** und **2**, erhalten und die O–Al–O-Winkel können ebenfalls in zwei größere und vier kleinere Winkel eingeteilt werden, wobei ihre Werte aber von denen in **1** und **2** abweichen. Gefunden wurden Winkelgrößen zwischen 105.2(7) und 115.59(7)°. In der Nitrilgruppe liegt der Atomabstand zwischen 1.135(4) und 1.145(4) Å und somit im Bereich einer typischen Dreifachbindung.[60] Die Nitrilgruppen sind annähernd linear auf das Kupfer(I)ion gerichtet, wobei der C–N–Cu-Winkel Werte zwischen 170.1(2) und 177.4(2)° aufweist. Wie auch in **1** und **2** wird für das Metallion eine tetraedrische Umgebung durch die Nitrilgruppen gebildet. Der Cu–N-Abstand ist mit 1.976(2) – 2.018(2) Å typisch für Metall-Donor-Atomabstände in Koordinationspolymeren mit CN-haltigen Linkern, wie er z. B. mit 2.02 Å in [Cu{C(C$_6$H$_4$CN)$_4$}]BF_4 auftritt.[67] Im Gegensatz zu **1**, **2** und [Cu{C(C$_6$H$_4$CN)$_4$}]BF_4 liegen in **3**·2CH_2Cl_2 aber unterschiedliche N–M–N-Winkel zwischen 101.57(7) – 118.11(7)° vor. Diese Veränderungen gegenüber **1** und **2** könnte durch die Anwesenheit der Gastmoleküle begründet werden.

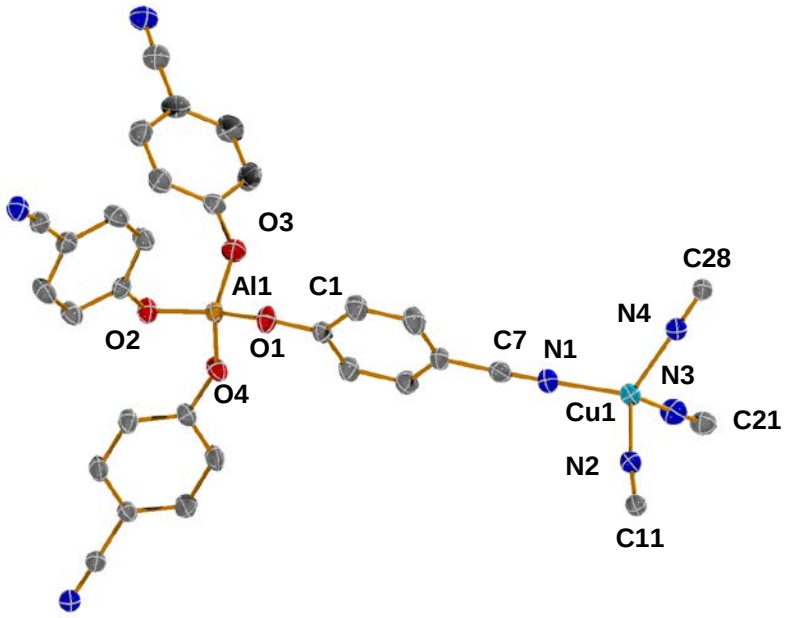


Abbildung 16. ORTEP-Darstellung der Struktur von $Cu[Al(O–C_6H_4–CN)_4]·2CH_2Cl_2$ (**3**·$2CH_2Cl_2$) im Kristall. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. CH_2Cl_2-Moleküle und Wasser-stoffatome zur besseren Darstellung nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Al1–O1 1.740(2), Al1–O2 1.734(2), Al1–O3 1.722(2), Al1–O4 1.735(2), O1–C1 1.329(3), C7–N1 1.143(4), C11–N2 1.145(3), C21–N3 1.135(4), C28–N4 1.140(4), Cu1–N1 1.976(2), Cu1–N2 2.018(2), Cu1–N3 1.992(2), Cu1–N4 1.997(2). Ausgewählte Winkel (°): O1–Al1–O2 108.42(9), O1–Al1–O3 105.20(7), O1–Al1–O4 111.88(7), O2–Al1–O3 115.59(7), O2–Al1–O4 108.39(6), O3–Al1–O4 107.40(7), Al1–O1–C1 135.52(17), N1–Cu1–N2 105.10(7), N1–Cu1–N3 110.03(7), N1–Cu1–N4 118.11(7), N2–Cu1–N3 111.7(1), N2–Cu1–N4 110.57(7), N3–Cu1–N4 101.53(7).

Die tetraedrischen Knotenpunkte (Cu, Al) bilden wie in **1** und **2** eine diamantähnliche Netzwerkstruktur mit Adamantanhohlräumen. Diese sind im Vergleich zu **1** und **2** leicht vergrößert. In der Gegenüberstellung mit **1** und **2** ist der kleinste Cu···Al-Abstand mit 10.049(1) Å fast unverändert, aber deutlich größer als der analoge Cu···C-Abstand in $[Cu\{C(C_6H_4CN)_4\}]BF_4$ (8.856(2) Å). Die kleinsten (analog zu Abbildung 11) gefundenen Abstände sich gegenüberliegender Atome betragen für Cu···Cu' 16.236(1) Å und für Al···Al' 16.295(1) Å. Im Vergleich zu **1** sind diese um rund 0.7 Å vergrößert.

Interessanterweise wurde für $Cu[Al(O–C_6H_4–CN)_4]·2CH_2Cl_2$ nur eine vierfache Durchdringung unabhängiger Netzwerke beobachtet. Die Aufweitung des Adamantanhohlraumes und der geringere Durchdringungsgrad der Gerüststruktur kann auf die Anwesenheit von zwei Gastmolekülen CH_2Cl_2 pro Formeleinheit zurückgeführt werden (Abbildung 17).

Durch Einlagerungen von Gastmolekülen werden weiterhin, wie in Abbildung 17 (rechts) gezeigt, eindimensionale und kubisch geformte Kanäle entlang der *a*-Achse erzeugt, in denen die CH_2Cl_2-Gastmoleküle alternierend angeordnet sind (Abbildung 18).

Das Kanalfenster kann durch einen Al···Al'-Abstand (siehe Abbildung 18, links) von 7.566(1) Å und einer Al···Al''-Flächendiagonale von 10.865(1) Å beschrieben werden. Die intermolekularen Wechselwirkungen der Gastmoleküle mit den Kanalwänden sind für ein CH_2Cl_2-Molekül in Abbildung 18 (rechts) dargestellt.

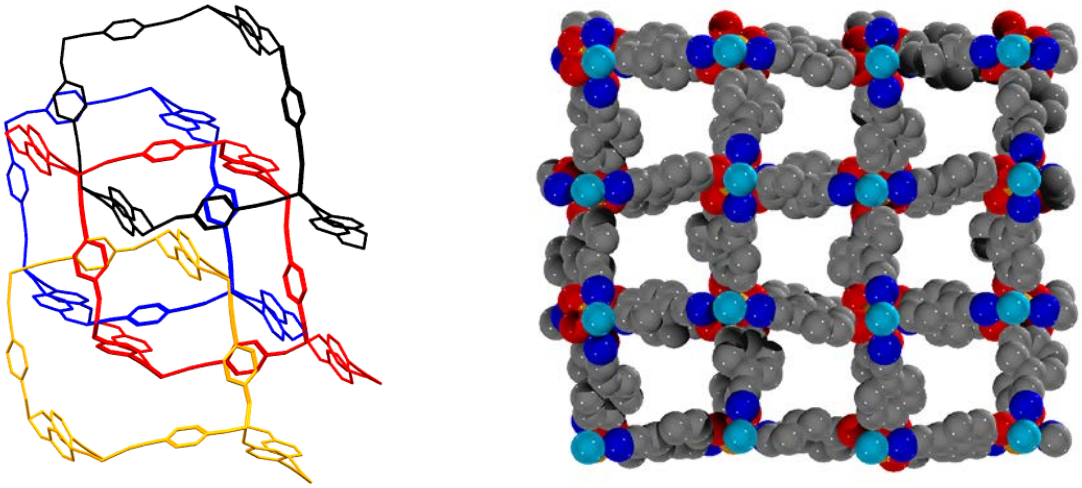


Abbildung 17. Darstellung der Netzwerkstrukturen in $Cu[Al(O–C_6H_4–CN)_4]·2CH_2Cl_2$ (**3**·$2CH_2Cl_2$) **Links**: Vierfache Durchdringung unabhängiger Netzwerke von $Cu[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$. **Rechts**: Darstellung der eindimensionalen Kanäle im $Cu[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$-Netzwerk in Richtung der *a*-Zellachse. CH_2Cl_2-Moleküle zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

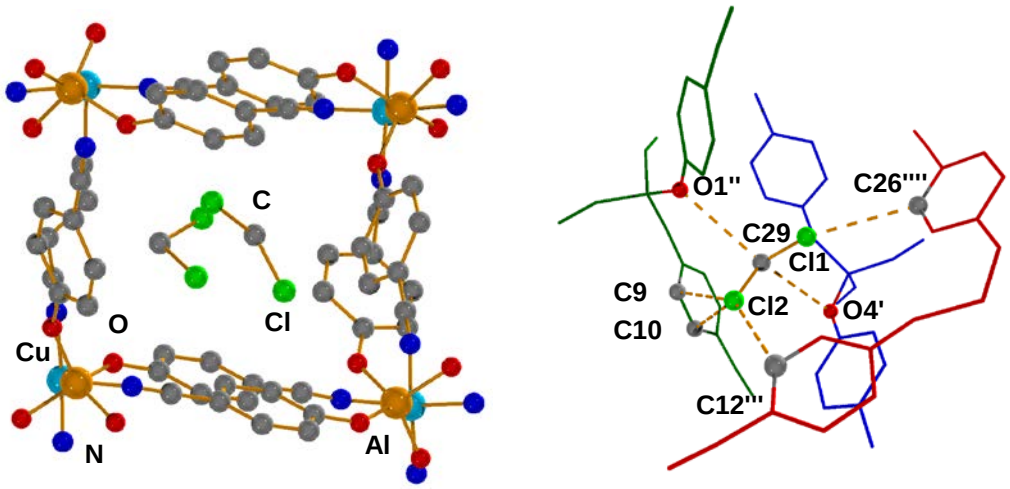


Abbildung 18. Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in den Hohlräumen von $Cu[Al(O–C_6H_4–CN)_4]·2CH_2Cl_2$ (**3**·$2CH_2Cl_2$). **Links**: Eindimensionaler Hohlraum mit CH_2Cl_2-Gastmolekülen in **3**·$2CH_2Cl_2$. **Rechts**: Wechselwirkungen (gestrichelte Linien) zwischen Gastmolekül und Netzwerkstruktur. Unterschiedliche Farben indizieren verschiedene der sich durchdringenden Netzwerke von $Cu[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ im Kristall. Ausgewählte Abstände (Å): C29···O1'' 3.421(4), C29···O4' 3.428(4), Cl1···C26'''' 3.462(3), Cl2···C9 3.417(3), Cl2···C10 3.417(3), Cl2···C12''' 3.453(3).

Es werden verschiedene C–H···Cl-Kontakte zwischen den Gastmolekülen und der Kanalwand gefunden, die in der Größenordnung der Summe der van-der-Waals-Radien liegen (vgl. Atomabstände: Cl1···C26"": 3.462(3) Å, Cl2···C9: 3.417(3) Å, Cl2···C10: 3.418(3) Å, Cl2···C12"': 3.453(3) Å, $\sum r_{v.d.W.}$(Cl–C) = 3.45 Å).[68] Zusätzlich können C–H···O-Wechselwirkungen der CH_2Cl_2-Moleküle mit den umgebenden Sauerstoffatomen der Netzwerkstruktur diskutiert werden. Im Vergleich zu der Summe der van-der-Waals-Radien können aber nur sehr schwache Wechselwirkungen diskutiert werden (vgl. Atomabstände: C29···O1": 3.421(4) Å, C29···O4': 3.428(4) Å, $\sum r_{v.d.W.}$(C−O): 3,32 Å).[69] Bei Betrachtung ähnlicher Wechselwirkungen, wie z. B. der Interaktion eines Diethylsauerstoffs mit CH_2Cl_2-Molekülen, wird aber ein durchschnittlicher C–H···O-Abstand von 3.43 Å beobachtet.[69] Somit sind diese C–H···O-Wechselwirkungen stärker als es durch den Vergleich mit den entsprechenden van-der-Waals-Radien erscheint.

Die geringe Löslichkeit der Verbindung in polaren Lösungsmitteln wie THF, Diethylether oder CH_2Cl_2 deutet ebenso, wie bei **1** und **2**, auf ein Koordinationspolymer hin.

Bei Betrachtung der charakteristischen CN-Streckschwingung im IR- bzw. Raman-Sepktrum konnte eine Verschiebung auf 2231 cm^{-1} bzw. 2224 cm^{-1} beobachtet werden (vgl. bei **2**: 2226 cm^{-1} bzw. 2235 cm^{-1}). Die Bindungssituation zwischen der Nitrilgruppe und dem einwertigen Kation können auf Basis dieser Beobachtung als vergleichbar mit der in $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ interpretiert werden.

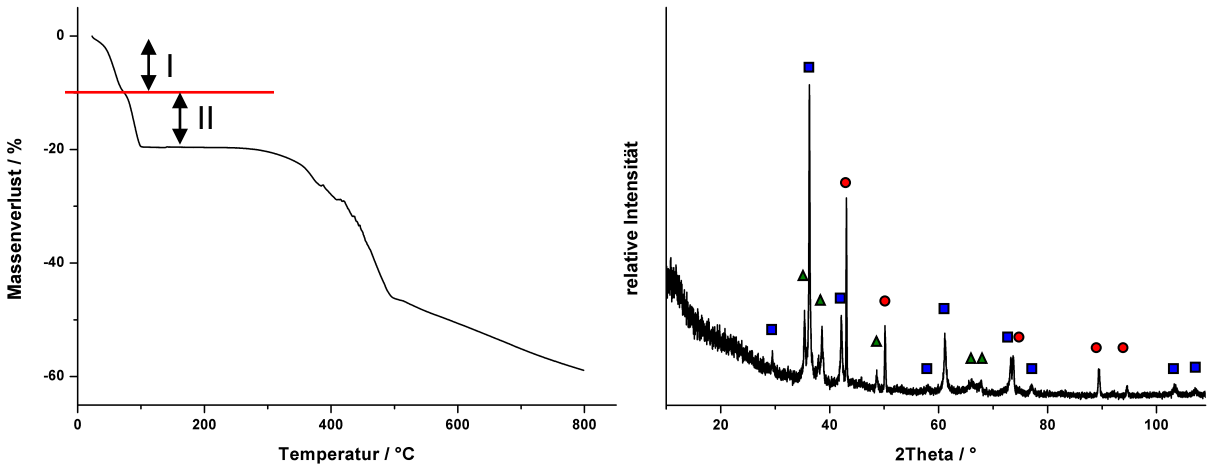


Abbildung 19. Thermische Eigenschaften von $Cu[Al(O–C_6H_4–CN)_4]·2CH_2Cl_2$ (**3**·$2CH_2Cl_2$). **Links**: TG-Kurve. **Rechts**: Nachweis der Zersetzungsprodukte über Pulverbeugung. Farbcode der Zuordnung von Reflexen zu Phasen: blaues Quadrat – Cu_2O (ICSD-Nr. 50243), grünes Dreieck – CuO (ICSD-Nr. 87122), roter Kreis – Cu (ICSD-Nr. 53247). Transmission, λ = 1,54056 Å, 1° Schritte, 60 s/Schritt.

Die thermische Entfernung der CH_2Cl_2-Gastmoleküle kann über eine TG-Analyse verfolgt werden und erfolgt in zwei Stufen (Abbildung 19). Die beiden Massenverluste bei 36.5 °C (I) und 76.3 °C (II) entsprechen mit 19.6 % Gewichtsabnahme etwa den theoretischen 23.2 % für zwei Gastmoleküle. Nach der Desolvatisierung ist die Verbindung bis 342 °C stabil und zersetzt sich zu einer Mischung aus Cu, Cu_2O und CuO.

Des Weiteren war von Interesse, ob die beschriebenen Kanäle in **3**·$2CH_2Cl_2$ nach vollständiger Entfernung der Gastmoleküle noch zugänglich sind und die Netzstruktur unverändert bzw. stabil bleibt. Durch Pulverbeugung nach Trocknung der Substanz bei 100 °C ist jedoch die Veränderung der Kristallstruktur zu beobachten, wie am Vergleich des berechneten und beobachteten Beugungsbildes zu erkennen ist (Abbildung 20).

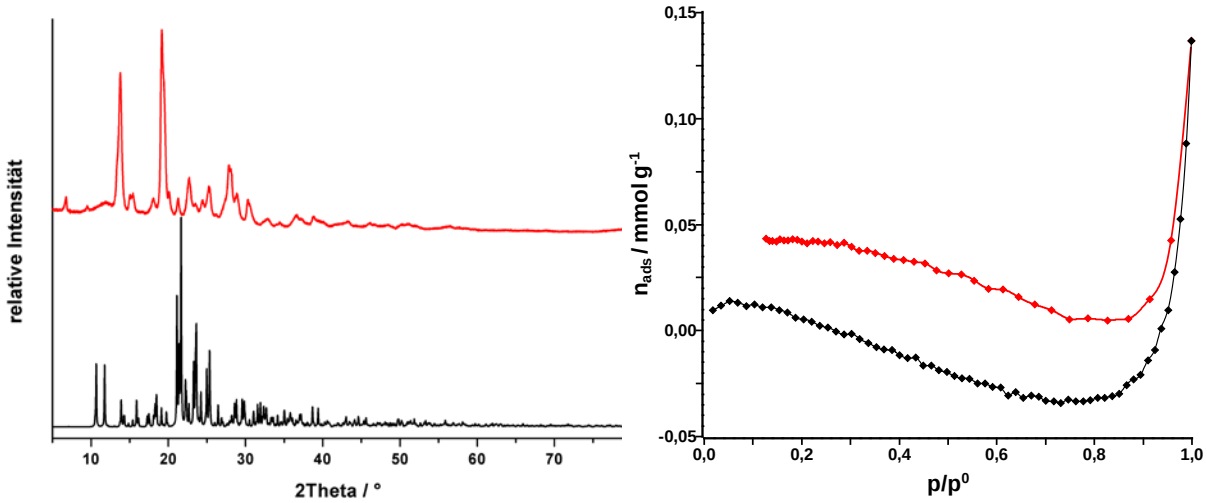


Abbildung 20. Untersuchung der Netzwerkstabilität von $Cu[Al(O–C_6H_4–CN)_4]·2CH_2Cl_2$ (**3**·$2CH_2Cl_2$). **Links**: Vergleich des berechneten Beugungsbildes von $Cu[Al(O–C_6H_4–CN)_4]·2CH_2Cl_2$ (schwarz) und $Cu[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ nach Entfernen der Gastmoleküle (rot). Debye-Scherrer, λ = 1.54056 Å, 1° Schritte, 60 s/Schritt. **Rechts**: N_2-Adsorptions- (schwarz) und Desorptionsisotherme (rot) von $Cu[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ nach Entfernung des Lösungsmittels.

Die Untersuchung der desolvatisierten Verbindung mittels N_2-Sorption ergab die in Abbildung 20 (rechts) gezeigte Isotherme. Bei theoretisch auftretender Netzwerkstabilität wäre ein starker Anstieg der Isotherme im Bereich kleiner relativer Drücke $p/p_0 \leq 0.1$ zu erwarten. Dieses würde das Vorliegen von Kanälen mit mikroporösen Dimensionen auf Grund der für **3**·$2CH_2Cl_2$ diskutierten Hohlraumabmessungen bestätigen. Da diese theoretischen Überlegungen experimentell nicht bestätigt wurden, liegen keine mikroporösen Kanäle nach Entfernen der Gastmoleküle in der Substanz vor.

Der geringe Anstieg bei hohen relativen Drücken resultiert aus Adsorbens-Adsorbens-Wechselwirkungen nahe p/p_0 gleich eins. Der allgemein untypische Verlauf der Isotherme kann durch den Einfluss der Messungenauigkeit bei geringer Adsorptionsbereitschaft der Probe begründet werden (negative Werte der adsorbierten Stoffmenge n_{ads}). Ein verbessertes Ergebnis konnte auch durch veränderte Experimentalparameter (verlängerte Gleichgewichtszeiten) nicht erzielt werden. Zusammenfassend ergibt sich aus dem Verlauf der Isotherme eine geringe Bereitschaft der Probe zur Adsorption von Stickstoff. Das N_2-Adsorptionsexperiment unterstützt an dieser Stelle die Aussage der Röntgenpulverbeugung.

Durch das Entfernen der Gastmoleküle sind folglich die diskutierten Kanäle nicht mehr in der erörterten Form vorhanden. Somit kann $Cu[Al(O–C_6H_4–CN)_4]\cdot 2CH_2Cl_2$ als Koordinationspolymer der ersten Generation beschrieben werden. Durch die fehlenden Wechselwirkungen zwischen Gastmolekül und Netzwerkstruktur verliert das Kupfersalz folglich seine definierte Netzwerkstruktur.

3.2.4. Vergleich von Koordinationspolymeren des Typs $M[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (M = Li, Cu, Ag)

Die synthetisierten Koordinationspolymere $M[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (M = Li, Cu, Ag) weisen als einheitliches Strukturmotiv ein dreidimensionales (6,6)-verknüpftes Raumnetz bzw. eine diamantanaloge Struktur auf. Es kann angenommen werden, dass dieses Strukturmotiv auch für die meisten Salze eines einfach geladenen Metallions M^+ auftritt, wie es z. B. für Salze des Typs $M[B(CN)_4]$ (M = Li, Na, Cu, Ag) aus der Literatur hervorgeht.[24] Die Charakterisierung von Salzen anderer einwertiger Metallionen, wie die der schwereren Alkalimetalle über Röntgenstrukturanalyse, gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht.

In allen drei diskutierten Verbindungen (**1** – **3**) tritt Interpenetration als charakteristisches Merkmal auf, wobei diese durch eine andere Kristallisationsmethode im Fall von **3** leicht zurückgedrängt werden konnte. Die Kristallisation von **1** und **2** durch Diffusionsmethoden war nicht möglich. In den durchgeführten Diffusionsversuchen wurden keine für die Einkristallstrukturanalyse verwertbaren Kristallisationsprodukte erhalten. Im Fall von **3** konnten zusätzlich Kristalle durch Diffusion von $CHCl_3$ und Diethylether in gesättigte Acetonitrillösungen erhalten werden. Diese Verbindungen waren jedoch selbst bei tiefen Temperaturen durch einen sofortigen Gastmolekülverlust gekennzeichnet, wodurch eine Charakterisierung durch Röntgenbeugung oder TG-DSC nicht möglich war. Eine Kristallisation von Verbindungen des Typs $M[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ durch die Diffusion von Alkanen oder Aromaten in gesättigte THF- bzw. Acetonitrillösungen war nicht zielführend.

Die Atomabstände in den Nitrilgruppen verändern sich beim Übergang von Alkali- (Li^+) zu Übergangsmetallen (Cu^+, Ag^+) nur geringfügig. Es wird eine maximale Veränderung der Bindungslänge von 0.008 Å (Li^+ vs. Cu^+) beobachtet. Im Vergleich zum freien Phenol sind diese ebenfalls nur wenig verändert (vgl. 1.143(5) Å).[81] Diese Beobachtungen lassen sich auch durch die geringen Verschiebungen der CN-Streckschwingungen in den IR- und Raman-Spektren bestätigen. Diese verschiebt sich beim Übergang von Alkali- zu Übergangsmetallionen, im IR-Spektrum um 13 cm^{-1} und im Raman-Spektrum um 9 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen. Die Veränderungen sind im Vergleich zum freien Phenol, wie auch bei der Bindungslänge der funktionellen Gruppe relativ gering ($\Delta\nu \leq 10$ cm^{-1}). Die Wechselwirkung zwischen der Nitrilgruppe und den Kationen kann folglich in den Verbindungen **1** – **3** als untereinander vergleichbar beschrieben werden. In allen drei Verbindungen dominiert die elektrostatische Interaktion der Kationen mit dem freien Elektronenpaar der Nitrilgruppe gegenüber den kovalenten Anteilen. Stärkere Wechselwirkungen, z. B. durch die Ausbildung einer dativen Bindung und der damit verbundenen Übertragung von Elektronendichte auf die Lewis-Säure, würden mit einer deutlich stärkeren Verschiebung der Nitrilschwingung zu höheren Wellenzahlen in Zusammenhang stehen. Dies zeigt sich besonders am Vergleich von **1** – **3** mit dem Lewis-Säure-Base-Addukt $(thf)_2Al\{(O–C_6H_4–CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_3$, das eine charakteristische Nitrilschwingung bei 2037 cm^{-1} im IR- und 2312 cm^{-1} im Raman-Spektrum aufweist.[58] Wie in Tabelle 2 gezeigt, kann diese Annahme durch den Vergleich mit den in der Literatur diskutierten Verbindungen $M[B(CN)_4]$ (M = Li, Cu, Ag) und dem entsprechenden Addukt $K[B\{CN\cdot B(C_6F_5\}_3]$ bestätigt werden.

Tabelle 2. Gegenüberstellung der Eigenschaften von $[B(CN)_4]^-$- und $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-haltigen Salzen und 4-Hydroxy-benzonitril.

	IR-ν_{CN} [cm^{-1}]	Raman-ν_{CN} [cm^{-1}]	d(CN) [Å]	Zersetzung [°C]
$Li[B(CN)_4]$	2262	2263	1.142(1)	500
$Cu[B(CN)_4]$	2252	2259 2253	1.140(3)	470
$Ag[B(CN)_4]$	2257	2256	1.131(3)	440
$K[B\{CN\cdot B(C_6H_5)_3\}_4]$	-	2323	1.133(2) – 1.138(2)	-
$HO–C_6H_4–CN$	2231	2239	1.143(5)	-
$Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**1**)	2236	2235	1.149(2)	352
$Cu[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**3**)	2231	2235	1.135(4) – 1.145(4)	342
$Ag[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**2**)	2223	2226	1.144(3)	272
$(thf)_2Al\{O–C_6H_4–CN\cdot B(C_6H_5)_3\}_3$	2307	2312	1.137(3) – 1.142(3)	-

Es werden in beiden Reihen vergleichbare Veränderungen in den spektroskopischen Eigenschaften als auch der Bindungslängen beobachtet.[24,70] Die Veränderungen sind aber in der Reihe der beschriebenen Aluminate **1** – **3** weniger deutlich ausgeprägt.

Die Löslichkeit der Aluminate **1** – **3** in polaren Lösungsmitteln sinkt, wie auch bei den Salzen des Typs $M[B(CN)_4]$ mit steigender Kationengröße.

Die thermische Stabilität der Verbindungen kann in Abhängigkeit von der Größe bzw. Ordnungszahl der verwendeten Kationen beschrieben werden und besitzt folgende Abstufung: Li > Cu > Ag (352 °C > 342 °C > 272 °C). Die erniedrigte thermische Stabilität im Vergleich zu den mehrfach erwähnten Salzen $M[B(CN)_4]$ kann auf die veränderte Größe des Anions zurückgeführt werden. Im Vergleich zu den beschriebenen aluminiumhaltigen, porösen Koordinationspolymeren, wie $Al(OH)[O_2C–C_6H_4–CO_2]$ (MIL-53(Al)), erfolgt die thermische Zersetzung bereits 50 bis 130 °C tiefer.[51] Die Werte stehen aber in guter Übereinstimmung mit denen der $Al(acac)_3$-basierten Verbindungen, die ebenfalls eine Stabilität bis ungefähr 300 °C aufweisen.[53]

Die Synthese der analogen Gold(I)-Verbindung, $Au[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$, über Gold(I)-iodid war nicht erfolgreich. Alternativ wurde die Einführung des Gold(I)-Ions über $(H_5C_6)_3P–AuCl$ untersucht. Entgegen vergleichbarer Reaktionen in der Literatur wurde während der Reaktion von $(H_5C_6)_3P–AuCl$ mit $Ag[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ kein AgCl Niederschlag beobachtet.[71] Zum einen führte die Erhöhung der Reaktionstemperatur zur Bildung des AgCl-Niederschlages. Zum anderen wurde nach dem Entfernen des Lösungsmittels elementares Gold durch Pulverbeugung in der Reaktionsmischung nachgewiesen. Dies deutet auf die Zersetzung der gewünschten Verbindung $[(H_5C_6)_3P–Au][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ hin.

3.3. Synthese von Koordinationspolymeren des Typs $M[Al(O–C_6H_4–CN)_4]_2$

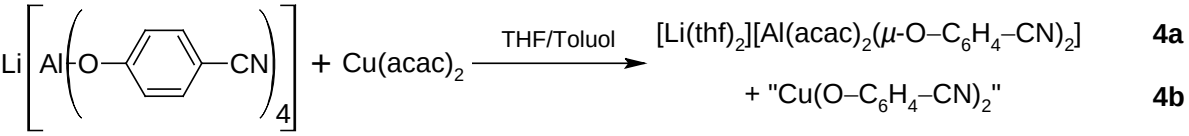
Das Reaktionsverhalten von Anionen des Typs $[Al(OR^F)_4]^–$ gegenüber Elektrophilen wurde bereits in der Literatur beschrieben. Diese Anionen zersetzen sich in Gegenwart von starken Lewis-Säuren unter Abstraktion eines Substituenten (OR^F).[72] Die Stabilität von $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^–$-Anionen in Anwesenheit starker Lewis-Säuren, wie $B(C_6F_5)_3$ wurde ebenfalls in der Arbeitsgruppe untersucht, wobei sterisch anspruchsvolle Addukt-Anionen synthetisiert werden sollten.[1] Aus diesen Versuchen konnten jedoch nur Zersetzungsprodukte, wie z. B. das Lösungsmitteladdukt $(thf)_2Al\{O–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)_3\}_3$ isoliert werden.

In diesem Zusammenhang stellen zweiwertige Übergangsmetallionen durch ihre vielfältigen Koordinationspolyeder interessante Bausteine für die Synthese von Koordinationspolymeren dar. Aufbauend auf der bereits beschriebenen Instabilität gegen starke Elektrophile wurden weitere Versuche durchgeführt, um die Zugänglichkeit von Aluminatsalzen zweiwertiger Metallionen abzuschätzen. Hierbei stehen die Umsetzungen mit neutralen Metallverbindungen wie Kupfer(II)acetylacetonat ($Cu(acac)_2$) oder organischen Elektrophilen wie z. B. dem Triphenylmethylkation, $(H_5C_6)_3C^+$ (Trityl), im Mittelpunkt. Diese Ergebnisse wurden auf die Syntheseansätze von Quecksilber(II)-aluminaten übertragen und werden im Folgenden erläutert.

3.3.1. Reaktion von Li[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] mit Cu(acac)$_2$

Der Aufbau von Koordinationspolymeren durch den Einsatz neutraler Metallpräkursoren, wie $Cu(acac)_2$, kann über die verbliebenen apikalen Koordinationstellen der Verbindung erfolgen.[73] Es sind verschiedene Synthesen von Netzwerkstrukturen durch die Reaktion mit stickstoffhaltigen Heterocylen beschrieben.[74] Des Weiteren bieten die Acetylacetonate eine Möglichkeit Metallkationen in unpolaren Lösungsmitteln zu lösen.

Bei der Zugabe von äquimolarer Mengen $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ in THF zu einer bläulichen Suspension von $Cu(acac)_2$ in Toulol wurde ein Farbumschlag nach tiefgrün beoabachtet. Nach Filtration wurde eine klare hellgrüne Lösung erhalten, aus der nach zwei Tagen bei −40 °C farblose Kristalle in 26 %iger Ausbeute isoliert wurden. Durch Einkristallstrukturanalyse konnte $[Li(thf)_2][Al(acac)_2(\mu\text{-}O–C_6H_4–CN)_2]$ (**4a**) als Produkt der beschriebenen Reaktion identifiziert werden (Schema 7). Das, nach der Stöchiometrie der Reaktion, eventuell gebildete Kupfer(II)phenolat **4b** konnte nicht nachgewiesen werden.



Schema 7. Reaktion von $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ mit $Cu(acac)_2$.

$[Li(thf)_2][Al(acac)_2(\mu\text{-}O–C_6H_4–CN)_2]$ (**4a**) kristallisiert in der Raumgruppe *C*2/c mit vier verbrückten Ionenpaaren in einer monoklinen Elementarzelle (Abbildung 21). In der Molekülstruktur wird für das Aluminiumatom eine oktaedrische Umgebung gefunden, die jeweils durch vier Sauerstoffatome der acac-Liganden und zwei Phenolatsauerstoffatome gebildet wird.

Die Al–O-Abstände befinden sich mit einem Durchschnittswert von 1.888 Å in der gleichen Größenordnung, wie sie ebenfalls in $Al(acac)_3$ oder gemischt Acetylacetonat-Phenolat-substituierten Aluminiumverbindungen vorliegen.[75,76] Die Abweichungen von der idealen Oktaederstruktur sind im AlO_6-Polyeder unterschiedlich stark ausgeprägt. Die Größe der O–Al–O-Winkel variiert zwischen 88.32(5) und 93.00(4)°. Eine Ausnahme bildet der O3–Al–O3'-Winkel mit 82.05(4)°, als Teil des durch Lithium, Aluminium und die Phenolatsauerstoffatome O3 und O3' gebildeten Vierringes. Eine Detaildarstellung dieser Ringstruktur ist in Abbildung 21 (rechts) veranschaulicht. Der Vierring ist vollständig planar (Diederwinkel Al1–O3–O3'–Li1: 0°), wobei die Li–Al-Achse einer C_2-Drehachse im Kristall entspricht. Das verbrückende Sauerstoffatom bildet mit dem Lithiumion und Aluminiumatom einen Winkel von 99.24(4)° und wird in dieser Größenordnung auch in anderen alkoholat-verbrückten Lithiumaluminaten mit Vierringstrukturen diskutiert (vgl. Al1–O–Li-Winkel in [{(diglyme)Li}{Al(O^{t}Bu)$_4$}]: 95.6(3) bzw. 94.6(3)°).[56] Das Lithiumion weist in **4a** eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf, die neben den Phenolatsauerstoffatomen aus zwei Sauerstoffatomen des koordinierenden Lösungsmittels besteht. Der zum Vierring gehörende O3–Li–O3'-Winkel ist mit 79.47(4)° vergleichsweise klein zu den anderen O–Li–O-Winkeln (111.42(5) bis 117.31(4)°). Der Li–O-Abstand ist für die Phenolatsauerstoffatome (O3, O3') und Lösungsmitteldonoratome (O4, O4') gleich groß und entspricht typischen Abständen der Elemente in ähnlichen Lithiumphenolaten (Li1–O3: 1.933(3), Li1–O4': 1.930(2) Å).[56] Der CN-Abstand beträgt 1.148(2) Å, der einer typischen Dreifachbindung entspricht.[60,77]

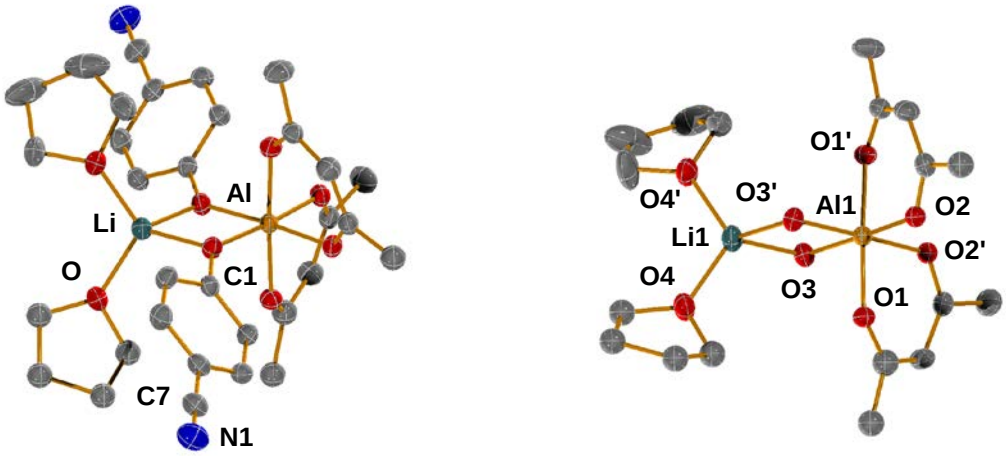


Abbildung 21. Darstellung der Struktur von $[Li(thf)_2][Al(acac)_2(O–C_6H_4–CN)_2]$ (**4a**) im Kristall. **Links**: ORTEP-Darstellung der Struktur von $[Li(thf)_2][Al(acac)_2(O–C_6H_4–CN)_2]$ (**4a**) im Kristall. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome zur besseren Darstellung nicht abgebildet. **Rechts**: Detaildarstellung der Metallumgebung. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Al1–O1 1.8958(1), Al1–O2 1.886(1), Al1–O3 1.882(1), Li1–O3 1.933(3), Li1–O4 1.930(2), O3–C1 1.328(2), C7–N1 1.148(2). Ausgewählte Winkel (°): O1–Al1–O1' 177.19(6), O1–Al1–O2 89.72(5), O1–Al1–O3 91.26(5), O2–Al1–O2' 91.97(4), O2–Al1–O3 93.00(4), 82.05(4), O3–Al1–O3' 82.05(4), Li–O3–Al1 99.24(4), O3–Li–O4 111.42(5), O3–Li–O3' 79.47(4), O4–Li–O4' 115.22(6).

In der Elementarzelle werden nur schwache intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den einzelnen verbrückten Ionenpaaren gefunden. Die beobachteten Abstände sind geringfügig größer als die Summe der van-der-Waals-Radien (vgl. N1'···C3" bzw. N3"···C3'": 3.425(2) Å, O2'"···C13' bzw. O2""···C13: 3.325(3) Å; $\sum r_{v.d.W.}$(C–N): 3.25 Å, $\sum r_{v.d.W.}$(C–O): 3.22 Å).[68] Diese schwachen intermolekularen Interaktionen führen zum einen über C13–H···O2-Kontakte zur Stapelung entlang der *b*-Achse und zum anderen über C–H···O-Wechselwirkungen zu einer schichtartigen Aufreihung entlang der anderen Zellachsen (Abbildung 22).

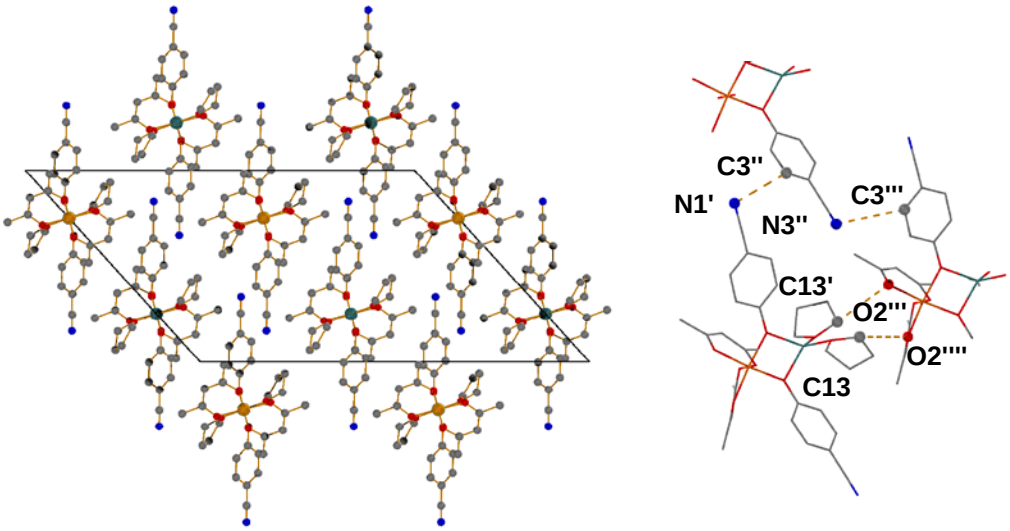


Abbildung 22. Darstellung der Elementarzelle und der intermolekularen Wechselwirkungen in $[Li(thf)_2][Al(acac)_2(O–C_6H_4–CN)_2]$ (**4a**). **Links**: Anordnung von $[Li(thf)_2][Al(acac)_2(O–C_6H_4–CN)_2]$ in der Elementarzelle. Blick in Richtung *b*-Achse. **Rechts**: Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen von **4a** im Kristall. Ausgewählte Abstände (Å): N1'···C3" und N3"···C3" 3.425(2), C13···O2"" und C13'···O2"" 3.325(3).

Die Nitrilgruppe zeigt eine charakteristische Streckschwingung bei 2212 cm^{-1} im IR-Spektrum. Im Vergleich zum freien Phenol (2231 cm^{-1}) als auch zum $Li[Al–(O–C_6H_4–CN)_4]$ (2236 cm^{-1}) verschiebt sich diese zu niedrigeren Wellenzahlen. Diese Verscheibung kann auf die geringere Beteiligung der CN-Gruppe an intermolekularen Wechselwirkungen zurückgeführt werden.

Die thermischen Eigenschaften von **4a** wurden durch TG-Messungen untersucht. Die beiden THF-Liganden können oberhalb von 110 °C entfernt werden. Die desolvatisierte Verbindung zeigt bis ungefähr 250 °C keinen weiteren Massenverlust. Bei höherer Temperatur wird eine Zersetzung zu $LiAlO_2$ beobachtet. Verbindung **4a** ist im Vergleich zu $Al(acac)_3$ unwesentlich thermisch labiler (Abbildung 23). Im Gegensatz zum $Al(acac)_3$ konnte kein Schmelzpunkt von **4a** in einem TG-DSC Experiment beobachtet werden.

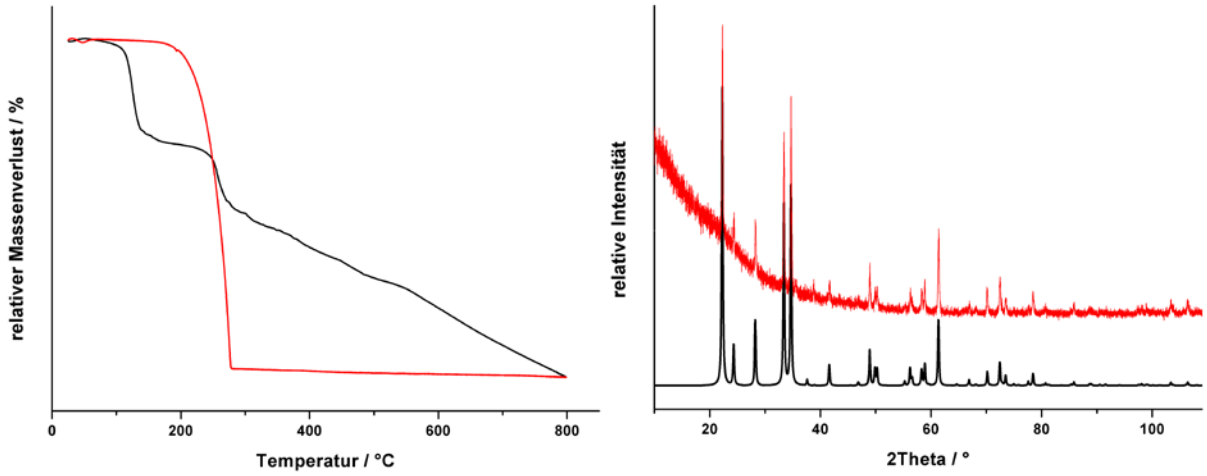
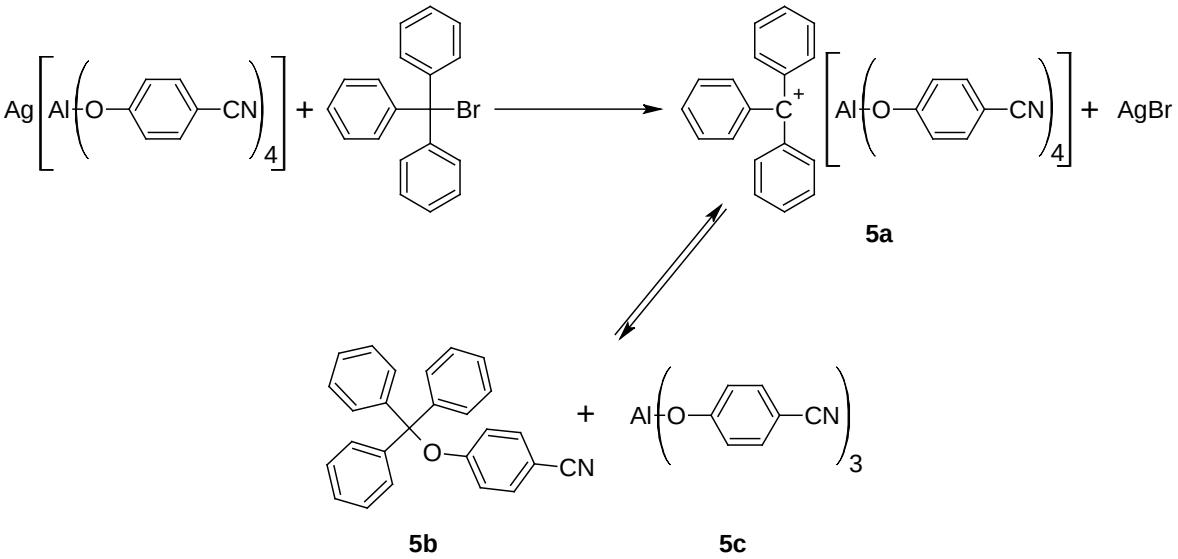


Abbildung 23. Thermische Eigenschaften von $[Li(thf)_2][Al(acac)_2(O–C_6H_4–CN)_2]$ (**4a**). **Links**: TG-Kurve von $[Li(thf)_2][Al(acac)_2(O–C_6H_4–CN)_2]$ (schwarze Kurve) im Vergleich zu $Al(acac)_3$ (rote Kurve). **Rechts**: Nachweis des Zersetzungsproduktes über Pulverbeugung. Farbcode rechts: schwarz – berechnetes Beugungsbild von $LiAlO_2$ (ICSD-Nr. 23815), rot – gemessenes Beugungsbild. Transmission, λ = 1.54056 Å, 1° Schritte, 60 s/Schritt.

3.3.2. Reaktion von $Ag[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ mit Triphenylmethanbromid

Die Umsetzung von $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ mit $Cu(acac)_2$ lässt eine Instabilität des Aluminatanions gegenüber Lewissäuren erkennen. Die vollständige Interpretation der Zersetzungsreaktion gelang jedoch nicht, da neben der Konkurrenz um die 4-Cyano-phenolatliganden, die Konkurrenz um den acac-Chelatliganden diskutiert werden kann. Als Alternative zur Beurteilung der chemischen Stabilität wurde die Wechselwirkung zwischenden $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-Anion und Triphenylmethyl-Kation betrachtet.

Nach Zugabe von $Ag[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ zu einer Lösung von Triphenylmethanbromid in Acetonitril wurde nach Abtrennen von Silberbromid und Extraktion mit CH_2Cl_2 eine tief-gelbe Lösung erhalten. Durch langsames Entfernen des Lösungsmittels konnte ein gelblicher Feststoff, aber keine Einkristalle, der eigentlichen Zielverbindung **5a** erhalten werden (Schema 8). Interessanterweise konnte nach erneutem Aufnehmen des gelblichen Feststoffes in CH_2Cl_2 ein wenig löslicher, weißer Feststoff isoliert werden. Die Rekristallisation aus Acetonitril ergab farblose Einkristalle, die für eine Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung verwendet wurden. Durch die Auswertung des Beugungsexperimentes konnte die isolierte Verbindung als Triphenylmethyl-(4-cyano)-phenyl-ether (**5b**) identifiziert werden. Der Reaktionsverlauf kann gemäß Schema 8 beschrieben werden: Im ersten Reaktionsschritt bildet sich das erwartete Tritylsalz $[(H_5C_6)_3C][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**5a**).



Schema 8. Synthese und Zersetzung von $[(H_5C_6)_3C][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**5a**) zu Triphenylmethyl-(4-cyano)-phenyl-ether (**5b**) und $Al(O–C_6H_4–CN)_3$ (**5c**).

In einer Säure-Base-Reaktion nach Lewis wird einer der vier 4-Cyano-phenolat-Substituenten vom Aluminium auf das Carbokation übertragen, wobei der isolierte Diethylether **5b** und die freie Lewis-Säure $Al(O–C_6H_4–CN)_3$ (**5c**), welche nicht isoliert werden konnte, enstehen.

Die Thermodynamik, der in Schema 8 dargestellten Reaktion, lässt sich durch Betrachtung der Reaktionen in der Gasphase abschätzen. Dazu wurden die Ionen von **5a** sowie die Moleküle **5b** und **5c** durch Zuhilfenahme des Programmpaketes Gaussian03 unter Verwendung der B3LYP-Methode und eines 6-31G(d) Basissatzes vollständig optimiert.[78] Mittels einer Frequenzanalyse konnten über die berechneten Nullpunktsschwingungsenergien Aussagen über die Reaktionsenthalpie $\Delta_{298}H$ bzw. die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_{298}G$ erhalten werden. Die Werte können in diesem Fall nur als Richtwert dienen, da alle Berechnungen unter der Annahme einer Reaktion in der Gasphase betrachtet werden. Lösungsmitteleffekte, wie sie bei der Lewis-Säure **5c** durch Koordination von Lösungsmittel auftreten könnten, werden nicht beachtet. Weiterhin werden die Wechselwirkungen der Ionen in **5a** und deren Einfluss auf die Gleichgewichtslage nicht berücksichtigt. Aus der Frequenzanalyse für die Reaktion ergibt sich für $\Delta_{298}H$ ein Wert von $-5.61\ \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und für $\Delta_{298}G$ von $-5.06\ \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Es würde somit in der Gasphase eine leicht exotherme und exergone Reaktion vorliegen. Auf Basis der theoretischen Werte sollte das in Schema 8 beschriebene Gleichgewicht theoretisch geringfügig auf der Seite der Produkte liegen.

Die Verbindungen **5a**, **5b** und **5c** konnten im Gegensatz zu den theoretischen Berechnungen, experimentell nicht nebeneinander nachgewiesen werden (durch UV-Vis- oder ^{13}C-NMR-Spektroskopie). Den einzigen experimentellen Nachweis, für das Auftreten des in Schema 8 postulierten Gleichgewichtes, liefert stattdessen der isolierte Ether **5b**.

*3.3.3. Charakterisierung von Triphenylmethyl-(4-cyano)-phenyl-ether (**5b**)*

Die Substanz ist in der Literatur vielfach beschrieben, die Einkristallstruktur wurde im Gegensatz dazu aber noch nicht diskutiert.[79] Der isolierte Ether kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. In der Zelle werden acht Moleküle gefunden, wobei die asymmetrische Einheit aus zwei unabhängigen Molekülen besteht. Für beide Ether werden molekulare Charakteristika (Atomabstände, Winkel und Diederwinkel) mit fast identischen Größen gefunden. Eines der Moleküle ist in Abbildung 24 dargestellt. Der C8–O1–C1-Winkel entspricht mit 121.54(8)° den erwarteten Größen für Alkylarylether.[80] Der C7–N1-Abstand unterscheidet sich mit 1.146(2) Å nur wenig von den Werten, die in 4-Hydroxy-benzonitril beobachtet werden.[81] Die intermolekularen Abstände unterschreiten die Summe der van-der-Waals-Radien in der Kristallstruktur nicht, so dass nur von sehr schwachen intermolekularen Wechselwirkungen ausgegangen werden kann.

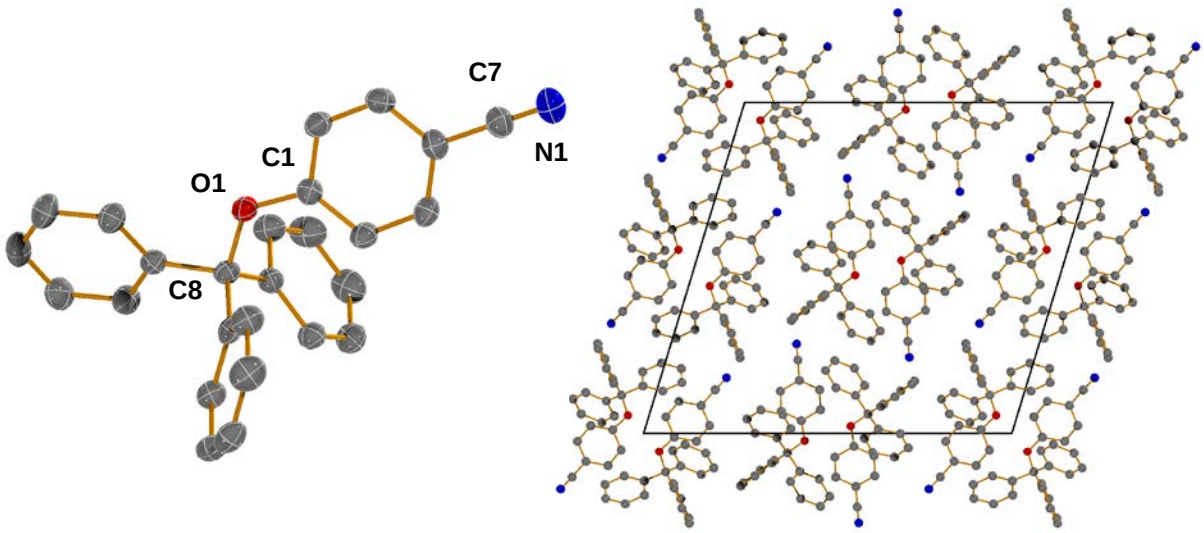


Abbildung 24. Darstellung der Molekülstruktur von Triphenylmethyl-(4-cyano)-phenyl-ether (**5b**) im Kristall. **Links**: ORTEP-Darstellung der Struktur von **5b**. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome zur besseren Darstellung nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å): N1–C7 1.146(2), O1–C1 1.364 (1), O1–C8 1.462(1). Ausgewählte Winkel (°): C1–O1–C8 121.54(8). **Rechts**: Darstellung der Ausrichtung der Moleküle in der Elementarzelle von **5b**. Blick in Richtung der *b*-Achse.

3.3.4. Syntheseversuch von Verbindungen des Typs M[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$]$_2$ (M = Hg, Cu)

Es wurden verschiedene Versuche durchgeführt, um Verbindungen des Typs M[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$]$_2$ (M = zweiwertiges Kation) zu synthetisieren. Die Versuche wurden im Rahmen der Untersuchungen auf die Verbindungen M[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$]$_2$ (M = Cu^{2+}, Hg^{2+}) beschränkt. An dieser Stelle sollen die Versuche zur Synthese von Hg[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$]$_2$ zusammengefasst werden. Weiterhin sollen diese Versuche im Zusammenhang mit den experimentellen Ergebnissen der Stabilitätsuntersuchungen des [Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$]$^-$-Anions gegenüber starken Elektrophilen diskutiert werden.

Die Zielverbindung, Hg[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$]$_2$, konnte nicht in gleicher Weise wie **2** synthetisiert werden. Nach der Zugabe einer THF-Lösung von Hg(TFA)$_2$ zu **1** in THF konnte kein ausfallen der Zielverbindung Hg[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$]$_2$ beobachtet werden.

Eine weitere Syntheseroute, wie sie für das [B(CN)$_4$]$^-$-Anion bekannt ist, bestand in der Reaktion von Ag[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] mit Quecksilberhalogeniden HgX_2 (X = I, Br, Cl) um mittels Salzmethatesereaktionen Quecksilberverbindung herzustellen.[82]

Bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten Ag[Al(OC$_6$H$_4$CN)$_4$] mit HgI_2 konnte auch durch Veränderung der Reaktionsbedingungen (Zeit, Temperatur, Lösungsmittel) kein Produkt beobachtet werden. Nach Versuchsabbruch konnten über Pulverbeugung ausschließlich die Edukte nebeneinander nachgewiesen werden. Die geringe Löslichkeit von HgI_2 kann als Ursache für die geringe Reaktivität angenommen werden.[83]

Durch Einsatz der besser in Acetonitril löslichen Salze HgX_2 (X = Br, Cl) konnte die erwartete Fällung der Silbersalze bei Raumtemperatur beobachtet und auch nachgewiesen werden (PXRD). Aus den filtrierten Reaktionslösungen konnte im weiteren Verlauf der Untersuchungen das erneute Ausfallen eines Niederschlages beobachtet werden. Diese Beobachtung trat auch nach wiederholtem Abtrennen des Niederschlags durch Filtration, Dekantieren oder Zentrifugieren auf. Durch Veränderung der Reaktionsparameter (Zeit, Temperatur, Lösungsmittel) konnte dieses praktische Problem nicht umgangen werden.

Es wurde ebenfalls versucht die Zielverbindung Hg[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$]$_2$ durch Reaktion von zwei Äquivalenten Ag[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] mit einem Überschuss elementaren Quecksilbers zu synthetisieren. In diesem Fall konnte nur Ag[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] isoliert werden.

Zusammenfassend können durch Auswertung der ^{1}H-, ^{13}C-NMR- und IR-Spektren und den Pulverbeugungsdaten folgende Aussagen getroffen werden: Die Salzmetathesereaktion durch Ausfällen von Silberhalogeniden scheint nicht oder nur unvollständig abzulaufen.

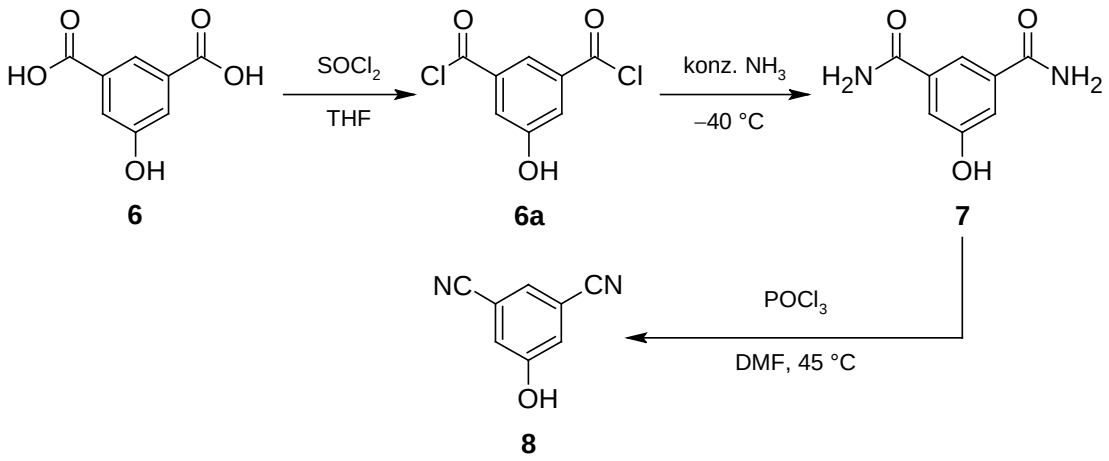
Weiterhin ergab die Auswertung der NMR-Spektren, dass verschiedene Zersetzungsprodukte nach Abbruch der Reaktion vorliegen, die nicht identifiziert werden konnten. Im Zusammenhang mit den experimentellen Ergebnissen zur chemischen Stabilität des $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-Anions könnte auch hier in einer Lewis-Säure-Base-Reaktion einer der (4-Cyano)-phenoxy-Substituenten des Anions auf das Hg^{2+} übertragen werden (vgl. Schema 8). Diese Überlegungen werden auch durch Untersuchungen zu der Synthese von $Cu[Al(O–C_6H_4–CN)_4]_2$ unterstützt. In der Reaktionsführung als auch in der Auswertung der analytischen Daten dieser Versuche wurden vergleichbare Beobachtungen gemacht. Die Schlussfolgerungen sind in diesem Fall identisch mit denen aus den Untersuchungen zur Zugänglichkeit von $Hg[Al(O–C_6H_4–CN)_4]_2$. Der Zugang zu Salzen des Typs $M[Al(O–C_6H_4–CN)_4]_2$ scheint durch die beschriebenen Wege nicht möglich.

3.4. Veränderung der Anionstruktur durch Variation der Phenoxysubstituenten

Aus den besprochenen Eigenschaften der $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-haltigen Salze ergaben sich zwei Fragestellungen: Zum einen wie das Auftreten der Mehrfachdurchdringung verhindert, zum anderen wie die Instabilität des Anions gegenüber Lewis-Säuren erhöht werden kann. Es sollten zwei unterschiedliche Möglichkeiten untersucht werden diese Fragen zu beantworten. Durch die Verwendung von 5-Hydroxy-isophthalnitril (**8**) in der Anionsynthese sollte der Einfluss der Anzahl vorhandener Donorgruppen im Anion auf die Durchdringung abgeschätzt werden. Weiterhin sollte die Synthese von Aluminium-basierten Anionen auf der Basis von CN-substituierten Biphenolen (**16**) untersucht werden, da ähnliche Verbindungen bereits in der Literatur beschrieben werden.[84] Hierbei wurde erwartet, dass die Biphenoleinheit einen höheren sterischen Anspruch gewährleistet und dadurch einen hohen Durchdringungsgrad verhindert. Des Weiteren sollte der Einfluss auf die Stabilität gegenüber Elektrophilen abgeschätzt werden.

*3.4.1. Synthese und Charakterisierung von 5-Hydroxy-isophthalnitril (**8**)*

Verschiedene Synthesen von 5-Hydroxy-isophthalnitril konnten aus der Literatur entnommen werden. Diese gehen z. B. von 5-Hydroxy-isophthalsäuredimethylester oder 1,3-Dibrom-5-fluorbenzol aus.[85,86] Alternativ wurde 5-Hydroxy-isophthalsäure (**6**) als Startpunkt gewählt (Schema 9). Durch die Reaktion der Säure mit Thionylchlorid wurde nach Kochen in THF das korrespondierende Säurechlorid (**6a**) als grünliches Öl erhalten und dieses ohne weitere Analysen direkt eingesetzt.[87]



Schema 9. Synthese von 5-Hydroxy-isophthalnitril (**8**) aus 5-Hydroxy-isophthalsäure (**6**).

Die Synthese des Säureamids **7** gelang durch das Zutropfen einer THF-Lösung von **6a** in eine wässrige, konzentrierte Ammoniaklösung bei −40 °C und langsamen Erwärmen unter Rühren. Nach Entfernen des Lösungsmittelgemisches und Aufnahme in Wasser konnte nach mehrfachen Waschen mit dest. Wasser, THF und CH_2Cl_2 ein weißer Feststoff in 56 %iger Ausbeute isoliert werden. Die Durchführung der Amidsynthese bei höherer Temperatur führte, bedingt durch das Auftreten verschiedener Nebenprodukte, zu deutlich niedrigeren Ausbeuten.

Die Einführung der Amidgruppe konnte durch das Auftreten der entsprechenden Amid-protonenresonanzen (δ = 7.89 bzw. 7.35 ppm) im ^{1}H-NMR-Spektrum überprüft werden. Das Amid, welches sich bei 306 °C zersetzt, war nur schlecht in THF, Diethylether und Acetonitril, aber gut in DMSO und DMF löslich. Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten nicht erhalten werden.

In der Literatur wird die Dehydratisierung von **7** durch Phosphorylchlorid in Acetonitril beschrieben.[85] Diese wurde aber auf Grund der geringen Löslichkeit von **7** in Acetonitril nicht durchgeführt. Eine Alternative bietet die Reaktionsführung in DMF, wie sie für Derviate des Isophthalsäurediamids beschrieben wurde.[88]

Das Amid **7** wurde in DMF gelöst unter Eiskühlung zu einer gelben DMF-Phosphorylchlorid-Lösung getropft. Nach vier Stunden Rühren bei 45 °C wurde die Reaktionslösung auf Eis gegeben. Das ausfallende 5-Hydroxy-isophthalnitril (**8**) wurde mit Wasser gewaschen und nach zweimaligem Sublimieren als weißer Feststoff in einer Ausbeute 60 % erhalten.

Farblose Einkristalle in Form kleiner farbloser Nadeln konnten durch umkristallisieren in Acetonitril erhalten werden. Das Phenol **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 25 gezeigt.

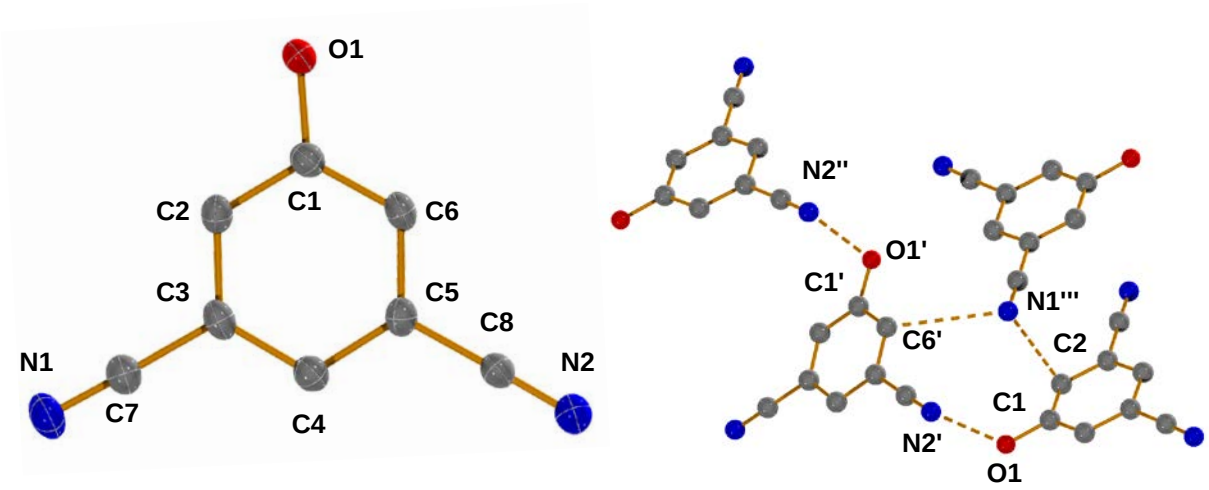


Abbildung 25. Molekülstruktur von 5-Hydroxy-isophthalnitril (**8**). **Links**: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 5-Hydroxy-isophthalnitril (**8**). Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome zur besseren Darstellung nicht abgebildet. **Rechts**: Darstellung der Wechselwirkung von **8** im Festkörper. Ausgewählte Abstände (Å): O1···N2' 2.815(2), C2···N1''' 3.363(2), C6'···N1''' 3.407(2).

Die CN-Gruppen in **8** weisen eine typische Länge für C–N-Dreifachbindungen von 1.141(2) Å auf. (vgl. 1,3-Dicyanobenzol: 1.148(2) bzw. 1.139(2) Å).[60,89] Die zwei Nitrilgruppen sind annähernd linear (<C3–C7–N1: 178.2(2) bzw. <C5–C8–N2: 178.9(2)°) und nahezu planar an den Aromaten gebunden (<C1–C2–C3–C7: 178.6(1) bzw. (<C1–C26–C5–C8: 187.1(1)°). Der C1–O1-Abstand kann mit 1.360(2) Å einer klassischen C–O-Einfachbindung zugeordnet werden, wie sie auch im 4-Hydroxy-benzonitril gefunden wird.[60,81] Die Hydroxygruppe bildet im Kristall eine intermolekulare Wasserstoffbrücke mit einer der CN-Funktionen eines benachbarten Molekül aus, wobei eindimensional verknüpfte Ketten gebildet werden (Abbildung 25, rechts). An der Wasserstoffbrücke ist jeweils nur das N2-Atom beteiligt. Entsprechend sind die Moleküle innerhalb einer Kette jeweils um 120° gegeneinander verdreht.

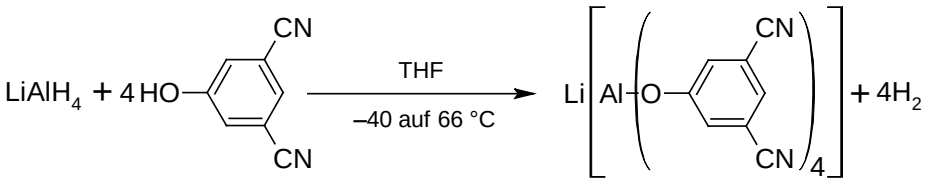
Der O1–N2'-Abstand ist mit 2.815(2) Å deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (vgl. $\sum r_{v.d.W.}$(O–N) = 3.07 Å) und liegt im Größenbereich einer moderaten, vorwiegend durch elektrostatische Wechselwirkungen begünstigten, Wasserstoffbrücke.[68,81] Der C8'–N2'–O1-Winkel liegt mit einem Wert von 117.22(8)° im gleichen Bereich, wie er im einfach nitrilsubstituierten 4-Hydroxy-benzonitril mit 114.9 bis 116.5° auftritt.[90]

Die nicht an der Wasserstoffbrücke beteiligte Nitrilgruppe ist auf die nebenstehende Phenolkette gerichtet. Die kürzesten Abstände zwischen den Ketten betragen 3.363(2) (C2–N1''') bzw. 3.407(2) Å (C6'–N1''') und stellen im Vergleich zu der Summe der van-der-Waals-Radien nur schwache Wechselwirkungen dar, wie in Abbildung 25 gezeigt ist (vgl. $\sum r_{\text{v.d.W.}}$(C–N): 3.25 Å).[68]

Das Isophthalnitril **8** löst sich sehr gut in Donorlösungsmitteln wie DMSO, THF und Acetonitril, gut in CH_2Cl_2 und Diethylether, aber schlecht in aromatischen Lösungsmitteln. In Übereinstimmung mit der Literaturangabe schmilzt die Verbindung bei 251 °C und damit 140 °C höher als 4-Hydroxy-benzonitril.[91] Im IR-Spektrum lassen sich zwei charakteristische CN-Schwingungen bei 2249 und 2235 cm^{-1} beobachten, die auf die diskutierte unterschiedliche Umgebung der Nitrilgruppen im Festkörper hindeutet. Die an der Wasserstoffbrücke beteiligte Nitrilgruppe kann durch Vergleich der spektroskopischen Daten von **1**, **5b** und **8** der Schwingung bei höherer Wellenzahl zugeordnet werden (CN-Gruppen mit (in **1**) und ohne (in **5b**) Wechselwirkungen im Kristall).

*3.4.2. Reaktion von 5-Hydroxy-isophthalnitril (**8**) mit $LiAlH_4$*

Im ersten Schritt wurde die Reaktion von **8** mit $LiAlH_4$ analog zur Synthese von $Li[Al–C_6H_4–CN)_4]$ (**1**) durchgeführt. Die tropfenweise Zugabe von **8** in THF zu einer $LiAlH_4$-THF-Lösung bei 0 °C führte zur Bildung mehrerer Produkte, wie durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie gezeigt werden konnte. Folglich wurde die Reaktionstemperatur auf −40 °C reduziert und $LiAlH_4$ zu **8** getropft, um die Konzentration des Hydrids gering zu halten und eine eventuelle Reduktion der Nitrilgruppe zu verhindern.



Schema 10. Reaktion von $LiAlH_4$ mit 5-Hydroxy-isophthalnitril zum Phenoxyaluminat **9**.

Nach vollständiger $LiAlH_4$-Zugabe wurde die Reaktionslösung langsam erwärmt und analog zu der Synthese von **1** so lange unter Rückfluss erhitzt bis keine H_2-Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel entfernt und der isolierte, gelbliche Feststoff mehrmals in Diethylether und CH_2Cl_2 gekocht, um nicht abreagiertes Phenol und Nebenprodukte im Überstand zu entfernen.

Hierbei konnte aber auch nach mehrmaliger Wiederholung des Verfahrens weiterhin Phenol über ^{1}H-NMR- und IR-Spektroskopie (OH-Resonanz bei δ = 8.23 ppm bzw. charakteristische OH-Schwingungsbande im Bereich von 3780 cm^{-1}) beobachtet werden. Eine Kristallisation und die damit verbundene Reinigung von **9** gelangen nicht (z. B. durch Abkühlen gesättigter Lösungen, Diffusionsmethoden, Lösungsmittelmischungen etc.) Weiterhin wurde versucht die Verunreinigung durch Sublimation abzutrennen (120 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar). Der so abgetrennte, farblose Feststoff wurde durch Auswertung der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren als 5-Hydroxy-isophthalnitril identifiziert. Nach mehrtägiger Sublimation konnte durch Integration der Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum von **9** ein Produkt-Phenol-Verhältnis von 60 zu 1 festgestellt werden. Die Diskussion der Ergebnisse weiterer analytischer Untersuchungen wird auf Grund der Verunreinigung an dieser Stelle zurückgestellt.

Eine zusätzliche Variante die Verunreinigung abzutrennen, stellte die Fällung einer schwerlöslichen Verbindung des Anions in **9** dar. Wie auch bei der Synthese von **2** wurde eine THF-Lösung von **9** mit einem Überschuss von AgTFA versetzt und das Ausfallen eines farblosen Niederschlages (**10**) beobachtet. Durch die Untersuchung des Niederschlags mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie wurde ebenfalls Phenol als Verunreinigung nachgewiesen (breite OH-Resonanz bei δ = 10.57 ppm).

Der isolierte Niederschlag **10** löst sich nur gering in THF, Diethylether, CH_2Cl_2 und schlecht in Aromaten. Die Löslichkeit in Acetonitril ist im Vergleich zu $Ag[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ deutlich geringer. Die Kristallisation von **10** aus Acetonitril gelang auch bei Zugabe von Chelatliganden wie 2,2'-Bipyridin nicht. Die Zugänglichkeit von **10** ermöglichte aber weitere Salzmetathereaktionen, wie z. B. die Reaktion mit Tetraalkyl-ammoniumhalogeniden. Es konnte somit das Löslichkeitsverhalten weiter beeinflusst werden.

Der isolierte silberhaltige Feststoff **10** wurde in Acetonitril gelöst und mit Tetraethyl-ammoniumbromid, $[N(C_2H_5)_4]Br$, versetzt. Nach der Fällung von AgBr und der Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt mit CH_2Cl_2 extrahiert. Im Anschluss an die erneute Entfernung des Lösungsmittels konnte ein farbloser Feststoff (**11**) isoliert werden. Dieser wurde durch die Diffusion von Diethylether in eine Acetonitrillösung von **11** kristallisiert. Mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse konnte das Tetraethylammoniumsalz eines dreifach negativ geladenen, phenolatverbrückten Anions identifiziert werden (Abbildung 26-a). Das Ammoniumsalz kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Es werden nur schwache intermolekulare van-der-Waals-Wechselwirkungen gefunden.

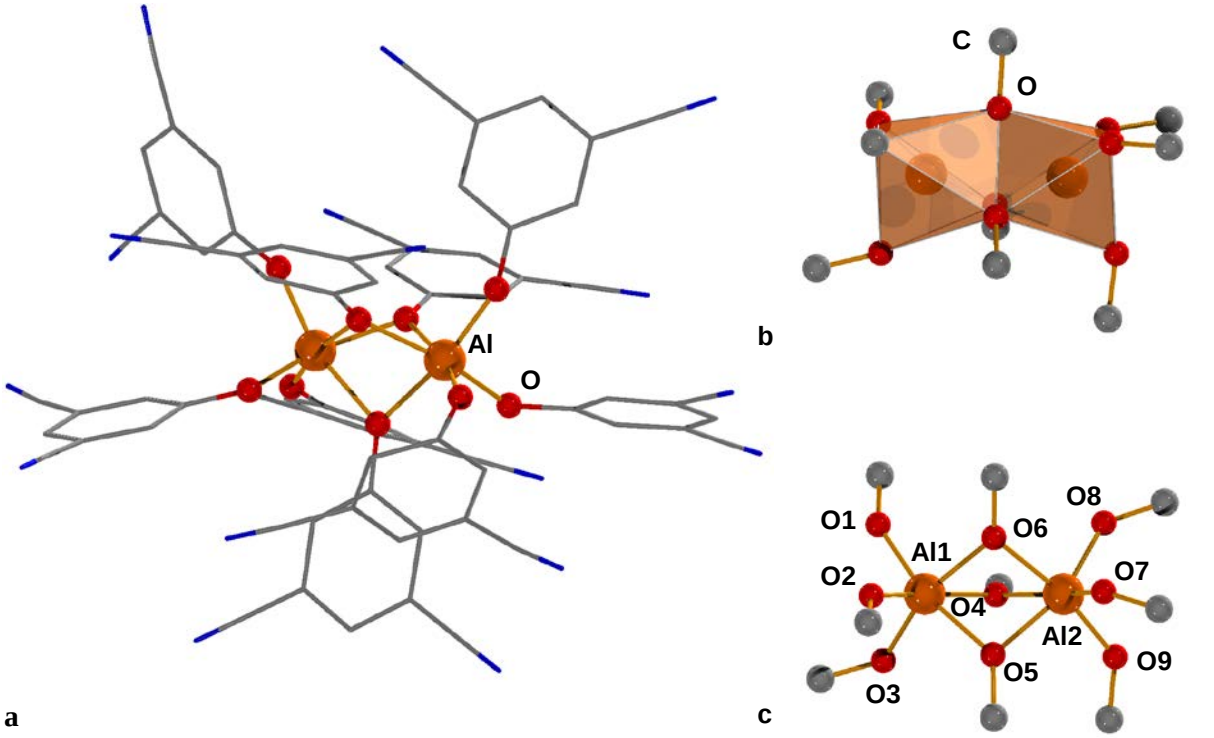


Abbildung 26. Darstellung der Struktur von $[N(C_2H_5)_4]_3[Al_2(C_8H_3N_2O)_3(C_8H_3N_2O)_6]$ (**11**) im Kristall. **a**) Darstellung der Struktur von $[Al_2(OC_8H_3N_2)_3(C_8H_3N_2O)_6]^{3-}$. Wasserstoffatome, Kationen und Fehlordnung zur besseren Darstellung nicht abgebildet. **b**) Darstellung der beiden flächen-verknüpften Al–O–Oktaeder. **c**) Detaildarstellung des Al_2O_9-Gerüstes im Anion. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Al1–O1 1.812(2), Al1–O2 1.806(2), Al1–O3 1.829(2), Al1–O4 1.953(2). Al1–O5 1.995(2), Al1–O6 1.974(2), Al2–O4 1.978(2), Al2–O5 1.987(2), Al2–O6 1.941(2), Al2–O7 1.817(2), Al2–O8 1.819(3). Al2–O9 1.816(2). Ausgewählte Winkel (°): O1–Al1–O5 166.6(1), O2–Al1–O4 169.0(1), O3–Al1–O6 161.9(1), Al1–O4–Al2 94.44(8), Al1–O5–Al2 89.94(9), Al1–O6–Al2 91.92(9), O6–Al1–O9 168.4(1), O5–Al1–O8 160.6(1), O6–Al1–O9 168.4(1).

Der kürzeste Anion-Anion-Abstand beträgt 3.250(5) Å (vgl. $\sum r_{v.d.W.}$(C–N): 3.25 Å).[68] Die Anion-Kation-Abstände werden ebenfalls in diesem Bereich gefunden. Das Anion weist zwei Aluminiumzentren mit oktaedrischer Sauerstoffumgebung auf. Die oktaedrische Umgebung der Aluminiumzentren wird jeweils durch drei terminale und drei verbrückende Phenolatsauerstoffatome gebildet, wodurch das Anion seine dreifach negative Ladung erhält. Die verbrückenden Phenolatsauerstoffatome sind Teil beider Al-O-Polyeder und somit sind beide Oktaeder über die von O4, O5 und O6 aufgespannte Fläche miteinander verknüpft (Abbildung 26-b). Im Gegensatz zu **11** sind für Aluminiumalkoholate mit oktaedrischer Umgebung der Aluminiumatome nur Kantenverknüpfungen über zwei Sauerstoffatome der Alkoholatreste beschrieben.[92] In diesen Beispielen liegen jedoch kantenverknüpfte Oktateder und Tetraeder vor. Die Grundstruktur, aus zwei flächenverknüpften Oktaedern, wird nur im Ammoniumsalz der Citronensäure, $(NH_4)_4[Al_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)_2]$, wiedergefunden.[93] Die oktaedrische Umgebung der Aluminiumionen wird in diesem Fall von drei Citratanionen gebildet (vollständig deprotonierte Form: $C_6H_4O_7^{4-}$, dreifach deprotonierte Form: $C_6H_5O_7^{3-}$).

Im Anion **11** werden unterschiedliche Al–O-Bindungslängen gefunden. Die terminalen Al–O-Abstände liegen zwischen 1.805(2) und 1.829(2) Å (vgl. $\sum r_{kov.}$(Al–O) = 1.89 Å). Diese sind im Vergleich zum $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-Anion verlängert (vgl. 1.733(9) Å), was auf die höhere Koordinationszahl der Aluminiumatome in **11** zurückgeführt werden kann. Die Bindungen zwischen Aluminium und den verbrückenden O-Atomen weisen Längen zwischen 1.941(2) und 1.995(2) Å auf. Die Erhöhung der Koordinationszahl von zwei auf drei im Vergleich zu den terminalen Sauerstoffatomen führt bei den verbrückenden Sauerstoffatomen zu größeren Al–O-Bindungslängen. Dieses ist in Übereinstimmung mit der Literaturwerten kondensierte Aluminiumalkoholate, wo ebenso größere Al–μ-O- als terminale Al–O-Bindungslängen diskutiert werden.[92,94] Diese Unterschiede zwischen Al–μ-O- und terminalen Al–O-Bindungslängen werden ebenfalls in der Diskussion der Molekülstruktur des $[Al_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)_2]^{4-}$-Anions beschrieben (durchschnittliche Al–O-Bindungslänge mit terminalen bzw. verbrückenden Sauerstoff: 1.852 bzw. 1.920 Å).[93]

Die Verbindung weist eine gute Löslichkeit in THF, Acetonitril und CH_2Cl_2, schlechte dagegen in Diethylether auf. Das Tetraethylammoniumsalz zeigt eine CN-Streckschwingung bei 2229 cm^{-1} im IR- und 2234 cm^{-1} im Raman-Spektrum (vgl. **9**: IR-ν_{CN} 2233 cm^{-1}, **10**: IR-ν_{CN} 2230 cm^{-1}). Ob die Verschiebung der Streckschwingung im Vergleich zu **9** und **10** durch nicht mehr vorhandene Wechselwirkungen der Nitrilgruppen hervorgerufen wird, kann an dieser Stelle nicht eindeutig beantwortet werden, da für die Edukte **9** und **10** keine Einkristalldaten zur Verfügung stehen. Im ^{1}H-NMR-Spektrum wurde im Gegensatz zu **9** und **10** kein phenolisches Proton beobachtet. Die Verbindung schmilzt bei 128 °Cund zersetzt sich ab 160 °C. Die TG-Kurve ist in Abbildung 27 dargestellt.

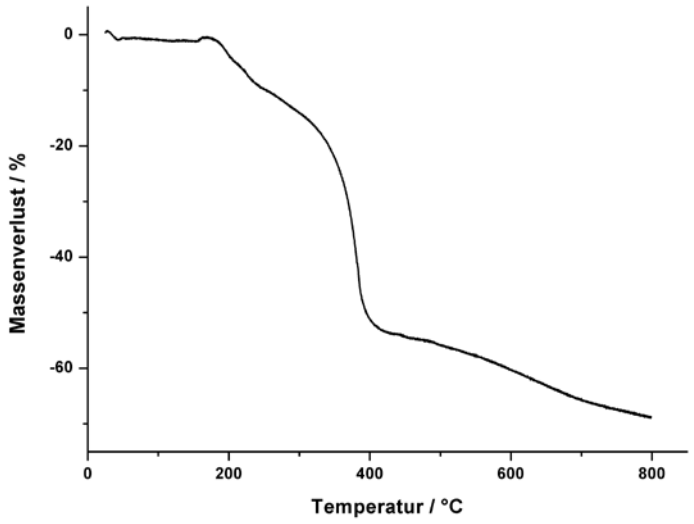
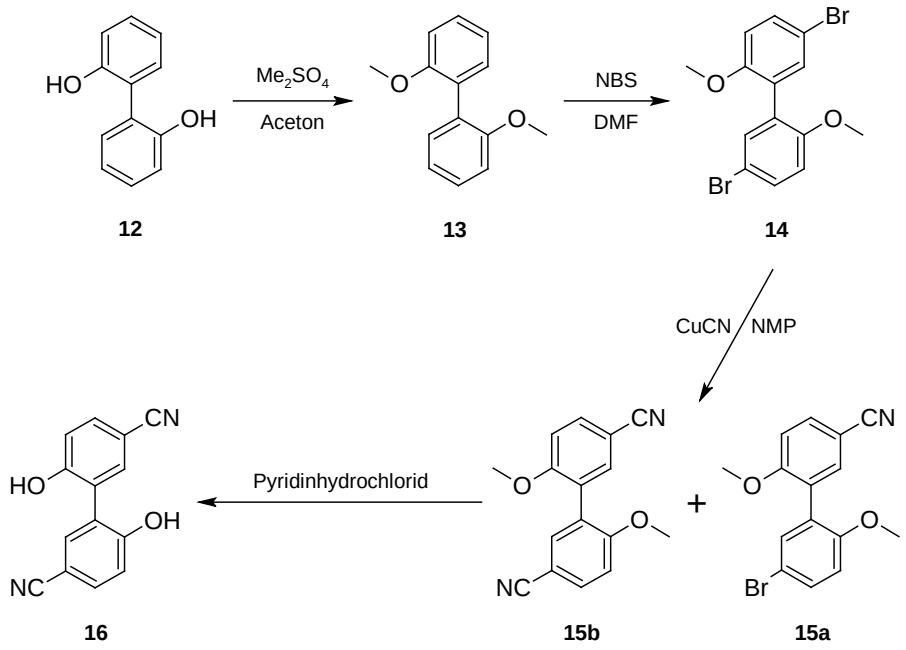


Abbildung 27. Darstellung der TG-Kurve von $[N(C_2H_5)_4]_3[Al_2(C_8H_3N_2O)_3(C_8H_3N_2O)_6]$ (**11**).

3.4.3. Synthese eines nitril-substituierten Biphenyls

Über einen retrosynthetischen Ansatz konnte ausgehend von 2,2'-Biphenyl (**12**) eine Synthese über fünf Stufen für die gewünschte Zielverbindung ausgearbeitet werden (Schema 11). Im Folgenden wird auf die einzelnen Reaktionsschritte und die Charakterisierung der Zwischenstufen eingegangen.



Schema 11. Synthese eines nitril-substituierten Biphenyls.

*Synthese und Charakterisierung von 2,2'-Dimethoxybiphenyl (**13**)*

Ausgehend von 2,2'-Dihydroxybiphenyl (**12**) wurden die beiden Hydroxygruppen durch Methylierung mit Dimethylsulfat geschützt.[95] Die Reaktion in Aceton, unter Zusatz von K_2CO_3, konnte in Übereinstimmung mit der Literatur in sehr guten Ausbeuten (92 %) durchgeführt werden.

Die Einkristallstruktur von **13** wurde bereits in der Literatur beschrieben.[96] Aus diesem Grund erfolgte die Untersuchung der Molekülstruktur von **13** im Kristall über Röntgenpulverbeugung am mikrokristallinen Pulver. Durch Rietveldmethoden konnte gezeigt werden, dass für **13** die gleiche Molekülstruktur wie in der Literatur, als auch Phasenreinheit, vorliegt. Abbildung 28 zeigt die grafische Zusammenfassung dieser Analyse mittels Rietveldverfeinerung. Es wurden neben den Gitterparametern weitere 24 Profilparameter verfeinert. Tabelle 3 zeigt zusammenfassend eine Gegenüberstellung einiger molekularer Charakteristika der verfeinerten Molekülstruktur im Vergleich zu den Einkristalldaten.

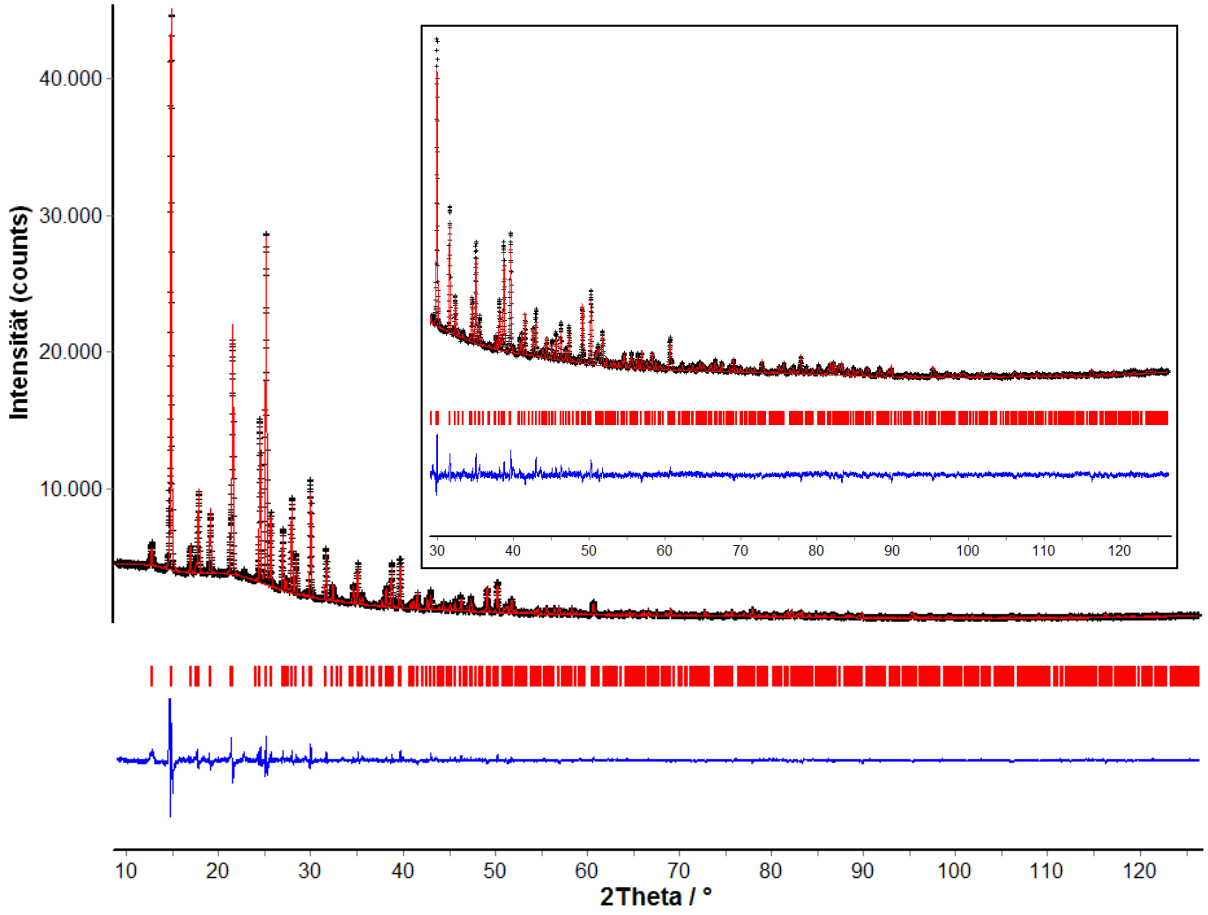


Abbildung 28. Beobachtetes (schwarz) und berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm von 2,2'-Dimethoxy-biphenyl (**13**). Senkrechte rote Striche entsprechen den verfeinerten Bragg-Reflexen. Differenzkurve zwischen beobachtetem und berechnetem Profil in blau. Kasten entspricht einer Vergrößerung ab einem Bereich von 30° in 2Theta. Transmission, λ = 1.54056 Å, 0.2° Schritte, 100 s/Schritt.

Tabelle 3. Gegenüberstellung ausgewählter Ergebnisse der Strukturanalyse aus Einkristallbeugungs- (XRD) und Pulverbeugungsexperiment (PXRD) von 2,2'-Dihydroxybiphenyl (**12**).

	XRD	**PXRD**		**XRD**	**PXRD[a]**
a [Å]	7.3931(1)	7.3829(1)	*d*(C2-O1) [Å]	1.368(2)	1.366
b [Å]	7.3931(1)	7.3829(1)	*d*(C7-O1) [Å]	1.428(2)	1.426
c [Å]	20.1623(4)	20.1300(2)	$<_1$(C2-O-C7) [°]	116.9(1)	116.94
			$<_2$(C2-C1-C1'-C2') [°]	69.1(2)	69.06

a) Das Softwarepaket brass2 liefert keine Standardabweichungen für Atomabstände und Winkel.

Eine Zusammenfassung der Qualitätsmerkmale der Rietveldverfeinerung sind in Tabelle A10 (Kapitel 7.4.) gezeigt. Die an den Pulverdaten verfeinerte asymmetrische Einheit und die Ausrichtung der einzelnen Moleküle in der orthorhombischen Elementarzelle sind nachfolgend in Abbildung 29 abgebildet.

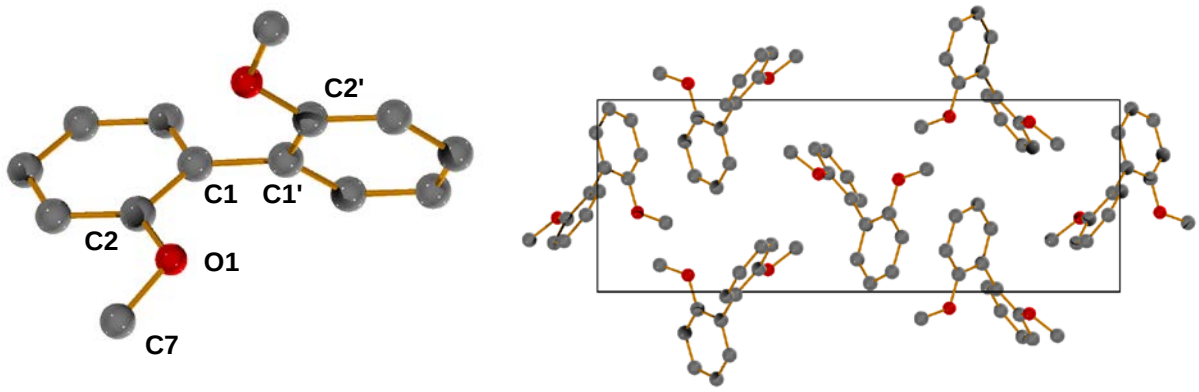


Abbildung 29. Darstellung der an den Pulverdaten verfeinerten Molekülstruktur von 2,2'-Dimethoxybiphenyl (**13**). **Links**: Molekülstruktur von 2,2'-Dimethoxy-biphenyl. **Rechts**: Darstellung der Anordnung und Ausrichtung der Moleküle in der Elementarzelle von **13**. Blick in Richtung der *a*-Achse.

*Synthese und Charakterisierung von 5,5'-Dibrom-2,2'-dimethoxybiphenyl (**14**)*

Der Dimethoxyether **13** konnte unter Verwendung von zwei Äquivalenten *N*-Bromsuccinimid in DMF bei Umgebungstemperatur selektiv in 5- bzw. 5'-Position bromiert werden, wobei Verbindung **14** erhalten wurde.[97] Die Alternativsynthese von **14** über eine Kupplungsreaktion wurde nicht verfolgt, da in der Literatur geringere Ausbeuten beschrieben werden.[98] Nach Umkristallisation aus Methanol wurde **14** in Form kleiner, farbloser Kristalle erhalten, die für eine Einkristallstrukturanalyse genutzt wurden. Die Zielverbindung konnte in 80 % Ausbeute isoliert werden.

Das bromierte Produkt **14** kristallisiert mit vier Molekülen in einer monoklinen Elementarzelle in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 30 gezeigt. Die Strukturparameter der Methoxygruppe bleiben im Vergleich zu **13** fast unverändert (vgl. **13**: O1–C7 1.428(2) Å vs. **14**: 1.430(3) Å und <C2–O1–C7 116.9(1)° vs. <C6–O1–C7 118.2(2)°). Der Br1–C3-Abstand in **14** entspricht mit 1.900(2) Å einer typischen C–Br-Einfachbindung (vgl. $\sum r_{kov.}$(C–Br) = 1.89 Å).[60] Für den C6–C1–C8–C13-Diederwinkel wird ein Wert von 102.1(3)° gefunden, der im Vergleich zu **13** deutlich vergrößert ist (69.1(2)°). In Abbildung 30 (rechts) sind die intermolekularen Wechselwirkungen abgebildet. Die C–H···O-Wechselwirkungen entsprechen mit einem O···C-Abstand von 3.287(3) Å schwachen van-der-Waals-Kontakten (vgl. $\sum r_{v.d.W.}$(C–O): 3.22 Å).[68]

Für **14** wurde entgegen der Literaturangabe ein Schmelzpunkt von 127 °C bestimmt (vgl. 101 – 102 °C bzw. 131 – 132 °C).[97,99] Weiterhin konnte **14** bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und 100 °C sublimiert werden. In Aromaten und polaren Lösungsmitteln liegt eine gute, in Alkoholen eine mäßige und Alkanen eine schlechte Löslichkeit vor.

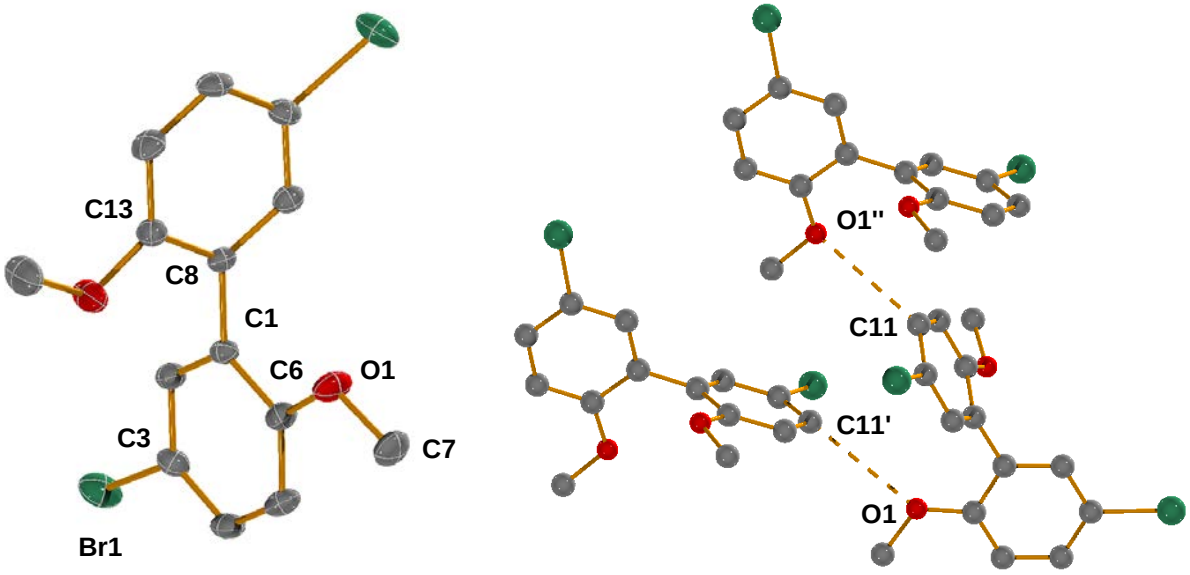


Abbildung 30. Darstellung der Molekülstruktur und intermolekularen der Wechselwirkungen von 5,5'-Dibrom-2,2'-dimethoxy-biphenyl (**14**) im Kristall. **Links**: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 5,5-Dibrom-2,2'-dimethoxy-biphenyl (**14**). Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome zur besseren Darstellung nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å): C6–O1 1.367(3), C7–O1 1.430(3), C3–Br1 1.900(2), C1–C8 1.487(3). Ausgewählte Winkel (°): C6–O1–O7 118.2(2). **Rechts**: Wechselwirkungen von 5,5'-Dibromo-2,2'-dihydroxy-biphenyl (**14**) im Kristall. Ausgewählte Abstände (Å): O1···C11' 3.287(3), C11···O1'' 3.287(3).

Cyanierung von 5,5'-Dibrom-2,2'-dimethoxy-biphenyl

Die Einführung der Nitrilgruppe kann über verschiedene Methoden erfolgen, wobei unterschiedliche Katalysatoren und Cyanidquellen eingesetzt werden können.[100] Für die Cyanierung von **14** wird z. B. Kupfer(I)cyanid als Cyanidquelle in einer Rosemund-von-Braun-Reaktion verwendet, wobei ein Produktgemisch aus 5-Brom-5'-cyan-2,2'-dimethoxy-biphenyl (**15a**) und 5,5'-Dicyan-2,2'-dimethoxy-biphenyl (**15b**) erhalten wird.[101] In der Literatur werden in dieser Reaktion für die Produkte **15a** und **15b** relativ kleine Ausbeuten beschrieben (19 und 29 %). Aus diesen Gründen wurde versucht die Reaktion hinsichtlich des Produktverhältnisses **15a** zu **15b** und der Ausbeute zu optimieren, da für die Synthese von Aluminatanionen aus substituierten Biphenylen vor allem **15b** interessant war. Der Einfluss des Lösungsmittels, der Reaktionszeit als auch der Cyanidquelle wurde nachfolgend untersucht. Eine Zusammenfassung der Versuchsparameter in Gegenüberstellung mit den jeweiligen Verhältnissen von einfach zu zweifach cyaniertem Produkt zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4. Zusammenfassung verschiedener Cyanierungsreaktionen von 5,5'-Dibrom-2,2'-dimethoxy-biphenyl.

Cyanierungsreagenz	Katalysator	Solvens	Zeit [h]	Temperatur [°C]	Verhältnis **15a**:**15b**
CuCN	-	NMP	0.25	200	1:3.6
CuCN	-	NMP	1.00	200	0:1.3[a]
CuCN	-	DMF	8.00	152	-
$Zn(CN)_2$	$PdOAc_2$, DPPF	NMP	2.00	120	1:1.5
$K_4[Fe(CN)_6]$	$[Pd(PPh_3)_4]$	NMP	2.00	120	1:1.9

a) Verhältnis von 15b zu unbekanntem Produkt (DPPF (1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen).

Wie in Tabelle 4 zusammengefasst, konnte durch die Verlängerung der Reaktionszeit das Produktverhältnis nicht in Richtung **15b** verschoben werden, da verschiedene unbekannte Nebenprodukte auftraten. Eine Reaktion in anderen hochsiedenden, polaren Lösungsmitteln, wie DMF konnte auch nach längerer Reaktionszeit nicht beobachtet werden. Die Einführung der Nitrilgruppe durch Palladiumkatalyse gelang, wie in der Literatur beschrieben, aber nicht in den erwünschten Produktverhältnissen.[102] Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde, trotz niedriger Ausbeute, auf die schon beschriebene Literatursynthese mit CuCN in einer Rosemund-von-Braun-Reaktion zurückgegriffen.[101]

*Synthese und Charakterisierung von 5-Brom-5'-cyan-2,2'-dimethoxybiphenyl (**15a**) und 5,5'-Dicyan-2,2'-dimethoxy-biphenyl (**15b**)*

Wie bereits erwähnt, wurde die Nitrilgruppe über eine Rosemund-von-Braun-Reaktion unter Verwendung von Kupfer(I)cyanid eingeführt. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung wurde ein Produktgemisch von **15a** und **15b** erhalten, welches durch eine Säulenchromatographie mit $CHCl_3$ als Eluent getrennt wurde. **15a** wurde durchschnittlich mit einer Ausbeute von 6 %, **15b** mit rund 28 % erhalten. Beide Spezies konnten aus Methanol kristallisiert werden.

5-Brom-5'-cyan-2,2'-dihydroxy-biphenyl (**15a**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *P*ca2_1 mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit wird durch zwei unabhängige Moleküle gebildet. Für das Bromatom wurden in **15a** zwei mögliche Lagen gefunden, wobei die Hauptlage (93 %) in 5-Position in Abbildung 31 (links) darstellt ist. Die Abstände und Winkel sind gegenüber der Ausgangsverbindung **14** nur gering verändert, wie z. B. an den C–O-Abständen und C–O–C-Bindungswinkeln verdeutlicht werden kann (vgl. C6–O1 1.367(3) Å, C7–O1 1.430(3) Å und <C6–O1–O7 118.2(2)° in **14** gegenüber C4–O1 1.377(8) Å, O1–C13 1.492(8) Å und <C4–O1–C13 118.3(5)° in **15a**).

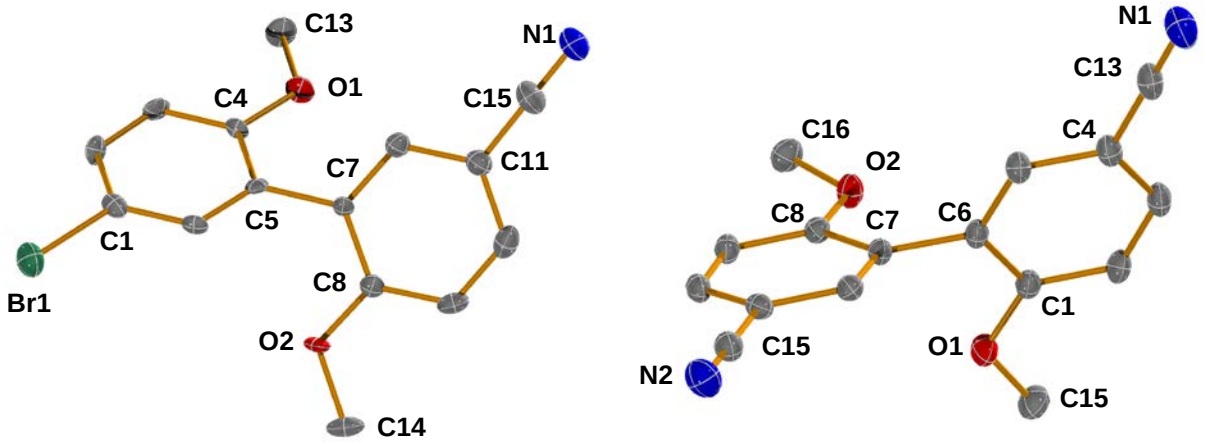


Abbildung 31. Darstellung der Molekülstruktur von **15a** und **15b**. **Links**: ORTEP-Darstellung der Struktur von 5-Brom-5'-cyan-2,2'-dimethoxybiphenyl (**15a**) Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome zur besseren Darstellung nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) von **15a**: C15–N1 1.144(15), C11–C15 1.409(14), C8–O2 1.368(8), C4–O1 1.377(8), O2–C14 1.443(8), O1–C13 1.492(8), C5–C7 1.497(6), C1–Br1 1.906(6). Ausgewählte Winkel (°) von **15a**: C4–O1–C13 118.3(5), C8–O2–C14 118.4(5), C4–C5–C7–C8 124.7(6). **Rechts**: ORTEP-Darstellung der Einkristallstruktur 5,5'-Dicyan-2,2'-dimethoxy-biphenyl (**15b**) (rechts). Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome zur besseren Darstellung nicht abgebildet Ausgewählte Bindungslängen (Å) von **15b**: N1–C13 1.143(2), C14–N2 1.140(2), C1–O1 1.359(1), C8–O2 1.354(1), O1–C15 1.434(1), O2–C16 1.432(1), C6–C7 1.492(2). Ausgewählte Winkel (°) von **15b**: C1–O1–C15 117.55(9), C8–O2–C16 117.16(8), C1–C6–C7–C8 71.4(1).

Der Atomabstand in der CN-Gruppe beträgt 1.14(2) Å und ist vergleichbar mit den bereits diskutierten Bindungslängen in den Strukturen von **8** (1.141(2) Å) oder den synthetisierten Aluminatanionen (1.149(2) Å in **1**). Der C4–C5–C7–C8-Diederwinkel vergrößert sich im Vergleich zu **14** auf 124.7(6)°.

Für **15b** wird eine trikline Elementarzelle mit der Raumgruppe *P*-1 gefunden, wobei zwei Moleküle in dieser zu finden sind. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 31 (rechts) gezeigt. Der Biphenyl-Kern von **15b** ist im Vergleich zu **15a** fast unverändert, wie auszugsweise durch den Vergleich der Bindungslängen in den Nitrilgruppen gezeigt werden kann (vgl. C15–N1 1.14(2) Å in **15a** und C13–N1 1.143(2) Å in **15b**). Im Gegensatz zu allen anderen Strukturparametern verkleinert sich der bereits erwähnte C1–C6–C7–C8-Diederwinkel deutlich auf 71.4(2)°.

Beide Verbindungen lösen sich gut in chlorierten Lösungsmitteln, Essigsäureethylester, THF, Acetonitril und mäßig in Aromaten. Der unterschiedliche Grad der Nitrilsubstitution wird mit einer Schmelzpunktdifferenz von 100 °C der beiden farblosen Verbindungen verdeutlicht (vgl. **15a**: 130 °C und **15b**: 226 °C). Im IR-Spektrum zeigen beide Verbindungen eine intensive CN-Streckschwingung bei 2223 cm^{-1}, wobei im Raman-Spektrum geringfügig unterschiedliche Wellenzahlen beobachtet werden (**15a**: 2230 cm^{-1} bzw. **15b**: 2224 cm^{-1}).

*Synthese und Charakterisierung von 5,5'-Dicyan-2,2'-dihydroxy-biphenyl (**16**)*

Die saure Abspaltung der Methoxygruppen in **15b** gelang durch Reaktion in einer Pyridiniumhydrochlorid-Schmelze bei 185 °C über einen Zeitraum von drei Stunden. Nach Aufnahme in wässriger NaOH und Fällung mit HCl wurde das Rohprodukt bei 200 °C und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar sublimiert. Das gereinigte, farblose Produkt wurde mit 53 % Ausbeute isoliert.

Für **16** wurde ein hoher Schmelzpunkt bei 388 °C bestimmt. Das substituierte Biphenyl ist nur gering in THF, Essigsäureethylester und Acetonitril, aber gut in hochsiedenden Lösungsmitteln wie DMSO und NMP löslich.

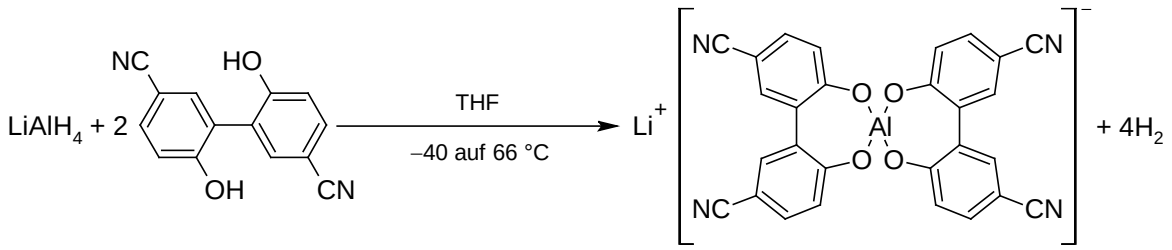
Im IR-Spektrum können die erwarteten charakteristischen Schwingungen bei 3248 cm^{-1} (OH-Streckschwingung) und bei 2232 cm^{-1} (CN-Streckschwingung) identifiziert werden. Die CN-Streckschwingung ist im Vergleich zum Dimethoxyderivat **15b** zu höherer Wellenzahl verschoben (vgl. 2223 cm^{-1} für **15b**). Eine vergleichbare Verschiebung ist für die CN-Streckschwingung im Raman-Spektrum zu beobachten (vgl. **16**: 2237 cm^{-1}, **15b**: 2224 cm^{-1}).

Aus der geringen Löslichkeit und den spektroskopischen Daten von **16** kann auf starke intermolekulare Wechselwirkungen in Form von O–H···N–C-Wasserstoffbrücken geschlussfolgert werden. Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten nicht erhalten werden. Weiterhin wurde das durch Sublimation gereinigte Produkt mittels Röntgenpulverbeugung untersucht. Jedoch wurden keine kristallografischen Informationen gewonnen, da der indizierten orthorhombischen Zelle keine entsprechende Raumgruppe zugeordnet werden konnte. Bei der Verwendung verschiedener orthorhombischer Raumgruppen konnten nicht alle Reflexe im Beugungsbild indiziert werden. Den verbliebenen Reflexen konnte keine weitere Phase zugeordnet werden. Aus Verwendung von Elementarzellen niedrigerer Symmentrie ergaben sich ebenfalls keine Ansätze zur Strukturlösung.

*3.4.4. Reaktion von 5,5'-Dicyan-2,2'-dihydroxy-biphenyl (**16**) mit $LiAlH_4$*

Die geringe Löslichkeit von **16** erschwerte die Reaktionsführung im Vergleich zu den durchgeführten Umsetzungen von $LiAlH_4$ mit 4-Hydroxy-benzonitril oder 5-Hydroxy-isophthaldinitril. Die Anwendung von Lösungsmitteln wie DMSO oder NMP wurde auf Grund der eventuell vorhandenen Reaktivität gegenüber dem Hydrid und der hohen Siedetemperatur ausgeschlossen. In diesem Fall wurde eine $LiAlH_4$-THF-Lösung bei −40 °C zu einer Suspension von **16** in THF getropft. Im Verlauf der Reaktion konnte eine deutliche Gasentwicklung wahrgenommen werden und **16** löste sich zunehmend.

Im weiteren Fortgang der Reaktion wurde erneut eine Trübung beobachtet. Nach Zugabe des Hydrids und Erhitzen auf Siedetemperatur wurde, bei Beendigung der Gasentwicklung, ein farbloser, in THF schwerlöslicher Niederschlag **17** in 56 % Ausbeute isoliert (Schema 12).



Schema 12. Erwartete Reaktion von $LiAlH_4$ mit 5,5'-Dicyan-2,2'-dihydroxybiphenyl zum Phenoxyaluminat **17**.

Eine Kristallisation der Verbindung gelang durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Acetonitrillösung von **17** über einen Zeitraum von einer Woche. Mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse konnte die Struktur von **17** aufgeklärt werden. Das Aluminat **17** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *P*bca mit acht Formel-einheiten in der Elementarzelle, wobei pro Formeleinheit weitere vier Moleküle Acetonitril im Kristall gefunden werden (**17**·$4CH_3CN$, Abbildung 32). In der Struktur wird auch das erwartete Anion gefunden, wobei aber eine Dimerisierung des Anions im Festkörper beobachtet wurde. Entgegen der Annahme wurde keine tetraedrische Umgebung für Aluminium und Lithium gefunden. Wie auch bei der Verwendung von 5-Hydroxy-isophthalsäure zur Synthese von Aluminaten wurden in der Einkristallstruktur von **17**·$4CH_3CN$ durch Sauerstoff verknüpfte Polyeder vorgefunden. Diese liegen in **17**·$4CH_3CN$ kantenverknüpft vor, wobei jeweils zwei Aluminiumpolyeder benachbart sind (Abbildung 32, rechts). Die Umgebung der Atome entspricht hier einem verzerrten trigonal-bipyramidalen Polyeder, der für das Aluminium durch die Dimerisierung der Anionen (Schema 12) im Festkörper resultiert. Die Al–O-Bindungslängen liegen im Bereich, wie sie in den bisher diskutierten Aluminatanionen vorliegen. In der trigonalen AlO_5-Bipyramide können diese in zwei Gruppen eingeteilt werden. Die beiden Abstände zu den axialen Sauerstoffatomen mit 1.890(2) Å (Al1–O1) und 1.942(3) Å (Al–O3) sind deutlich verlängert im Vergleich zu den äquatorialen Sauerstoffpositionen (1.79(2), 1.778(3) und 1.818(3) Å). Dieser Sachverhalt wird ebenfalls in der Literatur für analog gemischt-verbrückte Li-Al-Systeme beschrieben.[103] Die Abweichung von der idealen trigonal-pyramidalen Umgebung am Aluminium zeigt der Winkel O1–Al–O3 mit einer Größe von 170.2(3)°.

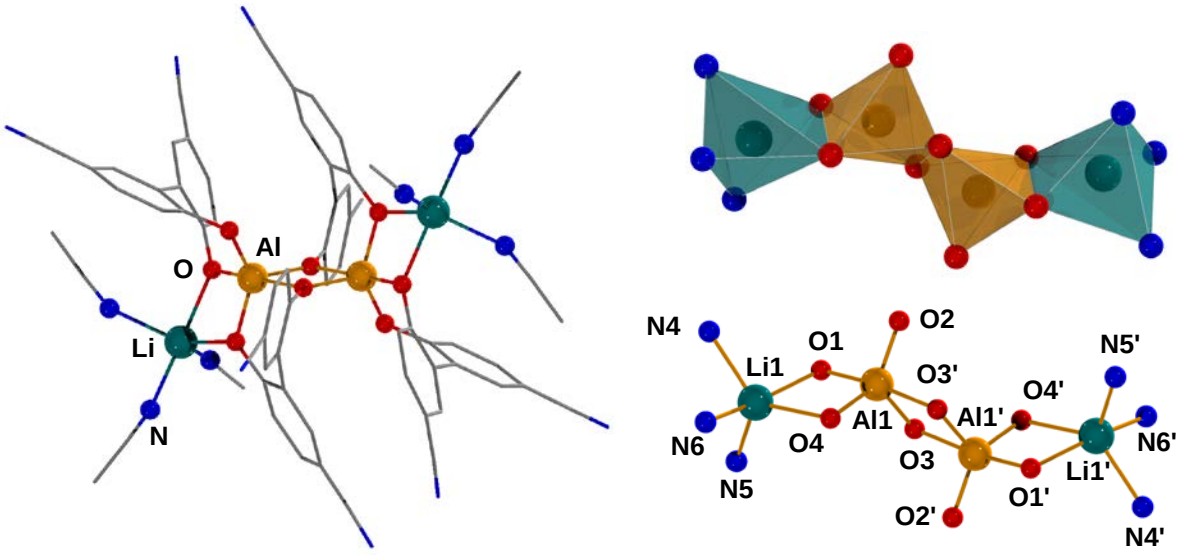


Abbildung 32. Darstellung der Struktur von $Li_2[\{Al(C_{14}H_6N_2O_2)_2\}_2]\cdot 4CH_3CN$ (**17**·$4CH_3CN$) im Kristall**. Links**: Struktur des verbrückten Dianions. Wasserstoffatome und Fehlordnung zur besseren Darstellung nicht abgebildet. **Rechts**: Detaildarstellung der verknüpften Polyeder in **17**·$4CH_3CN$. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Al1–O1 1.89(1), Al1–O2 1.79(2), Al1–O3 1.942(3), Al1–O4 1.778(3), Al1–O3' 1.818(3), Li–O1 2.13(1), Li–O4 2.242(7), Li–N5 2.042(8), Li–N6 2.097(8), Li–N4 2.162(7). Ausgewählte Winkel (°): O1–Al–O2 96.2(6), O1–Al–O3 170.2(3), O1–Al–O3' 95.3(3), O1–Al–O4 90.2(3), O3–Al–O4 91.1(1), O3–Al–O3' 75.3(2), Al1–O3–Al1' 106.7(1), O1–Li1–O4 80.0(4), O1–Li1–N4 88.5(4), O4–Li1–N4 135.3(3), N5–Li1–N6 102.3(3), N6–Li1–N4 93.6(3).

Die Winkelaufteilung am Aluminium in jeweils drei Größenbereiche, sechs im Bereich von 75 – 96°, drei im Bereich 115 – 130° und ein verbleibender Winkel nahe 180° entspricht ebenfalls der Literaturdiskussion für $[(thf)_2Li]_2Al_2(C_{20}H_{14}O_2)_4$ ($C_{20}H_{14}O_2$ = 1,1′-Bi-2-naphthol).[103]

Die Umgebung der Lithiumionen wird in der Polyederstruktur durch zwei Phenolat-sauerstoffatome aus unterschiedlichen Biphenyleinheiten und drei Nitrilgruppen gebildet. Zwei dieser Nitrilgruppen sind koordinierten Acetonitrilmolekülen zuzuordnen und eine weitere (N4 bzw. N4') einer Nitrilgruppe eines benachbarten Anions. Die Li–N-Abstände können mit 2.042(8), 2.13(1) und 2.162(7) Å gut mit denen in $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (2.054(1) Å) verglichen werden. Die Li–O-Abstände zu den Sauerstoffatomen O1 und O4 sind auf Grund der größeren Koordinationszahl des Lithiumions mit 2.13(1) und 2.242(7) Å etwas größer als in $[Li(thf)_2][Al(acac)_2(O–C_6H_4–CN)_2]$ (**4a**, 1.930(2) Å) oder vergleichbaren Biphenol-basierten Aluminaten.[103] Die Winkel des Li-Koordinations-polyeders können wie beim Aluminium auf Grund ihrer Größe in drei Gruppen eingeteilt werden. Der Li-O-Polyeder weist im Vergleich zum Al-O-Polyeder eine stärkere Abweichung von der idealen trigonal-pyramidalen Struktur auf. Diese Abweichung kann z. B. durch den O1–Li1–N6-Winkel von 160.4(5)° zwischen den axialen Positionen aufgezeigt werden.

Verglichen mit den Winkeln im Aluminiumpolyeder zeigen die Winkel zwischen den äquatorialen Positionen des Li-O-Polyeders eine deutlichere Abweichung voneinander, (Li: 107.1(3)°, 114.8(3)° und 135.3(5)° vs. Al: 114.2(4)°, 116.1(2)° und 128.4(5)°).

Nur zwei CN-Gruppen des Anions sind durch Koordination an ein Li^+-Ion am Aufbau der Netzwerkstruktur beteiligt. Durch diese werden die Anionen untereinander verknüpft. Die verbliebenden Funktionalitäten gehen nur geringe Wechselwirkungen ein. Die zusätzliche Koordination des Li^+-Ions durch weitere an das Biphenylgerüst gebundene Nitrilgruppen scheint im Vergleich zu der Koordination an Sauerstoff bzw. Acetonitril nicht bevorzugt. Die Ausbildung eines Netzwerkes mit diamantähnlicher Struktur analog zu **1** wird in **17**·4CH_3CN folglich nicht beobachtet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der kondensierte Ionenpolyeder im Netzwerk von **17**·4CH_3CN somit durch die zwei der Nitrilgruppen als Donor und durch die beiden Li-Kationen als Akzeptor wirkt. In beiden Fällen ist diese Biphenyleinheit an der Verknüpfung und der Koordination eines Lithiumions beteiligt. Jedes der in Abbildung 32 (rechts) gezeigten Ionenpolyeder stellt somit einen vierfach verknüpfenden Knoten in der Raumnetzstruktur dar, wodurch ein zweidimensionales Netzwerk entsteht, dass durch die (4,4)-Notation beschrieben werden kann (Abbildung 33).

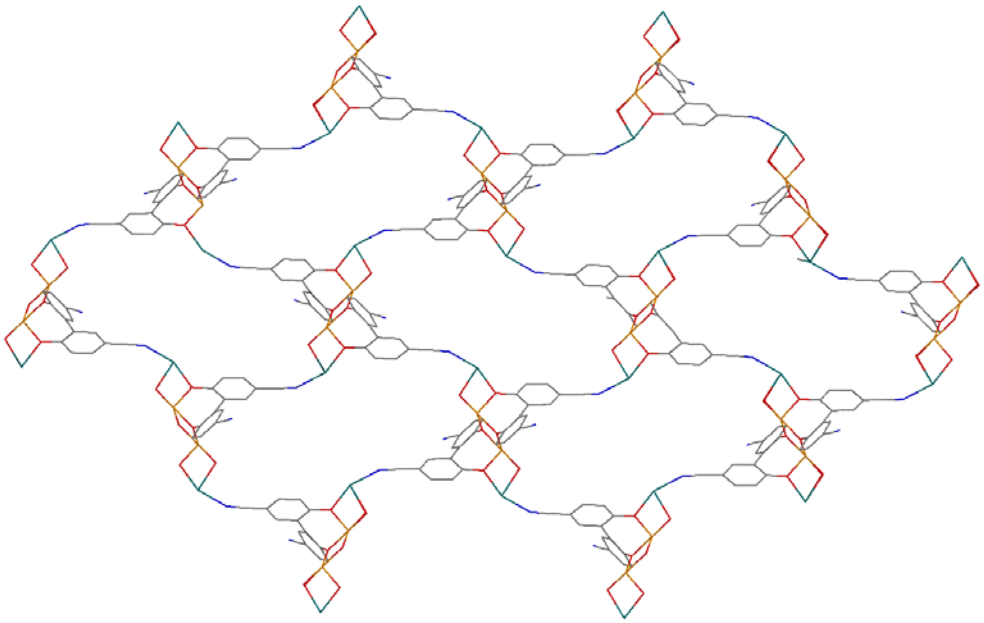


Abbildung 33. Darstellung des zweidimensionalen Netzwerkes in $Li_2[\{Al(C_{14}H_6N_2O_2)_2\}_2]$·4$CH_3CN$ (**17**·4CH_3CN)**.** Nichtverknüpfende Biphenylsubstituenten und Acetonitrilmoleküle zur besseren Darstellung nicht abgebildet.

Die isolierte Verbindung **17** ist schwerlöslich in Aromaten, Alkanen, Diethylether und THF. In Acetonitril wurde eine leicht verbesserte Löslichkeit beobachtet. Weiterhin kann **17** durch die Zugabe von Komplexbildnern, wie Diglyme in THF gelöst werden.

Der Ablauf der Reaktion nach Schema 12 unter Bildung von Al–O-Bindungen kann durch IR- als auch ^{1}H-NMR-Spektroskopie bestätigt werden, da durch beide Methoden keine OH-Bande bzw. Resonanz beobachtet werden konnte. Die CN-Streckschwingung verschiebt sich im IR-Spektrum im Vergleich zum Biphenol charakteristisch. Es werden zwei verschiedene Schwingungen bei 2237 und 2220 cm^{-1} beobachtet (vgl. **16**: 2232 cm^{-1}). Diese Beobachtung wurde ebenfalls im Raman-Spektrum erfasst (2254 und 2230 cm^{-1}, **16**: 2237 cm^{-1}). Die unterschiedlichen Nitrilschwingungen in IR- als auch im Raman-Spektrum geben die verschiedenen Wechselwirkungen der Nitrilgruppen wieder, wie es bereits in der Diskussion der Einkristallstruktur erörtert wurde. Durch den Vergleich mit $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ kann die Schwingung bei höheren Wellenzahlen der an Lithium koordinierten Nitrilgruppe zugeordnet werden. Aus den spektroskopischen Eigenschaften geht hervor, dass im schwerlöslichen Niederschlag **17** ebenfalls das in **17**·$4CH_3CN$ beschriebene Anion vorliegt.

Die thermische Stabilität von **17** ist deutlich höher als die von $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$. Der erhaltene Niederschlag **17** zersetzt sich erst ab einer Temperatur von 500 °C in einem Schritt zu $LiAlO_2$ (vgl. $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ 352 °C). Die Sauerstoffkoordination des Kations, sowie die Dimerisierung der Anionen scheinen in diesem Fall zu einer höheren thermischen Stabilität zu führen.

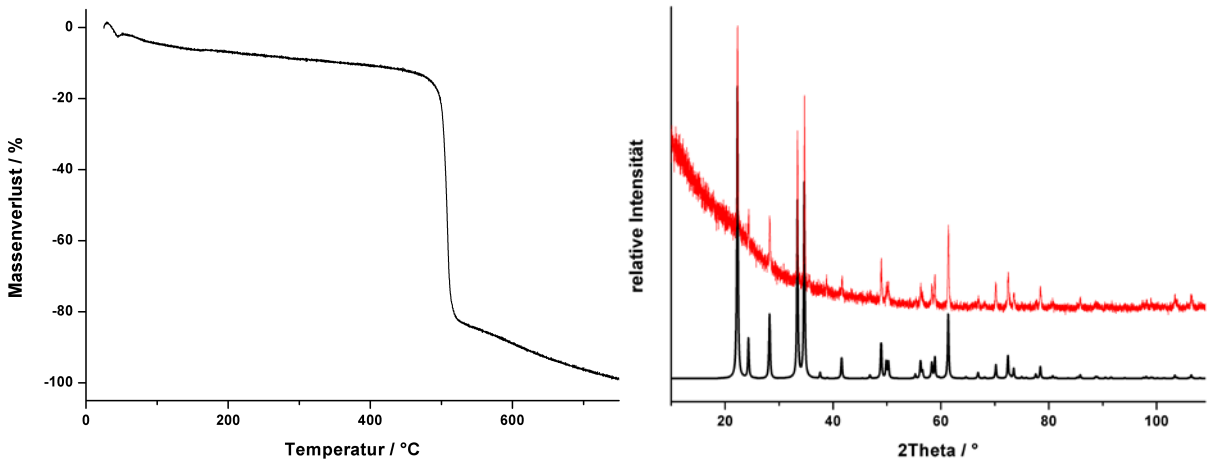


Abbildung 34. Thermische Eigenschaften von $Li_2[\{Al(C_{14}H_6N_2O_2)_2\}_2]$ (**17**). **Links**: TG-Kurve von **17**. **Rechts**: Nachweis des Zersetzungsproduktes über Pulverbeugung. Farbcode rechts: schwarz – berechnetes Beugungsbild von $LiAlO_2$ (ICSD-Nr. 23815), rot – gemessenes Beugungsbild. Transmission, λ = 1.54056 Å, 1° Schritte, 60 s/Schritt.

*3.4.5. Vergleich der Synthesen von **11** und **17***

Die Verwendung von 5-Hydroxy-isophthalnitril führte in der Reaktion mit $LiAlH_4$ nicht zu einem vergleichbaren Anion, wie es in $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ gefunden wird. Die Eignung von mehrfach cyanierten Phenolen in der Synthese korrespondierender Aluminate kann nicht vollständig beurteilt werden. Zum einen ist durch fehlende Einkristalldaten der Verbindungen **9** und **10** keine Aussage über die Anionenstrukur als auch über eventuell vorhandene Netzwerkstrukturen möglich. Zum anderen kann nicht beurteilt werden, ob das beschriebene Anion in **11** das Produkt der Reaktion von $LiAlH_4$ mit **8** ist oder erst im Verlauf der Phenolabtrennung gebildet wird. Diese Argumentation soll durch die Betrachtung der Stöchiometrie des Anions in **11** untermauert werden. Bei einer Dimerisierung des hypothetischen Anions $[Al(O–C_6H_3(CN)_2)_4]^–$ sollte tendenziell ein Dianion der Form $[Al_2(O–C_6H_3(CN)_2)_8]^{2–}$ gebildet werden. Im Anion von **11** werden aber nicht acht sondern neun Phenolatsubstituenten gefunden. Dieses zusätzliche Phenolat in **11** könnte somit aus der Zersetzung eines dieser hypothetischen $Al(O–C_6H_3(CN)_2)_4]^–$-Anionen stammen und folglich die isolierte Struktur erklären.

Bei der Verwendung von 5,5'-Dicyan-2,2'-dihydroxy-biphenyl konnte das gewünschte Anionen isoliert und charakterisiert werden. Die erwartete Verknüpfung über die Nitrilgruppen der Biphenylsubstituenten wurde jedoch nicht beobachtet. Als Ursache kann die auftretende Dimerisierung, als auch die bevorzugte Koordination des Kations über die Phenolatsauerstoffatome diskutiert werden. Der Einfluss des Biphenylsubstituenten auf die Durchdringung eines dreidimensionalen Netzwerkes ist für **17**·$4CH_3CN$ nicht diskutierbar. An dieser Stelle könnte die Auswahl weniger oxophiler Metallionen, wie z. B. Ag^+, eine Möglichkeit zu weiteren Studien bieten. Diese konnten aber, wie auch die zugehörigen Untersuchungen zur chemischen Stabilität des Anions in **17**·$4CH_3CN$, nicht mehr in diese Arbeit aufgenommen werden.

Zusammenfassend kann in beiden Fällen für Aluminium die Neigung zu höheren Koordinationszahlen festgestellt werden. Dieses scheint mit der Anzahl elektronenziehender Gruppen in Zusammenhang zu stehen, da diese unmittelbar auf die Lewis-sauren Eigenschaften des Aluminiums Einfluss nehmen. Diese Annahme kann durch die Reaktion von $LiAlH_4$ mit 4-Nitro-phenol bestätigt werden. Durch Röntgenbeugung an Einkristallen des Reaktionsproduktes konnten ebenfalls oligomer vorliegende Aluminate nachgewisen werden, die aber im Zusammenhang mit der Qualität der Daten nicht weiter diskutiert werden sollen.

3.5. $[B(O–C_6H_4–CN)_4]^-$ als Baustein für Koordinationspolymere

3.5.1. Bor in Koordinationspolymeren

In der Literatur ist eine Vielzahl von Koordinationspolymeren durch den Gebrauch von unterschiedlich substituierten Borat-Anionen beschrieben. Das Anion einfachster Konstitution stellt das 1967 erstmalig von Bessler publizierte Tetracyanidoborat-Anion dar.[104] Über die Koordination verschiedener Metalle durch die Nitrilgruppen sind verschiedene polymer vorliegende Salze des Typs $M[B(CN)_4]$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Cu, Ag) und $M[B(CN)_4]_2$ (M = Hg_2, Hg, Co, Fe) zugänglich und wurden in der Literatur diskutiert.[24,26,82,105]

Eine große Anzahl an Netzwerkverbindungen ist durch den Einsatz des 1981 von Hockmann erstmalig publizierten Tetrakis(-1-imidazoyl)borat-Anions ($[B(Im)_4]^-$) synthetisiert worden.[106] In der Literatur werden verschiedene Derivate des Anions $[H_nB(Im)_{4-n}]^-$ diskutiert, wobei die Imidazoylsubstitution am Boratom von zwei bis vier variiert. Diese Anionen wurden bereits mehrfach zum Aufbau unterschiedlich dimensionierter Koordinationspolymere verwendet und in der Literatur beschrieben.[107] Vergleichbare Anionen können durch die Verwendung alkylierter Imidazoylsubstituenten oder anderer fünfgliedriger Heterocyclen synthetisiert werden. Diese wurden ebenfalls zum Aufbau von Netzwerkverbindungen eingesetzt.[108]

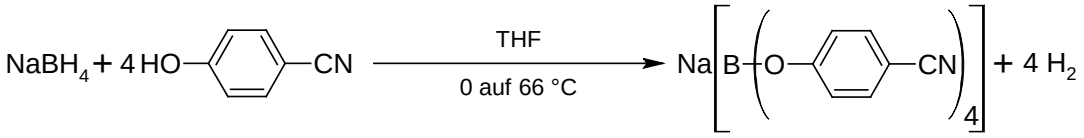
Poröse Koordinationspolymere wurden von Zhang *et al.* auf Basis von Tetrakis(-1-imidazolyl)borat-Anionen durch Reaktion von $Na[B(Im)_4]$ und Metallnitraten unter solvothermalen Bedingungen erhalten (***b**oron **i**midazolate **f**rameworks*, BIFs).[109] Diese bilden den Ausgangspunkt einer Reihe von metall-organischen Netzwerkverbindungen, welche zeolithartige Topologien aufweisen.[110]

Einen weiteren Zugang zu porösen Koordinationspolymeren liefern carboxylat-funktionalisierte para-Carborane vom Typ $C_2H_{12}B_{10}$. Farha *et al.* erhielten erstmalig poröse Festkörper durch die Reaktion von para-Carboran-dicarbonsäure und Übergangsmetallnitraten unter solvothermalen Bedingungen.[111] Zusätzlich ist eine Vielzahl an Koordinations-polymeren bekannt, in denen Carborane zum Ladungsausgleich in das eigentliche Netzwerk eingelagert sind.[112]

In der Literatur sind weitere Netzwerkstrukturen aufgeführt: Grosche beschreibt die Synthese von borsubstituierten Ferrocen-Verbindungen, welche durch Pyrazin zu eindimensionalen Koordinationspolymeren verknüpft werden können.[113] Aus tartratsubstituierten Boraten wurden ebenfalls Koordinationspolymere hergestellt.[114]

*3.5.2. Synthese und Charakterisierung von Na[B(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (**18**)*

Das Natriumsalz wurde bereits detailliert beschrieben und die Eigenschaften sollen an dieser Stelle aus Gründen der Vollständigkeit erwähnt werden.[1,58] Wie auch die aluminiumhaltigen Salze **1** – **3**, kann **18** durch Reaktion von $NaBH_4$ mit 4-Hydroxy-benzonitril in THF synthetisiert werden (Schema 13).



Schema 13. Synthese von Na[B(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (**18**).

Nach vollständiger Zugabe des Hydrids wurde die Reaktionsmischung unter Rückfluss erhitzt, bis optisch keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten war. Das Reaktionsprodukt wurde durch Verringerung des Lösungsmittelvolumens direkt aus der gesättigten Reaktionsmischung bei 0 °C kristallisiert, wobei das Produkt in Form großer, farbloser Rhomben erhalten wurde (67 % Ausbeute).

Das Borat kristallisiert als Na[B(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$]·4.5THF (**18**·4.5THF) in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Drei der THF-Moleküle sind koordinativ an die jeweiligen Natriumionen gebunden. Die verbleibenden 1.5 Moleküle sind als Gastmoleküle in der Gitterstruktur eingelagert. Das zentrale Boratom besitzt eine verzerrt tetraedrische Umgebung, wie sie auch am Zentralatom des [Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$]$^-$-Anions gefunden wird. Es treten ebenfalls zwei verschiedene O–B–O-Winkel von durchschnittlich 100 bzw. 114° auf. Im Gegensatz zu **1** existiert aber der kleinere Winkel nur zweimal, während der größere viermal auftritt. Die B–O-Abstände liegen zwischen 1.463(2) und 1.468(2) Å und entsprechen den beschriebenen Bindungsabständen verwandter Verbindungen.[115] Im Gegensatz zu der Situation in **1** koordiniert das Anion nur mit drei der vier vorhandenen Nitrilgruppen an die jeweiligen Na^+-Ionen. Die CN-Abstände in den koordinierenden CN-Gruppen weisen mit durchschnittlich 1.144 Å vergleichbare Dimensionen, wie in Li[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] auf (1.149(2) Å), sind aber geringfügig länger als die nicht koordinierende mit 1.137(3) Å.

In der von **18**·4.5THF im Kristall gebildeten Netzwerkstruktur werden zwei unterschiedlich koordinierte Natriumionen gefunden, wobei sich die oktaedrische Umgebung der Na^+-Ionen durch eine unterschiedliche Zahl an gebundenen Lösungsmittelmolekülen unterscheidet (Abbildung 35, rechts).

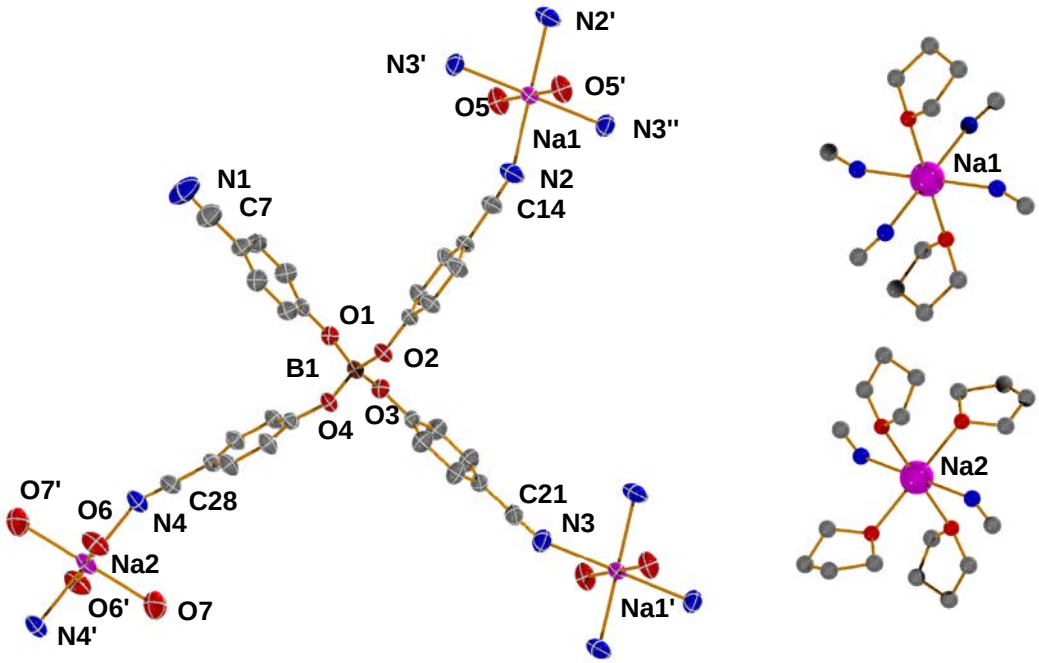


Abbildung 35. Darstellung der Struktur von Na[B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·4.5THF (**18**·4.5CH_3CN) im Kristall. **Links**: ORTEP-Darstellung der Strukturen von Na[B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·4.5THF. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, THF-Moleküle und Fehlordnung zur besseren Darstellung nicht abgebildet. **Rechts**: Detaildarstellung der Koordinationsumgebungen der Na-Ionen. Ausgewählte Bindungslängen (Å): B–O1 1.463(2), B–O2 1.467(2), B–O3 1.468(2), B–O4 1.467(2), C7–N1 1.137(3), C14–N2 1.143(3), C21–N3 1.141(2), C28–N4 1.148(2), N2–Na1 2.443(2), N3'–Na1 2.572(2), Na1–O5 2.375(1), N4–Na2 2.541(2), Na2–O6 2.419(5), Na2–O7 2.44(1). Ausgewählte Winkel (°): O1–B–O2 114.0(2), O1–B–O3 101.8(1), O1–B–O4 114.9(2), O2–B–O3 113.7(1), O2–B–O4 100.5(1), O3–B–O4 113.6(2), N2–Na1–N2' 180.00(6), N3–Na1–N3' 180.0(1), N2–Na1–N3' 96.67(7), N2–Na1–N3'' 83.33(7), N2–Na1–O5 86.52(7), N2–Na1–O5' 93.52(7), O5–Na1–N3' 86.16(6), O5–Na1–N3'' 93.84(6), O5–Na1–N2' 93.20(7), O5–Na1–O5' 180.00(6), N4–Na2–N4' 180.00(6), O6–Na2–O6' 180.00(1), O7–Na2–O7' 180.00(1), N4–Na2–O6 89.03(5), N4–Na2–O6' 91.0(0), N4–Na2–O7 83.9(4), N4–Na2–O7' 96.1(4), O6–Na2–O7 92.5(5), O6–Na–O7' 87.6(5).

Die unterschiedliche Zahl der an die Na^+-Ionen koordinierten Nitrilgruppen führt zu quadratisch-planaren und linearen Verknüpfungspunkten in der Netzwerkstruktur von **18**·4.5THF. Durch diese verschiedenen Verknüpfungspunkte und die freie, nicht koordinierende Nitrilgruppe wird ein zweidimensionales Netzwerk mit zwei unterschiedlichen Motiven aufgebaut (Abbildung 36). In der kleineren, quadratischen Netzwerkfigur beträgt der kürzeste B···Na-Abstand 9.884(2) Å. Dieses Motiv wird durch das CN-reiche Anion und einen quadratisch-planaren Natriumion (Na1) gebildet. Durch den zusätzlichen Einbau des linear verknüpfenden Natriumions (Na2) wird ein weiteres, deutlich größeres Strukturmotiv erzeugt. Die Kantenlängen Na1'···B bzw. Na1'···B'' des Motives betragen in diesem Fall 29.440(2) bzw. 10.128(2) Å. Die Schichten der zweidimensionalen Netzwerkstruktur sind in einer ABC-Abfolge im Kristall entlang der *b*-Achse gestapelt, wobei die Strukturmotive gegeneinander verschoben sind und folglich keine Hohlräume entstehen.[58]

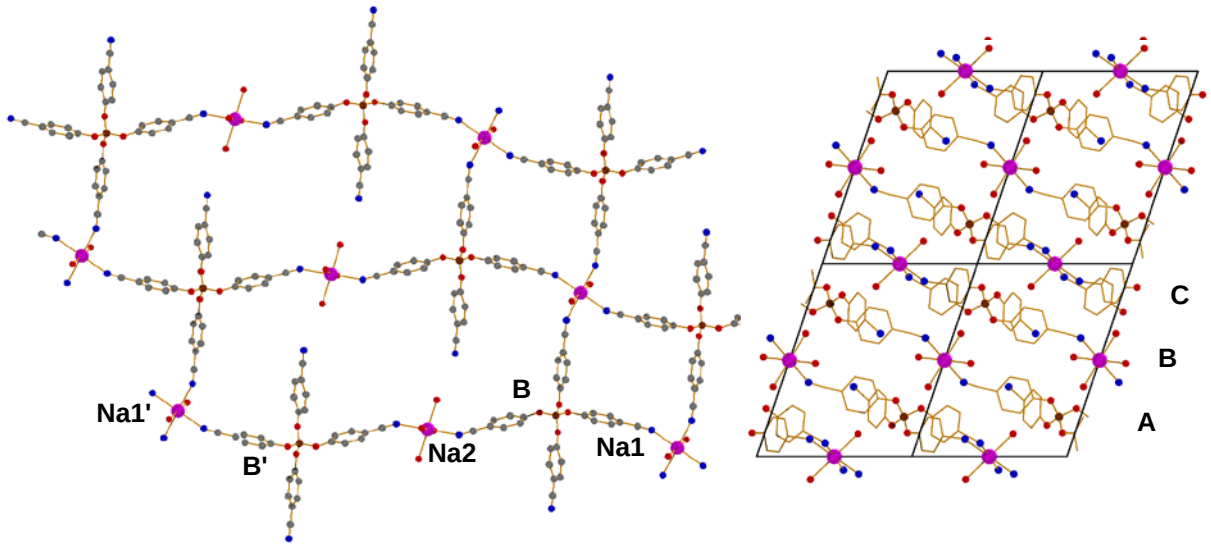


Abbildung 36. Darstellung der Netzwerkstruktur von Na[B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·4.5THF (**18**·4.5CH_3CN) im Kristall. **Links**: Ausschnitt des zweidimensionalen Netzwerkes in **18**·4.5CH_3CN. Ausgewählte Abstände: Na1'···B 29.440(2), Na1'···B'' 10.128(2) Å. **Rechts**: Stapelung der zweidimensionalen Netzwerke entlang der *b*-Achse.

Die Löslichkeit von **18** ist vergleichbar mit Li[Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**1**). Die Verbindung ist schlecht in Aromaten, Diethylether und chlorierten Lösungsmitteln, aber gut in THF und Acetonitril löslich.

Die charakteristische CN-Streckschwingung liegt im IR-Spektrum bei 2226 cm^{-1}, im Raman-Spektrum bei 2233 cm^{-1} und weist eine ähnliche Verschiebung zum 4-Hydroxy-benzonitril wie **1** (vgl. 4-Hydroxy-benzonitril IR-ν_{CN} = 2231 cm^{-1}, Raman-ν_{CN} = 2239 cm^{-1}) auf. Eine spektroskopische Unterscheidung der beiden verschiedenen Nitrilgruppen konnte nicht beobachtet werden. Im ^{11}B-NMR-Spektrum wurde eine Resonanz bei δ = 2.55 ppm registriert, die den Literaturwerten für ein tetraedrisch koordiniertes Boratom in Sauerstoffumgebung entspricht (vgl. ^{11}B-NMR Na[B(O-C_6H_5)$_4$]: δ = 2.79 ppm).[115]

Die Lösungsmittelmoleküle konnten thermisch stufenweise bei 48 °C (Massenverlust I), 125 °C (II) und 145 °C (III) entfernt werden. Die Lösungsmittelabgabe konnte mittels Elementaranalyse ebenfalls nachvollzogen werden. Die Summe der Massenverluste I bis III von 36 % entspricht in guter Näherung den kristallograpisch gefundenen 4.5 THF-Molekülen (39 % Massenverlust). Das solvatfreie Borat zersetzt sich ab 420 °C zu $NaBO_2$ und ist thermisch deutlich stabiler als Li[Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**1**) (Abbildung 37).

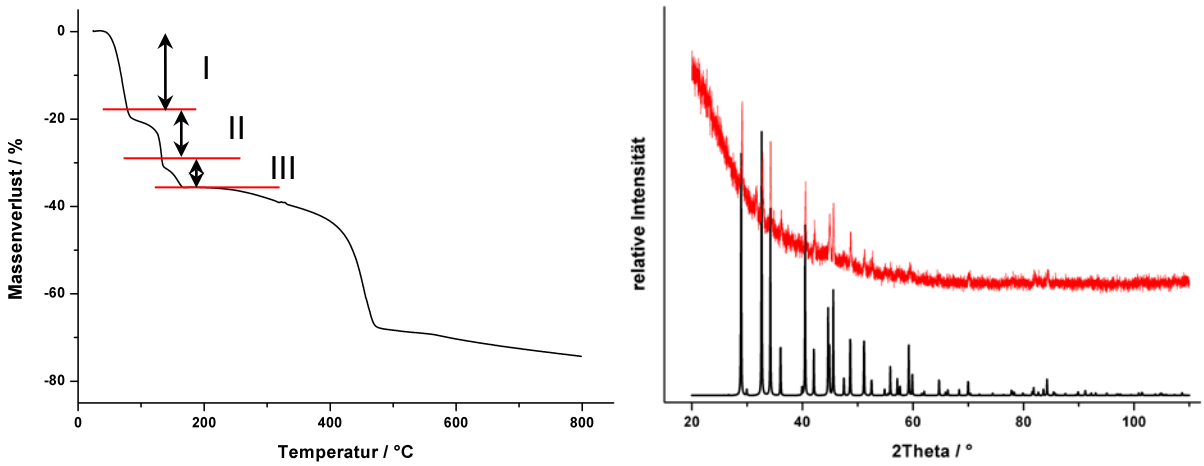
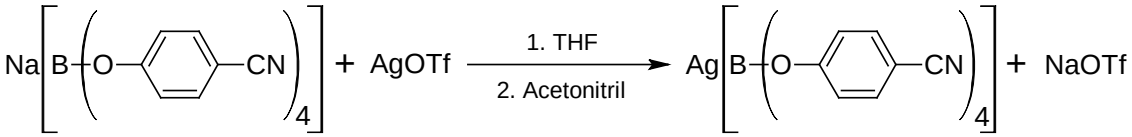


Abbildung 37. Thermische Eigenschaften von Na[B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·4.5THF (**18**·4.5CH_3CN). **Links**: TG-Kurve von Na[B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·4.5THF (**18**·4.5CH_3CN). **Rechts**: Nachweis der Zersetzungsprodukte über Pulverbeugung. Farbcode: schwarz – berechnetes Beugungsbild von $NaBO_2$ (ICSD-Nr. 15967), rot – gemessenes Beugungsbild. Transmission, λ = 1.54056 Å, 1° Schritte, 60 s/Schritt.

*3.5.3. Synthese und Charakterisierung von Ag[B(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**19**)*

Die Synthese des Silberborates **19** gelang analog zur Synthese der homologen Aluminiumverbindung. Das Silbersalz wurde durch Zugabe von Silbertriflat zu einer THF-Lösung von **18** ausgefällt. Nach Waschen mit THF wurde der bräunlich-beige Niederschlag in Acetonitril gelöst, filtriert und das Lösungsmittel der jetzt klaren Lösung im Vakuum entfernt, wobei ein weißer Feststoff in 80 % Ausbeute erhalten wurde (Schema 14).



Schema 14. Synthese von Ag[B(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**19**).

Durch Umkristallisieren in Acetonitril konnten farblose Einkristalle von **19** erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse verwendet wurden. Das Silberborat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten Ag[B(O–C_6H_4–CN)$_4$] und zusätzlichen drei Molekülen Acetonitril pro Borateinheit (**19**·3CH_3CN). Das zentrale Boratom weist eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf, die im Vergleich zum Natriumsalz **18**·4.5CH_3CN fast unverändert ist. Die beiden kleineren Winkel (O1–B–O4 und O2–B–O3) mit durchschnittlich 100.7° liegen sich in **19**·3CH_3CN gegenüber. Die B–O-Abstände zwischen 1.457(2) und 1.474(3) Å sind im Bereich einer B–O-Einfachbindung (vgl. $\sum r_{kov.}$ (B–O) = 1.48 Å).[60]

Silber besitzt ebenfalls eine tetraedrische Umgebung, die im Gegensatz zu Ag[Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] aus zwei 4-Cyanophenoxygruppen und zwei Acetonitrilliganden gebildet wird. Die Werte der Ag–N-Abstände liegen zwischen 2.213(2) und 2.338(3) Å, wobei kein Einfluss des Liganden auf die Ag–N-Abstände zu beobachten ist. Jedoch scheint sich die Größe des Liganden auf die jeweiligen N–Ag–N-Winkel auszuwirken. Der N1–Ag1–N3'-Winkel, der durch zwei verknüpfende Phenoxynitrilgruppen aufgespannt wird, ist mit 110.10(8)° größer als der analoge Winkel zwischen beiden kleineren Acetonitrilliganden mit 100.71(8)°.

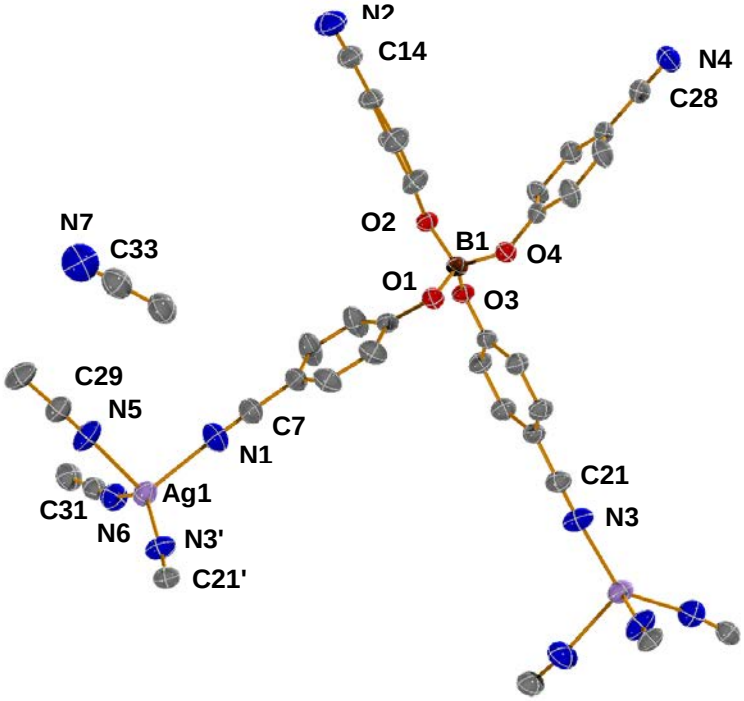


Abbildung 38. ORTEP-Darstellung der Struktur von Ag[B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·3CH_3CN (**19**·3CH_3CN) im Kristall. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome zur besseren Darstellung nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å): B–O1 1.463(3), B–O2 1.460(2),B–O3 1.474(3), B–O4 1.457(2), C7–N1 1.140(4), C14–N2 1.146(4), C21–N3 1.146(3), C28–N4 1.143(2), C29–N5 1.127(3), C31–N6 1.130(3), C33–N7 1.139(5), Ag1–N1 2.338(3), Ag1–N5 2.335(2), Ag1–N6 2.230(2), Ag1–N3' 2.213(2). Ausgewählte Winkel (°): O1–B–O2 114.9(2), O1–B–O3 113.0(2), O1–B–O4 101.1(1), O2–B–O3 100.3(2), O2–B–O4 113.3(1), O3–B–O4 114.9(2), B1–O1–C1 125.7(2), B1–O2–C8 125.9(2), B1–O3–C15 125.3(2), B1–O4–C22 124.65(15), N1–Ag1–N5 110.10(8), N1–Ag1–N6 101.40(8), N1–Ag1–N3' 110.10(8), N5–Ag1–N6 100.71(8), N5–Ag1–N3' 101.81(8), N6–Ag1–N3' 137.59(8).

Die Bindungslängen in den Nitrilgruppen des Anions stimmen mit 1.140(4) – 1.146(3) Å gut mit denen des gleichartigen Silberaluminates überein (vgl. 1.144(3) Å). Im Vergleich dazu sind die gleichen Bindungslängen in beiden koordinierten Acetonitrilmolekülen mit einem Abstand von 1.127(3) Å (N5–C29) bzw. 1.130(3) Å (N6–C31) leicht verkürzt. Sie entsprechen der Bindungslänge, wie sie im dritten, nicht koordinierenden Acetonitrilmolekül 1.139(5) Å (N7–C33) auftritt.

Wie in **18**·4.5THF steht das $[B(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-Anion in seiner Funktion als verknüpfender Baustein bzw. Ligand in Konkurrenz zu den Lösungsmittelmolekülen. Diese Konkurrenz hat entsprechende Auswirkungen auf die Netzwerkstruktur von $Ag[B(O–C_6H_4–CN)_4]$. Das Borat bzw. das Metallion verbinden in **19** nur noch über zwei Punkte (Abbildung 38). Es resultiert ein eindimensionales Koordinationspolymer, welches durch alternierend eckenverknüpfte Rechtecke ($[B(O–C_6H_4–CN)_4]$) und Tetraeder ($[Ag(NC)_4]$) beschrieben werden kann. Da nur zwei Ecken zur Verknüpfung verwendet werden, entsteht eine chirale Netzwerkstruktur in Form einer Helix, wie es die Raumgruppe $P2_1$ andeutet (Abbildung 39).

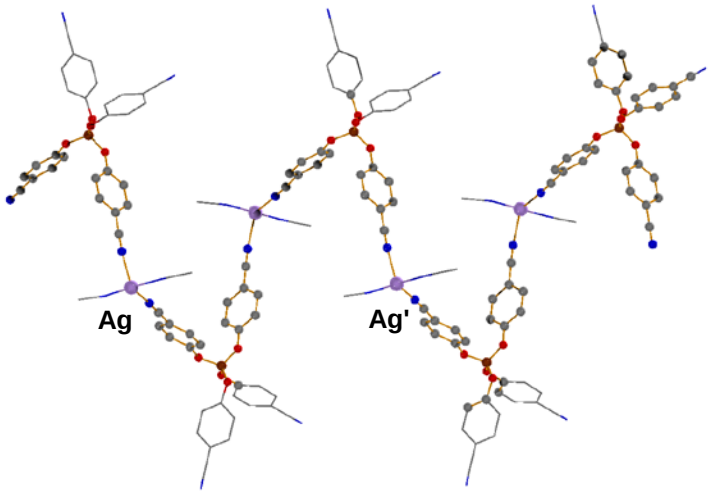


Abbildung 39. Darstellung der eindimensional-helikalen Netzwerkstruktur von $Ag[B(O–C_6H_4–CN)_4]·3CH_3CN$ (**19**·$3CH_3CN$). Gastmoleküle und Wasserstoffatome zur besseren Darstellung nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å): Ag···Ag' 16.165(1).

Die rechtsdrehenden, helikalen Strukturen sind entlang der *b*-Achse bzw. der zweizähligen Schraubenachse angeordnet und durchlaufen eine vollständige Umdrehung von 360° nach zwei Formeleinheiten. Der entsprechende Ag···Ag'-Abstand beträgt 16.165(1) Å. Ähnlich helikale Koordinationspolymere sind bereits in der Literatur beschrieben, wobei nach vollständigem Umlauf der Helix-Abstände über 20 Å erörtert werden.[116] Eine Organisation zu weiteren Überstrukturen, wie z. B. einer Doppelhelix wurde nicht beobachtet.

Das Silbersalz zeigt ein ähnliches Löslichkeitsverhalten wie $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ und $Ag[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$, die Löslichkeit in Acetonitril ist aber geringer.

Der Austausch des Metallions kann IR-spektroskopisch durch eine Veränderung der CN-Streckschwingung erfasst werden.

Die Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen von 2226 cm^{-1} bei $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ auf 2220 cm^{-1} bei $Ag[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ entspricht den Werten, wie sie beim Vergleich von $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4$ und $Ag[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ auftreten. Gleiche Beobachtungen treten ebenfalls im Ramanspektrum auf.

In einem TG-DSC-Experiment wurden Massenverluste bei 68 °C und 98 °C bestimmt, die sich mit einem Massenverlust von 6.5 % in guter Näherung einem Acetonitrilmolekül und mit 10,3 % zwei weiteren Acetonitrilmolekülen zuordnen lassen. Der erste Massenverlust kann dem unkoordinierten, der zweite den beiden koordinierten Acetonitrilmolekülen zugeordnet werden. Ab einer Temperatur von 315 °C zersetzt sich **19** zu elementarem Silber (Abbildung 40). Die Verbindung ist damit thermisch weniger stabil als die Ausgangsverbindung $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]$.

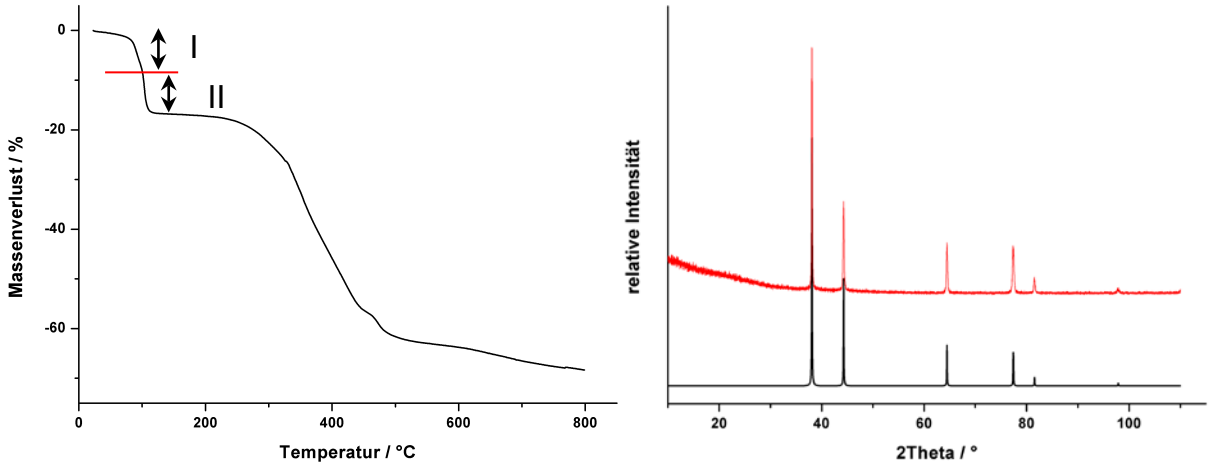
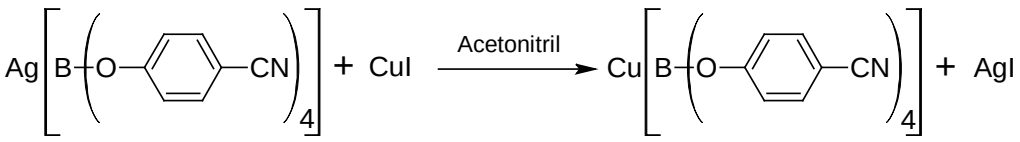


Abbildung 40. Thermische Eigenschaften von $Ag[B(O–C_6H_4–CN)_4]·3CH_3CN$ (**19**·$3CH_3CN$). **Links**: TG-Kurve. **Rechts**: Nachweis der Zersetzungsprodukte über Pulverbeugung. Farbcode rechts: schwarz – berechnetes Beugungsbild von Ag (ICSD-Nr. 604634), rot – gemessenes Beugungsbild. Transmission, λ = 1.54056 Å, 1° Schritte, 60 s/Schritt.

*3.5.4. Synthese und Charakterisierung von $Cu[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**20**)*

Die Synthese einer Cu(I)-Verbindung konnte bereits durch Silbersalzfällung für das $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-Anion durchgeführt werden. Durch eine identische Reaktionsführung konnte das entsprechende $Cu[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**20**) synthetisiert werden (Schema 15).



Schema 15. Synthese von $Cu[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**20**).

Die Ausbeute ist mit 65 % etwas höher als bei **3**. Einkristalle des Kupfersalzes wurden aus einer gesättigten Acetonitrillösung erhalten. Die Kristallstrukturanalyse ergab eine monokline Elementarzelle mit zwei Formeleinheiten in der Raumgruppe $P2_1$ (**20**·3CH_3CN). Die Zelldaten sind gegenüber dem Silberborat **19**·3CH_3CN nur geringfügig verändert {vgl. $Cu[B(O–C_6H_4–CN)_4]\cdot 3CH_3CN$ vs. $Ag[B(O–C_6H_4–CN)_4]\cdot 3CH_3CN$ (Å): a = 9.0753(3) vs. 9.087(2), b = 16.1465(5) vs. 16.1645(4), c = 11.2936(3) vs. 11.5066(3)}. Weiterhin sind die Strukturparameter der Netzwerkstrukturen fast identisch. Einen Ausschnitt aus der helikalen Struktur des eindimensionalen Koordinationspolymers zeigt Abbildung 41. Es werden weiterhin tetradrische Umgebungen für das Bor- und Kupferatom gefunden, wie sie auch in **19**·3CH_3CN diskutiert worden sind. Eine Ausnahme der Übereinstimmung bilden, auf Grund der Metalliongröße, die Metall–N-Abstände, die zwischen 1.990(2) und 2.011(2) Å variieren. Das Metallion ist in **20**·3CH_3CN, wie in **19**·3CH_3CN von zwei Nitrilgruppen der Boratanionen und zwei Acetonitrilliganden koordiniert. Diese Art der Koordination eines Cu(I)-Ions durch Anion und Lösungsmittelmolekülen wird auch in $[Cu(NCCH_3)_2][N(CN)_2]$ mit einer vergleichbaren tetraedrischen Umgebung für das Kupferion beschrieben.[24]

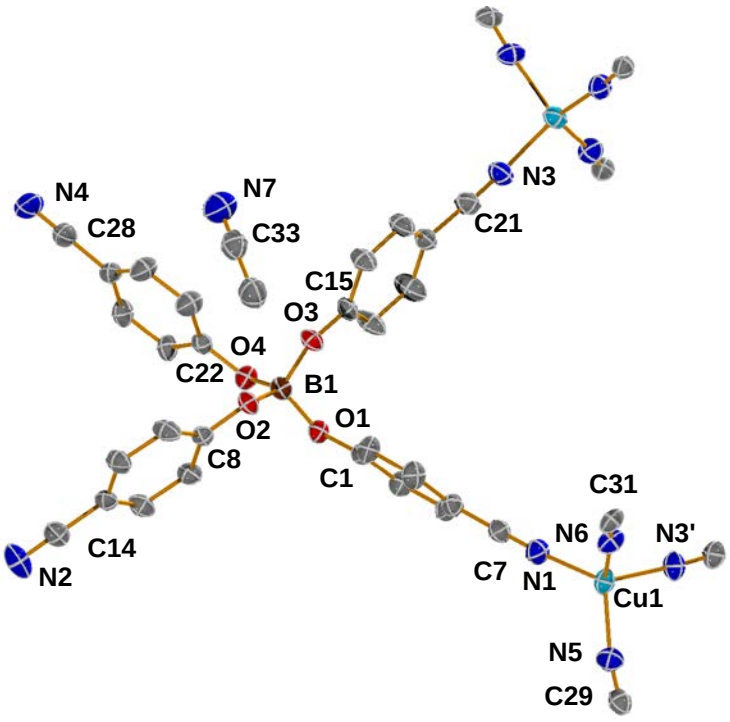


Abbildung 41. ORTEP-Darstellung der Struktur von $Cu[B(O–C_6H_4–CN)_4]\cdot 3CH_3CN$ (**20**·3CH_3CN) im Kristall. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome zur besseren Darstellung nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å): B–O1 1.468(3), B–O2 1.460(2), B–O3 1.463(2), B–O4 1.463(2), C7–N1 1.146(3), C14–N2 1.140(3), C21–N3 1.140(2), C28–N4 1.139(3), C29–N5 1.139(3), C31–N6 1.128(2), C33–N7 1.146(3), Cu1–N1 1.958(2), Cu1–N5 1.978(2), Cu1–N6 2.011(2), Cu1–N3' 1.99(2). Ausgewählte Winkel (°): O1–B–O2 115.3(2), O1–B–O3 113.0(2), O1–B–O4 100.9(1), O2–B–O3 100.5(1), O2–B–O4 113.6(2), O3–B–O4 114.3(2), B1–O1–C1 125.2(1), B1–O2–C8 125.1(1), B1–O3–C15 126.5(1), B1–O4–C22 125.84(1), N1–Cu1–N5 121.78(7), N1–Cu1–N6 106.22(7), N1–Cu1–N3' 111.22(7), N5–Cu1–N6 103.22(7), N5–Cu1–N3' 105.24(7), N6–Cu1–N3' 108.34(7).

Der Winkel zwischen den verknüpfenden Nitrilgruppen des $[N(CN)_2]^-$-Anions ist gegenüber dem gleichen Winkel, der durch koordinierendes Acetonnitril aufgespannt wird, deutlich vergrößert (110.35(9)° bzw. 98.89(8)°). Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit denen von $Cu[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**20**·$3CH_3CN$) (N1–Cu–N3' 111.22(7)° bzw. N5–Cu–N6 103.22(7)°).

Das Löslichkeitsverhalten ist im Vergleich mit dem Silbersalz **19**·$3CH_3CN$ unverändert. Im IR- und Raman-Spektrum wurden ausgeprägte Verschiebungen der CN-Streckschwingung gegenüber den Daten von **19**·$3CH_3CN$ ermittelt. Die charakteristische Schwingung verschiebt sich, verglichen mit **19**, von 2220 auf 2232 cm^{-1} im IR- und von 2238 auf 2217 cm^{-1} im Raman-Spektrum.

Die Acetonitrilmoleküle in **20**·$3CH_3CN$ lassen sich thermisch ab einer Temperatur von 69 °C vollständig entfernen. Im Gegensatz zu **19**·$3CH_3CN$ kann keine Angabe über die Abfolge der Lösungsmittelabgabe gemacht werden (koordiniertes vs. nicht-koordiniertes CH_3CN). Auch über die Auswertung der *d*TG-Kurve konnten keine weiteren Informationen über die Abfolge des Lösungsmittelverlustes erhalten werden. Das solvatfreie Kupfersalz ist bis 292 °C thermisch stabil und zerfällt oberhalb dieser Temperatur zu einer Mischung aus Kupfer und Kupfer(I)-oxid. Eine grafische Darstellung des thermischen Verhaltens in einer thermogravimetrischen Analyse ist in Abbildung 42 gezeigt.

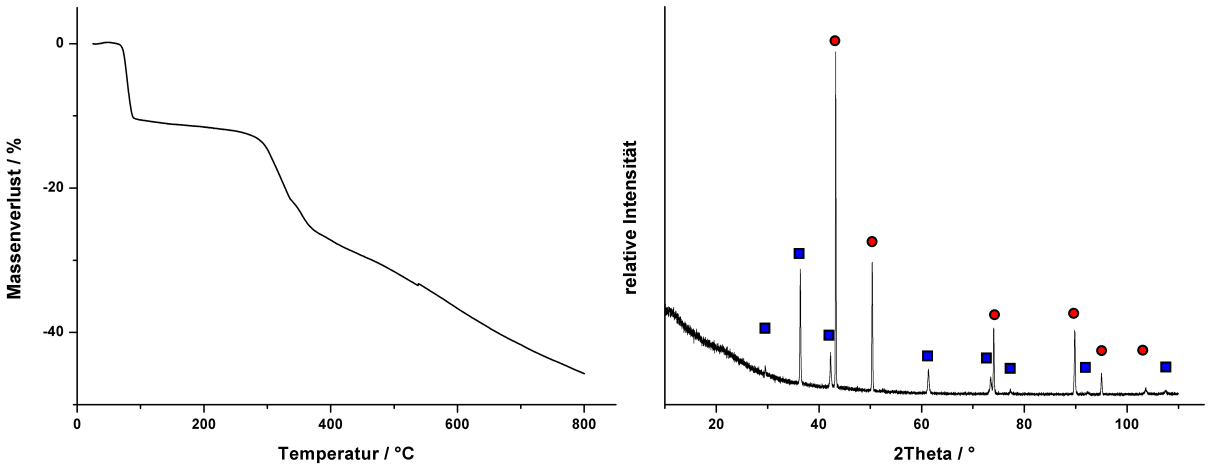


Abbildung 42. Thermische Eigenschaften von $Cu[B(O–C_6H_4–CN)_4]·3CH_3CN$ (**20**·$3CH_3CN$). **Links**: TG-Kurve von $Cu[B(O–C_6H_4–CN)_4]·3CH_3CN$. **Rechts**: Nachweis der Zersetzungsprodukte über Pulverbeugung (rechts). Farbcode der Zuordnung von Reflexe zu Phasen: blaues Quadrat – Cu_2O (ICSD-Nr. 50243), roter Kreis – Cu (ICSD-Nr. 53247). Transmission, λ = 1.54056 Å, 1° Schritte, 60 s/Schritt.

3.5.5. Vergleich der Koordinationspolymere vom Typ M[E(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (M = Li, Na, Cu, Ag; E = B, Al)

In den Boraten des Typs M[B(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (M = Na, Cu, Ag) verändern sich die Eigenschaften in ähnlicher Weise, wie bereits im Vergleich der Koordinationspolymere M[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (M = Li, Cu, Ag, Abschnitt 3.2.4.) zusammengefasst. Entgegen den Aluminat-basierten Verbindungen, die alle ein einheitliches Strukturmotiv aufweisen, unterscheiden sich die synthetisierten Substanzen M[B(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] in ihrer Dimensionalität bzw. in ihrem Strukturmotiv (zweidimensional bei M = Na und eindimensional bei M = Cu, Ag). Weiterhin wird beim [B(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$]$^-$-Anion im Gegensatz zu den Aluminiumanaloga eine geringere Bereitschaft zur mehrfachen Verknüpfung von Metallionen beobachtet. In der Natriumverbindung sind nur drei, in den Kupfer(I)- und Silberverbindungen jeweils nur zwei der vier Nitrilgruppen des Anions am Aufbau des Netzwerkes beteiligt. Die Anionen in Verbindungen des Typs M[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (M = Li, Cu, Ag) verbrücken im Gegensatz zu den Boraten **18** – **20** jeweils immer vierfach. Vor allem bei Gegenüberstellung des Silberborates mit dem analogen Aluminat kann der Einfluss des Zentralatoms (B, Al) auf die Eigenschaften aufgezeigt werden, da für diese Verbindungen die Reaktionsführung als auch die Kristallisierungsmethode identisch waren. Die veränderte Lewis-Acidität, als auch Größe des Zentralatomes (Verhältnis Ladung zu Radius) im Anion scheint sich somit auf die Eigenschaften der Anionen auszuwirken.

In M[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (M = Li, Cu, Ag) können sowohl den Zentralatomen der Anionen, als auch den Metallionen einem Knotenpunkt im Raumnetz zugeordnet werden. In den diskutierten Verbindungen M[B(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (M = Na, Cu, Ag) kann das Borat nur in **18** (M = Na) als dreifach verknüpfender Knoten beschrieben werden. In den Silber- bzw. Kupfer(I)-salzen (**19**, **20**) verknüpft das Anion nur noch linear und stellt somit keinen Knoten im Raumnetz dar.

Die Veränderungen der spektroskopischen Merkmale in den Aluminium- und Bor-basierten Verbindungen verlaufen in beiden Reihen unterschiedlich. Die Veränderungen gegenüber dem freien Phenol sind auch bei den Boraten gering. Die CN-Streckschwingung im IR- und Raman-Spektrum beim Übergang von Alkali- zu Übergangsmetallen sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Es treten in beiden Reihen ähnliche Verschiebungen in den spektroskopischen Eigenschaften auf.

Tabelle 5. Übersicht der spektroskopischen und thermischen Eigenschaften von Verbindungen des Typs M[E(O–C_6H_4–CN)$_4$] (M = Li, Na, Cu, Ag; E = B, Al).

	IR-ν_{CN} [cm^{-1}]	Raman-ν_{CN} [cm^{-1}]	Zersetzung [°C]
Li[Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**1**)	2236	2238	352
Cu[Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**3**)	2231	2235	342
Ag[Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**2**)	2223	2226	272
Na[B(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**18**)	2226	2234	420
Cu[B(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**20**)	2231	2217	292
Ag[B(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**19**)	2220	2238	315

Eine Abhängigkeit der thermischen Stabilität von der Größe der Kationen, wie sie bei den Aluminaten für die drei synthetisierten Verbindungen beobachtet wird, tritt bei den Boraten mit dieser Tendenz nicht auf. Interessant ist in diesem Fall, dass die eindimensionalen Verbindungen M[B(O–C_6H_4–CN)$_4$] (M = Cu, Ag) eine ähnliche Stabilität aufweisen wie ihre dreidimensionalen Netzstrukturen der Aluminate. Die Art der Verknüpfung scheint hier nur einen geringen Einfluss auf die thermische Stabilität der Verbindungen zu haben.

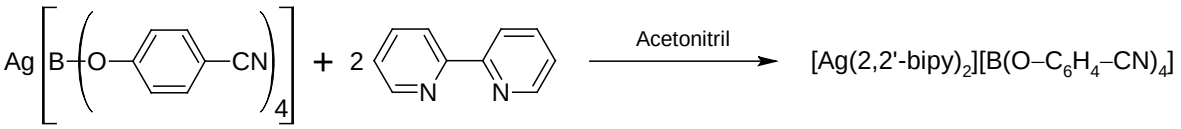
3.6. Reaktion von M[B(O−C_6H_4−CN)$_4$] (M = Ag, Cu) mit Neutralliganden

Die Synthese von [B(O−C_6H_4−CN)$_4$]$^-$-basierten Koordinationspolymeren mit zweiwertigen Kationen konnte nicht realisiert werden. Ursachen bzw. Probleme wurden bereits im Zusammenhang mit der Stabilität des [Al(O−C_6H_4−CN)$_4$]$^-$-Anions erörtert und lassen sich auf das Bor-Analogon übertragen (siehe Abschnitt 3.3).

In den beschriebenen Koordinationspolymeren des Typs M[B(O−C_6H_4−CN)$_4$] (M = Ag, Cu) wurden neben der Koordination des Anions auch Neutralliganden in Form von Lösungsmittelmolekülen gefunden. In Folge der Substitution der Lösungsmittelmoleküle in **19**·3CH_3CN oder **20**·3CH_3CN durch andere, stickstoffhaltige Neutralliganden sollte zusätzlich untersucht werden, ob die erhaltenen ein- oder zweidimensionalen Netzwerke sich zu höher dimensionierten Strukturen verbinden lassen. Die Versuche erstreckten sich vornehmlich auf die Reaktionen mit Ag[B(O−C_6H_4−CN)$_4$] und sollen im Folgenden beschrieben werden.

3.6.1. Reaktion von Ag[B(O−C$_6$H$_4$−CN)$_4$] mit 2,2'-Bipyridin

Eine einfache Möglichkeit, die in **20**·3CH$_3$CN koordinierten Lösungsmittelmoleküle zu verdrängen, ist die Zugabe eines chelatisierenden Liganden, wie 2,2'-Bipyridin. Die Umsetzung erfolgt durch die Reaktion in Acetonitril, wobei das Produkt in 20 %iger Ausbeute durch langsames Abkühlen der aufkonzentrierten Reaktionslösung auf 2 °C in Form farbloser Kristalle erhalten wurde. Mittels Röntgenbeugung konnte das Reaktionsprodukt als [Ag(2,2'-bipy)][B(O−C$_6$H$_4$−CN)$_4$]·CH$_3$CN identifiziert werden, wobei zusätzlich noch ein Molekül Acetonitril pro Formeleinheit im Kristall eingeschlossen wird (**21**·CH$_3$CN, Schema 16).



Schema 16. Reaktion von Ag[B(O−C$_6$H$_4$−CN)$_4$] mit 2,2'-Bipyridin (2,2'-BIPY).

In der Struktur, die in Abbildung 43 gezeigt ist, wurde für Bor eine tetraedrische Sauerstoffumgebung festgestellt. Die Bindungslängen und Winkel im [B(O−C$_6$H$_4$−CN)$_4$]$^-$-Anion sind nur geringfügig gegenüber denen in den Verbindungen des Typs M[B(O−C$_6$H$_4$−CN)$_4$] verändert und sollen an dieser Stelle nicht wiederholt diskutiert werden. Das Kation weist eine stark verzerrte, fast quadratisch-planare Umgebung auf, die durch die Pyridinstickstoffatome gebildet wird. Der Ag–N-Abstand liegt in einem Bereich von 2.287(1) – 2.439(1) Å. Die Werte sind gut mit denen bereits in der Literatur diskutierten Verbindungen vergleichbar, die ebenfalls ein [Ag(2,2'-bipy)]-Kation enthalten (vgl. Ag–N in [Ag(2,2'-bipy)$_2$]C$_{15}$H$_{10}$O$_5$ mit 2.285(4) – 2.335(4) Å, C$_{12}$H$_{10}$O$_5$ = Benzophenon-2,4'-dicarboxylat).[117] Die beobachteten N–Ag–N-Winkel im [Ag(2,2'-bipy)]$^+$-Kation weichen stark von denen einer idealen quadratisch-planaren oder tetraedrischen Struktur ab, wie durch den N–Ag–N-Winkel, der sich gegenüberliegenden Stickstoffatome gezeigt werden kann (<N1–Ag1–N3: 162.12(4)°, <N2–Ag1–N4: 154.70(4)°). Der kleinste Diederwinkel, der durch beide 2,2'-bipy-Liganden aufgespannt wird, ist mit 22.71(3)° etwas größer als der Literaturwert von 12.52(75)° in einem [Ag(2,2'-bipy)]$^+$-haltigen Polyoxymetallat.[118] Als Ursache dieser starken Verzerrung können sterische Abstoßungseffekte der Liganden untereinander angenommen werden, da höher annelierte bzw. substituierte Systeme mit dem 2,2'-Bipyridingrundgerüst ebenfalls stark verzerrte tetraedrische Koordinationsgeometrie aufweisen.[119]

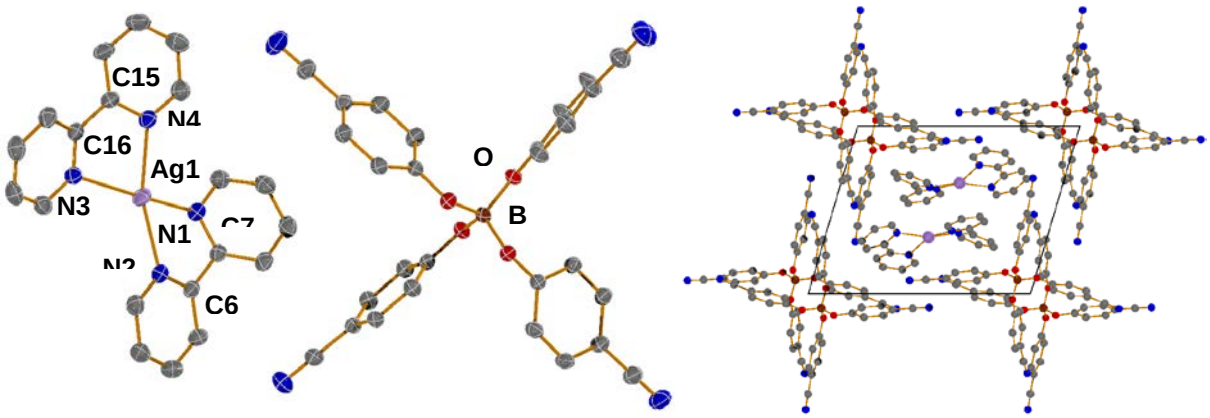


Abbildung 43. Darstellung der Struktur von [Ag(2,2'-bipy)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·CH_3CN (**21**·CH_3CN) im Kristall. **Links**: ORTEP-Darstellung der Struktur von [Ag(2,2'-bipy)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$]. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Gastmoleküle zur besseren Darstellung nicht abgebildet. **Rechts**: Anordnung von [Ag(2,2'-bipy)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$] in der Elementarzelle. Blick in Richtung der *a*-Achse. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Ag1–N1 2.439(1), Ag1–N2 2.254(1), Ag1–N3 2.287(1), Ag1–N3 2.373(1), C6–C7 1.484(2), C15–C16 1.489(2). Ausgewählte Winkel (°): N1–Ag1–N2 72.03(3), N1–Ag1–N3 162.12(4), N1–Ag1–N4 106.77(4), N2–Ag1–N3 115.64(3), N2–Ag1–N4 154.70(4), N3–Ag1–N4 72.51(4).

Wie in Abbildung 43 (links) gezeigt, weist **21**·CH_3CN im Unterschied zu den bisher diskutierten Verbindungen, die das [B(O−C_6H_4−CN)$_4$]$^-$-Anion enthalten, keine Netzstruktur auf. Die Anordnung der Ionen wird neben den Coulomb-Kräften durch verschieden stark ausgeprägte van-der-Waals-Wechselwirkungen beeinflusst.

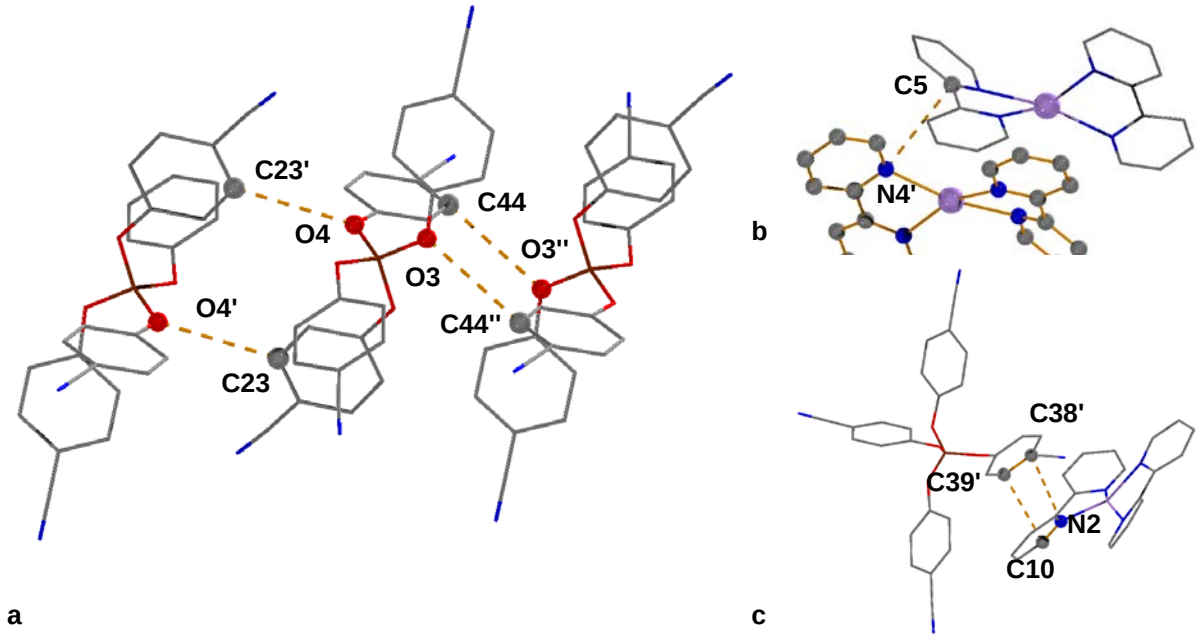


Abbildung 44. Grafische Zusammenfassung der interionischen Wechselwirkungen in **21**·CH_3CN. **a**) Anion···Anion-Wechselwirkungen, **b**) Kation···Kation-Wechselwirkungen **c**) Anion···Kation-Wechselwirkungen. Ausgewählte Abstände (Å): O4···C23' 3.325(1), O3···C44' 3.302(2), C5···N4' 3.573(2), N2···C38' 3.378(2), C10···C39' 3.317(2).

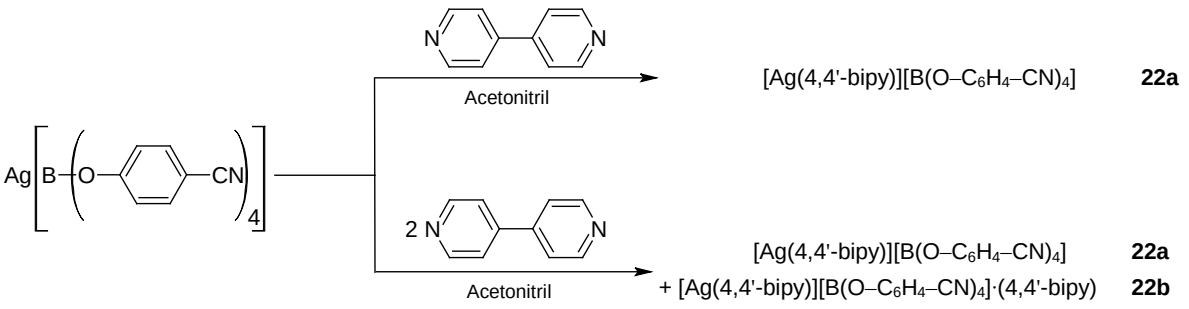
Die zusätzlichen Anion···Kation-Interaktionen beschränken sich auf eine Vielzahl von van-der-Waals-Kontakten der jeweiligen Phenylringe mit Abständen von z. B. 3.317(2) Å (C10···C39') oder 3.378(2) Å (N2···C38', vgl. $\sum r_{v.d.W.}$(C–C): 3.40 Å, $\sum r_{v.d.W.}$(C–N): 3.25 Å, Abbildung 44-c). Die Anionen sind in Richtung der *a*-Achse über schwache C–H···O-Wechselwirkungen gestapelt, an denen jeweils zwei der vier Sauerstoffatome der Boratanionen beteiligt sind (Abbildung 44-a). Die Abstände bewegen sich mit 3.302(2) Å (O3–C44') bzw. 3.325(1) Å (O4–C23'') in der Größenordnung schwacher van-der-Waals-Kontakte (vgl. $\sum r_{v.d.W.}$(C–O): 3.22 Å).[68] Der kleinste Kation···Kation-Abstand beträgt 3.573(2) Å (C5···N4') und somit können nur relativ schwache Wechselwirkungen zwischen zwei der übereinander geschichteten $[Ag(2,2'\text{-bipy})_2]^+$-Kationen diskutiert werden. Weitere Wechselwirkungen, wie z. B. zwischen Silber- und Stickstoff oder zwei benachbarten Silberatomen, können auf Grund der vorgefundenen intermolekuaren Abstände nicht diskutiert werden (vgl. Ag···N2' 3.682(1) Å, Ag···Ag1 4.377(1) Å, $\sum r_{v.d.W.}$(Ag–N): 3.27 Å, $\sum r_{v.d.W.}$(Ag–Ag): 3.44 Å).[68,120]

Die Nitrilgruppe des Anions steht in der beschriebenen Struktur in keiner direkten Wechselwirkung mit einem Akzeptor, wodurch die Lage der CN-Streckschwingung im IR- bzw. Raman-Spektrum interessanterweise im Vergleich zu $Ag[B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$ nur wenig beeinflusst wird (vgl. Tabelle 5). Im IR- als auch im Raman-Spektrum wird eine charakteristische CN-Streckschwingung bei 2223 cm^{-1} bzw. 2233 cm^{-1} registriert.

Die Verbindung ist im Gegensatz zu den Substanzen der Form $M[B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$ (M = Cu, Ag) relativ gut in THF und deutlich besser in Acetonitril löslich.

3.6.2. Reaktion von $Ag[B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$ mit 4,4'-Bipyridin

Die Reaktion wurde im ersten Schritt auf den Einfluss der 4,4'-Bipyridin-Konzentration (4,4'-BIPY) in der Reaktionslösung untersucht. Wie in Schema 17 gezeigt, fällt bei Zugabe von einem Äquivalent Neutralligand zu $Ag[B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$ sofort ein schwerlöslicher, farbloser Niederschlag (**22a**) mit 63 % Ausbeute aus. Durch die Zugabe von zwei Äquivalenten 4,4'-BIPY, konnten nach Abtrennung des Niederschlages **22a** durch langsames Abkühlen der Mutterlauge auf 2 °C nadelförmige, farblose Kristalle erhalten werden. Dieses zweite Reaktionsprodukt war durch Zugabe nur einem Äquivalent der Lewis-Base nicht zugänglich. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Ausbeute von **22a** nur unwesentlich durch die Erhöhung der Neutralligandkonzentration beeinflusst wurde.



Schema 17. Reaktion von $Ag[B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$ mit einem bzw. zwei Äquivalenten 4,4'-Bipyridin.

Die aus der Mutterlauge erhaltenen Kristalle konnten über eine Einkristallstrukturanalyse als $[Ag(4,4'\text{-bipy})][B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]\cdot(4,4'\text{-bipy})$ (**22b**) identifiziert werden. Die monokline Elementarzelle mit der Raumgruppe *P*2/c enthält vier Formeleinheiten.

Die Anionenstruktur weist vergleichbare Bindungslängen und Winkel, wie die Verbindungen $M[B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$ (M = Cu, Ag) auf. Aus diesem Grund wird die Diskussion auf das Kation und dessen Umgebung fokussiert. Für das Silberion wird interessanterweise eine verzerrte, fast quadratisch-planare Umgebung gefunden. Diese wird aus zwei Nitril-Stickstoffatomen des Anions und zwei Pyridyl-Stickstoffatomen gebildet (Abbildung 45). In dieser Struktur liegen sich jeweils die Stickstoffatome der Nitrilgruppen und der Pyridylliganden gegenüber. Die Abstände des Pyridinstickstoffs zum Silber (Ag1–N3) ist mit 2.163(3) Å deutlich kürzer als der gleiche Abstand zum Nitrilstickstoff (Ag1–N2) mit 2.841(4) Å. Die ermittelten CN-Bindungslängen liegen im Bereich, wie sie für ähnliche Systeme in der Literatur beschrieben werden, sind aber im Vergleich zu $Ag[B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$ (**19**·$3CH_3CN$) deutlich größer (vgl. 1.137(3) – 1.148(2) Å). Als bekannte Vertreter aus der Literatur können z. B. $[Ag(4,4\text{-bipy})][C(CN)_3]$ ($Ag–N_{bipy}$ 2.214(2) Å, $Ag–N_{TCM}$ 2.737(3) – 2.813(3) Å) oder $[Ag(4,4\text{-bipy})][N(CN)_2]$ ($Ag–N_{bipy}$ 2.177(3) Å, $Ag–N_{DCA}$ 2.108(4) – 2.661(1) Å) herangezogen werden. Die Wechselwirkung des Metalls mit dem Pyridinstickstoff kann auf Grund der Bindungslänge als bevorzugt betrachtet werden, wie es auch bei $[Ag(4,4\text{-bipy})][C(CN)_3]$ diskutiert wird.[121] Dies veranschaulicht der Winkel zwischen den jeweils gleichen Liganden. Der N3–Ag1–N3'-Winkel, der durch die Pyridinliganden gebildet wird, ist mit 179.91(8)° fast linear, der N2–Ag1–N2'-Winkel der Nitrilgruppen weicht mit 167.0(1)° deutlich davon ab. Weiterhin ist die Nitrilgruppe nicht linear auf das Silberion gerichtet, was durch den Ag1–N2–C14-Winkel von 140.7(3)° verdeutlicht wird und somit ein weiteres Indiz für eine verringerte Wechselwirkung im Vergleich zum Pyridylliganden ist.

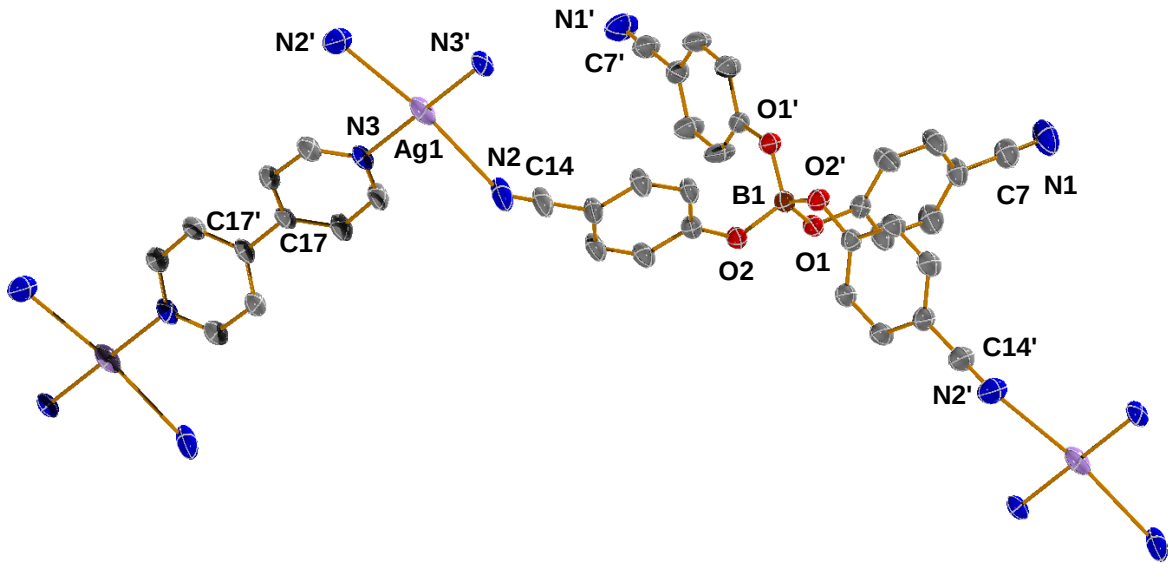


Abbildung 45. ORTEP-Darstellung der Struktur von [Ag(4,4'-bipy)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·(4,4'-bipy) (**22b**) im Kristall. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und eingelagertes 4,4'-Bipyridin zur besseren Darstellung nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å): C7–N1 1.141(6), C14–N2 1.147(5), Ag1–N2 2.841(4), Ag1–N3 2.163(3), C17–C17' 1.490(4). Ausgewählte Winkel (°): N2–Ag1–N2' 167.0(1), N3–Ag1–N3' 179.91(8), N2–Ag1–N3 90.5(1), N2–Ag1–N3' 89.6(1), C14–N2–Ag1 140.7(3).

Die schwächere Interaktion des Silberions mit der Nitrilgruppe des Anions zeigt sich auch im Vergleich mit den Ag–C–N-Winkeln in Ag[B(O–C_6H_4–CN)$_4$], die dort 173.2(2) – 176.8(2)° betragen. Die Verzerrung der quadratisch-planaren Umgebung kann neben den unterschiedlichen Bindungslängen durch den N2–N3–N2'–N3'-Diederwinkel von 10.6(1)° untermauert werden. Dieser kleinste aufgespannte Diederwinkel ist somit nur halb so groß, wie in [Ag(2,2'-bipy)][B(O−C_6H_4−CN)$_4$] (**21**·CH_3CN). Dieser Sachverhalt kann auf verminderte sterische Effekte durch eine *trans*-Stellung der Liganden zurückgeführt werden. Weiterhin stimmen im Gegensatz zu **21**·CH_3CN auch die N–Ag–N-Winkel, die in **22b** mit 89.6(1)° und 89.6(1)° betragen, gut mit den Winkeln einer idealen quadratisch-planaren Struktur überein. Die vorgefundene quadratisch-planare Konfiguration ist für Silber weniger häufig, wird aber dennoch in der Literatur beschrieben.[122] In den meisten Fällen wird dieses Koordinationspolyeder nur aus Pyridylstickstoffatomen[123], einer gemischten Stickstoff-Sauerstoff-Umgebung[124] oder Schwefelatomen[125] gebildet. Dabei wird für die vorgestellte gemischte Anordnung über Nitril- und Pyridylgruppen in der Literatur nur eine tetraedrische Struktur diskutiert.[126] Im Festkörper von **22b** sind entsprechend zwei verschiedene Verknüpfungen zu finden, die über das Borat-Anion und den Neutralliganden erfolgen. Das in Ag[B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·3CH_3CN beschriebene eindimensionale Koordinationspolymer wird über 4,4'-BIPY zu einem zweidimensionalen Netzwerk verknüpft (Abbildung 46).

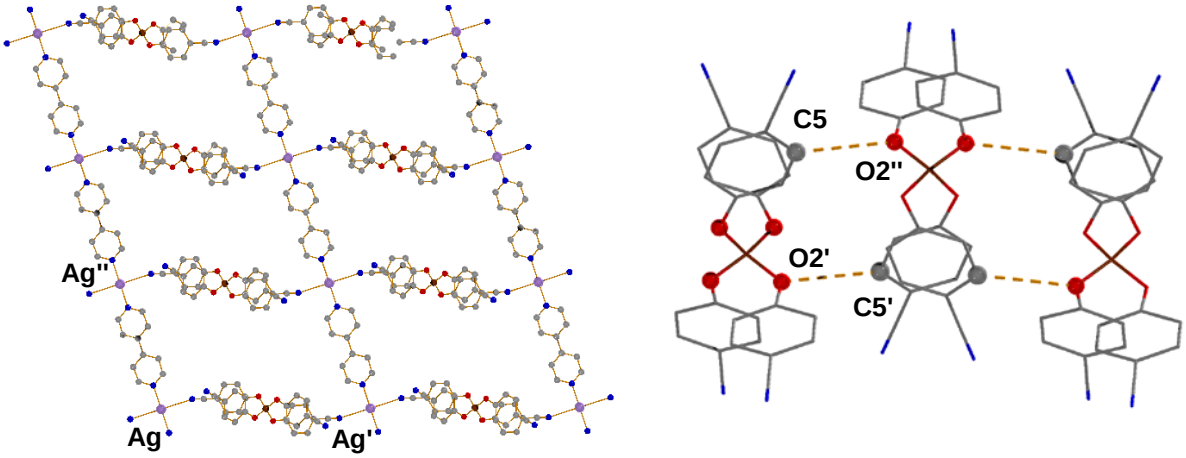


Abbildung 46. Darstellung des Netzwerkmotives in [Ag(4,4′-bipy)][B(O−C_6H_4−CN)$_4$]·(4,4′-bipy) (**22b**). **Links**: Darstellung des zweidimensionalen Netzwerkes in **22b**. Blick in Richtung der *b*-Achse. Ausgewählte Abstände (Å): Ag···Ag' 18.139(1), Ag···Ag'' 11.416(1). **Rechts**: Wechselwirkungen der [B(O–C_6H_4–CN)$_4$]-Anionen zwischen den Schichten des Netzwerkes. Wasserstoffatome und eingelagertes 4,4'-Bipyridin zur besseren Darstellung nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å): C5···O2'' 3.247(3), O2'···C5' 3.247(3).

Im zweidimensionalen (4,4)-Netzwerk wird ein rechteckiges Strukturmotiv gefunden, deren Abmessungen Ag···Ag' 18.139(1) Å und Ag···Ag'' 11.416(1) Å betragen. Die Ausdehnungen liegen in einer Größenordnung, wie sie auch im Netzwerk von Na[B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·4.5 THF auftreten. In diesen Netzwerken kann jeweils nur noch das Silber als Knotenpunkt betrachtet werden, da das Anion nur mit zwei Nitrilgruppen und somit topologisch nur noch linear verbrückt.

Die Interaktion zwischen den Netzwerken kann durch die in Abbildung 46 (rechts) dargestellte Wechselwirkung beschrieben werden. Die [B(O–C_6H_4–CN)$_4$]$^-$-Ionen zweier Schichten stehen durch jeweils zwei C–H···O-Wechselwirkungen mit einem Abstand von C5···O2'' bzw. O2'···C5' 3.247(3) Å miteinander in Kontakt. Der Abstand entspricht einer typischen van-der-Waals-Wechselwirkung (vgl. $\sum r_{v.d.W.}$(C–O): 3.22 Å).[68] Dadurch wird eine Anordnung ermöglicht, wie sie in Abbildung 47 (links) gezeigt ist. Jeweils ein Paar der zweidimensionalen Netzwerke bildet über diese Anion-Anion-Wechselwirkungen eine weitere Überstruktur. In dieser liegen sich Silber- und Borzentren gegenüber, was zu einer alternierenden Anordnung der Zentren in Richtung der *b*-Achse führt. Diese periodische Struktur erfolgt auf eine sterisch günstige Weise, die durch das Vorhandensein der nicht verknüpfenden 4-Cyano-phenoxy-Substituenten zurückzuführen ist (Abbildung 47).

Die ebenfalls zweidimensionale Überstruktur weist Kanäle in Richtung der *c*-Achse auf, welche aber mit zwei parallelen Ketten von eingelagerten und fehlgeordneten 4,4'-Bipyridin-Molekülen gefüllt sind, wie es in Abbildung 47 (rechts) für einen Hohlraum gezeigt ist.

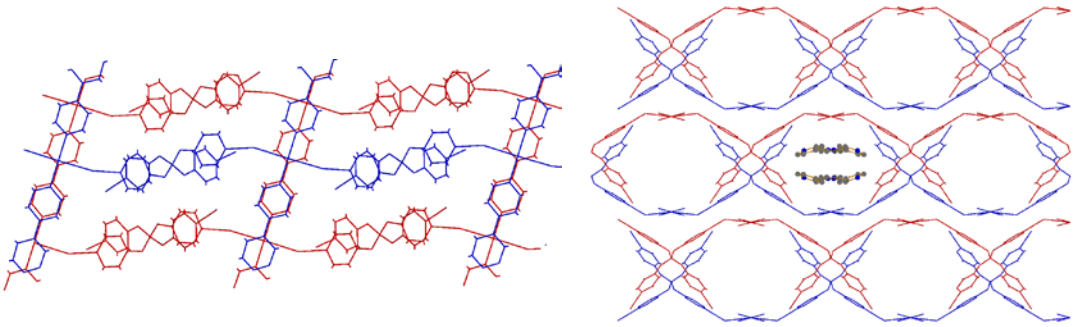


Abbildung 47. Netzwerkstrukturen in [Ag(4,4'-bipy)][B(O–C_6H_4–CN)4]·(4,4'-bipy) (**22b**). **Links**: Darstellung der Überstruktur aus zwei unabhängigen zweidimensionalen Netzwerken in [Ag(4,4'-bipy)][B(O–C_6H_4–$CN)_4$]·4,4'-bipy (**22b**). Blick Richtung *b*-Achse. **Rechts**: Blick Richtung *c*-Achse und beispielhafte Darstellung der eingelagerten 4,4'-Bipyridinmoleküle.

Die damit im Zusammenhang stehende Entfernung der Gastmoleküle durch Lösungsmittelextraktion konnte nicht nachgewiesen werden.

Beide Reaktionsprodukte sind schlecht in Aromaten, CH_2Cl_2, Diethylether und THF löslich. Das Produkt **22b** konnte im Gegensatz zu **22a,** durch Erwärmen in Acetonitril gelöst werden. Durch verschiedene Lösungsversuche konnte gezeigt werden, dass **22b** in NMP gelöst werden kann.

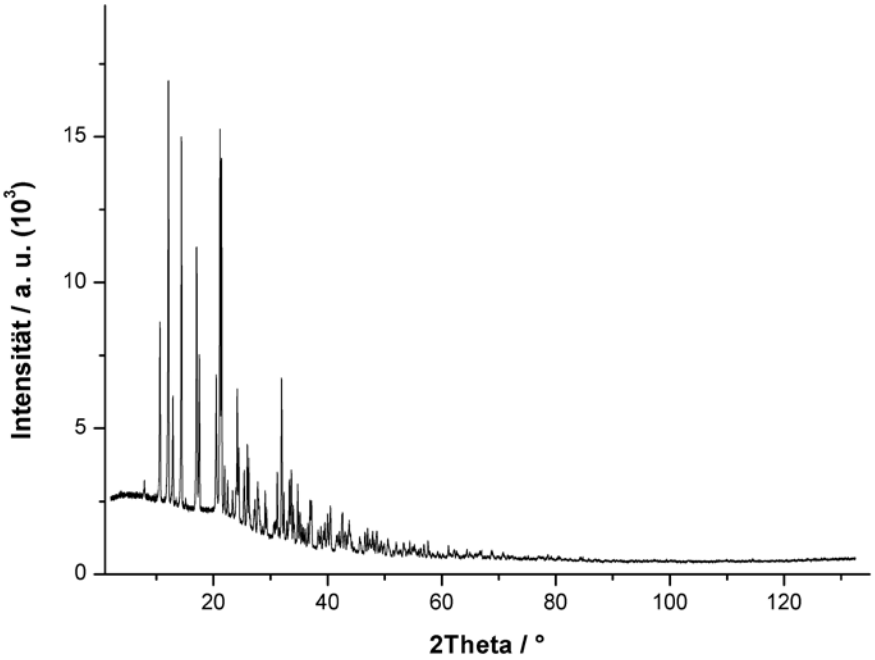


Abbildung 48. Pulverbeugungsdiagramm von [Ag(4,4'-bipy)][B(O–C_6H_4–$CN)_4$] (**22a**). Debye-Scherrer, λ = 1.54056 Å, 0.25° Schritte, 100 s/Schritt.

Für **22a** kann keine Einkristallstruktur diskutiert werden, da aus NMP keine Kristalle erhalten wurden. Der schwerlösliche Niederschlag konnte aber durch Röntgenpulverbeugung analysiert werden, wobei ein charakteristisches und für verschiedene Versuche reproduzierbares Beugungsbild erhalten wurde (Abbildung 48).

Den Beugungsdaten konnte aber im weiteren Verlauf keine eindeutige Elementarzelle bzw. Raumgruppe zugeordnet werden, was eine fortführende Bearbeitung der Beugungsdaten in Form einer LeBail-Extraktion, Erstellen eines Strukturmodelles und anschliessender Rietveld-verfeinerung verhinderte.

Die Verbindungen **22a** und **22b** weisen fast identische spektroskopische Eigenschaften auf. Es wird jeweils eine CN-Streckschwingung bei 2210 cm^{-1} im IR-Spektrum gefunden, die im Vergleich zu **21** deutlich zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist ($\Delta\nu = 13\ cm^{-1}$). Im Raman-Spektrum unterscheidet sich die Lage der CN-Streckschwingung nur geringfügig (**22a**: 2208 cm^{-1}, **22b**: 2210 cm^{-1}).

Die Untersuchung von **22b** durch N_2-Sorption wurde auf Grund der geringen Ausbeuten nicht durchgeführt. Für den schwerlöslichen Niederschlag **22a** konnte keine spezifische Oberfläche nachgewiesen werden.

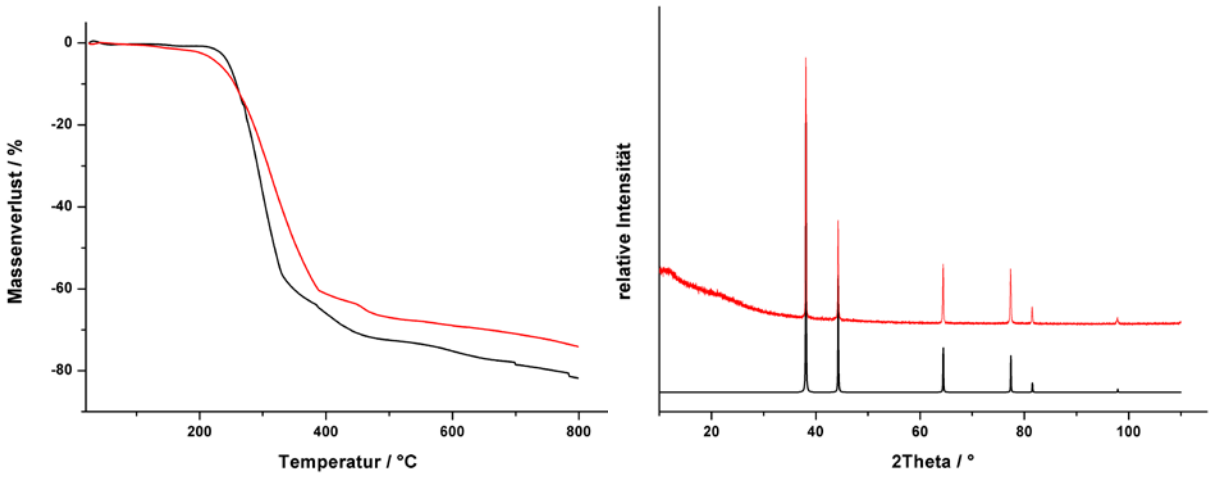


Abbildung 49. Thermische Eigenschaften von [Ag(4,4'-bipy)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**22a**) und [Ag(4,4'-bipy)] [B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·(4,4'-bipy) (**22b**). **Links**: TG-Kurven von Ag(4,4'-bipy)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$] (rot) und [Ag(4,4'-bipy)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·(4,4'-bipy) schwarz). **Rechts**: Nachweis des Zersetzungsproduktes von **22b** über Pulverbeugung. Farbcode rechts: schwarz – berechnetes Beugungsbild von Ag (ICSD-Nr. 604634), rot – gemessenes Beugungsbild, Transmission, λ = 1.54056 Å, 1° Schritte, 60 s/Schritt.

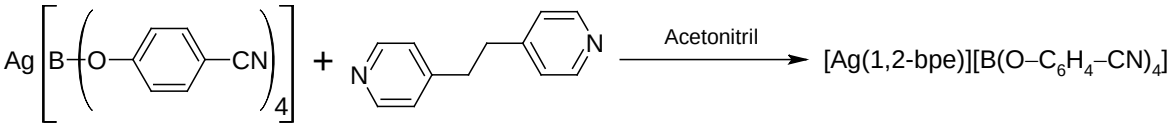
Wie in Abbildung 49 gezeigt, ist das thermische Verhalten von **22a** und **22b** nahezu identisch. Die Koordinationspolymere zersetzen sich bei annähernd gleicher Temperatur (**22a**: 244 °C, **22b**: 238 °C) in einem Schritt zu elementarem Silber (Abbildung 49, rechts).

Zusammenfassend kann **22a** durch den Ausdruck [Ag(4,4'-bipy)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$] beschrieben werden, da keine Unterschiede in wesentlichen Eigenschaften (IR, Raman, TGA) zu **22b** gefunden werden.

Für **22a** kann, wie auch bei **22b**, von einem zweidimensionalem Netzwerk ausgegangen werden, wobei aber kein zusätzliches Gastmoleküle eingelagert werden, wie durch Elementaranalyse bestätigt wurde.

3.6.3. Reaktion von Ag[B(O−C$_6$H$_4$−CN)$_4$] mit 1,2-Bis-(4-pyridyl)-ethan

Bei der Verwendung dieses Pyridinderivates wurden, auf Grund des beschriebenen Einflusses der Neutralligandenkonzentration, ebenfalls zwei Äquivalente 1,2-Bis-(4-pyridyl)-ethan (1,2-BPE) in Acetonitril mit Ag[B(O−C$_6$H$_4$−CN)$_4$] umgesetzt. Entgegen der Beobachtungen in der vorangegangenen Reaktion wurde kein Ausfallen eines Niederschlages beobachtet. Durch Abkühlen der Reaktionslösung wurden nach drei Tagen farblose Kristalle in einer Ausbeute von 40 % isoliert (Schema 18). Das Reaktionsprodukt konnte durch ein Beugungsexperiment am Einkristall als [Ag(1,2-bpe)][B(O−C$_6$H$_4$−CN)$_4$]·CH$_3$CN (**23**·CH$_3$CN) identifiziert werden.



Schema 18. Reaktion von Ag[B(O−C$_6$H$_4$−CN)$_4$] mit 1,2-Bis-(4-pyridyl)-ethan (1,2-BPE).

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 und enthält zwei Formeleinheiten von **23**·CH$_3$CN. Das Silberion bildet in **23**·CH$_3$CN unterschiedlich starke Wechselwirkungen mit verschiedenen Donorgruppen aus. Wie auch schon in der Diskussion zu **22b** wird eine lineare Koordination durch die Pyridinstickstoffatome zweier Neutralliganden ausgebildet. Die Ag–N-Abstände von 2.162(2) bzw. 2.166(2) Å (Ag1–N5 bzw. Ag1–N6') sind fast identisch mit denen in [Ag(4,4'-bipy)][B(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$]·(4,4'-bipy) (2.163(3) Å). Der N5–Ag1–N6'-Winkel zeigt mit 165.98(7)° aber eine größere Abweichung von der annähernd linearen Anordnung der 4,4'-Bipyridin-Stickstoffatome in **22b**, der eine Größe von 179.91(8)° aufweist. Zusätzlich zu den Wechselwirkungen mit den Pyridinliganden können Interaktionen mit zwei Nitrilgruppen der benachbarten Boratanionen diskutiert werden. Die Nitrilgruppen weisen in **23**·CH$_3$CN einen unterschiedlichen Abstand zum Silberion auf. Der kürzere Ag1–N1-Abstand beträgt 2.635(2) Å. Diese Bindung ist im Vergleich zu Ag(4,4'-bipy)][B(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (**22b**) um 0.2 Å verkleinert. Im weiteren Vergleich zu dem Ag–N-Abstand von 2.338(3) Å in Ag[B(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (**19**·3CH$_3$CN) ist dieser aber deutlich vergrößert. Eine zweite Nitrilgruppe (N2') weist einen Abstand von 3.061(3) Å zum Silberion auf.

Generell werden in der Literatur für dative Ag–N-Wechselwirkungen Bindungslängen in der Größenordnung von 2.6 Å erörtert, wie sie für die Ag1–N1-Bindung beschrieben wurde.[121] Bei der zweiten Nitrilgruppe handelt es sich in diesem Fall, auf Grund der Größenordnung des Abstandes eher um eine starke van-der-Waals-Wechselwirkung ($\sum r_{v.d.W.}$(Ag–N): 3.27 Å).[120] Die verbliebenen Donorgruppen des Anions stehen in keinen vergleichbaren Wechselwirkungen. Einen Ausschnitt der Molekülstruktur von **23** zeigt Abbildung 50.

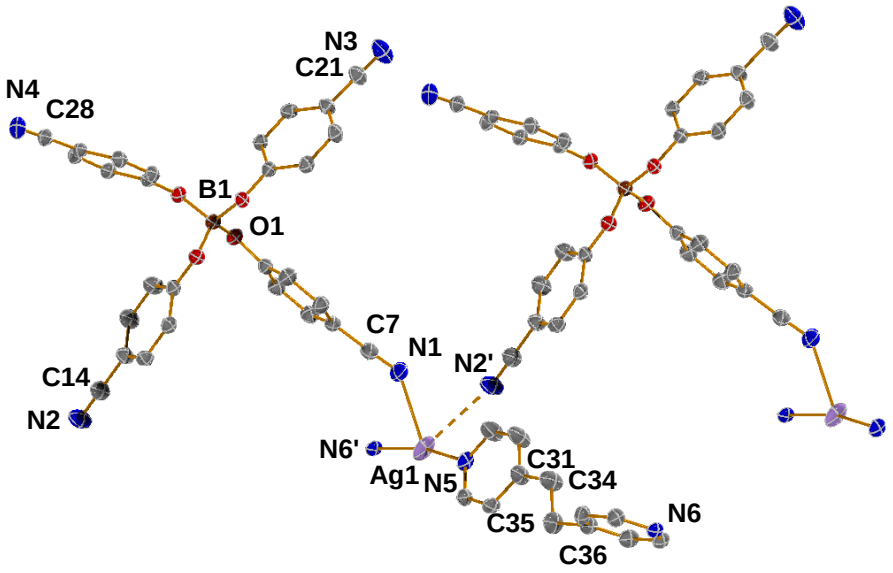


Abbildung 50. ORTEP-Darstellung der Struktur von [Ag(1,2-bpe)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·CH_3CN (**23**·CH_3CN) im Kristall. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und eingelagertes Acetonitrilmolekül zur besseren Darstellung nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å): B1–O1 1.467(3), C7–N1 1.140(3), C14–N2 1.146(3), C21–N3 1.140(3), C28–N4 1.147(4), N1–Ag1 2.635(2), N5–Ag1 2.162(2), N2'–Ag1 3.061(3), N6'–Ag1 2.166(2), C31–C34 1.514(3), C34–C35 1.467(3), C35–C36 1.508(3). Ausgewählte Winkel (°): N1–Ag1–N5 98.19(7), N1–Ag1–N2' 72.58(6), N1–Ag1–N6' 88.34(7), N5–Ag1–N2' 86.54(7), N5–Ag1–N6' 165.98(7), N2'–Ag1–N6' 107.31(7).

Es kann in der Struktur von **23**·CH_3CN für Silber durchaus eine T-förmige Koordinationsumgebung diskutiert werden. Diese wird ebenfalls durch die N1–Ag1–N5- und N5–Ag1–N6'-Winkel im Bereich von 90° verdeutlicht. Diese Art der Verknüpfung ist in Koordinationspolymeren nicht unüblich und wird vor allem für Netzwerke mit Pyridinderviaten, wie [$Ag_2(pyz)_3$][BF_4]$_2$ (pyz = Pyrazin) oder analogen Kupferverbindungen in der Literatur beschrieben.[127] Weiterhin weist eine Vielzahl dieser Koordinationspolymere eine dreidimensionale Struktur auf, die entweder durch Ag···Ag- oder Ag···Gastmolekül-Wechselwirkungen begründet werden, die aber in dieser Form in **23**·CH_3CN nicht beobachtet wurden.[128]

Wie aus der Beschreibung der Silberumgebung abgeleitet werden kann, werden die Ag^+-Ionen durch 1,2-BPE zu eindimensionalen Ketten verknüpft.

Weiterhin kann eine zusätzliche Verknüpfung dieser Ketten über das Anion zu einer zweidimensionalen Struktur erörtert werden (Abbildung 51). Diese enthält quadratisch geformte Netzmotive, in denen ein Metallatomabstand Ag···Ag' von 13.562(3) Å auftritt. Durch die alternierende Anordnung der jeweiligen Netzwerke wird die Ausbildung eindimensionaler Kanäle wie in Cu[Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**3**) verhindert.

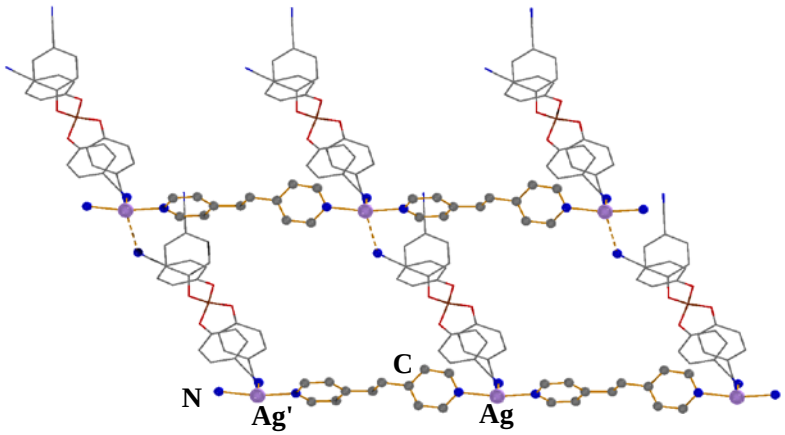


Abbildung 51. Darstellung des Netzwerkmotives von [Ag(1,2-bpe)][B(O−C_6H_4−CN)$_4$]·CH_3CN (**23**·CH_3CN). Acetonitrilmoleküle zur besseren Darstellung nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände (Å): 13.562(3) .

Das farblose Produkt weist ein vergleichbares Löslichkeitsverhalten in polaren Lösungsmitteln wie [Ag(4,4'-bipy)][B(O−C_6H_4−CN)$_4$]·4,4'-bipy auf.

Ebenso sind die spektroskopischen Eigenschaften, mit einer CN-Streckschwingung bei 2214 cm^{-1} im IR-Spektrum ist gegenüber **22b** nur geringfügig verändert. Im Gegensatz zu **22b** werden aber im Raman-Spektrum von **23**·CH_3CN zwei, in ihrer Lage nur geringfügig unterschiedliche, für Nitrilgruppen charakteristische Banden beobachtet (2221 und 2216 cm^{-1}). Die unterschiedlichen Wechselwirkungen der Nitrilgruppen können also im Fall von **23** spektroskopisch erfasst werden. Im Vergleich mit dem Bipyridinderivat **22b** kann die Schwingung bei 2216 cm^{-1} den unkoordinierten Donorgruppen des Anions zugeordnet werden. Die an der van-der-Waals-Wechselwirkung mit dem Silberion beteiligte Nitrilgruppe war nicht gesondert im Spektrum zu beobachten. Die Schwingung bei 2221 cm^{-1} entspricht der koordinierenden Nitrilgruppe.

Das im Kristall gefundene Acetonitril kann, wie an der TG-Kurve in Abbildung 52 gezeigt, ab einer Temperatur von 120 °C thermisch entfernt werden. Die solvatfreie Verbindung zersetzt sich ab 250 °C in zwei Massenverlusten von zusammengenommen 55 % zu elementarem Silber und weist somit eine vergleichbare thermische Stabilität wie das durch 4,4'-Bipyridin verbrückte Silbersalz **22b** auf.

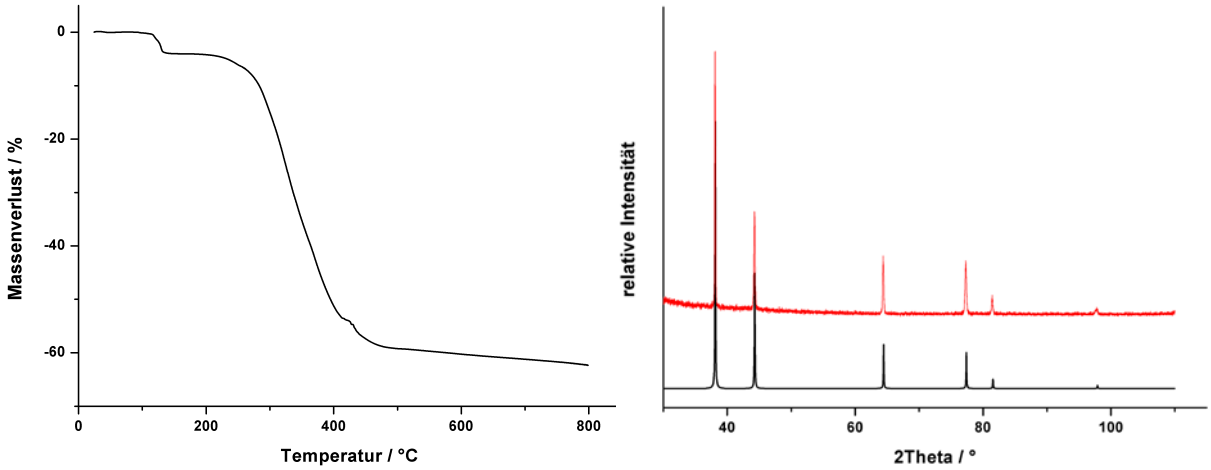
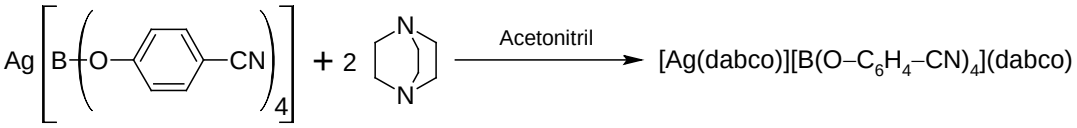


Abbildung 52. Thermische Eigenschaften von [Ag(1,2-bpe)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·CH_3CN (**23**·CH_3CN)**. Links**: TG-Kurve von [Ag(1,2-bpe)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·CH_3CN. **Rechts**: Nachweis des Zersetzungsprodukts über Pulverbeugung. Farbcode rechts: schwarz – berechnetes Beugungsbild von Ag (ICSD-Nr. 604634), rot – gemessenes Beugungsbild. Transmission, λ = 1.54056 Å, 1° Schritte, 60 s/Schritt.

3.6.4. Reaktion von Ag[B(O−C_6H_4−CN)$_4$] mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan

Ein weiterer Neutralligand mit starrem Grundgerüst stellt 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) dar, der bereits in verschiedenen Carboxylat-basierten Koordinationspolymeren des Silbers verwendet wurde.[129] Die Synthese der Zielverbindung erfolgte ebenfalls durch die Reaktion von zwei Äquivalenten des Neutralliganden mit Ag[B(O–C_6H_4–CN)$_4$] in Acetonitril (Schema 19). Die Reaktionslösung wurde filtriert und auf 2 °C abgekühlt, wobei über Nacht dünne, farblose Nadeln aus der Lösung kristallisierten. Das im Folgenden diskutierte Reaktionsprodukt konnte in 20 % Ausbeute isoliert werden und wurde als [Ag(dabco)][B(O−C_6H_4−CN)$_4$]·dabco·1.5CH_3CN (**24**·1.5CH_3CN) identifiziert.



Schema 19. Reaktion von Ag[B(O−C_6H_4−CN)$_4$] mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO).

Die Einkristallstrukturanalyse ergab eine monokline Elementarzelle in der Raumgruppe *P*c, in welche vier Formeleinheiten gefunden wurden. Die vollständige Lösung der Einkristallstruktur aus den experimentellen Daten konnte für 24·1.5CH_3CN nicht realisiert werden. Dies kann vor allem durch das eingelagerte Lösungsmittel bzw. Neutralliganden begründet werden. Dessen statistischer Einbau erzeugt diffuse Elektronendichte, die folglich nicht eindeutig bestimmten Atomlagen zugeordnet werden kann.

Zusätzlich treten zu diesen Effekten erhebliche Fehlordnungen auf, welche die Gütekriterien der Strukturlösung zusätzlich beeinflussen. An dieser Stelle soll deswegen auf eine vertiefte Diskussion der Details der Einkristallstruktur verzichtet und nur die Netzwerkstruktur der Verbindung besprochen werden.

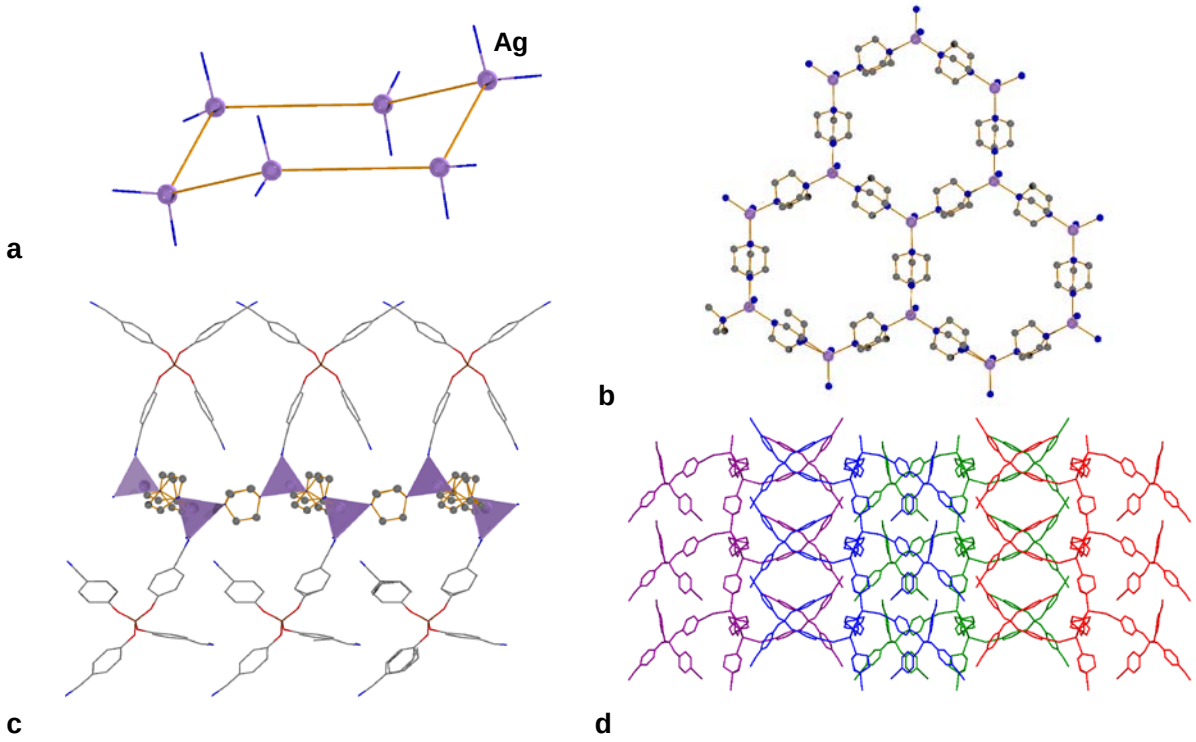


Abbildung 53. Darstellungen der Netzwerkstrukturen in **24**·1.5CH_3CN. **a**) Detaildarstellung des Grundmotives, **b**) Ausschnitt des zweidimensionalen Netwerkes, **c**) Orientierung der AgN_4-Tetraeder und Ausrichtung der $[B(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-Anionen, **d**) Ausrichtung verschiedener Netzwerke im Kristall. Fehlordnung zur besseren Darstellung nicht abgebildet.

Der Grundaufbau des Netzwerkes wird durch eine tetraedrische Stickstoffumgebung am Silberion bestimmt. Diese wird aus drei Stickstoffatomen der DABCO-Liganden und einem Stickstoffatom der Nitrilgruppe des $[B(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-Anions gebildet. Die Silberionen in **24**·1.5CH_3CN sind nur durch den Neutralliganden miteinander verknüpft. Da jeweils nur drei verknüpfende Neutralliganden an jedes Silberion koordinieren, resultiert ein Netzwerkmotiv, welches eine Analogie zur Sesselkonformation des Cyclohexanringes aufweist (Abbildung 53-a). Diese Sessel bilden eine gewellte, zweidimensionale Netzwerkstruktur in der jedes Silberion einen trigonalen Knoten darstellt. Das Netzwerk kann mit einer (6,3)-Topologie beschrieben werden (Abbildung 53-b). Aus dem Verhältnis von drei zu eins in der Koordinationsumgebung des Silberions ergibt sich, wie in Abbildung 53-c gezeigt, eine alternierende Stellung der AgN_4-Tetraeder. Diese Ausrichtung hat vor allem sterische Ursachen, da die jeweilige Spitze eines Tetraeders von einer Nitrilgruppe des $[B(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-Anion gebildet wird.

Die Anionen weisen, wie Abbildung 53-c verdeutlicht, eine senkrechte Orientierung zur eigentlichen Netzwerkstruktur auf. Das Anion ist, wie in **23**·CH_3CN, nur an einer direkten Wechselwirkung mit dem Metallion beteiligt und somit erfolgt keine weitere Verknüpfung der Netzwerke, wie Abbildung 53-d veranschaulicht.

Die erhaltenen Einkristalle wurden nach Trocknung zusätzlich durch Pulverbeugung untersucht. Es wurde versucht, dass diskutierte Strukturmodell durch eine Rietveld-verfeinerung zu präzisieren. Dies gelang trotz guter Beugungsdaten nicht, da neben verschiedenen, nicht dem Strukturmodel zugehörigen Reflexen, auch die Profilanpassung nur mit mäßigem Erfolg möglich war. Dies kann zum einen auf ein unvollständiges Strukturmodell, zum anderen auf eventuelle Strukturveränderung durch Entfernung des statistisch eingebauten Lösungsmittels zurückgeführt werden. Beugungsexperimente an Kristallen, die durch verschiedene Kristallisationsmethoden gewonnen wurden, führten nicht zu qualitativ besseren Beugungsdaten.

Das Löslichkeitsverhalten und die spektroskopischen Eigenschaften waren denen der Pyridinderivate sehr ähnlich. Es wurde für [Ag(dabco)][B(O−C_6H_4−CN)$_4$]·dabco (**24**·CH_3CN) die charakteristische Nitrilschwingung bei 2215 cm^{-1} im IR- und 2222 cm^{-1} im Raman-Spektrum beobachtet. Die Nitrilgruppen in verschiedener Umgebung konnten somit nicht über eine separate Bande unterschieden werden.

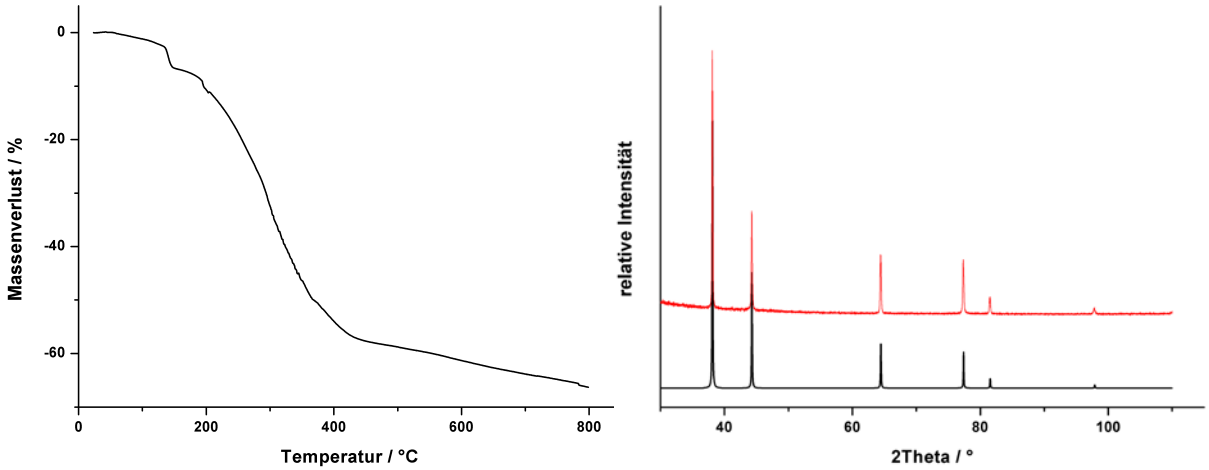


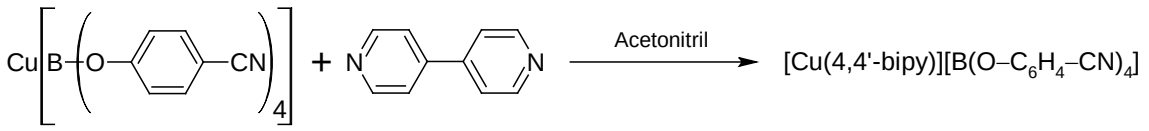
Abbildung 54. Thermische Eigenschaften von [Ag(dabco)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·dabco·1.5CH_3CN (24·1.5CH_3CN). **Links**: TG-Kurve von [Ag(dabco)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·dabco·1.5CH_3CN. **Rechts**: Nachweis der Zersetzungsprodukte über Pulverbeugung. Farbcode rechts: schwarz – berechnetes Beugungsbild von Ag (ICSD-Nr. 604634), rot – gemessenes Beugungsbild. Transmission, λ = 1.54056 Å, 1° Schritte, 60 s/Schritt.

In der thermogravimetrischen Analyse konnte bei 140 °C ein Massenverlust von 7 % bestimmt werden, der den eingelagerten Lösungsmittelmolekülen zugeordnet werden konnte (Abbildung 54, links). Es wurde infolgedessen rund 1.5 Mol eingelagertes Acetonitril pro Formeleinheit der Netzwerkverbindung thermogravimetrisch belegt. Bei weiterer Temperaturerhöhung über 250 °C zersetzt sich das Netzwerk langsam zu elementarem Silber.

3.6.5. Reaktion von Cu[B(O−C$_6$H$_4$−CN)$_4$] mit 4,4'-Bipyridin

Wie auch im Fall von Silber(I) werden für Kupfer(I) verschiedene Koordinationspolymere unter Verwendung von Neutralliganden beschrieben. Verschiedene Syntheseansätze, ausgehend von Kupfer(I)halogeniden oder Kupfer(I)salzen des Typs Cu[EF$_n$] (E = B, P; n = 4, 6) werden in der Literatur diskutiert.[130,131] Der Aufbau von Netzwerkstrukturen durch den Einsatz kleiner CN-reicher Anionen und Neutralliganden ist für Cu[N(CN)$_2$] und Cu[C(CN)$_3$] bekannt.[130,132]

Die Reaktion wurde in gleicher Weise ausgeführt, wie sie für das Silbersalz beschrieben wurde. Im Gegensatz zu dieser wurde bei der Zugabe des Neutralliganden ein Farbumschlag und nicht die Bildung eines schwerlöslichen Niederschlages registriert. Aus der gelben Reaktionslösung wurde durch Verringerung des Lösungsmittelvolumens kleine, gelbliche Kristalle in 25 % Ausbeute erhalten, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.



Schema 20. Reaktion von Cu[B(O−C$_6$H$_4$−CN)$_4$] mit 4,4'-Bipyridin (4,4'-BIPY).

Für das kristallisierte Reaktionsprodukt, [Cu(4,4'-bipy)][B(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$]·3CH$_3$CN (**25**·3CH$_3$CN), wird eine trikline Elementarzelle in der Raumgruppe *P*-1 beobachtet, wobei zwei Formeleinheiten in dieser vorgefunden wurden. Wie in der Ausgangsverbindung **20** kann für Kupfer(I) und Bor eine tetraedrische Umgebung beobachtet werden (Abbildung 55). Die Strukturparameter des Borat-Anions in **25**·3CH$_3$CN sind fast identisch mit denen in der Ausgangsverbindung **19**·3CH$_3$CN. Die verzerrt tetraedrische Umgebung des Kupfers wird in **25**·3CH$_3$CN durch vier Stickstoffatome gebildet, die jeweils zwei 4,4'-Bipyrdin- und zwei Acetonitrilmolekülen zugeordnet werden können. Die Abstände der Pyridinstickstoffe zum zentralen Kupferion sind mit 2.113(1) und 2.049(1) Å geringfügig länger als die zwischen dem Kupferion und den Acetonitrildonoratomen mit Cu1–N7 1.952(2) und Cu1–N8 1.993(2) Å.

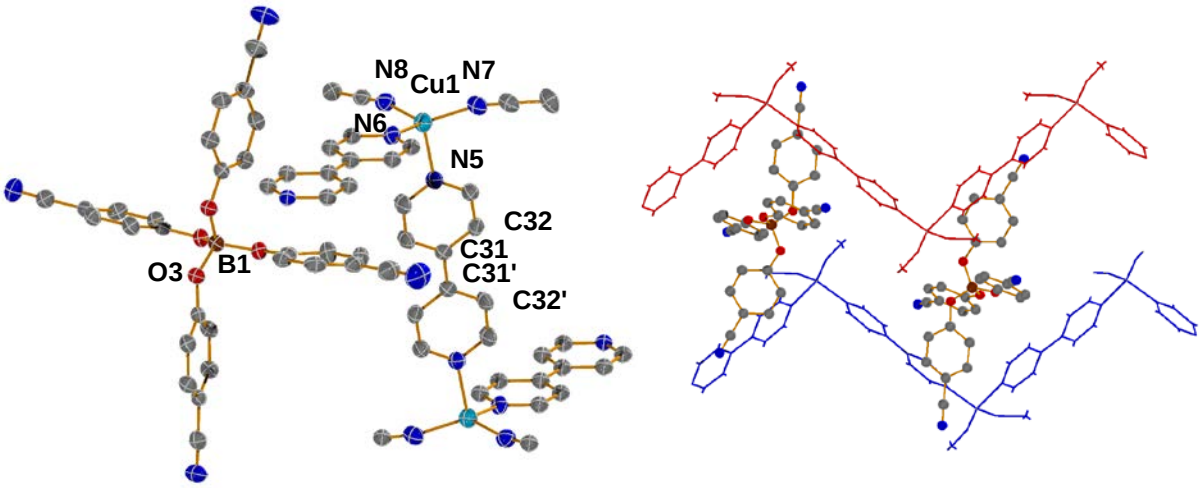


Abbildung 55. Darstellung der Struktur von [Cu(4,4'-bipy)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·3CH_3CN (**25**·3CH_3CN) im Kristall. **Links**: ORTEP-Darstellung der Struktur von [Cu(4,4'-bipy)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$]. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und eingelagertes Acetonitrilmolekül zur besseren Darstellung nicht abgebildet. **Rechts**: Ausrichtung der Netzwerke und Anionen in der Elementarzelle. Blick in Richtung der *b*-Achse. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Cu1–N5 2.113(1), Cu1–N6 2.049(1), Cu1–N7 1.952(2), Cu1–N8 1.963(2). Ausgewählte Winkel (°): N5–Cu1–N6 104.03(7), N5–Cu1–N7 101.73(6), N5–Cu1–N8 98.19(7), N6–Cu1–N7 107.67(7), N6–Cu1–N8 109.43(7), N7–Cu1–N8 104.03(7).

Die Abstände zum Pyridinstickstoffatom sind in guter Übereinstimmung zu denen in [Cu_2(4,4'-bipy)$_2$][N(CN)$_2$]$_2$ (2.090(5), 2.088(5) Å) oder [Cu(4,4'-bipy)][C(CN)$_3$] (2.09(3) Å).[132] Die Abstände zwischen dem Kupferkation und dem Nitrilstickstoffatom der koordinierten Acetonitrilmoleküle entsprechen mit 1.952(2) Å (Cu1–N7) bzw. 1.963(2) Å (Cu1–N8) den Abständen, wie sie bereits in Cu[B(O–C_6H_4–CN)$_4$] vorgestellt wurden.

Der N5–Cu1–N6-Winkel zwischen den Bipyridindonoratomen ist mit 104.03(7)° deutlich kleiner als der zwischen den koordinierten Acetonitrilmolekülen (<N5–Cu1–N6 131.67(7)°). Weiterhin sind die genannten Winkel zwischen verknüpfenden Liganden im Vergleich zu Cu[B(O–C_6H_4–CN)$_4$] verkleinert (vgl. 111.22(7)° in **20**·3CH_3CN).

In **25**·3CH_3CN wird das Nitril-substituierte Anion im Gegensatz zu dem Silberanaloga **22b** durch den Neutralliganden vollständig vom Metallzentrum verdrängt. Dies steht im Widerspruch zu vergleichbaren Netzwerkverbindungen mit kleinen CN-reichen Anionen, in denen das Anion wie auch der Neutralligand an das Metallion koordiniert ist ([Cu_2(4,4'-bipy)$_2$][N(CN)$_2$]$_2$ oder [Cu(4,4'-bipy)][C(CN)$_3$]).[132]

In **25**·3CH_3CN wird ein eindimensionales Netzwerk gebildet, welches in der Literatur auch als *zick-zack*-Kette bezeichnet wird.[7,14] Die Ausrichtung der Kette und die Lage der Anionen zwischen den Ketten zeigt Abbildung 55 (rechts), wobei die Anionen ohne Wechselwirkungen der Nitrilgruppen zwischen den Kupferion-Bipyridin-Ketten auftreten.

Es wurden in der Einkristallstruktur nur schwache Anion···Anion-Wechselwirkungen in Form von C–H···O-Kontakten im Bereich von 3.368(2) Å gefunden. Die auftretenden Anion···Anion-Wechselwirkungen wurden in dieser Form schon mehrfach beschrieben, sind in ihren Eigenschaften nur geringfügig verändert und sollen an dieser Stelle nicht wiederholt diskutiert werden (siehe Abbildung 46).

Im IR- als auch im Raman-Spektrum wird im Vergleich zu Cu[B(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**21**·3CH3CN) eine Veränderung in der Nitrilschwingungslage deutlich. Im IR-Spektrum zeigt diese eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen (2217 cm^{-1}), wobei im Raman-Spektrum eine Veränderung zu höheren Wellenzahlen auf 2231 cm^{-1} beobachtet wird.

Das eingelagerte bzw. an das Kupferion koordinierte Lösungsmittel kann bei 70 °C aus der Verbindung thermisch entfernt werden, was auch der Temperatur für den analogen Massenverlust in Cu[B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·3CH_3CN entspricht. Die solvensfreie Verbindung weist eine thermische Stabilität bis 200 °C auf. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt eine schrittweise Zersetzung zu elementarem Kupfer (Abbildung 56, rechts).

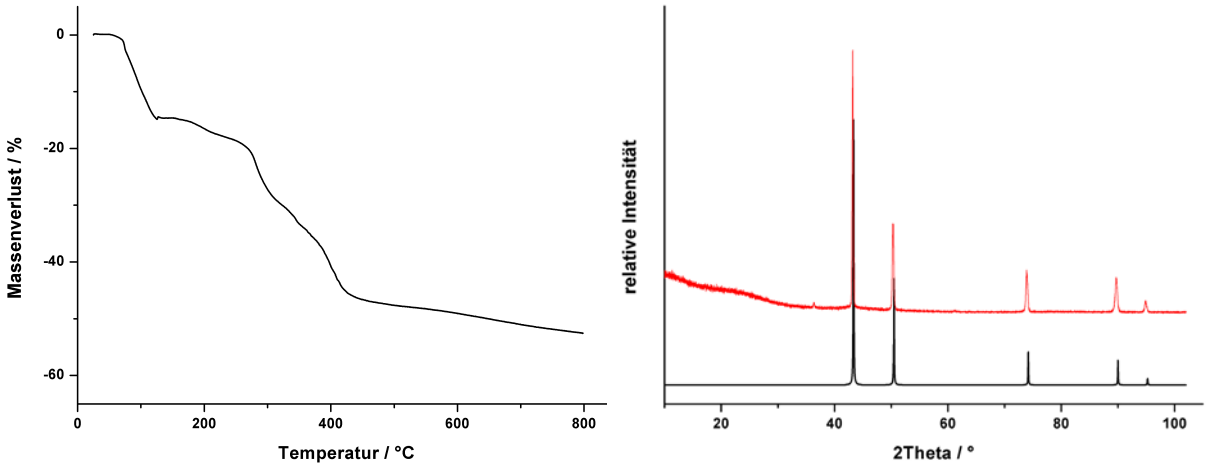


Abbildung 56. Thermische Eigenschaften von [Cu(4,4'-bipy)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·3CH_3CN (**25**·3CH_3CN). **Links**: TG-Kurve von [Cu(4,4'-bipy)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·3CH_3CN. **Rechts:** Nachweis der Zersetzungsprodukte über Pulverbeugung. Farbcode rechts: schwarz – berechnetes Beugungsbild von Cu (ICSD-Nr. 53247), rot – gemessenes Beugungsbild. Transmission, λ = 1.54056 Å, 1° Schritte, 60 s/Schritt.

3.6.6. Vergleich von Koordinationspolymeren des Typs M[B(O−C_6H_4−CN)$_4$] und [M(L)][B(O−C_6H_4−CN)$_4$] (M = Ag, Cu; L = Neutralligand)

Wie in den vorherigen Kapiteln erörtert, konnte durch die Verwendung verschiedener Neutralliganden die eindimensionalen Netzwerkverbindungen des Typs M[B(O−C_6H_4−CN)$_4$] (M = Ag, Cu) miteinander verknüpft werden. Wie auch bei den Verbindungen M[B(O−C_6H_4−CN)$_4$] verknüpft das Borat-Anion mit maximal zwei seiner vier Nitrilgruppen.

Die spektroskopischen Eigenschaften der zusätzlich durch Neutralliganden verbundenen Netzwerke sind relativ ähnlich, wie sich beim Vergleich der Salze $[Ag(L)][B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$ (L = 4,4'-BIPY, 1,2-BPE, DABCO) zeigt. Die wiederholt diskutierte CN-Streckschwingung ist aber bei allen Verbindungen $[Ag(L)][B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$ bezogen auf $Ag[B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$ (**20**·$3CH_3CN$), sowohl im IR- als auch im Ramanspektrum, zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

Die thermische Stabilität sinkt durch die Einführung der Neutralliganden deutlich. Wird für $Ag[B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$ (**20**·$3CH_3CN$) 315 °C als Zersetzungspunkt ermittelt, zeigen TG-Daten für die Verbindungen $[Ag(L)][B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$ eine obere thermische Belastbarkeit von 250 °C.

Die Einführung nitrilsubstituierter Neutralliganden wie Terephthaldinitril oder 4-Cyano-pyridin durch Reaktion mit $Ag[B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$ gelang in beiden Fällen nicht, da jeweils der Neutralligand kristallisiert wurde.

Beim Vergleich der beiden kupferhaltigen Systeme $Cu[B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$ (**20**·$3CH_3CN$) und $[Cu(4,4'\text{-bipy})][B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$ (**25**·$3CH_3CN$) kann zusammenfassend der vollständige Austausch des verknüpfenden Anions gegen den Neutralliganden erörtert werden. Hierbei wird der Übergang von einem eindimensionalen helicalen zu einem zick-zack-Netzwerk beobachtet. Die weitere Verknüpfung der Ausgangsverbindung zu höher dimensionierten Netzwerken wird im Gegensatz zu $[Ag(4,4'\text{-bipy})][B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$ nicht beobachtet. Da analoge Verbindungen mit anderen Neutralliganden nicht isoliert werden konnten, kann eine Gegenüberstellung der Eigenschaften, wie bei den Silbersalzen $[Ag(L)][B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$ nicht vorgenommen werden. Die Änderung der thermischen Eigenschaften scheint beim Übergang von $Cu[B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$ zu $[Cu(L)][B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$ ähnlich wie bei den silberhaltigen Verbindungen zu verlaufen.

4. Einleitung – Teil B

4.1. Ionische Flüssigkeiten

Eine Alternative zu den klassischen Lösungsmitteln stellen Salze mit einem Schmelzpunkt unter 100 °C dar. Auf Grund des im Vergleich zu anderen Salzschmelzen niedrigen Schmelzpunktes (vgl. $BaCl_2$ 963 °C) und des ionischen Aufaus werden diese Salze auch als ionische Flüssigkeiten (ILs, *ionic liquids*) bezeichnet.[20,133]

Bereits Mitte des 19. Jahrhunderts wurde ein rötliches Öl im Zusammenhang mit Friedel-Crafts-Reaktionen beschrieben, welches jedoch erst Mitte des letzten Jahrhunderts als Sigma-Komplex in $AlCl_3$-katalysierten Friedel-Crafts-Reaktionen identifiziert werden konnte.[134] Mit $[H_3N(C_2H_5)][NO_3]$ wurde 1914 durch Walden erstmals ein Salz mit einem Schmelzpunkt von 12 °C vollständig beschrieben.[135] Flüssigkeiten, die über einen ionischen Aufbau verfügen und durch ihren Schmelzpunkt per Definition eine ionische Flüssigkeit darstellen, sind also schon seit fast 100 Jahren bekannt.

Im Zusammenhang mit den möglichen Kombinationen von verschiedenen An- und Kationen, organischer oder anorganischer Natur sind theoretisch 10^8 verschiedene ILs synthetisch zugänglich. Eine Auswahl verschiedener, häufig verwendeter Ionen zeigt Abbildung 57.

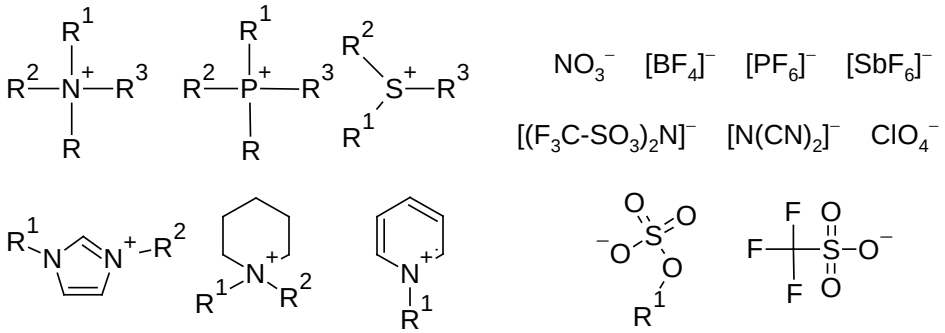


Abbildung 57. Typische schwach koordinierende Kationen und Anionen in ILs.

Durch die Variation der meist organischen Substituenten R in den Ionen können die Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten gesteuert werden. Auf Grund dieser Möglichkeiten werden die Salze dieser Verbindungsklasse auch als „*Designer-Solvents*“ bezeichnet.[136,137] Durch den ionischen Aufbau und das Design der Ionenstruktur leiten sich verschiedene Eigenschaften für ILs ab, die bei den klassischen Flüssigkeiten nicht beobachtet werden. Die meisten ionischen Flüssigkeiten sind über ein breites Temperaturintervall flüssig, wobei sie im Gegensatz zu gängigen Lösungsmitteln nur einen sehr geringen Dampfdruck aufbauen.

Somit sind die ionischen Flüssigkeiten weniger flüchtig und neigen nicht zur Bildung explosionsfähiger Gasgemische. Im Zusammenhang damit steht eine erhöhte thermische Stabilität gegenüber anderen Solventien.[136] Weiterhin kann der gezielte Einbau von funktionellen Gruppen die Eigenschaften, wie z. B. die Viskosität, durch zusätzliche van-der-Waals-Wechselwirkungen (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen) stark beeinflussen.[138]

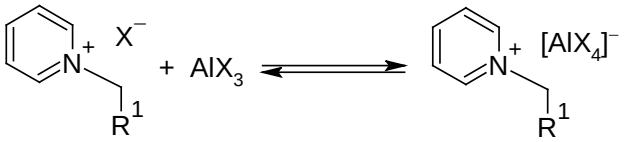
4.2. Nitrilreiche ionische Flüssigkeiten

In der Literatur sind zwei Wege bekannt Nitrilgruppen in eine ionische Flüssigkeit einzubauen, die sich bereits aus ihrem Aufbau ableiten. Zum einen die Einführung über *N*-Alkylierung eines Heterocyclus durch nitrilreiche Alkylierungsmittel, wie sie vor allem für organische Kationen an Imidazol-,[139] Pyridin-[140] oder Pyrrol-basierte[141] ionische Flüssigkeiten publiziert worden sind. Eine andere Variante stellt der Einsatz von nitrilreichen Anionen dar, wobei zum einen die anorganischen Anionen $[N(CN)_2]^-$[142], $[C(CN)_3]^-$[143] bzw. $[B(CN)_4]^-$[144] genutzt werden können oder ebenfalls die Einführung der Nitrilgruppe über eine Alkylierung gelingt.[145]

Die Nitrilsubstitution führt zu einer Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten, wie z. B. die Koordination von Übergangsmetallen durch die eingeführte Nitrilgruppe. Hierbei können die Übergangsmetallkatalysatoren in der IL immobilisiert werden.[146] Weiterhin werden ebenfalls verschiedene Anwendungen in energetischen Materialien diskutiert.[147] Eine interessante Möglichkeit zur Nutzung sind ebenfalls die sogenannten Farbstoffzellen (Grätzel-Zelle) in denen verschiedene $[B(CN)_4]^-$-basierte ILs verwertet werden können.[143b,148] Wie auch für andere ionische Flüssigkeiten wird ebenso die Verwendung in der Gasspeicherung bzw. -abtrennung in der Literatur aufgezeigt.[149]

4.3. Aluminiumhaltige ionische Flüssigkeiten

Aluminiumhaltige ILs leiten sich direkt vom beschriebenen Sigma-Komplex der Friedel-Crafts-Reaktion ab. Durch Umsetzung der Aluminiumhalogenide, AlX_3, mit z. B. einem Imidazoliumhalogenid, $[R_2Im]X$, oder Pyridiumhalogenid, [PY–R]X, (R = Alkylkette) wird in einer Lewis-Säure-Base-Reaktion das zusätzliche Halogenid unter Bildung eines Tetrahalogenidoaluminat(III)-Anions angelagert (Schema 21).[150] Aus der vorgestellten Reaktion resultiert eine flüssige Salzschmelze, deren Eigenschaft stark vom Molbruch $x(AlX_3)$ der zugegebenen Lewis-Säure abhängt, wobei höher kondensierte Aluminiumhalogenide, z. B. $[Al_2Cl_7]^-$, ebenfalls beobachtet werden.[151]



Schema 21. Reaktion von Pyridiniumhalogeniden mit Aluminiumhalogeniden AlX_3.

Diese Art von ionischen Flüssigkeiten können auch auf organische Aluminiumverbindungen und andere Lewis-Säuren übertragen werden. Ein Nachteil dieser ionischen Flüssigkeiten sind starke Hydrolyseempfindlichkeit der Aluminiumionen und die ebenfalls vorhandenen korrosiven Eigenschaften.

Eine weitere Klasse aluminiumhaltiger ILs können durch die Verwendung organischer Aluminatanionen synthetisiert werden. Hierbei sind Tetra-*n*-alkylaluminate[152] und perfluorierte Anionen des Typs $[Al(OR^F)_4]^-$ beschrieben.[153] Eine Alternative stellt das bereits erwähnte Phenoxyaluminat auf Basis alkylierter Biphenyle dar (siehe Kapitel 3.4).[84]

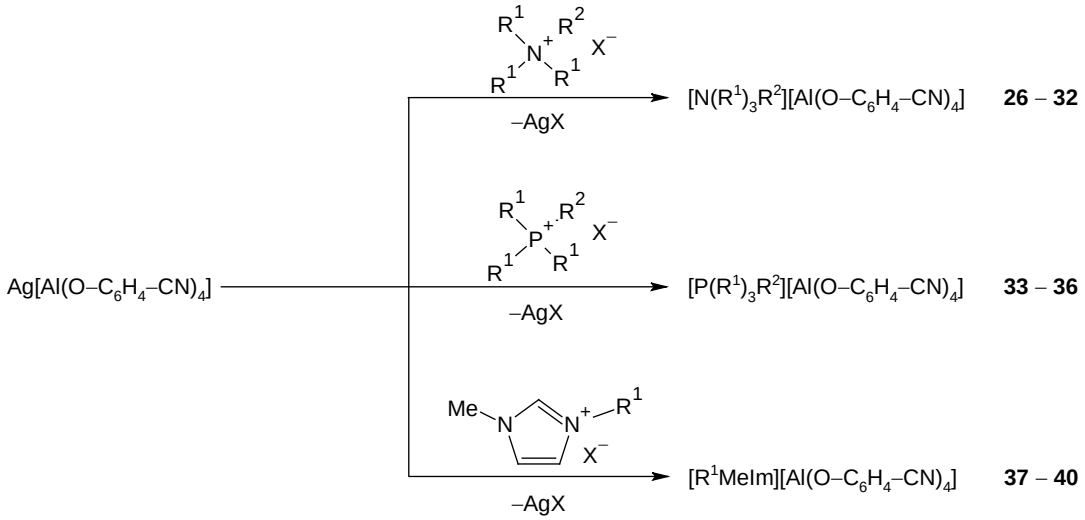
5. Ergebnisse und Diskussion – Teil B

5.1. Synthese und Charakterisierung von $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-haltigen ionischen Flüssigkeiten

Ausgangspunkt für die Synthese $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-haltiger ionischer Flüssigkeiten und die damit verbundene Einführung organischer Kationen stellt $Ag[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**2**) dar. Wie bereits in anderen Metathesereaktionen gezeigt, ergab die Reaktion von **2** mit dem gewünschten Ammonium-, Phosphonium oder Imidazoliumhalogenid das jeweilige Produkt (Schema 20). Die vollständige Abtrennung des Reaktionsproduktes erfolgte durch die wiederholte Extraktion mit CH_2Cl_2. Verunreinigungen konnten durch mehrfaches Waschen mit Diethylether gelöst und im Überstand abgetrennt werden.

Die in Schema 22 und Tabelle 6 zusammengefassten Verbindungen zeigen im Gegensatz zu den im Teil A beschriebenen Netzwerkverbindungen eine deutlich verbesserte Löslichkeit in Acetonitril, THF und CH_2Cl_2. Die Löslichkeit in Diethylether, Aromaten sowie Alkanen ist nur gering oder wird nicht beobachtet.

Die spektroskopischen Eigenschaften der $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$-Salze organischer Kationen lassen sich gut untereinander vergleichen. Die jeweiligen CN-Streckschwingungen, als Maß für die interionischen Wechselwirkungen, wurden im IR-Spektrum für alle Verbindungen **26** – **40** im Bereich von 2213 – 2218 cm^{-1} detektiert. Eine ähnliche Beobachtung ergab sich auch beim Vergleich der Raman-Spektren.



Schema 22. Synthese verschiedener $Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-basierter ionischer Flüssigkeiten. X = Cl, Br. R^1, R^2 verschiedene Aryl- oder Alkylsubstituenten.

Tabelle 6. Übersicht über Alkyl- und Arylsubstituenten R^1, R^2 der verwendeten Kationen in $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-basierten ionischen Flüssigkeiten.

	R^1	**R^2**		**R^1**	**R^2**		**R^1**
26	CH_3	CH_3	**32**	C_2H_5	CH_2-C_6H_5	**37**	C_2H_5
27	C_2H_5	CH_3	**33**	n-C_4H_9	*n*-C_4H_9	**38**	*n*-C_4H_9
28	C_2H_5	C_2H_5	**34**	C_6H_5	C_2H_5	**39**	*n*-C_6H_{13}
29	*n*-C_3H_7	*n*-C_3H_7	**35**	C_6H_5	C_6H_5	**40**	*n*-C_8H_{17}
30	*n*-C_4H_9	*n*-C_4H_9	**36**	C_6H_5	CH_2-C_6H_5		
31	*n*-C_8H_{17}	*n*-C_8H_{17}					

Die Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen im Vergleich zu $Ag[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ deutet nur eine geringe Beteiligung der Nitrilgruppe an interionischen Wechselwirkungen an. Dieses kann durch verschiedene Einkristallstrukturen aufgezeigt werden, die im Folgenden diskutiert werden.

*5.1.1. Struktur von $[N(CH_3)_4][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**26**)*

Farblose Kristalle konnten aus einer gesättigten Acetonitrillösung erhalten werden. Die schlechte Qualität der erhaltenen Beugungsdaten aus der Untersuchung dieser Kristalle durch Röntgenstrahlung lassen an dieser Stelle nur die allgemeine Diskussion der Konnektivität zu. In der triklinen Elementarzelle mit der Raumgruppe *P*-1 werden zwei Formeleinheiten des Ammoniumsalzes gefunden.

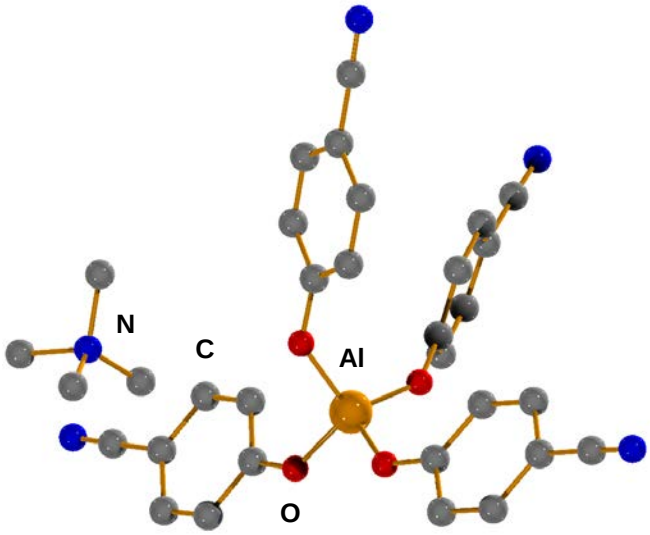


Abbildung 58. Darstellung der Konnektivität von $[N(CH_3)_4][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**26**) im Kristall. Wasserstoffatome und Fehlordnung zur besseren Darstellung nicht abgebildet.

In Abbildung 58 wird deutlich, dass wie in den Alkali- und Übergangsmetallsalze **1**, **2** und **3** für das Zentralatom eine tetredrische Umgebung vorliegt. Weiterhin stehen die Ammoniumkationen in **26** in keiner direkten Wechselwirkung mit den Nitrilgruppen des Anions. Es wurde versucht das durch die Einkristalldiffraktometrie erhaltene Strukturmodell durch Rietveldmethoden an Pulverdaten zu verfeinern. Hierbei konnte das beschriebene Strukturmodell bestätigt werden, die Verfeinerung wird aber auf Grund der schlechten Profilanpassung an die experimentellen Daten nicht zusätzlich diskutiert.

*5.1.2. Struktur von $[N(C_2H_5)_3(CH_3)][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**27**)*

Das Ammoniumsalz **27** kristallisiert in einer triklinen Elementarzelle mit der Raumgruppe *P*-1 in der zwei Ionenpaare gefunden werden. Die asymmetrische Einheit wird durch eine Formeleinheit gebildet (Abbildung 59). Für das Aluminiumatom im Anion wird wie in **26** eine tetraedrische Umgebung gefunden. Die Al–O-Bindungslängen sind mit 1.733(1) – 1.750(1) Å im Vergleich zu den Netzwerkverbindungen $M[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (M = Li, Ag, Cu) unverändert. Gleiches gilt für die auftretenden O–Al–O-Winkel im Bereich von 107.20(4) – 114.34(5)°.

Im Kristall sind nur schwache interionische Wechselwirkungen vorhanden. Der kürzeste Anion···Kation-Abstand wird zwischen der Nitrilgruppe (C7–N1) und dem Methylenkohlenstoff des Kations mit 3.085(3) Å gefunden, wodurch eine schwache van-der-Waals-Wechselwirkung resultiert (vgl. $\Sigma r_{v.d.W}(C–N) = 3.25$ Å).[68] Zusätzlich werden Anion···Anion-Interaktionen durch C–H···O-Kontakte beobachtet (Abbildung 60).

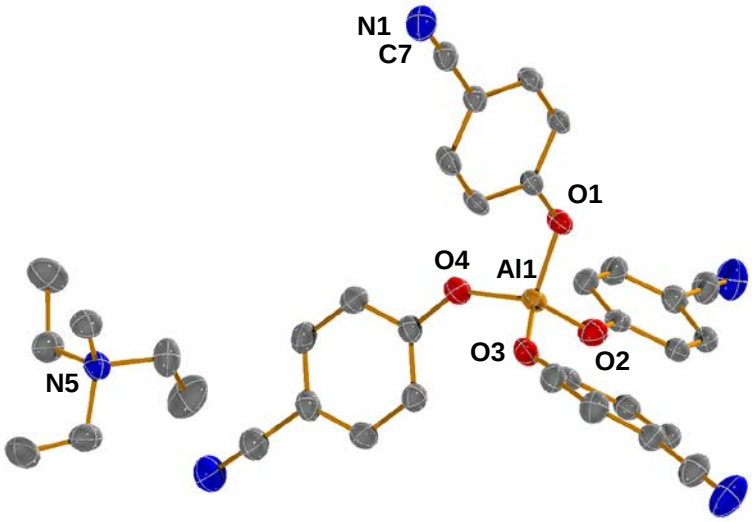


Abbildung 59. ORTEP-Darstellung der Struktur von $[N(C_2H_5)_3(CH_3)][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**27**) im Kristall. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome zur besseren Dar-stellung nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Al–O1 1.750(1), Al–O2 1.721(1), Al–O3 1.737(1), Al–O4 1.733(1), N1–C7 1.1479(2). Ausgewählte Winkel (°): O2–Al1–O4 114.34(5), O2–Al1–O3 108.1(4), O4–Al1–O3 108.21(4), O2–Al1–O1 108.63(4), O4–Al1–O1 107.20(4), O3–Al1–O1 110.27(4).

Die Wechselwirkungen entsprechen schwachen van-der-Waals-Kontakten mit einer kürzesten interionischen Distanzen C3···O3' bzw. C3'···O3 von 3.315(2) Å (vgl. $\Sigma r_{v.d.W}(C–O) = 3.22$ Å).[68] Durch diese Wechselwirkung wird eine zentrosymmetrische, dimere Anordung induziert, wie sie in Abbildung 60 (rechts) dargestellt ist.

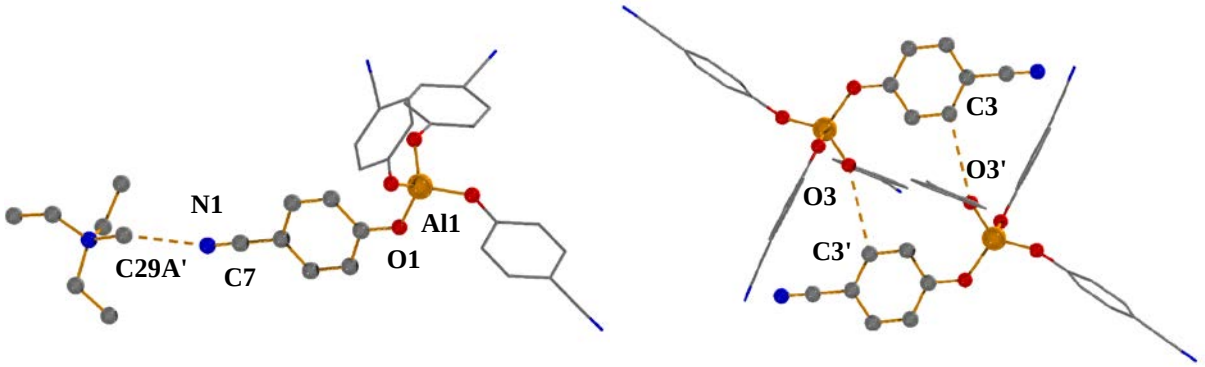


Abbildung 60. Darstellung der interionischen Wechselwirkungen in $[N(C_2H_5)_3(CH_3)][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**27**). **Links**: Anion···Kation-Wechselwirkung. Ausgewählte Abstände (Å): N1···C29A' 3.085(3). **Rechts**: Anion···Anion-Wechselwirkung. Ausgewählte Abstände (Å): O3···C3' bzw. O3···C3' 3.315(2).

5.1.3. Struktur von $[N(C_2H_5)_4][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (28)

Farblose Einkristalle des Tetraethylammoniumsalzes wurden aus einer gesättigten Acetonitrillösung gewonnen. Das Ammoniumsalz **28** kristallisiert in einer orthorhombischen Elementarzelle in der Raumgruppe *P*na2$_1$. Diese Elementarzelle enthält vier der in Abbildung 61 (links) dargestellten Formeleinheiten.

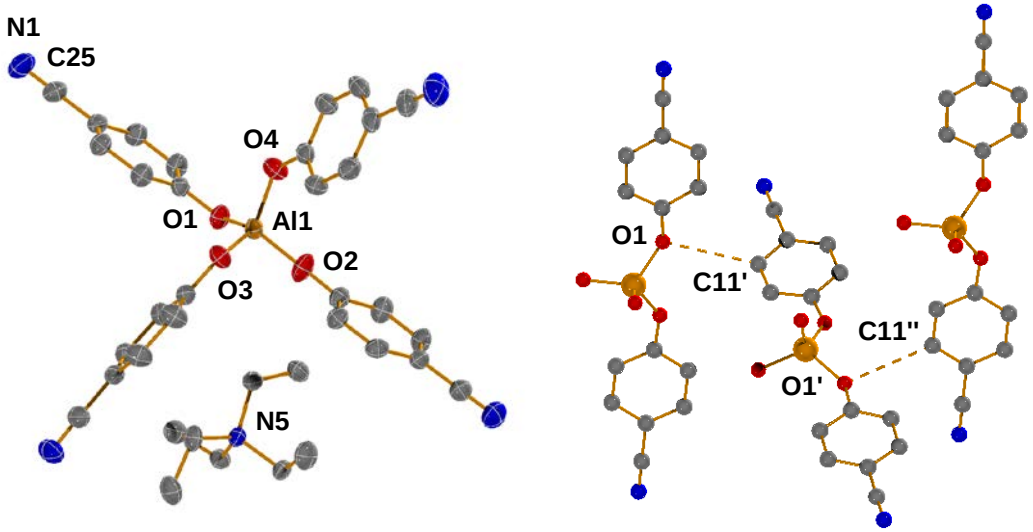


Abbildung 61. Darstellung der Struktur von $[N(C_2H_5)_4][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**28**) im Kristall. **Links:** ORTEP-Darstellung des asymmetrischen Ionenpaares in $[N(C_2H_5)_4][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome zur besseren Darstellung nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Al–O1 1.734(1), Al–O2 1.732(1), Al–O3 1.739(1), Al–O4 1.740(1), N1–C25 1.141(2). Ausgewählte Winkel (°): O2–Al–O1 100.96(5), O2–Al–O3 112.12 (5), O1–Al–O3 116.66(4), O2–Al1–O4 113.54(5), O1–Al1–O4 106.26(5), O3–Al1–O4 107.29(5). **Rechts**: Anion···Anion-Wechselwirkung im Kristall von **28**. Ausgewählte Abstände (Å): O1···C11' 3.367(2) Å.

Die Bindungslängen und Winkel im Anion sind im Vergleich zu **27** nur wenig verändert. Im Kristall wurden ebenfalls nur schwache Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation bestimmt, wie am kürzesten Anion-Kation-Abstand mit 3.368(2) Å gezeigt werden kann. Wie auch in $[N(C_2H_5)_3(CH_3)][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**27**) können C–H···O-Wechselwirkungen zwischen den Anionen im Kristall diskutiert werden. Diese Interaktion führt statt der Ausbildung eines Anion-Anion-Dimers zu einer kettenförmigen Anordnung der Anionen, die in Abbildung 62 (rechts) gezeigt ist. Jedes zweite Anion ist um 180° verdreht und leicht gegen das vorherige in dieser Kette versetzt, wobei sich eine ABAB-Abfolge im Kristall entlang der *a*-Achse ergibt. Der Wechselwirkung kann ein O1···C11'-Abstand mit 3.367(2) Å zugeordnet werden, der in der Größenordnung vergleichbarer C–H···O-Wechselwirkungen, z. B. in $[Ag(2,2'\text{-bipy})][B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$ liegt.

Im Verlauf der Arbeiten gelang es nicht weitere Verbindungen als kristallinen Feststoff zu erhalten, da die durchgeführten Kristallisationsversuche mit Ausnahme der beschriebenen Verbindungen **26** – **28**, nur Öle unterschiedlicher Viskosität ergaben.

5.1.4. Thermische Eigenschaften von $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-haltigen ionischen Flüssigkeiten

Die thermischen Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen wurden durch DSC- und TG-Messungen erfasst und sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7. Übersicht der thermischen Eigenschaften von $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-haltigen ionischen Flüssigkeiten.

	Glasübergang T_g [°C]		**Schmelzpunkt T_S** [°C]		**Zersetzungspunkt T_Z** [°C]	
	onset	**peak**	**onset**	**peak**	**onset**	**peak**
26	-	-	196.4	202.1	355.5	378.7
27	-	-	96.8	99.2	339.6	366.3
28	-	-	133.4	135.1	346.1	366.3
29	−6.7	−5.9	-	-	329.4	364.2
30	−14.9	−13.8			334.2	370.7
31	−38.2	−36.9	42.9	46.8	331.3	356.4
32	−9.3	−7.9	-	-	324.9	338.9
33	−26.7	−25.7	-	-	468.1	474.3
34	5.8	8.5	-	-	477.1	487.6
35	15.4	16.9	-	-	440.8	501.2
36	−6.9	−1.7	-	-	380.1	416.9
37	−18.3	−19.4	-	-	250.1	262.4
38	−22.6	−21.6	-	-	259.3	282.3
39	−24.0	−23.0	-	-	260.7	281.3
40	−25.8	−24.6	-	-	191.6	195.7

Für die synthetisierten Ammoniumsalze (**26** – **32**) werden im Fall der kurzkettigen *n*-Alkylammoniumsalze **26**, **27** und **28** Schmelzpunkte nahe bzw. deutlich über 100 °C registriert. Die Einordnung als ionische Flüssigkeit per Definition ist für diese Verbindungen nicht möglich. Mit zunehmender Kettenlänge konnten keine weiteren Schmelzpunkte in der homologen Reihe erfasst werden, da auch durch langsames Abkühlen nur amorphe bzw. nicht-kristalline Feststoffe erhalten wurden. Die bestimmten Glasübergangstemperaturen T_G sinken aber mit steigender Alkylkettenlänge ($[N(C_3H_7)_4]^+$ (**29**): −7 °C, ($[N(C_4H_9)_4]^+$ (**30**): −15 °C). Das als farbloser Feststoff erhaltene Tetra-*n*-octyl-ammonium-aluminat **31** weist einen Schmelzpunkt von 42 °C auf und kann somit den ionischen Flüssigkeiten zugeordnet werden.

Der Verlauf der Schmelzpunkte in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge entspricht denen in der Literatur veröffentlichten Beschreibung.[154] So kann eine vergleichbare Abfolge der Schmelzpunkte in Ammoniumsalzen des $[B(CN)_4]^-$-Anions, von 230 °C beim $[N(C_2H_5)_4]^+$-Kation bis zu einem Schmelzpunkt von 80 °C beim $[N(n\text{-}C_8H_{17})_4]^+$-Kation beobachtet werden.[155] Beim Vergleich verschiedener Ammoniumsalze $[N(C_n)_4]^+$ (n = 1, 2, 4, 6, 8, 10) eines Anions vergleichbarer Dimension, $[B(OC_6H_5)_4]^-$, ergibt sich ebenfalls ein Abfallen des Schmelzpunktes mit steigender Kettenlänge von 369 °C (n = 1) auf 102 °C (n = 10).[156]

Durch die Verwendung asymmetrisch substituierter Ammoniumsalze wie $[N(C_2H_5)_3(CH_3)]^+$ oder $[N(C_2H_5)_3(CH_2–C_6H_5)]^+$ können die thermischen Eigenschaften, wie der Schmelzpunkt (Glasübergangstemperatur) stark beeinflusst werden. Im Vergleich zu $[N(C_2H_5)_4][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**28**) sinkt T_S bei $[N(C_2H_5)_3(CH_3)]][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**27**) um fast 40 °C. Dieser Einfluss, asymmetrisch substituierter Kationen ist ebenfalls für Ammoniumsalze CN-reicher Anionen mit einer Differenz von 15 °C in der Literatur dokumentiert.[155,157]

Eine vergleichbare Tendenz asymmetrischer Substitution kann anhand der synthetisierten Phosphonium-Aluminate aufgezeigt werden. Das Aluminat des symmetrischen $[P(Ph)_4]^+$-Kation (**35**) weist eine Glasübergangstemperatur von 15 °C auf, wobei die Salze der asymmetrischer Kationen $[PEt(Ph)_3]^+$ (**34**) oder $[PBz(Ph)_3]^+$ (**36**) einen Glasübergang von −7 oder 6 °C besitzen. Wie bei den Ammoniumsalzen steht dieses Verhalten im Einklang mit verschiedenen Literaturangaben für Phosphoniumsalze unterschiedlicher Anionen, z. B. $[B(CN)_4]^-$ oder $[B(OC_6H_5)_4]^-$.[158,159]

Für die in Tabelle 7 gezeigten Imidazoliumsalze (**37 – 40**) sinkt T_G mit zunehmender Alkylkettenlänge von −18 °C bei $[EMIm]^+$-Kation auf −26 °C bei $[OMIm]^+$-Kation.

Durch TG-Analyse konnte gezeigt werden, dass alle $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-basierten ILs bis mindestens 200 °C stabil sind. Die Zersetzung erfolgt für alle Verbindungen in einem endothermen Schritt, der mit einem Massenverlust von 50 bis 80 % verbunden ist. Die Charakterisierung eines Zersetzungsproduktes durch Pulverbeugung oder spektroskopische Methoden, wie für die Verbindungen im Teil A beschrieben, war nicht möglich.

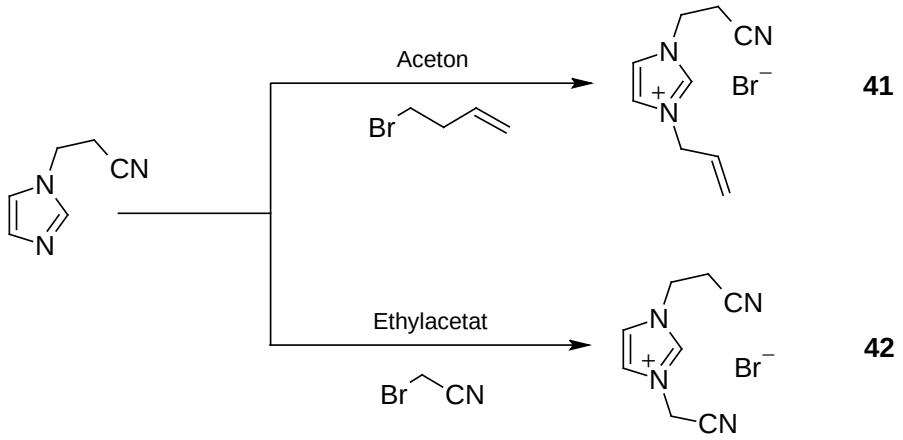
Die thermische Stabilität der Ammoniumsalze ist für die vorgestellte Reihe von der Alkylkettenlänge abhängig, wobei diese mit zunehmender Länge der Ketten abnimmt. Diese Abhängigkeit der thermischen Stabilität durch die Alkylkettenlänge stimmt gut mit einer Serie von Ammoniumsalzen perfluorierter Aluminate, $[N(C_n)_4][Al(O–C(CF_3)_3)_4]$, ($n$ = 1, 2, 3, 4), überein. In dieser Serie sinkt die thermische Beständigkeit ebenfalls mit zunehmender Kettenlänge von 350 auf 200 °C.[153c]

Im Gegensatz zu den Schmelzpunkten ist der Einfluss der asymmetrischen Substitution des Kations auf die thermische Stabilität viel geringer, wie ein Vergleich des $[N(C_2H_5)_3(CH_3)]^+$- und $[N(C_2H_5)_4]^+$-Aluminates zeigt. Die Zersetzungstemperaturen weisen nur eine Differenz von 15 °C auf. Die Phosphoniumsalze haben im Vergleich zu den Ammoniumsalzen eine erhöhte thermische Stabilität. Dies kann am Beispiel zwischen Tetrabutyl-ammonium- (**31**) und Tetrabutyl-phosphonium-aluminat (**34**) verdeutlicht werden. Die Differenz zwischen beiden Zersetzungspunkten ist in diesem Fall deutlich größer als 130 °C. Für die Imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeiten wurde durch TG-Messungen eine deutlich niedrigere thermische Beständigkeit aufgezeigt. Die Zersetzungstemperaturen liegen zwischen 195 und 280 °C und sind im Vergleich zu denen der Ammoniumsalze eindeutig erniedrigt.

5.2. Verwendung nitrilsubstituierter Imidazolium-Kationen

5.2.1. Synthese und Charakterisierung nitrilsubstituierter Imidazolium-Kationen

Nitrilreiche Imidazolium-Kationen konnten durch *N*-Alkylierung von 3-(1*H*-Imidazol-1-yl)-propanenitril synthetisiert werden (Schema 23).[160] Die leicht veränderten Literatursynthesen lieferten die gewünschten Kationen in guten Ausbeuten von 50 (**41**, [1–CNEt–3–All–Im]Br) bzw. 80 % (**42**, [1–CNEt–3–CNMe–Im]Br).[161]



Schema 23. Synthese nitrilsubstituierter Imidazolium-Kationen in **41** und **42**.

Beide Imidazoliumbromide wurden jeweils als weiße Feststoffe erhalten und zeigten gutes Lösungsverhalten in polaren Lösungsmitteln wie THF und Acetonitril, sind aber in Alkanen und Aromaten weniger gut löslich. Wie erwartet, werden im IR- als auch Raman-Spektrum charakteristische CN-Streckschwingungen im Bereich von 2250 cm^{-1} beobachtet.

Eine Unterscheidung der Nitrilgruppen in **42** war durch Raman-Spektroskopie möglich, da Schwingungen bei 2274 und 2253 cm^{-1} detektiert wurden. Eine genaue Zuordnung konnte nicht erfolgen.

*5.2.2. Molekülstruktur von **41***

Farblose Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Abkühlen einer in der Hitze gesättigten Acetonlösung erhalten werden. Das Imidazoliumsalz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, wobei vier Formeleinheiten in dieser gefunden werden. Die Bindungslängen bzw. Winkel des Imidazoliumringes zeigen eine gute Übereinstimmung mit anderen publizierten Werten und sollen nicht vertieft erörtert werden.[162] In der durch die Alkylierung eingeführten Nitrilgruppe wird die CN-Bindungslänge mit 1.136(2) Å bestimmt, welche einer klassischen Dreifachbindung entspricht (vgl. $\sum r_{kov.}$(C–N) = 1.14 Å).[60]

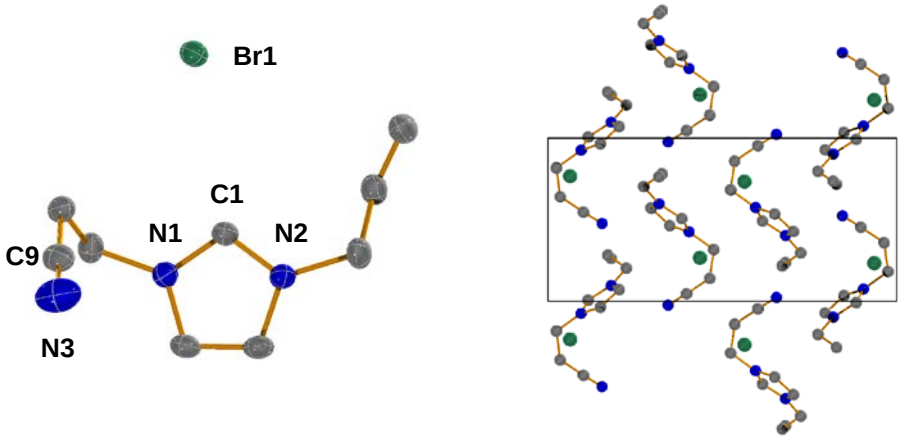


Abbildung 62. Darstellung der Struktur von **41** im Kristall. **Links**: ORTEP-Darstellung eines Ionenpaares von **41** im Kristall. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Fehlordnung zur besseren Darstellung nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å): N1–C1 1.327(2), N2–C1 1.336(2), C9–N3 1.136(2). Ausgewählte Winkel (°): N1–C1–N2 108.2(1). **Rechts**: Anordnung der Ionenpaare in der Elementarzelle von **41**. Blick in Richtung der *a*-Achse.

In der Elementarzelle (Abbildung 62, rechts) können gestapelte Imidazoliumschichten entlang der *a*-Achse diskutiert werden. Diese Anordnung wird durch verschiedene interionische Wechselwirkungen induziert, wie sie in Abbildung 63 grafisch zusammengefasst sind. Die im Kristall vorherrschenden Kation···Anion-Wechselwirkungen können als C···Br van-der-Waals-Kontakte in einem Bereich von 3.485(1) (C1'''···Br1) und 3.674(1) Å (C8''''···Br1) erfasst werden.

Da die Abstände im Vergleich zu der Summe der van-der-Waals-Radien nicht wesentlich verkürzt sind, kann keine direkte C1–H···Br Wasserstoffbrücke für **41** diskutiert werden (vgl. $\Sigma r_{v.d.W}$(C–Br) = 3.53 Å).[68] Eine zusätzliche Anion···Anion-Wechselwirkung wird ebenfalls in Form eines C2–H···N3-Kontaktes beobachtet, wobei der Abstand der Nitrilgruppe (N3''') zum Imidazolium-kohlenstoff (C2) 3.275(2) Å beträgt.

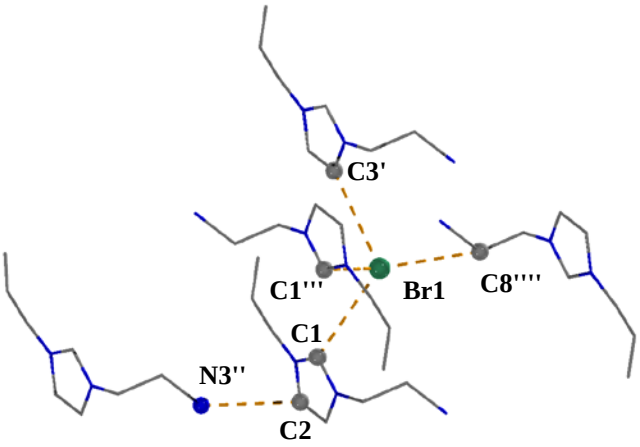


Abbildung 63. Darstellung der interionischen Wechselwirkung von **41** im Kristall. Ausgewählte Abstände (Å): C1–Br1 3.619(1), C3'···Br1 3.654(1), C2···N3'' 3.275(2), C1'''···Br1 3.485(1), C8''''···Br1 3.674(1).

*5.2.3. Molekülstruktur von **42***

Farblose Einkristalle konnten durch Umkristallisieren aus Acetonitril gewonnen werden. Die Röntgenstrukturanalyse ergab eine monokline Elementarzelle in der Raumgruppe $P2_1/c$, mit vier Ionenpaaren (Abbildung 64, links). Beide CN-Bindungslängen liegen mit 1.142(2) bzw. 1.139(2) Å im erwarteten Bereich für eine entsprechende Dreifachbindung. Die Anordnung der Imidazoliumkationen in der Elementarzelle ist in Abbildung 64 (rechts) gezeigt.

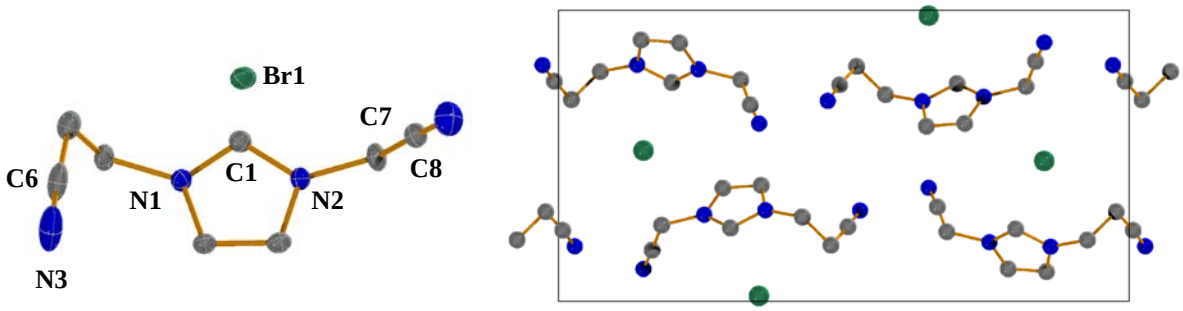
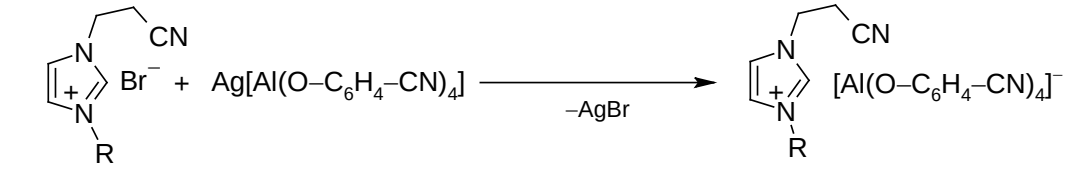


Abbildung 64. Darstellung der Struktur **42** im Kristall. **Links**: ORTEP-Darstellung eines Ionenpaares von **42**. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome zur besseren Darstellung nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å): N1–C1 1.334(2), N2–C1 1.327(2), N3–C6 1.142(2), N4–C8 1.139(2). Ausgewählte Winkel (°): N2–C1–N1 107.93(1). **Rechts**: Anordnung der Ionenpaare in der Elementarzelle von **42**. Blick in Richtung der *a*-Achse. Wasserstoffatome zur besseren Darstellung nicht abgebildet.

In der Elementarzelle von **42** wird der kleinste Abstand zwischen Anion und Kation mit 3.432(2) Å zwischen C7' und Br1 gefunden. Weitere Wechselwirkungen können im Bereich von 3.579(2) bis 3.651(2) Å diskutiert werden (vgl. $\Sigma r_{v.d.W}$(C–Br) = 3.53 Å).[68]

5.2.4. Synthese und Charakterisierung von [Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$]$^-$-basierten ionischen Flüssigkeiten mit nitrilreichen Imidazoliumkationen



R: CH_2–CH=CH_2 **41**
R: CH_2–CN **42**

R: CH_2–CH=CH_2 **43**
R: CH_2–CN **44**

Schema 24. Einführung nitrilreicher Imidazoliumkationen in [Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$]$^-$-basierte ionische Flüssigkeiten durch Salzmetathesereaktion.

Die Synthese von **43** und **44** erfolgte durch die Adaption der in Abschnitt 5.1. beschriebenen Salzmetathese durch Zugabe von Ag[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] zum jeweiligen Imidazoliumbromid in Acetonitril. Es wird in beiden Fällen ein farbloser Feststoff in Ausbeuten von 89 % (**43**) bzw. 72 % (**44**) erhalten. Im Gegensatz zu den bereits vorgestellten ILs wurde **44** nicht mit CH_2Cl_2, sondern mit THF extrahiert.

Die Einführung einer nitrilsubstituierten Alkylkette in **43** verändert das Löslichkeitsverhalten im Vergleich zu den Imidazoliumsalzen **37** – **40** nur wenig. Trägt das Kation zwei Nitrilgruppen, wie in **44** sinkt die Löslichkeit des Imidazolium-aluminates in polaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 deutlich.

Die Diskussion von Einkristallstrukturen für die Verbindungen **43** und **44** ist an dieser Stelle nicht möglich. In verschiedenen Kristallisationsversuchen wurden die Verbindungen als Öle oder farblose, pulverförmige Feststoffe erhalten. Anschließend durchgeführte Beugungsversuche an den erhaltenen Pulvern lieferten keine aussagefähigen Daten. Die kristallinen Eigenschaften und somit das Beugungsbild der pulverförmigen Proben waren in diesen Fällen stark von der mechanischen Belastung beim Befüllen von Kapillaren abhängig.

Die thermischen und spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen **43** und **44** sind in Tabelle 8 aufgelistet und denen der bereits diskutierten Bromide **41** und **42** gegenübergestellt. Die Einführung des Aluminat-Anions führte bei **43** im Vergleich zu **2** zu einer Verschiebung der CN-Streckschwingung um 20 cm^{-1} auf 2216 cm^{-1}, wobei trotz Anwesenheit einer Nitrilgruppe im Kation keine zusätzliche CN-Bande beobachtet wurde.

Im Gegensatz dazu können zwei Banden im definierten Bereich des Raman-Spektrums für Nitrilgruppen beobachtet werden. Die Lage der Bande spricht, ausgehend von den beschriebenen Eigenschaften der Salze vom Typ $[N(C_n)_4][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$, nur für geringe Wechselwirkungen der CN-Gruppen des Anions im Festkörper.

Tabelle 8. Übersicht der Eigenschaften von $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-basierten ionischenFlüssigkeiten mit nitrilreichen Imidazoliumkationen.

		41	**42**	**43**	**44**
IR-ν_{CN} [cm^{-1}]		2245	2251	2216	2258 2216
Raman-ν_{CN} [cm^{-1}]		2245	2253 2274	2255 2220	2257 2220
Glasübergang T_g [°C]	onset peak	–32.0 –30.0	- -	–24.4 –21.8	- -
Schmelzpunkt T_S [°C]	onset peak	87.8 90.2	145.7 149.6	55.2 60.7	78.9 82.2
Zersetzungspunkt T_Z [°C]	onset peak	202.0 254.9	228.5 242.2	191.1 213.5	213.5 318.1

Das Bromid **42** und das Aluminat **44** des 1-(2-Cyanoethyl)-3-cyanomethyl-imidazolium-Kations (1-EtCN-3-MeCN-Im) weisen jeweils ähnliche Verschiebungen in den IR- und Raman-Spektren wie **41** und **43** auf. Dieses deutet auf vergleichbare Wechselwirkungen der Nitrilgruppen in den Bromiden als auch Aluminaten hin.

Entsprechend der Definition des Schmelzpunktes für ionische Flüssigkeiten lassen sich **41**, **43** und **44** auch als solche klassifizieren, wobei **44** mit einem Schmelzpunkt von 55 °C (onset) am ehesten den Vorstellungen dieser Substanzklasse entspricht. Durch den Vergleich, der in Tabelle 8 gegenübergestellten Verbindungen, lässt sich der Einfluss verschiedener Größen auf die Eigenschaften der synthetisierten ionschen Flüssigkeiten abschätzen.

Zum einen verursacht die Einführung von polaren, funktionellen Gruppen einen höheren Schmelzpunkt. Dies kann auf erhöhte Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Ionen zurückgeführt werden. Weiterhin bewirkt die Verwendung großer Anionen deutlich niedrigere Schmelzpunkte, wie aus dem Vergleich der Halogenide **41** und **42** mit den Aluminaten **43** und **44** ersichtlich wird. In diesen Fällen wurde eine Differenz von 30 bzw. 60 °C beobachtet. Diese Schlussfolgerung kann beim Vergleich der Zersetzungspunkte der Imidazoliumsalze in Tabelle 8 auch auf die thermische Stabilität übertragen werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick – Teil A und B

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die Synthesen verschiedener Koordinationspolymere des Typs $M[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (M = Li, Ag, Cu) mit Diamantstruktur beschrieben und die Charakteristika dieser Verbindungen erörtert. Die Synthese von $Ag[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ als Ausgangspunkt der Forschungsarbeiten wurde analysiert und optimiert. Das Vorliegen von zugänglichen Hohlräumen in diesen Verbindungen konnte ausgeschlossen werden. Die thermische Stabilität und der Einfluss von Gastmolekülen auf die Netzwerkstrukturen wurden ebenfalls diskutiert. Ausgehend von $Ag[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ wurde der Zugang von Aluminaten zweiwertiger Kationen untersucht. In diesem Zusammenhang wurde die Stabilität des $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-Anions gegenüber Elektrophilen untersucht. Die Zersetzungsprodukte der Reaktion des Aluminates mit den Lewis-Säuren $Cu(acac)_2$ und $[Ph_3C]^+$ konnten isoliert und vollständig charakterisiert werden. In beiden Fällen konnte die Übertragung eines 4-Cyano-phenoxysubstituenten vom Aluminiumatom auf das angebotene Elektrophil beobachtet werden.

Im Folgenden wurde die Synthese weiterer nitrilhaltiger Phenole diskutiert und deren Zwischenstufen charakterisiert. Durch Reaktion mit $LiAlH_4$ wurde ebenfalls versucht nitrilreiche Anionen zu synthetisieren. Die Reaktion mit 5-Hydroxy-isophthalnitril lieferte keine analogen Netzwerkverbindungen. In diesem Fall wurde ein mehrfach Phenolat-verbrücktes Anion vorgestellt. Ein ebenfalls verbrücktes, durch Dimerisierung gebildetes Dianion wurde im Zuge der Verwendung des Biphenylderivates synthetisiert. Entgegen den Erwartungen wurde im Festkörper aber eine gemischte Sauerstoff-Stickstoff-Koordination des Metallions gefunden.

Die Synthese und Charakterisierung von Netzwerkverbindungen des Typs $M[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ (Na, Ag, Cu) wurden ebenfalls vorgestellt und diskutiert. Im Gegensatz zu den aluminiumhaltigen Netzwerkverbindungen verbrückt das $[B(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-Anion nicht über alle vorhandenen Donorgruppen. Es resultieren im Fall der Boranaloga Netzwerkverbindungen mit niedrigerer Dimensionalität. In diesen Verbindungen weisen die Metallionen neben der Koordination des Anions zusätzliche Liganden auf, welche thermisch entfernt werden können.

Dieses stellte den Ausgangspunkt für die Synthesen von Koordinationspolymeren, die durch die allgemeine Formel $[M(L)][B(O–C_6H_4–CN)_4]$ (M = Ag, L = 4,4'-BIPY, 1,2-PBE, DABCO; M = Cu, L = 4,4'-BIPY) beschrieben werden können, dar.

Die Verknüpfung des eindimensionalen Netzwerkes von $Ag[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ gelang in Abhängigkeit des verwendeten Stickstoffliganden. Wirkt das Anion unter Verwendung der Pyridinderivate weiterhin verknüpfend, so liefert im Fall von DABCO das Anion keinen Beitrag zum weiteren Aufbau des Netzwerkes. Im Fall von $[Cu(4,4'\text{-bipy})][B(O–C_6H_4–CN)_4]$ kann keine Beteiligung des Anions zum Aufbau der Netzwerkstruktur beobachtet werden. Im Gegensatz zu $Ag[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ gelang keine Synthese von zweidimensionalen Netzwerken. Die Einführung weiterer Neutralliganden führte in beiden Fällen zu keinen Ergebnissen.

Im zweiten Teil wurde auf die Verwendung des $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-Anions zur Synthese von ionischen Flüssigkeiten eingegangen. Eine Reihe von Tetra-*n*-alkyl- bzw. -aryl-substituierten Ammonium- und Phosphoniumsalzen wurden synthetisiert und durch Imidazoliumsalze ergänzt. Vor allem Kationen mit unsymmetrischer bzw. langkettiger Substitution führten zu Salzen mit Schmelz- bzw. Glaspunkten unter 100 °C, wobei für $[N(C_8H_{17})_4][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ der niedrigste Schmelzpunkt von 43 °C registriert wurde. Alle vorgestellten Verbindungen weisen einen flüssigen Aggregatzustand über einen Bereich von mindestens 200 °C auf. Die Einführung von nitriltragenden Kationen führte in Abhängigkeit von der Anzahl der polaren Gruppen zu höheren Schmelzpunkten. Generell führte die Einführung des $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-Anions zu einer Erniedrigung der Schmelzpunkte und einer geringeren thermischen Beständigkeit.

Aus den durchgeführten Untersuchungen ergeben sich verschiedene interessante Zukunftsprojekte. Zum einen stellen die Biphenyl-basierten Aluminate eine weitere Alternative für den Zugang von Übergangsmetallsalzen dar. Dieses Konzept könnte auch auf substituierte Catecholderivate übertragen werden. Zum anderen stellt das Biphenyl-basierte Aluminat für das Konzept der Synthese von schwach koordinierenden Anionen über Addukt-bildung eine zusätzliche Alternative dar. Verwandte Verbindungen sollten durch die Verwendung der synthetisierten nitrilreichen Imidazoliumkationen zugänglich sein. Ebenfalls kann die Synthese neuer ionischer Flüssigkeiten auf Basis von Biphenyl-basierten Aluminaten diskutiert werden.

Des Weiteren sollten die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr realisierten Umsetzungen von Verbindungen des Typs $M[E(O–C_6H_4–CN)_4]$ (M = einwertiges Metall; E = B, Al) mit Neutralliganden zu einer weiteren Bandbreite an Koordinationspolymeren führen.

7. Anhang

7.1. Experimenteller Teil

7.1.1. Arbeitstechniken und Chemikalien

Alle beschriebenen Experimente wurden, so weit nicht anderes erwähnt, unter Zuhilfenahme von Schlenktechniken unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Verbindungen wurden, soweit nicht kommerziell wasserfrei erworben, getrocknet und in einer mit Argon gefüllten GloveBox gelagert.

THF, Diethylether, Pentan, Hexan, Toluol, Benzol wurden über Natrium/Benzophenon getrocknet und unter Argon abdestilliert. $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 wurde über P_4O_{10} getrocknet, destilliert, erneut über CaH_2 getrocknet und unter Argon abdestilliert. Acetonitril wurde über CaH_2 getrocknet und unter Argon abdestilliert. DMF und NMP wurden mit aktivierten Molsieben getrocknet und im Hochvakuum unter Argon abdestilliert. Aceton wurde über aktivierten Molsieben getrocknet.

$LiAlH_4$ wurde in Diethylether gelöst, filtriert und nach Entfernen des Lösungsmittels bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum getrocknet. 4-Hydroxy-benzonitril (97 %, Fluka) wurde bei 60 °C im Hochvakuum sublimiert. $AgNO_3$ (VEB Arzneimittelwerk Dresden) wurde aus Wasser umkristallisiert, gemörsert und für 10 h im Hochvakuum getrocknet.

5-Hydroxy-isophthalsäure (97 %, ABCR) wurde vor Verwendung zwei Stunden im Hochvakuum getrocknet. $SOCl_2$ und $POCl_3$ wurden unter Argon destilliert. *N*-Bromsuccinimid wurde aus H_2O kristallisiert und über P_4O_{10} im Exsikator getrocknet.

$[N(CH_3)_4]Cl$ (98 %, Merck) wurde nach einer Literaturangabe gereinigt und für zwölf Stunden im Hochvakuum getrocknet.[163] $[N(CH_3)(C_2H_5)_3]Br$ (99 %, Fluka), $[N(C_3H_7)_4]Br$ (99 %, Schuchardt-Merck), $[N(C_4H_9)_3]$, $[N(C_4H_9)_4]Br$ (99 %, Schuchardt-Merck), $[N(C_8H_{17})_4]Br$ (98 %, Fluka), $[N(CH_2–C_6H_5)(C_2H_5)_3]Br$ (98 %, Merck), $[P(C_4H_9)_4]Br$ (98 %, Fluka), $[P(C_6H_5)_4]Br$ (97 %, Aldrich), $[P(C_2H_5)(C_6H_5)_4]Br$ (98 %, Alfa Aesar) und $[P(CH_2–C_6H_5)(C_6H_5)_4]Cl$ (99 %, Aldrich) wurden für zwölf Stunden im Hochvakuum getrocknet. [EMIm]Br (97 %, Fluka), [BMIm]Br (97 %, Fluka), [OMIm]Cl(97 %, Aldrich) wurden für 24 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

[HMIm]Br (98 %, Solvent innovation) wurde in CH_2Cl_2 gelöst, filtriert und nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum getrocknet.

Allylbromid (99 %, Acros) wurde entsprechend der Literatur gereinigt, destilliert und unter Argon über Molsieben gelagert. Bromacetonitril (97 %, Aldrich) wurde über Molsieben getrocknet, destilliert und unter Argon über Molsieben gelagert. Acetylacetonat wurde vor Verwendung destilliert.

Terephthaldinitril (99 %, ABCR) wurde vor Verwendung im Hochvakuum sublimiert. Triphenylmethanbromid (99 %, Alfa Asaer) wurde ohne Reinigung verwendet. Dimethylsulfat wurde vor Verwendung im Hochvakuum destilliert.

Silbertrifluoracetat und Silbertrifluormethansulfonat wurden entsprechend der Literaturvorschrift synthetisiert.[164,165] Trifluoressigsäure (Solvay) und Trifluormethansulfonsäure (Merck) wurden unter Argon bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar destilliert.

7.1.2. Geräte und Analysemethoden

Einkristallstrukturanalyse

Die für die Einkristallstrukturanalyse ausgewählten Kristalle wurden in perfluorierten Fomblin YR-1800 Öl (Alfa Aesar) aufgenommen und unter einem Mikroskop durch die Bestrahlung mit polarisiertem Licht untersucht und entsprechend ausgewählt.

Die Kristalle wurden auf −100(2) °C gekühlt und diese Temperatur wurde während der Messung gehalten. Die Beugungsdaten wurden entweder auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD-Diffraktometer mit Apex-Smart CCD-Flächendetektor oder Bruker Apex Kappa-II CCD-Diffraktometer mit Apex-II CCD-Flächendetektor unter Verwendung von monochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å, Graphitmonochromator) gesammelt.

Die Einkristallstrukturen wurden durch direkte Methoden (SHELXS-97) gelöst und durch *full-matrix least squares* Verfahren (SHELXL-97) verfeinert.[166] Die Absorptionskorrektur wurde semi-empirisch durchgeführt (SADABS).[167] Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoff wurde in den Verfeinerungen in einem starren Modell mit fixierten Positionen eingefügt.

Pulverdiffraktometrie

Pulverdiffraktogramme wurden auf einem Stoe STADI P Diffraktometer in Transmissions- bzw. Debye-Scherrer-Anordnung mit Ge-monochromatisierter Cu-$K_{\alpha 1}$-Strahlung (λ = 1.54056 Å) durch einen ortssensitiven Detektor aufgenommen. Die Anordnung, sowie die Details der Messungen sind jeweils in den abgebildeten Diagrammen in dieser Arbeit angegeben.

Die Kalibrierung des Detektors erfolgte auf den (111)-Reflex bei $2\theta = 28.44°$ einer pulverförmigen Siliciumprobe. Die Probenposition wurde durch den (442)-Reflex bei $2\theta = 88.04°$ justiert.

Zum Abgleich mit bekannten Kristallstrukturen wurde das Stoe Softwarepaket WinXPow und die Strukturdatenbanken CCDC und ICSD verwendet.

Berechnete Pulverdiagramme wurden aus Einträgen der jeweilgen Datenbanken mit dem Softwarepaket Mercury 2.4 erstellt. Die verwendeten Einträge sind jeweils unter Angabe der Eintragsnummer angegeben.

Rietveldverfeinerung

Zellparameter der zu verfeinernden Phase wurden über die WinPlotr Software und dem implementierten Indexing Programm Dicvol bestimmt.[168]

Die Verfeinerung von Einkristalldaten wurde mittels Softwarepaket brass2 vorgenommen.[169] Neben den Zellparametern a, b, c, α, β und γ wurde in Abhängigkeit der Proben der Skalierungsfaktor S, die Dejustierung der Probenposition (constant zero), der Untergrund (über eine Spline-Interpolation), die Kristallitgröße, die Kristallmikrospannungen, die Vorzugsorientierungen in der Probe oder die thermischen Faktoren B_i verfeinert. Das, durch diese Faktoren beeinflusste, Profil wurde mittels einer Pseudo-Voigt-Funktion über die Methode der kleinsten Quadrate an das gemessene Pulverdiagramm angepasst.

Der messtechnisch bedingte Einfluss des Gerätes wurde durch die Vermessung einer LaB_6 *NIST*-Standardprobe erfasst. Aus der anschliessenden Verfeinerung der Einkristallstruktur von LaB_6 (ICSD-Nr. 40947) durch Rietveldmethoden wurden die Geräteparameter U, V und W erhalten. Diese beschreiben den entsprechenden Einfluss des Gerätes auf die Pulverdaten.

Bindungslängen und Winkel, der durch Beugungsmethoden untersuchten Verbindungen, sind auf einer CD der Arbeit angefügt.

NMR-Spektroskopie

^{1}H, ^{11}B, ^{13}C, ^{19}F und ^{31}P-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 II, Bruker AVANCE 300 III oder Bruker AVANCE 500 vermessen. Alle Heteroatomkerne wurden ^{1}H entkoppelt vermessen. Alle chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder protischen Verunreinigungen kalibriert. ^{13}C-NMR: d_6-DMSO: 39.5 ppm, CD_2Cl_2: 54.0 ppm, D_3CCN: 1.8 ppm.; ^{1}H-NMR: D_3CCN: 1.83 ppm, CD_2Cl_2: 5.32 ppm, DMSO: 2.5 ppm.

Für die ^{11}B- und ^{19}F-NMR-Spektren wurde $B(OH)_3$ bzw. $CFCl_3$ mit einer Referenz von 0 ppm verwendet.

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 Bruker VERTEX 70 FT-IR mit RAM II FT-Raman-Modul ausgerüstet mit einem Nd:YAG-Laser (1064 nm) oder ein LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem BX40 Microscope (Focus 1 µm) oder einer Olympus Mplan 50xNA 0.70 Linse (Wellenlänge separat angegeben) vermessen.

Elementaranalyse

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

Massenspektrometrie

Massenspektren wurden auf einem Finnigan MAT 95-XP Spektrometer von Thermo Electron vermessen.

Differential Scanning Calorimetry und Schmelzpunktbestimmung

Es wurde eine DSC 823e von Mettler-Toledo verwendet.

Zur Bestimmung von Schmelzpunkten von festen Substanzen wurden 1 – 2 mg der Probe in einen Aluminiumtiegel eingewogen. Für flüssige Substanzen wurden 15 – 20 mg verwendet. Der verschlossene Tiegel wurde im Ofen plaziert und dieser mit Stickstoff gespült.

Schmelzpunkte wurden mit einer Heizrate von 5 °C·min^{-1} bestimmt. Für die Schmelzpunktdiskussion wurde der Schnittpunkt der Tangente an den Wendepunkt des DSC-Signals mit der interpolierten Basislinie verwendet (onset).

Zur Bestimmung von Glaspunkten wurde die Probe über den Schmelzpunkt erwärmt, auf −75 °C gekühlt und erneut erwärmt. Dieses Verfahren wurde zweimal wiederholt und der Mittelwert der Messungen angegeben.

Der jeweilige Wärmefluss wurde aus einer Zweipunktjustierung über die Schmelzpunkte von Indium und Zink über die Mettler-Toledo STARe Software kalibriert.

TGA-Messungen

TGA-Messungen wurden an einer Setaram LapSys 1600 TGA-DSC unter Argon mit einer Heizrate von 5 °C·min^{-1} durchgeführt.

Für die Messungen wurde eine Probe von 15 – 25 mg in einer Glovebox in einen Korundtiegel eingewogen. Nach der Platzierung auf dem TG-DSC-Tiegelträger wurde der Ofen geschlossen, für fünf Minuten evakuiert und anschließend mit Argon gefüllt.

Alle Daten wurden untergrundkorrigiert. Es wurde keine Temperaturkorrektur vorgenommen.

Massenverluste wurden über die Ableitung der TG-Kurve ausgewertet (dTG/dT, 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.

7.2. Synthesevorschriften und analytische Daten

*7.2.1. Li[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (**1**)*

$LiAlH_4$ (24 mmol, 0.911 g) wurden unter Rühren und Eiskühlung in rund 300 mL frisch destilliertem THF gelöst. Nach 15 Minuten wurde 4-Hydroxy-benzonitril (96 mmol, 11.436 g), gelöst in 80 mL THF, über einen Zeitraum von 90 Minuten bei 0 °C zugetropft. Nach weiteren 60 Minuten Rühren unter Eiskühlung wurde die Lösung langsam auf Umgebungstemperatur erwärmt und weitere 60 Minuten gerührt und folgend für zwei Stunden refluxiert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck abgezogen, der zurückbleibende Feststoff mit 200 mL CH_2Cl_2 versetzt und erneut für zwei Stunden gekocht. Nach Abtrennung des Lösungsmittels über eine Fritte, Lösen in THF und Filtrieren wurde nach Entfernen des Lösungsmittels ein weißer Feststoff erhalten. Reste des Lösungsmittels sind nach Zerkleinern des Feststoffes mit einem Mörser in der GloveBox und Trocknen bei 100 °C im Hochvakuum einfach zu entfernen. Man erhält 10.41 g farblosen, feinpulvrigen Feststoff (Ausbeute 85 % bezogen auf Aluminium).

EA berechnet % (gefunden) $C_{24}H_{16}AlLiN_4O_4$: C 66.41 (65.35), H 3.18 (3.5), N 11.06 (10.68).
^{1}H-NMR (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 7.49 – 7.42 (m, 8H, C*H*–C–CN); 6.90 – 8.84 (m, 8H, C*H*–C–O). **^{13}C-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 164.9 (s, 1C, *C*O); 135.0 (s, 1C, *C*–C–CN); 121.1 (s, 1C, *C*N); 120.8 (s, 1C, *C*–C–O); 101.4 (s, 1C, *C*–CN).
IR (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *v* = 2237 (s), 1593 (vs), 1504 (vs), 1306 (vs), 1166 (s), 1102 (m), 887 (vs), 838 (s), 815 (sh), 771 (m), 658 (w), 613 (m), 547 (vs). **Raman** (1500 mW, 30 °C, 500 Scans, cm^{-1}): *v* = 3065 (1), 3052 (1), 2244 (10), 1607 (2), 1594 (5), 1350 (2), 1304 (1), 1198 (1), 1167 (1), 1104 (1), 1009 (1), 886 (1), 751 (1), 718 (1), 652(1), 622 (1), 552 (1), 487 (1), 453 (1), 413 (1), 172 (1), 118 (1).

*7.2.2. Ag[Al(O–C6H4–CN)4] (**2**)*

Synthese mit Silbertriflat, -trifluoroacatat, -nitrat in Acetonitril

Das entsprechende Silbersalz (0.4 mmol), gelöst in 4 mL Acetonitril, wurde zu 4 mL einer Acetonitrillösung von Lithium-tetrakis-(4-cyanophenoxy)aluminat (0.4 mmol, 203 mg) unter Rühren getropft. Die nun rötliche und trübe Lösung wurde für eine Stunde weiter gerührt und anschließend filtriert (F4), die Lösung auf die Hälfte ihres Volumens im Vakuum eingeengt und erneut filtriert. Durch langsames Abkühlen auf −42 °C in einem Isopropanolbad wurden Kristalle der Zielverbindung erhalten (Ausbeute 43 % bezogen auf Aluminium).

Synthese in THF

Silbertrifluoromethansulfonat (0.4 mmol, 103 mg) gelöst in 4 mL THF wurden tropfenweise zu einer gerührten Lösung von Lithium-tetrakis-(4-cyanophenoxy)aluminat (0.4 mmol, 203 mg) gegeben, wobei sofort ein farbloser Niederschlag ausfiel. Die Lösung wurde weitere 15 Minuten gerührt und der Niederschlag auf einer Fritte gesammelt, mit 2 mL THF gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Im Anschluss wurde der Feststoff in 8 mL Acetonitril gelöst, filtriert und die klare Lösung bis zur leichten Trübung eingeengt, welche durch leichtes Erwärmen in Lösung gebracht wurde. Aus dieser Lösung kristallisierten über Nacht farblose Kristalle (Ausbeute 40 % bezogen auf Aluminium).

Optimierte Synthese

10.119 g (20 mmol) Lithium-tetrakis-(4-cyanphenoxy)aluminat wurden in 200 mL frisch destilliertem THF gelöst und 4.50 g (20 mmol) Silbertrifluoracetat in 80 mL THF zugegben, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Die Reaktionslösung wurde zehn Minuten gerührt, das Produkt auf einer Fritte (F4) gesammelt und anschließend dreimal mit 30 mL THF gewaschen. Das weiße, pulvrige Produkt wurde auf der Fritte getrocknet, unter Argon gemörsert und Reste des Lösungsmittels bei 100 °C bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar entfernt. Die Ausbeute entsprach 80 – 90 %. Aus dem erhaltenen Pulver konnte aus Acetonitril durch das Abkühlen einer gesättigten Lösung, kristallines Material erhalten werden, welches in den Eigenschaften dem nicht kristallinen Produkt aus der THF Fällung entspricht.

EA berechnet % (gefunden) $C_{28}H_{16}AlAgN_4O_4$: C 55.38 (54.57), H 2.66 (2.49), N 9.23 (8.84). **^{1}H-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 7.50 – 7.42 (m, 8H, C*H*–C–CN); 6.89 – 6.1 (m, 8H, C*H*–C–O). **^{13}C-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 164.6 (s, 1C, *C*O); 135.0 (s, 1C, *C*–C–CN); 120.7 (s, 1C, *C*N); 119.7 (s, 1C, *C*–C–O); 101.6 (s, 1C, *C*–CN). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): ν = 2223 (s), 1590 (vs), 1494 (vs), 1420 (w), 1291 (vs), 1205 (w), 1163 (s), 1103 (w), 1008 (w), 884 (vs), 840 (s), 815 (sh), 767 (m), 714 (sh), 616 (m), 547 (vs). **Raman** (1000 mW, 30 °C, 800 Scans, cm^{-1}): ν = 3067 (1), 3055 (1), 2226 (10), 1594 (3), 1341 (1), 1300 (1), 1205 (1), 1196 (1), 22645 (2), 880 (1), 772 (1), 756 (1), 722 (1), 652 (1), 552 (1), 492 (1), 440 (1), 413 (1), 243 (1), 187 (1), 101 (2).

*7.2.3. Cu[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (**3**)*

607.3 mg (1 mmol) Ag[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$], gelöst in 40 mL Acetonitril, wurde unter Rühren mit 190.4 mg (1 mmol) CuI, gelöst in 15 mL Acetonitril, versetzt. Die erst rötliche Reaktionslösung wurde trübe und ein grünlicher Niederschlag wurde beobachtet. Nach weiteren zehn Minuten Rühren im Dunkeln, absetzen des Niederschlages wurde filtriert und die Lösung bis zur Trockene eingeengt. Es wurden 316.6 mg eines leicht gelblichen Feststoffes erhalten (Ausbeute 51 %). Kristalle der Verbindung konnten durch langsame Diffusion von CH_2Cl_2 in eine gesättigte Acetonitril erhalten werden.

EA berechnet % (gefunden) $C_{28}H_{16}AlCuN_4O_4$: C 59.74 (58.84), H 2.86 (3.44), N 9.95 (9.65). **^{1}H-NMR** (CD_3CN, 250 MHz, 25 °C, ppm): δ = 7.50 – 7.41 (m, 8H, C*H*–C–CN); 6.90 – 6.82 (m, 8H, C*H*–C–O). **^{13}C-NMR** (CD_3CN, 250 MHz, 25 °C): δ = 164.9 (s, 1C, *C*O); 135.0 (s, 1C, *C*–C–CN); 121.1 (s, 1C, *C*N); 120.7 (s, 1C, *C*–C–O); 101.4 (s, 1C, *C*–CN). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *ν* = 3040 (w), 2559 (w), 2231 (m), 1592 (vs), 1504 (vs), 1303 (vs), 1205 (m), 1163 (s), 1104 (m), 1008 (w), 884 (s), 837 (s), 773 (s), 659 (m), 614 (s), 542 (s). **Raman** (70 mW, 25 °C, 3 Scans, cm^{-1}): *ν* = 2235 (10), 2181 (1), 1607 (2), 1594 (4), 1522 (1), 1350 (1), 1197 (1), 1165 (3), 1093 (1), 878 (2), 842 (1), 812 (1), 773 (2), 762 (2), 718 (1), 656 (1), 546 (1), 486 (1), 453 (1), 403 (1), 282 (1), 257 (1).

7.2.4. Cu(acac)$_2$

Die Synthese erfolgte gemäß einer bekannten Vorschrift aus Kupfer(II)nitrat und frisch destillierten Acetylaceton unter Zusatz von Ammoniak.[170] Das Rohprodukt wurde bei 100 °C und 1·10^{-3} mbar sublimiert.

EA berechnet % (gefunden) $C_{10}H_{14}CuO_4$: C 48.88 (46.29), H 5.39 (5.41). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): ν = 2922 (w), 1574 (s), 1555 (s), 1520 (vs), 1454 (m), 1404 (s), 1350 (s), 1275 (s), 1189 (m), 1014 (s), 935 (s), 781 (vs), 685 (m), 652 (s), 611 (s).

*7.2.5. Li[Al(acac)$_2$(O–C$_6$H$_4$–CN)$_2$] (**4a**)*

101.27 mg (0.2 mmol) Li[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] wurden in 2 mL THF gelöst und über eine Spritze zu einer Suspension von 52.4 mg (0.2 mmol) Cu(acac)$_2$ in Toluol getropft, wobei ein Farbumschlag von blau nach grün erfolgte. Die Lösung wurde über Nacht gerührt und anschließend filtriert. Die jetzt klare Lösung wurde im Tiefkühler langsam auf −34 °C gekühlt (Isopropanolbad/Dewar), wobei das Produkt in farblosen Blöcken auskristallisierte. Der Überstand wurde entfernt, das Produkt mit Toluol gewaschen und bei 100 °C für vier Stunden und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet. Es wurden 24.4 mg Li[Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_2$(acac)$_2$] erhalten (Ausbeute 26 %).

EA berechnet % (gefunden) $C_{24}H_{24}AlLiN_2O_6$: C 61.55 (61.41), H 4.73 (5.39), N 5.98 (5.56). **^{1}H-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 7.55 – 7.25 (m, 4H, C*H*–C–CN); 6.90 – 6.60 (m, 8H, C*H*–C–O); 5.55 (s, 2H, CO–C*H*–CO); 1.90 (s, 12H, C*H*$_3$). **^{13}C-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 193.1 (s, 4C, *acac*-*C*O); 168.8 (s, 2C, *C*O); 135.6 (s, 4C, *C*–C–CN); 123.2 (s, 2C, *C*N); 122.4 (s, 4C, *C*–C–O); 102.3 (s, 2C, *C*–CN); 99.7 (s, 2C, CO–*C*H–CO); 27.5 (s, 4C, *C*H$_3$). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *ν* = 2963 (w), 2870 (w), 2212 (m), 1591 (s), 1531 (s), 1504 (s), 1387 (s), 1310 (s), 1290 (s), 1261 (s), 1165 (s), 1103 (s), 1028 (s), 1016 (s), 847 (vs), 818 (s), 798 (s), 787 (s), 719 (s), 683 (s), 658 (s), 579 (s), 555 (s), 538 (s). **Raman** (1500 mW, 30 °C, 500 Scans, cm^{-1}): *ν* = 3065 (2), 3054 (1), 2558 (1), 2485 (1), 2244 (10), 1607 (3), 1594 (7), 1351 (1), 1198 (2), 1167 (2), 1104 (1), 1009 (1), 886 (1), 880 (1), 753 (1), 720 (1), 652 (1), 622 (1), 552 (1), 487 (1), 456 (1), 411 (1), 172 (2), 118 (3).

7.2.6. Al(acac)$_3$

3.751 g Al(NO$_3$)$_2$·9H$_2$O (10 mmol) und 9.009 g Acetylaceton (30 mmol) wurden in 50 mL dest. Wasser gerührt und langsam 20 mL verdünnte Ammoniaklösung zugetropft. Der gelblich-weiße Niederschlag wurde abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach Sublimation bei 100 °C und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar wurden 2.392 g weißes Produkt erhalten (Ausbeute 74 %).

EA berechnet % (gefunden) $C_{15}H_{21}AlO_6$: C 55.55 (55.72), H 6.53 (6.53). **^{1}H-NMR** (C_6D_6, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 5.26 (s, 3H, CO–C*H*–CO), 1.75 (s, 18H, C*H*$_3$). **^{13}C-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 191.6 (s, 6C, *C*O); 101.4 (s, 3C, CO–*C*H–CO); 27.0 (s, 6C, *C*H$_3$). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *ν* = 3000 (w), 2965 (w), 2934 (w), 1584 (s), 1520 (vs), 1462 (s), 1384 (vs), 1286 (vs), 1190 (m), 1011 (s), 934 (s), 770 (s), 684 (s), 651 (s), 575 (m).

*7.2.7. Triphenylmethyl-4-cyanophenylether (**5**)*

Zu 323.2 mg Triphenylmethylbromid (1 mmol) in 20 mL Acetonitril wurden 668 mg (1 mmol) $Ag[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$, ebenfalls in Acetonitril gelöst, zugegeben. Das Lösungsmittel wurde nach Beendigung der Zugabe entfernt und der Feststoff mit 20 mL CH_2Cl_2 behandelt. Nach Filtrieren der gelblichen Lösung und erneuter Entfernung des Lösungsmittels wurde ein gelblicher Feststoff erhalten. Dieser wurde erneut in CH_2Cl_2 aufgenommen, wobei ein nicht löslicher, farbloser Rückstand beobachtet wurde. Dieser wurde abgetrennt und abermals mit CH_2Cl_2 gewaschen und anschließend getrocknet. Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus Acetonitril erhalten.

EA berechnet % (gefunden) $C_{26}H_{19}NO$: C 86.40 (85.86), H 5.30 (5.36), N 3.88 (4.01). **^{1}H-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 8.07 – 8.00 (m, 8H); 7.95 – 7.79 (m, 11H); 7.44 – 7.37 (m, 2H). **^{13}C-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 160.8 (s, 1C, (*phenyl*)$_3$C–O–*C*); 144.3 (s, 3C, *phenyl*-ipso-*C*); 133.9 (s, 2C, *C*–C–CN); 129.4 (s, 6C, *phenyl*-m-*C*H); 129.0 (s, 6C, *phenyl*-o-*C*H); 128.6 (s, 6C, *phenyl*-p-*C*H); 121.8 (s, 2C, O–C–*C*H); 119.6 (s, 1C, *C*N); 105.0 (s, 1C, *C*–CN); 91.8 (s, 1C, (*phenyl*)$_3$*C*–O–). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *ν* = 3269 (w), 3086 (w), 3061 (w), 3034 (w), 2230 (m), 2221 (m), 1602 (m), 1571 (w), 1503 (m), 1491 (m), 1447 (m), 1291 (w), 1243 (m), 1215 (w), 1191 (w), 1169 (m), 1151 (m), 1113 (w), 1088 (w), 1034 (w), 980 (m), 955 (w), 923 (w), 903 (m), 831 (m), 769 (m), 745 (s), 698 (vs), 661 (w), 638 (m), 590 (m), 549 (m). **Raman** (400 mW, 25 °C, 100 Scans, cm^{-1}): *ν* = 3073 (6), 2232 (10), 2222 (9), 1601 (7), 1290 (1), 1243 (1), 1210 (2), 1194 (2), 1171 (3), 1154 (4), 1032 (3), 1003 (10), 955 (1), 905 (1), 843 (2), 764 (1), 730 (2), 699 (1), 662 (1), 635 (1), 620 (2), 592 (1), 548 (1), 537 (1), 485 (1), 329 (1), 296 (1), 282 (2), 236 (1), 209 (1), 186 (1), 149 (4). **MS** (ESI-TOF, positive Ionisation, m/z): berechnet (gefunden), Fragment): 384.1364 (384.1358), $C_{26}H_{19}NNaO^+$.

*7.2.8. 5-Hydroxy-benzol-1,3-dicarboxamid (**7**)*

5-Hydroxy-1,3-benzol-dicarbonylchlorid

5-Hydroxy-isophthalsäure (30 mmol) wurde in einen sekurierten Dreihalskolben eingewogen und dieser anschließend dreimal evakuiert und mit Argon begast und danach 30 Minuten im Hochvakuum getrocknet. Die Säure wurde in 150 mL trockenem THF gelöst, 30 mL Thionylchlorid und 1 mL DMF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für drei Stunden mit einem Ölbad refluxiert bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war.

Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum abgezogen, 100 mL THF zugegeben und wieder im Hochvakuum entfernt, wobei ein leicht grünliches Öl erhalten wurde. Das Produkt wurde entsprechend der Literatur ohne weitere Charakterisierung *in situ* weiter umgesetzt.[87]

5-Hydroxy-benzol-1,3-dicarboxamid

Oben stehendes 5-Hydroxy-1,3-benzol-dicarbonylchlorid wurde in 75 mL THF gelöst und in einen Tropftrichter überführt. Diese Lösung wurde zu 150 mL konzentrierter, auf −40 °C gekühlte Ammoniaklösung getropft, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung auf −25 °C erwärmt, die Kühlung entfernt und weitere zwei Stunden gerührt. Die nun klare Lösung wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeengt, der weiße Rückstand mit 100 mL dest. Wasser aufgenommen und filtriert. Der Rückstand wurde jeweils dreimal mit CH_2Cl_2 und THF gewaschen. Die CH_2Cl_2-THF-Waschlösung wurde erneut eingeengt und wie bereits beschrieben behandelt. Das erhaltene Produkt wurde über Nacht bei 60 °C getrocknet. Es wurden 2.81 g Produkt erhalten (Ausbeute 53 %).

Schmp. 306 °C. **EA** berechnet % (gefunden) $C_8H_8N_2O_3 \cdot H_2O$: C 48.48 (49.85), H 5.09 (4.78), N 14.14 (13.92). **^{1}H-NMR** (d_6-DMSO, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 9.85 (s, br, 1H, –O*H*); 7.89 (s, br, 2H, –N–*H*); 7.79 (t, 1H, –CO–C–C*H*–C–CO, $^4J_{HH}$ = 1.43 Hz); 7.37 (d, 2H, HO–C–C*H*–, $^4J_{HH}$ = 1.45 Hz); 7.35 (s, br, 2H, –N–*H*). **^{13}C-NMR** (d_6-DMSO, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 167.9 (s, 2C, –*C*O–NH_2); 157.3 (s, 1C, *C*–OH); 135.9 (s, 2C, *C*–CO–NH_2); 117.5 (s, 2C, HO–C–*C*H); 117.2 (s, 2C, –CO–C–*C*H–C–CO). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *v* = 3340 (m), 3188 (s), 3070 (s), 2845 (m), 2725 (m), 2594 (w), 1686 (m), 1660 (s), 1622 (s), 1579 (s), 1504 (s), 1441 (s), 1392 (s), 1352 (s), 1304 (s), 1275 (s), 1234 (s), 1153 (s), 1117 (s), 1090 (s), 1039 (m), 999 (m), 968 (s), 920 (m), 883 (s), 760 (s), 677 (s), 631 (vs), 555 (vs). **Raman** (250 mW, 30 °C, 1000 Scans, cm^{-1}): *v* = 3202 (2), 3102 (2), 3052 (4), 1661 (4), 1455 (9), 1432 (10), 1281 (5), 1131 (6), 1110 (8), 967 (5), 915 (2), 901 (4), 780 (3), 695 (5), 641 (3), 612 (3), 556 (4), 471 (5), 421 (3), 383 (4), 363 (7), 267 (6), 219 (8), 192 (9), 151 (10).

*7.2.9. 5-Hydroxy-isophthalnitril (**8**)*

20 mL trockenes DMF wurden über zehn Minuten unter Eiskühlung gerührt und anschließend rund 3.3 mL (36 mmol) frisch destilliertes Phosphorylchlorid zugetropft. Zu der nun gelben Lösung wurden 2.16 g 5-Hydroxybenzol-1,3-dicarboxamid (12 mmol) in 30 mL DMF über fünf Minuten zugetropft. Das Eisbad wurde entfernt und die Mischung wurde für eine Stunde bei Umgebungstemperatur und anschließend bei 45 °C für drei Stunden gerührt. Die nun rote klare Lösung wurde auf Eis gegeben, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Nach fünf Minuten Rühren wurde filtriert und das Rohprodukt bei 120 °C und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar zweimal sublimiert, wonach 1.28 g reines Produkt erhalten wurden (74 % Ausbeute). Einkristalle wurden aus einer gesättigten Acetonitrillösung erhalten.

Schmp. 251 °C. **EA** berechnet % (gefunden) $C_8H_4N_2O$: C 66.67 (65.47), H 2.80 (3.40), N 19.44 (18.50). **^{1}H-NMR** (d_6-DMSO, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 11.01 (s, 1H, OH); 7.84 (t, 1H, $^4J_{CHC\text{-}H}$ = 1.42 Hz); 7.48 (s, 2H, $^4J_{CHCCH}$ = 1.26 Hz). **^{13}C-NMR** (d_6-DMSO, 300 MHz, 25 °C, ppm): 158.3 (s, 1C, *C*–OH); 126.2 (s, 1C, C(CN)−*C*H−C(CN)); 123.5 (s, 2C, *C*H−C(OH)); 117.1 (s, 2C, *C*N); 113.7 (s, 2C, *C*–CN). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *v* = 3283 (s, br), 3093 (m), 3067 (m), 3051 (m), 2250 (m), 2236 (m), 1790 (w), 1715 (w), 1602 (sh), 1589 (s), 1558 (sh), 1483 (m), 1434 (s), 1325 (m), 1308 (s), 1224 (s), 1165 (s), 1113 (m), 1005 (m), 880 (s), 815 (w), 769 (w), 671 (s), 657 (m, br), 605 (m), 548 (m). **Raman** (1500 mW, 30 °C, 500 Scans, cm^{-1}): *v* = 3098 (1), 3069 (1), 3052 (1), 2247 (10), 16050 (1), 1594 (1), 1482 (1), 1324 (1), 1312 (1), 1227 (1), 1164 (1), 1003 (1), 980 (1), 938 (1), 631 (1), 614 (1), 554 (1), 523 (1), 471 (1), 458 (1), 438 (1), 389 (1), 241 (1), 205 (1), 180 (1), 163 (1), 91 (6). **MS** (ESI-TOF, positive Ionisation, m/z): berechnet (gefunden), Fragment: 143.03964 (143.003958), $C_8H_5N_2O$.

*7.2.10. Umsetzung von $LiAlH_4$ mit 5-Hydroxy-isophthalnitril (**9**)*

2.911 g 5-Hydroxy-isophthalnitril wurden in 200 mL THF gelöst und auf −50 °C gekühlt. Anschließend wurde über einen Zeitraum von einer Stunde 189.8 mg $LiAlH_4$ in 80 mL THF zugetropft, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Die Lösung wurde nach vollständiger Zugabe eine weitere Stunde bei −50 °C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach zwei Stunden wurde die Lösung für weitere vier Stunden gekocht und nach Abkühlen das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Verunreinigungen wurden durch Kochen in CH_2Cl_2 und Diethylether teilweise abgetrennt.

Eine vollständige Reinigung des Produkts gelang nicht. Entsprechend ^{1}H-NMR Daten lagen Produkt und eine phenolische Verunreinigung im Verhältnis 60:1 vor. Es wurden 1.438 g verunreinigtes Produkt erhalten.

*7.2.11. Reaktion von **9** mit AgTFA*

Die Synthese des Silbersalzes erfolgte, wie in Abschnitt 7.2.2. beschrieben. Durch die Reaktion von **9** mit zwei Äquivalenten Silbertrifluoroacetat in THF konnte ein farbloser Niederschlag isoliert werden. Eine Abtrennung der Verunreinigung gelang auf diesem Wege nicht.

*7.2.12. $[N(C_2H_5)_4]_3[Al_2(\mu–O–C_8H_3N_2)_3(C_8H_3N_2O)_6]$ (**11**)*

280 mg der Silbersalzfällung (**11**) wurden in 6 mL Acetonitril gelöst und unter Rühren mit 74 mg Tetraethylammoniumbromid (0.35 mmol) in 4 mL Acetonitril versetzt. Die Reaktionslösung wurde für zehn Minuten gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 6 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel erneut entfernt, CH_2Cl_2 zugegeben und filtriert. Der farblose Feststoff wurde in Acetonitril aufgenommen und es wurden durch Diffusion von Diethylether über mehrere Tage farblose Kristalle von $[N(C_2H_5)_4]_3[Al_2(OC_8H_3N_2)_3(C_8H_3N_2O)_6]$ erhalten (64.4 mg).
Schmp. 128 °C. **EA** berechnet % (gefunden) $C_{96}H_{87}Al_2N_{21}O_9$: C 66.54 (61.88), H 5.06 (5.07), N 16.97 (15.35).**^{1}H-NMR** (CD_3CN, 200 MHz, 25 °C, ppm): δ = 7.55 – 6.95 (m, 27H); 3.16 (q, 8H, C$\underline{H}_2$, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz); 1.21 (t, 12H, C$\underline{H}_3$, $^{3}J_{HH}$ = 7.33 Hz, $^{3}J_{NH}$ = 1.89 Hz). **^{13}C-NMR** (CD_3CN, 63 MHz, 25 °C, ppm): 161.9 (s, 1C, $\underline{C}$–OH); 128.6 (s, 1C, C(CN)−$\underline{C}$H−C(CN)); 127.7 (s, 2C, $\underline{C}$H−C(OH)); 124.9 (s, 2C, $\underline{C}$N); 114.5 (s, 2C, $\underline{C}$–CN); 52.8 (t, 12C, $\underline{C}H_2$, $^{1}J_{CN}$ = 3.2 Hz); 7.42 (s, 12C, $\underline{C}H_3$). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): ν = 3069 (w), 2984 (w), 2943 (w), 2229 (m), 1580 (s), 1486 (m), 1441 (s), 1394 (m), 1344 (s), 1323 (s), 1308 (m), 1248 (w), 1203 (w), 1169 (s), 1016 (s), 873 (m), 785 (m), 718 (m), 675 (s), 656 (s), 625 (s), 551 (m). **Raman** (784 nm, 7 Scans, 30 s, cm^{-1}): ν = 2233 (10), 1573 (3), 1559 (3), 1459 (2), 1309 (4), 1162 (2), 1116 (2), 1007 (6), 977 (5), 668 (2), 584 (3), 522 (2), 455 (3), 376 (3), 230 (5).

*7.2.13. 2,2'-Dimethoxy-biphenyl (**13**)*

10 g 2,2'-Dihydroxybiphenyl (53.7 mmol) (**12**) wurden in 200 mL Aceton gelöst, 22.3 g festes K_2CO_3 (161 mmol) zugefügt und die Suspension für 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde unter Eiskühlung 16.93 g Dimethylsulfat (134 mmol, 12.3 mL) über weitere 15 Minuten zugetropft und nach beendeter Zugabe für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 50 mL dest. Wasser wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und der Feststoff mit Ethylacetat aufgenommen. Nach Phasentrennung wurde die verbliebene wässrige Phase zusätzlich dreimal mit Ethylacetat ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen mit 6 %iger NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum wurden 10.24 g farbloser Feststoff erhalten (Ausbeute 92 %).

Schmp. 154.2 °C. **EA** berechnet % (gefunden) $C_{14}H_{14}O_2$: C 78.48 (78.36), H 6.59 (6.52). **^{1}H-NMR** (d_6-DMSO, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 7.31 (m, 2H, *phenyl*-C*H*); 7.11 (dd, 2H, phenyl-C*H*, $^3J_{HH}$ = 7.37 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.70 Hz); 7.05 (dd, 2H, phenyl-C*H*, $^3J_{HH}$ = 8.31 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.94 Hz); 6.96 (dd, 2H, phenyl-C*H*, $^3J_{HH}$ = 7.37 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.13 Hz); 3.69 (s, 6H, C*H*$_3$). **^{13}C-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 156.7 (s, 2C, *C*–OCH_3), 131.0 (s, 2C, *C*–C(phenyl)); 128.5 (s, 2C, *C*H–CH–$COCH_3$); 127.4 (s, 2C, C(OCH_3)–*C*(phenyl)); 120.0 (s, 2C, *C*H–CH–C(phenyl); 111.3 (s, 2C, CH–C(OCH_3)); 55.5 (s, 2C, C–O–CH_3). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *v* = 3059 (w), 3025 (w), 2963 (w), 2930 (w), 2876 (w), 2836 (w), 1915 (w), 1600 (w), 1590 (m), 1577 (w), 1501 (m), 1481 (s), 1455 (s), 1428 (s), 1299 (m), 1283 (m), 1254 (s), 1235 (s), 1227 (s), 1172 (m), 1164 (s), 1126 (m), 1111 (s), 1055 (m), 1048 (m), 1020 (s), 1000 (s), 936 (m), 864 (m), 810 (w), 785 (m), 763 (vs), 742 (s), 713 (m), 613 (m), 575 (m), 548 (s). **Raman** (460 mW, 30 °C, 400 Scans, cm^{-1}): *v* = 3065 (3), 3046 (2), 3028 (3), 2967 (1), 2938 (2), 2839 (2), 1621 (1), 1603 (5), 1505 (1), 1486 (1), 1455 (2), 1437 (1), 1289 (1), 1258 (2), 1231 (1), 1169 (2), 1115 (1), 1050 (3), 1025 (1), 1003 (1), 948 (1), 865 (1), 813 (1), 789 (1), 774 (1), 759 (1), 716 (3), 618 (1), 589 (1), 552 (1), 523 (1), 448 (1), 350 (1), 329 (1), 259 (1), 186 (1), 114 (4), 91 (10). **MS** (HR-EI, m/z berechnet (gefunden), Fragment): 214.09883 (214.09866), $C_{14}H_{14}O_2$.

*7.2.14. 5,5'-Dibrom-2,2'-dimethoxy-biphenyl (**14**)*

6.31 g (29.5 mmol) 2,2'-Dimethoxy-biphenyl (**13**) wurden in 200 mL DMF gelöst und 11.00 g *N*-Bromsuccinimid (62 mmol) in 50 mL DMF bei Raumtemperatur zugegeben. Nach 18 Stunden Rühren wurde eine klare rote Lösung erhalten. War dies nicht der Fall, wurde erneut ein Äquivalent *N*-Bromsuccinimid zugegeben und weitere 18 Stunden gerührt. Nach Ablauf der Reaktion wurden 150 mL dest. Wasser zugegeben und das Produkt durch Ausschütteln mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden mit 6 %iger NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch Umkristallisation in Methanol gereinigt, wobei 6.46 g farblose Kristalle erhalten wurden (59 % Ausbeute).

Schmp. 129 °C. **EA** berechnet % (gefunden) $C_{14}H_{12}Br_2O_2$: C 45.20 (45.20), H 3.52 (3.67). **^{1}H-NMR** (d_6-DMSO, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 7.50 (dd, 2H, CBr–C*H*–CH, $^3J_{HH}$ = 8.88 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.55 Hz); 7.29 (d, 2H, C–C*H*–CBr), $^4J_{HH}$ = 2.64 Hz), 7.45 (d, 2H, O–C–C*H*, $^3J_{HH}$ = 8.88 Hz); 3.80 (s, 6H, CH_3). **^{13}C-NMR** (CD_3CN, 63 MHz, 25 °C, ppm): δ = 156.0 (s, 2C, *C*–O–CH_3); 133.0 (s, 2C, C–*C*H–C(Br)); 131.6 (s, 2C, C(Br)–*C*H–CH); 128.1 (s, 2C, C–*C*); 113.7 (s, 2C, C–Br); 111.4 (s, 2C, O–C–*C*H); 55.8 (s, 2C, *C*H_3). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *v* = 3078 (w), 3016 (w), 3001 (w), 2955 (m), 2937 (w), 2895 (w), 2835 (m), 1497 (s), 1479 (s), 1456 (s), 1435 (s), 1410 (m), 1377 (m), 1288 (s), 1257 (s), 1242 (vs), 1221 (vs), 1180 (s), 1148 (s), 1138 (s), 1106 (m), 1082 (m), 1051 (m), 1028 (vs), 1018 (s), 947 (m), 932 (w), 883 (m), 868 (m), 843 (m), 814 (s), 804 (vs), 793 (s), 743 (m), 725 (m), 665 (w), 615 (s), 584 (s). **Raman** (632 nm, 2 Scans, 10 s, cm^{-1}): *v* = 3131 (2), 3073 (10), 2999 (4), 2952 (3), 2937 (4), 2920 (3), 2900 (3), 2831 (5), 1595 (5), 1580 (3), 1562 (2), 1493 (3), 1447 (2), 1286 (3), 1262 (6), 1237 (2), 1218 (2), 1174 (2), 1141 (2), 1132 (2), 1176 (5), 1046 (1), 1015 (2), 877 (1), 835 (5), 788 (4), 735 (7), 719 (5), 624 (4), 616 (3), 579 (1), 518 (1), 449 (1), 354 (1), 332 (1), 302 (2), 267 (3), 250 (7), 201 (5). **MS** (HR-EI, m/z: berechnet (gefunden), Fragment): 369.91954 (369.91986), $C_{14}H_{12}O_2Br_2$.

*7.2.15. 5-Brom-5'-cyan-2,2'-dimethoxy-biphenyl (**15a**) und 5,5'-Dicyan-2,2'-dimethoxy-biphenyl (**15b**)*

5 g 5,5'-Dibromo-2,2'-dimethoxy-biphenyl (**14**) (13,5 mmol) und 5 g Kupfercyanid (55.8 mmol) wurden in einen Dreihalskolben eingewogen und für 30 Minuten im Hochvakuum getrocknet. Nach Zugabe von 50 mL NMP wurde die Lösung mittels Ölbad auf 200 °C erhitzt und diese Temperatur für 15 Minuten gehalten.

Nach Abkühlen der dunkelbraunen Reaktionslösung wurde eine wässrige $FeCl_3$-Lösung zugegeben (50 mL, 10 g auf 200 mL dest. Wasser) und die Lösung für zehn Minuten gerührt, wobei ein gräulicher Niederschlag ausfiel. Anschließend wurden 100 mL Benzol zugegeben und filtriert, wobei eine klare zweiphasige Lösung erhalten wurde. Der Rückstand wurde zusätzlich zehnmal mit 20 mL Benzol gewaschen. Nach Phasentrennung und erneutem Auschütteln der wässrigen Phase wurde die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, wobei eine bräunlich zähe Masse erhalten wurde. Durch Zugabe von wenig dest. Wasser wurde ein gräulich-weißer Feststoff durch Filtration isoliert. Dieser wurde auf Kieselgel mit $CHCl_3$ chromatografiert, wobei aus der schneller laufenden Zone durchschnittlich 300 mg 5-Brom-5'-cyan-2,2'-dimethoxybiphenyl (**15a**) (6 % Ausbeute) und aus der langsamer laufenden Zone 990 mg 5,5'-Dicyan-2,2'-dimethoxy-biphenyl (**15b**) (25 % Ausbeute) erhalten wurden.

*5-Brom-5'-cyan-2,2'-dimethoxy-biphenyl (**15a**)*

Schmp. 129.9 °C. **EA** berechnet % (gefunden) $C_{15}H_{12}Br_2NO_2$: C 56.62 (57.33), H 3.80 (4.21), N 4.40 (4.80). **^{1}H-NMR** (d_6-DMSO, 500 MHz, 25 °C, ppm): δ = 7.83 (dd, 1H, C(CN)–C*H*–CH, $^3J_{HH}$ = 8.51 Hz, $^5J_{HH}$ = 2.21 Hz); 7.61 (d, 1H, C–C*H*–C(CN), $^5J_{HH}$ = 2.21 Hz); 7.52 (dd, 1H, C(Br)–C*H*–CH, $^3J_{HH}$ = 8.67 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.68 Hz); 7.32 (d, 1H, C–C*H*–C(Br), $^4J_{HH}$ = 2.52 Hz); 7.25 (d, 2H, O–C–C*H* (*CN-phenyl*), $^3J_{HH}$ = 8.51 Hz); 7.06 (d, 1H, O–C–C*H* (*Br-phenyl*), $^3J_{HH}$ = 8.83 Hz); 3.80 (s, 3H, CH_3, (*CN-phenyl)*); 3.71 (s, 3H, CH_3, (*Br-phenyl)*. **^{13}C-NMR** (d_6-DMSO CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 160.2 (s, 1C, *C*–O–CH_3, (*CN-phenyl)*); 156.0 (s, 1C, *C*–O–CH_3, (*Br-phenyl)*); 134.5 (s, 1C, C–*C*H–C(CN)); 134.0 (s, 1C, C(CN)–*C*H–CH); 133.0 (s, 1C, C–*C*H–C(Br)); 131.8 (s, 1C, C(Br)–*C*H–CH); 127.4 (s, 1C, *C*–C, *CN-phenyl*); 127.0 (s, 1C, C–*C*, *Br-phenyl*); 118.9 (s, 1C, *C*N); 113.7 (s, 1C, C–Br); 112.4 (s, 1C, O–C–*C*H, *CN-phenyl*)); 111.5 (s, 1C, O–C–*C*H, *Br-phenyl*)); 102.6 (s, 1C, *C*–CN); 56.1 (s, 1C, *C*H_3, (*CN-phenyl*)); 55.9 (s, 1C, *C*H_3, (*Br-phenyl*)). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *ν* = 3078 (w), 3001 (w), 2945 (w), 2839 (w), 2222 (m), 1605 (m), 1589 (m), 1504 (m), 1470 (s), 1452 (m), 1435 (m), 1421 (m), 1377 (m), 1282 (m), 1261 (s), 1246 (vs), 1232 (vs), 1180 (m), 1153 (s), 1138 (m), 1034 (s), 1018 (s), 897 (m), 876 (s), 812 (s), 797 (vs), 744 (m), 683 (m), 642 (m), 621 (s), 600 (s), 577 (m), 546 (s).

Raman (784 nm, 34 Scans, 5 s, cm^{-1}): ν = 3082 (1), 3010 (1), 2955 (1), 2840 (1), 2230 (10), 2178 (6), 1596 (3), 1585 (2), 1508 (1), 1474 (1), 1429 (1), 1296 (3), 1276 (8), 1239 (1), 1229 (1), 1193 (2), 1178 (2), 1155 (1), 1142 (1), 1103 (1), 1030 (1), 931 (1), 893 (1), 804 (2), 750 (6), 724 (2), 690 (1), 647 (1), 627 (2), 606 (1), 552 (1), 513 (1), 488 (2), 448 (1), 404 (2), 360 (2), 326 (2), 314 (2), 297 (2), 263 (5), 221 (3), 186 (2), 180 (2), 151 (3). **MS** (HR-EI, m/z berechnet (gefunden), Fragment): 317.00440 (317.00459), $C_{15}H_{12}O_2N_1Br$.

*5,5'-Dicyan-2,2'-dimethoxy-biphenyl (**15b**)*

Schmp. 225.6 °C. **EA** berechnet % (gefunden) $C_{16}H_{12}N_2O_2$: C 72.72 (72.48), H 4.58 (4.67), N 10.60 (10.46). **^{1}H-NMR** (d_6-DMSO, 500 MHz, 25 °C, ppm): δ = 7.86 (dd, 2H, C(CN)–C*H*–CH, $^3J_{HH}$ = 8.51 Hz, $^5J_{HH}$ = 2.21 Hz); 7.65 (d, 2H, C–C*H*–C(CN), $^4J_{HH}$ = 2.21 Hz); 7.27 (d, 2H, O–C–C*H*, $^3J_{HH}$ = 8.51 Hz); 3.80 (s, 6H, CH_3). **^{13}C-NMR** (d_6-DMSO CD_3CN, 126 MHz, 25 °C, ppm): δ = 160.2 (s, 2C, *C*–O–CH_3); 134.6 (s, 2C, C–*C*H–C(CN)); 134.3 (s, 2C, C(CN)–*C*H–CH); 126.4 (s, 2C, *C*–*C*); 118.9 (s, 2C, *C*N); 112.5 (s, 2C, O–C–*C*H); 102.7 (s, 2C, *C*–CN); 56.1 (s, 2C, *C*H_3). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): ν = 3090 (w), 3070 (w), 3997 (w), 2953 (w), 2843 (w), 2222 (s), 1892 (w), 1601 (m), 1506 (m), 1483 (s), 1471 (s), 1456 (m), 1435 (m), 1383 (m), 1292 (m), 1271 (s), 1252 (vs), 1194 (m), 1180 (s), 1151 (s), 1142 (s), 1039 (s), 1018 (s), 891 (s), 812 (vs), 752 (m), 694 (m), 650 (m), 633 (m), 575 (s), 563 (m). **Raman** (784 nm, 34 Scans, 5 s, cm^{-1}): ν = 3085 (1), 3078 (1), 3076 (1), 3019 (1), 2851 (1), 2224 (6), 1646 (7), 1585 (5), 1510 (2), 1448 (1), 1436 (3), 1316 (1), 1299 (5), 1279 (10), 1265 (1), 1239 (1), 1198 (2), 1171 (1), 1144 (4), 1027 (1), 970 (1), 928 (6), 900 (2), 828 (1), 764 (6), 729 (1), 683 (1), 660 (1), 624 (1), 584 (1), 568 (1), 527 (1), 487 (2), 457 (1), 404 (1), 336 (1), 317 (2), 267 (1), 197 (4), 151 (2). **MS** (HR-EI, positive Ionisation, m/z berechnet (gefunden), Fragment): 264.089 (264.089), $C_{16}H_{12}O_2N_2^+$.

*7.2.16. 5,5'-Dicyan-2,2'-dihydroxy-biphenyl (**16**)*

1.585 g *5*,5'-Dicyan-2,2'-dimethoxy-biphenyl (**15b**) (6 mmol) wurden mit 11.56 g Pyridin-hydrochlorid (90 mmol) in einen 100 mL Schlenkkolben eingewogen und für eine Stunde im Hochvakuum getrocknet. Der mit Argon gespülte Kolben wurde mit einem Ölbad auf 180 – 190 °C erwärmt. Die Schmelze wurde für vier Stunden bei dieser Temperatur gehalten und anschließend wieder abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde mit 100 mL verdünnter NaOH aufgenommen und für zehn Minuten gerührt.

Durch die langsame Zugabe von 100 mL halbkonzentrierter HCl wurde ein farbloser Niederschlag ausgefällt, der im Anschluss durch Filtration abgetrennt und mit H_2O gewaschen wurde. Der Feststoff wurde durch Sublimation bei 220 °C und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar gereinigt. Die durchschnittliche Ausbeute betrug 54 %.

Schmp. 387.8 °C. **EA** berechnet % (gefunden) $C_{14}H_8N_2O_2$: C 71.18 (70.15), H 3.41 (3.38), N 11.86 (11.14). **^{1}H-NMR** (d_6-DMSO, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 10.68 (s, br, 2H, –O*H*); 7.64 (dd, 2H, C(CN)–C*H*–CH, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.17 Hz); 7.59 (d, 2H, C–C*H*–C(CN), $^4J_{HH}$ = 2.08 Hz); 7.04 (d, 2H, O–C–C*H*, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz). **^{13}C-NMR** (d_6-DMSO CD_3CN, 76 MHz, 25 °C, ppm): δ = 159.2 (s, 2C, *C*–OH); 135.5 (s, 2C, *C*–CH–C(CN)); 133.3 (s, 2C, C(CN)–*C*H–CH); 124.9 (s, 2C, *C*–*C*); 119.4 (s, 2C, *C*N); 116.6 (s, 2C, O–C–*C*H); 100.8 (s, 2C, *C*–CN); 56.1 (s, 2C, *C*H_3). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *ν* = 3244 (s), 2231 (s), 1599 (s), 1510 (m), 1495 (s), 1439 (w), 1387 (s), 1371 (s), 1309 (m), 1286 (s), 1279 (s), 1219 (m), 1203 (m), 1138 (s), 1038 (w), 908 (w), 899 (m), 824 (vs), 785 (m), 762 (w), 733 (w), 716 (m), 687 (s), 667 (s), 615 (m), 575 (s), 559 (m). **Raman** (784 nm, 10 Scans, 20 s, cm^{-1}): *ν* = 3078 (2), 2237 (10), 1616 (6), 1605 (5), 1518 (1), 1441 (1), 1373 (1), 1314 (5), 1300 (2), 1283 (3), 1203 (2), 1173 (1), 1136 (1), 934 (5), 904 (1), 846 (1), 829 (1), 791 (3), 737 (1), 689 (3), 664 (1), 622 (2), 515 (1), 503 (2), 490 (4), 460 (1), 446 (2), 436 (4), 427 (1), 425 (1), 283 (3), 241 (1) 181 (9). **MS** (ESI-TOF/MS, negative Ionisation, m/z berechnet (gefunden). Fragment): 235.0513 (235.0515), $C_{14}H_7O_2N_2^-$.

*7.2.17. $Li_2[\{Al(C_{14}H_6N_2O_2)_2\}_2]$ (**17**)*

l.3 g 5,5'-Dicyan-2,2'-dihydroxy-biphenyl (**16**) (5.5 mmol) wurden in 150 mL THF suspendiert und für eine Stunde gerührt. Im Anschluss wurden 105 mg $LiAlH_4$ in 25 mL THF unter Eiskühlung über eine Stunde langsam zugetropft. Neben einer eintretenden Gasentwicklung löste sich ebenfalls langsam der Feststoff. Nach vollständiger Zugabe des Hydrids wurde die trübe, gelbliche Lösung für vier Stunden auf Reflux erhitzt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten war. Nach Abkühlen wurde die trübe Lösung filtriert und 0.773 g des gesammelten Feststoffs mit THF gewaschen (56 % Ausbeute).

EA berechnet % (gefunden) $C_{28}H_{12}AlLiN_4O_4$: C 66.95 (65.42), H 2.41 (2.82), N 11.15 (11.27). **^{1}H-NMR** (d_6-DMSO, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 8.00 – 6.50 (m, br, 12H, aromatisch). **^{13}C-NMR** (d_6-DMSO, CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 165.9 (s, 2C, *C*–O); 136.5 (s, 2C, C–*C*H–C(CN)); 133.6 (s, 2C, C(CN)–*C*H–CH); 124.6 (s, 2C, *C*–*C*); 124.1 (s, 2C, *C*N); 121.5 (s, 2C, O–C–*C*H); 101.1 (s, 2C, *C*–CN); 56.1 (s, 2C, *C*H_3).

IR (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): ν = 2978 (w), 2877 (w), 2237 (w), 2220 (m), 1597 (m), 1487 (vs), 1406 (m), 1333 (m), 1319 (m), 1292 (s), 1277 (s), 1254 (m), 1221 (w), 1190 (w), 1169 (w), 1136 (w), 1117 (m), 1049 (m), 933 (w), 893 (m), 874 (m), 835 (s), 816 (vs), 779 (m), 764 (m), 744 (m), 696 (m), 673 (m), 665 (m), 635 (m), 606 (m), 684 (s), 571 (vs), 561 (s). **Raman** (784 nm, 4 Scans, 10 s, cm^{-1}): ν = 2252 (4), 2230 (10), 1616 (4), 1605 (9), 1588 (1), 1585 (1), 1572 (2), 1568 (2), 1560 (3), 1515 (2), 1499 (1), 1497 (1), 1348 (4), 1337 (2), 1335 (1), 1329 (2), 1327 (1), 1324 (1), 1322 (1), 1313 (2), 1301 (1), 1299 (1), 1294 (1), 1291 (1), 1276 (2), 1268 (1), 1264 (1), 1228 (3), 1197 (2), 1168 (1), 1130 (1), 945 (3), 932 (1), 926 (1), 923 (1), 915 (2), 773 (1), 705 (5), 676 (1), 643 (1), 570 (1), 511 (1), 503 (2), 498 (2), 465 (1), 446 (1), 377 (1), 331 (1), 282 (1), 238 (1), 210 (3), 206 (3), 187 (4), 170 (3), 168 (3), 159 (4), 151 (4).

*7.2.18. $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ **(18)***

Das Natriumsalz wurde durch die langsame Zugabe von 11.91 g 4-Hydroxy-benzonitril in 150 mL THF zu einer eisgekühlten Lösung von 908 mg $NaBH_4$ (24 mmol) in 350 mL THF synthetisiert. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung sechs Stunden unter Rückfluss gekocht. Nicht abreagierte Edukte wurden nach Entfernen des Lösungsmittels durch Kochen in CH_2Cl_2 entfernt. Dieses wurde abfiltriert, die Substanz in THF gelöst und durch Verringerung des Lösungsmittelvolumens aus einer gesättigten Lösung bei 0 °C über Nacht kristallisiert. Die Kristalle wurden abgetrennt und bei 100 °C für sechs Stunden und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet, wobei 8.08 g solvatfreies $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ in 67 % Ausbeute erhalten wurde.

EA berechnet % (gefunden) $C_{28}H_{16}BNaN_4O_4$: C 66.43 (65.03), H 3.19 (3.81), N 11.07 (10.40). **^{1}H-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 7.46 – 7.38 (m, 8H, C*H*–C–CN); 7.20 – 7.06 (m, 8H, O–C–C*H*). **^{11}B-NMR** (CD_3CN, 96 MHz, 25 °C, ppm): δ = 2.55 (s, 1B). **^{13}C-NMR** (CD_3CN, 300 MHz. 25 °C, ppm): δ = 162.6 (s, 1C, *C*O); 134.4 (s, 1C, *C*–C–CN); 120.7 (s, 1C, *C*N); 120.4 (s, 1C, *C*–C–O); 101.8 (s, 1C, *C*–CN). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): ν = 2226 (m), 1599 (s), 1504 (s), 1417 (w), 1257 (s), 1167 (s), 1109 (w), 951 (vs), 937 (vs), 870 (m), 840 (vs), 810 (s), 744 (m), 725 (m), 719 (m), 696 (m), 673 (m), 667 (m), 654 (m), 629 (m), 604 (m), 548 (vs). **Raman** (532 nm, 3 Scans, 5 s, 25 °C, cm^{-1}): ν = 3076 (2), 3058 (1), 2234 (10), 1612 (5), 1601 (7), 1522 (1), 1424 (1), 1334 (1), 1300 (1), 1199 (3), 1170 (5), 1110 (1), 1099 (1), 1000 (2), 963 (1), 904 (3), 872 (2), 846 (1), 836 (1), 821 (1), 812 (1), 776 (3), 721 (1), 696 (1), 674 (1), 652 (1), 624 (1), 612 (1), 551 (1), 496 (1), 427 (1), 413 (1), 384 (1), 249 (1), 236 (2), 203 (1).

*7.2.19. Ag[B(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (**19**)*

Natrium-tetrakis(4-cyano)phenoxyborat (**18**) (1.5 mmol, 760 mg) wurde in 12 mL THF gelöst und AgOTf (2.25 mmol, 578 mg) in THF über eine Spritze bei Raumtemperatur zugegeben. Ein weißer Niederschlag entstand, der während der Zugabe des Silbersalzes seine Farbe von farblos nach braun veränderte. Die Reaktionslösung wurde weitere 10 Minuten gerührt, der Niederschlag durch Filtration abgetrennt und dreimal mit 6 mL THF gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum wurde das Rohprodukt in Acetonitril gelöst, filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff in 80 % Ausbeute isoliert. Die Synthese wurde auf einen Maßstab von 5 g vergrößert, wobei aber nur 1.1 Äquivalente AgOTf verwendet wurden.

EA berechnet % (gefunden) $C_{28}H_{16}BAgN_4O_4$: C 56.89 (56.61), H 2.73 (3.08), N 9.48 (9.37). **^{1}H-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 7.78 – 7.38 (m, 8H, C*H*–C–CN); 7.17 – 7.09 (m, 8H, O–C–C*H*). **^{11}B-NMR** (CD_3CN, 96 MHz, 25 °C, ppm): δ = 2.55 (s, 1B). **^{13}C-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 162.6 (s, 1C, *C*O); 134.4 (s, 1C, *C*–C–CN); 120.7 (s, 1C, *C*N); 120.3 (s, 1C, *C*–C–O); 101.7 (s, 1C, *C*–CN). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *ν* = 3053 (w), 2577 (w), 2220 (m), 1593 (s), 1558 (w), 1502 (s), 1423 (w), 1335 (vw), 1269 (s), 1209 (w), 1165 (s), 1109 (w), 951 (vs), 939 (vs), 837 (vs), 810 (s), 741 (m), 719 (m), 667 (m), 638 (m), 608 (m), 546 (vs). **Raman** (460 mW, 100 Scans, 25 °C, cm^{-1}): *ν* = 3079 (1), 2583 (1), 2400 (1), 2238 (10), 1613 (4), 1601 (6), 1524 (1), 1337 (1), 1302 (1), 1202 (2), 1173 (3), 1111 (1), 1003 (1), 907 (2), 872 (1), 845 (1), 780 (2), 724 (1), 656 (1), 554 (1), 498 (1), 241 (1), 76 (4).

*7.2.20. Cu[B(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (**20**)*

Silber-tetrakis(4-cyano)phenoxyborat (**19**) (1 mmol, 591 mg) wurden in 10 mL Acetonitril gelöst und zu einer gerührten Lösung von CuI (1 mmol, 190 mg) in 10 mL Acetonitril gegeben. Die leicht gelbliche Lösung wurde trübe und die Bildung eines grünlichen Niederschlages konnte beobachtet werden. Die Reaktionslösung wurde weitere fünf Minuten gerührt und der Niederschlag durch Filtration abgetrennt. Durch die Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum wurde ein farbloses Pulver in 65 %iger Ausbeute erhalten.

EA berechnet % (gefunden) $C_{28}H_{16}BCuN_4O_4$: C 61.50 (60.23), H 2.95 (3.07), N 10.25 (10.06). **^{1}H-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 7.45 – 7.35 (m, 8H, C*H*–C–CN); 7.14 – 7.04 (m, 8H, O–C–C*H*). **^{11}B-NMR** (CD_3CN, 96 MHz, 25 °C, ppm): δ = 2.52 (s, 1B).

^{13}C-NMR (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 162.6 (s, 1C, *C*O); 134.4 (s, 1C, *C*–C–CN); 120.6 (s, 1C, *C*N); 120.4 (s, 1C, *C*–C–O); 101.9 (s, 1C, *C*–CN). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *v* = 2232 (m), 1594 (s), 1558 (w), 1503 (s), 1423 (w), 1331 (w), 1274 (s), 1204 (w), 1165 (s), 1108 (w), 955 (vs), 837 (vs), 745 (m), 716 (m), 677 (m), 653 (m), 638 (m), 609 (m), 545 (s). **Raman** (28 mW, 150 Scans, 25 °C, cm^{-1}): *v* = 3073 (1), 2217 (10), 1613 (4), 1599 (3), 1520 (1), 1293 (3), 1245 (1), 1228 (1), 1198 (2), 1173 (2), 1084 (1), 1029 (2), 998 (2), 909 (1), 774 (1), 155 (2), 113 (3), 97 (2).

*7.2.21. [Ag(2,2'-bipy)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·CH_3CN **(21)***

0.5 mmol Silber-tetrakis(4-cyano)phenoxyborat (296 mg) wurden in 8 mL Acetonitril gelöst und mit einem Äquivalent 2,2'-BIPY (76 mg) in 4 mL Acetonitril versetzt. Die Lösung wurde weitere fünf Minuten gerührt, filtriert und das Volumen auf 1 – 2 mL reduziert. Farblose, blockförmige Kristalle konnten in 20 %iger Ausbeute aus dieser gesättigten Lösung isoliert werden.

EA berechnet % (gefunden) $C_{48}H_{32}AgBN_8O_4$: C 63.81 (62.36), H 3.57 (3.99), N 12.40 (12.33). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *v* = 2222 (m), 1597 (s), 1504 (s), 1437 (w), 1423 (w), 1267 (s), 1167 (s), 1109 (w), 972 (vs), 953 (vs), 939 (vs), 874 (m), 839 (vs), 810 (m), 775 (m), 758 (m), 737 (m), 721 (w), 700 (w), 675 (m), 652 (w), 642 (w), 621 (w), 608 (w), 546 (s). **Raman** (473 nm, 4 Scans, 15 s, 25 °C, cm^{-1}): *v* = 3091 (2), 2233 (10), 1627 (4), 1608 (10), 1591 (3), 1500 (4), 1322 (6), 1299 (2), 1274 (2), 1214 (2), 1187 (3), 1071 (1), 1026 (8), 1005 (1), 920 (3), 866 (1), 831 (1), 790 (2), 782 (1), 668 (1), 637 (1), 430 (1), 249 (1), 183 (1).

*7.2.22. [Ag(4,4'-bipy)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$] **(22a)***

0.5 mmol Silber-tetrakis(4-cyano)phenoxyborat (296 mg) wurden in 10 mL Acetonitril gelöst und mit zwei Äquivalenten 4,4'-BIPY in 5 mL Acetonitril versetzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Das Produkt wurde durch Filtration abgetrennt und mehrmals mit Acetonitril gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum konnten das Produkt in 63 % Ausbeute isoliert werden.

EA berechnet % (gefunden) $C_{38}H_{24}AgBN_6O_4$: C 61.07 (60.18), H 3.24 (3.51), N 11.25 (11.08).

IR (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): ν = 3103 (w), 3063 (w), 2559 (w), 2368 (w), 2335 (w), 2210 (m), 1909 (w), 1597 (s), 1537 (w), 1497 (s), 1412 (m), 1302 (w), 1263 (s), 1217 (m), 1200 (s), 1167 (s), 1011 (m), 978 (m), 945 (vs), 966 (s), 945 (vs), 810 (s), 746 (m), 727 (s), 692 (m), 665 (m), 637 (m), 604 (m), 596 (m), 573 (m), 546 (s). **Raman** (460 mW, 150 Scans, 25 °C, cm^{-1}): ν = 3077 (1), 2242 (10), 1613 (2), 1599 (4), 1428 (1), 1335 (1), 1302 (1), 1208 (1), 1171 (2), 980 (1), 905 (1), 851 (1), 784 (1), 724 (1), 656 (1), 552 (1), 502 (1), 483 (1), 444 (1), 246 (1).

*7.2.23. [Ag(4,4'-bipy)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·(4,4'-bipy) (**22b**)*

Aus der Mutterlauge von **22a** wurden durch Abkühlen der Lösung auf 2 °C farblose Nadeln in einer Ausbeute von 14 % (64 mg) isoliert, die als [Ag(4,4'-bipy)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·(4,4'-bipy) identifiziert wurden.

EA berechnet % (gefunden) $C_{48}H_{32}AgBN_8O_4$: C 63.81 (61.04), H 3.57 (3.65), N 12.40 (11.21).

IR (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 3103 (w), 3070 (w), 2559 (w), 2361 (w), 2210 (s), 1595 (s), 1496 (s), 1412 (m), 1323 (w), 1263 (s), 1217 (m), 1200 (m), 1167 (w), 1109 (m). 1066 (w), 1011 (m), 991 (s), 945 (vs), 867 (s), 845 (vs), 810 (s), 727 (s), 692 (m), 665 (m), 636 (m), 596 (m), 548 (s). **Raman** (423 nm, 4 Scans, 10 s, 25 °C, cm^{-1}): ν = 3087 (3), 3074 (3), 3050 (2), 2210 (10), 2157 (2), 1604 (4), 1591 (4), 1512 (2), 1324 (2), 1284 (2), 1220 (2), 1188 (3), 1166 (4), 1103 (1), 1077 (1), 1021 (2), 1006 (1), 992 (2), 962 (1), 947 (1), 902 (2), 863 (1), 834 (1), 817 (1), 765 (2), 725 (1), 676 (1), 657 (1), 622 (1), 603 (1), 567 (1), 552 (1), 490 (1), 471 (1), 409 (1), 383 (1), 360 (1), 273 (1), 262 (1), 255 (1), 230 (1).

*7.2.24. [Ag(1,2'-bpe)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·CH_3CN (**23**)*

0.5 mmol Silber-tetrakis(4-cyano)phenoxyborat (296 mg) wurden in zehn mL Acetonitril gelöst und mit zwei Äquivalenten 1,2-Bis(4'-bipyridyl)ethan (184 mg) in fünf mL Acetonitril versetzt. Die Reaktionslösung wurde filtriert und langsam auf 2 °C abgekühlt, wobei nach drei Tagen 163 mg farblose Kristalle in 42 % Ausbeute erhalten wurden.

EA berechnet % (gefunden) $C_{40}H_{28}AgBN_6O_4$: C 61.96 (61.45), H 3.64 (3.89), N 10.84 (10.67).

IR (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): ν = 2210 (s), 1595 (s), 1497 (s), 1412 (m), 1302 (w), 1284 (m), 1279 (m), 1263 (s), 1217 (m), 1200 (m), 1167 (s), 1110 (m), 1066 (w), 1011 (m), 991 (s), 953 (vs), 945 (s), 866 (s), 845 (vs), 831 (s), 824 (s), 810 (vs), 746 (m), 727 (s), 692 (m), 665 (m), 636 (m), 609 (m), 596 (m), 573 (m), 548 (s).

Raman (784 nm, 5 Scans, 30 s, 25 °C, cm^{-1}): ν = 3077 (1), 3074 (1), 3066 (1), 3056 (1), 2221 (10), 2216 (10), 1609 (6), 1600 (7), 1562 (1), 1489 (1), 1486(1), 1430 (1), 1423 (1), 1370 (1), 1368 (1), 1365 (1), 1361 (1), 1331 (1), 1315 (2), 1305 (1), 1298 (1), 1289 (2), 1287 (2), 1284 (1), 1273 (1), 1268 (1), 1264 (1), 1250 (1), 1248 (1), 1244 (1), 1242 (1), 1227 (2), 1215 (2), 1195 (3), 1179 (4), 1172 (4), 1167 (4), 1113 (1), 1073 (2), 1030 (2), 1019 (3), 1000 (1), 984 (1), 967 (1), 953 (1), 906 (1), 896 (1), 868 (1), 852 (1), 819 (1), 811 (1), 774 (5), 724 (2), 697 (1), 680 (1), 667 (1), 648 (1), 631 (1), 553 (1), 547 (1), 499 (1), 487 (1), 477 (1), 455 (1), 429 (1), 415 (1), 412 (1), 396 (1), 292 (1), 272 (1), 254 (1), 245 (1), 235 (1), 208 (1).

*7.2.25. [Ag(dabco)][B(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$]·(dabco)·1.5CH$_3$CN (**24**)*

591.1 mg Silber-tetrakis(4-cyano)phenoxyborat (1 mmol) wurden in 15 mL Acetonitril gelöst und mit zwei Äquivalenten 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (224.4 mg) in 5 mL Acetonitril versetzt. Die Reaktionslösung wurde filtriert und langsam auf 2 °C abgekühlt, wobei nach einem Tag farblose Kristalle in 17 % Ausbeute erhalten wurden (136 mg).

EA berechnet % (gefunden) $C_{40}H_{40}AgBN_8O_4$: C 58.91 (57.54), H 4.94 (4.79), N 13.74 (13.74).

IR (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 2947 (w), 2877 (w), 2569 (w), 2216 (m), 1599 (s), 1558 (w), 1498 (s), 1462 (w), 1456 (w), 1435 (w), 1423 (w), 1319 (w), 1267 (vs), 1201 (w), 1169 (s), 1111 (w), 1059 (w), 1012 (m), 995 (s), 970 (vs), 949 (vs), 866 (m), 843 (vs), 812 (s), 779 (s), 750 (m), 727 (m), 698 (m), 677 (m), 665 (m), 644 (m), 638 (m), 611 (m), 594 (m), 550 (s).

Raman (632 nm, 3 Scans, 10 s, 25 °C, cm^{-1}): ν = 3103 (1), 3076 (2), 2960 (2), 2939 (2), 2883 (1), 2222 (10), 1612 (5), 1601 (6), 1522 (2), 1454 (2), 1324 (2), 1298 (2), 1199 (3), 1176 (4), 1115 (1), 1059 (1), 994 (2), 907 (2), 899 (2), 870 (2), 809 (2), 776 (3), 722 (2), 702 (1), 860 (1), 651 (1), 626 (1), 576 (1), 550 (1), 499 (2), 483 (2), 429 (1), 378 (1), 331 (1), 280 (1), 244 (2).

*7.2.26. [Cu(4,4'-bipy)][B(O–C_6H_4–CN)$_4$]·CH_3CN (**25**)*

273 mg Cu[B(O–C_6H_4–CN)$_4$] (0,5 mmol) wurden in 8 mL Acetonitril gelöst und zwei Äquivalente 4,4'-Bipyridin zugegeben, wobei ein Farbumschlag nach gelb zu beobachten war. Die Lösung wurde filtriert und das Volumen der Lösung langsam unter vermindertem Druck reduziert. Aus der konzentrierten Lösung konnten 89 mg Produkt in Form kleiner, gelber Kristalle in 27 % Ausbeute gewonnen werden.

EA berechnet % (gefunden) $C_{38}H_{24}CuBN_6O_4$: C 64.92 (63.33), H 3.44 (3.85), N 11.95 (11.13). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 3061 (w), 2995 (w), 2918 (w), 2216 (m), 1599 (s), 1504 (s), 1497 (s), 1410 (m), 1365 (w), 1269 (s), 1219 (m), 1165 (s), 1107 (m), 1066 (w), 1014 (s), 1001 (s), 970 (vs), 859 (vs), 868 (m), 845 (vs), 804 (vs), 744 (m), 727 (m), 696 (m), 673 (m), 631 (m), 623 (m), 575 (m), 546 (s) **Raman** (784 nm, 10 Scans, 25 s, 25 °C, cm^{-1}): ν = 3075 (1), 2231 (10), 1645 (1), 1622 (7), 1616 (8), 1599 (5), 1526 (1), 1427 (1), 1343 (1), 1306 (4), 1232 (2), 1208 (2), 1082 (2), 1026 (6), 1005 (1), 911 (3), 974 (1), 781 (3), 724 (1), 664 (1), 576 (1), 555 (1), 509 (2), 435 (1), 371 (2), 291 (1), 281 (1), 258 (2), 245 (2), 231 (2), 205 (2), 203 (2), 174 (2), 151 (4).

*7.2.27. [$N(CH_3)_4$][Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**26**)*

Eine Suspension von Tetramethylammoniumchlorid (1 mmol, 109.5 mg) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Ag[Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (**2**) (1 mmol, 607.3 mg) in 20 mL CH_2Cl_2 gegeben. Die Mischung wurde für 30 Minuten gerührt, der Niederschlag abfiltriert und die klare Lösung wurde bis zur Trockene eingeengt. Nach Aufnahme in 10 mL Acetonitril wurde das Lösungsmittel langsam entfernt bis aus einer gesättigten Lösung kleine farblose Kristalle in 69 % Ausbeute erhalten wurden.

EA berechnet % (gefunden) $C_{32}H_{28}AlN_5O_4$: C 67.01 (65.23), H 4.92 (4.71), N 12.21 (11.56). **^{1}H-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 7.50 –7.40 (m, 8H, C*H*–CCN); 6.90 – 7.83 (m, 8H, C*H*–C–O); 3.05 (s, 12H, CH_3, $^1J_{CH}$ = 144.5 Hz). **^{13}C-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 164.9 (s, 4C, *C*O); 135.0 (s, 8C, *C*–C–CN); 120.8 (s, 4C, CN); 120.6 (s, 8C, *C*–C–O); 120.6 (s, 4C, *C*–CN); 56.2 (s, 4C, N–*C*H_3, $^1J_{CN}$ = 4.07 Hz). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): ν = 3070 (w), 3043 (w), 2962 (w), 2218 (s), 1902 (w), 1673 (w), 1607 (sh), 1594 (s), 1504 (s), 1483 (sh), 1344 (m), 1291 (s), 1203 (m), 1163 (m), 1104 (m), 948 (m), 881 (s), 837 (s), 765 (s), 657 (m), 596 (m), 547 (s).

Raman (1000 mW, 25 °C, 250 Scans, cm^{-1}): *v* = 3071 (1), 3057 (1), 2978 (1), 2922 (1), 2218 (10), 2168 (1), 1611 (1), 1597 (4), 1449 (1), 1349 (1), 1194 (1), 1169 (1), 949 (1), 884 (1), 757 (1), 724 (1), 654 (1), 550 (1), 487 (1), 375 (1), 147 (1).

7.2.28. Allgemeine Synthesevorschrift für die Synthese von $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$-haltigen ionischen Flüssigkeiten

Das jeweilige Ammonium-, Phosphonium oder Imidazoliumhalogenid (1 mmol) wurde in 10 mL Acetonitril gelöst und zu einer gerührten Lösung von $Ag[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**2**) in 40 mL Acetonitril getropft. Die Mischung wurde für eine Stunde abgedunkelt gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert und filtriert. Nach erneuter Entfernung des Lösungsmittels, Zugabe von CH_2Cl_2 und Filtration wurde das jeweilige Produkt erhalten. Weitere Verunreinigungen wurden durch wiederholtes Waschen mit Diethylether entfernt. Das Produkt wurde anschließend für 48 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeuten lagen zwischen 70 und 90 %.

*7.2.29. $[N(CH_3)(C_2H_5)_3][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**27**)*

Verbindung **27** wurde als farbloser Feststoff erhalten. Einkristalle konnten durch Diffusion von Diethylether in eine CH_2Cl_2-Lösung erhalten werden (Ausbeute: 84 %).
EA berechnet % (gefunden) $C_{35}H_{34}AlN_5O_4$: C 68.28 (67.62), H 5.57 (6.01), N 11.38 (11.08). **^{1}H-NMR** (CD_2Cl_2, 300 MHz, 25 °C. ppm): δ = 7.52 – 7.28 (m, 8H, C*H*–CCN); 7.00 – 6.74 (m, 8H, C*H*–C–O); 3.19 (q, 6H, C$\underline{H}_2$, $^3J_{HH}$ = 7,43 Hz); 2.83 (s, 3H, N–C$\underline{H}_3$, $^1J_{CH}$ = 30.59 Hz). 1,31 (t, 9H, C$\underline{H}_3$. $^3J_{HH}$ = 7.29 Hz, $^3J_{NH}$ = 1.92 Hz). **^{13}C-NMR** (CD_2Cl_2, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 164.3 (s, 4C, $\underline{C}$O); 134.5 (s, 8C, $\underline{C}$–C–CN); 120.8 (s, 4C, $\underline{C}$N); 120,6 (s, 8C, $\underline{C}$–C–O); 101.4 (s, 4C, $\underline{C}$–CN); 56.8 (t, 1C, N–$\underline{C}H_3$, $^1J_{CN}$ = 3.3 Hz); 47.4 (t, 3C, $\underline{C}H_2$, $^1J_{CN}$ = 3.9 Hz); 7.9 (s, 3C, $\underline{C}H_3$). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *v* = 3040 (w), 2991 (w), 2213 (s), 1595 (s), 1504 (s), 1456 (sh), 1394 (w), 1293 (s), 1191 (m), 1165 (s), 1105 (m), 997 (m), 884 (m), 839 (s), 762 (m), 655 (m), 601 (m), 545 (s). **Raman** (1000 mW, 25 °C, 250 Scans, cm^{-1}): *v* = 3065 (1), 3053 (1), 2990 (1), 2951 (1), 2554 (1), 2220 (10), 2168 (1), 1609 (2), 1597 (4), 1524 (1), 1459 (1), 1367 (1), 1312 (1), 1299 (1), 1194 (1), 1169 (1), 882 (1), 749(1), 683 (1), 656 (1), 550 (1), 687 (1), 444 (1), 247 (1), 216 (1), 165 (1).

*7.2.30. $[N(C_2H_5)_4][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**28**)*

Verbindung **28** wurde als farbloser Feststoff erhalten. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Acetonitrillösung erhalten (Ausbeute: 79 %).

EA berechnet % (gefunden) $C_{36}H_{36}AlN_5O_4$: C 68.67 (69.91), H 5.57 (5.78), N 11.38 (10.43).

^{1}H-NMR (D_3CCN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 7.50 – 7.40 (m, 8H, C*H*–CCN); 6.90 – 6.84 (m, 8H, C*H*–C–O); 3.12 (q, 8H, C*H*$_2$, $^3J_{HH}$ = 7.37 Hz); 1.71 (t, 12H, C*H*$_3$, $^3J_{HH}$ = 7.27 Hz, $^3J_{NH}$ = 1.89 Hz). **^{13}C- NMR** (D_3CCN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 164.9 (s, 4C, *C*O); 134.9 (s, 8C, C–C–CN); 121.0 (s, 4C, *C*N); 120.7 (s, 8C, *C*–C–O); 101.6 (s, 4C, *C*–CN); 53.0 (t, 4C, *C*H$_2$, $^1J_{CN}$ = 3.3 Hz); 7.62 (s, 4C, *C*H$_3$). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *ν* = 3037 (vw), 2994 (vw), 2554 (vw), 2218 (m), 1595 (s), 1504 (s), 1486 (sh), 1454 (w), 1441 (w), 1392 (w), 1303 (s), 1192 (w), 1166 (s), 1105 (m), 1057 (w), 1001 (w), 9734 (w), 884 (s), 840 (s), 762 (m), 658 (w), 600 (m), 546 (s). **Raman** (500 mW, 25 °C, 250 Scans, cm^{-1}): *ν* = 3067 (1), 3053 (1), 2996 (1), 2943 (1), 2218 (10), 1609 (2), 1597 (4), 1524 (1), 1461 (1), 1347 (1), 1300 (1), 1192 (1), 1169 (1), 1119 (1), 1003 (1), 882 (1), 776 (1), 749 (1), 722 (1), 674 (1), 656 (1), 552 (1), 487 (1), 446 (1), 423 (1), 379 (1), 278 (1), 248 (1), 207 (1), 165 (1).

*7.2.31. $[N(C_3H_7)_4][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**29**)*

29 wurde als farbloses, hochviskoses Öl erhalten (Ausbeute 83 %).

EA berechnet % (gefunden) $C_{40}H_{44}AlN_5O_4$: C 70.05 (69.29), H 6.47 (6.75), N 10.21 (9.98).

^{1}H-NMR (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 7.55 – 7.36 (m, 8H, C*H*–CCN); 6.91 – 6.80 (m, 8H, C*H*–C–O); 3.05 – 2.96 (m, 8H, α-C*H*$_2$); 1.69 – 1.51 (m, 8H, β-C*H*$_2$); 0.93 (t, 12H, C*H*$_3$, $^3J_{HH}$ = 7.27 Hz). **^{13}C- NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 164.8 (s, 4C, *C*O); 134.9 (s, 8C, *C*–C–CN); 121.1 (s, 4C, *C*N); 120.7 (s, 8C, *C*–C–O); 101.5 (s, 4C, *C*–CN); 60.9 (t, 4C, α-*C*H$_2$, $^1J_{CN}$ = 2.8 Hz); 15.9 (s, 4C, β-*C*H$_2$); 10.8 (t, 4C, *C*H$_3$, $^3J_{CN}$ = 1.5 Hz). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *ν* = 3038 (w), 2974 (w), 2930 (w), 2881 (w), 2215 (m), 1595 (s), 1503 (s), 1385 (w), 1298 (b,s), 1192 (w), 1164 (s), 1103 (w), 1034 (w), 998 (w), 967 (w), 884 (m), 840 (s), 759 (b,s), 698 (m), 654 (m), 601 (br, m), 547 (s). **Raman** (1000 mW, 25 °C, 200 Scans, cm^{-1}): *ν* = 3067 (1), 2978 (1), 2939 (1), 2880 (1), 2747 (1), 2220 (10), 1611 (2), 1597 (5), 1524 (1), 1455 (1), 1347 (1), 1318 (1), 1194 (2),1167 (2), 1138 (1), 1104 (1), 1034 (1), 882 (2), 845 (1), 749 (1), 721 (1), 656 (1), 550 (1), 487 (1), 379 (1), 307 (1), 243 (1).

*7.2.32. $[N(C_4H_9)_4][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**30**)*

30 wurde als leicht rötliches, hochviskoses Öl erhalten (Ausbeute: 84 %).
EA berechnet % (gefunden) $C_{44}H_{52}AlN_5O_4$: C 71.23 (70.59), H 7.06 (6.75), N 9.44 (9.43). **^{1}H-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 7.55 – 7.38 (m, 8H, C*H*–CCN); 6.95 – 6.78 (m, 8H, C*H*–C–O); 3.09 – 2.99 (m, 8H, α-C*H*$_2$); 1.65 – 1.49 (m, 8H, β-CH_2); 1.31 (sxt, 8H, γ-C*H*$_2$, $^3J_{HH}$ = 7.37 Hz); 0.93 (t, 12H, C*H*$_3$, $^3J_{HH}$ = 7.33 Hz). **^{13}C-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 164.8 (s, 4C, *C*O); 134.9 (s, 8C, *C*–C–CN); 121.1 (s, 4C, *C*N); 120.7 (s, 8C, *C*–C–O); 101.6 (s, 4C, *C*–CN); 59.3 (t, 4C, α-*C*H_2, $^1J_{CN}$ = 2.86 Hz); 24.3 (s, 4C, β-*C*H_2); 20.3 (t, 4C, γ-*C*H_2, $^3J_{CN}$ = 1.33 Hz); 13,7 (s, 4C, *C*H_3). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *ν* = 3041 (w), 2962 (m), 2933 (m), 2875 (m), 2214 (s), 1595 (s), 1504 (s), 1470 (sh), 1380 (w), 1294 (s, br), 1261 (sh), 1198 (w), 1163 (s), 1103 (m), 1062 (m), 1062 (m), 1007 (m), 883 (m), 839 (s), 766 (m), 729 (m), 694 (m), 653 (m), 601 (m), 547 (s). **Raman** (1000 mW, 25 °C, 250 Scans, cm^{-1}): *ν* = 3067 (1), 2969 (1), 2936 (1), 2876 (1), 2218 (10), 1611 (2), 1597 (5), 1524 (1), 1449 (1), 1347 (1), 1318 (1), 1192 (2), 1467 (2), 882 (1), 749 (1), 722 (1), 654 (1), 550 (1), 485 (1), 269 (1), 244 (1).

*7.2.33. $[N(C_8H_{17})_4][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**31**)*

31 wurde als farbloser Feststoff erhalten (Ausbeute: 86 %).
EA berechnet % (gefunden) $C_{60}H_{84}AlN_5O_4$: C 74.58 (73.15), H 8.76 (8.76), N 7.25 (6.90). **^{1}H-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 7.50 – 7.38 (m, 8H, C*H*–CCN); 6.96 – 6.76 (m, 8H, C*H*–C–O); 3.10 – 2.93 (m, 8H, α-C*H*$_2$); 1.68 – 1.44 (m, 8H, β-C*H*$_2$); 1.38 – 1.16 (m, 40H, γ-η-C*H*$_2$); 0.91 – 0.80 (m, 12H, *C*H_3). **^{13}C- NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 164.8 (s, 4C, *C*O); 134.9 (s, 8C, *C*–C–CN); 121.0 (s, 4C, *C*N); 120.7 (s, 8C, *C*–C–O); 101.5 (s, 4C, *C*–CN); 59.4 (t, 4C, α-*C*H_2, $^1J_{CN}$ = 2.86 Hz); 32.4 (s, 4C, ζ-*C*H_2); 29.6 (s, 4C, ε-*C*H_2); 29.5 (s, 4C, δ-*C*H_2); 26.8 (s, 4C, γ-*C*H_2); 23.3 (s, 4C, δ-*C*H_2); 14.3 (s, 4C, *C*H_3). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): ν = 3041 (w), 2961 (m), 2924 (m), 2855 (m), 2216 (m), 1596 (s), 1505 (s), 1466 (m), 1417 (w), 1378 (w), 1301 (s, br), 1259 (s), 1203 (w), 1164 (m), 1089 (s), br), 1018 (s, br), 883 (m), 839 (s), 799 (s, br), 767 (s), 723 (m), 706 (sh), 659 (m), 601 (m), 546 (s). **Raman** (400 mW, 25 °C, 200 Scans, cm^{-1}): *ν* = 3067 (1), 3053 (1), 2905 (1), 2855 (2), 2220 (10), 1611 (2), 1599 (5), 1459 (1), 1441(1), 1306 (1), 1208 (1), 1192 (1), 1169 (2), 1063 (1), 884 (2), 747 (1), 722 (1), 658 (1), 548 (1), 485 (1), 381 (1), 245 (1), 161 (1), 84 (1).

*7.2.34. $[N(CH_2–C_6H_5)(C_2H_5)_3][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**32**)*

32 wurde als farbloses, hoch viskoses Öl erhalten (Ausbeute: 77 %).

EA berechnet % (gefunden) $C_{41}H_{38}AlN_5O_4$: C 71.19 (69.58), H 5.54 (5.69), N 10.12 (10.21). **^{1}H-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 7.57 – 7.39 (m, 13H, C*H*–CCN & C_6H_5); 6.91 – 6.80 (m, 8H, C*H*–C–O); 4.27 (s, 2H, *benzyl*-CH_2); 3.09 (q, 6H, α-CH_2, $^3J_{HH}$ = 7.18 Hz); 1.30 (t, 9H, CH_3, $^3J_{HH}$ = 7.27 Hz). **^{13}C- NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 164.8 (s, 4C, *C*O); 135.0 (s, 8C, *C*–C–CN); 133.4 (s, 2C, *benzyl*-o-*C*H); 131.6 (s, 1C, *benzyl*-p-*C*H); 130.3 (s, 2C, *benzyl*-m-*C*H); 128.0 (s, 1C, *benzyl*-C–*C*H_2–N); 121.0 (s, 1C, *C*N); 120.7 (s, 8C, *C*–C–O); 101.5 (s, 4C, *C*–CN); 61.1 (t, 1C, *benzyl*-*C*H_2, $^1J_{CN}$ = 2.55 Hz); 53.4 (s, 3C, *C*H_2, $^1J_{CN}$ = 2.7Hz); 8.1 (s, 3C, *C*H_3). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *ν* = 3040 (w), 2990 (w), 2215 (s), 1903 (w), 1594 (vs), 1502 (vs), 1455 (sh), 1395 (m), 1294 (s, br), 1212 (sh), 1164 (s), 1103 (m), 1081 (w), 1029 (w), 1005 (m), 967 (w), 882 (m), 839 (vs), 790 (w), 766 (sh), 750 (s), 701 (s), 655 (m), 599 (s, br), 561 (vs). **Raman** (400 mW, 25 °C, 200 Scans, cm^{-1}): *ν* = 3067 (2), 2986 (1), 2951 (1), 2556 (1), 2220 (10), 2168 (1), 1597 (5), 1529 (1), 1524 (1), 1462 (1), 1347 (1), 1210 (1), 1192 (1), 1169 (2), 1102 (1), 1032 (1), 1005 (1), 882 (2), 749 (1), 722 (1), 678 (1), 656 (1), 622 (1), 550 (1), 487 (1), 417 (1), 244 (1).

*7.2.35. $[P(C_4H_9)_4][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**33**)*

33 wurde als farbloses, hochviskoses Öl erhalten (Ausbeute: 81 %).

EA berechnet % (gefunden) $C_{44}H_{52}AlN_4O_4P$: C 69.64 (69.03), H 6.91 (7.02), N 7.38 (7.43). **^{1}H-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): 7.55 – 7.37 (m, 8H, C*H*–CCN); 6.98 – 6.70 (m, 8H, C*H*–C–O); 2.14 – 1.96 (m, 8H, α-CH_2); 1.56 – 1.34 (m, 16H, β & γ-CH_2); 0.92 (t, 12H, CH_3, $^3J_{HH}$ = 6.97 Hz). **^{13}C-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 164.8 (s, 4C, *C*O); 134.9 (s, 8C, *C*–C–CN); 121.0 (s, 4C, *C*N); 120.7 (s, 8C, *C*–C–O); 101.5 (s, 4C, *C*–CN); 24.5 (d, 4C, β-*C*H_2, $^2J_{PC}$ = 15.63 Hz); 23.8 (d, 4C, γ-*C*H_2, $^3J_{PC}$ = 4.54 Hz); 18.9 (d, 4C, α-*C*H_2, $^1J_{PC}$ = 48.04 Hz); 13.5 (s, 4C, *C*H_3). **^{31}P-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): 33.69 (s, 1P, $^1J_{PC}$ = 46.84 Hz). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *ν* = 3041 (w), 2960 (m), 2932 (m), 2873 (m), 2556 (w), 2214 (m), 1595 (s), 1504 (s), 1464 (m, br), 1408 (sh), 1383 (m), 1295 (s, br), 1198 (w), 1163 (s), 1101 (m), 1049 (w), 1002 (w), 966 (w), 885 (m), 839 (s), 766 (m), 747 (sh), 716 (m), 698 (w), 653 (m), 601 (m, br), 547 (s).

Raman (250 mW, 30 °C, 250 Scans, cm^{-1}): ν = 3067 (1), 2963 (1), 2938 (1), 2907 (2), 2874 (1), 2218 (10), 1611 (2), 1597 (5), 1449 (1), 1347 (1), 1192 (1), 1167 (2), 1102 (1), 1050 (1), 882 (2), 749 (1), 722 (1), 656 (1), 550 (1), 484 (1), 243 (1).

*7.2.36. $[N(C_2H_5)(C_6H_5)_3][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**34**)*

34 wurde als farbloses, hochviskoses Öl erhalten (Ausbeute: 82 %).

EA berechnet % (gefunden) $C_{48}H_{36}AlN_4O_4P$: C 72.90 (71.75), H 4.59 (5.12), N 7.09 (7.27).

^{1}H-NMR (CD_3CN, 250 MHz, 25 °C, ppm): δ = 7.90 – 7.77 (m, 3H, *phenyl*-p-C*H*); 7.74 – 7.61 (m, 12H, *phenyl* o- & m-C*H*); 7.55 – 7.37 (m, 8H, C*H*–CCN); 6.96 – 6.75 (m, 8H, C*H*–C–O); 3.24 – 3.08 (m, C*H*$_2$, 2H), 1.27 (dt, C*H*$_3$, 3H, $^3J_{HH}$ = 7.51 Hz, $^3J_{PCH}$ = 19.73 Hz). **^{13}C-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 164.7 (s, 4C, *C*O); 136.1 (d, 3C, *phenyl*-p-*C*H, $^4J_{PC}$ = 2.75 Hz); 134.9 (s, 8C, *C*–C–CN); 134.6 (d, 6C, *phenyl*-m-*C*H, $^3J_{PC}$ = 9.90 Hz); 131.2 (d, 6C, *phenyl*-o-*C*H, $^2J_{PC}$ = 12.65 Hz); 121.3 (s, 4C, *C*N); 120.7 (s, 8C, *C*–C–O); 118.9 (d, 3C, *phenyl*-*C*-P, $^1J_{PC}$ = 86.38 Hz); 101.6 (s, 4C, *C*–CN); 16.8 (d, 1C, *C*H$_2$, $^1J_{PC}$ = 53.4 Hz); 6.8 (d, 1C, *C*H$_3$, $^2J_{PC}$ = 4.95 Hz). **^{31}P-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 25.50 (s, 1P, $^1J_{PC}$ = 84.79 Hz). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): ν = 3061 (w), 3038 (w), 2946 (w), 2911 (w), 2553 (w), 2214 (s), 1900 (w, br), 1594 (s), 1503 (s), 1456 (m), 1437 (m), 1297 (s, br), 1201 (m), 1192 (w), 1163 (s), 1113 (m), 1035 (m), 1004 (w), 997 (m), 883 (s, br), 840 (s), 657 (m), 733 (m), 721 (m), 688 (m), 653 (m), 600 (m, br), 547 (m), 528 (m). **Raman** (400 mW, 25 °C, 200 Scans, cm^{-1}): ν = 3067 (2), 2946 (1), 2917 (1), 2886 (1), 2220 (10), 1611 (3), 1597 (4), 1347 (1), 1194 (2), 1167 (2), 1108 (1), 1002 (3), 882 (2), 843 (1), 749 (1), 722 (1), 666 (1), 654 (1), 616 (1), 550 (1), 487 (1), 415 (1), 383 (1), 307 (1), 257 (1).

*7.2.37. $[P(C_6H_5)_4][Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (**35**)*

35 wurde als farbloses, hochviskoses Öl erhalten (Ausbeute: 78 %).

EA berechnet % (gefunden) $C_{52}H_{36}AlN_4O_4P$: C 74.46 (73.53), H 4.33 (4.41), N 6.68 (7.48).

^{1}H-NMR (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 7.94 – 7.84 (m, 4H, *phenyl*-p-C*H*); 7.77 – 7.58 (m, 16H, phenyl-o- & p-C*H*); 7.48 – 7.38 (m, 8H, C*H*–CCN); 6.94 – 8.80 (m, 8H, C*H*–C–O). **^{13}C-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 164.8 (s, 4C, *C*O); 136.3 (d, 4C, *phenyl*-p-*C*H. $^4J_{PC}$ = 3.12 Hz); 135.6 (d, 8C, *phenyl*-m-*C*H, $^3J_{PC}$ = 10.41 Hz); 135.0 (s, 8C, *C*–C–CN); 131.3 (d, 8C, *phenyl*-o-*C*H, $^2J_{PC}$ = 13.07 Hz); 121.3 (s, 4C, *C*N); 121.0 (s, 8C, *C*–C–O); 121.1 (d, 4C, *phenyl*-C-*P*, $^1J_{PC}$ = 93.81 Hz); 101.5 (s, 4C, *C*–CN).

^{31}P-NMR (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 22.89 (s, 1P, $^{1}J_{PC}$ = 91.00 Hz, $^{3}J_{PC}$ = 11.68 Hz). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *ν* = 3057 (w), 3041 (w), 2215 (m), 1594 (s), 1503 (s), 1436 (m), 1296 (s, br), 1265 (sh), 1186 (w), 1163 (m), 1112 (m), 1072 (w), 1026 (w), 997 (m), 883 (m), 839 (s), 798 (sh), 764 (m), 745 (m), 720 (s), 689 (s), 600 (m, br), 544 (s), 530 (s). **Raman** (250 mW, 30 °C, 250 Scans, cm^{-1}): ν = 3067 (3), 2220 (10), 1611 (2), 1597 (5), 1347 (1), 1192 (2), 1167 (2), 1100 (1), 1029 (2), 1002 (4), 965 (1), 882 (2), 843 (1), 749 (1), 724 (1), 679 (1), 656 (1), 616 (1), 548 (1), 484 (1), 444 (1), 381 (1), 286 (1), 251 (2), 199 (1).

*7.2.38. [N(CH$_2$–C$_6$H$_5$)(C$_6$H$_5$)$_3$][Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (**36**)*

36 wurde als farbloses, hochviskoses Öl erhalten (Ausbeute: 85 %).

EA berechnet % (gefunden) $C_{53}H_{38}AlN_4O_4P$: C 74.64 (72.11), H 4.49 (4.34), N 6.57 (6.43). **^{1}H-NMR** (CD_3CN, 250 MHz, 27 °C, ppm): δ = 7.92 – 7.76 (m, 3H, *phenyl*-p-C*H*); 7.74 – 7.15 (m, 21H, aromatisch); 7.00 – 7.74 (m, 12H, aromatisch); 4.59 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 14.66 Hz). **^{13}C-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 27 °C, ppm): δ = 164.8 (s, 4C, *C*O); 136.2 (d, 3C, *phenyl*-p-*C*H, $^{4}J_{PC}$ = 3.04 Hz); 135.1 (d, 6C, *phenyl*-m-*C*H, $^{3}J_{PC}$ = 9.69 Hz); 134.9 (s, 8C, *C*–C–CN); 131.8 (d, 2C, *benzyl*-o-*C*, $^{3}J_{PC}$ = 5.38 Hz); 131.1 (d, 6C, *phenyl*-o-C, $^{2}J_{PC}$ = 12.61 Hz); 130.0 (d, 2C, *benzyl*-p-*C*, $^{5}J_{PC}$ = 3.20 Hz); 129.7 (d, 1C, *benzyl*-m-C, $^{4}J_{PC}$ = 3.68 Hz); 128.1 (d, 1C, *benzyl*-*C*–CH_2–P, $^{2}J_{PC}$ = 8.32 Hz); 121.0 (s, 4C, *C*N); 120.7 (s, 8C, *C*–C–O); 118.3 (d, 3C, *phenyl*-*C*–P, $^{1}J_{PC}$ = 86.33 Hz); 101.6 (s, 1C, *C*–CN); 30.8 (d, 2C, *C*H_2, $^{1}J_{PC}$ = 48.28 Hz). **^{31}P-NMR** (CD_3CN, 250 MHz, 27 °C, ppm): δ = 22.43 (s, 1P, $^{1}J_{PC}$ = 86.93 Hz). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *ν* = 3062 (w), 3034 (w), 2949 (w), 2910 (w), 2556 (w), 2215 (m), 1898 (w), 1822 (w), 1771 (w), 1594 (s), 1503 (s), 1455 (w), 1437 (m), 1297 (s, br), 1220 (sh), 1201 (sh), 1164 (s), 1110 (m), 1071 (w), 1029 (w), 997 (w), 974 (w, br), 884 (s), 839 (m), 767 (m), 746 (m), 717 (m), 688 (m), 653 (sh), 601 (m, br), 582 (m), 547 (m). **Raman** (400 mW, 25 °C, 200 Scans, cm^{-1}): *ν* = 3067 (2), 3013 (1), 2913 (1), 2220 (10), 1597 (5), 1347 (1), 1306 (1), 1231 (1), 1192 (2), 1167 (2), 1104 (1), 1030 (2), 1002 (3), 882 (2), 841 (1), 749 (1), 722 (1), 672 (1), 654 (1), 616 (1), 550 (1), 485 (1), 442 (1), 379 (1), 251 (1), 238 (1), 226 (1), 229 (1).

*7.2.39. [EMIm][Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (**37**)*

37 wurde als farbloses, hochviskoses Öl erhalten (Ausbeute: 83 %).

EA berechnet % (gefunden) $C_{34}H_{27}AlN_6O_4$: C 66.88 (66.89), H 4.46 (5.00), N 13.76 (13.53).

^{1}H-NMR (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 8.36 (s, 1H, N=C*H*–N); 7.56 – 7.38 (m, 8H, C*H*–CCN); 7.35 – 7.26 (m, 2H, N–C*H*=C*H*–N); 6.94 – 6.78 (m, 8H, C*H*–C–O); 4.12 (q, 2H, ethyl-CH_2, $^{3}J_{HH}$ = 7.35 Hz); 3.78 (s, 3H, N–*C*H_3); 1.42 (t, 3H, *ethyl*-CH_3, $^{3}J_{HH}$ = 7.31 Hz).
^{13}C-NMR (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 164.7 (s, 4C, *C*O); 136.5 (s, 1C, N=*C*H–N); 135.0 (s, 8C, *C*–C–CN); 124.6 (s, 1C, N–*C*H=CH–N); 123.0 (s, 1C, N–CH=*C*H–N); 121.2 (s, 4C, *C*N); 120.7 (s, 8C, *C*–C–O); 101.6 (s, 1C, *C*–CN); 45.8 (s, 1C, *N*–*C*H_2–CH_3); 36.8 (s, 1C, *N*–*C*H_3); 15.4 (s, 1C, s, 1C, *N*–CH_2–*C*H_3). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *v* = 3148 (w), 3114 (w), 3041 (w), 2214 (s), 1594 (s), 1501 (s), 1470 (sh), 1445 (sh), 1294 (s, br), 1201 (sh), 1163 (s), 1104 (m), 1030 (m), 998 (m), 957 (m), 882 (m), 838 (s), 750 (m), 698 (m), 649 (m), 599 (m), 547 (s). **Raman** (400 mW, 25 °C, 200 Scans, cm^{-1}): *v* = 3067 (1), 2961 (1), 2220 (10), 1611 (2), 1597 (4), 1524 (1), 1449 (1), 1420 (1), 1343 (1), 1304 (1), 1169 (2), 1106 (1), 1025 (1), 961 (1), 882 (1), 843 (1), 749 (1), 722 (1), 654 (1), 598 (1), 550 (1), 487 (1), 442 (1), 381 (1), 246 (1).

*7.2.40. [BMIm][Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (**38**)*

38 wurde als leicht gelbliches, hochviskoses Öl erhalten (Ausbeute: 88 %).
EA berechnet % (gefunden) $C_{36}H_{31}AlN_6O_4$: C 67.70 (67.01), H 4.89 (5.14), N 13.16 (12.91).
^{1}H-NMR (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 8.35 (s, 1H, N=C*H*–N); 7.54 – 7.39 (m, 8H, C*H*–CCN); 7.34 – 7.27 (m, 2H, N–C*H*=C*H*–N); 6.96 – 6.78 (m, 8H, C*H*–C–O); 4.07 (t, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.31 Hz, *butyl*-α-CH_2); 3.78 (s, 3H, N–CH_3); 1.82 – 1.69 (m, 2H, *butyl*-β-CH_2); 1.40 – 1.17 (m, 2H, *butyl*-γ-CH_2); 0.91 (t, 3H, $^{3}J_{HH}$ = 7.71 Hz, *butyl*-δ-CH_3. **^{13}C-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 164.7 (s, 4C, *C*O); 136.7 (s, 1C, N=*C*H–N); 135.0 (s, 8C, *C*–C–CN); 124.6 (s, 1C, N–*C*H=CH–N); 123.3 (s, 1C, N–CH=*C*H–N); 121.3 (s, 4C, *C*N); 120.7 (s, 4C, *C*–C–O); 101.6 (s, 4C, *C*–CN); 50.2 (s, 1C, *butyl*-α-*C*H_2); 36.8 (s, 1C, N–*C*H_3); 32.5 (s, 1C, *butyl*-β-*C*H_2); 19.9 (s, 1C, *butyl*-γ-*C*H_2); 13.6 (s, 1C, *butyl*-δ-*C*H_3). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *v* = 3150 (w), 3117 (w), 3085 (w), 3041 (w), 2960 (w), 2930 (w), 2873 (w), 2214 (s), 1594 (s), 1502 (s), 1546 (m), 1289 (s, br), 1201 (m), 1162 (s), 1104 (m), 1022 (m), 998 (m), 964 (m), 949 (m), 882 (m), 838 (s), 767 (sh), 742 (m), 691 (m), 652 (m), 619 (m), 600 (m), 546 (s). **Raman** (400 mW, 25 °C, 200 Scans, cm^{-1}): *v* = 3069 (1), 2961 (1), 2938 (1), 2913 (1), 2874 (1), 2554 (1), 2220 (10), 2168 (1), 1611 (2), 1597 (5), 1418 (1), 1343 (1), 1308 (1), 1194 (2), 1169 (2), 1105 (1), 1025 (1). 882 (2), 843 (1), 749 (1), 743 (1), 656 (1), 550 (1), 487 (1), 442 (1), 415 (1), 380 (1), 244 (1), 219 (1).

*7.2.41. [HMIm][Al(O–C6H4–CN)4] (**39**)*

39 wurde als leicht gelbliches, hochviskoses Öl erhalten (Ausbeute: 84 %).

EA berechnet % (gefunden) $C_{38}H_{35}AlN_6O_4$: C 68.46 (67.69), H 5.29 (5.88), N 12.61 (12.27). **^{1}H-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 8.35 (s, 1H, N=C*H*–N); 7.54 – 7.38 (m, 8H, C*H*–CCN); 7.36 – 7.25 (m, 2H, N–C*H*=C*H*–N); 6.96 – 6.76 (m, 8H, C*H*–C–O); 4.06 (t, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.34 Hz, *hexyl*-α-CH_2); 3.78 (s, 3H, N–CH_3); 1.84 –1.69 (m, 2H, *hexyl*-β-CH_2); 1.37 – 1.16 (m, 6H, *hexyl*-γ-ε-CH_2); 0.93 – 0.78 (m, 3H, *hexyl*-ζ-CH_3). **^{13}C-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 164.9 (s, 4C, *C*O); 137.4 (s, 1C, N=*C*H-N); 135.6 (s, 8C, *C*–C–CN); 125.2 (s, 1C, N–*C*H=CH–N); 123.8 (s, 1C, N–CH=*C*H–N); 121.9 (s, 4C, *C*N); 121.4 (s, 8C, *C*–C–O); 101.6 (s, 4C, *C*–CN); 50.6 (s, 1C, *hexyl*-α-*C*H_2); 36.9 (s, 1C, N–*C*H_3); 31.8 (s, 1C, *hexyl* -β-*C*H_2); 30.6 (s, 1C, *hexyl*-γ-*C*H_2); 26.4 (s, 1C, *hexyl*-δ-*C*H_2); 23.7 (s, 1C, *hexyl*-ε-*C*H_2); 14.8 (s, 1C, *hexyl*-ζ-*C*H_2). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *v* = 3150 (w), 3110 (w), 3085 (w), 3041 (w), 2958 (w), 2929 (w), 2858 (w), 2215 (s), 1594 (s), 1503 (s), 1461 (m), 1389 (w), 1294 (s, br), 1196 (m), 1163 (s), 1104 (m), 1022 (w), 1002 (w), 967 (w), 883 (m), 839 (s), 765 (m), 733 (m), 691 (m), 652 (m), 617 (sh), 600 (m), 547 (s). **Raman** (400 mW, 25 °C, 200 Scans, cm^{-1}): *v* = 3067 (2), 2961 (1), 2872 (1), 2558 (1), 2220 (1), 2170 (1), 1609 (2), 1597 (4), 1194 (2), 1169 (2), 1106 (1), 1025 (1), 882 (1), 843 (1), 749 (1), 722 (1), 654 (1), 550 (1), 486 (1), 162 (1), 103 (1).

*7.2.42. [OMIm][Al(O–C6H4–CN)4] (**40**)*

40 wurde als leicht gelbliches, hochviskoses Öl erhalten (Ausbeute: 82 %).

EA berechnet % (gefunden) $C_{40}H_{39}AlN_6O_4$: C 69.15 (68.96), H 5.66 (5.84), N 12.10 (11.98). **^{1}H-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 8.35 (s, 1H, N=C*H*-N); 7.55 – 7.37 (m, 8H, C*H*–CCN); 7.36 – 7.22 (m, 2H, N–C*H*=C*H*–N); 6.98 – 6.70 (m, 8H, C*H*–C–O); 4.06 (t, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.24 Hz, *octyl*-α-CH_2); 3.78 (s, 3H, N–CH_3); 1.84 – 1.68 (m, 2H, *octyl*-β-CH_2); 1.39 – 1.12 (m, 10H, *octyl*-γ-η-CH_2); 0.91 – 0.81 (m, 3H, *octyl*-θ-CH_2). **^{13}C-NMR** (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 165.7 (s, 4C, *C*O); 136.7 (s, 1C, N=*C*H–N); 135.0 (s, 8C, *C*–C–CN); 124.6 (s, 1C, N–*C*H=CH–N); 123.2 (s, 1C, N–CH=*C*H–N); 121.2 (s, 4C, *C*N); 120.7 (s, 8C, *C*–C–O); 101.5 (s, 4C, *C*–CN); 50.5 (s, 1C, *octyl*-α-*C*H_2); 36.8 (s, 1C, N–*C*H_3); 32.4 (s, 1C, *octyl*-β-*C*H_2); 30.5 (s, 1C, *octyl*-γ-*C*H_2); 29.7 (s, 1C, *octyl*-δ-*C*H_2); 29.5 (s, 1C, *octyl*-ε-*C*H_2); 26.6 (s, 1C, *octyl*-ζ-*C*H_2); 23.3 (s, 1C, *octyl*-η-*C*H_2); 14.3 (s, 1C, *octyl*-θ-*C*H_2).

IR (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): ν = 3151 (w), 3110 (w), 3085 (w), 3038 (w), 2949 (w9, 2926 (m), 2855 (w), 2670 (w), 2556 (w), 2214 (m), 1595 (s), 1504 (s), 1466 (m), 1290 (s, br), 1197 (m), 1162 (s), 1104 (m), 1002 (m), 883 (m), 764 (sh), 741 (m), 688 (m), 652 (m), 601 (m), 546 (s). **Raman** (400 mW, 25 °C, 200 Scans, cm^{-1}): ν = 3069 (1), 2959 (1), 2930 (1), 2857 (1), 2220 (10), 1611 (2), 1597 (5), 1486 (1), 1418 (1), 1343 (1), 1277 (1), 1106 (1), 1025 (1), 1003 (1), 882 (2), 843 (1), 749 (1), 722 (2), 654 (1), 550 (1), 486 (1), 454 (1), 242 (1), 161 (1), 78 (1).

7.2.43. [1–CNEt–3–All–Im]Br ***(41)***

Die Verbindung wurde nach nach der bereits publizierten Methode synthetisiert.[161] 1-(2-Cyanoethyl)imidazol (50 mmol, 6.007 g) wurden in 20 mL Aceton gelöst und unter Rühren 4.4 mL Allylbromid (51 mmol) zugetropft. Nach einer Stunde bildete sich eine zweite Phase und die Reaktionslösung wurde weitere drei Stunden gerührt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wurde ein farbloses Öl erhalten. Das Öl wurde in CH_2Cl_2 gelöst und das Lösungsmittel erneut im Hochvakuum entfernt. Nach fünfmaligem Waschen mit 20 mL Aceton und drei Portionen Diethylether wurde das jetzt feste Produkt für eine Stunde im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 50 %.

EA berechnet % (gefunden) $C_9H_{12}BrN_3$: C 44.65 (44.87), H 5.00 (5.01), Br 33.00 (32.55), N 17.36. (17.42). **^{1}H-NMR** (d_6-DMSO, 250 MHz, 25 °C, ppm): δ = 9.44 (s, 1H, N=C*H*–N); 8.02 – 7.84 (m, 2H, N–C*H*=C*H*–N); 6.14 – 5.96 (m, 1H, CH_2-C*H*=CH_2); 5.39 – 5.23 (m, 2H, CH_2-CH=C*H*$_2$); 4.98 – 4.90 (m, 2H, C*H*$_2$-CH=CH_2); 4.56 (t, 2H, *N*–C*H*$_2$–CH_2–CN, $^3J_{HH}$ = 6.52 Hz); 3.30 (t, 2H, *N*–CH_2–C*H*$_2$–CN, $^3J_{HH}$ = 6.60 Hz). **^{13}C-NMR** (d_6-DMSO, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 136.6 (s, 1C, N=*C*H-N); 131.58 (s, 1C, CH_2-*C*H=CH_2); 122.8 (s, 1C, N–*C*H=CH–N); 122.6 (s, 1C, s, 1C, N–CH=*C*H–N); 120.2 (s, 1C, CH_2-CH=*C*H_2); 117.7 (s, 1C, *N*–CH_2–CH_2–*C*N); 50.9 (s, 1C, *C*H_2-CH=CH_2); 44.5 (s, 1C, *N*–*C*H_2–CH_2–CN); 18.7 (s, 1C, *N*–CH_2–*C*H_2–CN). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): ν = 3163 (w), 3125 (w), 3065 (m), 2984 (w), 2932 (w), 2893 (w), 2245 (m), 1644 (w), 1633 (w), 1570 (m), 1558 (s), 1505 (w), 1456 (m), 1439 (sh), 1425 (m), 1397 (w), 1367 (m), 1336 (m), 1317 (m), 1282 (sh), 1280 (m), 1236 (m), 1203 (m), 1156 (vs), 1108 (m), 1081 (m), 1050 (m), 1034 (w), 1027 (w), 991 (s), 913 (m), 876 (m), 821 (s), 766 (s), 755 (s), 662 (m), 629 (s), 616 (vs), 579 (m), 557 (m).

Raman (400 mW, 25 °C, 200 Scans, cm^{-1}): ν = 3165 (1), 3127 (1), 3094 (2), 3068 (2), 3020 (2), 2984 (4), 2955 (4), 2936 (5), 2893 (6), 2828 (1), 2724 (1), 2670 (1), 2245 (5), 1648 (4), 1572 (1), 1561 (1), 1461 (3), 1430 (6), 1372 (2), 1343 (4), 1320 (2), 1293 (2), 1339 (2), 1202 (1), 1160(1), 1142(1), 1108 (2), 1050 (2), 1030 (4), 1002(1), 955 (2), 913 (2), 882 (1), 830 (1), 770 (1), 662 (1), 629 (2), 620 (1), 581 (1), 560 (1), 435 (1), 400 (1), 386 (2), 369 (2), 336(1), 267(1), 207 (2), 183 (2), 139 (5), 99 (10). (**MS** (ESI-TOF, positive Ionisation, m/z: berechnet (gefunden), Fragment): 162.1026 (162.1024), $C_8H_9N_3^+$.

*7.2.44. [1–CNEt–3–CNMe–Im]Br (**42**)*

Nach einer modifizierten Literatursynthese wurde 1-(2-Cyanoethyl)-3-cyanomethyl-imidazoliumbromid durch die Reaktion von 1-(2-Cyanoethyl)imidazole (2.403 g, 20 mmol) und frisch destilliertem Bromacetonitril (1.5 mL, 31 mmol) in Ethylacetat synthetisiert.[161] Ein farbloser Niederschlag wurde nach 30 Minuten Rühren beobachtet und es wurden weitere 20 mL Ethylacetat hinzugefügt. Die Mischung wurde über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel abfiltriert. Der Feststoff wurde zweimal mit 10 mL Ethylacetat gewaschen und für zwölf Stunden bei 100 °C und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

EA berechnet % (gefunden) $C_8H_9BrN_4$: C 39.86 (39.85), H 3.76 (4.03), Br 33.13 (32.98), N 23.24 (22.86). **^{1}H-NMR** (d_6-DMSO, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 9.48 (s, 1H, N=C*H*–N); 8.02 – 7.96 (m, 2H, N–C*H*=C*H*–N); 5.71 (s, 1H, *N*–CH_2–CN); 4.59 (t, 2H, *N*–CH_2–CH_2–CN, $^3J_{HH}$ = 6.54 Hz); 3,25 (t, 2H, *N*–CH_2–CH_2–CN, $^3J_{HH}$ = 6.54 Hz). **^{13}C-NMR** (d_6-DMSO, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 137.8 (s, 1C, N=*C*H–N); 123.2 (s, 1C, N–*C*H=CH–N); 123.0 (s, 1C, N–CH=*C*H–N); 117.7 (s, 1C, *N*–CH_2–*C*N); 114.6 (s, 1C, *N*–CH_2–CH_2–*C*N); 44.8 (s, 1C, *N*–*C*H_2–CN); 37.1 (s, 1C, *N*–*C*H_2–CH_2–CN). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): ν = 3171 (w), 3134 (w), 3120 (w), 3065 (m), 3031 (m), 2998 (m), 2960 (m), 2943 (w), 2921 (w), 2848 (w), 2251 (m), 1787 (w), 1724 (w), 1676 (w), 1651 (w), 1562 (s), 1450 (m), 1405 (s), 1404 (sh), 1366 (w), 1343 (m), 1283 (m), 1224 (w), 1166 (vs), 1106 (w), 1085 (w), 1050 (w), 1036 (w), 1021 (w), 993 (w), 944 (w), 928 (m), 911 (w), 897 (w), 862 (w), 788 (vs), 757 (m), 679 (w), 661 (m), 641 (w), 606 (w), 571 (w). **Raman** (1000 mW, 25 °C, 100 Scans, cm^{-1}): ν = 3173 (1), 3067 (2), 3032 (2), 2000 (2), 2944 (4), 2922 (5), 2884 (1), 2274 (3), 2253 (8), 1570 (1), 1449 (2), 1426 (9), 1410 (4), 1368 (1), 1345 (3), 1327 (2), 1287 (1), 1225 (1), 1206 (2), 1194 (1), 1171 (1), 1108 (2), 1050 (2), 1038 (1), 1023 (5), 994 (1), 928 (1), 911 (1), 897 (1), 868 (1), 834 (1), 787 (1), 758 (1), 662 (1), 641 (1), 608 (2), 571 (1), 475 (1), 408 (1), 379 (1), 365 (3), 342 (3), 288 (1), 270 (2), 194 (3), 167 (3), 140 (10), 105 (6), 95 (6). **MS** ESI-TOF (positive Ionisation, m/z: berechnet (gefunden), Fragment): 161.0822 (161.0819), $C_8H_9N_4^+$.

*7.2.45. [1-CNEt-3-All-Im][Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (**43**)*

43 wurde nach der allgemeinen Vorschrift aus Abschnitt 7.2.28 hergestellt (Ausbeute: 89 %).
EA berechnet % (gefunden) $C_{39}H_{38}AlN_7O_4$: C 67.17 (66.68), H 4.27 (4.64), N 14.82 (14.39).
^{1}H-NMR (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 8.54 (s, 1H, N=C*H*–N); 7.55 – 7.36 (m, 10H, C*H*–CCN & N–C*H*=C*H*–N); 6.963 – 6.76 (m, 8H, C*H*–C–O); 6.11 – 5.92 (m, 1H, CH_2–C*H*=CH_2); 5.48 – 5.30 (m, 2H, CH_2–CH=C*H*$_2$); 4.79 – 4.72 (m, 2H, C*H*$_2$-CH=C*H*$_2$); 4.41 (t, 2H, N-C*H*$_2$-CH_2-CN, $^3J_{HH}$ = 6.50 Hz); 2.98 (t, 2H, N-CH_2-C*H*$_2$-CN, $^3J_{HH}$ = 6.46 Hz*)*.
^{13}C-NMR (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 164.8 (s, 4C, *C*O); 136.8 (s, 1C, N=*C*H–N); 135.0 (s, 8C, *C*–C–CN); 131.3 (s, 1C, CH_2–*C*H=CH_2); 124.0 (s, 1C, N–*C*H=CH–N); 123.7 (s, 1C, N–CH=*C*H–N); 122.1 (s, 1C, CH_2-CH=*C*H_2); 121.0 (s, 1C, *C*N); 120.7 (s, 8C, *C*–C–O); 117.7 (s, 1C, *cyanoethyl*-*C*N); 101.6 (s, 4C, *C*–CN); 52.7 (s, 1C, *C*H_2–CH=CH_2); 46.1 (s, 1C, N–*C*H_2–CH_2–CN); 20.0 (s, 1C, N–CH_2–*C*H_2–CN). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *v* = 3143 (w), 3107 (w), 3079 (w), 2553 (w), 2215 (s), 1900 (w), 1594 (vs), 1502 (vs), 1438 (m), 1420 (m), 1295 (vs, br), 1198 (m), 1163 (vs), 1104 (m), 990 (m), 947 (m), 882 (s), 839 (vs), 763 (m), 729 (m), 698 (m), 655 (m), 601 (m), 547 (m). **Raman** (400 mW, 25 °C, 200 Scans, cm^{-1}): *v* = 3071 (2), 3023 (1), 2982 (1), 2942 (1), 2886 (1), 2843 (1), 2697 (1), 2554 (1), 2255 (1), 2220 (10), 1648 (1), 1609 (2), 1597 (5), 1567 (1), 1455 (1), 1424 (1), 1337 (1), 1297 (1), 1194 (1), 1173 (2), 1113 (1), 1025 (1), 949 (1), 903 (1), 884 (1), 751 (1), 654 (1), 622 (1), 548 (1), 487 (1), 444 (1), 373 (1), 269 (1), 246 (1), 195 (1), 159 (1), 99 (3).

*7.2.46. [1-CNEt-3-CNMe-Im][Al(O–C$_6$H$_4$–CN)$_4$] (**44**)*

44 wurde nach der allgemeinen Vorschrift aus Abschnitt 7.2.28 hergestellt, wurde aber mit THF extrahiert (Ausbeute: 74 %).
EA berechnet % (gefunden) $C_{36}H_{25}AlN_8O_4$: C 65.45 (64.71), H 3.81 (4.15), N 16.96 (16.40).
^{1}H-NMR (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 8.74 (s, 1H, N=C*H*–N); 7.60 – 7.53 (m, 2H, N–C*H*=C*H*–N); 7.50 – 7.39 (m, 8H, C*H*–CCN); 6.93 – 6.78 (m, 8H, C*H*–C–O); 5.23 (s, 2H, *N*–C*H*$_2$–CN); 4.45 (t, 3H, N–C*H*$_2$–CH_2–CN, $^3J_{HH}$ = 6.46 Hz); 3.00 (t, 3H, N–CH_2–C*H*$_2$–CN, $^3J_{HH}$ = 6.46 Hz).

^{13}C-NMR (CD_3CN, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 164.8 (s, 4C, *C*O); 138.0 (s, 1C, N=*C*H–N); 135.0 (s, 8C, *C*–C–CN); 124.5 (s, 1C, N–*C*H=CH–N); 124.2 (s, 1C,N–CH=*C*H–N); 121.2 (s, 4C, *C*N); 120.8 (s, 2C, *C*–C–O); 117.0 (s, 1C,*N*–CH_2–*C*N); 114.0 (s, 1C, *N*–CH_2–CH_2–*C*N); 101.5 (s, 1C, *C*–CN); 46.4 (s, 1C, *N*–*C*H_2–*C*N); 38.5 (s, 1C, *N*–*C*H_2–CH_2–CN); 19.9 (s, 1C, *N*–CH_2–*C*H_2–CN). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): *ν* = 3145 (w), 3116 (w), 3082 (w), 3041 (w), 2978 (w), 2939 (w), 2810 (w), 2556 (w), 2215 (s), 1901 (w), 1594 (vs), 1502 (vs), 1451 (m), 1426 (m), 1294 (vs), br), 1230 (sh), 1201 (m), 1163 (vs), 1104 (m), 1054 (m), 1005 (w), 957 (w), 881 (m), 838 (vs), 752 (m, br), 698 (m), 656 (m), 602 (m), 545 (s). **Raman** (400 mW, 25 °C, 200 Scans, cm^{-1}): *ν* = 2069 (1), 2984 (1), 2942 (1), 2878 (1), 2257 (1), 2220 (10), 2166 (1), 1609 (3), 1597 (5), 1426 (1), 1349 (1), 1300 (1), 1279 (1), 1194 (2), 1169 (3), 1106 (1), 1028 (1), 882 (2), 843 (1), 751 (1), 722 (1), 654 (1), 610 (1), 550 (1), 487 (1), 417 (1), 379 (1), 315 (1), 246 (1).

7.3. Kristallografische Details der beschriebenen Einkristallstrukturanalysen

Tabelle A1. Kristallografische Details von **1**, **2** und **3**.

	1	**2**	**3**
Formel	$C_{28}H_{16}AlLiN_4O_4$	$C_{28}H_{16}AgAlN_4O_4$	$C_{30}H_{20}AlCl_2CuN_4O_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	506.37	607.3	732.82
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	*I*-4	*I*-4	$P2_{1/c}$
a [Å]	6.9524(8)	6.9541(3)	12.4486(6)
b [Å]	6.95424(8)	6.9541(3)	15.0360(6)
c [Å]	25.457(7)	26.200(2)	16.5961(7)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90	92.074(2)
γ [°]	90	90	90
V [Å^3]	1230.5(4)	1267.03(11)	3104.4(2)
$\rho_{berechnet}$ [g·cm^{-3}]	1.367	1.592	1.568
Z	2	2	4
μ [mm^{-1}]	0.13	0.87	1.12
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	4206	5766	36748
Unabhängige Reflexe	2153	2274	7508
Reflexe mit I > 2σ(I)	2053	2167	4900
$R_{int.}$	0.03	0.022	0.058
F(000)	520	1480	1480
R_1 ($R[F_2 > 2\sigma(F_2)]$)	0.036	0.026	0.043
wR_2 (Gesamtdaten)	0.091	0.048	0.110
GooF	1.08	1.002	1.06
Parameter	87	87	442

Tabelle A2. Kristallografische Details von **4**, **5b** und **8**.

	4	**5b**	**8**
Formel	$C_{32}H_{38}AlLiN_2O_8$	$C_{26}H_{19}NO$	$C_8H_4N_2O$
Molmasse [g·mol^{-1}]	612.56	361.42	144.13
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	*C*2/c	*P*2$_1$/c	*P*2$_1$/c
a [Å]	26.482(1)	22.636(3)	3.807(2)
b [Å]	9.254(1)	8.394(1)	12.970(1)
c [Å]	17.820(1)	21.292(3)	13.436(1)
α [°]	90	90	90
β [°]	131.807(1)	106.980(4)	92.101(4)
γ [°]	90	90	90
V [Å^3]	3255.0(1)	3869.4(1)	663.0(1)
$\rho_{berechnet}$ [g·cm^{-3}]	1.250	1.241	1.444
Z	4	8	4
μ [mm^{-1}]	0.11	0.08	0.100
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	18441	47001	8593
Unabhängige Reflexe	4080	12847	1588
Reflexe mit I > 2σ(I)	2929	8430	1109
$R_{int.}$	0.036	0.048	0.056
F(000)	1296	1520	296
R_1 ($R[F_2 > 2\sigma(F_2)]$)	0.043	0.049	0.041
wR_2 (Gesamtdaten)	0.122	0.125	0.104
GooF	1.06	1.06	1.05
Parameter	202	505	104

Tabelle A3. Kristallografische Details von **11**, **14** und **15a**.

	11	**14**	**15a**
Formel	$C_{97.66}H_{89.64}Al_2N_{21.88}O_9$	$C_{14}H_{12}Br_2O_2$	$C_{14.97}H_{12}Br_{1.03}N_{0.94}O_2$
Molmasse [g·mol^{-1}]	1768.75	372.06	319.22
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	monklin	orthorhombisch
Raumgruppe	*P*-1	$P2_1/n$	$Pca2_1$
a [Å]	15.739(1)	10.688(1)	15.981(1)
b [Å]	17.867(1)	7.587(1)	4.403(2)
c [Å]	36.607(2)	17.328(1)	40.917(2)
α [°]	76.313(2)	90	90
β [°]	91.314(2)	108.875(2)	90
γ [°]	74.521(2)	90	90
V [Å^3]	9597.0(7)	1364.1(8)	2643.3(2)
$\rho_{berechnet}$ [g·cm^{-3}]	1.224	1.812	1.604
Z	4	4	8
μ [mm^{-1}]	0.10	5.93	3.19
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	216220	23104	22028
Unabhängige Reflexe	46370	4525	5987
Reflexe mit I > 2σ(I)	23053	3012	4119
$R_{int.}$	0.077	0.058	0.062
F(000)	3709	728	1283
R_1 (R[F_2 > 2σ(F_2)])	0.082	0.037	0.054
wR_2 (Gesamtdaten)	0.242	0.073	0.114
GooF	1.01	1.00	1.03
Parameter	2717	165	343

Tabelle A4. Kristallografische Details von **15b**, **17** und **18**.

	15b	**17**	**18**
Formel	$C_{16}H_{12}N_2O_2$	$C_{36}H_{28}AlLiN_2O_5$	$C_{46}H_{52}BN_4NaO_{8.5}$
Molmasse [g·mol^{-1}]	264.28	658.56	830.72
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	*P*-1	*P*bca	*P*1
a [Å]	7.208(1)	15.565(1)	11.3778(4)
b [Å]	8.328(1)	19.550(1)	14.5700(6)
c [Å]	11.656(1)	23.038(1)	14.8545(6)
α [°]	110.026(1)	90	83.928(2)
β [°]	94.777(2)	90	76.016(2)
γ [°]	99.220(2)	90	70.325(2)
V [Å^3]	641.11(3)	7010.4(6)	2249.2(2)
$\rho_{berechnet}$ [g·cm^{-3}]	2	1.248	1.227
Z	1.369	8	2
μ [mm^{-1}]	0.09	0.11	0.09
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	21891	53561	38231
Unabhängige Reflexe	4576	5494	11158
Reflexe mit I > 2σ(I)	3491	2608	7149
$R_{int.}$	0.024	0.139	0.044
F(000)	276	2736	880
R_1 (R[F_2 > 2σ(F_2)])	0.044	0.074	0.067
wR_2 (Gesamtdaten)	0.123	0.181	0.204
GooF	1.03	0.99	0.99
Parameter	183	425	644

Tabelle A6. Kristallografische Details von **19**, **20** und **21**.

	19	**20**	**21**
Formel	$C_{34}H_{25}AgBN_7O_4$	$C_{34}H_{25}BCuN_7O_4$	$C_{50}H_{35}AgBN_9O_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	714.29	669.96	944.55
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_1$	P-1
a [Å]	9.087(2)	9.075(1)	11.856(1)
b [Å]	16.165(1)	16.147(1)	12.293(1)
c [Å]	11.507(1)	11.294(1)	15.584(1)
α [°]	90	90	73.497(2)
β [°]	95.524(1)	95.970(2)	87.515(2)
γ [°]	90	90	87.609(2)
V [Å^3]	1682.36(7)	1645.92(9)	2174.7(2)
$\rho_{berechnet}$ [g·cm^{-3}]	1.410	1.352	1.442
Z	2	2	2
μ [mm^{-1}]	0.65	0.71	0.52
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	29220	27096	92637
Unabhängige Reflexe	12014	10338	19089
Reflexe mit I > 2σ(I)	9312	8447	15399
$R_{int.}$	0.041	0.038	0.034
F(000)	724	688	964
R_1 (R[F_2 > 2σ(F_2)])	0.038	0.038	0.033
wR_2 (Gesamtdaten)	0.078	0.080	0.088
GooF	0.98	0.97	1.02
Parameter	427	427	587

Tabelle A7. Kristallografische Details von **22b**, **23** und **25**.

	22b	**23**	**25**
Formel	$C_{48}H_{32}AgBN_8O_4$	$C_{42}H_{31}AgBN_7O_4$	$C_{44}H_{33}BCuN_9O_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	903.50	816.42	826.14
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	*C*2/c	*P*-1	*P*-1
a [Å]	18.139(1)	12.604(2)	10.400(1)
b [Å]	22.9220(1)	13.104(2)	13.067(4)
c [Å]	11.416(1)	14.069(2)	17.191(1)
α [°]	90	63.949(6)	101.264(2)
β [°]	107.95	83.363(8)	103.673(2)
γ [°]	90	63.650(6)	108.601(1)
V [Å^3]	4515.3(3)	1861.6(4)	2056.4(1)
$\rho_{berechnet}$ [g·cm^{-3}]	1.329	1.456	1.334
Z	4	2	2
μ [mm^{-1}]	0.50	0.60	0.58
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	24869	48555	64781
Unabhängige Reflexe	5142	13439	14015
Reflexe mit I > 2σ(I)	3739	8769	7734
$R_{int.}$	0.037	0.049	0.055
F(000)	1840	832	852
R_1 (R[F_2 > 2σ(F_2)])	0.050	0.044	0.046
wR_2 (Gesamtdaten)	0.161	0.112	0.115
GooF	1.03	1.017	1.02
Parameter	251	497	535

Tabelle A8. Kristallografische Details von **27**, **28** und **41**.

	27	**28**	**41**
Formel	$C_{35}H_{34}AlN_5O_4$	$C_{36}H_{36}AlN_5O_4$	$C_9H_{12}N_3Br$
Molmasse [g·mol^{-1}]	615.65	629.68	242.13
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	*P*-1	*P*na2$_1$	*P*2$_1$/c
a [Å]	11.722(1)	11.691(1)	8.046(1)
b [Å]	11.850(1)	12.173(1)	7.828(1)
c [Å]	13.765(1)	23.449(1)	16.746(1)
α [°]	82.815(2)	90	90
β [°]	69.466(2)	90	93.942(1)
γ [°]	67.822(2)	90	90
V [Å^3]	1658.1(1)	3337.1(3)	1052.2(1)
$\rho_{berechnet}$ [g·cm^{-3}]	1.233	1.253	1.528
Z	2	4	4
μ [mm^{-1}]	0.11	0.11	3.87
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	42734	44876	17276
Unabhängige Reflexe	10510	11553	3740
Reflexe mit I > 2σ(I)	7170	9310	3156
$R_{int.}$	0.043	0.041	0.021
F(000)	648	1328	488
R_1 (R[F_2 > 2σ(F_2)])	0.048	0.039	0.023
wR_2 (Gesamtdaten)	0.130	0.092	0.053
GooF	1.08	1.03	1.02
Parameter	439	420	125

Tabelle A9. Kristallografische Details von **42**.

	42
Formel	$C_8H_9N_4Br$
Molmasse [g·mol^{-1}]	241.10
Farbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	5.310(1)
b [Å]	9.674(1)
c [Å]	19.093(1)
α [°]	90
β [°]	94.253(2)
γ [°]	90
V [Å^3]	978.1(1)
$\rho_{berechnet}$ [g·cm^{-3}]	1.637
Z	4
μ [mm^{-1}]	4.16
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	173(2)
Gemessene Reflexe	13201
Unabhängige Reflexe	3513
Reflexe mit I > 2σ(I)	2863
$R_{int.}$	0.035
F(000)	480
R_1 (R[F_2 > 2σ(F_2)])	0.029
wR_2 (Gesamtdaten)	0.069
GooF	1.04
Parameter	118

7.4. Kristallografische Details aus den beschriebenen Rietveldverfeinerungen

Tabelle A10. Kristallografische Details von **2** und **13**.

	2	**13**
Formel	$C_{28}H_{16}AgAlN_4O_4$	$C_{14}H_{14}O_2$
Molmasse [g·mol^{-1}]	607.3	214.26
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	*I*-4	$P4_12_12$
a [Å]	7.02304(1)	7.3828 (1)
b [Å]	7.02304(1)	7.3828 (1)
c [Å]	25.9988(37)	20.1300(1)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
V [Å^3]	1282.33(3)	1097.22(2)
$\rho_{berechnet}$ [g·cm^{-3}]	1.57287(3)	2.594(1)
Z	2	4
Profilformfunktion	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt
$\lambda Cu_{K\alpha 1}$ [Å]	1.54056	1.54056
T [K]	293(2)	173(2)
2θ min/max/Schritt [°]	2/132/0.1	2/132/0.2
R_{exp}	3.29	2.40
$R_{p'}$	13.72	16.27
R_p	4.68	3.09
R_{wp}	7.08	4.39
R_{Bragg}	5.12	7.43
GooF	4.65	3.31

7.5. Literaturverzeichnis

[1] a) K. Voß, Dissertation, Universität Rostock **2010**; b) M. Karsch, Diplomarbeit, Universität Rostock **2010.**

[2] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev*. **2001**, *101*, 1629–1658.

[3] J. M. Lehn, *Angew. Chem*. **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed*. **1988**, *27*, 89–112.

[4] J. R. Gipsert, *Coordination Chemistry*, Wiley-VCH Weinheim, **2008**.

[5] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH Weinheim, **1998**, 1. Auflage.

[6] E. J. Corey, *Pure Appl. Chem*. **1967**, *14*, 19–38.

[7] S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, *Coordination Polymers Design, Analysis and Application*, RSC Publishing, **2009**.

[8] G. R. Desiraju, *Angew. Chem*. **1995**, *107*, 2541–2558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1995**, *34*, 2331–2327.

[9] a) W. Buchardt, *Chem. Unserer Zeit* **1989**, *23*, 37–45; b) W. Buchardt, *Chem. Unserer Zeit*, **1989**, *23*, 69–75.

[10] D. J. Duchamp, R. E. Marsh, *Acta Cryst. B* **1969**, *25*, 5–19.

[11] a) O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc*. **1988**, *110*, 3747–3754; b) J. D. Wuest, *Chem. Commun*. **2005**, 5830–5837; c) M. Bailey, C. J. Brown, Acta Cryst. **1967**, *22*, 387–391; d) M. Śledź, J. Janczak, R. Kubiak *J. Mol. Struc*. **2001**, *595*, 77–82.

[12] J. M. Lehn, *Chem. Soc. Rev*. **2007**, *36*, 151–160.

[13] S. Schmatloch, U. S. Schubert, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 180–187.

[14] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem*. **2004**, *116*, 2338–2430.

[15] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem*. **1998**, *110*, 1558–1595; *Angew. Chem. Int. Ed*. **1998**, *37*, 1460–1494.

[16] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res*. **2001**, *34*, 319–330.

[17] O. Delgado-Friedrichs, M. D. Foster, M. O'Keeffe, D. M. Proserpio, M. M. J. Treacy, O. M. Yaghi, *J. Sol. State Chem*. **2005**, *178*, 2533–2554.

[18] a) Miscellanea Berolinensia ad incrementum scientiarum **1710**, *1*, 337 (anonym); b) K. Roth, *Chem. Unserer Zeit*, **2003**, *37*, 150–151.

[19] a) H. J. Buser, A. Ludi, *J. Chem. Soc*., *Chem. Commun*. **1972**, 1299–1299; b) H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem*. **1977**, *16*, 2704–2710.

[20] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995,** 101. Auflage.

[21] a) G. H. Zhdanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1941**, *31*, 352–354; b) G. S Zhdanov, E. A. Shugam, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* **1945**, *19*, 519–522; *Acta Physicochimica USSR*, **1945**, *20*, 253–258; c) E. A. Zhugam, G. S. Zhdanov, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* **1945**, *19*, 515–518; *Acta Physicochimica USSR*, **1945**, *20*, 247–252.

[22] S. J. Hibble, S. M. Cheyne, A. C. Hannon, S. G. Eversfield, *Inorg. Chem*. **2002**, *41*, 4990–4992.

[23] a) B. Oelkers, M. Stricker, J. Sundermeyer, *Acta Cryst. E* **2011**, *67*, 1784; b) S. R. Batten, A. R. Harris, P. Jensen , K. S. Murray, A. Ziebell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. **2000**, 3829–3836.

[24] T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner, H. W. Rohm, M. Köckerling, *Inorg. Chem*. ***2005***, *44*, 1015–1022.

[25] S. R. Batten, B. F. Hoskins, B. Moubaraki, K. S. Murray R. Robson, *J. Chem. Soc*., *Dalton Trans*. **1999**, 2977–2986.

[26] M. Neukirch, S. Tragla, H. J. Meyera, T. Küppers, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **2006**, *632*, 939–944.

[27] S. Ayrault, C. Loos-Neskovic, M. Fedoroff, E. Garnier, D. J. Jones, *Talanta* **1995**, *42*, 1581–1593.

[28] D. R. Turner, A. S. R. Chesman, K. S. Murray, G. B. Deacon, S. R. Batten, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10189–10210.

[29] a) N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, *Chem. Mater*. **2003**, *15*, 3046–3062; b) R. Lescouëzec, L. M. Toma, J. Vaissermann, M. Verdaguer, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve, *Coord. Chem. Rev*. **2005**, *249*, 2691–2729; c) P. K. Thallapally, R. K. Motkuri, C. A. Fernandez, B. P. McGrail, G. S. Behrooz, *Inorg. Chem*. **2010**, *49*, 4909–4915; d) S. S. Kaye, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc*. **2005**, *127*, 6506–6507; e) X. Roy, L. K. Thompson, N. Coombs, M. J. MacLachlan, *Angew. Chem*. **2008**, *120*, 521–524; *Angw. Chem. Int. Ed*. **2008**, *47*, 511–514; f) J. Her, P. W. Stephens, C. M. Kareis, J. G. Moore, J. S. Miller, *Angew. Chem*. **2010**, *122*, 7939–7941; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2010**, *49*, 7773–7775; h) G. N. Newton, M. Nihei, H. Oshio, *Eur. J. Inorg. Chem*. **2011**, *20*, 3031–3042; i) B. Sieklucka, R. Podgajny, T. Korzeniak, B. Nowicka, D. Pinkowicz, M. Koziel, *Eur. J. Inorg. Chem*. **2011**, *3*, 305–326.

[30] a) J. Y. Lu, A. M. Babb, *Chem. Commun.* **2003**, 1346–1347; b) F. Liu, W. Chen, D. Wang, *Dalton Trans.* **2006**, *24*, 3015–3024; c) W. Zhang, J. R. Jeitler, M. M. Turnbull, C. P. Landee, M. W. Roger, D. Willett, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *256*, 183–198.

[31] a) J. Yoshida, S. Nishikiori, R. Kuroda, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10570–10578; b) C. Zhu, W. Xuan, Y. Cui, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3928–3932; c) R. Kitagure, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, S. Noro, S. Kitagawa, *Angew. Chem*. **2004**, *116*, 2738–2741 ; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2004**, *43*, 2684–2687.

[32] M. Higuchi, D. Tanaka, S. Horike, H. Sakamoto, K. Nakamura, Y. Takashima, Y. Hijikata, N. Yanai, J. Kim, K. Kato, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10336–10337.

[33] P. Yang, *The Chemistry of Nanostructured Materials*, World Scientific Publishing, Singapore, **2003**.

[34] L. Puppe, *Chem. Unserer Zeit* **1986**, *20*, 117–127.

[35] a) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146–1147; b) J. Yu, R. Xu, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 481–490.

[36] a) X. Bu, N. Zheng, Y. Li, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12646–12647; b) H. Li, A. Laine, M., O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science* **1999**, *283*, 1145–1147.

[37] H. C. Foley, *Microp. Mesop. Mat*. **1995**, *4*, 407–433.

[38] a) R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. De Heer, *Science* **2002**, *297*, 787–792; b) J. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res*. **1999**, *32*, 435–445; c) D. Tassis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev*. **2006**, *106*, 1105–1136; d) X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev*. **2007**, *107*, 2891–2959.

[39] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg+Teubner, **2008,** 6. Auflage.

[40] S. Kitagawa, M. Konodo, *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **1998**, *71*, 1739–1753.

[41] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size, Density*, Springer, **2006**, 1st reprint.

[42] a) S. L. James, *Chem. Soc. Rev*. **2003**, *32*, 276–288; b) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microp. Mesop. Mat.* **2004**, *73*, 3–14; c) S. Bauer, N. Stock, *Chem. Unserer Zeit* **2008**, *42*, 12–19.

[43] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714.

[44] C. T. Dziobkowsi, J. T. Wrobleski, D. B. Brown, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 671–678.

[45] L. Hiltunen, M. Leskelä, M. Mäkelä, L. Niinistö, *Acta Chem. Scand. A* **1987**, *41*, 548–555.

[46] a) P. De Meester, S. R. Fletcher, A. C. Skapski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. **1973**, 2575–2578; b) D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza–Cortés, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev*. **2009**, *38*, 1257–1283.

[47] a) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279; b) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J., M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–742.

[48] a) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042; b) A. Sonnauer, F. Hoffmann, M. Fröba, L. Kienle, V. Duppel, M. Thommes, C. Serre, G. Férey, N. Stock, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3849–3852; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2009**, *48*, 3791–3974.

[49] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150.

[50] a) C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3519–13526; b) G. Férey, C. Serre, C. Mellot–Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem*. **2004**, *116*, 6456–6461; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2004**, *43*, 6296–6301.

[51] a) T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J*. **2004**, *10*, 1373–1382; b) T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Férey, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3057–3064; c) T. Ahnfeldt, N. Guillou, D. Gunzelmann, I. Margiolaki, T. Loiseau, G. Férey, J. Senker, N. Stock, *Angew. Chem*. **2009**, *121*, 5265–5268, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2009**, *48*, 5163–5166.

[52] C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, G. Férey, M. Burghammer, C. Riekel, M. Haouas, F. Taulelle, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5695–5697.

[53] a) C. Merkens, N. Becker, K. Lamberts, U. Engler, *Dalton Trans*. **2012**, *41*, 8594–8599; b) V. D. Vreshch, A. B. Lysenko, A. N. Chernega, J. A. K. Howard, H. Krautscheid, J. Sieler, K. V. Domasevitch, *Dalton Trans*. **2004**, 2899–2903.

[54] G. J. E. Davidson, L. A. Lane, P. R. Raithby, J. E. Warren, C. V. Robinson, J. K. M. Sanders, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8721–8726.

[55] L. H. van Poppel, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. **2002**, *17*, 3327–3332.

[56] J. Pauls, B. Neumüller, *Z. Allg. Anorg. Chem*. **2001**, *627*, 2127–2132.

[57] T. Kaczorowski, I. Justyniak, T. Lipińska, J. Lipkowski, J. Lewiński, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5393–5395.

[58] M. Karsch, H. Lund, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *33*, 5542–5553.

[59] **a**) T. J. Barbich, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Mol. Cat. A* **1998**, *128*, 289–331; b) I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490–502; c) M. L. Cole, D. E. Hibbs, C. Jones, P. C. Junk, N. A. Smithies, *Inorg, Chim. Acta* **2005**, *358*, 102–108.

[60] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.

[61] U. Olsher, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, N. K. Dalley, *Chem. Rev*. **1991**, *91*, 137–164.

[62] A. P. Purdy, E. Houser, C. F. George, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3671–3679.

[63] a) D. Banerjee, J. B. Parise, *Cryst. Growth Des*. **2011**, *11*, 4704–4720; b) B. F. Abrahams, M. J. Grannas, T. A. Hudson, R. Robson, *Angew. Chem*. **2010**, *122*, 1105–1107; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2010**, *49*, 1087–1089.

[64] S. Zheng, Y. Li, T. Wu, R. A. Nieto, P. Feng, X. Bu, *Chem. Eur. J*. **2010**, *16*, 13035–13040.

[65] K. A. Hirsch, S. R. Wilson, J. S. Moore, *Chem. Eur. J*. **1997**, *3*, 765–771.

[66] a) G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, *374*, 792–795; b) K. A. Hirsch, S. R. Wilson, J. S. Moore, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2960–2968; c) 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.

[67] a) B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc* **1989**, *111*, 5962–5964; **b**) B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc*. **1990**, *112*, 1546–1554.

[68] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.

[69] a) T. Steiner, *Chem. Commun*. **1997**, 727–734; b) G. Guerrero, P. H. Mutin, F. Dahan, A.Vioux, *J. Organomet. Chem*. **2002**, *649*, 113–120; c) A. Munyaneza, R. Meijboom, B.Omondi, *Acta Cryst. E* **2011**, *67*, 483–484.

[70] A. Bernsdorf, H. Brand, R. Hellmann, M. Köckerling, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8958–8970;

[71] M. Preisenberger, A. Schier and H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc*., *Dalton Trans*. **1999**, 1645–1650.

[72] I. Krossing, I. Raabe, *Chem. Eur. J*. **2004**, *10*, 5017–5030.

[73] a) P. C. Lebrun, W. D. Lyon, H. A. Kuska, *J. Cryst. Spec. Res.* **1986**, *16*, 889–893; b) D. P. Graddon, E. C. Watton, *J. Inorg. Nucl. Chem*. **1961**, *21*, 49–57.

[74] a) Y. Dong, M. D. Smith, R. C. Layland, H. C. zur Loye, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5027–5033; b) A. Pichon, S. L. James, *Cryst. Eng. Comm.* **2008**, *10*, 1839–1847; c) C. Yu, S. Kang, *J. Kor. Chem. Soc*. **2004**, *48*, 367–371.

[75] L. S. Chrzanowski, M. Lutz, A. L. Spek, *Acta Cryst. C* **2007**, *63*, 129–134.

[76] J. H. Wengrovius, M. F. Carbauskas, E. A. Williams, R. C. Going, P. E. Donahue, J. F. Smit, *J. Am. Chem. Soc*. **1986**, *108*, 982–989.

[77] D. J. MacDougall, B. C. Noll, A. R. Kennedy, K. W. Henderson, *Dalton Trans.* **2006**, *15*, 1875–1884.

[78] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al–Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2004**.

[79] a) H. Zimmerman, S. Somasekhara, *J. Am. Chem. Soc*. **1963**, *85*, 922–927; b) R. A. McClelland, N. Banait, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc*. **1986**, *108*, 1023–1027.

[80] a) A. Dey, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **2005**, *19*, 2486–2488; b) B. Wang, M. Li, S. Xu, H. Song, B. Wang, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8291–8293.

[81] T. Highashi, K. Osaki, *Acta Cryst. B* **1977**, *33*, 607–609.

[82] M. Berkei, E. Bernhardt, M. Schürmanna, M. Mehringa, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **2002**, *628*, 1734–1740.

[83] I. Person, M. Landgren, A. Marton, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *116*, 135–144.

[84] B.F. Straub, M. Wrede, K. Schmid, F. Rominger, *Eur. J. Inorg. Chem*. **2010**, *13*, 1907–1911.

[85] C. E. Mowbray, C. Burt, R. Corbau, S. Gayton, M. Hawes, M. Perros, I. Tran, D. A. Price, F. J. Quinton, M. D. Selby, P. A. Stupple, R. Webster, A. Wood, *Bioorg. Medicinal Chem. Lett*. **2009**, *19*, 5857–5860.

[86] a) D. A. Price, M. D. Selby, P. A. Stupple, *WO2004031178*, **2004**, *Pyrazole Amides for threating HIV Infections;* b) D. A. Price, M. D. Selby, P. A. Stupple, *WO2004031178*, **2004**, *Pyrazole Derivatives.*

[87] a) M. Mazik, W. Sicking, *Chem. Eur. J*. **2001**, *7*, 664–670; b) T. Yoshino, Y. Nagata, E. Itoh, M. Hashimoto, T. Katoh, S. Terashima, *Tetrahedron* **1997***, 53, 10239–10252.*

[88] W. Thiel, R. Mayer, E.-A. Jauer, H. Modrow, H. Dost, *J. f. prakt. Chemie* **1986**, *328*, 497–514.

[89] J. Janczak, R. Kubiak, *J. Mol. Struc*. **2000**, *553*, 157–166.

[90] T. Steiner, *Angew. Chem*. **2002**, *114*, 50–80; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2002**, *41*, 48–76.

[91] A. A. Tabatskaya, V. M. Vlasov, *Russ. J. Org. Chem*. **1996**, *32*, 1505–1509.

[92] a) E. A. Mainicheva, O. A. Gerasko, L. A. Sheludyakova, D. Y.. Naumov, M. I. Naumova, V. P. Fedin, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed*. **2006**, *55*, 267–275; b) D. A. Atwood, J. A. Jegier, S. Liu, D. Rutherford, P. Wei, R. C. Tucker, *Organomet.* **1999**, *18*, 976–981; c) K. Folting, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1639–1646.

[93] M. Dakanali, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Lakatos, I. Banyai, T. Kiss, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 252–254.

[94] A. Mitra, Y. Wang, S. Parkin, D. Atwood, *Dalton. Trans*. **2008**, 1037–1042.

[95] R. A. Fernandes, S. V. Mulay, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7029–7032.

[96] K. Nakaema, A. Okamoto, S. Maruyama, K. Noguchi, N. Yonezawa, *Acta Cryst. E* **2008**, *64*, 1731.

[97] M. R. Agharahimi, N. A. LeBel, *J. Org. Chem*. **1995**, *60*, 1856–1863.

[98] A. P. Rudenko, Y. N. Salfetnikova, A. V. Vasitev, *Russ. J. Org. Chem.* **1996**, *32*, 1447–1470.

[99] L. I. Atamas, S. A. Kotlyar, R. Y. Grigorash, S. M. Pluzhnik-Gladyr, O. V. Shishkin, S. V. Shishkina, R. I. Zubatyuk, V. I. Kalchenko, G. L. Kamalov, *J. Struct. Chem*. **2005**, *46*, 9–15.

[100] P. Anbarasan, T. Schareina, M. Beller, *Chem. Soc. Rev*. **2011**, *40*, 5049–5067.

[101] I. Leupold, H. Musso, *Liebigs Ann. Chem*. **1971**, *746*, 134–149.

[102] a) M. Gonidec, R. Biagi, V. Corradini, F. Moro, V. De Renzi, U. Del Pennino, D. Summa, L. Muccioli, C. Zannoni, D. B. Amabilino, J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc*. **2011**, *133*, 6603–6612; b) M. Becker, A. Schulz, K. Voss, *Syn. Commun.* **2011**, *41*, 1042–1051.

[103] H. Nöth, A. Schlegel, M. Suter, *J. Organomet. Chem*. **2001**, *621*, 231–241.

[104] E. Bessler, J. Goubeau, *Z. Allg. Anorg. Chem*. **1967**, *352*, 67–76.

[105] a) E. Bessler, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **1977**, *430*, 38–41; b) D. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M. D. Williams, R. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc*. **2000**, *122*, 7735–7741; c) E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **2000**, *626*, 560–568; d) C. Nitschke, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 503–507; e) A. Bernsdorf, M. Köckerlimg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4547–4553.

[106] D. C. Hockman, C. E. Moore, J. L. Huston, S. Chao, *Analyt. Lett*. **1981**, *14*, 719–730.

[107] a) C. Janiak, S. Temizdemir, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **2000**, *626*, 1265–1267; b) B. H. Hamilton, K. A. Kelly, W. Malasi, C. J. Ziegler, *Inorg. Chem*. **2003**, *42*, 3067–3073; c) B. H. Hamilton, K. A. Kelly, T. A. Wagler, M. P. Epse, C. J. Ziegler, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4984–4986; d) E. Craven, E. Mutlu, D. Lundberg, S. Temizdemir, S. Dechert, H. Brombacher, C. Janiak, *Polyhedron* **2002**, *21*, 553–562.

[108] a) C. Janiak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. **1994**, *5*, 545–547; b) J. Reglinski, M. Garner, I. D. Cassidy, P. A. Slavin, M. D. Spicer, D. A. Amstrong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., **1999**, *13*, 2119–2126.

[109] S. Zhang, T. Wu, C. Zhou, S. Chen, P. Feng, X. Bu, Angew. Chem. 2009, 121, 2580–2583; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2009**, *48*, 2542–2545.

[110] a) F. Wang, Y. Shu, X. Bu, J. Zhang, *Chem. Eur. J*. **2012**, *18*, 11876–11879; b) S. Zheng, T. Wu, J. Zhang, M. Chow, R. A. Nieto, P. Feng, X. Bu, *Angew. Chem*. **2010**, *122*, 5490–5494; c) H. Zhang, F. Wang, H. Yang, Y. Tan, J. Zhang, X. Bu, *J. Am. Chem. Soc*. **2011**, *133*, 11884–11887; d) T. Wu, J. Zhang, C. Zhou, L. Wang, X. Bu, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc*. **2009**, *131*, 6111–6113; e) T. Wu, J. Zhang, X. Bu, P. Feng, *Chem. Mater*. **2009**, *21*, 3830–3837.

[111] a) O. M. Farha, A. M. Spokoyny, K. L. Mulfort, S. Galli, J. T. Hupp, C. A. Mirkin, *small* **2009**, *5*, 1727–1731; b) A. M. Spokoyny, O. M. Farha, K. L. Mulfort, J. T. Hupp, C. A. Mirkin, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *364*, 266–271; **c**) O. K. Farha, A. M. Spokoyny, K. L. Mulfort, M. F. Hawthorne, C. A. Mirkin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc*. **2007**, *129*, 12680–12681.

[112] B. P. Dash, R. Satapathy, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *New. J. Chem*. **2011**, *35*, 1955–1972.

[113] M. Grosche, E. Herdtweck, F. Peters, M. Wagner, *Organometall.* **1999,** *18*, 4669–4672.

[114] H. Yao, M. Ji, S. Ji, Y. Jiang, L. Li, Y. An, *Inorg. Chem. Commun*. **2007**, *10*, 440–442.

[115] I. M. Malkowsky, R. Fröhlich, U. Griesbach, H. Pütter, S.R. Waldvogel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *8*, 1690–1697.

[116] a) L. Carlucci, G. Ciani, D. W. V. Gudenberg, D. M. Proserpio, *Inorg. Chem*. **1997**, *36*, 3812–3813; b) J. Heo, Y. M. Jeon, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc*. **2007**, *129*, 7712–7713; c) W. L. Leong, J. J. Vittal, *Chem. Rev*. **2011**, *111*, 688–764.

[117] X. Yang, D. Li, F. Feng, Y. Wu, J. Wang, Y. Wang, *Chin. J. Chem*. **2006**, *26*, 655–660.

[118] L. Yuan, C. Qin, X. Wang, Y. Li, E. Wang, *Dalton Trans.* **2009**, *21*, 4169–4175.

[119] a) M. Leschke, G. Rheinwald, H. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **2002**, *628*, 2470–2477; b) M. McCann, B. Coyle, S. McKay, P. McCormacl, K. Kavanagh, M. Devereux, V. McKee, P. Kinsella, R. O'Connor, M. Clynes, *BioMetals* **2004**, *17*, 635–345; c) M. D. Stephenson, M. J. Hardie, *Cryst. Growth Des* **2006**, *6*, 423–432; d) M. D. Ward, S. M. Couchman, J. C. Jeffery, *Acta Cryst. C* **1998**, *54*, 1820–1823.

[120] A. Bondi, *J. Phys. Chem*. **1964**, *68*, 441–451.

[121] a) B. F. Abrahams, S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2654–2664; b) J. Zhang, *Acta Cryt. E*, **2009**, *65*, 1703.

[122] A. G. Young, L. R. Hanton, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1346–1386.

[123] a) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1995**, *34*, 1895–1989; b) E. Bosch; C. L. Barnes, *J. Coord. Chem*. **2005**, *58*, 1021–1027; c) S. Chowdhury, M. G. B. Drew, D. Datta, *New J. Chem*. **2003**, *27*, 831–835; d) L. R. Hanton, A. G. Young, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 833–835.

[124] a) M. Daković, M. Benko, Z. Popović, *J. Chem. Crystallogr*. **2011**, *41*, 343–348; b) D. B. Cordes, L. R. Hanton, M. D. Spicer, *Inorg. Chem*. **2006**, *45*, 7651–7664.

[125] Y. Suenaga, K. Kitamura, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *328*, 105–110.

[126] M. Kuritani, S. Tashiro, M. Shionoya, *Inorg. Chem*. **2012**, *51*, 1508–1515.

[127] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc*. **1995**, *117*, 4562–4569.

[128] a) F. Robinson, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. **1995**, 2413–2414; b) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc*. **1996**, *118*, 295–296 ; c) R. S. Rarig Jr., J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *319*, 235–239.

[129] a) D. Braga, S. L. Giaffreda, F. Grepiono, M. Polito, *Cryst. Eng. Comm*. **2004**, *6*, 458–462; b) L. Brammer, M. D. Burgard, C. S. Rodger, J. K. Swearingen, N. P. Rath, *Chem. Commun.* **2001**, *23*, 2468–2469; c) L. Brammer, M. D. Burgard, C. S. Rodger, N. P. Rath; H. Adams, *Cryst. Eng. Comm*, **2002**, *4*, 239–248; d) S. Yang, H. Chen, F. Zhang, Q. Chen, X. Yu, *Acta Cryst. E* **2004**, *60*, 614–616; e) Y. Qu, L. Su, J. Wu, *J. Chem. Crystallogr.* **2007**, *37*, 579–582; f) Y. Li, Q. Jiang, K. Cheng, H. Yan, H. Zhu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2572–2578.

[130] a) O. Teichert, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **2000**, *626*, 1509–1513; b) O. M. Yaghi, G. Li; *Angew. Chem*. **1995**, *107*, 232–234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 207–209; c) P. M. Graham, R. D. Pike, M. Sabat, R. D. Baily, W. T. Pennington, *Inorg. Chem*, **2000**, *39*, 5121–5132; d) S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Eur. J*. **2000**, *6*, 156–161.

[131] a) S. R. Batten, J. C. Jeffery, M. D. Ward, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *292*, 231–237; b) L. R. MacGilivray, S. Subramanain, M. J. Zaworoko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. **1994**, *11*, 1325–1326.

[132] S. R. Batten, A. R. Harris, P. Jensen, K. S. Murray, A. Ziebell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., **2000**, 3829–3835.

[133] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem*. **2000**, *112*, 3926–3945; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2000**, *39*, 3772–3789.

[134] J. S. Wilkes, *Green Chem*. **2002**, *4*, 73–80.

[135] P. Walden, *Bull. Acad. Imp. Sci. St.Petersbourg* **1914**, *8*, 405.

[136] H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley & Sons, **2005**.

[137] S. Lee, *Chem. Commun*. **2006**, 1049–1063.

[138] a) P. M. Dean, J. M. Pringle, D. R. MacFarlane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 9144–9153; b) K. Ueno, H. Tokuda, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1649–1658; c) K. Dong, S. Zhang, *Chem. Eur. J*. **2012**, *18*, 2748–2761.

[139] a) D. M. Drab, M. Smiglak, J. L. Shamshina, S. P. Kelley, S. Schneider, T. W. Hawkins, R. D. Rogers, *New J. Chem*. **2011**, *35*, 1701–1717; b) A. I. Siriwardana, A. A. J. Torriero, J. M. Reyna-Gonzàlez, I. M. Burgar, N. F. Dunlop, A. M. Bond, G. B. Deacon, D. R. MacFarlane, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8376–8382; c) D. Zhao, Z. Fei, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2197–2205.

[140] D. Zhao, Z. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15876–15882.

[141] a) K. C. Lethesh, K. van Hecke, L van Meervelt, P. Nockemann, B. Kirchner, S. Zahn, T. N. Parac-Vogt, W. Dehaen, K. J. Binnemans, *J. Phys. Chem. B.* **2011**, *115*, 8424–8438.

[142] a) Y. Yoshida, O. Baba, G. Saito, *J. Phys. Chem. B*. **2007**, *111*, 4742–4749; b) Y. Yoshida, O. Baba, C. Larriba, G. Saito, *J. Phys. Chem. B*. **2007**, *111*, 12204–12210; c) Q. Zhang, X. Ma, S. Liu, B. Yang, L. Lu, Y. He, Y. Deng, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6864–6868.

[143] a) Y. Yoshida, K. Muroi, A. Otsuka, G. Saito, M. Takahashi, T. Yoko, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 1458–1462; b) M. Marszalek, Z. Fei, D. Zhu, R. Scopelliti, P. J. Dyson, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11561–11567.

[144] a) W. R. Pitner, M. Schulte, A. Górak, F. Santangelo, A. Engberg A. Wentink, US Patent 2011/0071324 A1, **2009**; b) J. Tong, Q. Liu, Y. Kong, D. Fang, U. Welz–Biermann, J. Yang, *J. Chem. Eng. Data* **2010,** *55*, 3693–3696; c) T. Koller, M. H. Rausch, P. S. Schulz, M. Berger, P. Wasserscheid, I. G. Economu, A. Leipertz, A. P. Fröda, *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57*, 828–835.

[145] D. Zhao, Z. Fei, C. A. Ohlin, G. Laurenczy, P. J. Dyson, *Chem. Commun*. **2004**, *22*, 2500–2501.

[146] a) Y. Yugang Cui, I. Biondi, M. Chaubey, X. Yang, Z. Fei, R. Scopelliti, C. G. Hartinger, J. Li, C. Chiappe, P. J. Dyson, *Phys. Chem. Chem. Phys*. **2010**, *12*, 1834–1841; b) P. Nockemann, M. Pellens, K. van Hecke, L van Meervelt, J. Wouters, B. Thijs, E. Vanecht, T. N. Parac-Vogt, H. Mehdi, S. Schaltin, J. Fransaer, J. Zahn, B. Kirchner, K. Binnemans, *Chem. Eur. J*. **2010**, *16*, 1849–1858.

[147] a) H. Gao, Y. Joo, B. Twamley, Z. Zhou, J. M. Shreeve, *Angew. Chem*. **2009**, *121*, 2830–2833; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2009**, *48*, 2792–2795; **b**) Z. Yanqiang, H. Gao, Y. Guo, Y. Joo, J. M. Shreeve, *Chem. Eur. J*. **2010**, *16*, 3114–3120.

[148] a) D. Zhou, Y. Bai, J. Zhang, N. Cai, M. Su, Y. Wang, M. Zhang, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 816–822; b) D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc*. **2006**, *128*, 7732–7733.

[149] R. Babaro, S. Dai, D. Jiang, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 9789–9794.

[150] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg.Chem.* **1982**, *21*, 1263–1264.

[151] a) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2083; b) C. L. Hussey, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, *1763–1772.*

[152] T. D. Westmoreland, N. Ahmad, M. C. Day, *J. Organometal. Chem*, **1970**, *25*, 329–335.

[153] a) S. Bulut, P. Klose, M. Huang, H. Weingärtner, P. J. Dyson, G. Laurenczy, C. Friedrich, J. Menz, K. Kümmerer, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13139–13154; b) T. Timofte, S. Pitula, V. Mudring, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10938–10940; c) I. Raabe, K. Wagner, K. Guttsche, M. Wang, M. Grätzel, G. Santiso-Quiñones, I. Krossing, *Chem. Eur. J*. **2009**, *15*, 1966–1976

[154] a) S. Aparicio, M. Atilhan, F. Karadas, *Ind. Eng. Chem. Res*. **2010**, *49*, 9580–9595.

[155] a) E. Bernhardt, Z. Anorg. Allg. Chem. 2003, 629, 1229–1234; b) U. Welz–Biermann, I. Nikolai, E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, Patent DE10306617, **2004**.

[156] a) R. Li, R. E. K. Winter, J. Kramer, G. W. Gokel, *Supramol. Chem*. **2010**, *22*, 73–80; b) S. U. Sheikh, N. M. Akhtar, T. Ahmed, *Thermochim. Act.* **1990**, *165*, 1–9; c) N. N. Smirnova, L. Y. Tsvetkova, T. A. Bykova, V. A. Ruchenin, M. Yizhak, *Thermochim. Act*. **2009**, *483*, 15–20; d) R. K. Iler, US Patent 3405001, **1968**; e); A. P. Abbott, T. A. Claxton, J. Fawcett, J. C. J. Harper, *Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1747–1749.

[157] H. Yuji, O. Takanori, O. Kazunobu, K. Taisuke, K. Taketo, M. Keiichiro, K. Hiromoto, I. Satoshi, N. Toshifumi, Patent WO2010021391, **2010**.

[158] A. Flemming, M. Hoffmann, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **2010**, *636*, 562–568.

[159] ***a***) M. Müller, M. Albrecht, J. Sackmann, A. Hoffmann, F. Dierkes, A. Valkonen, K. Rissanen, *Dalton Trans*. **2010**, *39*, 11329–11334; b) G. Wittig, K. Clauß, *Liebigs Ann. Chem*. **1952**, *577*, 26–39.

[160] T. Peppel, M. Köckerling, *Acta Cryst. E* **2009**, *65*, 2480.

[161] a) A. Horváth, *Synthesis* **1994**, *1*, 102–106; b) D. M. Drab, J. L. Shamshina, M. Smiglak, C. C. Hines, D. B. Cordesy, R. D. Rogers, *Chem. Commun*. **2010**, *46*, 3544–3546.

[162] a) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, O. Sheppard, C. Hardacre, R. D. Rogers, *Chem. Commun*. **2003**, *4*, 476–477; b) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. D. Rogers, *Dalton Trans*. **2004**, *15*, 2267–2271; c) D. Zhao, Z. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, G. Laurenczy, P. J. Dyson, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 665–675.

[163] W. M. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, Elsevier, **2009**, 6th edition.

[164] G. Brauer, *Lehrbuch der präperativen anorganischen Chemie, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart,* **1978**, 3. Auflage.

[165] G. M. Whitesides, F. D. J Gutowski, *J. Org. Chem*. **1976**, *41*, 2882–2885.

[166] G. M.Sheldrick, *SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.

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

[168] a) T. Roisnel, J. Rodriguez–Carvajal, R. Delhez, E. J. Mittenmeijer, *Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference* **2000**, 118–123; b) A. Boultif , D. Louer, *J. Appl. Cryst.* **2004**, *37*, 724–731.

[169] J. Birkenstock, R. X. Fischer, T. Messner, *Z. Kristallogr. Suppl*. **2006**, *23*, 237–242.

[170] B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, *Anorganische Synthesechemie*, Springer–Verlag Heidelberg, **1990**, 2. Auflage.

7.6. Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name:	Henrik Lund

Promotion

seit 10/2009	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Rostock

Studium

09/2009	Diplom in Chemie
10/2008 – 09/2009	Diplomarbeit an der Universität Rostock
	„Metallorganische Gerüstsubstanzen für die selektive Adsorption und Katalyse“
10/2007 – 09/2009	Hauptstudium der Chemie
09/2007	Abschluss Basisstudium
09/2006	Vordiplom
10/2004 – 09/2007	Basisstudium der Chemie

7.7. Veröffentlichungen

Publikationen

Tetrakis(2-cyanoethoxy)borate Based Ionic Liquids – An Alternative to Tetracyanidoborates

M. Karsch, **H. Lund**, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem*. **2013**, *34*, 4243–4250.

Synthesis and Structure of Ionic Liquids Containing the $[Al(OC_6H_4CN)_4]^-$ Anion

H. Lund, J. Harloff, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Allg. Anorg. Chem*. **2013**, *639*, 754–764.

Molecular Networks Based on CN-Coordination Bonds

M. Karsch, **H. Lund**, A. Schulz, A. Villinger, K. Voß, *Eur. J. Inorg. Chem*. **2012**, *33*, 5542–5553.

Influence of the textural properties of Rh/MOF-5 on the catalytic properties in the hydroformylation of olefins

T. V. Vu, H. Kosslick, A. Schulz, J. Harloff, E. Paetzold, **H. Lund**, U. Kragl, M. Schneider, G. Fulda, *Microp*. *Mesop. Mat*. **2012**, *154*, 100–106.

Hydrosilylation of Ketones: From Metal-Organic Frameworks to Simple Base Catalysts

D. Addis, S. Zhou, S. Das, K. Junge, H. Kosslick, J. Harloff, **H. Lund**, A. Schulz, M. Beller, *Chem. Asian J*. **2010**, *5*, 2341–2345.

Selective Adsorption of H_2S on MOFs and Zeolite NaX

B. Jentzsch, H. Kosslick, **H. Lund**, J. Harloff, A. Schulz, R. Matzmohr, B. Sprenger, H. J. Wolff, *diffusion-fundamentals.org* **2009**, *11*, 1–2.

Poster

Polynitrile Anions in Material Science: From Coordination Polymers to Ionic Liquids

H. Lund, M. Karsch, A. Villinger, A. Schulz, WE-Haraeus-Seminar „Energy-Related Catalysis Today and Tomorrow: From Fundamentals to Applications“, **2013**.

Ionic Liquids Based on Cyano Containing Aluminate Anions

H. Lund, A. Villinger, A. Schulz, JCF Frühjahrssymposium **2012**.

New Coordination Polymers Based on Cyano Containing Aluminate Anions

H. Lund, J. Harloff, A. Schulz, A. Villinger, Norddeutsches Doktorandenkolloquium **2011**.

Porous Coordination Frameworks for Selective Biogas Upgrading

H. Lund, J. Harloff, A. Schulz, Norddeutsches Doktoranden-kolloquium **2009**.

Metall-Organische Gerüstsubstanzen - Neue Materialien für neue Technologien

H. Lund, J. Harloff, A. Schulz, Lange Nacht der Wissenschaften Rostock **2009.**

.